

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.09.030

北京东南郊灌区多环芳烃污染风险与人体健康风险评估

李艳^{1,2} 顾华^{1,2} 黄冠华³ 黄权中³ 刘洪禄^{1,2}

(1.北京市水科学技术研究院,北京100048;2.北京市非常规水资源开发利用与节水工程技术研究中心,北京100048;
3.中国农业大学水利与土木工程学院,北京100083)

摘要:为明确北京东南郊灌区表层土壤和农作物多环芳烃(PAHs)含量及污染水平,2015年在该灌区采集了31个土壤样品和38个作物样品,采用气象色谱-质谱仪分析了样品中16种优先控制PAHs含量。研究结果表明灌区表层土壤16种PAHs总量为113.5~449.8 μg/kg(均值为258.5 μg/kg),与荷兰土壤环境质量标准相比,本研究表层土壤中相应10种PAHs的总量为83~307 μg/kg,土壤10种PAHs的苯并(a)芘毒性当量浓度均值为19.0 μg/kg,灌区土壤总体上受到PAHs轻度污染,但土壤PAHs含量远低于荷兰土壤环境质量标准中的干预值,土壤PAHs潜在生态风险不显著。小麦籽粒、玉米籽粒和蔬菜PAHs含量分别为368.7~389.9、87.7~113.5、51.8~291.8 μg/kg。粮食作物籽粒PAHs主要以苯并(g,h,i)芘为主,蔬菜PAHs以菲含量最高。粮食作物籽粒苯并(a)芘含量均低于食品安全国家标准限值。燃烧源是土壤和粮食作物PAHs主要污染源,而蔬菜PAHs主要污染源为燃烧源和石油源混合来源。成人和儿童PAHs致癌风险分别为 4.02×10^{-5} 和 1.76×10^{-5} ,非致癌指数分别为 2.72×10^{-2} 和 4.78×10^{-2} ,均低于US EPA相应标准参考值。人体健康风险主要暴露途径和介质是口-作物,对致癌风险贡献最大的组分为苯并(a)芘和二苯并(a,h)蒽,对非致癌风险贡献最大的组分是苯并(g,h,i)芘和菲。

关键词:北京东南郊灌区;多环芳烃;土壤;冬小麦;夏玉米;蔬菜;风险评估

中图分类号: X171.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2017)09-0237-13

Contamination and Health Risk Assessment of PAHs in Irrigation District in Southeastern Suburb of Beijing

LI Yan^{1,2} GU Hua^{1,2} HUANG Guanhua³ HUANG Quanzhong³ LIU Honglu^{1,2}

(1. *Beijing Water Science and Technology Institute, Beijing 100048, China*
2. *Beijing Engineering Technique Research Center for Exploration and Utilization of Non-conventional Water Resources and Water Use Efficiency, Beijing 100048, China*
3. *College of Water Resources and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China*)

Abstract: Wastewater irrigation was adopted in irrigation district in southeastern suburb of Beijing from 1950s to 2003, the main source of wastewater was industrial and domestic wastewater from Beijing. Reclaimed water was used for irrigation since 2003 in the irrigation district. To investigate the residual levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoil and crops in the irrigation district, totally 31 samples of soil and 38 samples of crops were collected, and the concentrations of 16 US EPA (United States Environmental Protection Agency) priority PAHs were determined by gas chromatography equipped with a mass spectrometry detector (GC-MS) in 2015. Results showed that the PAHs in topsoil in the district were ranged from 113.5 μg/kg to 449.8 μg/kg, with a mean value of 258.5 μg/kg. And 80% of the collected soil samples were slightly polluted by PAHs. The sums of 10 PAHs were 83~307 μg/kg, which were lower than the standard of Netherlands (the intervention value was 40mg/kg). The average value of bap toxic equivalence quantity (TEQBap) for 10 PAHs in topsoil was 19.0 μg/kg, which was lower than the standard of Netherland (33.0 μg/kg), indicating that there was no remarkable potential ecological risk. The concentrations of winter wheat grain, summer maize grain and vegetables were 368.7~389.9 μg/kg, 87.7~113.5 μg/kg and 51.8~291.8 μg/kg, respectively. Benzo(g,h,i)perylene was

收稿日期: 2017-06-15 修回日期: 2017-07-27
基金项目: 国家自然科学基金项目(51339007)
作者简介: 李艳(1986—),女,博士生,主要从事农业水肥高效利用机理和技术研究,E-mail: liyan7986@126.com
通信作者: 刘洪禄(1963—),男,教授级高级工程师,博士,主要从事再生水灌溉和农业节水研究,E-mail: liuhonglu@yeah.net

the dominant component in winter wheat grain and summer maize grain, which accounted for 36.6% ~ 41.6% of the 16 PAHs concentrations. For vegetables, the highest individual PAH was phenanthrene, which represented 24.0% of the 16 PAHs. The concentrations of benzo(a)pyrene in cereal grains were lower than the Chinese standard limits of 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in food. The high temperature combustion was the major pollution source for PAHs in topsoil and cereal grains, while the mixed sources of fossil fuel combustion and oil source were the pollution source for PAHs in vegetables. The carcinogenic risk of adult and child caused by PAHs were 4.02×10^{-5} and 1.76×10^{-5} , respectively; the non-carcinogenic hazard index of PAHs for adult and child were 2.72×10^{-2} and 4.78×10^{-2} , respectively; all of them were lower than the threshold values. Dietary intake was the major route of human exposure, which accounted for 98.39% ~ 99.64% of carcinogenic risk and 99.8% ~ 99.9% of non-carcinogenic hazard index, respectively. The carcinogenic risk caused by benzo(a)pyrene and dibenzo(a,h)anthracene were relatively higher, which accounted for 42.89% ~ 46.72% and 22.15% ~ 26.36% of the total carcinogenic risk, respectively. The non-carcinogenic hazard index of benzo(g,h,i)perylene and phenanthrene were relatively higher, which accounted for 44.28% ~ 46.28% and 29.14% ~ 29.60% of the total non-carcinogenic hazard index, respectively.

Key words: irrigation district in southeastern suburb of Beijing; polycyclic aromatic hydrocarbons; soil; winter wheat; summer maize; vegetables; risk assessment

引言

多环芳烃(PAHs)作为有机污染物的一类,是较早被发现的致癌物质^[1],被美国环保局和我国列为环境中优先控制的污染物^[2]。PAHs主要来源于石油精炼、化石和煤炭的不完全燃烧,土壤是其主要储库,土壤中的PAHs主要来源于干/湿沉降、污泥农用和污水灌溉等途径^[3-4]。土壤或大气中的PAHs能被植物吸收积累,进而通过食物链危害人体健康^[5]。因此,PAHs在土壤-作物系统中的污染效应已逐渐成为环境科学等领域的研究热点。

国内外一些学者调查研究了工业区(煤矿、化工、金属冶炼等)、城区(公园、绿化等)、交通干线区以及郊区(城市周边、远郊农业用地)等不同环境功能区表层土壤和作物PAHs污染情况^[6-15],得出工业区、城区、交通区表层土壤PAHs含量通常高于郊区,这3个区域大部分表层土壤受到了PAHs的污染,且部分区域土壤存在潜在生态风险;城市周边农田部分土壤受到PAHs污染,远郊农田土壤总体上未受到PAHs污染,农产品PAHs含量低于欧盟与国内相应标准;城区、交通区及工业区表层土壤PAHs主要来源于化石燃料燃烧,郊区农田土壤PAHs主要来源为燃烧源和石油源混合来源。另一些学者对国内外污灌区土壤PAHs污染水平及健康风险进行了调查,得出大部分污灌区表层土壤受到PAHs的污染,部分土壤存在潜在生态风险,PAHs人体致癌风险尚在可接受范围内^[16-19]。

北京市东南郊灌区从20世纪50年代开始利用污水灌溉,主要污水来源为北京城区污水。该灌区

从2003年逐步开始利用再生水灌溉农作物,近年灌溉面积已发展到3.857万 hm^2 。目前已有学者对该灌区土壤盐碱性、肥力水平以及重金属迁移规律进行了研究^[20-22]。也有学者对该灌区部分土壤PAHs和有机氯农药以及地下水壬基酚空间含量进行了研究^[23-27],但这些关于土壤PAHs的研究仅集中在灌区某渠道周围,整个灌区土壤-植物系统PAHs含量水平还未见报道,同时灌区PAHs对人体健康风险水平也不明确。北京市东南郊灌区是北京地区主要农业生产基地之一,该灌区土壤和农产品PAHs含量水平关系着人体健康和环境安全。本文对该灌区PAHs污染水平和人体健康风险进行调查研究,以期为该灌区以及其他相似区域土壤、粮食安全问题分析提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 研究区概况及样品采集

研究区位于北京东南郊,其范围为北纬 $39^{\circ}26'$ ~ $40^{\circ}02'$,东经 $116^{\circ}32'$ ~ $116^{\circ}43'$ (图1)。该研究区属暖温带半湿润大陆性季风气候,多年平均气温 $11 \sim 12^{\circ}\text{C}$,多年平均日照时数2 459 h,多年平均降水量565 mm,主要集中在6 ~ 8月。研究区位于永定河和潮白河冲积扇下游部分,从西北向东南地势缓慢递减。研究区表层土壤粘粒、粉粒及砂砾质量百分数为10.5% ~ 27.5%、46.0% ~ 78.5%和1.5% ~ 43.5%,土壤质地为粘壤土和壤土。该研究区部分区域从20世纪50年代开始引用城市污水进行农业灌溉,从2003年开始,该区域陆续引用黄村高碑店、小红门和污水处理厂的出水(再生水)进行农业灌溉,污灌历史为20 ~ 40年(图1中区域1、区

域2和区域3污灌历史分别为40 a、30 a和20 a)。

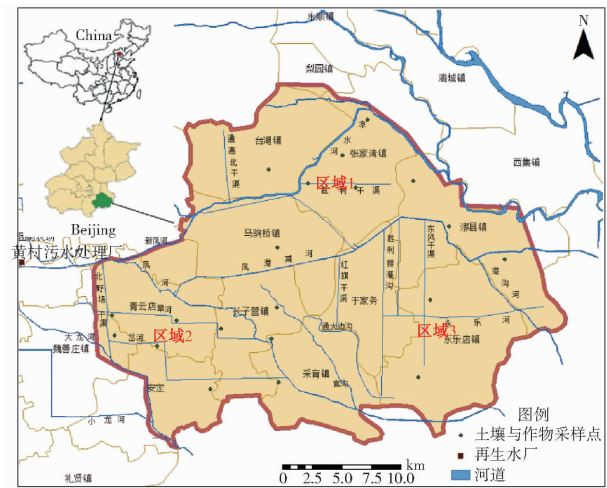


图1 研究区示意图
Fig.1 Schematic diagram of study area

为探讨研究区不同污灌历史年限区域土壤和作物 PAHs 含量及污染水平,在各区域内沿主要灌溉河道和渠道均匀布置采样点,选择种植面积相对较大的田块为具体采样监测点位,研究区内共设置31个土壤监测点,分属20年、30年和40年3种不同污灌历史年限,如图1所示。2015年6月和9月进行土壤和植物采样,在各监测点位内采集土样时,从10 m×10 m正方形的4个顶点处取表层0~20 cm土壤样品组成混合样品,土样取回后于-4℃冷藏,在-20℃进行冷冻干燥。干燥后的样品用研钵研磨,过50目筛。过筛后的样品置于玻璃瓶中,保存在-20℃的环境下待测。

作物收获时(6月中旬和9月下旬)在各土壤监测点位采集植物样品,包括冬小麦籽粒、夏玉米籽粒和夏季蔬菜可食用部位,由于采样时间问题导致某些监测点位仅6月或9月采集到了作物样品,不同区域作物采样情况见表1。采集的作物样品放入保温箱中运输至实验室,依次用自来水、蒸馏水冲洗表面土壤和杂质,用滤纸沾干表面水分在4℃下保存。用于检测有机污染物的土壤样品和作物采用铝箔纸包裹,以避免二次污染。

表1 农作物样品数

Tab.1 Number of crop samples

区域	小麦/个	玉米/个	蔬菜
区域1	5	5	茄子1个,白薯2个,芥蓝1个
区域2	6	6	菜心2个,油菜2个,梨1个
区域3	0	3	葱2个,芥蓝1个,茄子1个

1.2 土壤和植物中 PAHs 的索氏提取与测定方法

取10 g干燥过的土样,加入0.1 mg/kg的PAHs替代物(屈-d12和二萘嵌苯-d12,屈-d12作为2~4环PAHs的替代物,二萘嵌苯-d12作为5~6环

PAHs的替代物),搅拌后密闭过夜,用滤纸包好后放入索氏提取器进行处理,以1:1(体积比例)丙酮和甲醇混合液220 mL作为提取液。索氏提取12 h后,把提取液用50 g无水硫酸钠过滤脱水,用约15 mL丙酮和甲醇混合液进行润洗。脱水后的提取液用旋转蒸发仪(50℃)和氮吹仪(50℃)浓缩至0.8~1.5 mL后经过0.22 μm滤膜过滤,然后转移至1.5 mL的样品瓶(最后液体在0.5~1.0 mL之间),放入冰箱保存至待测。

植物在65℃的真空干燥箱中干燥12 h,取一定量(小麦和玉米籽粒取5 g,蔬菜取2 g)干燥过的样品,加入一定量的PAHs替代物(0.1 mg/kg),搅拌后密闭过夜,用滤纸包好后放入索氏提取器进行处理,220 mL正己烷作为提取液。索氏提取12 h后,将提取液用50 g无水硫酸钠过滤脱水,用约15 mL正己烷溶液进行润洗。脱水后的提取液用旋转蒸发仪(50℃)和氮吹仪(50℃)浓缩至0.8~1.5 mL后经0.22 μm滤膜过滤(采用柱净化会增加目标物的损失率,采用膜过滤可以提高目标物的回收率),然后转移至1.5 mL的样品瓶(最后在0.5~1.0 mL之间),放入冰箱保存至待测。

使用气相色谱(7890A)/质谱联用仪(5975C)进行样品PAHs分析,包括萘(Nap)、苊稀(Acy)、苊(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fth)、芘(Pye)、苯并(a)蒽(BaA)、屈(Chr)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、茚苯(1,2,3-cd)芘(IcdP)、二苯并(a,h)蒽(DahA)、苯并(g,h,i)芘(BghiP)共16种化合物。气相色谱(7890A)-质谱(5975C)联用仪采用DB-5MS型毛细管柱:30 m×0.25 mm×0.25 μm(美国安捷伦公司生产)。进样口温度280℃,无分流进样,进样1 μL,离子源温度230℃,四极杆温度150℃,气质接口温度280℃。GC炉温采用程序升温,40℃保持2 min,5℃/min升温至290℃,保持4 min。样品分析时采用SIM扫描模式,根据特征峰和保留时间进行定性分析,根据基峰面积进行定量分析,各物质基峰和特征峰见表2。

质量保证和质量控制:每批次试剂均分析试剂空白,每批次样品至少做3个空白,空白测试结果均低于检出限。空白加标回收率在70%~120%之间,样品替代物屈-d12和二萘嵌苯-d12的绝对回收率为50%~70%(浓缩液中屈-d12和二萘嵌苯-d12的量与加入样品中的替代物量的比值);仪器每12 h做一次溶剂空白,检查仪器污染状况;本研究方法中萘、苊稀、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、屈、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚苯

表 2 多环芳烃及替代物的基峰和特征峰

Tab.2 Base peak and characteristic peak of PAHs and substitutes

化合物命名	基峰	定性峰 1	定性峰 2
Nap	128	127	129
Acy	152	151	150
Ace	153	154	152
Flu	166	165	163
Phe	178	176	179
Ant	178	176	179
Fth	202	200	203
Pye	202	200	203
BaA	228	226	229
Chr	228	226	229
BbF	252	250	253
BkF	252	250	253
BaP	252	250	253
IcdP	276	277	274
DahA	278	276	279
BghiP	276	277	274
屈-d12	240	236	241
二奈嵌苯-d12	264	260	265

表 3 健康风险评价暴露参数

Tab.3 Exposure parameters of health risk assessment

参数	参考值	
	成人	儿童
灌区作物含量均值 $C_1/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$		
灌区土壤含量均值 $C_2/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$		
日均食物摄入量 $I_{R1}/(\text{kg}\cdot\text{d}^{-1})$	0.15(面粉),0.1(玉米), 0.345(蔬菜鲜质量)	0.10(面粉),0.05(玉米), 0.231(蔬菜鲜质量)
日均土壤摄入量 $I_{R2}/(\text{mg}\cdot\text{d}^{-1})$	100	200
日均空气摄入量 $I_{R3}/(\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1})$	20	8
作物暴露频率 $E_{F1}/(\text{d}\cdot\text{a}^{-1})$	350	350
土壤暴露频率 $E_{F2}/(\text{d}\cdot\text{a}^{-1})$	250	250
作物暴露年限 E_{D1}/a	30	6
土壤暴露年限 E_{D2}/a	24	6
体重 B_W/kg	70	15
平均作用时间 A_T/d	70×365(致癌物质) ED×365(非致癌物质)	70×365(致癌物质) ED×365(非致癌物质)
土壤经口、皮肤单位转换因子 $C_F/(\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1})$		1×10^{-6}
皮肤黏滞系数 $A_F/(\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$	0.07	0.20
与土壤接触的皮肤面积 S_{A1}/cm^2	5 700	2 800
皮肤吸收土壤因子 A_{BS}	0.13	0.13
暴露时间 $E_T/(\text{h}\cdot\text{d}^{-1})$	8.0	8.0
挥发因子 V_F		
土壤尘产生因子 $P_{EF}/(\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$		1.36×10^9

注: V_F 计算方法参考美国环境保护署土壤筛选导则用户指南^[31]。

根据 PAHs 各组分致癌性,进行非致癌风险评价和致癌风险评价,计算公式和相应参数取值参考美国能源部风险评估信息系统中化学物质风险模型用户指南、美国环境保护署超级基金人体健康风险评估指导和土壤筛选水平补充指导和我国污染场地

(1,2,3-cd)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘检出限分别为 0.238、0.036、0.101、0.097、0.034、0.065、0.064、0.110、0.044、0.078、0.048、0.090、0.025、0.067、0.047、0.049 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

1.3 健康风险评价方法

采用美国能源部风险评估信息系统中化学物质风险模型用户指南中的暴露模型计算人群经口摄入、呼吸吸入和皮肤接触等途径暴露污染物的日平均暴露剂量^[28],计算公式为

$$A_{DD} =$$

$$\begin{cases} C_1 I_{R1} E_{F1} E_{D1} / (B_W A_T) & (\text{口-作物}) \\ C_2 I_{R2} C_F E_{F2} E_{D2} / (B_W A_T) & (\text{口-土壤}) \\ C_2 C_F S_{A1} A_F A_{BS} E_{F2} E_{D2} / (B_W A_T) & (\text{皮肤-土壤}) \\ C_2 E_T (1/V_F + 1/P_{EF}) E_{F2} E_{D2} I_{R3} / (B_W A_T) & (\text{呼吸-土壤}) \end{cases}$$

(1)

(2)

(3)

(4)

式中 A_{DD} ——化学物质日均暴露剂量, $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$
其余参数定义和参考值见表 3,参考值取值参考美国能源部风险评估信息系统中化学物质风险模型用户指南^[28]和美国环境保护署超级基金人体健康风险评估指导和土壤筛选水平补充指导^[29-31]。

风险评估技术导则^[28-30,32-33]。

$$HI = A_{DD} / R_{fd}$$

(5)

$$R_{isk} = \begin{cases} A_{DD} S_F & (\text{低剂量暴露}) \\ 1 - \exp(-A_{DD} S_F) & (\text{高剂量暴露}) \end{cases}$$

(6)

$$R_{fDs} = R_{fDm} A_{BSgi} \tag{7}$$

$$S_{Fs} = S_{Fm} / A_{BSgi} \tag{8}$$

$$R_{fDb} = R_{fCb} I_{R3} a / B_{Wa} \tag{9}$$

$$S_{Fb} = I_{URb} B_{Wa} / I_{R3a} \tag{10}$$

式中 HI ——非致癌 PAHs 风险指数, 比值超过 1 时, 认为会对人体健康产生危害
 R_{fd} ——非致癌污染物参考剂量, $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$
 R_{fDs} ——经皮肤参考剂量
 R_{fDm} ——经口参考剂量
 R_{fDb} ——经呼吸参考剂量
 R_{fCb} ——经呼吸参考浓度
 R_{isk} ——致癌 PAHs 暴露风险, 若低剂量暴露计算致癌风险值大于 0.01 时则用高剂量暴露计算
 S_F ——污染物的致癌斜率因子, $(\text{kg}\cdot\text{d})/\text{mg}$

S_{Fs} ——经皮肤的致癌斜率因子
 S_{Fm} ——经口的致癌斜率因子
 S_{Fb} ——经呼吸的致癌斜率因子
 A_{BSgi} ——经肠胃吸收的污染物分数, 取 0.5
 I_{R3a} ——成人日均空气摄入量
 B_{Wa} ——成人体重
 I_{URb} ——呼吸吸入单位致癌因子

PAHs 的挥发因子、非致癌参考剂量和致癌斜率因子参考值见表 4。

用 Excel 2010 和 Origin 软件处理数据和作图, 利用 SPSS 20.0 对数据进行统计分析, 包括利用方差分析中 LSD 法分析 3 个区域玉米 PAHs 含量差异显著性, 利用独立样本 t 检验法分析 2 个域小麦 PAHs 含量差异显著性, 显著性水平选取 0.05。

表 4 PAHs 挥发因子 (V_F)、非致癌参考剂量 (R_{fd}) 和致癌斜率因子 (S_F)
Tab.4 Volatilization factor (V_F), reference dose (R_{fd}) and slope factor (S_F) of PAHs

组分	挥发因子 V_F	$R_{fd}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})$			$S_F/(\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1})$		
		经口	经呼吸	经皮肤	经口	经皮肤	经呼吸
Nap	5.52×10^4	4.0×10^{-2}	8.57×10^{-4}	2.0×10^{-2}			
Ace	2.16×10^5	6.0×10^{-2}	D	3.0×10^{-2}			
Acy	1.86×10^5	6.0×10^{-2}	D	3.0×10^{-2}			
Flu	5.05×10^5	4.0×10^{-2}	D	2.0×10^{-2}			
Phe	1.43×10^6	3.0×10^{-2}	D	1.5×10^{-2}			
Ant	7.72×10^5	3.0×10^{-1}	D	1.5×10^{-1}			
Fth	3.02×10^6	4.0×10^{-2}	D	2.0×10^{-2}			
Pye	3.76×10^6	3.0×10^{-2}	D	1.5×10^{-2}			
BghiP	1.08×10^8	3.0×10^{-2}	D	1.5×10^{-2}			
BaA	9.34×10^6				7.3×10^{-1}	1.46	3.85×10^{-1}
Chr	2.69×10^6				7.3×10^{-3}	1.46×10^{-2}	3.85×10^{-2}
BbF	4.58×10^6				7.3×10^{-1}	1.46	3.85×10^{-1}
BkF	3.90×10^7				7.3×10^{-2}	1.46×10^{-1}	3.85×10^{-1}
BaP	2.43×10^7				7.3	1.46×10^1	3.85
IcdP	5.65×10^7				7.3×10^{-1}	1.46	3.85×10^{-1}
DahA	1.03×10^8				7.3	1.46×10^1	4.20

注: D 表示没有分类。

2 结果与分析

2.1 灌区表层土壤 PAHs 空间分布

图 2 显示灌区表层土壤 PAHs 含量空间分布, 其含量为 113.5 ~ 449.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 均值为 258.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。总体上灌区中偏北部地区土壤 PAHs 含量最高, 其次为灌区西部、西南及南部地区, 东南区域表层土壤 PAHs 含量最低。表层土壤 PAHs 含量空间分布特征与区域污灌历史空间分布(图 1)相似: 灌区中偏北以及东北部分区域污灌历史达 40 年, 灌区西部、西南及南部区域污灌历史达 30 年, 灌区东南部分区

域污灌历史达 20 年。这说明灌区表层土壤 PAHs 含量受污灌年限影响, 其含量随污灌历史年限增加而增加。

依据 MALISZEWSKA – KORDYBACH^[34] (1996 年) 土壤污染程度划分方法 (PAHs 小于 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 表明土壤未受到污染; 200 ~ 600 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 受轻度污染; 600 ~ 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 受到中度污染; 大于 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 受到严重污染), 本研究灌区土壤采样点中 80% 受到了 PAHs 轻度污染。

表 5 显示了国内外部分区域土壤 PAHs 含量。与国内研究成果相比, 本研究灌区表层土壤 PAHs

农田土壤 PAHs 以 BkF 和 BbF 为主。主要是不同区域土壤 PAHs 各组分比例与土壤自身功能区域或所处环境有关,如朱媛媛等^[10] (2014 年)调查天津市不同功能区表层土壤 PAHs 各组分含量,得出远郊区土壤 PAHs 各组分以 Phe、Ant 和 Fth 含量为主,南开城区土壤以 IcdP 和 BghiP 为主,这主要是受土壤周围工矿企业和降尘等影响。

我国目前还没发布土壤 PAHs 含量质量标准,国际上也没有统一评价标准,通常以荷兰土壤质量标准进行评价(《荷兰土壤和地下水环境质量(DIV, 2009)》)^[39],该标准中 10 种 PAHs (Nap、Ant、Fth、BaA、Chr、Phe、BkF、BaP、IcdP、BghiP) 的干预值为 40 mg/kg。本研究表层土壤中相应 10 种 PAHs 的总量为 0.083 ~ 0.307 mg/kg,均远低于此标准。

PAHs 在土壤中长期累积可能会给生态系统带来较大风险,因此需要对土壤 PAHs 生态风险进行评估。研究者常用 BaP 毒性当量浓度 (Toxic Equivalence Quantity, TEQ_{BaP}, 为 PAHs 实测值与其 BaP 毒性当量因子 TEF 乘积) 进行土壤 PAHs 潜在生态风险评估^[10,40-41]。本文计算了 PAHs 各组分的毒性当量浓度,见表 5。结果显示灌区表层土壤 16 种 PAHs 总的毒性当量浓度均值为 30.15 $\mu\text{g/kg}$ 。表层土壤 PAHs 各组分中毒性浓度较大的依次为 BaP、DahA、BbF、IcdP、BkF,其毒性当量浓度均大于 1 $\mu\text{g/kg}$,这 5 种组分对总毒性当量浓度贡献率为

96%,可见,主要是这 5 种组分其 BaP 毒性当量因子相对较高所致。周海军等^[9] (2013 年)在内蒙古某化工企业周边研究得出农田土壤 PAHs 总量平均毒性当量浓度为 26.8 $\mu\text{g/kg}$,且对毒性当量浓度贡献最大为 BaP、BkF、DahA 和 BbF,本研究结果与此相似。荷兰土壤标准目标值规定的 10 种 PAHs 毒性当量浓度限值为 33 $\mu\text{g/kg}$ (由 10 种 PAHs 目标值与相应毒性当量因子计算而得),本研究中相应的 10 种 PAHs 总的毒性当量浓度均值为 19.0 $\mu\text{g/kg}$,说明该灌区表层土壤总体上 PAHs 潜在生态风险不显著。

2.3 灌区各植物 PAHs 含量

图 3 显示了灌区不同区域作物 PAHs 含量。其中,图 3a 显示了灌区区域 1、区域 2 冬小麦籽粒 PAHs 总量均值分别为 368.7 $\mu\text{g/kg}$ 和 389.9 $\mu\text{g/kg}$,区域 1、区域 2、区域 3 夏玉米籽粒 PAHs 总量均值分别为 93.9、87.7、113.5 $\mu\text{g/kg}$,显著性分析显示了小麦籽粒或玉米籽粒不同区域 PAHs 含量无显著差异 ($P>0.05$),说明不同污灌历史并未显著影响粮食作物籽粒 PAHs 含量。本研究中小麦籽粒 PAHs 总量高于薛海全^[42] (2011 年)在济南商河得的小麦麦穗 PAHs 含量 (240 $\mu\text{g/kg}$),本研究中玉米籽粒 PAHs 含量低于其研究中玉米种子 PAHs 含量 (249 $\mu\text{g/kg}$),主要可能与研究区域土壤、灌溉水和大气降尘等有关。

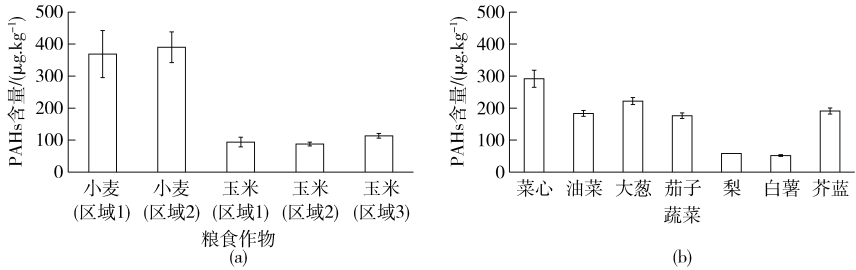


图 3 灌区各作物 PAHs 总量
Fig. 3 Concentrations of PAHs in crops in irrigation district

本研究采集的蔬菜样品包含叶菜、茎菜、果菜和根菜,图 3b 显示蔬菜可食用部分 PAHs 总量为 51.8 ~ 291.8 $\mu\text{g/kg}$ (均值 168 $\mu\text{g/kg}$),稍低于郭雪^[13] (2015 年)研究得出的蔬菜 PAHs 含量 (78.0 ~ 320.0 $\mu\text{g/kg}$,均值 205.0 $\mu\text{g/kg}$),而高于郜红建等^[8] (2012 年)在安徽蔬菜基地研究得出的蔬菜 PAHs 含量 (23.4 ~ 209.1 $\mu\text{g/kg}$,均值 121.0 $\mu\text{g/kg}$)。本研究中的蔬菜 PAHs 含量由大到小为叶菜类、茎菜类、果菜类、根菜类,这与郭雪^[13] (2015 年)得出蔬菜 PAHs 含量规律相似,主要是不同蔬菜品种对 PAHs 吸收除受土壤含量影响外,可能还受大气沉降影响,而大气沉降量与植物生长结构密切相关。

2.4 灌区作物 PAHs 各组分含量及占总量比例

表 7 显示了作物 PAHs 各组分含量以及占总量的比例。冬小麦和夏玉米籽粒 PAHs 以 BghiP 为主,含量分别为 157.7 $\mu\text{g/kg}$ 和 35.7 $\mu\text{g/kg}$,分别占 PAHs 总量的 41.6% 和 37.2%;其次为 Phe,分别占总量的 24.5% 和 20.2%。薛海全^[42] (2011 年)在济南商河研究得出小麦麦穗 PAHs 以 BghiP 和 Phe 含量最高,分别占 PAHs 总量的 46.3% 和 12.9%;玉米种子 PAHs 含量以 BghiP 为主,占总量的 80%;本研究结果与此类似。蔬菜 PAHs 各组分以 Phe 含量最高,均值为 44.39 $\mu\text{g/kg}$,占总量比例 26.4%;其次为 Fth,占总量的 13.5%。其他学者研究也得

表 7 灌区作物 PAHs 各检测组分含量以及占总量比例

Tab. 7 Concentrations and percentage of PAHs in crops in irrigation district

各组分		Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Fth	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	PAHs
冬小麦籽粒	检出率/%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	13	100	100
	最大值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	15.5	2.2	17.4	64.2	161.7	10.0	67.9	40.0	14.0	22.6	11.1	12.6	4.4	13.2	2.2	247.3	522.4
	最小值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	11.5	0.4	0.8	23.5	44.9	0.8	11.6	3.0	0.6	2.8	0.8	1.4	0.4	0.4	0	34.4	207.5
	均值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	13.1	0.9	10.1	36.2	92.8	3.8	24.1	10.6	3.9	7.4	4.1	6.4	2.0	5.9	0.3	157.7	379.3
	占总量比例/%	3.5	0.2	2.7	9.5	24.5	1.0	6.4	2.8	1.0	2.0	1.1	1.7	0.5	1.6	0.1	41.6	100.0
夏玉米籽粒	检出率/%	100	100	100	100	100	90	100	100	80	100	90	100	80	90	50	100	100
	最大值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	12.7	1.2	3.9	6.5	27.2	1.9	10.9	5.8	3.3	3.7	3.5	9.9	1.9	4.0	2.7	52.4	128.5
	最小值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	6.8	0.2	1.4	4.2	15.6	0	6.0	1.1	0	0.5	0	3.8	0	0	0	23.9	73.0
	均值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	9.1	0.4	2.7	5.4	19.4	1.0	7.8	2.5	1.1	1.9	1.5	5.4	0.5	1.2	0.7	35.7	96.1
	占总量比例/%	9.4	0.4	2.8	5.7	20.2	1.0	8.1	2.6	1.1	2.0	1.5	5.6	0.5	1.3	0.7	37.2	100.0
蔬菜	检出率/%	100	86	100	100	100	100	100	100	100	100	71	43	43	71	14	86	100
	最大值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	29.0	10.0	15.5	35.1	88.7	80.6	59.9	31.5	5.8	18.4	12.7	19.1	14.6	8.3	1.0	21.0	291.8
	最小值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	3.1	0	1.3	4.6	20.7	0.8	8.0	2.2	0.4	1.5	0	0	0	0	0	0	51.8
	均值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	12.22	2.29	7.14	12.76	44.39	20.37	22.69	9.98	2.31	6.41	5.20	5.35	2.89	2.69	0.14	11.27	168.08
	占总量比例/%	7.3	1.4	4.2	7.6	26.4	12.1	13.5	5.9	1.4	3.8	3.1	3.2	1.7	1.6	0.52	6.7	100.0

出蔬菜 PAHs 各组分中以 Phe 含量最高,其次为 Fth、Pyr 和 Flu^[8,13,43]。

粮食作物主要吸收 BghiP 和 Phe,蔬菜可食用部位主要吸收 Phe 和 Fth。作物能吸收较多的 Phe 和 Fth 主要是土壤中这两类组分含量相对较高(表 6)且均属于低环 PAHs,水溶性较高,易于被作物吸收。粮食作物能吸收较多 BghiP,除受土壤较高含量影响外,还受大气降尘中 PAHs 各组分含量影响。有研究表明北京市大气 PM2.5 和 PM10 中高分子 PAHs 含量高于低分子 PAHs 含量,且 BghiP 是 PAHs 含量最高的组分,PAHs 含量由高到低排序为冬季、秋季或春季、夏季^[44-45]。本研究中冬小麦生长期长且生长期内降尘较多,玉米植株较高大能接触较多的大气沉降,所以粮食作物能吸收较多的 BghiP。

本研究中冬小麦籽粒、夏玉米籽粒 BaP 含量分别为 0.4~4.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0~1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均低于食品中粮食作物污染物限量(GB2762—2012)^[46]规定限值(BaP 浓度限值为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。根据 PAHs 各组分 BaP 毒性当量因子计算得出冬小麦籽粒和夏玉米籽粒 16 种 PAHs 的 BaP 毒性当量浓度均值分别为 6.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 2.45 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。冬小麦籽粒 PAHs 各组分中毒性浓度最大的为 BaP 和 BghiP,其毒性当量浓度均值均大于 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,主要是这 2 种组分的毒性当量因子或含量较高所致。夏玉米籽粒 PAHs 各组分中毒性浓度较大的为 DahA 和 BkF,但均值均小于 0.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$,主要是各组分含量均较低。

2.5 表层土壤和作物 PAHs 来源分析

人为活动引起多环芳烃污染的两类主要来源为

石化燃料的不完全燃烧和未燃烧石油产品的泄漏,即燃烧源和石油源^[47]。燃烧源产生的 PAHs 中,2、3 环主要是在低温或中温下大量产生,而 4 环及以上 PAHs 主要是在高温下产生;石油源残留化合物较多为 2、3 环 PAHs;因此一般情况下 4 环及以上 PAHs 含量较低环 PAHs 含量呈相对优势分布时,表明高温不完全燃烧为主要污染源,反之则以石油源输入为主^[48]。

利用 Origin 软件绘出土壤、作物不同环数 PAHs 组成三元图(图 4)。从图 4 可以看出灌区表层土壤、小麦籽粒、玉米籽粒各自 PAHs 组分分别相近,说明各自有相似来源;而蔬菜 PAHs 组分差别较大,污染来源为混合源。

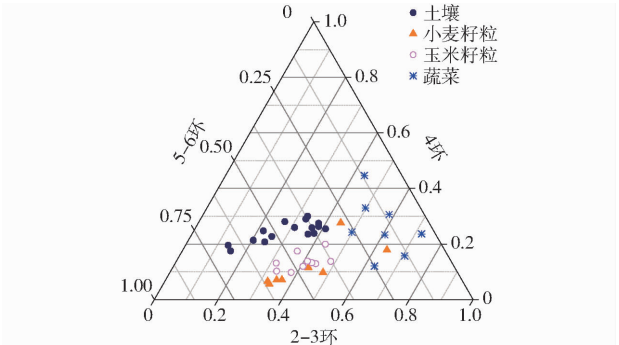


图 4 灌区表层土壤、粮食作物籽粒、蔬菜 PAHs 组成三元图

Fig. 4 Ternary diagram of PAHs in topsoil, cereal grain and vegetables

图 5 显示表层土壤、作物各环 PAHs 占总量的比例。表层土壤 2、3、4、5、6 环 PAHs 各自占总量的比例分别为 1.8%、26.3%、23.9%、28.2%、19.8%,高环(4、5、6 环)PAHs 含量占总量的

71.9%，说明本研究中化石燃料的高温燃烧是土壤 PAHs 主要污染源。陈素暖等^[17]（2010 年）研究北京东南郊区再生水和清水灌溉得出土壤高环 PAHs 占总量比重为 71.80% 和 58.94%，热源为 PAHs 主要污染源，石钰婷等^[24]（2011 年）研究也得出 PAHs 污染主要来源为煤的燃烧和汽车尾气排放等燃烧源。

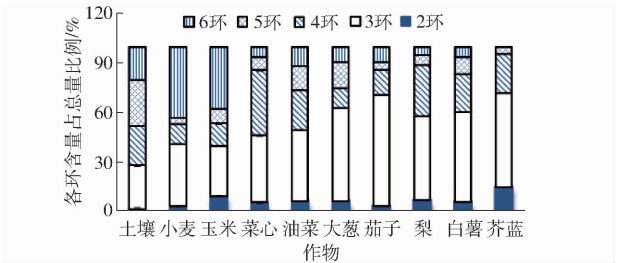


图 5 表层土壤、作物各环 PAHs 占总量比例
Fig. 5 Percentages of PAHs with different rings in topsoil and crops

冬小麦和夏玉米籽粒中 6 环 PAHs 占总量比例最高，分别为 43.1% 和 38.2%；其次为 3 环，分别为 37.9% 和 29.9%；4 环占总量比例分别为 12.1% 和 13.9%；2 环和 5 环占总量比例均低于 10%。粮食作物中高环（4、5、6 环）PAHs 含量占总量 58.6% ~ 60.0%，说明本研究中高温燃烧是粮食作物 PAHs 主要污染源。这与薛海全^[42]（2011 年）在济南研究得出结论类似，成熟期小麦籽粒和玉米籽粒均以 6 环 PAHs 含量最高，且 PAHs 来源均为燃烧源。

蔬菜作物各环 PAHs 占总量比例规律相似，但与粮食作物不同，总体上蔬菜 3 环和 4 环 PAHs 占总量比例较高，分别为 43.3% ~ 67.0% 和 12.1% ~ 39.6%；5、6 环各自占总量比例较低，为 0 ~ 16%。本研究结果与万开等^[43]（2009 年）在珠江三角洲和郜建等^[8]（2012 年）在安徽研究结果相似，即 3、4 环 PAHs 在蔬菜体内含量较高，而 5、6 环含量较低，主要是蔬菜体内含水量较高，分子量相对较低的 PAHs 水溶性大，生物有效性高，容易被蔬菜吸收累积。蔬菜作物中高环 PAHs 含量占总量的 28.0% ~ 53.7%，说明本研究中蔬菜 PAHs 主要污染源为燃烧源和石油源（交通燃料泄漏）混合来源。郭雪^[13]（2015 年）在上海市郊研究也得出蔬菜 PAHs 来源为燃烧源和石油类泄漏。

2.6 人体健康风险评估

表 8 显示了灌区 PAHs 各组分人体健康致癌风险（土壤、作物 PAHs 各组分浓度含量取灌区均值）。US EPA 提出一般可接受的致癌风险水平为 10^{-6} ，可接受的致癌风险水平上限为 10^{-4} ^[49]。本研究中成人和儿童 PAHs 致癌风险分别为 4.02×10^{-5} 和

1.76×10^{-5} ，均低于致癌风险水平上限，说明癌症风险水平在可接受范围内；但从安全角度考虑，应长期注意这些区域 PAHs 浓度水平。从暴露途径和暴露介质分析，PAHs 致癌危害贡献以口-作物（小麦、玉米和蔬菜）为主，其对人体健康所造成的致癌危害占总个人年致癌风险的比例分别为 99.64%（成人）和 98.39%（儿童），其中以口-小麦的贡献率最高，分别为 58.72%（成人）和 46.22%（儿童）。本文通过土壤引起的综合致癌风险为 1.43×10^{-7} （成人）和 2.82×10^{-7} （儿童），与冯焕银等^[50]（2011 年）在宁波得出土壤综合致癌风险相近（ 3.17×10^{-7} ）。从 PAHs 各组分分析，对人体致癌风险贡献最大的分别为 BaP 和 DahA，各自对成人致癌风险贡献率分别为 46.72% 和 22.15%，各自对儿童致癌风险贡献率分别为 42.89% 和 26.36%，主要是这 2 个组分致癌斜率因子相对较高所致（表 4）。

表 9 显示了灌区 PAHs 各组分人体健康非致癌风险（土壤、作物 PAHs 各组分浓度含量取灌区均值）。US EPA 指出当非致癌危害指数大于 1 时，认为对人体健康产生危害。本研究中成人和儿童非致癌指数分别为 2.72×10^{-2} 和 4.78×10^{-2} ，均低于 1，说明 PAHs 未对人群产生明显的非致癌健康危害。从暴露途径和暴露介质分析，PAHs 非致癌危害贡献以口-作物（小麦、玉米和蔬菜）为主，其对人体健康所造成的非致癌危害占总个人年风险的比例分别为 99.9%（成人）和 99.8%（儿童），其中通过口-小麦的贡献率分别为 80.95%（成人）和 71.78%（儿童）。从 PAHs 各组分分析，对人体非致癌风险贡献最大的分别为 BghiP 和 Phe，各自对成人非致癌风险贡献率分别为 46.28% 和 29.14%，各自对儿童非致癌风险贡献率分别为 44.28% 和 29.60%，主要是作物中这两类组分含量相对较高所致（表 7）。

3 结论

（1）整个灌区表层土壤 PAHs 含量为 113.5 ~ 449.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，均值为 258.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，依据 MALISZEWSKA-KORDYBACH（1996 年）土壤污染程度划分方法，灌区土壤采样点中 80% 受到了 PAHs 轻度污染。与荷兰土壤环境质量标准（10 种 PAHs 的干预值为 40 mg/kg ）相比，本研究表层土壤中相应 10 种 PAHs 的总量为 0.083 ~ 0.307 mg/kg ，远低于荷兰土壤 PAHs 修复干预值，说明灌区土壤 PAHs 不需干预修复。本研究中 10 种 PAHs 苯并(a)芘毒性当量浓度（ TEQ_{Bap} ）均值为 19.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，低于荷兰土壤环境生态风险相应标准值（33.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），说明灌区土壤潜在生态风险不显著。

表 8 PAHs 致癌健康风险计算结果

Tab. 8 Calculation results of carcinogenic health risk of PAHs

暴露途径-介质		致癌风险							致癌风险 小计		各途径-介质 贡献率/%
		BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA			
成人	皮肤-土壤	1.60×10^{-9}	2.59×10^{-11}	9.98×10^{-9}	3.02×10^{-10}	3.66×10^{-8}	5.82×10^{-9}	1.83×10^{-8}	7.26×10^{-8}		0.18
	口-作物(小麦)	2.51×10^{-6}	4.76×10^{-8}	2.64×10^{-6}	4.11×10^{-7}	1.26×10^{-5}	3.79×10^{-6}	1.61×10^{-6}	2.36×10^{-5}		58.72
	口-作物(玉米)	4.71×10^{-7}	8.14×10^{-9}	6.43×10^{-7}	2.31×10^{-7}	2.14×10^{-6}	5.14×10^{-7}	3.00×10^{-6}	7.01×10^{-6}		17.44
	口-作物(蔬菜)	3.40×10^{-7}	9.46×10^{-9}	7.69×10^{-7}	7.84×10^{-8}	3.96×10^{-6}	2.07×10^{-8}	4.26×10^{-6}	9.44×10^{-6}		23.48
	口-土壤	1.54×10^{-9}	2.50×10^{-11}	9.62×10^{-9}	2.91×10^{-10}	3.53×10^{-8}	5.61×10^{-9}	1.76×10^{-8}	7.00×10^{-8}		0.17
	呼吸-土壤	1.73×10^{-11}	9.69×10^{-12}	2.20×10^{-10}	8.00×10^{-12}	1.54×10^{-10}	1.08×10^{-11}	2.12×10^{-11}	4.40×10^{-10}		0
	小计	3.32×10^{-6}	6.52×10^{-8}	4.07×10^{-6}	7.22×10^{-7}	1.88×10^{-5}	4.34×10^{-6}	8.90×10^{-6}	4.02×10^{-5}		100
	各组分贡献率/%	8.26	0.16	10.12	1.80	46.72	10.80	22.15			
儿童	皮肤-土壤	2.62×10^{-9}	4.24×10^{-11}	1.63×10^{-8}	4.95×10^{-10}	5.99×10^{-8}	9.53×10^{-9}	3.00×10^{-8}	1.19×10^{-7}		0.68
	口-作物(小麦)	1.56×10^{-6}	1.48×10^{-8}	8.20×10^{-7}	1.28×10^{-7}	3.92×10^{-6}	1.18×10^{-6}	5.00×10^{-7}	8.12×10^{-6}		46.22
	口-作物(玉米)	2.20×10^{-7}	3.80×10^{-9}	3.00×10^{-7}	1.08×10^{-7}	1.00×10^{-6}	2.40×10^{-7}	1.40×10^{-6}	3.27×10^{-6}		18.62
	口-作物(蔬菜)	2.13×10^{-7}	5.91×10^{-9}	4.80×10^{-7}	4.90×10^{-8}	2.48×10^{-6}	1.29×10^{-8}	2.66×10^{-6}	5.90×10^{-6}		33.56
	口-土壤	3.60×10^{-9}	5.83×10^{-11}	2.25×10^{-8}	6.80×10^{-10}	8.23×10^{-8}	1.31×10^{-8}	4.11×10^{-8}	1.63×10^{-7}		0.93
	呼吸-土壤	8.08×10^{-12}	4.52×10^{-12}	1.02×10^{-10}	3.73×10^{-12}	7.18×10^{-11}	5.02×10^{-12}	9.89×10^{-12}	2.05×10^{-10}		0
	小计	2.00×10^{-6}	2.64×10^{-8}	1.64×10^{-6}	2.86×10^{-7}	7.54×10^{-6}	1.46×10^{-6}	4.63×10^{-6}	1.76×10^{-5}		100
	各组分贡献率/%	11.37	0.14	9.33	1.63	42.89	8.28	26.36			

表 9 PAHs 非致癌健康风险计算结果

Tab. 9 Calculation results of non-carcinogenic health hazard index of PAHs

暴露途径-介质		非致癌风险									非致癌风险 小计		各途径-介 质贡献率/%
		Nap	Ace	Acy	Flu	Phe	Ant	Fth	Pye	BghiP			
成人	皮肤-土壤	1.14×10^{-7}	2.03×10^{-8}	1.69×10^{-8}	2.13×10^{-7}	1.85×10^{-6}	9.14×10^{-9}	6.85×10^{-7}	6.19×10^{-7}	3.69×10^{-7}	3.90×10^{-6}		0.01
	口-作物(小麦)	6.73×10^{-4}	3.46×10^{-4}	3.08×10^{-5}	1.86×10^{-3}	6.36×10^{-3}	2.60×10^{-5}	1.24×10^{-3}	7.26×10^{-4}	1.08×10^{-2}	2.21×10^{-2}		80.95
	口-作物(玉米)	3.12×10^{-4}	6.16×10^{-5}	9.13×10^{-6}	1.85×10^{-4}	8.86×10^{-4}	4.52×10^{-6}	2.67×10^{-4}	1.14×10^{-4}	1.63×10^{-3}	3.47×10^{-3}		12.73
	口-作物(蔬菜)	1.44×10^{-4}	5.59×10^{-5}	1.80×10^{-5}	1.50×10^{-4}	6.93×10^{-4}	3.21×10^{-5}	2.67×10^{-4}	1.57×10^{-4}	1.78×10^{-4}	1.70×10^{-3}		6.22
	口-土壤	1.10×10^{-7}	1.96×10^{-8}	1.63×10^{-8}	2.05×10^{-7}	1.79×10^{-6}	8.81×10^{-9}	6.60×10^{-7}	5.97×10^{-7}	3.56×10^{-7}	3.76×10^{-6}		0.01
	呼吸-土壤	1.86×10^{-5}									1.86×10^{-5}		0.07
	小计	1.15×10^{-3}	4.63×10^{-4}	5.8×10^{-5}	2.19×10^{-3}	7.94×10^{-3}	6.27×10^{-5}	1.77×10^{-3}	9.99×10^{-4}	1.26×10^{-2}	2.72×10^{-2}		100
	各组分贡献率/%	4.21	1.70	0.21	8.06	29.14	0.23	6.51	3.66	46.28			
儿童	皮肤-土壤	7.48×10^{-7}	1.33×10^{-7}	1.11×10^{-7}	1.40×10^{-6}	1.21×10^{-5}	5.98×10^{-8}	4.49×10^{-6}	4.06×10^{-6}	2.42×10^{-6}	2.56×10^{-5}		0.05
	口-作物(小麦)	1.05×10^{-3}	5.38×10^{-4}	4.79×10^{-5}	2.89×10^{-3}	9.89×10^{-3}	4.05×10^{-5}	1.93×10^{-3}	1.13×10^{-3}	1.68×10^{-2}	3.43×10^{-2}		71.78
	口-作物(玉米)	7.27×10^{-4}	1.44×10^{-4}	2.13×10^{-5}	4.32×10^{-4}	2.07×10^{-3}	1.05×10^{-5}	6.23×10^{-4}	2.66×10^{-4}	3.80×10^{-3}	8.09×10^{-3}		16.94
	口-作物(蔬菜)	4.50×10^{-4}	1.75×10^{-4}	5.64×10^{-5}	4.69×10^{-4}	2.17×10^{-3}	1.00×10^{-4}	8.34×10^{-4}	4.91×10^{-4}	5.55×10^{-4}	5.30×10^{-3}		11.08
	口-土壤	1.03×10^{-6}	1.83×10^{-7}	1.52×10^{-7}	1.92×10^{-6}	1.67×10^{-5}	8.22×10^{-8}	6.16×10^{-6}	5.57×10^{-6}	3.32×10^{-6}	3.51×10^{-5}		0.07
	呼吸-土壤	3.48×10^{-5}									3.48×10^{-5}		0.07
	小计	2.26×10^{-3}	8.57×10^{-4}	1.26×10^{-4}	3.8×10^{-3}	1.41×10^{-2}	1.51×10^{-4}	3.39×10^{-3}	1.9×10^{-3}	2.12×10^{-2}	4.78×10^{-2}		100
	各组分贡献率/%	4.73	1.79	0.26	7.94	29.60	0.32	7.10	3.97	44.28			

(2)冬小麦籽粒、夏玉米籽粒和蔬菜可食用部分 PAHs 总量分别为 368.7 ~ 389.9 μg/kg、87.7 ~ 113.5 μg/kg 和 51.8 ~ 291.8 μg/kg,总体上蔬菜 PAHs 含量由大到小为叶菜类、茎菜类、果菜类、根菜类。粮食作物籽粒 PAHs 主要以 BghiP 为主,其含量占总量的 36.6% ~ 41.6%。蔬菜 PAHs 各组分中以 Phe 含量最高,占总量比例 24.0%。粮食作物籽粒 BaP 含量均低于食品中污染物限量(GB2762—

2012)规定的限量值(5 μg/kg)。

(3)表层土壤、粮食作物和蔬菜高环 PAHs 含量占总量比例分别为 71.9%、58.6% ~ 60.0% 和 28.0% ~ 53.7%,说明高温燃烧是土壤和粮食作物 PAHs 主要污染源,而蔬菜 PAHs 主要污染源为燃烧源和石油源混合来源。

(4)成人和儿童 PAHs 致癌风险分别为 4.02×10^{-5} 和 1.76×10^{-5} ,非致癌指数分别为 2.72×10^{-2}

和 4.78×10^{-2} , 均低于 UE EPA 规定相应标准参考
值。口-作物是人体健康风险主要暴露途径和介质,
对致癌风险和非致癌指数贡献率分别为 98.39% ~
99.64% 和 99.8% ~ 99.9%。对致癌风险贡献最大
的组分为 BaP 和 DahA, 贡献率分别为 42.89% ~
46.72% 和 22.15% ~ 26.36%。对非致癌风险贡献
最大的组分是 BghiP 和 Phe, 贡献率分别为 44.28% ~
46.28% 和 29.14% ~ 29.60%。

参 考 文 献

1 EDWARDS N T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment: A review[J]. Journal of Environmental Quality, 1983, 12(4): 427 – 441.

2 JONES K C, DE VOOGT P. Persistent organic pollutants(POPs): state of the science[J]. Environmental Pollution, 1999, 100 (1 – 3):209 – 221.

3 JONES K C, STRAFORD J A, WATERHOUSE K S, et al. Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over last century[J]. Environmental Science & Technology, 1989,23(1):95 – 101.

4 WILD S R, JONES K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source in inventory and budget[J]. Environment Pollution, 1995,101:91 – 108.

5 JONES K C, GRIMMER G, JACOB J, et al. Changes in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of wheat grain and pasture grassland and over the last century from one site in the UK[J]. Science of the Total Environment, 1989, 78:117 – 130.

6 MALISZEWSKA-KORDYBACH B, SMRECZAK B, KLIMKOWICZ-PAWLAS A. Concentrations, sources, and spatial distribution of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in the Eastern part of the EU: Poland as a case study [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(12): 3746 – 3753.

7 张枝焕,卢另,贺光秀,等. 北京地区表层土壤中多环芳烃的分布特征及污染源分析[J]. 生态环境学报,2011,20(4): 668 – 675.

ZHAND Z H, LU L, HE G X, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in topsoil of Beijing, China[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2011, 20(4): 668 – 675. (in Chinese)

8 郜红建,魏俊岭,马静静,等. 安徽省典型城市周边土壤-蔬菜中 PAHs 的污染特征[J]. 农业环境科学学报,2012,31(10): 1913 – 1919.

GAO H J, WEI J L, MA J J, et al. Characteristics of PAHs contamination in soil and vegetable in typical city outskirt of Anhui Province, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(10): 1913 – 1919. (in Chinese)

9 周海军,孙文静,团良,等. 重点污染源企业周边农田土壤中多环芳烃污染水平与风险评价[J]. 环境化学,2013,32(10): 1976 – 1982.

ZHOU H J, SUN W J, TUAN L, et al. Pollution level and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil around pollution sources[J]. Environmental Chemistry, 2013,32(10):1976 – 1982. (in Chinese)

10 朱媛媛,田靖,魏恩琪,等. 天津市土壤多环芳烃污染特征、源解析和生态风险评价[J]. 环境化学,2014,33(2):248 – 255.

ZHU Y Y, TIAN J, WEI E Q, et al. Characteristics, sources apportionment and ecological risks assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Tianjin, China[J]. Environmental Chemistry, 2014,33(2): 248 – 255. (in Chinese)

11 KWON H O, CHOI S D. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils from a multi-industrial city, South Korea[J]. Science of the Total Environment, 2014, 470 – 471: 1494 – 1501.

12 赵欧亚,冯圣东,石维,等. 煤矿区农田土壤多环芳烃生态风险评估方法比较[J]. 安全与环境学报,2015,15(2):352 – 358.

ZHAO O Y, FENG S D, SHI W, et al. A method for assessing the ecological risks due to the polycyclic aromatic hydrocarbons in the farming soil near coal mine area[J]. Journal of Safety and Environment, 2015, 15(2):352 – 358. (in Chinese)

13 郭雪. 上海市郊区土壤-蔬菜系统中多环芳烃污染效应研究[D]. 上海:华东师范大学,2015.

GUO X. Pollution effect of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil-vegetable system in Suburban Shanghai[D]. Shanghai: East China Normal University, 2015. (in Chinese)

14 吴迪,汪宜龙,刘伟健,等. 河北邯郸钢铁冶炼区周边麦田土和小麦籽粒的多环芳烃含量及其组分谱特征[J]. 环境科学, 2016,37(2):740 – 749.

WU D, WANG Y L, LIU W J, et al. Concentrations and component profiles PAHs in surface soils and wheat grains from the cornfields close to the steel smelting industry in Handan`Hebei Province[J]. Environmental Science, 2016, 37(2):740 – 749. (in Chinese)

15 BI X, LUO W, GAO J J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from the Central-Himalaya region: distribution, sources, and risks to humans and wildlife[J]. Science of the Total Environment,2016,556:12 – 22.

16 曹云者,施烈焰,李丽和,等. 浑蒲污灌区表层土壤中多环芳烃的健康风险评价[J]. 农业环境科学学报,2008,27(2): 542 – 548.

CAO Y Z, SHI L Y, LI L H, et al. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils from Hunpu Wastewater Irrigated area[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008,27(2):542 – 548. (in Chinese)

17 陈素暖,何江涛,金爱芳,等. 多环芳烃在不同灌区土壤剖面的分布特征研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(10):10 – 14.

CHEN S N, HE J T, JIN A F, et al. Distribution Characteristics of PAHs in soil profiles of different irrigation areas[J]. Environmental Science & Technology, 2010,33(10):10 – 14. (in Chinese)

- 18 党晋华,刘利军,赵颖,等. 太原市小店污灌区土壤重金属和多环芳烃复合污染现状评价[J]. 山西农业科学,2013,41(10):1085-1088.
DANG J H, LIU L J, ZHAO Y, et al. Assessment of Farmland with Heavy Metal and PAHs Pollution in Xiaodian Sewage Irrigation Area, Taiyuan[J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2013,41(10):1085-1088. (in Chinese)
- 19 MUHAMMAD W, SARDAR K, CAI C, et al. Quantification of PAHs and health risk via ingestion of vegetable in Khyber Pakhtunkhwa Province, Pakistan[J]. Science of the Total Environment, 2014, 497(1): 448-458.
- 20 杨军,陈同斌,雷梅,等. 北京市再生水灌溉对土壤、农作物的重金属污染风险[J]. 自然资源学报,2011,26(2):209-217.
YANG J, CHEN T B, LEI M, et al. Assessing the effect of irrigation with reclaimed water: the soil and crop pollution risk of heavy metals[J]. Journal of Natural Resources, 2011,26(2):209-217. (in Chinese)
- 21 高军,王会肖,刘海军,等. 北京市再生水灌溉对土壤质量的影响研究[J]. 北京师范大学学报:自然科学版,2012,48(5):572-576.
GAO J, WANG H X, LIU H J, et al. Effects of reclaimed water irrigation upon soil quality in Beijing[J]. Journal of Beijing Normal University: Natural Science, 2012, 48(5):572-576. (in Chinese)
- 22 马闯,杨军,雷梅,等. 北京市再生水灌溉对地下水的重金属污染风险[J]. 地理研究,2012,31(12):2250-2258.
MA C, YANG J, LEI M, et al. Assessing the effect of reclaimed water irrigation on groundwater pollution of heavy metals in Beijing[J]. Geographical Research, 2012, 31(12): 2250-2258. (in Chinese)
- 23 何江涛,金爱芳,陈素暖,等. 北京东南郊再生水灌区土壤 PAHs 污染特征[J]. 农业环境科学学报,2010,29(4):666-673.
HE J T, JIN A F, CHEN S N, et al. Distribution characteristics of soil PAHs in reclaimed water irrigation area in the Southeastern Suburb of Beijing[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(4): 666-673. (in Chinese)
- 24 石钰婷,何江涛,金爱芳. 北京市东南郊不同灌区表层土壤中 PAHs 来源解析[J]. 现代地质,2011,25(2):393-400.
SHI Y T, HE J T, JIN A F. Sources apportionment of PAHs in the surface soil of different irrigation areas in Southeast Suburb of Beijing[J]. Geoscience, 2011, 25(2): 393-400. (in Chinese)
- 25 金爱芳,何江涛,陈素暖,等. 北京东南郊污灌区土壤有机氯农药的垂向分布特征[J]. 环境科学学报,2009,29(9):1970-1977.
JIN A F, HE J T, CHEN S N, et al. Distribution of organochlorine pesticides in soil profiles from wastewater irrigated areas in the southeast suburbs of Beijing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(9): 1970-1977. (in Chinese)
- 26 马文洁,何江涛,金爱芳,等. 北京市郊再生水灌区土壤有机氯农药垂向分布特征[J]. 生态环境学报,2010,19(7):1675-1681.
MA W J, HE J T, JIN A F, et al. Vertical distribution of organochlorine pesticides in reclaimed water irrigation area in Beijing suburbs[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(7): 1675-1681. (in Chinese)
- 27 WANG S Y, WU W Y, LIU F, et al. Spatial distribution and migration of nonylphenol in groundwater following long-term wastewater irrigation[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2015,177-178: 85-92.
- 28 RAIS(Risk Assessment Information System). Risk exposure models for chemicals user's guide [EB/OL]. [2016-08-20]. <http://rais.ornl.gov/tools/rais-chemical-risk-guide.html>.
- 29 U S. EPA. Risk assessment guidance for superfund Volume I :human health evaluation manual (Part E, Supplemental guidance for dermal risk assessment)[EB/OL]. [2016-08-20]. <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/rage/index.htm>.
- 30 U S. EPA. Supplement guidance for developing soil screening levels for superfund sites[EB/OL]. (2010-10-08)[2016-08-20]. <http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/pdfs/ssg-main.pdf>
- 31 U S. EPA. Soil screening guidance:user's guide[EB/OL]. [2016-08-20]. <http://www.epa.gov/superfund/resources/soil/ssg496.pdf>.
- 32 U S. EPA. Risk assessment guidance for superfund Volume I :human health evaluation manual(Part A) interim Final[EB/OL]. (2010-10-08)[2016-08-20]. <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragsa/index.htm>.
- 33 HJ25.3—2014 污染场地风险评估技术导则[S]. 2014.
- 34 MALISZEWSKA-KORDYBACH B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination[J]. Applied Geochemistry, 1996, 11(12): 121-127.
- 35 吕金刚,毕春娟,陈振楼,等. 上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价[J]. 环境科学,2012,33(12):4270-4275.
LV J G, BI C J, CHEN Z L, et al. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil of the Chongming Island in Shanghai[J]. Environmental Science, 2012,33(12):4270-4275. (in Chinese)
- 36 冯岸红,朱智成,陈社军,等. 寿光土壤中多环芳烃的污染特征及风险评估[J]. 中国环境科学,2013,33(9):1607-1614.
FENG A H, ZHU Z C, CHEN S J, et al. Spatial distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Shouguang City, North China[J]. China Environmental Science, 2013,33(9):1607-1614. (in Chinese)
- 37 王洪涛,张丽华. 辽宁省污灌区土壤中多环芳烃的测定[J]. 环境保护与循环经济,2009,29(5):30-31.
- 38 NAM J J, SONG B H, EOM K C, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil in South Korea[J]. Chemosphere, 2003, 50(10): 1281-1289.
- 39 MINISTERIE VAN VOLKSHURVESTING. Runtelyke ordening en Milieubeheer (VROM)[EB/OL]. [2011-04-03]. <http://www.rijksoverheid.nl/ministeries/vrom>.

40 NISBET J C T, LAGOY P K. Toxic Equivalence Factors(TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, 16(3): 290 – 300.

41 TSAI P J, SHIH T S, CHEN H L, et al. Assessing and predicting the exposures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(2): 333 – 343.

42 薛海全. 典型农作物中多环芳烃和多氯联苯的分布、累积规律[D]. 济南: 山东大学, 2011.

XUE H Q. Accumulations and distributions of PAHs, PCBs in typical crops [D]. Ji'nan: Shandong University, 2011. (in Chinese)

43 万开, 江明, 杨国义, 等. 珠江三角洲典型城市蔬菜中多环芳烃分布特征[J]. *土壤*, 2009, 41(4): 583 – 587.

WAN K, JIANG M, YANG G Y, et al. Distribution characteristics of PAHs in vegetables of typical city in Pearl River Delta [J]. *Soils*, 2009, 41(4): 583 – 587. (in Chinese)

44 于国光, 王铁冠, 吴大鹏, 等. 北京市大气气溶胶中多环芳烃的研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2008, 37(1): 72 – 78.

YU G G, WANG T G, WU D P, et al. A study of polycyclic aromatic hydrocarbons present in Beijing aerosols [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2008, 37(1): 72 – 78. (in Chinese)

45 王超, 张霖琳, 刀诤, 等. 京津冀地区城市空气颗粒物中多环芳烃的污染特征及来源[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(1): 1 – 6.

WANG C, ZHANG L L, DAO X, et al. Pollution characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates of Beijing – Tianjin – Hebei Region, China [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(1): 1 – 6. (in Chinese)

46 GB2672—2012 食品中污染物限量[S]. 2012.

47 FABBRI D, VASSURA I, SUN C G, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal lagoon by molecular and isotopic characterization [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 84: 123 – 135.

48 MCCREADY S, SLEE D J, BIRCH G F, et al. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbor, Australia [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40(11): 999 – 1006.

49 U S. EPA. Risk assessment guidance for superfund (RAGS), Volume I: human health evaluation manual (HHEM), supplemental guidance, standard default exposure factors, interim guidance, Directive. Washington, DC, OSWER: Office of Emergency and Remedial Response, 9285.6 – 03.1, 1991.

50 冯焕银, 傅晓钦, 赵倩, 等. 宁波土壤中多环芳烃的健康风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(10): 1998 – 2004.

FENG H Y, FU X Q, ZHAO Q, et al. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Ningbo area, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(10): 1998 – 2004. (in Chinese)

(上接第 256 页)

17 王斌, 黄金柏, 宫兴龙. 基于 HWSD 的流域栅格土壤水分常数估算[J]. *水文*, 2015, 35(2): 8 – 11.

WANG Bin, HUANG Jinbai, GONG Xinglong. Grid soil moisture constants estimation based on HWSD over basin [J]. *Journal of China Hydrology*, 2015, 35(2): 8 – 11. (in Chinese)

18 KOREN V, MOREDA F, SMITH M. Use of soil moisture observations to improve parameter consistency in watershed calibration [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2008, 33(17 – 18): 1068 – 1080.

19 ZHANG Z, KOREN V, REED S, et al. SAC – SMA a priori parameter differences and their impact on distributed hydrologic model simulations [J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 420 – 421: 216 – 227.

20 ZHOU M, ISHIDAIRA H, HAPUARACHCHI H P, et al. Estimating potential evapotranspiration using Shuttleworth – Wallace model and NOAA – AVHRR NDVI data to feed a distributed hydrological model over the Mekong River basin [J]. *Journal of Hydrology*, 2006, 327(1 – 2): 151 – 173.

21 PENEV K, LITTLEFAIR G. Free search—a comparative analysis [J]. *Information Sciences*, 2005, 172(1 – 2): 173 – 193.

22 王斌, 张展羽, 张国华, 等. 一种新的优化灌溉制度算法—自由搜索[J]. *水科学进展*, 2008, 19(5): 736 – 741.

WANG Bin, ZHANG Zhanyu, ZHANG Guohua, et al. Free search: a novel algorithm for optimizing irrigation schedule [J]. *Advances in Water Science*, 2008, 19(5): 736 – 741. (in Chinese)

23 王斌, 张展羽, 张国华, 等. 基于自由搜索的灌区优化配水模型研究[J]. *水利学报*, 2008, 39(11): 1239 – 1243.

WANG Bin, ZHANG Zhanyu, ZHANG Guohua, et al. Optimized water rationing model based on free search for irrigation district [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2008, 39(11): 1239 – 1243. (in Chinese)

24 李强. 松花江呼兰河流域水文特性[J]. *东北水利水电*, 2007, 25(3): 40 – 41.

LI Qiang. The hydrological characteristics of Hulan River Basin [J]. *Water Resources & Hydropower of Northeast China*, 2007, 25(3): 40 – 41. (in Chinese)

25 GB/T 22482—2008 水文情报预报规范[S]. 2008.