

DOI: 10.5846/stxb202003270714

解小凡, 刘月仙, 邱慧, 张萌, 王伟, 杨肖松, 杜志伟, 张瑞丽. 黄河三角洲石油化工区农田土壤-玉米体系 PAHs 的分布特征及风险评价. 生态学报, 2021, 41(3): 987-997.

Xie X F, Liu Y X, Qiu H, Zhang M, Wang W, Yang X S, Du Z W, Zhang R L. Distribution characteristics and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in farmland soil-corn system from oil mining area of Yellow River Delta. Acta Ecologica Sinica, 2021, 41(3): 987-997.

黄河三角洲石油化工区农田土壤-玉米体系 PAHs 的分布特征及风险评价

解小凡¹, 刘月仙^{1,*}, 邱慧¹, 张萌^{2,3}, 王伟⁴, 杨肖松¹, 杜志伟¹, 张瑞丽¹

1 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049

2 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

3 煤炭开采水资源保护与利用国家重点实验室, 北京 102211

4 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191

摘要:为明确黄河三角洲石油开采区表层土壤和玉米中多环芳烃(PAHs)的含量及其污染水平,采集农田土壤和玉米各 71 个样品,检测农田土壤和玉米各部位中 16 种 PAHs 含量,并采用内梅罗指数法和健康风险评价模型评估了农田土壤中多环芳烃的生态健康风险。结果表明,农田土壤、玉米根、茎和叶中多环芳烃的含量分别为 256.6—1936、291.4—680.9、324.9—527.9、289.5—2400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。农田土壤中多环芳烃以 4—6 环为主。多环芳烃在玉米根茎叶富集系数大小排序为:叶>茎>根。玉米不同组织中 PAHs 浓度与相应农田土壤中 PAHs 浓度的进行相关分析结果表明,农田土壤中 PAHs 含量与玉米根、茎中 PAHs 含量均存在极显著正相关关系,相关系数分别为 0.98 ($P<0.01$)、0.98 ($P<0.01$),表明玉米根和茎的多环芳烃主要来源于农田土壤中,农田土壤中 PAHs 的含量影响着 PAHs 在玉米根茎中的积累和分布。玉米叶中 PAHs 含量与农田土壤中 PAHs 含量与玉米根、茎中 PAHs 含量不存在相关关系,表明玉米叶中多环芳烃并非来自土壤中 PAHs 的迁移,可能来源于大气。内梅罗指数结果表明,农田土壤 PAHs 达到了中度污染,其中 BaA、Pyr 和 BbF 达到了偏重污染;健康风险评价结果表明,农田土壤 PAHs 对儿童和成人的平均非致癌风险分别为 0.44 和 0.12(均小于 1),表明农田土壤多环芳烃对成人和儿童的非致癌风险是可接受;农田土壤 PAHs 对儿童和成人的平均致癌风险分别为 3.6×10^{-5} 、 9.0×10^{-6} ,没有超过致癌风险水平上限(10^{-4}),致癌风险尚在可接受范围内。3 种暴露途径中,皮肤接触是土壤 PAHs 的最主要暴露方式,其次是经口摄食,吸入暴露途径甚微,可忽略不计。PAHs 对儿童健康的威胁风险要大于成人,所以应尽可能避免儿童直接接触或误食土壤等其他介质的污染物。

关键词:黄河三角洲;农田土壤;玉米;多环芳烃;风险评价

Distribution characteristics and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in farmland soil-corn system from oil mining area of Yellow River Delta

XIE Xiaofan¹, LIU Yuexian^{1,*}, QIU Hui¹, ZHANG Meng^{2,3}, WANG Wei⁴, YANG Xiaosong¹, DU Zhiwei¹, ZHANG Ruili¹

1 College of Resources and Environment, University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2 School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China

3 State Key Laboratory of Water Resources Protection and Utilization in Coal Mining, Beijing 102211, China

4 Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0503604)

收稿日期:2020-03-27; 网络出版日期:2020-12-14

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: liuyuexian@ucas.ac.cn

Abstract: To investigate the residual levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoil and corns in the Yellow River Delta oil extraction area, total 71 samples of farmland soils and 71 samples of corns were collected. The content of 16 PAHs in soils and spinach were detected. The Nemerow pollution index method and the health risk assessment model were used to assess the ecological health risks of PAHs in farmland soil. The results showed that the contents of PAHs in farmland soil, corn roots, stems, and leaves were 256.6—1936 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 291.4—680.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 324.9—527.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and 289.5—2400 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The results showed that PAHs in farmland soils were dominated by 4—6 rings. The order of PAHs enrichment coefficients in root, stem and leaf was leaf > stem > root. The correlation analysis results of the PAHs concentration in different corn tissues and the PAHs concentration in the corresponding farmland soil showed that there was very significantly positive correlation between the PAHs content in the farmland soil and the PAHs content in the corn root and stem, and the correlation coefficients were 0.98 ($P < 0.01$), 0.98 ($P < 0.01$), respectively. It indicates that the PAHs of corn roots and stems are mainly from farmland soil, and the content of PAHs in farmland soil affects the accumulation and distribution of PAHs in corn roots and stems. There is no correlation between PAHs content in corn leaves and PAHs content in farmland soil and PAHs content in corn roots and stems, which indicating that PAHs in corn leaves do not come from the migration of PAHs in soil, but may come from the atmosphere. The Nemerow index results showed that the PAHs in farmland soils have reached moderate pollution, and BaA, Pyr, and BbF have reached heavy pollution. The health risk assessment results showed that the average non-carcinogenic risk of PAHs in farmland soils to children and adults was $0.44 < 1$, $0.12 < 1$, indicating that the non-carcinogenic risk of PAHs in farmland soils is acceptable for adults and children. The average carcinogenic risk of PAHs in farmland soils for children and adults was 3.6×10^{-5} and 9.0×10^{-6} , respectively, which was less than the upper limit of acceptable cancer risk of 10^{-4} . Among the three exposure routes, skin contact is the most important way of exposure to soil PAHs, followed by oral ingestion, and the inhalation exposure route is negligible. The risk of PAHs to children's health is greater than that of adults, so it is necessary to avoid children's direct contact with or ingestion of soil and other pollutants by mistake.

Key Words: Yellow River delta; farmland soil; corn; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); risk assessment

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类广泛存在于环境中具有“致癌、致畸、致突变”作用的持久性有机污染物,美国环境保护署(USEPA)将 16 种 PAHs 列为优先控制污染物,其中 7 种被确认为致癌物,也被我国列为优先控制的污染物^[1-2]。土壤是环境中 PAHs 的储存库,农田土壤中 PAHs 主要来自大气沉降、污水灌溉和污泥等废弃物的农用,一般土壤,90%以上的 PAHs 来自大气沉降^[3-5]。进入土壤中的 PAHs 可通过不同暴露途径(皮肤、口腔直接进入人体,也可被植物、动物吸收,通过食物链危及人类健康^[6-7])。由多环芳烃引发的各种环境污染问题引起了世界各国学者的广泛关注和深入探讨,近年来石化工业发展对土壤、大气中多环芳烃的贡献等相关研究逐渐成为该领域的热点。潘峰等^[8]对中原油田石油污染土壤中多环芳烃(PAHs)污染进行了研究。结果表明,PAHs 总残留量范围为 70.8—5013.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,且以 3 环以上多环芳烃组分为主。运行中和停产时间较短的油井周围土壤的生态风险较高。匡少平等^[9]对中原油田周边土壤 PAHs 的污染特征进行了研究,结果表明土壤样品中 PAHs 的含量为 434.5—2408.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,内梅罗常数分级评价结果表明油泥堆放地周围土壤受到严重污染。Li 等^[10]对大庆油井附近及周围土壤中的植被土壤和裸露土壤中多环芳烃的含量,并评估其多环芳烃的生态风险,结果表明,16 种 PAHs ($\sum_{16}\text{PAHs}$)的平均浓度为 2240.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,60%的采样点对人类健康具有重大风险。Maurice 等^[11]对厄瓜多尔石油开采区饮用水中多环芳烃进行了健康风险评价,结果表明多环芳烃的浓度未超过 2 ng/L,健康指数(HI)表明多环芳烃的风险是可接受的。

黄河三角洲是我国环渤海地区重要的经济发展区,也是中国山东省北部的重要石油工业基地,由于开发了中国第二大油田——胜利油田,在石油开采、运输和加工过程中,不可避免造成土壤石油污染。黄河三角开

发迅速发展。此外,石油组分成分复杂,主要有烷烃、芳香烃及含氮、硫化合物等,其中 PAHs 作为石油的主要成分之一,主要来自化石燃料的不完全燃烧,多环芳烃污染主要来自化石燃料和生物质的燃烧^[12]。表层土壤是 PAHs 重要的载体,PAHs 通过大气沉降、地表径流等途径进入到农田土壤,会被土壤中的有机质吸附,很难降解,从而造成土壤污染,致使土壤性质发生变化,导致土壤生态系统受到破坏,农田土壤石油污染问题成为当前正在面临的重要生态环境问题之一^[13]。

农业系统不仅是人类生存物质供给的重要部分,也是生态系统的重要组成部分。同时,植物是生态系统初级生产者,能从土壤、灌溉水、大气等环境中直接接触 PAHs,且可通过食物链将 PAHs 转移至高营养级生物^[14-16]。农作物作为被人类直接摄取的植物,直接关系到人类生命安全。因此对农业系统中 PAHs 污染特征及风险评价的研究十分必要。现阶段,我国土壤 PAHs 方面的研究集中在重金属和多环芳烃的污染程度、分布、修复等方面,而对于 PAHs 风险评价研究还不够深入,把研究重点转向土壤 PAHs 的风险评价,以便为农田污染防治和环境损害评估提供切实的依据。利用风险评价(RA)判定污染土壤是否需要修复或进行再次开发活动日前已成为一个新的研究领域,受到人们的普遍关注^[17]。

本研究立足于我国农田土壤污染防治、风险防范和环境损害司法鉴定的迫切需求,以黄河三角洲石化区农田生态系统中土壤和农作物中的 PAHs 为研究对象,揭示土壤-农作物中 PAHs 的污染特征及评价其生态和健康风险。预期成果不仅是对环境生态损害评估的补充和完善,更为土壤污染风险评价提供宝贵经验,为制定相关法律法规,有效防控农田 PAHs 污染提供依据。为确立合理的农田土壤 PAHs 的环境损害补偿机制及准确计量农田土壤 PAHs 环境损失提供理论依据和技术支持,为其他类似地区推进农田土壤 PAHs 环境损害评估提供经验。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区域位于黄河三角洲滨州市滨城区石油开采区(118°0′—118°6′E,37°26′—37°30′N)(图1)。在黄河流域的基础上,滨州市现代工农业和渔业得到了迅速发展。该地区农业和石化工业总产值分别约占全市总产值的10%和30%^[15]。石油开采区附近农田主要种植农作物是玉米、小麦、棉花等,周边有石油开采、农药生产、炼焦工业、石油化工、燃煤发电等工业活动,高速公路、铁路等组成的交通运输方式^[13]。

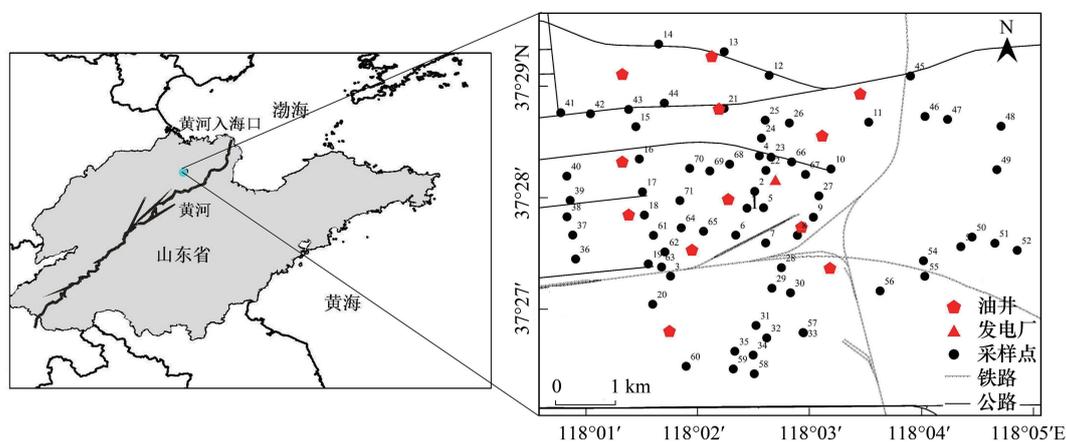


图1 采样点位图

Fig.1 Map of the sampling sites in oil exploitation area

1.2 采样和分析方法

采集土壤样品71个以及对应种植的玉米样品,采用梅花采样法采集表层土壤(0—20 cm),同时记录样点周边潜在污染源等信息并用GPS定位。采集好的土壤样品装入自封袋中,带回实验室-20℃冷冻保存。土

壤样品进行冷冻干燥,去除植物根系、石子等杂质后,过 1 mm 筛。玉米样品采集后及时带回实验室按部位根、茎、和叶分离后,经液氮研磨后低温冷冻干燥,过 1 mm 筛。之后放置于棕色瓶中-20℃保存。

称取冷冻干燥后的土壤样品 10 g,玉米根茎叶样品取 2 g,用二氯甲烷和正己烷($v:v=1:1$)使用加速溶剂萃取仪(瑞士步琦 E-916)进行萃取,将提取液旋转蒸发至 2 mL。之后在弗罗里硅土小柱内进行纯化,最后将纯化后的提取液氮吹至 1.0 mL,转移至 2 mL 样品瓶中待测。PAHs 测定:16 种 PAHs (萘(Nap)、蒽(An)、芘(Py)、苊(Flu)、菲(Phe)、蒎(An)、荧蒹(Fla)、芘(Py)、苯并[a]蒹(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b]荧蒹(BbF)、苯并[k]荧蒹(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)、二苯并[a,h]蒹(DahA)和苯并[ghi]芘(BghiP)采用气质联用仪(岛津 TQ8040)进行测定。分析条件:色谱柱选择 SH-Rxi-sil MS(30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m)石英毛细管柱。不分流进样,进样体积 1 μ L,溶剂延迟 5 min。进样口温度、离子源温度以及传输线温度均为 280℃,电子源 EI 70 eV,扫描模式为全扫描^[13]。使用外标法(以 p-Terphenyl-d14 作指示剂)测定样品中的 16 种多环芳烃,p-Terphenyl-d14 回收率为 91%—116%。

1.3 数据分析

采用内梅罗指数法对农田土壤多环芳烃进行生态风险评价,使用健康风险和暴露评估方法评估土壤多环芳烃污染对人类健康的影响^[18]。

(1) 内梅罗指数法

单因素污染指数用于确定主要多环芳烃对污染的贡献以及污染物造成的破坏程度。该指数通过以下方程式计算。

$$P_i = C_i/S_i$$

式中, P_i 是多环芳烃 i 的污染指数, C_i 是多环芳烃的浓度, S_i 是土壤质量的标准值。此处使用的标准值是《土壤环境质量标准(征求意见稿)(GB15618—2008)》土壤有机污染物的环境质量第一级标准值。

综合污染指数用于评估污染物浓度对环境质量的综合影响^[19],并通过以下方程式计算。

$$P_N = \sqrt{\frac{(\bar{P})^2 + (P_{i_{\max}})^2}{2}}$$

式中, \bar{P}_i 为土壤中单项污染指数平均值; $P_{i_{\max}}$ 为土壤中单项污染指数; P_i 中的最大值; n 为单项污染指数个数。按照 P_N 值,可将土壤分为安全($P_N \leq 0.7$)、警戒线($0.7 < P_N \leq 1.0$)、轻污染($1.0 < P_N \leq 2.0$)、中污染($2.0 < P_N \leq 3.0$)和重污染($P_N > 3.0$)。

健康风险评价是指识别环境中可能的风险源,主要从人体摄取污染物质的方式和机制以及污染物摄取剂量和人体健康效应的关系开展讨论。健康风险评价是一项非常复杂的工作,构成健康风险评价的四个部分为危害识别、暴露评价、剂量-效应评价和风险表征。使用健康风险和暴露评估方法评估土壤污染对人类的影响。污染物通过摄入,皮肤接触,吸入接触途径影响市区人类健康。

(2) 暴露评估

暴露评估指的是测量或者评估人体有可能或者确实存在的暴露于环境中有害物质的途径、持续时期、程度和频率的过程,或者新的化学物质进入环境有可能引起的某种暴露的过程。可能的暴露途径主要包括经口食入、口鼻吸入(空气)、经皮肤和黏膜吸收等。不同的部位对存在的暴露过程有可能会有不同的吸收或者代谢。而全部的吸收剂量指的是每种暴露途径所吸收剂量的总和。在暴露评估的过程中需要本土的人体暴露参数及污染物在环境介质中传输的影响参数,而我国尚未建立起各级别暴露参数的数据库,本文在我国现有相关文献资料的基础上,参考 USEPA 的部分参数,尽可能减少特征参数差异带来的不确定性。

使用健康风险和暴露评估方法评估土壤污染对人类的影响。污染物通过摄入(ingestion),皮肤接触(dermal),吸入接触途径(inhalation)影响人类健康。使用(慢性每日摄入量 Chronic Daily Intake, CDI)来计算每天暴露于污染物的数量:

$$CDI_{\text{ingestion}} = \frac{CS \times IR \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

$$CDI_{\text{Dermal}} = \frac{CS \times CF \times SA \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

$$CDI_{\text{inhalation}} = \frac{CS \times (1/PEF + 1/VF) \times HR \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

健康风险评估参数见表 1、表 2。

(3) 非致癌风险

单一物质的非致癌性(HQ)风险通过以下方程式计算得出

$$HQ = CDI/RfD$$

其中 RfD 是污染物的参考剂量($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$)。如果 $HQ \leq 1$, 则处于可接受的水平, 而如果 $HQ > 1$, 则可能发生潜在的非致癌作用^[20]。暴露途径的危害指数(HI)通过以下方程式计算:

$$HI = \sum HQ$$

对于化学品混合物的风险评估, 如果 $HI > 1$, 则表示存在对健康非致癌作用的不可接受的风险, 而 $HI < 1$ 表示存在可接受的风险水平^[20]。

表 1 人类健康风险评估参数

Table 1 Human health risk assessment parameters

参数 Parameters	参考值 Reference value		参考文献 References
	成人 Adult	儿童 Child	
污染物浓度 Content of PAH in soil sample			本研究
体重 Body weight	56.8 kg	15.9 kg	[21]
暴露频率 Exposure frequency	350 d/a	350 d/a	[21]
暴露年限 Exposure duration	24 年	6 年	[21]
土壤摄入频率 Soil intake rate	100 mg/d	200 mg/d	[21]
接触土壤的皮肤面积 Dermal surface exposure	5700 cm^2/d	2800 cm^2/d	[21]
土壤尘的吸入频率 Inhalation rate of soil	20 m^3/d	10 m^3/d	[22]
皮肤吸收系数 Dermal adsorption fraction	0.001	0.001	[22]
土壤粉尘产生因子 Particulate emission factor	$1.36 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{kg}$	$1.36 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{kg}$	[23]

(4) 致癌风险

对于可能与摄入暴露有关的致癌风险(CR), 可使用以下方程式进行计算:

$$CR = CDI \times CSF$$

式中, CR 是由于暴露于污染物而在一生中发生癌症的超额概率, 而 CSF 是癌症斜率因子($(\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1})^{-1}$)。CR 介于 10^{-6} 和 10^{-4} 之间表示可接受的风险水平, 而大于 10^{-4} 表示潜在健康风险较高, CR 等于或低于 10^{-6} 表示无风险^[20]。本研究使用的 CSF 和 RfD 值(表 2)是从 USEPA IRIS 获得的^[17]。

2 结果与分析

2.1 农田土壤-玉米各部位中 PAHs 含量及分布特征

石油开采区农田土壤和玉米根茎叶多环芳烃含量如表 3 所示。71 个农田土壤样品中不同单体多环芳烃含量中, Phe 平均含量最高, 为 $24.6 \mu\text{g}/\text{kg}$, Pyr 和 Bbk 次之, 分别为 $22.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $20.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。浓度最低的是 Ace, 为 $0.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。低分子质量 LMW PAHs (2—3 环) 的含量为 $55.4 \mu\text{g}/\text{kg}$, 高分子质量 HMW PAHs (4—6 环) 的含量为 $134.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。LMW/HMW PAHs 的比值是 0.41, 表明该区域 HMW PAHs 为农田土壤主要污染

成分。这种组成结构可能是因为低分子量的 PAHs 容易挥发或光解,常以气相存在于大气中,高分子量 PAHs 则通常吸附于土壤或灰尘颗粒物上^[23]。与此同时,农田土壤中低环 PAHs 更容易被玉米吸收,从而使得农田土壤中 PAHs 以高环为主^[24-25]。从玉米根茎叶中 PAHs 的组成结构来看,玉米根茎叶均以高环(4—6 环) PAHs 为主,占到 PAHs 总量的 74.6%—82.6%。玉米根、茎和叶中多环芳烃的含量平均值分别为 291.4—680.9、324.9—527.9、289.5—2400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。比较 16 种 PAHs 在玉米不同部位的总含量,得出分布规律为:叶>茎>根。

表 2 多环芳烃的 VF、RfD 和 CSF 值

Table 2 VF, RfD and CSF data of the objective contaminants

污染物 Pollutant	挥发因子 Volatile factor (VF)	非致癌参考剂量			致癌斜率因子		
		Non carcinogenic reference dose (RfD) $\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$			Carcinogenic slope factor (CSF) $(\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1})^{-1}$		
		经口暴露 Ingestion	呼吸暴露 Inhalation	皮肤暴露 Dermal	经口暴露 Ingestion	呼吸暴露 Inhalation	皮肤暴露 Dermal
Nap	6.26×10^4	0.04	0.000875	0.02			
Acy	1.48×10^5	0.06	0.03	0.03			
Ace	1.86×10^5	0.06	0.03	0.03			
Flu	5.73×10^5	0.04	0.02	0.02			
Phe	1.43×10^6	0.03	0.015	0.015			
Ant	8.76×10^5	0.03	0.015	0.015			
Fla	6.38×10^5	0.04	0.02	0.02			
Pyr	4.23×10^6	0.03	0.015	0.015			
BaA	1.06×10^7				0.73	1.46	0.385
Chr	3.06×10^6				0.0073	0.0146	0.0385
BbF	5.24×10^6				0.73	1.46	0.385
BkF	4.45×10^7				0.073	0.146	0.385
BaP	2.72×10^7				7.3	14.6	3.85
IcdP	6.35×10^7				0.73	1.46	0.385
DahA	1.16×10^8				7.3	14.6	4.2
BghiP	1.08×10^8	0.03	0.015	0.015			

Nap:萘 Naphthalene; Acy: 苊烯 Acenaphthylene; Ace: 苊 Acenaphthene; Flu: 苊 Fluorene; Phe: 菲 Phenanthrene; Ant: 蒽 Anthracene; Fla: 荧蒽 Fluoranthene; Pyr: 芘 Pyrene; BaA: 苯并[a]蒽 benzo(a)anthracene; Chr: 䈔 Chrysene; BbF: 苯并(b)荧蒽 Benzo fluoranthene; BkF: 苯并(k)荧蒽 Benzo fluoranthene; Bap: 苯并(a)芘 Benzo(a)pyrene; IcdP: 茚苯(1,2,3-cd)芘 Indeno(1,2,3-cd)pyrene; DahA: 二苯并[a,h]蒽 Dibenzo(a,h)anthracene; BghiP: 苯并[ghi]芘 Benzo(g,hi)perylene

玉米不同组织对 PAHs 的生物富集因子为玉米各组织中 PAHs 浓度与相应土壤中 PAHs 浓度的比值,反映了植物各组织对 PAHs 的富集能力,其值越大,表明该种植物富集这种污染物的能力越强。结合玉米根茎叶 PAHs 富集系数(表 4)可以看出,多环芳烃在玉米根茎叶富集系数大小排序为:叶(4.3)>茎(3.20)>根(3.16)。

2.2 农田土壤中 PAHs 生态风险评价

农田土壤 PAHs 内梅罗指数结果如表 5。农田土壤 PAHs 污染指数从大到小排序为:3>BaA>P_N>Pyr>BbF>2>BaP>Chr>IcdP>Flu>BghiP>Phe>Fla>Nap >1>Ant >0.5>BkF >DahA>Acy>Ace>0。从内梅罗综合指数来看,农田土壤 PAHs 达到了中度污染,其中 BaA、Pyr 和 BbF 达到了偏重污染;BaP、Chr、IcdP、Flu、BghiP、Phe、Fla 和 Nap 为中度污染;Ant 为轻度污染;BkF、DahA、Acy 和 Ace 为无污染。

表 3 农田土壤和玉米根茎叶多环芳烃含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 3 PAHs content of farmland soil and corn root, stem and leaf

污染物 Pollutant	环数 Ring	农田土壤 Farmland soil			玉米根 Corn root			玉米茎 Corn stalk			玉米叶 Corn leaf						
		平均值 Mean	最大值 Max	最小值 Min	平均值 Mean	最大值 Max	最小值 Min	平均值 Mean	最大值 Max	最小值 Min	平均值 Mean	最大值 Max	最小值 Min				
		变异系数 CV%	变异系数 CV%	变异系数 CV%	变异系数 CV%	变异系数 CV%	变异系数 CV%	变异系数 CV%	变异系数 CV%	变异系数 CV%	变异系数 CV%	变异系数 CV%	变异系数 CV%				
Nap	2	16.0	111.4	2.5	105	18.1	70.0	0.1	64	25.1	52.0	10.8	9.1	31.2	273.5	0.1	100
Acy	3	0.9	31.3	0.1	519	0.8	10.1	0.1	186	0.8	4.0	0.1	0.9	1.5	16.5	0.1	134
Ace	3	0.4	11.6	0.1	426	1.6	6.1	0.1	71	2.0	6.9	0.0	1.4	2.7	50.2	0.1	214
Flu	3	7.9	24.2	0.1	57	11.8	39.8	3.2	57	10.6	22.0	5.0	4.2	19.3	220.5	2.3	131
Phe	3	24.6	146.7	4.6	89	30.6	92.4	7.1	52	26.7	89.6	10.7	13.9	61.3	803.4	0.1	155
Ant	3	5.6	78.8	0.7	190	2.6	32.1	0.1	275	2.0	30.5	0.1	5.8	10.0	454.0	0.1	548
Fla	4	16.2	142.7	4.4	128	9.4	41.6	0.1	67	7.2	34.3	0.3	5.4	25.2	499.2	0.1	244
Pyr	4	22.7	288.6	5.4	189	12.6	60.9	0.1	71	11.2	35.9	0.4	7.8	34.5	271.3	0.1	113
BaA	4	13.6	170.8	0.1	170	3.7	24.2	0.3	95	5.9	92.5	0.8	11.7	14.0	70.7	0.6	109
Chr	4	18.1	346.4	0.1	263	2.1	11.6	0.1	119	2.3	14.0	0.1	2.9	10.3	38.5	0.1	90
BbF	5	20.7	252.5	0.17	159	15.2	18.9	14.6	5	15.3	19.5	14.7	0.8	16.3	24.1	14.6	12
BkF	5	3.9	14.3	0.1	83	0.5	3.7	0.1	138	0.5	4.3	0.1	0.7	1.5	9.5	0.1	130
BaP	5	18.2	219.8	0.2	155	44.0	52.2	43.3	3.2	45.4	70.4	43.3	4.7	45.8	66.4	43.3	11
IcdP	6	8.7	194.0	0.1	302	59.7	60.9	59.5	0.4	59.8	62.1	59.5	0.4	60.1	63.4	59.5	1
DahA	5	1.7	69.2	0.1	530	162.8	165.1	162.4	0.4	162.8	165.1	162.4	0.4	163.1	172.6	162.5	1
BghiP	6	10.5	252.5	0.1	317	0.2	1.1	0.1	90	0.2	0.6	0.1	0.1	0.2	0.8	0.1	80
Σ_{16} PAH	—	189.6	2287.7	31.5	159	375.6	690.8	291.4	18	377.9	524.2	324.9	41.2	497.1	2400.3	289.5	55
2—3 环 PAHs	—	55.4	50.8	350.9	18	65.4	219.0	15.0	52	67.3	146.2	30.0	26.1	126.1	1286.7	8.0	138
4—6 环 PAHs	—	134.3	256.6	1936.8	15	310.1	398.6	286.0	6.2	310.6	429.8	289.7	22.8	371.0	1113.6	281.5	29

CV: 变异系数 Coefficient of variation; Σ_{16} PAH: 16 种多环芳烃总和 Sum of 16 PAH

表 4 玉米各部位 PAHs 富集系数

Table 4 Transfer factors of PAHs in corn

污染物 Pollutant	玉米根 Corn root				玉米茎 Corn stalk				玉米叶 Corn leaf			
	平均值 Mean	最大值 Max	最小值 Min	变异系数 CV%	平均值 Mean	最大值 Max	最小值 Min	变异系数 C.V%	平均值 Mean	最大值 Max	最小值 Min	变异系数 CV%
Nap	2.1	28.4	0.01	170	2.7	12.7	0.1	88	3.3	26.7	0.01	115
Acy	7.8	112.5	0.003	201	8.8	44.3	0.04	116	16.1	183.0	0.1	141
Ace	12.7	51.1	0.1	72	16.5	57.5	0.1	72	22.2	418.4	0.1	220
Flu	7.7	164.0	0.3	382	6.5	211.6	0.1	467	9.6	250.2	0.5	419
Phe	1.8	9.7	0.1	89	1.7	11.5	0.2	108	3.9	59.3	0.01	192
Ant	0.7	13.4	0.002	289	0.6	9.9	0.002	286	3.7	187.0	0.001	608
Fla	0.9	4.7	0.01	90	0.7	4.6	0.03	116	2.5	61.2	0.004	296
Pyr	1.0	5.9	0.01	94	1.0	5.7	0.03	107	2.9	26.2	0.002	135
BaA	2.3	71.6	0.01	428	2.4	50.6	0.02	320	6.4	220.5	0.04	429
Chr	0.5	15.3	0.004	359	0.6	12.9	0.002	293	2.3	47.1	0.01	261
BbF	7.2	91.6	0.1	315	7.2	90.9	0.1	314	8.1	116.4	0.1	319
BkF	1.2	12.9	0.0	181	2.1	39.3	0.01	263	5.8	51.8	0.01	202
BaP	14.9	292.3	0.2	365	14.6	265.0	0.2	355	15.0	276.6	0.2	357
IcdP	330.9	468.6	0.3	62	331.7	477.6	0.3	62	332.4	483.7	0.3	62
DahA	1199.9	1270.0	2.3	21	1199.9	1270.3	2.3	21	1202.2	1328.0	2.4	21
BghiP	0.9	9.3	0.0005	138	0.9	4.8	0.0005	102	1.2	6.9	0.001	121
Σ_{16} PAH	3.2	12.8	0.1	59	3.2	13.2	0.2	59	4.3	26.5	0.2	86

表 5 农田土壤 PAHs 内梅罗指数

Table 5 PAHs Nemer index in farmland soil

污染物 Pollutant	平均值 Mean	最大值 Max	最小值 Min	变异系数 CV/%
Nap	1.07	0.16	7.43	105
Acy	0.17	0.02	6.26	529
Ace	0.09	0.02	2.32	400
Flu	1.58	0.02	4.85	57
Phe	1.23	0.23	7.33	89
Ant	0.56	0.07	7.88	189
Fla	1.08	0.29	9.52	129
Pyr	2.27	0.54	28.86	189
BaA	2.72	0.02	34.17	170
Chr	1.81	0.01	34.64	264
BbF	2.07	0.02	25.25	158
BkF	0.39	0.01	1.43	85
BaP	1.82	0.02	21.98	155
IcdP	1.74	0.03	38.8	302
DahA	0.33	0.03	13.85	530
BghiP	1.31	0.02	31.56	318
P _N	2.66	1.12	29.94	150

P_N: 综合污染指数 Comprehensive pollution index.

2.3 农田土壤中 PAHs 暴露评估及健康风险评价

农田土壤致癌多环芳烃的概率风险评估表明(表 6),农田土壤 PAHs 的儿童和成人的非致癌风险分别为 0.44、0.12(均小于 1),表明农田土壤多环芳烃对成人和儿童的非致癌风险是可接受;土壤 PAHs 的儿童和成人的致癌风险分别为 3.6×10^{-5} 、 9.0×10^{-6} ,介于 10^{-6} 和 10^{-4} 之间表示农田土壤多环芳烃对成人和儿童的致癌风险是可接受。

表 6 暴露于农田土壤 PAHs 的成人和儿童暴露量、非致癌风险、致癌风险、致瘤风险

Table 6 Adult and child exposure, non carcinogenic risk, carcinogenic risk of PAHs exposed to farmland soil

污染物 Pollutant	儿童暴露量 Child exposure			成人暴露量 Adult exposure			儿童非致癌风险 Non carcinogenic risk in child			儿童致癌风险 Carcinogenic risk in child			成人非致癌风险 Non carcinogenic risk in Adult			成人致癌风险 Carcinogenic risk in Adult		
	$CDI_{ing} \times 10^{-7}$	$CDI_{derm} \times 10^{-10}$	$CDI_{inh} \times 10^{-8}$	$CDI_{ing} \times 10^{-10}$	$CDI_{derm} \times 10^{-9}$	$CDI_{inh} \times 10^{-8}$	$HI_{ing} \times 10^{-6}$	$HI_{derm} \times 10^{-9}$	$HI_{inh} \times 10^{-7}$	$CR_{ing} \times 10^{-8}$	$CR_{derm} \times 10^{-10}$	$CR_{inh} \times 10^{-7}$	$HI_{ing} \times 10^{-7}$	$HI_{derm} \times 10^{-10}$	$HI_{inh} \times 10^{-8}$	$CR_{ing} \times 10^{-8}$	$CR_{derm} \times 10^{-9}$	$CR_{inh} \times 10^{-8}$
Nap	769	6.96	557.48	0.28	0.40	4.51	1922	34.81	63712	0.01×10^{-8}	198.4	5155	0.01	198.4	5155	0.01×10^{-9}	0.01×10^{-8}	0.01×10^{-8}
Acy	8.91	0.37	0.58	0.02	0.02	0.10	14.8	1.25	1.93	0.00	7.12	3.42	0.00	7.12	3.42	0.00	0.00	0.00
Ace	7.06	0.19	0.59	0.01	0.01	0.04	11.8	0.62	1.97	0.00	3.52	1.34	0.00	3.52	1.34	0.00	0.00	0.00
Flu	360	3.43	23.33	0.14	0.20	0.24	900	17.13	117	0.00	97.61	12.12	0.00	97.61	12.12	0.00	0.00	0.00
Phe	895	10.67	26.76	0.43	0.61	0.30	2982	71.11	178	0.01	405	20.16	0.01	405	20.16	0.01	0.01	0.01
Ant	164	2.43	5.06	0.99	1.39	1.13	546	16.22	33.75	0.03	924	75.08	0.03	924	75.08	0.03	0.03	0.03
Fla	566	7.03	32.54	0.28	0.40	0.45	1414	35.14	163	0.01	200	22.34	0.01	200	22.34	0.01	0.01	0.01
Pyr	676	9.85	6.27	0.40	0.56	0.09	2252	65.67	41.8	0.01	374	6.32	0.01	374	6.32	0.01	0.01	0.01
BghiP	0.02	0.05	0.01	1849	2.60	0.02	0.04	0.30	0.03	61.64	1733	1.24	61.64	1733	1.24	61.64	1733	1.24
BaA	0.15	0.51	6.97	2052	11.54	0.78				12.49	2.27	11.87	12.49	2.27	11.87	12.49	2.27	11.87
Chr	0.20	0.67	32.0	273	1.54	0.36				0.17	0.30	0.54	0.17	0.30	0.54	0.17	0.17	0.17
BbF	0.22	0.77	21.4	3119	17.54	2.39				18.98	3.46	36.40	18.98	3.46	36.40	18.98	3.46	36.40
BkF	0.04	0.15	0.49	596	3.35	0.06				0.36	0.66	0.08	0.36	0.66	0.08	0.36	0.36	0.36
BaP	0.20	0.68	3.68	27484	155	4.12				167	30.45	62.7	167	30.45	62.7	167	167	167
IcdP	0.09	0.32	0.78	1312	7.38	0.09				8.0	1.45	1.32	8.0	1.45	1.32	8.0	8.0	8.0
DahA	0.02	0.06	0.08	2496	14.0	0.09				15	3.02	1.43	15	3.02	1.43	15	15	15

CDI_{ing} : 经口暴露量 Ingestion exposure; CDI_{derm} : 皮肤暴露 Dermal exposure; CDI_{inh} : 呼吸暴露 Inhalation exposure; HI_{ing} : 经口暴露危害指数 Hazard index of ingestion; HI_{derm} : 皮肤暴露危害指数 Hazard index of dermal; HI_{inh} : 呼吸暴露危害指数 Hazard index of inhalation; CR_{ing} : 经口暴露致癌风险 Carcinogenic risk of ingestion; CR_{derm} : 皮肤暴露致癌风险 Carcinogenic risk of dermal; CR_{inh} : 呼吸暴露致癌风险 Carcinogenic risk of inhalation

3 讨论

3.1 农田土壤与玉米各部位多环芳烃的关系

玉米不同组织中 PAHs 浓度与相应农田土壤中 PAHs 浓度的进行相关分析,表明农田土壤中 PAHs 含量与玉米根、茎中 PAHs 含量均存在极显著正相关关系,相关系数分别为 0.98 ($P < 0.01$)、0.98 ($P < 0.01$),表明玉米根和茎的多环芳烃主要来源于农田土壤中,农田土壤中 PAHs 的含量影响着 PAHs 在玉米根茎中的积累和分布。玉米叶中 PAHs 含量与农田土壤中 PAHs 含量与玉米根、茎中 PAHs 含量不存在相关关系,表明玉米叶中多环芳烃并非来自土壤中 PAHs 的迁移,可能来源于大气^[26]。玉米根茎中茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)富集系数最高,表明多环芳烃在土壤和玉米根茎中具有更大的迁移性^[27]。研究表明,农作物和土壤中多环芳烃的富集系数随农作物种类的不同而不同^[28]。胡萝卜的富集系数为 0.64,莴苣为 0.62,芥末为 0.59,菠菜为 0.48,萝卜为 0.49,花椰菜为 0.46,卷心菜为 0.42^[29]。玉米的富集系数大于蔬菜,这可能与蔬菜与玉米的生理差异有关^[27]。

3.2 农田土壤 PAHs 生态健康风险评价

近年来国内学者针对我国各地区农田土壤 PAHs 污染状况进行了风险评价。Chen 等^[30]采用终生致癌风险评估银马河流域农田土壤中多环芳烃健康风险表明该地区呈现出中等致癌风险。Chen 等^[31]研究了吉林水库周围农田土壤中多环芳烃的发生,来源和对人类健康的潜在风险,结果表明该地区农田土壤中的多环芳烃不会对人体健康有明显影响。Chen 等^[27]为采用了危害指数(HI)和风险指数(RI)评估吉林省长春市主要路旁农田的玉米和农田表层土壤健康风险,结果表明玉米和土壤的 HI 值均小于 1,表明暴露于 PAHs 对当地居民没有或几乎没有潜在风险。玉米和土壤的 RI 值小于 1×10^{-4} 表明,暴露于 PAH 对当地居民没有或几乎没有癌症风险。Zheng 等^[32]采用终生癌症风险增量(ILCR)评估宁德农田土壤多环芳烃结果表明 ILCR 值范围为 7.1×10^{-4} 至 1.1×10^{-3} ,主要通过土壤摄入和皮肤接触途径对人类健康造成中度至高度的癌症风险。我国各地区农田土壤的 PAHs 对生态或人群健康造成的风险呈现出一定的区域差异,部分地区污染较为严重,需引起重视。本研究石油开采区农田土壤全部点位的内梅罗综合污染指数大于 1,污染程度在轻度以上,28.2% 的点位于中度污染,14.1% 的点位于重度污染。3 种暴露途径中,皮肤接触是土壤 PAHs 的最主要暴露方式,其次是经口摄食,吸入暴露途径甚微,可忽略不计^[33]。PAHs 对儿童健康的威胁风险要大于成人,所以应尽可能避免儿童直接接触或误食土壤等其他介质的污染物。

4 结论

本文对石油开采区农田土壤和玉米根茎叶中优先控制的 16 种典型 PAHs 的含量进行了分析,农田土壤、玉米根、茎和叶中多环芳烃的含量分别为 256.6—1936、291.4—680.9、324.9—527.9、289.5—2400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。HMW PAHs 为农田土壤主要污染成分。多环芳烃在玉米根茎叶富集系数大小排序为:叶>茎>根。农田土壤中 PAHs 含量与玉米根、茎中 PAHs 含量均存在极显著正相关关系。玉米叶中 PAHs 含量与农田土壤中 PAHs 含量与玉米根、茎中 PAHs 含量不存在相关关系。内梅罗指数结果表明,农田土壤 PAHs 达到了中度污染,其中 BaA、Pyr 和 BbF 达到了偏重污染;农田土壤 PAHs 对儿童和成人的平均非致癌风险分别为 $0.44 < 1$, $0.12 < 1$,表明农田土壤多环芳烃对成人和儿童的非致癌风险是可接受;农田土壤 PAHs 对儿童和成人的平均致癌风险分别为 3.6×10^{-5} , 9.0×10^{-6} ,没有超过致癌风险水平上限(10^{-4}),致癌风险尚在可接受范围内。

参考文献(References):

- [1] 郝蓉,宋艳曦,万洪富,彭少麟. 南亚热带典型地区农业土壤中多环芳烃和有机氯农药研究. 生态学报, 2007, 27(5): 2021-2029.
- [2] Jiang Y F, Wang X T, Wang F, Jia Y, Wu M H, Sheng G Y, Fu J M. Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China. Chemosphere, 2009, 75(8): 1112-1118.
- [3] Qi P Z, Qu C K, Albanese S, Lima A, Cicchella D, Hope D, Cerino P, Pizzolante A, Zheng H, Li J J, De Vivo B. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Caserta provincial territory, southern Italy: Spatial distribution, source apportionment, and risk assessment.

- Journal of Hazardous Materials, 2020, 383: 121158.
- [4] Qu Y J, Gong Y W, Ma J, Wei H Y, Liu Q Y, Liu L L, Wu H W, Yang S H, Chen Y X. Potential sources, influencing factors, and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface soil of urban parks in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 114016.
- [5] Wild S R, Jones K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment; a preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, 1995, 88(1): 91-108.
- [6] Zhang X X, Zhang F J. Pollution characteristics and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of Hohhot, China. *Agricultural Science & Technology*, 2017, 18(4): 747-752.
- [7] Tarafdar A, Sinha A. Health risk assessment and source study of PAHs from roadside soil dust of a heavy mining area in India. *Archives of Environmental & Occupational Health*, 2019, 74(5): 252-262.
- [8] 潘峰, 耿秋娟, 楚红杰, 王利利. 石油污染土壤中多环芳烃分析及生态风险评价. *生态与农村环境学报*, 2011, 27(5): 42-47.
- [9] 匡少平, 孙东亚. 中原油田周边土壤中 PAHs 的污染特征及评价. *世界科技研究与发展*, 2008, 30(4): 422-425.
- [10] Li X, Zheng R, Bu Q H, Cai Q H, Liu Y F, Lu Q, Cui J Z. Comparison of PAH content, potential risk in vegetation, and bare soil near Daqing oil well and evaluating the effects of soil properties on PAHs. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(24): 25071-25083.
- [11] Maurice L, López F, Becerra S, Jamhoury H, Le Menach K, Dévier M H, Budzinski H, Prunier J, Juteau-Martineau G, Ochoa-Herrera V, Quiroga D, Schreck E. Drinking water quality in areas impacted by oil activities in Ecuador: associated health risks and social perception of human exposure. *Science of the Total Environment*, 2019, 690: 1203-1217.
- [12] Zuo Q, Duan Y H, Yang Y, Wang X J, Tao S. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China. *Environmental Pollution*, 2007, 147(2): 303-310.
- [13] 邱慧, 刘月仙, 解小凡, 张萌, 王伟. 黄河三角洲石油开采区盐渍化农田土壤多环芳烃的分布特征与源解析. *环境科学*, 2019, 40(8): 3509-3518.
- [14] Tao S, Jiao X C, Chen S H, Liu W X, Coveney Jr R M, Zhu L Z, Luo Y M. Accumulation and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice (*Oryza sativa*). *Environmental Pollution*, 2006, 140(3): 406-415.
- [15] Wang J B, Wang C, Huang Q Y, Ding F, He X W. Adsorption of PAHs on the sediments from the yellow river delta as a function of particle size and salinity. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2015, 24(2): 103-115.
- [16] 蔡全英, 莫测辉, 王伯光, 吴启堂, 李桂荣, 田凯. 城市污泥和化肥对水稻土种植的通菜中多环芳烃 (PAHs) 的影响. *生态学报*, 2002, 22(7): 1091-1097.
- [17] 冯焕银, 傅晓钦, 赵倩, 高占国. 宁波土壤中多环芳烃的健康风险评价. *农业环境科学学报*, 2011, 30(10): 1998-2004.
- [18] Wang C H, Wu S H, Zhou S L, Wang H, Li B J, Chen H, Yu Y N, Shi Y X. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing: Concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk. *Science of the Total Environment*, 2015, 527-528: 375-383.
- [19] 邹乔, 王瑶, 杜显元, 李兴春, 李鱼. 内梅罗指数法在石油开采区土壤 PAHs 污染分级评价中的应用. *安徽农业科学*, 2011, 39(12): 7350-7353.
- [20] 杨威, 郎印海, 李国梁, 刘伟. 胶州湾湿地土壤多环芳烃分布及健康风险评价. *环境化学*, 2013, 32(10): 1989-1990.
- [21] 环境保护部. HJ/T25-1999, 工业企业土壤环境质量风险评价基准. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [22] USEPA. Exposure Factors Handbook; 2011 Edition. Washington: USEPA, 2011.
- [23] 环境保护部. HJ 25.3-2014 污染场地风险评估技术导则. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [24] Bi C, Chen Y, Zhao Z, Li Q, Ge X. Characteristics, sources and health risks of toxic species (PCDD/Fs, PAHs and heavy metals) in PM_{2.5} during fall and winter in an industrial area[J]. *Chemosphere*, 2019, 238:124620.
- [25] Wu S H, Zhou S L, Bao H J, Chen D X, Wang C H, Li B J, Tong G J, Yuan Y J, Xu B G. Improving risk management by using the spatial interaction relationship of heavy metals and PAHs in urban soil. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 108-116.
- [26] 张会敏, 龙明华, 乔双雨, 赵体跃, 龙彪, 梁勇生. 瓜类蔬菜体内多环芳烃的分布特征及健康风险评估. *华南农业大学学报*, 2019, 40(2): 83-93.
- [27] Chen Y A, Zhang J Q, Ma Q Y, Sun C Y, Ha S, Zhang F. Human health risk assessment and source diagnosis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the corn and agricultural soils along main roadside in Changchun, China. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2016, 22(3): 706-720.
- [28] Khan S, Lin A J, Zhang S Z, Hu Q H, Zhu Y G. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in lettuce grown in the soils contaminated with long-term wastewater irrigation. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2): 506-515.
- [29] Waqas M, Khan S, Chao C, Shamshad I, Qamar Z, Khan K. Quantification of PAHs and health risk via ingestion of vegetable in Khyber Pakhtunkhwa Province, Pakistan. *Science of the Total Environment*, 2014, 497-498: 448-458.
- [30] Chen Y A, Zhang J Q, Zhang F, Liu X P, Zhou M. Contamination and health risk assessment of PAHs in farmland soils of the Yinma River Basin, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 156: 383-390.
- [31] Chen Y A, Zhang J Q, Zhang F, Li F X, Zhou M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in farmland soils around main reservoirs of Jilin Province, China: occurrence, sources and potential human health risk. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, 40(2): 791-802.
- [32] Zheng H, Qu C K, Zhang J Q, Talpur S A, Ding Y, Xing X L, Qi S H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils from Ningde, China: levels, sources, and human health risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41(2): 907-919.
- [33] Cai C Y, Li J Y, Wu D, Wang X L, Tsang D C W, Li X D, Sun J T, Zhu L Z, Shen H Z, Tao S, Liu W X. Spatial distribution, emission source and health risk of parent PAHs and derivatives in surface soils from the Yangtze River Delta, eastern China. *Chemosphere*, 2017, 178: 301-308.