

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.07.2016120703

刘庚, 牛俊杰, 王玲, 等. 污灌区农田土壤多环芳烃污染及风险评价[J]. 环境化学, 2017, 36(7): 1622-1629.

LIU Geng, NIU Junjie, WANG Ling, et al. Contamination and risk assessment of PAHs in agricultural soil from wastewater irrigated area[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(7): 1622-1629.

污灌区农田土壤多环芳烃污染及风险评价*

刘 庚^{1**} 牛俊杰¹ 王 玲¹ 赵 龙²

(1. 太原师范学院汾河流域科学发展研究中心, 晋中, 030619;

2. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京, 100012)

摘 要 污灌区农田土壤可能受到多环芳烃(PAHs)的严重污染. 本文以山西省黎城污灌区为研究对象, 对其农田土壤中 16 种优控 PAHs 的含量水平、组成特征以及风险进行分析和评价. 结果表明, 该污灌区农田土壤中 PAHs 总含量范围为 16.03—1320.95 ng·g⁻¹, 平均值为 226.74 ng·g⁻¹. 土壤中 PAHs 以 4—6 环的 PAHs 为主, 占总量的 61%. 风险评价结果显示该区域有 40% 的样品受到污染, 其中重度、中度和轻微污染所占比例分别为 2.9%、2.9% 和 34.3%. 健康风险评价结果显示, 该区域已具有潜在的致癌风险. 从污染评价结果以及与山西省内其它区域农田土壤多环芳烃含量比较来看, 研究区土壤已经受到 PAHs 不同程度的污染. 在未来环境管理和控制过程中应采取有效措施, 以保护人体健康和生态环境安全.

关键词 农田土壤, 多环芳烃, 污染评价, 污灌区.

Contamination and risk assessment of PAHs in agricultural soil from wastewater irrigated area

LIU Geng^{1**} NIU Junjie¹ WANG Ling¹ ZHAO Long²

(1. Research Center for Scientific Development in Fenhe River Valley, Taiyuan Normal University, Jinzhong, 030619, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China)

Abstract: Agricultural irrigation with wastewater contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) can cause serious soil pollution. A total of 35 soil samples were collected from Licheng wastewater irrigated areas of Shanxi province, and a comprehensive study was conducted to characterize the PAH concentration, composition, as well as the pollution pattern and risk. The results showed that the total concentrations of 16 priority PAHs ranged from 16.03 to 1320.95 ng·g⁻¹, with the average concentration of 226.74 ng·g⁻¹. The PAHs with four to six rings represented more than 61% of the total PAHs. Forty percent of the soil samples were contaminated with PAHs, and 2.9% of the soil samples were in the heavily contaminated category, 2.9% of the soil samples were in the moderately contaminated category, and 34.3% of the soil samples were in the slightly contaminated category. The assessment results suggest potential carcinogenic risk of soils to humans, thus some risk control measures should be developed for the safety of the environmental and human health.

2016 年 12 月 7 日收稿 (Received: December 7, 2016).

* 山西省人文社科重点研究基地项目 (2016330), 国家自然科学基金 (41401236) 和山西省自然科学基金 (2015021166) 资助.

Supported by the Program for the Philosophy and Social Sciences Research of Higher Learning Institutions of Shanxi (2016330), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation (41401236) and the Youth Science and Technology Research Foundation of Shanxi, China (2015021166).

* ** 通讯联系人, Tel: 15835470925, E-mail: liugeng9696@126.com

Corresponding author, Tel: 15835470925, E-mail: liugeng9696@126.com

Keywords: agricultural soils, PAHs, pollution assessment, wastewater irrigated area.

多环芳烃是一类普遍存在于各种环境介质中的有机污染物^[1],部分多环芳烃类污染物有很强的“三致”效应,具有持久性存在和大气远距离传输的特征^[2],已引起国内外环境监管部门及相关学者的广泛关注^[3-4].多环芳烃类污染物主要来源于自然因素(森林火灾、火山等)和人类的各种污染排放活动(矿物燃料、煤炭、柴油等的不完全燃烧).大气中的多环芳烃通过干湿沉降等过程迁移到土壤当中,在土壤有机质的吸附作用下,土壤成为了多环芳烃最重要的赋存载体^[5].土壤中的多环芳烃类污染物,在土壤胶体微界面和环境微界面中发生一系列的物理、化学和生物学过程^[6],通过不同的暴露途径,对陆地生态系统和人体健康产生了严重风险^[7-9],因此,国内外学者针对农田土壤^[10-11]、城市土壤^[12-13]、工业区土壤^[14-15]、污灌区^[16-17]、污泥^[18]等不同类型土壤多环芳烃污染开展了广泛的研究,系统地揭示了土壤多环芳烃的污染特征、空间分布规律、来源识别以及产生的环境和健康风险.

我国部分区域由于缺少水源,从上世纪中期开始,在我国北方多个城市陆续开始使用城市生活污水或工业废水进行农田灌溉.用于农田灌溉的污水中,除含有重金属等污染物外,还有一些如有机氯农药、多环芳烃等有机污染物^[19-20].长期使用未经净化处理达标的污水灌溉农田后,各类型有机和无机污染物累积在土壤当中,产生农田土壤污染,且污染物通过农作物或水体直接危害人类健康.目前已有相关学者针对污灌区农田土壤污染开展了相关研究,现有研究大多针对污灌区农田土壤重金属污染进行分析^[21-23],对多环芳烃等有机污染物的研究相对较少.山西省是黄土高原重要组成部分,气候干旱且降雨较少,境内煤炭资源丰富且煤化工等相关企业众多,限于本区域降水、地表水和地下水水资源条件,在太原周边以及省内其他区域开展了污水农田灌溉.不同污灌区由于其灌溉水源中污染物类型及含量不同,导致不同灌溉农田土壤中污染物的污染模式、环境及人体健康风险危害程度不同.山西省黎城污灌区已实施污水灌溉多年,对该区域农田土壤产生了污染,目前尚未对其开展污染识别及风险评价.

本研究以该污灌区农田土壤为研究对象,系统揭示区域内农田土壤中多环芳烃污染模式、环境风险,以期为该区域农田土壤实施精准管控提供科学依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 研究区概况

该污灌区位于山西省黎城县,主要使用境内排污河流和排污渠进行灌溉,灌溉污水来自于生活废水和工业废水,已有近 20 年灌溉历史,灌溉面积约 $1.3 \times 10^3 \text{ hm}^2$,污灌作物主要为旱作粮食,目前该污灌区仍在进行污水灌溉.该区域属于典型北温带大陆性季风气候,年平均气温约 $10.2 \text{ }^\circ\text{C}$,平均降水量 528 mm ,无霜期 180 d 左右.该区土壤类型以褐土和草甸土为主,污灌区内有机质平均含量 $2.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,pH 值平均值约为 8.37,偏弱碱性.

1.2 样品采集

根据研究区微地形以及排污河流和渠道分布情况,在网格布点和判断布点相结合的基础上,于 2014 年 7 月在该污灌区内采集表层(0—20 cm)农田土壤样品 35 个,样点分布如图 1 所示.采样使用轻型人力不锈钢取土器,在每一个采样点 100 m^2 范围内取 5 份表层土样进行混合,将采集土壤中的根系等杂物去除掉,用棕色玻璃瓶装取约 0.5 kg 土壤样品并进行密封,放在装有蓝冰的保温箱内,在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下储存.样品采集完毕后立刻运到实验室内进行化验分析.

1.3 样品化验分析

本研究对污灌区农田土壤中 USEPA 优控的 16 种多环芳烃进行分析,包括萘(Nap)、蒽(An)、芘(Py)、苊(Flt)、苊烯(Antr)、芘(Per)、苊(Flt)、苊烯(Antr)、芘(Per)、苊(Flt)、苊烯(Antr)、芘(Per)、苊(Flt)、苊烯(Antr)、芘(Per)、苊(Flt)、苊烯(Antr)、芘(Per).后面缩写与此相同.土壤中多环芳烃含量的分析程序、分析方法、质量保证和质量控制参照 USEPA 8270d 和 8272 方法执行^[24-25].称取 10 g 土壤样品,加入 10 g 无水硫酸钠(1/1, V/V)放入到索式提取设备中,采用约 20 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶剂(1/1, V/V)作为提取剂, d_8 -NAP、 d_{10} -ACE、

d_{10} -ANT、 d_{12} -CHR 和 d_{12} -Perelyne 在提取 PAHs 前作为代替标准,萃取液采用氮吹仪浓缩,使用 30 mL 正己烷和二氯甲烷(2/1,V/V)进行洗脱.将萃取液在旋转蒸发仪中浓缩到 2 mL,并转移到硅胶柱中,并再次浓缩到 1 mL 等待分析.使用气相色谱-质谱分析法[6890N GC,5975B mass spectrometric detector (MSD),Agilent,Santa Clara,CA,USA]^[26],采用 HP-5MS 毛细管柱(30 m,0.25 mm inner diameter × 0.25 mm film thickness,Agilent)对所有多环芳烃进行测定,在上述方法测定过程中,16 种 PAHs 的识别在气相色谱-质谱分析中完成,基于 16 种 PAHs 标准样品的外部参考标准(Supelco Co,Sigma-Aldrich Corporation,St Louis,MO,USA)峰值进行定量分析.在测定过程中严格执行质量保证程序,采用样品的平行实验、空白实验和基质加标回收实验等方式进行质量控制,使用回收率指示分析整个实验流程中样品的制备、分析和基质等对测定结果的影响.使用上述方法的检出限范围为 10—15 ng·g⁻¹,回收率范围为 95%—105%,同时相对标准偏差低于 11%.

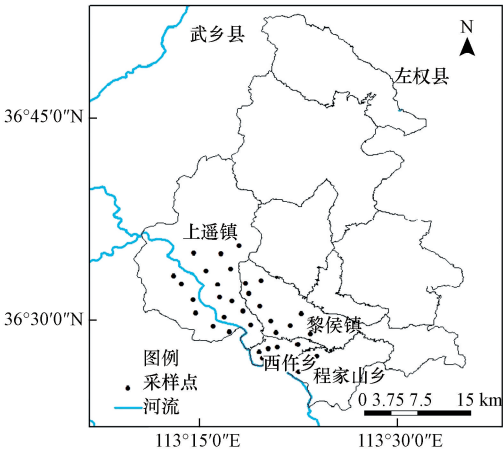


图 1 研究区位置及采样点分布图
Fig.1 Study area and soil sampling sites

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 污灌区农田土壤中多环芳烃含量特征

该污灌区农田土壤 16 种优控多环芳烃单体含量、不同环数含量以及总含量如表 1 所示,除了 Inp 未检出外,其它 15 种单体多环芳烃均有检出.16 种多环芳烃总含量范围为 16.03—1320.95 ng·g⁻¹,平均值为 226.74 ng·g⁻¹.7 种致癌多环芳烃含量范围为 2.08—551 ng·g⁻¹,平均值为 76.65 ng·g⁻¹.从 16 种多环芳烃单体含量以及总含量的极差范围来看,多环芳烃含量的差异较大,如 Acy、Fla、Bbf、Bap 等单体含量的极差较大,表示污染物在空间分布上具有一定的变异性特征.从不同样点多环芳烃总含量的分布规律来看,多环芳烃总含量较高的样点主要分布在地势低洼或者下游区域,其可能原因是采用污水灌溉后,随着地势走向,灌溉的污水向下游流动,使得污染物在下游或者地势低洼处累积,导致土壤中多环芳烃含量较高.在污灌区附近有工业企业等污染源分布,会产生点源污染现象,这也可能是造成某些单体多环芳烃空间变异较大的原因.在研究区域外围非污灌区采集了 6 个土壤样点作为对照,分析发现 6 个非污灌区农田土壤多环芳烃总量的平均值为 98.6 ng·g⁻¹,远低于污灌区内土壤样点多环芳烃总量的平均值,可以看出污水灌溉是产生区域内多环芳烃污染的主要原因.

同目前报道的其它污灌区农田土壤多环芳烃含量来看,浑蒲污灌区表层土壤中单体多环芳烃含量大多在 50 ng·g⁻¹以下,超过 100 ng·g⁻¹的只有 Fla 和 Phy^[27],北京东南郊污灌区土壤中多环芳烃 Nap 的含量最高,为 428 ng·g⁻¹,其它单体含量均在 50 ng·g⁻¹以下^[28],本研究中大部分单体多环芳烃含量高于上述两个污灌区农田土壤多环芳烃污染水平,而太原市小店污灌区土壤中多环芳烃含量的平均值为 6969.35 ng·g⁻¹^[16],远高于本研究的平均值 226.74 ng·g⁻¹,因此可以看出,灌溉年限以及污水来源不同等因素,会导致不同污灌区农田土壤多环芳烃污染程度不同.同山西省内其它区域农田土壤多环芳烃污染

情况相比来看,本研究中土壤多环芳烃平均含量 $226.74\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,高于忻州市农田土壤平均含量 $202\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[29],低于山西某焦化基地周边农田土壤多环芳烃平均含量 $691\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[11].对比最新多环芳烃全球排放清单来看^[30],本研究区农田土壤已受到多环芳烃污染,应实施有效的环境监管措施,避免产生更严重的环境和人体健康风险.

表 1 污灌区农田土壤多环芳烃含量
Table 1 Concentrations of 16 PAHs in agricultural soils

污染物 Pollutants	环数 Aromatic ring	最小值 Minimum/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	最大值 Maximum/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	均值 Mean/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	标准差 Standard deviation/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	中值 Median/ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
Nap	2	N.D.	289.50	37.65	63.25	8.20
Ace	3	N.D.	62.30	6.50	15.74	—
Acy	3	N.D.	340.00	21.37	67.98	—
Fle	3	N.D.	37.80	7.57	8.50	3.50
Phe	3	N.D.	8.30	1.91	2.57	0.40
Ant	3	N.D.	142.80	14.99	26.97	3.00
Fla	4	N.D.	246.20	44.53	58.98	16.90
Pyr	4	N.D.	73.00	8.99	14.77	2.90
Baa	4	N.D.	55.10	11.10	12.59	5.50
Chr	4	N.D.	112.20	11.67	21.86	3.50
Bbf	5	N.D.	209.60	15.17	41.36	0.70
Bkf	5	N.D.	91.80	15.60	24.09	4.50
Bap	5	N.D.	117.00	18.09	27.19	6.50
Inp	6	N.D.	—	—	—	—
Daa	5	N.D.	31.00	5.07	7.43	1.60
Bgp	6	N.D.	46.20	6.53	13.07	—
2-ring		N.D.	289.50	37.65	63.25	8.20
3-ring		0.50	526.71	52.34	100.46	28.80
4-ring		1.21	368.33	76.30	93.09	34.08
5-ring		N.D.	383.71	53.91	83.35	16.37
6-ring		N.D.	46.25	6.54	13.09	—
$\sum\text{PAH}_{16}$		16.03	1320.95	226.74	267.39	118.49
$\sum\text{PAH}_{7c}$		2.08	551.00	76.65	115.39	22.70

注:N.D.: 未检出; $\sum\text{PAH}_{16}$: 16 种多环芳烃总含量; $\sum\text{PAH}_{7c}$: 7 种致癌性多环芳烃含量(Baa, Chr, Bbf, Bkf, Bap, Daa, and Inp). 以下简称和此相同.

N.D.: not detected; $\sum\text{PAH}_{16}$: total concentrations of 16 PAH; $\sum\text{PAH}_{7c}$: concentrations of 7 carcinogenic PAHs (Baa, Chr, Bbf, Bkf, Bap, Daa, and Inp). The same abbreviation in the following text.

2.2 污灌区农田土壤中多环芳烃成分组成特征

35 个污灌区农田土壤样点中不同单体多环芳烃含量占总多环芳烃含量的比例如图 2a 所示,Fla 含量占总多环芳烃含量的比例最高,为 19.65%,其次是 Nap (16.61%)、Acy (9.43%)、Bap (7.98%)、Bkf (6.87%)、Bbf (6.69%)、Ant (6.61%),其它单体多环芳烃含量占总体含量的比例较低.不同环数多环芳烃含量占总多环芳烃含量的比例如图 2b 所示,可以看出,3、4、5 环在总多环芳烃含量中所占比例最高,分别为 23%、34%和 24%,其次是 2 环,占总含量的 16%,6 环占总含量的比例最低,为 3%.一般来看,赋存在土壤中的多环芳烃主要以中高环单体为主,在本研究中,4—6 环含量占总含量的 61%,2—3 环含量占总含量的 39%,这是因为低环多环芳烃具有挥发性特征,而高环多环芳烃在土壤有机质的吸附作用下,能够累积在土壤当中.

2.3 污灌区农田土壤中多环芳烃污染评价

目前在我国针对农田土壤多环芳烃污染评价尚未制定统一标准.Maliszewska-Kordybach 在 1996 年提出农田土壤多环芳烃的评价方法,该方法规定多环芳烃含量 $> 1000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 为重度污染,在 600—

1000 ng·g⁻¹之间为中度污染,在 200—600 ng·g⁻¹为轻度污染,< 200 ng·g⁻¹为未受到污染^[31].按照该方法评价标准,本研究 35 个土壤样品中有 1 个样点属于严重污染,含量为 1320.95 ng·g⁻¹,1 个样点属于中度污染,含量为 871.36 ng·g⁻¹,重度和中度污染分别占总样点数的比例均为 2.9%,12 个样点属于轻度污染,占34.3%,其余 21 个样点为未受到污染,总体来看,该污灌区农田土壤样点受到多环芳烃污染的比例为 40%.

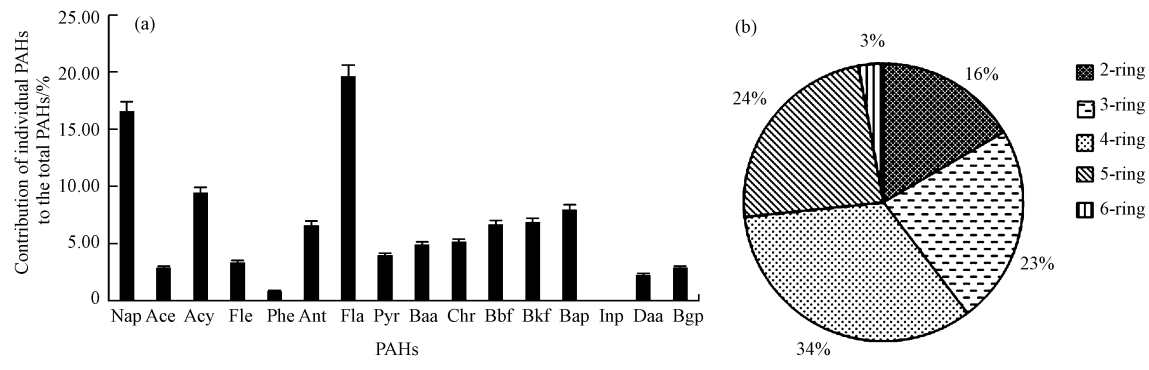


图 2 不同单体(a)及不同环数(b)多环芳烃占总多环芳烃含量比例
Fig.2 Contribution of the different PAHs to the total PAHs (a) and the contribution of PAHs with different ring numbers to the total PAHs (b)

上述方法是对样点多环芳烃总量进行评价,Annokkée 在 1990 年提出了 10 种单体多环芳烃含量的标准值^[32],规定 Nap、Phe、Ant、Fla、Chr、Baa、Bkf、Bap、Daa 和 Bgp 的标准值分别为 15、50、50、15、20、20、25、25、25、20 ng·g⁻¹,按照该评价标准值,本研究 35 个农田土壤样点中上述 10 种单体多环芳烃污染超标率如图 3 所示,除 Phe 未有样点超标外,其余 9 种多环芳烃均有不同数量的样点超标.样点超标率最高的是 Fla,超标比例为 51.4%,其次为 Nap、Bap、Bkf、Bgp、Baa 和 Chr,样点超标率分别为 42.9%、28.6%、20%、17.1%、14.3%和 11.4%,Ant 和 Daa 样点污染超标率均为 5.7%,污染评价分析结果表明,该污灌区农田土壤已受到不同程度的多环芳烃污染.

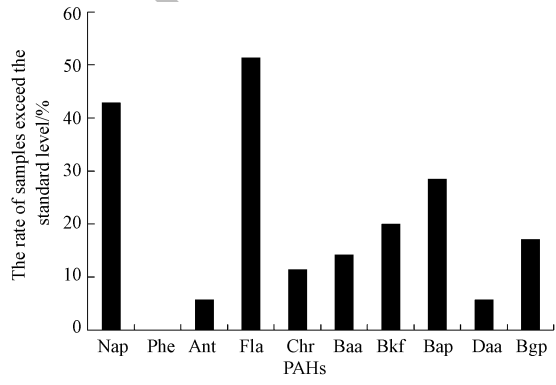


图 3 10 种多环芳烃污染评价
Fig.3 Pollution assessment of 10 PAHs in soils

2.4 污灌区农田土壤中多环芳烃人体健康风险评价

16 种 USEPA 优控多环芳烃中 7 种具有致癌性,从上述多环芳烃含量特征分析可以看出,该污灌区农田土壤已受到污染,因此本文采用毒性当量因子 (TEF) 的方法来计算不同单体相对于 Bap 的总毒性当量浓度 (TTEC),评价不同单体含量以及总含量的致癌风险.有致癌性特征的多环芳烃单体具有相似的分子结构和相同的致癌反应机理,因此 Nisbet 等在 1993 年提出毒性当量评价因子方法^[33],该方法以致癌性强且毒性特征最为清楚的 Bap 为参考对象,基于毒性实验计算出不同单体多环芳烃相对于 Bap 的毒性当量因子,然后用不同单体含量与毒性当量因子相乘,得出各多环芳烃单体及总含量的毒性当量浓度,目前该方法已广泛应用于土壤多环芳烃致癌风险评价.本研究中不同单体多环芳烃毒性当量因子

以及计算后的毒性当量浓度统计指标如表 2 所示,多环芳烃总含量的毒性当量浓度范围为 N.D.—143.620 ng·g⁻¹,平均值为 27.804 ng·g⁻¹,7 种致癌性多环芳烃的毒性当量浓度范围为 N.D.—143.157 ng·g⁻¹,平均值为 27.460 ng·g⁻¹.可以看出,7 种致癌性多环芳烃在本研究区农田土壤中是最主要的致癌性成分,占总毒性当量浓度的 99%.本研究中多环芳烃总含量的毒性当量浓度平均值(27.804 ng·g⁻¹)高于黄淮平原总含量的毒性当量浓度平均值(12 ng·g⁻¹)^[10],低于忻州市农田土壤(34 ng·g⁻¹)^[29]、山西某焦化基地周边农田土壤(44.6 ng·g⁻¹)^[11]以及浑蒲污灌区土壤(52.31 ng·g⁻¹)^[17].上述分析可以看出,该污灌区农田土壤对人体健康已具有潜在的致癌风险.

表 2 土壤中多环芳烃毒性当量浓度 (ng·g⁻¹)
Table 2 Bap_{eq} concentrations of PAHs in agricultural soils (ng·g⁻¹)

多环芳烃 PAHs	不同环数 Aromatic ring	毒性当量因子 TEF	最小值 Minimum	最大值 Maximum	均值 Mean	中值 Medina
Nap	2	0.001	N.D.	0.290	0.038	0.008
Ace	3	0.001	N.D.	0.062	0.006	—
Acy	3	0.001	N.D.	0.340	0.021	—
Fle	3	0.001	N.D.	0.038	0.008	0.004
Phe	3	0.001	N.D.	0.008	0.002	—
Ant	3	0.01	N.D.	1.430	0.150	0.030
Fla	4	0.001	N.D.	0.246	0.045	0.017
Pyr	4	0.001	N.D.	0.073	0.009	0.003
Baa	4	0.1	N.D.	5.511	1.109	0.548
Chr	4	0.01	N.D.	1.122	0.117	0.035
Bbf	5	0.1	N.D.	20.962	1.517	0.065
Bkf	5	0.1	N.D.	9.175	1.558	0.446
Bap	5	1	N.D.	117.000	18.094	6.500
Daa	5	1	N.D.	31.000	5.071	1.600
Inp	6	0.1	N.D.	—	—	—
Bgp	6	0.01	N.D.	0.462	0.065	—
Σ PAH ₁₆	—	—	N.D.	143.620	27.804	10.660
Σ PAH _{7c}	—	—	N.D.	143.157	27.460	9.820

3 结论 (Conclusion)

- (1) 本研究选择山西省黎城污灌区为研究对象,通过分析该区域农田土壤中多环芳烃污染程度和特征,发现该区域农田土壤已受到多环芳烃污染.与其它污灌区土壤多环芳烃污染水平相比较可以看出,不同污灌区由于灌溉年限及污水来源不同,导致不同污灌区农田土壤多环芳烃污染模式不同.
- (2) 本研究区 16 种多环芳烃总含量范围为 16.03—1320.95 ng·g⁻¹,平均值为 226.74 ng·g⁻¹,4—6 环单体多环芳烃为主要成分,占总含量比例的 61%.从污染评价结果来看,40%的样点已受到多环芳烃污染,Nap、Bap、Bgp 等单体的超标率较高.
- (3) 人体健康风险评价结果显示该区域农田土壤已具有潜在的致癌风险,对多环芳烃总含量较高的样点区域,需要实施环境管理和保护,避免产生更严重的环境风险和人体健康危害.

参考文献 (References)

[1] RAVINDRA K,SOKHI R,VAN GRIEKEN R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation[J]. Atmospheric Environment,2008,42: 2895-2921.

[2] SUN J H,WANG G L,CHAI Y,et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan reach of the Yellow River, Middle China[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety,2009,72(5): 1614-1624.

[3] CASTRO J J,BERROJALBIZ N,WOLLGAST J,et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Mediterranean Sea: Atmospheric

- occurrence, deposition and decoupling with settling fluxes in the water column[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 166: 40-47.
- [4] TOBISZEWSKI M, NAMIESNIK J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 162: 110-119.
- [5] TAO S, CAO H Y, LIU W X, et al. Fate modeling of phenanthrene with regional variation in Tianjin, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37: 2453-2459.
- [6] YOON H, VALOCCHI A J, WERTH C J. Effect of soil moisture dynamics on dense nonaqueous phase liquid (DNAPL) spill zone architecture in heterogeneous porous media[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2007, 90(3-4): 159-183.
- [7] ZHANG Y, TAO S, SHEN H Z, et al. Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population[J]. *PNAS*, 2009, 106: 21063-21067.
- [8] OLIVA M, CANALES M L G D, GRAVATO C, et al. Biochemical effects and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in senegal sole (*Solea senegalensis*) from a huerva estuary (swspain)[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2010, 73(8): 1842-1851.
- [9] REN A, QIU X, JIN L, et al. Association of selected persistent organic pollutants in the placenta with the risk of neural tube defects[J]. *PNAS*, 2011, 108: 12770-12775.
- [10] YANG B, XUE N, ZHOU L, et al. Risk assessment and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of Huanghuai plain, China[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2012, 84: 304-310.
- [11] DUAN Y, SHEN G, TAO S, et al. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils at a typical coke production base in Shanxi, China[J]. *Chemosphere*, 2015, 127: 64-69.
- [12] 吴彦瑜, 洪鸿加, 周健, 等. 白银市土壤多环芳烃污染特征[J]. *环境化学*, 2013, 32(8): 1586-1587.
- WU Y Y, HONG H J, ZHOU J, et al. Characterization of polyaromatic hydrocarbons pollution in soils from Baiyin City[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(8): 1586-1587 (in Chinese).
- [13] 章迪, 曹善平, 孙建林, 等. 深圳市表层土壤多环芳烃污染及空间分异研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(2): 711-718.
- ZHANG D, CAO S P, SUN J L, et al. Occurrence and spatial differentiation of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils from Shenzhen, China[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(2): 711-718 (in Chinese).
- [14] 刘庚, 毕如田, 王世杰, 等. 某焦化场地土壤多环芳烃污染数据的统计特征[J]. *应用生态学报*, 2013, 24(6): 4256-4262.
- LIU G, BI R T, WANG S J, et al. Statistical characteristic analysis of soil PAHs in a coking contaminated site of China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(6): 4256-4262 (in Chinese).
- [15] 杨明明, 孙丽娜, 罗庆, 等. 沈阳市铁西区老工业搬迁区土壤多环芳烃的健康风险评价[J]. *生态学杂志*, 2013, 32(3): 675-681.
- YANG M M, SUN L N, LUO Q, et al. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of the Tiexi relocated old industrial area, Shenyang, China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2013, 32(3): 675-681 (in Chinese).
- [16] 姚林林, 张彩香, 李佳乐, 等. 污灌区土壤中多环芳烃的垂直分布及可能来源[J]. *环境科学*, 2013, 34(4): 1553-1560.
- YAO L L, ZHANG C X, LI J L, et al. Vertical distribution and possible sources of polycyclic aromatic hydrocarbon in sewage area soil[J]. 2013, 34(4): 1553-1560 (in Chinese).
- [17] ZHANG J, YANG J C, WANG R. Q, et al. Effects of pollution sources and soil properties on distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463: 1-10.
- [18] 崔玉波, 孙红杰, 冉春秋, 等. 污泥干化床与芦苇床稳定化污泥中多环芳烃的含量比较[J]. *环境科学*, 2013, 34(3): 1161-1165.
- CUI Y B, SUN H J, RAN C Q, et al. Comparison of PAHs distribution in stabilized sludge by sludge drying bed and reed bed[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(3): 1161-1165 (in Chinese).
- [19] 孙大志, 李绪谦, 商书波, 等. 张士灌区土壤中多环芳烃垂直分布与迁移的影响研究[J]. *水文地质工程地质*, 2008, 35(2): 109-113.
- SUN D Z, LI X Q, SHANG S B, et al. Influences of PHEs vertical distribution and migration in soils in Zhangshi irrigated area[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2008, 35(2): 109-113 (in Chinese).
- [20] 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直分布特征[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(9): 1970-1977.
- JING A F, HE J T, CHEN S Y, 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).
- [21] 齐雁冰, 楚万林, 蒲洁, 等. 陕北某化工企业周围污灌区土壤-作物系统重金属积累特征及评价[J]. *环境科学*, 2015, 36(4): 1453-1460.
- QI Y B, CHU W L, PU J, et al. Accumulation characteristics and evaluation of heavy metals in soil- crop system affected by wastewater irrigation around a chemical factory in Shenmu County[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(4): 1453-1460 (in Chinese).
- [22] 郑顺安, 唐杰伟, 郑宏艳, 等. 污灌区稻田汞污染特征及健康风险评价[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(9): 2729-2736.
- ZHENG S A, TANG J W, ZHENG H Y, et al. Pollution characteristics and risk assessments of mercury in wastewater-irrigated paddy fields[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(9): 2729-2736 (in Chinese).
- [23] 孙亚芳, 王祖伟, 孟伟庆, 等. 天津污灌区小麦和水稻重金属的含量及健康风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 23(4): 679-685.
- SUN Y F, WANG Z W, MENG W Q, et al. Contents and health risk assessment of heavy metals in wheat and rice grown in Tianjin Sewage

- Irrigation Area, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 23(4): 679-685 (in Chinese).
- [24] USEPA. SW-846 method 8270D (2007a) Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). [EB/OL]. [2014-11-16]. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8270d.pdf>. Accessed February 2007.
- [25] USEPA. SW-846 method 8272 (2007b) Parent and alky polycyclic aromatic in sediment pore water by solid -phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry in selected ion monitoring mode. [EB/OL]. [2014-11-16]. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/pdfs/8272.pdf>. Accessed December 2007.
- [26] HAMONTSK, KUHN T, MAESEN M, et al. Factors determining the attenuation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in eutrophic river sediment impacted by discharging polluted groundwater[J]. *Environmental science and technology*, 2009, 43(14): 5270-5275.
- [27] 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).
- [28] 何江涛, 金爱芳, 陈素暖, 等. 北京东南郊污灌区 PAHs 垂向分布规律[J]. *环境科学*, 2009, 30(5): 1260-1266.
- HE J T, JIN A F, CHEN S N, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil profiles in southeast suburb of Beijing wastewater irrigation area[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(5): 1260-1266 (in Chinese).
- [29] ZHAO L, HOU H, SHANGGUAN Y, et al. Occurrence, sources, and potential human health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of the coal production area surrounding Xinzhou, China[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2014, 108: 120-128.
- [30] SHEN H, HUANG Y, WANG R, et al. Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6415-6424.
- [31] 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(1): 121-127.
- [32] ANNOKKEE G J. MT-TNO Research into the biodegradation of soils and sediments contaminated with oils and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's)[M]. *Contaminated Soil'90*. Springer Netherlands, 1990: 941-945.
- [33] NISBET I C T, LAGOY P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1993, 16(3): 290-300.