#### DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017100301

吴东辉, 刘红霞, 刘毛林, 等.典型城乡交错区土壤中多环芳烃污染及健康风险评价[J].环境化学, 2018,37(7):1565-1574. WU Donghui, LIU Hongxia, LIU Maolin, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil from a typic peri-urban area[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(7):1565-1574.

## 典型城乡交错区土壤中多环芳烃污染及健康风险评价\*

吴东辉<sup>1</sup> 刘红霞<sup>1\*\*</sup> 刘毛林<sup>1</sup> 李顺湘<sup>2</sup> 郑敬茹<sup>1</sup> 张家泉<sup>1</sup> 占长林<sup>1</sup> 姚瑞珍<sup>1</sup> 刘 婷<sup>1</sup>

(1. 湖北理工学院环境科学与工程学院,矿区环境污染控制与修复湖北省重点实验室,黄石,435003; 2. 湖北省阳新县环境保护局,阳新,435200)

摘 要 以典型城镇化进程中武汉郊区-鄂州城市-鄂州郊区为研究对象,探讨城乡交错区多环芳烃(PAHs)污染水平和来源,并进行健康风险评价.研究区土壤中 PAHs 广泛存在,16 种 PAHs 检出率达 100%.土壤中  $\Sigma_{16}$ PAHs含量为 16.60— $1854.21~ \mathrm{ng} \cdot \mathrm{g}^{-1}$ ,均值为  $411.67~ \mathrm{ng} \cdot \mathrm{g}^{-1}$ ;7 种致癌单体多环芳烃  $\Sigma_7$ PAHs 含量为 4.17— $1169.98~ \mathrm{ng} \cdot \mathrm{g}^{-1}$ ,均值为  $251.93~ \mathrm{ng} \cdot \mathrm{g}^{-1}$ .不同点位 PAHs 污染水平差异较大,其中在居民密集区、城市建设及交通繁忙区域尤为显著,说明城乡交错区人为社会和经济活动在一定程度上对土壤中 PAHs 污染产生较大影响.采用组分特征比值和主成分分析污染来源,结果显示该地区土壤中 PAHs 主要源于煤燃烧和机动车尾气排放以及秸秆等生物质低温燃烧排放,同时存在石油源污染.在城市化建设发展中,城乡交错区工业、农业、交通及生活等各种区域相互交错重叠,人为活动异常活跃,产生大量 PAHs 输入源,逐渐成为影响生活和环境的重要影响因素之一.研究区对于成人和儿童通过呼吸暴露于土壤 PAHs 几乎不存在风险;而通过皮肤接触及经口摄入途径暴露于土壤 PAHs 存在一定潜在风险.此外,儿童通过 3 种途径暴露致癌风险低于成人;成人和儿童通过 3 种途径暴露的致癌风险大小顺序均为经口摄入。皮肤接触>呼吸.

关键词 城乡交错区, 多环芳烃, 污染水平, 土壤, 来源解析, 健康风险评估.

# Pollution characteristics and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil from a typic peri-urban area

WU Donghui¹ LIU Hongxia¹\*\* LIU Maolin¹ LI Shunxiang² ZHENG Jingru¹ ZHANG Jiaquan¹ ZHAN Changlin¹ YAO Ruizhen¹ LIU Ting¹

(1. Hubei Key Laboratory of Mine Environmental Pollution Control & Remediation, School of Environmental Science and Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi, 435003, China; 2. Environmental Protection Bureau of Yangxin County, Yangxin, 435200, China)

**Abstract:** Pllution level, source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil were investigated from the typic peri-urban area of Wuhan suburb-Ezhou urban-Ezhou suburb. The results showed that 16 kinds of PAHs were widely dispersed in soil with detection rate of 100%. The soil concentrations of  $\sum_{16}$  PAHs changed from 16.60 ng·g<sup>-1</sup> to 1854.21 ng·g<sup>-1</sup>,

<sup>2017</sup>年10月3日收稿(Received:October 3, 2017).

<sup>\*</sup>湖北省教育厅科学技术研究计划项目(B2015094),湖北理工学院大学生科技创新项目(17ex04)和科技部科技基础性工作专项(2013FY112700)资助.

Supported by Science and Technology Research Project of Hubei Provincial Department of Education (B2015094), the Undergraduates' Scientific and Technological Innovation Project of Hubei Polytechnic University (17cx04) and the Science and Technology of State Ministry of Science and Technology Special Fund (2013FY112700).

<sup>\* \*</sup> 通讯联系人, Tel:13597652400, E-mail:chliuhx@163.com

and the average concentration was 411.67 ng  $\cdot$  g<sup>-1</sup>. The concentrations of  $\Sigma_7$  PAHs changed from 4.17 ng·g<sup>-1</sup> to 1169.98 ng·g<sup>-1</sup>, and the average concentration was 251.93 ng·g<sup>-1</sup>. There were obvious differences for PAHs in different sampling sites. Among these sampling sites, PAHs concentrations were particularly significant in the regions with dense population, frequent urban construction and heavy traffic, suggesting that artificial social and economic activities in peri-urban areas influenced the pollutions of PAHs in soil to some extent. The results of characteristic ratio and principal component analysis indicated that the main sources were from coal combustion, motor vehicle exhaust and the emission from the low temperature combustion of biomass. Meanwhile, there were also some sources from oil pollution. In conclusion, during the development of urbanization, due to the interleaved overlap of industry, agriculture, traffic and living activities which had made the human activity's hyperactive, a large number of PAHs were produced and ultimately become one of the important factors affecting the life and the environment in the peri-urban areas. As for the health risk assessment of PAHs, the risk through breathing exposing to soil didn't exist for adults and children. But, there were certain potential risks through skin contact and oral ingestion exposing to PAHs soil. Moreover, the health risks were lower for children than adults through the three exposure pathways. The health risks for adults and children had the same sequence of oral ingestion > skin contact > breath.

**Keywords:** a typic peri-urban area, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), pollution levels, soil, source analysis, health risk assessment.

21 世纪以来,中国城市化进程中城郊扩散现象交互影响着城市与郊区,逐渐形成了工业、农业、交通及生活的复合污染区.这些城乡交错区人为活动异常活跃、人地关系矛盾明显突出、生态环境极其敏感且脆弱,使得环境污染问题备受重视.目前,针对城乡交错区土壤环境问题开展很多研究,大多关注土壤重金属污染状况,剖析复杂土壤环境中重金属来源特征及潜在生态、健康危害等[1-3].然而,尚缺乏对城乡交错区土壤中多环芳烃(PAHs)污染特征、来源解析以及风险评价研究.

PAHs 是一类典型持久性有机污染物,因其强烈的"三致效应"被美国环境保护署和欧盟列为优先控制污染物.PAHs 来源分为自然来源和人为污染,自然来源例如森林火灾和火山爆发等;人为污染包括化石和生物质燃料的不完全燃烧、工业排放等.PAHs 通过扩散、沉降、吸附等过程直接或间接进入土壤,约90%以上残留于土壤中,使得土壤成为 PAHs 重要的储藏地与中转站<sup>[4]</sup>.土壤中 PAHs 可通过口腔、呼吸道以及皮肤直接进入人体从而大大增加患癌风险<sup>[5]</sup>.此外,PAHs 具有生殖毒性,妊娠期间暴露于PAHs,不仅会影响母亲的健康,且会对胎儿发育造成严重影响<sup>[6]</sup>.随着我国工业化、城市化高速发展,由于 PAHs 造成的污染问题日趋严重,其对人类健康和生态环境产生潜在的负面影响不容忽视<sup>[7]</sup>.

本文选取城镇化进程中的武汉郊区-鄂州城市-鄂州郊区为研究对象,分析土壤中 PAHs 的残留情况、可能来源并进行健康风险评价,以期为城镇化进程中更好地保护土壤系统、保障人类健康、建造绿色环保城市提供一定的理论基础和科学数据.

# 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 研究区概况

湖北鄂州市是国家两型社会综合配套改革试验区武汉城市圈中距离武汉最近的成员城市,具有良好的地理位置和优越的交通条件.近年来,鄂州与武汉东郊城乡交错区城镇化建设发展迅速,修建旅游城、高层商业住宅楼、高新技术产业基地、学校园区、工业园区以及物流园区;同时开挖地铁、搭高架桥、修公路等.如图 1 所示,研究区位于武汉东郊-鄂州城市-鄂州郊区,地处东经 114°30′—114°50′、北纬30°15′—30°35′,地势平坦并且开阔,海拔在 0—50 m 之间;属亚热带季风气候,冬冷夏热、四季分明,年均气温为 17 ℃;雨量充沛,光照充足;土壤肥沃,气候适宜,构成各种类型生态环境,利于植物生长.

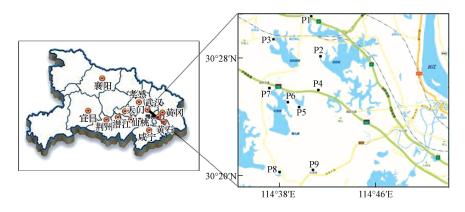


图1 采样点分布示意图

Fig.1 Distribution of sampling sites

#### 1.2 样品采集

根据研究区城镇化建设现状和土地利用情况,选取位于密集居民区周边的农田土地进行布点采样,点位信息列于表 1.采样时间为 2015 年 8 月(夏季),采样点位为 9 个(编号为 P1 至 P9),采集样品为 27 个.每个点位 100 m²范围内采集 5 份表层土样,经四分法混匀后装入密实袋中;为保证样品代表性,每个点位均平行采样 3 份.采集样品去除石子、树叶及树根等杂质,过 100 目筛于 4 ℃保存待分析.

Table 1   Information of sampling sites									
样品编号 Sample numbers	采样位置 Sampling sites	经度 Longitude	纬度 Latitude	海拔 Altitude/m	点位描述 Description of sampling sites				
P1	游罩湖铁张村	30°31′53.6″	114°41′41.8″	34	上游是葛店开发区,周围为农用水塘,岸上种植蔬菜				
P2	黄家咀	30°31′53.7″	114°41′41.5″	0	周围为旱田种植当季作物,附近为密集居民区				
Р3	黄陂岭吴村	30°29′21.2″	114°38′38.5″	28	位于密集居民区,附近为严家湖				
P4	庙岭镇挡网湖吴 岩村	30°26′0.7″	114°41′42.1″	14	位于鄂黄高速旁鱼塘,周围鱼塘密集,岸边种植作物				
P5	蒲团乡大湖原种厂	30°24′24.3″	114°40′9.6″	14	位于居民区,周围种植树苗作物				
P6	红莲湖苗圃	30°24′7.5″	114°39′56.7″	17	位于居民区,周围种植作物和蔬菜				
P7	庙岭村下吴家河	30°26′1.5″	114°37′18.7″	22	位于密集居民区,在世纪旅游城附近				
P8	梧桐湖新区鲊洲村	30°21′58.8″	114°38′50.3″	18	位于鱼塘渔民屋旁,周围为旱田种植当季作物和蔬菜				
Р9	长港镇联盟二路	30°21′51.0″	114°41′41.2″	17	位于居民区,农田密集种植水稻树木				

表 1 米特点位信息

# 1.3 样品前处理与样品分析

采用 Agilent 公司气相色谱-质谱联用仪(GC-MS7890A-5975CMSD)分析 16 种美国 EPA 优控 PAHs 污染物:2—3 环包括萘(Nap)、苊烯(Acy)、苊(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant);4 环包括芘(Pyr)、荧 蒽(Fla)、苯并[a]蒽(BaA)、ቨ(Chr);5 环包括苯并[b] 荧蒽(BbF)、苯并[k] 荧蒽(BkF)、苯并[a] 芘 (BaP)、二苯并[a,h] 蒽(DBA);6 环包括茚并[1,2,3-cd] 芘(IcdP)、苯并[ghi] 苝(BghiP).色谱柱为 DB-5MS熔融石英毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25  $\mu$ m).升温程序为:起始温度 85 ℃,保持 2 min;以 4 ℃·min 升温至 290 ℃后,保持 25 min,至所有组分从色谱柱中流出.进样口温度为 280 ℃,载气为高纯 氦气(99.99%),流速为 1 mL·min 小不分流进样,进样量为 1.0  $\mu$ L.

16 种 PAHs 采用内标法进行定量分析,各单体 PAHs 标准回归方程回归系数( $R^2$ )均大于 0.999.实验过程中严格执行质量保证程序,采用空白样、平行样、空白加标回收进行质量控制.每批样品分析过程中均设置空白样作为对照,未发现目标化合物检出;平行样分析中 PAHs 相对偏差均小于 10%,在误差允许范围内.回收指示物 Nap-D<sub>8</sub>、Acy-D<sub>10</sub>、Phe-D<sub>10</sub>、Chr-D<sub>12</sub>和 Pyr-D<sub>12</sub>平均回收率分别是 60%±5%、90%±7%、106%±11%、119%±19%及 121%±18%.所有 PAHs 最终结果经回收率校正后使用.

#### 1.4 数据处理

苯并(ghi) 花

7种致癌物

总和

采用 Excel 2010 进行基本数据分析;采用 SPSS 22.0 统计软件进行数据主成分分析、Origin 8.0 软件进行数据分析和科学制图.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

## 2.1 城乡交错区土壤中 PAHs 浓度及污染水平

英文缩写

BghiP

 $\Sigma_7 PAHs$ 

 $\Sigma_{16} PAHs$ 

研究区 16 种 PAHs 在表层土壤中均 100%检出,统计结果见表 2.16 种多环芳烃( $\Sigma_{16}$ PAHs)含量为 16.60—1854.21 ng·g<sup>-1</sup>,均值为 411.67 ng·g<sup>-1</sup>;7 种致癌多环芳烃( $\Sigma_{7}$ PAHs)含量为 4.17—1169.98 ng·g<sup>-1</sup>,均值为 251.93 ng·g<sup>-1</sup>,占 $\Sigma_{16}$ PAHs 含量 61%.16 种多环芳烃单体中除 Nap 变异系数为 99%外,其余 15 种单体变异系数大于 100%,表现出较大离散性,说明该城乡交错区 PAHs 具有较强空间分布差异性.16 种多环芳烃单体中,BbF 和 Fla 含量最高,均值分别占 $\Sigma_{16}$ PAHs 含量 15%和 14%;其次是 Chr、Pyr、IcdP、DBA、BaP、Phe、BaA 和 BkF,均值分别占 $\Sigma_{16}$ PAHs 含量 10%、10%、9%、8%、8%、7%和 4%;剩余 6 种占 $\Sigma_{16}$ PAHs 含量低于 7%.本研究土壤中 PAHs 各组分含量比例与很多研究地区不同,如某重点污染源企业周边农田土壤 PAHs 以 BkF 和 BbF 为主 $^{[9]}$ ;某郊区土壤 PAHs 以 Phe、Ant 和 Fla 为主,城区土壤以 IcdP 和 BghiP 为主 $^{[10]}$ .由此可知,相比农田和企业等功能区,城乡交错区土壤中 PAHs 组分显著不同,主要与土壤自身功能及其所处环境密切相关.

表 2 城乡交错区土壤中 PAHs 含量

浓度范围

环数

6环

化合物 Concentration Average Numbers TEF English Coefficient of Detection Compounds range/ concentration/ of ring ratio/% abbreviations variation/%  $(\,ng\!\boldsymbol{\cdot} g^{-1}\,)$  $(\operatorname{ng} \cdot \operatorname{g}^{-1})$ 萘 2环 0.37-22.22 6.69 0.001 100% Nap 3环 苊烯 0.001 0.11 - 11.131.93 189 100% 苊 3环 0.16 - 4.301.47 0.001 103 100% 芴 Flu 3 环 0.09 - 9.983.57 0.001 101 100% 菲 Phe 3环 3.97 - 125.9633.62 0.001 123 100% 蒽 Ant 3环 0.02 - 23.094.45 0.01 171 100% 炭蔥 Fla 4环 3.40-255.53 56.68 0.001 152 100% 4环 茈 Pyr 1.96-192.96 41.14 0.001 158 100% 苯并(a)蒽 4环 1.09-127.67 27.12 0.1 100% BaA 160 崫 Chr 4环 1.43-182.43 42.24 0.01 147 100% 苯并(b) 荧蒽 5 环 0.62 - 269.53149 BbF 60.25 0.1 100% 苯并(k)荧蒽 BkF 5环 0.24 - 80.6717.67 0.1 151 100% 苯并(a)芘 BaP 5环 0.11-167.22 34.14 1 165 100% 二苯并(a,h)蒽 DBA 5环 0.64 - 164.2934.85 1 167 100% 茚(1,2,3,cd)并芘 IcdP6环 0.04 - 178.1735.66 0.1 159 100%

Table 2 Concentrations of PAHs in soil from the peri-urban area

平均浓度

变异系数

176

156

检出率

100%

10.19

251.93

411.67

0.31 - 52.80

4.17-1169.98

16.60-1854.21

0.01

注: Σ<sub>7</sub>PAHs:7 种致癌多环芳烃(BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DBA, IcdP);Σ<sub>16</sub>PAHs:16 种 PAHs 总含量;TEF:毒性当量因子<sup>[11]</sup>

Note:  $\Sigma_7$ PAHs: concentrations of 7 carcinogenic PAHs (BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DBA, IcdP);  $\Sigma_{16}$  PAHs: total concentrations of 16 PAH; TEF: toxic equivalency factors.

目前在我国针对土壤 PAHs 污染评价尚未制定统一标准,通常采用 Maliszewska-Kordybach [12]提出的土壤 PAHs 评价方法.该方法规定  $\Sigma_{16}$  PAHs 含量小于 200 ng·g - 1 为未受到污染、200—600 ng·g - 1 为轻度污染、600—1000 ng·g - 1 为中度污染、大于 1000 ng·g - 1 为重度污染.按照该评价标准,从图 2 可知,采样点 P1、P2、P5、P6、P8、P9 为未受到污染,P4 为轻微污染,P3 和 P7 属于重度污染.很明显,受 PAHs 污染严重的点位主要集中在人口分布密集、交通繁忙、城市化建设频繁区域;而靠近农村区域污染较轻.由此可见,城乡交错区人为社会和经济活动在一定程度上对土壤中 PAHs 污染产生较大的影响.

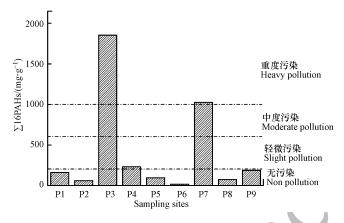


图 2 城乡交错区土壤中 16 种 PAHs 污染评价

Fig.2 Pollution assessment of 16 PAHs in soil from the peri-urban area

该城乡交错区土壤中 PAHs 含量低于武汉北湖地区、山东农田土壤、西安市公园地区以及福建闽江沿岸土壤;高于北京东南郊灌区、东江流域农村土壤、黔南地区、新疆开都河和滴水湖地区(表3).与国内相关研究地区相比较,本研究区域土壤中 PAHs 处于中等污染水平.就 PAHs 不同环数组分而言,研究区同滴水湖地区组成相同,以5—6 环组分为主(分别为41.3%和47.5%),其次是4 环组分(分别为38.9%和36.2%)和2—3 环组分(分别为19.9%和16.3%).因此,该城乡交错区 PAHs 以高分子量(4 环以上)为主,平均贡献量高于80%.考虑到高分子量 PAHs 主要来自于煤炭、化石燃料的高温燃烧[10],以上结果表明该研究地区主要存在煤炭和化石污染源.

	Table 3	Concentrations of	PAHs in soil fro	om domestic rel	ated research a	ıreas	
研究地区 Study areas	PAHs 种类 PAHs species	浓度范围 Concentration range/ (ng·g <sup>-1</sup> )	平均浓度 Average concentration/ (ng·g <sup>-1</sup> )	2—3 环 Ring of 2 and 3	4 环 4-ring	5—6 环 Ring of 5 and 6	文献 References
滴水湖	16	9.64—56.61	39.41	16.3%	36.2%	47.5%	[13]
山东省农田	16	112.10—2744.80	556.21	54.3%	25.7%	20%	[14]
武汉北湖	16	120.03—29844.01	4114.30	3.7%	19.8%	76.6%	[ 15 ]
黔南地区	16	3.70—260.64	56.81	34.5%	44.5%	21%	[16]
东江流域农村	16	24.00—238.12	106.96	44.6%	26.5%	27.15%	[17]
新疆开都河	16	6.61—128.03	57.81	91%	N.R.	N.R.	[ 18 ]
北京东南郊灌区	16	113.50—449.80	258.50	28.1%	23.9%	48.0%	[19]
福建闽江沿岸	16	70.70—1667.83	480.28	50.0%	22.9%	27.1%	[ 20 ]
西安市公园	16	362.00—1336.00	591.00	58.7%	18.6%	22.7%	[21]
本研究	16	16.60—1854.21	411.67	19.9%	38.9%	41.3%	

表3 国内相关研究区域土壤样品中 PAHs 含量

注: N.R.: 无结果(No result).

#### 2.2 城乡交错区土壤中 PAHs 分布及组成

如图 3 所示,不同地区土壤中 $\Sigma_{16}$ PAHs 含量和组成具有明显差异.除 P2 点位 Nap 含量偏高(可能为近期输入)外,其他各点位 Nap、Acy、Ace、Flu 等 4 种单体含量普遍较低,可能与低环 PAHs 沸点低易

挥发、易降解和迁移有关 $^{[14-17]}$ .P3 和 P7 点位 $\Sigma_{16}$ PAHs 含量明显高于其他点位,分别为 1854.21 ng·g $^{-1}$ 和 1025.14 ng·g $^{-1}$ .这些区域人口众多、交通繁忙、城市化建设频繁,社会活动和经济活动中大量 PAHs 被释放到环境,最终沉降到土壤中,可能为土壤中 PAHs 提供输入与累积.P4 点位的 $\Sigma_{16}$ PAHs 含量相对较大 (232.40 ng·g $^{-1}$ ),与其位于沪渝高速附近受到交通机动车污染排放影响有关.采样点 P8 和 P6 的  $\Sigma_{16}$ PAHs含量最低,分别为 73.64 ng·g $^{-1}$ 和 16.64 ng·g $^{-1}$ ;这些点位均位于农田种植区,周边居民分散,受人为干扰较少.综上所述,研究区 PAHs 含量在空间分布上表现为密集居民区、城区高于农田种植区,交通干线附近高于农田种植区。该结论与国内很多研究地区土壤中 PAHs 分布一致:城区土壤中 PAHs 高于郊区和农田地区 $^{[6,9-11]}$ .随着武汉和鄂州地区经济发展,在城乡交错区城镇化建设快速进程中,日常生活、交通、城镇建设等逐步成为土壤中 PAHs 的重要来源.

根据苯环数不同将 PAHs 分为低环(2—3 环)、中环(4 环)和高环(5—6 环).研究区土壤中低环 PAHs 占总 PAHs 比例的 9.9%—40.8%,均值为 19.9%;中环 PAHs 所占比例为 18.9%—47.4%,均值为 38.9%;高环 PAHs 所占比例为 11.8%—70.0%,均值为 41.3%;中高环 PAHs 共占总 PAHs 比例超过 80%.图 4 中大多数点位土壤中 PAHs 高环含量大于低环含量,以 4 环和 5 环为优势组分;同时,在 P1、P4、P5 和 P6 点位也存在较大比例的 3 环组分.一般地,中、高环 PAHs 主要源于生物质及化石燃料高温燃烧,2—3 环主要源于石油产品低温转化、不完全燃烧及其精炼品挥发、泄漏等[22-24].因此,初步判断该城乡交错区土壤中 PAHs 为混合型污染源输入,其中主要来源为化石燃烧源,也存在一定石油源 PAHs 输入.

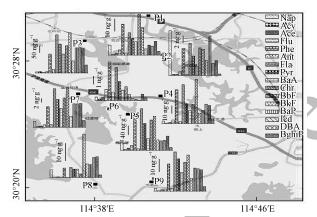


图 3 城乡交错区土壤中 16 种 PAHs 点位分布 Fig.3 Distribution of 16 PAHs in soil from the peri-urban area

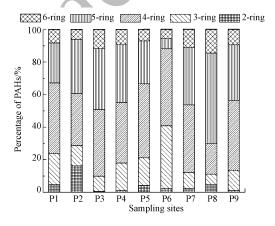


图 4 城乡交错区土壤中不同环数 PAHs 含量组成 Fig.4 Constitution of PAHs with different rings in soil from the peri-urban area

## 2.3 城乡交错区土壤中 PAHs 的来源分析

通常采用一些特定 PAHs 异构体比值来解析排放源<sup>[10-14]</sup>,如 Ant/(Ant + Phe)比值小于 0.10 属石油源、大于 0.10 属燃烧源;Flu/(Flu + Pyr)比值小于 0.40 表明来自典型石油源、介于 0.40—0.50 之间表明来自燃油排放尾气、大于 0.50 则表明源于草本植物、木材和煤的不完全燃烧;BaA/(BaA + Chr)比值小于 0.20 主要来自于石油源、介于 0.20—0.35 之间来自于石油源和燃烧源混合污染、大于 0.35 来自于煤或生物质燃烧源;IcdP/(IcdP + BaP)比值小于 0.20 属于石油源、介于 0.20—0.50 之间属于石油燃烧源、大于 0.50 属于煤或生物质燃烧源,如图 5 所示,研究区 Ant/(Ant + Phe)比值为 0.003—0.18,分布于 0.10 左右两侧,说明石油源和燃烧源共同影响该地区.9 个点位中 Flu/(Flu + Pyr)比值均大于 0.50,表明生物质和煤等燃烧应是本研究地区土壤中 PAHs 重要来源.除点位 P1、P2、P5 介于 0.20—0.35 外,BaA/(BaA + Chr)的比值在其他点位均大于 0.35;同时 IcdP/(IcdP + BaP)比值除 P6 点位小于 0.20 外,其余各点位均大于 0.50,进一步表明该地区土壤中 PAHs 主要受草本植物、木材和煤等不完全燃烧影响。综合以上,该城乡交错区土壤中 PAHs 主要来源于燃烧源和石油源混合污染,应与采样点周边人口密集、人为活动频繁、交通繁忙车流量大等密切相关.在该城乡建设地区,促进经济快速发展的各类人为活动正成为影响土壤中 PAHs 的重要因素,应引起高度重视.

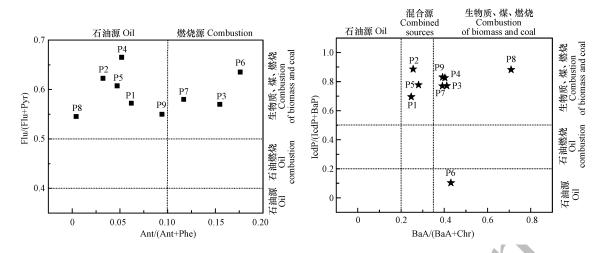


图 5 城乡交错区土壤中 PAHs 特征比值散点图

Fig.5 Scatter plot for the characteristic ratio of PAHs in soil from the peri-urban area

考虑到用于特征比值的异构体容易受环境因素影响可能存在比值不稳定等问题,采用多元统计方法深入研究 PAHs 环境行为十分必要.利用 SPSS 22.0 软件对研究区土壤中 16 种 PAHs 进行主成分分析,按特征值根大于 1 提取 2 个主成分,旋转后得到主成分载荷矩阵和提取方差贡献率,具体结果见表4.主成分 1 和主成分 2 分别解释方差变量的 74.6%和 17.9%,累积解释方差变量的 92.5%.主成分 1 中以4—6 环 PAHs 载荷较大,包括 Fla、Pyr、Chr、BaA、BbF、BkF、BaP、IcdP、DBA、BghiP,同时 3 环的 Acy、Ant、Phe 和 Flu 也有较高载荷,判断该因子代表煤燃烧源和机动车尾气排放以及秸秆等生物质燃烧排放.这是因为通常将 Ant、Fla、Pyr、BaA、BbF、BkF、BaP、Flu 看作煤燃烧指示物<sup>[6,25-26]</sup>,Acy 和高环 DBA、IcdP、BgihP 看作汽车尾气污染指示物<sup>[6,27]</sup>;同时,木材及麦秸燃烧大量排放 Phe、Ant 等物质<sup>[25]</sup>.主成分 2 中Nap 和 Ace 载荷较高,其中 Nap 载荷系数高达 0.976.考虑到 Nap 和 Ace 通常指示石油源污染<sup>[25]</sup>,因此主成分 2 反映主要来自石油源.综上所述,主成分分析进一步证实城乡交错区土壤中 PAHs 为混合来源,以化石燃烧源为主要污染源,同时存在部分石油源.在城市化建设发展中,城乡交错区的工业、农业、交通及生活等各种区域相互交错重叠,人为活动异常活跃,产生大量 PAHs 输入源,逐渐成为影响生活和环境的重要影响因素之一。

表 4 城乡交错区土壤中 PAHs 主成分分析

化合物 Compounds	主成分 1 Fractor 1	主成分 2 Fractor 2	化合物 Compounds	主成分 1 Fractor 1	主成分 2 Fractor 2
Nap	0.206	0.976	Chr	0.881	0.378
Acy	0.964	0.198	BbF	0.917	0.316
Ace	0.607	0.632	BkF	0.933	0.299
Flu	0.704	0.522	ВаР	0.929	0.323
Phe	0.872	0.34	IcdP	0.938	0.283
Ant	0.944	0.245	DBA	0.921	0.324
Fla	0.909	0.329	BghiP	0.931	0.3
Pyr	0.918	0.321	贡献率/%	74.6	17.9
BaA	0.914	0.33	累积贡献率/%	74.6	92.5

Table 4 Principle components analysis of PAHs in soils from the peri-urban area

## 2.4 城乡交错区土壤中 PAHs 健康风险评价

人们主要通过3种方式暴露于土壤中PAHs:经口摄入、皮肤接触以及呼吸吸入<sup>[19-22]</sup>.常利用终生癌症风险增量模型(Incremental lifetime cancer risks,ILCRs)评估土壤中PAHs 对人类健康风险,当癌症风险处于10<sup>-6</sup>—10<sup>-4</sup>之间表明有潜在健康风险,高于10<sup>-4</sup>时表明有很高潜在健康风险<sup>[27-28]</sup>.本文采用毒性

当量浓度( $TEQ_{BaP}$ )及 ILCRs 模型对研究区土壤中 PAHs 进行健康风险评价, 3 种暴露途径下癌症风险 计算公式如下所示 $[^{8,28]}$ ; 3 种暴露途径下所对应风险值列于表  $5^{[8,28]}$ .

$$\begin{split} \text{TEQ}_{\text{BaP}} &= \sum c_i \cdot \text{TEF}_i \\ \text{ILCR}_{\text{$\underline{\mathcal{B}}$} \cap \overline{\mathbb{H}} \cap \overline{\mathbb{H}}} &= \frac{c_{\pm \underline{\mathbf{i}}} \times \text{IR}_{\overline{\mathbb{H}} \wedge} \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{CF} \times \text{CSF}_{\overline{\mathbb{H}} \wedge}}{\text{BW} \times \text{AT}} \\ \text{ILCR}_{\underline{\mathcal{B}} \notin \overline{\mathbb{H}} \oplus \overline{\mathbb{H}}} &= \frac{c_{\pm \underline{\mathbf{i}}} \times \text{AF}_{\pm \underline{\mathbf{i}}} \times \text{SA} \times \text{ABS} \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{CF} \times \text{CSF}_{\underline{\mathcal{B}} \notin \overline{\mathbb{H}}}}{\text{BW} \times \text{AT}} \\ \text{ILCR}_{\underline{\mathbf{r}} \notin \overline{\mathbb{W}}} &= \frac{c_{\pm \underline{\mathbf{i}}} \times \text{IR}_{\underline{\mathbf{r}} \notin \overline{\mathbb{W}}} \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{CSF}_{\underline{\mathbf{r}} \notin \overline{\mathbb{W}}}}{\text{PEF} \times \text{BW} \times \text{AT}} \end{split}$$

表 5 终生致癌风险评价参数

 Table 5
 Parameters used for estimation of the incremental lifetime cancer risks (ILCRs)

参数	含义	取值/单位	参数	含义	取值/单位
Parameters	Meaning	Value/unit	Parameters	Meaning	Value/unit
$c_{\pm  ilde{ ilde{\pi}}}$	总 BaP 等量含量	mg∙kg <sup>-1</sup>	SA	皮肤暴露面积	成人 5700 cm <sup>2</sup> , 儿童 2 800 cm <sup>2</sup>
$\mathrm{IR}_{ar{\mathrm{H}}ar{\mathrm{A}}}$	土壤摄取速率	成人 100 mg·d <sup>-1</sup> , 儿童 200 mg·d <sup>-1</sup>	AF <sub>土壤</sub>	土壤附着因子	成人 0.07 mg·cm <sup>-2</sup> , 儿童 0.2 mg·cm <sup>-2</sup>
EF	暴露频率	成人 365 d·a <sup>-1</sup> , 儿童 180 d·a <sup>-1</sup>	ABS	皮肤吸附系数	0.13
ED	暴露年数	成人 70 a,儿童 6 a	IR呼吸	呼吸速率	成人 20 m³·d⁻¹, 儿童 5 m³·d⁻¹
CF	转化因子	$1\times10^{-6}~\mathrm{mg}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$	PEF	土壤尘形成系数	1.36×10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup>
BW	平均体重	成人 60 kg, 儿童 15 kg	$\mathrm{CSF}_{f \# ackslash}$	摄人 BaP 致癌斜率系数	7.3 kg·d·mg <sup>-1</sup>
AT	人均寿命	25550 d	CSF <sub>皮肤</sub>	皮肤接触 BaP 致癌 斜率系数	$25 \text{ kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$
$c_i$	第 i 种 PAHs 含量	ng∙g <sup>-1</sup>	CSF <sub>呼吸</sub>	呼吸 BaP 致癌斜率系数	3.9 kg·d·mg <sup>-1</sup>

由表 6 可知,研究区土壤中 BaP 等量含量是 0.99— $400.30 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (均值为  $83.78 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ),均低于安全值( $700 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) <sup>[6]</sup>.但是,点位  $P3(400.30 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1})$ 和  $P7(210.69 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1})$ 均远远高于其他采样点位,应引起密切重视.

表 6 城乡交错区土壤中 PAHs 终生致癌风险评价

Tabla	6	Hoolth	ricke with	ingramental	lifatima	oonoor	ricke	of PAHe	in (	coils from	the peri-urban	aron
1 able	o	пеанп	TISKS WITH	ıncrementat	шепте	cancer	risks	OF PAIDS	nn s	sous from	the peri-urban	area

项目 Items	P1	P2	Р3	P4	P5	Р6	P7	P8	Р9	平均值 Average
$ \overline{\text{TEQ}_{\text{BaP}}}/\\ (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}) $	22.41	13.21	400.30	38.41	12.24	0.99	210.69	19.25	36.50	83.78
ILCRs 成人 $_{\it $	$2.03 \times 10^{-5}$	$7.10 \times 10^{-6}$	$7.05 \times 10^{-5}$	$2.77 \times 10^{-5}$	$7.65 \times 10^{-6}$	$6.55 \times 10^{-7}$	6.13×10 <sup>-5</sup>	$9.89 \times 10^{-6}$	$2.69 \times 10^{-6}$	$2.31 \times 10^{-5}$
ILCRs 成人 <sub>皮肤接触</sub>	$1.84 \times 10^{-5}$	$1.08 \times 10^{-5}$	$2.08 \times 10^{-5}$	$3.15 \times 10^{-5}$	$1.00 \times 10^{-5}$	$8.08 \times 10^{-7}$	$1.70 \times 10^{-5}$	$1.58 \times 10^{-5}$	$2.99 \times 10^{-5}$	$1.72 \times 10^{-5}$
ILCRs 成人 <sub>呼吸</sub>	$8.24 \times 10^{-9}$	$4.86 \times 10^{-9}$	$1.47 \times 10^{-7}$	$1.41 \times 10^{-8}$	4.50×10 <sup>-9</sup>	$3.62 \times 10^{-10}$	$7.75 \times 10^{-8}$	$7.08 \times 10^{-9}$	$1.34 \times 10^{-8}$	$3.08 \times 10^{-8}$
$\Sigma$ ILCRs	$3.87 \times 10^{-5}$	$1.79 \times 10^{-5}$	$9.14 \times 10^{-5}$	5.92×10 <sup>-5</sup>	1.77×10 <sup>-5</sup>	$1.46 \times 10^{-6}$	$7.84 \times 10^{-5}$	$2.57 \times 10^{-5}$	$3.26 \times 10^{-5}$	$4.03 \times 10^{-5}$
ILCRs 儿童 <sub>经口摄人</sub>	$1.04 \times 10^{-5}$	$6.15 \times 10^{-6}$	$6.86 \times 10^{-5}$	1.79×10 <sup>-5</sup>	5.70×10 <sup>-6</sup>	$4.59 \times 10^{-7}$	5.81×10 <sup>-5</sup>	$8.96 \times 10^{-6}$	$1.70 \times 10^{-6}$	$1.98 \times 10^{-5}$
ILCRs 儿童 <sub>皮肤接触</sub>	$1.30 \times 10^{-5}$	$7.66 \times 10^{-6}$	$2.02 \times 10^{-5}$	2.23×10 <sup>-5</sup>	7.10×10 <sup>-6</sup>	$5.72 \times 10^{-7}$	1.22×10 <sup>-5</sup>	1.12×10 <sup>-5</sup>	$2.12 \times 10^{-5}$	$1.28 \times 10^{-5}$
ILCRs 儿童 <sub>呼吸</sub>	2.59×10 <sup>-9</sup>	1.53×10 <sup>-9</sup>	4.62×10 <sup>-8</sup>	4.43×10 <sup>-9</sup>	1.41×10 <sup>-9</sup>	$1.14 \times 10^{-10}$	2.43×10 <sup>-8</sup>	2.22×10 <sup>-9</sup>	$4.21 \times 10^{-9}$	9.67×10 <sup>-9</sup>
$\Sigma$ ILCRs	2.34×10 <sup>-5</sup>	1.38×10 <sup>-5</sup>	8.88×10 <sup>-5</sup>	4.02×10 <sup>-5</sup>	1.28×10 <sup>-5</sup>	1.03×10 <sup>-6</sup>	7.03×10 <sup>-5</sup>	2.02×10 <sup>-5</sup>	$2.29 \times 10^{-5}$	3.26×10 <sup>-5</sup>

研究区通过呼吸暴露于土壤 PAHs 中的风险,无论是成人或儿童皆低于 10<sup>-6</sup>,几乎不存在风险;而通过皮肤接触以及经口摄入途径暴露于土壤 PAHs 的风险处于 10<sup>-6</sup>—10<sup>-4</sup>之间,存在一定潜在风险.因

此,儿童与成人通过3种途径暴露致癌风险大小顺序均为经口摄入>皮肤接触>呼吸.需要重视的是,本研究地区成人和儿童暴露于土壤中 PAHs 致癌风险(∑ILCRs)分别为1.46×10<sup>-6</sup>—9.14×10<sup>-5</sup>和1.03×10<sup>-6</sup>—8.88×10<sup>-5</sup>,虽然儿童通过3种途径暴露致癌风险(均值为3.26×10<sup>-5</sup>)皆低于成人(均值为4.03×10<sup>-5</sup>),但是,考虑到儿童本身抵抗力低于成人,该研究地区对于儿童的潜在健康风险不容忽视.此外,在P3和P7点位,成人和儿童通过3种途径暴露致癌风险均高于其他点位,特别是经口摄入和皮肤接触途径暴露风险已超过可接受致癌风险(10<sup>-6</sup>),对人群健康构成潜在威胁,需引起高度重视.

## 3 结论(Conclusion)

- (1)该城乡交错区土壤中 $\Sigma_{16}$ PAHs 含量为 16.60—1854.21 ng·g<sup>-1</sup>,均值为 411.67 ng·g<sup>-1</sup>;7 种致癌单体多环芳烃  $\Sigma_7$ PAHs 含量为 4.17—1169.98 ng·g<sup>-1</sup>,均值为 251.93 ng·g<sup>-1</sup>.不同点位 PAHs 污染水平差异较大,其中在居民密集区、城市建设及交通繁忙区域尤为显著,说明城乡交错区人为社会和经济活动在一定程度上对土壤中 PAHs 污染产生较大影响.
- (2)本研究地区土壤中 Nap、Acy、Ace 和 Flu 四种单体含量普遍较低,可能与低环 PAHs 更易于降解和迁移有关.土壤中 PAHs 高环含量大于低环含量,以 4 环和 5 环为优势组分,初步判断主要来源为化石燃烧源.同时,由于低环相对于高环更易生物降解和光解,而在各个采样点均含有少量不同比例低环PAHs,可以推断该地区存在一定石油源的 PAHs 输入.
- (3)采用特征比值指示该城乡交错区土壤 PAHs 排放源,结果显示主要来源为燃烧源和石油源混合污染,与采样点附近人口密集、交通繁忙、建筑施工频繁等密切相关.主成分分析结果显示该地区土壤中PAHs 主要源于煤燃烧和机动车尾气排放以及秸秆等生物质低温燃烧排放,同时也有部分石油源污染,与特征比值分析结果一致.在城市化建设发展中,城乡交错区工业、农业、交通及生活等各种区域相互交错重叠,人为活动异常活跃,产生大量 PAHs 输入源,逐渐成为影响生活和环境重要影响因素之一.
- (4)该城乡交错区对于成人和儿童通过呼吸暴露于土壤 PAHs 几乎不存在风险;而通过皮肤接触及经口摄入途径暴露于土壤 PAHs 存在一定潜在风险.此外,儿童通过 3 种途径暴露致癌风险皆低于成人; 并且,儿童与成人通过 3 种途径暴露的致癌风险大小顺序为经口摄入>皮肤接触>呼吸.

#### ●参考文献(References)

- [1] 陈志凡, 范礼东, 陈云增, 等.城乡交错区农田土壤重金属总量及形态空间分布特征与源分析[J]. 环境科学学报,2016,36(4): 1317-1327.
  - CHEN Z F, FAN L D, CHEN Y Z, et al. Spatial distribution and source analysis of heavy metals in agricultural soils in a peri-urban area based on IDW interpolation and chemical fractions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(4): 1317-1327 (in Chinese).
- [2] 付传城, 王文勇, 潘剑君, 等.城乡结合带土壤重金属时空变异特征与源解析[J]. 土壤学报,2014,51(5): 1066-1077. FU C C, WANG W Y, PAN J J, et al. Spatial-temporal variation and source apportionment of soil heavy metals in peri-urban area[J]. Acta Pedologica Sinica, 2014, 51(5): 1066-1077(in Chinese).
- [3] KAPUNGWE E.M. Heavy metal contaminated food crops irrigated with wastewater in peri-urban areas, Zambia[J]. Open Journal of Metal, 2013, 3(2A): 77-88.
- [4] WILD S R, JONES K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget[J]. Environmental Pollution, 1995, 88(1): 91-108.
- [5] YANG W, LANG Y H, LI G L. Cancer risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soils from Jiaozhou Bay wetland [J]. Chemosphere, 2014, 112: 289-295.
- [6] 王静,刘明丽,张士超,等.沈抚新城不同土地利用类型多环芳烃含量、来源及人体健康风险评价[J].环境科学,2017,38(2):703-710.
  - WANG J, LIU M L, ZHANG S C, et al. Concentration, sources and ecological risks of PAHs of different land use types in Shenfu new city [J]. Environmental Science, 2017, 38(2): 703-710(in Chinese).
- [7] XIAO R, BAI J H, WANG J J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wetland soils under different land uses in a coastal estuary: Toxic levels, sources and relationships with soil organic matter and water-stable aggregates[J]. Chemosphere, 2014, 110: 8-16.
- [8] ZHANG J Q, QU C K, QI S H, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric dustfall from the industrial corridor in Hubei Province, Central China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2015, 37(5); 891-903.
- [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] SUMAN S, SINHA A, TARAFDAR A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India[J]. Science of the Total Environment, 2016, 545-546(68): 353-360.
- [12] MALISZEWSKA K B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland; Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination [J]. Applied Geochemistry, 1996, 1(1-2); 121-127.
- [13] 郭雪, 毕春娟, 陈振楼, 等.滴水湖及其水体交换区沉积物和土壤中 PAHs 的分布及生态风险评价[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 228-235.
  - GUO X, BI C J, CHEN Z L, et al. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and soils from Dishui lake and its water exchange areas [J]. Environmental Science, 2014, 35(7): 228-235(in Chinese).
- [14] 葛蔚,程琪琪,柴超,等.山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析[J]. 环境科学,2017,38(4): 1587-1596. GE W, CHENG Q Q, CHAI C, et al. Pollution characteristics and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils from Shandong[J]. Environmental Science, 2017, 38(4): 1587-1596(in Chinese).
- [15] HULS, HEGH, LIUXW, et al. Study of polycyclic aromatic hydrocarbons distribution and their origination in the soil of Beihu area, China[J]. Advanced Materials Research, 2011, 281: 280-285.
- [16] 林野,方志青,王志康,等.黔南地区表层土壤中多环芳烃的污染特征[J]. 贵州农业科学,2015,43(1):159-161. LIN Y, FANG Z Q, WANG Z K, et al. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in topsoil of Guizhou Qiannan district [J].Guizhou Agricultural Sciences, 2015, 43(1):159-161(in Chinese).
- [17] 郑太辉, 冉勇, 陈来国.东江流域农村土壤中多环芳烃的分布特征及其健康风险评估[J]. 生态环境学报,2014,23(4):657-661. ZHENG TH, RANY, CHENL G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the rural soils of Dongjiang river basin: Distribution and human health risks[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, 23(4):657-661(in Chinese).
- [18] 沈贝贝,吴敬禄,赵中华,等.新疆开都河流域不同环境介质中的有机氯农药和多环芳烃残留及分布特征[J]. 矿物岩石地球化学 通报,2016,35(4):646-652.

  SHEN B B, WU J L, ZHAO Z H, et al. Residue and distribution characteristics of organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in different environmental components of the Kaidu river catchment, Xinjiang[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(4):646-652(in Chinese).
- [19] 李艳, 顾华, 黄冠华, 等.北京东南郊灌区多环芳烃污染风险与人体健康风险评估[J]. 农业机械学报,2017,48(9): 237-249. LI Y, GU H, HUANG G H, et al. Contamination and health risk assessment of PAHs in irrigation district in southeastern suburb of Beijing [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(9): 237-249(in Chinese).
- [20] 孙焰,祁士华,李绘,等.福建闽江沿岸土壤中多环芳烃含量、来源及健康风险评价[J]. 中国环境科学,2016,36(6):1821-1829. SUN Y, QI S H, LI H, et al. Concentrations, sources and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils collected along the banks of Minjiang river, Fujian, China[J]. China Environmental Science, 2016, 36(6):1821-1829(in Chinese).
- [21] 周燕, 卢新卫.西安市公园土壤多环芳烃污染特征,来源及风险评价[J]. 环境科学,2017,38(11): 4800-4808 ZHAO Y, LU X W. Pollution, source and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in park soil of Xi'an city[J]. Environmental Science, 2017,38(11): 4800-4808(in Chinese).
- [22] 张家泉,胡天鹏,邢新丽,等.大治湖表层沉积物-水中多环芳烃的分布、来源及风险评价[J]. 环境科学,2017,38(1): 170-179. ZHANG J Q, HU T P, XING X L, et al. Distribution, sources and risk assessment of PAHs in the surface sediments and water from the Daye lake[J]. Environmental Science, 2017, 38(1): 170-179(in Chinese).
- [23] WANG C.Y., GAO X.L., SUN Z.G., et al. Evaluation of the diagnostic ratios for the identification of spilled oils after biodegradation [J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 68(4):917-926.
- [24] 周海军, 杜远江, 都达古拉, 等. 呼和浩特市冬季  $PM_{10}$ 中多环芳烃的污染特征及来源解析[J]. 环境化学, 2016, 35(8): 1707-1714.
  - ZHOU H J, DU Y J, DUDAGULA, et al. Characterization and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons bound to  $PM_{10}$  during winter in Hohhot[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(8): 1707-1714(in Chinese).
- [25] 王乙震, 张俊, 周绪申, 等.白洋淀多环芳烃与有机氯农药季节性污染特征及来源分析[J]. 环境科学,2017,38(3): 964-978. WANG Y Z, ZHANG J, ZHOU X S, et al. Seasonal pollution characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface water of Baiyangdian Lake[J]. Environmental Science, 2017, 38(3): 964-978(in Chinese).
- [26] 吴义国,方冰芯,李玉成,等.杭埠-丰乐河表层沉积物中多环芳烃的污染特征、来源分析及生态风险评价[J]. 环境化学,2017,36 (2):420-429.
  - WU Y G, FANG B X, LI Y C, et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Hangbu-Fengle river; pollution characteristics, potential source and risk assessment [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(2); 420-429(in Chinese).
- [27] YU B B, XIE X J, MA L Q, et al. Source, distribution, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust from Tianjin, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 1(4): 2817-2825.
- [28] SUN C Y, ZHANG J Q, MA Q Y, et al. Human health and ecological risk assessment of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking source water from a large mixed-use reservoir [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2015, 2(11): 13956-13969.