

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019030601

蓝家程, 孙玉川, 胡宁, 等. 岩溶槽谷区土壤多环芳烃健康风险评价[J]. 环境化学, 2019, 38(9): 1973-1981.

LAN Jiacheng, SUN Yuchuan, HU Ning, et al. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of karst trough valley in Chongqing[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(9): 1973-1981.

岩溶槽谷区土壤多环芳烃健康风险评价*

蓝家程^{1,2**} 孙玉川^{3,4**} 胡宁⁵ 姜勇祥⁶ 龙家辉⁶

(1. 贵州师范大学喀斯特研究院, 贵阳, 550001; 2. 贵州师范大学国家喀斯特石漠化防治工程技术研究中心, 贵阳, 550001;
3. 岩溶环境重庆市重点实验室, 重庆, 400715; 4. 西南大学地理科学学院, 重庆, 400715;
5. 河南省新乡市地震局, 新乡, 453000; 6. 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵阳, 550025)

摘要 以重庆老龙洞岩溶槽谷为例, 利用 BaP 毒性当量浓度 (BaP_{eq}) 和终生癌症风险增量模型对儿童和成人暴露于土壤 PAHs 的健康风险进行评价。研究表明, 土壤中 $BaP_{eq} \sum_{16} PAHs$ 为 $87.5 \pm 156.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 7 种致癌性 PAHs 占了 97.8%; $BaP_{eq} \sum_{10} PAHs$ 平均值为 $32.9 \pm 37.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 33.3% 的采样点的 BaP_{eq} 超过了荷兰土壤环境质量标准目标参考值 ($33.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 表明土壤 PAHs 存在潜在风险; 儿童和成人的终生癌症风险 (ILCR) 分别为 $1.17 \times 10^{-7} - 7.11 \times 10^{-6}$, $1.24 \times 10^{-7} - 7.52 \times 10^{-6}$, 平均值为 8.8×10^{-7} 和 9.3×10^{-7} , 总体在可接受的风险范围内, 但有部分存在潜在风险; DaA 和 BaP 产生的致癌风险占到总风险的 35.2% 和 30.4%, 是最主要的贡献组成; 不同暴露途径对人群的致癌风险水平为: 皮肤接触 > 经口摄入 > 呼吸吸入。经口摄入和皮肤接触对总致癌风险的贡献几乎为 100%, 高出呼吸吸入 $10^2 - 10^6$ 倍, 是土壤 PAHs 致癌风险的主要暴露途径。

关键词 岩溶槽谷, 多环芳烃, 健康风险评价, 土壤。

Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of karst trough valley in Chongqing

LAN Jiacheng^{1,2**} SUN Yuchuan^{3,4**} HU Ning⁵ JIANG Yongxiang⁶ LONG Jiahui⁶

(1. School of Karst Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. State Engineering Technology for Karst Desertification Control, Guizhou Normal University, Guiyang, 550001, China; 3. Chongqing Key Laboratory of Karst Environment, Southwest University, Chongqing, 400715, China; 4. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing, 400715, China; 5. Seismological Bureau of Xinxiang, Xinxiang, 453000, China; 6. School of Geography & Environment Science, Guizhou Normal University, Guiyang, 550025, China)

Abstract: The human health risks exposed to the PAHs in soils for children and adults were assessed using the toxic equivalent values of benzo[a]pyrene (BaP_{eq}) and incremental lifetime cancer risks (ILCR) model in Laolongdong karst trough valley. The results showed that $BaP_{eq} \sum_{16} PAHs$ was $87.5 \pm 156.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. The seven carcinogenic PAHs contaminants BaP_{eq} values accounted for the vast majority of the total BaP_{eq} , with a mean value of 97.8%. The BaP_{eq} of 10 PAHs in the Dutch soil standard was $32.9 \pm 37.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 33.3% of soil samples in this study were

2019 年 3 月 6 日收稿 (Received: March 6, 2019).

* 国家自然科学基金 (41761091), 贵州省科学技术基金 (黔科合 J 字 [2015] 2111 号, 黔科合基础 [2017] 1417), 贵州师范大学 2017 年度学术新苗培养及创新探索专项项目 (黔科合平台人才 [2017] 5726-27) 和贵州师范大学 2014 年博士科研启动项目 (600204) 资助。

Supported by Chinese Nation Nature Fund (41761091), Guizhou Province Science and Technology Fund (Qiankehe J [2015] 2111, Qiankehe Foundation [2017] 1417, Guizhou Normal University's Academic New Seedling Cultivation and Innovation Exploration Project in 2017 and Guizhou Normal University Doctoral Research Fund in 2014 (600204).

** 通讯联系人, Tel: 13883372371, E-mail: sunyc@swu.edu.cn; Tel: 18302602819, E-mail: lanjiacheng@gznu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13883372371, E-mail: sunyc@swu.edu.cn; Tel: 18302602819, E-mail: lanjiacheng@gznu.edu.cn

higher than Dutch target value ($33.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), indicating potential risk of PAHs in soils. Cancer risks for children ranged from 1.17×10^{-7} to 7.11×10^{-6} , with a mean value 8.8×10^{-7} , and for adults ranged from 1.24×10^{-7} to 7.52×10^{-6} , with a mean value of 9.3×10^{-7} . Most of the cancer risks were acceptable, but some were potential risks. The cancer risks from DaA and BaP were the highest, accounted for 35.2% and 30.4% of the total cancer risks. Thus, the cancer risks from DaA and BaP were the major components of the total cancer risks. The cancer risks of PAHs for the three exposure pathways decreased as follows: dermal contacts > direct ingestion > inhalation. Cancer risks through ingestion and dermal contacts were about 10^2 to 10^6 higher than that through inhalation. Therefore, they were two most important exposure pathways and contributed almost 100% to the total cancer risk for adults and children.

Keywords: karst trough valley, polycyclic aromatic hydrocarbons, health risk assessment, soils.

多环芳烃 (polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是一类典型的持久性有机污染物,广泛分布于环境介质中.由于 PAHs 具有致癌、致畸、致突变性而威胁人类健康,美国环境保护局 (United States Environmental Protection Agency, USEPA) 将 16 种 PAHs 列为优先控制污染物^[1],其中的 7 种 PAHs (苯并[a]蒽 (BaA)、苯并[a]芘 (BaP)、蒽 (Chry)、茚并[1,2,3-cd]芘 (InP)、苯并[b]荧蒽 (BbF)、苯并[k]荧蒽 (BkF)、二苯并[a,h]蒽 (DaA)) 被认为是致癌 PAHs^[2].尤其是 BaP 和 DaA,一旦吸入和皮肤接触,具有强烈的致癌风险^[3].例如皮肤癌、肺癌和膀胱癌都与 PAHs 有关^[4-5].PAHs 由于其疏水性、难降解性,容易被土壤颗粒吸附,使得土壤成为 PAHs 重要储存库^[6].土壤中的 PAHs 可通过直接摄入、呼吸吸入或皮肤接触等直接或间接的对人体健康产生威胁^[2].因此,为了解土壤中 PAHs 对人体健康的威胁,评估土壤 PAHs 的致癌风险水平显得非常重要.

由于中国城市化和工业化的快速发展,土壤 PAHs 污染对人体健康风险的研究引起了广泛关注^[2, 6-10].随着城市化的发展,城镇用地的扩张以及居民生活、企业和厂矿等产生大量的污染,重庆南山老龙洞流域土壤已受到 PAHs 不同程度的污染^[11],并导致地下水 PAHs 也有不同程度的检出^[12],对当地的生态环境和人体健康可能产生不容忽视的潜在风险.

本文选取处于城市化进程中的重庆典型岩溶槽谷区——老龙洞地下河流域为研究对象,利用终生癌症风险增量模型 (Incremental lifetime cancer risks, ILCR) 评估土壤 PAHs 对人类的健康风险,研究结果可为地方政府污染控制、治理和人类健康保护提供一定的参考价值.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 区域概况及土样采集

重庆南山老龙洞地下河流域为典型岩溶槽谷区,位于重庆市区东南面南岸区与巴南区境内.区域气候为亚热带温暖湿润气候,年均降雨量 1100 mm,年均气温为 18.7°C .区域整体地貌类型为背斜低山,地势总体为北高南低,在流域南部和北部分别呈现“一山三岭两槽”和“一山二岭一槽”式的岩溶景观.流域面积约为 12.6 km^2 ,其中城市和工业用地约占 58.5%,农用地占 22.1%,林地占 19.4%^[13].流域人口分布密集,大约为 60000 人,主要分布于流域上游的黄桷垭镇,流域中下游分布有老厂社区、重庆第二师范学院等主要居民区和包括机械、化工、泡沫、家具、木材、电焊、床垫、食品等几十家小作坊和企业以及年产百万吨的水泥厂、石材等厂矿.此外还有多处露天生活和建筑垃圾焚烧点.交通排放与煤炭、石油及生物物质的高温燃烧以及中低温转化的石油源为区域 PAHs 的主要来源^[11].

土壤采样点主要分布于岩溶槽谷洼地内的菜地和荷塘,主要种植白菜、花菜等以及莲藕,白菜、花菜等属于生长期,莲藕已采收.2012 年 12 月沿地下河流域上游至下游采集 0—20 cm 土样,相邻的 3—5 个点混合均匀组成 1 个样品,每个样品采集约 1 kg 土,总共 21 个样品.采集的样品去除石子、树叶、根系等杂质,风干过后过 0.25 mm 孔径筛,并于 -20°C 的冰箱中保存待测.研究区土壤采样点分布见图 1.

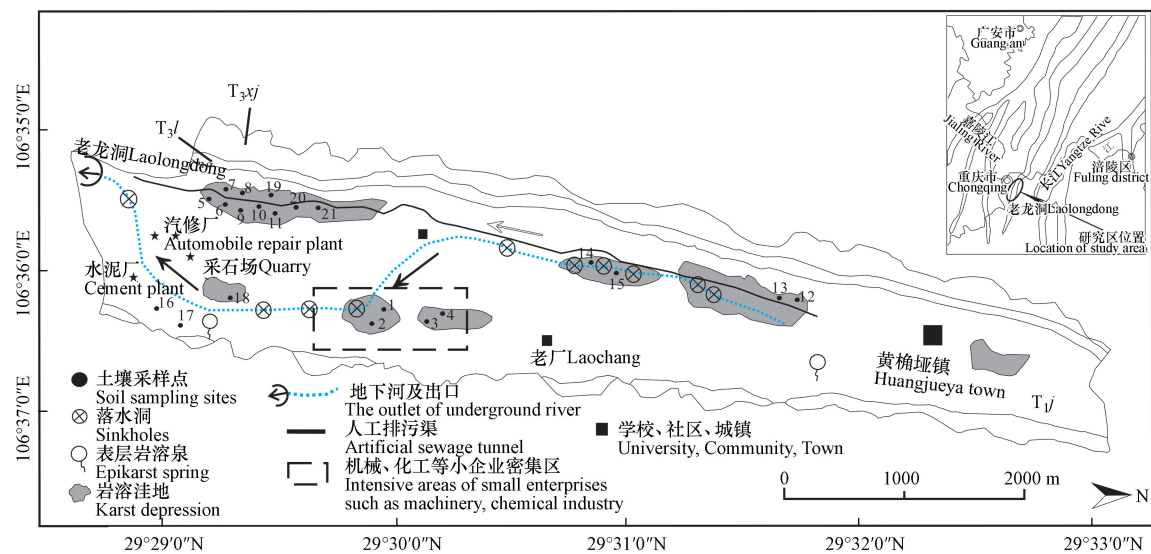


图 1 老龙洞岩溶槽谷土壤采样点分布

Fig.1 Sampling sites of soils in Laolongdong karst though valley

1.2 样品处理与 PAHs 分析

土壤中 PAHs 的处理与分析按照前期研究进行^[11] 土壤 PAHs 的提取和净化采用 USEPA3540 方法进行,准确称取 10 g 土样并加入 10 g 焙烧过的无水硫酸钠包好样品,加入 4 μL 浓度为 50 ng·μL⁻¹ 的 5 种回收率指示物:氘代萘(Nap-D8)、氘代二萘(Ace-D10)、氘代菲(Phe-D10)、氘代屈(Chr-D12)、氘代芘(Per-D12)后,使用二氯甲烷、正己烷和氧化铝-硅胶柱进行提取和净化.溶液经浓缩、转移后氮吹至 0.2 mL,加入 4 μL 浓度为 20 ng·μL⁻¹ 的六甲基苯待测.

使用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Agilent 7890A/5975C)检测 PAHs 质量浓度.色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30.0 m×0.32 mm×0.25 μm).进样口温度 280 ℃,载气为高纯氮气,流速为 1 mL·min⁻¹,不分流进样,进样量 1 μL.升温程序为:初始温度 50 ℃,保持 1 min,以 20 ℃·min⁻¹ 升温至 200℃后再以 10℃·min⁻¹ 升温至 290℃,保持 15 min.16 种 PAHs 使用内标法和多点校正曲线对多环芳烃进行定量分析.每 10 个样品分析的同时处理空白样品、加标样品和样品平行样,平行样品的相对标准偏差均小于 12%,进行质量保证与控制.该方法除 Nap 的平均回收率为 62%,其它回收指示物的回收率介于 76%—115%之间.检出下限范围为 0.5—3.1 ng·g⁻¹.

1.3 PAHs 的致癌风险评估

USEPA 推荐的 ILCR 模型已被广泛应用于土壤环境中 PAHs 的健康风险评估^[6, 10, 14-16].本研究采用 ILCR 模型评估不同人群(儿童、成人)通过经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入等 3 种暴露途径摄入 PAHs 的终生致癌风险.具体计算公式如下^[6, 14, 17].

$$ILCR_{Ingestion} = \frac{CS \times \left(CFS_{Ingestion} \times \sqrt[3]{\frac{BW}{70}} \right) \times IR_{soil} \times EF \times ED}{BW \times AT \times 10^6}$$

(1)

$$ILCR_{Dermal} = \frac{CS \times \left(CFS_{Dermal} \times \sqrt[3]{\frac{BW}{70}} \right) \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT \times 10^6}$$

(2)

$$ILCR_{Inhalation} = \frac{CS \times \left(CFS_{Inhalation} \times \sqrt[3]{\frac{BW}{70}} \right) \times IR_{air} \times EF \times ED}{BW \times AT \times PEF}$$

(3)

$$ILCR = \sum (ILC R_{Ingestion} + ILCR_{Inhalation} + ILCR_{Dermal})$$

(4)

$$CS = \sum (PAH_i \times TEF_i)$$

(5)

式中, $ILCR_{Ingestion}$ 、 $ILCR_{Dermal}$ 、 $ILCR_{Inhalation}$ 分别为人体经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入暴露于土壤 PAHs 的致癌风险;CS 为土壤中各 PAHs 转换为 BaP 毒性当量浓度的总和 ($mg \cdot kg^{-1}$),通过公式(5)计算, TEF_i 是第 i 种 PAHs 单体相当于 BaP 的毒性系数; $CSF_{Ingestion}$ 、 CSF_{Dermal} 、 $CSF_{Inhalation}$ 分别为人体经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入的致癌斜率因子 ($mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$) $^{-1}$; IR_{soil} 为人体土壤摄取速率 ($mg \cdot d^{-1}$); IR_{air} 人体呼吸速率 ($m^3 \cdot d^{-1}$);EF 为暴露频率 ($d \cdot a^{-1}$);ED 为暴露期(a);SA 为皮肤暴露表面积 (cm^2);AF 为皮肤黏附系数 ($mg \cdot cm^{-2}$);ABS 为皮肤吸收因子;BW 为人体平均体重 (kg),AT 为致癌效应平均时间 (d);PEF 为颗粒物排放因子 ($m^3 \cdot kg^{-1}$);ILCR 是 3 种暴露途径的总致癌风险.上述公式中涉及的暴露参数和其它参数的取值主要参考中华人民共和国国家环境保护标准《污染场地风险评估导则》(HJ 25.3—2014)和文献(见表 1).

表 1 终生致癌风险评价中使用的参数
Table 1 Parameters used for the estimation of the incremental lifetime cancer risks (ILCRs)

参数 Parameters	单位 Unit	儿童 Children	成人 Adults	数据来源 Data sources
土壤摄取速率(IR_{soil})	$mg \cdot d^{-1}$	200	100	[18]
呼吸速率(IR_{air})	$m^3 \cdot d^{-1}$	7.5	14.5	[18]
体重(BW)	kg	15.9	56.8	[18]
暴露频率(EF)	$d \cdot a^{-1}$	350	350	[18]
暴露期(ED)	a	6	24	[18]
致癌效应平均时间(AT)	d	26280	26280	[18]
皮肤暴露表面积(SA)	cm^2	2800	5700	[6, 17]
皮肤黏附系数(AF)	$mg \cdot cm^{-2}$	0.2	0.07	[18]
皮肤吸收因子(ABS)	无量纲	0.13	0.13	[6, 14, 17]
颗粒物排放因子(PEF)	$m^3 \cdot kg^{-1}$	1.36×10^9	1.36×10^9	[17]
经口摄入致癌斜率因子($CSF_{Ingestion}$)		7.3	7.3	[14, 17]
皮肤接触致癌斜率因子(CSF_{Dermal})	$(mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1})^{-1}$	25	25	[14, 17]
呼吸吸入致癌斜率因子($CSF_{Inhalation}$)		3.85	3.85	[14, 17]

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 PAHs 生态风险评价

由于污染物之间存在协同或拮抗的毒性作用,多种污染物的毒性可能高于或低于单种污染物的作用,因此需要综合考虑多种污染物进行 PAHs 的生态风险评价^[19].当前,基于 BaP 的毒性当量浓度(BaP_{eq})已被广泛用来进行 PAHs 的生态风险评价^[20-22].由表 2 可知,土壤中 $\sum_{16}PAHs$ 和 $\sum_7PAHs_{scarc}$ 的 BaP 毒性当量浓度的平均值分别为 $87.5 \pm 156.6 \text{ ng} \cdot g^{-1}$ 和 $86.4 \pm 156 \text{ ng} \cdot g^{-1}$.7 种致癌性 PAHs 的 BaP 毒性当量浓度平均占 16 种 PAHs 的比例为 97.8%(图 2a),这与其它研究结果一致^[19, 22],表明高环 PAHs 对总毒性当量浓度的贡献要远大于低环 PAHs,尽管土壤中有部分低环 PAHs 的浓度大于高环 PAHs 的浓度.DaA、BaP、BbF、BkF 对总毒性当量浓度贡献较大,分别占 35.2%、30.4%、12.3%和 8.2%.DaA、BaP、BbF 主要来源于交通尾气的排放^[23],BaP、BbF 和 BkF 是煤燃烧排放的典型污染物^[24-25],BbF 和 BkF 还主要来自于化石燃料的燃烧^[26].这与前期的研究结果相吻合,前期研究表明交通排放、煤和化石燃料燃烧是研究区土壤 PAHs 的主要来源^[11]. $BaP_{eq} \sum_{10}PAHs$ 平均值为 $32.9 \pm 37.4 \text{ ng} \cdot g^{-1}$, 33.3%的采样点超过荷兰土壤环境质量标准中的 10 种 PAHs 的目标参考值 ($33.0 \text{ ng} \cdot g^{-1}$) (图 2b),其中最大值(2 号点)约是该参考值的 6 倍,说明研究区土壤 PAHs 存在一定程度的风险. $BaP_{eq} \sum_{16}PAHs$ 、 $BaP_{eq} \sum_7PAHs_{scarc}$ 和 $BaP_{eq} \sum_{10}PAHs$ 的分布趋势基本一致,1—4 号点、9、11 和 14 号点的毒性当量浓度较大,且 $BaP_{eq} \sum_{10}PAHs$ 均超过了荷兰土壤目标参考值.这主要因为不同采样点环境条件不同导致其 PAHs 浓度和组成存在差异.1—4 号点、9、11 和 14 号点 PAHs 浓度均大于 $800 \text{ ng} \cdot g^{-1}$,其余采样点 PAHs 浓度大部分处

于 300—500 ng·g⁻¹,都小于平均值 752.6 ng·g⁻¹,并且 DaA、BaP、BbF、BkF 的浓度比其它采样点的浓度高.一方面与这几个土壤采样点土壤有机质含量较高有关,除了 14 号点有机质含量低于所有采样点的平均值 (45.33 g·kg⁻¹) 外,其余采样点有机质含量均大于 50 g·kg⁻¹,其中 2 号点土壤有机质含量最高 (73.57 g·kg⁻¹).研究区土壤有机质含量与 PAHs 浓度显著正相关,尤其与高环 PAHs 的相关性较强^[11],土壤有机质是影响土壤 PAHs 污染的重要因素^[27];另一方面与污染源排放强度有关,1—4 号采样点周围密集分布着机械制造厂、汽配厂、化工厂等二十多家小企业,而且离水泥厂和采石场较近,同时处于三岔路口附近,货运交通流量大,9 和 11 号点同样位于三岔路口附近,货车主要经过和停留的地方,产生的交通尾气和扬起灰尘会沉降到土壤中,而 14 号点可能与其位于别墅区开发建设附近受到汽油、柴油燃烧有关.

表 2 老龙洞岩溶槽谷土壤 PAHs 实测浓度及毒性当量浓度

Table 2 Measured concentration and BaP _{eq} concentration of PAHs in soils in Laolongdong karst though valley				
PAHs	平均浓度 Mean concentration/ (ng·g ⁻¹)	TEF ^[14]	荷兰土壤质量标准 Dutch soil quality standards/ (ng·g ⁻¹)	BaP _{eq} / (ng·g ⁻¹)
Nap	145.8±92.6	0.001	15	0.15±0.09
Acy	17.8±11.4	0.001		0.02±0.01
Ace	18.6±9.07	0.001		0.02±0.01
Flu	66.3±37.3	0.001		0.07±0.04
Phe	73.4±58.1	0.001	50	0.07±0.06
Ant	4.96±6.69	0.01	50	0.05±0.07
Fla	30.3±30.8	0.001	15	0.03±0.03
Pyr	23.1±25.7	0.001		0.02±0.03
BaA	16.5±17.8	0.1	20	1.65±1.78
Chry	69.3±68.0	0.01	20	0.69±0.68
BbF	60.3±57.4	0.1		6.03±5.74
BkF	54.5±79.8	0.1	25	5.45±7.98
BaP	20.1±24.2	1	25	20.1±24.2
InP	40.8±31.6	0.1	25	4.08±3.17
DaA	48.4±117.2	1		48.4±117.2
BgP	62.3±43.3	0.01	20	0.62±0.43
Σ ₁₆ PAHs	752.6±635.5			87.5±156.6
Σ ₇ PAHs _{s_{carc}}	310±390.3			86.4±156
Σ ₁₀ PAHs	518±410		33	32.9±37.4

注: Σ₁₆PAHs表示 16 种 PAHs, Σ₇PAHs_{s_{carc}}表示 7 种致癌性 PAHs, Σ₁₀PAHs表示荷兰土壤质量标准的 10 种 PAHs.
Note: Σ₁₆PAHs represents sum of 16 PAHs, Σ₇PAHs_{s_{carc}} represents sum of 7 carcinogenic PAHs, Σ₁₀PAHs represents sum of 10 PAHs of Dutch soil quality standards.

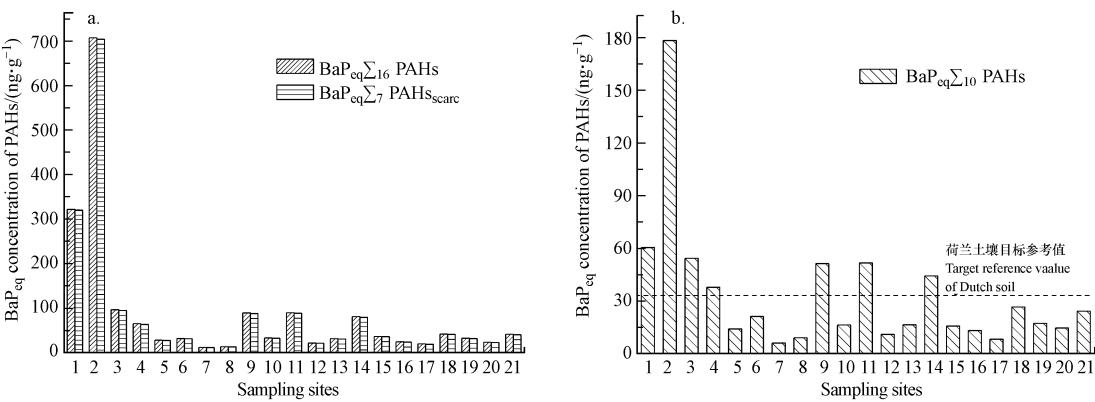


图 2 老龙洞岩溶槽谷土壤采样点 BaP 毒性当量浓度
Fig.2 Toxic equivalent concentrations of BaP sampling sites of soils in Laolongdong karst though valley

2.2 不同人群的健康风险评价

当 $ILCR < 10^{-6}$ 表示致癌风险在可接受的范围内,处于 $10^{-4}—10^{-6}$ 之间,表示存在潜在致癌风险, $ILCR > 10^{-4}$ 则说明有较大风险^[5, 17].从表 3 可知,儿童和成人的 ILCR 的范围分别为 $1.17 \times 10^{-7}—7.11 \times 10^{-6}$ 和 $1.24 \times 10^{-7}—7.52 \times 10^{-6}$,平均值为 8.8×10^{-7} 和 9.3×10^{-7} .总体上,土壤 PAHs 对人体的终生致癌风险处于 10^{-7} 水平,低于 10^{-6} ,在可接受的风险范围内.但 1 号和 2 号采样点已超出 10^{-6} (图 3),存在潜在致癌风险,需要引起重视.由图 2 和图 3 可知,儿童与成人的 ILCR 值的分布趋势与毒性当量浓度分布区趋势一致,表明终生致癌风险与土壤 PAHs 总毒性当量浓度有关,这与孙焰等^[19]的研究结果一致.然而由于不同人群暴露参数的差异,致癌风险水平也存在差异.成人的 ILCR 值高于儿童 (图 3),主要是因为成人呼吸吸入和皮肤接触产生的致癌风险较高,这与成人有较高的呼吸速率和较长的暴露期有关;但儿童经口摄入产生的致癌风险 $ILCR_{Ingestion}$ (3.92×10^{-7}) 大于成人的 $ILCR_{Ingestion}$ (3.35×10^{-7}),主要是因为儿童每日土壤摄入量 ($200 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$) 高于成人的摄入量 ($100 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$),尽管儿童的暴露期比成人暴露期较短.郭瑾等^[10]研究发现成年人的 ILCR 值高于儿童和青少年,Yang 等^[2]的研究结果表明成人通过皮肤接触和经口摄入产生的致癌风险值均高于儿童.因此,对不同人群而言,人体暴露于土壤 PAHs 的致癌风险与其暴露参数密切相关.

表 3 儿童与成人暴露于土壤 PAHs 的致癌风险
Table 3 Cancer risk for children and adults resulted from PAHs exposure in soil

暴露途径 Exposure pathway	儿童 Child		成人 Adult	
	范围 Range	均值 Mean values	范围 Range	均值 Mean values
经口摄入	$5.2 \times 10^{-8}—3.17 \times 10^{-6}$	3.92×10^{-7}	$4.45 \times 10^{-8}—2.71 \times 10^{-6}$	3.35×10^{-7}
皮肤接触	$6.43 \times 10^{-8}—3.95 \times 10^{-6}$	4.88×10^{-7}	$7.91 \times 10^{-8}—4.81 \times 10^{-6}$	5.95×10^{-7}
呼吸吸入	$7.56 \times 10^{-13}—4.6 \times 10^{-11}$	5.69×10^{-12}	$5.95 \times 10^{-12}—1.52 \times 10^{-10}$	1.88×10^{-11}
总健康风险	$1.17 \times 10^{-7}—7.11 \times 10^{-6}$	8.8×10^{-7}	$1.24 \times 10^{-7}—7.52 \times 10^{-6}$	9.3×10^{-7}

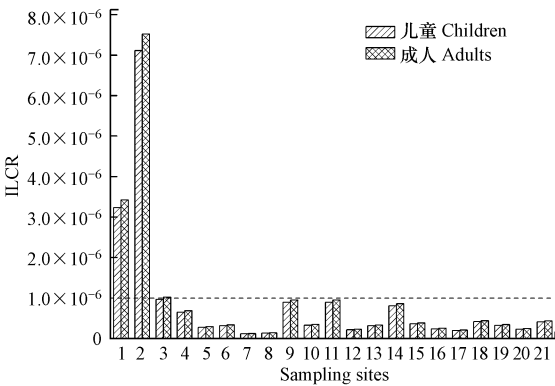


图 3 老龙洞岩溶槽谷土壤 PAHs 的终生致癌风险
Fig.3 Incremental lifetime cancer risk (ILCR) exposed to the PAHs in soils Laolongdong karst though valley

2.3 单体 PAHs 风险对总风险的贡献

如图 4a 所示,不同单体 PAHs 对儿童和成人产生的健康风险存在差异,其中 DaA 和 BaP 对儿童和成人产生的致癌风险最高,最高值分别为 5.04×10^{-6} 、 1.14×10^{-6} 和 5.33×10^{-6} 、 1.21×10^{-6} ,均超过了可接受的风险,并且成人比儿童的健康风险要高.研究表明胶州湾湿地土壤 PAHs 中 BaP 具有更高的致癌风险^[2].这主要是因为 DaA 和 BaP 具有较高的毒性系数 (TEF),它们在总毒性当量浓度中占有较高的比重 (平均分别为 35.2%、30.4%),因此是总致癌风险的主要贡献化合物.DaA 的毒性系数可能更大,有研究认为 DaA 的毒性系数为 5^[28],本研究使用的 TEF 值为 1,有可能低估了其产生的风险.研究区 7 种致癌性 PAHs 的 BaP_{eq} 占总 BaP_{eq} 的比例达到 97.8%,因此它们对 PAHs 的 ILCR 的贡献最大 (图 4a).这些化合物为 4—6 环 PAHs,其浓度比 2—3 环 PAHs 低,仅占到 $\sum_{16}PAHs$ 的 36.7% (图 4b),其中 DaA 和 BaP 的浓度和比例较低,但由于它们具有较高的毒性系数,产生的风险更大.孙焰等^[19]对福建闽江沿岸

土壤,Yang 等^[2]对胶州湾湿地土壤,Hu 等^[15]对三峡库区消落带土壤中 PAHs 的健康风险评价时也得到相似的结论.说明 PAHs 化合物的毒性越大,其产生的致癌风险或危害可能就越大.因此需要控制研究区交通尾气排放、煤和化石燃料能源的使用.

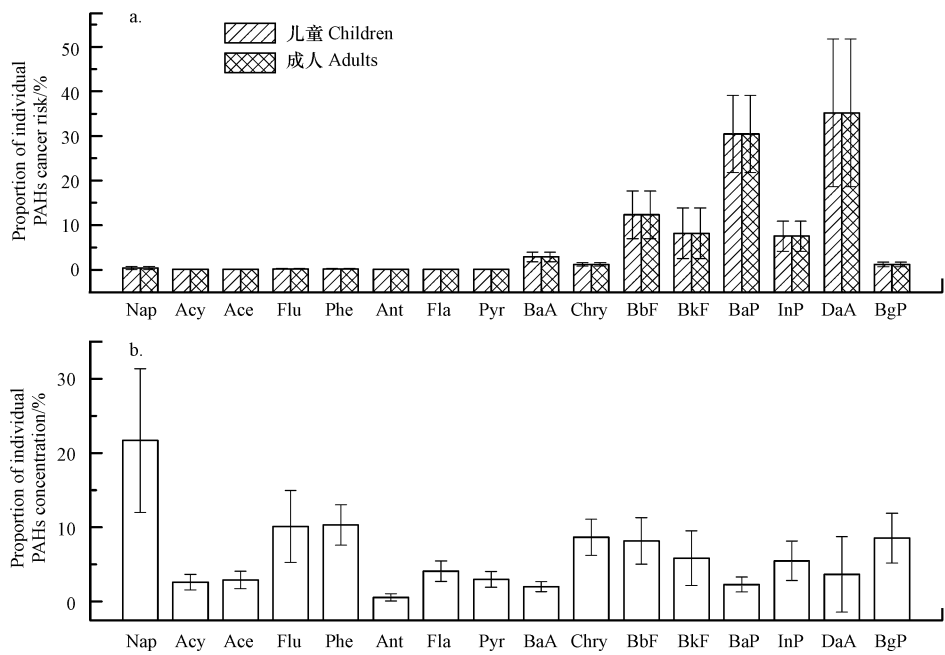


图 4 单体 PAHs 浓度和致癌风险的比例

Fig.4 Proportion of individual PAHs concentration and proportion of individual PAHs of cancer risk

2.4 不同暴露途径健康风险贡献

由表 3 可知,研究区土壤中 PAHs 通过经口摄入、皮肤接触、呼吸吸入分别对儿童和成人的致癌风险范围分别为 5.2×10^{-8} — 3.17×10^{-6} 、 6.43×10^{-8} — 3.95×10^{-6} 、 7.56×10^{-13} — 4.6×10^{-11} 和 4.45×10^{-8} — 2.71×10^{-6} 、 7.91×10^{-8} — 4.81×10^{-6} 、 5.95×10^{-12} — 1.52×10^{-10} .经口摄入和皮肤接触的致癌风险在有些采样点已超过风险可接受范围.不同暴露途径对儿童和成人的致癌风险水平均表现为:皮肤接触>经口摄入>呼吸吸入.皮肤接触和经口摄入途径的风险水平比呼吸吸入水平高出 10^2 — 10^6 倍,因此,呼吸吸入产生的致癌风险可以忽略.由表 4 可知,研究区土壤 PAHs 的致癌风险的主要暴露途径为经口摄入和皮肤接触,它们对总致癌风险的贡献几乎达到 100%.相对来说,儿童外出活动较少,接触土壤概率低于成人,所以其通过皮肤接触的比例低于成人,但其经口摄入速率高于成人,因此经口摄入的比例相对高于成人.需要注意的是,儿童的抵抗力一般都低于成人,因此儿童可能具有更高的潜在致癌风险.

表 4 不同暴露途径对总致癌风险的贡献

Table 4 Contribution for different exposure pathways to the total cancer risk		
暴露途径 Exposure pathway	儿童 Child/%	成人 Adult/%
经口摄入	44.512	36.018
皮肤接触	55.4874	63.98
呼吸吸入	0.0006	0.002

3 结论 (Conclusion)

(1)土壤中 Σ_{16} PAHs 的 BaP 毒性当量浓度为 $87.5\pm156.6\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 7 种致癌性 PAHs 占 97.8%,其中 DaA、BaP、BbF、BkF 对总的毒性当量浓度贡献为 35.2%、30.4%、12.3%和 8.2%.研究区有 33.3%的采样

点超过了荷兰土壤环境质量标准目标参考值($33.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$),表明土壤 PAHs 存在一定程度的风险。 BaP_{eq} 、 $\sum_{16} \text{PAHs}$ 、 $\text{BaP}_{\text{eq}} \sum_7 \text{PAHs}_{\text{scarce}}$ 、 $\text{BaP}_{\text{eq}} \sum_{10} \text{PAHs}$ 的分布趋势基本一致表明毒性当量浓度的分布受 PAHs 浓度和组成影响,而这与土壤有机质含量与 PAHs 污染源排放强度分布密切相关。

(2) 儿童和成人的 ILCR 的范围分别为 1.17×10^{-7} — 7.11×10^{-6} , 1.24×10^{-7} — 7.52×10^{-6} , 平均值为 8.8×10^{-7} 和 9.3×10^{-7} , 成人的风险水平高于儿童, 总体均在可接受的风险范围内, 但有 2 个采样点已超出 10^{-6} , 存在潜在致癌风险。ILCR 值的分布趋势与毒性当量浓度分布趋势一致, 表明 PAHs 总毒性当量浓度是影响终生致癌风险水平的主要因素。

(3) 7 种致癌 PAHs 对 PAHs 的 ILCR 的贡献最大, 其中 DaA 和 BaP 产生的致癌风险最大, 可能与它们较高的毒性当量系数有关, 毒性当量浓度高的 PAHs 对应的致癌风险较高。

(4) 不同暴露途径对人群的致癌风险水平为: 皮肤接触 > 经口摄入 > 呼吸吸入。经口摄入和皮肤接触对总致癌风险的贡献几乎为 100%, 比呼吸吸入高出 10^2 — 10^6 倍, 是土壤 PAHs 致癌风险的主要暴露途径。

致谢: 本文在采样、实验分析的过程中得到西南大学地理科学学院袁道先院士团队支持和帮助, 在此表示感谢!

参考文献 (References)

- [1] US EPA. Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (EPA/600/R-93/089) [M]. Washington DC: United State Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, 1993.
- [2] 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.
- [3] LEE B K, DONG T. Toxicity and source assignment of polycyclic aromatic hydrocarbons in road dust from urban residential and industrial areas in a typical industrial city in Korea [J]. Journal of Material and Cycles Waste Management, 2011, 13(1): 34-42.
- [4] BOFFETTA P, JOURENKOVA N, GUSTAVSSON P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Cancer Causes Control, 1997, 8(3): 444-472.
- [5] CHEN, S C, LIAO C M. Health risk assessment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources [J]. Science of the Total Environment, 2006, 366(1): 112-123.
- [6] WANG C H, ZHOU S L, SONG J, et al. Human health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban soils of Nanjing, China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 612: 750-757.
- [7] WANG C, WU S, ZHOU S, et al. 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.
- [8] 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).
- [9] 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估 [J]. 环境化学, 2018, 37(7): 1565-1574.
WU D H, LIU H, LIU M L, 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 (in Chinese).
- [10] 郭瑾, 葛蔚, 柴超, 等. 化学工业区周边土壤中多环芳烃含量、来源及健康风险评估 [J]. 环境化学, 2018, 37(2): 296-309.
GUO J, GE W, CHAI C, et al. Concentrations, sources, and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils around chemical plants [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(2): 296-309 (in Chinese).
- [11] 蓝家程, 孙玉川, 师阳, 等. 岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析 [J]. 环境科学, 2014, 35(8): 2937-2943.
LAN J C, SUN Y C, SHI Y, et al. Source and contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in karst underground river basin [J]. Environmental Science, 2014, 35(8): 2937-2943 (in Chinese).
- [12] 蓝家程, 孙玉川, 田萍, 等. 岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评估 [J]. 环境科学, 2014, 35(10): 3722-3730.
LAN J C, SUN Y C, TIAN P, et al. Contamination and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and in karst underground river catchment [J]. Environmental Science, 2014, 35(10): 3722-3730 (in Chinese).
- [13] JIANG Y J, CAO M, YUAN D X, et al. Hydrogeological characterization and environmental effects of the deteriorating urban karst groundwater in a karst trough valley: Nanshan, SW China [J]. Hydrogeology Journal, 2018, 26(5): 1487-1497.
- [14] PENG, C, CHEN W, LIAO X, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: status, sources, distribution and potential risk [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(3): 802-808.
- [15] HU T P, ZHANG J Q, YE C, et al. Status, source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil from the

- water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 172: 20-28.
- [16] 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 T H, RAN Y, CHEN L 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).
- [17] ZHANG J, QU C, QI S, 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.
- [18] HJ 25.3-2014. 污染场地风险评估技术导则[S].
- HJ 25.3-2014. Technical guidelines for risk assessment of contaminated sites[S] (in Chinese).
- [19] 孙焰,祁士华,李绘,等. 福建闽江沿岸土壤中多环芳烃含量、来源及健康风险评估[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).
- [20] AGARWAL T, KHILLARE P S, SHRIDHAR V, et al. Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2-3): 1033-1039.
- [21] 周雯雯,李军,胡健,等. 青藏高原中东部表层土壤中多环芳烃的分布特征、来源及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1413-1420.
- ZHOU W W, LI J, HU J, et al. Distribution, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of the central and eastern areas of the Qinghai Tibetan Plateau[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(3): 1413-1420 (in Chinese).
- [22] 陶诗阳,马瑾,周永章,等. 山西省典型燃煤污染区土壤中多环芳烃风险评[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(12): 2005-2013.
- TAO S Y, MA J, ZHOU Y Z, et al. Polycyclic aromatic hydro carbons pollution and risk assessment in soil of typical coal-fired pollution region in Shanxi Province[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(12): 2005-2013 (in Chinese).
- [23] DUVAL M M, FRIEDLANDER S K. Source resolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Las Angeles atmosphere—Application of a CMB with First Order Decay; U.S [C]//U. S. Government Printing Office. EPA Report EPA 600/2. Washington D C, 1981:81-161.
- [24] LARSEN R K, BAKER J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(9): 1873-1881.
- [25] SIMCIK M F, EISENREICH S J, LIOY P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(30): 5071-5079.
- [26] ROGGE W F, HILDEMAN L M, MAZUREK M A, et al. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks[J]. *Environmental Science & Technology*. 1993, 27(4): 636-651.
- [27] BOEHM P D, BURNS W A, PAGE D S, et al. Total organic carbon, an important tool in a holistic approach to hydrocarbon source fingerprinting[J]. *Environmental Forensics*, 2002, 3(3-4): 243-250.
- [28] NISBET I C, LAGOY P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, 16(3): 290-300.