

引用格式:

谭菊, 伍钢, 许云海, 杨海君. 望城饮用水源地周边土壤中多环芳烃的污染特征和风险评价[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2020, 46(2): 206–214.

TAN J, WU G, XU Y H, YANG H J. Contamination characterization and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils around a drinking water source in Wangcheng district [J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2020, 46(2): 206–214.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



望城饮用水源地周边土壤多环芳烃的污染特征和风险评价

谭菊¹, 伍钢², 许云海³, 杨海君³

(1.长沙市环境监测中心站, 湖南 长沙 410001; 2.湖南省华朗环境检测有限公司, 湖南 长沙 410114; 3.湖南农业大学植物保护学院, 湖南 长沙 410128)

摘 要:以长沙市望城区集中式饮用水源地一级和二级保护区周边 0~20 cm 土壤为研究对象, 于 2018 年采用网格布点法在一级和二级保护区分别布设 3 个(1#~3#)和 12 个(4#~15#)采样点, 其中 11#~15#采样点于 2014 年布设, 探究土壤中萘(Ace)、萘烯(Acy)、蒽(Ant)、菲(Phe)、芴(Flu)、苯并[a]蒽(BaA)、芘(Pyr)、屈(Chr)、荧蒽(Fla)、苯并[a]芘(BaP)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[g,h,i]芘(BghiP)、茚并[1,2,3-c,d]芘(IcdP)共 15 种多环芳烃(PAHs)的污染水平及来源, 运用毒性当量浓度值及终生癌症风险增量模型对土壤中 PAHs 进行风险评价。结果表明: 水源地保护区土壤中 15 种 PAHs 总含量为 75.22~5 617.86 ng/g, 均值为 670.96 ng/g, 其中 7 种致癌 PAHs(BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、DBA、IcdP)的含量为 12.13~2 989.26 ng/g, 均值为 319.80 ng/g; 2#和 4#土壤样品中多环芳烃均为中度污染, 12#土壤样品中多环芳烃为重度污染, 其他点位土壤均处于轻度污染或未受污染; 荧蒽、芘、菲是水源地保护区土壤中的主要污染因子; 除一级保护区土壤中芴含量稍高于二级保护区外, 水源地一级保护区土壤中其余 14 种 PAHs 单体含量均低于二级保护区; 除 12#点位样品外, 其他点位样品土壤中 3 环和 4 环 PAHs 占比均大于 60%; 采用特征比值法分析污染物来源, 显示水源地一级保护区土壤中 PAHs 主要来源于石油源和燃烧源的混合污染, 主要受区域内交通因素与上游工业、生活废弃物中 PAHs 迁移与沉降影响, 二级保护区土壤中 PAHs 主要来源于石油源和生物质、煤燃烧的混合污染, 可能与区域内人为活动和交通因素有关; 健康风险评价结果表明, 水源地一级和二级保护区土壤中 PAHs 的总致癌风险值均在 10^{-6} ~ 10^{-4} , 存在潜在健康风险。

关 键 词:多环芳烃; 污染特征; 来源解析; 健康风险评价; 集中式饮用水源地; 长沙市望城区

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2020)02-0206-09

Contamination characterization and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils around a drinking water source in Wangcheng district

TAN Ju¹, WU Gang², XU Yunhai³, YANG Haijun³

(1.Changsha Environmental Monitoring Center Station, Changsha, Hunan 410001, China; 2.Hunan Hualang Environmental Testing Co. Ltd, Changsha, Hunan 410114, China; 3.College of Plant Protection, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

Abstract: This study aims to investigate the pollution level and source of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in the soil around a centralized drinking water source in Wangcheng district of Changsha, Hunan, China. The 0-20 cm soil in

收稿日期: 2019-07-20

修回日期: 2019-10-22

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2018JJ5015); 长沙市科学技术局项目(kq1801021)

作者简介: 谭菊(1983—), 女, 湖南岳阳人, 硕士, 工程师, 主要从事环境监测研究, 12374811@qq.com

the first and second protection areas of the water source was taken as the research object. In 2018, three(1#-3#) and twelve(4#-15#) soil sampling points were arranged in the first and second protection areas respectively by the grid method, and 11#-15# soil sampling points were arranged in 2014. Fifteen varieties of PAHs including acenaphthene(Ace), acenaphthylene(Acy), anthracene(Ant), phenanthrene(Phe), fluorine(Flu), benzo[a] anthracene(BaA), pyrene(Pyr), chrysene(Chr), fluoranthene (Fla), benzo[a]pyrene(BaP), benzo[b]fluoranthene(BbF), dibenzo[a,h] anthracene(DBA), benzo[g,h,i]perylene(BghiP) and indeno[1,2,3-c,d]pyrene(IcdP) were taken into account. The risk assessment was carried out with the model of toxic equivalent concentration and incremental lifetime cancer risk. Results showed that the contents of 15 PAHs in the soil of the protected area were 75.22-617.86 ng/g with the average of 670.96 ng/g. Among which, the contents of 7 carcinogenic PAHs(BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DBA, IcdP) ranged from 12.13 to 2 989.26 ng/g with the mean of 319.80 ng/g. The soil samples 2# and 4# were moderately contaminated with PAHs, while sample 12# was heavily contaminated, and other samples were mildly contaminated or uncontaminated. Fla, Pyr and Phe were the main pollution factors. The PAHs content in the soil of the first-level protection area was lower than that of the second-level protection area. Apart from 12# sampling point, the PAHs ratio of 3-ring and 4-ring in the soil of the other point samples was more than 60%. Application of the characteristic ratio method to analyze the source of pollutants showed that the PAHs in the first-level protected area of the water source mainly came from the mixed pollution of petroleum and combustion sources, affected by the regional transportation factors and the migration and settlement of PAHs from upstream industrial and domestic waste. PAHs in the soil of the secondary protection area were mainly from the mixed pollution of petroleum combustion and biomass and coal combustion, related to human activities and traffic factors in the region. The results of health risk assessment indicated that the total cancer risk values of PAHs in the first- and second-level protected areas of water sources were between 10^{-6} and 10^{-4} , indicating potential health risk.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; pollution characteristics; source analysis; health risk assessment; centralized drinking water sources; Wangcheng district of Changsha

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类广泛存在于自然环境中的持久性有机污染物,因其具有致癌性、致畸性、致突变性而受到广泛关注^[1-4]。PAHs 主要来源于化石和生物质燃料不完全燃烧产生的废气,通过扩散、沉降、吸附等过程存在于土壤,使得土壤成为 PAHs 的重要载体^[5-6]。而土壤中的 PAHs 又可通过挥发、迁移及食物链等方式进入大气、水体和生物中。PAHs 的环境毒理学表明,土壤中的 PAHs 主要经口摄入、皮肤接触及呼吸途径进入人体,对人体产生毒性和内分泌干扰^[7-9]。近年来,国内外学者对不同土地利用类型土壤中 PAHs 的含量、来源及人体健康风险开展了许多研究^[10-13],但大多针对农用地、工业用地、河流岸带土及城镇交界土壤,少见对集中式饮用水源地周边土壤中 PAHs 的含量及来源解析的报道。而水源地周边土壤中 PAHs 含量状况不仅反映有机污染状况和农产品产地安全,还直接影响到水源地的饮水安全和人体健康^[14-15]。尤其是随着工业化、城市化的不断推进,水源地周边土壤受工业、农业生产等产生的 PAHs 污染更加严重,水源地土壤中 PAHs 污染问题日益受到社会各界的关注。

本研究中,以长沙市望城区集中式饮用水水源

地一级和二级保护区的表层土壤为研究对象,探究保护区土壤中 PAHs 的污染现状;利用特征比值法对土壤中 PAHs 进行来源分析;采用毒性当量浓度值(TEQ_{BaP})及终生癌症风险增量模型进行健康风险评估,以期为水源地保护区土壤中 PAHs 的环境质量调查及预警提供依据。

1 研究区概况与方法

1.1 研究区概况

研究区位于长沙市望城区旺旺东路附近,处于湘江长沙水利枢纽工程上游 2 900 m,供水服务区域约 30 km²,供 20 余万人饮用。水源地取水口位于湘江长沙段下游,属湘江一级饮用水源保护区,沿取水口岸边有潇湘北大道(交通要道),距离取水口 240 m 的冯家洲内灌木丛生,常年人迹罕至。水源地二级陆域上游 30 m 靠取水口边界有 1 处排滞口。水源地一级和二级水域、陆域保护区均以非点源污染为主,无点源污染。湘江流域土壤以红壤为主,同时还分布有黄壤、黄棕壤、山地草甸土 3 类。弱酸性的地带性红壤占流域土地总面积的 70%左右。

1.2 采样点布设及样品采集

依据《湖南省县级以上饮用水水源地周边土壤环境质量调查工作方案》，结合研究区 2014 年土壤监测点位数据(来源于湖南省环境监测中心站),同时兼顾水源地周边区域污染源分布、水质情况、土壤环境质量及社会经济状况等,于 2018 年 8 月 14 日进行样品采集。采用网格布点法在一级和二级保护区分别布设 3 个(1#、2#、3#)和 12 个(4#、5#、6#、7#、8#、9#、10#、11#、12#、13#、14#、15#)采样

点,其中 11#、12#、13#、14#、15#采样点于 2014 年布设(图 1),共 15 个采样点。2#和 4#在冯家洲江心岛上,其余均在湘江沿岸,其中 12#旁边有潇湘北大道。1#、5#、6#、10#为荒地,2#、4#、7#、8#、9#为林地,3#为葡萄园地、11#、12#、13#、14#、15#为蔬菜地。土壤样品采用 5 点采样法,采集 0~20 cm 表层新鲜土样,置于 4 °C 暗处冷藏,并在 5 d 内进行前处理,35 d 内完成分析测试。

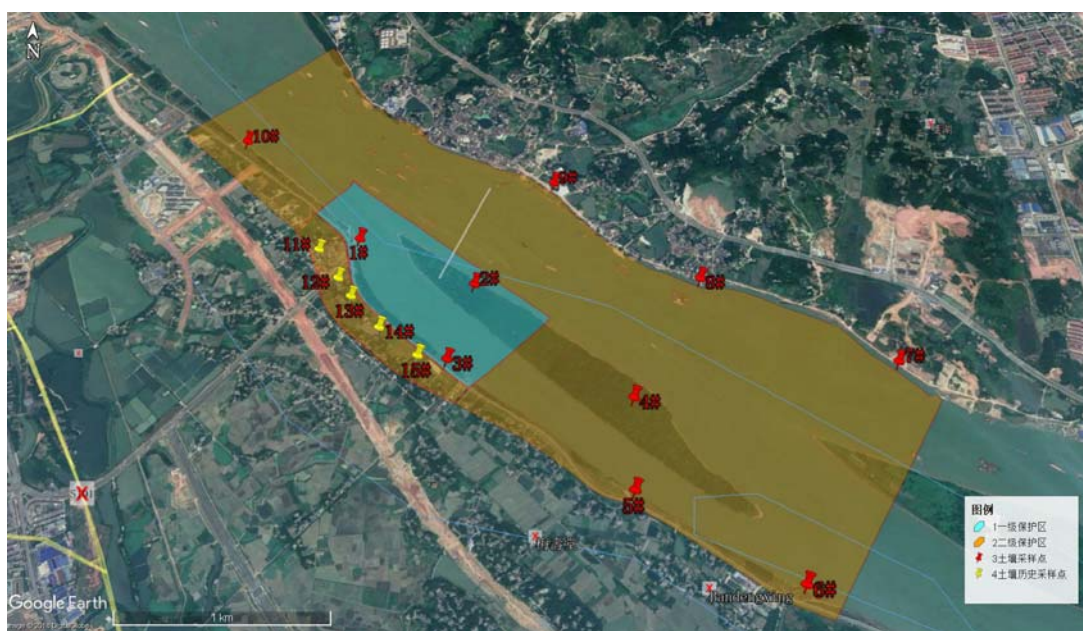


图 1 望城区集中式饮用水水源地土壤采样点分布

Fig.1 Distribution of soil sampling points in a centralized drinking water source in Wangcheng district

1.3 样品前处理与样品分析

土壤样品经冷冻干燥、研磨后,过孔径 900 μm 的样品筛,备用。称土样约 20 g,用加速溶剂萃取仪(DIONEX ASE 350)萃取。萃取液浓缩至约 1~20 mL 后用固相萃取柱净化,收集淋洗液并浓缩,加内标后定容至 1 mL,转移到色谱瓶中低温保存至上机分析。参照文献[8]的方法,采用安捷伦气质色谱(7890B-5977B)测定萘(Ace)、萘烯(Acy)、蒽(Ant)、菲(Phe)、芴(Flu)、苯并[a]蒽(BaA)、芘(Pyr)、屈(Chr)、荧蒽(Fla)、苯并[a]芘(BaP)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[g,h,i]芘(BghiP)、茚并[1,2,3-c,d]芘(IcdP)共 15 种 PAH 的含量。

1.4 污染程度及致癌风险评价

土壤中 PAHs 污染程度评价参考荷兰 MALISZEWSKA-KORDYBACH^[16]提出的污染程度

分类标准。15 种 PAHs 含量之和($\sum\text{PAH}_{15}$) <200 ng/g,为未受到污染水平; $200 \text{ ng/g} \leq \sum\text{PAH}_{15} < 600$ ng/g,为轻度污染水平; $600 \text{ ng/g} \leq \sum\text{PAH}_{15} < 1\,000$ ng/g,为中度污染水平; $\sum\text{PAH}_{15} \geq 1\,000$ ng/g,为重度污染水平。采用毒性当量浓度值(TEQ_{BaP})及终生癌症风险增量模型(incremental lifetime cancer risks)开展水源地土壤中 PAHs 的健康风险评价^[17]。参照文献[18]的方法,计算经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入 3 种暴露途径的致癌风险值(ILCRs)。采用美国环保局的评价标准:当 $\text{ILCRs} < 10^{-6}$,则致癌风险可忽略; $10^{-6} \leq \text{ILCRs} < 10^{-4}$,有潜在健康风险; $\text{ILCRs} \geq 10^{-4}$,有很高潜在健康风险。

1.5 PAHs 来源分析

参照文献[19],土壤中 PAHs 的来源采用特定 PAHs 异构体比值来解析。

1.6 数据处理

采用 Excel 2010 与 SPSS 21.0 进行数据处理；运用 Origin 8.0 进行数据分析和绘图。

2 结果与分析

2.1 饮用水水源地周边土壤 PAHs 的含量和组分分布特征及污染水平

从表 1 可知，供试饮用水源地周边土壤中 15 种 PAHs 总含量(Σ PAH15)为 75.22~5 617.86 ng/g，均值

为 670.96 ng/g，其中 7 种致癌 PAHs(BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、DBA、IcdP)的总含量(Σ PAH7)为 12.13~2 989.26 ng/g，均值为 319.80 ng/g，占 Σ PAH15 的 47.7%。除 Phe、Flu 外，其余 13 种 PAHs 单体含量的变异系数均大于 100%，表明水源地周边土壤中 PAHs 空间分布不均。15 种 PAHs 中 Fla 的含量最高，占 Σ PAH15 的 15.8%，其后 Pyr、Phe 分别占 Σ PAH15 的 13.4%、12.7%，其余 PAHs 单体含量均低于 10%。

表 1 望城区集中式饮用水水源地周边土壤中 PAHs 的含量特征

Table 1 PAHs contents in soil around a centralized drinking water source in Wangcheng district									ng/g
PAHs	环数	均值	标准差	极小值	中值	极大值	变异系数/%	一级保护区均值	二级保护区均值
萘(Ace)	3	2.54	2.75	0.54	1.50	11.34	108.1	2.41	2.58
萘烯(Acy)	3	3.43	4.44	0.63	1.90	18.18	129.4	2.32	3.71
蒽(Ant)	3	10.28	12.75	2.12	5.81	51.66	124.0	8.05	10.84
菲(Phe)	3	85.10	84.48	31.04	59.39	368.96	99.3	73.43	88.02
芴(Flu)	3	10.94	5.92	4.19	9.06	25.78	54.1	11.02	10.92
苯并[a]蒽(BaA)	4	49.33	122.68	1.17	14.18	488.94	248.7	18.31	57.08
芘(Pyr)	4	90.02	209.23	6.37	25.7	837.99	232.4	34.31	103.95
屈(Chr)	4	64.85	137.38	3.05	25.78	554.97	211.8	31.10	73.29
荧蒽(Fla)	4	106.21	228.97	10.6	40.07	922.77	215.6	48.38	120.67
苯并[a]芘(BaP)	5	48.62	122.12	1.36	14.87	486.22	251.2	17.71	56.35
苯并[b]荧蒽(BbF)	5	63.39	136.84	2.66	27.69	552.22	215.9	30.40	71.64
苯并[k]荧蒽(BkF)	5	44.29	108.29	1.55	15.63	432.96	244.5	17.49	51.00
二苯并[a,h]蒽(DBA)	5	9.19	21.86	0.60	3.16	87.57	237.9	3.92	10.51
苯并[g,h,i]芘(BghiP)	6	42.64	97.58	2.28	15.71	391.92	228.8	18.57	48.66
茚并[1,2,3-c,d]芘(IcdP)	6	40.13	96.60	1.74	13.19	386.38	240.7	16.00	46.16
Σ PAH15		670.96	1 386.59	75.22	248.62	5 617.86	206.7	333.42	755.37
Σ PAH7		319.80	745.55	12.13	118.38	2 989.26	233.1	134.93	366.02

Σ PAH15 为 15 种 PAHs 含量之和； Σ PAH7 为 7 种致癌性 PAHs(苯并[a]蒽、屈、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-c,d]芘)含量之和。

从表 1 还可知，除一级保护区土壤中 Flu 含量稍高于二级保护区土壤外，水源地周边一级保护区土壤中各多环芳烃单体含量均低于二级保护区，二级保护区的 Σ PAH15 为一级保护区的 2.27 倍，说明一级保护区土壤中 PAHs 的污染水平低于二级保护区。一级保护区与二级保护区土壤中 3 环单体 Ace、Acy、Ant、Flu 的差异较小，且一级和二级保护区土壤中 3 环单体 Ace、Acy、Ant、Flu 的含量均较低，这可能与低环 PAHs 更易于降解和迁移有关；其他所测的 11 种 PHAs 在二级保护区土壤中的含量均明显高于一级保护区的，这主要是二级保护区位于潇湘北大道两侧，土壤受人为因素影响较大，土壤中

4~6 环 PAHs 主要来源于生物质及化石燃料高温燃烧，而高分子量的 PAHs 在土壤中难以降解。二级保护区土壤中 7 种致癌 PAHs 含量为一级保护区对应 Σ PAH7 致癌物含量的 2.49 倍。

从表 2 可知，3#、7#、11#、14#土壤中 Σ PAH15 处于未受到污染水平，1#、5#、6#、8#、9#、10#、13#、15#土壤中 Σ PAH15 为轻度污染水平，2#、4#土壤中 Σ PAH15 为中度污染水平，12#土壤中 Σ PAH15 为重度污染水平。受 PAHs 污染严重的 12#位于潇湘北大道旁边，附近原有 1 个简易修理厂，可能是修理厂废液中的 PAHs 进入土壤所致。中度污染水平的 2#与 4#土壤位于冯家洲江心岛，土壤中 PAHs 的污

染水平可能与 PAHs 长距离迁移和易吸附于沉积物有关^[5]。从各点位土壤中各环 PAHs 含量在 Σ PAH15 中的占比看,3 环占比大于 50%的点位有 3#、7#,处于 40%~50%之间的点位有 11#和 14#,3 环占比大于 40%的点位占总点位的 26.7%;4 环占比处于 40%~50%之间的点位有 2#、4#、5#、6#、9#、10#、

12#、13#、15#, 占总点位的 60%;5 环占比均低于 30%;6 环占比低于 10%的点位有 8 个, 占总点位的 53.3%。除二级保护区 12#点位样品外,一级和二级保护区其他点位样品土壤中 3 环和 4 环 PAHs 的占比均大于 60%。由此可知,饮用水水源地周边一级和二级保护区土壤主要受到 3 环和 4 环 PAHs 的污染。

表 2 望城区集中式饮用水水源地周边土壤中 PAHs 的含量及组成

Table 2 Contents and composition of 15 PAHs in the soil around a centralized drinking water sources in Wangcheng district							
保护区	采样点	Σ PAH7/ (ng·g ⁻¹)	Σ PAH15/ (ng·g ⁻¹)	各环 PAHs 含量在 Σ PAH15 中的占比/%			
				3 环	4 环	5 环	6 环
一级	1#	118.38	248.62	22.5	38.3	24.9	14.3
	2#	274.28	653.74	27.1	42.0	21.4	9.5
	3#	12.13	97.90	60.1	27.3	6.3	6.3
二级	4#	389.68	908.63	20.1	46.4	22.1	11.4
	5#	187.43	404.56	22.5	46.5	21.9	9.1
	6#	125.87	322.69	29.1	42.0	20	8.9
	7#	15.76	75.22	53.5	30.3	10.7	5.5
	8#	91.72	247.83	33.9	35.2	19.4	11.5
	9#	172.64	421.32	27.1	40.1	21.0	11.8
	10#	176.19	383.14	20.5	42.3	24.3	12.9
	11#	34.42	131.02	47.3	31.2	13.6	7.9
	12#	2 989.26	5 617.86	8.5	49.9	27.7	13.9
	13#	69.66	211.40	32.8	44.0	16.6	6.6
	14#	32.48	113.86	45.4	33.5	14.2	6.9
	15#	107.17	226.93	21.7	42.6	24.1	11.6

2.2 2014 年与 2018 年饮用水水源地采样点土壤中 BaP 含量比较

从表 3 中可知,与 2014 年的相比,2018 年除 12#土壤中 BaP 含量上升了 179.3%外,其余采样点土壤中 BaP 含量均明显下降,2018 年 11#、13#、14#、15#土壤中 BaP 含量分别为 2014 年对应点位的 10.7%、30.8%、14.3%、40%;12#土壤中 BaP 含量最高,可能是该土壤受修理厂废液中 PAHs 影响所致。表 1 与表 3 中的结果反映了水源地所有样品

土壤中 BaP 含量均低于安全值(700 ng/g),但是 2018 年 12#样品土壤中 BaP 含量达 486 ng/g,远远高于其他采样点位,后期应密切重视该样点的污染状况。

2.3 饮用水水源地周边土壤 PAHs 的来源分析

研究区各采样点土壤中 PAHs 特征比值如图 2 所示。所有采样点的 Ant 含量与 Ant 和 Phe 含量和的比值(Ant/(Ant+Phe))均大于 0.35,表明土壤中 PAHs 主要来源于燃烧源;从 Flu 含量与 Flu 和 Pyr 含量和的比值(Flu/(Flu+Pyr))散点来看,一级保护区 1#、2#和二级保护区 4#、5#、6#、9#、10#、12#、13#、15#土壤的 Flu/(Flu+Pyr)<0.4,表明上述采样点土壤中 PAHs 主要来源于石油源;一级保护区 3#土壤的 Flu/(Flu+Pyr)>0.5,表明 3#土壤中 PAHs 主要来源于生物质、煤燃烧;二级保护区 7#、11#、14#土壤的 Flu/(Flu+Pyr)介于 0.4~0.5,表明土壤中 PAHs 主要来源于石油燃烧源。而从 BaA 含量与 BaA 和 Chr 含量和的比值(BaA/(BaA+Chr))散点来看,所有采样点土壤的 BaA/(BaA+Chr)均大于 0.75,表明

表 3 2014 年和 2018 年望城区集中式饮用水水源地土壤中 BaP 含量

Table 3 The BaP contents in soil samples from a centralized drinking water source in Wangcheng district in 2014 and 2018

年度	BaP 含量/(ng·g ⁻¹)				
	11#	12#	13#	14#	15#
2014	28	174	26	21	35
2018	3	486	8	3	14

水源地土壤中 PAHs 主要来源于生物质、煤燃烧；从 IcdP 含量与 IcdP 和 BaP 含量和的比值 (IcdP/(IcdP+BaP))散点来看，所有采样点土壤的 IcdP/(IcdP+BaP)均小于 0.2，表明水源地土壤中 PAHs 主要来源于石油源。综上可知，饮用水水源地土壤中 PAHs 主要来源于石油源及生物质等的高温燃烧。

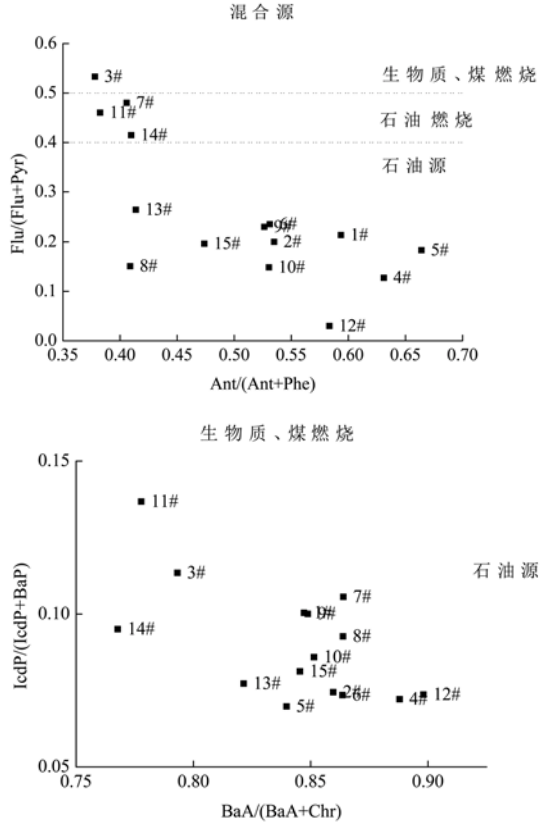


图2 望城区集中式饮用水水源地周边土壤中 PAHs 的特征比值

Fig.2 Scattered plot of PAHs in the soil around a centralized drinking water source in Wangcheng district

2.4 饮用水水源地周边土壤 PAHs 的健康风险评价

由图 3 可知，12#土壤中 TEQ_{BaP} 最高，超出 TEQ_{BaP} 安全值(700 ng/g)^[20]，主要是 12#土壤受 PAHs 污染严重，其他点位土壤中 TEQ_{BaP} 均低于 700 ng/g，但位于一级保护区江心岛冯家洲的 2#点位与二级保护区 4#点位土壤中 TEQ_{BaP} 含量明显偏高，需引起重视并采取防范措施。

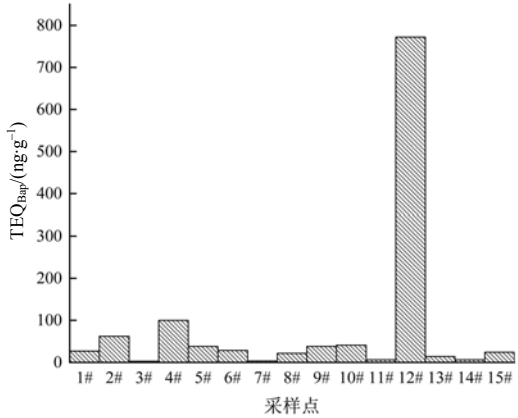


图3 望城区集中式饮用水水源地周边土壤的 TEQ_{BaP}

Fig.3 BaP contents in the soil around a centralized drinking water source in Wangcheng district

从表 4 可知，一级和二级保护区成人与儿童的 PAHs 总致癌风险值均在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ ，表明水源地保护区内成人与儿童均存在潜在健康风险。成人与儿童经皮肤接触、口摄入、呼吸吸入 3 种不同暴露途径的 PAHs 致癌风险值依次减小，且经呼吸途径的 PAHs 致癌风险值均低于 10^{-6} ，可忽略经呼吸途径的 PAHs 致癌风险。虽然成人通过不同暴露途径的 PAHs 致癌风险值均高于儿童，但也不可忽视研究区土壤中 PAHs 对儿童的潜在健康风险。

表 4 望城区集中式饮用水水源地周边土壤 PAHs 的终生致癌风险评价结果

Table 4 Risk assessment of PAHs lifetime cancer in the soil around a centralized drinking water sources in Wangcheng district					
保护区	人群	ILCRs 口摄入	ILCRs 皮肤接触	ILCRs 呼吸吸入	ΣILCRs
一级	成人	1.64E-06	2.92E-06	1.29E-10	4.56E-06
	儿童	5.55E-07	6.92E-07	5.46E-11	1.25E-06
二级	成人	4.45E-06	7.91E-06	3.50E-10	1.24E-05
	儿童	1.51E-06	1.88E-06	1.48E-10	3.38E-06

3 讨论

与中国相关区域土壤中ΣPAH15^[21-24]比较发现本研究区水源地周边土壤中ΣPAH15 处于中等污染水平，均值仅低于温州九山外河土壤^[24]，土壤中 PAHs 组成结构与温州九山外河的类似^[24]，均以 3

环和 4 环 PAHs 为主，主要污染因子均为 Fla、Pyr、Phe。而本研究区土壤中ΣPAH15 明显高于新疆开都河^[22]与青海湖^[23]人烟稀少的区域。这充分表明水源地周边土壤中ΣPAH15 受人为因素影响较大。从各点位土壤中ΣPAH15 看，除 12#异常外，2#、4# 2 个冲积而成的沉积泥样品土壤中ΣPAH15 明显高于

其他点位,分别为太湖沉积泥^[25]中 Σ PAH15 的 1.37、1.91 倍,说明湘江枢纽工程实施后水源地冯家洲沉积土中 PAHs 污染增大。

从水源地土壤中 7 种致癌 PAHs 含量看,水源地周边表层土壤中 Σ PAH7 为 12.13~2 989.26 ng/g,其中有 1#、2#、4#、5#、6#、9#、10#、12#土壤中 Σ PAH7 超过毒性当量最高值(范围 3.02~117.98 ng/g),样品超标率 53.3%。水源地土壤中 Σ PAH7 均值 319.8 ng/g,为毒性当量均值(35.93 ng/g)的 8.9 倍,远远高于闽江沿岸土壤中 Σ PAH7(均值 141.48 ng/g)水平^[21],也高于黄河全流域岸边表层土壤中 Σ PAH7(均值 126.6 ng/g)^[26]。尤其是本研究区土壤中致癌物 Σ PAH7 占 Σ PAH15 的 47.7%,致癌风险大,应采取有效措施控制水源地周边及上游 BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、IcdP 带来的致癌风险。研究区土壤中 PAHs 致癌性最强的 BaP 含量为 1.36~486.22 ng/g,其中样品 BaP 含量超过毒性当量限值(范围 2.06~71.03 ng/g)的样品只有 12#,为限值的 6.85 倍,应对该点位附近 4 个方向重新采样与测定,确定受 PAHs 严重污染的区域,采取有效措施进行治理。研究区土壤中 BaP 均值为 48.62 ng/g,为 BaP 毒性当量平均值(22.56 ng/g)的 2.16 倍。从土壤受 PAHs 污染的单体物质来看,15 种 PAHs 单体中含量处于前 3 位的分别为 Fla、Pyr、Phe,其含量占 Σ PAH15 的 41.9%。

前人研究^[19]发现,可以用 BaA/(BaA+Chr)和 Flu/(Flu+Pyr)来推断 PAHs 来源。分析水源地的 BaA/(BaA+Chr)和 Flu/(Flu+Pyr)可知,本研究中一级保护区土壤中 PAHs 主要来源于石油源和燃烧源混合污染,主要受交通因素与上游污泥沉降影响;二级保护区土壤中 PAHs 主要来源于石油源和生物质、煤燃烧混合污染,可能与人为活动和交通因素有关。石油源污染主要是由汽油发动机和柴油发动机燃烧排放,与 WANG 等^[27]对南京不同土地利用类型土壤 PAHs 的平均总浓度源解析结果基本一致。研究区土壤中 PAHs 的来源与辽河干流河岸带土壤中 PAHs 的主要来源差异明显^[28],这可能是研究区位于集中式饮用水水源地,污染源排放受到严格控制,水源地周边土壤中 PAHs 来源简单,主要受石油燃烧影响,这也与水源地交通运输密切相关。水源地污染源排放虽受到严格控制,但是随着城市化进程推进,水源地周边道路越来越多,尾气排放量加大,PAHs 的主要来源中交通排放占比也明显递增。

不同污染物之间存在着协同和拮抗作用,多种

污染物混合会产生毒性低于或者高于单一污染物产生的毒性,因此,需综合考虑多种污染物的毒性来对研究区健康风险进行评价^[21]。依据毒性当量浓度(TEQ_{BaP})对研究区土壤 PAHs 进行健康风险评价,发现只有 2#、4#与 12#样品中 TEQ_{BaP} 含量明显偏高,尤其 12#土壤 TEQ_{BaP} 已经超过安全值,应采取措施解决该点位所在区域土壤中 PAHs 健康风险。另外,2#、4#土壤中 TEQ_{BaP} 含量虽未超过安全值,但 2#、4#位于水源地取水口上游不远,为每年洪水过后泥水沉淀形成,如果土壤中 PAHs 常年累积量远高于自然降解,土壤中 PAHs 势必危及下游饮水安全。2#、4#土壤中 TEQ_{BaP} 含量与中国长江河口表层沉积物中 PAHs 的生态风险毒性当量最大值 75.88 ng/g 趋近^[29],这也说明水源地一级和二级区域沉积土中 PAHs 潜在危害性大。本研究的水源地成人暴露于土壤中 PAHs 的总健康风险值为武汉城乡交错区土壤中 Σ PAH7 的总健康风险值的 11%^[18],表明水源地一级和二级陆域保护区土壤受 Σ PAH7 污染程度不高。

4 结论

1) 望城集中式饮用水水源地周边土壤中 15 种 PAHs 含量为 75.22~5 617.86 ng/g,均值为 670.96 ng/g,其中 7 种致癌 PAHs 的含量为 12.13~2 989.26 ng/g,均值为 319.80 ng/g,占 Σ PAH15 的 47.7%。Fla、Pyr、Phe 是饮用水水源地周边土壤中 PAHs 的主要污染因子。从各点位土壤 Σ PAH15 看,2#、4#土壤中 Σ PAH15 为中度污染水平,12#土壤中 Σ PAH15 为重度污染水平,其余点位土壤处于轻度及以下污染水平。

2) 一级和二级保护区土壤中 PAHs 组成均以 3 环和 4 环为主,除二级保护区 12#点位样品外,供试保护区其他点位样品土壤中 3 环和 4 环 PAHs 占比均大于 60%。

3) 2018 年 11#至 15#土壤中 BaP 含量分别为 3、486、8、3、14 ng/g。与 2014 年对应点位土壤中 BaP 含量相比,对应点位除 12#土壤中 BaP 含量上升 179.3%外,其余采样点土壤中 BaP 含量均明显下降。

4) 特定 PAHs 异构体比值表明,饮用水水源地周边一级保护区土壤中 PAHs 主要来源于石油源和燃烧源混合污染,主要受交通因素与上游沉积泥的影响;二级保护区土壤中 PAHs 主要来源于石油源和生物质、煤燃烧混合污染,与人为活动和交通因素有关。

5) 健康风险评价结果显示,饮用水水源地一级

和二级保护区土壤中 PAHs 的总致癌风险值均在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$, 表明有潜在健康风险, 但一级保护区成人与儿童的 PAHs 总致癌风险值均低于二级保护区。成人与儿童通过皮肤接触、口摄入、呼吸吸入 3 种不同暴露途径的 PAHs 致癌风险值依次减少, 且经呼吸途径的 PAHs 致癌风险值均低于 10^{-6} , 可忽略经呼吸途径的致癌风险。

参考文献:

- [1] WANG Y L, XIA Z H, LIU D, et al. Multimedia fate and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coking industry city in Northern China[J]. Environmental Pollution, 2013, 181: 115–121.
- [2] LI Y L, LIU J L, CAO Z G, et al. Spatial distribution and health risk of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water of the Luanhe River Basin, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 163: 1–13.
- [3] 范博, 王晓南, 黄云, 等. 我国七大流域水体多环芳烃的分布特征及风险评价[J]. 环境科学, 2019, 40(5): 2101–2114.
- FAN B, WANG X N, HUANG Y, et al. Distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water bodies in seven basins of China[J]. Environmental Science, 2019, 40(5): 2101–2114.
- [4] 吴杰, 熊丽君, 吴健, 等. 上海市郊道路地表径流多环芳烃污染特征对比及源解析[J]. 环境科学, 2019, 40(5): 2240–2248.
- WU J, XIONG L J, WU J, et al. Comparison and source apportionment of PAHs pollution of runoff from roads in suburb and urban areas of Shanghai[J]. Environmental Science, 2019, 40(5): 2240–2248.
- [5] YUAN G L, WU L J, SUN Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of the central Tibetan Plateau, China: distribution, sources, transport and contribution in global cycling[J]. Environmental Pollution, 2015, 203: 137–144.
- [6] 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.
- [7] 焦海华, 郭佳佳, 张婧旻, 等. 种植油菜菜评价多环芳烃污染土壤的农用风险[J]. 环境科学, 2019, 40(5): 2460–2470.
- JIAO H H, GUO J J, ZHANG J M, et al. Evaluation of the potential agricultural risks of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil by planting *Lactuca sativa* L.[J]. Environmental Science, 2019, 40(5): 2460–2470.
- [8] 李永霞, 刘燕, 王文刚, 等. 某钢铁企业表层土壤中多环芳烃含量特征与生态风险评价[J]. 环境化学, 2017, 36(6): 1320–1327.
- LI Y X, LIU Y, WANG W G, et al. Concentration characteristic and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soils of a steel plant[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(6): 1320–1327.
- [9] 付璐婧, 乔梦, 赵旭, 等. 京津潮白河多环芳烃及其衍生物分布[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(3): 233–239.
- FU L J, QIAO M, ZHAO X, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in Chaobai River of Beijing-Tianjin Area[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(3): 233–239.
- [10] 张俊叶, 俞菲, 俞元春. 中国主要地区表层土壤多环芳烃含量及来源解析[J]. 生态环境学报, 2017, 26(6): 1059–1067.
- ZHANG J Y, YU F, YU Y C. Content and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in major areas of China[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, 26(6): 1059–1067.
- [11] DUMANOGU Y, GAGA E O, GUNGORMUS E, et al. Spatial and seasonal variations, sources, air-soil exchange, and carcinogenic risk assessment for PAHs and PCBs in air and soil of Kutahya, Turkey, the province of thermal power plants[J]. Science of the Total Environment, 2017, 580: 920–935.
- [12] RHIND S M, KYLE C E, KERR C, et al. Concentrations and geographic distribution of selected organic pollutants in Scottish surface soils[J]. Environmental Pollution, 2013, 182: 15–27.
- [13] AZIZ F, SYED J H, MALIK R N, et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Soan River, Pakistan: insights into distribution, composition, sources and ecological risk assessment[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 109: 77–80.
- [14] 聂紫萌, 许云海. 饮用水水源地周边土壤环境质量监测与评价——以岳阳铁山水库为例[J]. 湖南农业科学, 2018(6): 49–55.
- NIE Z M, XU Y H. Monitor and evaluation of environmental quality on the surrounding oil in the drinking water source area of Yueyang Tieshan reservoir[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2018(6): 49–55.
- [15] 杨海君, 张海涛, 许云海, 等. 长株潭地区集中式饮用水水源地周边土壤环境质量监测与评价[J]. 水土保持研究, 2018, 25(3): 150–156.
- YANG H J, ZHANG H T, XU Y H, et al. Monitoring and evaluation of soil environmental quality around the concentrated drinking water source in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan area[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2018, 25(3): 150–156.

- [16] 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(1/2) : 121–127.
- [17] 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.
- [18] 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 D H, LIU H X, 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.
- [19] SARRIA-VILLA R, OCAMPO-DUQUE W, PÁEZ M, et al. Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 540 : 455–465.
- [20] 程明超, 张璐, 何秋生, 等. 太原市公园土壤中多环芳烃污染特征[J]. *环境化学*, 2018, 37(9) : 2031–2038.
CHENG M C, ZHANG L, HE Q S, et al. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in park soil in Taiyuan, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(9) : 2031–2038.
- [21] 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.
- [22] 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, 607.
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, 607.
- [23] 谢婷, 张淑娟, 杨瑞强. 青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析[J]. *环境科学*, 2014, 35(7) : 2680–2690.
XIE T, ZHANG S J, YANG R Q. Contamination levels and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in soils and grasses from lake catchments in the Tibetan Plateau[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7) : 2680–2690.
- [24] 周婕成, 毕春娟, 陈振楼, 等. 温州城市河流河岸带土壤中 PAHs 的污染特征与来源[J]. *环境科学*, 2012, 33(12) : 4237–4243.
ZHOU J C, BI C J, CHEN Z L, et al. Pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in riparian soils along urban rivers of Wenzhou city[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(12) : 4237–4243.
- [25] ZHANG Y, GUO C S, XU J, et al. Potential source contributions and risk assessment of PAHs in sediments from Taihu Lake, China : comparison of three receptor models[J]. *Water Research*, 2012, 46(9) : 3065–3073.
- [26] 鲁垠涛, 王雪雯, 张士超, 等. 黄河全流域岸边表层土壤中 PAHs 的分布、来源及风险评估[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(5) : 2078–2085.
LU Y T, WANG X W, ZHANG S C, et al. Distribution, source and risk assessment of PAHs in surface soil of the Yellow River Basin[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(5) : 2078–2085.
- [27] WANG C H, WU S H, ZHOU S L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing : concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 527/528 : 375–383.
- [28] 郭凡嫡, 潘俊, 孙丽娜, 等. 辽河干流河岸带土壤中多环芳烃的污染特征与生态风险评价研究[J]. *环境工程*, 2018, 36(7) : 155–160.
GUO F D, PAN J, SUN L N, et al. Analysis of the contamination characteristics and the eco-risk assessment of PAHs in riparian soils from Liaohe river[J]. *Environmental Engineering*, 2018, 36(7) : 155–160.
- [29] YU W W, LIU R M, WANG J W, et al. Source apportionment of PAHs in surface sediments using positive matrix factorization combined with GIS for the estuarine area of the Yangtze River, China[J]. *Chemosphere*, 2015, 134 : 263–271.

责任编辑: 邹慧玲

英文编辑: 柳 正