

孙佳兰,董成,生弘杰,等.南京设施蔬菜基地土壤中多环芳烃(PAHs)的污染特征、来源及健康风险评价[J].江苏农业学报,2025,41(7):1438-1447.

doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2025.07.020

南京设施蔬菜基地土壤中多环芳烃(PAHs)的污染特征、来源及健康风险评价

孙佳兰^{1,2}, 董成^{1,2}, 生弘杰², 张雷刚², 陈小龙², 余向阳², 葛静^{1,2}

(江苏海洋大学海洋食品与生物工程学院,江苏连云港222005; 2.江苏省农业科学院农产品质量与安全营养研究所,江苏南京210014)

摘要: 本研究以江苏省南京市六合区4个设施蔬菜基地(D1~D4)土壤作为研究对象,共采集表层土壤样品156份,采用气相色谱-质谱(GC-MS)法测定16种多环芳烃(PAHs)单体含量。结果表明,D1、D2、D3和D4土壤中16种PAHs含量分别为82.82~145.90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、106.08~182.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、70.58~119.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、189.88~423.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$;均值分别为106.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、143.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、92.69 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、289.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$;中位数分别为111.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、135.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、88.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、296.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。D1~D4土壤中PAHs的来源大致相同,机动车尾气排放和石油是其主要来源。通过终生致癌风险值进行风险评价,结果发现D1、D2、D3土壤中PAHs终生致癌风险可以忽略不计;D4土壤中PAHs终生致癌风险处于低风险水平。毒性当量含量风险评估结果显示,16种PAHs的毒性当量含量(TEQ_{BaP16})均值为1.421~16.281 $\mu\text{g}/\text{kg}$,而7种致癌性PAHs的毒性当量含量(TEQ_{BaP7})均值为1.243~15.883 $\mu\text{g}/\text{kg}$,表明研究区土壤中致癌风险的主要贡献者是7种致癌性PAHs,其中D4研究区BaP贡献率最大(75.893%)。本研究结果可为南京市相关部门对设施蔬菜基地土壤中PAHs预防和控制提供参考。

关键词: 土壤;多环芳烃(PAHs);污染特征;风险评价

中图分类号: X82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2025)07-1438-10

Pollution characteristics, sources and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of facility vegetable bases in Nanjing

SUN Jialan^{1,2}, DONG Cheng^{1,2}, SHENG Hongjie², ZHANG Leigang², CHEN Xiaolong², YU Xiangyang², GE Jing^{1,2}

(1.School of Ocean Food and Biological Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China; 2.Institute of Food Safety and Nutrition, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: This study focused on the soil from four facility vegetable bases (D1-D4) in Luhe District, Nanjing City, collecting a total of 156 surface soil samples. The gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method was employed to determine the contents of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The results showed that the contents of 16 polycyclic

收稿日期:2024-09-09

基金项目:江苏省农业科技自主创新基金项目[CX(22)2036];江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX2023-122)

作者简介:孙佳兰(1998-),女,广西桂林人,硕士研究生,主要从事农产品产地污染修复研究。(E-mail)18276365598@163.com

通讯作者:葛静,(E-mail)cherrygejing@126.com

aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soils of D1, D2, D3 and D4 facility vegetable bases ranged from 82.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 145.90 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 106.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 182.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 70.58 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 119.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 189.88 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 423.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The mean values were 106.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 143.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 92.69 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and 289.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The median values were 111.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 135.16

$\mu\text{g}/\text{kg}$, 88.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and 296.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The sources of PAHs in the four facility vegetable sites were generally similar, with motor vehicle exhaust emissions and petroleum being the main sources of PAHs. Risk assessment based on lifetime carcinogenic risk values revealed that PAHs in D1, D2, and D3 soils posed negligible carcinogenic risks, while those in D4 soil were at a low-risk level. Risk assessment results based on toxic equivalent concentrations indicated that the mean values of toxic equivalent concentrations of 16 PAHs (TEQ_{BaP16}) ranged from 1.421 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 16.281 $\mu\text{g}/\text{kg}$, while the mean values for seven carcinogenic PAHs (TEQ_{BaP7}) ranged from 1.243 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 15.883 $\mu\text{g}/\text{kg}$. This suggested that the seven carcinogenic PAHs were the primary contributors to soil carcinogenic risk in the study area, with BaP in the D4 site showing the highest contribution rate (75.893%). The results of this study can provide a scientific reference for relevant authorities in Nanjing to prevent and control PAH contamination in soils of facility vegetable bases.

Key words: soil; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); pollution characteristics; risk assessment

设施蔬菜产业是现代农业发展的重要组成部分,为蔬菜周年供应提供了保障,然而,由于其种植密度大、复种指数高、频繁灌溉施肥以及周边工业排污等问题,使得设施蔬菜基地土壤面临更加复杂的污染风险,其中,多环芳烃(PAHs)作为一类典型的持久性有机污染物在蔬菜产地土壤中被频繁检出^[1-2],该类化合物具有致癌、致畸和致突变作用^[3]。已有 16 种 PAHs 被美国环境保护署 (US EPA) 确定为优先控制污染物^[4]。

中国 2007 年 PAHs 排放量占全球总排放量的 21% (504 Gg)^[5]。据报道,在焦化场周围农业土壤约 60% 的采样点土壤受到 PAHs 中度或严重污染^[6],中国不同区域农业土壤中 16 种 PAHs 总含量为 9.50~3 568.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[7-10]。综上所述农业土壤中 PAHs 污染水平差异较大,随着城市化进程的发展,工业区向城市边缘扩散,越来越靠近农田。工业区与农田之间没有明显的界限,农业土壤中 PAHs 的含量可能会增加^[11]。

人为来源的 PAHs 比自然来源的影响更大^[12],在中国农业土壤 PAHs 来源主要涉及生物质燃烧、煤炭燃烧、机动车尾气排放和焦化源^[13-15]。空气中的一部分 PAHs 可以通过光解而损失,还有一部分则容易沉积,水系统中部分 PAHs 与沉积物相互作用,通过地表径流以及地下水与地表水交换转移到土壤中^[16]。评估土壤中 PAHs 污染以及相关生态和健康风险对于制订有效的污染防控措施至关重要。

本研究选择南京市六合区 4 个典型设施蔬菜基地土壤作为研究对象,分析其中 PAHs 组成和污染水平,通过特征比值法解析了其污染特征和来源,并对其健康风险进行评价,以期对设施蔬菜产地 PAHs 污染情况、生态环境质量和风险评估提供基

础数据,为预防和控制该区域土壤 PAHs 污染提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

2023 年 8 月 17 日,从南京市六合区 4 个设施蔬菜基地(分别以 D1、D2、D3、D4 表示)采集土壤样品。16 种 PAHs 分别为萘(NAP)、萘烯(ANY)、萘(ANA)、芴(FLU)、菲(PHE)、蒽(ANT)、荧蒽(FIT)、芘(PYR)、苯并[a]蒽(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IPY)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[g,h,i]芘(BPE),16 种 PAHs 混合标准溶液购自北京曼哈格生物科技有限公司,质量浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$;乙腈为色谱纯,购自上海麦克林生化科技股份有限公司;二氯甲烷为分析纯,购自江苏强盛功能化学股份有限公司;氯化钠为分析纯,购自西陇科学股份有限公司。本研究中心仪器设备包括气相色谱串联质谱仪(GC-MS)-Agilent7890B[安捷伦科技(中国)有限公司产品],多管涡旋仪-DMT2500(郑州明天仪器有限公司产品),数控超声仪-SB5200DT(昆山超声仪器有限公司产品),高速离心机-5810r(艾本德中国有限公司产品)。

1.2 方法

1.2.1 土壤样品采集 应用五点混合采样法分别从 D1、D2、D3、D4 采集表层(0~20 cm)土壤样品,共布设 52 个采样点,样品数量共计 156 份。D1、D2、D3、D4 经纬度如表 1 所示。

1.2.2 样品预处理 将土壤样品充分混合并去除根系,经过室温自然风干后研磨,过 60 目筛。所有样品放在密封袋中保存于实验室-20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻箱备用。PAHs 提取参考谭华东等^[17]的方法并略作修

改,称取样品 5 g,将其置于 50 mL 离心管内,加入 5 mL 乙腈与二氯甲烷(体积比1:2)超声波提取 20 min,再加入 0.5 g NaCl,以 5 000 r/min 离心 5 min,取 2 mL 上清液,然后加入 10 mg *N*-丙基乙二胺(PSA)和 10 mg 十八醇(C₁₈)净化,取 1 mL 过有机滤膜至进样瓶待测。

表 1 4 个设施蔬菜基地经纬度

Table 1 Latitude and longitude of four facility vegetable bases

设施蔬菜基地	经度(°)	纬度(°)
D1	118.705 3	32.321 3
D2	118.700 2	32.349 5
D3	118.707 3	32.317 7
D4	119.010 7	32.372 2

1.2.3 土壤中 PAHs 化合物含量测定 色谱条件:采用 HP-5 色谱柱,进样口温度 300 °C;升温程序:80 °C (1 min),以 20 °C/min 的速率将温度上升至 250 °C 后保持恒温 3 min,再以 6 °C/min 的速率将温度上升至 300 °C 后保持恒温 5 min;恒流模式:1 mL/min;进样方式:不分流进样;离子源 300 °C;传输线温度 300 °C,选择离子模式(SIM 模式)采集数据,详细参数参照文献[17]。PAHs 标准曲线采用基

表 2 多环芳烃(PAHs)对人类终生致癌风险参数

Table 2 Lifetime carcinogenic risk parameters for human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

参数	含义	单位	致癌剂量数值	参考文献
<i>IR</i> _{soil}	土壤摄入率	mg/d	100	
<i>EF</i>	暴露频率	d/a	350	
<i>ED</i>	暴露持续时间	a	70	
<i>SF</i> _{oral}	口服斜率因子	1/[mg/(kg·d)]	20	
<i>BW</i>	平均体重	kg	70	
<i>AT</i>	平均时间	d	25 550	
<i>SA</i>	暴露的皮肤面积	cm ²	3 300	[18]
<i>AF</i> _{soil}	土壤的皮肤黏附因子	1/(mg/cm ²)	0.2	
<i>GIABS</i>	污染物在胃肠道中的吸收率	-	1	
<i>IR</i> _{air}	吸入率	1/(m ³ ·d)	15.8	
<i>AF</i> _{inh}	肺的吸收因子	-	1	
<i>PEF</i>	颗粒物排放因子	m ³ /kg	1.36×10 ⁹	
<i>IUR</i>	吸入单位的风险	1/(mg·m ³)	0.57	
<i>ABS</i>	皮肤吸收因子	-	0.13	[21]

-表示对应的参数没有单位。

毒性当量法是以有致癌性的 BaP 为基础,通过计算 16 种 PAHs 相对于 BaP 的毒性当量含量(*TEQ*)来评估其生态风险,计算公式参照文献[22]、[23]。

$$TEQ_{BaP} = \sum (C_i \times TEF_i) \quad (5)$$

质加标,含量范围为5~1 000 μg/kg(*R*²>0.99)。土壤样品中 PAHs 的回收率为68%~90%。仪器测定样品过程中每 30 个样品为一批次,每批次同时测定空白溶剂样品和基质标准样品标准曲线。定性分析用 PAHs 标准化合物的保留时间进行比较分析。

1.2.4 风险评价方法 采用 US EPA 终生致癌风险模型(ILCR)评估 PAHs 对人体健康造成的危害。通过以下公式计算通过摄入、皮肤接触和吸入土壤颗粒而引起的癌症风险。公式(1)、(2)和(3)参照文献[18]~[20]。

$$ILCR_{ingestion} = \frac{C_{soil} \times IR_{soil} \times EF \times ED}{BW \times AT \times 10^6} \times SF_{oral} \quad (1)$$

$$ILCR_{dermal} = \frac{C_{soil} \times SA \times AF_{soil} \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT \times 10^6} \times SF_{oral} \times GIABS \quad (2)$$

$$ILCR_{inhalation} = \frac{C_{soil} \times IR_{air} \times AF_{inh} \times EF \times ED}{PEF \times AT} \times IUR \quad (3)$$

$$\sum ILCR = ILCR_{ingestion} + ILCR_{dermal} + ILCR_{inhalation} \quad (4)$$

式中,*ILCR*_{ingestion}、*ILCR*_{dermal}、*ILCR*_{inhalation}分别是摄入、皮肤接触、吸入土壤颗粒而导致的终生致癌风险值;*C*_{soil}为研究区土壤中污染物的含量(mg/kg);其他参数含义及取值详见表 2。

式中,*TEQ*_{BaP}为多环芳烃相对于 BaP 的毒性当量浓度,*C*_{*i*}为多环芳烃单体的含量,*TEF*_{*i*}为毒性等效因子。

1.2.5 土壤中 PAHs 来源分析 本研究对 PAHs 来

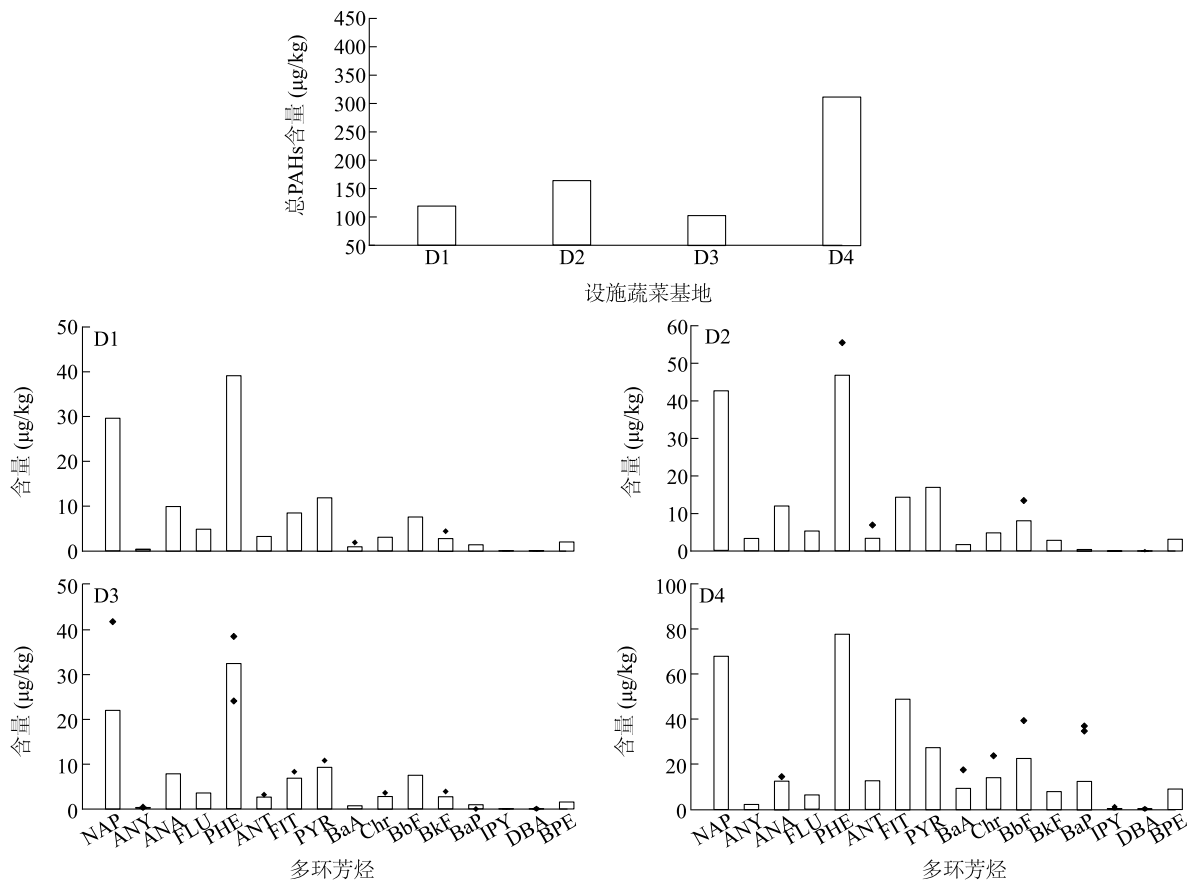
源的分析采用分子标记物特征比值法。对于石油源和燃烧源可通过相对分子量为 202 和 178 的异构 PAHs 比值进行鉴别^[24]。ANT 含量/(PHE 含量+ANT 含量)、PHE 含量/(PHE 含量+ANT 含量)、FLU 含量/(FLU 含量+PYR 含量)、FIT 含量/(FIT 含量+PYR 含量)的比值已被许多学者用于指示机动车尾气排放、油类排放、生物质和煤炭的燃烧废气来源。此外,更高相对分子量(228 和 276)的异构 PAHs 比值也可指示其来源的有效指标^[24],其中 BaA 含量/(Chr 含量+BaA 含量)、IPY 含量/(IPY 含量+BPE 含量)的比值用于指示为石油源、交通源(ANT: 葱; PHE: 菲; FLU: 芴; PYR: 芘; FIT: 荧葱; BaA: 苯并[a]葱; Chr: 蒽; IPY: 茚并[1,2,3-cd]芘; BPE: 苯并[g,h,i]芘)。

1.2.6 数据处理 采用 SPSS 26.0 软件对 PAHs 含量进行描述性统计分析;应用 Origin 软件对结果进行可视化分析;利用 ArcMap 10.8 软件标记研究区采样点位。

2 结果与分析

2.1 土壤中 PAHs 含量

南京市六合区 4 个设施蔬菜基地土壤中 16 种 PAHs 含量的分布特征如图 1 所示,D1、D2、D3、D4 土壤中总 PAHs 含量范围分别为 82.82~145.90 μg/kg、106.08~182.63 μg/kg、70.58~119.27 μg/kg、189.88~423.29 μg/kg,均值分别为 106.59 μg/kg、143.21 μg/kg、92.69 μg/kg、289.32 μg/kg,中位数分别为 111.71 μg/kg、135.16 μg/kg、88.19 μg/kg、296.36 μg/kg。D1、D2、D3、D4 土壤中低环单体(PHE)含量较高,均值分别为 35.67 μg/kg、44.47 μg/kg、31.12 μg/kg、70.27 μg/kg;中环单体(PYR)含量较高,均值分别为 10.40 μg/kg、14.46 μg/kg、9.14 μg/kg、23.95 μg/kg;高环单体(BbF)含量较高,分别为 5.76 μg/kg、6.79 μg/kg、6.67 μg/kg、20.22 μg/kg。



◆: 异常值; NAP: 萘; ANY: 苊烯; ANA: 苊; FLU: 芴; PHE: 菲; ANT: 葱; FIT: 荧葱; PYR: 芘; BaA: 苯并[a]葱; Chr: 蒽; BbF: 苯并[b]荧葱; BkF: 苯并[k]荧葱; BaP: 苯并[a]芘; IPY: 茚并[1,2,3-cd]芘; DBA: 二苯并[a,h]葱; BPE: 苯并[g,h,i]芘。D1~D4见表1。

图 1 土壤样本中 16 种多环芳烃 (PAHs) 的含量

Fig.1 Concentrations of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil samples

荷兰学者 Maliszewska-Kordybach^[25]曾针对土壤中 PAHs 总量提出将污染程度分为 4 个等级,具体见表 3。

表 3 土壤中多环芳烃 (PAHs) 污染等级

Table 3 Pollution levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils

污染等级	PAHs 总含量 (μg/kg)	污染等级	PAHs 总含量 (μg/kg)
无污染	<200.0	中度污染	600.1~1 000.0
轻度污染	200.0~600.0	重度污染	>1 000.0

表 4 其他部分地区表层土壤中多环芳烃 (PAHs) 分布情况

Table 4 Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoil in some other areas

研究区	PAHs 种类 (种)	土壤类型	PAHs 总含量 (μg/kg)	PAHs 总含量均值 (μg/kg)	文献
南京市江宁区	16	水田	24.49~750.04	226.64	[26]
		菜地	27.35~925.54	212.14	
		林地	210.23~689.79	424.36	
南京市六合区	16	农田	45.60~210.90	126.70	[27]
咸阳市杨陵区	15	蔬菜基地	72.46~437.63	228.57	[28]
上海市闵行区	16	大棚内菜地	101.58~170.95	128.01	[29]
		露天菜地	123.38~253.27	173.07	

2.2 PAHs 的组成特征

根据苯环数可将 16 种 PAHs 分为低环(2~3 环) PAHs、中环(4 环) PAHs、高环(5~6 环) PAHs。本研究 D1~D4 土壤中 PAHs 的组成特征如图 2 所示,4 个设施蔬菜基地土壤中低环 PAHs 含量占比超过 60%, 中环 PAHs 含量占比 17%~21%, 高环 PAHs 含量占比 10%~17%。4 个设施蔬菜基地土壤中多环芳烃的组成相近,表明有相似 PAHs 来源,其中低环 PAHs 占比较高,高环 PAHs 由于其相对分子量小,更多以气态形式存在,在环境中具有更大的迁移性^[30-31]。本研究设施蔬菜基地周围存在大量农田,秸秆以及其他生物质燃烧会释放低环 PAHs 进入环境^[32],这可能是土壤中低环 PAHs 占比较高的原因之一。

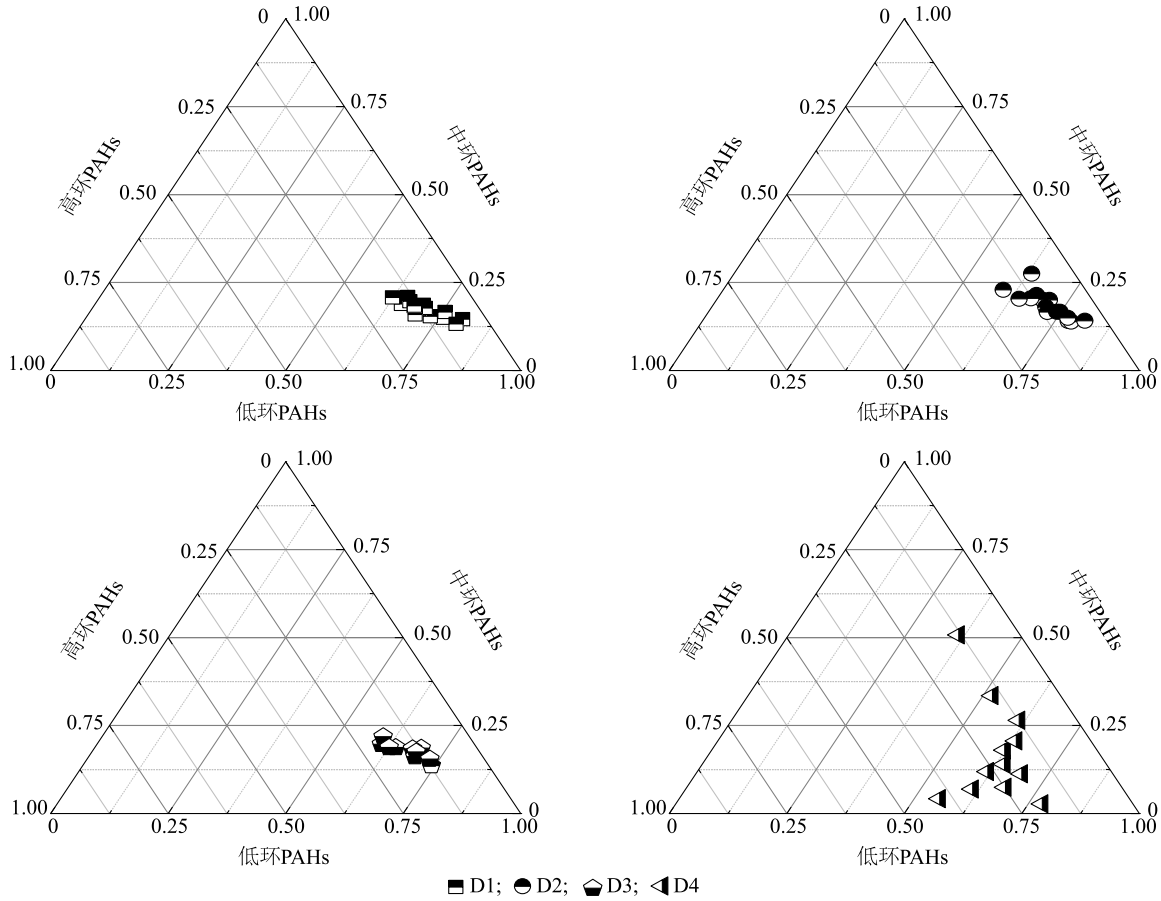
2.3 PAHs 来源

各污染源排出的多环芳烃单体各不相同,因此可以根据其特征进行 PAHs 来源解析^[33],本研究通过分子标记物特征比值法对研究区土壤中 PAHs 进行分析。以 ANT 含量/(PHE 含量+ANT 含量)、PHE 含量/(PHE 含量+ANT 含量)、FLU 含量/(FLU 含量+PYR 含量)、FIT 含量/(FIT 含量+PYR 含量)、BaA 含量/(Chr 含量+BaA 含量)、IPY 含量/

依据表 3 的标准对本研究区表层土壤中 PAHs 污染状况进行评价,从研究区 PAHs 总含量均值看, D1、D2 和 D3 均属无污染, D4 属于轻度污染。为了进一步明确南京市六合区设施蔬菜基地土壤的污染水平,本研究还对南京市六合区其他土壤类型以及国内其他区域土壤中 PAHs 含量^[26-29]进行了对比,从表 4 可以看出,本研究 D1、D2 和 D3 土壤中 PAHs 的平均含量与南京市六合区农田^[27]、上海市闵行区菜地^[29] PAHs 含量均值在同一水平,属于无污染水平。D4 与南京市江宁区林地、水田、菜地,陕西省咸阳市杨陵区蔬菜基地 PAHs 含量均值处于轻度污染水平。

(IPY 含量+BPE 含量)作为分析 PAHs 来源的常用参数。以 6 个特征比值判断 PAHs 来源(表 5),并以 6 个特征比值作为横坐标和纵坐标制作 PAHs 来源解析图(图 3)。从图 3 可见,本研究中 100%的研究区域 PHE 含量/(PHE 含量+ANT 含量)为 0.77~0.98,指示 PAHs 来源为机动车尾气排放;100%的研究区域 IPY 含量/(IPY 含量+BPE 含量)<0.20, 38.46%的研究区域 BaA 含量/(Chr 含量+BaA 含量)≤0.20, 21.15%的研究区域 ANT 含量/(PHE 含量+ANT 含量)≥0.10, 17.31%的研究区域 FLU 含量/(FLU 含量+PYR 含量)<0.2, 均指示 PAHs 来源为石油;82.69%的研究区域 FLU 含量/(FLU 含量+PYR 含量)为 0.20~0.50, 指示 PAHs 来源为油类排放;78.85%的研究区域 ANT 含量/(PHE 含量+ANT 含量)为<0.10, 23.08%的研究区域 FIT 含量/(FIT 含量+PYR 含量)≥0.50, 均指示 PAHs 来源为生物质和煤炭燃烧;76.92%的研究区域 FIT 含量/(FIT 含量+PYR 含量)为 0.40~0.50, 61.54%的研究区域 BaA 含量/(Chr 含量+BaA 含量)>0.20, 均指示 PAHs 来源为石油燃烧。综上所述,本研究 4 个设施蔬菜基地土壤中 PAHs 的来源大致相同,机动车

尾气排放和石油是多环芳烃的主要来源,并混合了 该地区的油类消耗以及生物质和煤炭燃烧等。



D1~D4 见表 1。

图 2 本研究 4 个设施蔬菜基地土壤中各多环芳烃 (PAHs) 组成

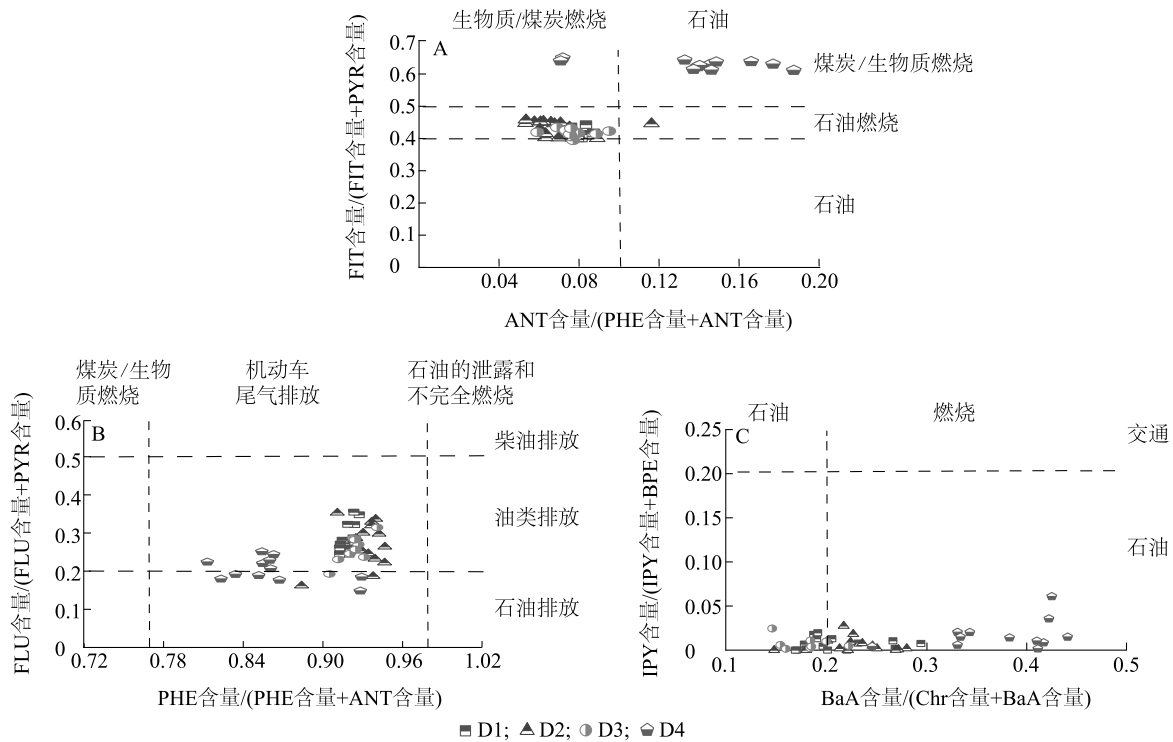
Fig.2 Composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils from the four facility vegetable sites in this study

表 5 多环芳烃 (PAHs) 分子标记物特征比值和来源

Table 5 Characteristic molecular marker ratios and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

比值	比值范围	来源	参考文献
FLU 含量/(FLU 含量+PYR 含量)	<0.2	石油源	[29]
	0.2~0.5	油类排放	
	>0.5	柴油排放	
FIT 含量/(FIT 含量+PYR 含量)	<0.4	石油源	[34]
	0.4~0.5	石油燃烧源	
	>0.5	煤炭和生物质燃烧	
ANT 含量/(PHE 含量+ANT 含量)	<0.1	生物质和煤炭燃烧	[35]
	≥0.1	石油源	
PHE 含量/(PHE 含量+ANT 含量)	<0.77	生物质和煤炭燃烧	[35]
	>0.98	石油泄露和不完全燃烧	
	0.77~0.98	机动车尾气排放	
BaA 含量/(Chr 含量+BaA 含量)	≤0.2	石油源	[36]
	>0.2	燃烧源	
IPY 含量/(IPY 含量+BPE 含量)	≤0.2	石油源	

FLU: 芴; PYR: 芘; FIT: 荧蒹; ANT: 蒽; PHE: 菲; BaA: 苯并[a]蒽; Chr: 蒽。



A: ANT/(PHE+ANT)和 FIT/(FIT+PYR)的 PAHs 源解析; B: PHE/(PHE+ANT)和 FLU/(FLU+PYR)的 PAHs 源解析; C: BaA/(Chr+BaA)和 IPY/(IPY+BPE)的 PAHs 源解析。ANT、PHE、FIT、PYR、FLU、BaA、Chr、IPY、BPE 见图 1 注。D1~D4 见表 1。

图 3 研究区土壤中多环芳烃 (PAHs) 来源

Fig.3 Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils from the study area

前人已经对不同地区农业土壤中 PAHs 的来源进行了广泛的研究。不同区域农田土壤 PAHs 来源存在差异,这些差异主要受到当地人类活动因素的影响。严韵欣等^[24]通过特征比值法对南京市郊区道路两侧稻田表层土壤研究发现,石油燃烧及木材、煤炭燃烧是土壤中 PAHs 的主要来源,与本研究结果基本一致。金晓佩等^[29]通过特征比值法对上海市设施农业土壤研究发现,石油排放为土壤中 PAHs 的主要来源,少部分来源于石油燃烧,与本研究结果较为类似。宋艳艳等^[37]通过特征比值法对山东省淄博市东部化工园区周边农业土壤研究发现,PAHs 主要来源于煤炭燃烧,其次是石油和交通排放源,此结论与当地的工业发展水平密切相关。

结合该研究区实际情况, D1、D2、D3 与 G2503 高速公路直线距离分别为 4.6 km、4.9 km、4.4 km, D4 与 G40 高速公路直线距离为 3.5 km。机动车尾气排放是农业土壤环境中 PAHs 的重要污染源之一,随着汽车工业的快速发展,南京全市民用车辆拥

有量从 2005 年的 3.1×10^5 辆到 2022 年的 3.06×10^6 辆^[38]。汽车轮胎与道路摩擦产生的轮胎颗粒含有大量的 PYR^[39-40], 可通过道路径流或大气沉降物在路边农业土壤中沉积。露天燃烧农业秸秆的废弃物也是农业土壤中 PHE、ANT 的关键来源^[41-42]。因此,今后应更加重视能源的调整,以减轻城市环境介质中 PAHs 的污染。

2.4 PAHs 风险评估

2.4.1 终生致癌风险评估 采用公式(1)至公式(4),通过对人类摄入、皮肤接触和吸入土壤颗粒这三种途径摄入的 PAHs 进行计算并评估终生致癌风险(表 6)。对 PAHs 终生致癌风险水平进行定性排序:安全水平 ($ILCR \leq 1 \times 10^{-6}$)、低风险水平 ($1 \times 10^{-6} < ILCR \leq 1 \times 10^{-4}$)、存在潜在健康风险 ($ILCR > 1 \times 10^{-4}$)^[19]。从表 6 可见, D1、D2、D3 研究区的 PAHs 终生致癌风险值 ($ILCR$) 分别为 5.43×10^{-6} 、 7.29×10^{-6} 、 4.72×10^{-6} , 表明这些化合物终生致癌风险处于较低水平。D4 研究区的 PAHs 终生致癌风险值 ($ILCR$) 为 1.47×10^{-5} , 终生致癌风险处于低风险水平。

表 6 研究区土壤中 PAHs 终生致癌风险值(ILCR)
Table 6 Lifetime carcinogenic risk values (ILCR) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils from the study area

采样点	终生致癌风险值(ILCR)			
	D1	D2	D3	D4
1	5.92×10 ⁻⁶	6.87×10 ⁻⁶	5.21×10 ⁻⁶	1.10×10 ⁻⁵
2	4.26×10 ⁻⁶	8.35×10 ⁻⁶	4.51×10 ⁻⁶	1.11×10 ⁻⁵
3	5.69×10 ⁻⁶	6.20×10 ⁻⁶	4.47×10 ⁻⁶	1.60×10 ⁻⁵
4	7.43×10 ⁻⁶	8.51×10 ⁻⁶	6.07×10 ⁻⁶	1.51×10 ⁻⁵
5	6.23×10 ⁻⁶	8.56×10 ⁻⁶	3.88×10 ⁻⁶	1.56×10 ⁻⁵
6	5.77×10 ⁻⁶	9.30×10 ⁻⁶	3.59×10 ⁻⁶	1.51×10 ⁻⁵
7	5.27×10 ⁻⁶	8.06×10 ⁻⁶	4.43×10 ⁻⁶	1.24×10 ⁻⁵
8	6.36×10 ⁻⁶	7.94×10 ⁻⁶	4.89×10 ⁻⁶	0.97×10 ⁻⁵
9	4.64×10 ⁻⁶	8.26×10 ⁻⁶	4.07×10 ⁻⁶	1.55×10 ⁻⁵
10	4.51×10 ⁻⁶	6.32×10 ⁻⁶	6.07×10 ⁻⁶	1.28×10 ⁻⁵
11	4.22×10 ⁻⁶	5.50×10 ⁻⁶		2.15×10 ⁻⁵
12	4.61×10 ⁻⁶	6.71×10 ⁻⁶		2.09×10 ⁻⁵
13	5.77×10 ⁻⁶	6.88×10 ⁻⁶		
14	4.67×10 ⁻⁶	6.50×10 ⁻⁶		
15	6.06×10 ⁻⁶	5.40×10 ⁻⁶		
平均值	5.43×10 ⁻⁶	7.29×10 ⁻⁶	4.72×10 ⁻⁶	1.47×10 ⁻⁵

D1~D4 见表 1。

表 7 研究区土壤中多环芳烃(PAHs)的毒性当量含量

Table 7 Toxic equivalent concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils from the study area

PAHs	TEF	加拿大农业土壤质量标准中 PAHs 毒性当量含量(μg/kg)	毒性当量含量均值(μg/kg)				贡献率(%)			
			D1	D2	D3	D4	D1	D2	D3	D4
NAP	0.001	50	0.023	0.035	0.018	0.057	1.178	2.446	0.956	0.351
ANY	0.001	80	0	0.002	0	0.002	0.018	0.166	0.014	0.011
ANA	0.001	50	0.009	0.011	0.007	0.012	0.468	0.786	0.397	0.073
FLU	0.001	190	0.004	0.005	0.003	0.006	0.212	0.354	0.173	0.036
PHE	0.001	190	0.036	0.044	0.031	0.070	1.824	3.128	1.660	0.432
ANT	0.01	50	0.031	0.033	0.026	0.110	1.588	2.313	1.373	0.673
FIT	0.001	50	0.007	0.011	0.007	0.041	0.378	0.801	0.351	0.254
PYR	0.001	240	0.010	0.014	0.009	0.024	0.532	1.017	0.488	0.147
BaA*	0.100	100	0.068	0.120	0.059	0.772	3.462	8.426	3.130	4.739
Chr*	0.010	100	0.024	0.038	0.026	0.123	1.203	2.672	1.378	0.758
BbF*	0.100	300	0.576	0.679	0.667	2.021	29.469	47.769	35.583	12.416
BkF*	0.100	50	0.218	0.212	0.250	0.570	11.157	14.944	13.353	3.500
BaP*	1.000	100	0.916	0.165	0.741	12.356	46.869	11.578	39.522	75.893
IPY*	0.100	150	0.001	0.001	0.001	0.018	0.059	0.065	0.040	0.112
DBA*	1.000	110	0.017	0.029	0.016	0.023	0.858	2.014	0.880	0.140
BPE	0.010	200	0.014	0.022	0.013	0.076	0.726	1.520	0.704	0.466
7 种 PAHs	-	271	1.820	1.243	1.760	15.883	93.075	87.468	93.886	97.557
16 种 PAHs	-	274	1.955	1.421	1.875	16.281	100.000	100.000	100.000	100.000

* 表示致癌性 PAHs 单体, - 表示该项没有数据。TEF: 毒性等效因子; NAP、ANY、ANA、FLU、PHE、ANT、FIT、PYR、BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、IPY、DBA、BPE 见图 1 注。

2.4.2 毒性当量法风险评估 BaP 为致癌性最强的 PAHs 单体之一, 将其毒性等效因子(TEF)定义为 1, 通过公式(5)计算毒性当量含量(TEQ_{BaP}), 从表 7 可见, 16 种 PAHs 毒性当量含量均值为 1.421~16.281 μg/kg, 而 7 种致癌性 PAHs 的毒性当量含量(TEQ_{BaP7})均值为 1.243~15.883 μg/kg, 占研究区 16 种 PAHs 毒性当量含量(TEQ_{BaP16})平均值的 87.468%~97.557%, 表明研究区土壤中致癌风险主要由 BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、IPY、DBA 这 7 种致癌性 PAHs 贡献, 其中 D4 研究区 BaP 贡献率最大(75.893%), 应重点关注。中国的土壤质量风险管理控制标准^[43]中, 仅对 BaP 风险筛选值进行了明确规定, 为 550 μg/kg, 根据此标准, 本研究区的所有采样点位土壤中 BaP 均未超标。对比加拿大农业土壤质量标准^[37] TEQ_{BaP16} 值(274 μg/kg), 本研究区未有超标土壤样品。风险评估结果表明, 4 个设施蔬菜基地研究区土壤中 PAHs 潜在致癌风险较小。

本研究基于终生致癌风险值和毒性当量含量评估结果表明,南京市六合区 4 个设施蔬菜基地土壤总体风险较低。孙奥等^[10]对湖北省咸丰县农田土壤终生致癌风险评估结果表明成人 *ILCR* 为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7}$,在可接受的安全范围内,与本研究结果相似。在其他区域的研究也显示出类似结果,宋艳艳等^[37]对山东省淄博市工业园区附近农业土壤检测发现,土壤中 PAHs 的 TEQ_{BaP16} 平均值为 $31.4 \mu\text{g}/\text{kg}$;郭佳佳等^[44]对山西省东南部野生连翘生长区土壤进行检测发现,PAHs 的 TEQ_{BaP16} 平均值为 $178 \mu\text{g}/\text{kg}$,低于加拿大农业土壤中 PAHs 毒性当量含量标准值,但潜在致癌风险高于本研究。

3 结论

(1)南京市六合区的 4 个设施蔬菜基地土壤中的 16 种 PAHs 在土壤中均有不同程度检出,苯环数以低环(2~3 环)为主,D1~D4 土壤中 16 种 PAHs 含量范围分别为 $82.82 \sim 145.90 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $106.08 \sim 182.63 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $70.58 \sim 119.27 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $189.88 \sim 423.29 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。土壤中 PAHs 的总污染程度分级结果表明,D1、D2 和 D3 属无污染区,D4 属于轻度污染区。

(2)应用分子标记物特征比值法进行溯源,结果表明,D1~D4 土壤中 PAHs 的主要来源是机动车尾气排放和石油,并混合了该地区的油类消耗以及生物质和煤炭燃烧等。

(3)研究区 D1~D4 土壤中 PAHs 的终生致癌风险值(*ILCR*)分别为 5.43×10^{-6} 、 7.29×10^{-6} 、 4.72×10^{-6} 、 1.47×10^{-5} 。毒性当量法风险评估 16 种 PAHs 的毒性当量含量(TEQ_{BaP16})均值为 $1.421 \sim 16.281 \mu\text{g}/\text{kg}$,7 种致癌性 PAHs 的毒性当量含量(TEQ_{BaP7})均值为 $1.243 \sim 15.883 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

(4)本研究结果表明,南京市六合区设施蔬菜基地土壤中 PAHs 污染情况应引起相关部门重视,建议制订相应的预防和控制措施。

参考文献:

- CHERUIYOT N K, LEE W J, MWANGI J K, et al. An overview; polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from the stationary and mobile sources and in the ambient air[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2015, 15(7): 2730-2762.
- KIANPOOR KALKHAJEH Y, HUANG B, HU W Y, et al. Environmental soil quality and vegetable safety under current greenhouse vegetable production management in China[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2021, 307: 107230.
- HUANG Y, YANG C, LI Y Y, et al. Effects of cytotoxicity of erythromycin on PAH-degrading strains and degrading efficiency[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(115): 114396-114404.
- WANG Z, CHEN J W, YANG P, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian soils; distribution and toxicity assessment[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, 9(2): 199-204.
- SHEN H Z, 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.
- DUAN Y H, SHEN G F, 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.
- 王鸿霖,徐伟,刘洁.海口市主城区农田表层土壤 PAHs 分布特征及来源解析研究[J]. *环境科学与管理*, 2023, 48(1): 134-139.
- ZHANG B Z, WEI W H, ZHU H N, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of central Plains urban agglomeration, China; the bidirectional effects of urbanization and anthropogenic activities[J]. *Environmental Research*, 2022, 214: 113930.
- 赵冰帅,吴怡霏,李素鑫,等.中国路域农田土壤多环芳烃污染特征和风险评价[J]. *环境科学*, 2025, 46(2): 1076-1088.
- 孙奥,王芳,段碧辉,等.鄂西山区农田土壤多环芳烃分布特征及风险评价[J]. *资源环境与工程*, 2024, 38(2): 204-211.
- DE SOUZA C V, CORRÊA S M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel emission, diesel fuel and lubricant oil[J]. *Fuel*, 2016, 185: 925-931.
- OUYANG Z Z, GAO L M, YANG C. Distribution, sources and influence factors of polycyclic aromatic hydrocarbon at different depths of the soil and sediments of two typical coal mining subsidence areas in Huainan, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 163: 255-265.
- DING Y, HUANG H F, ZHANG Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils from Northwest Fujian, SouthEast China; spatial distribution, source apportionment, and toxicity evaluation[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 195: 121-129.
- XU P J, TAO B, YE Z Q, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations, compositions, sources, and associated carcinogenic risks to humans in farmland soils and riverine sediments from Guiyu, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 48: 102-111.
- YANG J, SUN P, ZHANG X, et al. Source apportionment of PAHs in roadside agricultural soils of a megacity using positive matrix factorization receptor model and compound-specific carbon isotope analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123592.

- [16] PU C, XIONG J W, ZHAO R C, et al. Levels, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of Karst trough zone, Central China[J]. *Journal of Hydrology*, 2022, 614:128568.
- [17] 谭华东, 张汇杰, 武春媛. GC-MS 结合微量 QuEChERS 法快速测定土壤中 16 种多环芳烃[J]. *中国测试*, 2020, 46(1):64-70.
- [18] GE J, WOODWARD L A, LI Q X, et al. Composition, distribution and risk assessment of organochlorine pesticides in soils from the Midway Atoll, North Pacific Ocean[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 452:421-426.
- [19] Risk assessment guidance for superfund, Vol. I: human health evaluation manual, EPA/540/R/070/002 [EB/OL]. (2009-01-23) [2024-09-02]. <https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-part-f>.
- [20] Exposure factors handbook, EPA/600/R-090/052F [EB/OL]. (2011-03-10) [2024-09-02]. <https://www.epa.gov/expobox/about-exposure-factors-handbook>.
- [21] CHEN Y N, ZHANG J Q, ZHANG F, et al. Contamination and health risk assessment of PAHs in farmland soils of the Yinma River Basin, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 156:383-390.
- [22] LIU Q Z, XU X, LIN L H, et al. Occurrence, health risk assessment and regional impact of parent, halogenated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in tap water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413:125360.
- [23] COLLINS J F, BROWN J P, ALEXEEFF G V, et al. Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1998, 28(1):45-54.
- [24] 严韵欣, 潘剑君, 赵美芳, 等. 南京城郊道路两侧稻田土壤多环芳烃污染特征及风险评价[J]. *土壤通报*, 2024, 55(5):1470-1481.
- [25] 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.
- [26] 张秀秀, 朱昌达, 王 飞, 等. 南京城郊不同土地利用类型农业土壤多环芳烃污染特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2023, 44(2):944-953.
- [27] 卢晓丽, 康 翔, 魏宇宸, 等. 城乡结合带农田土壤多环芳烃空间分布特征及来源解析:以南京市周岗镇为例[J]. *土壤通报*, 2021, 52(2):286-296.
- [28] 李国秀, 崔利辉, 刘 伟, 等. 杨凌蔬菜基地土壤多环芳烃的污染特征及其来源[J]. *贵州农业科学*, 2021, 49(11):109-116.
- [29] 金晓佩, 贾晋璞, 毕春娟, 等. 设施栽培对土壤与蔬菜中 PAHs 污染特征及其健康风险评估[J]. *环境科学*, 2017, 38(9):3907-3914.
- [30] ACHTEN C, ANDERSSON J T. Overview of polycyclic aromatic compounds (PAC) [J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2015, 35(2/3/4):177-186.
- [31] KEYTE I J, HARRISON R M, LAMMEL G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons; a review [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(24):9333-9391.
- [32] SHEN G F, XUE M, WEI S Y, et al. Emissions of parent, nitrated, and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from indoor corn straw burning in normal and controlled combustion conditions [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(10):2072-2080.
- [33] WANG C H, WU S H, ZHOU S L, et al. Characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils; a review [J]. *Pedosphere*, 2017, 27(1):17-26.
- [34] 杨北辰, 解启来, 郑 芊, 等. 新疆典型地区植物和土壤多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2022, 43(12):5751-5760.
- [35] 杨靖宇, 俞元春, 王小龙. 南京市不同功能区林业土壤多环芳烃含量与来源分析[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(2):314-319.
- [36] 黄 丹, 黄 勇, 安永龙, 等. 北运河流域(北京段)表层土壤多环芳烃空间分布特征及来源解析[J]. *水文地质工程地质*, 2023, 50(3):159-171.
- [37] 宋艳艳, 贾 鹏, 房宁宁, 等. 化工园区及周边农田土壤多环芳烃污染特征、来源及风险评估[J]. *四川环境*, 2024, 43(3):49-55.
- [38] 南京统计局. 南京统计年鉴[EB/OL]. (2023-08-01) [2024-09-02]. <https://tjj.nanjing.gov.cn/bmfw/njjnj/>.
- [39] ZAKARIA M P, TAKADA H, TSUTSUMI S, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia; a widespread input of petrogenic PAHs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(9):1907-1918.
- [40] CHEN S J, SU H B, CHANG J E, et al. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the pyrolysis of scrap tires [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(6):1209-1220.
- [41] RAVINDRA K, SOKHI R, VAN GRIEKEN R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons; source attribution, emission factors and regulation [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(13):2895-2921.
- [42] 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.
- [43] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准:GB 15618-2018[S]. 北京:中国标准出版社, 2018.
- [44] 郭佳佳, 王 琦, 康敏捷, 等. 山西野生连翘生长地土壤 PAHs 污染特征及风险评估[J]. *环境科学*, 2023, 44(5):2879-2888.

(责任编辑:黄克玲)