

· 调查与评价 ·

# 重庆典型岩溶地区地下水多环芳烃污染水平及健康风险

蓝家程<sup>1,2</sup>, 孙玉川<sup>3,4\*</sup>, 王尊波<sup>3,4</sup>, 胡宁<sup>5</sup>

(1. 贵州师范大学喀斯特研究院, 贵州 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, 贵州 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. 新乡市地震局, 河南 新乡 453000)

**摘要:**采集重庆3个典型岩溶地区113个地下水样品,利用人体暴露风险系数法对16种优先控制多环芳烃(PAHs)饮水途径健康风险进行评价。结果表明:地下水中PAHs、致癌PAH和BaP的质量浓度分别为200 ng/L ~ 2 638 ng/L、未检出 ~ 362 ng/L和未检出 ~ 62.7 ng/L,其中南川区地下水中BaP质量浓度为45.1 ng/L,已超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的水质要求。PAHs污染水平为南川区 > 老龙洞流域 > 青木关流域,与国内其他岩溶地区地下水相比,处于较高污染水平。人群的致癌风险(ILCR)为 $5 \times 10^{-10}$  ~  $2.80 \times 10^{-5}$ ,其中南川区ILCR >  $10^{-6}$ ,具有潜在致癌风险;非致癌类PAHs饮水途径健康风险处于 $10^{-11}$  ~  $10^{-9}$ 水平,远低于USEPA规定的阈值1。

**关键词:**地下水;多环芳烃;污染水平;健康风险;岩溶地区;重庆

中图分类号:X523;X820.4 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)04-0029-05

## Contamination Level and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Groundwater in Typical Karst Areas of Chongqing

LAN Jia-cheng<sup>1,2</sup>, SUN Yu-chuan<sup>3,4\*</sup>, WANG Zun-bo<sup>3,4</sup>, HU Ning<sup>5</sup>

(1. School of Karst Science, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 550001, China; 2. State Engineering Technology for Karst Desertification Control, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 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, Henan 453000, China)

**Abstract:** The health risks of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons which were priority control pollutants listed in USEPA in 113 groundwater samples collected in three typical karst area of Chongqing were assessed by human exposure risk assessment method. The results showed that the mass concentration of PAHs, carcinogenic PAHs and BaP ranged from 200 ng/L ~ 2 638 ng/L, not detected ~ 362 ng/L, not detected ~ 62.7 ng/L, respectively. The mass concentration of BaP was 45.1 ng/L in Nanchuan district, which exceeded the national standard for drinking water quality (GB 5749—2006). PAHs pollution level ranked in the following order Nanchuan > Laolongdong > Qingmuguan. These levels of PAHs were relatively higher compared to other karst areas. ILCR ranged from  $5 \times 10^{-10}$  to  $2.80 \times 10^{-5}$ . In Nanchuan, ILCR was over  $10^{-6}$ , indicating potential cancer risk. The health risks of non-carcinogenic PAHs ranged from  $10^{-11}$  to  $10^{-9}$  through drinking water, which were far below the threshold value 1 prescribed by USEPA.

**Key words:** Groundwater; Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Contamination level; Health risk; Karst area; Chongqing

收稿日期:2019-04-30;修订日期:2020-05-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41761091);贵州省科学技术基金资助项目(黔科合J字[2015]2111号,黔科合基础[2017]1417);贵州师范大学2014年博士科研启动基金资助项目(600204)

作者简介:蓝家程(1986—),男,广西都安人,副教授,博士,主要从事岩溶生态环境、多环芳烃污染等方面研究。

\* 通信作者:孙玉川 E-mail: sunyc@swu.edu.cn



下水中 PAHs 健康风险作评价。将 PAHs 单体按照毒理学性质分为致癌物质和非致癌物质两类。文中涉及的 16 种 PAHs 中, Chry、苯并[a]蒽(BaA)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒽(DaA)为致癌物质, Nap、萘(Acy)、Ace、芴(Flu)、Phe、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并[g,h,i]芘(BgP)为非致癌物质。

非致癌 PAHs 按照公式(1)、致癌 PAHs 按照公式(2)分别计算健康风险<sup>[12-14]</sup>。

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \times 10^{-6} \quad (1)$$

$$ILCR = CSF \times ADD \quad (2)$$

$$ADD = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT \times 10^{-6}} \quad (3)$$

式中: HQ 为非致癌风险, 无量纲; ILCR 为致癌风险, 无量纲; ADD 为 PAHs 的日均暴露剂量, mg/(kg·d); RfD 为非致癌类 PAHs 经口摄入的参考剂量, mg/(kg·d), 具体取值见文献[13]; CSF 为 BaP 致癌斜率系数, 取值为 7.3 mg/(kg·d); C 为水中某种 PAHs 单体质量浓度, ng/L; EF 为暴露频率, 取值为 365 d/a; ED 为暴露持续时间, 取值为 70 a; AT 为平均暴露时间, 取值为 25 500 d; IR 为饮水摄入量; BW 为人体平均体重, 参照《中国人群暴露参数手册(成人卷)》<sup>[14]</sup>中重庆市居民中的数据, BW 取值为 58 kg; IR 取值为 1.541 L/d。

由于 PAHs 毒性作用机制相似, 将环境中各致癌 PAHs 单体的质量浓度转化成 BaP 的等效浓度 (TEQ) 用来计算 PAHs 的混合终生致癌风险; 各致癌 PAHs 单体相对 BaP 的毒性当量 TEQ<sub>BaP</sub> 根据 Nisbet 等<sup>[15]</sup>提出的毒性当量因子 TEF<sub>i</sub> 求出, 计算公式如下:

$$TEQ_{BaP} = \sum_{i=1}^n C_i \times TEF_i \quad (4)$$

式中: TEQ<sub>BaP</sub> 为基于 BaP 的毒性当量, ng/L; C<sub>i</sub> 为第 i 种致癌类 PAHs 单体的质量浓度, ng/L; TEF<sub>i</sub> 为第 i 种致癌类 PAHs 单体的毒性当量因子。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAHs 污染水平

非致癌类 PAHs 除 BgP 外, 其余均有检出; 致癌类 PAHs 检出率较低(见表 1)。3 个岩溶区地下水中 PAHs 质量浓度范围为 200 ng/L ~ 2 638 ng/L,

表现为南川区(1 801 ng/L) > 南山老龙洞流域(1 355 ng/L) > 青木关流域(218 ng/L)。总体上, 南川区地下水污染较为严重, PAHs 主要来源于煤、生物质和石油的燃烧排放<sup>[7]</sup>, 这与当地以煤电为主要电力能源有关; 其次为南山老龙洞流域地下水, PAHs 污染主要受城镇生活污水、企业废水排污, 以及土壤渗透的影响; 青木关流域地下水污染最轻, PAHs 污染主要来自木材、煤等生物质, 以及交通排放的燃烧源<sup>[16]</sup>。7 种致癌类 PAHs 质量浓度范围为未检出 ~ 362 ng/L, BaP 质量浓度范围为未检出 ~ 62.7 ng/L。总体上, 致癌性 PAHs 质量浓度表现为南川区(241 ng/L) > 南山老龙洞流域(16.7 ng/L) > 青木关流域(5.97 ng/L), BaP 质量浓度表现为南川区(45.1 ng/L) > 青木关流域(0.63 ng/L) > 南山老龙洞流域(0.06 ng/L)。南川区地下水中 BaP 质量浓度是《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)限值(10 ng/L)的 4.5 倍, 南山老龙洞流域和青木关流域地下水中 BaP 质量浓度未超标。与中国其他岩溶地区地下水相比, 重庆典型岩溶地区地下水中 PAHs 质量浓度高于广西清水泉地下河(147 ng/L ~ 220 ng/L)<sup>[8]</sup>、大石围天坑地下河(54.4 ng/L ~ 119 ng/L)<sup>[9]</sup>、柳州城市地下水(61.2 ng/L ~ 899 ng/L)<sup>[10]</sup>, 低于山西郭庄泉(2 137 ng/L ~ 9 037 ng/L)<sup>[17]</sup>。

重庆岩溶地下水中 2 环和 3 环 PAHs 占比平均为 82%, 4 环为 13%, 5 环以上仅占 5%, 4 环以上 PAHs 质量浓度较低, 有些采样点未检出。一方面低环 PAHs 主要来源于有机物的低温转化和石油产品的泄漏, 高环 PAHs 主要来源于煤等化石燃料的高温燃烧<sup>[18]</sup>; 另一方面, 低环 PAHs 水溶性较强, 高环 PAHs 亲脂性和疏水性较强<sup>[19]</sup>。此外, 岩溶区土层浅薄、基岩裸露, 以及大量相互连通的裂隙, 具有较强的渗透性<sup>[20]</sup>, 致使地表 PAHs 容易进入地下水中。

### 2.2 健康风险评价

表 2 和表 3 分别为致癌类和非致癌类 PAHs 经饮水途径的健康风险。由表 2 可知, 在检测到致癌类 PAHs 的采样点中, 人群通过饮用地下水产生的 PAHs 总致癌风险 (ILCR) 为  $5 \times 10^{-10} \sim 2.80 \times 10^{-5}$ , 其中 BaP 和 DaA 的 ILCR 最高, InP、BbF、BkF 和 BaA 的 ILCR 较高, 最高值比 BaP 和 DaA 低 1 个数量级, Chry 的 ILCR 水平较低。PAHs 通过饮水途径引起的 ILCR 与其质量浓度高低基本一

表 1 重庆典型岩溶地区地下水中 PAHs 质量浓度  
Table 1 PAHs mass concentration in groundwater in typical karst area of Chongqing

化合物	南山老龙洞流域				南川区				青木关流域		
	老龙洞	仙女洞	赵家院泉	桂花湾泉	后沟泉	柏树湾泉	兰花沟泉	水房泉	石坝子泉	姜家龙洞	姜家泉
Nap	151	120	161	376	580	256	332	574	75.9	36.7	72.9
Acy	230	42.9	191	238	147	145	144	127	9.05	1.05	1.19
Ace	68.4	69.1	26.7	154	184	159	170	169	7.52	2.87	4.19
Flu	257	106	97	475	627	312	250	226	65.1	63.9	47.6
Phe	440	115	122	917	253	323	266	187	52.6	51.6	51.3
Ant	28.7	22.4	139	55.3	31.5	42.7	35.3	21.8	2.69	7.05	2.21
Fla	165	27	13.3	268	70.9	96	81.4	51.9	6.57	23.1	19.1
Pyr	97	18.7	6.84	154	46.8	70.6	53	37.6	3.82	13.3	10.4
BgP	—	—	—	—	27.7	62.6	50.1	30.3	—	—	3.55
BaA	—	16.3	—	—	23.5	46.6	25	20.6	—	—	3.48
Chry	0.64	26.7	—	0.23	20.1	44.2	24.3	18.3	—	—	3.96
BbF	—	7.88	—	—	31.1	47.8	23	13.9	—	—	1.76
BkF	—	14.5	—	—	18.8	37.4	24.6	20.9	—	—	1.92
BaP	—	—	0.23	—	30	62.7	54.5	33	—	—	1.89
InP	—	—	—	—	28	60.3	54.6	29.7	—	—	2.62
DaA	0.27	—	—	—	27.7	62.6	50.1	30.3	—	—	2.26
PAHs	1 438	586	757	2 638	2 147	1 829	1 638	1 591	223	200	230
致癌 PAHs	0.91	65.4	0.23	0.23	179	362	256	167	—	—	17.9

表 2 致癌类 PAHs 经饮水途径的健康风险  
Table 2 Health risk of carcinogenic PAHs through drinking water

化合物	南山老龙洞流域				南川区				青木关流域	
	老龙洞	仙女洞	赵家院泉	桂花湾泉	后沟泉	柏树湾泉	兰花沟泉	水房泉	姜家泉	姜家泉
BaA	0	31.6	0	0	45.4	90.4	48.4	40	6.74	6.74
Chry	0.13	5.2	0	0.05	3.9	8.6	4.7	3.5	0.77	0.77
BbF	0	15.3	0	0	60.3	92.5	44.3	27	3.41	3.41
BkF	0	28.1	0	0	36.3	72.4	47.6	40.5	3.72	3.72
BaP	0	0	4.39	0	580	1 210	1 060	639	36.6	36.6
InP	0	0	0	0	54.2	117	106	57.6	5.08	5.08
DaA	5.18	0	0	0	537	1 210	970	587	43.8	43.8
致癌 PAHs	5.31	80.2	4.39	0.05	1 317	2 801	2 281	1 395	100	100

表 3 非致癌类 PAHs 经饮水途径的健康风险  
Table 3 Health risk of non-carcinogenic PAHs through drinking water

化合物	南山老龙洞流域				南川区				青木关流域		
	老龙洞	仙女洞	赵家院泉	桂花湾泉	后沟泉	柏树湾泉	兰花沟泉	水房泉	石坝子泉	姜家龙洞	姜家泉
Nap	20.1	15.9	21.3	49.9	76.9	34.0	44.0	76.2	10.1	4.87	9.67
Acy	10.2	1.90	8.43	10.5	6.51	6.39	6.35	5.60	0.40	0.05	0.05
Ace	3.03	3.05	1.18	6.80	8.12	7.02	7.54	7.46	0.33	0.13	0.19
Flu	17.1	7.05	6.43	31.5	41.6	20.7	16.6	15.0	4.32	4.24	3.16
Phe	38.9	10.1	10.8	81.1	22.4	28.6	23.6	16.6	4.65	4.56	4.54
Ant	0.25	0.20	1.23	0.49	0.28	0.38	0.31	0.19	0.02	0.06	0.02
Fla	10.9	1.79	0.88	17.8	4.70	6.37	5.40	3.44	0.44	1.53	1.27
Pyr	8.58	1.65	0.61	13.6	4.14	6.24	4.69	3.33	0.34	1.18	0.92
BgP	0	0	0	0	2.45	5.54	4.43	2.68	0	0	0.31
非致癌 PAHs	109	41.6	50.9	212	167	115	113	131	20.6	16.6	20.1

致。例如检测到的 BaP 和 DaA 质量浓度和其 IL-CR 的最高值均出现在柏树湾泉,其最低值分别出

现在老龙洞地下河和赵家院泉水中。另外,PAHs 的 IL-CR 还与其毒性当量因子 TEF 密切相关,例如

检测到的 InP 与 DaA、BaP 质量浓度虽属于同一数量级,但 DaA、BaP 的毒性当量因子比 InP 高 1 个数量级。通过饮水途径产生的非致癌类 PAHs 健康风险与其质量浓度分布一致(见表 3)。PAHs 总非致癌风险(HQ)为  $1.66 \times 10^{-10} \sim 2.12 \times 10^{-9}$ ,最高值出现在桂花湾泉。总体上还是南川区地下水 HQ 最高,其次为南山老龙洞流域,青木关流域最低;NaP、Flu、Phe 的 HQ 较高,其余 PAHs 单体的 HQ 较低。

USEPA 规定:当  $ILCR < 10^{-6}$  时,处于安全范围; $ILCR$  在  $10^{-6} \sim 10^{-4}$  之间时,具有潜在致癌风险;当  $ILCR > 10^{-4}$  时,处于较高的潜在风险。南川地区总  $ILCR$  处于  $10^{-5}$  水平,高于  $10^{-6}$ ,低于国际辐射委员会(ICRP)推荐的最大可接受值( $5.0 \times 10^{-5}$ ),存在一定的风险;青木关流域姜家泉和南山老龙洞流域的总  $ILCR$  分别为  $10^{-6}$  和  $10^{-10} \sim 10^{-7}$ ,远低于 ICRP 的推荐值,而高于英国皇家协会推荐的可忽略的风险水平( $10^{-7}$ )和荷兰建设与环境部推荐的可忽略风险水平( $10^{-8}$ ),须引起重视。地下水中非致癌类 PAHs 的 HQ 值处于  $10^{-11} \sim 10^{-9}$  水平,远远低于 USEPA 规定的阈值 1。总体上,重庆岩溶地区地下水的  $ILCR$  高于 HQ,对于致癌类 PAHs 的控制须引起重视。这与我国 7 大流域的  $ILCR$  ( $5.31 \times 10^{-7} \sim 2.73 \times 10^{-4}$ ) 高于 HQ ( $4.57 \times 10^{-13} \sim 2.73 \times 10^{-9}$ )<sup>[12]</sup> 的研究结果一致。

### 3 结论

(1) 重庆岩溶地区地下水中 PAHs、致癌 PAHs 和 BaP 质量浓度为分别为 200 ng/L  $\sim$  2 638 ng/L、未检出  $\sim$  362 ng/L 和未检出  $\sim$  62.7 ng/L,地下水以 2 环、3 环 PAHs 为主。总体上,PAHs 污染水平为南川区  $>$  南山老龙洞流域  $>$  青木关流域,与国内其他岩溶地区相比,研究区地下水 PAHs 浓度处于较高水平。

(2) 研究区人群通过饮水产生的 PAHs 健康风险主要以致癌风险为主,非致癌风险远低于阈值。检出的致癌类 PAHs 总健康风险水平为  $5 \times 10^{-10} \sim 2.80 \times 10^{-5}$ ,高于英国和荷兰规定的可忽略风险水平,部分地下水已超出 USEPA 规定的  $10^{-6}$  阈值,存在潜在的致癌风险。

#### [参考文献]

[1] 袁道先,朱德浩,翁金桃. 中国岩溶学[M]. 北京:地质出版社,1994:127-164.

- [2] FORD D, WILLIAMS P. Karst hydrogeology and geomorphology [M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [3] LI J F, DONG H, ZHANG D H, et al. Sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Bohai Sea and northern part of the Yellow Sea, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 96: 485-490.
- [4] US EPA. Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (EPA/600/R-93/089) [M]. Washington D. C.: United State Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, 1993.
- [5] 丁海霞,陶雪梅,吕康乐,等. 兰州市土壤中 PAHs 和 PCBs 的分布特征及风险评价[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(2): 25-29.
- [6] 郑志周,李海燕. 水环境中多环芳烃的污染现状及研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(5): 1-6.
- [7] 孙玉川,沈立成,袁道先. 表层岩溶泉水中多环芳烃污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2014, 35(6): 2091-2098.
- [8] 卢丽,王喆,裴建国. 岩溶地下河系统多介质中多环芳烃污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2015, 36(3): 862-868.
- [9] 孔祥胜,祁士华,孙骞,等. 广西大石围天坑中多环芳烃的大气传输与分异[J]. 环境科学, 2012, 33(12): 4212-4219.
- [10] 苗迎,孔祥胜,李成展. 重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源[J]. 环境科学, 2019, 40(1): 239-247.
- [11] 孙玉川,沈立成,袁道先. 表层岩溶带土壤中多环芳烃分布特征及来源解析[J]. 中国岩溶, 2013, 32(1): 79-87.
- [12] 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.
- [13] US EPA. EPA/540/1-89/002 Risk assessment guidance for superfund volume 1. Human health evaluation manual (Part A) [S]. Washington D. C.: US EPA, 1989.
- [14] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册(成人卷) [M]. 北京: 中国环境出版社, 2012.
- [15] NISBET I C T, LAGOY P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, 16(3): 290-300.
- [16] 王尊波,孙玉川,梁作兵,等. 重庆青木关地下河流域水中多环芳烃的污染和迁移特征[J]. 环境科学学报, 2016, 36(3): 812-819.
- [17] 邵一先. 郭庄泉岩溶水系统中多环芳烃的分布与归趋研究[D]. 武汉:中国地质大学, 2014.
- [18] SOCLO H H, GARRIGUES P, EWALD M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(5): 387-396.
- [19] MACKAY D, SHIU W Y, MA K C, et al. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals [M]. New York: CRC Press, 2006: 315-320.
- [20] JIANG Y J, WU Y X, CHRIS G, et al. Natural and anthropogenic factors affecting the groundwater quality in the Nandong karst underground river system in Yunan, China [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2009, 109(1/4): 49-61.