

聊城市城郊浅层地下水硝酸盐污染特征与健康风险评估

李扬^{1,2}, 刘玉雪³, 田同亮¹, 胡尊芳¹, 康桂玲¹

(1. 山东省物化探勘查院, 山东 济南 250013; 2. 山东省清洁能源研究院, 山东 济南 250013;
3. 德州市生态环境局陵城分局, 山东 德州 253500)

摘要:运用氮、氧双同位素对聊城市城郊浅层地下水硝酸盐进行溯源,基于人类健康风险评估模型评估其健康风险。结果表明:研究区地下水中硝酸盐质量浓度在3.96 mg/L~38.9 mg/L之间,52%的监测点硝酸盐质量浓度超过《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中Ⅲ类水质限值(20 mg/L);地下水硝酸盐主要来源于化肥中的 NH_4^+ ,其次为化肥中的 NO_3^- 和土壤中N的矿化作用;成年男性、成年女性和未成年人的非致癌风险值均处于可接受风险水平,区域人群硝酸盐暴露风险的主要途径为饮用区域地下水。

关键词:硝酸盐;浅层地下水;氮氧同位素溯源;人类健康风险评估;聊城

中图分类号:X523;X820.4

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2020)06-0038-05

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Nitrate in Shallow Groundwater in Liaocheng Suburbs

LI Yang^{1,2}, LIU Yu-xue³, TIAN Tong-liang¹, HU Zun-fang¹, KANG Gui-ling¹

(1. Shandong Geophysical and Geochemical Exploration Institute, Jinan, Shandong 250013, China;
2. Shandong Clean Energy Research Institute, Jinan, Shandong 250013, China;
3. Lingcheng Branch of Dezhou Ecological Environment Bureau, Dezhou, Shandong 253500, China)

Abstract: Nitrate in shallow groundwater in Liaocheng suburbs was traced to source by using nitrogen and oxygen isotopes, and was evaluated by human health risk assessment model. The results showed that the mass concentration of nitrate in the groundwater of study area was between 3.96 mg/L and 38.9 mg/L. The mass concentration of nitrate in 52% of the monitoring sites exceeded 20 mg/L, the limit of class III water quality in “Standard for groundwater quality” (GB/T 14848—2017). Nitrate in groundwater primarily derived from NH_4^+ in chemical fertilizers, next from NO_3^- in chemical fertilizers and N mineralization in soil. The non-cancer risk values of adult males, adult females and minors were all at acceptable risk levels. The main exposure risk was the drinking groundwater in this area.

Key words: Nitrate; Shallow groundwater; Nitrogen and oxygen isotopic traceability; Human health risk assessment; Liaocheng

在自然界中无机态氮以硝酸盐(NO_3^-)、亚硝酸盐(NO_2^-)和氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)的形式存在,由于亚硝酸盐和氨氮具有不稳定性,两者很容易转化为硝酸盐,故硝酸盐成为最为常见的水体污染物之一。众多研究表明,过量摄入含有高浓度硝酸盐的水或食物会引发胃病,致使甲状腺功能衰退,严重者会导致消化道癌症或者肝癌,而且硝酸盐进入人体后少部分会转变为亚硝酸盐,会致使婴幼儿患高铁血

红蛋白症,对婴幼儿危害极大^[1-2]。近年来,地下

收稿日期:2019-08-14;修订日期:2020-09-23

基金项目:山东省自然科学基金“运用氮、氧同位素判别聊城城区地下水氮污染源关键技术研究”资助项目(ZR2017QD016);山东省博士后创新专项基金“基于 ^{15}N 技术的岩溶地下水硝酸盐演化机理研究”资助项目(201502020)

作者简介:李扬(1986—),男,山东莒南人,高级工程师,博士后,研究方向为地下水资源与环境保护。

水硝酸盐污染已经成为世界范围的环境污染问题^[3-4],施肥、农药使用、生活污水、垃圾与粪便、污水灌溉、工业排污等都会导致地下水硝酸盐污染^[5]。Rahmati 等^[6]研究表明,施用氮肥的量与地下水中硝酸盐的浓度呈现正相关关系;吴登定等^[7]研究发现常州地区多数潜水和微承压水受到了厩肥和生活污水的污染。对于城郊和农村而言,化学品和化肥在农业领域的过度使用增加了地表水和地下水硝酸盐污染的风险,对人类健康和环境造成了不利影响^[8]。

聊城市地下水水质整体相对较差,硝酸盐、亚硝酸盐等指标超标^[9],大部分郊区和农村居民饮用地下水,劣质饮用水直接威胁人们的身体健康。通过对区域水化学、地球化学、同位素特征分析,阐明聊城市城郊浅层地下水硝酸盐污染特征,采用人类健康风险评估(Human Health Risk Assessment, HHRA)模型对地下水硝酸盐污染的人类健康风险作评估,为合理开发地下水资源、改善区域饮用水质量提供可靠依据。

1 研究方法

1.1 研究区概况

选取聊城市东昌府区城郊区域(E115°50'~E116°6',N36°22'~N36°30')为研究区。研究区地处暖温带季风气候区,多年平均气温 13.3℃,多年平均降水量 590.4 mm,多年平均蒸发量 2 369.1 mm,平均无霜期 180 d~220 d。研究区有马颊河和徒

骇河 2 条主要河流,其他为一些支渠。地势总的变化东高西低、南高北低。

研究区内主要存在浅层淡水、中层咸水和深层淡水 3 个含水岩组。浅层淡水含水岩组埋藏于 0 m~60 m 深度以内的潜水-微承压水,水位埋深为 2 m~4 m,水化学类型为 HCO₃·Cl 型或 HCO₃·SO₄ 型。中层咸水含水岩组深度 60 m~250 m,属承压水,矿化度 2 g/L~5 g/L。深层淡水含水岩组埋藏在 250 m 深度以下,含水层厚度 30 m~50 m,矿化度 0.8 g/L~1.5 g/L,水化学类型为 HCO₃·Cl-Na 型和 HCO₃·SO₄-Na 型。研究区水文地质见图 1。

1.2 样品采集与分析

采用均匀布点法,即沿外环路以外郊区均匀布设地下水采样点,在实际采样中发现部分村庄已拆迁,做了相应调整,共布设 25 个采样点(见图 1)。采样按照《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164—2004)要求执行,每个采样点采集浅层地下水样 2 个,1 个用于同位素分析,1 个用于水质分析,共计采集地下水样 50 个。

水质样品分析项目包括硝酸盐、氨氮、氯化物(Cl⁻)、溶解氧(DO)等,采用离子色谱法进行分析;¹⁵N、¹⁸O 同位素采用稳定同位素质谱仪分析完成,以大气氮为氮同位素比值标准,按下式计算:

$$\delta^{15}N = \left[\left(\frac{{}^{15}N}{{}^{14}N} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{{}^{15}N}{{}^{14}N} \right)_{\text{标准}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

其中, $\delta^{15}N$ 的分析误差 <0.2‰。

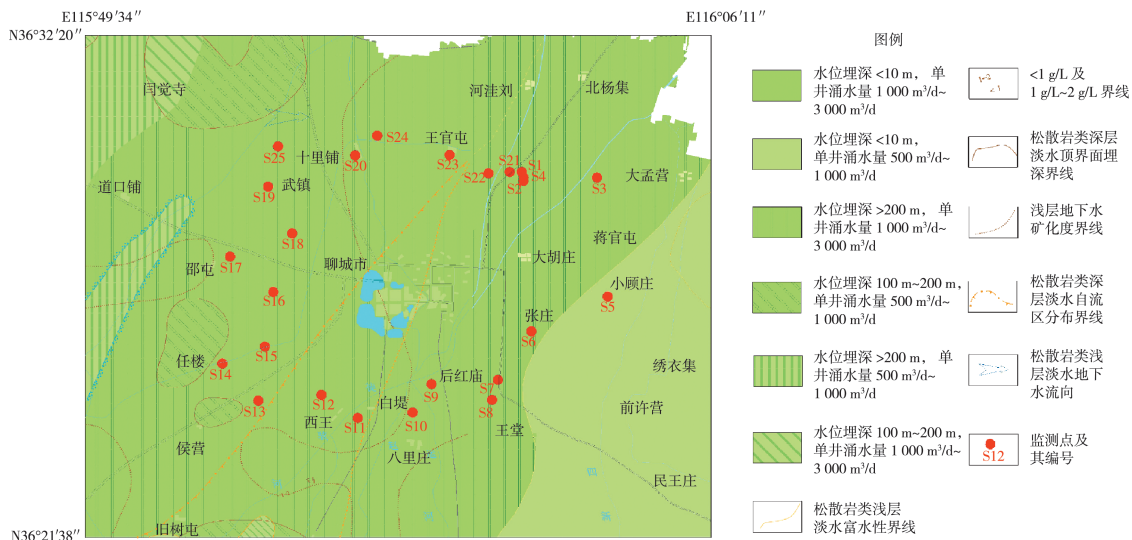


图 1 研究区水文地质和采样点分布

Fig. 1 Hydrogeological data and sampling site distribution in the study area

1.3 HHRA 模型构建

HHRA 是一种常用的定量评价水环境污染对人体健康风险的方法,精确评价人体在水污染环境中所承受的各种危害程度,主要包括暴露途径评估和风险表征计算。

(1) 暴露途径评估。其主要包括饮用水途径和皮肤接触途径,按照下式计算^[10-11]。

$$CDI = C_w \times IR / BW \quad (2)$$

式中:CDI 为通过饮用水途径每日人体单位体重对有毒物质的吸收量,mg/(kg·d); C_w 为水环境中目标污染物的平均质量浓度,mg/L;IR 为人体每日摄取的水量,成年男性和女性均为 2.0 L/d,未成年人为 0.67 L/d^[12-13];BW 为目标人群的平均体重,成年男性为 69.55 kg,成年女性为 60.4 kg,未成年人为 8.65 kg^[14]。

$$DAD = C_w \times K_i \times SA \times EV \times CF / BW \quad (3)$$

式中:DAD 为通过皮肤接触途径每日人体皮肤吸收的有毒物质剂量,mg/(kg·d); K_i 为在水环境中的人体真皮渗透系数,成年男性和成年女性均为 0.001 cm/h^[15];SA 为可与水接触的皮肤表面积,成年男性为 1 700 cm²,成年女性为 1 600 cm²^[14];EV 为洗浴次数,1 次/d^[15];CF 为单位换算系数,0.002 L/cm³^[15]。

(2) 风险表征。其主要包括饮用水途径危害熵数、皮肤接触途径危害熵数、总危险熵数,以及非致癌风险值,按照下式计算^[10-11,15]。

$$HQ_{oral} = CDI / RFD_{oral} \quad (4)$$

$$HQ_{derm} = DAD / RFD_{derm} \quad (5)$$

$$HQ = HQ_{oral} + HQ_{derm} \quad (6)$$

$$Rn = (CDI / RFD_{oral}) \times 10^{-6} / 70 + (DAD / RFD_{derm}) \times 10^{-6} / 70 \quad (7)$$

式中:HQ 为总危险熵数;HQ_{oral} 为非致癌物通过饮用水途径的危险熵数;HQ_{derm} 是非致癌物通过皮肤接触途径的危险熵数;Rn 为非致癌风险值;RFD_{oral} 为口服硝酸盐的参考剂量,取值为 0.36 mg/(kg·d)^[15];RFD_{derm} 为皮肤吸收的参考剂量,取值为 0.18 mg/(kg·d)^[15];70 为人类平均寿命,a^[14]。

2 结果与讨论

2.1 硝酸盐分布特征

表 1 为地下水水质及氮氧同位素分析结果。由表 1 可知,研究区地下水中氨氮最高值为 0.14 mg/L,低于《地下水质量标准》(GB/T

14848—2017)(以下简称《标准》)中Ⅲ类水质限值(0.50 mg/L),60% 的采样点氨氮值低于检出限(0.04 mg/L)。硝酸盐质量浓度范围为 3.96 mg/L ~ 38.9 mg/L,52% 的采样点硝酸盐质量浓度超过《标准》中Ⅲ类水质限值(20 mg/L),聊城市城郊地下水存在硝酸盐污染情况。

2.2 硝酸盐来源分析

通过氮氧双同位素判别地下水硝酸盐污染源,地下水中若存在强烈的反硝化作用,则会影响地下水硝酸盐氮同位素判别的准确性。有学者研究表明,当地下水环境中溶解氧的质量浓度超过 2 mg/L 时,地下水中反硝化作用会得到明显抑制,反硝化作用非常微弱^[16]。由表 1 可知,研究区地下水溶解氧质量浓度均 > 9 mg/L,说明研究区地下水环境不利于反硝化作用的发生。

研究表明,不同来源的地下水硝酸盐具有不同的氮同位素特征。例如,化肥的 $\delta^{15}N$ 值一般为 -4‰ ~ 4‰,动物粪便、污水等的 $\delta^{15}N$ 值一般为 8‰ ~ 20‰,矿化土壤 $\delta^{15}N$ 值一般为 4‰ ~ 8‰,来源于大气降水的 $\delta^{15}N$ 值一般为 20‰ ~ 70‰^[17-18]。研究区地下水中不同硝酸盐来源的氮同位素分布见图 2。

由表 1 可知,研究区地下水 $\delta^{15}N$ 位于 -11.3‰ ~ 3.9‰ 之间,平均值为 -2.4‰,地下水硝酸盐质量浓度为 3.96 mg/L ~ 38.9 mg/L,平均值为 18.2 mg/L,呈现 $\delta^{15}N$ 较低而硝酸盐质量浓度较高,符合化肥和工业废水污染特征。考虑到城郊附近无生产性工厂,以农业种植为主,故可初步判断地下水硝酸盐与区域的农业种植施肥相关。

硝化作用产生硝酸盐中的 3 个氧原子有 2 个来源于 H₂O,1 个来源于溶解氧,研究区地下水的 $\delta^{18}O$ 值位于 -5.2‰ ~ 24.8‰ 之间,均值为 6.2‰,高 $\delta^{18}O$ 值表明硝酸盐来自雨水与化肥中的 NH₄⁺。

由图 2 可见,研究区大部分监测点地下水硝酸盐来源于雨水与化肥中的 NH₄⁺,3 个监测点地下水硝酸盐来源于化肥中的 NO₃⁻,约占总监测点的 12%,3 个监测点地下水硝酸盐来源于土壤中 N 的矿化作用。

氯离子是地下水中最稳定的离子,氯离子经常用来说明地下水化学演变的历程。氯离子主要有以下几种来源:①沉积岩中岩盐或者其他氯化物溶解;②岩浆岩中含氯矿物的风化溶解;③海水补给地下水;④火山喷发物的溶滤;⑤人为污染,如生活

表 1 地下水水质及氮氧同位素分析结果

Table 1 Results of groundwater quality, nitrogen and oxygen isotope analysis

样品编号	采样点	硝酸盐 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	氨氮 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	氯化物 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	溶解氧 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\delta^{15}\text{N}$ /‰	$\delta^{18}\text{O}$ /‰
S1	蒋庄	9.04	—	97.3	9.44	-4.2	-1.6
S2	绳张村	23.7	—	104	9.42	-6.3	0.8
S3	张存古村	38.9	—	195	9.39	2.6	2.2
S4	隋庄	8.36	—	174	9.46	-2.6	15.6
S5	小顾庄	24.1	0.05	191	9.39	-7.3	5.0
S6	张庄村	10.4	0.08	333	9.35	2.2	6.5
S7	刘窑村	21.7	—	285	9.59	2.1	5.7
S8	姚庄	19.1	0.05	319	9.41	-9.6	-5.2
S9	付庄	21.6	0.10	168	9.39	3.0	8.5
S10	后红庙村	23.2	—	296	9.39	0.5	4.4
S11	姜庄	8.28	—	61.8	9.56	0.1	3.5
S12	齐南村	8.39	0.14	84.2	9.42	-3.2	10.4
S13	魏庄	18.1	0.08	156	9.35	0.3	3.5
S14	老庙村	20.4	0.07	325	9.33	-0.6	21.8
S15	后十里营村	15.8	—	349	9.40	-6.5	11.3
S16	郑楼村	8.36	0.07	114	9.49	-5.9	10.6
S17	十八里铺村	9.23	—	141	9.41	0.9	3.8
S18	前田村	19.3	—	131	9.51	-10.1	-3.0
S19	武镇	24.2	—	139	9.36	-4.8	0.8
S20	十里铺村	3.96	—	94.2	9.43	0.2	24.8
S21	翁庄	20.3	0.05	118	9.43	0.5	7.4
S22	库财刘村	22.2	—	180	9.54	-11.3	-0.8
S23	王屯村	27.9	—	268	9.56	-3.2	2.4
S24	西海子村	24.1	—	225	9.42	3.9	8.5
S25	乔黄村	23.7	0.06	145	9.38	-0.6	7.4

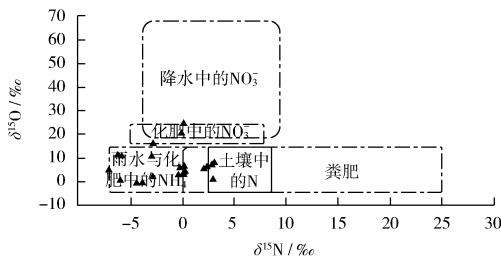


图 2 研究区地下水中不同硝酸盐来源的氮同位素分布
Fig. 2 Distribution of nitrogen isotope from different nitrate sources in groundwater in the study area

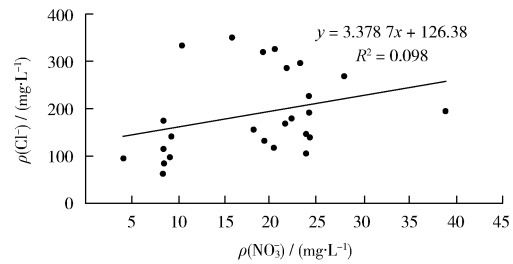


图 3 NO_3^- 与 Cl^- 的相关关系
Fig. 3 NO_3^- and Cl^- correlation diagram

污水及粪便、施肥(如氮肥)。研究区地下水中氯离子质量浓度相对较高,最高值为 349 mg/L,平均值为 188 mg/L。研究区水样中硝酸盐与氯离子呈现正相关关系(见图 3),说明研究区硝酸盐超标与人为污染有关,可以推断,聊城市城郊地下水硝酸盐主要来源于施撒氮肥。

2.3 健康风险评估

通过健康风险评估计算得到研究区内成年男性、成年女性和未成年人的 HQ 分别为 1.45、1.67

和 3.91,未成年人 HQ 最高,成年女性次之,成年男性相对较低,可这 3 类群体的 HQ 均 > 1,说明存在一定的健康风险。文中虽然缺少未成年人皮肤暴露途径风险评估,但是其健康风险依然相对较高,需要引起重视。

研究区内成年男性、成年女性和未成年人的 Rn 值分别为 $2.08 \times 10^{-8} \text{ a}^{-1}$ 、 $2.39 \times 10^{-8} \text{ a}^{-1}$ 和 $5.58 \times 10^{-8} \text{ a}^{-1}$,未成年人的非致癌风险水平最高。国际上推荐的可接受风险水平为 $10^{-6} \text{ a}^{-1} \sim 10^{-4} \text{ a}^{-1}$ [19],研究区内 3 类群体的非致癌风险值均

处于可接受风险水平。

综上所述,未成年人受地下水硝酸盐污染带来的健康风险最高,即使不考虑皮肤接触的风险值,其HQ值也显著高于成年人,约为成年男性的3倍,这与王松松等^[20]研究结果较一致。今从饮用水和皮肤接触用水2个接触途径阐述了地下水硝酸盐对人体的危害程度,饮用水途径所造成的HQ值要远高于皮肤接触途径的HQ值,单纯皮肤接触途径的HQ值很低,远 <1 ,故研究区的硝酸盐HQ值主要来自饮用水。通过同位素溯源得知,研究区的硝酸盐主要来源于农业施肥。建议加强研究区化肥施用管理,提高化肥利用率,力求从源头上控制硝酸盐的产生。

3 结论

(1) 聊城市城郊的地下水硝酸盐质量浓度为 $3.96\text{ mg/L} \sim 38.9\text{ mg/L}$,其中13个监测点水样中硝酸盐质量浓度超过《标准》中Ⅲ类水 20 mg/L 的上限值,聊城市城郊地下水存在硝酸盐污染。

(2) 聊城市城郊地下水中 $\delta^{15}\text{N}$ 位于 $-11.3\text{‰} \sim 3.9\text{‰}$ 之间,平均值为 -2.4‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值位于 $-5.2\text{‰} \sim 24.8\text{‰}$ 之间,平均值为 6.2‰ 。氮氧双同位素指示大部分监测点地下水硝酸盐来源于化肥中的 NH_4^+ ,其次为化肥中的 NO_3^- 和土壤中N的矿化作用。

(3) 聊城市城郊地区成年男性、成年女性和未成年人的非致癌风险值分别为 $2.08 \times 10^{-8}\text{ a}^{-1}$ 、 $2.39 \times 10^{-8}\text{ a}^{-1}$ 和 $5.58 \times 10^{-8}\text{ a}^{-1}$,均处于可接受风险水平,饮水途径是本地区人群硝酸盐暴露的主要途径。

[参考文献]

[1] 李兰芳,陈海珍,潘翊,等.广州市主城区饮用水中“三氮”含量及健康风险评估[J].环境与健康杂志,2012,29(10):923-925.

[2] LIANG J, LI Z J, YANG Q C, et al. Specific vulnerability assessment of nitrate in shallow groundwater with an improved DRSTIC-LE model[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 174: 649-657.

[3] 王开然,贾亚男,胡大超.岩溶农业区地下河流域硝酸盐污染来源——以重庆青木关岩溶区为例[J].环境监测管理和技术,2012,24(6):25-28.

[4] ELISANTE E, MUZUKA A N N. Assessment of sources and transformation of nitrate in groundwater on the slopes of Mount Meru, Tanzania [J]. Environmental Earth Science, 2016, 75

(3):1-15.

[5] 陈瑞晖,陈海洋,滕彦国,等.拉林河流域地下水污染特征分析[J].环境监测管理和技术,2017,29(3):64-68.

[6] RAHMATI O, SAMANI A N, MAHMOODI N, et al. Assessment of the contribution of N-fertilizers to nitrate pollution of groundwater in Western Iran (case study: Ghorveh-Dehgelan aquifer) [J]. Water Quality Exposure and Health, 2015, 7(2):143-151.

[7] 吴登定,姜月华,贾军远,等.运用氮、氧同位素技术判别常州地区地下水氮污染源[J].水文地质工程地质,2007(3):11-15.

[8] PISCIOTTA A, CUSIMANO G, FAVARA R. Groundwater nitrate risk assessment using intrinsic vulnerability methods: A comparative study of environmental impact by intensive farming in the Mediterranean region of Sicily, Italy [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 156:89-100.

[9] 李扬,吉龙江,窦炳臣,等.聊城市地下水水质特征及评价方法选择研究[J].水资源与水工程学报,2015,26(5):29-34.

[10] USEPA. Risk assessment guidance for superfund: Volume I Human health evaluation manual (Part B, development of risk-based preliminary remediation goals) [R]. Washington D. C.: EPA, 1991.

[11] USEPA. Risk assessment guidance for superfund (RAGS), Volume I: human health evaluation manual (Part E, supplemental guidance for dermal risk assessment) Interim [R]. Washington D. C.: EPA, 2004.

[12] USEPA. Guidelines for carcinogen risk assessment [R]. Washington D. C.: EPA, 2005.

[13] PANDEY B, SUTHAR S, SINGH V. Accumulation and health risk of heavy metals in sugarcane irrigated with industrial effluent in some rural areas of Uttarakhand, India [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2016, 102:655-666.

[14] 环境保护部.中国人群暴露参数手册[M].北京:中国环境科学出版社,2013.

[15] YANG M, FEI Y H, JU Y W, et al. Health risk assessment of groundwater pollution: A case study of typical city in North China plain [J]. Journal of Earth Science, 2012, 23:335-348.

[16] GILLHAM R W, CHERRY J A. Field evidence of denitrification in shallow ground water flow systems [J]. Water Pollution Research Journal of Canada, 1978, 13(1):53-71.

[17] WASSENAAR L I. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- [J]. Applied Geochemistry, 1995, 10(4):391-405.

[18] 丁京涛,席北斗,许其功,等.稳定同位素技术在地表水硝酸盐污染研究中的应用[J].湖泊科学,2013,25(5):617-627.

[19] 沈扬,冯承莲,艾扬,等.下辽河平原地下水健康风险评估[J].环境监测管理和技术,2017,29(6):36-40.

[20] 王松松,于桂梅,刘磊,等.烟台农村地区地下水硝酸盐污染状况与健康风险评估[J].公共卫生与预防医学,2019,30(1):46-50.