

# 滹沱河冲洪积扇深层孔隙水中多环芳烃和酞酸酯的污染水平与饮水健康风险评估

耿梦娇<sup>1</sup>, 昌盛<sup>1\*</sup>, 刘琰<sup>1</sup>, 王山军<sup>1</sup>, 韩向云<sup>1,2</sup> (1.中国环境科学研究院, 国家环境保护饮用水水源地保护重点实验室, 北京 100012; 2.河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050024)

**摘要:** 2015年2月采集石家庄地区滹沱河冲洪积扇深层孔隙水地下水水样, 采用气相色谱-质谱法测定了US EPA优先控制的多环芳烃(PAHs)和酞酸酯(PAEs), 并对PAEs的饮水健康风险进行了评估。结果显示, 7个采样点均检出PAHs和PAEs,  $\Sigma$ PAHs范围为34.4~598.5ng/L, 且2~3环PAHs的质量分数介于50%~83%;  $\Sigma$ PAEs范围为27.6~25236.7ng/L, 其中有3个点位 $\Sigma$ PAEs达到20 $\mu$ g/L水平, 且7个点位均以DBP、DEHP为主。与国内其他研究区相比, 本研究区 $\Sigma$ PAHs浓度与国内非岩溶地下水的污染水平接近, 而 $\Sigma$ PAEs浓度较高。饮水健康风险评估结果显示, 仅G2点位的PAHs终生致癌风险指数小于US EPA推荐的可接受的水平( $10^{-6}$ ), 其致癌风险可以忽略外, 其他点位均具有潜在致癌风险; 而对于PAEs饮水终生致癌风险而言, G1、G6、G73个点位的PAEs终生致癌风险也均高于 $10^{-6}$ , 因此, 研究区深层孔隙水中的PAHs和PAEs污染均应当引起重视。

**关键词:** 滹沱河; 深层孔隙水; 多环芳烃; 酞酸酯; 污染特征; 风险评估

**中图分类号:** X821 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2016)12-3824-07

**Pollution status and health risks of drinking water of the polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters in the deep shallow pore water of Hutuo River Pluvial Fan.** GENG Meng-jiao<sup>1</sup>, CHANG Sheng<sup>1\*</sup>, LIU Yan<sup>1</sup>, WANG Shan-jun<sup>1</sup>, HAN Xiang-yun<sup>1,2</sup> (1.State Environmental Protection Key Laboratory of Drinking Water Source Protection, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2.College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhang 050024, China). *China Environmental Science*, 2016,36(12): 3824~3830

**Abstract:** In order to investigate the pollution status of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and phthalate esters (PAEs) in the deep shallow pore water of Hutuo River Pluvial Fan, the US EPA priority control PAHs and PAEs in the groundwater of this region were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. The occurrence, distribution characteristics and their potential probabilistic carcinogenic risk through drinking water were also assessed in this present study. The results showed that both PAHs and PAEs could be detected in all the 7 deep shallow pore water samples. The concentration of the  $\Sigma$ PAHs was ranged from 34.4 to 598.5ng/L. The percent of the 2~3ring PAHs was accounted about 50%~83%, which indicated that the 2~3ring PAHs was predominated. While the concentration of the  $\Sigma$ PAEs was ranged from 27.6 to 25236.7ng/L and there were three samples that the concentration were reached 20 $\mu$ g/L, and in addition, the DBP and DEHP were the dominant constitutes. As compared to other surveyed groundwater research regions in China, the PAHs pollution level of this research area was closed to the others, however, the PAEs pollution level of this research area was higher than the others. The health risk of drinking groundwater in the study area was evaluated by the recommended method by US EPA. It showed that the cancer risk of PAHs of all the samples were exceeded acceptable level ( $10^{-6}$ ) except G2 sample point. Besides, the cancer risk of G1, G6 and G7 sample were larger than  $10^{-6}$  for the health risk assessment of PAEs. The results of this study suggested that the quality of groundwater in this research region should be pay enough attention by government.

**Key words:** Hutuo River; groundwater; PAHs; PAEs; pollution distribution; health risk assessment

收稿日期: 2016-04-22

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201409029); 国家自然科学基金项目(51508539); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07405-001)

\* 责任作者, 助理研究员, changsheng@ceaes.org.cn

滹沱河平原地处华北平原西部,处于山前补给区的第一个过流区,也是南水北调中线工程地下水调蓄、地下水回灌的重点区域<sup>[1-2]</sup>。同时,滹沱河平原地区有近 80%的公共用水来自地下水,因此,该区域的地下水质量对居民健康十分重要。针对该区域的地下水环境污染问题,已有相关研究报告,但目前的关注点主要集中在无机组分(如氮素、钙、镁、氯离子等)上<sup>[3]</sup>,关于有机污染物的研究仅有关于三氯乙烯、四氯化碳等挥发性有机污染物的报道<sup>[4]</sup>。调查结果显示,华北平原浅层地下水中三氯污染问题突出,为此,该区域城镇居民大都采用深层地下水作为饮用水水源,以保障饮水安全。然而,经查阅文献,有关该区域深层地下水中有毒有机物的污染水平的调查研究还鲜有报道,其水质安全令人关注。多环芳烃(PAHs)和酞酸酯(PAEs)是 2 种典型的有毒有机物,具有持久性、致癌性、致突变特性<sup>[5-7]</sup>,均被 US EPA 列为优先控制污染物。目前,在大气、水体、土壤、生物乃至人体等样本中均检出 PAHs 和 PAEs<sup>[8-9]</sup>。PAHs 和 PAEs 有较强的生物蓄积毒性,一旦其进入自然生态系统,会对公众健康带来潜在危害<sup>[10]</sup>。为此,本文选取滹沱河冲洪积扇深层孔隙地下水为研究对象,对 US EPA 列为优先控制的 16 种 PAHs 和 6 种 PAEs 污染状况进行了调查研究,并对 PAHs 和 PAEs 的健康风险进行了评价,以期为地下水的环境保护提供基础资料和理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要化学试剂

包括萘(Nap)、萘烯(Acy)、萘(Ace)、芴(Fl)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flu)、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)、二苯并[ah]蒽(DBA)、苯并[ghi]芘(BgP)、茚并[123-cd]芘(InP)等 16 种 PAHs 的混标(货号 211051060-02)和邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)等 6 种 PAEs 的混标(货号 M-606)均由美国 AccuStandard 公

司生产。分析测试中所用的正己烷、丙酮和二氯甲烷等溶剂均为农残级,由美国 JTBaker 公司生产。

### 1.2 样品采集与研究区概况

在研究区选择已有的灌溉井和工业、居民用水井为采样点位,于 2015 年 2 月石家庄藁城区 7 个采样点(井深 200~500m)采集深层地下水水样,采样点位的分布情况如图 1 所示。采样时,取水样 2000mL,置于预先用铬酸洗液、蒸馏水和二氯甲烷洗净的棕色玻璃瓶中,棕色试剂瓶置入加有冰块的保温箱,运回实验室于冰箱 4℃ 保存,并且在 7d 内完成样品前处理。滹沱河冲洪积扇深层孔隙水,底板埋深 125~238m,含水层厚度 110~140m 左右。含水层岩性为砂砾卵石、含砾粗砂,下部含水层有不同程度的风化。其富水性在轴部地带,渗透系数 150~250m/d<sup>[11]</sup>,单井涌水量 80~100m<sup>3</sup>/(h·m)。

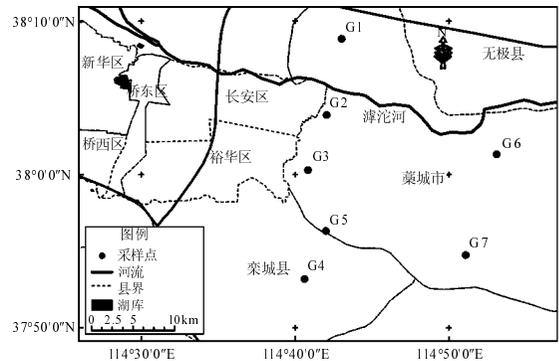


图 1 研究区采样点位示意

Fig.1 Locations of sample points in the study field

### 1.3 水样预处理与测试分析

两份 1L 水样经 0.45μm 玻璃纤维膜(φ 47mm, Whatman, 英国)过滤后分别参加回收率指示物 Phe-D10 和 DBP-D10,经 Oasis HLB 固相小柱(500mg/6mL, Waters, 美国)富集。

PAHs 和 PAEs 的分析方法分别参考文献 [13-14]。水样经富集、净化、旋蒸浓缩后,添加内标六甲基苯后,采用专用气相小瓶玻璃内插管(30×5mm, CNW Technologies, Shanghai)并定容至 20μL。PAHs 的分析中,富集的水样在气相色谱-

质谱联用仪 Aglient7890/5975C-GC/MSD 上分析。采用 DB-5 石英毛细管色谱柱(0.25mm×30m×0.25μm),载气为高纯氦气,流速恒定为 1mL/min,线速度 26cm/s。进样口温度 250℃,MSD 300℃,电子能量 70eV,选择离子模式(SIM)扫描,升温程序为初始温度 60℃,保持 2min;以 10℃/min 升至 120℃;再以 4℃/min 升至 290℃,保持 10min。最后无分流进样 1μL。通过色谱峰保留时间进行定性分析,并采用内标峰面积法,5 点校正曲线定量。PAEs 的分析中,也采用 DB-5 石英毛细管色谱柱(0.25mm×30m×0.25μm),载气为高纯氦气,流速恒定为 1mL/min,线速度 26cm/s。进样口、传输线和离子源温度分别为 250℃、300℃、250℃,电子能量 70eV,选择离子模式(SIM)扫描,升温程序为初始温度 60℃(1min),以 20℃/min 升到 220℃保持 1min,再以 5℃/min 速度升到 280℃保持 4min;溶剂延迟: 4min,最后无分流进样 1μL。通过色谱峰保留时间进行定性分析,并采用内标峰面积法、5 点校正曲线定量。

#### 1.4 质量保证与质量控制

为了保证实验分析数据的准确性和可靠性,每次样品分析的过程中均同步设置方法空白实验和基质加标实验判定整个实验操作过程中是否有基质的干扰。方法回收率实验是在环境样品加入定量的 PAHs 和 PAEs 标准化合物。按照上述同样的预处理方法进行样品处理。仪器分析测定每种化合物的方法回收率。同时,为了保证定性及定量的准确性,每分析 10 个样品均添加浓度为 250ng/L 的标准样品重新校正化合物的保留时间和峰面积。

本研究中,测定 PAHs 的方法空白试验中 Nap、Phe 背景值分别为 2.4ng/L、3.2ng/L,其余 14 种 PAHs 未检出。PAHs 样品平行样试验重现性较好,相对偏差 9%~13%,测定样品回收率为 82.3%~114.2%,实际水样中掺混 Phe-D10 回收率达到 77.5%~90.3%;测定 PAEs 方法空白试验中 DBP、DEHP 的空白背景值分别为 24.1ng/L、11.6ng/L,其余 4 种 PAEs 未检出。PAEs 平行样试验相对偏差 8%~12%,样品回收率为 86.7%~106.3%,实际水样中掺混 DBP-D10 回收率达到

73.5%~86.3%。方法检测限以基质样品中能够产生 3 倍信噪比(S/N)的样品量确定,以 1L 水样计算,PAHs 和 PAEs 的方法检出限范围分别为 0.2~1.5ng/L 和 0.05~0.2ng/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAHs 污染水平

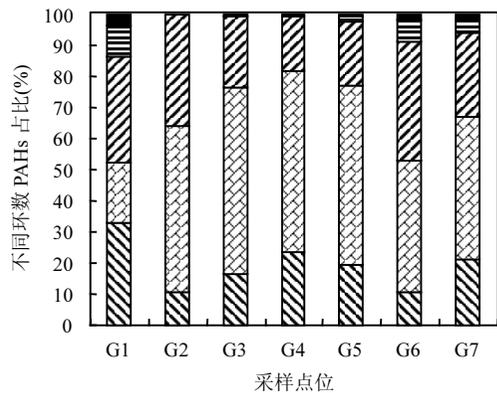


图 2 各采样点不同环数 PAHs 的百分比

Fig.2 Percentage of different number rings of PAHs of each sample site

■ 2 环 ΣPAHs □ 3 环 ΣPAHs ▨ 4 环 ΣPAHs  
 ▩ 5 环 ΣPAHs ■ 6 环 ΣPAHs

7 个采样点 PAHs 的检出情况如表 1 所示,7 个采样点均有 PAHs 检出,ΣPAHs 浓度范围为 34.4~598.5ng/L,其中 G5 点位浓度最大,G2 点位浓度最小。从 16 种 PAHs 单体浓度分布来看,Dib 在所有点位均未检出,B[k]F、Bap、Ind 仅在 G2 点位未检出,B[ghi]P 在 G2、G3、G4 点位未检出。另一方面,16 种 PAHs 单体中,Flu 和 Phe 的浓度水平高,分别介于 1.8~87.6ng/L 和 2.4~312.6ng/L(表 1)。从不同环数 PAHs 占比情况来看,除 G1、G6 两个采样点中 2~3 环数 PAHs 占比略高于 50%外,其他 5 个采样点中 2~3 环数 PAHs 占比在 65%~83%间(图 2),这表明研究区深层地下水中 PAHs 以低环数 PAHs 为主(表 1)。分析认为这与 PAHs 各组分的理化性质密切相关。因为高环数 PAHs 的辛醇-水分配系数较大,易被吸附到土壤有机质当中<sup>[14]</sup>,低环数 PAHs 则更易迁移至地下水中,另一方面,低环数 PAHs 溶解度大,其

在土壤中相对要容易迁移,不易被包气带土壤吸附去除,所以,低环数 PAHs 在地下水中的浓度较高.根据文献报道<sup>[6-7]</sup>,低环数 PAHs 主要来源为石油制品及燃油,其中 Phe 是典型的石油液体燃料来源,由此可以推断研究区深层孔隙地下水中 PAHs 主要来源于液体石油燃料.

表 1 PAHs 总体检出情况(ng/L)

Table 1 PAHs concentration in the groundwater of the study field (ng/L)

化合物	采样点						
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7
Nap	3.4	1.3	3.6	19.8	5.6	3.5	3.3
Acy	2.0	0.1	0.3	0.6	1.9	0.9	2.2
Ace	3.5	0.4	4.4	8.4	20.2	5.3	15.7
Flu	2.7	1.8	22.6	38.6	87.6	19.1	50.2
Phe	2.4	16.3	102.3	153.8	312.6	67.5	114.2
Ant	2.2	0.6	2.2	8.5	13.0	8.8	10.4
Fla	2.2	1.6	5.9	6.8	22.7	37.9	31.9
Pyr	2.3	3.5	12.7	16.1	40.7	28.2	22.3
B[a]A	2.4	2.0	6.2	8.1	24.4	22.8	18.6
Chr	2.4	5.5	17.4	21.9	29.0	19.7	16.8
B[b]F	2.2	1.3	4.7	4.6	23.8	27.4	28.1
B[k]F	2.6	n.d.*	0.6	0.7	3.3	4.9	4.7
Bap	1.6	n.d.	1.0	1.3	8.3	14.0	11.1
InP	1.9	n.d.	nd	nd	3.7	5.0	4.1
DBA	nd	n.d.	nd	nd	nd	nd	nd
B[ghi]P	1.2	n.d.	nd	nd	1.6	3.7	4.4
2-3 环ΣPAHs	18.4	22.2	141.3	236.5	463.6	143.0	228.0
4-6 环ΣPAHs	16.6	12.3	42.7	52.7	134.9	125.8	110.1
ΣPAHs	35.1	34.4	184.0	289.2	598.5	268.7	338.1

注:nd表示未检出,下同.

根据文献资料,国内对西南地区岩溶型地下水的调查较多,其次是江汉平原四湖流域、沈阳细流河流域及太湖平原地区有关于 PAHs 污染调查报道,且岩溶地下水中 PAHs 浓度较高,如山西郭庄泉、重庆南川后沟泉地下水中 PAHs 平均浓度分别高达 5020ng/L、2134.8ng/L<sup>[14-15]</sup>,而江汉平原四湖流域、沈阳细流河流域地下水中 PAHs 的平均浓度介于 82.85~234.5ng/L<sup>[16-17]</sup>.本研究区中,滹沱河地下水中 PAHs 的污染浓度介于 34.4~598.5ng/L,平均浓度为 249.7ng/L,与国内非岩溶地下水中 PAHs 的污染水平接近.分析认为,由于岩溶区具有特殊的地表地下双层结构,其土层浅

薄,且大多岩溶漏斗底部与管道、地下河相连接,从而使得岩溶地下水中的 PAHs 被土壤、岩层中有机质吸附少,使 PAHs 更容易随降雨等地表径流通过竖井、落水洞、天坑等进入岩溶地下系统,进而导致岩溶地下水中 PAHs 污染水平相对较高.而对于深层孔隙地下水而言,由于地下水埋深大、地下水赋存介质主要为细小粒石,其孔隙小,渗透率小,污染物质经上腹土壤、含水介质吸附后,而渗透进入地下水的可能性较小,因此,本研究区的 PAHs 污染水平则较轻.

## 2.2 PAEs 污染水平

表 2 PAEs 总体检出情况(ng/L)

Table 2 PAEs concentration in the groundwater of the study field(ng/L)

化合物	采样点						
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7
DMP	1052.8	1.7	5.3	2.9	14.4	1243.0	1453.4
DEP	8.4	0.3	1.0	1.3	3.9	3.1	9.9
DBP	18936.7	13.5	38.1	52.2	175.5	21332.1	14373.5
BBP	n.d.*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
DEHP	2345.1	12.0	39.2	34.3	137.7	2654.7	3216.9
DOP	8.0	0.2	1.0	2.4	3.2	3.6	131.2
ΣPAEs	22351.1	27.6	84.6	93.2	334.8	25236.7	19184.9

7 个采样点也均有 PAEs 检出,其浓度范围为 27.6~25236.7ng/L,其中 G6 采样点位浓度最高,为 25.2μg/L,G1、G5 采样点 ΣPAEs 浓度也接近 20μg/L 水平,而 G2 采样点 ΣPAEs 浓度最低(表 2).从 PAEs 各单体的浓度分布看,BBP 在 7 个采样点均未检出,其他 5 种 PAEs 在所有点位均有检出,且以 DBP、DEHP 为主,两者质量分数之和占比均在 95%左右;其次,DMP 检出浓度相对较高,占 PAEs 总量的 5%~7%(图 3).从理论上讲,6 种 PAEs 中 DMP 溶解度最大,其被土壤中有有机质吸附较少,地下水中 DMP 浓度应较高,而上述研究结果显示地下水中 PAEs 以 DBP、DEHP 为主,这说明此地下水受到了人为活动的干扰和影响.根据文献报道,DBP 和 DEHP 是目前最为常用的增塑剂,其含量一般占据 PAEs 的 50%~60%<sup>[18]</sup>,所以,在存在污染源的环境中,DBP、DEHP 含量较高,本文的结果也证实了这点.

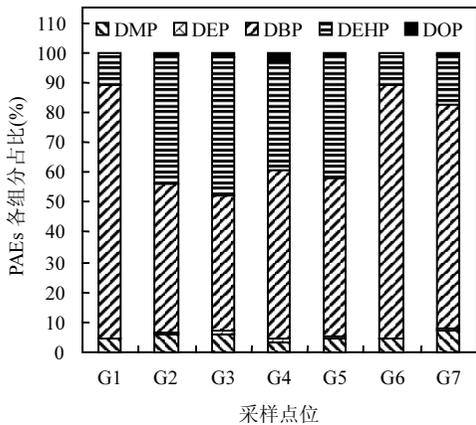


图3 各采样点位 PAEs 各组分的百分比

Fig.3 Percentage of different contents of PAEs of each sample site

关于我国地下水中 PAEs 的研究报道较少,除了 2009~2012 年间,Liu 等<sup>[13]</sup>对全国 18 个地下水饮用水源地中 PAEs 进行了集中调查外,其他均为小流域或城市部分区域的调查研究,如珠江三角洲(东莞、佛山)、淮河流域(江苏)、长江(武汉)、京津地区等.由于 Liu 等<sup>[13]</sup>的研究均是针对地下水饮用水源地开展的调查,因水源地被划分了水源保护区和隔离防护,其遭受污染小,因此,Liu 等报道的长江、黄河、海河、辽河海河流域地下水中 PAEs 浓度较低.文献报道显示,地下水中 PAEs 的主要成份均为 DBP、DEHP,国内地下水 PAEs 污染较重的区域主要集中在珠三角、淮河流域.与其他研究区相比,本研究区 PAEs 的污染水平处于较为严重的水平,7 个点位的  $\sum$ PAEs 水平超过了东莞地区(11080ng/L)<sup>[18]</sup>和淮河流域江苏某县地下水 PAEs 浓度(12245ng/L)<sup>[19]</sup>,且其浓度水平与江苏某县癌症高发区地下水的污染水平(23272ng/L)相当<sup>[19]</sup>,这说明研究区地下水中 PAEs 的污染问题应当引起足够的重视.

### 2.3 PAHs 和 PAEs 污染来源分析

结合上述 PAHs 和 PAEs 在 7 个样品中的浓度分布情况,可以看出,PAHs 和 PAEs 的分布存在一定差异.其中,G6、G7 2 个点位的 PAHs 和 PAEs 浓度在 7 个点位中均处于较高水平,但 PAEs 在 G1 点位浓度较高,而 PAHs 在 G5、G4

点位浓度较高.由于 PAHs 和 PAEs 均属于疏水性有机物,在地下水中均可发生长距离的迁移,上述结果表明,PAHs 和 PAEs 在研究区的污染来源也不同.根据采样点的分布情况(图 1),G5、G7 点位紧邻汪洋沟,G6 北靠石津灌渠,因采样时间处于枯水期,以上 3 个点位受地表水补给作用强,而汪洋沟和石津灌渠属于典型的污水收纳水体,水中污染物种类和浓度可能较高,特别是对于持久性和半衰期较长、能长距离迁移转化的有毒有机物而言,即 PAHs 和 PAEs,则更易迁移至地下水中,因此,G5、G7、G6 样品中的 PAHs 和 PAEs 浓度均较高.同时,G4 点位 PAHs 浓度最高,可能是由于 G4 点位紧邻某加油站所致,G4 点位 Phe 占  $\sum$ PAHs 近 53%也间接说明了这点;而 PAEs 在 G1 点位浓度高,达到了 20 $\mu$ g/L 以上的水平,这可能是由于其临近某塑业公司所致,G1 点位中 PAEs 主要成分为 DBP、DEHP 也对这一说法能给予支撑.综上所述,溱沔河冲积扇深层孔隙地下水中的 PAHs 和 PAEs 因采样点位临近排污沟受地表径流补给作用和点源污染因素,导致部分采样点 PAHs 和 PAEs 污染浓度较高,而 G2 因受污染源影响较小,该点位 PAHs 和 PAEs 的浓度均最小.所以,要对研究区深层孔隙地下水中有毒有机污染物的污染水平进行评定,后期还应当扩大采样区域、增加采样点位,以便科学评估水质.

### 2.4 饮水健康风险评估

**2.4.1 PAHs 健康风险** 本文将终生分为 5 个阶段:婴儿(0~1 岁)、幼儿(1~3 岁)、儿童(3~10 岁)、青少年(10~20 岁)和成人(20~74.8 岁),并分别对各阶段的健康风险进行评估<sup>[20-21]</sup>.

采用 Nisbet 等<sup>[22]</sup>关于 PAHs 的 TEFs( toxic equivalent factors,毒性当量因子)评价方法,即以苯并[a]芘为标准参考物,设其 TEF 值为 1,采用下式来计算 PAHs 的 TEQ<sub>BaP</sub>(苯并[a]芘毒性当量浓度:

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

式中: $C_i$ 为第  $i$  个 PAHs 的质量浓度,ng/L;TEQ<sub>BaP</sub>为基于 BaP 的毒性当量,ng/L.

同时采用 US EPA 方法<sup>[23-24]</sup>,依据下述公式

计算饮用受 PAH 污染的地下水水体的终生致癌风险 (incremental lifetime cancer risk,ILCR):

$$ICRL = \frac{TEQ_{BaP} \times DR \times CSF \times EF \times ED}{BW \times AT \times 10^6} \quad (2)$$

式中:DR 为每天饮水量,L/d;CSF 为 BaP 致癌斜率系数,10(kg·d)/mg;EF 为每年暴露天数,设为 365d;ED 为暴露年数, a;BW 为体重,kg;AT 为人的预期寿命, d.

根据上述各年龄段的划分情况,婴儿、幼儿、儿童、青少年和成人的暴露年数分别为 1a、2a、7a、10a 和 54.8a, 各年龄段的预期寿命分别为 365d、730d、2555d、3650d 和 20002d, 依据文献报道<sup>[20-21,25]</sup>,婴儿、幼儿、儿童、青少年和成人每天饮用水的数量分别为 0.511、0.332、0.447、0.718 和 1.227L/d,体重分别为 6.8、12.6、24.1、51.1、63.1kg.

表 3 水样 PAHs 总致癌风险指数

Table 3 Cancer risk index of PAHs in the groundwater

点位	婴儿	幼儿	儿童	青少年	成人	终生
G1	3.3×10 <sup>-6</sup>	8.8×10 <sup>-7</sup>	1.6×10 <sup>-7</sup>	2.3×10 <sup>-8</sup>	4.4×10 <sup>-9</sup>	4.4×10 <sup>-6</sup>
G2	3.1×10 <sup>-7</sup>	8.2×10 <sup>-8</sup>	1.5×10 <sup>-8</sup>	2.1×10 <sup>-9</sup>	4.2×10 <sup>-10</sup>	4.1×10 <sup>-7</sup>
G3	1.9×10 <sup>-6</sup>	4.9×10 <sup>-7</sup>	9.1×10 <sup>-8</sup>	1.3×10 <sup>-8</sup>	2.5×10 <sup>-10</sup>	2.5×10 <sup>-6</sup>
G4	2.3×10 <sup>-6</sup>	6.2×10 <sup>-7</sup>	1.1×10 <sup>-7</sup>	1.6×10 <sup>-8</sup>	3.1×10 <sup>-10</sup>	3.1×10 <sup>-6</sup>
G5	1.4×10 <sup>-5</sup>	3.6×10 <sup>-6</sup>	6.7×10 <sup>-7</sup>	9.4×10 <sup>-8</sup>	1.8×10 <sup>-8</sup>	1.8×10 <sup>-5</sup>
G6	1.9×10 <sup>-5</sup>	5.0×10 <sup>-6</sup>	9.3×10 <sup>-7</sup>	1.3×10 <sup>-7</sup>	2.5×10 <sup>-8</sup>	2.5×10 <sup>-5</sup>
G7	1.6×10 <sup>-5</sup>	4.2×10 <sup>-6</sup>	7.7×10 <sup>-7</sup>	1.1×10 <sup>-7</sup>	2.1×10 <sup>-8</sup>	2.1×10 <sup>-5</sup>

PAHs 饮水健康风险评估结果显示,研究区饮用受 PAHs 污染地下水的终生总致癌风险指数范围为 4.1×10<sup>-7</sup>~2.5×10<sup>-5</sup>(表 3),且其中仅有 G2 点位 PAHs 的终生致癌风险指数小于 U S EPA 推荐的可接受的水平(10<sup>-6</sup>~10<sup>-4</sup>)<sup>[23,26]</sup>,而 G5、G6、G73 个点位的 PAHs 的终生致癌风险指数均超过了 10<sup>-5</sup>,尽管该风险水平低于国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的最大可接受风险水平(5.0×10<sup>-5</sup>)、介于 U S EPA 推荐的可接受的水平(10<sup>-6</sup>~10<sup>-4</sup>)<sup>[23,26]</sup>. 在终生致癌风险中,婴儿阶段的风险较大,特别是 G5、G6、G73 个点位的致癌风险均超过了 10<sup>-5</sup>. 值得注意的是,本研究仅从饮水角度评价了婴儿阶段的风险,未考虑经母乳暴露途径的风险,需要在后续研究中作深入探讨.

2.4.2 PAEs 健康风险 依据下述公式计算饮用受 PAEs 污染的地下水水体的终生致癌风险 (ILCR).

$$LCR = \sum \frac{\rho_i \times U \times EF \times ED \times SF_i}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (3)$$

式中:ρ<sub>i</sub>为有毒物质 i 的污染浓度,mg/L;U 为日饮用量,L/d;EF 为每年暴露天数,设为 365d;ED 为暴露年数,a;CSF<sub>i</sub>为有毒物质 i 通过饮水途径的致癌系数,kg·d/mg;BW 为体重,kg;AT 为预期寿命,d.

除了致癌系数不同外,婴儿、幼儿、儿童、青少年和成人的各项风险评价参数与 PAHs 的饮水健康风险相同<sup>[20-21]</sup>.在计算过程中,因缺少 DMP 的相关评价数据,该文未评价,BBP 在研究区未检出,亦不评价,DEP、DBP 为非致癌物质,也不做评价.DEHP、DOP 风险评价参数参考 US EPA 选取<sup>[27]</sup>,即 DEHP、DOP 的致癌斜率因子均为 0.014(kg·d)/mg.

表 4 水样 PAEs 总致癌风险指数

Table 4 Cancer risk index of PAEs in the groundwater

点位	婴儿	幼儿	儿童	青少年	成人	终生
G1	2.5×10 <sup>-6</sup>	2.9×10 <sup>-9</sup>	6.4×10 <sup>-7</sup>	4.9×10 <sup>-10</sup>	1.7×10 <sup>-10</sup>	3.1×10 <sup>-6</sup>
G2	1.3×10 <sup>-8</sup>	6.1×10 <sup>-11</sup>	3.3×10 <sup>-9</sup>	2.5×10 <sup>-12</sup>	9.2×10 <sup>-13</sup>	1.6×10 <sup>-8</sup>
G3	4.2×10 <sup>-8</sup>	3.8×10 <sup>-10</sup>	1.1×10 <sup>-8</sup>	8.4×10 <sup>-12</sup>	3.1×10 <sup>-12</sup>	5.4×10 <sup>-8</sup>
G4	3.9×10 <sup>-8</sup>	8.9×10 <sup>-10</sup>	1.0×10 <sup>-8</sup>	7.8×10 <sup>-12</sup>	3.0×10 <sup>-12</sup>	5.0×10 <sup>-8</sup>
G5	1.5×10 <sup>-7</sup>	1.2×10 <sup>-9</sup>	3.9×10 <sup>-8</sup>	2.9×10 <sup>-11</sup>	1.1×10 <sup>-11</sup>	1.9×10 <sup>-7</sup>
G6	2.8×10 <sup>-6</sup>	1.3×10 <sup>-9</sup>	7.3×10 <sup>-7</sup>	5.5×10 <sup>-10</sup>	2.0×10 <sup>-10</sup>	3.5×10 <sup>-6</sup>
G7	3.5×10 <sup>-6</sup>	4.8×10 <sup>-8</sup>	9.1×10 <sup>-7</sup>	7.0×10 <sup>-10</sup>	2.6×10 <sup>-10</sup>	4.5×10 <sup>-6</sup>

PAEs 饮水健康风险评估结果显示,研究区饮用受 PAEs 污染地下水的终生总致癌风险指数范围为 1.6×10<sup>-8</sup>~4.5×10<sup>-6</sup>(表 4),其中 G7 点位地下水总致癌风险指数最大,G1、G6、G7 三个点位的 PAEs 饮水终生致癌风险指数高于 U S EPA 推荐的可接受水平 10<sup>-6</sup><sup>[23,26]</sup>,但低于国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的最大可接受风险水平(5.0×10<sup>-5</sup>). 另一方面,与 PAHs 评估结果一样,7 个点位中,婴儿阶段的致癌风险指数均为最高,其中 G6 点位 PAHs 致癌风险最大,达到 1.9×10<sup>-5</sup>(表 3),而 G7 点位 PAEs 的致癌风险最大,达到 3.5×10<sup>-6</sup>(表 4).综上所述,研究区深层孔隙裂隙地下水中的 PAHs 和 PAEs 污染均应当引起足够重视.

### 3 结论

3.1 研究区 7 个深层孔隙水中均有 PAHs 检出,  $\Sigma$ PAHs 范围为 34.4~598.5ng/L, 并以 2~3 环 PAHs 为主, 其质量分数介于 50%~83% 间. G4 点位 PAHs 浓度最高, 可能是因临近附近加油站所致, 而 G5、G6、G7 可能受排污地表水体径流补给作用, 其  $\Sigma$ PAHs 浓度也较高.

3.2 研究区 7 个深层孔隙水中也均有 PAEs 检出,  $\Sigma$ PAEs 范围为 27.6~25236.7ng/L 且均以 DBP、DEHP 为主. G1、G6、G7 三个点位  $\Sigma$ PAEs 浓度均达到了 20  $\mu$ g/L 水平, 其中, G6、G7 是由于地表水排污灌渠径流补给作用所致, 而 G1 点位可能是因临近某朔业公司所致.

3.3 研究区的 PAHs 饮水健康风险评估结果显示, 仅有 G2 点位的 PAHs 终生致癌风险指数小于 U S EPA 推荐的可接受的水平 ( $10^{-6}$ ); 而对于 PAEs 风险而言, G1、G6、G7 三个点位的 PAEs 终生致癌风险均高于 U S EPA 推荐的可接受的水平 ( $10^{-6}$ ), 因此, 研究区深层孔隙水中的 PAHs 和 PAEs 污染均应当引起重视.

#### 参考文献:

- 赵红梅, 赵华, 毛洪亮, 等. 华北平原滹沱河冲洪积扇第四纪地层划分 [J]. 地层学杂志, 2014, 38(2): 137-146.
- 李亚松, 张兆吉, 费宇红, 等. 河北省滹沱河冲积平原地下水质量及污染特征研究 [J]. 地球学报, 2014, 35(2): 169-176.
- 费宇红, 张兆吉, 杨梅, 等. 滹沱河平原地下水有机污染健康风险评估 [J]. 上海地质, 2010, 2: 13-19.
- 李亚松, 张兆吉, 费宇红, 等. 滹沱河冲积平原浅层地下水有机污染研究 [J]. 干旱区资源与环境, 2012, 26(8): 52-56.
- Countway R E, Dickhut R M, Canuel E A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(2): 209-224.
- Krupadam R J, Khan M S, Wate S R. Removal of probable human carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated water using molecularly imprinted polymer [J]. Water Research, 2010, 44(3): 681-688.
- Baek S O, Field R A, Goldstone M E, et al. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior [J]. Water Air & Soil Pollution, 1991, 60(3/4): 279-300.
- Liu H, Cui K, Zeng F, et al. Occurrence and distribution of phthalate esters in riverine sediments from the Pearl River Delta region, South China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 83(1): 358-365.
- Guo X, Wang L, Wang X, et al. Occurrence and environmental risk assessment of PAEs in Weihe River near Xi'an City, China [J]. Water Science & Technology, 2013, 67(5): 948-959.
- Adams W J, Biddinger G R, Robillard K A, et al. A summary of the acute toxicity of 14 phthalate esters to representative aquatic organisms [J]. Environ. Toxicol. Chem., 1995, 14(9): 1569-1574.
- 代俊宁. 滹沱河冲洪积扇地下水回灌研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014, 6.
- 许宜平, 张铁山, 黄圣彪, 等. 某自来水厂水源多环芳烃污染分析 [J]. 安全与环境学报, 2004, 4(6): 14-17.
- Liu X, Shi J, Bo T, et al. Occurrence of phthalic acid esters in source waters: a nationwide survey in China during the period of 2009-2012 [J]. Environmental Pollution, 2013, 184(8): 262-270.
- 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(武汉), 2014, 5.
- 孙玉川. 有机氯农药和多环芳烃在表层岩溶系统中的迁移转化特征研究 [D]. 成都: 西南大学, 2012, 4.
- 龚香宜, 何炎志, 孙云雷. 江汉平原四湖流域上区地下水中多环芳烃分布特征与源解析 [J]. 环境科学学报, 2015, 35(3): 789-796.
- 罗庆, 孙丽娜, 张耀华. 细河流域地下水中多环芳烃污染健康风险评估 [J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(5): 959-964.
- 张英, 孙继朝, 陈玺, 等. 东莞地下水邻苯二甲酸酯分布特征及来源探讨 [J]. 环境污染与防治, 2011, 33(8): 57-61.
- 蒋丽佳, 许秋瑾, 梁存珍, 等. 江苏某县地下水邻苯二甲酸酯类的检测与风险评估 [J]. 中国环境监测, 2013, 29(4): 5-10.
- Ma W L, Liu L Y, Qi H, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil of the Songhua River Basin, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185(10): 8399-8409.
- 中华人民共和国中央政府. 2010 年国民体质监测公报 [EB/OL]. (2012-04-19)[2014-12-19]. [http://www.gov.cn/test/2012-04/19/content\\_2117320.htm](http://www.gov.cn/test/2012-04/19/content_2117320.htm).
- Nisbet C, Lagoy P. Toxic equivalency factors-for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, 16(3): 290-300.
- U S Environmental Protection Agency. The Risk Assessment Guidelines of 1986 [M]. EPA/600/18-87/045. Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response. U S EPA, 1986.
- U S Environmental Protection Agency. Guidelines for exposure assessment [R]. Washington DC: Risk Assessment Forum, 1992: 4-5.
- 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, 2013, 12.
- Sun J H, Wang G L, Chai Y, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan reach of the Yellow River, Middle China [J]. Ecotoxicol. Environ. Safety, 2009, 72(5): 1614-1624.
- US Environmental Protection Agency. Edition of the drinking water standards and health advisories [R]. Washington DC: Office of Water US Environmental Protection Agency, 2004: 1-2.

作者简介: 耿梦娇(1988-), 女, 河北保定人, 硕士, 主要从事水环境中有毒有害有机污染物研究. 发表论文章 5 篇.