

doi: 10.19388/j.zgdzdc.2024.105

引用格式: 苗迎. 重工业城市岩溶地下河中 PAHs 的污染特征及健康风险评价[J]. 中国地质调查, 2025, 12(1): 90–97.
(Miao Y. Pollution characteristic and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in karst underground river of heavy industrial city[J]. Geological Survey of China, 2025, 12(1): 90–97.)

重工业城市岩溶地下河中 PAHs 的污染特征及健康风险评价

苗迎^{1,2}

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室/联合国教科文组织国际岩溶研究中心/岩溶动力系统与全球变化国际联合研究中心, 广西 桂林 541004; 2. 广西平果喀斯特生态系统国家野外科学观测研究站, 广西 平果 531406)

摘要: 重工业城市是多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 的重要污染源体, 岩溶区因其独特的地下空间结构, 导致 PAHs 在岩溶环境中能长期存在, 危害岩溶生态系统和人类健康。为揭示重工业城市岩溶地下河中 PAHs 的污染特征, 于 2015 年 6 月 (丰水期) 和 12 月 (枯水期), 采集鸡喇地下河管道沿走向布设的 6 个采样点, 枯水期增加 1 个响水河采样点。结果表明: ①丰、枯水期地下水中 Σ PAHs 平均浓度分别为 267.32 ng/L 和 350.59 ng/L, 且丰水期 PAHs 组成以 2~3 环为主, 枯水期以 4 环为主, 其组成表现出受降雨以及各组分离化性质的影响; ②鸡喇地下河受到了柳北重工业的影响, 其 PAHs 污染水平为中等; ③健康风险评价结果显示仅枯水期部分风险指数高于 5.0×10^{-5} , 尤其是幼儿阶段超标率较高, 表明 PAHs 对居民身体健康具有一定的危害, 但危害不大; ④通过对鸡喇地下河中 PAHs 的后续追踪, 发现鸡喇地下河中 PAHs 的浓度近些年处于较稳定的状态。研究 PAHs 在岩溶区重工业城市多环境介质中的环境行为, 防治 PAHs 对岩溶环境的污染, 既是环境科学研究的一项重要内容, 又可为岩溶地区工业布局和城市规划提供科技支撑。

关键词: 重工业城市; 岩溶地下河; PAHs; 污染特征; 健康风险评价

中图分类号: P641.69; X131.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-8706(2025)01-0090-08

0 引言

岩溶区具有独特的水文地质和地球化学特征, “土在楼上, 水在楼下”的特殊空间结构是其最大的特点^[1-2]。基岩大片裸露、土被不连续加上大量落水洞、裂隙、管道等岩溶形态发育, 导致岩溶地下水极易受到污染物的影响, 导致岩溶生态系统很脆弱, 一旦遭到破坏就很难恢复^[3-4]。多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类痕量持久性有机污染物 (persistent organic pollutant, POPs)^[5-6], 其具有“致癌、致畸、致突变”的三致作用, 广泛存在

于人类生活的自然环境中, 一旦进入环境中便能长期存在, 可经食物链对生态系统和人类健康造成潜在威胁^[7]。PAHs 经沉降和降雨等途径进入地下环境, 由于地下环境相对封闭、黑暗, PAHs 难以被光降解, 富集在土壤、岩壁、裂隙和沉积物中, 长期积累导致在雨季强降水、人类活动等情况下 PAHs 再次向环境扩散, 造成地下水二次污染^[3-4, 8]。

前人对水体^[9-12]、沉积物^[13-15]、土壤^[16-18]、大气^[19-20]等多种环境介质中 PAHs 的分布和分配特征、来源分析、风险评价等方面进行研究, 结果表明 PAHs 分布和分配规律除了受其物理化学性质的影响, 还与降雨、人类活动等因素有关, 人类活动中的

收稿日期: 2023-12-27; 修订日期: 2024-12-28。

基金项目: 中国地质调查局“西南地区岩溶碳汇本底调查与监测 (编号: DD20230547)”、中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研业务费“重庆浅层岩溶热储成因模式及水文动态模拟 (编号: 2023019)”和国家自然科学基金“气候变化下的喀斯特关键带结构特征、水文过程与模型模拟——中国西南喀斯特高原区和伊朗札格罗斯山区流域对比研究 (编号: 42261144672)”项目联合资助。

第一作者简介: 苗迎 (1987—), 女, 助理研究员, 主要从事岩溶地下水污染、岩溶水文地质研究。Email: miaoying@mail.cgs.gov.cn。

化石燃料燃烧是 PAHs 的主要来源,但尚未有研究探讨大量化石燃料在重工业城市的使用是否会造 成更高的 PAHs 含量,以及其污染特征是否主要受 重工业生产活动的影响。柳州市作为广西最大的 工业基地,是 PAHs 的重要污染源体,且柳州市为 典型岩溶峰林平原,因此本文以柳州市鸡喇地下河 为研究区,分析在重工业生产活动的影响下,岩溶 地下河水中 PAHs 的时空分布特征,并评价其对生 态环境和人体健康造成的危害,为岩溶地区工业布 局和城市规划提供科技支撑。

1 研究区概况与研究方法

1.1 研究区概况及样品采集

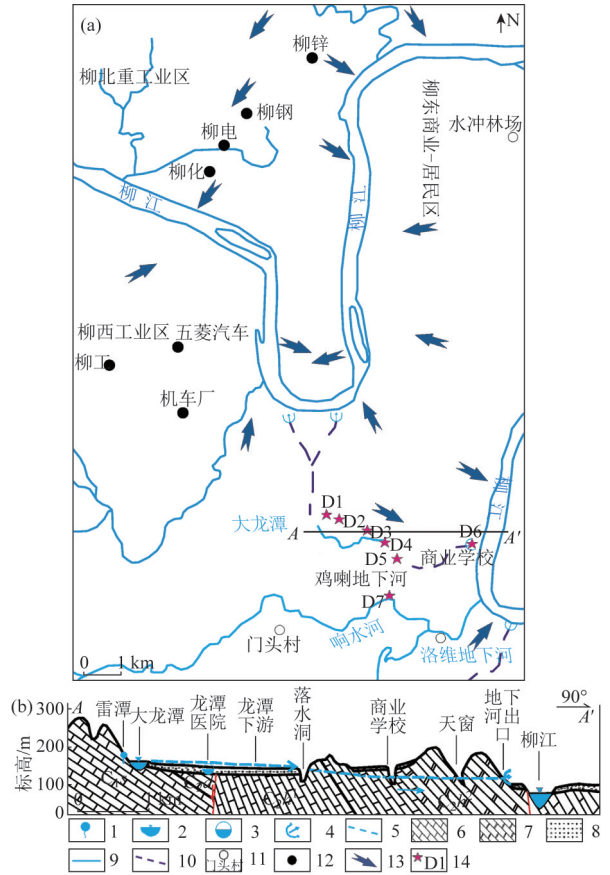
柳州市属于亚热带季风气候,年平均气温 20.1~20.7℃,年总降雨量 1 345~1 940 mm,雨季 一般始于 4 月下旬,终于 9 月上旬初,这期间降水 量占全年降水量的 70% 以上。

鸡喇地下河流域面积为 14.7 km²,以泉水出露 形成的大龙潭为源头,在龙潭医院汇合来自羊角山 的地下水,地下水在龙潭医院背后出露成地表水, 流程约 1 km,之后在商业学校伏流进入地下,流程 约 2 km,出口位于龙泉山山脚的柳江边。地下河主 要发育地层为中石炭统黄龙组(C₂h)灰岩,地层岩 溶发育较强烈(图 1)。地下水补给来源主要是地 表水和大气降水,灌溉回渗和城市生活废水也是地 下水补给源之一^[21-22]。柳州市北部为柳州重工业 区,是污染物 PAHs 的主要来源。

本次采样时间为 2015 年 6 月(丰水期)和 12 月(枯水期),根据鸡喇地下河管道,沿走向布设 6 个采样点,枯水期增加 1 个响水河采样点(表 1)。 有机样(PAHs)收集采用美国生产容积为 1 L 的有 机专用棕色玻璃瓶,采样过程中保证一次性迅速采 集,并且瓶内无气泡。PAHs 样品均置于保温箱 4℃ 保存,运输至中国地质大学生物地质与环境地 质国家重点实验室进行测试分析。

测试的 16 种优控 PAHs 为 2~3 环萘(Nap)、 芘(Flu)、苊(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant) 和 荧蒽(Fla),4 环芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、蒾 (Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)和苯并[k]荧蒽(BkF),

5~6 环苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3 - cd]芘(InP)、 二苯并[a,h]蒽(DaA) 和 苯并[ghi]花(BgP)。



1. 下降泉; 2. 地表水体; 3. 溶潭; 4. 地下河出口; 5. 地下河水位线; 6. 灰岩; 7. 白云质灰岩; 8. 粉砂; 9. 水系; 10. 推测地下河管道; 11. 村庄; 12. 重要工业地; 13. 地下水流向; 14. 水样采集点及编号

图 1 研究区地理位置和采样点位置分布(a)及 鸡喇地下河系统剖面(b)

Fig.1 Geographic location of study area and sampling sites (a) and profile of Jila underground river system (b)

表 1 柳州市鸡喇地下河采样点概况
Tab.1 Sampling sites of Jila underground river in Liuzhou City

采样点编号	水点类型	周边环境
D1	泉点	泉点出露于山脚下,位于公园内
D2	水潭	泉水汇成长约 800 m、宽约 200 m、水深 3~5 m 的水潭,称为大龙潭
D3	地下河管道	采样点位于龙潭医院石山中的洞穴中,是地下河流经的管道
D4	地表河	周围为居民区和农田,有生活污水和灌溉水排入
D5	伏流入口	位于商业学校内
D6	地下河出口	位于柳江边,周围有大量小型工厂
D7	地表河	周围为农田、公路

1.2 样品测试分析

1.2.1 主要试剂与仪器

样品测试分析过程中主要用到有机溶剂、无机试剂、PAHs 回收率指示物 and 内标标准试剂。其中,有机溶剂为二氯甲烷(CH_2Cl_2)、正己烷(C_6H_{14})、丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$),纯度均为色谱纯;无机试剂为无水硫酸钠(Na_2SO_4)、盐酸(HCl)、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、浓硫酸(H_2SO_4)、硅胶(0.154 mm 或 0.098 mm),纯度均为分析纯;PAHs 回收率指示物(美国 Supco)为氘代二氢萘(Acenaphthene- d_{10})、氘代萘(Naphthalene- d_8)、氘代菲(Phenanthrene- d_{10})、氘代芘(Chrysene- d_{12})和氘代茚(Perylene- d_{12});内标标准试剂为六甲基苯。

主要用到的仪器为气相色谱仪(美国安捷伦公司 Aglient GC 6890)、质谱仪(美国安捷伦公司 Aglient 5975)、旋转蒸发仪(德国 Heidolph, RE-52)、氮气浓缩系统(上海 QGC-12T)。

1.2.2 样品提取和净化

量取 1 L 水样于分液漏斗中,加入 25 mL 二氯甲烷及 PAHs 回收率指示物,重复萃取 3 次。将收集到的液体在旋转蒸发仪上($36\text{ }^\circ\text{C}$)浓缩至约 5 mL,加入 1 mL 正己烷用硅胶/氧化铝层析柱(1 cm 内径,体积比 2:1)进行净化分离(层析柱为干法装柱,由下至上装入 6 cm 硅胶及 3 cm 氧化铝),浓缩液净化分离后用 25 mL 的二氯甲烷/正己烷(体积比 2:3)混合液淋洗柱体。洗脱液再次经旋转蒸发最终浓缩至 0.5 mL,然后转移至 2 mL 细胞瓶中,在氮吹仪上使用柔和的高纯氮气流浓缩至 0.2 mL,加入内标物 4 μL (六甲基苯)进行定量分析。

1.2.3 仪器分析条件

PAHs 分析采用气相色谱-质谱联用仪。其中气相色谱柱采用 $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 规格的 DB-5MS 熔融石英毛细柱,色谱柱升温时先 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 2 min,然后以 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 $290\text{ }^\circ\text{C}$,保持 25 min。采取自动进样装置,进样口温度为 $280\text{ }^\circ\text{C}$,无分流进样 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。载气为高纯氮气,流量为 $1\text{ mL}/\text{min}$ 。质谱条件采用 EI 离子源,SIM 扫描模式,离子源温度为 $230\text{ }^\circ\text{C}$,接口温度为 $280\text{ }^\circ\text{C}$,电子轰击源能量为 70 eV,质谱扫描范围为 $50 \sim 550\text{ u}$,扫描速率为每秒扫描一次。

1.2.4 质量控制与质量保证(QC/QA)

在上机(GC-MS)分析之前,加入定量内标物进行内标法分析,将人为操作(如氮吹等操作)带来的误差降到最低。测量仪器每次的运行状态都是不同的,为消除它对实验结果带来的偶然误差,本研究选用 6 个阶梯浓度(0.2 ng/L、0.5 ng/L、1 ng/L、2 ng/L、5 ng/L、10 ng/L)的 PAHs 标准样品绘制标准曲线,各标准曲线的相关系数均超过 0.99。处理一批样品时按样品时加入 3 个空白进行校正,每测 6 个样品做一次溶剂空白,检查仪器的污染情况。

所有样品的定量数据都要经过空白加标回收率的校正,对样品的前处理中加入回收率指示物,回收率为 72%~96%。在检测样品时,均对每批次样品设置平行样,且误差都 $\leq 2\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 鸡喇地下河中 PAHs 的浓度分布和组成特征

由图 2 可知,丰水期鸡喇地下河中 ΣPAHs 浓度为 $158.06 \sim 412.62\text{ ng/L}$,平均浓度为 267.32 ng/L ;枯水期 ΣPAHs 浓度为 $108.00 \sim 854.47\text{ ng/L}$,平均浓度为 350.59 ng/L 。D1 为地下河源头—大龙潭下降泉,在丰水期 ΣPAHs 浓度接近最高值,而枯水期则为最低值;地下河中游段(D2~D5)丰枯水期 ΣPAHs 浓度接近,并且变化趋势一致,D2~D4 段呈缓慢增加的趋势,到 D5 处陡升;地下河出口处(D6)丰枯水期变化趋势相反,丰水期 ΣPAHs 浓度远低于 D6,枯水期远高于 D6。

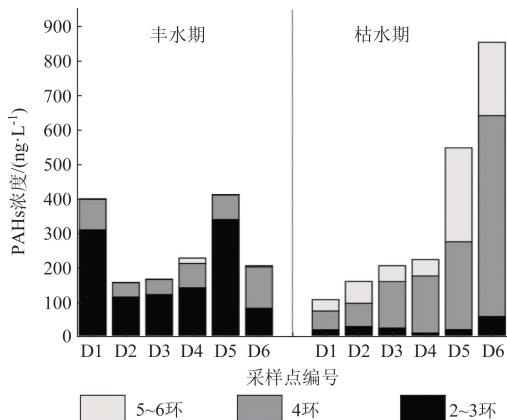


图2 鸡喇地下河丰、枯水期 PAHs 各组分和总 PAHs 浓度对照图

Fig. 2 Comparison diagram of each component and total PAHs concentration in wet and dry season of Jila underground river

D1 主要由大气降水进行补给,根据苗迎等^[20]研究可知,柳州市受柳钢、柳化等重工企业燃煤的影响,大气受到 PAHs 严重污染,因此丰水期大量 PAHs 通过降水快速地进入地下水,导致 D1 处 Σ PAHs 浓度接近最高值,而枯水期降雨量减少,补给地下河的水与植物、土壤、岩石等有较充分的接触,可以截留大部分污染物,导致 D1 处枯水期 Σ PAHs 浓度低。地下水出露后形成地表河流,PAHs 主要通过大气沉降和地表径流进入地下水,丰水期气温高、光照强,有利于 PAHs 光解和挥发,因此 D2 处 Σ PAHs 浓度迅速降低,枯水期气温低、光照弱,导致进入地下水 PAHs 输入量大于输出量,因此 D2 处 Σ PAHs 浓度略增加。D2 ~ D5 为地下河中游段,经调查可知该段附近以农田和居民区为主,居民区生活污水已并入污水管网中,但仍会有农田灌溉水和少量生活污水汇入,丰、枯水期该段地下水中 Σ PAHs 浓度缓慢增加,这表明该段以富集为主。D5 ~ D6 段为封闭的地下河管道,大量含 PAHs 的河水由 D5 进入地下,经过 2 km 地下河管道,或挥发降解,或吸附沉积,或释放迁移,最后随水流出地下河出口 (D6),丰水期地下河出口 Σ PAHs 浓度锐降,表明管道内主要发生挥发降解和吸附沉积过程,枯水期浓度大幅增加则主要发生释放迁移过程。由此可知, Σ PAHs 浓度在地下河中的变化,实际是由 PAHs 大气沉降、地表径流、过滤截留、光解挥发、生物/化学降解、吸附沉积或释放迁移等不同过程的强弱决定的,当输入量大于输出量时, Σ PAHs 浓度则增加,反之则减少^[8]。

根据前人研究成果,岩溶区地下水中 PAHs 平均浓度相比于非岩溶区可相差 2 个数量级^[23-27],且国内对岩溶地下水中 PAHs 的研究多集中在西南岩溶区。鸡喇地下河与西南岩溶区其他地下水中 PAHs 浓度相比,远低于重庆市后沟泉(2 134.79 ng/L)、柏树湾泉(1 797.81 ng/L)、兰花沟泉(1 608.2 ng/L)、水房泉(1 575.66 ng/L)^[28]、老龙洞地下河(1 439 ng/L)以及赵家院子泉(755.90 ng/L)^[1],高于重庆市石坝子泉(138 ng/L)、姜家龙洞地下河(134 ng/L)^[29]、广西白朗地下河(102.30 ng/L)^[8, 30]以及南宁市清水泉地下河(226.40 ng/L)^[31]。根据文献^[1, 8, 28-31]可知,PAHs 浓度高于鸡喇地下河的地区多为工业发达、人口密集地区,浓度偏低的地区多为偏远山区,这表明 PAHs 在工业城市岩溶地下水中具有浓度高、难降解的特点,主要来源应为化石燃料

燃烧。

由图 2 可知,丰水期鸡喇地下河中 PAHs 组成以 2 ~ 3 环为主,4 环次之;枯水期鸡喇地下河中 PAHs 组成以 4 环为主,5 ~ 6 环次之。分析认为这与 PAHs 各组分的理化性质密切相关,随着环数的增加 PAHs 的辛醇-水分配系数增大,PAHs 变得越来越不易溶于水,并且随着环数的增加 PAHs 的挥发性也越来越差^[8]。丰水期,低环 PAHs 随降雨冲刷溶于水中,随地表径流进入地下河,导致丰水期鸡喇地下河中 PAHs 组成以低环为主;枯水期,随着输入的减少,低环 PAHs 挥发,高环 PAHs 由沉积物和悬浮颗粒释放至水中,导致枯水期鸡喇地下水河 PAHs 组成以高环为主。

2.2 鸡喇地下河中 PAHs 健康风险评价

本研究将人类的一生划分为婴儿(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)5 个阶段,对各阶段进行健康风险评价^[32-33]。根据美国环境保护局(United States Environmental Protection Agency, USEPA)提供的计算公式^[34]

$$L_{CR} = \frac{T \times D \times C \times F \times E}{B \times A \times 10^6} \quad (1)$$

式中: L_{CR} 为终生致癌风险(lifetime carcinogenic risk, LCR),无量纲; T 为基于苯并[a]芘的毒性当量浓度,ng/L; D 为不同阶段每天饮水量,(0.511 L/d、0.332 L/d、0.447 L/d、0.718 L/d 和 1.227 L/d); C 为 BaP 致癌斜率系数(carcinogenic slope factor, CSF),10 (kg · d)/mg; F 为每年暴露天数,设为 365 d; E 为不同阶段暴露年数,(1 a、2 a、7 a、10 a、54.8 a); B 为不同阶段体重,(6.8 kg、12.6 kg、24.1 kg、51.1 kg、63.1 kg); A 为不同阶段人的预期寿命,(365 d、730 d、2 555 d、3 650 d、20 002 d)^[32, 35]。

其中, T 采用文献^[36-38]的计算方法,即以苯并[a]芘为标准参考物,设毒性当量因子(toxic equivalent factors, TEF)值为 1,采用下式来计算 PAHs 的苯并[a]芘毒性当量浓度

$$T = \sum_i^n C_i \times T_i \quad (2)$$

式中: C_i 为第 i 个 PAHs 的质量浓度,ng/L, T_i 为第 i 个 PAHs 基于苯并[a]芘的毒性当量浓度,ng/L。计算结果见表 2。

表 2 鸡喇地下河中 PAHs 终生致癌风险指数

Tab. 2 Lifetime carcinogenic risk index of PAHs in Jila underground river

点位	PAHs 终生致癌风险指数					
	终生	婴儿	幼儿	儿童	青少年	成人
丰水期	D1	2.77×10^{-6}	9.71×10^{-7}	6.84×10^{-7}	5.18×10^{-7}	7.17×10^{-7}
	D2	1.14×10^{-6}	3.99×10^{-7}	2.81×10^{-7}	2.13×10^{-7}	2.95×10^{-7}
	D3	1.39×10^{-6}	4.86×10^{-7}	3.42×10^{-7}	2.59×10^{-7}	3.59×10^{-7}
	D4	1.27×10^{-5}	4.45×10^{-6}	3.13×10^{-6}	2.37×10^{-6}	3.28×10^{-6}
	D5	1.66×10^{-6}	5.80×10^{-7}	4.09×10^{-7}	3.10×10^{-7}	4.28×10^{-7}
	D6	3.63×10^{-6}	1.27×10^{-6}	8.96×10^{-7}	6.79×10^{-7}	9.39×10^{-7}
枯水期	D1	2.86×10^{-5}	1.00×10^{-5}	7.05×10^{-6}	5.34×10^{-6}	7.39×10^{-6}
	D2	5.26×10^{-5}	1.84×10^{-5}	1.30×10^{-5}	9.83×10^{-6}	1.36×10^{-5}
	D3	4.50×10^{-5}	1.58×10^{-5}	1.11×10^{-5}	8.41×10^{-6}	1.16×10^{-5}
	D4	4.83×10^{-5}	1.69×10^{-5}	1.19×10^{-5}	9.04×10^{-6}	1.25×10^{-5}
	D5	2.23×10^{-4}	7.83×10^{-5}	5.52×10^{-5}	4.18×10^{-5}	5.78×10^{-5}
	D6	1.92×10^{-4}	6.74×10^{-5}	4.74×10^{-5}	3.59×10^{-5}	4.97×10^{-5}
	D7	6.37×10^{-5}	2.23×10^{-5}	1.57×10^{-5}	1.19×10^{-5}	1.65×10^{-5}

USEPA 推荐的可接受的终生致癌风险指数为 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ ^[34,39], 国际辐射防护委员会 (International Commission on Radiological Protection, ICRP) 推荐的最大可接受风险水平为 5.0×10^{-5} 。由表 2 可知,鸡喇地下河各段丰水期受 PAHs 污染的终生致癌风险指数低于枯水期,表明枯水期对居民的身体健康危害较大。相比于美国 EPA 推荐的风险指数,婴儿阶段以及其他 4 个阶段枯水期的风险指数均在可接受范围内,另外丰水期 D4 以及幼儿阶段 D6 处的风险指数也在可接受范围内。相比于国际辐射防护委员会推荐的风险指数,仅枯水期部分风险指数高于 5.0×10^{-5} ,尤其是幼儿阶段超标率较高。由此可见,鸡喇地下河中 PAHs 对居民身体健康具有一定的危害。

2.3 对鸡喇地下河中 PAHs 的后续追踪

由于 PAHs 能够通过各种环境介质进行长距离迁移,对生态环境以及人类健康造成严重危害,因此对鸡喇地下河中 PAHs 进行了后续追踪。研究结果显示枯水期污染水平高于丰水期,本研究于 2019 年 12 月和 2023 年 11 月对鸡喇地下河进行采样分析。由于低环 PAHs 无致癌性,且易发生挥发、光解、降解等作用,因此其环境风险较小,而大部分高环物质由于具有强烈致癌作用或致癌可能,而且稳定性强,因此 2 次采样测试苯并[a]蒽(BaA)、屈(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚[1,2,3-cd]芘(Inp)、二苯并[a,h]蒽(DBA) 7 种致癌性 PAHs。鸡喇地下河中 7 种 ΣPAHs 两次采样浓度分别为 130.31 ~ 526.37 ng/L 和 178.59 ~ 681.34 ng/L,平均浓

度分别为 334.28 ng/L 和 265.99 ng/L,与 2015 年枯水期浓度相差不大(85.03 ~ 760.03 ng/L,平均值 296.14 ng/L)。测试结果表明鸡喇地下河中 PAHs 的浓度近些年处于较稳定的状态,对生态环境和人类健康的危害处于较低水平。

3 结论

(1) 重工业城市岩溶地下水中 ΣPAHs 浓度远高于非岩溶区以及岩溶区偏远地区,且枯水期高于丰水期,主要取决于丰水期降水多且集中,导致 PAHs 被稀释,枯水期则反之;丰水期 PAHs 组成以 2~3 环为主,枯水期以 4 环为主,这种组成主要受降雨及各组分的理化性质的影响。

(2) 重工业城市岩溶地下水中 PAHs 的挥发和降解以及地下河自净速度仍低于污染物富集速度,受柳北重工业影响,PAHs 污染水平为中等。PAHs 健康风险评价结果显示,PAHs 对居民身体健康具有一定的危害,但是危害程度尚低,且枯水期危害程度高于丰水期。

(3) 通过对重工业城市岩溶地下水中 PAHs 的后续追踪,发现重工业城市岩溶地下水中 PAHs 的浓度近些年处于较稳定的状态。

参考文献(References):

[1] 蓝家程. 岩溶地下河系统中多环芳烃的迁移、分配及生态风险研究[D]. 重庆:西南大学, 2014.

Lan J C. Study on Migration, Partitioning and Ecological Risk of PAHs in a Karst Underground River System in Southwest China[D].

- Chongqing:Southwest University,2014.
- [2] 袁道光,蔡桂鸿.岩溶环境学[M].重庆:重庆出版社,1988.
- Yuan D G, Cai G H. Karst Environment [M]. Chongqing: Chongqing Press,1988.
- [3] 蓝家程,孙玉川,师阳,等.岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析[J].环境科学,2014,35(8):2937-2943.
- Lan J C, Sun Y C, Shi Y, et al. Source and contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in karst underground river basin[J]. Environmental Science,2014,35(8):2937-2943.
- [4] Ford D, Williams P. Karst Hydrogeology and Geomorphology[M]. Chichester:John Wiley & Sons,2007.
- [5] Chen L G, Ran Y, Xing B S, et al. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China[J]. Chemosphere,2005,60(7):879-890.
- [6] Christensen E R, Arora S. Source apportionment of PAHs in sediments using factor analysis by time records: Application to Lake Michigan, USA[J]. Water Research,2007,41(1):168-176.
- [7] 匡少平,孙东亚.多环芳烃的毒理学特征与生物标记物研究[J].世界科技研究与发展,2007,29(2):41-47.
- Kuang S P, Sun Y D. Toxicological characteristics and biomarkers of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. World Sci - Tech R & D,2007,29(2):41-47.
- [8] 孔祥胜,祁士华,Oramah I T,等.广西大石围天坑群地下河水中多环芳烃的污染特征[J].环境科学,2011,32(4):1081-1087.
- Kong X S, Qi S H, Oramah I T, et al. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water in underground river of Dashiwei Tiankeng Group in Karst Area, Guangxi [J]. Environmental Science,2011,32(4):1081-1087.
- [9] 王喆,李江,卢丽,等.清水泉地下河多环芳烃来源及分配动态[J].中国岩溶,2023,42(2):257-265.
- WANG Z, LI J, LU L, et al. Dynamic research on source and distribution of PAHs in the Qingshuiquan underground river [J]. Carsologica Sinica,2023,42(2):257-265.
- [10] Chen W, Zhang Z Q, Zhu Y, et al. Distribution, sources and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in karst spring systems from Western Hubei, Central China [J]. Chemosphere, 2022,300:134502.
- [11] Wu X, Gao X B, Tan T, et al. Sources and pollution path identification of PAHs in karst aquifers: An example from Liulin karst water system, northern China [J]. Journal of Contaminant Hydrology,2021,241:103810.
- [12] Lan J C, Sun Y C, Xiao S Z, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in a highly vulnerable underground river system in Chongqing, Southwest China [J]. Journal of Geochemical Exploration,2016,168:65-71.
- [13] 庞国涛,閻琨,李伟.广西三娘湾海域表层沉积物多环芳烃特征及风险评价[J].中国地质调查,2021,8(5):95-100.
- Pang G T, Yan K, Li W. Characters and risk assessment of hydrocarbons in surface sediments of Sanniang Bay in Guangxi Province [J]. Geological Survey of China,2021,8(5):95-100.
- [14] Chang J, Zhang E L, Liu E F, et al. A 60-year historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in lake sediment from Guangxi Province, Southern China [J]. Anthropocene,2018,24:51-60.
- [15] Hu T P, Shi M M, Mao Y, et al. The characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in water and sediment of Dajiuhe subalpine wetland, Shennongjia, central China, 2018-2020: Insights for sources, sediment-water exchange, and ecological risk [J]. Chemosphere,2022,309:136788.
- [16] 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.
- Sun Y C, Shen L C, Yuan D X. Distributing features and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in epikarst soils [J]. Carsologica Sinica,2013,32(1):79-87.
- [17] Sun Y C, Zhang S Y, Lan J C, et al. Vertical migration from surface soils to groundwater and source appointment of polycyclic aromatic hydrocarbons in epikarst spring systems, southwest China [J]. Chemosphere,2019,230:616-627.
- [18] 叶凯,孙玉川,朱琳跃,等.典型岩溶槽谷区不同地表覆被土壤中多环芳烃的运移特征和来源解析[J].环境科学学报,2021,41(12):5127-5136.
- Ye K, Sun Y C, Zhu L Y, et al. Migration characteristic and source analysis of PAHs in soils with different surface cover in typical karst trough valley area [J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2021,41(12):5127-5136.
- [19] 李晓娟,孙玉川,胡雨晴,等.岩溶区地下河多环芳烃多年变化及其对大气污染物响应特征[J].环境污染与防治,2022,44(7):895-899,906.
- Li X L, Sun Y C, Hu Y Q, et al. Multi-year variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in karst underground river and its response characteristics to atmospheric pollutants [J]. Environmental Pollution & Control,2022,44(7):895-899,906.
- [20] 苗迎,孔祥胜,李成展.重工业区空气和大气干湿沉降物中多环芳烃的污染特征[J].桂林理工大学学报,2018,38(4):732-737.
- Miao Y, Kong X S, Li C Z. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air and atmospheric deposition of heavy industrial district [J]. Journal of Guilin University of Technology,2018,38(4):732-737.
- [21] 孔祥胜,苗迎,栾日坚,等.重工业区高脆弱岩溶含水层中多环芳烃污染的初步研究[J].中国岩溶,2015,34(4):331-340.
- Kong X S, Miao Y, Luan R J, et al. Preliminary study on contaminant of polycyclic aromatic hydrocarbons in vulnerable karst aquifer in a heavy industry district [J]. Carsologica Sinica,2015,34(4):331-340.
- [22] 柳州市区域环境水文地质调查报告(比例尺1:50 000~1:100 000)[R].南宁:广西壮族自治区地质矿产局,1990.
- Survey Report of Environment and Hydrogeology in Liuzhou

- (1:50 000 ~ 1:100 000) [R]. Nanning: Bureau of Geology and Mineral Prospecting and Exploitation of Guangxi Zhuang Autonomous Region, 1990.
- [23] 昌盛, 耿梦娇, 刘琰, 等. 滹沱河冲洪积扇地下水多环芳烃的污染特征[J]. 中国环境科学, 2016, 36(7): 2058 – 2066.
- Chang S, Geng M J, Liu Y, et al. Pollution characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons in the groundwater of Hutuo River Pluvial Fan [J]. China Environmental Science, 2016, 36(7): 2058 – 2066.
- [24] 王文岩, 张娟, 李雪芳, 等. 西安城郊水体中多环芳烃污染特征及来源辨析[J]. 干旱地区农业研究, 2015, 33(5): 201 – 206.
- Wang W Y, Zhang J, Li X F, et al. Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in water of Xi'an outskirts regions [J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2015, 33(5): 201 – 206.
- [25] 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.
- Gong X Y, He Y Z, Sun Y L. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater in the upper region of Sihui Lake Basin from Jiangnan Plain [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(3): 789 – 796.
- [26] 杜士林, 丁婷婷, 董淮晋, 等. 沙颍河流域水环境中多环芳烃污染及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 601 – 611.
- Du S L, Ding T T, Dong H J, et al. Pollution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water environment of Shaying River Basin, China [J]. Journal of Agro – Environment Science, 2020, 39(3): 601 – 611.
- [27] 高佳佳, 罗维. 洋河流域环境多介质中多环芳烃 (PAHs) 的长距离迁移潜力[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1601 – 1609.
- Gao J J, Luo W. Analysis of long – range transport potential (LRTP) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environments of the Yanghe Watershed [J]. Journal of Agro – Environment Science, 2017, 36(8): 1601 – 1609.
- [28] 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]. 重庆: 西南大学, 2012.
- Sun Y C. Study on Migration and Transformation Characteristics of OCPs and PAHs in Epikarst System [D]. Chongqing: Southwest University, 2012.
- [29] 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.
- Wang Z B, Sun Y C, Liang Z B, et al. Contamination and migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in water of Qingmuguan karst underground river catchment in Chongqing, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(3): 812 – 819.
- [30] 孔祥胜, 祁士华. 典型岩溶区多介质中多环芳烃的环境存在特征——以广西大石围天坑群为例[J]. 中国岩溶, 2013, 32(2): 182 – 188.
- Kong X S, Qi S H. The existing conditions of PAHs in multimedium in typical karst area: A case in the Leye Tiankeng Group, Guangxi [J]. Carsologica Sinica, 2013, 32(2): 182 – 188.
- [31] 王潇媛, 郭纯青, 裴建国, 等. 清水泉岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源[J]. 南水北调与水利科技, 2015, 13(2): 274 – 278.
- Wang X Y, Guo C Q, Pei J G, et al. Pollution characteristics and source analysis of PAHs in the karst groundwater of Qingshui Spring [J]. South – to – North Water Transfers and Water Science & Technology, 2015, 13(2): 274 – 278.
- [32] 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.
- [33] 耿梦娇, 昌盛, 刘琰, 等. 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[J]. 中国环境科学, 2016, 36(12): 3824 – 3830.
- Geng M J, Chang S, Liu Y, et al. 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 [J]. China Environmental Science, 2016, 36(12): 3824 – 3830.
- [34] United States Environmental Protection Agency. The Risk Assessment Guidelines of 1986 [R]. Washington: Office of Health and Environmental Assessment, 1986.
- [35] 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.
- Ministry of Environmental Protection. Exposure Factors Handbook of Chinese Population [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013: 12.
- [36] 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.
- [37] Suman S, Sinha A, Tarafdar A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India [J]. Science of The Total Environment, 2016, 545 – 546: 353 – 360.
- [38] 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.
- Luo Q, Zhang L N, Zhang Y H. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater from Xihe River Area, China [J]. Journal of Agro – Environment Science, 2011, 30(5): 959 – 964.
- [39] 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]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009, 72(5): 1614 – 1624.

Pollution characteristic and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in karst underground river of heavy industrial city

MIAO Ying^{1,2}

(1. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences/Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resonrces & Guangxi/International Research Centre on Karst under the Auspices of UNESCO/National Center for International Research on Karst Dynamic System and Global Change, Guilin Guangxi 541004, China;
2. National Observation and Research Station of Karst Ecosystem in Pingguo of Guangxi, Pingguo Guangxi 531406, China)

Abstract: The heavy industrial city is an important source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution. PAHs can exist in karst environment for a long time due to its unique underground space structure, which harms the karst ecosystem and human health. In order to reveal the characteristics of PAHs pollution in karst underground river in heavy industrial city, the researchers in this paper collected 6 sampling sites in Jila underground river pipeline strike in June (wet season) and December (dry season) in 2015, and added 1 sampling site in Xiangshui River during dry season. The results are as follows. ① The average concentrations of ΣPAHs in groundwater in wet reason and dry season were 267.32 ng/L and 350.59 ng/L, respectively. The PAHs were mainly composed of 2~3 rings in wet season and 4 rings in dry season, which were influenced by rainfall and physicochemical properties of each component. ② Jila underground river was affected by Liubei heavy industry, and its PAHs pollution level was medium. ③ The results of health risk assessment showed that only part of the risk index in dry season was higher than 5.0×10^{-5} , especially in the early childhood stage, indicating that PAHs had certain harm to the residents' health, but the harm was not great. ④ Through the follow-up tracking of PAHs in Jila underground river, it was found that the PAHs concentration in Jila underground river was in a relatively stable state in recent years. The environmental behavior research of PAHs in the multi-environmental media of heavy industrial cities and prevention of PAHs pollution to karst environment is not only an important content of environmental science research, but also provides scientific and technological support for industrial layout and urban planning in karst areas.

Keywords: heavy industrial city; karst underground water; PAHs; pollution characteristic; health risk assessment

(责任编辑: 王晗)