

海拉尔河及傍河地下水饮用水源中挥发性有机物的污染特征与风险

张坤锋^{1,2}, 赵少延², 孙兴滨¹, 付青², 昌盛², 樊月婷², 张茉莉², 杨光²

(1.东北林业大学 林学院, 哈尔滨 150040; 2.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;
湖泊水污染治理与生态修复技术国家工程实验室, 北京 100012)

摘要:为明晰海拉尔河及傍河地下水饮用水源中挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)的污染特征和风险水平,对2020年8月在海拉尔河及傍河地下水采集的12个水样采用吹扫捕集气相色谱质谱联用仪进行了检测分析.结果表明,12个采样点均有VOCs检出,研究区域水体中VOCs污染程度低,总体呈现地下水污染略高于地表水的状况,其中溴二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、2,2-二氯丙烷、1,2-二溴-3-氯丙烷、二溴甲烷、1,3-二氯丙烷检出率为100.00%.检出的VOCs中,1,3-二氯丙烷的质量浓度 ρ 最高,平均值为 $2\,480.23\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,范围为 $1\,135.59\sim 3\,491.53\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; ρ (氯苯)最低,平均值仅为 $2.96\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.采用USEPA(美国环境保护局)推荐的健康和生态风险评价模型评估VOCs风险,结果显示各采样点位无非致癌健康风险,致癌健康风险在可接受范围内;水生生物有中等强度生态风险.

关键词:挥发性有机物;海拉尔河;地下地表饮用水源;污染特征;风险评估

中图分类号:X53

文献标志码:A

世界卫生组织将挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)定义为沸点在 $50\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间且熔点比室温低的挥发性有机化合物的总称^[1].VOCs种类繁多,目前已鉴定出的VOCs有300多种,成分复杂^[2],主要有卤代有机物、有机硫化物、单环芳烃、BTEXS(包括乙苯、苯、甲苯和二甲苯等)和三卤甲烷(THMs)^[3].VOCs是一种重要的化工原料,因其具有水溶性低、脂溶性高、半挥发性和通过生物膜并在脂肪组织中有积累能力的化学特点而广泛使用在鞋类、玩具、黏合剂、化妆品、室内和汽车装饰材料等领域^[4-5],并在生产、分配、储存、处理和使用过程中被释放到环境中,可以通过许多点和非点源形式进入地表水和地下水^[6].目前有研究表明,在我国长江、黄河、淮河、辽河、海河^[7]、松花江^[8]这6大流域典型饮用水源地以及滦沱河冲洪积扇地下水^[9]、新疆焉耆盆地平原区地下水^[10]中都检测出了VOCs的存在,这些VOCs可以通过饮用、吸入和皮肤接触对人体产生危害^[11-12].饮用水中含有VOCs可能会对人类生命健康带来影响,如致癌、致突变、致畸性、生殖障碍等^[13],接触VOCs可引起感觉刺激、肝和肾的毒性作用、神经系统损害、哮喘和癌症^[14].因此,水体中VOCs带来的健康问题与生态环境问题应当引起充分重视^[15].我国已经将VOCs列为优先污染物,并列入地表水环境质量标准^[16]和饮用水卫生标准^[17].

海拉尔河是额尔古纳河的最大支流,其流域地处我国北部边陲呼伦贝尔市,流域面积为 $5.4\times 10^4\text{ km}^2$,长度为 $1\,430\text{ km}$,干流自东向西流,发源于乌尔其汗镇,流经呼伦贝尔市的海拉尔区、陈巴尔虎旗和满洲里市,主要有库都尔河和免渡河等支流.海拉尔河流域作为呼伦贝尔大草原的“母亲河”所面临的生态环境承载力日趋增重^[18].海拉尔河流域满洲里地区有多家煤矿开采,煤矿排放的疏干水可能会对海拉尔河及傍河地下水饮用水源造成污染,进而影响流域生产生活用水及生态安全.由于满洲里地理位置、气候、降水量、水系等

收稿日期:2021-03-01;修回日期:2021-04-15.

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2020YSKY-009);饮用水水源及重大工程项目区环境监管(2110302).

作者简介:张坤锋(1995—),男,河南驻马店人,东北林业大学硕士研究生,主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: Zhangkf1995@163.com.

通信作者:孙兴滨,教授,主要从事水污染控制技术与原理研究, E-mail: sunxingbin1025@163.com;昌盛,副研究员,主要从事饮用水水源地安全保障技术研究, E-mail: changsheng83@163.com.

原因,满洲里市水资源量有限^[19],该地区居民生活和农业生产用水大多依靠地下水,其中居民生活饮用水源为傍河浅层地下水^[20],且主要受海拉尔河和降雨补给,所以对海拉尔河流域地下水饮用水源地以及海拉尔河地表水开展水质污染特征研究和风险排查十分必要。然而,关于该研究区域的地下与地表水中 VOCs 的污染特征调查研究还未见报道。为此,本研究选择海拉尔河及傍河地下水饮用水源中 VOCs 作为研究对象,开展了污染分布特征和风险评估,旨在了解满洲里地区饮用水源地 VOCs 的污染特征和风险水平,以期为饮用水源地的环境保护及相关污染的控制提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 水样采集

依据满洲里饮用水源地和关联地表水体的地理位置情况,于 2020 年 8 月在海拉尔河流域满洲里选取了 12 个水样采集点(如图 1),其中 8 个为傍河饮用水源水井地下水,4 个为海拉尔河地表水。使用 VOCs 专用 40 mL 棕色玻璃瓶进行水样采集,提前加入几滴盐酸溶液,后加入水样至自然流出以防止产生气泡,最后用瓶盖进行密封。运输过程中在保温箱中加入冰袋降温冷藏,并尽快带回实验室放入 4 °C 无有机试剂的冰箱保存,并 3 d 内完成检测。

1.2 化学试剂

根据 USEPA 524.2 方法进行 VOCs 的检测^[21],采用含有 54 种 VOCs(美国 AccuStandard 公司)的标液,分别为 2,2-二氯丙烷、顺-1,2-二氯乙烯、溴氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2,4-三氯苯、萘、溴氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,3-二氯丙烷、1,1-二氯丙烯、溴二氯甲烷、1,1,2-三氯乙烷、顺-1,3-二氯丙烯、1,2,4-三甲基苯、1,2-二氯丙烷、反-1,3-二氯丙烯、氯仿、一氯二溴甲烷、1,2,3-三氯苯、1,2-二溴乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、4-异丙基甲苯、溴苯、二溴甲烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,2-二氯苯、1,2,3-三氯丙烷、四氯乙烯、1,3,5-三甲基苯、仲丁基苯、三氯乙烯、1,3-二氯苯、正丁基苯、六氯丁二烯、1,2-二溴-3-氯丙烷、异丙苯、1,1-二氯乙烯、四氯化碳、反-1,2-二氯乙烯、苯、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、甲苯、2-氯甲苯、氯苯、乙苯、间二甲苯、正丙苯、对二甲苯、叔丁基苯、邻二甲苯、苯乙烯、4-氯甲苯、溴仿及 1,4-二氯苯等。54 种 VOCs 的质量浓度均为 $200\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,检测前使用甲醇溶液将标液稀释成质量浓度为 $2\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液,并选用 1,2-二氯甲苯(美国 Accustandard 公司)作为测试的内标。

1.3 仪器与控制条件

使用 PT9800& Aquatek100 吹扫捕集装置进行样品检测,吹扫管为 25.00 mL。色谱质谱联用仪为 Agilent GC7890 MS5975,毛细管柱型号为 DB-624,尺寸为 $30.00\text{ m} \times 0.25\text{ mm}, 1.40\text{ }\mu\text{m}$ 。

吹扫捕集条件:首先设定在室温条件下进行吹扫,流速及时间分别设定为 $40.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 11 min,然后进行 1 min 的干吹脱,接着在 180 °C 下进行预脱附,在脱附温度为 190 °C 时进行 2 min 脱附,最后在温度为 200 °C 条件下烘烤 6 min。

气相色谱仪控制条件:柱箱以开始温度 40 °C 持续 5 min,然后以 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温到 120 °C,而后以 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 220 °C;使用纯度大于 99.99% 的惰性气体氦气为载气并以 $1.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒流速率充入。

质谱仪操作条件:EI 为离子源,温度为 200 °C,离子化能量强度为 70 eV,接口温度为 220 °C,扫描范围为 35~300 amu。

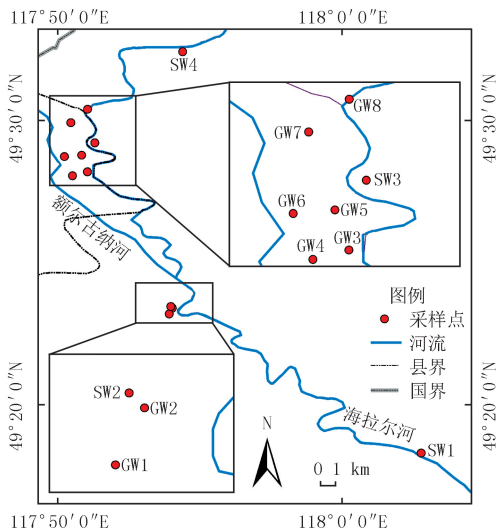


图1 满洲里采样点示意图

Fig.1 Schematic diagram of sampling sites in Manzhouli

1.4 样品测定

样品检测时,首先采用针管准确吸取水样 20 mL,后用小型注射器吸取质量浓度为 2 mg · L⁻¹的内标 10 μL 加入针管水样中,混合后手动注入吹扫管中.检测数据的获取使用内标法进行定量比对计算,该研究对水中 54 种 VOCs 的线性范围为 0.03~100.00 μg · L⁻¹,回收率为 76.00%~123.00%,精密密度(RSD)为 3.50%~11.40%,检出限为 0.01~0.20 μg · L⁻¹.

1.5 健康风险评估

本文选择由美国国家科学院提出的 USEPA 健康风险模型开展风险评估^[22].目前该健康风险评价体系已经十分成熟并在国际相关评价中被广泛采用^[23].为了尽可能全面地评估 VOCs 对人体的健康风险,本研究在进行非致癌和致癌风险指数时对所检出的 30 种 VOCs 均做考虑.本研究参考了文献中开展 VOCs 健康风险评价时选用的暴露参数^[22-23].非致癌风险指数(NCR)和终生致癌风险指数(ILCR)是进行健康风险评价时常进行的两种评价,其计算公式如下.

非致癌风险指数:
$$NCR = \sum \frac{\rho_i \times TF \times U \times EF \times ED}{BW \times AT \times RfD_i}, \tag{1}$$

终生致癌风险指数:
$$ILCR = \sum \frac{\rho_i \times TF \times U \times EF \times ED \times SF_i}{BW \times AT}, \tag{2}$$

其中 RfD_i 为物质 i 的参考剂量,单位为 $mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$, SF_i 为污染物质 i 在饮用过程中的致癌斜率因子,单位为 $kg \cdot d \cdot mg^{-1}$,具体暴露参数的含义及其取值参考了 USEPA 相关数据及相关文献并结合国家情况,具体如表 1 所示.

表 1 相关参数含义及取值

Tab. 1 Related parameter meaning and value

参数符号	参数名称	单位	取值	参数符号	参数名称	单位	取值
ρ_i	样品中物质 i 的质量浓度	$mg \cdot L^{-1}$	实测数据	ED	暴露延时	a	77.3
TF	煮沸后 VOCs 的残留比	无量纲	0.3 ^[9]	BW	平均体质量	kg	65
U	日饮用量	L	2	AT	人的预期寿命	d	28 215
EF	暴露频率	$d \cdot a^{-1}$	365				

1.6 生态风险评估

用于评估暴露在一种或若干种有害物质时可能发生或正在发生不利生态影响的可能性叫作生态风险评估.一般通过风险商模型(RQ)来量化分析特定生物对周围自然环境的化学暴露的风险,其计算方法根据欧洲药品管理局(EMA)发布的准则进行,RQ 计算为测得的环境浓度(MEC)与预测的无影响浓度(PNEC)之间的比值,具体公式如下: $RQ = MEC/PNEC$,式中, MEC 为实际测得环境中的质量浓度($\mu g \cdot L^{-1}$), $PNEC$ 为预测挥发性有机化合物对水生生物无影响质量浓度($\mu g \cdot L^{-1}$). $PNEC$ 可以由慢性值(Chv)和评估因子(AF)的比值计算而来,公式如下: $PNEC = Chv/AF$.

为评价满洲里地下水与地表水中的总体生态风险,将各检出物质的生态风险数值采取叠加的形式分别计算各点位总体生态风险,具体公式如下: $RQ_{总} = RQ_1 + RQ_2 + \cdots + RQ_n$.公式里的慢性值(Chv)的取值参照 USEPA 污染预防数据库 PBT profile,对于慢性毒性数据,本研究将评估因子(AF)取为 100^[24],在进行生态评估的具体计算时参考了 CAO 等^[25]的相关研究.

2 结果与分析

2.1 VOCs 的总体检出情况

12 个采样点的监测结果如表 2 所示.54 种 VOCs 中,六氯丁二烯、溴氯甲烷、4-氯甲苯、1,1-二氯丙烯、反-1,3-二氯丙烯、1,3-二氯苯、4-异丙基甲苯、正丁基苯、正丙苯、甲苯、乙苯、溴仿、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、异丙苯、四氯化碳、反-1,2-二氯乙烯、2-氯甲苯、二氯甲烷、萘、1,2,4-三氯苯、仲丁基苯、1,2,3-三氯丙烷、叔丁基苯共 24 种物质未被检出(表 2).剩余被检出 VOCs 中,卤代烃占大多数,卤代烯烃和 BTEXS 次之.如

2,2-二氯丙烷、1,2-二溴-3-氯丙烷、二溴甲烷、1,1-二氯乙烷、溴二氯甲烷、1,3-二氯丙烷 6 种物质在所有采样点位均有检出,顺 1,3-二氯丙烯、苯、氯苯、间二甲苯、对二甲苯检出率相对较低,介于 8.33%~41.67%。检出物质质量浓度方面, ρ (1,3-二氯丙烷)最高,平均值达 2 480.23 ng·L⁻¹,其次为 ρ (2,2-二氯丙烷),平均值为 797.37 ng·L⁻¹; ρ (氯苯)最低,平均值仅为 2.96 ng·L⁻¹。由此可知,本研究所检出 VOCs 质量浓度均远低于国家现行地表水环境质量和生活饮用水卫生标准中的国家限值(表 2)。值得注意的是,邻二甲苯、间二甲苯、苯均只在地下水中检出,顺-1,3-二氯丙烯仅在地下水 GW6 点检出。这是由于地下水较为封闭,VOCs 不易挥发,检出物质种类和浓度相对海拉尔河较多。

2.2 VOCs 的空间分布特征

从研究区域 12 个水源地采样点检出的 30 种 VOCs 的质量浓度组分含量图(图 2)可以看出,GW8 采样点处的 ρ (Σ VOCs)的值最大,为 13 391.04 ng·L⁻¹;其次是 GW6 处 ρ (Σ VOCs)值为 11 289.43 ng·L⁻¹,另外还有 GW5 处 ρ (Σ VOCs)值超过了 10 000.00 ng·L⁻¹,达到 10 100.45 ng·L⁻¹;GW2 处的 ρ (Σ VOCs)最小为 6 284.43 ng·L⁻¹。 ρ (Σ VOCs)在 12 个采样点的总体检出范围为 6 284.44~13 391.04 ng·L⁻¹,其中地下水检出 ρ (Σ VOCs)范围为 6 284.43~13 391.04 ng·L⁻¹,地表水检出 ρ (Σ VOCs)为 7 327.03~8 467.12 ng·L⁻¹。整体来看,海拉尔河及傍河地下水饮用水源采样点 VOCs 的检出质量浓度较低。根据以往研究可知,检出质量浓度较高的采样点一般处于船舶航运的码头、化工制药企业污水排放处、污水处理厂等有点源污染的区域,本研究涉及的采样点中 VOCs 总体检出质量浓度偏低,这可能与水环境周围无任何点源污染排放有关。在空间分布上,所有采样点检出的 VOCs 质量浓度呈现出地下水高于地表水,但差值较小,究其原因可能是地表水处于裸露状态且流动性更强,更利于 VOCs 的挥发逸散,而地下水会受到地表水的侧向补给,且地下水流动性较差,不利于 VOCs 的挥发。为了更深一步研究海拉尔河地表水与傍河地下水中 VOCs 质量浓度差异,本研究对地表水与傍河地下水中共同检出的 26 种 VOCs 进行了显著性差异分析,分析结果显示仅有 1,2-二溴-3-氯丙烷($P<0.05$)和苯乙烯($P<0.01$)

表 2 VOCs 检出情况
Tab. 2 Detected situation of VOCs

VOCs	检出率/%	ρ /(ng·L ⁻¹)			
		最大值	最小值	平均值	标准限值
1,1-二氯乙烷	100.00	802.63	32.89	185.86	—
2,2-二氯丙烷	100.00	943.07	718.09	797.37	—
1,1,1-三氯乙烷	58.33	31.16	nd	13.93	2 000 000
1,2-二氯丙烷	91.67	303.80	nd	111.82	—
二溴甲烷	100.00	1 454.55	454.55	568.18	—
溴二氯甲烷	100.00	98.04	16.34	28.32	60 000
顺 1,3-二氯丙烯	8.33	42.18	nd	3.51	—
1,1,2-三氯乙烷	58.33	565.22	nd	213.77	—
1,3-二氯丙烷	100.00	3 491.53	1 135.59	2 480.23	—
一氯二溴甲烷	83.33	158.42	nd	75.91	100 000
1,2-二溴乙烷	75.00	428.57	nd	226.19	—
1,1,1,2-四氯乙烷	91.67	555.56	nd	162.96	—
溴苯	58.33	245.28	nd	92.77	—
1,1,2,2-四氯乙烷	91.67	45.80	nd	24.81	—
1,3,5-三甲基苯	83.33	41.10	nd	17.58	—
1,2,4-三甲基苯	75.00	23.30	nd	13.11	—
1,2-二溴-3-氯丙烷	100.00	1 375.00	625.00	843.75	—
1,2,3-三氯苯	50.00	888.89	nd	351.85	—
1,1-二氯乙烯	75.00	1 006.83	nd	96.81	30 000
顺-1,2-二氯乙烯	66.67	944.44	nd	347.22	50 000
氯仿	66.67	90.91	nd	47.35	60 000
苯	25.00	1 117.65	nd	164.22	10 000
1,2-二氯乙烷	83.33	2 375.00	nd	895.83	30 000
三氯乙烯	58.33	1 111.11	nd	398.15	70 000
四氯乙烯	75.00	99.01	nd	49.51	40 000
氯苯	16.67	21.27	nd	2.96	300 000
间二甲苯	25.00	203.80	nd	19.24	50 000
对二甲苯	41.67	433.34	nd	47.44	50 000
邻二甲苯	75.00	1 683.64	nd	144.23	50 000
苯乙烯	75.00	87.25	nd	40.83	20 000

注:nd 为未检出,“—”表示未查到相关参数,下同;标准限值指的是生活饮用水国家卫生标准。

两种物质在地表水和地下水中具有显著性差异($P<0.05$).

2.3 与其他地区水环境中 VOCs 检出情况的对比分析

为了更好地了解海拉尔河及傍河地下水饮用水源中 VOCs 污染的状况,本研究将检出 VOCs 与国内外地表水及地下水进行了对比(表 3).从地表水方面来看,研究区域检出 VOCs 质量浓度范围仅高于长江(南京段),远低于埃夫罗斯河(希腊)、黄浦江和淮河流域(南四湖),与白洋淀污染水平大致相当;检出物质方面,研究区域检出以卤代烃为主,与埃夫罗斯河(希腊)检出主要物质一致,淮河流域(南四湖)、白洋淀、长江(南京段)、辽河流域和黄浦江检出物质以苯系物为主.从地下水方面来看,海拉尔流域地下水检出 VOCs 质量浓度高于焉耆盆地平原区地下水,远低于台湾地下水、鄱阳湖平原浅层地下水、滹沱河冲积扇地下水、临淄区喀斯特地下水和环博斯腾湖地区地下水;检出物质方面,研究区域检出主要物质为卤代烃,与滹沱河冲积扇地下水、临淄区喀斯特地下水、环博斯腾湖地区地下水和焉耆盆地平原区地下水检出一致,总体来说,海拉尔河及傍河地下水饮用水源中 VOCs 污染水平较低,但随着生活饮用水国家卫生标准进一步的完善及保护居民饮水健康,仍需要持续关注海拉尔河及傍河地下水饮用水源 VOCs 的污染状况.

2.4 健康风险评价

对于人体暴露在 VOCs 下所受的健康风险采用 USEPA 所推荐使用的方法进行风险评价.检出各 VOCs 的评价参数取值见表 4,参数的选取来自 USEPA 信息数据库.由于 VOCs 的物理化学特性决定了人体可通过多种途径接触 VOCs,其中以饮用和皮肤接触为主.查阅相关文献得知,通过皮肤接触所产生的健康风险相比于经过饮用含有 VOCs 残留的水产生的风险小得多,可以忽略不计^[36].所以本研究在进行人体健康风险评价时只计算了通过饮用水途径对人体健康所产生的风险.

12 个饮用水源采样点的健康风险评价结果如图 3 显示.可以看出非致癌风险指数(NCR)范围为 $3.10\times 10^{-2}\sim 8.00\times 10^{-2}$,从参考文献可知,石家庄滹沱河冲洪积扇地下水非致癌风险指数(NCR)范围为 $1.80\times 10^{-5}\sim 4.70\times 10^{-2}$ ^[9]、北京官厅水库采样点的非致癌风险指数(NCR)范围为 $2.40\times 10^{-5}\sim 2.50\times 10^{-4}$ ^[37],可见满洲里总体水质非致癌风险指数(NCR)明显偏高,这可能是由于本研究所评估的 VOCs 的种类为 30 种,而文献中涉及的物质种类分别为 10 种和 4 种所致.另外,参照 USEPA 所给出的标准,只有当 NCR 指数大于 1 时,才会对人体健康造成危害.本研究区域内的 12 个饮用水源采样点的 NCR 指数小于标准值,因而研究区域内的水质不会对人体产生非致癌健康风险.

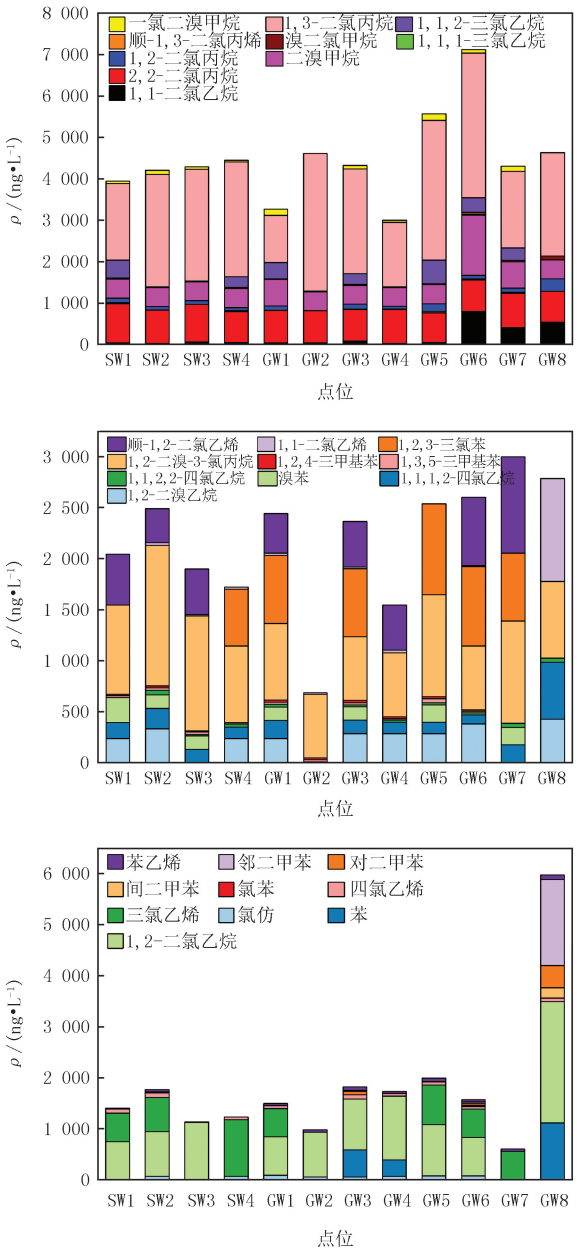


图2 采样点VOCs各组分质量浓度分布
Fig.2 Mass concentration distribution of VOCs at sampling points

表 3 不同流域地表水 VOCs 检出情况对比

Tab. 3 Comparison of VOCs Detection in Surface Water of Different Basins

水质类型	不同地区 (流域)	检出范围 $\rho/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	主要检出物	文献	水质类型	不同地区 (流域)	检出范围 $\rho/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	主要检出物	文献
地表水	海拉尔河流域	nd~2 711.86	卤代烃	本研究	地下水	海拉尔流域地下水	nd~3 491.53	卤代烃	本研究
	淮河流域(南四湖)	nd~23 390.00	苯系物	[26]		滦沱河冲积扇地下水	nd~52 195.50	卤代烃	[9]
	白洋淀	nd~3 080.00	苯系物	[27]		焉耆盆地平原区地下水	nd~890.00	卤代烃	[10]
	长江(南京段)	nd~1 250.00	单环芳烃	[28]		鄱阳湖平原浅层地下水	nd~216 000.00	萘及卤代烃	[32]
	辽河流域	nd~10 400.00	卤代烃和苯系物	[29]		临淄区喀斯特地下水	nd~404 000.00	卤代烃	[33]
	黄浦江	nd~20 250.00	苯系物	[30]		环博斯腾湖地区地下水	nd~10 930.00	卤代烃	[34]
	埃夫罗斯河(希腊)	nd~40 000.00	卤代烃	[31]		台湾地下水	nd~651 000.00	卤代烯烃	[35]

表 4 VOCs 健康风险评价参数

Tab. 4 Health risk assessment parameters

VOCs	$SF/$ ($\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$)	$RfD/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	VOCs	$SF/$ ($\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$)	$RfD/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)
1,1-二氯乙烷	0.005 7	0.200 0	1,3,5-三甲基苯	—	0.010 0
2,2-二氯丙烷	—	—	1,2,4-三甲基苯	—	—
1,1,1-三氯乙烷	—	2.000 0	1,2-二溴-3-氯丙烷	0.800 0	0.000 2
苯乙烯	—	0.200 0	1,2,3-三氯苯	—	0.000 8
1,2-二氯丙烷	0.003 3	0.078 0	1,1-二氯乙烯	—	0.050 0
二溴甲烷	—	0.010 0	顺-1,2-二氯乙烯	—	0.002 0
溴二氯甲烷	0.062 0	0.020 0	氯仿	0.031 0	0.010 0
顺-1,3-二氯丙烯	0.100 0	0.030 0	苯	0.055 0	0.004 0
1,1,2-三氯乙烷	0.057 0	0.004 0	1,2-二氯乙烷	0.003 3	0.078 0
1,3-二氯丙烷	—	0.020 0	三氯乙烯	0.046 0	0.000 5
一氯二溴甲烷	0.084 0	0.020 0	四氯乙烯	0.002 1	0.006 0
1,2-二溴乙烷	2.000 0	0.009 0	氯苯	—	0.020 0
1,1,1,2-四氯乙烷	0.026 0	0.030 0	间二甲苯	—	0.200 0
溴苯	—	0.008 0	对二甲苯	—	0.200 0
1,1,2,2-四氯乙烷	0.200 0	0.020 0	邻二甲苯	—	0.200 0

从致癌风险指数(ILCR)来看,12 个采样点致癌风险指数(ILCR)范围是 $4.70 \times 10^{-6} \sim 1.69 \times 10^{-5}$,其中地下水 ILCR 平均值 1.79×10^{-5} 、地表水平均值 1.19×10^{-5} .由此可知,海拉尔河及傍河地下水饮用水源中 12 个采样点的致癌风险指数(ILCR)均在 USEPA 推荐的可接受范围 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 内,但均超过了风险阈值 10^{-6} ,预示该区域 VOCs 对人体健康的危害仍需要提高警惕.

综合 NCR 和 ILCR 两个健康风险评价指数的结果,可以认为满洲里地区海拉尔河及傍河地下水饮用水源暂无致癌与非致癌健康风险.虽致癌指数在可接受范围,但需要提高警惕.

2.5 生态风险评价

对于暴露在生态环境中某种特定的生物,当生态风险商(RQ)的值大于 1.00 时,认为该区域有较高的生态风险;当生态风险商(RQ)的值介于 0.10 到 1.00 之间时,则该区域有中等强度生态风险;当生态风险商(RQ)的值在 0.01~0.10 范围内时,那么该区域生态风险较低,本研究以鱼类为特定生物进行地表水生态评价.海拉尔河及傍河地下水饮用水源中 12 个采样点生态风险评价结果如表 5 所示.由表 5 可知,海拉尔河地表水的 4 个采样点生态风险商(RQ_总)的值均在 0.10~1.00 范围内,表明海拉尔河地表水对鱼类有中等强度

生态风险.在 4 个地表水采样点中,SW4 点位生态风险商值最高为 0.36,SW3 位点生态风险商值次之,与程云轩^[26]等研究的南四湖流域 25 个位点生态风险评价相比,本研究中风险较低,但仍要持续关注水质污染情况.

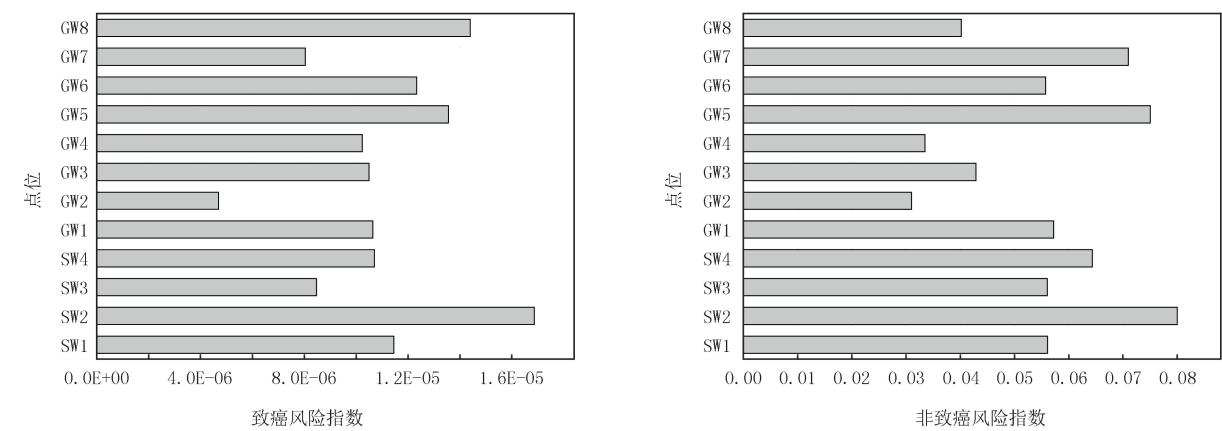


图3 挥发性有机物致癌和非致癌健康风险

Fig.3 Carcinogenic and non-carcinogenic health risks of volatile organic compounds

表 5 满洲里水环境 12 个采样点生态风险商 (RQ) 值

Tab. 5 Ecological risk quotient(RQ) values of 12 sampling points in Manzhouli water environment

类别	点位	RQ _{min}	RQ _{max}	RQ _总	类别	点位	RQ _{min}	RQ _{max}	RQ _总
地下水	GW1	0.00	0.20	0.37	地表水	GW7	0.00	0.20	0.37
	GW2	0.00	0.07	0.16		GW8	0.00	0.17	0.46
	GW3	0.00	0.20	0.40		SW1	0.00	0.06	0.20
	GW4	0.00	0.11	0.25		SW2	0.00	0.06	0.22
	GW5	0.00	0.27	0.50		SW3	0.00	0.11	0.28
	GW6	0.00	0.24	0.44		SW4	0.00	0.17	0.36

3 结 论

海拉尔河及傍河地下水饮用水源共 12 个采样点的监测结果显示,54 种 VOCs 中共有 30 种 VOCs 被检出,其中有 6 种 VOCs 在所有采样点均被检出.检出 ρ (1,3-二氯丙烷)最高,平均值达 $2\,480.23\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, ρ (氯苯)最低,平均值仅为 $2.96\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.海拉尔河及傍河地下水饮用水源中 VOCs 在空间分布上呈现出地下水浓度略高于地表水,且仅 1,2-二溴-3-氯丙烷和苯乙烯两种物质在地表水和地下水中具有显著性差异.与国内外不同地区检出情况相比,研究区域总体检出质量浓度较低,水质污染情况较轻.海拉尔河及傍河地下水饮用水源的水质健康风险评估结果显示,终生致癌与非致癌风险指数均在可接受范围之内,相对于其他水体略微偏高.致癌风险指数虽超过了阈值,但均不会对人体健康造成实际危害.生态风险评价显示,所有位点总生态风险商均在 0.10~1.00 之间,会对鱼类造成中等强度危害.

参 考 文 献

[1] 丁佩.挥发性有机物定义、监测方法等相关问题的探讨[J].广州化工,2020,48(21):32-33.
DING P.Discussion on definition,monitoring method and other related issues of volatile organic compounds[J].Guangzhou Chemical Industry,2020,48(21):32-33.

[2] 代雪萍,王焱,谢晓峰,等.挥发性有机物治理技术研究现状[J].材料工程,2020,48(11):1-8.
DAI X P,WANG Y,XIE X F,et al.Research status of volatile organic compounds treatment technology[J].Journal of Materials Engineering,2020,48(11):1-8.

[3] LIN C,VU T,SENORO D,et al.The investigation of volatile and semi-volatile organic contaminations in Houjing River,Kaohsiung City,Southern Taiwan[J].ASM Science Journal,2017(ICT-BIO):74-81.

[4] LI Z K,CHANG F Y,SHI P,et al.Occurrence and potential human health risks of semi-volatile organic compounds in drinking water

- from cities along the Chinese coastland of the Yellow Sea[J].Chemosphere,2018,206:655-662.
- [5] LAU G.Disinfection By-products in Drinking Water[M].Cambridge:Royal Society of Chemistry,2015:299-311.
- [6] LOPES T J,BENDER D A.Nonpoint sources of volatile organic compounds in urban areas-relative importance of landsurfaces and air[J].Environmental Pollution,1998,101(2):221-230.
- [7] CHEN X C,LUO Q,WANG D H,et al.Simultaneous assessments of occurrence,ecological,human health,and organoleptic hazards for 77 VOCs in typical drinking water sources from 5 major river basins,China[J].Environmental Pollution,2015,206:64-72.
- [8] 姜媛,孙晓红,王艳,等.吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定松花江流域10个主要城市出厂水中24种挥发性有机物[J].中国卫生标准管理,2014,5(1):75-76.
- JIANG Y,SUN X H,WANG Y,et al.Purge and Trap-Gas Chromatography/Mass Spectrometry Determination of 24 Volatile Organic Compounds in Factory Water of 10 Major Cities in Songhua River Basin[J].China Health Standard Management,2014,5(1):75-76.
- [9] 昌盛,赵兴茹,刘琰,等.滦河河冲洪积扇地下水中挥发性有机物的分布特征与健康风险[J].环境科学研究,2016,29(6):854-862.
- CHANG S,ZHAO X R,LIU Y,et al.Distribution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds in groundwater of hutuo river pluvial fan[J].Research of Environmental Sciences,2016,29(6):854-862.
- [10] 赵江涛,周金龙,高业新,等.新疆焉耆盆地平原区地下水有机污染评价及污染成因[J].中国环境科学,2016,36(1):117-124.
- ZHAO J T,ZHOU J L,GAO Y X,et al.Assessment of organic pollution and study on pollution cause of groundwater in the plain area of Yanqi Basin,Xinjiang[J].China Environmental Science,2016,36(1):117-124.
- [11] SHI P,ZHOU S C,XIAO H X,et al.Toxicological and chemical insights into representative source and drinking water in Eastern China [J].Environmental Pollution,2018,233:35-44.
- [12] CAO F M,QIN P,LU S Y,et al.Measurement of volatile organic compounds and associated risk assessments through ingestion and dermal routes in Dongjiang Lake,China[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2018,165:645-653.
- [13] AXMON A,RYLANDER L,RIGNELL-HYDBOM A.Reproductive toxicity of seafood contaminants:Prospective comparisons of Swedish east and west Coast fishermen's families[J].Environmental Health,2008,7(1):1-10.
- [14] MORAKINYO O M,MOKGOBU M I,MUKHOLA M S,et al.Health risk assessment of exposure to ambient concentrations of benzene,toluene and xylene in Pretoria West,South Africa[J].African Journal of Science,Technology,Innovation and Development,2017,9(4):489-496.
- [15] AMJAD H,HASHMI I,REHMAN M S,et al.Cancer and non-cancer risk assessment of trihalomethanes in urban drinking water supplies of Pakistan[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2013,91:25-31.
- [16] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.地表水环境质量标准:GB 3838-2002[S].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [17] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活饮用水卫生标准:GB 5749-2006[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [18] 白凯,君珊,李魁.海拉尔河流域水环境与社会经济协调性分析[C]//2017 中国环境科学学会科学与技术年会论文集.厦门,2017:391-396.
- [19] 张宝发.满洲里市水文地质特征[J].吉林地质,2013,32(3):77-79.
- ZHANG B F.Hydrogeological characteristics of Manzhouli[J].Jilin Geology,2013,32(3):77-79.
- [20] 姚炳慧,张美燕.满洲里市生活饮用水卫生监督监测状况分析[J].中国卫生产业,2015,12(2):6-7.
- YAO B H,ZHANG M Y.Analysis of sanitary supervision and monitoring of drinking water in Manzouli City[J].China Health Industry,2015,12(2):6-7.
- [21] US EPA.US EPA method 524.2:measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry-revision 4.1[S].Cincinnati:US EPA,1995.
- [22] MEANS B.Risk-assessment guidance for superfund.Volume 1.Human health evaluation manual.Part A.Interim report(Final)[R].Environmental Protection Agency,Washington,DC(USA).Office of Solid Waste and Emergency Response,1989.
- [23] NAO S.Risk assessment in the federal government[M].Washington,DC:National Academies Press,1983.
- [24] VAN LEEUWEN C J,VERMEIRE T G.Risk assessment of chemicals:An introduction[M].[s.l.]:Springer Science & Business Media,2007.
- [25] CAO F M,QIN P,LU S Y,et al.Measurement of volatile organic compounds and associated risk assessments through ingestion and dermal routes in Dongjiang Lake,China[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2018,165:645-653.
- [26] 程云轩,高秋生,李捷,等.淮河流域南四湖可挥发性有机物污染特征及风险评价[J].环境科学,2021,42(4):1820-1829.
- CHENG Y X,GAO Q S,LI J,et al.Characteristics of volatile organic compounds pollution and risk assessment of nansi lake in Huaihe river basin[J].Environmental Science,2021,42(4):1820-1829.
- [27] 高秋生,赵永辉,焦立新,等.白洋淀水体挥发性有机物污染特征与风险评价[J].环境科学,2018,39(5):2048-2055.
- GAO Q S,ZHAO Y H,JIAO L X,et al.Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds in Baiyangdian lake[J].Environmental Science,2018,39(5):2048-2055.
- [28] 范美娟,季鹏,程芳菲.长江(南京段)水源水中有机污染物的 GC/MS 分析[J].广州化工,2014,42(4):128-130.
- FAN M J,JI P,CHENG F F.GC/MS analysis of organic pollutants in Yangtze River in Nanjing[J].Guangzhou Chemical Industry,2014,42(4):128-130.

[29] 谢铁.辽河流域水体中挥发性有机物(VOCs)污染状况调查[J].农业与技术,2014,34(2):253-254.
XIE Y.Investigation on the pollution status of volatile organic compounds(VOCs)in the waters of the Liaoh River Basin[J].Agriculture and Technology,2014,34(2):253-254.

[30] 李琰,周志俊,宁文吉,等.上海市闵行区居民供水系统中挥发性有机物分析[J].复旦学报(医学版),2017,44(5):644-651.
LI Y,ZHOU Z J,NING W J,et al.Analysis of volatile organic compounds in water supply system of Minhang District of Shanghai[J].Fudan University Journal of Medical Sciences,2017,44(5):644-651.

[31] KOSTOPOULOU M N,GOLFINOPOULOS S K,NIKOLAOU A D,et al.Volatile organic compounds in the surface waters of Northern Greece[J].Chemosphere,2000,40(5):527-532.

[32] 饶志,储小东,颜春,等.鄱阳湖平原浅层地下水有机污染物含量特征与健康风险评价[J].地球与环境,2019,47(5):662-670.
RAO Z,CHU X D,YAN C,et al.Characteristics and health risk assessment of organic pollutants in groundwater of the Poyang lake plain [J].Earth and Environment,2019,47(5):662-670.

[33] 郭永丽,全洗强,吴庆.北方喀斯特地区地下水 VOCs 污染特征及健康风险:以山东省淄博市临淄区为例[J].广西师范大学学报(自然科学版),2020,38(6):102-113.
GUO Y L,QUAN X Q,WU Q.Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds of typical Karst groundwater source in North China[J].Journal of Guangxi Normal University(Natural Science Edition),2020,38(6):102-113.

[34] 孙英,周金龙,曾妍妍,等.环博斯腾湖地区地下水有机污染现状评价[J].干旱区资源与环境,2018,32(12):183-189.
SUN Y,ZHOU J L,ZENG Y Y,et al.Evaluation of organic pollution status of groundwater around the Bosten Lake[J].Journal of Arid Land Resources and Environment,2018,32(12):183-189.

[35] FAN C,WANG G S,CHEN Y C,et al.Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in groundwater in Taiwan[J].The Science of the Total Environment,2009,407(7):2165-2174.

[36] 张映映,冯流,刘征涛.长江口区域水体半挥发性有机污染物健康风险评价[J].环境科学研究,2007,20(1):18-23.
ZHANG Y Y,FENG L,LIU Z T.Health risk assessment on semivolatile organic compounds in water of Yangtze estuary area[J].Research of Environmental Sciences,2007,20(1):18-23.

[37] 万译文,康天放,周忠亮,等.北京官厅水库水体中挥发性有机物健康风险评价[J].环境科学研究,2009,22(2):150-154.
WAN Y W,KANG T F,ZHOU Z L,et al.Health risk assessment of volatile organic compounds in water of Beijing Guanting reservoir [J].Research of Environmental Sciences,2009,22(2):150-154.

Pollution characteristics and risks of volatile organic compounds in drinking water sources of Hailar River and nearby rivers groundwater

Zhang Kunfeng^{1,2}, Zhao Shaoyan², Sun Xingbin¹, Fu Qing², Chang Sheng², Fan Yueting², Zhang Moli², Yang Guang²

(1. College of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. National Environmental Protection Key Laboratory of Drinking Water Source Protection; National Engineering Laboratory for Lake Water Pollution Control and Ecological Restoration Technology, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract: In order to clarify the pollution characteristics and risk levels of volatile organic compounds(VOCs)in the drinking water sources of the Hailar River and nearby rivers groundwater, the 12 water samples collected in the Hailar River and nearby rivers groundwater in August 2020 were purged. The trapping gas chromatography mass spectrometer was used for detection and analysis. The results showed that VOCs were detected in 12 sampling points, and the degree of VOCs pollution in the water bodies in the study area was low, and the pollution in the groundwater was generally slightly higher than that in surface water. Among them, the detection rate of bromodichloromethane, 1,1-dichloroethane and 2,2-dichloropropane 1,2-dibromo-3-chloropropane, dibromomethane, and 1,3-dichloropropane was 100.00%. Among the detected VOCs, ρ (1,3-dichloropropane)was the highest, with an average value of $2\,480.23\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, ranging from $1\,135.59$ to $3\,491.53\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; ρ (chlorobenzene)was the lowest, with an average value of only $2.96\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. The health and ecological risk assessment models recommended by the USEPA were used to assess the risk of VOCs. The results showed that each sampling site had no non-carcinogenic health risks, and the carcinogenic health risks were within an acceptable range; aquatic organisms had moderate ecological risks.

Keywords: volatile organic compounds; Hailar River; underground surface drinking water source; pollution characteristics; risk assessment

[责任编辑 赵晓华 陈留院]