

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第11期

Vol.36 No.11

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社出版



ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第11期 2015年11月15日

目 次

北京市大气气溶胶中糖类化合物的组成及来源 ······· 梁林林,Guenter Engling,段凤魁,马永亮,程远,杜祯宇,贺克斌(3935)
that he are table to the term of the term
北京大气 $PM_{2.5}$ 与惰性 SiO_2 的生物毒性比较 刘梦娇,黄艺,文航,邱国玉(3943)
APEC 期间北京及周边城市 AQI 区域特征及天气背景分析 高庆先,刘俊蓉,王宁,李文涛,高文康,苏布达(3952)
2000 ~ 2014 年北京市 SO_2 时空分布及一次污染过程分析 ····································
利用 SPAMS 研究石家庄市冬季连续灰霾天气的污染特征及成因 ····································
长江三角洲夏季一次典型臭氧污染过程的模拟 张亮,朱彬,高晋徽,康汉青,杨鹏,王红磊,李月娥,邵平(3981)
珠江三角洲区域污染分布及其垂直风场特征
珠江三角洲区域污染分布及其垂直风场特征
洱海流域农业用地与人湖河流水质的关系研究
大辽河主要污染源营养盐输入特征 马迎群,张雷,赵艳民,秦延文,潘晓雪,曹伟,刘志超,杨晨晨(4013)
三峡库区大宁河沉积物营养盐时空分布及其与叶绿素的相关性分析 张永生,李海英,任家盈,卢佳(4021)
不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究 李建鸿,蒲俊兵,孙平安,袁道先,刘文,张陶,莫雪(4032)
NATIONAL DESCRIPTION OF THE PROPERTY OF THE PR
华北低平原区地下水中氟分布特征及形成原因:以南皮县为例
某市典型地段地表水及地下水中氟喹诺酮类抗生素分布特征 崔亚丰,何江涛,苏思慧,杨蕾,乔肖翠(4060)
乳山湾邻近海域沉积物中好氧氨氧化微生物分布特征 贺惠,甄毓,米铁柱,张玉,付璐璐,于志刚(4068)
青木美地卜河中溶解态甾醇来源及迁移、转化特位
多环芳烃在岩溶地下河表层沉积物-水相的分配
降雨期间岩溶地下河溶解态多环芳烃变化特征及来源解析
·····································
重庆南山老龙洞地下河系统重金属分布、迁移及自净能力 任坤,梁作兵,于正良,张宇,王蓉,袁道先(4095)
三岐水库消茨带植物无的分布特征
物理和生物组合扰动对底泥微界面过程的影响
超声 计硫酸钾协同主除水中诺氟沙星的效果
裁组还性最近化分离验纳路解除性整了
我底山上次山上及则战以内叶所取止豆/ TO 医硷油羊啉的动力学及汗肿物质分析
物理和生物组合扰动对底泥微界面过程的影响
自歇曝气式膜生物反应器对养猪沼液中兽用抗生素的去除特性····································
四凱黎 【八庆王彻汉应前初外相印仪书音用加王亲的云族行王
一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一
单级和两级串联臭氧-生物活性炭深度处理垃圾渗滤液的比较研究 杜安静, 范举红, 刘锐, 邱松凯, 文晓刚, 陈吕军(4154)
水力停留时间和溶解氧对陶粒 CANON 反应器的影响 王会芳, 付昆明, 左早荣, 仇付国(4161)
氨氮对 AOB 抑制的形态及规律
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水 张诗颖, 吴鹏, 宋吟玲, 沈耀良, 张婷(4174)
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水 ····································
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水 张诗颖, 吴鹏, 宋吟玲, 沈耀良, 张婷(4174)
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水 ····································
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水 ····································
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水

降雨期间岩溶地下河溶解态多环芳烃变化特征及来源 解析

江泽利1,孙玉川1,2*,王尊波1,梁作兵1,任坤2,谢正兰1,张媚1,廖昱1

(1. 西南大学地理科学学院,三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400715; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所,国土资源部岩溶动力学重点实验室,桂林 541004)

摘要: 2014 年 6 月降雨期间在重庆南山老龙洞地下河出口处进行连续采样监测,利用 GC-MS 定量分析地下河溶解态中 16 种优控多环芳烃(PAHs)的含量,研究了降雨期间地下河溶解态 PAHs 变化特征及来源. 结果表明,地下河溶解态 PAHs 对降雨反应迅速, ∑ PAHs 出现 4 个峰值,有 2 个出现在流量上升阶段,另外两个分别出现在流量最大值处和流量下降阶段.

 \sum PAHs 范围为 101~3 624 ng·L⁻¹,平均值 578 ng·L⁻¹,7 种致癌性 PAHs 变化较大,含量变化为 ND~336 ng·L⁻¹,平均值 31.1 ng·L⁻¹,PAHs 的组成以低环(2、3 环)为主,占水体 \sum PAHs 的 86.17%;降雨对 \sum PAHs 影响较大,主要表现为雨水对大气污染物的清除及地表径流对地表污染物的冲刷. 降雨期间水体中 PAHs 主要来源于石油类产品、煤炭等化石燃料的不完全燃烧、天然成岩过程,降雨期间老龙洞地下河水体中 PAHs 污染大部分为中等到重污染水平.

关键词:多环芳烃:降雨;岩溶地下水;来源:南山

中图分类号: X142; X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)11-4088-07 DOI: 10.13227/j. hjkx. 2015. 11. 019

Variation Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Subterranean River During Rainfall Events

JIANG Ze-li 1 , SUN Yu-chuan $^{1,2\,*}$, WANG Zun-bo 1 , LIANG Zuo-bing 1 , REN Kun 2 , XIE Zheng-lan 1 , ZHANG Mei 1 , LIAO Yu 1

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: The water samples were continuously collected at the outlet of Nanshan Laolongdong subterranean river basin, which is located in Chongqing, during the rainfall event in June 2014. Sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water were quantitatively analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The objectives of this study were to reveal the variation characteristics and sources of PAH16 in karst subterranean river during the rainfall event. The results showed that the subterranean river responded promptly to the rainfall, and there were four peaks of the total concentrations of PAH16, two peaks occurred during the flow rise stage, the others were in the maximum flow and flow decline stages. The total concentrations of PAH16 ranged 101-3 624 ng·L⁻¹, with a mean of 578 ng·L⁻¹, the total concentrations of 7 carcinogenic PAHs ranged ND-336 ng·L⁻¹, with a mean of 31.1 ng·L⁻¹. The PAH compositional profiles were dominated by 2,3-ring compounds, which accounted for 86.17% of the total concentrations of PAH16. The total concentrations of PAH16 were most influenced by the rainfall, through the cleaning of atmospheric pollutants by the rain and the scouring of the surface contaminants by the rainfall runoff. The PAHs in water mainly originated from the incomplete combustion of petroleum products and fossil fuels such as coal, as well as natural digenetic process. Compared to other areas in the world, the concentrations of PAH16 were generally at moderately polluted and heavily polluted levels.

Key words:polycyclic aromatic hydrocarbons; rainfall; karst subterranean river; source; Nanshan

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是有机物不完全燃烧或高温裂解的副产物, 广泛分布于水体、大气中, 河流水体中的 PAHs 主要通过地表径流、大气干湿沉降、土(沉积物)-水、气-水界面交换等方式输入^[1,2]; 大气中的 PAHs 主要以气态、颗粒态的形式存在,是大气颗粒物的重要组成成分^[3]. 研究表明降雨可以很大程度地降低大气中 PAHs 的浓度^[4], 雨水对大气颗粒物的淋洗

直接而迅速,也是环境中污染物迁移和再分配的重要因素[5~8],同时累积于地表的污染物在降雨时被

收稿日期: 2015-05-05; 修订日期: 2015-06-12

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2013B021); 西南 大学博士基金项目(SWU110258); 应对全球气候变化调 查综合研究项目(12120113006700); 重庆市院士专项 (cstc2013jcyjys20001)

作者简介: 江泽利(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶 学与环境变化, E-mail: jiangzeli1991@163. com

* 通讯联系人, E-mail: sunyc @ swu. edu. cn

径流冲刷进入排水管道,并最终进入受纳水体[9].

岩溶地下水资源是我国西南岩溶地区重要的饮用水资源,与非岩溶区相比,岩溶区基岩大片裸露, 土层薄且分布不连续,土壤层的天然保护和过滤作 用基本丧失,加上大量落水洞、漏斗、竖井和裂隙 等岩溶形态发育,使得污染物很容易通过这些形态 进入到地下河系统.由于岩溶区特殊的地表、地下 双层结构,导致地下水对降雨比较敏感,降雨可加速 雨水、地表水与地下水对降雨比较敏感,降雨可加速 雨水、地表水与地下水之间的转化[10].岩溶区地下 水对降雨响应的研究主要集中在水文地球化学对降 雨响应[11-15],以及土壤、地表水、悬浮颗粒物、地 下水、沉积物中的 PAHs 分布和污染特征及来源研 究[16-22],但对特殊天气(干旱、降雨)研究较少,因 此,本研究选择降雨这一特殊天气,以重庆南山老龙 洞地下河流域为对象,探讨降雨条件下 PAHs 在地 下河系统中的迁移传输过程.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

南山老龙洞地下河位于重庆市区东南,属南岸区与巴南区境内,发育于岩溶槽谷地貌区,亚热带湿润气候,降雨主要集中在 4~9 月,多年平均降雨量1 081.7 mm,多年平均气温 17℃. 区内全年气候湿润,日照时间短,云雾天气较多,雨量充沛但降雨分布不均. 大地构造上属于川黔南北(经向)构造体系长江南岸南温泉背斜,背斜轴呈北东-南西向,主要地层为三叠系下统嘉陵江组(T_{1j})碳酸盐岩,厚度约 500~700 m,背斜两翼为三叠系中统雷口坡组(T₂₁)碳酸盐岩和三叠系上统须家河组(T_{3xj})长石石英砂岩、泥岩,并夹有煤层. 区内有落水洞、岩溶洼地、岩溶天窗等岩溶地貌类型,在土壤覆盖层下碳

酸盐岩中有岩溶洞穴和溶蚀裂隙发育,属于裸露型岩溶环境. 地下水的补给方式主要是降雨补给以及地表水通过洼地、落水洞、溶蚀裂隙补给,并最终通过表层岩溶泉或地下河排泄出来. 老龙洞地下河为流域内最长的地下管道,从黄桷垭至老龙洞,大体沿背斜轴部岩溶槽谷南北纵向发育,总长约6 km.

1.2 样品采集

2014年6月9~11日降雨期间在老龙洞地下河出口处进行间隔2h左右取样的连续监测,水样用1L带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖棕色玻璃瓶采集,采样过程中不能引入气泡.水样置于便携式冰箱中避光冷藏运输,尽快送至实验室,放入冰箱于4℃冷藏保存.降雨量通过安装在地下河出口处的Davis气象站获得,分辨率0.2 mm,测量精度为±4%.使用直尺量取地下河出口矩形堰水的深度,每2h量一次,每次在堰口左中右各测3次,然后取平均值得到水位,并将水位代入经验公式得到流量.

1.3 试剂与材料

样品分析所用的正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇试剂购自美国 Fisher 公司,均为农残级. 玻璃纤维膜(Whatman GF/F,有效孔径 0. 7 μm)于450℃马弗炉中灼烧 6 h,无水硫酸钠(分析纯)于550℃马弗炉中灼烧 8 h,分别置于干燥器中冷却密封备用. 硅胶和氧化铝经二氯甲烷抽提 72 h 后,分别于130℃和450℃活化 24 h,待冷却至常温后再加入其质量 3%的超纯水降活,平衡过夜,加入正己烷后储于干燥器中备用; 脱脂棉经二氯甲烷抽提 72 h 后风干,密封干燥备用. 美国 EPA 规定的 16 种优控PAHs 混标购自德国 Dr. Ehrnstorfer 公司; 5 种回收率指示物为: 氘代萘(Nap-D8)、氘代二氢苊(Ace-D10)、氘代菲(Phe-D10)、氘代萜(Chr-D12)、氘代

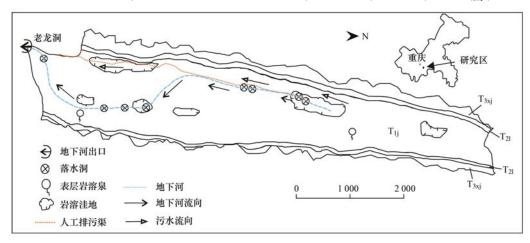


图 1 研究区水文地质示意

Fig. 1 Hydrogeologic map of the Laolongdong subterranean river basin

花(Per-D12);内标物质为六甲基苯(HMB),购自 美国 Supelco 公司.

1.4 分析步骤

水样中多环芳烃的提取采用美国 EPA525.2 的方法进行. 取经过 0.7 μm 玻璃纤维滤膜过滤的水样 1 L,加入 2 μL 回收率指示物和农残级甲醇 5 mL 摇匀,用铝箔封口,使用全自动固相萃取仪(型号为 SPE-DEX® 4790,购自美国 Horizon 公司)萃取,并用 50 mL 鸡心瓶收集提取液. 固相萃取后的液体用自动真空控制旋转蒸发仪(型号为 Hei-VAP Precision ML,购自德国 Heidolph 公司)浓缩至 5 mL,过无水硫酸钠柱脱水,并用 100 mL 鸡心瓶收集滤液,将收集的液体浓缩至 5 mL,然后过硅胶柱,收集的液体经浓缩置换溶剂后转移至 2 mL 细胞瓶中,用柔和氮气吹至 0.2 mL 后,加入内标物(六甲基苯)冷冻待测.

1.5 PAHs 检测

使用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Agilent, 7890A/5975C),进行 PAHs 检测. 检测条件: 色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30.0 m×0.32 mm×0.25 μm),载气为高纯氦气,流速为 1 mL·min⁻¹,进样口温度 280°C,升温程序为初始温度 50°C,保持 1 min后以 20°C·min⁻¹升温至 200°C,然后再以 10°C·min⁻¹的速度升温至 290°C,保持 15 min. 采用无分流方式进样,进样量 1 μL. EI 电离源 70 eV,离子源温度 300°C,同时采集全扫描数据和选择离子扫描数据,以全扫描数据定性,选择离子扫描数据定量. 使用内标法和多点校正曲线对多环芳烃进行定量分析.

1.6 质量控制与质量保证

每分析 10 个样品同时做空白样品、加标样品、

加标平行样品和样品平行样.每个样品在萃取前加入回收率指示物,用于检测实验过程中的损失情况,空白样品用于确认实验结果的再现性.该方法除Nap回收率较低外,其它 PAHs 的回收率介于 78%~110%之间,且平行样品的相对标准偏差均小于12%.以1 L 水样计算的方法检出下限范围为 0.2~1.5 ng·L⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 地下河流量对降雨的响应

本次降雨期间为 2014 年 6 月 9 日 04:00 至 2014年6月11日11:00,总降雨量39.86 mm. 降雨 过程大致可分为3场连续的降雨,为了便于区分,将 3 场降雨分别用 R1、R2 和 R3 表示(图 2), R1、R2、 R3 的降雨量分别为 23.36、10.91、5.59 mm,降雨 强度分别为 3.11、1.21、0.43 mm·h⁻¹. 地下河流 量对降雨的响应主要分为3个阶段,A阶段为流量 迅速上升阶段,B 阶段为流量缓慢上升阶段,C 阶段 为流量下降阶段. A 阶段是流量对 R1、R2 两场降 雨的响应,降雨开始后流量迅速上升,表明地下河流 量对降雨响应十分迅速; B 阶段是流量对 R3 的响 应,由于其雨强较小,所以 B 阶段相较于 A 阶段流 量上升较缓慢. 总的来说,地下河流量峰值滞后于 降雨峰值 20 h 左右,说明地下河流量对降雨响应迅 速. 岩溶动力系统,区别于其他地球表层系统的显 著特征是其三相(CO₃-水-碳酸盐岩)系统的不稳定 性和含水介质的不均匀性,因此三水(雨水、地表 水、地下水)转化迅速[23],导致岩溶地下河流量在 降雨时暴涨,岩溶水文系统是一个三维实体,不同的 结构对岩溶的调节功能也不相同[24]. 由图 2 可知, 降雨时流量上升较快,退峰过程则比较缓慢,因此重

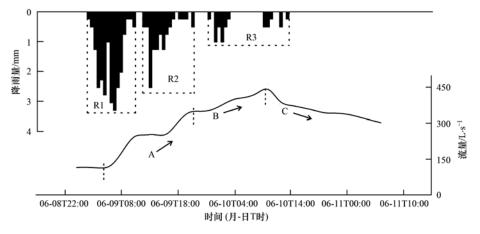


图 2 老龙洞岩溶地下水流量对降雨的响应

Fig. 2 Response of water level to a storm at the exit of Laolongdong karst subterranean stream

庆南山岩溶地下河系统属于一个管道与裂隙组合的 岩溶水文系统.

2.2 降雨期间 PAHs 各组分浓度范围及污染水平

2.2.1 降雨期间 PAHs 各组分浓度范围

由表 1 可知,除 InP、DaA 外其余 14 种 PAHs 在地下河水中均有检出, \sum PAHs 范围为 101~3 624 ng·L⁻¹,平均值为 578 ng·L⁻¹. 7 种致癌性 PAHs 变化较大,含量变化为 ND~336 ng·L⁻¹,平均值为31.1 ng·L⁻¹. 降雨期间 Nap、Flu、Phe 等低环为主要检测物,Nap 平均含量最高为 205 ng·L⁻¹,Phe 含量变化范围最大,含量变化为 26.1~1 346 ng·L⁻¹. 我国地表水环境标准(GB 3838-2002)[25] 只对 BaP的浓度作了限制,规定为 2.8 ng·L⁻¹,降雨期间地下河水中 BaP 平均值为 6.21 ng·L⁻¹,超过了我国地表水标准.

2.2.2 降雨期间地下河水体的污染水平

有研究者将溶解态 PAHs 污染分为四类: 微污染(10~50 ng·L⁻¹),轻污染(50~250 ng·L⁻¹),中等污染(250~1000 ng·L⁻¹) 及重污染(1000 ng·L⁻¹) 及重污染(1000 ng·L⁻¹) 。由表 1 可知,降雨期间老龙洞地下河水中 PAHs 污染大部分为中等到重污染水平. 与其它河流相比(表 2),降雨期间地下水中 PAHs 含量低于嘉陵江重庆段、长江口,高于松花江、锦江、钱塘江,明显高于表中所列地下河 PAHs 含量,由此可见,降雨期间老龙洞地下河水中 PAHs 污染大部分为中等到重污染水平. 重庆南山老龙洞地下河溶解

表 1 降雨期间水体中多环芳烃组分及含量 $^{1)}/ng\cdot L^{-1}$

Table 1 Composition of PAHs and their concentrations

during the rain event/ng·L⁻¹

	ing the fam event lig-L	
化合物	浓度范围	均值
Nap	41. 0 ~ 928	205
Acy	ND ~ 163	14. 2
Ace	ND ~85. 2	18. 7
Flu	ND ~ 699	62. 5
Phe	35. 5 ~ 1 346	176
Ant	ND ~ 18.0	20. 9
Fla	ND ~ 145	23. 3
Pyr	ND ~ 103	12. 7
BaA *	ND ~ 34. 0	3. 43
Chry *	ND ~65. 5	5. 56
BbF *	ND ~97. 1	8. 35
BkF *	ND ~87.6	7. 51
BaP *	ND ~ 124	6. 21
InP *	ND	ND
DaA *	ND	ND
BgP	ND ~ 196	13. 0
∑ PAHs	101 ~ 3 624	578
\sum PAHscarc	ND ~ 336	31. 1

1) * 表示致癌性 PAHs; PAHscarc: 7 种致癌性 PAHs; ND: 低于检测限

态 \sum PAHs 未降雨时为 151~411 ng·L⁻¹,平均值为 245 ng·L⁻¹,降雨期间 PAHs 含量明显高于未降雨时,原因可能是降雨期间雨水将大气中的污染物带入地下河系统,同时累积于地表的污染物在降雨时被径流冲刷排入管道、并最终进入受纳水体.

表 2 不同地区水中 PAHs 含量比较/ $ng \cdot L^{-1}$

Table 2 $\,$ PAHs contents in water from different sites/ng \cdot L $^{-1}$

水体来源	PAH 化合物数量(种)	$\sum { m PAHs}$	Mean	文献
钱塘江	15	70. 3 ~ 1 844	288. 2	[19]
松花江	15	13.9 ~ 161	33. 9	[26]
锦江	16	43. 0 ~ 63	53. 2	[27]
嘉陵江重庆段	16	467 ~ 987	702	[20]
长江口	16	478 ~ 6 273	1 857	[21]
太原市小店污灌区地下水	16	14. 0 ~ 506	116	[22]
广西白朗地下河	16	54. 7 ~ 192	102	[28]
细河流域地下水	16	159 ~ 484	234	[29]
北京市东南郊灌区地下水	16	9. 11 ~ 1 069	152	[30]
重庆南山老龙洞地下河降雨期间	16	101 ~ 3 624	578	本研究

2.3 \(\sum_{PAHs} 随流量变化过程

∑ PAHs 含量有 4 个峰值如图 3 所示,第 1 个峰值出现在降雨开始后 4 h,处于流量快速上升阶段,仅含 2、3 环 PAHs,原因可能是降雨持续了一段

时间并且雨强较强,此时雨水对地下河水的稀释作用较强,同时储存在岩溶裂隙、孔隙和溶隙等岩溶非饱和带中且时间较久的水,在雨水下渗水头的作用下,随扩散流补给地下河;第2个峰值出现在降雨开始后15h,此时流量快速上升阶段结束进入流

量缓慢上升阶段,含有 2、3、4 环 PAHs,以 2、3 环 PAHs 为主,4 环 PAHs 占 ∑ PAHs 的 6.70%,一方 面受降雨的影响,另一方面由于重庆南山老龙洞地下河系统属于管道与裂隙组合的岩溶水文系统,流量对降雨响应迅速,进入地下河系统中的地表污染物质在岩溶动力系统的作用下,随地下河水迁移到地下河出口处;第 3 个峰值出现在降雨开始后 28 h,含有 2、3、4 环 PAHs,4 环 PAHs 占 ∑ PAHs 的 25.60%,由于此时流量处于最大值,污染物质迁移到地下河出口处,同时沉积物的再溶解也对溶解态 PAHs 有一定的影响.第 4 个峰值出现在降雨开始后 34 h,处于流量下降阶段,4 环 PAHs 占 ∑ PAHs 的 16.53%,5、6 环 PAHs 占 ∑ PAHs 的 40.40%,以中高环 PAHs 为主,此时受沉积物再悬浮和土壤渗透污染物影响较大.

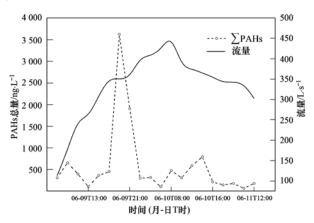


图 3 降雨期间流量与 PAHs 对比

Fig. 3 Flow rate and PAH concentrations during the rain event

2.4 PAHs 各组分随降雨的变化过程

在整场降雨监测中, PAHs 的组成以低环(2、3环)为主,占水体 \sum PAHs 的 86. 17%, 其次为中环(4环)占水体 \sum PAHs 的 7. 78%, 含量最低的是高环(5、6环)仅占水体 \sum PAHs 的 6. 05%, 水体中的中低环 PAHs 含量比高环 PAHs 含量要高可能与PAHs 本身的辛醇-水分配系数有关, 高分子量的PAHs 更易向颗粒物、沉积物中迁移. 图 4 中 \sum PAHs 第一个为降雨前所采样品 PAHs 含量,从中可知降雨前样品中含有少量中环,降雨开始至 6月9日17:00期间所采集的样品中仅含低环,原因可能是这期间降雨雨强较大,加之采样点位于地下河出口处,污染物进入地下河系统中需要一段时间

才能到达地下河出口处,因此这期间降雨对地下河 溶解态 PAHs 影响较大. 6月9日19:00 为前2场 降雨结束后 2 h,6 月 9 日 19:00、21:00 采集的样品 中 PAHs 含量为本场降雨 \(\sumeq\) PAHs 最高的两点,且 含有少量中环,可能与雨水的冲刷作用、地表径流 和地表土壤汇入地下河系统有关,雨水溶解态 PAHs 以低环为主,然而降雨在非透水地面上迅速转化为 径流,并能够携带和冲刷大量的污染物质. 有研究 表明, 地表径流中含有中、高环 PAHs[31~33], 南山老 龙洞流域非透水地面较多且地面有大量积尘,而地 表径流中的污染物主要来自于路面积尘、雨水、行 道树树冠穿透水等,加之本次降雨强度较大,土壤颗 粒物受雨水击打脱离地表,被与之同时形成的坡面 流通过落水洞、竖井等连接地表地下的通道,携带 入地下河,南山老龙洞流域表层土壤中4环及以上 PAHs 含量占 〉PAHs 的 51.8%,中高环占的比重 较大并且均受到污染[16],因此这也是本次降雨水体 中 PAHs 的潜在污染源. 由于本次采样点位于地下 河出口,地表径流、地表土壤不能够直接影响采样 点水体,只能够通过落水洞、天窗等方式进入地下 河系统,再由地下河出口排除,所以地表径流、地表 土壤对地下河水体的影响与降雨相比存在一定的滞 后性. 6月10日08:00为本场降雨流量最大值,6 月10日08:00、10:00样品中只含中低环,可能与 沉积物再溶解有关,尽管老龙洞地下河沉积物中高 环占 〉PAHs 的 13. 22% [18], 但沉积物再悬浮过程 中 PAHs 释放大多以中低环为主[34,35]. 蓝家程 等[16]对南山老龙洞流域 PAHs 的研究表明,土壤中 PAHs 中高环占的比重较大,随着监测的持续,所采 集的样品中出现中环甚至高环 PAHs,可能与土壤污

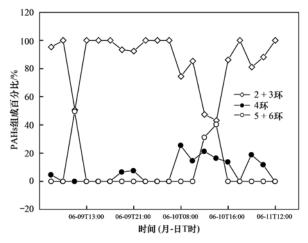


图 4 降雨期间 PAHs 相对分布

Fig. 4 Relative distribution of PAHs during the rain event

染物的渗透有关,随后高环 PAHs 逐渐消失,水体中低环比重渐渐增大.

2.5 以 PCA 法揭示降雨期间 PAHs 的来源

由于 InP、DaA 在降雨期间均未检出,所以只对 剩余 14 种 PAHs 和 \(\sum PAHs 进行主成分分析,经方 差极大标准化旋转后提取两个主成分,如表3所示, 累积方差贡献率为78.09%,主成分贡献率分别为 48.88%、29.21%, 低分子量 PAHs 在第一主成分中 有较高的荷载,低分子质量的 PAHs 主要来源于石 油类产品和化石燃料的不完全燃烧或天然成岩过 程,此外 Pyr、Fla 在第一主成分上有较高的荷载,而 Pvr、Fla 是煤炭燃烧的典型指示化合物. 因此,第一 主成分代表石油类产品、化石燃料的不完全燃烧、 天然成岩过程或煤炭燃烧源. 在第二主成分中只有 4 环及 4 环以上的 PAHs,有研究表明 4 环及 4 环以 上的 PAHs 主要来源于化石燃料高温燃烧与裂 解[36,37],所以第二主成分代表化石燃料高温燃烧与 裂解来源. PAHs 总量在第一主成分上有较高的荷 载,且第一主成分贡献率较大,加之整场降雨中低分 子量 PAHs 占 ∑ PAHs 的 86.17%, 因此, PAHs 主 要来源于石油类产品、化石燃料的不完全燃烧、天 然成岩过程或煤炭燃烧.

表 3 地下河中 PAHs 主成分因子旋转荷载

Table 3 Factor loadings for PAHs in underground water in principal component analysis with varimax rotation

in principal component a	anaiysis with		
多环芳烃	- 环数	主	 成分
英文名称(中文名称)	小奴	1	2
Nap(萘)	2	0.837	-0.216
Acy(苊烯)	3	0.859	0. 260
Ace(二氢苊)	3	0.900	0.059
Flu(芴)	3	0.968	-0.011
Phe(菲)	3	0.974	-0.081
Ant(蔥)	3	0.888	-0.006
Fla(4	0.884	0.004
Pyr(芘)	4	0.786	0. 140
BaA(苯并[a]蔥)	4	-0.009	0. 947
Chry(菌)	4	-0.007	0.964
BbF(苯并[b]荧蒽)	5	-0.007	0.968
BkF(苯并[k]荧蒽)	5	-0.007	0. 967
BaP(苯并[a]芘)	5	0.019	0.728
BgP(苯并[g,h,i]芘)	6	-0.121	-0.125
总和		0. 994	0.028
提取主成分方差/%		48. 89	29. 20
累积方差/%		48. 89	78. 09

结合老龙洞地下河流域实际情况分析降雨期间 PAHs的来源,可以分为流量上升和流量下降阶段, 流量上升阶段也是降雨集中阶段,主要受降水、地 表径流及地表土壤影响较大, 而在流量下降阶段受 沉积物再悬浮、土壤渗透影响较大.

3 结论

- (1)降雨期间地下河对降雨响应迅速,水体中PAHs 含量变化较大,含量范围为 101 ~ 3 624 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 578 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,以低环 PAHs 为主,占 \sum PAHs 的 86. 17%, PAHs 含量对降雨反应迅速.
- (2)降雨期间雨水将大气中的污染物带入地下河系统,并且累积于地表的污染物在降雨时被径流冲刷排入管道,并最终进入受纳水体,同时沉积物再悬浮,土壤污染物的渗透也对水体中 PAHs 含量有影响.
- (3)降雨期间地下河水体中 PAHs 主要来源于 石油类产品、化石燃料的不完全燃烧、天然成岩过 程或煤炭燃烧.
- (4)降雨期间地下河水体中 PAHs 以低环污染为主要特征,与其他地区水体中 PAHs 含量相比较,降雨期间地下河水体中 PAHs 大部分为中等到重污染水平.

参考文献:

- [1] Stout S A, Uhler A D, Emsbo-Mattingly S D. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterways [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(11): 2987-2994.
- [2] 李新荣, 李本纲, 陶澍, 等. 天津地区人群对多环芳烃的暴露[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(7): 989-993.
- [3] 段凤魁, 贺克斌, 马永亮. 北京 PM_{2.5}中多环芳烃的污染特征及来源研究[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(7): 1363-1371.
- [4] 张迪瀚, 马永亮, 贺克斌, 等. 北京市大气颗粒物中多环芳 烃(PAHs) 污染特征[J]. 环境科学, 2006, **25**(7): 1269-1275.
- [5] Van Noort P C M, Wondergem E. Scavenging of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by rain [J]. Environmental Science & Technology, 1985, 19(11): 1044-1048.
- [6] Simcik M F, Zhang H X, Eisenreich S J, et al. Urban contamination of the Chicago/coastal Lake Michigan atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(7): 2141-2147.
- [7] Chate D. M. Study of scavenging of submicron-sized aerosol particles by thunderstorm rain events [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(35); 6608-6619.
- [8] Li J, Cheng H R, Zhang G, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and exchange at the air-water interface of Luhu, an urban lake in Guangzhou, China [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(1): 273-279.

- [9] 武子澜,杨毅,刘敏,等.城市不同下垫面降雨径流多环芳烃(PAHs)分布及源解析[J].环境科学,2014,35(11):4148-4156.
- [10] Long A J. Hydrograph separation for karst watersheds using a two-domain rainfall-discharge model [J]. Journal of Hydrology, 2009, 364(3-4): 249-256.
- [11] Hess J W, White W B. Storm response of the karstic carbonate aquifer of southcentral Kentucky [J]. Journal of Hydrology, 1988, 99(3-4): 235-252.
- [12] 杨平恒, 旷颖仑, 袁文浩, 等. 降雨条件下典型岩溶流域地下水中的物质运移[J]. 环境科学, 2009, **30**(11): 3249-3255.
- [13] 章程, 袁道先, 曹建华, 等. 典型表层岩溶泉短时间尺度动态变化规律研究[J]. 地球学报, 2004, **25**(4): 467-471.
- [14] 杨平恒, 罗鉴银, 袁道先, 等. 降雨条件下岩溶槽谷泉水的水文地球化学特征[J]. 水利学报, 2009, **40**(1); 67-74.
- [15] 苟鹏飞, 蒋勇军, 扈志勇, 等. 典型岩溶地下河系统暴雨条件下水文水化学动态变化研究[J]. 水文地质工程地质, 2010, **37**(5): 20-25.
- [16] 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.
- [17] 蓝家程, 孙玉川, 田萍, 等. 岩溶地下河流域水中多环芳烃 污染特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2014, **35**(10): 3723-3730.
- [18] 蓝家程, 孙玉川, 师阳, 等. 岩溶地下河表层沉积物多环芳 烃的污染及生态风险研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 855-860.
- [19] 陈宇云. 钱塘江水体中多环芳烃的时空分布、污染来源及生物有效性[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [20] 蔡文良, 罗固源, 许晓毅, 等. 嘉陵江重庆段表层水体多环 芳烃的污染特征 [J]. 环境科学, 2012, **33**(7): 2341-2346
- [21] 欧冬妮, 刘敏, 许世远, 等. 长江口滨岸水和沉积物中多环 芳烃分布特征与生态风险评价[J]. 环境科学, 2009, **30** (10): 3043-3049.
- [22] 李佳乐,张彩香,王焰新,等.太原市小店污灌区地下水中 多环芳烃与有机氯农药污染特征及分布规律[J].环境科 学,2015,36(1):172-178.
- [23] 杨平恒. 重庆青木关地下河系统的水文地球化学特征及悬浮颗粒物运移规律[D]. 重庆: 西南大学, 2010.

- [24] 袁道先,蔡桂鸿. 岩溶环境学[M]. 重庆: 重庆出版社, 1988. 23-29.
- [25] GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S].
- [26] 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.
- [27] Yang D, Qi S H, Zhang Y, et al. Levels, sources and potential risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in multimedia environment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 76 (1-2): 298-306.
- [28] 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.
- [29] 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价[J]. 农业环境科学学报, 2011, **30**(5): 959-964.
- [30] 金爱芳. 不同灌溉条件下多环芳烃在包气带中的迁移规律研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2010.
- [31] 边璐, 李田, 侯娟. PMF 和 PCA/MLR 法解析上海市高架道路地表径流中多环芳烃的来源[J]. 环境科学, 2013, **34** (10): 3840-3845.
- [32] 张巍, 张树才, 万超, 等. 北京城市道路地表径流及相关介质中多环芳烃的源解析[J]. 环境科学, 2008, **29**(6): 1478-1483
- [33] 李静静. 合肥地区城市地表径流中多环芳烃污染特征研究及生态风险评价[D]. 合肥:安徽大学, 2013.
- [34] 刘书卉. 黄河河南段沉积物再悬浮过程中多环芳烃的释放行为[D]. 新乡:河南师范大学, 2014.
- [35] 冯精兰, 沈珍瑶, 牛军峰, 等. 再悬浮持续时间对沉积物中 PAHs 释放的影响[J]. 科学通报, 2008, **53**(9): 1045-1050.
- [36] Mai B X, Fu J M, Sheng G Y, et al. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China [J]. Environmental Pollution, 2002, 117(3): 457-474.
- [37] Zeng Y E, Vista C L. Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1997, 16(2): 179-188.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 36 No. 11 Nov. 15, 2015

CONTENTS

Composition and Source Apportionments of Saccharides in Atmospheric Particulate Matter in Beijing		
Comparing Cell Toxicity of Schizosaccharomyces pombe Exposure to Airborne PM _{2.5} from Beijing and Inert Particle SiO ₂	LIU Meng-jiao, HUANG Yi, WEN Hang, et al. (3	3943)
Analysis on Regional Characteristics of Air Quality Index and Weather Situation in Beijing and Its Surrounding Cities During the	ne APEC ··· GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, WANG Ning, et al. (3	3952)
Analysis About Spatial and Temporal Distribution of SO_2 and An Ambient SO_2 Pollution Process in Beijing During 2000-2014		3961)
Characteristics and Formation Mechanism of a Multi-Day Haze in the Winter of Shijiazhuang Using a Single Particle Aerosol Ma	ass Spectrometer(SPAMS) ·····	
Modeling Study of A Typical Summer Ozone Pollution Event over Yangtze River Delta		
Distribution of Regional Pollution and the Characteristics of Vertical Wind Field in the Pearl River Delta	-	
Distribution Characteristics of Urea and Constitution of Dissolved Nitrogen in the Bohai Sea and the Huanghai Sea in Spring \cdot		
Relationship Between Agricultural Land and Water Quality of Inflow River in Erhai Lake Basin		
Input Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients Pollution in the Primary Pollution Source of the Daliao River		4013)
Temporal and Spatial Distribution of Nutrients in Daning River Sediments and Their Correlations with Chlorophyll in the Three		
		4021)
Summer Greenhouse Gases Exchange Flux across Water-air Interface in Three Water Reservoirs Located in Different Geologic S		
Distribution of Redox Zone at Different Water Layers in the Presence of Periphyton and the Responsible Microorganisms		4043)
Distribution Characteristics and Source of Fluoride in Groundwater in Lower Plain Area of North China Plain; A Case Study in		
Distribution Characteristics of Fluoroquinolones Antibiotics in Surface Water and Groundwater from Typical Areas in A City		
Distribution of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Sediments from Adjacent Waters of Rushan Bay		
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Sterols in Qingmuguan Underground River		
Water-Sediment Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Underground River		
Variation Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Subterranean River During Rainfall Events		4088)
Distribution and Transportation Characteristics of Heavy Metals in Nanshan Laolongdong Subterranean River System and Its Cap	pacity of Self-Purification in Chongqing	
Distribution of Mercury in Plants at Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir		
Development of Sediment Micro-Interface Under Physical and Chironomus plumosus Combination Disturbance		
Norfloxacin Solution Degradation Under Ultrasound, Potassium Persulfate Collaborative System		
Degradation of Acid Orange 7 with Persulfate Activated by Silver Loaded Granular Activated Carbon		
Kinetics and Reactive Species Analysis of Dimetridazole Degradation by TiO ₂ ·····		
Performance and Mechanism of Ferric Tannate in the Removal of Inorganic Nitrogen from Wastewater		
Performance of an Intermittent Aeration Membrane Bioreactor for Removal of Veterinary Antibiotics from Piggery Wastewater		
Advanced Treatment of Incineration Leachate with O ₃ -BAC and Double O ₃ -BAC		
Effects of Hydraulic Retention Time and Dissolved Oxygen on a CANON Reactor with Haydite as Carrier		
Inhibiting Form of Ammonium to AOB and Inhibiting Rule		
Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Denitrification for Treatment of Municipal Sewage	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	
Rapid Start-up of Simultaneous Nitrification and Denitrification Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics of the Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics (Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics).		
Effect of HCO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Efficiency in Partial Nitritation-ANAMMOX Process		
Research on Cultivation and Stability of Nitritation Granular Sludge in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, SHEN Yao-liang, et al. (4	4195)
Influence of the Application of Activated Persulfate on Municipal Sludge Conditioning	, , ,	
Influence of Temperature on the Anaerobic Packed Bed Reactor Performance and Methanogenic Community		
Research on the Screening Method of Soil Remediation Technology at Contaminated Sites and Its Application		
Comprehensive Risk Assessment of Soil Heavy Metals Based on Monte Carlo Simulation and Case Study	YANG Yang, DAI Dan, CAI Yi-min, et al. (4	4225)
Heavy Metals Pollution in Topsoil from Dagang Industry Area and Its Ecological Risk Assessment	····· ZHANG Qian, CHEN Zong-juan, PENG Chang-sheng, et al. (4	4232)
Effects of Land Use Type on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Water-Stable Aggregates in Jinyun Mountain		
Influence of Different Straws Returning with Landfill on Soil Microbial Community Structure Under Dry and Water Farming	LAN Mu-ling, GAO Ming (4	4252)
Carbon Source Utilization Characteristics of Soil Microbial Community for Apple Orchard with Interplanting Herbage	DU Yi-fei, FANG Kai-kai, WANG Zhi-kang, et al. (4	4260)
Effects of Different Kinds of Organic Materials on Soil Heavy Metal Phytoremediation Efficiency by Sedum alfredii Hance		
In-situ Study on Effects of Combined Amendment on Translocation Control of Pb and Cd in Soil-Vegetable System		
Effects of Rice Cultivar and Typical Soil Improvement Measures on the Uptake of Cd in Rice Grains	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (4	4283)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of PAHs in Water and Fishes from Daqing Lakes	····· WANG Xiao-di, ZANG Shu-ying, ZHANG Yu-hong, et al. (4	4291)
Depth Profiles of Methane Oxidation Kinetics and the Related Methanotrophic Community in a Simulated Landfill Cover	XING Zhi-lin, ZHAO Tian-tao, GAO Yan-hui, et al. (4	4302)
Enhanced Performance of Rolled Membrane Electrode Assembly by Adding Cation Exchange Resin to Anode in Microbial Fuel	Cells MEI Zhuo, ZHANG Zhe, WANG Xin (4	4311)
Development of a Monoclonal Antibody-Based Sensor for Environmental Pyrene and Benzo(a) pyrene Detection	LI Xin, QIAO Yan, ZHONG Guo-zhen (4	4319)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编:欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军

朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明

欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞

黄耀 鲍强潘纲潘涛魏复盛

环枪种草

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊) 2015年11月15日 第36卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 11 Nov. 15, 2015

主	管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主	办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese
协	办	(以参加先后为序)			Academy of Sciences
		北京市环境保护科学研究院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental
		清华大学环境学院			Protection
主	编	欧阳自远			School of Environment, Tsinghua University
编	辑	《环境科学》编辑委员会	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
<i>⊅</i> 	14	北京市 2871 信箱(海淀区双清路	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING
		18 号,邮政编码:100085)			KEXUE)
		电话:010-62941102,010-62849343			P. O. Box 2871, Beijing 100085, China
		传真:010-62849343			Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343
		E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn			E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn
		http://www.hjkx.ac.cn			http://www.hjkx.ac.cn
出	版	4 学业版社	Published	by	Science Press
	///	北京东黄城根北街 16 号			16 Donghuangchenggen North Street,
		邮政编码:100717			Beijing 100717, China
印刷装	订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发	行	辞华出版 社	Distributed	by	Science Press
		电话:010-64017032			Tel:010-64017032
		E-mail:journal@mail.sciencep.com			E-mail:journal@mail.sciencep.com
订 购	处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总统	发行	中国国际图书贸易总公司	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji
		(北京 399 信箱)			Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301 CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价:120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行