

 方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.1
第40卷 第1期

目次

2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警PM _{2.5} 成因分析及效果评估	吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦	(1)
长三角地区重点源减排对PM _{2.5} 浓度的影响	于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉	(11)
上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析	戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东	(24)
京津冀及周边地区PM _{2.5} 时空变化特征遥感监测分析	陈辉, 厉青, 李莹, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉	(33)
MODIS C006气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性	王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强	(44)
气象因素对香港地区臭氧污染的影响	赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳	(55)
天津夏季边界层低层大气中PAN和O ₃ 的输送特征分析	姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹	(67)
成都冬季PM _{2.5} 化学组分污染特征及来源解析	吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健	(76)
郑州市冬季PM _{2.5} 传输路径和潜在源分析	段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹	(86)
常州春季PM _{2.5} 中WSOC和WSN的污染特征与来源解析	李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东	(94)
天津隧道机动车VOCs污染特征与排放因子	孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧	(104)
机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征	梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻	(114)
超低排放路线下燃煤烟气可凝颗粒物在WFGD、WESP中的转化特性	杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义	(121)
超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性	阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋	(126)
北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放	张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀	(135)
SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除	任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军	(143)
古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义	桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟	(149)
夏季闽江CDOM的空间分布与降解特征	程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈葭, 杨丽阳	(157)
亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析	朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏	(164)
基于UV-vis及EEMs解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量DOM的光谱特征及来源	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓	(172)
分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性	李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双	(185)
重庆西部山区典型湖泊水-气界面CO ₂ 交换通量及其影响因素	罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦	(192)
基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用	李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠	(200)
巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征	李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉	(211)
特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例	丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚	(219)
黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量	李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文	(228)
重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源	苗迎, 孔祥胜, 李成展	(239)
沈抚新城地下水中PAHs的污染特征及健康风险评价	张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁根涛, 于晓华	(248)
多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险	付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭	(256)
原水性质对新型含Ca ²⁺ 复合混凝剂混凝过程的影响	曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升	(263)
水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用	李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国	(273)
MoS ₂ /BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能	张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐	(281)
纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星	倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖	(293)
不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能	张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋	(300)
单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能	邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意	(310)
新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化	唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设	(318)
不同外加电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应	胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌	(327)
碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响	崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶	(336)
进水C/P对SNEDPR系统脱氮除磷性能的影响	甄建国, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明	(343)
不同污泥龄(SRT)对SNEDPR系统脱氮除磷影响	王晓霞, 甄建国, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆	(352)
后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷	巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇	(360)
缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行	李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰	(369)
低温SNAD颗粒污泥工艺启动方式	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰	(376)
不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建	(383)
轮作方式对冬水田温室气体排放的影响	冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊	(392)
紫色土N ₂ O排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应	黄容, 高明, 王莹燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅	(401)
岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征	张双双, 靳振江, 贾远航, 李强	(412)
丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及PICRUSt功能预测分析	孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进	(421)
硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化	贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿	(430)
铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估	王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志辉, 韩科, 阮心玲	(437)
新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响	杨伟光, 王美娥, 陈卫平	(445)
九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价	林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖	(453)
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征	许议元, 何天容	(461)
Cd、Zn交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹	(470)
不同浓度镉处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响	王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥	(480)
广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析	王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成	(488)
6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响	邹亚丹, 徐擎擎, 张智, 李富云, 李锋民	(496)
一种负载功能微生物的营养缓释填料的制备及性能评价	冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟	(504)
《环境科学》征订启事(113)		
《环境科学》征稿简则(238)		
信息(93, 262, 342)		

重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源

苗迎, 孔祥胜, 李成展*

(中国地质科学院岩溶地质研究所, 自然资源部/广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 为了确定岩溶区重工业城市地下水中多环芳烃的时空变化特征以及来源, 采集柳州市丰枯水期 23 个地下水样品, 利用 16 种多环芳烃的成分谱, 结合其物理化学性质以及柳州市具体情况, 分析多环芳烃在柳州市地下水系统中的变化及来源. 结果表明: ①柳州市丰水期地下水中 $\sum$ PAHs 平均浓度柳北区 > 柳东区 > 柳西区 > 鸡喇地下河, 且 PAHs 浓度所占比重均随分子量的增大而减小; 枯水期鸡喇地下河 > 柳北区 > 柳西区 > 柳东区, 且 4 环 PAHs 浓度所占比重均为最高, 5~6 环次之. ②柳州市枯水期地下水 PAHs 呈现较高污染水平, 丰水期污染水平较低; ③化石燃料等有机物高温燃烧为 PAHs 主要来源, 主要由工业过程、交通运输、取暖做饭等人类活动产生.

关键词: 重工业城市; 岩溶; 地下水系统; 多环芳烃; 时空变化; 来源

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0239-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201805212

Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City

MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan *

(Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources & Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: To understand the spatiotemporal variation characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in karst groundwater in a strongly industrial city, the authors collected 23 groundwater samples in the water and dry period in Liuzhou using component spectra of 16 types of polycyclic aromatic hydrocarbons in combination with the physical and chemical properties and analyzed the spatiotemporal variation characteristics and sources of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in karst groundwater in heavy industrial city. The results show that the average concentration of $\sum$ PAHs in the groundwater in the wet period has an order of Liubei District > Liudong District > Liuxi District > Jila Underground River and the concentration proportion of PAHs decreases with the increase of the molecular weight, while the order in the dry period is Jila Underground River > Liubei District > Liuxi District > Liudong District. The PAHs in the groundwater during the dry season have a high pollution level, while a low pollution level is observed in the wet season. The main sources of PAHs are organic matter burns at high temperature such as fossil fuel, which are produced by human activities such as industrial processes, transportation, heating, and cooking.

Key words: strongly industrial city; karst; groundwater system; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); temporal and spatial variation; source

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一种含两个或多个苯环的持久性有机污染物, 具有强烈的致癌、致畸、致突变作用^[1,2], 具有难降解、易挥发、环境累积、高毒性等特性, 能够广泛存在于大气、土壤、水体及生物体等多种环境介质中^[3~5], 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体健康造成极其严重的危害^[6], 因此 PAHs 已被很多国家列为重点研究对象. 早在 1997 年, 美国环境保护局 (US EPA) 就将 16 种 PAHs 作为优先控制污染物^[7].

自人类发现 PAHs 的特性和危害以来, 越来越多的国内外研究者针对 PAHs 污染问题进行了调查研究. 如 Saba 等^[8]、昌盛等^[9]和王文岩等^[10]分别对巴基斯坦拉瓦尔品第地下水、滹沱河冲洪积扇地下水和西安城郊地下水中 PAHs 污染特征进行研究, Schwarz 等^[11]、孙玉川等^[12]和蓝家程等^[13]分

别对德国高脆弱岩溶区多环境介质、重庆市表层岩溶泉和地下河中 PAHs 分布特征进行研究. 研究多集中在区域性、郊区、非工业区的地下水, 然而针对岩溶区重工业城市地下水中 PAHs 的研究还较少^[14].

柳州市属于典型的岩溶地貌, 市区内管道、裂隙、溶潭、脚洞等岩溶形态强烈发育, 污染物极易进入含水层并累积, 并且柳州市工业发达, 有广西柳州钢铁 (集团) 公司 (柳钢)、柳州化工股份有限

收稿日期: 2018-05-25; 修订日期: 2018-07-09

基金项目: 西江中下游岩溶峰林区 1:5 万水文地质环境地质调查项目 (DD20160301); 滇黔桂岩溶区土地质量地球化学调查项目 (DD20160324); 中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研业务费项目 (2015007, 2014022); 中南半岛 5 国水文与环境地质合作编图项目 (DD20160111)

作者简介: 苗迎 (1988~), 女, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为岩溶地下水污染、岩溶水文地质, E-mail: miaoying.1988@karst.ac.cn

* 通信作者, E-mail: lchzhan@karst.ac.cn

公司(柳化)等多家重工业大型国企,相对于其他地区,重工业城市是环境污染的重灾区,是 PAHs 最重要的环境污染原体,工业过程(例如钢铁冶炼、热电生产、石油精炼、煤炭焦炼等)、汽车运输、家庭供暖等人为源占 PAHs 总来源的 95% 以上^[6]. 因此,以柳州市为研究区分析 PAHs 在岩溶区重工业城市地下水的污染特征具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区地处桂中北部,属中亚热带季风气候,温暖湿润,雨量充沛,夏长冬短. 夏季盛行偏南风,高温、高湿、多雨,冬季盛行偏北风,寒冷、干燥、少雨. 年平均气温为 20.1 ~ 20.7℃,年总降雨量 1 345 ~ 1 940 mm,全年盛行西北、东北、南风^[15].

柳江蜿蜒穿过柳州市区(图 1),研究区大部分为柳江 I ~ V 级河流阶地. 上覆地层为第四系全新统、更新统,厚度约 2 ~ 30 m,岩性以黏土为主,另有砂土、砾石等,弱透水而不含水;下覆基岩主要为石炭系大埔组(Dc2)碳酸盐岩,岩性为白云岩和白云质灰岩^[16]. 研究区地下水类型主要为岩溶水,含水层为石炭系碳酸盐岩溶蚀裂隙、溶洞和管道. 研究区地下水以大气降水渗透补给为主,局部地段接受地表水补给,灌溉回渗水和城市生活废水下渗也是地下水补给源之一;受砂页岩隔水边界及柳江排泄边界包围,研究区地下水主要表现浅循环、渗透途径短的运动条件,在规模较大的断层带或有深部岩溶发育时,才有较深的径流. 地下水主要赋存于较大的溶蚀裂隙、溶洞系统中,所以径流集中、迅速;最终以柳江为最终排泄基准面进行排泄^[16].

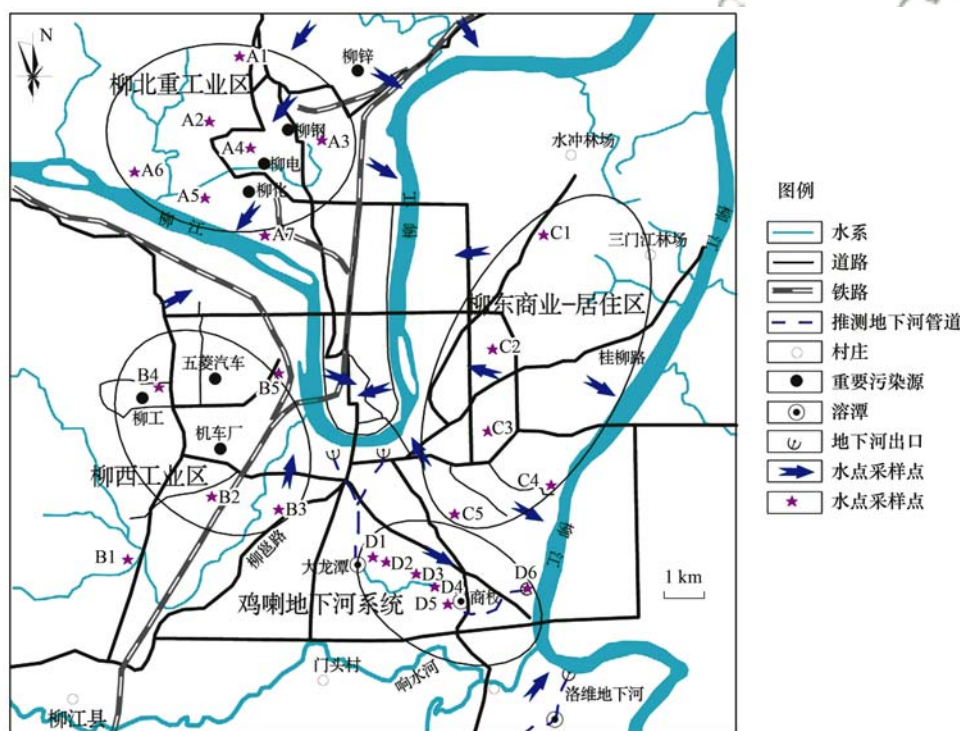


图 1 研究区地理位置和采样点位置分布示意

Fig. 1 Schematic diagram of the study area and sampling sites

1.2 样品采集

本次采样时间为 2015 年 8 月(丰水期)和 12 月(枯水期),对柳州市区钻孔、机民井、泉水、溶潭、地下河出口、地表水等 23 个采样点进行样品采集. 有机样(PAHs)采用美国生产容积为 1 L 的有机专用棕色玻璃瓶,采样过程中必须保证一次性迅速采集,并且瓶内无气泡,最后密封低温保存. PAHs 样品均置于保温箱 4℃ 保存,运输至中国地质大学(武汉)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 种优控多环芳烃为 2 ~ 3 环萘

(Nap)、萘烯(Acy)、萘(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)和荧蒽(Fla), 4 环芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、䟽(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]芘(BgP).

1.3 样品测试分析

1.3.1 主要试剂与仪器

有机溶剂:二氯甲烷(CH_2Cl_2)、正己烷(C_6H_{14})、丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)均需作溶剂空白实验,纯度均为色谱纯;无机试剂:无水硫酸钠(Na_2SO_4)、

盐酸 (HCl)、重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)、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): 氘代二氢萘 (Acenaphthene- d_{10})、氘代萘 (Naphthalene- d_8)、氘代菲 (Phenanthrene- d_{10})、氘代蒽 (Chrysene- d_{12}) 和氘代茚 (Perylene- d_{12}); 内标标准: 六甲基苯。

主要仪器: 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)。

1.3.2 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℃) 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 μ L (六甲基苯) 进行定量分析。

1.3.3 仪器分析条件

气相色谱条件: 色谱柱为 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m 规格的 DB-5MS 熔融石英毛细柱; 色谱柱升温程序: 80℃ 保持 2 min, 4℃ $\cdot$ min⁻¹ 升至 290℃, 保持 25 min。采取自动进样装置, 进样口温度为 280℃, 无分流进样 1 μ L。载气为高纯氮气, 流量为 1 mL $\cdot$ min⁻¹。

质谱条件: 离子源为 EI 源, 扫描方式为全扫 (Scan) 模式, 离子源温度为 230℃, 接口温度为 280℃, 电子轰击源能量为 70 eV, 质谱扫描范围为 50 ~ 550 u, 扫描速率为每秒扫描一次。

1.3.4 质量控制与质量保证 (QC/QA)

质量控制 (QC) 使数据的可靠性更高, 使数据误差尽量控制在容许的范围以内。质量保证 (QA) 使数据准确性、精密性、可靠性都得到保证。

本次丰水期、枯水期各采集 23 组水样, 在采样过程中, 按 10% 采集 2 组平行样品。

所有样品的定量数据都要经过回收率的校正, 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%。

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、0.5、1、2、5、10 ng $\cdot$ L⁻¹) 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。

2 结果与讨论

按地下水流向将研究区划分为柳北区、柳西区、柳东区和鸡喇地下河流域, 研究区地下水样品中 16 种 PAHs 在丰水期和枯水期浓度测试结果见表 1。

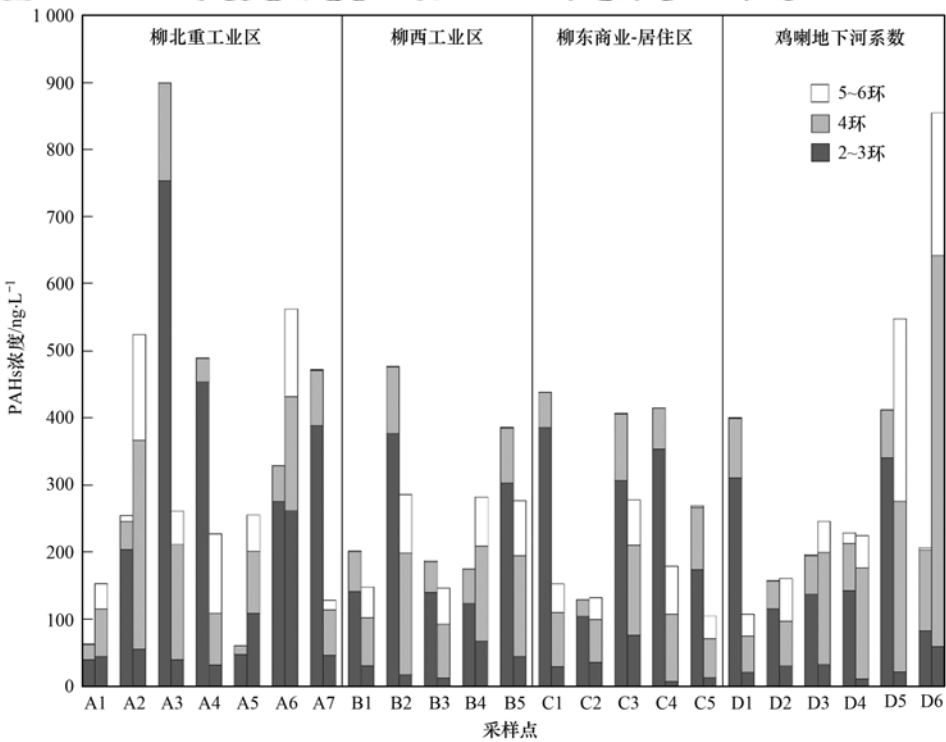
2.1 地下水中 PAHs 的浓度和组成特征

柳北区为柳州市重工业区, 共采集地下水样品 7 组, 如图 1 所示, 地下水由 A1 流经 A2、A3、A4 至 A5、A6、A7 排泄至柳江。由表 1 可知, 丰水期地下水中 $\sum$ PAHs 浓度为 61.19 ~ 899.39 ng $\cdot$ L⁻¹, 平均浓度为 367.13 ng $\cdot$ L⁻¹, PAHs 各组分所占比重随分子量的增大而减小; 枯水期 $\sum$ PAHs 浓度为 128.61 ~ 562.66 ng $\cdot$ L⁻¹, 平均浓度为 302.02 ng $\cdot$ L⁻¹, 2~3 环、4 环和 5~6 环 PAHs 所占比重分别为 27.9%、45.4% 和 26.6%。由图 2 可知, 丰枯水期 $\sum$ PAHs 浓度呈现自补给区 (A1) 至径流区 (A2、A3、A4) 增加, 径流区至排泄区 (A5、A6、A7) 减少的趋势。由文献 [16] 以及野外实地调查可知, 现柳钢生产仍开采部分地下水, 形成以柳钢为中心的小型开采漏斗, 再加上柳钢生产为 PAHs 主要源, 导致 PAHs 累积在柳钢附近含水层中; 另外柳江沿岸地下水长期受地表水补给, 尤其是 2009 年柳江下游建成红花水电站后, 河水水位上抬 12 m, 导致柳江沿岸地下水水位均有相应抬升, 地表水补给地下水的稀释作用使排泄区 $\sum$ PAHs 浓度降低。

柳西区为工业区, 共采集地下水样品 5 组, 其中, 地下水由 B1 流经 B2、B3、B4 再于 B5 排泄至柳江。由表 1 可知, 丰水期柳西区地下水中 $\sum$ PAHs 浓度为 175.14 ~ 477.17 ng $\cdot$ L⁻¹, 平均浓度为 285.73 ng $\cdot$ L⁻¹, 2~3 环、4 环和 5~6 环 PAHs 所占比重分别为 76.1%、23.6% 和 0.4%; 枯水期 $\sum$ PAHs 浓度为 146.61 ~ 286.32 ng $\cdot$ L⁻¹, 平均浓度为 228.16 ng $\cdot$ L⁻¹, 2~3 环、4 环和 5~6 环 PAHs 所占比重分别为 15.3%、54.7% 和 30.0%。由图 2 可知, 丰枯水期 $\sum$ PAHs 浓度呈现自补给区 (B1) 至径流区 (B2、B3、B4) 再至排泄区 (B5) 递增的趋势。由野外实地调查可知, 柳工 (B4) 和车辆厂

表 1 研究区地下水样品 PAHs 测试结果
Table 1 Test results for PAHs in groundwater samples in the study area

PAHs	丰水期/ng				枯水期/ng·L ⁻¹			
	柳北区 (n=7)	柳西区 (n=5)	柳东区 (n=5)	鸡喇地下河 (n=6)	柳北区 (n=7)	柳西区 (n=5)	柳东区 (n=5)	鸡喇地下河 (n=6)
Nap	0.64 ~ 209.11	ND ~ 50.30	4.20 ~ 74.63	0.35 ~ 30.16	18.25 ~ 105.35	4.34 ~ 50.71	4.56 ~ 23.86	9.60 ~ 42.15
Acy	ND ~ 0.20	ND	ND	ND ~ 0.20	ND ~ 4.20	ND ~ 2.93	ND ~ 3.65	ND ~ 2.54
Ace	ND ~ 0.78	ND	ND	ND ~ 0.10	ND	ND ~ 4.08	ND ~ 3.75	ND
Flu	ND ~ 2.66	ND ~ 4.59	ND ~ 1.27	0.13 ~ 1.51	ND ~ 3.64	ND	ND ~ 2.23	ND ~ 6.55
Phe	21.24 ~ 431.69	67.35 ~ 249.12	25.53 ~ 247.91	11.43 ~ 241.60	ND ~ 166.70	ND ~ 10.95	ND ~ 53.34	ND ~ 3.98
Ant	ND ~ 266.05	0.17 ~ 43.68	0.81 ~ 48.66	0.20 ~ 5.13	ND ~ 45.45	ND	ND ~ 5.48	ND ~ 2.31
Fla	2.82 ~ 107.03	42.67 ~ 73.09	26.19 ~ 73.09	40.67 ~ 71.26	ND ~ 31.13	2.18 ~ 4.65	1.72 ~ 7.54	1.47 ~ 13.31
Pyr	1.13 ~ 65.87	21.65 ~ 41.99	9.84 ~ 41.99	18.61 ~ 52.41	ND ~ 25.99	ND ~ 2.07	ND ~ 3.43	ND ~ 25.18
BaA	1.02 ~ 12.20	1.88 ~ 12.76	2.21 ~ 10.65	4.40 ~ 14.25	ND	ND	ND	ND ~ 8.32
Chr	7.66 ~ 49.36	8.63 ~ 31.78	9.70 ~ 38.93	15.41 ~ 37.01	ND ~ 1.94	ND	ND	ND ~ 4.75
BbF	1.14 ~ 10.01	1.51 ~ 9.09	1.42 ~ 9.09	1.57 ~ 9.72	29.49 ~ 155.65	41.62 ~ 84.66	26.93 ~ 79.11	20.90 ~ 284.19
BkF	0.10 ~ 8.18	0.23 ~ 7.14	0.20 ~ 7.14	0.31 ~ 7.14	9.20 ~ 150.48	27.96 ~ 94.79	6.84 ~ 51.93	27.52 ~ 260.38
BaP	0.14 ~ 6.04	0.14 ~ 1.50	0.12 ~ 0.68	0.48 ~ 14.16	12.40 ~ 157.46	45.76 ~ 87.69	32.74 ~ 71.36	32.77 ~ 271.88
DaA	ND ~ 1.19	ND ~ 0.94	ND ~ 1.56	ND ~ 0.80	ND ~ 1.97	ND	ND	ND ~ 2.40
InP	ND	ND	ND	ND ~ 0.24	ND	ND	ND	ND ~ 5.96
BgP	ND ~ 1.10	ND ~ 0.15	ND ~ 0.31	ND ~ 2.06	ND	ND	ND	ND ~ 9.83
∑ PAHs	61.19 ~ 899.39	175.14 ~ 477.17	129.27 ~ 438.84	158.06 ~ 412.62	128.61 ~ 562.66	146.61 ~ 286.32	105.87 ~ 277.85	108.00 ~ 854.47
∑ 2 ~ 3 环	40.00 ~ 753.41	124.04 ~ 376.88	104.58 ~ 385.85	83.02 ~ 340.46	32.23 ~ 262.02	12.80 ~ 67.92	7.91 ~ 76.81	11.42 ~ 59.43
∑ 4 环	12.45 ~ 145.62	45.85 ~ 99.40	24.5 ~ 99.4	41.42 ~ 120.53	67.51 ~ 311.53	71.65 ~ 181.29	58.06 ~ 134.13	53.93 ~ 582.82
∑ 5 ~ 6 环	0.14 ~ 8.33	0.14 ~ 1.69	0.12 ~ 2.49	0.48 ~ 15.51	14.37 ~ 157.46	45.76 ~ 87.69	32.74 ~ 71.36	32.77 ~ 271.88
平均值	367.13	285.73	331.92	267.32	302.02	228.16	169.69	357.15



各采样点第一条柱状图为丰水期数据，第二条为枯水期数据
图 2 各分区丰枯水期 PAHs 各组分和总 PAHs 浓度对照

Fig. 2 Comparison of the concentration of total PAHs and each component of the PAHs in the wet and dry season in each area

(B2)仍在开采地下水，在径流区形成小型开采漏斗，污染物随地下水流经开采漏斗时，径流速度减慢，可能引起含水层中 PAHs 的积累；B5 距柳江约 500 m，地下水位基本与柳江水平，排泄速度减缓，

使含水层自净能力减弱,据野外实地调查得知柳江边有三处排污口,且 B5 处有污水沟,因此受灌溉回渗、工业废水和生活污水回渗以及地表水补给地下水的影 响, $\sum \text{PAHs}$ 浓度反而升高。

柳东区为居住区,共采集地下水样品 5 组。由表 1 可知,丰水期柳东区地下水中 $\sum \text{PAHs}$ 浓度为 $129.27 \sim 438.84 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $331.92 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 2~3 环、4 环和 5~6 环 PAHs 所占比重分别为 79.9%、19.9% 和 0.2%; 枯水期 $\sum \text{PAHs}$ 浓度为 $105.87 \sim 277.85 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $169.69 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 2~3 环、4 环和 5~6 环 PAHs 所占比重分别为 19.3%、51.5% 和 29.2%。由图 2 可知,除 C2 处丰水期 $\sum \text{PAHs}$ 浓度相近, C1、C3、C4、C5 处丰水期 $\sum \text{PAHs}$ 浓度均远远高于枯水期,这是由于丰水期降雨量大,降雨将空气和地表的 PAHs 沿岩溶裂隙、天窗、落水洞等带入地下,导致 PAHs 浓度升高,且丰水期气温($28 \sim 31^\circ\text{C}$)高于地下水温($21 \sim 26^\circ\text{C}$),导致 PAHs 不易从水相挥发进入气相。

鸡喇地下河位于柳州市南部,城市功能分区主要为商业-居住区,共采集地下河水样品 6 组。由表 1 可知,丰水期鸡喇地下河中 $\sum \text{PAHs}$ 浓度为 $158.06 \sim 412.62 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $267.32 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 2~3 环、4 环和 5~6 环 PAHs 所占比重分别为 70.5%、28.1% 和 1.5%; 枯水期 $\sum \text{PAHs}$ 浓度为 $108.00 \sim 854.47 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $357.15 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 2~3 环、4 环和 5~6 环 PAHs 所占比重分别为 8.3%、60.2% 和 31.5%。随着 PAHs 沿地下河管道不断汇入、自净和富集, $\sum \text{PAHs}$ 浓度也在不断变化。由图 2 可知,丰水期 $\sum \text{PAHs}$ 浓度呈“减-增-减”趋势, D5 处 $\sum \text{PAHs}$ 浓度最高, D1 次之, D5 为地下河明流段,随大气沉降和地表径流带入的 PAHs 量相对较大, D1 为地下河源头——大龙潭下降泉, PAHs 主要由大气降水补给下降泉带来; 枯水期 $\sum \text{PAHs}$ 浓度基本呈递增趋势,这表明枯水期地下河中 PAHs 自净能力较弱,以富集为主。地下河上游(D1)和下游(D5、D6)丰枯水期 $\sum \text{PAHs}$ 浓度相差很大,而中上游段相差不大,地下河上游(D1)枯水期 $\sum \text{PAHs}$ 浓度远低于丰水期,这是由于枯水期降雨量减少,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 $\sum \text{PAHs}$ 浓度低,另外,由文献[16]可知枯水期大龙潭泉(D1)受响水河补给为主,枯水期响水河河水中 $\sum \text{PAHs}$ 浓度为 $200.29 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, D1 处 $\sum \text{PAHs}$ 浓度仅为 $108 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,这也证明了水补给地下河的过程中截留了大部分污染物;地下河下游(D5、D6)枯水期 $\sum \text{PAHs}$ 浓度远高于丰水期这是由于枯水期地下河流量减小导致 PAHs 易于富集,因此下游 $\sum \text{PAHs}$ 浓度升高。

由表 1 可知,柳北区、柳西区和柳东区地下水中 $\sum \text{PAHs}$ 平均浓度丰水期均高于枯水期,而鸡喇地下河枯水期高于丰水期。丰水期柳北区地下水中 $\sum \text{PAHs}$ 平均浓度最高,其次为柳东区、柳西区、鸡喇地下河。柳北区为重工业区,是 PAHs 污染源,因此柳北区地下水中 $\sum \text{PAHs}$ 平均浓度最高;柳东区属于灰岩中等发育地段, PAHs 可不经第四系土壤层直接经岩溶裂隙、落水洞等岩溶形态进入地下含水层,因此柳东区地下水中 $\sum \text{PAHs}$ 平均浓度次之;鸡喇地下河属于灰岩高度发育地段,但大龙潭泉至羊角山落水洞段以及龙潭医院至商业学校段均属明流段, PAHs 易挥发,并且响水河补给鸡喇地下河使水中 PAHs 稀释,均导致鸡喇地下河 $\sum \text{PAHs}$ 平均浓度最低,柳西区其次。枯水期鸡喇地下河 $\sum \text{PAHs}$ 平均浓度最高,地下河流量减少,排泄速度减缓,使含水层自净能力减弱,气温降低使 PAHs 挥发量也减少,导致 PAHs 浓度上升。其次为柳北区、柳西区、柳东区。

2.2 PAHs 污染评价

根据资料可知,有关地下水中 PAHs 的研究不多(见表 2),国内对地下水中 PAHs 的研究多集中在西南岩溶区,其次为非岩溶区地表河流域、城市郊区等。对国内有关 PAHs 污染水平进行比较可知,岩溶区地下水中 PAHs 浓度较高,其平均浓度相比于非岩溶区可相差 2 个数量级,如重庆市后沟泉、柏树湾泉、兰花沟泉、水房泉及老龙洞地下河中 PAHs 平均浓度分别为 2134.79 、 1797.81 、 1608.2 、 1575.66 和 $1439 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,而滹沱河冲洪积扇地下水中 PAHs 平均浓度仅为 $58 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与其他岩溶地下水相比,本研究地下水中 PAHs 浓度与南宁市清水泉地下河、重庆市石坝子泉、重庆市姜家龙洞地下河、广西白朗地下河相近,远低于其他岩溶地下水。

表 2 国内地下水中 PAHs 浓度比较¹⁾

Table 2 Comparison of the PAHs concentration in groundwater in China

研究区	地下水类型	$\sum$ PAHs 浓度/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	平均值/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	文献
淳沱河冲洪积扇	孔隙水	ND ~ 334.3	58	[9]
四湖流域长湖汉江一带 a	孔隙水	62.74 ~ 224.63	129.8	[17]
四湖流域长湖汉江一带 c	孔隙水	55.86 ~ 115.15	82.9	[17]
太湖平原城近郊区	孔隙水	4 ~ 32 449	4 420	[18]
西安城郊	孔隙水	247.05 ~ 1 867.18	415.79	[10]
细河流域	孔隙水	151.9 ~ 483.7	234.5	[19]
南宁市清水泉地下河 a	岩溶水	163.87 ~ 209.96	183.1	[20]
南宁市清水泉地下河 b	岩溶水	188.15 ~ 280.36	216.2	[20]
南宁市清水泉地下河 c	岩溶水	236.59 ~ 367.47	280	[20]
重庆市后沟泉	岩溶水	497.79 ~ 4 968.09	2 134.79	[21]
重庆市柏树湾泉	岩溶水	627.4 ~ 3 503.66	1 797.81	[21]
重庆市兰花沟泉	岩溶水	341.01 ~ 3 192.58	1 608.2	[21]
重庆市水房泉	岩溶水	842.3 ~ 4 151.81	1 575.66	[21]
重庆市石坝子泉	岩溶水	76.2 ~ 212	138	[22]
重庆市姜家龙洞地下河	岩溶水	73.9 ~ 339	134	[22]
重庆市老龙洞地下河	岩溶水	81.5 ~ 8 019	1439	[23]
重庆市赵家院子泉	岩溶水	288.7 ~ 2 252	755.9	[23]
山西郭庄泉	岩溶水	2 137 ~ 9 037	5 020	[24]
广西白朗地下河	岩溶水	54.7 ~ 192	102.3	[6]
柳州市地下水 a	岩溶水	61.19 ~ 899.39	315.7	本研究
柳州市地下水 c	岩溶水	105.87 ~ 854.47	271.6	本研究

1) a 为丰水期; b 为平水期; c 为枯水期; ND 为未检出

如表 3 所示,与《中国城市供水水质标准》(CJ/T 206-2005)规定的总 PAHs 含量($2\,000\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和 BaP 浓度相比,本研究地下水样品中 PAHs 总量均未超标,丰水期 BaP 仅 D4 处超标,浓度为 $14.16\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,枯水期 BaP 超标 100%,最高浓度高达 $271.88\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,超出标准 27 倍多;爱尔兰规定了 7 种 PAHs 的最大允许浓度,与之相比研究区仅枯水期 A2 和 D6 处 BkF 超标,浓度分别为 $150.48\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $260.38\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,A2、A4、A6、D5 和 D6 处 BaP 超标,浓度分别为 157.46、118.81、130.83、

271.88 和 $194.03\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$;与美国环保署《国家推荐的优先有毒污染物水质标准(2009)》相比,BaA 和 Chr 在丰水期超标率很高,分别为 60.9% 和 100%,枯水期基本未检出,BbF、BkF 和 BaP 在枯水期超标率很高,均为 100%,且超标浓度很高,丰水期检出率分别为 39.1%、26.1%、8.7%,InP 和 DaA 丰枯水期基本未检出;加拿大未受污染的地下水中 PAHs 浓度为 $0\sim5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,受严重污染的地下水中 PAHs 浓度大于 $10\,000\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[25],与之相比研究区地下水受到 PAHs 污染,但未受到严重污染。

表 3 各国和组织有关 PAHs 环境质量标准/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ Table 3 Environmental quality standards for PAHs in countries and organizations/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

PAHs	WHO 饮用水标准	中国城市供水水质标准	爱尔兰最大允许浓度	USEPA 标准
Acy				1 200 000
Flu				1 300 000
Phe			2 000	
Ant				9 600 000
Fla			500	300 000
Pyr				960 000
BaA			200	4.4
Chr				4.4
BbF				4.4
BkF			100	4.4
BaP	700	10	100	4.4
DaA				4.4
InP				4.4
BgP			100	

综上所述,虽然研究区地下水中 PAHs 浓度相比于非岩溶区和其他岩溶区地下水较低,但是与标准相比,丰水期地下水 PAHs 总浓度和个体 PAHs 浓度超出标准浓度的较少,呈现较低污染水平;枯水期个体 PAHs 浓度超出标准浓度的较多,呈现较高污染水平,因此应在枯水期加强地下水水质保护,如减少地下水开采、禁止污水回灌地下、避免污灌等,研究区地下水应以保护为主,加强监管力度。

2.3 PAHs 的来源及贡献率

对研究区地下水中 PAHs 进行主成分分析,经方差极大标准化旋转后丰枯水期均提取 4 个主成分,如表 4 所示. 丰水期累积方差贡献率为 77.835%,主成分贡献率分别为 36.362%、20.005%、14.145% 和 7.322%. 第一主成分表征 Phe、Fla、Pyr、BaA、Chr、BbF、BkF,其中 Phe、Fla、Pyr、Chr 指示煤炭燃烧源^[26, 27],BbF、BkF 指示交通源排放^[28, 29],因此第一主成分代表化石燃料等有机物燃烧源;第二主成分表征 Acy、Ace、BaP、DaA、BgP,其中 Acy 指示薪柴燃烧源^[30, 31],Ace 指示焦炉来源^[26, 32],BaP、DaA、BgP 表征交通源排放^[29, 33],由于 BaP(100%)检出率远高于 Acy(13%)、Ace(13%)、DaA(4.3%)、BgP(26.1%),故认为第二主成分突出反映了交通污染特征;第三主成分表征 2~3 环的低环组分,其中 Nap 表征石油泄漏源^[34~36],Flu、Phe 指示煤炭燃烧源^[26, 27],一般认为低分子量 PAHs 主要来源于原油和石油产

品的泄漏、化石燃料的不完全燃烧和生物质的低温燃烧或成岩作用^[37],因此第三主成分代表了石油泄漏和煤炭燃烧等人类活动;第四主成分没有 >0.500 0 的 PAHs.

枯水期累积方差贡献率为 82.493%,主成分贡献率分别为 42.762%、20.548%、11.738% 和 7.446%. 第一主成分表征 Fla 和 4~6 环的中高环组分,其中 Fla、Pyr 指示煤炭燃烧源^[27~29, 34],BbF、BkF、BaP 指示交通源排放^[29, 30],因此第一主成分代表化石燃料等有机物燃烧源;第二主成分表征 Phe、Ant、Fla、Pyr,主要指示煤燃烧特征^[27, 28],因此第二主成分代表煤燃烧特征;第三主成分表征 Flu、BaP,其中 BaP 检出率(100%)远高于 Flu(13%),故认为第三主成分突出反映了交通污染特征^[29, 34];第四主成分表征 Acy,指示薪柴燃烧源^[31, 32],因此第四主成分代表草、木、煤燃烧源.

经多元线性回归法得到丰枯水期标准化回归方程:

$$\sum_{16} PAHs_{\text{丰水期}} = 0.83PC1 + 0.39PC2 + 0.38PC3 + 0.21PC4$$
$$\sum_{16} PAHs_{\text{枯水期}} = 0.89PC1 + 0.39PC2 + 0.33PC3 + 0.23PC4$$

根据公式分别计算研究区丰枯水期地下水中 PAHs 贡献率,得到丰水期化石燃料燃烧对地下水中总 PAHs 的贡献率为 85%,石油源贡献率为 15%;枯水期化石燃料燃烧的贡献率为 100%.

表 4 研究区地下水中 PAHs 的主成分分析

Table 4 Principal component analysis of PAHs in groundwater in the study area

PAHs	丰水期				枯水期			
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4
Nap	0.484	-0.088	0.624	0.299	0.157	-0.172	-0.393	-0.611
Acy	-0.156	0.617	0.516	0.303	-0.097	-0.232	0.235	0.771
Ace	-0.106	0.742	0.552	0.241	-0.168	-0.076	-0.250	0.039
Flu	0.478	0.295	0.528	-0.147	0.011	-0.025	0.885	-0.042
Phe	0.596	-0.554	0.521	0.050	0.166	0.958	-0.010	0.043
Ant	-0.246	-0.109	-0.025	0.028	0.198	0.964	-0.051	0.064
Fla	0.823	-0.458	0.059	0.017	0.507	0.832	-0.067	0.072
Pyr	0.897	-0.214	0.093	0.243	0.806	0.544	-0.147	0.052
BaA	0.878	0.225	-0.168	-0.248	0.931	-0.240	-0.102	0.083
Chr	0.924	-0.097	-0.021	0.005	0.901	-0.261	-0.204	0.158
BbF	0.890	0.164	-0.171	-0.142	0.809	-0.228	0.381	-0.242
BkF	0.797	0.056	-0.262	-0.080	0.878	-0.011	0.193	-0.173
BaP	0.042	0.570	0.064	-0.518	0.572	0.118	0.686	-0.179
DaA	0.341	0.695	0.110	-0.369	0.767	-0.256	-0.264	0.201
InP	0.367	0.358	-0.672	0.495	0.945	-0.231	-0.101	0.082
BgP	0.340	0.758	-0.382	0.334	0.945	-0.231	-0.101	0.082
特征值	5.818	3.201	2.263	1.172	6.842	3.288	1.878	1.191
方差/%	36.362	20.005	14.145	7.322	42.762	20.548	11.738	7.446
累积/%	36.362	56.367	70.512	77.835	42.762	63.310	75.048	82.493

综上所述,研究区丰枯水期地下水中 PAHs 主要来源于化石燃料等有机物高温燃烧。研究区是全国著名的重工业城市,有柳州钢铁集团有限公司、柳州化工股份有限公司、广西柳电电气股份有限公司等大型燃煤企业,有广西柳工机械股份有限公司、柳州五菱汽车有限责任公司、柳州机车车辆厂等重工企业,还有商业区、居住区、风景休闲区等。一系列的工业过程、交通运输、取暖做饭等人类活动都是 PAHs 的主要来源。

3 结论

(1) 研究区丰水期地下水中 $\sum$ PAHs 平均浓度柳北区 > 柳东区 > 柳西区 > 鸡喇地下河,且 PAHs 浓度所占比重均随分子量的增大而减小;枯水期鸡喇地下河 > 柳北区 > 柳西区 > 柳东区,且 4 环 PAHs 浓度所占比重均为最高,5 ~ 6 环次之。 $\sum$ PAHs 浓度主要受地下水流向、水位、流速、PAHs 含量、理化性质、地层岩性等因素影响。

(2) 研究区地下水中 PAHs 浓度相比于非岩溶区和其他岩溶区地下水较低,但与标准相比枯水期地下水 PAHs 污染水平高于丰水期,应在枯水期着重地下水水质的保护;

(3) 研究区地下水中 PAHs 丰枯水期主要来源均为化石燃料等有机物高温燃烧,如一系列的工业过程、交通运输、取暖做饭等人类活动,其贡献率高达 85% ~ 100%。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 等. 太湖水体多环芳烃生态风险的空间分布[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(6): 1032-1039.
Guo G H, Wu F C, He H P, *et al.* Spatial distribution of ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface waters of Lake Taihu[J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(6): 1032-1039.
- [3] 张树才, 张巍, 王开颜, 等. 北京东南郊大气 TSP 中多环芳烃浓度特征与影响因素[J]. *环境科学*, 2007, **28**(3): 460-465.
Zhang S C, Zhang W, Wang K Y, *et al.* Concentration characteristics and influencing factors of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in TSP in the southeastern suburb of Beijing, China[J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(3): 460-465.
- [4] 孙娜, 陆晨刚, 高翔, 等. 青藏高原东部土壤中多环芳烃的污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2007, **28**(3): 664-668.
Sun N, Lu C G, Gao X, *et al.* Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of east Qingzang Plateau[J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(3): 664-668.
- [5] 冯精兰, 牛军峰. 长江武汉段不同粒径沉积物中多环芳烃 (PAHs) 分布特征[J]. *环境科学*, 2007, **28**(7): 1573-1577.
Feng J L, Niu J F. Study on the grain-size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Yangtze River sediment[J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(7): 1573-1577.
- [6] 孔祥胜. 典型岩溶巨型漏斗中持久性有机污染物的环境行为研究——以广西大石围天坑群为例[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2012.
Kong X S. Environmental behaviour of persistent organic pollutants in a typical karst sinkhole—A case in Dashiwei Tiankeng group in Guangxi, China [D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2012.
- [7] 段晓勇, 印萍, 刘金庆, 等. 漆河口表层沉积物中重金属和多环芳烃的分布、来源及风险评估[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(4): 1198-1206.
Duan X Y, Yin P, Liu J Q, *et al.* Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Luan River estuary: distributions, sources and ecological risk assessments [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(4): 1198-1206.
- [8] Saba B, Hashmi I, Awan M A, *et al.* Distribution, toxicity level, and concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soil and groundwater of Rawalpindi, Pakistan [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, **49**(1-3): 240-247.
- [9] 昌盛, 耿梦娇, 刘琰, 等. 滹沱河冲洪积扇地下水中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.
- [10] 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.
- [11] Schwarz K, Gocht T, Grathwohl P. Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in highly vulnerable karst systems [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(1): 133-139.
- [12] 孙玉川, 沈立成, 袁道先. 表层岩溶泉水中多环芳烃污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(6): 2091-2098.
Sun Y C, Shen L C, Yuan D X. Contamination and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in epikarst spring water [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(6): 2091-2098.
- [13] 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): 3722-3730.
Lan J C, Sun Y C, Tian P, *et al.* Contamination and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and in karst underground river catchment [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(10): 3722-3730.
- [14] 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.
- [15] 百度百科. 柳州[EB/OL]. https://baike.baidu.com/item/%E6%9F%B3%E5%B7%9E/219569?fromtitle=%E6%9F%B3%E5%B7%9E%E5%B8%82&fromid=11044417&fr=aladdin#3_3, 2018-07-23.
- [16] 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.
- [17] 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 Sih Lake Basin from Jiangnan Plain [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(3): 789-796.
- [18] 崔学慧, 李炳华, 陈鸿汉. 太湖平原城近郊区浅层地下水中多环芳烃污染特征及污染源分析[J]. 环境科学, 2008, **29**(7): 1806-1810.
- Cui X H, Li B H, Chen H H. Contamination characteristics and pollutant sources analysis on PAHs in shallow groundwater in suburb of Taihu Plain [J]. Environmental Science, 2008, **29**(7): 1806-1810.
- [19] 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.
- Luo Q, Sun 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Shao Y X, Wang Y X, Xu X Q, *et al.* Occurrence and source apportionment of PAHs in highly vulnerable karst system [J]. Science of the Total Environment, 2014, **490**: 153-160.
- [25] Environment Canada. Canadian environmental protection act: priority substances list assessment report: polycyclic aromatic hydrocarbons [R]. Ottawa, Ontario: Supply and Services Canada, 1994.
- [26] 周建成, 陈振楼, 毕春娟, 等. 温州城市河流中多环芳烃的污染特征及其来源[J]. 环境科学, 2012, **33**(12): 4226-4236.
- Zhou J C, Chen Z L, Bi C J, *et al.* Pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rivers of Wenzhou City [J]. Environmental Science, 2012, **33**(12): 4226-4236.
- [27] Khairy M A, Lohmann R. Source apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Alexandria, Egypt [J]. Chemosphere, 2013, **91**(7): 895-903.
- [28] Sofowote U M, McCarry B E, Marvin C H. Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(16): 6007-6014.
- [29] Larsen P K, Baker J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(9): 1873-1881.
- [30] Masclet P, Cachier H, Liousse C, *et al.* Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons by savanna fires [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1995, **22**(1-2): 41-54.
- [31] 李静雅, 吴迪, 许芸松, 等. 长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 253-261.
- Li J Y, Wu D, Xu Y S, *et al.* Recent distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils from Yangtze River Delta [J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 253-261.
- [32] Simcik M F, Eisenreich S J, Lioy P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(30): 5071-5079.
- [33] 葛蔚, 程琪琪, 柴超, 等. 山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析[J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1587-1596.
- Ge W, Cheng Q Q, Chai C, *et al.* Pollution characteristics and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils from Shandong [J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1587-1596.
- [34] Deka J, Sarma K P, Hoque R R. Source contributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils around oilfield in the Brahmaputra Valley [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, **133**: 281-289.
- [35] Dobbins R A, Fletcher R A, Benner Jr B A B, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel emissions [J]. Combustion and Flame, 2006, **144**(4): 773-781.
- [36] Miao Y, Kong X S, Li C X. Distribution, sources, and toxicity assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils of a heavy industrial city, Liuzhou, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2018, **190**(3): 164.
- [37] Shen G F, Tao S, Chen Y C, *et al.* Emission characteristics for polycyclic aromatic hydrocarbons from solid fuels burned in domestic stoves in rural China [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(24): 14485-14494.

CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of PM _{2.5} During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016	LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, <i>et al.</i> (1)
Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM _{2.5} Concentrations in the Yangtze River Delta	YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, <i>et al.</i> (11)
Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai	DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, <i>et al.</i> (24)
Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM _{2.5} Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing	CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, <i>et al.</i> (33)
Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (44)
Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong	ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, <i>et al.</i> (55)
Transport Characteristics of PAN and O ₃ in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer	YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i> (67)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} Chemical Components in Chengdu in Winter	WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, <i>et al.</i> (76)
Transport Pathways and Potential Sources of PM _{2.5} During the Winter in Zhengzhou	DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, <i>et al.</i> (86)
Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM _{2.5} During Spring in Changzhou	LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (94)
Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel	SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (104)
Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles	MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, <i>et al.</i> (114)
Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP	YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, <i>et al.</i> (121)
Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant	RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, <i>et al.</i> (126)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing	ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i> (135)
Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment	REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, <i>et al.</i> (143)
Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin	GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> (149)
Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer	CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, <i>et al.</i> (157)
Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary	ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, <i>et al.</i> (164)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs	ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (172)
Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir	LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (185)
Water-Air Interface CO ₂ Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors	LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue (192)
Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application	LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, <i>et al.</i> (200)
Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiuli Stream, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, <i>et al.</i> (211)
Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu	DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, <i>et al.</i> (219)
Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section)	LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, <i>et al.</i> (228)
Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan (239)
Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin	ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, <i>et al.</i> (248)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing	FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, <i>et al.</i> (256)
Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics	QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, <i>et al.</i> (263)
Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water	LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, <i>et al.</i> (273)
Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS ₂ /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities	ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, <i>et al.</i> (281)
Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water	NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, <i>et al.</i> (293)
Adsorption of Cr(VI) in Water by Malfanite Modified with Different LDHs Coatings	ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, <i>et al.</i> (300)
Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water	XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, <i>et al.</i> (310)
Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese	TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (318)
Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage	HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (327)
Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitrification in the O/A-F/F Mode	CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, <i>et al.</i> (336)
Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System	ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (343)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System	WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, <i>et al.</i> (352)
Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process	GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, <i>et al.</i> (360)
Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, <i>et al.</i> (369)
Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (376)
Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest	YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (383)
Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields	FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, <i>et al.</i> (392)
Response of the Soil N ₂ O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil	HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> (401)
Community Structure of CO ₂ -fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas	ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, <i>et al.</i> (412)
Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China	SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (421)
Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria	JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i> (430)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter	WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, <i>et al.</i> (437)
Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang	YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping (445)
Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin	LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (453)
Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake	XU Yi-yuan, HE Tian-rong (461)
Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in <i>Sedum aizoon</i>	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i> (470)
Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress	WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, <i>et al.</i> (480)
Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region	WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, <i>et al.</i> (488)
Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity	ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (496)
Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation	FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (504)