

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

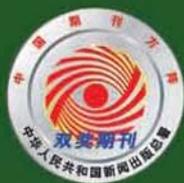
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

**2016**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

2015年北京市两次红色预警期间PM<sub>2.5</sub>浓度特征 ..... 程念亮, 张大伟, 陈添, 石爱军, 孙峰, 刘保献, 邹本东, 王琴, 李倩, 王小菊, 姜磊, 孟凡 (2409)

北京市冬季雾霾天人体呼吸高度PM<sub>2.5</sub>变化特征对气象因素的响应 ..... 张南, 熊黑钢, 葛秀秀, 段鹏程, 毛先如, 王亚龙 (2419)

兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析 ..... 李英红, 饶志国, 谭吉华, 段晋春, 马永亮, 贺克斌 (2428)

南京北郊冬季PM<sub>2.5</sub>中芳香酸的测定及来源解析 ..... 张亚飞, 马嫣, 亓鲁, 王振, 王利朋, 朱麟 (2436)

海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响 ..... 孔亚文, 盛立芳, 刘寿, 李秀镇 (2443)

新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价 ..... 杨春, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 高宇潇, 刘芳, 夏楠 (2453)

重庆地区大气场降水中氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系 ..... 温艳茹, 王建力 (2462)

湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因素分析 ..... 徐敬争, 肖薇, 肖启涛, 王伟, 温学发, 胡诚, 刘诚, 刘寿东, 李旭辉 (2470)

河水-地下水侧向交互带地球化学特征: 以重庆市马鞍溪为例 ..... 张宇, 杨平恒, 王建力, 谢世友, 陈峰, 詹兆君, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 孟元可 (2478)

亚热带典型岩溶溪流水气界面CO<sub>2</sub>交换通量变化过程及其环境影响 ..... 李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶 (2487)

淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放DOM的光谱特征: 紫外-可见吸收光谱 ..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2496)

淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放DOM的光谱特征: 荧光光谱 ..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2506)

华东地区某水源水中13种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价 ..... 金磊, 姜蕾, 韩琪, 薛佳怡, 叶辉, 曹国民, 林匡飞, 崔长征 (2515)

北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平 ..... 张华方, 杨军, 杜鹏, 王琮淙, 李喜青 (2522)

输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险 ..... 昌盛, 赵兴茹, 付青, 郭睿, 王山军 (2530)

卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征 ..... 何明靖, 李琦, 赵佳渊, 王登祥 (2539)

岩溶地下水多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析 ..... 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 廖昱, 江泽利, 王尊波, 梁作兵 (2547)

哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性 ..... 孙夕涵, 刘硕, 万鲁河, 王宏 (2556)

降水对泃河水质和水体微生物的影响 ..... 卢思丹, 孙寓姣, 赵轩, 王蕾, 郑丹阳 (2563)

不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对磷酸盐的响应 ..... 王振翔, 张汉鹏, 罗专溪 (2570)

布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究 ..... 景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 万翔, 邹义萍, 樊静静 (2577)

化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响 ..... 蔡广强, 傅学敏, 刘丽君, 卢小艳, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (2586)

活性炭负载Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>活化过一硫酸盐降解金橙G ..... 王忠明, 陈家斌, 张黎明, 李文卫, 黄天寅 (2591)

碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙G过程及动力学 ..... 张黎明, 陈家斌, 李文卫, 王忠明, 黄天寅 (2601)

碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素 ..... 邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 汤民, 刘江 (2610)

铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中AOX、色度和TOC的去除效果研究 ..... 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 朱静娜, 赵远, 刘锐, 陈吕军 (2618)

Fenton氧化去除制药企业活性污泥中AOX的效果研究 ..... 陈思, 徐灿灿, 刘锐, 李国华, 陈吕军, 郑伟 (2625)

中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估 ..... 刘春, 张晶, 张静, 陈晓轩, 张磊, 曹丽亚 (2632)

基于CANON工艺的新型HABR反应器生物脱氮性能研究 ..... 鲍林林, 陈婉秋 (2639)

异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究 ..... 李祥, 马航, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵, 朱强 (2646)

基于高通量测序的ABR厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析 ..... 陈重军, 张海芹, 汪瑶琪, 喻徐良, 王建芳, 沈耀良 (2652)

NUA-DAS生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究 ..... 汪龙眠, 仇皓雨, 车昱晓, 张松贺, 郭照冰, 张毅敏 (2659)

葡萄藻生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合 ..... 程鹏飞, 王艳, 杨期勇, 汤明, 刘天中 (2666)

拉乌尔菌sari01的分离及其异养硝化好氧反硝化特性 ..... 颜薇芝, 郝健, 孙俊松, 史吉平 (2673)

海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌SLWX<sub>2</sub>的筛选及脱氮特性 ..... 成钰, 李秋芬, 费聿涛, 张艳 (2681)

焦化废水活性污泥中降解硫氰化物细菌种群多样性分析 ..... 徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 张玉秀, 李海波, 曹宏斌 (2689)

浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应 ..... 戴文芳, 阳石页, 阙治家, 熊金波 (2696)

磷脂脂肪酸(PLFA)法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构 ..... 左易灵, 贺学礼, 王少杰, 赵丽莉 (2705)

半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应 ..... 赵慢, 王蕊, 李如剑, 杜兰兰, 吴得峰, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (2714)

三峡库区消落带N<sub>2</sub>O排放及其影响因素 ..... 李睿, 雷利国, 江长胜, 柴雪思, 黄哲, 范志伟, 郝庆菊 (2721)

不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与N<sub>2</sub>O排放研究 ..... 高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 夏永秋 (2731)

冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征 ..... 易建婷, 杨雨洽, 张成, 陈宏, 赵秀娟, 木志坚 (2738)

藏东南春季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析 ..... 罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强 (2745)

基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析 ..... 宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 刘潇威, 张铁亮 (2756)

水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响 ..... 丁长欢, 王莲阁, 唐江, 慈恩, 谢德体 (2763)

减磷施肥有机肥对紫色土早坡地磷素流失的消减效应 ..... 韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳, 陈晨 (2770)

水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律 ..... 杜光辉, 饶伟, 李鑫, 张亚楠, 王代长, 杨军, 化党领, 刘世亮, 李培培, 刘红恩 (2779)

组配改良剂对污染稻田中Pb、Cd、Cu和Zn钝化效果持续性比较 ..... 吴玉俊, 周航, 杨文骏, 邹紫今, 朱维, 辜娇峰, 彭佩钦, 张平, 曾敏, 廖柏寒 (2791)

生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制 ..... 商儒, 朱能武, 康乃馨, 石超宏 (2799)

热处理天然褐铁矿制备γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及其NH<sub>3</sub>-SCR活性探究 ..... 徐彬, 陈天虎, 刘海波, 朱承驻, 陈冬, 邹雪华, 蒋阳 (2807)

《环境科学》征订启事(2569) 《环境科学》征稿简则(2576) 信息(2744, 2769, 2790)

# 输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险

昌盛<sup>1,2</sup>, 赵兴茹<sup>1,2</sup>, 付青<sup>1,2\*</sup>, 郭睿<sup>1,2</sup>, 王山军<sup>1,2</sup>

(1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 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, 北京 100012)

**摘要:** 为调查输水期于桥水库流域水中多环芳烃 (PAHs) 的分布特征, 采用气相色谱-质谱法对该区 16 种 US EPA 优先控制的 PAHs 进行了分析, 并对 PAHs 的健康风险和生态风险进行了评估。结果表明, 在 18 个点位采集的水样中均有 PAHs 检出, 且上游水域和库区 PAHs 组分和浓度均存在着显著差异。上游水域水体 (除洒河大桥点位外) 中的 PAHs 以 2~3 环为主, 其百分比介于 86%~95%,  $\sum$  PAHs 浓度介于 13.7~104.1 ng·L<sup>-1</sup> 间, 其中大黑汀水库渔业养殖密集区水体中 PAHs 污染水平较高; 库区水体中低环数和高环数 PAHs 含量相当,  $\sum$  PAHs 浓度介于 1.6~3 512.5 ng·L<sup>-1</sup> 间, 其中库区北岸水中 PAHs 浓度最高。Flu/Pyr、Fla/(Fla+Pyr) 比值分析表明, 于桥水库流域 PAHs 主要来自村镇居民燃煤供暖、生物质燃烧。分别采用 US EPA 健康风险评价模型和 Kalf 等使用的商值法对 PAHs 的饮水致癌风险和生态风险进行了评估, 结果显示, 库区水体的饮水致癌风险水平超过了 10<sup>-6</sup>, 以及库区 B[a]A、B[k]F、BaP 的商值 (实际浓度/最大允许参考浓度) 也均大于 1, 说明库区水体 PAHs 引发的致癌风险和生态风险均应当引起重视。

**关键词:** 多环芳烃; 于桥水库; 污染特征; 健康风险; 生态风险

中图分类号: X131.2; X524; X821 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2530-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.07.015

## Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period

CHANG Sheng<sup>1,2</sup>, ZHAO Xing-ru<sup>1,2</sup>, FU Qing<sup>1,2\*</sup>, GUO Rui<sup>1,2</sup>, WANG Shan-jun<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Drinking Water Source Protection, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**Abstract:** In order to understand the pollution status of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the groundwater of Yuqiao Reservoir Watershed, the 16 US EPA priority control PAHs in the groundwater of this region were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. Not only the distribution characteristics and sources of PAHs, but also the potential probabilistic carcinogenic risk through drinking water and the ecological risk were assessed in this study. The results showed that PAHs could be detected in all the 18 samples. The results showed that the contents and concentration of PAHs were different between the upstream river and Yuqiao Reservoir. For the upstream river, the concentrations of  $\sum$  PAHs ranged from 13.7 ng·L<sup>-1</sup> to 104.1 ng·L<sup>-1</sup>, and the low-ring number PAHs was dominant except the site of Sahe river bridge, and 2-3 ring number PAHs accounted for about 86%-95% of the  $\sum$  PAHs. The heavier contaminant level was monitored among the intensive fishery breeding areas located in Dahei river reservoir. For the Yuqiao Reservoir, the mass of 2-3 ring and 4-6 ring number PAHs was similar and the concentration of  $\sum$  PAHs ranged from 1.6 ng·L<sup>-1</sup> to 3 512.5 ng·L<sup>-1</sup>. The highest  $\sum$  PAHs was measured at the sampling sites located in the north of reservoir. The resource pollution of PAHs in this region was appointed by the molecular ratio of Flu/Pyr and Fla/(Fla+Pyr) and it showed that the combustion of coal and biomass was predominant during the sampling campaign. The health risk of drinking water in the study area was evaluated using the recommended method by US EPA and the cancer risk exceeded 10<sup>-6</sup>. The ecological risk was assessed by the value of risk quotient (RQ) adopted by Kalf and the RQs of B[a]A, B[k]F and BaP were all higher than 1. The above results indicated that the government should pay enough attention to the health risk and ecological risk of PAHs in the water of reservoir.

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Yuqiao Reservoir; pollution characteristics; health risk; ecological risk

收稿日期: 2016-01-08; 修订日期: 2016-03-19

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2014ZX07405-001); 国家自然科学基金青年基金项目 (51508539)

作者简介: 昌盛 (1983~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为水污染控制与饮用水安全保障技术, E-mail: changsheng83@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: fuqing@craes.org.cn

于桥水库是天津市唯一的生活饮用水和工农业用水水源地,于桥水库来水主要入库河流为沙河、黎河、淋河(其中以沙河水量最大)地表径流和引滦输水两部分组成,据统计资料,于桥水库三条入库支流向于桥水库年均入库总量为  $2.34 \times 10^8 \text{ m}^3$ ,而于桥水库向上游潘家口、大黑汀水库经黎河年均引水量  $5.58 \times 10^8 \text{ m}^3$ <sup>[1]</sup>. 所以,上游潘家口、大黑汀水库及黎河自产径流来水对于桥水库水质质量的影响至关重要. 根据现有报道,关于于桥水库水体氮磷及水体富营养化的研究很多,而关于于桥水库有毒有机物污染水平的还鲜见报道. 然而,随着水源污染的日趋严重,生活饮用水中有毒、有害物质明显增加,特别是多种持久性有毒有机污染物在饮用水中有被检出的报道,引人关注. 多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一种含两个或多个苯环而广泛存在于环境中的一类典型化学物质,由于其具备持久性、致癌性、致突变特性<sup>[2,3]</sup>,PAHs 受到了广泛的关注,美国联邦环保署(US EPA)将其中的 16 种不带支链的 PAHs 列入优先控制污染物<sup>[4,5]</sup>. 为此,本研究以 PAHs 为例,对于桥水库及上游支流黎河、大黑汀水库中 PAHs 含量和组成进行了定量分析,考察了 PAHs 的污染特征、来源,并对该区域 PAHs 的健康风险进行了评价,以期为该流域水污染防治提供必要的的数据支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 化学标准品及主要试剂

本研究对 EPA 确定的 16 种优先控制的多环芳

烃(PAHs)进行了检测分析. 包括萘(Nap)、萘烯(Dih)、蒽(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、䓑(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(Ind)、二苯并[ah]蒽(DiB)、苯并[ghi]芘(B[ghi]P)等 16 种 PAHs 的混标由美国 AccuStandard 公司生产(货号 211051060-02). 回收率指示物氘代菲(Phe-d10)和内标化合物六甲基苯(Hexamethylbenzene)分别购自美国 SUPELCO 和美国 SIGMA 公司. 分析测试中所用的正己烷、丙酮和二氯甲烷等溶剂均为农残级,由美国 JTBaker 公司生产.

### 1.2 样品的采集

本研究从大黑汀水库、黎河自上游到下游在重要的断面依次布设了 12 个采样点(S1~S12),在于桥水库库区设置了 6 个采样点(Y1~Y6). 2014 年 5 月,于每个采样点采集水样. 采样点位的分布情况分别如图 1 所示. 采样时,取水样 1 000 mL,置于预先用铬酸洗液、蒸馏水和二氯甲烷洗净的棕色玻璃瓶中,棕色试剂瓶置入加有冰块保温箱,运回实验室于冰箱 4℃ 保存,并且在 7 d 内完成样品前处理.

### 1.3 水样预处理与测试分析

水样中 PAHs 的预处理和分析方法参照文献[5]进行. 采集的 1 L 水样经 0.45 μm 玻璃纤维膜(φ 47 mm, Whatman, 英国)过滤后,在水样中掺加回收率指示物菲-d10,浓度与实际水样中多环芳烃浓度预估值接近,经 Oasis HLB 固相小柱(500 mg/6

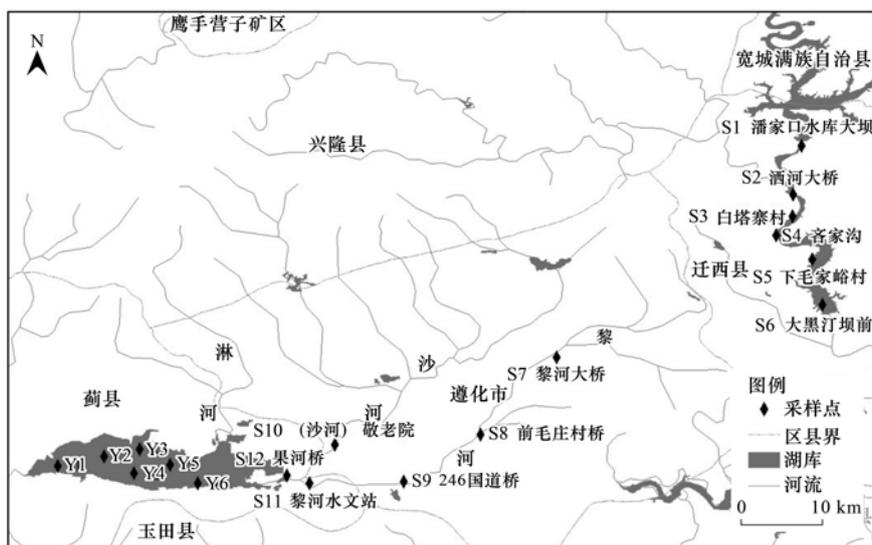


图 1 采样点位示意

Fig. 1 Locations of sample points in the study field

mL, Waters, 美国)富集. 过柱前, HLB 柱依次用二氯甲烷、甲醇、蒸馏水各 5 mL 活化平衡. 加载水样后, 调节真空度以保持流速为  $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  左右. 待 1 L 水样全部抽干后, 以 10 mL 二氯甲烷按 3:3:4 的比例分 3 次洗脱每支小柱. 洗脱液在旋转蒸发仪上 (BUCHI R200, 瑞士) 浓缩, 并置换溶剂为正己烷, 柔和高纯氮气吹蒸至 1 mL 左右.

浓缩后样品经硅胶/氧化铝复合柱净化, 以正己烷湿法装柱, 在 10 mm 内径的层析柱内依次填入 12 cm 硅胶、6 cm 氧化铝和 1 cm 无水硫酸钠. 加载样品以 70 mL 混合溶剂洗脱. 混合溶剂中正己烷与二氯甲烷体积比 7:3. 净化洗脱液经旋蒸浓缩并置换溶剂为正己烷, 最后添加内标化合物六甲基苯, 采用专用气相小瓶塑料内插管 ( $30 \times 5 \text{ mm}$ , CNW Technologies, Shanghai) 并定容至 20  $\mu\text{L}$ .

富集的水样在气相色谱-质谱联用仪 Agilent7890/5975C-/GC/MSD 上分析. 采用 DB-5 石英毛细管色谱柱 ( $0.25 \text{ mm} \times 60 \text{ m} \times 0.25 \mu\text{m}$ ), 载气为氮气, 流速恒定为  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 线速度  $26 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . 进样口温度  $250^\circ\text{C}$ , MSD  $300^\circ\text{C}$ , 电子能量 70 eV, 选择离子模式 (SIM) 扫描, 升温程序为初始温度  $60^\circ\text{C}$ , 保持 2 min; 以  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至  $120^\circ\text{C}$ ; 再以  $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至  $290^\circ\text{C}$ , 保持 10 min. 最后无分流进样 1  $\mu\text{L}$ . 通过检索 NIST 质谱库和色谱峰保

留时间进行定性分析, 并采用内标峰面积法、6 点校正曲线定量.

#### 1.4 质量保证与质量控制

为了保证实验分析数据的准确性和可靠性, 每次样品分析的过程中均同步设置方法空白实验和基质加标实验判定整个实验操作过程中是否有基质的干扰. 方法回收率实验是在环境样品加入定量的 PAHs 标准化合物. 按照上述同样的预处理方法进行样品处理. 仪器分析测定每种化合物的方法回收率. 方法检测限以基质样品中能够产生 3 倍信噪比 (S/N) 的样品量确定. 同时, 为了保证定性及定量的准确性, 每分析 10 个样品均添加某一特定浓度的标准样品重新校正化合物的保留时间和峰面积. 本研究中, 样品回收率为 82.3% ~ 114.2%, 实际水样中掺混菲-d10 回收率达到 77.5% ~ 90.3%.

## 2 结果与分析

### 2.1 PAHs 检出情况

于桥水库及上游流域水中 PAHs 的检出情况如表 1 所示. 从中可见, 于桥水库及上游各点位均有 PAHs 检出, 其中 2~3 环低环数 PAHs 检出率较高, 如 2 环的 Dih、Ace、Flu 和 3 环的 Phe、Fla 的检出率均为 100%, 而对于 4~6 环 PAHs 而言, 除 Pyr、B[a]A 检出率为 100% 外, 其他几种 PAHs 的检出

表 1 于桥水库流域水中 PAHs 的检出情况<sup>1)</sup>/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 Detection of PAHs in water of Yuqiao Reservoir Watershed/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

| PAHs 组分           | 检出率/% | 于桥水库上游水域 |  |  | 于桥水库库区                                   |  |  |
|-------------------|-------|----------|--|--|--|--|--|
|                   |       | 最小值      | 最大值<br>/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ | 平均值<br>/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ | 最小值<br>/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ | 最大值<br>/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ | 平均值<br>/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ |
| Nap               | 78    | nd       | 11.3                                     | 4.6                                      | nd                                       | 261.1                                    | 43.3                                     |
| Dih               | 100   | 0.1      | 2.0                                      | 1.0                                      | nd                                       | 233.6                                    | 36.8                                     |
| Ace               | 100   | 1.8      | 8.1                                      | 3.8                                      | nd                                       | 251.0                                    | 40.9                                     |
| Flu               | 100   | 1.6      | 21.3                                     | 10.1                                     | 0.1                                      | 238.4                                    | 40.2                                     |
| Phe               | 100   | 6.6      | 51.0                                     | 25.1                                     | 0.1                                      | 278.2                                    | 52.4                                     |
| Ant               | 17    | nd       | nd                                       | nd                                       | nd                                       | 209.9                                    | 32.1                                     |
| Fla               | 100   | 1.6      | 6.3                                      | 3.6                                      | 0.1                                      | 258.7                                    | 41.4                                     |
| Pyr               | 100   | 1.2      | 3.6                                      | 2.4                                      | 0.1                                      | 251.5                                    | 40.0                                     |
| B[a]A             | 100   | 0.5      | 31.0                                     | 4.3                                      | 0.3                                      | 295.4                                    | 54.5                                     |
| Chr               | 17    | nd       | nd                                       | nd                                       | nd                                       | 264.0                                    | 39.8                                     |
| B[k]F             | 33    | nd       | 4.7                                      | 0.4                                      | nd                                       | 326.1                                    | 50.7                                     |
| B[b]F             | 17    | nd       | nd                                       | nd                                       | nd                                       | 310.9                                    | 46.3                                     |
| BaP               | 17    | nd       | nd                                       | nd                                       | nd                                       | 333.6                                    | 50.1                                     |
| Ind               | nd    | nd       | nd                                       | nd                                       | nd                                       | nd                                       | nd                                       |
| Dib               | nd    | nd       | nd                                       | nd                                       | nd                                       | nd                                       | nd                                       |
| B[ghi]P           | nd    | nd       | nd                                       | nd                                       | nd                                       | nd                                       | nd                                       |
| 2~3 环 $\sum$ PAHs | 100   | 11.7     | 99.3                                     | 48.2                                     | 0.3                                      | 1 731.0                                  | 287.1                                    |
| 4~6 环 $\sum$ PAHs | 100   | 2.0      | 32.2                                     | 7.0                                      | 1.3                                      | 1 781.5                                  | 281.5                                    |
| $\sum$ PAHs       | 100   | 13.7     | 104.1                                    | 55.2                                     | 1.6                                      | 3 512.5                                  | 568.5                                    |

1) nd 表示未检出, 下同

率均较低,如 Chr、B[b]F、BaP 的检出率均为 17%,仅在 3 个点位被检出,且也仅在于桥水库库区水样中有检出,而 Ind、Dib、B[ghi]P 在所有点位未被检出。同时,从于桥水库库区和上游水域 PAHs 各组分的检出浓度情况来看,于桥水库库区水中 PAHs 的污染水平要高于上游来水,如于桥水库库区  $\sum$  PAHs 的平均浓度为  $568.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,上游水域  $\sum$  PAHs 的平均浓度则要低一个数量级,仅为  $55.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外,库区 PAHs 各组分的平均浓度以及最大检出浓度也都均要高于上游来水水域(表 1),如上游水域中 PAHs 组分中 Phe 的平均浓度 ( $25.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )和最大检出浓度 ( $51.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )最高,但均小于库区水域中 Phe 的平均浓度 ( $52.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )和最大检出浓度 ( $278.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ),库区水域中 B[k]F、B[b]F、BaP 平均浓度和最大检出浓度也均较高,分别介于  $46.3 \sim 50.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $310.9 \sim 333.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以上结果表明,于桥水库库区水体中的 PAHs 污染水平要显著高于上游来水水域,且其组分含量也与上游水域存在着显著差异。分析认为于桥水库库区水域中的 PAHs 可能主要来自于邻近库周的污染源,而经上游输水输入 PAHs 较小。另外,从 PAHs 的组成来看,上游水域 PAHs 主要以低环数的 PAHs 为主,2~3 环  $\sum$  PAHs、4~6 环  $\sum$  PAHs 平均浓度分别为  $48.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $7.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,而于桥水库库区水体中 PAHs 高环数和低环数 PAHs 含量相当,2~3 环  $\sum$  PAHs、4~6 环  $\sum$  PAHs 平均浓度分别为  $287.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $281.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。根据报道<sup>[6,7]</sup>,低环数 PAHs 主要来源为石油产品及燃油,而高环数 PAHs 主要来自于煤和生物质能源的燃烧,由此可以推断于桥水库库区多环芳烃受库周村庄生活燃煤与生物质影响较大。

## 2.2 PAHs 的分布特征

### 2.2.1 库区 PAHs 分布

如前所述,于桥水库库区水域 PAHs 污染水平显著高于上游来水,因于桥水库库区面积较大,库周生态环境状况各异,为便于分析库区水域 PAHs 的分布特征与来源,本文对于于桥水库库区水域 PAHs 的空间分布特征也进行了分析。表 2 显示了于桥水库 6 个点位中 16 种 PAHs 的检出浓度。从中可见, Y3 点位 PAHs 各组分的检出浓度均最高,  $\sum$  PAHs 为  $3512.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,达到  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  水平, Y1 点位  $\sum$  PAHs 最小,仅为  $1.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其他点位

$\sum$  PAHs 按由大到小顺序排列依次为 Y2、Y5、Y6、Y4,浓度分别为  $240.0$ 、 $80.3$ 、 $14.5$ 、 $32.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。分析认为,库区水域 PAHs 的浓度水平分布与库周污染源分布及库区水域流态存在一定关联。Y3 位于库区北岸,且为库区 6 个点位中最靠近库岸的点位,其水质受库岸临近的刘相营和巨大庄村排污影响较大,因此,其  $\sum$  PAHs 浓度最大,同样, Y2 点位因临近豪门村,其  $\sum$  PAHs 浓度也相对较高。而点位 Y1 处于于桥水库最西端,水深最大,该点位周边不临近生活区,且无工业污染源,所以,此点位水样所在中的 PAHs 主要来自于库内水体的自然混合。根据葛宁等<sup>[1]</sup>的研究,库区水体整体呈自东北向西南流,而 PAHs 属于典型的疏水性有机物,其在水体中更易被水中颗粒物吸附、最后赋存于沉积物中,所以,在无外来污染源的情况下,位于库尾的 Y1 点位 PAHs 最低。Y5、Y6 点位分别位于淋河、果河入库口处,其中 Y5 点位  $\sum$  PAHs 浓度较高,说明淋河 PAHs 污染水平较重。另外,不同点位各环数 PAHs 的质量分数也存在差异(图 2)。Y2、Y3 点位中 5 环 PAHs 占比相对较大,接近 10%,而其他点位基本未检出或含量极小(表 2 和图 2); Y1、Y4 点位中 2 环 PAHs 所占比重较大,均超过 60%, Y5、Y6 点位基本以 3~4 环 PAHs 为主,这也进一步说明水库库区水体各区域 PAHs 污染源的贡献比例存在差别,其中 Y2、Y3 点位 PAHs 受周边村庄燃煤和生物质燃料较大,而其他点位因库区水流混合特点以及

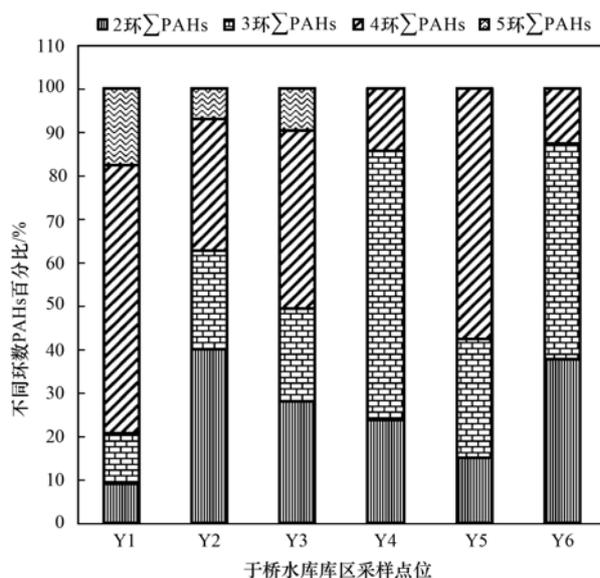


图 2 于桥水库库区水体中不同环数 PAHs 的百分含量

Fig. 2 Percentages of PAHs with different ring numbers in Yuqiao Reservoir Watershed

上游输入影响,其来源相对复杂.

### 2.2.2 上游水域 PAHs 分布

于桥水库上游水域沙河、黎河、大黑汀水库 12 个点位中 16 种 PAHs 的检出浓度如表 3 所示. 上游水域中有 Chr、B[k]F、BaP、Ind、Dib、B[ghi]P 等 6 种 PAHs 未检出,且 B[b]F 仅在 S2 点位被检出. 由表 3 可见,上游水域采得的水样中  $\sum$  PAHs 含量在 13.7 ~ 104.1 ng·L<sup>-1</sup>之间,  $\sum$  PAHs 的高值区域主要集中在 S5 ~ S7 点位之间的水域(76.2 ~ 104.1 ng·L<sup>-1</sup>),这是由于 S5 点位位于渔业养殖密集区,

S6 点位位于库坝,周边餐馆、酒店、水上划船等旅游开发活动多、S7 点位处于交通主要干道黎河大桥,以上 3 个点位人群密度相对较大,其环境介质中 PAHs 污染水平受人类活动影响大,特别是受燃煤、生物质燃烧以及汽车、轮船燃油影响大. 检测结果也证实了这点,如 S5 ~ S7 点位中 PAHs 以低环数为主,特别是 S7 点位中 3 环 PAHs 的质量分数达到了近 70%,其中菲的含量占 PAHs 总量的一半左右(图 3). 其次, S2 点位  $\sum$  PAHs 相对较高,为 71.5 ng·L<sup>-1</sup>(表 3),分析认为这主要是因为 S2 点位为

表 2 于桥水库库区水中各 PAHs 组分含量/ng·L<sup>-1</sup>

Table 2 Concentrations of different components of PAHs in Yuqiao Reservoir Watershed/ng·L<sup>-1</sup>

| PAHs 组分     | 采样点位 |       |         |      |      |      |
|-------------|------|-------|---------|------|------|------|
|             | Y1   | Y2    | Y3      | Y4   | Y5   | Y6   |
| Nap         | 0.1  | 31.6  | 261.1   | nd   | 2.5  | 3.9  |
| Dih         | 0.1  | 21.1  | 233.6   | 0.1  | 0.9  | 0.7  |
| Ace         | 0.1  | 23.3  | 251.0   | 1.8  | 3.5  | 2.8  |
| Flu         | 0.1  | 20.0  | 238.4   | 1.5  | 5.1  | 4.8  |
| Phe         | 0.1  | 20.1  | 278.2   | 7.3  | 18.0 | 13.7 |
| Ant         | 0.0  | 15.1  | 209.9   | nd   | nd   | nd   |
| Fla         | 0.1  | 19.4  | 258.7   | 1.7  | 4.0  | 2.4  |
| Pyr         | 0.1  | 17.1  | 251.5   | 1.2  | 3.6  | 2.2  |
| B[a]A       | 0.3  | 10.8  | 295.4   | 1.0  | 36.6 | 1.9  |
| Chr         | 0.1  | 14.6  | 264.0   | nd   | nd   | nd   |
| B[k]F       | 0.4  | 16.7  | 326.1   | nd   | 6.1  | nd   |
| B[b]F       | 0.1  | 13.3  | 310.9   | nd   | nd   | nd   |
| BaP         | 0.3  | 17.0  | 333.7   | nd   | nd   | nd   |
| Ind         | nd   | nd    | nd      | nd   | nd   | nd   |
| Dib         | nd   | nd    | nd      | nd   | nd   | nd   |
| B[ghi]P     | nd   | nd    | nd      | nd   | nd   | nd   |
| $\sum$ PAHs | 1.6  | 240.0 | 3 512.5 | 14.5 | 80.3 | 32.4 |

表 3 于桥水库上游水域水中多环芳烃含量/ng·L<sup>-1</sup>

Table 3 Concentrations of different components of PAHs in the upstream reaches of Yuqiao Reservoir/ng·L<sup>-1</sup>

| PAHs 组分     | 于桥水库上游水域采样点 |      |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |
|-------------|-------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
|             | S1          | S2   | S3   | S4   | S5   | S6   | S7    | S8   | S9   | S10  | S11  | S12  |
| Nap         | nd          | 2.4  | 3.7  | nd   | nd   | 10.4 | 11.3  | 2.5  | 3.6  | 3.5  | 10.8 | 6.7  |
| Dih         | 0.1         | 1    | 0.8  | 0.7  | 0.8  | 1.7  | 2     | 0.5  | 1    | 1.7  | 0.9  | 0.8  |
| Ace         | 1.8         | 3.5  | 2.8  | 2.5  | 3.8  | 7    | 8.1   | 2.7  | 3    | 3.4  | 4.3  | 2.6  |
| Flu         | 1.6         | 5.4  | 5    | 5    | 15.6 | 19.6 | 21.3  | 8.8  | 9.7  | 10.8 | 11.5 | 7    |
| Phe         | 6.6         | 16.2 | 12.3 | 13.8 | 44.7 | 40.1 | 51    | 21.2 | 22.3 | 26   | 26.3 | 21.1 |
| Ant         | nd          | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd    | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| Fla         | 1.6         | 3.8  | 2.3  | 2.5  | 6.3  | 5.1  | 5.6   | 3    | 3.2  | 3.8  | 3.5  | 2.5  |
| Pyr         | 1.2         | 3.6  | 2.2  | 2.3  | 3.5  | 2.9  | 3.3   | 1.7  | 1.8  | 2.5  | 2.1  | 1.5  |
| B[a]A       | 0.8         | 31   | 1.6  | 1.3  | 1.6  | 1.5  | 1.6   | 0.5  | 1.1  | 8.4  | 1.2  | 0.6  |
| Chr         | nd          | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd    | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| B[k]F       | nd          | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd    | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| B[b]F       | nd          | 4.7  | nd   | nd   | nd   | nd   | nd    | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| BaP         | nd          | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd    | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| Ind         | nd          | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd    | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| Dib         | nd          | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd    | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| B[ghi]P     | nd          | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   | nd    | nd   | nd   | nd   | nd   | nd   |
| $\sum$ PAHs | 13.7        | 71.5 | 30.7 | 28   | 76.2 | 88.1 | 104.1 | 40.9 | 45.7 | 59.9 | 60.5 | 42.8 |

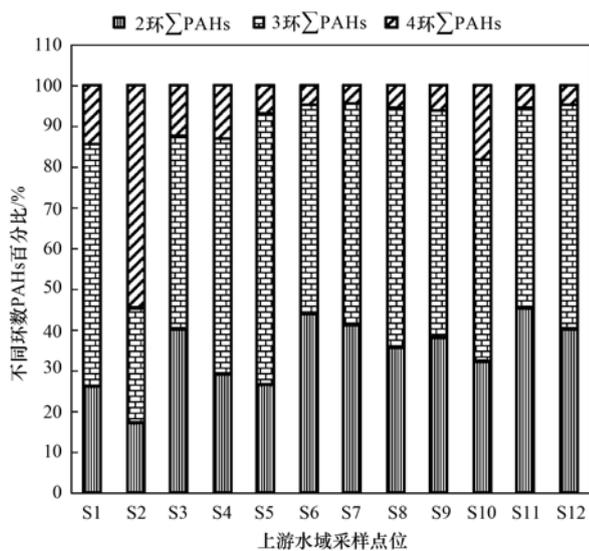


图3 于桥水库上游水域水体中不同环数 PAHs 的质量分数

Fig. 3 Percentages of PAHs with different ring numbers in the upstream reaches of Yuqiao Reservoir

洒河汇入大黑汀水库入库口,然而洒河沿线存在近 10 家铁矿场,且洒河镇在大黑汀水库流域内的人口密度最大,洒河收纳的污染负荷和成分也最为繁重,所以,该点位 PAHs 成分也最为复杂,2、3、4 环数的 PAHs 的质量分数分别为 18%、27%、45% 左右 (图 3)。对于黎河而言,由于河岸沿线基本为农田,

水中 PAHs 主要受大气沉降影响,而因人类活动输入较少,所以黎河下游 S8、S9 两个点位 PAHs 浓度较小。同时,监测结果显示,上游水域沙河、黎河、果河水体中的 PAHs 含量相当,且均以 2~3 环 PAHs 为主。

### 2.3 国内水体 PAHs 污染水平的比较

表 4 显示了目前国内水体 PAHs 污染水平的相关报道。可以发现,我国在长江、黄河、辽河、松花江、珠江、辽河等几大流域均开展了 PAHs 污染特征研究,但关于饮用水源中 PAHs 的研究仅在珠三角、钱塘江等地区有报道。由于 PAHs 的疏水性,特别是高环数 PAHs 辛醇水系数大,其溶解性小,所以,水中 PAHs 一般以低环数 2~3 环为主 (表 4)。通过比较发现,国内 PAHs 污染水平较高的均为城市内河或排污渠,如长江干流武汉段、大辽河干支流与排污渠,水相中 PAHs 的平均浓度都超过了  $1\ 500\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。本研究中的于桥水库上游水域中的 PAHs 污染水平相对较低,与辽河流域、松花江流域干流水相中的 PAHs 浓度水平相当,平均浓度基本都在  $50\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  左右,但于桥水库库区水相中 PAHs 平均浓度超过了  $500\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,污染水平处于中等偏上,这进一步说明库区周边的生产生活输入的 PAHs 污染负荷不可轻视。

表 4 国内地表水中 PAHs 污染水平的比较<sup>1)</sup>/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 4 Comparison of the PAHs pollution levels of surface water in China reported in literature/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

| 研究区域                   | $\sum$ PAHs 浓度 | 平均值   | 主要 PAHs 单体 | 文献   |
|------------------------|----------------|-------|------------|------|
| 黄河中下游干流水体              | 179~369        | 248   | 2 环        | [8]  |
| 黄河中下游支流水体              | 185~2 182      | 663   | 2~3 环      | [8]  |
| 松花江流域冰封期嫩江、第二松花江及松花江干流 | 23~85          | 50    | 3 环        | [9]  |
| 辽河流域条子河                | 658~3 097      | 1 522 | 2~3 环      | [10] |
| 珠江广州河段及东江东莞河段          | 14~83          | 29    | —          | [11] |
| 黄浦江                    | 130~740        | 200   | 2~3 环      | [12] |
| 松花江吉林市江段               | 800~4 230      | 1758  | —          | [13] |
| 东西辽河、辽河干流、大辽河干支流       | 33~109         | 56    | 2 环        | [14] |
| 大辽河干支流与排污渠             | 567~4 967      | 2 475 | 3~4 环      | [15] |
| 辽河支流条子河四平段             | 320~3 716      | 1 476 | 2~3 环      | [16] |
| 长江武汉段干流                | 322~6 235      | 2 095 | 2~4 环      | [17] |
| 长江武汉段支流                | 242~1 379      | 681   | 2~4 环      | [17] |
| 珠江三角洲 9 个地级市 16 个饮用水源地 | 32~755         | 103   | —          | [18] |
| 广东省西江流域 3 个饮用水源地       | 73~866         | 566   | 2~3 环      | [19] |
| 36 个重点城市 98 个自来水厂出厂水   | 18~408         | 134   | —          | [20] |
| 于桥水库上游水域               | 13.7~104.1     | 55.2  | 2~3 环      | 本研究  |
| 于桥水库                   | 1.6~3 512.5    | 568.5 | 2~5 环      | 本研究  |

1) “—”表示没有查到相关数据,下同

### 2.4 PAHs 来源解析

分子比值法是判断环境中 PAHs 来源的重要方法之一<sup>[14,17]</sup>,一般采用菲/蒽 (Phe/Ant)、苯并[a]

蒽/(苯并[a]蒽 + 蒎) [BaA/(BaA + Chr)]、荧蒽/(荧蒽 + 芘) [Fla/(Fla + Pyr)] 和茚并[1,2,3-cd]芘/(茚并[1,2,3-cd]芘 + 苯并[a]芘) [InP/(InP +

BgP)]等5个比值进行判定<sup>[8~11]</sup>。由于高环数的PAHs在本研究中基本未检出或者检出率较低,因此本文采用Flu/Pyr、Fla/(Fla+Pyr)两个比值对PAHs的来源进行解析。根据文献[10,11],通常Flu/Pyr小于1时,指示PAHs主要来源于石油,Flu/Pyr大于1时,表明来源于燃料的高温燃烧;当Fla/(Fla+Pyr)比值小于0.40时,表明PAHs主要来自石油源,大于0.50表明PAHs主要是煤和生物质的燃烧源,介于0.40~0.50之间则是石油燃烧源。结果显示,所有点位的Fla/(Fla+Pyr)均大于0.50,表明PAHs主要是煤和生物质的燃烧源。值得注意的是,从图4可见,比值呈现出两个区块,即于桥水库库区点位Y1~Y6和大黑汀水库S1~S4点位的Flu/Pyr、Fla/(Fla+Pyr)分子比值比较集中,而S5~S12点位趋于集中,这可能说明不同水域中PAHs来源存在一定差异。分析认为,于桥水库库区周边仅有几家服装加工业,而S1~S4集中在大黑汀水库北端,临近洒河镇,且地处山区,均是农业生产区,因此,Y1~Y6、S1~S4受到工业石油燃料污染较小,主要来自村镇居民燃煤供暖、生物质燃烧等。S5~S12点位PAHs虽然也主要受燃煤来源为主,但因S8~S12在黎河输水灌渠上,因河道临近道路,存在多座桥梁跨越黎河,而S5~S7位于大黑汀水库渔业养殖密集区和旅游观光区,因而S5~S12点位PAHs还可能有一部分来源于石油液体燃料污染。

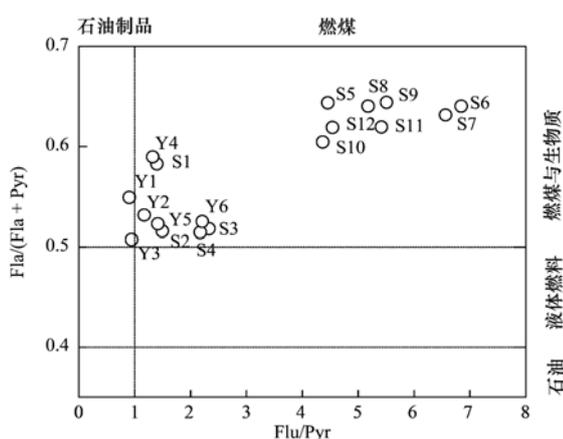


图4 水中PAHs特征异构体比值分析

Fig. 4 Isomer ratio of PAHs in the groundwater

## 2.5 PAHs的健康与生态风险

为评价研究区通过饮水途径而摄入PAHs的致癌风险,本文采用EPA健康风险评价模型对人群的致癌风险进行了评价,同时,本研究还采用商值法对PAHs的生态风险进行了评价。具体方法和评估结果如下。

### 2.5.1 PAHs的饮水致癌风险

采用Nisbet等<sup>[21]</sup>关于PAHs的TEFs(toxic equivalent factors,毒性当量因子)评价方法,即以苯并[a]芘为标准参考物,设其TEF值为1,采用下述公式来计算PAHs的TEQ<sub>BaP</sub>为苯并[a]芘毒性当量浓度:

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

式中, $c_i$ 为第*i*个PAHs的质量浓度, $mg \cdot L^{-1}$ ;TEQ<sub>BaP</sub>为基于BaP的毒性当量, $mg \cdot L^{-1}$ 。

依据US EPA方法<sup>[22]</sup>计算饮用受PAHs污染的水体的终身致癌风险(incremental lifetime cancer risk,ILCR):

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

式中,DR为每天饮水量,设为 $2 L \cdot d^{-1}$ ;CSF为BaP致癌斜率系数, $10 kg \cdot d \cdot mg^{-1}$ ;EF为每年暴露天数,设为365d;ED为暴露年数,设为70a;BW为体重,设为70kg;AT为人的预期寿命,取25550d。

分析结果显示,18个采样点PAHs终身致癌风险为 $2.6 \times 10^{-8} \sim 1.2 \times 10^{-4}$ 。其中,上游水域除S2点位的ILCR超过 $10^{-6}$ ,具有潜在的致癌风险外,其余各点位的致癌风险可以忽略<sup>[23]</sup>;而对于库区6个点位而言,Y3点位LICR值超过了 $10^{-4}$ ,处于不可接受致癌风险水平,库区其他5个点位的ILCR值均介于 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 之间,具有潜在的致癌风险,这说明经库区周边污染源输入的PAHs引发的人体健康危害,应引起高度关注。

### 2.5.2 PAHs的生态风险

本研究采用Kalf等<sup>[24]</sup>采用的生态风险商值(risk quotient,RQ)对于桥水库流域水体中PAHs进行生态风险评价,其基本原理是把实际测得的浓度与表示该物质具有危害的参考浓度进行比较,如果比值大于1则认为是有风险的,小于1则认为是无风险的。依据Kalf的方法,参考浓度包括可以忽略浓度(the negligible concentrations,NCs)和最大允许浓度(the maximum permissible concentrations,MPCs)这两个浓度,RQ则通过实测浓度分别与这两个参考浓度比较获得,分别命名为: $RQ_{(NCs)}$ 和 $RQ_{(MPCs)}$ 。计算结果如表5所示。原则上讲,当 $RQ_{(NCs)} < 1$ 时,表示当前水体中PAHs的生态风险很小,可以忽略,当 $RQ_{(MPCs)} > 1$ 时,说明当前水体中PAHs的生态风险很大,应当立即采取措施治理PAHs的污染,减少其造成的风险, $RQ_{(NCs)} > 1$ ,而且 $RQ_{(MPCs)} < 1$ 时,表示

当前水体中 PAHs 造成的生态风险处于中等程度, 可以考虑采取相应的控制措施, 防止 PAHs 的进一步污染<sup>[24,25]</sup>. 从表 5 可见, 上游水域各单体  $RQ_{(MPCs)}$  均小于 1, 但 Flu、Phe、B[a]A 的  $RQ_{(NCs)}$  大于 1, 这说明上游水域需要采取一定的控制措施加以控制 PAHs 污染水平; 而对于于桥水库而言,

B[a]A、B[k]F、BaP 的  $RQ_{(MPCs)}$  均大于 1, 说明 B[a]A、B[k]F、BaP 的浓度已能对于桥水库库区水生生物产生危害. 因此, 对于库区 B[a]A、B[k]F、BaP 的来源与防控需要作进一步深入研究, 以制定适宜的防控措施, 同时还应当尽快实施相应的修复工程以降低库区 PAHs 的污染水平.

表 5 于桥水库流域水中多环芳烃的  $RQ_{(NCs)}$  和  $RQ_{(MPCs)}$

Table 5  $RQ_{(NCs)}$  and  $RQ_{(MPCs)}$  of PAHs in water of Yuqiao Reservoir Watershed

| 单体 PAHs     | 浓度/ $ng \cdot L^{-1}$ |       | 上游水域                    |              |               | 于桥水库库区                  |              |               |
|-------------|-----------------------|-------|-------------------------|--------------|---------------|-------------------------|--------------|---------------|
|             | NCs                   | MPCs  | 平均浓度/ $ng \cdot L^{-1}$ | $RQ_{(NCs)}$ | $RQ_{(MPCs)}$ | 平均浓度/ $ng \cdot L^{-1}$ | $RQ_{(NCs)}$ | $RQ_{(MPCs)}$ |
| Nap         | 12                    | 1 200 | 4.58                    | 0.38         | 0.00          | 49.86                   | 4.15         | 0.04          |
| Flu         | 3                     | 300   | 10.11                   | 3.37         | 0.03          | 44.99                   | 15.00        | 0.15          |
| Phe         | 3                     | 300   | 25.10                   | 8.37         | 0.08          | 56.25                   | 18.75        | 0.19          |
| Ant         | 0.7                   | 70    | 0.00                    | 0.00         | 0.00          | 37.51                   | 53.58        | 0.54          |
| B[a]A       | 0.1                   | 10    | 4.26                    | 42.63        | 0.43          | 57.66                   | 576.56       | 5.77          |
| Chr         | 3.4                   | 340   | 0.00                    | 0.00         | 0.00          | 46.43                   | 13.66        | 0.14          |
| B[k]F       | 0.4                   | 40    | 0.00                    | 0.00         | 0.00          | 54.05                   | 135.11       | 1.35          |
| BaP         | 0.5                   | 50    | 0.00                    | 0.00         | 0.00          | 58.48                   | 116.97       | 1.17          |
| Ind         | 0.4                   | 40    | 0.00                    | 0.00         | 0.00          | 0.00                    | 0.00         | 0.00          |
| B[ghi]P     | 0.3                   | 30    | 0.00                    | 0.00         | 0.00          | 0.00                    | 0.00         | 0.00          |
| $\sum$ PAHs | 23.8                  | 2 380 | 55.17                   | 2.32         | 0.02          | 646.88                  | 27.18        | 0.27          |

### 3 结论

(1) 16 种 PAHs 在于桥水库和上游水域含量范围分别在  $1.6 \sim 3\,512.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $13.7 \sim 104.091 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  之间, 库区 PAHs 各组分的检出率和浓度水平均要显著高于上游黎河、大黑汀水库. 与国内报道的相关流域水体中 PAHs 的浓度相比, 于桥水库上游水域中的 PAHs 污染处于相对较低水平, 而库区水相中 PAHs 处于中等偏上污染水平.

(2) 上游水域和库区水体 PAHs 组分含量存在显著差异, 上游水域 PAHs 主要以低环数的 PAHs 为主, 而于桥水库库区水体中高环数 PAHs 和低环数 PAHs 含量相当. Flu/Pyr、Fla/(Fla + Pyr) 比值分析表明, 于桥水库流域受到工业石油燃料污染较小, PAHs 主要来自村镇居民燃煤供暖、生物质燃烧等生产生活活动.

(3) 风险评价结果显示, 于桥库区水体个别点位 PAHs 饮水健康风险和生态风险水平相对较高, 应当引起足够重视.

#### 参考文献:

[1] 葛宁, 冯平, 孙冬梅, 等. 库区面源氮、磷污染对于桥水库水质的影响[J]. 南水北调与水利科技, 2015, **13**(3): 427-433.

[2] Vela N, Martínez-Menchón M, Navarro G, *et al.* Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from groundwater by heterogeneous photocatalysis under natural sunlight[J]. Journal

of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2012, **232**: 32-40.

- [3] Wu B, Zhang Y, Zhang X X, *et al.* Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the source water and drinking water of China: quantitative analysis based on published monitoring data[J]. Science of the Total Environment, 2011, **410-411**: 112-118.
- [4] Baek S O, Field R A, Goldstone M E, *et al.* A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 1991, **60**(3-4): 279-300.
- [5] 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.
- [6] Christensen E R, Bzdusek P A. PAHs in sediments of the Black River and the Ashtabula River, Ohio: source apportionment by factor analysis[J]. Water Research, 2005, **39**(4): 511-524.
- [7] Simpson C D, Mosi A A, Cullen W R, *et al.* Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada[J]. Science of the Total Environment, 1996, **181**(3): 265-278.
- [8] 李恭臣, 夏星辉, 王然, 等. 黄河中下游水体中多环芳烃的分布及来源[J]. 环境科学, 2006, **29**(7): 1738-1743.
- [9] 马万里, 刘丽艳, 齐虹, 等. 松花江流域冰封期水体中多环芳烃的污染特征研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(12): 4220-4225.
- [10] 苏禹龙, 徐晓萌, 郭志勇, 等. 条子河中多环芳烃和有机氯农药的时空分布及来源解析[J]. 吉林大学学报(理学版), 2014, **52**(3): 611-621.
- [11] 李海燕, 段丹丹, 黄文, 等. 珠江三角洲表层水中多环芳烃的季节分布、来源和原位分配[J]. 环境科学学报, 2014, **34**

- (12): 2963-2972.
- [12] 李竺. 多环芳烃在黄浦江水体的分布特征及吸附机理研究 [D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [13] 张瀚予, 邓芊, 陈思, 等. 松花江吉林市江段江水中多环芳烃来源的研究[J]. 科学技术与工程, 2015, **15**(15): 225-230.
- [14] 胡健, 张岩林, 刘宝剑, 等. 辽河流域多环芳烃(PAHs)的分布特征、来源解析及风险评价[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2015, **45**(S1): 1508-1520.
- [15] 王辉, 孙丽娜, 刘哲, 等. 大辽河地表水中多环芳烃的污染水平及致癌风险评价[J]. 生态毒理学报, 2015, **10**(4): 187-194.
- [16] 谢焱晶, 李录峰, 郭志勇, 等. 辽河支流条子河表层水体中多环芳烃的污染特征[J]. 科学技术与工程, 2015, **15**(24): 212-217.
- [17] 冯承莲, 夏星辉, 周追, 等. 长江武汉段水体中多环芳烃的分布及来源分析[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(11): 1900-1908.
- [18] 李桂英, 乔梦, 孙红卫, 等. 珠江三角洲地区饮用水源水中多环芳烃污染现状及人体健康危害的评价研究[J]. 分析测试学报, 2010, **29**(S): 193-195, 201.
- [19] 乔梦, 安太成, 曾祥英, 等. 广东西江流域饮用水源中典型持久性有机污染物的含量与来源[J]. 生态环境学报, 2010, **19**(3): 556-561.
- [20] 宋瀚文, 张博, 王东红, 等. 我国 36 个重点城市饮用水中多环芳烃健康风险评价[J]. 生态毒理学报, 2014, **9**(1): 42-48.
- [21] 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.
- [22] U. S. EPA. The risk assessment guidelines of 1986 [R]. EPA/600/18-87/045. Washington DC: Office of Emergency and Remedial Response, U. S. EPA, 1986.
- [23] Liu Y, Shen J M, Chen Z L, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and sediment near a drinking water reservoir in Northeastern China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(4): 2535-2545.
- [24] Kalf D F, Crommentuijn T, van de Plassche E J. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1997, **36**(1): 89-97.
- [25] 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.

## CONTENTS

|   |  |
|---|--|
| Concentration Characteristics of PM <sub>2.5</sub> in Beijing During Two Red Alert Periods .....  | CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, <i>et al.</i> (2409)    |
| Response of Human Respiratory Height PM <sub>2.5</sub> Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing .....                                   | ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, <i>et al.</i> (2419)        |
| Pollution Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City .....                                       | LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (2428)        |
| Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM <sub>2.5</sub> from the Northern Suburb of Nanjing in Winter .....   | ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, <i>et al.</i> (2436)                  |
| Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea .....   | KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, <i>et al.</i> (2443)         |
| Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang .....   | YANG Chun, Tashpolat Tiyip, HOU Yan-jun, <i>et al.</i> (2453)      |
| Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing .....   | WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)                                    |
| Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors .....  | XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, <i>et al.</i> (2470)         |
| Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing .....  | ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, <i>et al.</i> (2478)       |
| Variations of CO <sub>2</sub> Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China .....                      | LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (2487)             |
| Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; UV-Vis Spectrum .....        | LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2496)               |
| Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; Fluorescence Spectra .....   | LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2506)               |
| Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China .....   | JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, <i>et al.</i> (2515)                   |
| Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing .....  | ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, <i>et al.</i> (2522)            |
| Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period .....                | CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, <i>et al.</i> (2530)           |
| Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River .....  | HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, <i>et al.</i> (2539)           |
| Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River .....                                     | XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (2547)       |
| Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin .....   | SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, <i>et al.</i> (2556)              |
| Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms .....  | LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (2563)            |
| Response of <i>Microcystis aeruginosa</i> Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes .....   | WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)                |
| Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands .....  | JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-ni, <i>et al.</i> (2577)          |
| Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine .....   | CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, <i>et al.</i> (2586)      |
| Activated Carbon Supported Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation .....  | WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, <i>et al.</i> (2591) |
| Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes .....   | ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, <i>et al.</i> (2601)      |
| Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrocatalytic Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode .....   | DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2610)       |
| Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dye-stuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process .....  | SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, <i>et al.</i> (2618)     |
| Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation .....  | CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (2625)                 |
| Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor .....   | LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2632)             |
| Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process .....   | BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)                                   |
| Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water .....  | LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (2646)                |
| Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing .....   | CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (2652)   |
| Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter .....  | WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, <i>et al.</i> (2659)      |
| Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with <i>Botryococcus braunii</i> Biofilm Attached Cultivation ..... | CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, <i>et al.</i> (2666)       |
| Isolation of <i>Raoultella</i> sp. sari01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics .....   | YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, <i>et al.</i> (2673)          |
| Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria SLWX <sub>2</sub> from Sea Water .....                                | CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, <i>et al.</i> (2681)             |
| Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater .....   | XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, <i>et al.</i> (2689)           |
| Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges .....  | DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, <i>et al.</i> (2696)       |
| Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of <i>Ammopiptanthus mongolicus</i> by Phospholipid Fatty Acid (PLFA) .....                            | ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, <i>et al.</i> (2705)        |
| Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions .....  | ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, <i>et al.</i> (2714)               |
| Features and Influencing Factors of N <sub>2</sub> O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir .....   | LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2721)        |
| Denitrification Loss and N <sub>2</sub> O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments .....   | GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (2731)      |
| Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter .....   | YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (2738)       |
| Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau .....     | LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)                |
| Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China .....                                       | SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, <i>et al.</i> (2756)      |
| Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir .....                 | DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, <i>et al.</i> (2763)    |
| Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field .....   | HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2770)            |
| Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil .....  | DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, <i>et al.</i> (2779)                |
| Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil .....  | WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (2791)           |
| Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism .....  | SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, <i>et al.</i> (2799)          |
| Preparation of $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH <sub>3</sub> .....               | XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (2807)             |

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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  
赵进才 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 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 15, 2016

|         |  |                  |    |   |
|---------|--|------------------|----|---|
| 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 Academy of Sciences   |
| 协 办     | (以参加先后为序)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清华大学环境学院  | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>School of Environment, Tsinghua University  |
| 主 编     | 赵进才  | Editor-in -Chief |    | ZHAO Jin-cai  |
| 编 辑     | 《环境科学》编辑委员会<br>北京市2871信箱(海淀区双清路<br>18号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE)<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343<br>E-mail: hjkx@rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街16号<br>邮政编码:100717  | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>Beijing 100717, China  |
| 印 刷 装 订 | 北京北林印刷厂  | Printed          | by | Beijing Bei Lin Printing House  |
| 发 行     | 科 学 出 版 社<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com   | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com   |
| 订 购 处   | 全国各地邮电局  | Domestic         |    | All Local Post Offices in China   |
| 国外总发行   | 中国国际图书贸易集团有限公司<br>(北京399信箱)  | Foreign          |    | China International Book Trading Corporation (Guoji 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