

专栏:新污染物的环境行为与健康效应

丹江口库区地表水中多环芳烃的污染特征、来源及生态风险评价

李书印, 郭文思, 李瑞雯, 李天翠

(生态环境部长江流域生态环境监督管理局 生态环境监测与科学研究中心, 武汉 430010)

摘要:为探究丹江口水库地表水体中多环芳烃(PAHs)的污染特征、来源及潜在的生态风险,2020年9月(丰水期)及12月(枯水期)分别对丹江口水库20个采样点的地表水中16种优先控制的PAHs进行调查和分析。研究发现丹江口库区丰水期共检出PAHs 6种,质量浓度为64.64~360.21 ng/L,均值为170.46 ng/L,枯水期共检出PAHs 9种,质量浓度为23.05~202.11 ng/L,均值为74.17 ng/L;丰水期总PAHs质量浓度略高于枯水期。在丹江口库区不同水期,均未检出蒽(Ant)、甾(Chr)、苯并[a]蒽(BaA)、二苯并[a,h]蒽(DbA)、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)和苯并[g,h,i]芘(BghiP),其余10种有不同程度的检出,其中,萘(Nap)、芴(Flu)及菲(Phe)为丹江口库区检出率最高的PAHs。从空间分布情况来看,丹江口库区库湾各点位PAHs含量最高,丹库、汉库及坝前均显著低于库湾。采用主成分分析法对丹江口库区PAHs来源进行解析发现,丹江口库区丰水期及枯水期的PAHs来源相似,主要来源为煤及汽油燃烧或汽车尾气排放。采用熵值法对丹江口水库不同时期PAHs进行生态风险评价发现,丹江口水库枯水期20个采样点位均为低风险;丰水期除S19为中风险外,其他采样点位均为低风险。综合来看丹江口水库地表水中PAHs处于较低风险状态。

关键词:丹江口水库;多环芳烃;污染特征;来源;生态风险

中图分类号:X824

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2024)04-0036-10

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类广泛存在于环境中的持久性有机污染物,由于其具有半挥发性、持久性及生物累积等特性,PAHs极易通过大气、水及生物等介质进行长距离传播^[1]。环境中的多环芳烃大多来自石油的开采加工、石油及煤炭等有机质的燃烧,少部分来自于自然条件,如火山爆发及森林火灾等^[2-3]。近年的研究发现,PAHs具有致癌性、致畸性及致突变性^[4],因此,PAHs的环境污染问题备受关注。迄今已发现包括萘、菲、蒽、芘等10 000多种PAHs,已有16种PAHs被美国环境保护总局(United States Environmental Protection Agency, US EPA)列入优先控制的污染物清单^[5]。我国也已将7种PAHs列为水中优先控制污染物^[6]。因此,开展多环芳烃的来源与分布以及生态风险评价等研究,对污染防治工作具有重大意义。

收稿日期:2023-06-09; **修回日期:**2023-09-10.

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFC3200105).

作者简介:李书印(1993-),男,河南南阳人,生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心工程师,博士,研究方向为水域生态学。

通信作者:李天翠,生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心高级工程师,博士, E-mail: litiancui1208@163.com.

引用本文:李书印,郭文思,李瑞雯,等.丹江口库区地表水中多环芳烃的污染特征、来源及生态风险评价[J].河南师范大学学报(自然科学版),2024,52(4):36-45.(Li Shuyin, Guo Wensi, Li Ruiwen, et al. Pollution characteristics, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Danjiangkou Reservoir[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2024, 52(4): 36-45. DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.06.09.0001.)

丹江口水库是我国第二大水库,是南水北调中线工程水源区.南水北调中线工程自2014年通水,目前已成为北京-天津-河北-河南等20余城市的主要水源,直接供水人口达7900万^[7],供水安全和水生态状况一直是丹江口水库相关研究工作的重点^[7-8].自2013年丹江口水库蓄水以来,库区水体和底泥中的PAHs含量和污染来源的报道较少.开展丹江口水库蓄水后库区主要持久性有机污染物PAHs在水体中的含量、分布与来源研究,并评价其生态风险对丹江口库区的生态环境安全具有重要意义.本研究通过采集2020年丹江口水库丰水期(9月)和枯水期(12月)20个采样点的水样,系统研究了不同水期丹江口水库库湾、丹库、汉库及坝前等区域水体中PAHs的含量、分布及主要来源,并对其生态风险和健康风险进行评估,以期为丹江口水库地表水环境质量保障和痕量有机污染物治理提供基础数据.

1 材料方法

1.1 化学品和试剂

16种PAHs包括萘(Nap)、蒽(Ace)、二氢蒽(Acy)、芴(Flu)、菲(Phe)、葱(Ant)、荧葱(Fla)、芘(Pyr)、苯并葱(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b]荧葱(BbF)、苯并[k]荧葱(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并芘(InP)、二苯并[a,h]葱(DahA)和苯并[g,h,i]芘(BghiP)混标购自上海安谱实验科技股份有限公司,正己烷、二氯甲烷、丙酮和乙酸乙酯均为色谱纯,购自上海安谱实验科技股份有限公司.

1.2 样品采集与处理

本研究共在丹江口水库设置20个采样点(图1).水样分别采集于2020年9月(丰水期)和12月(枯水期),采用5L的玻璃采水器采集0~50cm表层水体,采集后过0.45 μ m滤膜并保存于1L棕色玻璃瓶中.所有的样品尽快运回实验室,并于4 $^{\circ}$ C保存待分析.

采用C18固相萃取柱(Supelclean,3mL,500mg)萃取水体样品中的PAHs.萃取后采用10mL二氯甲烷洗脱1次,加10mL乙酸乙酯重复洗脱1次,再采用10mL二氯甲烷-乙酸乙酯(体积比1:1)洗脱1次,以上洗脱步骤重复2次.将所有洗脱液收集后,氮吹浓缩至1.0mL,转移到进样瓶中,待上机分析.

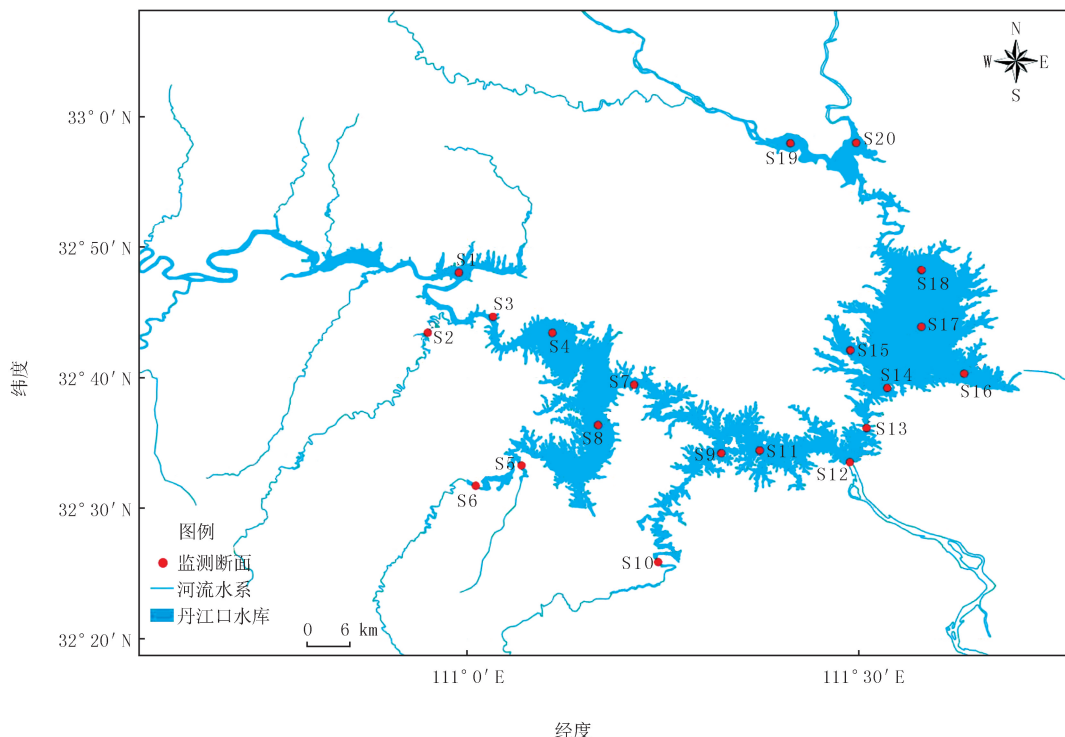


图1 丹江口库区PAHs监测点位示意图

Fig.1 The sample site of PAHs in Danjiangkou Reservoir

1.3 样品测试分析

采用气相色谱-质谱联用(GC-MS/MS, Agilent Technologies, 7890B-7000C)对丹江口库区表层水中 16 种 EPA 优先控制的 PAHs 污染物进行分析.分析条件为色谱柱采用 DB-5MS 熔融石英毛细柱(柱长 30 m, 内径 250 μm , 液膜厚度 0.25 μm), 初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 310 $^{\circ}\text{C}$, 采用前端进样方式进样, 进样量为 1.0 μL . 载气为氦气; 流速为 2.25 mL/min, 氮气 1.5 mL/min, 全程 40.5 min. 离子源为 EI 源; 离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$; 接口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$. 离子化能量为 70 eV; 扫描方式选择同步离子扫描方式(SIM)/全扫描方式(SCAN)对 16 种 PAHs 标准液进行检测, 结合谱库检索, 对 PAHs 各单体进行定性分析, 锁定各单体保留时间与特征离子, 用 SCAN 模式对样品浓缩液进行测定.

1.4 质量控制与保证

水样在处理过程中设置了平行样、程序空白与方法空白. 平行样分析中 PAHs 的相对偏差均在 20% 以内, 在误差允许范围内, 所设置的方法空白中没有目标化合物检出. 样品中 PAHs 的方法检出限为 0.03~0.58 ng/L. 16 种 PAHs 的加标回收率为 69%~110%, 检测结果经回收率校正.

1.5 生态风险评价

应用 KALF 等^[9] 1997 年提出的风险熵值法(risk quotient, RQ, 熵记为 R)对丹江口库区地表水中 PAHs 的生态风险进行评价. 这是一种简单且保守的生态风险表征方法, 该方法通过计算每一种 PAH 的暴露含量与风险标准值的商, 即风险熵值. 若风险熵值大于 1, 则认为该 PAH 具有潜在生态风险, 且值越大, 其潜在生态风险越大^[9], 其公式为 $R = C_{\text{PAHs}}/C_{\text{QV}}$, 式中, C_{PAHs} 为 PAHs 的含量; C_{QV} 为该介质中相应的 PAHs 的风险标准值. KALF 等^[9] 在此基础上提出了可忽略风险含量(negligible concentrations, NCs)和最高允许风险含量(maximum permissible concentrations, MPCs) 2 个界限值, 其公式分别为: $R_{\text{NCs}} = C_{\text{PAHs}}/C_{\text{QV}(\text{NCs})}$, $R_{\text{MPCs}} = C_{\text{PAHs}}/C_{\text{QV}(\text{MPCs})}$, 式中, $C_{\text{QV}(\text{NCs})}$ 为可忽略风险标准值; $C_{\text{QV}(\text{MPCs})}$ 为最高允许风险标准值. KALF 等^[9] 主要提出了 10 种单体 PAHs 的生态风险标准值, 曹治国等^[10] 推断出了其他 6 种单体 PAHs(Acy、Ace、Flu、Pyr、BbF 和 DahA)的生态风险标准值. 地表水体中溶解态 PAHs 单体最低风险标准值(NCs)及最高风险标准值(MPCs)等参数值详见表 1.

表 1 单体 PAHs 的 NCs 及 MPCs 参数值

Tab. 1 The NCs and MPCs parameter values of monomer PAHs

	ng/L									
PAHs	Nap	Ace	Acy	Flu	Phe	Fla	Pyr	BbF	BkF	BaP
NCs	12	0.7	0.7	0.7	3	3	0.7	0.1	0.4	0.5
MPCs	1 200	70	70	70	300	300	70	10	40	50

1.6 数据处理

采用 SPSS 20.0 软件对数据进行差异显著性分析, $p < 0.05$ 为差异显著. 采用 Graphpad Prism 9.0 进行图形绘制.

2 结果与讨论

2.1 丹江口水库地表水中 PAHs 的污染水平及时空分布

对丹江口库区不同区域 20 个点位中 16 种优先控制的 PHAs 检测发现, 在丹江口水库地表水中共检出 PAHs 10 种, 各 PAHs 的检出情况见表 2, 原始数据见附录表 S1 和 S2. 从表 2 可以看出, 丹江口库区丰水期及枯水期 16 种 PAHs 总质量浓度(总 PAHs)分别为 64.64~360.21 ng/L 和 23.05~202.11 ng/L; 均值分别为 170.46 ng/L 和 74.17 ng/L. 与国内外其他饮用水源地地表水中的 PAHs 质量浓度相比, 丹江口库区的 PAHs 质量浓度与显著低于武汉长江典型饮用水源(57.04~475.79 ng/L)^[11]、太湖(831~2 425 ng/L)^[12], 部分点位高于安徽池州升金湖(54.7~148.0 ng/L)^[13].

对丹江口库区各监测点位中 PAHs 的组成分析发现, 在不同水期, 丹江口库区各采样点均未检出 Ant、Chr、BaA、DbA、IcdP 和 BghiP 等 6 种 PHAs, 其余 10 种有不同程度的检出. 丰水期, 检出率最高的为 Nap、Flu, 检出率均为 100%, 其质量浓度分别为 10.42~116.97 ng/L 和 1.077~80.13 ng/L, 均值分别为

35.76 ng/L和 40.83 ng/L;其次为 Phe,检出率高达 95%,最大质量浓度为 99.55 ng/L,平均质量浓度为 7.73 ng/L;此外,Fla、Pyr 及 BaP 也有零星检出。在枯水期,丹江口库区检出的 PAHs 种类较丰水期多;Flu 和 Phe 在枯水期的检出率最高,均为 95%,其质量浓度分别为 80.39 ng/L 和 162.85 ng/L,均值为 39.94 ng/L 和 62.53 ng/L;其次为 Nap 和 Ace,检出率均为 90%;除此之外,检出率较高还有 Pyr、Acy 及 Fla,检出率在 30%~40%,BbF 和 BkF 也有少量检出。从整个丹江口水库来看,Nap、Flu 和 Phe 为丹江口库区检出率最高的 PHAs。

《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)均对地表水及饮用水中 BaP 含量进行了规定,根据本研究结果,丹江口水库仅在丰水期的汉库浪河库湾点位检出,质量浓度为 11.90 ng/L,其质量浓度均高于《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)(2.86 ng/L)及《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)(10 ng/L)的质量浓度限值。鉴于丹江口库区 20 个点位中丰水期及枯水期两季仅在枯水期的一个点位检出,检出率较低,建议对该项指标加强跟踪监测。此外,对丹江口水库中 8 种致癌性 PAHs (BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、InP、DbA 及 BghiP)进行分析,结果表明,在丹江口水库致癌性 PAHs 的检出率较低,仅 BAP、BbF 和 BkF 3 种偶有检出且均出现在丹江口库区支流库湾,其中 BaP 在丰水期的检出率为 5%,检出点位位于浪河库湾;BbF 和 BkF 在枯水的检出率也分别为 5%,检出点位均在剑河库湾。

表 2 丹江口库区不同类型 PAHs 的检出情况

Tab. 2 The occurrence of different types of PAHs in Danjiangkou Reservoir

化合物名称	丰水期(9月)				枯水期(12月)			
	质量浓度/(ng·L ⁻¹)			检出率/%	质量浓度/(ng·L ⁻¹)			检出率/%
	最小值	最大值	平均值		最小值	最大值	平均值	
萘(Nap)	10.42	116.97	35.76	100	ND	162.26	67.23	90
二氢萘(Ace)	ND	ND	ND	0	ND	2.25	1.36	90
萘烯(Acy)	ND	ND	ND	0	ND	2.17	1.59	35
芴(Flu)	1.08	80.13	40.83	100	ND	80.39	39.94	95
蒽(Ant)	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0
菲(Phe)	ND	99.55	7.725	95	ND	162.85	62.53	95
荧蒽(Fla)	ND	7.56	5.64	10	ND	2.27	1.83	30
芘(Pyr)	ND	12.04	12.04	5	ND	1.84	1.12	40
苯并[a]蒽(BaA)	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0
蒽(Chr)	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0
苯并(b)荧蒽(BbF)	ND	ND	ND	0	ND	3.19	3.19	5
苯并(k)荧蒽(BkF)	ND	ND	ND	0	ND	0.17	0.17	5
苯并芘(BaP)	ND	11.90	11.90	5	ND	ND	ND	0
二苯并[a,h]蒽(DbA)	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0
茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0
苯并[g,h,i]茚(BghiP)	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	0
总 PAHs	64.64	360.21	170.46	100	23.05	202.11	74.17	0

注:ND表示未检出。

对丹江口库区 PAHs 的时空分布情况(图 2)进行分析发现:在不同水期,丹江口库区总 PAHs 变化趋势呈现为丰水期大于枯水期。本研究丹江口库区丰水期 PAHs 质量浓度高于枯水期的分布特征与太子河^[14]、太湖^[15]、长江干流^[16]的分布特征相似,该现象的原因可能是丰水期降雨会增加地表水 PAHs 湿沉降和地表径流的输入。另外,降雨引起沉积物扰动导致沉积物中 PAHs 再次进入水环境也是其可能的原因^[17]。从空间分布情况来看,丹江口库区库湾地表水中的总 PAHs 明显高于丹库、汉库及坝前,库区内丹库、汉库和坝前的总 PAHs 无显著差异。丰水期,库湾总 PAHs 均值为 255.43 ng/L,丹库总 PAHs 均值为 107.67 ng/L,汉

库总 PAHs 均值 116.51 ng/L, 坝前总 PAHs 为 122.49 ng/L. 枯水期库湾总 PAHs 均值为: 121.21 ng/L, 丹库总 PAHs 均值为 49.27 ng/L, 汉库总 PAHs 均值 33.01 ng/L, 坝前总 PAHs 为 51.19 ng/L. 对总 PAHs 较高的库湾区进一步分析发现, 在本次检测的 7 条主要支流入库库湾地表水中, 丰水期 S2(泗河库湾)的总 PAHs 质量浓度最高, 为 360.22 ng/L, 其次为 S6(官山河库湾), 为 348.78 ng/L; 枯水期 S1(汉江库湾)的总 PAHs 质量浓度最高, 为 202.12 ng/L, 其次为 S2(泗河库湾), 为 176.17 ng/L. 库湾总 PAHs 质量浓度明显高于库区可能是由于各支流水体由上游流至下游的过程中持续被沿途城镇工业企业产生的 PAHs 所污染, 导致库湾 PAHs 含量较高; 而各支流汇入库区后, 库区内水体中的多环芳烃含量被水体稀释. 因此, 在丹江口库区总 PAHs 质量浓度呈现出库湾区明显高于丹库、汉库及坝前区域的空间分布特点.

关于丹江口水库地表水中 PAHs 污染情况的现有研究非常有限, 本研究将此次调查结果与已发表数据进行了对比. 其中, 张胜等^[18]2019年9月的调查中仅有1个点位(坝前)涉及丹江口水库, 与本研究中的 S12 点位基本相同, 2 次调查结果的对比详见附录表 S3. 结果显示: 2019年9月在坝前点位检测出 PAHs 8 种, 质量浓度最高的为 Nap(101.74 ng/L), 其次是 Phe(33.39 ng/L). 2020年9月和12月检测出 PAHs 4 种, 质量浓度相对较高的同样是 Nap 和 Phe, 其次是 Flu、QI 等^[19]2014年12月的调查中有 20 个点位涉及丹江口水库, 其中丹库 13 个, 汉库 7 个, 与本研究(丹库 7 个点位, 汉库 6 个点位)调查结果的对比详见附录表 S4. 结果显示 2014年12月检测出常见 PAHs 16 种, 其中 Phe 质量浓度最高, 其次是 Ace 和 Flu, 这 3 种 PAHs 的质量浓度都是汉库高于丹库. 2020年9月和12月共检测出 PAHs 9 种, 其中质量浓度最高的仍是 Phe, 其次是 Flu 和 Nap, 并且同样是汉库高于丹库.

2.2 丹江口库区地表水中 PAHs 的组成及来源解析

根据苯环数量对 16 种 PAHs 进行分类, 苯环数为 2~3 环的为低分子 PAHs, 4 环的为中分子 PAHs, 5~6 环的为高分子 PAHs^[1]. 根据本次研究结果(图 3~4), 丹江口水库无论是丰水期还是枯水期, 水体中的 PAHs 主要成分均为低分子 PAHs. 丰水期, 各采样点位低分子 PAHs 的占比达 69%~100%; 仅 8 个点位存在部分中、高分子 PAHs; 枯水期虽然有 11 个点位检出中、高分子量的 PAHs, 但含量均较低, 所有采样点中低分子量 PAHs 占比范围为 95%~100%. 可能是由于水体中 PAHs 具有疏水亲脂性, 相比中、低环 PAHs, 高环 PAHs 具有辛醇水分配系数高、溶解度低等特征, 在水体中更倾向于吸附在悬浮颗粒物或沉积物表面, 是造成地表水中溶解性 PAHs 结构组成差异的主要原因^[20-21]. 此外, 也可能与丹江口库区周边的经济活动具有密切的关系, 丹江口库区及支流沿线区域分布着大量农田, 农业生产活动频繁, 秸秆等生物质的低温不完全燃烧主要产生低环的 PAHs^[22]. 这一结果与漳卫南运河^[10]、太子湖^[15]及太湖^[16]等水体中 PAHs 的组成特征基本一致.

环境中的多环芳烃的污染主要是由人为因素所致, 包括石油源和燃烧源两大类^[23]. 其中石油源主要来自石油的开采运输等过程, 以及在使用过程中的排放及泄露; 而燃烧源主要是指在工业生产过程中石化燃料的燃烧以及机动车尾气的排放等过程^[24]. 因此, 对丹江口水库地表水中多环芳烃进行来源解析可明确水体中 PAHs 污染物的来源, 为从根本上解决污染问题提供理论依据. 目前多环芳烃的来源解析可采用特征化合物法、特征比值法和主成分分析法 3 种方式^[25-26]. 利用 PAHs 特征化合物法和同分异构体比值法可以大致地判断环境介质中 PAHs 的大致来源, 但由于 PAHs 各组分间理化性质或受外界环境条件的影响, 使 PAHs 各组分从排放源到环境介质的迁移转化过程中发生改变, 导致环境介质与排放源的 PAHs 同分异构

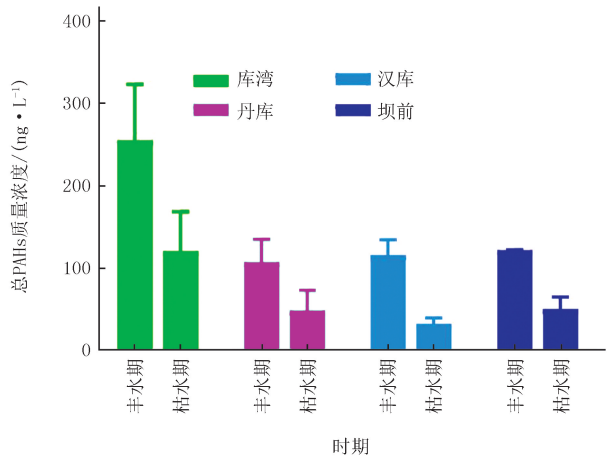


图2 丹江口库区总PAHs的时间及空间分布情况

Fig. 2 The temporal and spatial distribution of total PAHs in Danjiangkou Reservoir

体比值可能存在一定的差异,因此,在判断 PAH 污染来源时,简单的利用特征比值法可能会存在一定的误差^[25].因子分析是将多个指标简化成主要因子,对环境样品进行分类和识别,并推测出不同因子所指示的 PAHs 污染来源^[26],可提高分析结果的可靠性,且该方法已在沉积物、灰尘及地表水等多种环境介质中运用^[27-28].因此,本研究中采用主成分分析法解析丹江口水库不同采样点在不同采样时期的 PAHs 的污染来源.本次研究运用 SPSS 20.0 软件对丹江口水库中地表水中 PAHs 进行源解析,采用主成分分析法结合方差最大正交旋转法,具体结果详见表 3.

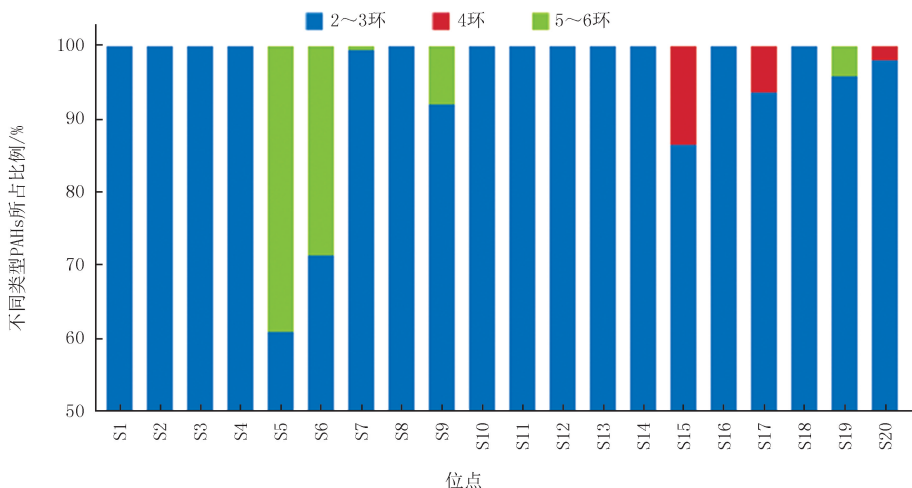


图3 丰水期不同采样点位PAHs构成情况

Fig.3 Composition of PAHs at different sampling sites in the high flow period

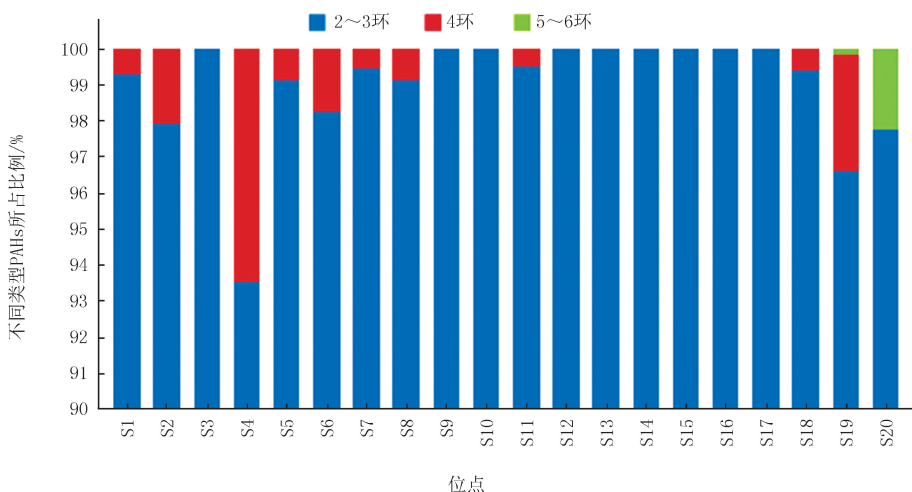


图4 枯水期不同采样点位PAHs构成情况

Fig.4 Composition of PAHs at different sampling sites in the low flow period

丰水期主成分分析结果中共提取出 2 个主因子,累积方差贡献率达到 78.72%,基本涵盖了污染物来源的信息.因子 1 中 Flu、Phe 及 Fla 载荷较高,均超过 0.90,因子 2 中 Pyr 载荷较高,达到 0.84.相关研究表明,Flu、Fla 及 Phe 均为煤炭燃烧来源或汽车尾气排放来源;Pyr 也是汽车尾气排放或煤炭燃烧来源.因此,丹江口库区各采样点丰水期 PAHs 的来源可能主要来自各支流沿线居民生活排放或汽车尾气排放所导致.

枯水期主成分分析结果中共提取出 4 个因子,累积方差贡献率达 82.57%,基本涵盖了污染物的来源信息.因子 1 中 Nap、Pyr 及 BkF 载荷较高,均高于 0.67;因子 2 中 Flu 及 Phe 的载荷较高,均高于 0.90;因子 3 中 Acy 及 Fla 的载荷较高,均高于 0.74;因子 4 中 Ace 及 BbF 的载荷较高.相关研究表明,Nap 主要来源于

原油和原煤的燃烧;Pyr 主要为汽车尾气排放或煤炭燃烧来源,Flu、Fla 及 Phe 均为煤炭燃烧来源或汽车尾气排放来源;Acy 来源为木柴燃烧,BkF 及 BkB 则均来自柴油和汽油的燃烧.因此,丹江口库区各采样点枯水期 PAHs 的来源主要为煤炭燃烧和汽车尾气,其来源可能是由各支流沿线居民生活煤炭燃烧及汽车尾气所产生的.

表 3 丹江口库区不同水期地表水中 PAHs 的主成分分析结果

Tab. 3 Results of principal component analysis of PAHs in surface water of Danjiangkou Reservoir in different water periods

PAHs	丰水期		枯水期			
	因子 1	因子 2	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
萘(Nap)	-0.208	-0.549	0.849	-0.159	-0.352	0.092
二氢萘(Ace)	-	-	0.333	-0.095	0.222	0.769
萘烯(Acy)	-	-	0.094	0.112	0.887	0.107
芴(Flu)	0.982	0.069	0.142	0.961	0.014	-0.119
菲(Phe)	0.985	0.069	-0.054	0.981	-0.044	0.042
荧蒽(Fla)	0.951	0.033	0.392	0.084	0.744	0.309
芘(Pyr)	-0.150	0.849	0.678	0.201	0.447	-0.183
苯并(b)荧蒽(BbF)	-	-	0.100	0.002	0.146	0.930
苯并(k)荧蒽(BkF)	-	-	0.733	0.118	0.210	0.178
苯并芘(BaP)	0.358	0.458	-	-	-	-
方差贡献率/%	58.08	20.64	22.48	22.15	19.57	18.35
累积方差贡献率/%	58.08	78.72	22.48	44.63	64.21	82.57

2.3 生态风险评价

本研究分别对丹江口库区丰水期及枯水期不同采样点位进行风险熵值测算,并根据总 PAHs 的生态风险熵等级划分标准(表 4)对各点位的生态风险进行评价.结果表明丹江口水库在丰水期及枯水期所有采样点位的的最小风险熵值均小于 800,丰水期,丹江口库区各点位 $R_{\text{总PAHs(NCs)}}$ 的范围在 3.79~151.59;枯水期各点位 $R_{\text{总PAHs(NCs)}}$ 的范围在 3.31~24.43;丰水期各位点最大风险熵值 $R_{\text{总PAHs(MPCs)}}$ 范围在 0.04~1.51; $R_{\text{总PAHs(MPCs)}}$ 最大的点位是 S19,丹库盛湾镇,其他采样点均接近 0 值;枯水期所有点位中的 $R_{\text{总PAHs(MPCs)}}$ 均接近 0 值.丹江口库区各点位最小风险熵值 $R_{\text{总PAHs(NCs)}}$ 见图 5.

表 4 总 PAHs 生态风险熵等级划分

Tab. 4 Ecological risk quotient classification of total PAHs

风险等级	总 PAHs		风险等级	总 PAHs	
	$R_{\text{总PAHs(NCs)}}$	$R_{\text{总PAHs(MPCs)}}$		$R_{\text{总PAHs(NCs)}}$	$R_{\text{总PAHs(MPCs)}}$
无生态风险	=0	-	中等生态风险-2	<800	≥1
低生态风险	≥1;<800	=0	高生态风险	≥800	≥1
中等生态风险-1	≥800	≥0			

综上所述,采用风险熵值法评价,丹江口水库枯水期所有采样点位均为低风险;丰水期除 S19 采样点为中等风险外,其余采样点均为低生态风险.对 S19 的结果进行详细分析发现,S19 于丹江口水库丹江支流入库库湾,可能是由于汛期雨水的冲刷导致多环芳烃类污染源冲入丹江导致此处污染增加,建议对该点位加强监测.

3 结论

(1)丹江口库区各点位均不同程度检出 PAHs 的存在.其中,丰水期共检出 PAHs 6 种,质量浓度在

64.64~360.21 ng/L,均值为170.46 ng/L,枯水期共检出PAHs 9种,质量浓度在23.05~202.11 ng/L,均值为74.17 ng/L.PAHs组成来看,Nap、Flu及Phe是丹江口库区检出率最高的PHAs,8种致癌性PAHs(BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、InP、DbA及BghiP)的检出率较低,仅BAP、BbF及BkF 3种偶有检出,且均在入库支流库湾被检出;从空间分布来看,丹江口库区库湾PAHs含量明显高于库区中丹库、汉库及坝前,库区内丹库、汉库及坝前的PAHs质量浓度无显著性差异。

(2)丹江口库区无论是丰水期还是枯水期,水体中的PAHs主要成分均为低分子PAHs,占比达69%~100%。通过对丹江口水库不同时期的PAHs的污染情况进行来源解析发现,丹江口水库丰水期和枯水期主要的污染来源都是来自煤炭燃烧及汽车尾气排放。

(3)对丹江口水库不同时期PAHs污染情况进行生态风险评价,结果显示,丹江口库区枯水期所有采样点位均为低风险;仅丰水期S19采样点位为中等风险,其余采样点位均为低风险,建议对该点位所在支流加强监测。

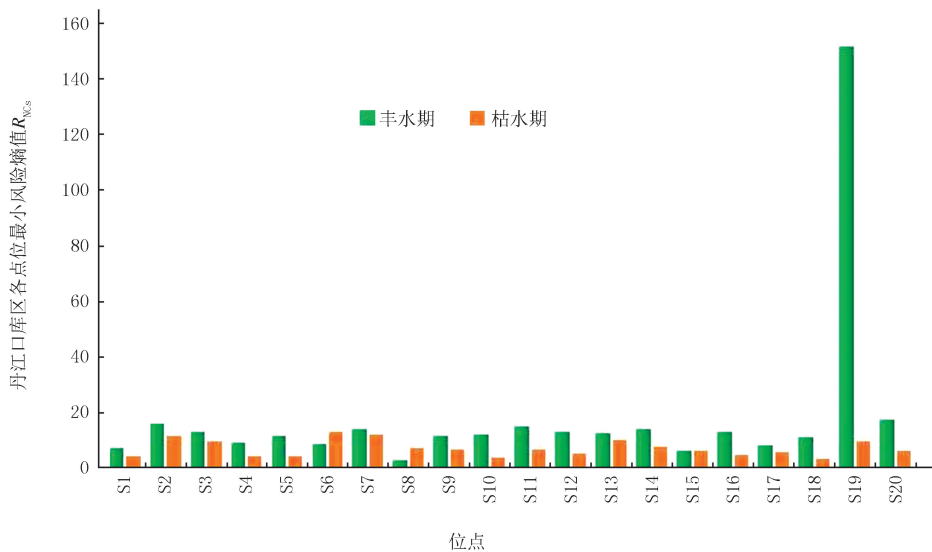


图5 不同水期丹江口库区各点位最小风险熵值 R_{NCs}

Fig.5 Minimum ecological risk quotient R_{NCs} of each point in Danjiangkou Reservoir at during Different water periods

附录见电子版(DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.06.09.0001).

参 考 文 献

- [1] ZHAO C C, XU J T, SHANG D W, et al. Application of constructed wetlands in the PAH remediation of surface water: a review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 780: 146605.
- [2] 毕丽玫, 郝吉明, 宁平, 等. 昆明城区大气 $PM_{2.5}$ 中 PAHs 的污染特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2015, 35(3): 659-667.
BI L M, HAO J M, NING P, et al. Characteristics and sources apportionment of $PM_{2.5}$ -bound PAHs in Kunming[J]. China Environmental Science, 2015, 35(3): 659-667.
- [3] 陈刚, 周潇雨, 吴建会, 等. 成都市冬季 $PM_{2.5}$ 中多环芳烃的源解析与毒性源解析[J]. 中国环境科学, 2015, 35(10): 3150-3156.
CHEN G, ZHOU X Y, WU J H, et al. Source apportionment and toxicity quantitation of $PM_{2.5}$ -associated polycyclic aromatic hydrocarbons obtained from Chengdu, China[J]. China Environmental Science, 2015, 35(10): 3150-3156.
- [4] YUAN H Z, LIU E F, ZHANG E L, et al. Historical records and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) and organochlorine pesticides(OCPs) in sediment from a representative plateau lake, China[J]. Chemosphere, 2017, 173: 78-88.
- [5] KHUMAN S N, CHAKRABORTY P, CINCINELLI A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters and riverine sediments of the Hooghly and Brahmaputra Rivers in the Eastern and Northeastern India[J]. Science of the Total Environment, 2018, 636: 751-760.
- [6] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J]. 中国环境监测, 1990, 6(4): 1-3.
ZHOU W M, FU D Q, SUN Z G. Blacklist of priority pollutants in water[J]. Environmental Monitoring in China, 1990, 6(4): 1-3.
- [7] ZHANG C, NONG X Z, ZHONG H A, et al. A framework for exploring environmental risk of the longest inter-basin water diversion pro-

- ject under the influence of multiple factors:a case study in China[J].*Journal of Environmental Management*,2022,322:116036.
- [8] 宋高飞,张春梅,朱宇轩,等.南水北调中线浮游植物群落分布特征及其影响因素[J].*河南师范大学学报(自然科学版)*,2023,51(4):17-26.
SONG G F,ZHANG C M,ZHU Y X,et al.Distribution characteristics of phytoplankton communities and their influencing factors along the Middle Route of South-to-North Water Diversion Project[J].*Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*,2023,51(4):17-26.
- [9] 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.
- [10] 曹治国,刘静玲,王雪梅,等.漳卫南运河地表水中溶解态多环芳烃的污染特征、风险评价与来源辨析[J].*环境科学学报*,2010,30(2):254-260.
CAO Z G,LIU J L,WANG X M,et al.Pollution characteristics,ecological risk assessment and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)in surface water from the Zhangweinan River[J].*Acta Scientiae Circumstantiae*,2010,30(2):254-260.
- [11] 张坤锋,付青,涂响,等.武汉典型饮用水水源中典型 POPs 污染特征与健康风险评估[J].*环境科学*,2021,42(12):5836-5847.
ZHANG K F,FU Q,TU X,et al.Pollution characteristics and risk assessment of typical POPs in typical drinking water sources in Wuhan [J].*Environmental Science*,2021,42(12):5836-5847.
- [12] 姜丽丽,朱洁羽,王远坤,等.太湖饮用水源地多环芳烃分布特征和溯源分析[J].*南京大学学报(自然科学)*,2016,52(2):361-369.
JIANG L L,ZHU J Y,WANG Y K,et al.Distribution characteristics and source identification analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources in Taihu Lake Basin[J].*Journal of Nanjing University(Natural Sciences)*,2016,52(2):361-369.
- [13] 孙恬,叶斌,王延华,等.中国湖泊 PAHs 污染现状及其源解析研究进展[J].*环境科学与技术*,2020,43(6):151-160.
SUN T,YE B,WANG Y H,et al.Pollution of PAHs in China's Lakes and its source apportionment;a review[J].*Environmental Science & Technology*,2020,43(6):151-160.
- [14] SONG X Y,HU X J,HE M M,et al.Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface water of Taizi River, Northeast of China[J].*Environmental Monitoring and Assessment*,2013,185(10):8375-8382.
- [15] KONG J J,DAI Y X,HAN M S,et al.Nitrated and parent PAHs in the surface water of Lake Taihu, China: occurrence, distribution, source, and human health risk assessment[J].*Journal of Environmental Sciences*,2021,102:159-169.
- [16] 杨梦茹,徐雄,王东红,等.长江典型江段水体 PAHs 的分布特征、来源及其生态风险[J].*中国环境科学*,2022,42(11):5308-5317.
YANG M R,XU X,WANG D H,et al.Distribution characteristics,source and ecological risks assessment of PAHs in water bodies of typical sections of the Yangtze River[J].*China Environmental Science*,2022,42(11):5308-5317.
- [17] ZHU Y X,LIANG B,XIA W W,et al.Assessing potential risks of aquatic polycyclic aromatic compounds via multiple approaches:a case study in Jialing and Yangtze Rivers in downtown Chongqing,China[J].*Environmental Pollution*,2022,294:118620.
- [18] 张胜,苏紫颖,林莉,等.泄洪对典型有机污染物迁移转化行为的影响:以丹江口水库为例[J].*湖泊科学*,2022,34(1):108-117.
ZHANG S,SU Z Y,LIN L,et al.The influence of flood discharge on the migration and transformation of typical organic pollutants;a case study on the Danjiangkou Reservoir[J].*Journal of Lake Sciences*,2022,34(1):108-117.
- [19] QI Y L,OWINO A A,MAKOKHA V A,et al.Occurrence and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Hanjiang River Basin and the Danjiangkou Reservoir, China [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: an International Journal*, 2016, 22 (5): 1183-1196.
- [20] AKKANEN J,KUKKONEN J V K.Measuring the bioavailability of two hydrophobic organic compounds in the presence of dissolved organic matter[J].*Environmental Toxicology and Chemistry*,2003,22(3):518-524.
- [21] 张士超,姚宏,向鑫鑫,等.沈抚新城地下水中 PAHs 的污染特征及健康风险评估[J].*环境科学*,2019,40(1):248-255.
ZHANG S C,YAO H,XIANG X X,et al.Pollution characteristic and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the groundwater of Shen-fu new city in the Hunhe River Basin[J].*Environmental Science*,2019,40(1):248-255.
- [22] KHANAL R,FURUMAI H,NAKAJIMA F,et al.Carcinogenic profile,toxicity and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons accumulated from urban road dust in Tokyo,Japan[J].*Ecotoxicology and Environmental Safety*,2018,165:440-449.
- [23] MA X H,HAN X X,JIANG Q L,et al.Historical records and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons over the past 100 years in Dianchi Lake,a plateau lake in southwest China[J].*Archives of Environmental Contamination and Toxicology*,2018,75(2):187-198.
- [24] 万宏滨,周娟,罗端,等.长江中游湖泊表层沉积物多环芳烃的分布、来源特征及其生态风险评估[J].*湖泊科学*,2020,32(6):1632-1645.
WAN H B,ZHOU J,LUO D,et al.Distribution,source characteristics and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of lakes along the middle reaches of the Yangtze River[J].*Journal of Lake Sciences*,2020,32(6):1632-1645.
- [25] LI S Y,TAO Y Q,YAO S C,et al.Distribution,sources,and risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from 28 lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River region,China[J].*Environmental Science and Pollution Research*,2016,23(5):4812-4825.

- [26] 陈锋,孟凡生,王业耀,等.松花江水体中多环芳烃污染源解析因子分析研究[J].环境科学与技术,2016,39(3):105-110.
CHEN F, MENG F S, WANG Y Y, et al. Source apportionment of water pollution in Songhua River Basin[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39(3): 105-110.
- [27] 康杰,胡健,朱兆洲,等.太湖及周边河流表层沉积物中 PAHs 的分布、来源与风险评价[J].中国环境科学,2017,37(3):1162-1170.
KANG J, HU J, ZHU Z Z, et al. Distribution, source and risk assessment of PAHs in surface sediments from Taihu Lake and its surrounding rivers[J]. China Environmental Science, 2017, 37(3): 1162-1170.
- [28] 杜士林,丁婷婷,董淮晋,等.沙颍河流域水环境中多环芳烃污染及风险评价[J].农业环境科学学报,2020,39(3):601-611.
DU S L, DING T T, DONG H J, et al. Pollution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water environment of Shaying River Basin, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(3): 601-611.

Pollution characteristics, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Danjiangkou Reservoir

Li Shuyin, Guo Wensi, Li Ruiwen, Li Tiancui

(Changjiang Basin Ecology and Environment Monitoring and Scientific Research Center, Changjiang Basin Ecology and Environment Administration, Ministry of Ecology and Environment, Wuhan 430010, China)

Abstract: To investigate the pollution characteristics, sources and potential ecological risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water of Danjiangkou Reservoir, 16 priority control PAHs were investigated and analyzed in surface water from 20 sampling sites of Danjiangkou Reservoir in September (abundant water period) and December 2020 (dry water period), respectively. It was found that six PAHs were detected in the Danjiangkou reservoir area during the abundant water period, with mass concentrations ranging from 64.64 to 360.21 ng/L and a mean value of 170.46 ng/L, and nine PAHs were detected during the dry water period, with mass concentrations ranging from 23.05 to 202.11 ng/L and a mean value of 74.17 ng/L. The mass concentrations of the total PAHs were slightly higher during the abundant water period than the dry water period. In different water periods in Danjiangkou Reservoir Area, Anthracene (Ant), perylene (Chr), benzo[a]anthracene (BaA), dibenzo[a,h]anthracene (DbA), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdP), and benzo[g,h,i]pyrene (BghiP) were not detected, and the remaining 10 were detected with varying degrees of intensity, of which naphthalene (Nap), fluorene (Flu) and phenanthrene (Phe) were the most detected PHAs. In terms of spatial distribution, the PAHs content was highest at each point in Danjiangkou Reservoir Bay, and was significantly lower in Dankou, Hankou and in front of the dam than in the Reservoir Bay. By using principal component analysis to analyze the sources of PAHs in the Danjiangkou reservoir area, it was found that the sources of PAHs in the Danjiangkou reservoir area were similar during the abundant water period and the dry water period, and the main sources were the combustion of coal and gasoline or automobile exhaust emissions. The entropy value method was used to evaluate the ecological risk of PAHs in Danjiangkou Reservoir in different periods, and it was found that the 20 sampling sites in Danjiangkou Reservoir were all at low risk during the dry water period, and that all the other sites were at low risk during the abundant water period, except for S19, which was at medium risk. In summary, PAHs in surface water of Danjiangkou Reservoir are at low risk.

Keywords: Danjiangkou Reservoir; polycyclic aromatic hydrocarbons; pollution characteristics; source; ecological risk

[责任编辑 刘洋 杨浦]

附 录

表 S1 丹江口库区丰水期(2020年9月)不同类型 PAHs 的检出情况

Tab. S1 Detection of different types of PAHs in Danjiangkou reservoir area during the abundant water period(Sep. 2020)

点位	Nap	Flu	Phe	Fla	Pyr	BaP	ng/L	备注
S1	21.15	25.05	129.62	ND	ND	ND		汉江库湾
S2	116.97	80.39	162.86	ND	ND	ND		泗河库湾
S3	67.47	58.50	134.62	ND	ND	ND		汉库
S4	30.83	28.17	63.36	ND	ND	ND		汉库
S5	18.62	47.52	51.67	ND	ND	ND		剑河库湾
S6	28.08	38.44	39.55	ND	ND	ND		官山河库湾
S7	18.63	22.74	26.54	ND	ND	ND		汉库
S8	31.51	32.13	42.37	ND	ND	ND		汉库
S9	33.04	35.14	66.20	ND	ND	11.90		坝前(汉库)
S10	87.60	64.03	99.41	ND	ND	ND		浪河库湾
S11	21.65	29.16	40.84	ND	ND	ND		坝前(汉库)
S12	22.43	42.73	57.65	ND	ND	ND		坝前(丹库)
S13	45.38	32.08	44.71	ND	ND	ND		坝前(丹库)
S14	19.70	52.57	72.68	ND	ND	ND		丹库
S15	22.86	26.06	28.05	ND	12.04	ND		丹库
S16	29.72	39.25	52.46	ND	ND	ND		丹库
S17	16.88	31.20	62.69	7.56	ND	ND		丹库
S18	10.43	26.83	27.39	ND	ND	ND		丹库
S19	96.81	60.49	120.30	ND	ND	11.90		丹江库湾
S20	36.70	50.39	85.37	3.72	ND	ND		老灌河库湾

注:ND表示未检出,下同.

表 S2 丹江口库区枯水期(2020 年 12 月) 不同类型 PAHs 的检出情况

Tab. S2 Detection of different types of PAHs in the Danjiangkou reservoir area during the dry period(Dec. 2020)

点位	Nap	Ace	Acy	Flu	Phe	Fla	Pyr	BbF	BkF	ng/L
S1	19.61	1.14	1.67	80.14	99.56	ND	ND	ND	ND	
S2	162.27	1.96	ND	3.34	4.97	2.28	1.35	ND	ND	
S3	48.41	1.12	1.64	2.13	3.84	ND	ND	ND	ND	
S4	19.21	ND	ND	1.26	1.08	1.49	ND	ND	ND	
S5	105.08	1.47	ND	2.23	2.31	ND	1.00	ND	ND	
S6	52.19	1.38	ND	2.22	2.84	ND	1.03	ND	ND	
S7	21.07	1.70	ND	3.06	2.49	2.03	1.58	ND	ND	
S8	24.41	1.11	ND	2.02	1.59	1.26	ND	ND	ND	
S9	38.01	1.17	ND	2.44	2.84	ND	ND	ND	ND	
S10	97.88	1.04	ND	1.55	1.63	ND	ND	ND	ND	
S11	38.67	ND	ND	1.70	2.00	ND	1.21	3.19	ND	
S12	59.41	1.10	ND	2.06	2.84	ND	ND	ND	ND	
S13	32.10	1.28	1.49	2.10	ND	ND	ND	ND	ND	
S14	23.78	1.01	1.02	1.08	1.12	ND	ND	ND	ND	
S15	23.58	1.63	ND	2.23	2.96	ND	ND	ND	ND	
S16	67.45	1.06	ND	1.56	1.69	ND	ND	ND	ND	
S17	21.52	1.39	ND	2.33	3.89	1.38	ND	ND	ND	
S18	79.36	1.04	1.45	1.65	1.70	ND	0.50	ND	ND	
S19	107.50	1.84	ND	2.96	5.37	2.14	1.85	ND	0.17	
S20	132.52	1.12	1.71	1.50	1.71	ND	ND	ND	ND	

表 S3 丹江口库坝前点位不同时期不同类型 PAHs 的检出情况

Tab. S3 Detection of different types of PAHs at pre-dam site of Danjiangkou reservoir at different time periods

PAHs	2019 年 9 月(文献[18])	2020 年 9 月(本研究)	2020 年 12 月(本研究)	ng/L
Nap	101.74	22.43	59.41	
Phe	33.39	57.65	2.84	
Chr	14.89	ND	ND	
Acy	3.17	ND	ND	
Flu	1.98	42.73	2.06	
Pyr	1.77	ND	ND	
Fla	1.30	ND	ND	
BbF	0.32	ND	ND	
Ace	ND	ND	1.10	

