

南水北调中线源头区降雨径流中多环芳烃分布特征

邵超¹, 张坤峰¹, 周天健², 赵同谦^{1*}, 王晴晴¹, 何晓祺¹

(1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454000; 2. 安徽省地质矿产勘查局 321 地质队, 铜陵 244033)

摘要:研究了南水北调中线源头区降雨径流中多环芳烃的分布特征及来源. 根据不同土地利用类型修建了 5 组径流场收集径流, 采用 GC/MS 对径流中美国 EPA 优先控制的 16 种 PAHs 进行了检测分析. 结果表明, 3 种土地利用类型降雨径流水相中 PAHs 含量平均值为: 耕地 ($26.53 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) > 栎林 ($20.91 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) > 果园 ($17.59 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$); 颗粒相中 PAHs 含量平均值为: 耕地 ($1073.72 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > 果园 ($652.29 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > 栎林 ($385.46 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). 耕地和果园两期径流中均检测出高环致癌组分 Bap, 检出率为 30%; 与美国 EPA 2006 年颁布的《国家推荐的优先有毒污染物水质标准》比较发现组分 Chr 超过标准, 超标率为 40%, 其在样品中的检出率则高达 100%. 降雨径流量随坡度的增加呈明显的上升趋势, 径流两相中总 PAHs 含量随坡度的增加也呈明显的上升趋势, 可见同种利用类型土地径流中 PAHs 流失量与坡度的大小密切相关. 使用分子标志物指示法对研究区径流中 PAHs 来源进行解析, 结果表明研究区径流中 PAHs 主要来源是煤、木材等燃烧源, 少量来源于汽车尾气排放. 研究区降雨径流中 PAHs 污染存在一定的生态风险, 值得进一步关注.

关键词:持久性有机污染物; 多环芳烃 (PAHs); 降雨径流; 颗粒物; 分布特征

中图分类号: X501; X508 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)07-4932-08

Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Runoff from the Middle Line Source Area of South-to-North Water Diversion Project

TAI Chao¹, ZHANG Kun-feng¹, ZHOU Tian-jian², ZHAO Tong-qian¹, WANG Qing-qing¹, HE Xiao-qi¹

(1. Department of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. 321 Geology Team of Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration of Anhui Province, Tongling 244033, China)

Abstract: The distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in runoff from the middle line source area of south-to-north water diversion project were studied. Five groups of artificial runoff fields were established to collect runoff based on the different types of land-use, the contents of 16 USEPA priority PAHs in the runoff were determined using GC/MS method. The results showed that the average concentrations of PAHs of the aqueous phase in the collected runoff samples of different land-use types decreased in the order: cultivated land ($26.53 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) > oak forest ($20.91 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) > orchard ($17.59 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), and the average concentrations of PAHs of the particle phase were cultivated land ($1073.72 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > orchard ($652.29 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > oak forest ($385.46 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). The high carcinogenic components Bap were detected in both run off of cultivated land and orchard with a detected rate of 30%. According to National Recommended Water Quality Standards of priority toxic pollutants (2006 USEPA), it was found that Chr exceed standard 40%, with a detected rate of 100%. It was also found that the runoff volume and the total PAHs content in runoff increase with the slope, and PAHs loss and slope were closely related in same land-use types. Based on the Molecular Markers Indicative Law, it can be concluded that the dominant source of PAHs in runoff of study area was combustion of coal, and a small amount came from vehicle exhaust emissions. There is a certain degree of ecological risk about runoff PAHs pollution in the study area, which is worth further attention.

Key words: persistent organic pollutants; polycyclic aromatic hydrocarbons; runoff; particles; distribution characteristics

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是环境中广泛存在的一类持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs), 部分组分具有“致癌、致畸、致突变”的性质, 对人类健康造成很大的威胁^[1]. 它们能通过地表挥发、降雨径流以及生物作用来进行迁移和转化, 在这些过程中, 土壤起到 PAHs 的储藏库和中转站的作用^[2]. 已有研究结果表明, 在没有新的输入情况下, 作为历史的积累, 以前的土壤、沉积物和水体等已经从原来的汇而逐渐成为 POPs 的释放源^[3,4]. 尽管 PAHs 具有较高的亲

脂憎水性, 但是在表面活性剂和可溶性土壤有机质等复合环境介质存在的条件下, 土壤中的 PAHs 可以从土壤和沉积物介质向水体迁移^[5~9]. 而降雨径流可能是 PAHs 从土壤界面向水界面迁移的重要途径之一.

收稿日期: 2010-07-27; 修订日期: 2010-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40701160); 河南省高校科技创新人才支持计划项目 (2008HASTIT004); 河南理工大学博士基金项目 (648608)

作者简介: 邵超 (1978 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向持久性有机污染物的分析与降解.

* 通讯联系人, E-mail: zhaotongqian@126.com

南水北调工程是国家优化资源配置及区域可持续发展的特大型引水工程,是中国也是世界上最大的水利工程之一。其中,中线工程水源地丹江口水库地跨湖北、河南两省,分别占水域面积的 48% 和 52%,其渠首位于河南省南阳市淅川县的陶岔村。淅川县是全国移民大县之一,修建丹江口水库先后 8 次移民 22.2 万人,人多地少,耕地贫瘠,生态较为脆弱。全县水土流失达 1 800 多 km^2 ,平均土壤侵蚀模数为 $4\,042.5\text{ t}/(\text{km}^2\cdot\text{a})$,水土流失非常严重^[10,11]。大规模的水土流失将会给丹江口水库的水质带来隐患,而造成水土流失的主要因素之一就是降雨径流。目前国内对该区域降雨径流的研究仅限于降雨径流预测^[12,13]和降雨径流特征上^[14],研究的目标也仅限于氮、磷以及重金属等常规指标^[15,16],对于降雨径流中对水质安全存在潜在影响的多环芳烃类化合物等的研究尚且不多^[17],因此本课题组利用修建野外径流场的方法对丹江口库区农田降雨径流中 PAHs 的分布特征、来源及可能的风险进行了研究,以期对南水北调总线水源地环境保护和环境管理措施的制定提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

淅川县位于河南省西南,豫、鄂、陕 3 省 7 县结合部,是南水北调中线工程渠首和主要水源区,处于东经 $110^{\circ}58' \sim 110^{\circ}53'$,北纬 $32^{\circ}35' \sim 33^{\circ}23'$ 之间,全县总面积 $2.8 \times 10^5\text{ hm}^2$,其中耕地面积 $4.67 \times 10^4\text{ hm}^2$,山地、丘陵面积 $1.98 \times 10^5\text{ hm}^2$,水域面积 $4 \times 10^4\text{ hm}^2$;总人口 72 万人,其中农业人口 65 万人。淅川县属北亚热带向暖温带过渡的季风性气候,年平均降水 804.3 mm,土壤以黄棕壤为主。水资源丰富,县内有丹江、灌河、淇河、沂河、刁河等 5 大河流。其中降雨径流研究区位于淅川县金河镇蒿坪村境内,在丹江口水库入库支流老鹳河的中游附近,具体位置见图 1。

1.2 样品采集与处理

样品采集:选择该地区典型的 3 种土地利用方式修建径流场(图 2)。径流小区和集水池为砖结构,规格:径流小区($5\text{ m} \times 5\text{ m} \times 0.4\text{ m}$),集水池($1\text{ m} \times 1\text{ m} \times 1\text{ m}$)。3 种类型的土地利用方式分别为耕地、果园和栎林。共修建 5 组径流场,其中果园和栎林(坡度 $>20^{\circ}$)各 1 组,耕地以 $0 \sim 5^{\circ}$ 、 $5^{\circ} \sim 10^{\circ}$ 和 $10^{\circ} \sim 15^{\circ}$ 共 3 种坡度类型耕地各 1 组。于 2009 年 7 月 10 日和 8 月 3 日采集 2 期共 30 个径流水样,径流水

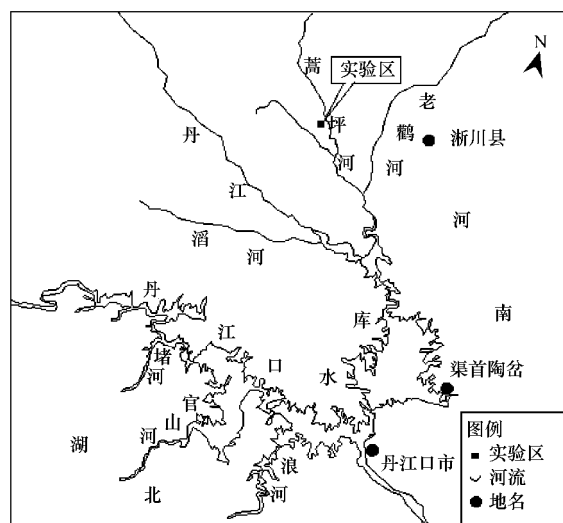


图 1 研究区位置示意

Fig. 1 Schematic graph of study area

样为每组径流场 3 个平行径流小区混合水样,用玻璃瓶采集。

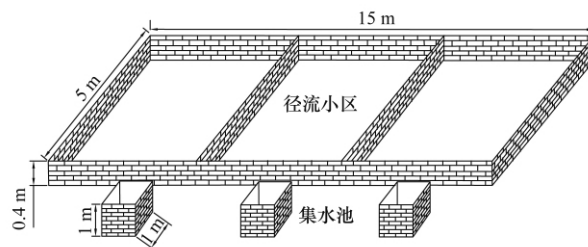


图 2 径流收集装置设施

Fig. 2 Diagram of runoff-collection system

样品处理:①水相. 参照文献^[8],取 2 L 水样于杯式过滤器中经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜真空过滤待用。先用 10 mL 丙酮活化 SPE 小柱,再用 10 mL 纯水平衡。上样 2 L,使水样连续通过,调节真空度控制流速为 $15 \sim 20\text{ mL}/\text{min}$ 左右。水样全部抽完后用 5 mL 纯水洗涤样品瓶,然后在真空下继续抽气干燥 30 min。最后用 5 mL 正己烷洗脱 SPE 小柱,收集洗脱液,经无水硫酸钠去水,用高纯氮气吹扫浓缩至近干,用正己烷定容至 0.5 mL,进行 GC-MS 分析;②颗粒相. 参照文献^[9],将带有颗粒物样品的膜片冷冻干燥并精确称重后置于索氏提取器中,加入 120 mL 二氯甲烷,萃取 48 h。萃取后将提取液置于旋转蒸发器上进行浓缩至 1 mL 左右。然后过层析柱(无水硫酸钠、氧化铝和硅镁酸盐各 10 g,已活化)分离净化,用 60 mL 正己烷淋洗,淋洗液先用旋转蒸发器浓缩,用氮气吹至近干,用正己烷定容至 0.5

mL,进行 GC-MS 分析.

1.3 质量保证与质量控制

参照文献 [8, 19],包括方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样和样品平行样等.除萘外,水样的加标回收率在 87% ~ 107% 之间,颗粒相的加标回收率在 74% ~ 92% 之间.对同一实际样品 3 次重复测定,水相和颗粒相的相对标准偏差分别为 7.03% 和 18.5% .

1.4 主要仪器与试剂

样品用气相色谱-质谱联用仪(安捷伦,HP-6890,5975MSD),色谱柱为 DB-5 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),测定条件为:载气为高纯 He,恒流,流速为 1.0 mL/min.初始温度为 80℃,保持 3 min,先以 5℃/min速度升至 100℃,再以 3℃/min速度升至 300℃,保持 5 min 至样品完全流出.进样口为无分流模式,温度为 250℃,吹扫流速:15 mL/min,吹扫时间:0.5 min,进样量为 1 μL.质谱条件为:EI 电子源 70 eV,质量范围为 50 ~ 500 u,离子源温度 230℃,采用选择离子模式(SIM).

多环芳烃标准物质为 USEPA Method 610 要求的 16 种优先检测的 PAHs 混合样品,购自美国 Supelco 公司.16 种 PAHs 分别为:萘(Nap)、蒽(Acy)、二氢蒽(Ace)、芴(Flo)、菲(Phe)、蒎(Ant)、荧蒹(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(Baa)、蒾(Chr)、苯并(b)荧蒹(Bbf)、苯并(k)荧蒹(Bkf)、苯并(a)芘(Bap)、茚并(1,2,3-cd)芘(Icdp)、二苯并(a,h)蒽

(Daha)和苯并(ghi)芘(Bghip).实验所用二氯甲烷和正己烷均为农残级,其它试剂未加说明时均为分析纯,实验用水为 Millipore 超纯水.

2 结果与分析

2.1 两期径流水相和颗粒相中 PAHs 各组分的含量分布

萘的测定结果表明,其在水相和颗粒相中的含量分别为:4.14 ~ 9.83 ng·L⁻¹和 46.93 ~ 810.21 ng·g⁻¹,但其回收率偏低,这可能是萘具有较强的挥发性^[20, 21],在前处理过程中的挥发损失所致,所以本研究未对其进行详细分析.表 1 为不同土地利用类型降雨径流水相中 PAHs 的含量水平统计.从表 1 可以得出果园径流中有 11 种 PAHs 检出,含量范围为 17.24 ~ 17.94 ng·L⁻¹,平均值为 17.59 ng·L⁻¹;栎林径流中有 11 种 PAHs 检出,含量范围为 16.94 ~ 24.89 ng·L⁻¹,平均值为 20.91 ng·L⁻¹;耕地径流中有 12 种 PAHs 检出,含量范围为 15.46 ~ 49.99 ng·L⁻¹,平均值为 26.53 ng·L⁻¹.3 种土地利用类型降雨径流 PAHs 含量平均值大小为:耕地>栎林>果园(栎林坡度一般>20°,径流量较大,而果园由于实施了坡改梯工程因此径流量相对较小),检出的 PAHs 组分种类:耕地(12 种)大于果园和栎林(11 种).耕地和果园径流中皆有高环致癌组分苯并(a)芘(Bap)检出,而栎林则未检测出.

表 1 径流水相中 PAHs 统计¹⁾
Table 1 Statistical result of PAHs in runoff

化合物(环数)	果园/ng·L ⁻¹		栎林/ng·L ⁻¹		耕地/ng·L ⁻¹		检出率 /%
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	
Acy(2)	— ~ 0.54	0.27	0.27 ~ 0.31	0.29	— ~ 0.86	0.32	70
Ace(2)	0.77 ~ 1.81	1.29	1.63 ~ 1.63	1.63	1.63 ~ 2.66	2.09	100
Flo(2)	6.81 ~ 8.01	7.41	6.04 ~ 8.96	7.50	5.37 ~ 19.79	10.69	100
Phe(3)	6.37 ~ 7.21	6.79	5.46 ~ 9.66	7.56	4.16 ~ 20.09	10.17	100
Ant(3)	0.36 ~ 0.61	0.49	0.48 ~ 1.47	0.98	0.83 ~ 2.25	1.22	100
Fla(3)	0.26 ~ 0.88	0.57	0.86 ~ 1.04	0.95	0.39 ~ 2.12	0.99	100
Pyr(4)	— ~ 0.14	0.07	0.31 ~ 0.86	0.58	0.03 ~ 1.01	0.29	90
Baa(4)	—	—	— ~ 0.06	0.03	—	—	10
Chr(4)	0.08 ~ 0.13	0.11	0.23 ~ 0.99	0.61	0.07 ~ 0.38	0.16	80
Bbf(4)	—	—	0.72 ~ 0.84	0.78	— ~ 1.24	0.30	40
Bkf(4)	—	—	—	—	—	—	—
Bap(5)	0.24 ~ 0.47	0.36	—	—	— ~ 0.56	0.18	40
Icdp(5)	— ~ 0.15	0.08	— ~ 0.17	0.09	0.17 ~ 0.27	0.07	40
Daha(5)	—	—	—	—	—	—	—
Bghip(6)	0.07 ~ 0.27	0.17	—	—	— ~ 0.21	0.03	30
Σ PAHs	17.24 ~ 17.94	17.59	16.94 ~ 24.89	20.91	15.46 ~ 49.99	26.53	100

1) “—”表示未检出,下同

表 2 为不同土地利用类型降雨径流颗粒相中 PAHs 的含量水平统计.可以看出果园径流中有 14 种 PAHs 检出,总 PAHs 含量范围为:573.46 ~ 731.21 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 652.29 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;栎林径流中有 13 种 PAHs 检出,含量范围为:379.73 ~ 391.18 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 385.46 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;耕地径流中有 14 种 PAHs 检出,含量范围为:445.84 ~ 2040.49 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为

1 073.72 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$.3 种土地利用类型降雨径流颗粒相中 PAHs 含量平均值大小为:耕地 > 果园 > 栎林,检出的 PAHs 组分种类:耕地和果园(14 种)大于栎林(11 种),且耕地和果园径流颗粒相中也皆有高环致癌组份苯并(a)芘(Bap)检出,而栎林未检测出.因此可以认为耕地和果园受到了人为污染,这与当地实际开发情况也是相符的.

表 2 颗粒相中 PAHs 统计
Table 2 Statistics of PAHs in particle phase

化合物(环数)	果园/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$		栎林/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$		耕地/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$		检出率 /%
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	
Acy(2)	15.67 ~ 16.48	16.09	7.00 ~ 9.35	8.17	2.34 ~ 27.90	14.44	100
Ace(2)	26.72 ~ 38.12	32.42	9.83 ~ 16.15	12.99	12.21 ~ 96.92	47.27	100
Flo(2)	164.21 ~ 190.13	177.19	100.08 ~ 106.12	103.10	138.93 ~ 777.83	352.91	100
Phe(3)	271.21 ~ 309.35	290.29	185.61 ~ 197.59	191.60	220.89 ~ 817.98	485.20	100
Ant(3)	37.73 ~ 44.36	41.05	6.61 ~ 18.61	12.61	12.58 ~ 142.30	66.72	100
Fla(3)	20.95 ~ 21.30	21.12	16.73 ~ 25.13	20.93	15.20 ~ 65.29	37.98	100
Pyr(4)	16.11 ~ 17.69	16.90	13.15 ~ 20.10	16.63	4.87 ~ 43.22	19.70	100
Baa(4)	3.40 ~ 10.56	6.98	2.54 ~ 3.75	3.14	2.18 ~ 12.85	7.26	100
Chr(4)	5.35 ~ 24.13	19.74	4.09 ~ 6.81	5.45	4.31 ~ 24.27	13.45	100
Bbf(4)	3.14 ~ 11.35	7.24	2.17 ~ 3.19	2.68	2.30 ~ 12.61	7.21	100
Bkf(4)	— ~ 12.81	6.41	— ~ 3.87	1.93	— ~ 14.05	4.79	60
Bap(5)	— ~ 8.36	4.18	—	—	— ~ 12.47	2.08	20
Icdp(5)	2.93 ~ 10.87	6.90	2.11 ~ 2.93	2.52	1.88 ~ 10.54	5.98	100
Daha(5)	—	—	—	—	—	—	—
Bghip(6)	4.35 ~ 7.28	5.82	3.14 ~ 4.30	3.72	2.72 ~ 15.34	8.73	100
Σ PAHs	573.46 ~ 731.21	652.29	379.73 ~ 391.18	385.46	445.84 ~ 2040.49	1073.72	100

目前,国家地表水环境质量标准(GB 3838-2002)中仅规定 Bap 的浓度应低于 2.8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,本研究区耕地和果园径流中均检测出高环致癌组分 Bap,平均含量分别为:果园 0.36 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$;耕地 0.54 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,均未超出国家标准中的最低限,样品中高环致癌组份 Bap 的检出率为 30%,具有一定的潜在风险,对于其它 PAHs 组分的最低浓度标准,参照美国 EPA 2006 年颁布的《国家推荐的优先有毒污染物水质标准》^[23],可知仅有组分 Chr 超过标准,超标率为 40%,但其在样品中的检出率则高达 100%,其它组分均在标准范围之内.目前,国际上尚无统一的 PAHs 土壤环境标准,我国只是规定农用污泥中 PAHs 最高容许含量为 3 000 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$.相对而言,荷兰的 PAHs 治理和评价标准较为完善.荷兰政府规定无污染土壤(干重)的 PAHs 值为 20 ~ 50 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$.研究者调查了我国一些无污染的表层土壤,如清原县对照土壤 PAHs 总量为 270 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中国科学院沈阳生态试验站荒地清洁土壤为 283 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$.本研究区土壤中 PAHs 平均含量耕地 1 073.72 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,果园 652.29 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,栎林 385.46 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$.根据这一标

准,本研究区土壤存在 PAHs 污染现象.

由表 1 和表 2 可以看出,水相中萘(Acy)、芴(Flo)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)和苯并(ghi)芘(Bghip)6 种组分的检出率高达 100%;而颗粒相中则有萘(Acy)、二氢萘(Ace)、芴(Flo),菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(Baa)、蒾(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(Icdp)和苯并(ghi)芘(Bghip)13 种组分的检出率高达 100%.也有学者研究认为在水体中 Bbf、Bkf 和 Bghip 没有最低安全值^[24],也就是说,这几种 PAHs 在环境中只要存在就会对生物有毒副作用.因此可以认为研究区降雨径流中 PAHs 污染存在一定的生态风险,又由于其位于丹江口水库的上游,对丹江口水库水质存在着潜在威胁,值得进一步关注.

2.2 两期径流中 PAHs 在不同相以及不同土地利用类型中的含量分布

PAHs 在大气和土壤中存在一定的历史积累性,作为历史的积累,以前的土壤、沉积物和水体等已经从原来的汇集而逐渐成为 PAHs 的释放

源^[5-7]. 图3和图4分别为5组径流池7月、8月两期径流颗粒相和水相中 PAHs 含量柱状图. 可以看出, 两期径流 PAHs 含量7月要大于8月. 主要原因可能是由于7月农作物种植投入大量的农用物资(肥料等), 加上当地农民在耕地里焚烧秸秆而导致颗粒物的组分比较复杂以及长时间的积累作用而导致7月样本中的 PAHs 含量偏高.

总体来说, 颗粒相中的 PAHs 含量水平明显大于水相. PAHs 进入水体主要是通过城市生活污水和废水排放、地表径流、土壤淋溶、石油的泄漏及长距离的大气传输造成的颗粒物的干湿沉降及水气交换等方式. 由于 PAHs 具有低溶解性和憎水性, 其分配主要是到非水相中, 吸附于颗粒物上.

径流中 PAHs 含量也与土地的利用类型有关, PAHs 在不同土地利用类型中的含量呈以下规律: 耕地 > 果园 > 栎林. 耕地受人为影响较大, 大量农用物资(肥料等)的投入、秸秆的燃烧以及机动车辆尾气的排放都会使耕地受到不同程度的污染, 相比耕地和果园, 栎林受到人类活动的影响相对较轻, 但7月10日降雨径流中总 PAHs 含量栎林偏高, 这可能是由于7月10日降雨事件中栎林径流量和泥沙量比较大的原因. 受坡度影响, 同种土地利用类型降雨径流中总 PAHs 含量随坡度增加有上升趋势. 其中果园两期径流总 PAHs 含量基本相同, 这可能主要是由于果园实施坡改梯工程不受坡度影响, 两期径流中总 PAHs 含量也无明显差别.

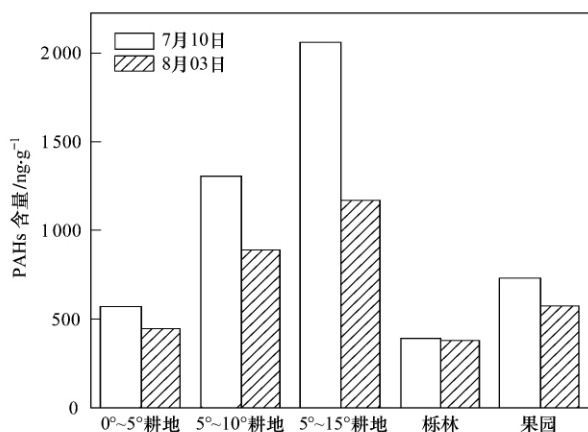


图3 径流颗粒相中 PAHs 含量

Fig.3 Total PAHs in particle phase in runoffs

3 讨论

3.1 同种利用类型土地径流中 PAHs 含量、径流量与耕地坡度之间的关系

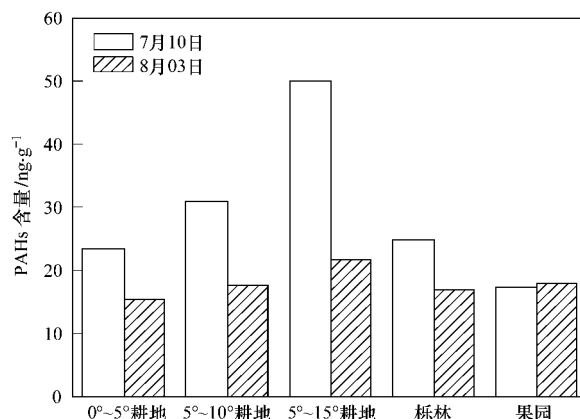


图4 径流水相中 PAHs 含量

Fig.4 Total PAHs in aqueous phase in runoffs

降雨径流量和 PAHs 含量随耕地坡度变化趋势如图5, 可以看出, 7~8月2次降雨径流量随坡度的增加呈明显的上升趋势; 径流两相中 PAHs 含量随坡度的增加也呈明显的上升趋势, 可见同种利用类型土地径流中 PAHs 流失量与坡度的大小密切相关.

不同坡度耕地的两期径流水相中 PAHs 含量变化较为剧烈的是7月10日水样, 8月3日比较平缓, 主要原因是由于7月10日降雨径流量较大, 水相中 PAHs 含量受径流量影响变化较为明显; 颗粒相中 PAHs 含量变化都比较平缓, 可能是因为较大颗粒均沉在底部, 取的上层水样中只含有胶状悬浮物及少量较小颗粒, 其含量变化受坡度影响变化不是很明显.

3.2 径流 PAHs 来源解析

环境中的 PAHs 来源分为自然来源和人为来源, 其中以人为源为主. 自然来源包括藻类或细菌之生物合成、森林草原自然起火和火山爆发等, 人为来源主要包含煤、石油和木材及有机高分子化合物的不完全燃烧和原油在开采、运输、生产和使用过程中的泄漏及排污两方面^[23].

目前被普遍采用来判别 PAHs 来源的方法有 PAHs 环数相对丰度法^[20, 26]和分子标志物指示法. 环数相对丰度法以高、低环 PAHs 含量高低来确定其来源途径, 通常4环及其以上的具有高分子量的 PAHs 主要来源于化石燃料高温燃烧与裂解, 而低分子量(2~3环)的则来源于石油类产品和化石燃料的不完全燃烧或天然成岩过程^[27, 28].

分子标志物指示法是利用特定多环芳烃含量比值的大小来估计其来源, 相对分子质量为178

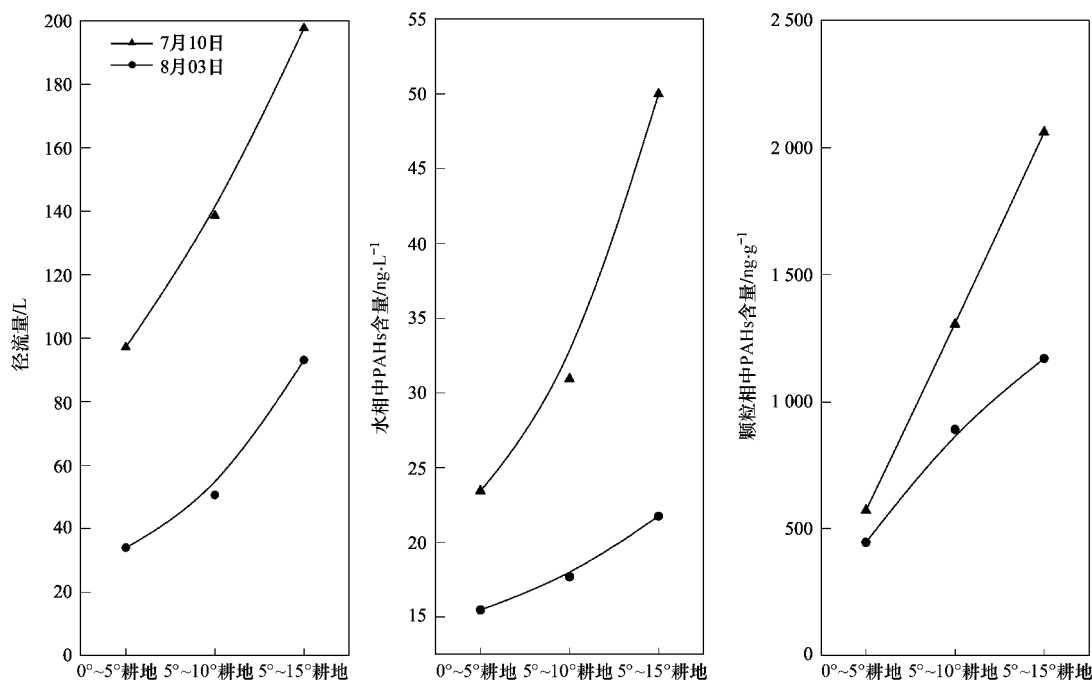


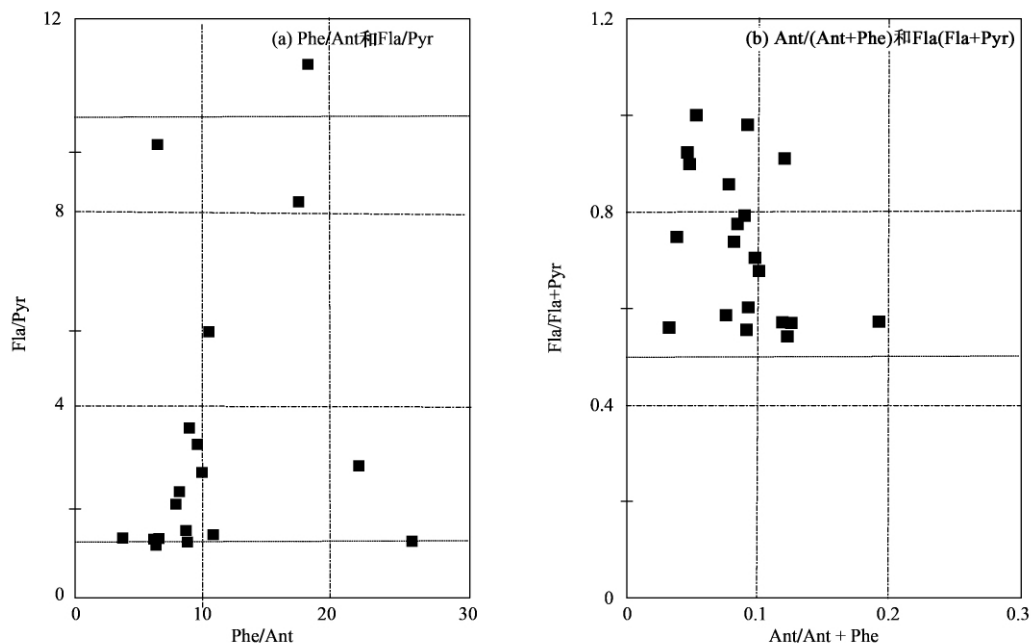
图5 总 PAHs 含量和径流量随耕地坡度变化

Fig. 5 Variations in total PAHs concentration and runoff with the slope of arable land

和 202 的 PAHs 通常用来区分燃烧源和石油源^[20, 29, 30]。例如比值 $\text{Phe}/\text{Ant} > 10$ 或 $\text{Fla}/\text{Pyr} < 1$ 时,指示为石油源,而 $\text{Phe}/\text{Ant} < 10$ 或 $\text{Fla}/\text{Pyr} > 1$ 时,指示为化石燃料及汽车尾气排放等燃烧源^[18, 31~33];比值 $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe}) < 0.1$ 通常可以指示石油源,而比值 $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe}) > 0.1$ 表明主要是燃烧源^[20];比值 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) > 0.5$ 被认为是

煤等燃烧源的标志, $0.5 > \text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) > 0.4$ 则被认为主要来源于石油类物质的燃烧,当 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) < 0.4$ 时则认为是石油源^[34],但单个的分子标志物指示易受到 PAHs 生物降解性等行为差异的影响^[35]。

本研究使用分子标志物指示法对径流中 PAHs 的来源进行分析,图 6(a)为径流中 PAHs 组分 $\text{Phe}/$

图6 径流中 PAHs 的 Phe/Ant 、 Fla/Pyr 值及 $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ 、 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 值Fig. 6 Specific ratios of Phe/Ant , Fla/Pyr , and $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$, $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ in PAHs from runoff

Ant 和 Fla/Pyr 的比值,图 6(b) 为径流中 PAHs 组分 Ant/(Ant + Phe) 和 Fla/(Fla + Pyr) 的比值. 从图 6(a) 可以看出所有样品 Fla/Pyr 的比值均大于 1,且只有部分样品 Phe/Ant 的比值 < 10,因此通过这 2 种指示法可以得出径流中 PAHs 主要来源于化石燃料及汽车尾气排放等燃烧源;从图 6(b) 可以看出,所有样品 Fla/(Fla + Pyr) 的值均大于 0.5,大部分 Ant/(Ant + Phe) 的值 < 0.1,通过这 2 种指示方法可知径流中 PAHs 主要来源于煤和木材等燃烧. 综合以上分析可以得出结论,研究区径流中 PAHs 主要来源是煤、木材等燃烧源,少量来源于汽车尾气排放. 结果与当地的能源利用情况(主要是煤和木材)也是符合的.

4 结论

(1) 3 种土地利用类型降雨径流水相中 PAHs 含量平均值大小为:耕地 ($26.53 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) > 栎林 ($20.91 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) > 果园 ($17.59 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),栎林径流量较大而果园由于实施坡改梯工程径流量较小;颗粒相中 PAHs 含量平均值大小为:耕地 ($1073.72 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > 果园 ($652.29 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > 栎林 ($385.46 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). 结果显示,耕地和果园由于人类活动的影响而受到一定的污染.

(2) 耕地和果园两期径流水相和颗粒相样品中均检测出高环致癌组分 Bap. 部分 PAHs 组分超标,且具有较高的检出率. 因此,研究区降雨径流中 PAHs 污染存在一定的生态风险,又由于其位于丹江口水库的上游,对丹江口水库水质存在着潜在威胁,值得进一步关注.

(3) 降雨径流量随坡度的增加呈明显的上升趋势;径流两相中 PAHs 含量随坡度的增加也呈明显的上升趋势,可见同种利用类型土地径流中 PAHs 流失量与坡度的大小密切相关.

(4) 使用 Phe/Ant、Fla/Pyr、Ant/(Ant + Phe) 和 Fla/(Fla + Pyr) 等分子标志物指示法对研究区径流中 PAHs 来源进行解析,结果表明研究区径流中 PAHs 主要来源是煤、木材等燃烧源,少量来源于汽车尾气排放.

参考文献:

[1] Grote M, Schuurmann G, Altenburger R. Modeling algal toxicity of PAHs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (2): 4141-4149.
[2] Wild S R, Jones K C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget [J]. *Environmental Pollution*, 1995, 88 (1): 91-108.

[3] 安太成, 陈嘉鑫, 傅家谟, 等. 珠三角地区 POPs 农药的污染现状及控制对策 [J]. *生态环境*, 2005, 14 (6): 981-986.
[4] 张祖麟, 洪华生, 陈伟琪, 等. 闽江口水、间隙水和沉积物中有机氯农药的含量 [J]. *环境科学*, 2003, 24 (1): 117-120.
[5] Guo T L, Wang Q J, Li D Q, et al. Effect of SDBS-Tween 80 mixed surfactants on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil-water system [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10 (6): 1200-1208.
[6] Zhou W, Zhu L. Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147 (1): 66-73.
[7] Mackay A, Gschwend A. Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal tar site [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35 (7): 1320-1328.
[8] Garcoa-Junco M, Gomez-lahoz C, Niqui-Arroyo J. Biosurfactant and biodegradation enhanced partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from nonaqueous-phase liquids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (13): 2988-2996.
[9] Yeom I T, Ghosh M M, Cox C D. Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30 (5): 1589-1595.
[10] 刘占朝. 南水北调(中线)河南淅川水源区植被建设模式 [J]. *水土保持学报*, 2006, 16 (5): 102-104.
[11] 高更和, 管华. 南水北调中线工程源头区水土流失及其治理——南阳市汉水流域研究 [J]. *水土保持通报*, 2002, 22 (3): 65-68.
[12] 卢友华, 邵东国, 郭元裕. 丹江口水库径流长期预报研究 [J]. *武汉水利电力大学学报*, 1996, 29 (6): 6-10.
[13] 邹振华, 李琼芳, 夏自强, 等. 丹江口水库对下游汉江径流情势的影响分析 [J]. *水电能源科学*, 2007, 25 (4): 33-35.
[14] 崔鸿侠, 唐万鹏, 刘学全. 丹江口库区大气降雨及森林地表径流特征研究 [J]. *湖北农林科技*, 2008, 151 (3): 1-3.
[15] 李思悦, 谭香, 徐志方, 等. 湖北丹江口水库主要离子化学季节变化及离子来源分析 [J]. *环境科学*, 2008, 29 (12): 3353-3359.
[16] 宋国强, 殷明, 张文漫, 等. 十堰市入库总氮对丹江口水库总氮浓度贡献的初步估算 [J]. *环境科学与技术*, 2006, 29 (增刊): 164-165.
[17] 邵超, 周天健, 赵同谦, 等. 丹江口水库淅川淹没区农田土壤中有有机氯农药的分布特征及生态风险研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29 (4): 680-685.
[18] 贾瑞宝, 孙韶华, 刘德珍. 用固相萃取技术富集水中多环芳烃 [J]. *色谱*, 1997, 15 (6): 524-526.
[19] 麦碧娟, 林峥, 张干, 等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究——多环芳烃和有机氯农药的分布及特征 [J]. *环境科学学报*, 2000, 20 (2): 192-197.
[20] Soclo H H, Garrigues P H, Ewaid M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40 (5): 387-396.

- [21] 沈亚婷, 王开颜, 张树才, 等. 北京地区表土中多环芳烃的源解析 [J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 549-555.
- [22] 沈琼, 王开颜, 张巍, 等. 北京市通州区地表水中多环芳烃的分布与季节变化 [J]. 环境化学, 2007, 26(4): 523-527.
- [23] National Recommended Water Quality Criteria: 2006 [EB/OL]: <http://epa.gov/waterscience/criteria/wqtable/nrwqc-2006.pdf>, US EPA. 2009-06-09.
- [24] Long E R, MacDonald D D, Smith S L. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. Environmental Management, 1995, 19(1): 81-97.
- [25] Basheer C, Obbard J P, Keelee H. Persistent organic pollutants in Singapore's coastal marine environment: part 2: sediments [J]. Water, Air and Soil Pollution, 2003, 149(1-4): 315-323.
- [26] Colombo J C, Pelletier E, Brouchu C, et al. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and PAHs. distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina [J]. Environmental Science & Technology, 1989, 23(7): 888-894.
- [27] Zeng Y E, Vista C L. Organic pollutants in the coastal environment of San Diego, California. I. Source Identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1997, 16(2): 179-188.
- [28] Mai B X, Fu J M, Sheng G Y, et al. Chlorinated and Polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China [J]. Environmental Pollution, 2002, 117(3): 457-474.
- [29] Budzinski H, Jones I, Bellocq J, et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary [J]. Marine Chemistry, 1997, 58(1-2): 85-97.
- [30] 欧冬妮, 刘敏, 许世远, 等. 长江口近岸水体悬浮颗粒物多环芳烃分布与来源辨析 [J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2392-2398.
- [31] Adami G, Barbieri P, Pisell S, et al. Detecting and characterizing sources of persistent organic pollutants (PAHs and PCBs) in surface sediments of an industrialized area (Harbor of Trieste, Northern Adriatic Sea) [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2000, 12(2): 261-265.
- [32] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, et al. Sources of fine organic aerosol: 2. noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel Trucks [J]. Environment Science & Technology, 1993, 27(2): 636-651.
- [33] Sicre M A, Maly J C, Saliot A, et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Mediterranean aerosol [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1987, 29(1): 73-94.
- [34] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(4): 489-515.
- [35] 卜庆伟 张枝焕 夏星辉. 分子标志物参数在识别土壤多环芳烃 (PAHs) 来源中的应用 [J]. 土壤通报, 2008, 39(5): 1204-1209.