

· 创新与探索 ·

# 海河流域地表水水源地多环芳烃污染特征及来源分析

张俊<sup>1</sup>,王海兵<sup>2\*</sup>,孟宪智<sup>1</sup>,张世禄<sup>1</sup>,王乙震<sup>1</sup>,许维<sup>1</sup>,徐铭霞<sup>1</sup>

- (1. 生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心,天津 300170;  
2. 生态环境部淮河流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心,安徽 蚌埠 233060)

**摘要:**采用固相萃取-GC/MS法分析海河流域9个典型地表水水源地16种多环芳烃(PAHs)污染状况,结果显示除BkFL、BaP、InP、BghiP和DBA未检出外,其他11种PAHs均有检出。9个水源地春季水体中PAHs总值为23.8 ng/L~71.5 ng/L,夏季水体中PAHs总值为83.7 ng/L~278 ng/L,表明PAHs季节性污染差异较为显著,夏季PAHs污染状况明显高于春季。PAHs的组成均以中低环芳烃(2~3环)为主,且Ant/(Phe+Ant)、Flu/(Pyr+Flu)和BaA/(BaA+Chr)比值显示9个水源地PAHs污染均来源于水源地上游煤炭、木材等燃烧产物。

**关键词:**多环芳烃;污染特征;地表水水源地;海河流域

中图分类号:X524 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)06-0061-04

## Pollution Characteristic and Source Identification of PAHs in Typical Surface Water Sources in Haihe Basin

ZHANG Jun<sup>1</sup>, WANG Hai-bing<sup>2\*</sup>, MENG Xian-zhi<sup>1</sup>, ZHANG Shi-lu<sup>1</sup>, WANG Yi-zhen<sup>1</sup>, XU Wei<sup>1</sup>,  
XU Ming-xia<sup>1</sup>

- (1. Center of Monitoring and Scientific Research of Ecology and Environment, Administration of Ecology and Environment of Haihe Basin and Beihai Area, Ministry of Ecology and Environment of People's Republic of China, Tianjin 300170, China; 2. Ecological Environment Monitoring and Scientific Research Center of Huaihe River Basin Ecological Environment Supervision and Administration Bureau, Ministry of Ecology and Environment, Bengbu, Anhui 233060, China)

**Abstract:** 16 kinds of Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in 9 typical surface water sources in Haihe basin was analyzed by solid phase extraction-gas chromatography/mass spectrometry. The results showed that 11 kinds of PAHs were detected except BkFL, BaP, InP, BghiP and DBA. The total concentration of PAHs ranged from 23.8 ng/L to 71.5 ng/L in 9 water sources in spring, and from 83.7 ng/L to 278 ng/L in summer. The concentration of PAHs had significant seasonal variation. PAHs pollution was more serious in summer than that in spring. The dominated PAHs were dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons. According to the ratios of Ant/(Phe+Ant), Flu/(Pyr+Flu) and BaA/(BaA+Chr), PAHs pollution in the 9 water sources came from coal or wood combustion in the upstream of the water sources in Haihe basin.

**Key words:** Polycyclic aromatic hydrocarbons; Pollution characteristic; Surface water source; Haihe basin

持久性有机污染物理化性质较为稳定,在自然环境中难以降解,能长期存在于水、土壤等各种环境介质中,可沿食物链逐步累积,威胁人类健康,现已成为倍受关注的全球性环境污染物<sup>[1-2]</sup>。多环芳烃(PAHs)作为一种典型持久性有机污染物,是由2个或多个芳香环连接形成、超过1万种单个化

收稿日期:2019-08-21;修订日期:2020-09-29

基金项目:长江水利委员会长江科学院开放研究基金资助项目(CKWV2018495/KY);国家国际科技合作专项基金资助项目(2013DFA71340);海河流域水质监测基金资助项目(126204012002170001)

作者简介:张俊(1981—),男,安徽安庆人,高级工程师,博士,主要从事水生态环境监测及科研工作。

\*通信作者:王海兵 E-mail: 396353815@qq.com

合物组成的一类复杂混合物<sup>[3]</sup>。水环境中的PAHs可影响无脊椎动物、鱼类等水生生物的生殖系统发育,并可能产生“三致效应”<sup>[4]</sup>,进而对人类健康构成极大威胁。因此,16种PAHs已被美国EPA和欧盟列为优先控制污染物<sup>[5]</sup>。海河流域包括京津冀地区、雄安新区、环渤海地区等国家重要战略地区,其生态环境污染状况倍受公众关注。为保障流域人民饮水安全,今以海河流域地表水水源地为研究对象,开展水源地水体中PAHs污染特征状况的初步调查研究和来源分析。

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品来源与采集

海河流域地表水水源地主要沿燕山、太行山分布,位于海河流域西、北边。研究选取9个水库型水源地作为研究对象,分别是岳城水库、岗南水库、西大洋水库、于桥水库、潘家口水库、大黑汀水库、桃林口水库、洋河水库、石河水库,见图1。样品分别采集于2017年的春季和夏季,根据水源地监测任务,采样点均位于水库水源地取水口附近开阔水域,能最直接地反映水源地供水水质状况。各采样点取表层(水下0.5 m左右)1 L水样置于棕色采样瓶中,采样瓶完全充满后冷藏保存,带回实验室开展前处理及分析。

### 1.2 主要仪器与试剂

Agilent 7890A/7000B型气相色谱-三重串联四极杆质谱, Bond Elut C<sub>18</sub>固相萃取小柱(500 mg/6 mL),美国Agilent公司;全自动固相萃取仪,日本GL Science公司。

16种PAHs标准样品,包括萘(Nap)、萘(AcP)、萘烯(AcPy)、芴(FL)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flu)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、䓛(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbFL)、苯并[k]荧蒽(BkFL)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、苯并(g,h,i)芘(BghiP)、二苯并(a,h)蒽(DBA),美国Accustandard公司;乙酸乙酯和二氯甲烷(色谱纯),韩国Duksan公司;甲醇(色谱纯),美国Baker公司。

### 1.3 水样前处理

前处理条件:用Bond Elut C<sub>18</sub>固相萃取小柱对水样进行富集。取水样1 L,按V(水样):V(甲醇)=100:1加入甲醇,混合均匀。将固相萃取小柱置于全自动固相萃取仪上,先后经5 mL流量为

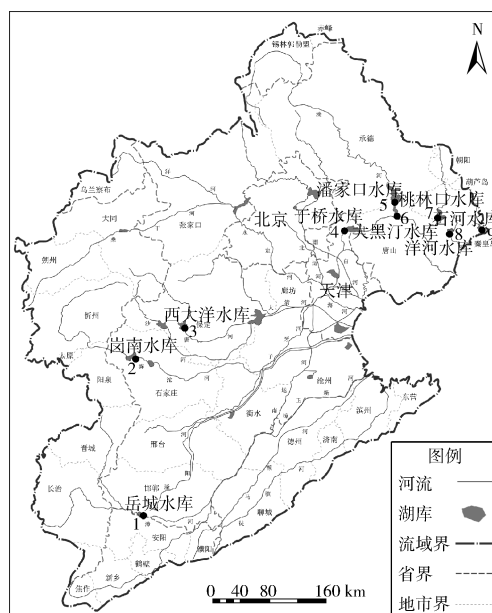


图1 海河流域9个水源地位置

Fig. 1 Location of 9 water resources in Haihe basin

3 mL/min的二氯甲烷和乙酸乙酯洗涤,再分别用10 mL流量为5 mL/min的甲醇和高纯水活化后,将水样以15 mL/min流量通过小柱。富集完成后干燥固相萃取柱,再用2 mL乙酸乙酯、2 mL二氯甲烷和2 mL二氯甲烷,分别以1 mL/min、1 mL/min和2 mL/min的流量依次洗脱小柱,收集洗脱液,合并。洗脱液经干燥浓缩后用二氯甲烷定容至1 mL,摇匀后上机分析。

### 1.4 仪器条件

气相色谱条件:HP-5MS型毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);传输线温度280 °C;载气为高纯氮气(>99.999%);柱流量为1.2 mL/min;进样压力为80 kPa(恒压模式);不分流进样,进样体积为1 μL。气相升温程序为80 °C保持1 min,以20 °C/min升至250 °C,再以10 °C/min升至300 °C,保持5.5 min,总分析时间为20 min;进样口温度为270 °C。

质谱条件:EI源,能量70 eV,温度230 °C;四极杆温度150 °C;碰撞气为高纯氮气;参数优化方式为SCAN模式和productor模式;检测方式为MRM模式。

## 2 结果与分析

### 2.1 污染状况

调查的9个水库型地表水水源地春季表层水

体中16种PAHs总值为23.8 ng/L ~ 71.5 ng/L, 均值为41.3 ng/L, 夏季表层水体中PAHs总值为83.7 ng/L ~ 278 ng/L, 均值为142 ng/L。9个水源地中, 春季PAHs总值最高是于桥水库, 夏季PAHs总值最高是桃林口水库。16种PAHs中, 除BkFL、BaP、InP、BghiP和DBA未检出外, 其余11种均有检出, 检出值较高的两种PAHs是Phe和Nap。结果表明: 夏季PAHs污染状况明显高于春季, 其中, 9个水源地夏季PAHs总值是春季的1.7倍~9.9倍, 其中桃林口水库比值最高, 总体上看PAHs春、夏季节性污染差异较为显著。PAHs季节性污染特征和北京市枯水与丰水季水源水体中PAHs分布特征相似<sup>[6]</sup>, 可能原因是夏季降雨径流活动加剧, 导致面源污染物随降雨径流进入地表水源地。

PAHs水质标准是反映其在水体中污染水平的重要指示。《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)<sup>[7]</sup>《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)<sup>[8]</sup>及美国环保署颁布的国家水质标准<sup>[9]</sup>中均规定了个别PAHs浓度限值和总量限值。本次研究的9个海河流域水源地春、夏季地表水水源地水体中PAHs浓度均不超过上述标准规定的限值。

另外, 根据国内外文献报道表明海河流域地表水水源地PAHs浓度明显低于大多数国内外湖泊, 如中国西湖最高检出浓度比海河流域水源地最高检出浓度高出22.9倍<sup>[10]</sup>, 肯尼亚Victoria湖最高检出浓度更是高出223.9倍<sup>[11]</sup>。

## 2.2 组成特征

海河流域9个水源地春、夏季水体中16种PAHs污染组成特征见表1。由表1可知, 在春季, 9个水源地水体中3环芳烃占PAHs总值的比例为32.6%~77.4%, 岗南水库3环芳烃所占比例最高; 2环和4环芳烃占比分别为3.5%~58.6%和7.4%~43.6%, 于桥水库2环芳烃所占比例最高, 西大洋水库4环芳烃所占比例最高。在夏季, 9个水源地水体中3环芳烃占PAHs总值的比例为29.1%~65.6%, 西大洋水库3环芳烃所占比例最高; 2环和4环芳烃占比分别为8.3%~60.2%和10.0%~43.5%, 桃林口水库2环芳烃所占比例最高, 岳城水库4环芳烃所占比例最高。由PAHs污染物组成特征可以发现, PAHs的组成均以中低环芳烃(2~3环)为主, 春季4环及4环以上芳烃比例较低。

表1 海河流域9个水源地水体中PAHs不同环数组成占比  
Table 1 Proportions of PAHs of different ring numbers in 9 water sources in Haihe basin

水源地名称	春季				夏季			
	2环	3环	4环	5环	2环	3环	4环	5环
岳城水库	21.6	53.4	23.2	1.8	10.3	43.5	43.5	2.7
岗南水库	3.5	77.4	16.7	2.4	13.3	63.5	22.2	1.0
西大洋水库	5.1	47.2	43.6	4.2	8.3	65.6	24.3	1.8
于桥水库	58.6	32.6	7.5	1.3	21.9	55.4	20.9	1.8
潘家口水库	22.8	50.5	21.7	5.0	11.8	58.1	27.8	2.3
大黑汀水库	52.2	37.6	8.5	1.8	10.3	57.0	29.4	3.2
桃林口水库	27.2	57.4	12.0	3.3	60.2	29.1	10.0	0.7
洋河水库	33.2	57.6	7.4	1.9	19.6	58.7	19.9	1.8
石河水库	26.8	58.0	12.2	3.0	22.5	56.2	20.3	1.0

## 2.3 来源分析

PAHs主要来源于人类活动, 主要包括燃烧源和石油源。燃烧源包含化石燃料、生物燃料等不完全燃烧及机动车尾气的排放等, 而石油源主要包含石油开采、运输、生产、使用过程的泄漏与排放。不同来源的PAHs有特定的组成特征, 其同分异构体比值常用于指示PAHs在环境介质中的来源<sup>[12]</sup>。由于Ant、Phe、Flu、Pyr、BaA、Chr等PAHs具有相对稳定的特性, Ant/(Phe + Ant)、Flu/(Pyr + Flu)和BaA/(BaA + Chr)的比值被广泛用于PAHs来源分

析。通常认为当Ant/(Phe + Ant)比值<0.1时, 表示PAHs主要来自于石油源, >0.1表示主要为燃烧源。研究发现, 在机动车尾气排放和原油、柴油、煤炭、焦炉、木材燃烧过程产生的物质中Ant/(Phe + Ant)比值均>0.1。当Flu/(Flu + Pyr)比值<0.4时, 表示主要来源为石油源, 在0.4~0.5之间表示来源于液态石油产品(汽油、煤油等)的燃烧, >0.5为煤和草、木材等生物燃料的燃烧。当BaA/(BaA + Chr)比值<0.2时, 表示其主要来源为石油源, >0.35为燃烧源, 在0.2~0.35之间表示来自混

合源<sup>[13-14]</sup>。

分别计算9个水源地春、夏两季表层水体中 Ant/(Phe + Ant)、Flu/(Pyr + Flu) 和 BaA/(BaA + Chr) 比值,结果见表2。由表2可知,9个水源地春、夏季水体 Ant/(Phe + Ant) 比值均 > 0.1, Flu/

(Pyr + Flu) 比值均 > 0.5, BaA/(BaA + Chr) 比值均 > 0.35。表明9个水源地 PAHs 污染较为一致,并且春夏两季也无明显差别,推测 PAHs 污染均来源于水源地上游煤炭、木材等燃烧产物,经地表径流进入水源地。

表2 海河流域春、夏各水源地中部分 PAHs 污染物特征比值

Table 2 Characteristic ratio of the PAHs pollution in water sources in spring and summer in Haihe basin

特征比值	季节	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ant/(Phe + Ant)	春季	0.14	0.15	0.12	0.13	0.16	0.16	0.14	0.14	0.11
	夏季	0.13	0.14	0.18	0.16	0.19	0.13	0.17	0.14	0.13
Flu/(Pyr + Flu)	春季	0.51	0.87	0.58	0.64	0.60	0.61	0.71	0.70	0.71
	夏季	0.64	0.64	0.63	0.54	0.52	0.57	0.65	0.64	0.64
BaA/(BaA + Chr)	春季	0.69	0.70	0.40	0.68	0.49	0.81	0.67	1.00	0.85
	夏季	0.58	0.78	0.70	0.58	0.72	0.70	0.71	0.66	0.58

### 3 结语

研究了海河流域9个典型地表水水源地 PAHs 污染状况及来源,结果表明:一方面,海河流域夏季水源地中 PAHs 浓度明显高于春季;另一方面,PAHs 环数特征比值表明,海河流域典型水源地 PAHs 污染均来源于煤炭、木材等燃烧产物。由此推断,由于夏季地表径流增加,上游煤炭、木材等燃烧产生的 PAHs 污染物随着面源污染物进入地表水水源地。虽然海河流域地表水水源地污染浓度目前仍低于国内外已公布的 PAHs 水质标准限值,但是水源地 PAHs 污染问题仍需要国家和有关部门加以重视,建议特别要加强对流域面源污染的控制和治理。

#### [参考文献]

- [1] EL-SHAHAWIA M S, HAMZAA A, BASHAMMAKHB A S, et al. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants[J]. *Talanta*, 2010, 80: 1587 - 1597.
- [2] 郑志周, 李海燕. 水环境中多环芳烃的污染现状及研究进展[J]. *环境监测管理与技术*, 2017, 29(5): 1 - 6.
- [3] DENNIS T L. Perspective on ecotoxicology of PAHs to fish[J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2007, 13(2): 302 - 316.
- [4] ENGRAFF M, SOLERE C, SMITH K E C, et al. Aquatic toxicity of PAHs and PAH mixtures at saturation to benthic amphipods: Linking toxic effects to chemical activity[J]. *Aquatic Toxicology*, 2011, 102(3-4): 142 - 149.
- [5] 王钊, 张俊, 许维, 等. 固相萃取 - 高效液相色谱法测定河水中的多环芳烃[J]. *环境监测管理与技术*, 2016, 28(6): 41 -

43, 50.

- [6] 李霞, 王东红, 王金生, 等. 北京市枯水季和丰水季水源地中持久性有机污染物的水平分析[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(2): 437 - 442.
- [7] 国家环境保护总局. GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [8] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [9] USEPA. National recommended water quality criteria[S]. Washington D. C.: USEPA, 2009.
- [10] CHEN B, XUAN X, ZHU L, et al. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China[J]. *Water Research*, 2004, 38(16): 3558 - 3568.
- [11] DAS S K, ROUTH J, ROYCHOUDHURY A N. Sources and historic changes in polycyclic aromatic hydrocarbon input in a shallow lake, Zeekoevlei, South Africa[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(8): 1109 - 1112.
- [12] YUNKER M, MACDONALD R, 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.
- [13] WU Y L, WANG H X, LI Y Y, et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 63(5-12): 459 - 463.
- [14] WANG Y Z, ZHANG S L, CUI W Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface water from the Yongding River basin, China: Seasonal distribution, source apportionment, and potential risk assessment[J]. *Science of Total Environment*, 2018, 618: 419 - 429.