

DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdtqk.2020.0125

王博欣,李炳华,张大胜,等.北运河河水和地下水 PPCPs 污染特征及风险评价[J].南水北调与水利科技(中英文),2020,18(6):138-147. WANG B X, LI B H, ZHANG D S, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Beiyun river and groundwater of North Canal[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2020, 18(6): 138-147. (in Chinese)

北运河河水和地下水 PPCPs 污染特征及风险评价

王博欣¹, 李炳华², 张大胜¹, 张世伟¹, 霍丽涛¹, 王靖¹

(1. 河北省水利科学研究院, 石家庄 050051; 2. 北京市水科学技术研究院, 北京 100000)

摘要:为研究北运河河水、药品和个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)的污染特征和生态风险,测定了北运河通州段旱季和雨季5个河水水样和43个地下水样中13种PPCPs的质量浓度,并采用风险熵(R_Q)法对水体中PPCPs进行了生态风险评价。结果表明:除SMM(磺胺间甲氧嘧啶)和CAP(氯霉素)外,其余11种PPCPs在不同季节、不同位置的河水和地下水中均有检出,其中:SMZ(磺胺二甲嘧啶)质量浓度最高达1 373.1 ng/L,是研究区水体中的特征污染物;地下水污染物检出率低于河水但其质量浓度略高于河水,并且污染物质量浓度随离河距离增加而下降;地下水中大部分污染物质量浓度雨季大于旱季,并且承压水中污染物质量浓度小于潜水。由风险熵法计算可得,除IBU(布洛芬)的生态风险为高风险外,其余污染物在不同时空条件下对研究区生态风险较低。

关键词:北运河;河水;地下水;地下水中药品和个人护理品;污染特征;风险评价

中图分类号:X8 文献标志码:A 开放科学(资源服务)标志码(OSID):



Pollution characteristics and ecological risk assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Beiyun river and groundwater of North Canal

WANG Boxin¹, LI Binghua², ZHANG Dasheng¹, ZHANG Shiwei¹, HUO Litao¹, WANG Jing¹

(1. Hebei Provincial Institute of Water Science, Shijiazhuang 050051, China;

2. Beijing Water Science and Technology Institute, Beijing 100000, China)

Abstract: The contamination of 13 PPCPs (pharmaceuticals and personal care products) were analyzed in 5 river samples and 43 groundwater samples using R_Q model to evaluate the potential risk during dry and rainy season to investigate the pollution characteristics and ecological risk of PPCPs in Beiyun river and groundwater of the North Canal. The results revealed that 11 out of the 13 target PPCPs were detected in Beiyun river and groundwater except for SMM (Sulfamonomethoxine) and CAP (Chloramphenicol), SMZ (Sulfamethazine) was the dominant contaminant with concentrations up to 1 373.1 ng/L. Concentrations of PPCPs were higher in the groundwater than river (with a lower detection frequencies), and the mass concentration of pollutants decreases as the distance from the river increases. Concentrations of PPCPs were higher in confined aquifer than unconfined aquifer; total concentration of PPCPs in wet season was significantly higher than dry season. The results of the risk assessment indicated that IBU (Ibuprofen) may pose high risks to the ecological environment while other PPCPs were found to be of medium or low ecological risk in the study area.

Key words: North Canal; river; groundwater; pharmaceuticals and personal care product; pollution characteristic; risk assessment

收稿日期:2020-05-17 修回日期:2020-09-17 网络出版时间:2020-09-15

网络出版地址:https://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1430.TV.20200915.1022.002.html

基金项目:国家自然科学基金(41730749);中丹国际合作项目;河北省水利科学研究院中德合作项目

作者简介:王博欣(1987—),女,河北石家庄人,工程师,主要从事水资源水环境研究。E-mail:wangboxin293@163.com

通信作者:李炳华(1975—),男,教授级高级工程师,博士,主要从事地下水污染和再生水安全利用研究。E-mail:libinghua75@163.com

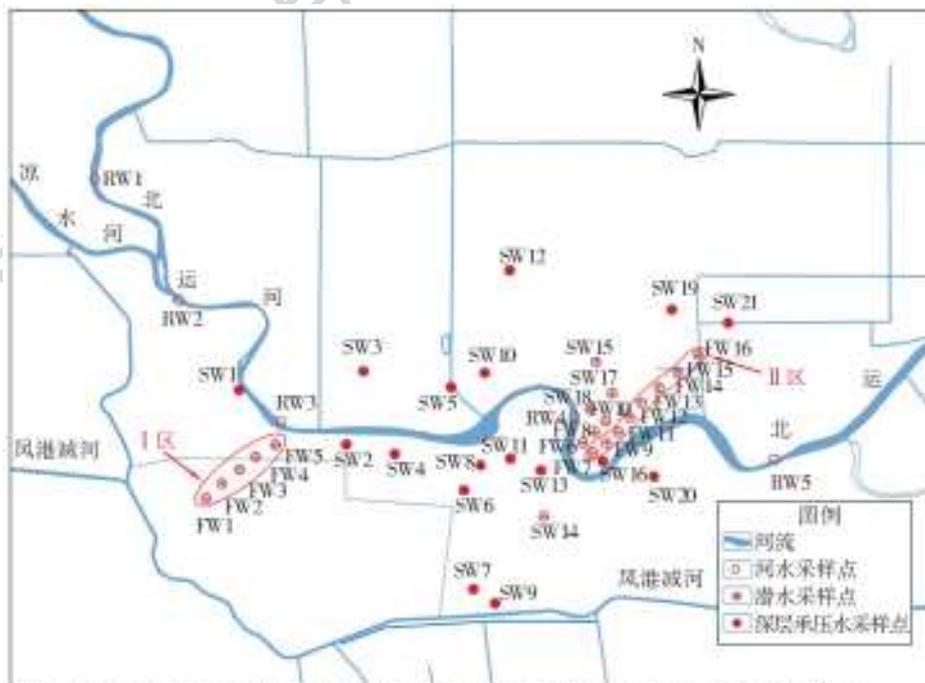
药品及个人护理品(pharmaceuticals and personal care products,PPCPs)是日常生活中大量使用并具有潜在生态效应的一类新型化学物质,其种类繁多,包括抗生素、消炎镇痛药、中枢兴奋剂、抗癫痫药、避孕药、日常护肤品及化妆品、洗涤剂、芳香剂、遮光剂、染发剂等^[1-2]。PPCPs 广泛分布于各类环境介质中,其中水环境中 PPCPs 主要来源为城市污水的排放和畜牧水产养殖业中抗生素类药物的大量使用^[3]。环境中 PPCPs 浓度水平一般较低,且半衰期较短^[4-5],但随着医药及洗化行业的快速发展,PPCPs 大量频繁的使用导致其持续输入环境,在各类水土环境中普遍被检出^[6-7],其毒性效应在生物体中的累积效应以及可能对环境质量和生态系统安全造成的影响引起了广泛关注^[8]。国内外学者对 PPCPs 在地表水^[9]、地下水^[10]、饮用水^[11]、土壤^[12]、污泥^[13]中赋存特征、运移规律、去除技术和风险评估^[14]等方面开展了部分研究^[15],但对不同时空条件下河水和地下水,尤其是地下水含水层之间分布规律和生态风险的研究并不多见。

北运河贯穿北京市通州区,在涵养水源、防洪排涝、水景观及水文化营造等方面承担着重要任务^[16]。近年来,北运河通州段作为北京市通州区最重要的排水河道,承担了北京市中心城区 90% 的排水任务^[17],社会经济快速发展导致河道纳污压力不断增大^[18],工业废水和城市生活污水的排放量持续增加,而传统污水处理方法对 PPCPs 处理效果有限,含 PPCPs 的污水处理厂和直接排入水环境中

的 PPCPs 物质造成了北京城区水环境中 PPCPs 广泛存在。近年来,针对北京周边北运河表层水环境中 PPCPs 的来源及分布已开展了一些研究^[3],但多集中在污水处理厂尾水、河流和沉积物的浓度分布和风险研究^[19],对河水以及地下水不同含水层中 PPCPs 的分布研究较少^[20]。因此本研究拟对北运河通州区河水和地下水中 PPCPs 的分布规律进行分析,并评价其潜在的生态风险。

1 研究区概况

研究区位于北运河流域通州区境内(图 1),属暖温带半干旱半湿润大陆性季风气候,多年平均气温 11~12℃,多年平均降水量 551.9 mm,全年降雨 85% 以上集中在 6—9 月。北运河作为区内主要河流自西北向东南纵贯整个研究区,主河道长度 41.9 km,下游有凉水河、凤港减河汇入,于通州杨洼闸出北京界。研究区地处潮白河冲洪积平原,第四纪沉积厚度一般大于 300 m,岩性主要为粉质黏土与粉砂、细砂互层(见图 2)。综合考虑研究区内河流和地下水水力交换影响深度等因素,区内第四系松散孔隙水可划分为潜水含水层和承压含水层两个含水层。其中,潜水含水层底板埋深 40~50 m,承压含水层底板埋深 80~120 m。含水层之间的相对隔水层主要介质为粉质黏土,其厚度为 35~55 m,在人工开采条件下,可得到上部含水层的越流补给,地下水排泄以侧向径流和自备井开采为主。



注: 1. 采样点命名规则: F为潜水含水层, S为承压含水层, R为河水; W表示雨季, D表示旱季。
2. I区、II区表示沿河流横断面方向分布的测井。

图 1 研究区概况与取样点分布

Fig. 1 Overview of the study area and distribution of sampling points

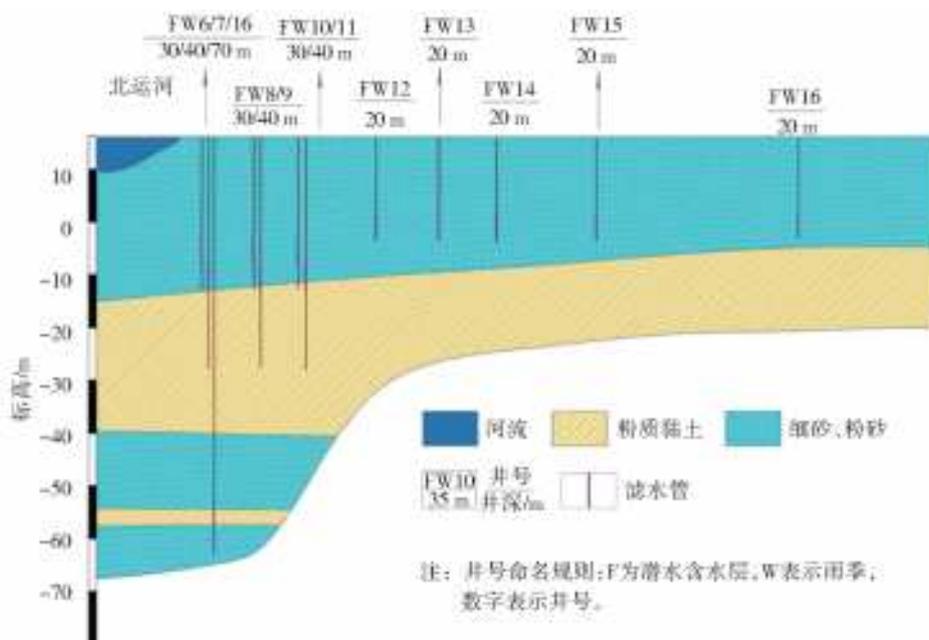


图 2 研究区地质剖面(Ⅱ区)

Fig. 2 The hydrogeologic profile of study area (zone II)

2 材料与方法

2.1 样品采集

本研究水样来源为北运河河水和河道周边的地下水。2015 年 7 月(雨季)共采集了 5 个河水样品(采样深度 0~0.5 m)和 37 个地下水样品(采样深度 0.3~0.4 m),其中:潜水水样 16 个,监测井深度 20~40 m;承压水水样 21 个,监测井深度 70~80 m。2016 年 3 月(旱季)采集了 6 个潜水样品,监测井深度 20~40 m。每次水样采集量为 4 L,样品于 4 ℃环境保存并运送至实验室,48 h 内完成水样处理工作。

2.2 样品处理与分析

13 种 PPCPs 目标污染物布洛芬(Ibuprofen, IBU)、红霉素(Erythromycin, ETM)、三氯生(Tri-closan, TCS)、磺胺异恶唑(Sulfisoxazole, SFS)、磺胺二甲嘧啶(Sulfamethazine, SMZ)、磺胺间甲氧嘧啶(Sulfamonomethoxine, SMM)、磺胺氯哒嗪(Sulfachloropyridazine, SCP)、磺胺甲基嘧啶(Sulfamerazine, SMR)、氯霉素(Chloramphenicol, CAP)、甲氧苄啶(Trimethoprim, TMP)、磺胺噻唑(Sulfathiazole, STZ)、醋磺胺甲恶唑(N4-acetylsulfamethoxazol, N4AcSMX)、新诺明(Sulfamethoxazole, SMX),标准品均购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司(Augsburg, 德国)纯度>98.0%。

水样经 0.45 μm 玻璃纤维滤膜(450 ℃烘干 24 h 以上)过滤后,并加入回收指示物(Atrazine d5)后,以 5 mL/min 的流速通过甲醇和超纯水活化后的

Oasis HLB 固相萃取小柱(200 mg/6cc, Waters, 美国)进行浓缩富集、净化和洗脱,洗脱液在 40 ℃水浴中用氮吹仪(Organomation N-EVAP-12, USA)吹干,用甲醇溶解定容 1 mL,移入棕色样瓶,4 ℃冰箱保存待测。水样中 PPCPs 的检测采用 Agilent 1290/6460 HPLC-MS/MS 高效液相色谱仪(配 Poroshell 120 EC-C18 色谱柱),载气为高纯 N₂,进气量 10 μL,干燥气温度和流速分别为 300 ℃和 11 L/min。梯度洗脱程序为:30%B 保持 1.5 min,30%B 线性增加至 80%B 保持 6.5 min,80%B 线性增加至 100%B 维持 2 min,100%B 维持 3 min。流动相 A 为甲酸和超纯水,流动相 B 为甲醇。采用 15%A 和 85%B 的等度洗脱,采用多反应监测(MRM)模式分析。

2.3 质量控制

检测使用的玻璃器皿经洗涤剂、重铬酸钾洗液、自来水、去离子水和丙酮漂洗后用烘箱烘干。为避免背景污染,测样过程中每分析 10 个样品同时做操作空白和运输空白,同时随机选取一个样品做平行实验,保证单次平行试验的控制范围应在 30%以内,13 种 PPCPs 化合物指标同位素内标回收率为 79.5%~160%,鉴定标准溶液最低浓度化合物信噪比大于 10,样品检出限以 3 倍的信噪比计算。本次研究中 13 种 PPCPs 化合物加标回收率为 71%~145%。

2.4 统计分析

本文采用统计分析法计算研究区雨季和旱季、

河水和地下水中 PPCPs 的分布特征。通过 K-S 检验对原始数据进行正态性检验,计算结果表明 PPCPs 样本 K-S 检验的显著性 $P < 0.05$,所有 PPCPs 的质量浓度均不符合正态分布,因此对不同季节河水和地下水 PPCPs 数据进行差异性分析时采用非参数统计方法进行假设检验。数据统计分析软件使用 SPSS Statistics V24.0。

2.5 生态风险评价

水体中 PPCPs 质量浓度较低,通常不易引起急性毒性,其对生态环境的影响主要表现在生物富集和慢性繁殖毒性效应^[21-22]。根据欧盟关于环境风险评价的技术指导,采用样品中目标化合物的生态毒性风险熵(R_Q)评价 PPCPs 残留对水生态系统存在的潜在风险,计算公式为

$$R_Q = M_{EC} / P_{NEC} \quad (1)$$

$$P_{NEC} = \frac{N_{OEC} / L_{C50} / E_{C50}}{F} \quad (2)$$

式中: R_Q 为所测水体中 PPCPs 的风险熵; M_{EC} 为水体中 PPCPs 实测质量浓度,ng/L; P_{NEC} 为水体中预测无影响浓度,是在现有研究下不会对环境中微生物或生态系统产生不利影响的最高浓度,ng/L,常由试验测得的急性或慢性毒性数据(无观察效应浓度 N_{OEC} 、半致死浓度 L_{C50} 、半最大效应浓度 E_{C50} 等)除以评估因子 F 得到。毒性数据和评估因子通过美国 EPA ECOTOX 毒理数据库(<http://www.epa.gov/ecotox>)查询获得^[21-23]。

选取实测 PPCPs 最大质量浓度和最敏感物种的毒性数据计算其风险熵(见表 1),按照 Hemando 等提出的 R_Q 的分类方法^[18,24]; $R_Q < 0.1$ 为低风险; $0.1 \leq R_Q < 1.0$ 为中风险; $R_Q \geq 1.0$ 为高风险。

表 1 PPCPs 毒性参数与风险熵(R_Q)评价结果
Tab. 1 Toxicity parameters and R_Q values of target PPCPs

化合物	CAS 号	生物种类	$N_{OEC} / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	F	R_Q	风险评级
IBU	15687-27-1	鱼类	2.06E+02	10	3.693 7	高
ETM	114-07-8	藻类	2.00E+03	100	0.020 9	低
TCS	3380-34-5	鱼类	4.50E+02	10	0.225 0	中
SFS	127-69-5	鱼类	5.00E+02	10	0.339 4	中
SMZ	57-68-1	水蚤	1.74E+04	10	0.223 1	中
SMM	1220-83-3	鱼类	2.00E+02	10	0.075 2	低
SCP	80-32-0	鱼类	5.89E+02	10	0.044 9	低
SMR	127-79-7	鱼类	2.20E+02	10	0.028 7	低
CAP	56-75-7	藻类	1.30E+05	1 000	0	低
TMP	738-70-5	鱼类	2.60E+03	10	0.000 2	低
STZ	72-14-0	藻类	1.30E+07	1 000	0.001 0	低
SMX	723-46-6	软体动物	1.00E+04	10	0.003 6	低
N4AcSMX	21312-10-7	鱼类	—	—	—	—

注:“—”表示尚未查询到可用数据。

3 结果与讨论

3.1 河水和地下水中 PPCPs 总体分布特征

对北运河河水和地下水中 13 种 PPCPs 的质量浓度进行分析(见表 2),除雨季河水中 SMM 和雨季承压水、旱季潜水中 CAP 未检出外,其他 PPCPs 化合物在不同季节河水和地下水中均有检出,表明 PPCPs 已广泛存在于北运河流域河水和地下水中。

在 13 种 PPCPs 污染物中,SMZ、SCP、IBU、SMX、SIZ、N4AcSMX 在不同季节河水和地下水中检出率均超过 66.7%,且平均质量浓度高于其他污染物。SMZ 在不同季节河水和地下水中的检出率

均达到 100%,且其在地下水中污染物平均质量浓度最高,旱季潜水中 SMZ 的检出范围为 ND~1 373.1 ng/L,高于其他 PPCPs 质量浓度数倍甚至数百倍,表明 SMZ 为本研究区水体中的特征污染物。SMZ 属磺胺类抗生素,主要用于畜禽饲料添加防治各类炎症和细菌感染,由于动物肠胃不能全部吸收,大量原药及其代谢产物会随动物粪便排泄进入土壤,考虑到研究区内养殖产业的规模化发展,推测北运河与周边地下水中 SMZ 的大量检出可能与畜禽粪便对土壤与地下水体的污染有关。

不同季节河水和地下水中 PPCPs 污染物质量浓度构成差别较大(见图 3),河水中特征污染物为

IBU,而地下水中以 SMZ 为代表的磺胺类化合物浓度较高,这可能与磺胺类药物土壤吸附降解作用较弱,容易随径流淋溶等途径进入地下水的特性有关^[24,26]。

表 2 不同时空条件下北运河河水和地下水中 PPCPs 污染状况

Tab. 2 Pollution characteristics of PPCPs during the dry and wet seasons in river water and groundwater of the North Canal

PPCPs	雨季潜水(FW)				雨季承压水(SW)				雨季河水(RW)				旱季潜水(FD)			
	范围	中值	均值	检出率	范围	中值	均值	检出率	范围	中值	均值	检出率	范围	中值	均值	检出率
磺胺间甲氧嘧啶 SMM	ND~2.8	ND	0.6	37.5	ND~4.5	ND	0.7	23.8	ND~0	ND	ND	ND	ND~20	2.4	7.5	100.0
磺胺噻唑 SIZ	ND~6.8	3.5	3.4	100.0	ND~12.7	4.1	3.9	85.7	ND~2.3	1.2	1.2	80.0	ND~143	78.3	72.2	83.3
醋磺胺甲恶唑 N4AcSMX	ND~48.6	25.9	25.2	93.8	ND~91	8.5	15.2	66.7	ND~97.3	72.9	54.5	80.0	ND~53.6	10.1	15.1	66.7
红霉素 ETM	ND~4.5	0.5	1.3	50.0	ND~2.2	ND	0.1	4.8	ND~58.7	55.4	44.3	100.0	ND~9.9	4.6	4.5	66.7
磺胺异恶唑 SFS	ND~99.6	17.0	20.9	62.5	ND~48.9	ND	9.7	38.1	ND~7.5	5.1	4.7	80.0	ND~84.6	37.5	38.1	83.3
磺胺氯吡嗪 SCP	ND~9.2	1.1	2.1	68.8	ND~8.6	2.1	2.4	85.7	ND~2.4	0.1	0.6	60.0	ND~14.1	4.4	6.0	100.0
磺胺甲基嘧啶 SMR	ND~0.3	ND	0	12.5	ND~0.9	0.1	0.2	57.1	ND~0.7	0.3	0.3	80.0	ND~9.9	2.8	3.8	50.0
磺胺二甲嘧啶 SMZ	ND~888.8	368.1	380.8	100.0	ND~969.7	264.1	326.1	100.0	ND~8.1	2.3	3.6	100.0	ND~1373.1	753.3	817.9	100.0
甲氧苄啶 TMP	ND~0.2	0	0	50.0	ND~0.3	0	0	61.9	ND~1.2	0.5	0.5	100.0	ND~0.02	0	0	50.0
氯霉素 CAP	ND~0.3	ND	0	6.3	ND~0	ND	ND	ND	ND~0.2	0.2	0.1	80.0	ND~0	ND	ND	ND
布洛芬 IBU	ND~189.1	38.2	63.8	81.3	ND~293.2	65.0	79.7	85.7	ND~369.1	182.3	233.9	100.0	ND~28.3	15.0	14.7	100.0
新诺明 SMX	ND~9.9	1.5	2.5	100.0	ND~14.2	4.3	4.6	85.7	ND~14.1	10.0	9.5	100.0	ND~0.2	0.1	0.1	66.7

注:表中检出率单位为%;其余单位为 ng/L。

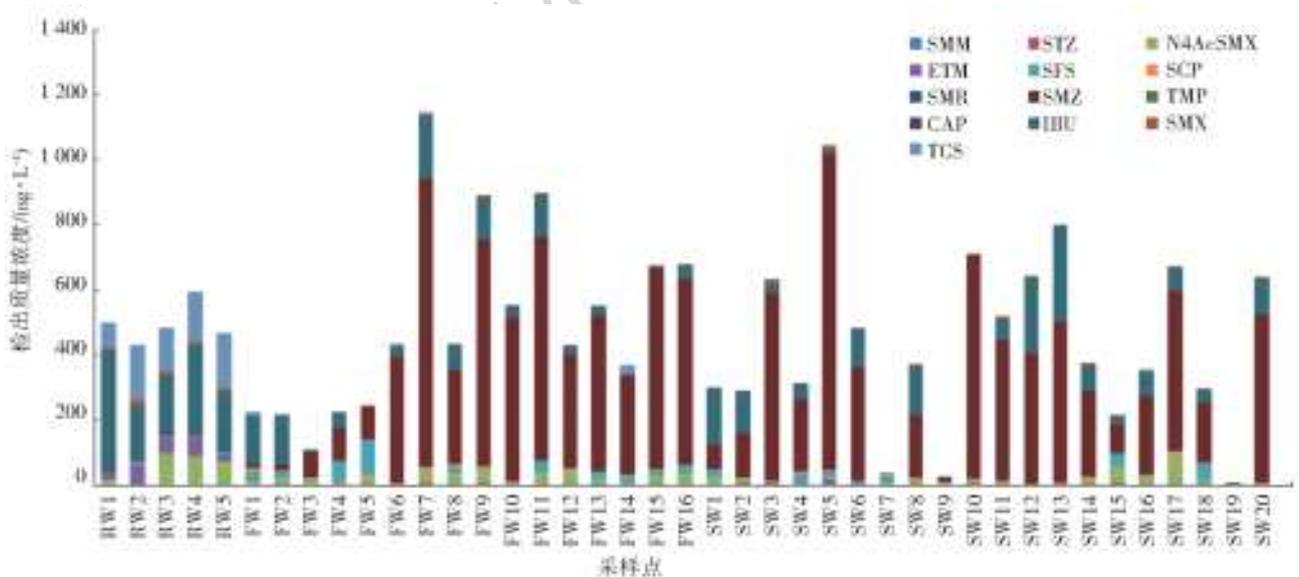


图 3 雨季河水和地下水中 13 种 PPCPs concentration 质量浓度分布特征

Fig. 3 Distribution of PPCPs mass in river and groundwater in the North Canal during rain season

3.2 河水和地下水中 PPCPs 分布特征

对不同季节河水和地下水中 PPCPs 质量浓度进行差异性分析(见表 3),结果显示:SMR、SMZ 和 SMX 3 种化合物在不同时空条件下质量浓度分布差异显

著,ETM、TMP、CAP、IBU、TCS 5 种化合物在不同空间条件下质量浓度分布差异显著,SMM、STZ、SCP 3 种化合物在不同季节条件下浓度分布差异显著,N4AcSMX 和 SFS 在不同时空条件下浓度分布无显著差异。

表 3 不同时空条件下北运河河水和地下水 PPCPs 质量浓度差异性分析

Tab. 3 Spatiotemporal differences of PPCPs mass concentration analysis of river and groundwater in the North Canal

化合物	空间差异性 (河水/潜水/承压水) (2015年7月/2016年3月)	时间差异性
SMM	ns	**
STZ	ns	*
N4AcSMX	ns	ns
ETM	**	ns
SFS	ns	ns
SCP	ns	*
SMR	**	*
SMZ	*	*
TMP	*	ns
CAP	**	ns
IBU	*	ns
SMX	*	**
TCS	**	ns

注: *表示差异性显著($p < 0.05$); **表示差异性极显著($p < 0.01$); ns表示无显著差异。

对浓度分布差异显著的 11 种 PPCPs 化合物质量浓度进行显著性检验,结果见图 4。从季节分布特征来看,潜水中 SMR、SMZ、SMM、STZ、SCP 等 5 种磺胺类化合物平均质量浓度表现为旱季显著大于雨季,其余化合物雨旱季浓度差异不显著,这可能与磺胺抗生素在水中的溶解度相对其他 PPCPs 污染物较大,更容易随着雨水的淋溶作用进入到地下水中有关^[25]。从河水和地下水中 PPCPs 的浓度特征来看,雨季河水中 TCS、IBU、CAP、SMX、SMR、TMP 检出浓度显著高于地下水,其原因可能是地表残留污染物进入包气带后,经过吸附、光解、水解和微生物降解^[26]等理化和生物作用后,最终淋溶渗透进入地下水的污染物残留量会相对降低。ETM 和 SMZ 在地下水中检出浓度显著高于河水,其污染源尚待进一步研究。从地下水不同含水层中 PPCPs 浓度特征来看,潜水中 ETM、SMX 检出浓度显著高于承压水,可能是由于隔水层厚度较大(35~55 m),在一定程度上阻断了污染物运移。

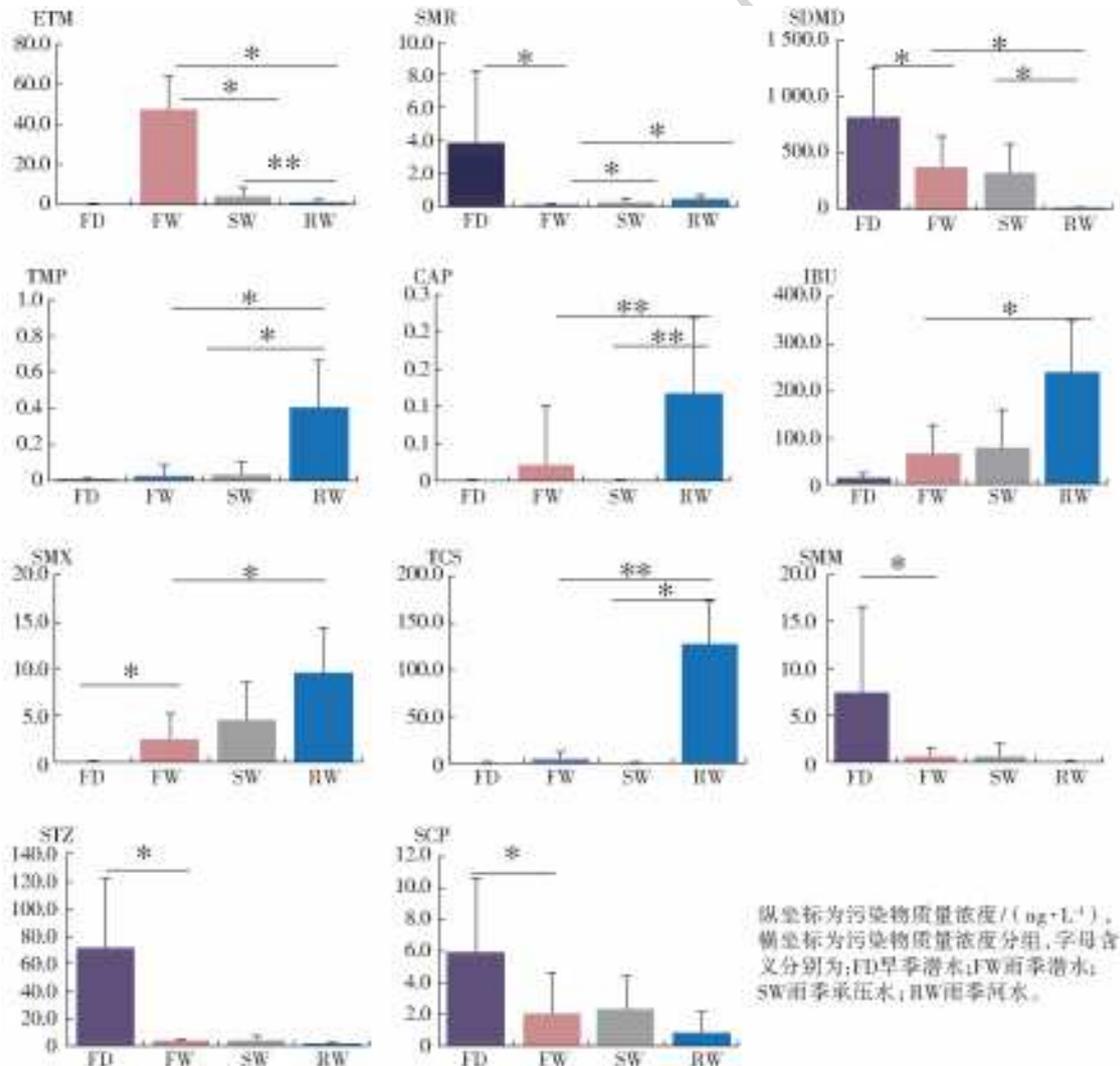


图 4 不同时空条件下 11 种 PPCPs 质量浓度多重比较分析

Fig. 4 Multiple comparison of spatiotemporal differences of 11 PPCPs mass concentration

3.2.1 不同季节地下水中 PPCPs 浓度分布差异

在不同季节条件下,潜水中 SFS、N4AcSMX、SCP、SMZ、IBU、SMX 等 6 种污染物检出率在雨季和旱季均超过了 60%,其中 SMZ 检出率均达到 100%,其质量浓度占总 PPCPs 检出浓度的 75%以上,同时 SMZ 在旱季潜水中质量浓度最高达 1 373.1 ng/L,显著高于其他种类污染物,这表明 SMZ 是研究区地下水中的特征污染物。通过对研究区土地利用情况的现场调查,凉水河与北运河交汇处附近河流两岸 3 km 范围内,分布着近十家养殖场,推测潜水中 PPCPs 可能来源于养殖场含有药物的动物粪便,通过径流淋溶作用,由污染土壤向地下水迁移^[27]。

潜水中其他种类污染物质量浓度随季节变化特征各异,大部分污染物检出率和质量浓度均表现为旱季高于雨季,如 SMM、BTM、ETM、SCP、SMR,而 N4AcSMX、TMP、SMX 在雨季的检出率和质量浓度均高于旱季,SFS 和 TCS 在不同季节的检出率和质量浓度呈现不一致性(即检出率雨季高但平均浓度旱季高)。

3.2.2 不同地下水含水层 PPCPs 浓度分布差异

在雨季,潜水中的 PPCPs 总体检出率(62.0%)略高于承压水(53.8%),13 种 PPCPs 污染物中,除 SCP、SMR、TMP、IBU 外,大部分 PPCPs 在潜水中的检出率高于承压水,其中 STZ、SFS、N4AcSMX、SMZ、SMX 在潜水中检出率均达到 80%以上。

分析不同地下水含水层污染物的浓度特征,研究区潜水和承压水中各样点 PPCPs 浓度构成较为类似,SMZ 为潜水和承压水中特征污染物(图 5)。潜水中 PPCPs 污染物总质量浓度(504.8 ng/L)大于承压水(442.9 ng/L)。13 种 PPCPs 污染物中,潜水中 N4AcSMX、ETM、SFS、SMZ、TCS 质量浓度高于承压水,这可能是由于黏砂隔水层对下层承压水具有保护作用,污染物不易迁移到深层承压水中。SMZ 在雨季潜水和承压水中质量浓度分别高达 380.8 ng/L、321.6 ng/L,其质量浓度显著高于其他污染物。承压水部分监测井检测出 PPCPs 污染物,大部分污染物质量浓度表现为潜水大于承压水。

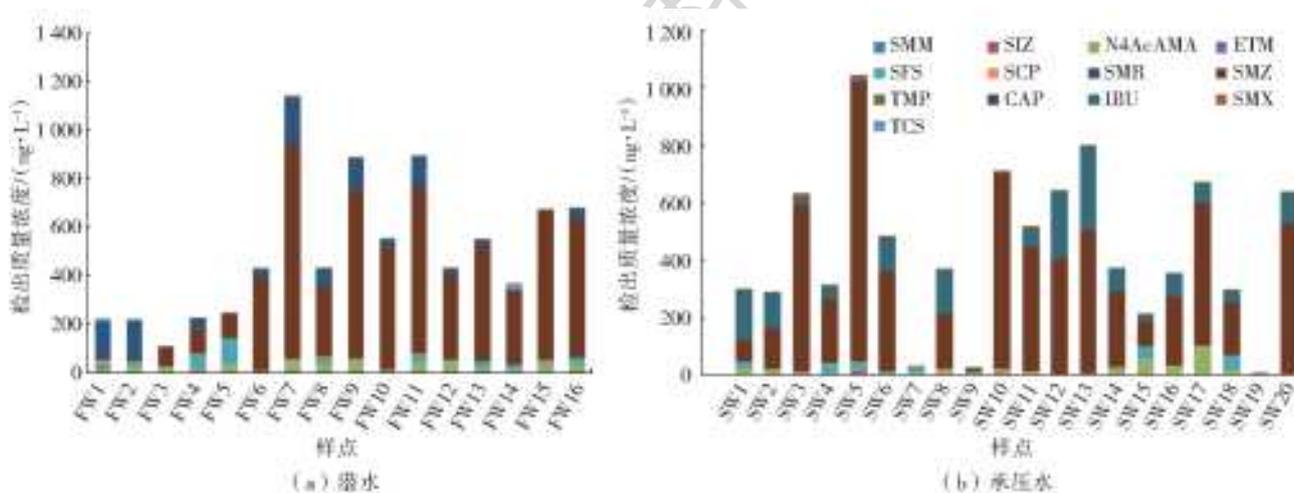


图 5 研究区雨季地下水 PPCPs 质量浓度分布情况

Fig. 5 Distribution of PPCPs mass concentration in the unconfined aquifer (1) and phreatic aquifer (2) during rain season

3.2.3 河水和地下水中 PPCPs 分布差异

在雨季,除 SMM 在河水中未检出外,其余 12 种 PPCPs 污染物在河水和地下水均有检出(见表 2),其中 SFS、N4AcSMX、SMZ、IBU、SMX 在河水和潜水中检出率均超过了 66%。河水中 PPCPs 总检出率(87.7%)高于潜水(62.0%),但总质量浓度(495.0 ng/L)小于潜水(504.8 ng/L),河水中大部分污染物的质量浓度普遍低于承压水,这证明河水与潜水间存在着一定的水力联系,但雨季河流径流量增大,其稀释作用可能导致河流中污染物质量浓

度整体偏低。

研究区河段内两个断面不同位置的地下水中 PPCPs 质量浓度分布情况(见图 6),可见断面 I 和断面 II 污染物质量浓度均随着与河流距离增加而下降,反映出该河段附近污染物运移方向与河流补给地下水方向一致。断面 I 在距河道 50 m 以外污染物质量浓度有增高趋势,且污染物比例构成产生了突变(IBU 浓度占比骤增),这可能与监测点接近凤港减河等纳污渠道,更易受到河水污染物的影响有关。

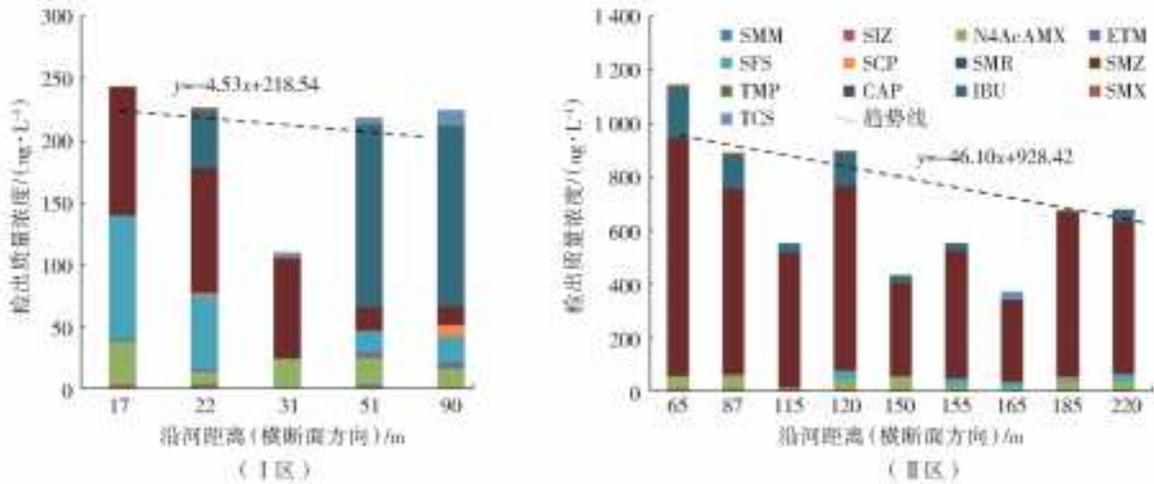


图 6 地下水中 PPCPs 质量浓度分布情况(沿河流横断面方向)

Fig. 6 Contaminant mass concentration of groundwater (cross-section direction along the river)

3.3 PPCPs 风险评估

采用风险熵法对不同季节、不同位置水体中的 PPCPs 进行风险评估(见表 1)。研究区整体 PPCPs 的风险熵差异较大,不同季节、不同位置水体 IBU 平均风险指数高达 3.693 7,风险评级为高风险,其余化合物风险熵均小于 1,其中 TCS、SFS、SMZ 等 3 种化合物风险评级为中风险(0.223 1~0.339 4),其余 8 种化合物风险评级为低风险,说明其对河水

和地下水生态环境风险相对较低。

通过风险熵法对不同季节、不同位置水体中 PPCPs 化合物的风险值进行评价(见图 7)。从季节来看,IBU、TCS、ETM 在雨季河水中的风险熵明显高于其他时空条件下的风险熵,而 SFS、SMZ、SMM、SCP、SMR、STZ 在地下水中的风险熵明显高于河水。IBU 在雨季河水、潜水和承压水中生态环境风险均较高。

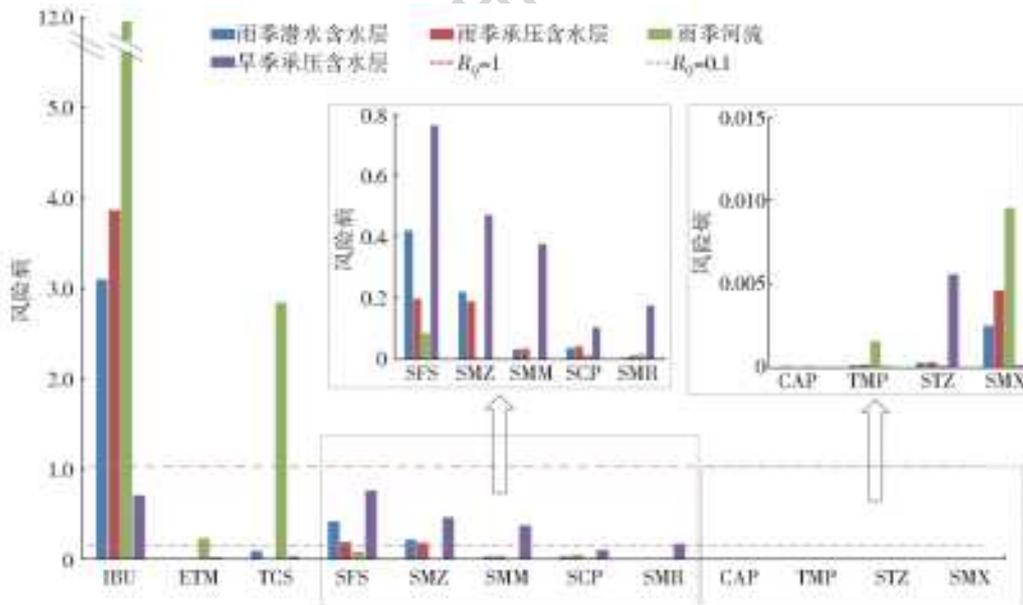


图 7 不同时空条件下河水和地下水中 PPCPs 风险值

Fig. 7 Risk quotients of PPCPs in river water and groundwater of the North Canal in different geographical locations and seasons

4 结论

本文检测了不同季节、不同位置北运河通州段河水和地下水中 13 种 PPCPs 污染物的质量浓度,并采用风险熵法对河水和地下水中的污染物进行了生态风险评价,得出以下结论。

(1)在北运河通州段中除 SMM 和 CAP 外,其余污染物河水和地下水中的 PPCPs 在旱季和雨季均有检出,表明研究区河水和地下水中广泛存在 PPCPs。在 13 种 PPCPs 污染物中,SMZ、SCP、IBU、SMX、SIZ、N4AcSMX 的检出率均超过 66.7%,且平均质量浓度高于其他污染物,其在旱季

潜水中的检出范围为 ND-1373.1 ng/L, 高于其他 PPCPs 质量浓度数倍甚至数百倍, 表明 SMZ 为本研究区水体中的特征污染物。

(2) 采用差异性分析对不同污染物在河水和地下水中的质量浓度进行分析, 结果表明, ETM、SMR、SMZ、TMP、CAP、IBU、SMX、TCS 等 8 种化合物在不同空间条件下质量浓度分布差异显著, SMM、STZ、SCP、SMR、SMZ、SMX 等 6 种化合物在雨季和旱季质量浓度分布差异显著。地下水潜水中大部分污染物质量浓度和检出率表现为雨季大于旱季; 大部分 PPCPs 在承压水中广泛被检出, 其检出率和质量浓度大体表现为潜水大于承压水; 河水中 PPCPs 总检出率高于地下水, 而平均质量浓度低于地下水。污染物质量浓度均随离河距离增加而下降, 反映出该河段附近污染物运移方向与河水补给地下水方向一致。

(3) 利用风险熵法对研究区旱季和雨季水体中 PPCPs 进行风险评价, 发现除 IBU 的生态风险为高风险外, 其他污染物均为中低风险。雨季河水中 IBU、TCS、ETM 的生态风险较高, 旱季承压水中 SFS、SMZ、SMM、SCP、SMR、STZ 的风险较高。

参考文献:

[1] 薛保铭, 杨惟薇, 王英辉, 等. 钦州湾水体中磺胺类抗生素污染特征与生态风险[J]. 中国环境科学, 2013, 33(9): 1664-1669. DOI: 10. 3969/j. issn. 1000-6923. 2013. 09. 019.

[2] DAUGHTON C G, TERNES T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? [J]. Environmental Health Perspectives, 1999, 107: 907-38.

[3] 张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 等. 北京城区水体中 PPCPs 的分布特征及潜在风险[J]. 环境科学, 2017, 38(5): 1852-1862. DOI: 10. 13227/j. hjkx. 201610073.

[4] 潘潇, 强志民, 王为东. 巢湖东半湖饮用水源区沉积物药品和个人护理品(PPCPs)分布与生态风险[J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2234-2244. DOI: 10. 7524/j. issn. 0254-6108. 2016. 11. 2016040502.

[5] 胡伟. 天津城市水、土环境中典型药物与个人护理品(PPCPs)分布及其复合雌激素效应研究[D]. 天津: 南开大学, 2011.

[6] 石璐, 周雪飞, 张亚雷, 等. 环境中药物及个人护理品(PPCPs)的分析测试方法[J]. 净水技术, 2008, 27(5): 56-63. DOI: CNKI; SUN; ZSJS. 0. 2008-05-016.

[7] 刘晓晖, 董文平, 乔光明, 等. 水环境中药品和个人护理品的迁移转化、毒性效应及其风险评估[J]. 科技导报, 2015, 33(16): 56-60. DOI: 10. 3981/j. issn. 1000-7857.

2015. 16. 008.

[8] 王丹丹, 张婧, 杨桂朋, 等. 药物及个人护理品的污染现状、分析技术及生态毒性研究进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31(12): 2013-2020. DOI: 10. 13198/j. issn. 1001-6929. 2018. 10. 04.

[9] NA L, JIN X, FENG C, et al. Ecological risk assessment of fifty Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Chinese surface waters: A proposed multiple-level system[J]. Environment International, 2020 (136): 105454. DOI: 10. 1016/j. envint. 2019. 105454.

[10] CORADA F C, CANDELA L, TORRES F N, et al. Effects of extreme rainfall events on the distribution of selected emerging contaminants in surface and groundwater: The Guadalete River basin (SW, Spain)[J]. Science of the Total Environment, 2017, 605-606(15): 770-783. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2017. 06. 049.

[11] EBELE A J, OLUSEYI T, SRAGE D S, HARRAD S, et al. Occurrence, seasonal variation and human exposure to pharmaceuticals and personal care products in surface water, groundwater and drinking water in Lagos State, Nigeria[J]. Emerging Contaminants, 2020(6): 124-132. DOI: 10. 1016/j. emcon. 2020. 02. 004.

[12] 魏子艳. 土霉素、恩诺沙星、磺胺二甲嘧啶与铜单一及复合污染对土壤微生物的影响[D]. 泰安: 山东农业大学, 2014.

[13] 董瑞. 北京市和深圳市城市污泥中典型 PPCPs 的污染特征研究[D]. 北京: 清华大学, 2015.

[14] XU M X, HUANG H T, LI N, et al. Occurrence and ecological risk of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and pesticides in typical surface watersheds, China[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2019(175): 289-298. DOI: 10. 1016/j. ecoenv. 2019. 01. 131.

[15] 王建龙. 废水中药品及个人护理用品(PPCPs)的去除技术研究进展[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2020, 43(2): 143-172. DOI: 10. 3969/j. issn. 1001-8395. 2020. 02. 001.

[16] 秦伟, 白文荣, 周明月, 等. 北运河表层水体中微量有机污染物分布特征及潜在风险[J]. 环境科学学报, 2019, 39(3): 649-658. DOI: 10. 13671/j. hjkxxb. 2018. 0424.

[17] 郭婧, 荆红卫, 李金香, 等. 北运河系地表水近 10 年来水质变化及影响因素分析[J]. 环境科学, 2012, 33(5): 1511-1518. DOI: CNKI; SUN; HJKZ. 0. 2012-05-016.

[18] 陈永娟, 庞树江, 耿润哲, 等. 北运河水系主要污染物通量特征研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(7): 216-225. DOI: 10. 13671/j. hjkxxb. 2014. 1056.

[19] CHEN H, JING L, TENG Y, et al. Characterization of antibiotics in a large-scale river system of China:

- Occurrence pattern, spatiotemporal distribution and environmental risks[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 618(15): 409-418.
- [20] 陈卫平,彭程伟,杨阳,等.北京市地下水中典型抗生素分布特征与潜在风险[J]. *环境科学*, 2017, 38(12): 5074-5080. DOI: 10.13227/j. hjkx. 201704287.
- [21] 刘娜. 典型 PPCPs 繁殖毒性效应与水生态风险评价[D]. 北京: 中国地质大学, 2016.
- [22] 胡洪营,王超,郭美婷. 药品和个人护理用品(PPCPs)对环境的污染现状与研究进展[J]. *生态环境*, 2005, 14(6): 947-952. DOI: 10.1007/s10971-005-6694-y.
- [23] LIANG X X, JUNAID M, WANG Z F, et al. Spatiotemporal distribution, source apportionment and ecological risk assessment of PBDEs and PAHs in the Guanlan River from rapidly urbanizing areas of Shenzhen, China. [J]. *Environmental Pollution*, 2019 (250): 695-707. DOI: 10.1016/j. envpol. 2019. 04. 107
- [24] HERNANDO M. D., MEZCUA M., FERNANDEZ-ALBA A. R., et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments[J]. *Talanta*, 2006, 69(2): 334-342.
- [25] 周爱霞. 潜水中磺胺抗生素迁移转化机理及修复技术研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [26] 童蕾,姚琳琳,刘慧,等. 抗生素在地下水系统中的环境行为及生态效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 27-36. DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20151127002.
- [27] 王鑫,李炳华,黄俊雄,等. 再生水及地下水 EDCs 和 PPCPs 污染特征分析与生态风险评估[J]. *北京水务*, 2019(6): 1-5. DOI: 10.19671/j.1673-4637.2019.06.001.
-
- (上接第 70 页)
- [9] 尹德超,罗明明,张亮,等. 基于流量衰减分析的次降水入渗补给系数计算方法[J]. *水文地质工程地质*, 2016, 43(3): 11-16. DOI: 10.16030/j. cnki. issn. 1000-3665. 2016. 03. 03.
- [10] 孟素花,费宇红,张兆吉,等. 50 年来华北平原降水入渗补给量时空分布特征研究[J]. *地球科学进展*, 2013, 28(8): 923-929. DOI: 10.11867/j. issn. 1001-8166. 2013. 08. 0923.
- [11] 杜军凯. 考虑垂直地带性的山区分布式水文模拟与应用[D]. 北京: 中国水利水电科学研究院, 2019.
- [12] 谈英武,崔荃,曹海涛. 遥感技术在水北调西线工程中的应用[J]. *南水北调与水利科技*, 2006, 4(1): 15-18, 22. DOI: 10.13476/j. cnki. nsbdqk. 2006. 01. 005.
- [13] 魏玲娜,陈喜,王文,等. 基于水文模型与遥感信息的植被变化水文响应分析[J]. *水利水电技术*, 2019, 50(6): 18-28. DOI: 10.13928/j. cnki. wrahe. 2019. 06. 003.
- [14] 张文明,董增川,钱蔚,等. 遥感技术在水文水资源领域中的应用研究进展[J]. *节水灌溉*, 2007(8): 24-28, 32. DOI: 10.3969/j. issn. 1007-4929. 2007. 08. 010.
- [15] 孙斌,彭玉明. 济南泉域边界条件、水循环特征及水环境问题[J]. *中国岩溶*, 2014, 33(3): 272-279. DOI: 10.11932/zgyr20140302.
- [16] 陈振鹏. 济南保泉供水研究[J]. *中国岩溶*, 1985(21): 28-36.
- [17] 山东省统计局. 山东省统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2011.
- [18] 刘金花,岳兴玲,张庆业. 济南市土地利用景观格局时空变化研究[J]. *山东建筑大学学报*, 2013, 28(4): 335-340. DOI: CNKI; SUN; SDJG. 0. 2013-04-013.
- [19] 孙斌,彭玉明,李常锁,等. 济南岩溶水系统划分及典型泉域水力联系[J]. *山东国土资源*, 2016, 32(10): 31-34, 38. DOI: 10.3969/j. issn. 1672-6979. 2016. 10. 007.
- [20] 商广宇,王建军. 有的放矢 科学保泉: 济南泉域边界条件论证[J]. *地下水*, 2002(4): 191-194, 223. DOI: 10.3969/j. issn. 1004-1184. 2002. 04. 001.
- [21] 董咏梅,苏光星,李占华. 从济西抽水试验探济南泉域西边界[J]. *水资源保护*, 2004(3): 58-59. DOI: 10.3969/j. issn. 1004-6933. 2004. 03. 019.
- [22] 赵坚,赖苗,沈振中. 适于岩溶地区渗流场计算的改进折算渗透系数法和变渗透系数法[J]. *岩石力学与工程学报*, 2005(8): 1341-1347. DOI: CNKI; SUN; YS-LX. 0. 2005-08-015.
- [23] 王大纯,张人权. 水文地质学基础[M]. 北京: 地质出版社, 2006.
- [24] 李全友,任印国,程忠良. 地下水数值模拟模型识别和验证方法与标准[J]. *南水北调与水利科技*, 2012, 10(A02): 30-31.
- [25] 韩再生. 地下水资源数值法计算技术要求: 行业标准介绍[J]. *水文地质工程地质*, 1999(4): 49-52. DOI: 10.16030/j. cnki. issn. 1000-3665. 1999. 04. 013.
- [26] 束龙仓,陶月赞. 地下水水文学[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2009.