

DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdtqk.2021.0018

张世伟,李炳华,张大胜,等.北京市北运河流域河水和地下水多环芳烃分布规律及风险评价[J].南水北调与水利科技(中英文),2021,19(1):179-190. ZHANG S W, LI B H, ZHANG D S, et al. Distribution and risk assessment of PAHs in river water and groundwater in North Canal basin of Beijing[J]. South to North Water Transfers and Water Science & Technology, 2021, 19(1): 179-190. (in Chinese)

北京市北运河流域河水和地下水多环芳烃 分布规律及风险评价

张世伟¹, 李炳华², 张大胜¹, 王靖¹, 蒋川³

(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
3. 正定县供水服务中心, 石家庄 050800)

摘要: 为研究北运河流域河水与不同含水层地下水体中多环芳烃(PAHs)的相互作用,收集北运河流域上游温榆河段及下游北运河段不同季节的河水与地下水水质数据,采用对比分析及显著性分析方法研究河水与地下水中多环芳烃的组成、含量及时空分布特征,并利用风险熵法进行风险评价。结果表明:16种优控多环芳烃中,除苯并[a]芘和二苯并[a,h]蒽检出率不足100%外,其余14种多环芳烃污染物在河水、潜水和承压水中均全部检出;多环芳烃总质量浓度的构成以萘为主,质量浓度为1587.42 ng/L,约占总质量浓度的85.6%;潜水和承压水春季多环芳烃总质量浓度显著低于夏季,2~3环多环芳烃质量浓度高于4环以上多环芳烃质量浓度;潜水中多环芳烃总质量浓度高于承压水;北运河段潜水中多环芳烃总质量浓度高于温榆河段;温榆河段地下水主要污染物为萘、芴和菲,北运河段地下水主要污染物为萘、芴和菲;上游河水多环芳烃总质量浓度低于下游,主要污染物为萘和菲;萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽在不同位置条件下差异显著,除苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[a]芘和二苯并[a,h]蒽之外,其余多环芳烃在不同季节条件下均差异显著;通过风险熵法计算得出不同季节和位置条件下研究区生态风险相对较低。

关键词: 北运河流域;多环芳烃(PAHs);河水;地下水;风险评价;时空分布

中图分类号: X8 文献标志码: A 开放科学(资源服务)标志码(OSID):



多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是由2个或多个苯环以及超过10 000种单个化合物连接在一起的有机化合物^[1],具有致癌性、致畸性、致突变性的“三致”作用^[2-3]和内分泌干扰作用^[4]。环境中的多环芳烃污染物主要来源为木材与其他有机质的燃烧,因此多环芳烃在环境中分布极为广泛^[5-8]。国内外学者对不同环境介质中的PAHs开展了大量研究,主要涉及海岸与河口沉积物^[9]、道路扬尘^[10]、珊瑚岛礁面沉积物^[11]以及江河水体^[12]等方面。在水体中的PAHs研究方面,部分学

者对饮用水源地^[13]、河流^[14]、岩溶地下河^[15]、灌区地下水^[16]中多环芳烃的分布、源解析和风险进行评价,但关于河水与地下水,特别是不同含水层中PAHs的时空分布研究相对较少。

北京市北运河流域是北京市五大水系中唯一发源于北京市境内的主要水系,在漕运、供水、景观、防洪除涝等功能方面发挥重大作用^[17]。近年来由于城市化进程的不断加快,流域内用水量和排污量不断增加,尤其是北运河作为北京市重要的纳污河流,接收北京市较多的生活、工业废污水,加之缺乏水质

收稿日期: 2020-05-12 修回日期: 2020-05-19 网络出版时间: 2020-05-20

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1430.TV.20200520.0801.002.html>

基金项目: 国家自然科学基金(41730749);河北省水利科学研究院中荷国际合作项目;河北省水利科学研究院中法国际合作项目

作者简介: 张世伟(1993—),男,河北石家庄人,助理工程师,主要从事水资源水环境研究。E-mail: zhangshiw ei1900@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

良好的水源补给,河流水体常年污染,河流生态系统受到破坏,河流乃至近河范围内水体 PAHs 等污染物的质量浓度升高,限制了河流基本功能的发挥和城市生产、生活质量的提高,对水体生物和人类的健康产生重要影响。

针对北运河流域水环境现状,本文对多环芳烃在北运河流域河流与不同含水层地下水中的时空分布规律进行研究,并对其开展风险评价,以期为北运河流域 PAHs 污染物的有效控制提供科学依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区域

研究区位于北运河流域,北运河北京境内(沙河闸—市界)干流总长度为 90 km,北运河上游温榆河主河道长 47.5 km,下游北运河主河道长 41.9 km。温榆河上游由东沙、北沙、南沙等 3 河汇于沙河镇后称沙河,沙河水库以下称温榆河,沿途有清河、龙道河、坝河、小中河等支流汇入,至通州北关闸以下称北运河。南部有凉水河、港沟河纳入,于通州杨洼闸出北京界。研究区与取样点位置见图 1。字母

代表取样点编号: AFW 表示温榆河夏季潜水含水层取样点; ASW 表示温榆河夏季承压含水层取样点; BFW 表示北运河夏季潜水含水层取样点; BSW 表示北运河夏季承压含水层取样点; RWW 表示温榆河夏季河水取样点; RYW 表示北运河杨堤段夏季河水取样点; RHW 表示北运河和合站段夏季河水取样点。

1.2 研究区水文地质条件

研究区属暖温带半干旱半湿润气候,主要受季风影响,夏季高温多雨,冬季干旱少雨,年平均气温 11~12℃,多年平均降水量 551.9 mm。本次研究综合考虑研究区地理位置与水文地质条件,将研究区划分为西北部温榆河段(以下简称 A 区)与东南部北运河段(以下简称 B 区)。A 区近河段地层条件为黏砂与细砂交互层,而远河段第四系岩性与近河段相比则显得较为单一。潜水含水层底板埋深约为 15 m,承压含水层底板埋深约为 80~120 m,黏砂隔水层底板埋深约为 25 m。B 区近河段与远河段第四系岩性相似,潜水含水层底板埋深约为 35 m,黏砂隔水层厚度为 35~55 m,以下为承压含水层。A 区地质剖面见图 2, B 区地质剖面见图 3。



图 1 研究区与取样点位置

Fig. 1 Schematic diagram of study area and sampling point locations

1.3 样品采集与检测过程

1.3.1 水样采集

本次研究收集了研究区 2015 年 7 月至 2016 年 3 月河水和地下水水质数据。2015 年 7 月在温榆河段共采集 19 个地点的水样用以表示该区域潜水、承压

水与河水的状况,在北运河段共采集 37 个地点的水样用以表示该区域潜水、承压水与河水的状况。2016 年 3 月在北运河段共采集 6 个地点的水样用以表示该区域潜水、承压水的状况。采用不锈钢潜水泵采集河水样本(水深为 0~0.5 m)和地下水样本,取样后

利用便携式冰箱使水样避光并保持低温,然后尽快送至实验室进行处理,取样点位置见图1。

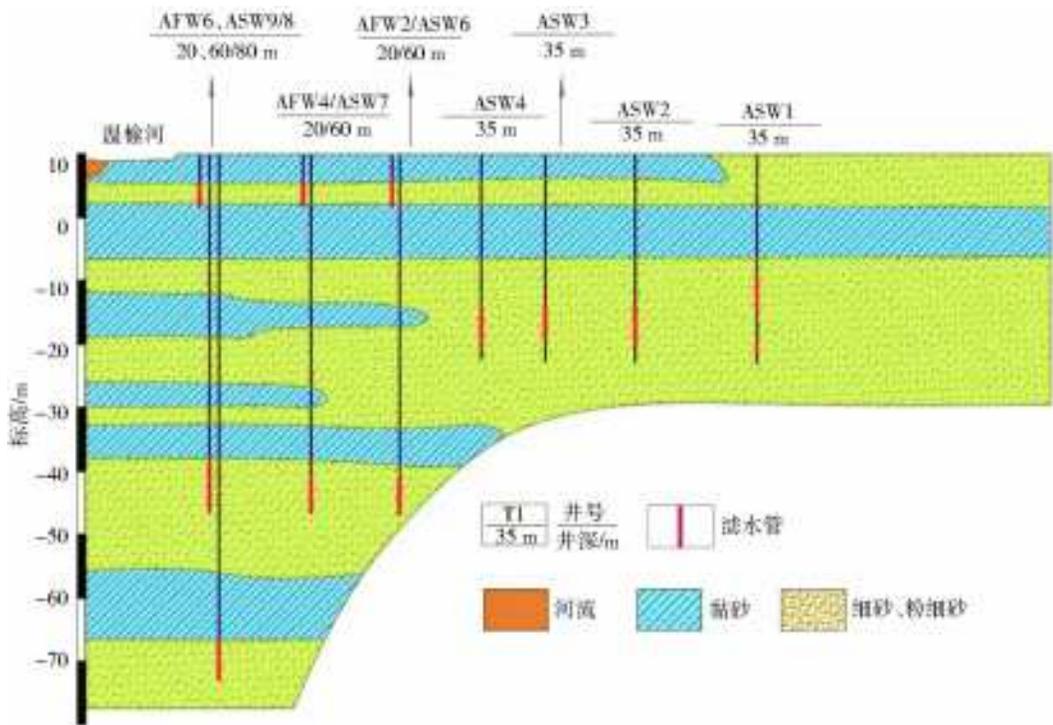


图2 温榆河段地质剖面
Fig. 2 Geological section of Wenyuhe section

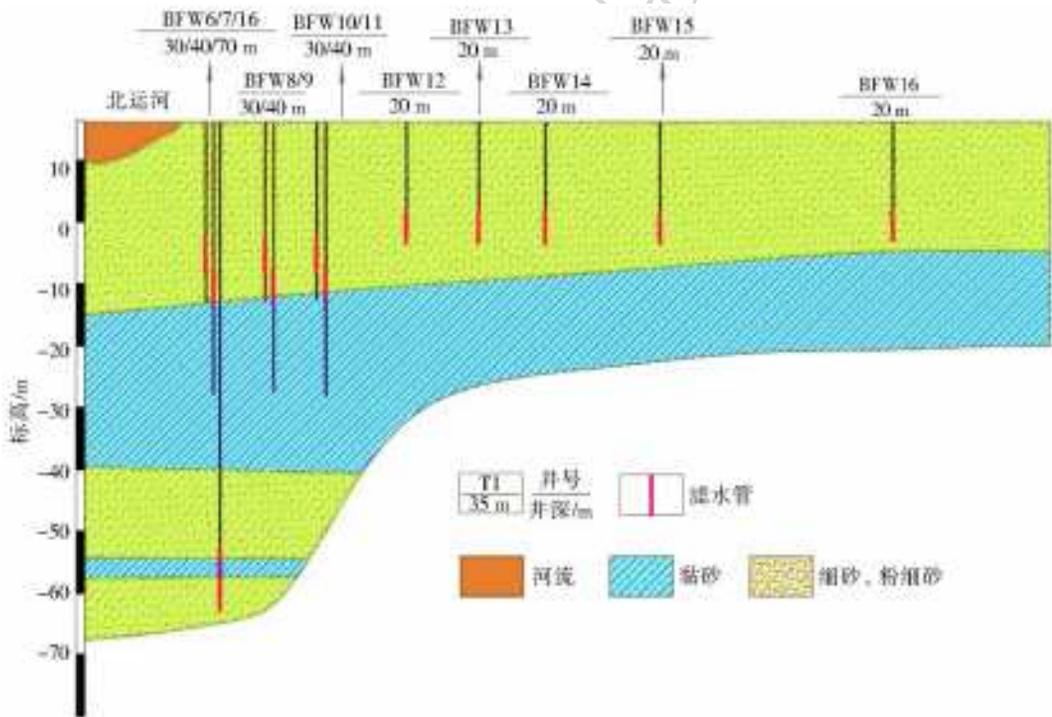


图3 北运河段地质剖面
Fig. 3 Geological section of North Canal reach

1.3.2 试剂与材料

本研究样品分析所用的二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯和甲醇均于美国某公司购买,无水硫酸钠(分析纯)于烘箱中 500 °C 灼烧 6 h,然后置于干燥器中备用;GF/F(Whatman,有效孔径 0.7 μm)玻璃纤维膜使用前经 450 °C 灼烧 4 h;脱脂棉经二氯甲烷抽提

72 h 后进行风干并密封。

用于定量的 16 种美国环保署(USEPA)规定优控多环芳烃混标:萘(Nap)、二氢萘(Ace)、萘(Acy)、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-c, d] 芘 (Ind)、二苯并[a, h] 蒽 (Dib)、苯并[g, h, i] 芘 (BghiP), 购买自德国某公司; 5 种回收率指示物: 氘代萘 (Nap-D₈)、氘代二氢萘 (Ace-D₁₀)、氘代菲 (Phe-D₁₀)、氘代蒽 (Chry-D₁₂)、氘代芘 (Per-D₁₂), 内标物为六甲基苯 (HMB), 均购买自美国某公司。

1.3.3 样品前处理

水样中多环芳烃的提取采用美国 EPA 525.2 的方法进行。取经过 GF/F (Whatman, 有效孔径 0.7 μm) 玻璃纤维膜过滤的水样 1 L, 加入回收率指示物 (5 种氘代 PAHs), 充分混合后使用全自动固相萃取仪处理。提取 50 mL 滤液至鸡心瓶, 经过干燥、浓缩后转移至细胞瓶中, 利用氮气吹至 0.2 mL 后加入内标物 (六甲基苯) 冷冻待测。

1.3.4 PAHs 检测过程

水样中 PAHs 的检测采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, 美国某公司, 7890A/5975C), 色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱 (30.0 m × 0.32 mm × 0.25 μm), 载物为高纯氦气, 流速为 1 mL/min, 进样口温度 280 °C, 升温程序为初始温度 50 °C, 保持 1 min 后以 20 °C/min 升温至 200 °C, 然后再以 10 °C/min 的速度升温至 290 °C, 保持 15 min, 采用无分流方式进样, 进样量 1 μL。EI 电离源 70 eV, 离子源温度 300 °C, 选择离子扫描数据定量。使用内标法对 PAHs 进行定量分析。

1.3.5 质量控制与质量保证

每分析 10 个样品同时做空白样品、加标样品、加标平行样品和样品平行样。每个样品在抽提前加入回收率指示物, 用以检测实验过程中的损失状况。平行样用于确认实验结果的再现性。该方法除 NaP 回收率较低 (平均值为 53%) 外, 其他 PAHs 的回收率介于 78%~110%, 且平行样的相对标准偏差均小于 12%, 以 1 L 水样计算的方法检出下限范围为 0.2~1.5 ng/L。

1.4 统计分析

通过统计分析可以得出 PAHs 在不同季节、不同含水层、不同地理位置和不同来源的差异性以及不同种类 PAHs 之间的相关性。对不同种类 PAHs 进行 K-S 检验用以确定样本分布是否符合正态分布, 结果表明所有样本 K-S 检验的显著性 $P < 0.05$, 拒绝 PAHs 质量浓度的分布为正态分布的零假设, PAHs 质量浓度不符合正态分布, 因此应采用非参数统计方法进行假设检验。统计分析采用 SPSS Statistics V24.0 软件。

1.5 生态风险评价

河水和地下水样品中目标化合物的生态毒性可由风险熵 (RQ_s) 表示。河水与地下水样品中每种 PAHs 的风险熵计算公式为

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

P_{NEC} 计算公式为

$$P_{NEC} = N_{OEC} / A_F \quad (2)$$

式中: M_{EC} 为水样中化合物的实测质量浓度 (ng/L); P_{NEC} 为预测无影响化合物质量浓度 (ng/L); N_{OEC} 为无观测影响质量浓度 (ng/L); A_F 为评价因子。对于本次研究而言, 多环芳烃生态风险评价的毒性数据均与鱼类有关。一般来说, $H_Q > 1.0$ 表示多环芳烃对水生生态系统构成潜在威胁, $H_Q < 1.0$ 表示风险相对较低^[18]。 N_{OEC} 、 A_F 的取值范围参考 Liang 等^[12] 研究成果及 USEPA AQUIRE ECOTOX 数据库 (<http://www.epa.gov/ecotox>) 进行取值。除 BbF、BkF、IcdP 和 BghiP 毒性数据不可用外, 其余污染物毒理数据均已获得。污染物毒性参数见表 1。

表 1 PAHs 毒性参数

Tab. 1 PAHs toxicity parameters

PAHs	生物种类	$N_{OEC}/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	$P_{NEC}/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	A_F
Nap	鱼类	50 000 000	500 000	100
Ace	鱼类	2 300 000	23 000	100
Acy	鱼类	1 000 000	10 000	100
Flu	鱼类	1 100 000	11 000	100
Phe	鱼类	3 000 000	30 000	100
Ant	鱼类	30 000	300	100
Fla	鱼类	616 000	6160	100
Pyr	鱼类	700 000	7000	100
BaA	鱼类	3 460 000	34 600	100
Chr	鱼类	700 000	7000	100
BbF	鱼类	NA	NA	NA
BkF	鱼类	NA	NA	NA
BaP	鱼类	1400	14	100
IcdP	鱼类	NA	NA	NA
DahA	鱼类	500 000	5000	100
BghiP	鱼类	NA	NA	NA

注:“NA”表示数据不可用。

2 结果与讨论

2.1 河水与地下水 PAHs 总质量浓度分析

在不同季节与位置条件下河水与地下水中 16 种 PAHs 的质量浓度范围与均值见表 2。从表 2 可以看出, 除夏季 A 区潜水中 BaP 和 DahA、A 区承压水中 BaP、夏季 B 区潜水中 BaP、B 区承压水中

BaP 和 DahA、春季 B 区潜水中 DahA 检出率低于 100% 之外,其他种类样品检出率均达到 100%,表明 PAHs 对河水与地下水的污染不是偶发性的,而是具有连续性的。河水与地下水中 Nap 的质量浓度均最高,平均值为 1 587.42 ng/L,约占 PAHs 总质量浓度的 85.6%,表明北运河流域 PAHs 主要污染物为 Nap。Nap 天然存在于石化燃料(如煤和石

油)中,河水与地下水中的高质量浓度 Nap 可能与木材、煤及化石燃料的燃烧有关^[19],同时 Nap 作为低环 PAHs,亲水性较强,更易存在于各种水体中^[20]。BaP 在河水与地下水中质量浓度最低,平均值为 1.65 ng/L,且与质量浓度最高的 Nap 相差 3 个数量级。BaP 的主要来源为汽车废气,且难溶于水,因此在河水与地下水中质量浓度相对较低^[21]。

表 2 不同季节不同位置不同河水与地下水中 PAHs 污染状况

Tab. 2 PAHs pollution in river water and groundwater under different seasons and situation conditions 单位: ng/L

PAHs	夏季 A 区潜水含水层		夏季 A 区承压含水层		夏季 B 区潜水含水层	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值
Nap	13.52~ 145.49	66.22	22.16~ 3 923.19	479.00	96.81~ 35 792.86	8 565.68
Ace	0.38~ 7.69	2.13	0.40~ 3.14	1.14	0.72~ 5.29	2.87
Acy	5.96~ 23.02	13.72	3.62~ 19.98	9.54	21.74~ 1 020.10	172.10
Flu	25.64~ 73.52	48.93	15.33~ 69.02	43.55	53.39~ 231.99	107.80
Phe	20.57~ 83.35	53.87	25.59~ 70.09	43.21	54.18~ 264.96	116.04
Ant	2.13~ 14.88	6.56	2.68~ 6.56	4.38	4.43~ 30.21	15.99
Fla	8.51~ 26.93	16.21	6.62~ 14.65	10.63	9.53~ 42.45	22.20
Pyr	6.87~ 22.98	14.71	6.71~ 25.74	13.44	8.77~ 79.44	29.17
BaA	0.86~ 13.17	3.25	1.29~ 3.54	2.28	1.56~ 20.39	5.40
Chr	4.82~ 18.79	13.06	4.16~ 22.61	9.49	3.49~ 50.62	16.15
BbF	0.85~ 12.16	3.29	1.34~ 8.64	3.09	1.30~ 47.18	6.11
BkF	3.00~ 17.14	8.58	3.18~ 13.96	6.85	3.71~ 62.90	11.37
BaP	ND~ 11.71	2.10	ND~ 0.91	0.48	ND~ 23.79	2.18
IcdP	0.15~ 12.26	2.23	0.33~ 4.23	1.16	0.29~ 22.60	2.31
DahA	ND~ 10.42	1.80	0.29~ 4.12	0.97	0.27~ 30.53	2.85
BghiP	0.22~ 15.99	3.04	0.59~ 4.05	1.67	0.52~ 29.96	3.36
ΣPAHs	96.57~ 430.04	259.60	134.22~ 4 135.35	630.89	524.16~ 36 839.40	9 081.58

PAHs	夏季 B 区承压含水层		夏季河流		春季 B 区潜水含水层	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值
Nap	23.96~ 1 667.63	257.75	45.93~ 127.03	93.37	46.90~ 80.80	62.48
Ace	0.45~ 53.56	4.56	0.91~ 3.14	1.96	7.90~ 23.56	15.37
Acy	5.14~ 653.62	110.28	10.28~ 21.85	14.92	2.51~ 57.61	20.54
Flu	7.21~ 184.61	32.62	40.97~ 44.18	45.84	11.71~ 34.99	20.30
Phe	16.41~ 185.98	68.35	66.58~ 81.63	76.38	25.40~ 127.70	50.31
Ant	0.24~ 76.97	11.61	6.56~ 11.46	8.69	4.73~ 13.63	8.52
Fla	3.86~ 221.45	25.31	11.89~ 35.04	26.80	7.23~ 29.85	16.22
Pyr	2.68~ 129.58	20.39	8.21~ 28.90	21.08	5.65~ 36.71	15.49
BaA	0.72~ 24.49	5.61	1.98~ 6.37	3.82	0.93~ 10.02	4.26
Chr	1.70~ 89.94	15.38	5.99~ 16.96	10.09	2.90~ 40.53	11.05
BbF	0.83~ 73.26	6.70	3.52~ 10.40	7.09	1.79~ 10.64	3.99
BkF	3.36~ 84.63	12.90	4.77~ 12.01	8.89	0.43~ 2.33	0.97
BaP	ND~ 4.96	1.21	0.62~ 6.35	2.86	0.38~ 3.27	1.07
IcdP	0.19~ 26.97	2.07	1.72~ 6.91	5.03	0.30~ 0.94	0.56
DahA	ND~ 29.56	2.46	0.51~ 5.33	3.32	ND~ 1.88	0.55
BghiP	0.23~ 34.92	2.88	2.48~ 9.46	6.01	0.48~ 1.80	0.89
ΣPAHs	95.52~ 1 763.18	579.85	259.27~ 403.78	336.14	149.60~ 421.12	232.58

注:“ND”代表未检出。

2.2 地下水 PAHs 季节分布

地下水 PAHs 总质量浓度对比结果:春季潜水中 PAHs 总质量浓度为 149.60~ 421.12 ng/L,平均值为 232.58 ng/L;夏季潜水中 PAHs 总质量浓度为

524.16~ 36 839.4 ng/L,平均值为 9 081.58 ng/L。两者平均质量浓度相差 38 倍,表明北运河潜水 PAHs 总质量浓度受季节影响较大。春季与夏季潜水中 16 种 PAHs 质量浓度见图 4(a) 所示。从图

4(a)可以看出,除 Ace 以外,夏季潜水中其余 PAHs 质量浓度高于春季,这可能是夏季降雨量较大导致土壤中存在的 PAHs 污染物随雨水入渗至潜水^[5], Ace 由于不溶于水,吸附在土壤中难以随降雨渗入潜水,因此受降雨条件影响较小。同时,2~3 环(Nap、Ace、Acy、Flu、Phe、Ant) 污染物质量浓度比

例显著高于 4 环以上(Fla、Pyr、BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、Ind、Dib、BghiP) 污染物质量浓度,这与不同环数的 PAHs 的理化性质有关。高环 PAHs 的辛醇-水分配系数较大,易被吸附至土壤中^[22],低环 PAHs 溶解度普遍较高,在土壤中更容易迁移,难以被包气带土壤吸附。

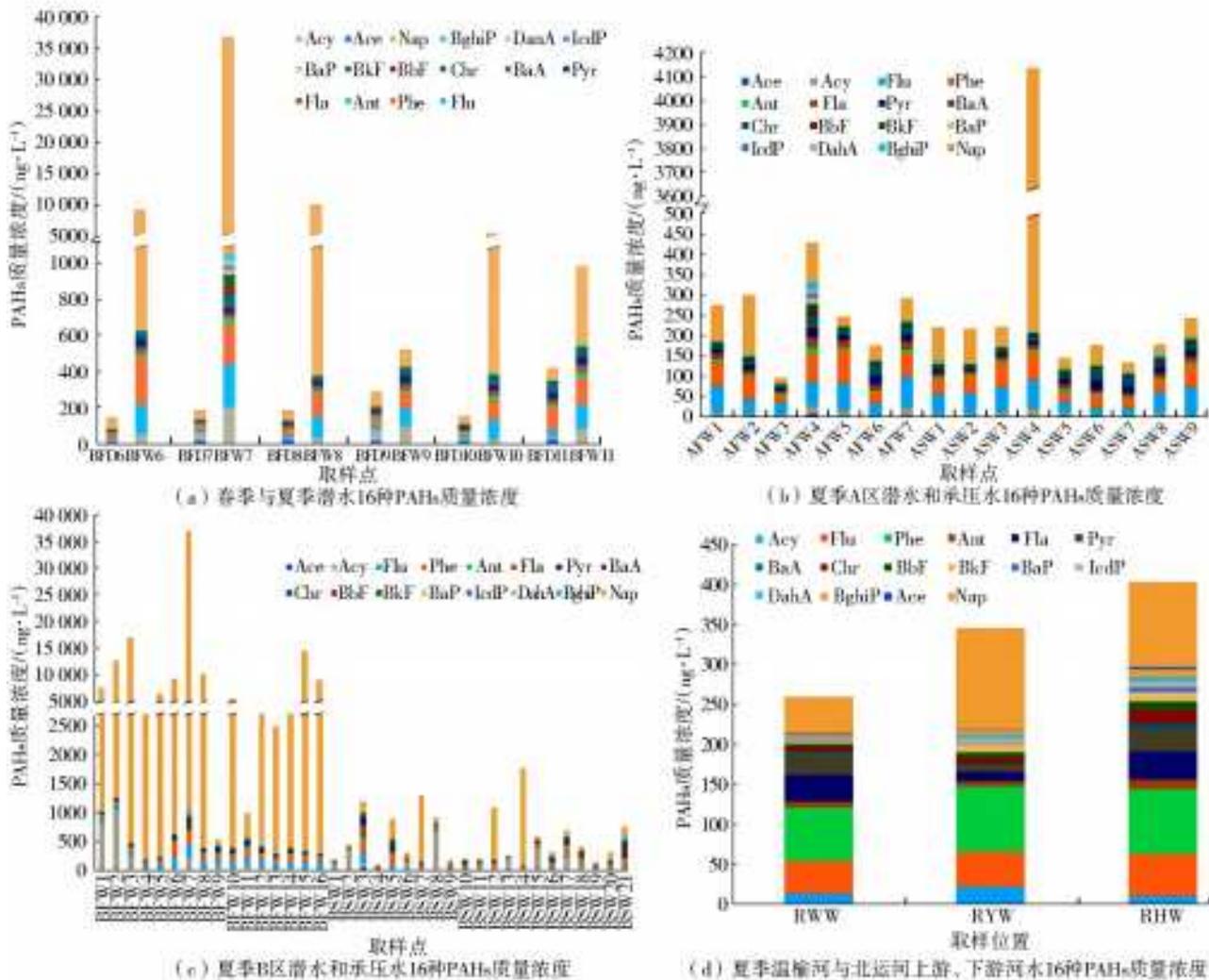


图 4 研究区河水、潜水和承压水 PAHs 质量浓度时空分布情况

Fig. 4 Temporal and spatial distribution of PAHs mass concentration in river water, phreatic water and confined water in the study area

2.3 地下水 PAHs 空间分布

地下水 PAHs 总质量浓度对比结果:夏季 A 区潜水中 PAHs 总质量浓度为 96 57~ 430 04 ng/L,平均值为 259 60 ng/L;夏季 B 区潜水中 PAHs 总质量浓度为 524 16 ~ 36 839. 40 ng/L,平均值为 9 081. 58 ng/L。两者平均质量浓度相差 34 倍,表明 PAHs 分布受地理位置影响较大。夏季 B 区承压水中 PAHs 总质量浓度为 95 52~ 1 763. 18 ng/L,平均值为 579 85 ng/L,低于潜水中 PAHs 总质量浓度 14. 7 倍,表明潜水和承压水中 PAHs 总质量浓度差异也较为明显。夏季 A 区和 B 区潜水和承压水中 16 种 PAHs 质量浓度见图 4(b)、4(c) 所示。从

图 4(b) 可以看出,北运河流域温榆河段 AFW3、AFW7、ASW8、ASW9 中 Flu 的质量浓度高于其余污染物,AFW5、ASW3、ASW7 中 Phe 的质量浓度高于其余污染物,其余样点中 Nap 的质量浓度高于其余污染物。从图 4(c) 可以看出,北运河温榆河段 BSW1、BSW2、BSW6、BSW8、BSW11、BSW13、BSW15、BSW17 中 Acy 的质量浓度高于其余污染物,BSW16、BSW18 中 Phe 的质量浓度高于其余污染物,其余区域 Nap 的质量浓度高于其他污染物。较高质量浓度的 Flu 分布于温榆河近河段,主要用于制药(镇静剂、镇痛药、降压药等)、染料、合成杀虫剂、除草剂等,因此,温榆河近河段 Flu 质量浓度

较高可能与居民生活、农业灌溉产生的废污水有关。高质量浓度的 Acy 主要分布于北运河段承压水中,其主要来源为工业生产,特别是焦化厂中排放的废污水。Phe 的空间分布无明显规律,主要源于煤炭、柴油及木材的不完全燃烧^[23]。

2.4 河水 PAHs 空间分布

从 PAHs 总质量浓度角度对比分析,研究区夏季河水 PAHs 总质量浓度为 259.27~403.78 ng/L,平均值为 336.14 ng/L。薛源于 2014 年 9 月分析了北运河流域(北京段)河水样本 PAHs 质量浓度,结果表明雨季 PAHs 总质量浓度为 270~760 ng/L,平均值为 430 ng/L,略高于本次研究结果,表明 2014—2015 年北运河河水中 PAHs 总质量浓度有一定程度的降低^[24]。与国内外其他重要河水 PAHs 质量浓度对比可知,北运河流域 PAHs 总质量浓度显著低于大辽河^[25](质量浓度为 946.1~13 448.5 ng/L)与黄河兰州段^[26](质量浓度为 3 395~13 448.5 ng/L),高于美国密西西比河^[27](质量浓度为 5.6~68.9 ng/L)与法国塞纳河^[28](质量浓度为 4~36 ng/L)。通过图 4(d)可以看出,河水中 PAHs 总质量浓度规律为:北运河下游>北运河上游>温榆河,主要污染物均为 Nap 和 Phe。通过对比温榆河和北运河河水 PAHs 总质量浓度可知,温榆河属于远郊区河流,周边工业较不发达,一般为景观用水和农业用水水源,水体来源也是以降水和农业灌溉退水为主,其水质相对较好。而北运河位于下游,且为北京市的主要纳污河流,接受清河、坝河、通惠河、凉水河等北京市排水河流排出的大量生活污水和工业废水,因此水质与温榆河相比较差,同时生活污水与工业废水中的 PAHs 质量浓度也高于农

业灌溉退水。通过对比北运河上下游河水 PAHs 总质量浓度可知,该河段两岸为农业种植区,承担部分农业灌溉退水,河流在上游流经下游的过程中接收含有化肥、有机肥、农药等污染物的农业灌溉退水,因此下游河水 PAHs 总质量浓度高于上游。

2.5 河水与地下水 PAHs 差异性分析

对在不同季节和位置条件下河水与地下水 PAHs 进行差异性分析,由于 PAHs 样本不符合正态分布规律,因此采用独立样本 Kruskal Wallis 检验方法进行显著性检验,结果见表 3。从表 3 可以看出, Nap、Flu、Phe、Ant、Fla、Pyr、BaA 在不同位置条件下差异显著,其余污染物在不同位置条件下差异不显著。对差异显著的污染物进行平均秩多重比较分析,结果见图 5。从不同位置条件进行分析可知:A 区潜水和承压水中各类 PAHs 质量浓度差异均不显著,这可能是 A 区潜水含水层与承压含水层间的隔水层厚度较小,隔水层阻隔 PAHs 能力较低所致^[20];河水、潜水和承压水之间各类 PAHs 质量浓度差异不显著,这可能是由于除 Pyr 和 BaA 的环数大于 3 环外,其余 PAHs 环数小于 3,低环 PAHs 易在土壤中发生迁移,因此河水与地下水之间低环 PAHs 质量浓度差异不显著^[29-30];B 区潜水中 PAHs 质量浓度显著高于承压水,这可能是 B 区隔水层相对较厚(厚度为 35~55 m)导致潜水与承压水污染物迁移状况不明显。对不同季节潜水和承压水中 PAHs 进行显著性分析,结果见表 3。从表 3 可以看出,除 BaA、BbF、BaP 和 Dib 之外,其余污染物均差异显著,这是由于 4 种多环芳烃的环数均为 4 环及以上,水溶性较差,挥发性较低,在水体中的存在更为稳定,受降雨影响程度较小^[31-34]。

表 3 在不同季节和位置条件下河水与地下水中 PAHs 质量浓度差异性分析

Tab. 3 Analysis of PAHs mass concentration difference between river water and groundwater in different seasons and situation conditions

时间	Nap	Ace	Acy	Flu	Phe	Ant	Fla	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP
2015 年 7 月	**	ns	ns	**	**	**	**	**	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
2016 年 3 月	**	**	*	**	*	**	*	**	ns	*	ns	*	ns	*	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。

2.6 PAHs 生态风险评价

采用风险熵法对北运河流域在不同季节和位置条件下 PAHs 进行生态风险评价,结果见图 6、7。图 6 表示不同地理位置的 PAHs 生态风险,可以看出,夏季研究区河水、潜水和承压水中的 12 种 PAHs 的风险熵均低于 1,对河水与地下水生态环境风险相对较低,这与多位学者^[12,18,35]在中国松花江和澜沧江流域的研究结果相似。BaP 的风险熵显著高于其他 PAHs,其中河水中的 BaP 风险

熵高于地下水,潜水中的 BaP 风险熵高于承压水。图 7 表示不同季节的 PAHs 生态风险,与不同地理位置 PAHs 生态风险结果相似,春季 B 区潜水中 12 种 PAHs 的风险熵均低于 1, BaP 的风险熵显著高于其他 PAHs。夏季 B 区潜水中的 PAHs 高于春季,这与 Liu 等^[36]研究结果类似。综上所述,北运河流域在夏季与春季河水与地下水中 PAHs 的风险相对较低,但 BaP 风险熵相对较大,应当引起重视。

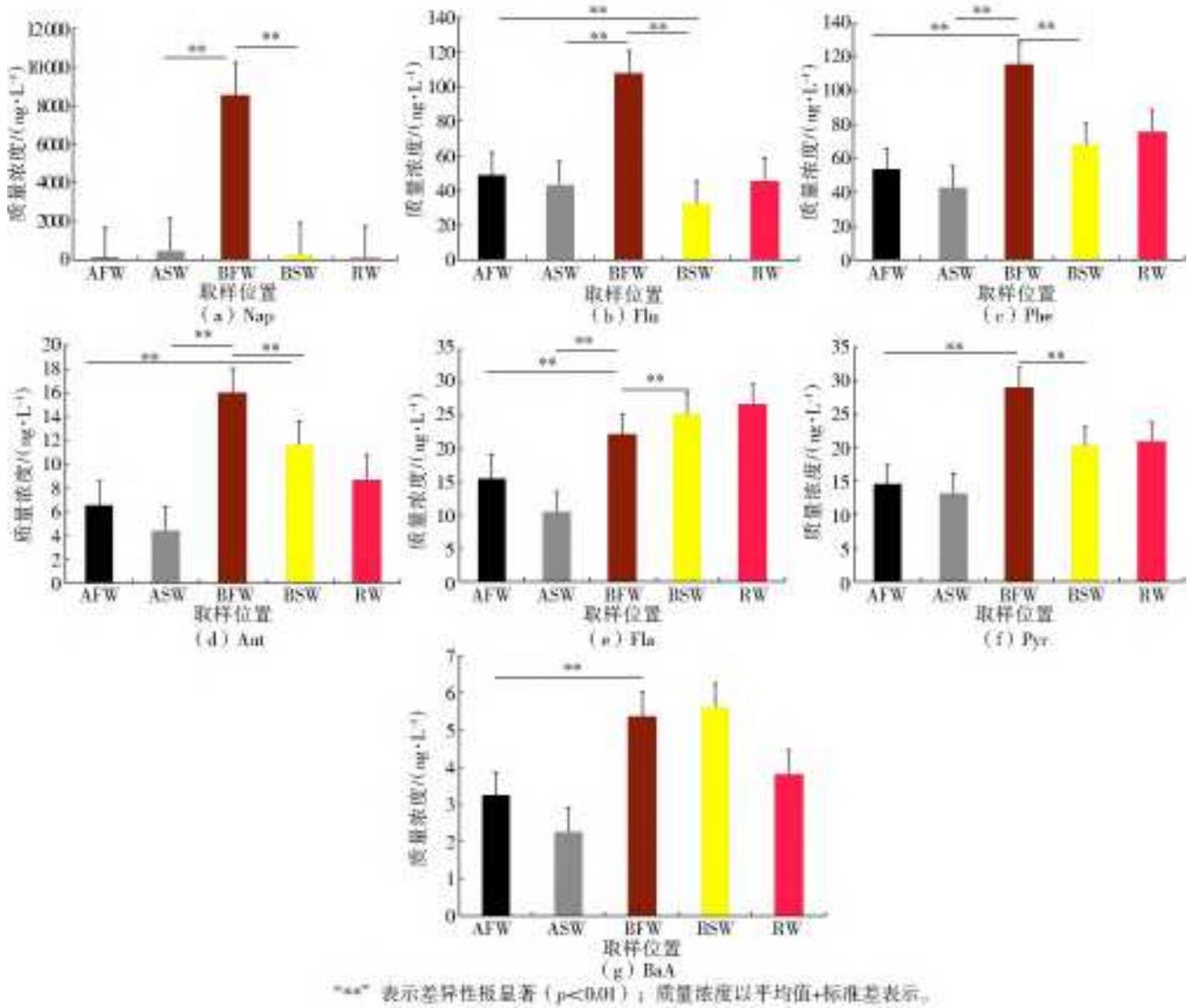


图 5 在不同季节和位置条件下 PAHs 多重比较分析

Fig. 5 Multiple comparison results of PAHs in different seasons and situation conditions

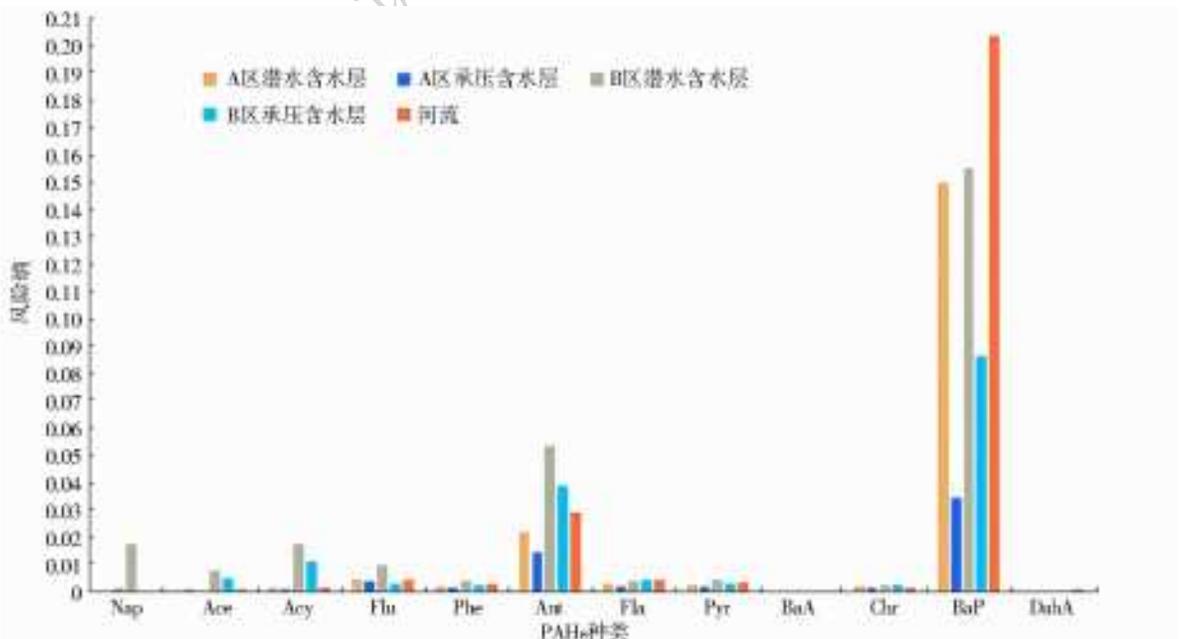


图 6 不同位置的 PAHs 生态风险

Fig. 6 Ecological risks of PAHs in different situation conditions

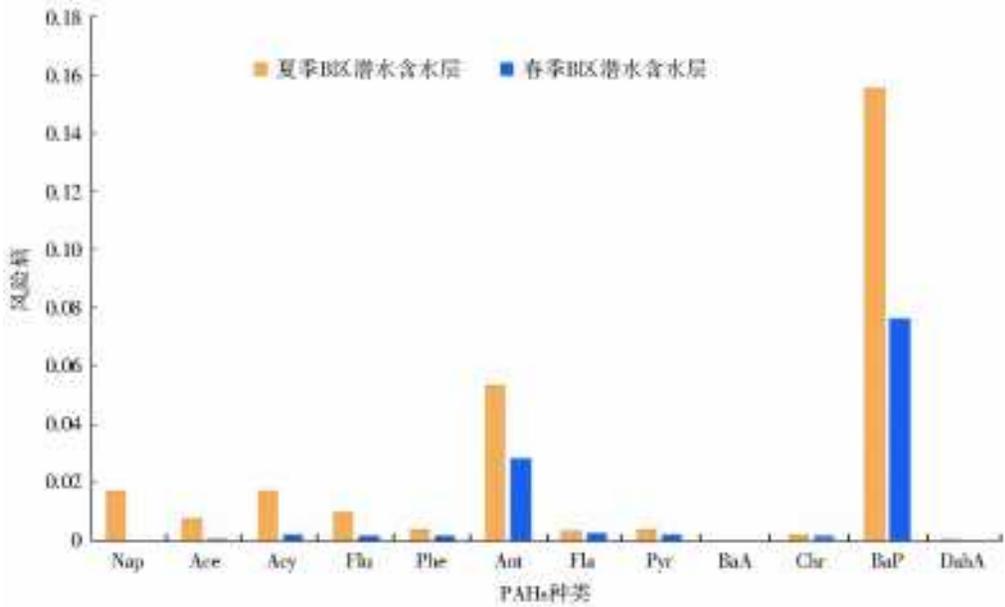


图7 不同季节 PAHs 生态风险

Fig. 7 Ecological risk of PAHs in different seasons

3 结论

本文采用对比分析与显著性分析,深入研究北运河流域河水与地下水中 PAHs 的时空分布特征,并利用风险熵法进行风险评价。通过研究,得出以下结论。

(1) 河水与地下水中除 BaP 和 DahA 外,其余 PAHs 检出率均为 100%,表明河水和地下水中均存在稳定的 PAHs。对于不同季节地下水 PAHs 质量浓度而言,夏季 B 区潜水中 PAHs 总质量浓度显著高于春季,2~3 环 PAHs 的质量浓度高于 4 环以上 PAHs 的质量浓度。对于不同位置条件的地下水 PAHs 质量浓度而言,B 区潜水中 PAHs 总质量浓度高于 A 区,A 区承压水中 PAHs 总质量浓度高于潜水,B 区承压水中 PAHs 总质量浓度低于潜水。A 区地下水 PAHs 主要污染物为 Nap、Flu 和 Phe,B 区地下水 PAHs 主要污染物为 Nap、Acy 和 Phe。对于河水中 PAHs 质量浓度而言,2015 年北运河流域河水中 PAHs 总质量浓度低于 2014 年,河水中 PAHs 总质量浓度由小到大依次是温榆河、北运河上游、北运河下游。

(2) 河水和地下水中 Nap、Flu、Phe、Ant、Fla、Pyr、BaA 在不同位置条件下差异显著,其余污染物在不同位置条件下差异不显著。A 区潜水和承压水中各类 PAHs 质量浓度差异均不显著,河水与地下水之间各类 PAHs 质量浓度差异不显著,B 区潜水中 PAHs 质量浓度显著高于承压水。河水和地下

水中除 BaA、BbF、BaP 和 Dib 之外,不同季节条件下其余污染物均差异显著。

(3) 研究区整体 PAHs 生态风险相对较低。不同位置和季节条件下,除 Ant、BaP 风险熵值相对较高外,其余 PAHs 污染物生态风险不显著。B 区潜水中 Ant 的风险熵高于其他地区,河水中 BaP 的风险熵显著高于其他地区,夏季 Ant 和 BaP 的风险熵均高于春季。

参考文献(References):

- [1] LOGAN D T. Perspective on ecotoxicology of PAHs to fish[J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2007, 13(2): 302-316.
- [2] DURANT J L, BUSBY W F, LAFLEUR A L, et al. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols[J]. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 1997, 371(3-4): 123-157.
- [3] ROST H, LOIBNER A P, HASINGER M, et al. Behavior of PAHs during cold storage of historically contaminated soil samples[J]. Chemosphere, 2002, 49(10): 1239-1246.
- [4] MANOLIE, SAMARA C, KONSTANTINOI I, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of northern Greece[J]. Chemosphere, 2000, 41(12): 1845-1855.
- [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. (SUN Y C, SHEN L C, YUAN D X. Pollution characteristics and sources of PAHs in surface karst spring water[J]. Environmental science, 2014, 35 (6): 2091-2098. (in Chinese)) DOI: 10. 13227/j. hjkx. 2014. 06. 008.
- [6] 罗孝俊, 陈社军, 麦碧娟, 等. 珠江及南海北部海域表层沉积物中多环芳烃分布及来源[J]. 环境科学, 2005, 26 (4): 129-134. (LUO X J, CHEN S J, MAI B X, et al. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Pearl river and northern South China Sea[J]. Environmental science, 2005, 26 (4): 129-134. (in Chinese))
- [7] 钱冉冉, 闫景明, 吴水平, 等. 厦门市冬春季灰霾期间大气 PM₁₀ 中多环芳烃的污染特征及来源分析[J]. 环境科学, 2012, 33(9): 2939-2945. (QIAN R R, YAN J M, WU S P, et al. Pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM₁₀ during haze in winter and spring in Xiamen[J]. Environmental science, 2012, 33(9): 2939-2945. (in Chinese)) DOI: CNKI: SUN: HJKZ. 0. 2012-09-007.
- [8] 吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 等. 上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(12): 4270-4275. (LV J G, BI C J, CHEN Z L, et al. Distribution and ecological risk assessment of PAHs in farmland soil of Chongming Island, Shanghai[J]. Environmental science, 2012, 33(12): 4270-4275. (in Chinese)) DOI: CNKI: SUN: HJKZ. 0. 2012-12-034.
- [9] JIAO W T, WANG T Y, KHIM J S, et al. PAHs in surface sediments from coastal and estuarine areas of the northern Bohai and Yellow Seas, China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2012, 34(4): 445-456.
- [10] MAJUMDAR D, RAJARAM B, MESHRAM S, et al. PAHs in road dust: ubiquity, fate, and summary of available data[J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2012, 42(12): 1191-1232.
- [11] RANJBAR J A, RIYABI B A, SHADMEHRI T A. Comprehensive and comparative ecotoxicological and human risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in reef surface sediments and coastal seawaters of Iranian Coral Islands, Persian Gulf[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2017, 145: 640-652.
- [12] LIANG X, JUNAID M, WANG Z, 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.
- [13] 宋玉梅, 王畅, 刘爽, 等. 广州饮用水水源地多环芳烃分布、来源及人体健康风险评价[J]. 环境科学, 2019, 40(8): 3489-3500. (SONG Y M, WANG C, LIU S, et al. Distribution, source and human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources in Guangzhou[J]. Environmental Science, 2019, 40(8): 3489-3500. (in Chinese)) DOI: 10. 13227/j. hjkx. 201811006
- [14] 李爽, 刘殷佐, 刘入瑜, 等. 浑河沈抚段多环芳烃的污染特征及风险评价[J]. 中国环境科学, 2019, 39(4): 209-217. (LI S, LIU Y Z, LIU R Y, et al. Pollution characteristics and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in Shenfu section of Hunhe River[J]. China Environmental Science, 2019, 39(4): 209-217. (in Chinese)) DOI: CNKI: SUN: ZGHJ. 0. 2019-04-029
- [15] 蓝家程. 岩溶地下河系统中多环芳烃的迁移、分配及生态风险研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014. (LAN J C. Study on migration, distribution and ecological risk of PAHs in karst underground river system [D]. Chongqing: Southwest University, 2014. (in Chinese))
- [16] 李佳乐, 张彩香, 王焰新, 等. 太原市小店污灌区地下水多环芳烃与有机氯农药污染特征及分布规律[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 172-178. (LI J L, ZHANG C X, WANG Y X, et al. Pollution characteristics and distribution of PAHs and organochlorine pesticides in groundwater of Xiaodian sewage irrigation area in Taiyuan City[J]. Environmental science, 2015, 36(1): 172-178. (in Chinese)) DOI: 10. 13227/j. hjkx. 2015. 01. 022
- [17] 姜娜, 冯绍元, 郑艳侠, 等. 北京市北运河流域地表水环境问题分析与治理对策[J]. 中国农村水利水电, 2010(6): 9-11. (JIANG N, FENG S Y, ZHENG Y X, et al. Analysis and treatment of surface water environmental problems in Beijing Beiyun River basin[J]. China Rural Water Conservancy and Hydropower, 2010(6): 9-11. (in Chinese))
- [18] SONG C, QIANG F, TIAN X L, et al. Sediment water exchange, spatial variations, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Songhua river, China[J]. Water, 2016, 8(8): 334-350.
- [19] 王晓迪, 臧淑英, 张玉红, 等. 大庆湖泊群水体和淡水

- 鱼中多环芳烃污染特征及生态风险评估[J]. 环境科学, 2015, 36(11): 359-369. (WANG X D, ZANG S Y, ZHANG Y H, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and freshwater fish of Daqing lake group[J]. Environmental Science, 2015, 36(11): 359-369. (in Chinese))
- [20] 王佩, 蒋鹏, 张华, 等. 焦化厂土壤和地下水中 PAHs 分布特征及其污染过程[J]. 环境科学研究, 2015, 28(5): 752-759. (WANG P, JIANG P, ZHANG H, et al. Distribution characteristics and pollution process of PAHs in soil and groundwater of coking plant[J]. Environmental Science Research, 2015, 28(5): 752-759. (in Chinese))
- [21] MACKAY D, SHIU W Y, MA K C, et al. Handbook of physical chemical properties and environmental fate for organic chemicals[M]. 2nd ed. New York: CRC Press, 2006. 315-320.
- [22] 李玮, 何江涛, 马文洁, 等. 北京市东南郊再生水灌区地下水多环芳烃污染风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(4): 713-720. (LI W, HE J T, MA W J, et al. Groundwater PAHs contamination risk assessment of reclaimed wastewater irrigation area, southeast part of Beijing, China[J]. Journal of Agricultural Environment Science. 2012, 31(4): 713-720. (in Chinese)) DOI: CNKI: SUN: NHBH. 0. 2012-04-013
- [23] 王丹. 长江上游(宜宾至泸州段) 毒害污染物分布特征及风险评价——以重金属和多环芳烃为例[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2016. (WANG D. Pollution characteristics and risk of persistent toxic substances from Yangtze river (Yibin to Luzhou): A case study for heavy metal and polycyclic aromatic hydrocarbons [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2016. (in Chinese))
- [24] 薛源. 北运河流域(北京段) 多环芳烃的空间分布和逸度模拟[D]. 泰安: 山东农业大学, 2016. (XUE Y. Spatial distribution and multimedia fugacity environment behavior of PAHs in Beiyun River basin of Beijing [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2016. (in Chinese))
- [25] 郭伟, 何孟常, 杨志峰, 等. 大辽河水系表层水中多环芳烃的污染特征[J]. 应用生态学报, 2007, 18(7): 130-134. (GUO W, HE M C, YANG Z F, et al. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Daliao River system[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2007, 18(7): 130-134. (in Chinese)) DOI: CNKI: SUN: YYSB. 0. 2007-07-020.
- [26] 王平, 徐建, 郭炜锋, 等. 黄河兰州段水环境中多环芳烃污染初步研究[J]. 中国环境监测, 2007, 23(3): 48-51. (WANG P, XU J, GUO W F, et al. Preliminary study on PAHs in aquatic environment at Lanzhou reach of Yellow River[J]. Environmental Monitoring in China, 2007, 23(3): 48-51. (in Chinese)) DOI: CNKI: SUN: IA0B. 0. 2007-03-014.
- [27] MITRA S, BIANCHI T S. A preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico[J]. Marine Chemistry, 2007, 82(3-4): 273-288.
- [28] FERNANDES M B, SICRE M A, BOIREAU A, et al. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary[J]. Marine Pollution Bulletin, 1997, 34(11): 867.
- [29] COMMENDATORE M G, NIEVAS M L, AMIN O, et al. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina) [J]. marine environmental research, 2012(74): 20-31.
- [30] WEIGAND H, TOTSCHE K U, HUWE B, et al. PAH mobility in contaminated industrial soils: A Markov chain approach to the spatial variability of soil properties and PAH levels[J]. Geoderma, 2001, 102(3-4): 389.
- [31] 吕喆, 曾凡刚, 薛南冬, 等. 某油泥堆放场地中多环芳烃的污染及其垂向分布特征[J]. 环境科学研究, 2008, 21(1): 85-89. (LV Z, ZENG F G, XUE N D, et al. Pollution and vertical distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sludge dump [J]. Environmental Science Research, 2008, 21(1): 85-89. (in Chinese))
- [32] XIAO R, DU X M, HE X Z, et al. Vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Hurpu wastewater irrigated area in northeast China under different land use patterns[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 142(1-3): 23-24.
- [33] SOCLO H H, GARRIGUES P H, EWALD M, et al. 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.
- [34] 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.
- [35] YING H, LI H B, et al. Distributions, sources and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in subsurface water of urban old industrial relocation areas: A case study in Shenyang, China[J]. *Journal of Environmental Science & Health Part A Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2017, 52(10) : 971-978.
- [36] LIU F, LIU J, CHEN Q, et al. Pollution characteristics, ecological risk and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment from Turhai Majia River system, China[J]. *Procedia environmental sciences*, 2012(13) : 1301-1314.

Distribution and risk assessment of PAHs in river water and groundwater in North Canal basin of Beijing

ZHANG Shiwei¹, LI Binghua², ZHANG Dasheng¹, WANG Jing³, JIANG Chuan⁴

(1. *Department of Water Resources of Hebei Province, Shijiazhuang 050051, China;*

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

3. Zhengding Water Supply Service Center, Shijiazhuang 050800, China)

Abstract: To study the interaction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river water and different groundwater aquifer, the water quality data of river water and groundwater in different seasons in upstream and downstream of Wenyu River in the North Canal basin were collected. The contrast analysis and significance analysis methods were used to study the composition, content, and spatial and temporal distribution characteristics of PAHs in river water and groundwater. Besides, the risk entropy method was used for risk assessment. The results showed that: the detection rate of PAHs in all 16 kinds of PAHs was 100% , except for BAP and Daba, while the other 14 PAHs were detected in river water, phreatic water, and confined water; the composition of PAHs was mainly Nap(1 587. 42 ng/L), accounting for 85. 6% of the total mass concentration; the total mass concentration of PAHs in spring was significantly lower than that in summer in phreatic water and confined water, the mass concentration of 2~ 3 ring PAHs was higher than that of 4 ring PAHs; the mass concentration of PAHs in the phreatic water of the North Canal was higher than that in the confined water of the Wenyu river. Nap, Flu, and Phe were the main pollutants in the groundwater of Wenyu river. Nap, Acy, and Phe were the main pollutants in the groundwater of the North Canal; the total mass concentration of PAHs in the upper reaches of the river water was lower than that in the lower reaches, and the main pollutants were Nap and Phe; Nap, Flu, Phe, Ant, Fla, Pyr, and BaA, respectively, had significant differences in different situations, except for BaA, BbF, BaP, and Dib, while the other PAHs had significant differences in different seasonal conditions; according to the risk entropy method, the ecological risk in summer was relatively low compared to different seasons and situations.

Key words: North Canal basin; polycyclic aromatic hydrocarbons; river water; groundwater; risk assessment; temporal and spatial distribution