

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2021.0201

曾超怡, 徐辉, 许岩, 等. 2021. 长江重点江段水体中多环芳烃及其衍生物的分布及健康风险[J]. 环境科学学报 41(12): 4932-4941

Zeng C Y, Xu H, Xu Y, et al. 2021. Distribution and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives in surface water of the Yangtze River [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 41(12): 4932-4941

长江重点江段水体中多环芳烃及其衍生物的分布及健康风险

曾超怡^{1,2}, 徐辉², 许岩², 游少鸿¹, 王旭², 胡焯^{1,2}, 黄适尔^{1,2}, 边睿^{2,4}, 齐维晓^{2,*}, 兰华春², 刘会娟², 曲久辉^{2,3}

1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541004
2. 清华大学环境学院, 清华大学水质与水生态研究中心, 北京 100084
3. 中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085
4. 东北师范大学环境学院, 长春 130117

摘要: 研究了长江攀枝花、宜宾、泸州、重庆、涪陵、三峡、岳阳、武汉、九江和南京共计 10 个重点江段枯水期和丰水期表层水中 19 种多环芳烃 (PAHs) 及其 15 种衍生物 (SPAHS) 的分布和来源, 评估了长江 PAHs 类污染的健康风险及时空差异. 结果表明, 长江表层水中 Σ PAHs、 Σ SPAHS 平均浓度分别为 (147.3±59.8)、(73.2±29.7) $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 检出率分别为 82.9%、69.5%, 其中 2~3 环 (S) PAHs 所占比例为 79%. 在 SPAHS 中, Σ NPAHs (硝基取代 PAHs)、 Σ MPAHs (甲基取代 PAHs)、 Σ OPAHs (氧化 PAHs) 的平均浓度分别为 (27.0±4.5)、(24.7±15.5)、(17.1±11.9) $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 根据分子比值法及主成分分析可知, 长江重点江段 PAHs 主要来源于生物质、化石及液体燃料燃烧, SPAHS 主要来源于燃烧源和光化学转化, SPAHS 及 PAHs 通过大气沉降汇入水体. 采用毒性当量因子浓度计算对长江重点江段 PAHs 进行健康风险评估, 结果表明在枯水期具有致癌性 PAHs 的 Σ TEQ_{BaP} 值 (苯并芘毒性当量) 较高, 其中岳阳、武汉江段的 BaP 毒性当量浓度高于我国地表水规定阈值, 应当高度重视长江流域 PAHs 在枯水期引起的健康风险.

关键词: 多环芳烃 (PAHs); 多环芳烃衍生物 (SPAHS); 分布; 来源; 健康风险; 长江

文章编号: 0253-2468(2021)12-4932-10 中图分类号: X522 文献标识码: A

Distribution and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives in surface water of the Yangtze River

ZENG Chaoyi^{1,2}, XU Hui², XU Yan², YOU Shaohong¹, WANG Xu², HU Ye^{1,2}, HUANG Shier^{1,2}, BIAN Rui^{2,4}, QI Weixiao^{2,*}, LAN Huachun², LIU Huijuan², QU Jiuhui^{2,3}

1. School of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004
2. Center for Water and Ecology, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084
3. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085
4. School of Environmental, Northeast Normal University, Changchun 130117

Abstract: The distribution and sources of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons and their 15 derivatives in surface water of the Yangtze River were studied during dry and wet seasons, including Panzhihua, Yibin, Luzhou, Chongqing, Fuling, Three Gorges Reservoir, Yueyang, Wuhan, Jiujiang, and Nanjing sections. Besides, the health risk and spatial-temporal differences of PAHs pollution were assessed. The results show that the average concentrations of Σ PAHs and Σ SPAHS of the Yangtze River were respectively 147.3±59.8 and 73.2±29.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, and their detection rates were respectively 82.9% and 69.5%, and 2~3 ring PAHs accounted for 79%. For SPAHS, the average concentrations of Σ NPAHs (nitrated-PAHs), Σ MPAHs (methyl PAHs), and Σ OPAHs (oxygenated-PAHs) were 27.0±4.5, 24.7±15.5 and 17.1±11.9 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. According to the molecular ratio and principal component analysis of the sources of pollutants, biomass, fossil and liquid fuel combustion were the main sources of PAHs. Combustion sources and photochemical conversion were the main sources of SPAHS. Both SPAHS and PAHs mainly entered into water bodies through atmospheric deposition. The health risk of PAHs in the watershed was assessed by calculating the concentration of toxic equivalent factor. The results

收稿日期: 2021-03-11 修回日期: 2021-05-13 录用日期: 2021-05-13

基金项目: 长江重点江段特征污染物识别及其生态风险 (No.20192001769)

作者简介: 曾超怡 (1994—), 女, E-mail: chaoyizeng@126.com; * 责任作者, E-mail: wxqi@mail.tsinghua.edu.cn

showed that the $\Sigma\text{TEQ}_{\text{BaP}}$ value (benzopyrene toxicity equivalent) of carcinogenic PAHs in the dry season was relatively higher than that in the wet season. The $\Sigma\text{TEQ}_{\text{BaP}}$ values in the Yueyang and Wuhan river sections were higher than the threshold value of Chinese surface water quality standard. Therefore, the health risk caused by PAHs should be focused in the Yangtze River during dry season.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (SPAHS); distribution; source; health risk; Yangtze river

1 引言(Introduction)

具有“三致”效应的典型持久性有机污染物多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons ,PAHs) 主要来源于生物质、煤和燃料的不完全燃烧排放以及石油类物质污染,具有半挥发性、疏水性、亲脂性的特征(秦宁等, 2013; Zhang *et al.*, 2017; González-Gaya *et al.*, 2019). 多环芳烃可远距离迁移并广泛分布于各种环境介质中,并通过呼吸道和食物链直接或间接地危害人体健康,从而引起国际社会的广泛关注(Zhang *et al.*, 2012). 多环芳烃在光化学及微生物的作用下可转化成带有取代基团的多环芳烃衍生物(Substituted polycyclic aromatic hydrocarbons, SPAHs), 如甲基多环芳烃(MPAHs)、氧化多环芳烃(OPAHs) 和硝基多环芳烃(NPAHs), 部分 SPAHs 相对于 PAHs 具有更强的致突变和致癌性(Qiao *et al.*, 2014b; 2014a).

长江流域承载着中国总人口的 43%, 长江经济带占全国 GDP 的 45%, 是中国工业化最早的地区(Kang *et al.*, 2020). 随着流域经济的快速发展, 人类活动的干扰及有毒有机污染物的输入, 导致潜在风险日益严重(Sun *et al.*, 2021). 据已有研究报道, 七大流域水体 Σ_{16} PAHs 平均质量浓度为 $2596.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中致癌类 PAHs 通过饮水途径产生的人体健康风险高于 USEPA 推荐的最大可接受风险水平(范博等, 2019); 我国湖泊水体 Σ_{16} PAHs 质量浓度为 $4.0\sim 12970.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 污染水平在全球范围内相对较高, BaA 和 Phe 较高的 RQ 值对生态系统具有潜在风险(Meng *et al.*, 2019). 而水体多环芳烃衍生物的研究主要集中在污水处理厂进出水及其纳污河流, 其中 Qiao 等在北京纳污河流中检出 ΣMPAHs 、 ΣOPAHs 及 ΣClPAHs 质量浓度分别为 (28.0 ± 22.0) 、 (321.0 ± 651.0) 、 $30.0\pm 12.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (Qiao *et al.*, 2020). 目前对长江流域某个干流江段、支流及入海口的水体 PAHs 相关研究较多, 在重庆江段 Σ_{15} PAHs 质量浓度为 $65.6\sim 1249.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (邹家素等, 2017), 三峡库区 Σ_{13} PAHs 质量浓度为 $23.0\sim 1630.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tang *et al.*, 2017), 丰水期武

汉江段 Σ_{16} PAHs 质量浓度为 $20.8\sim 90.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (董磊等, 2018), 而缺乏对长江上、中、下游重点江段水体 PAHs 及 SPAHs 的系统研究. 因此, 本研究通过分析长江重点江段水体中 PAHs 及 SPAHs 的浓度水平和时空分布特征, 利用分子比值法和主成分分析探讨污染物的来源, 并采用毒性当量因子(TEFs) 进行健康风险评估, 以期对长江流域污染防控和水生生态保护提供数据支持.

2 材料及方法(Materials and methods)

2.1 实验材料及仪器

2.1.1 实验材料 本研究的多环芳烃目标化合物(PAHs) 中有 16 种属于美国在“清洁水法”中规定优先污染物: 萘(Naphthalene)、茈烯(Acenaphthylene)、茈(Acenaphthene)、芴(Fluorene)、菲(Phenanthrene)、蒽(Anthracene)、荧蒽(Fluoranthene)、芘(Pyrene)、苯并[a]蒽(Benzo[a]anthracene)、蒽(Chrysene)、苯并[b]荧蒽(Benzo[b]fluoranthene)、苯并[k]荧蒽(Benzo[k]fluoranthene)、苯并[a]芘(Benzo[a]pyrene)、茚并[1,2,3-cd]芘(Indeno[1,2,3-cd]pyrene)、二苯并[a,h]蒽(Dibenzo[a,h]anthracene)、苯并[g,h,i]花(Benzo[g,h,i]perylene); 此外还有 3 种多环芳烃目标化合物(PAHs) 为: 苯并[j]荧蒽(Benzo[j]fluoranthene)、苯并[c]菲(Benzo[c]phenanthrene)、苯并[e]芘(Benzo[e]pyrene). 15 种多环芳烃衍生物: 2-甲基萘(2-Methylnaphthalene)、1-甲基荧蒽(1-Methylfluoranthene)、2,6-二甲基萘(2,6-Dimethylnaphthalene)、3,6-二甲基菲(3,6-Dimethylphenanthrene)、7,12-二甲基苯并[a]蒽(7,12-Dimethyl-benz[a]anthracene)、3-甲基胆蒽(3-Methylcholanthrene)、9-芴酮(9-Fluorenone)、蒽醌(Anthraquinone)、2-甲基蒽醌(2-Methylanthranquinone)、苯并蒽-7,12-二酮(Benz[a]anthracene-7,12-dione)、2-硝基芴(2-Nitrofluorene)、9-硝基蒽(9-Nitroanthracene)、3-硝基荧蒽(3-Nitrofluoranthene)、1-硝基芘(1-Nitropyrene)、7-硝基苯并蒽(7-Nitrobenz[a]anthracene). 19 种多环芳烃和 15 种多环芳烃衍生物标样, 均购于 J&K, 北京百

灵威科技有限公司. 内标物质: 二氟联苯 (2-Fluorobiphenyl) 和十氯联苯 (Decachlorobiphenyl) 购于 Aldrich Chemical Co., Inc. (Gillingham, Dorset, USA). 甲醇 (Methanol), HPLC 级 (Fisher Scientific, USA); 正己烷 (n-Hexane)、二氯甲烷 (Dichloromethane) 和丙酮 (Acetone), 农残级 (Fisher Scientific, USA); 无水硫酸钠, 分析纯, 经 450 °C 焙烧 5 h 后置于干燥皿中保存备用.

2.1.2 样品采集及处理 以长江重点江段为研究区域, 包括攀枝花江段、宜宾江段、泸州江段、重庆江段、涪陵江段、三峡江段、岳阳江段、武汉江段、九江江段、南京江段, 每个江段采集样品区域为城市活动区上下游间约 100 km 范围内, 研究区域及采样点设置如图 1 所示. 采样点位设置数量如下: 攀枝花 (12 个)、宜宾 (13 个)、泸州 (13 个)、重庆 (13 个)、涪陵 (13 个)、三峡 (24 个)、岳阳 (11 个)、武汉 (13

个)、九江 (11 个)、南京 (14 个), 共计 137 个样品.

于 2019 年 12 月 (枯水期) 及 2020 年 6 月 (丰水期) 使用不锈钢采水器采集表层水, 储存于棕色玻璃瓶中, 现场用玻璃纤维滤膜过滤 (直径 142 mm × 孔径 0.7 μm (Millipore Co.)), 水相样品 (2 L) 用活化好的 C18 固相萃取柱 (500 mg, Waters Co.) 在固相萃取装置上富集, 富集完的小柱用铝箔纸包好冷藏运回实验室, 保存于冰箱 (-20 °C) 中. 在实验室, 先以 10 mL 二氯甲烷为洗脱剂, 分 3 次淋洗 (4、3、3 mL), 最后以 5 mL 正己烷洗脱, 将收集的洗脱液进行旋转蒸发至 2 mL 左右, 再用无水硫酸钠去除洗脱液中的少量水分, 转移至 K-D 浓缩瓶加入内标后轻柔氮吹至 1 mL, 使用气相色谱-质谱联用仪 (7890B GC-5977B MSD, Agilent Technologies, USA) 测定分析. 2020 年 6 月受疫情影响, 无法采集到武汉江段水样.

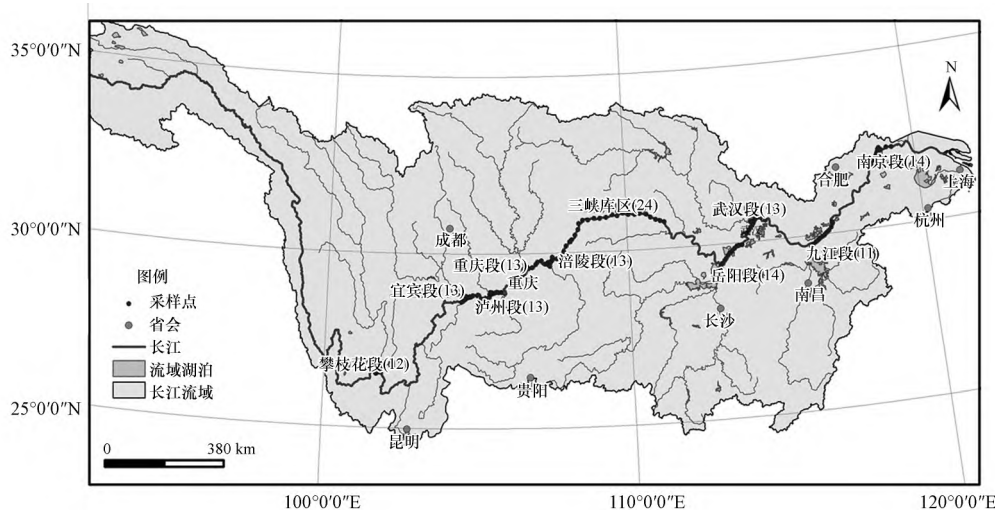


图 1 长江重点江段采样点分布示意

Fig.1 The sampling locations in the Yangtze River

2.2 样品测定

(S) PAHs 仪器检测的气相色谱条件: 色谱柱选用 DB-17MS 石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Agilent Technologies, USA), 载气为高纯氦气, 流速为 1 mL · min⁻¹, 进样量 1 μL 不分流, 进样口温度为 280 °C. 质谱条件: 电离方式为电子轰击源 (EI), 电子能量为 70 eV, 选择离子扫描 (SIM) 方式. 通过质谱图确认保留时间进行定性分析, 采用 SIM 模式进行定量分析, 使用内标法和 11 点校正曲线定量.

2.3 质量控制与质量保证

采用内标法进行定量分析, 每测试 15 个样品同

时完成一组质量控制样品的测试 (方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样、样品平行样). PAHs 及 SPAHs (不含 Nap) 的回收率为 74.8% ~ 126.8%. 检出限与定量限分别为 3 倍信噪比和 10 倍信噪比. 2 L 水相样品中 34 种目标物的检出限为: 0.02 ~ 2.97 ng · L⁻¹, 定量限为: 0.08 ~ 9.90 ng · L⁻¹.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 长江重点江段 PAHs 及 SPAHs 的检出频率及污染水平

长江所有江段样品的 ΣPAHs、ΣMPAHs、ΣOPAHs、ΣNPAHs、ΣSPAHs 总质量浓度如表 1 所

示.所有江段样品 19 种 PAHs 均有检出,15 种 SPAHs 中 1-NP 未检出,其它 SPAHs 均有不同程度的检出.

枯水期和丰水期所有江段样品 Σ PAHs 的检出率为 82.9%,其中 Fluo、Phe、Flua、Chry 在所有江段样品为 100% 的检出率.所有江段水体 Σ PAHs 质量浓度为 53.7~370.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,平均质量浓度为 147.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,与黄河口水体 Σ_{16} PAHs (11.8~205.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) (Li *et al.*, 2017) 和塞纳河水体 Σ_{13} PAHs (11.0~221.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) (Froger *et al.*, 2019) 水平相近,与恒河流域水体 Σ_{16} PAHs (50.0~65900.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) (Sharma *et al.*, 2018) 及 2016 年王丹等 (2016) 报道的长江宜宾到泸州江段水体 Σ_{16} PAHs (64.0~1150.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 相比含量较低.丰水期所有江段水体 Σ PAHs 质量浓度为 150.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,与 Zhao 等在 2021 年报道的长江中下游水体 Σ_{16} PAHs (312.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 相比质量浓度较低 (Zhao *et al.*, 2021).

枯水期和丰水期所有江段样品 Σ SPAHs 的检出率为 69.5%,其中 2-MN、2- β -DMN、9-FL 在所有江段样品为 100% 的检出率,7,12-2MBaA、3-MC、3-NF 在少数样品中有检出,但浓度水平低于定量限.NPAHs 及 MPAHs 在 SPAHs 中占比较高,分别为 39% 和 36%,OPAHs 占比为 25%.占比最高的 NPAHs 在枯水期和丰水期的检出率分别为 59.2%、86.3%,枯水期所有样品 7-NBA 的检出率为 44.1%,远低于丰水期 (74.4%),其中重庆、涪陵、三峡、九江江段在枯水期均未检出 7-NBA.2-NF 和 9-NA 在不同季节的检出率分别为 92.2%、96.0%,平均浓度分别为 11.6、7.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.枯水期和丰水期水体 Σ NPAHs 的质量浓度分别为 21.3~43.5、10.4~42.9 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,平均质量浓度分别为 29.9、24.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,与太湖水体 Σ_{15} NPAHs (ND~212.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) (Kong *et al.*, 2021) 和日本浅野河水体 Σ_5 NPAHs (604.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) (Chondo *et al.*, 2013) 相比浓度水平较低,与中国梅川河水体 Σ_7 NPAHs (5.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和陆川河 (6.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) (Hung *et al.*, 2012) 相比质量浓度较高.OPAHs 和 MPAHs 在不同季节的检出率分别为 74.1%、65.2%,平均质量浓度分别为 17.1、24.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,与北京纳污河流水体 Σ_4 OPAHs (0.02~0.40 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 Σ_4 MPAHs (0.06~0.19 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 相比质量浓度较高 (Qiao *et al.*, 2014b),远低于北京和广东污水处理厂出水纳污河流水体 Σ_4 OPAHs (844.9 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 Σ_4 MPAHs (684.9 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 浓度含量 (Cao *et al.*,

2018) 与潮白河表层水 Σ_4 MPAHs (28.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 浓度水平相近 (Qiao *et al.*, 2020).

表 1 长江重点江段表层水中 Σ PAHs、 Σ MPAHs、 Σ OPAHs、 Σ NPAHs 质量浓度

Table 1 Concentrations of Σ PAHs, Σ MPAHs, Σ OPAHs, Σ NPAHs in the Yangtze River $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

研究对象	平均值 \pm 方差	最小值	最大值
Σ PAHs	147.3 \pm 59.8	53.7	370.3
Σ MPAHs	24.7 \pm 15.5	11.8	126.6
Σ OPAHs	17.1 \pm 11.9	7.7	90.4
Σ NPAHs	27.0 \pm 4.5	10.4	43.5
Σ SPAHs	73.2 \pm 29.7	47.2	241.4

枯水期和丰水期长江所有江段 2 环 (S) PAHs 占比为 60% (图 2), 2 环 (S) PAHs 质量占比最低为丰水期的攀枝花江段 (42%), 占比最高为枯水期的涪陵江段 (87%). 2 环 PAHs 中 Nap 质量浓度最高, 平均浓度为 76.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 与近 10 年长江流域 Nap 浓度 (71.8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 相近 (范博等, 2019). 3 环和 4 环 (S) PAHs 占比相近, 分别为 19%、16%. 5~6 环 (S) PAHs 所占比例最少. 据报道可知, 辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 是影响 PAHs 在水体、土壤等介质中分配的主要因素, 环数越高的 PAHs 的 K_{ow} 值也越高, 低水溶性及高疏水性使得水体中的高环 PAHs 更易吸附在悬浮颗粒物中 (Wu *et al.*, 2019).

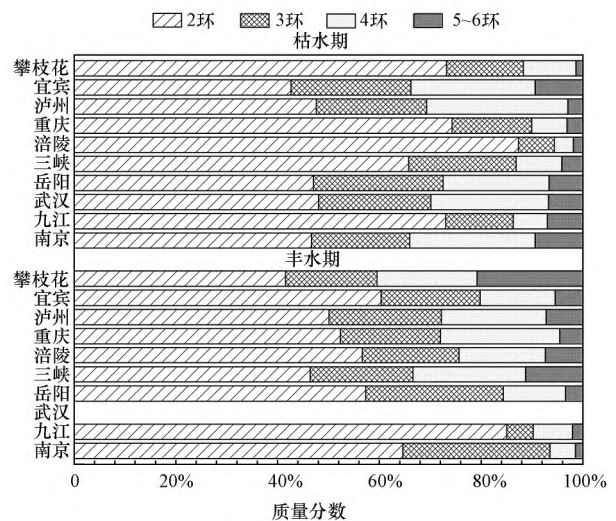


图 2 长江重点江段 (S) PAHs 分布特征

Fig.2 Compositional patterns of (S) PAHs in the Yangtze River

3.2 长江重点江段 PAHs 及 SPAHs 的季节和空间分布特征

通过软件 SPSS26.0 对长江所有江段 PAHs、SPAHs 进行 *T*-检验分析, 表明 PAHs、SPAHs 的含量

在不同季节之间有显著性差异 ($p < 0.05$)。长江重点江段水体 PAHs 及 SPAHs 在不同季节的分布特征如图 3 所示, 长江所有江段 $\Sigma(S)$ PAHs 浓度随着长江流向呈增加的趋势, 可能是从上游至下游人口密度和工业活动逐渐增加, 下游航运相对发达导致石油泄漏等污染 (Kong *et al.*, 2021)。据报道, SPAHs 与相应 PAHs 的比值可分析 SPAHs 的迁移 (Walgraeve *et al.*, 2010)。长江重点江段 MPAH/PAH 在丰水期较高, 而 OPAHs 和 NPAHs 在不同季节的迁移转化没有显著性差异 (图 4)。这可能是因为在 MPAHs 在土壤中残留比例较高 (Chen *et al.*, 2017), 大气强降水产生的地表径流对城市、道路和农田的冲刷增加了水体 MPAHs 的输入, 导致丰水期比值较高 (Cailleaud *et al.*, 2007)。OPAHs 和 NPAHs 的迁移转化可能由多种因素决定, 其中大气条件 (光照、温度、大气氧化剂浓度) 会影响 OPAHs 和 NPAHs 的生成, 不同季节的干湿沉降会影响其汇入水体后的含量, 此外母体 PAHs 的分布特征也会影响其比值大小。因此, 多种因素的影响导致 OPAH/PAH 和 NPAH/PAH 没有表现出显著的季节差异 (Bandowe *et al.*, 2014)。

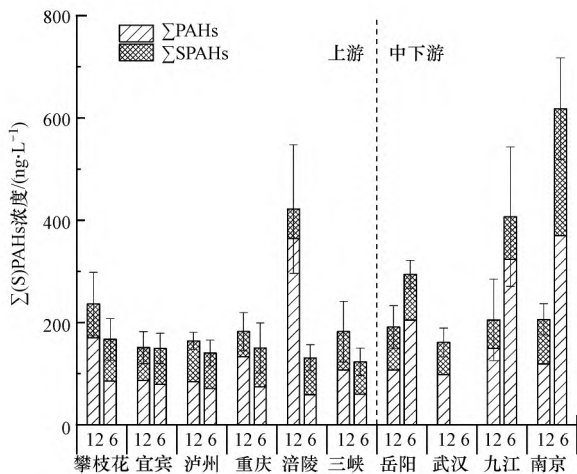


图 3 枯水期 (2019 年 12 月) 及丰水期 (2020 年 6 月) 长江重点江段表层水中 Σ PAHs 和 Σ SPAHs 的质量浓度 (图中横坐标中 12.6 分别代表枯水期和丰水期)

Fig.3 Concentration of Σ PAHs and Σ SPAHs in different sections of the Yangtze River during dry and wet seasons

长江重点江段单种 SPAHs 在不同季节的浓度水平如图 5 所示, 丰水期长江重点江段 2-MN 的平均质量浓度为 $30.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 2-MN 的最高值出现在南京江段, 质量浓度为 $112.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 比其它江段浓度高一个数量级, 可能是南京江段航运较发达导致

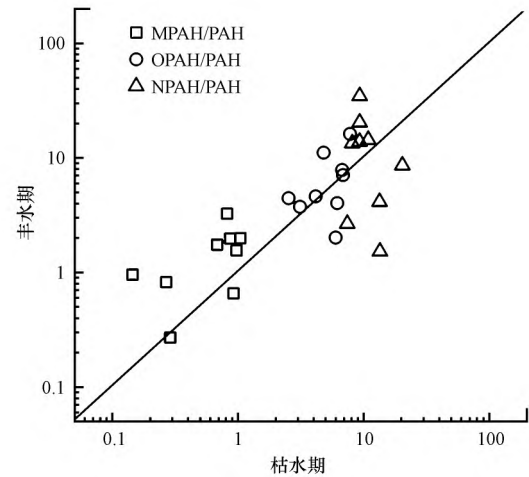


图 4 枯水期及丰水期长江重点江段表层水中 SPAH 与相应 PAH 的比值

Fig.4 Ratios of SPAH and the corresponding PAH in the Yangtze River during dry and wet seasons

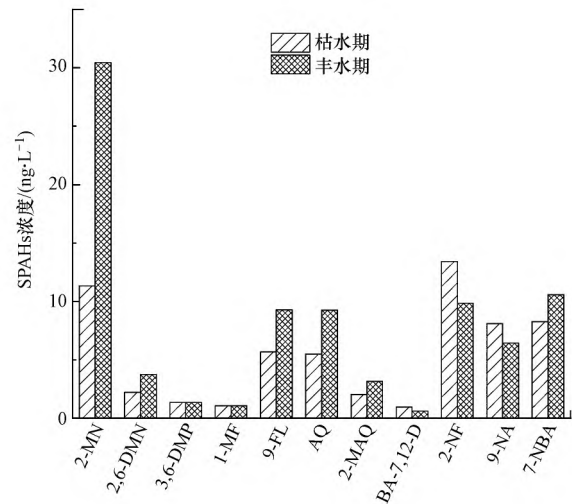


图 5 枯水期 (2019 年 12 月) 及丰水期 (2020 年 6 月) 长江重点江段表层水中 SPAHs 的质量浓度

Fig.5 Concentration of SPAHs in the surface water of the Yangtze River during dry and wet seasons

石油泄漏, 使得丰水期南京江段 2-MN 的质量浓度水平较高。AQ 和 2-MAQ 通常来源于大气沉降和污染源的直接排放, 丰水期长江重点江段 AQ 和 2-MAQ 的质量浓度分别为 $2.6 \sim 45.2$ 、 $2.1 \sim 5.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值分别为 9.3 、 $3.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 与枯水期相比质量浓度水平较高, 丰水期 Ant 可能更易通过光化学过程生成 AQ 和 2-MAQ 后通过大气沉降汇入水中 (Tomaz *et al.*, 2017)。本研究枯水期 2-NF 和 9-NA 高于丰水期, 枯水期长江重点江段 2-NF 和 9-NA 的质量浓度分别为 $4.8 \sim 21.0$ 、 $3.9 \sim 13.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。据报道, 气相 PAHs 在白天和夜间分别与羟基自由基和

NO₃反应生成 NPAHs 其中 NPAHs 在白天易受光照影响转化成其它物质 (Eiguren-Fernandez *et al.*, 2008). 枯水期长江重点江段较高的 2-NF 和 9-NA 浓度表明,可能是枯水期光照较弱使得大气中 2-NF 和 9-NA 在白天受到的光降解影响较小,导致通过大气沉降进入水体的 2-NF 和 9-NA 浓度水平较高(Alves *et al.*, 2017).

3.3 长江重点江段 PAHs 及 SPAHs 的来源分析

具有相对稳定特征的 Ant/Phe、Flua/Pyr、BaA/Chry 同分异构体的比值广泛用于 PAHs 的来源分析: Ant/(Ant+Phe) < 0.1 时石油排放为主要来源,大于 0.1 时则生物质和煤燃烧是主要来源(Yunker *et al.*, 2002); Flua/(Flua+Pyr) < 0.4 时石油排放是主要来源,比值在 0.4~0.5 时主要来源于液体燃料燃烧,大于 0.5 时主要来源于生物质和煤燃烧(Baumard *et al.*, 1999); BaA/(BaA+Chry) 小于 0.2 时主要来源于石油排放,比值在 0.2~0.35 时主要来源于石油和液体燃料燃烧混合源,大于 0.35 时主要来源于生物质、煤燃烧(Zhang *et al.*, 2004; Tuncel *et al.*, 2015; 龚香宜等, 2015).

如图 6 所示,枯水期泸州、岳阳江段 PAHs 主要

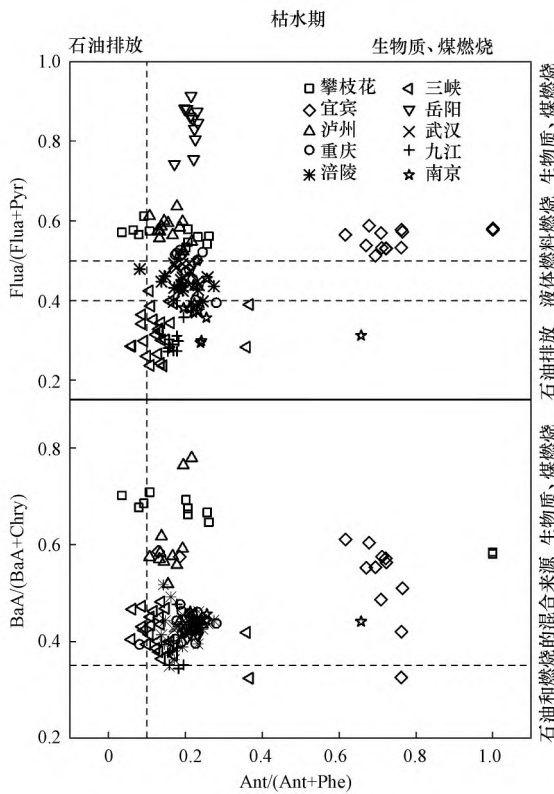


图 6 长江重点江段枯水期 PAHs 的来源诊断图

Fig.6 Source identification plots of PAHs isomer ratios in the Yangtze River during dry seasons

来源于生物质、煤燃烧.攀枝花江段 PAHs 主要来源于石油排放和生物质、煤燃烧的混合来源.如图 7 所示,丰水期攀枝花、泸州和岳阳江段 PAHs 主要来源于生物质、煤和液体燃料燃烧.总体来看,宜宾、重庆、涪陵、三峡、九江、南京江段 PAHs 在不同季节的来源无显著差异,其中宜宾江段 PAHs 主要来源于生物质和煤的燃烧,南京江段 PAHs 来源最为复杂.结果表明,燃烧源(生物质、化石和液体燃料燃烧混合)为长江所有江段 PAHs 的主要来源.

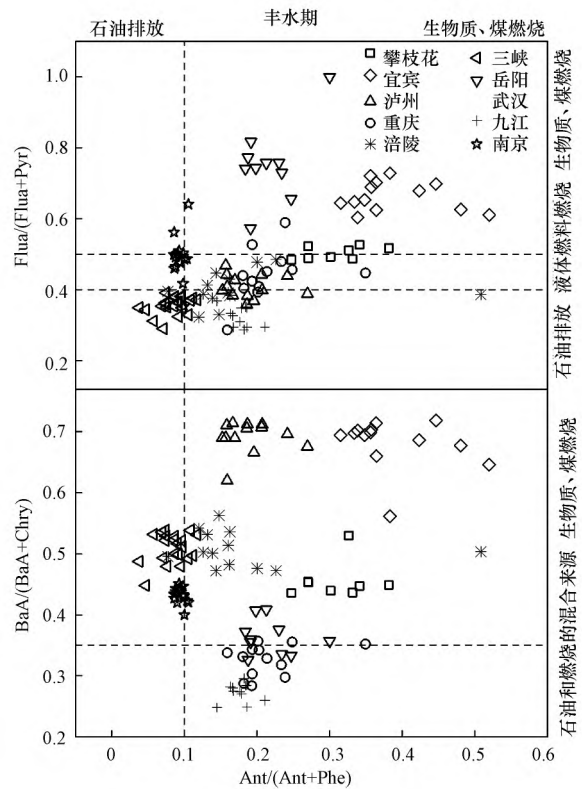


图 7 长江重点江段丰水期 PAHs 的来源诊断图

Fig.7 Source identification plots of PAHs isomer ratios in the Yangtze River during wet seasons

利用 SPAHs/Ant、MPAHs/PAHs、2-硝基苊蒽与 1-硝基苊的比值可作为 SPAHs 及其母体 PAHs 的来源分析.其中 Ant 与其衍生物比值大于 1 时,主要来源于大气沉降,小于 1 时主要来源于石油源的直接排放(Idowu *et al.*, 2020).长江所有江段 9-NA/Ant 和 AQ/Ant 的比值在不同季节均大于 1,则表明 Ant 与其衍生物主要来源于大气沉降.MPAHs 与相应母体 PAHs 的比值常作为 MPAHs 及其母体 PAHs 的来源分析,MPAHs/PAHs > 1 时石油源为主要来源,小于 1 时则表明燃烧源为主要来源(Kim *et al.*,

1999). 总体来看, 长江重点江段 MPAHs/PAHs 的比值小于 1, 表明 MPAHs 及其母体 PAHs 主要来源于燃烧源, 其中丰水期南京江段 2-MN/Nap 的比值大于 1, 则丰水期南京江段 2-MN 及 Nap 的主要来源于石油源的直接排放. NPAHs 的来源主要包括液体燃料燃烧和 PAHs 光化学转化, 可用 2-硝基荧蒽与 1-硝基蒽 (1-NP) 的比值来判断. 其中 2-硝基荧蒽产生于大气中 Fluo 与羟基自由基的反应, 而 1-NP 主要来自柴油燃烧尾气排放 (Bandowe *et al.*, 2017). 当 2-硝基荧蒽与 1-NP 的比值小于 5 时, NPAHs 主要来源于液体燃料燃烧, 大于 5 时 NPAHs 则主要来源于光化学转化. 尽管本研究未测定 2-硝基荧蒽的含量, 但样品中均未检出 1-NP, 表明近期长江重点江段表层水中的 NPAHs 主要来源于光化学转化 (Kong *et al.*, 2021). 综上所述, MPAHs 及其母体 PAHs 主要来源于燃烧源, NPAHs 主要来源于光化学转化, SPAHs 及其母体 PAHs 最终通过大气沉降进入水体.

采用主成分分析 (PCA) 对长江重点江段 PAHs 及 SPAHs 进行来源解析 (Feng *et al.*, 2019), 提取所有样品 PAHs 和 SPAHs 的 6 个特征值大于 1 的主成分, 累计解释了方差变量的 73.4%. 结果表明, 长江所有江段 PAHs 主要来源于生物质、煤和液体燃料燃烧, SPAHs 主要来源于燃烧源和光化学转化, 与比值分析后所得结论一致.

3.4 长江重点江段 PAHs 及 SPAHs 的健康风险评估

目前, 毒性当量因子 (TEFs) 广泛用于分析环境中 PAHs 的生态风险, 根据 TEFs 值可以计算美国联邦环保署列为优先控制污染物的 16 种典型 PAHs 及部分 SPAHs 相对 BaP 的毒性当量 TEQ_{BaP} , 公式见式 (1) (Nisbet *et al.*, 1992; Wei *et al.*, 2015; Alharbi *et al.*, 2018):

$$TEQ_{BaP} = \sum_{i=1}^n C_i \times TEF_i \quad (1)$$

式中, C_i 为第 i 个 PAHs 单体在水中的质量浓度, TEF_i 为第 i 个 PAHs 单体的毒性当量因子, 无量纲 (USEPA). 长江所有江段 PAHs 和 SPAHs 的 $TEQs$ 和 $\Sigma TEQs$ 计算结果如表 2 所示, 7 种致癌性 PAHs (BaA、Chry、BbF、BkF、BaP、IcdP、DBA、BghiP) 在 PAHs 的 ΣTEQ_{BaP} 含量占比为 85%. 长江重点江段所

有点位 PAHs 的 TEQ_{BaP} 范围 (以 BaP_{eq} 计) 为: $0 \sim 5.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (枯水期)、 $0 \sim 3.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (丰水期), 平均毒性当量浓度为 $2.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (枯水期)、 $1.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (丰水期). 枯水期 TEQ_{BaP} 高于丰水期. 据《地表水环境质量标准 (GB383—2002)》规定地表水 BaP 含量阈值不得高于 $2.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 本研究中枯水期有 23% 的样品中 BaP 毒性当量浓度大于 $2.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 枯水期岳阳、武汉江段样品中 PAHs 的 TEQ_{BaP} 平均值分别为 3.3 、 $3.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 丰水期三峡江段 SX4、SX5 点位样品中 PAHs 的 TEQ_{BaP} 大于规定阈值. 本研究长江样品水体 PAHs 的 TEQ_{BaP} 与珠江 ($0.03 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) (Luo *et al.*, 2004) 和淮河上游 ($0.01 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) (Liu *et al.*, 2016) 相比含量较高, 与黄河三角洲 ($1.9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) (Wang *et al.*, 2009) 水平相近. 对比分析可知 ΣTEQ_{BaP} 在不同季度差异显著, 枯水期 ΣTEQ_{BaP} 值较高且超标率高, 其中岳阳、武汉江段 BaP 毒性当量浓度高于地表水规定阈值, 因此应当重视枯水期 PAHs 引起的健康风险. 长江重点江段 2-NF 和 9-NA 的 TEQ_{BaP} 平均值分别为 0.12 、 $0.02 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 2-MN 和 3- β -DMP 的 TEQ_{BaP} 平均值为 $0.10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 与地表水 BaP 规定阈值相比较低, 即水体 NPAHs 及 MPAHs 所引起的健康风险相对较小.

4 结论 (Conclusions)

枯水期和丰水期长江所有江段表层水中溶解态 $\Sigma PAHs$ 、 $\Sigma MPAHs$ 、 $\Sigma OPAHs$ 、 $\Sigma NPAHs$ 、 $\Sigma SPAHs$ 平均质量浓度分别为 (147.3 ± 59.8)、(24.7 ± 15.5)、(17.1 ± 11.9)、(27.0 ± 4.5)、(73.2 ± 29.7) $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 枯水期和丰水期所有江段样品 $\Sigma PAHs$ 和 $\Sigma SPAHs$ 的检出率分别为 82.9%、69.5%, 长江所有江段溶解态 (S) PAHs 以低环为主, 2 环 (S) PAHs 占比最高为 60%. 长江重点江段 PAHs 及 SPAHs 的含量在不同季节有显著性差异, Σ (S) PAHs 浓度水平从上游至下游呈增加的趋势, 可能是下游人口密度大、工业活动多和航运较发达等因素导致. 通过分子比值法及主成分分析可知长江重点江段 PAHs 主要来源于生物质、煤、煤油和柴油燃烧, MPAHs 主要为燃烧源的一次贡献, NPAHs 主要来源于光化学转化, SPAHs 及其母体 PAHs 通过大气沉降进入水体. 对流域 PAHs 进行 BaP 的毒性当量计算可知, PAHs 的健康风险在不同季节差异明显.

表 2 长江重点江段 PAHs 及 SPAHs 的 TEQ 平均浓度 (以 BaPeq 计)
Table 2 TEQ mean concentrations of PAHs and SPAHs in the Yangtze River (BaPeq)

PAHs	TEFs	攀枝花		宜宾		泸州		重庆		涪陵		三峡		岳阳		武汉		九江		南京	
		枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期
Nap	0.001	0.11	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.09	0.03	0.31	0.03	0.06	0.01	0.04	0.10	0.05	-	0.10	0.27	0.05	0.08
Acy	0.001	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01
Ace	0.001	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.02
Fluo	0.001	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	-	0.00	0.01	0.00	0.11
Phe	0.001	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.09
Ant	0.01	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.06	0.02	-	0.01	0.01	0.03	0.10
Flua	0.001	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.01
Pyr	0.001	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.01
BaA*	0.1	0.46	0.23	0.28	0.21	0.26	0.20	0.15	0.12	0.19	0.11	0.16	0.12	0.36	0.40	0.25	-	0.14	0.12	0.27	0.26
Chry*	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.05	0.07	0.03	-	0.02	0.03	0.03	0.03
BbF*	0.1	0.16	0.18	0.34	0.27	0.34	0.27	0.13	0.10	0.07	0.10	0.13	0.21	0.35	0.27	0.29	-	0.09	0.27	0.28	0.20
BkF*	0.1	0.20	0.04	0.32	0.27	0.32	0.28	0.12	0.12	0.14	0.12	0.14	0.24	0.36	0.28	0.30	-	0.13	0.32	0.38	0.27
BaP*	1	1.97	0.00	2.75	2.31	2.01	0.00	1.96	1.87	2.13	0.00	1.94	3.17	3.27	0.00	3.12	-	2.31	1.92	0.00	0.00
IcdP*	1	0.00	0.00	3.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90	0.46	1.48	1.83	3.03	0.00	0.00	-	0.77	1.38	6.34	0.00
DBA*	0.01	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.06	0.00	0.04	0.03	-	0.02	0.00	0.05	0.04
BghiP*	0.1	0.00	0.27	0.15	0.00	0.00	0.00	0.14	0.29	0.15	0.31	0.13	0.48	0.29	0.31	0.25	-	0.95	0.32	0.32	0.27
Σ7Car PAHs		2.80	0.52	7.63	3.08	2.95	1.29	2.54	2.54	3.47	0.83	3.89	5.65	7.83	1.05	4.03	-	3.47	4.03	7.36	0.80
Σ16PAHs		2.98	0.85	7.87	3.17	3.03	1.36	2.69	2.61	3.98	1.19	4.12	6.17	8.21	1.60	4.36	-	4.57	4.66	7.79	1.50
2-NF	0.01	0.12	0.05	0.13	0.02	0.14	0.06	0.15	0.14	0.18	0.16	0.13	0.12	0.12	0.10	0.05	-	0.21	0.12	0.10	0.12
9-NA	0.0032	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.04	0.04	0.03	-	0.03	0.02	0.02	0.03
2-MN	0.0025	0.02	0.04	0.02	0.05	0.02	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.03	0.07	0.02	-	0.02	0.09	0.03	0.28
3,6-DMP	0.05	0.06	0.09	0.06	0.05	0.07	0.09	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.10	0.11	0.09	-	0.02	0.02	0.09	0.09
Σ SPAHs		0.22	0.20	0.22	0.14	0.25	0.20	0.24	0.21	0.26	0.22	0.23	0.18	0.29	0.32	0.19	-	0.27	0.24	0.24	0.53

摇注: *表示具有强致癌性 PAHs.

参考文献(References):

- Alharbi O M L, Basheer A A, Khattab R A, *et al.* 2018. Health and environmental effects of persistent organic pollutants [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 263: 442-453
- Alves C A, Vicente A M, Custódio D, *et al.* 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM_{2.5} from Southern European cities [J]. *Science of the Total Environment*, 595: 494-504
- Bandowe B A M, Meusel H. 2017. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment - A review [J]. *Science of the Total Environment*, 581-582: 237-257
- Bandowe B A M, Meusel H, Huang R J, *et al.* 2014. PM_{2.5}-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 473-474: 77-87
- Baumard P, Budzinski H, Garrigues P, *et al.* 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability [J]. *Marine Environmental Research*, 47: 415-439
- Cailleaud K, Forget-leray J, Souissi S, *et al.* 2007. Seasonal variations of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoida, copepoda). Part 1: PCBs and PAHs [J]. *Chemosphere*, 70: 270-280
- Cao W, Qiao M, Liu B, *et al.* 2018. Occurrence of parent and substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in typical wastewater treatment plants and effluent receiving rivers of Beijing, and risk assessment [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 53: 992-999
- Chen W, Wu X, Zhang H, *et al.* 2017. Contamination characteristics and source apportionment of methylated PAHs in agricultural soils from Yangtze River Delta, China [J]. *Environmental Pollution*, 230: 927-935
- Chondo Y, Li Y, Makino F, *et al.* 2013. Determination of selected nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples [J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 61: 1269-1274
- 董磊, 汤显强, 林莉, 等. 2018. 长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 39 (6): 2588-2599
- Eiguren-fernandez A, Miguel A H, Di Stefano E, *et al.* 2008. Atmospheric distribution of gas-and particle-phase quinones in Southern California [J]. *Aerosol Science and Technology*, 42: 854-861
- 范博, 王晓南, 黄云, 等. 2019. 我国七大流域水体多环芳烃的分布特征及风险评价 [J]. *环境科学*, 40 (5): 2101-2114
- Froger C, Quantin C, Gasperi J, *et al.* 2019. Impact of urban pressure on the spatial and temporal dynamics of PAH fluxes in an urban tributary of the Seine River (France) [J]. *Chemosphere*, 219: 1002-1013
- González-gaya B, Martínez-varela A, Vila-costa M, *et al.* 2019. Biodegradation as an important sink of aromatic hydrocarbons in the oceans [J]. *Nature Geoscience*, 12: 119-125
- 龚香宜, 何炎志, 孙云雷. 2015. 江汉平原四湖流域上区地下水多环芳烃分布特征与源解析 [J]. *环境科学学报*, 35 (3): 789-796
- Hung C H, Ho H P, Lin M T, *et al.* 2012. Purge-assisted headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography/mass spectrometry for the determination of trace nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 1265: 1-6
- Idowu O, Carbery M, O'connor W, *et al.* 2020. Speciation and source apportionment of polycyclic aromatic compounds (PACs) in sediments of the largest salt water lake of Australia [J]. *Chemosphere*, 246: 125779
- Kang P, Zhang H, Duan H. 2020. Characterizing the implications of waste dumping surrounding the Yangtze River economic belt in China [J]. *Journal Of Hazardous Materials*, 383: 121207
- Kim G B, Maruya K A, Lee R F, *et al.* 1999. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 38: 7-15
- Kong J, Dai Y, Han M, *et al.* 2021. 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*, 102: 159-169
- Lei P, Zhang H, Shan B, *et al.* 2016. Distribution, diffusive fluxes, and toxicity of heavy metals and PAHs in pore water profiles from the northern bays of Taihu Lake [J]. *Environmental Science And Pollution Research*, 23: 22072-22083
- Li J, Li F, Liu Q. 2017. PAHs behavior in surface water and groundwater of the Yellow River estuary: Evidence from isotopes and hydrochemistry [J]. *Chemosphere*, 178: 143-153
- Liu M, Feng J, Hu P, *et al.* 2016. Spatial-temporal distributions, sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water and suspended particular matter from the upper reach of Huaihe River, China [J]. *Ecological Engineering*, 95: 143-151
- Luo X, Mai B, Yang Q, *et al.* 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 48: 1102-1115
- Meng Y, Liu X, Lu S, *et al.* 2019. A review on occurrence and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lakes of China [J]. *Science of the Total Environment*, 651: 2497-2506
- Nisbet I C T, Lagoy P K. 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16: 290-300
- Qiao M, Fu L, Li Z, *et al.* 2020. Distribution and ecological risk of substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters of the Bai, Chao, and Chaobai rivers in northern China [J]. *Environmental Pollution*, 257: 113600
- Qiao M, Qi W, Liu H, *et al.* 2014a. Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in

- a biological wastewater treatment plant [J]. *Water Research*, 52: 11-19
- Qiao M, Qi W, Liu H, *et al.* 2014b. Oxygenated, nitrated, methyl and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers of Haihe River System, China: Occurrence, possible formation, and source and fate in a water-shortage area [J]. *Science of the Total Environment*, 481: 178-185
- 秦宁, 何伟, 王雁, 等. 2013. 巢湖水体和水产品中多环芳烃的含量与健康风险[J]. *环境科学学报*, 33 (1): 230-239
- Ringuet J, Albinet A, Leoz-garziandia E, *et al.* 2012. Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France) [J]. *Science of the Total Environment*, 437: 297-305
- Sharma B M, Melymuk L, Bharat G K, *et al.* 2018. Spatial gradients of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air, atmospheric deposition, and surface water of the Ganges River basin [J]. *Science of the Total Environment*, 627: 1495-1504
- Sun Y, Zhang R, Ma R, *et al.* 2021a. Distribution, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Daihai Lake in Inner Mongolia, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 28: 23123-23132
- Tang Y M, Junaid M, Niu A, *et al.* 2017. Diverse toxicological risks of PAHs in surface water with an impounding level of 175 m in the Three Gorges Reservoir Area, China [J]. *Science of the Total Environment*, 580: 1085-1096
- Tomaz S, Jaffrezo J L, Favez O, *et al.* 2017. Sources and atmospheric chemistry of oxy- and nitro-PAHs in the ambient air of Grenoble (France) [J]. *Atmospheric Environment*, 161: 144-154
- Tuncel S G, Topal T. 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sea sediments of the Turkish Mediterranean coast, composition and sources [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 22: 4213-4221
- Walgraeve C, Demeestere K, Dewulf J, *et al.* 2010. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence [J]. *Atmospheric Environment*, 44: 1831-1846
- 王丹. 2016. 长江上游(宜宾至泸州段) 毒害污染物分布特征及风险评价[M]. 邯郸: 河北工程大学
- Wang L, Yang Z, Niu J, *et al.* 2009. Characterization, ecological risk assessment and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in water column of the Yellow River Delta, one of the most plenty biodiversity zones in the world [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 460-465
- Wei C, Han Y, Bandowe B A M, *et al.* 2015. Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China [J]. *Science of the Total Environment*, 505: 814-822
- Wu Y, Wang X, Ya M, *et al.* 2019. Seasonal variation and spatial transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in water of the subtropical Jiulong River watershed and estuary, Southeast China [J]. *Chemosphere*, 234: 215-223
- Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. *Organic Geochemistry*, 33: 489-515
- Zhang D, Wang J J, Ni H G, *et al.* 2017. Spatial-temporal and multi-media variations of polycyclic aromatic hydrocarbons in a highly urbanized river from South China [J]. *Science of the Total Environment*, 581-582: 621-628
- Zhang L, Dong L, Ren L, *et al.* 2012. Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the surface water of the Yangtze River Delta, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 24: 335-342
- Zhang Z, Huang J, Yu G, *et al.* 2004. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 130: 249-261
- Zhao Z H, Gong X H, Zhang L, *et al.* 2021. Riverine transport and water-sediment exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along the middle-lower Yangtze River, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 403: 15
- 邹家素, 孙秀萍, 郑璇, 等. 2017. 三峡库区重庆段重点水域沉积物多环芳烃的污染特征及生态风险评价[J]. *安全与环境学报*, 17 (4): 1548-1553