

王 喆, 李 江, 卢 丽, 等. 清水泉地下河多环芳烃来源及分配动态[J]. 中国岩溶, 2023, 42(2): 257-265.

DOI: 10.11932/karst2022y15

清水泉地下河多环芳烃来源及分配动态

王 喆^{1,2,3}, 李 江¹, 卢 丽^{2,3}, 夏日元^{2,3}, 曹建文^{2,3}, 赵良杰^{2,3}, 栾 松^{2,3}

(1. 东华理工大学化学生物与材料科学学院, 江西南昌 330013; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西桂林 541004; 3. 自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004)

摘 要: 城市化进程的不断加快, 使得南宁市地下水多环芳烃(PAHs)污染日益严重, 作为城市主要饮用水源地的清水泉地下河, 对当地的经济和社会发展具有重要的支撑作用。文章选择南宁市清水泉地下河作为岩溶地下河的代表, 以前人多年测试数据为基础, 结合本次采样数据, 分析水环境中 PAHs 的含量、分布特征和来源的多年变化情况, 重点研究 PAHs 的分配规律。结果表明: 地下水 PAHs 以 2~3 环为主, 沉积物 PAHs 以 4~6 环为主, 且由于污染源的增多, 使得水环境中 PAHs 含量从上游到下游逐渐增大; 不同区域的 PAHs 来源多年变化规律有差异, 上游 PAHs 来源一直为生物质燃烧源, 中游的 PAHs 来源由石油源转变为混合源, 下游 PAHs 来源由以化石燃料燃烧源为主转变为以混合源为主; 随着环数的增加, 分配系数逐渐增加, 且环数越大的 PAHs 更趋向被沉积物吸附; 下游大部分采样点的 PAHs 在颗粒物上吸附能力较强, 剩余采样点在分配过程中受溶解性有机质的影响。

关键词: 多环芳烃; 地下河; 来源; 分配; 动态规律

中图分类号: X523 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-4810 (2023) 02-0257-09

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引 言

近年来, 城市化进程中工业污染问题日趋严重, 导致属于持久性有机物污染物的多环芳烃(PAHs)频繁出现在水体中^[1]。由于 PAHs 具有难降解性、致癌致畸性、突变性等特征, 对人类身体健康会造成长期的、累积性的危害, 因此 PAHs 已经成为全球主要国家重点控制的污染物^[2], 其中 16 种具有更强毒性的 PAHs 作为优先控制污染物被各国重点关注^[3]。

相比于其他环境介质, 水环境介质中 PAHs 更容易通过饮用、接触和吸入等方式进入人体并产生危害, 国内外学者已对不同类型水环境 PAHs 污染问题

进行研究, 其涉及到河流^[4-6]、湖泊^[7-9]、水库^[10-11]、河口^[12-13]、海湾^[14-15]等多种类型地区。

由于中国南方岩溶地区存在地表—地下二元含水结构^[16-17], 使得地表污染物容易通过落水洞、天窗、地下河入口等地表岩溶点进入地下河系统内, 导致地下河系统对污染物极其敏感, 易产生污染事件^[18-19]。同时, 由于地下河系统自身的避光性, 导致系统内污染物, 尤其是 PAHs 这类持久性有机物污染物不易发生光解反应, 易持续产生污染危害。清水泉地下河作为南宁市主要的饮用水源地之一, 为南宁市邕宁区和良庆区提供生活用水, 其对两个区的社会稳定和经济发展有着重要的支撑作用。已有学者对清水

基金项目: 广西重点研发计划项目(桂科 AB22080070); 国家自然科学基金项目(41807218, 41602277); 国家重点研发计划课题项目(2017YFC0406104); 中国地质调查局地质调查项目(DD20190342)

第一作者简介: 王喆(1985—), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事岩溶水文地质环境地质研究。E-mail: wzhe@mail.cgs.gov.cn。

通信作者: 李江(1966—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事微生物冶金和微生物分子生物学研究。E-mail: li660001@163.com。

收稿日期: 2021-06-20

泉地下河 PAHs 污染问题进行过研究^[20-23],但存在两方面问题:一是没有以水环境介质为对象进行研究,多以地下水或沉积物进行单独分析,无法反映出水环境中 PAHs 的整体污染状况;二是部分研究的取样点较少,代表性不足。鉴于此,本文以南宁市清水泉地下河为研究对象,以前人多年测试数据为基础,并结合本次采样数据,分析水环境中 PAHs 的含量、分布特征和来源的多年变化情况,重点研究 PAHs 的分配规律,以期为中国南方岩溶地下河水环境保护以及持久性污染物防治提供科学依据。

1 研究区概况

南宁市清水泉地下河地处南宁市西北部,面积约为 55.3 km²(图 1)。区内地形东高西低,以岩溶洼地地貌为主。区内分布的地层主要为石炭系上统(C₃)、白垩系下统(K₁)和古新统(E₁),岩性多为厚层

状灰岩。区内发育两条地下河管道,一条为主管道,长 6.6 km(东西走向),另一条为支管道,长 1.9 km(北东—南西走向),支管道在敢怀村天窗(S11)处汇入主管道。含水岩组主要为碳酸盐岩裂隙—溶洞水,天窗和落水洞自东向西呈串珠状分布。研究区主要补给源为降雨入渗补给,补给区位于东侧山区,补给方式为面状入渗补给;由于西侧的八尺江和北侧的邕江是区内的侵蚀基准面,使得地下水多以管道流的方式自东向西径流,在 S15 处以地下河出口的形式排泄出地表,流入八尺江。目前,清水泉地下河为南宁市邕宁区提供生活饮用水,是南宁市的重要的饮用水源地,年供水能力为 0.19 亿方·年⁻¹。区内污染源区域性分布明显,上游地区以农业污染和生活污染为主,多为过度使用的化肥和农药,以及牲畜粪便和直排的生活污水造成的污染;中游和下游地区以工业污染为主,主要为水泥厂、造纸厂、采石场、加油站等“三废”排放。污染途径以落水洞、天窗等

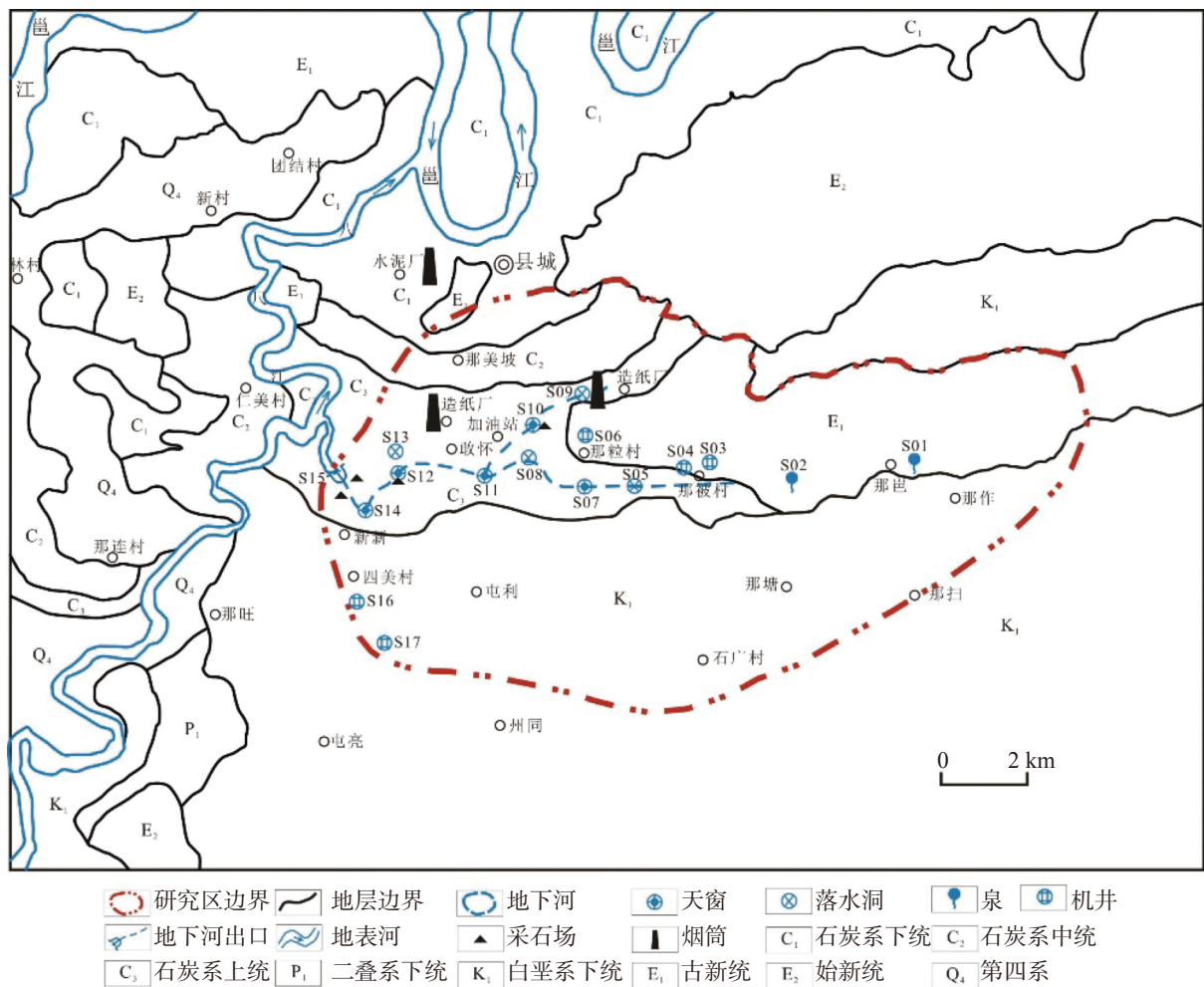


图 1 清水泉地下河水文地质图

Fig. 1 Hydrogeological map of the Qingshuiquan underground river

点状污染为主,以岩溶裂隙面状渗滤污染为辅。

2 研究方法

2.1 样品采集

2018 年 2 月,在清水泉地下河内采集地下水和表层沉积物样品(S01~S15)。这些采样点主要布设在主管道与支管道上,以及管道附近重要的岩溶水点上,其能代表研究区上游、中游和下游的地下水和表层沉积物 PAHs 的污染情况。地下水和表层沉积物样品分别采用棕色玻璃瓶和底泥采样器进行采集,样品采集后立即送至实验室冷藏保存待后续处理。其中,对于沉积物样品进行冷冻干燥、过筛(100 目)等预处理。

2.2 样品分析

样品分析所需试剂主要为 HPLC 级二氯甲烷、正己烷、丙酮、16 种 PAHs 混标、回收率指示物和内标物等,上述试剂主要购置自美国 Fisher Scientific、Sigma-Aldrich 和 Supelco 等公司。地下水样品和表层沉积物样品分别采用 EPA 525.2 方法和 EPA 3 545 方法进行前处理。其中,地下水样品的主要前处理步骤为水样过滤后采用二氯甲烷固相萃取三次,萃取后洗脱并浓缩氮吹,加入内标物定容至 0.2 mL 待测。表层沉积物样品的主要前处理步骤为 5 g 样品

与 5 g 无水硫酸钠混合放入 ASE 萃取池,萃取剂为二氯甲烷—丙酮,萃取后萃取液浓缩氮吹,加入内标物质定容至 0.2 mL 待测。

采用美国 Agilent 气相色谱质谱仪分析 16 种 PAHs 含量,16 种 PAHs 分别为萘(Nap)、蒽(Acy)、蒾(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒎(Ant)、荧蒎(FIA)、Pyr(芘)、苯并[a]蒎(BaA)、蒎(Chr)、苯并[b]荧蒎(BbF)、苯并[k]荧蒎(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒎(DaA)、苯并[ghi]芘(BgP)。GC-MS 的测试分析条件:色谱柱为 HP-5MS 型柱(30.00 m×0.25 mm×0.25 μm)。

2.3 质量控制与保证

采用方法空白和平行样等多种方法进行质量控制,其中方法空白样品中目标化合物未被检出,平行样的相对标准偏差均小于 10%,利用 3 倍信噪比来确定水和沉积物中 PAHs 的方法检测限,范围分别为 0.22~1.50 ng·L⁻¹、0.28~3.15 ng·g⁻¹。

2.4 PAHs 来源分析

国内学者一般利用同分异构体比值法进行 PAHs 来源解析^[24-26]。常见的同分异构体比值为 FIA/(FIA+Pyr) 和 BaA/(BaA+Chr),其判断标准如表 1 所示。

表 1 同分异构体比值法判定 PAHs 来源的标准
Table 1 Standard for determining the sources of PAHs by isomer ratio method

PAHs 比值	PAHs 来源		
FIA/(FIA+Pyr)	石油来源	石油类物质燃烧来源	草、木、煤燃烧来源
	<0.4	0.4~0.5	>0.5
BaA/(BaA+Chr)	石油来源	石油和燃烧混合来源	燃烧来源
	<0.2	0.2~0.35	>0.35

2.5 PAHs 分配系数计算方法

选择分配系数 K_p 定量化的描述 PAHs 在沉积相与水相之间的分配关系,计算公式如下:

$$K_p = c_s / c_w$$

式中: c_s 为沉积相中 PAHs 浓度; c_w 为水相中 PAHs 浓度。

许多学者通过野外现场实验和内吸附实验,均发现有机质有利于吸附沉积物中 PAHs 的现象^[27-28]。因此,假定 PAHs 只受有机碳的影响,可用有机碳归

一化的方式对分配系数 K_p 进行二次表达,即:

$$K_{oc} = K_p / f_{oc}$$

式中: K_p 为沉积相与水相的分配系数; f_{oc} 为沉积物的有机碳百分含量(%)。

由于 K_{oc} 与 PAHs 的正辛醇—水分配系数(K_{ow})有较好的相关性^[29],因此本研究利用线性自由能方程关系对 K_{oc} 进行计算,即:

$$\lg K_{oc} = a \cdot \lg K_{ow} + b$$

式中: a 和 b 均为常数。

3 结果与讨论

3.1 PAHs 含量及组成特征

2018 年 2 月各采样点 PAHs 含量结果见表 2。地下水和沉积物中 Σ_{16} PAHs 含量范围分别为 287.83~478.52 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 418.53~1232.23 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值分别

为 356.20 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 721.51 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对比不同环数的 PAHs 含量, 地下水和沉积物中不同环数 PAHs 含量的变化规律有一定的差异。地下水中不同环数 PAHs 的含量顺序为: 4 环>3 环>5 环>2 环>6 环, 以低环(2~3 环)为主, 占比为 38.83%; 沉积物中不同环数 PAHs 的含量顺序为: 4 环>5 环>3 环>6 环>2 环, 以高环(4~6 环)为主, 占比为 38.64%。

表 2 清水泉地下河 Σ_{16} PAHs 含量
Table 2 Content of Σ_{16} PAHs in the Qingshuiquan underground river

PAHs	地下水/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$			沉积物/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$		
	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
2环	32.57	58.78	47.50	27.01	50.26	34.96
3环	60.94	122.77	90.81	113.55	328.17	155.41
4环	87.76	225.14	122.40	132.16	428.58	254.28
5环	30.41	126.07	72.86	47.69	366.27	190.26
6环	9.43	48.77	23.66	28.29	173.66	88.54
Σ_{16} PAHs	287.83	478.52	356.20	418.53	1232.23	721.51

基于文献 [17]-[20] 和本研究的测试数据, 清水泉地下河 PAHs 含量多年动态变化情况如表 3 所示。从表 3 中可知, 在 2012 年 1 月至 2018 年 2 月期间, 研究区地下水的 PAHs 含量呈现出先降低后升高的变化特征, PAHs 最低含量出现在 2014 年 1 月, 为 170.50 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, PAHs 最高含量出现在 2018 年 2 月, 为 356.20 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在 2014 年 1 月至 2018 年 2 月期

间, 区内沉积物 PAHs 含量表现为逐渐升高的动态特征, PAHs 含量升高约 12 倍。地下水和沉积物 PAHs 含量升高的原因是近年来南宁市城市化和工业化的进程不断加快, 尤其以中游和下游地区以采石场、造纸厂、水泥厂为代表的污染源的数量逐年增多, 产能也不断增大, 导致研究区内工业污染源排放强度和排放量均增大。

表 3 清水泉地下河 Σ_{16} PAHs 含量多年变化情况
Table 3 Variation content of Σ_{16} PAHs in the Qingshuiquan underground river over the years

时间	2012年1月	2014年1月	2014年12月	2016年12月	2018年2月
地下水/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	220.98	170.50	191.71		356.20
沉积物/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$		61.79		430.86	721.51

3.2 PAHs 含量的空间分布

从图 2、图 3 可知, 清水泉地下河水环境中 PAHs 含量的空间分布差异明显。水环境中 PAHs 含量在空间上分布规律: 上游含量<中游含量<下游含量, 产生原因是上游地区离城市较远, 污染源较少且排放强度低, 加之地下河系统自身的净化能力, 使得上游地区 PAHs 含量低; 在中游和下游地区, 高排放强度的工业污染源增多, 比如造纸厂、采石场、水泥厂等, 这些工业污染源直排高含量 PAHs 至管道内, 导致中游和下游地区 PAHs 含量较高。

由图 2 所示, 不同区域的地下水 PAHs 含量随着时间的变化趋势各不相同。在上游地区, 地下水 PAHs 含量随着时间的变化呈逐渐增大的变化趋势, 从 150.33 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (2014 年 1 月) 增至 301.58 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (2018 年 2 月); 在中游地区, 地下水 PAHs 含量表现为先稳定后陡增的变化趋势, 在 2012 年 1 月~2014 年 12 月间, 地下水 PAHs 含量稳定在 177.24~187.10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 但到 2018 年 2 月陡增至 344.02 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 增长近一倍; 在下游地区, 地下水 PAHs 含量表现为先降低后升高的变化趋势, 先从 255.13 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (2012 年 1 月) 降至 212.98 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (2014 年 12 月), 降幅为 16.52%, 后又陡

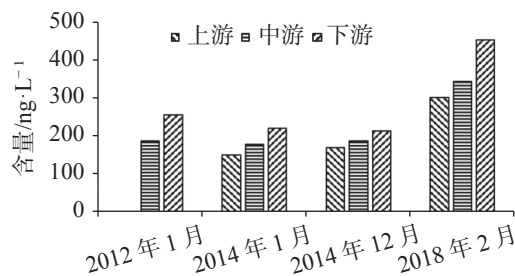


图 2 地下水中 Σ_{16} PAHs 含量分布多年变化情况
Fig. 2 Variation of content distribution of Σ_{16} PAHs in groundwater

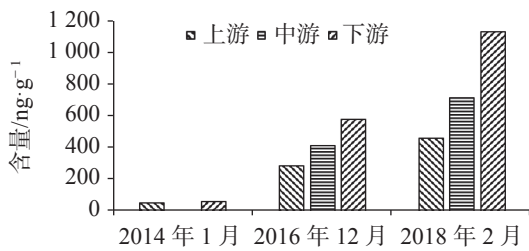


图 3 沉积物中 Σ_{16} PAHs 含量分布多年变化情况
Fig. 3 Variation of content distribution of Σ_{16} PAHs in sediments

增至 $453.36\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 增幅为 112.87%。由图 3 所示, 不同区域的沉积物 PAHs 含量随着时间的变化趋势总体相同, 即沉积物 PAHs 逐渐增大的变化规律。其中, 下游地区增幅比例最大, 中游地区次之, 上游地区最

小。不同区域地下水和沉积物 PAHs 含量变化趋势不同, 主要是因为不同区域的城市化和工业化的进程各不相同, 导致该地区的污染源种类和数量也不尽相同, 从而产生 PAHs 含量的区域性变化差异。

3.3 PAHs 来源解析

由于中环 PAHs(FLA、Pyr、BaA、Chr)具有明显的憎水亲脂性, 使得中环 PAHs 难溶于水, 但会在沉积物中持续累积, 这将导致地下水中 PAHs 的来源解析结果只能代表近距离的污染源, 解析结果不够精准, 易产生误差。因此, 选择沉积物的同分异构体比值对 2018 年 2 月的 PAHs 进行来源解析。

表 4 反映 2012 年 1 月和 2018 年 2 月研究区不同地区 PAHs 同分异构体比值的变化情况。从表 4 中可知, 2012 年 1 月研究区中游地区的 FLA/Pyr 比值均大于 1, 表明 PAHs 来源为石油源; 下游地区的 BaA/BaA+Chr 比值均大于 0.35, 但 FLA/Pyr 比值范围介于 0.86~1.47, 这表明下游 PAHs 来源以化石燃料燃烧源为主, 但也存在石油源。2018 年 2 月上游地区的 FLA/FLA+Pyr 比值和 BaA/BaA+Chr 比值分别大于 0.5 和 0.35, 表明上游 PAHs 来源为生物质燃烧源; 在中游地区和下游地区 PAHs 来源以混合源为主, 偶有燃烧源。

表 4 清水泉地下河 PAHs 比值多年变化情况

Table 4 Variation of PAHs ratios in the Qingshuiquan underground river over the years

时间	PAHs比值	上游		中游		下游	
		范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
2012年1月	FLA/Pyr			1.97~2.13	2.05	0.86~1.47	1.07
	BaA/BaA+Chr					0.36~0.62	0.52
2018年2月	FLA/FLA+Pyr	0.52~0.61	0.55	0.42~0.58	0.51	0.45~0.48	0.46
	BaA/BaA+Chr	0.37~0.49	0.42	0.24~0.39	0.33	0.29~0.33	0.31

通过对比 2012 年 1 月和 2018 年 2 月不同地区 PAHs 来源可发现, 研究区上游地区一直为生物质燃烧源, 原因是上游地区远离城市, 多年来能源结构始终落后, 多以木材、煤等生物质燃料消耗为主; 在中游地区, PAHs 来源由石油源转变为混合源, 原因是在中游地区的加油站多年来一直存在渗漏现象, 但近年来经过治理其渗漏程度减小, 同时附近的造纸厂和采石场也逐渐增多, 导致 PAHs 来源出现了变化; 在下游地区, PAHs 来源由以化石燃料燃烧源为主转变为以混合源为主, 原因是由于靠近水源地, 部分采石场和造纸厂等污染企业进行了限排, 使得燃烧物

排放量减少, 产生 PAHs 来源变化。

3.4 PAHs 分配

研究区内不同环数 PAHs 的沉积物-地下水分配系数的计算结果见表 5。从表 5 可知, 不同环数 K_p 值的大小顺序为: 6 环>5 环>4 环>3 环>2 环, 其中 6 环的 K_p 均值最大, 为 $2.53\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$, 2 环的 K_p 均值最小, 为 $0.75\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ 。整体反映出随着环数的增加, K_p 值也逐渐增加, 且环数越大的 PAHs 更趋向被沉积物吸附。

根据不同环数的 K_p 值和 K_{ow} 值, 结合 2.5 节的计

表 5 不同环数 PAHs 的分配系数
Table 5 Partition coefficients of PAHs with
different ring numbers

PAHs	$K_p/L \cdot g^{-1}$		
	最小值	最大值	平均值
2环	0.75	0.75	0.75
3环	1.54	1.92	1.78
4环	1.92	2.56	2.24
5环	2.25	3.53	2.40
6环	0.83	3.91	2.53
Σ_{16} PAHs	0.75	3.91	2.37

算公式计算出不同环数的 K_{oc} 值,再根据每个采样点不同环数的 K_{oc} 值和 K_{ow} 值,进行加权归一化处理,得到每个采样点的 K_{oc} 值和 K_{ow} 值的关系图(图 4)。

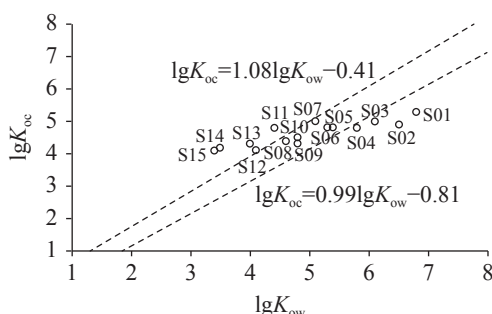


图 4 采样点的 lgK_{oc} 与正辛醇—水分配系数 lgK_{ow} 的关系
Fig. 4 Relationship between lgK_{oc} and lgK_{ow}
of the sampling point

图 4 中虚线为 Seth^[30] 在室内平衡态下得出的 PAHs 在沉积相与水相间有机碳标准化分配系数的上下限,其中上限方程为 $lgK_{oc} = 1.08lgK_{ow} - 0.41$,下限方程为 $lgK_{oc} = 0.99lgK_{ow} - 0.81$ 。由图 4 可知, S11-S15 采样点 PAHs 的 lgK_{oc} 值均超过了上限,这些采样点主要分布于下游地区,且 PAHs 在颗粒物上吸附能力较强,原因是由于下游地区的高环 PAHs 排放,导致采样点的 PAHs 组成以 4~6 环为主,根据高环 PAHs 自身的物理化学性质,其具有亲脂疏水性,因此吸附颗粒物的能力较强。剩余采样点 PAHs 的 lgK_{oc} 值位于上限之下,这反映出采样点 PAHs 在分配过程中受溶解性有机质的影响。

4 结 论

(1)南宁市清水泉地下河水中不同环数 PAHs 的含量顺序为:4 环>3 环>5 环>2 环>6 环,以低环

(2~3 环)为主,沉积物中不同环数 PAHs 的含量顺序为:4 环>5 环>3 环>6 环>2 环,以高环(4~6 环)为主。地下水 PAHs 含量和沉积物 PAHs 含量的动态特征有差异,分别表现为先降后升特征和逐渐升高特征,城市化和工业化的推动作用是其变化的原因;

(2)水环境中 PAHs 含量在空间上分布规律:上游含量<中游含量<下游含量,产生原因从上游到下游,工业污染源增多,PAHs 排放量增大。不同区域地下水 PAHs 含量变化趋势不同,上游为逐渐增大趋势,中游为先稳定后陡增趋势,下游为先降后升趋势。不同区域沉积物 PAHs 含量变化趋势相同,均为逐渐增大趋势,但增幅不同;

(3)不同区域的 PAHs 来源多年变化规律有差异,上游 PAHs 来源一直为生物质燃烧源,中游的 PAHs 来源由石油源转变为混合源,下游 PAHs 来源由以化石燃料燃烧源为主转变为以混合源为主,变化原因主要是不同区域的污染源种类和排放量不相同;

(4)不同环数 K_p 值的大小顺序为:6 环>5 环>4 环>3 环>2 环,随着环数增加, K_p 值也逐渐增加,且环数越大的 PAHs 更趋向被沉积物吸附。S11-S15 采样点 PAHs 的 lgK_{oc} 值均超过上限,分布在下游,其 PAHs 在颗粒物上吸附能力较强。而剩余采样点的 lgK_{oc} 值位于上限之下,反映出 PAHs 在分配过程中受溶解性有机质的影响。

参考文献

- [1] 孔祥胜,苗迎,栾日坚,杨奇勇,秦慷妮.重工业区高脆弱岩溶含水层中多环芳烃污染的初步研究[J].中国岩溶,2015,34(4):331-340.
KONG Xiangsheng, MIAO Ying, LUAN Rijian, YANG Qiyong, QIN Suni. Preliminary study on contaminant of polycyclic aromatic hydrocarbons in vulnerable karst aquifer in a heavy industry district[J]. Carsologica Sinica, 2015, 34(4): 331-340.
- [2] 卢海平,孔祥胜,邹胜章,苗迎,李录娟.广西南宁朝阳溪对浅层地下水污染特征研究[J].中国岩溶,2015,34(4):395-401.
LU Haiping, KONG Xiangsheng, ZOU Shengzhang, MIAO Ying, LI Lujuan. Characteristics of pollution of the Chaoyangxi river to groundwater in Nanning of Guangxi[J]. Carsologica Sinica, 2015, 34(4): 395-401.
- [3] 邢淑萍,李林凤,符耿雪,冯海艳,郝志鹏,张莘,陈保冬.唐山某焦化厂污染区地表水PAHs污染特征及风险评价[J].环境科学学报,2021,41(9):3586-3597.
XING Shuping, LI Linfeng, FU Gengxue, FENG Haiyan, HAO Zhipeng, ZHANG Xin, CHEN Baodong. Characteristics and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sur-

- face water in coking areas, Tangshan City, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(9): 3586-3597.
- [4] 范晨子, 刘永兵, 赵文博, 刘成海, 袁继海, 郭威, 郝乃轩. 云南安宁水系沉积污染物分布特征与风险评价[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(4): 570-582.
- FAN Chenzi, LIU Yongbing, ZHAO Wenbo, LIU Chenghai, YUAN Jihai, GUO Wei, HAO Naixuan. Pollution distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the river sediments in Anning, Yunnan Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(4): 570-582.
- [5] 湛一涵, 沈路遥, 彭自然, 何文辉, 潘宇迪. 湖州市沿圩湾村河流多环芳烃分布及生态风险评价[J]. *上海海洋大学学报*, 2021, 30(2): 284-293.
- CHEN Yihan, SHEN Luyao, PENG Ziran, HE Wenhui, PAN Yudi. Distribution and ecological risk assessment of PAHs in rivers of Yanweiwan village, Huzhou[J]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2021, 30(2): 284-293.
- [6] 杜士林, 丁婷婷, 董淮晋, 刘晓雪, 张亚辉, 曾鸿鹄, 何连生. 沙颍河流域水环境中多环芳烃污染及风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(3): 601-611.
- DU Shilin, DING Tingting, DONG Huaijin, LIU Xiaoxue, ZHANG Yahui, ZENG Honghu, HE Liansheng. Pollution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water environment of Shaying river basin, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(3): 601-611.
- [7] 李慧, 李捷, 宋鹏, 程云轩, 焦立新, 杨亚铮. 东北小兴凯湖沉积物POPs污染特征及生态风险评价[J]. *环境科学*, 2021, 42(1): 147-158.
- LI Hui, LI Jie, SONG Peng, CHENG Yunxuan, JIAO Lixin, YANG Yazheng. Characteristics and ecological risk assessment of POPs pollution in sediments of Xiaoxingkai lake in the Northeast China[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(1): 147-158.
- [8] 宋世杰, 黄韬, 周胜, 赵留元, 毛潇萱, 高宏, 马建民. 博斯腾湖流域沉积物中多环芳烃的时空分布、来源及生态风险评价[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(8): 2780-2790.
- SONG Shijie, HUANG Tao, ZHOU Sheng, ZHAO Liuyuan, MAO Xiaoxuan, GAO Hong, MA Jianmin. Spatial and temporal distribution, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Bosten lake watershed[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(8): 2780-2790.
- [9] 张家泉, 胡天鹏, 邢新丽, 郑煌, 张丽, 占长林, 刘红霞, 肖文胜, 祁士华. 大冶湖表层沉积物—水中多环芳烃的分布、来源及风险评价[J]. *环境科学*, 2017, 38(1): 170-179.
- ZHANG Jiaquan, HU Tianpeng, XING Xinli, ZHENG Huang, ZHANG Li, ZHAN Changlin, LIU Hongxia, XIAO Wensheng, QI Shihua. Distribution, sources and risk assessment of the PAHs in the surface sediments and water from the Daye lake[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1): 170-179.
- [10] 王军良, 梅益柔, 潘军, 张安平, 林春绵. 钱塘江齐溪水库表层沉积物中多环芳烃的分布研究[J]. *地球与环境*, 2015, 43(5): 547-551.
- WANG Junliang, MEI Yirou, PAN Jun, ZHANG Anping, LIN Chunmian. Distribution of PAHs in sediments in Qixi reservoir of Qiantang river[J]. *Earth and Environment*, 2015, 43(5): 547-551.
- [11] Wu Yuling, Wang Xinhong, Ya Miaolei, Li Yongyu, Hong Huasheng. Seasonal variation and spatial transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in water of the subtropical Jiulong river watershed and estuary, Southeast China[J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 215-223.
- [12] Soumitra M, Simonetta C, Karla P, Ondrej A, Santosh K S, Jayanta K B. Characterization, source identification and risk associated with polyaromatic and chlorinated organic contaminants (PAHs, PCBs, PCBzs and OCPs) in the surface sediments of Hooghly estuary, India[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 154-165.
- [13] 贾新苗, 李井懿, 杨宇, 张彤, 田胜艳. 生物扰动作用对河口沉积物中荧蒽去除的影响[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(3): 629-635.
- JIA Xinmiao, LI Jingyi, YANG Yu, ZHANG Tong, TIAN Shengyan. Impact of bioturbation on the removal of fluoranthene in muddy estuarine sediment[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(3): 629-635.
- [14] Li Yali, Wang Chenglong, Zou Xinqing, Feng Ziyue, Yao Yulong, Wang Teng, Zhang Chuchu. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coral reef fish from the South China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 139: 339-345.
- [15] 邹艳梅, 李沉蔚, 纪灵, 杨国华, 赵世钦, 王传远. 渤海龙口湾沉积物中烃类物质的分布特征、来源解析及风险评价[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(9): 2138-2147.
- ZOU Yanmei, LI Yuanwei, JI Ling, YANG Guohua, ZHAO Shiqin, WANG Chuanyuan. Distribution, source and risk assessment of hydrocarbons in sediments of Longkou bay, Bohai Sea[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(9): 2138-2147.
- [16] 蒋忠诚, 夏日元, 时坚, 裴建国, 何师意, 梁彬. 西南岩溶地下水资源开发利用效应与潜力分析[J]. *地球学报*, 2006, 27(5): 495-502.
- JIANG Zhongcheng, XIA Riyuan, SHI Jian, PEI Jianguo, HE Shiyi, LIANG Bin. The application effects and exploitation capacity of karst underground water resources in Southwest China[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2006, 27(5): 495-502.
- [17] 夏日元, 邹胜章, 唐建生, 梁彬, 曹建文, 卢海平. 南方岩溶地区1: 5万水文地质环境地质调查技术要点分析[J]. *中国岩溶*, 2017, 36(5): 599-608.
- XIA Riyuan, ZOU Shengzhang, TANG Jiansheng, LIANG Bin, CAO Jianwen, LU Haiping. Technical key points of 1: 50, 000 hydrogeological and environmental geology surveys in karst areas of South China[J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(5): 599-608.
- [18] 罗维, 杨秀丽, 邹胜章, 宁黎元. 城镇化进程下裸露岩溶区地下

- 河水质变迁: 以贵阳上寨地下河系统为例[J]. 中国岩溶, 2017, 36(5): 704-712.
- LUO Wei, YANG Xiuli, ZOU Shengzhang, NING Liyuan. Variation of water quality of underground rivers in uncovered karst regions during the process of urbanization[J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(5): 704-712.
- [19] 吴锡松, 张强, 姜光辉, 郭芳, 吴华英, 骆俊晖. 桂林甑皮岩岩溶地下水硝酸盐来源与转化[J]. 中国岩溶, 2020, 39(2): 164-172.
- WU Xisong, ZHANG Qiang, JIANG Guanghui, GUO Fang, WU Huaying, LUO Junhui. Sources and transformation of nitrate in karst groundwater of Zengpiyan site, Guilin[J]. *Carsologica Sinica*, 2020, 39(2): 164-172.
- [20] 孔祥胜, 苗迎. 大气干湿沉降: 地下河多环芳烃的重要来源——以广西清水泉地下河为例[J]. 地球学报, 2014, 35(2): 239-247.
- KONG Xiangsheng, MIAO Ying. Atmospheric depositions, PAHs sources of an underground river: A case study of the Qingshuiquan underground river[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2014, 35(2): 239-247.
- [21] 卢丽, 王喆, 裴建国. 岩溶地下河系统多介质中多环芳烃污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2015, 34(11): 2096-2102.
- LU Li, WANG Zhe, PEI Jianguo. Contamination characteristics and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in multimediu in karst underground river[J]. *Environmental Science*, 2015, 34(11): 2096-2102.
- [22] 王喆, 卢丽, 夏日元. 城市近郊型地下河水中多环芳烃分布规律与来源解析[J]. 环境化学, 2015, 36(3): 862-868.
- WANG Zhe, LU Li, XIA Riyuan. Distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water from suburban type underground river[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 36(3): 862-868.
- [23] 卢丽, 王喆, 裴建国. 西南典型地下河表层沉积物多环芳烃污染特征[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(10): 51-56.
- LU Li, WANG Zhe, PEI Jianguo. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from typical underground river in Southwest China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(10): 51-56.
- [24] 贾天琪, 雷荣荣, 武小琳, 倪涛涛, 孙树睿, 郭伟, 刘文彬. 长江下游支流水体中多环芳烃的分布及生态风险评估[J]. 环境科学, 2020, 41(5): 2221-2228.
- JIA Tianqi, LEI Rongrong, WU Xiaolin, NI Taotao, SUN Shurui, GUO Wei, LIU Wenbin. Distribution, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tributary waters of the lower reaches of the Yangtze River, China[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(5): 2221-2228.
- [25] 吴鹏, 鲁逸人, 李慧, 郑天娇子, 程云轩, 焦立新. 津冀辽地区典型湖库沉积物PAHs污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2021, 42(4): 1791-1800.
- WU Peng, LU Yiren, LI Hui, ZHENG Tianjiaozi, CHENG Yunxuan, JIAO Lixin. PAHs pollution characteristics and source analysis of typical lake and reservoir sediments in Jin-Ji-Liao Area[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4): 1791-1800.
- [26] 丁洋, 郑煌, 黄焕芳, 张原, 陈英杰, 廖婷, 刘晋宏, 邢新丽, 祁士华. 黄河源区鄂陵湖中多环芳烃的百年沉积记录[J]. 中国环境科学, 2019, 39(8): 3465-3473.
- DING Yang, ZHENG Huang, HUANG Huanfang, ZHANG Yuan, CHEN Yingjie, LIAO Ting, LIU Jinhong, XING Xinli, QI Shihua. Centennial sedimentary records of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Ngoring lake at the source region of the Yellow River, Tibetan Plateau[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(8): 3465-3473.
- [27] Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments[J]. *Water Research*, 1979, 13(3): 241-248.
- [28] McGeoddy S E, Farrington J W. Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(6): 1542-1550.
- [29] Fernandes M B, Sicre M A, Boireau A, Tronczynski J. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34(11): 857-867.
- [30] Seth R, Mackay D, Muncke J. Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(14): 2390-2394.

Dynamic research on source and distribution of PAHs in the Qingshuiquan underground river

WANG Zhe^{1,2,3}, LI Jiang¹, LU Li^{2,3}, XIA Riyuan^{2,3}, CAO Jianwen^{2,3}, ZHAO Liangjie^{2,3}, LUAN Song^{2,3}

(1. School of Chemistry, Biology and Material Science, East China University of Technology, Nanchang, Jiangxi 330013, China; 2. Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin, Guangxi 541004, China; 3. Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR & GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract In recent years, the groundwater pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Nanning City has been increasingly serious due to the acceleration of urbanization in this city and its dual water-bearing structure of underground and surface as well as the properties of PAHs. As a major source of drinking water for the city, the Qingshuiquan underground river plays an important role in the local economic and social development. Therefore,

more research on PAHs pollution in Nanning City is needed.

Covering an area of about 55.3 km², the Qingshuiquan underground river is located in the northwest of Nanning. The strata distributed in the area are mainly upper Carboniferous (C3), Lower Cretaceous (K1) and Paleocene (E1), and the lithology is mostly thick bedded limestone. There are two underground river pipelines in the area. The groundwater mostly flows from east to west in the way of pipeline flow, and is discharged from the surface in the form of underground river outlet at S15 and flows into the Bachi river. At present, with an annual water supply capacity of 19 million square meters, the Qingshuiquan underground river provides drinking water for Yongning district of Nanning City, and is an important source of drinking water in Nanning City. In the upper reaches of the system, pollution is mainly from agricultural and domestic pollutants. In its middle and lower reaches, pollution is mainly generated from industrial enterprises, including cement plants, paper mills, quarries and gas stations.

Based on the previous test data and the sampling data of this study, the research is mainly focused on the distribution rule of PAHs with the Qingshuiquan underground river as the research object. The statistics method, isomer ratio method, distribution coefficient method and others were adopted to analyze the content, distribution characteristics and source change of PAHs in water environment over the years. Results showed that, (1) The PAHs content with different ring numbers in groundwater were in the order of 4>3>5>2>6, mainly with low ring (2-3); the content of PAHs with different ring numbers in sediment were in the order of 4>5>3>6>2, mainly with high ring (4-6). The PAHs content in groundwater experienced an increase after a decrease, but the content in sediment saw a gradual increase, which reflected different dynamic characteristics of PAHs content in groundwater and sediment due to the urbanization and industrialization in Nanning City. (2) The spatial distribution of PAHs content in water environment was listed as follows, upstream content<middle stream content<downstream content, which may be caused by the increase of industrial pollution sources as well as PAHs emissions from upstream to downstream. The variation trend of PAHs content in groundwater in different regions was different. The content of PAHs in groundwater increased gradually in the upstream, stabilized initially and then increased sharply in the middle, and decreased first and increased afterward in the downstream. The content of PAHs in sediments of different regions presented the same trend of a gradual increase, but the increase rate was different. (3) There are also differences between the change rules over the years. The PAHs sources at upstream reaches has been generated by biomass burning, and have changed from petroleum source to the mixed one at middle reaches. At downstream, the PAHs sources has changed from fossil fuel combustion to primarily mixed source. These changes are mainly attributed to different types of pollution sources and their emissions in different areas. (4) K_p values of different ring numbers were in the order of 6>5>4>3>2. K_p values gradually increased with rise of ring numbers, and PAHs with larger ring numbers tended to be adsorbed by sediments. The $\lg K_{oc}$ values of PAHs at S11-S15 sampling sites all exceeded the upper limit and were distributed in downstream, showing a strong adsorption capacity of PAHs on particulate matter. The $\lg K_{oc}$ values of the remaining sampling sites are below the upper limit, reflecting the influence of dissolved organic matter on the distribution of PAHs.

Key words polycyclic aromatic hydrocarbons , underground river, source, partition, dynamic law

(编辑 黄晨晖)