

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021091002

徐吉根, 王晓燕, 赵兴茹, 等. 官厅水库及上游河流表层水中水溶态多氯萘的污染现状与分布特征[J]. 环境化学, 2023, 42(1): 94-100.
XU Jigen, WANG Xiaoyan, ZHAO Xingru, et al. Pollution status and distribution characteristics of water-soluble polychlorinated naphthalenes in Guanting reservoir and upstream rivers[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (1): 94-100.

官厅水库及上游河流表层水中水溶态多氯萘的 污染现状与分布特征*

徐吉根^{1,2} 王晓燕² 赵兴茹³** 李云鹏⁴ 刘琳¹
刘承友¹ 闫旭^{1,2} 姜菁秋¹ 赵高峰¹

(1. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京, 100081; 2. 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京, 100048;
3. 中国环境科学研究院湖泊生态环境研究所, 北京, 100012; 4. 辽宁省河库管理服务中心, 沈阳, 110003)

摘要 为探究官厅水库及上游河流表层水中水溶态多氯萘(PCNs)的污染状况与分布特征, 采用同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱法对官厅水库及上游河流28个点位的表层水样75种PCNs进行分析. 结果显示, 22种PCN同类物被检出, 其中PCN-1的检出率为100%, PCN-5/7、PCN-14/24、PCN-42、PCN-37/33/34、PCN-44/47、PCN-45/36、PCN-27/30、PCN-38/40的检出率均高于80%. 不同氯代同类物的浓度百分含量依次为: 一氯萘占34.2%, 二氯萘占35.9%, 三氯萘占20.1%, 四氯萘占9.7%, 五氯萘占0.1%. 表层水样中 Σ PCNs的浓度为0.31—30 ng·L⁻¹, 中值为7.5 ng·L⁻¹, 且中值呈现西库区(9.0 ng·L⁻¹) > 中库区(8.4 ng·L⁻¹) > 东库区(6.7 ng·L⁻¹) > 上游河流(5.6 ng·L⁻¹)的趋势. 与国内外相关文献报道值相比较, 官厅水库及上游河流表层水中PCNs的浓度处于中等水平. PCNs的毒性当量计算结果显示 Σ PCNs-TEQ为0.005—0.187 pgTEQ·L⁻¹. 污染来源分析结果表明, 官厅水库及上游河流表层水样中PCNs可能主要源于钢铁冶炼过程和交通排放.

关键词 官厅水库, 多氯萘, 表层水, 污染现状, 分布特征.

Pollution status and distribution characteristics of water-soluble polychlorinated naphthalenes in Guanting reservoir and upstream rivers

XU Jigen^{1,2} WANG Xiaoyan² ZHAO Xingru³** LI Yunpeng⁴ LIU Lin¹
LIU Chengyou¹ YAN Xu^{1,2} JIANG Jingqiu¹ ZHAO Gaofeng¹

(1. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing, 100081, China; 2. College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing, 100048, China;
3. Institute of lakes and ecological environment, Chinese Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China;
4. River Reservoir Management Service Center of Liaoning Province, Shenyang, 110003, China)

Abstract In order to study the pollution status and distribution characteristic of polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the surface water samples from Guanting reservoir and its upstream rivers, 75 PCN congeners were detected and analyzed by isotope dilution-high resolution mass spectrometry

2021年9月10日收稿(Received: September 10, 2021).

* 水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07111-002)和中国农业科学院科技创新工程资助.

Supported by the National Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment (2018ZX07111-002) and the Agricultural Science and Technology Innovation Program.

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: zhaogaofeng@caas.cn; zhaoxr@craes.org.cn

in 28 surface water samples from Guanting reservoir and its upstream rivers. The results showed that 22 PCN congeners were detected, and PCN-1 was detected in all the surface water samples. Other congeners with a detection rate higher than 80% included PCN-5/7、PCN-14/24、PCN-42、PCN-37/33/34、PCN-44/47、PCN-45/36、PCN-27/30、PCN-38/40. MoCNs, DiCNs, TrCNs, TeCNs and PeCNs account for 34.2%, 35.9%, 20.1%, 9.7% and 0.1% of PCNs, respectively. Σ PCNs concentration ranges from 0.31—30 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, with a median value of 7.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. The median concentration showed a trend of West reservoir area (9.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) > middle reservoir area (8.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) > East Reservoir Area (6.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) > upstream rivers (5.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Compared with domestic and foreign studies, PCNs content in the surface water of Guanting reservoir and its upstream rivers is at a medium level. Toxicity Equivalent Quantity (TEQ) of PCNs ranged from 0.005—0.187 $\text{pgTEQ}\cdot\text{L}^{-1}$. The results showed that PCNs in these surface water samples from Guanting reservoir and its upstream rivers are mainly polluted by steel smelting process and traffic emission.

Keywords Guanting Reservoir, polychlorinated naphthalenes, surface water, pollution status, distribution characteristics.

多氯萘(PCNs)是萘环上的氢原子被氯原子所取代的一类化合物总称. 根据萘环上氯原子取代的数目和位置(1—8位)不同, PCNs共有75个同类物^[1], 并具有共平面结构, 具有类似二噁英(PCDD/Fs)的毒性、生物富集性、持久性和远距离迁移性等特点^[2]. PCNs主要生产于20世纪30年代至80年代, 据文献统计, 到目前为止全球总产量为15万t^[3]. 有研究表明^[4]低氯萘主要用作表层外包装、润滑剂、胶黏剂和增塑剂等方面; 而高氯萘主要用作电容器阻燃剂和电缆绝缘体. 目前环境中的PCNs主要来源于残留工业品的释放和焚烧等热处理过程^[5].

官厅水库位于河北省怀来县与北京市延庆区境内, 上游水系有洋河、桑干河和妫水河, 其中洋河与桑干河在怀来县汇集后称为永定河, 东流20 km汇入官厅水库^[6]. 曾经是北京市饮用水源地之一, 后因受到上游污染, 自1997年不再作为北京市饮用水源地. 近年来, 随着北京市水资源状况日益加剧, 恢复官厅水库水质已经刻不容缓. 国外对PCNs在地表水中的研究开展较早, 文献报道^[7]西班牙略布雷加特河表层水中一至八氯 Σ PCNs浓度为3—72900 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 地下水中浓度为0.5—79100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 挪威格陵兰海峡表层水中检测到 Σ PCNs浓度为0.014—0.41 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[8]; 日本垃圾填埋场渗滤液中 Σ PCNs浓度为ND—490 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[9]; Mahmood等^[10]发现, 巴基斯坦切纳布河水中PCNs的浓度为178—489 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 我国对PCNs研究开展较晚, 研究报道^[11]北京地表水中PCNs浓度为ND—11.89 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 崔婷婷等^[12]发现, 洞庭湖表层水中PCNs浓度为0.007—0.85 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 研究报道官厅水库的持久性有机污染物水质数据主要包括多氯联苯^[13]、有机氯农药^[14]、抗生素抗性基因^[15]、药物及个人护理品^[16]、全氟化合物^[17]、但尚未见PCNs的研究报道.

本文选取官厅水库及上游河流作为研究区域, 采用同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱法对表层水中75种PCN同类物进行检测分析, 研究该区域PCNs浓度水平与分布特征, 并探讨其潜在来源, 为将来该区域开展有机污染防治工作提供数据支撑.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 研究区域与样品采集

样品采集于2018年9月, 研究区域包括官厅水库库区及上游3条河流, 共设立28个样品采集点位, 其中官厅库区17个点位, 包括东库区5个点位(L1—L5)、中库区5个点位(L6—L10)、西库区7个点位(L11—L17); 上游河流11个点位, 包括妫水河1个点位(R1)、桑干河2个点位(R3、R5)、洋河及其支流8个点位(R6、R8、R9、R10、R11、R12、R13、R14), 详见图1. 用不锈钢采水器采集表层水样, 采样前用超纯水清洗采水器3遍, 采样时再用采样区的水润洗3遍, 采水体积为1 L, 水样保存在4℃环境中, 在3 d内完成水样的富集.

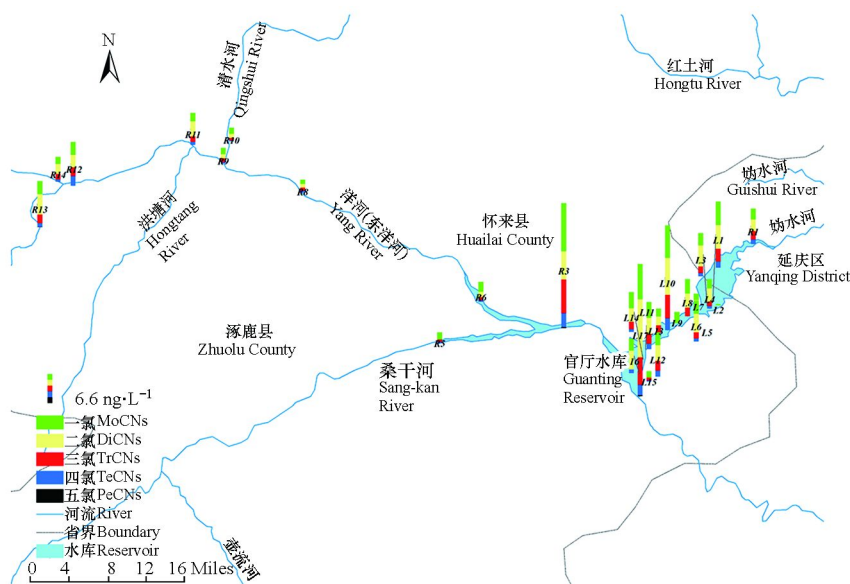


图 1 官厅水库及上游河流采样点位分布示意图

Fig.1 Distribution of sampling points of Guanting Reservoir and its upstream rivers

1.2 仪器与试剂

高分辨气质联用仪 (Agilent 6890-GC, Waters Micromass AutoSpec Premier); 12 管水浴氮吹仪 (Organomation, USA); 12 管防交叉污染固相萃取装置 (SPE, Supelco, USA). 实验所用的有机溶剂二氯甲烷、壬烷和甲醇均为农残级, 购自 Fisher (Fair Lawn, NJ, USA) 和 Tedia (Fairfield, OH, USA); 固相萃取柱为 Oasis HLB (6 cc/200 mg, Waters, USA); PCN-MAX (一氯—八氯萘混标, Wellington Laboratories Inc., Canada); 同位素添加内标 ECN-5102 (四氯—八氯萘混标, Cambridge, USA); 注射标 EC-4979 (Cambridge, USA); 超纯水由 Milli-Q (Milli-pore, USA) 制备; 玻璃纤维膜 (0.45 μm , 津腾, 中国); 杯式过滤器 (T50, 津腾, 中国).

1.3 样品前处理与分析

取 1 L 水样于杯式过滤器中, 经 0.45 μm 玻璃纤维膜过滤, 过滤后的水样加入 1 mL 含有 1 ng $^{13}\text{C}_{10}$ 标记的 ECN-5102 甲醇溶液, 混合均匀后平衡 2 h, 然后经 HLB 柱于 SPE 进行萃取. HLB 柱在使用前依次以 10 mL 甲醇、10 mL 二氯甲烷和 10 mL 超纯水活化. 将水样以 6—8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速经 HLB 柱进行富集. 上样完成后, 用 10 mL 二氯甲烷进行洗脱, 收集洗脱液, 氮吹至 0.2 mL, 完全转移至含有 20 μL 壬烷的内衬管, 继续氮吹至 20 μL , 然后采用高分辨气相色谱-高分辨质谱仪进行分析, 仪器分析条件以及定性、定量方法详见文献 [18—19].

1.4 质量保证及质量控制

实验所用的玻璃器皿均采用超声清洗, 依次用去离子水、甲醇和二氯甲烷各冲洗 3 遍. 实验过程中每 12 个样品添加 1 个空白样品和 1 个平行样品. 参考赵兴茹等^[19]的实验方法进行了精密度和回收率实验, 本实验中 PCNs 的检出限为 0.06—0.10 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$, 水样回收率为 58.6%—80.2%, 精密度为 7%—23%, 空白实验中目标化合物的检出浓度应低于样品浓度的 10%, 不得干扰实际样品的定量, 本研究空白中 PCN-1 有检出, 浓度为 0.01 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 其它未检出.

1.5 数据分析

使用 SPSS V22.0 (IBM Corp, Armonk, NY, USA)、Excel 2018 (Microsoft, Redmond, WA, USA) 和 Origin 2018 (Origin Lab, Northampton, MA, USA) 软件进行数据分析, 利用 ArcGIS 10.2 (Esri, Red Lands, CA, USA) 绘制采样点位图. 对表层水中各 PCNs 同类物之间以及同类物与悬浮颗粒物 (SS) 浓度之间进行 Pearson 相关性分析, 其中 $P < 0.01$ 表明显著相关. 使用单因素方差对研究区域不同点位间 PCNs 浓度差异进行数据分析.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 PCNs 的浓度水平

本研究采用同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱法定性定量分析水样中 75 种 PCNs 同类物, 其中共有 22 种 PCNs 同类物被检出, Σ PCNs 的检出浓度为 0.31—30 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 中值为 7.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. PCNs 浓度分布详见图 1. 上游河流中浓度最高点为涿鹿县桑干河温泉屯镇河段 R3(28 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$); 其次是位于怀安县南洋河三道台村的 R13(10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$); 最低点为涿鹿县桑干河庄科村河段 R5(2.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$); 官厅水库西库区 L17 的 PCNs 浓度最高(30 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 其次为中库区 L10(24 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$); 东库区 L2 的浓度最低, 仅为 0.31 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 与国内外其他研究相比本研究中 PCNs 的浓度高于洞庭湖地表水中的浓度(0.006—0.85 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[12]、北京地表水中的浓度(ND—11.89 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[11]、挪威格陵兰海峡表层水中的浓度(0.014—0.41 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[8], 远低于西班牙略布雷加特河表层水中的浓度(3—72900 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和地下水中的浓度(0.5—79100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[7]. 总体来说, 官厅水库及上游河流表层水中 PCNs 的浓度跟国内外相关文献报道结果相比处于中等水平.

2.2 PCNs 的分布特征

从图 2 中可以看出, 官厅水库及上游河流表层水中 PCNs 以一至四氯的低氯萘为主, 占 Σ PCNs 的 99.7%. 因为高氯萘相比于低氯萘有较高的亲脂性, PCNs 辛醇-水分配系数 ($\text{lg}K_{ow}$) 范围在 3.93—7.77(一氯—八氯)之间^[5]. 一氯萘(MoCNs)和二氯萘(DiCNs)的 $\text{lg}K_{ow}$ 值小于 5, 更易溶于水中, 并且高氯萘在紫外线照射下会降解为低氯萘^[20], 故 PCNs 在表层水中以低氯萘为主, 崔婷婷等^[12]的研究也得出类似的分布规律, PCNs 随着氯原子取代数的增加, 在水中的溶解度变小, 易积聚在颗粒相和沉积物, 因此高氯萘在表层水样的检出率较低. 本研究中 DiCNs 浓度最高(中值为 2.9 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 占 Σ PCNs 的 35.9%, 其次是一氯萘(MoCNs, 34.2%)>四氯萘(TeCNs, 20.1%)>三氯萘(TrCNs, 9.7%)>五氯萘(PeCNs, 0.1%). 在所有检出的 PCNs 同类物中, PCN-1 检出率最高为 100%; 其他检出率高于 80% 的同类物包括 PCN-5/7、PCN-14/24、PCN-42、PCN-37/33/34、PCN-44/47、PCN-45/36、PCN-27/30、PCN-38/40. 总体来看, 库区表层水中 PCNs 浓度高于上游河流表层水中 PCNs 浓度, 中值呈现西库区(9.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)>中库区(8.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)>东库区(6.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)>上游河流(5.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)的趋势. 这与黄智峰等^[21]的研究结果不同, 上游河流中 PCNs 的持续输入以及 PCNs 在库区的不断累积, 使得官厅水库成为上游河流 PCNs 的“汇”, 这可能是造成库区表层水中 PCNs 浓度略高于上游河流的原因.

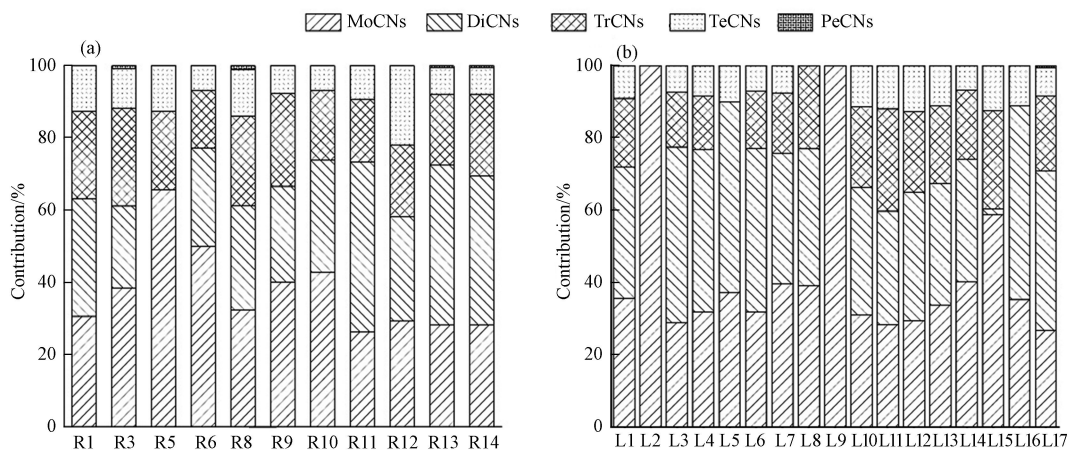


图 2 上游河流(a)、官厅库区(b)表层水中 PCNs 相对丰度

Fig.2 Relative abundance of PCNs in surface water of upstream rivers (a) and Guanting Reservoir (b)

2.3 PCNs 毒性当量计算

本文中采用 Blankenship 等^[22]推荐的相对毒性因子(REP)计算多氯萘的毒性当量(PCN-TEQ)见表 1, 计算公式如式(1)所示.

表 1 类二噁英毒性的多氯萘同类物及其相对毒性因子(REP)

Table 1 DL-PCNs congeners and their relative potencies(REP)

DL-PCNs	REP	DL-PCNs	REP
CN-1	1.7×10^{-5}	CN-57	1.6×10^{-6}
CN-4	2.0×10^{-8}	CN-56	4.6×10^{-5}
CN-5/7	1.8×10^{-8}	CN-66/67	2.5×10^{-3}
CN-38/40	8.0×10^{-6}	CN-71/72	3.5×10^{-6}
CN-50	6.8×10^{-5}	CN-63	2.0×10^{-3}
CN-54	1.7×10^{-4}	CN-73	3.0×10^{-3}

$$TEQ_{PCN} = \sum REP_i \cdot C_i \quad (1)$$

式中, TEQ_{PCN} 为 PCNs 的毒性当量值, $pg \cdot L^{-1}$; REP 为 PCNs 的相对毒性因子; C_i 为第 i 个 DL-PCNs 单体的质量浓度, $ng \cdot L^{-1}$.

上游河流、官厅库区表层水样中类二噁英毒性的多氯萘同类物(DL-PCNs)毒性当量贡献率见图 3, 可以发现在 28 个表层水样中检出了 4 种 DL-PCNs 单体, 分别是 PCN-1、PCN-4、PCN-5/7、PCN-38/40, 其中 PCN-1 和 PCN-5/7 是其主要贡献者, 在上游河流 11 个表层水样中分别占 $\sum DL-PCNs$ 的 56.2% 和 39.9%; 在官厅库区 17 个表层水样中分别占 $\sum DL-PCNs$ 的 49.1% 和 45.9%. 根据检出的这 4 种单体浓度以及 REP 值计算表层水样中 DL-PCNs 的 TEQ 值, 结果显示官厅库区及上游河流 $\sum_4 PCNs-TEQ$ 为 0.005—0.187 $pgTEQ \cdot L^{-1}$, 中值为 0.043 $pgTEQ \cdot L^{-1}$.

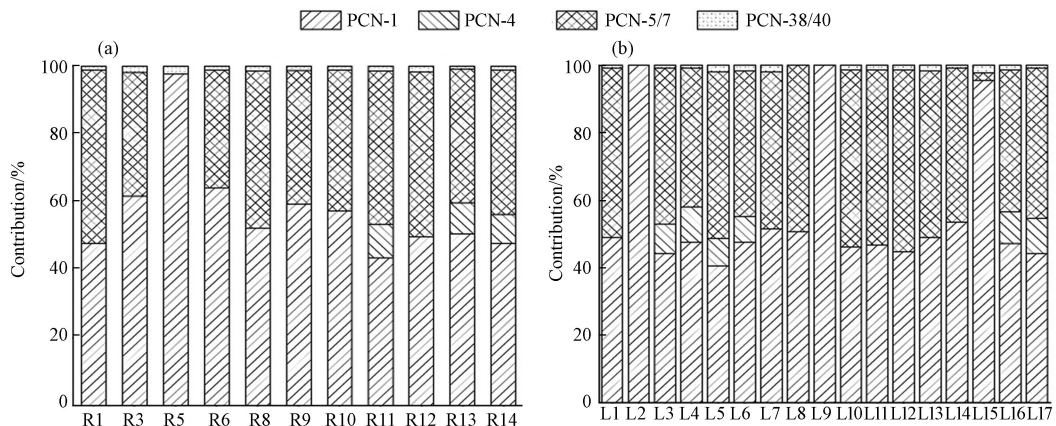


图 3 上游河流(a)、官厅库区(b)表层水中 DL-PCNs 毒性当量浓度贡献率

Fig.3 Contribution rate of toxic equivalent concentration of DL-PCNs in surface water of upstream rivers (a) and Guanting Reservoir (b)

2.4 PCNs 污染源分析

官厅水库及上游河流表层水样中 PCN 同类物之间以及其与悬浮颗粒物(SS)浓度之间进行皮尔森相关性分析的结果如表 2. 结果显示 MoCNs 和 DiCNs ($R=0.810, P<0.01$)、DiCNs 和 TrCNs ($R=0.819, P<0.01$)、TrCNs 和 TeCNs ($R=0.893, P<0.01$)、TeCNs 和 PeCNs ($R=0.631, P<0.01$)之间具有显著的正相关性, 表明它们可能存在共同的污染源. PCNs 同类物浓度与悬浮颗粒物(SS)含量之间并没有明显相关性, 可能是由于上游河流的冲刷导致 PCNs 在表层水与悬浮颗粒物之间分配尚未达到平衡状态.

有研究指出^[23]PCN-24/14、36/45、51、52/60、和 66/67 为燃烧指示物, 其和为 $\sum PCN_{com}$. 以样品中 $\sum PCN_{com}/\sum PCNs$ 的值来判断污染源. 当比值小于 0.11 时说明 PCNs 污染来源于 Halowax 商业产品; 当比值介于 0.11—0.5 之间时说明污染来源于燃烧过程和 Halowax 商业产品的混合污染; 而比值大于 0.5 时说明污染来源于燃烧过程. 本研究中 $\sum PCN_{com}/\sum PCNs$ 比值在 0—0.31 之间, 中值为 0.19, 其中库区 L2、L5、L9、L16 点位比值均小于 0.11, 其他 24 个点位均介于 0.15—0.31 之间, 其值远小于 0.5. 但

由于目前没有我国生产和使用 Halowax 商业产品的历史记录, 无法判断 Halowax 商业产品是研究区 PCNs 的污染来源, 但可推断燃烧过程是 PCNs 污染来源之一。

表 2 PCNs 同类物浓度及其与悬浮颗粒物含量的关系
Table 2 The relationships between the PCNs congeners and SS

指标 Index	MoCNs	DiCNs	TrCNs	TeCNs	PeCNs	ΣPCNs
DiCNs	0.810**					
TrCNs	0.950**	0.819**				
TeCNs	0.871**	0.768**	0.893**			
PeCNs	0.765**	0.621**	0.789**	0.631**		
ΣPCNs	0.960**	0.929**	0.963**	0.903**	0.750**	
SS	-0.046	-0.120	-0.003	-0.036	0.126	-0.064

注: **在 $P < 0.01$ 水平上(双侧)显著相关。

有研究发现^[18], 废弃物焚烧是 PCNs 无意产生和排放的重要源, 焚烧厂飞灰中经过热处理后 DiCNs—PeCNs 浓度会大大增加, 六氯萘(HxCNs)的浓度增加幅度不大, 但是 PCN-66/67 占主要比例。本研究中 PCN-66/67 在所有点位水样中均未检出, 由此可以推断废弃物焚烧不是本研究中 PCNs 的污染来源。Liu 等^[24]对铁矿石烧结过程中 PCNs 的排放情况进行了研究, 发现烟气中 PCNs 以低氯萘为主; 另外炼焦过程也会产生 PCNs, 且以低氯萘为主, MoCNs 浓度最高, 本研究中 MoCNs 占 ΣPCNs 比例也较高, 为 34.2%。有研究报道^[25] 洋河流域河北张家口段分布有钢铁、热电、化工等工业企业, 河道接纳大量工业废水和生活污水, 2018 年洋河沿岸污水排放量约为 $1425.4 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$, 工业废水占比为 14.3%; 属于洋河水系的清水河工业废水所占比例最高, 为 22.4%^[26], 主要原因是洋河及清水河沿岸的污水口较多, 流量也比较大, 重点污染源位于工厂众多的宣化区, 该区域铁矿厂、炼钢厂等工业企业较多, 因此位于该区域的 R9、R10 和 R11 点位高浓度的 PCNs 可能来源于钢铁冶炼过程的污染排放。上游河流中位于涿鹿县桑干河温泉屯镇河段 R3 ($28 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 浓度最高, 实地考察发现 R3 点位附近无正在经营的工厂, 且该处河道淤积水流平缓, 这可能由于上游受污染的河水输送并在此累积, 导致其浓度偏高。西库区(L11—L17)浓度(中值为 $9.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)高于其他区域, 其中 L17 ($30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 点位最高, 这可能是因为西库区位于永定河入库口, 上游河流长期汇集于此, 库区内水流动性不强, PCNs 在此积聚导致其浓度偏高; 其次是中库区(L6—L10, 中值为 $8.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 由采样记录可知该区域位于京藏高速桥下, 可以推断该区域浓度偏高可能有交通排放的贡献, 薛令楠等^[27]也报道过相似的研究结果。妫水河是东库区主要的入库河流, 入库口点位 R1 水样中 PCNs 浓度为 $8.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 远低于西库区入库河流 R3 点位水样中 PCNs 浓度 ($28 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 这说明妫水河对库区 PCNs 的输入贡献远小于永定河。

3 结论(Conclusion)

(1) 本研究对官厅水库及上游河流 28 个点位表层水中 75 种 PCNs 进行了调查, 共检出 22 种 PCN 同类物, ΣPCNs 浓度为 $0.31—30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 中值为 $7.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 中值呈现西库区 ($9.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) > 中库区 ($8.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) > 东库区 ($6.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) > 上游河流 ($5.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 的趋势, PCNs 浓度与国内外水域相比处于中等水平。

(2) 研究区域表层水中 PCNs 以低氯萘(一氯—四氯)为主, 低氯萘占 ΣPCNs 的比例为 99.8%。PCN-1 检出率最高, 为 100%; DiCNs 的浓度最高, 占 ΣPCNs 的 35.9%。

(3) 官厅水库区及上游河流表层水样中 PCNs 主要来源于钢铁冶炼过程和交通排放。

参考文献 (References)

- [1] FALANDYSZ J. Polychlorinated naphthalenes: An environmental update [J]. *Environmental Pollution*, 1998, 101(1): 77-90.
[2] 郭丽, 巴特, 郑明辉. 多氯萘的研究 [J]. *化学进展*, 2009, 21(增刊1): 377-388.
GUO L, BA T, ZHENG M H. Study of sources and distribution characteristics of polychlorinated naphthalenes [J]. *Progress in*

- Chemistry, 2009, 21(Sup 1): 377-388(in Chinese).
- [3] BRINKMAN U A T, REYMER H G M. Polychlorinated naphthalenes [J]. *Journal of Chromatography A*, 1976, 127(3): 203-243.
- [4] 刘芷彤, 刘国瑞, 郑明辉, 等. 多氯萘的来源及环境污染特征研究 [J]. *中国科学:化学*, 2013, 43(3): 279-290.
LIU Z T, LIU G R, ZHENG M H, et al. Progress in the studies associated with environmental distribution and characterization of polychlorinated naphthalenes [J]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2013, 43(3): 279-290 (in Chinese).
- [5] HELM P A, KANNAN K, BIDDLEMAN T F. Polychlorinated naphthalenes in the great lakes [M]//The Handbook of Environmental Chemistry. London: Springer Berlin Heidelberg, 2006: 267-306.
- [6] 朱晓磊, 张洪, 雷沛, 等. 官厅水库沉积物中大量元素的历史分布特征 [J]. *环境科学学报*, 2016, 36(2): 442-449.
ZHU X L, ZHANG H, LEI P, et al. Historical distribution characteristics of major elements in Guanting Reservoir sediment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(2): 442-449 (in Chinese).
- [7] ESPADALER I, ELJARRAT E, CAIXACH J, et al. Assessment of polychlorinated naphthalenes in aquifer samples for drinking water purposes [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1997, 11(4): 410-414.
- [8] ISHAQ R, PERSSON N J, ZEBÜHR Y, et al. PCNs, PCDD/fs, and non-orthoPCBs, in water and bottom sediments from the industrialized Norwegian grenlandsfjords [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3442-3447.
- [9] DAIFUKU T, ITO K, BANNO A, et al. Isomer-specific determination of polychlorinated naphthalenes in landfill leachates by gas chromatography/high-resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Water and Environment Technology*, 2019, 17(6): 448-457.
- [10] MAHMOOD A, MALIK R N, LI J, et al. Congener specific analysis, spatial distribution and screening-level risk assessment of polychlorinated naphthalenes in water and sediments from two tributaries of the River Chenab, Pakistan [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 485/486: 693-700.
- [11] 解琼玉. 北京城区典型地表水中有机卤素污染物的测定及其种态分布的研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2014.
XIE Q Y. Study on the determination and distribution of organohalogen in typical surface water of Beijing urban [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014(in Chinese).
- [12] 崔婷婷. 洞庭湖水和沉积物中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的污染特征研究 [D]. 石家庄: 河北师范大学, 2018.
CUI T T. Pollution characteristics study in the dongting lake of PCDD/fs, PCBs and PCNs [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2018(in Chinese).
- [13] WANG X T, SUN Y Z, LI X H, et al. Polychlorinated biphenyls in fish species from Guanting Reservoir, Beijing, People's Republic of China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, 76(5): 774-781.
- [14] XUE N D, ZHANG D R, XU X B. Organochlorinated pesticide multiresidues in surface sediments from Beijing Guanting reservoir [J]. *Water Research*, 2006, 40(2): 183-194.
- [15] ZHANG K, NIU Z G, LV Z, et al. Occurrence and distribution of antibiotic resistance genes in water supply reservoirs in Jingjinji area, China [J]. *Ecotoxicology*, 2017, 26(9): 1284-1292.
- [16] ZHANG P W, ZHOU H D, LI K, et al. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products, and their associated environmental risks in Guanting Reservoir and its upstream rivers in North China [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(9): 4703-4712.
- [17] MENG J, ZHOU Y Q, LIU S F, et al. Increasing perfluoroalkyl substances and ecological process from the Yongding Watershed to the Guanting Reservoir in the Olympic host cities, China [J]. *Environment International*, 2019, 133: 105224.
- [18] SCHNEIDER M, STIEGLITZ L, WILL R, et al. Formation of polychlorinated naphthalenes on fly ash [J]. *Chemosphere*, 1998, 37(9/10/11/12): 2055-2070.
- [19] ZHAO X R, CUI T T, GUO R, et al. A clean-up method for determination of multi-classes of persistent organic pollutants in sediment and biota samples with an aliquot sample [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1047: 71-80.
- [20] GULAN M P, BILLS D D, PUTNAM T B. Analysis of polychlorinated naphthalenes by gas chromatography and ultraviolet irradiation [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1974, 11(5): 438-441.
- [21] 黄智峰, 郑丙辉, 尹大强, 等. 洞庭湖及入湖河流中209种多氯联苯同类物分布特征与风险评估 [J]. *环境科学*, 2021. DOI: 10.13227/j.hj.kx.202106061
HUANG Z F, ZHENG B H, YIN D Q, et al. Distribution characteristics and risk assessment of 209 PCB congeners in Dongting Lake and rivers entering the lake [J]. *Environmental Science*, 2021. DOI:10.13227/j.hj.kx.202106061 (in Chinese).
- [22] BLANKENSHIP A L, KANNAN K, VILLALOBOS S A, et al. Relative potencies of individual polychlorinated naphthalenes and halowax mixtures to induce ah receptor-mediated responses [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(15): 3153-3158.
- [23] WU J, HU J C, WANG S J, et al. Levels, sources, and potential human health risks of PCNs, PCDD/Fs, and PCBs in an industrial area of Shandong Province, China [J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 382-389.
- [24] LIU G R, ZHENG M H, DU B, et al. Atmospheric emission of polychlorinated naphthalenes from iron ore sintering processes [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(4): 467-472.
- [25] 陈伟. 官厅水库流域上游张家口市点源污染调查分析 [J]. *水资源保护*, 2004, 20(1): 46-48, 62.
CHEN W. Investigation of point source pollution in Zhangjiakou City on upper Guanting Reservoir [J]. *Water Resources Protection*, 2004, 20(1): 46-48, 62 (in Chinese).
- [26] 河北省生态环境厅. 污染源监督性检测公告 [EB/OL]. [2021-10-9].
- [27] 薛令楠, 张琳利, 张利飞, 等. 苏南地区表层土壤中多氯萘的浓度及来源 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(2): 646-653.
XUE L N, ZHANG L L, ZHANG L F, et al. Concentration and source of polychlorinated naphthalene in topsoil in southern Jiangsu [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(2): 646-653 (in Chinese).