

饮用水处理中多环芳烃和卤代多环芳烃的变化特征及健康风险

李健伟¹, 严奕², 陈浩然¹, 张雪琪¹, 王钰葶¹, 胡冠九², 鲜启鸣^{1*}

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210023; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210019)

摘要: 饮用水安全直接关系到千家万户的身体健康。为了解饮用水中多环芳烃(PAHs)和卤代多环芳烃(HPAHs)的污染现状、来源以及健康风险, 选择了以长江、太湖和三河(淮安)为水源水的 3 个自来水厂, 采用气相色谱-质谱的测定方法, 分别在丰水期和枯水期对其各工艺段出水进行了采样分析。结果表明, PAHs 和 HPAHs 在自来水厂原水和出水中普遍存在, PAHs 的质量浓度为 9.74~61.00 ng/L, 氯代多环芳烃(Cl-PAHs)的质量浓度为 0.32~9.17 ng/L, 溴代多环芳烃(Br-PAHs)的质量浓度为未检出(ND)~4.15 ng/L, 且整体呈现枯水期质量浓度大于丰水期的特征。原水中 PAHs 主要来源于石油污染以及各种燃烧活动, HPAHs 与 PAHs 的质量浓度呈正相关; 出水中 HPAHs 主要来源于原水以及氯化消毒。现有的自来水处理工艺对原水中 PAHs 和 HPAHs 都有一定的去除作用, 但是氯化消毒可能产生新的 HPAHs 污染。人体健康风险评估结果表明, 3 个水厂出水的终生致癌风险为 10^{-9} ~ 10^{-8} , 处于低致癌风险水平。

关键词: 多环芳烃; 卤代多环芳烃; 饮用水处理; 污染现状; 来源; 健康风险

中图分类号: X132; X820.4

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2024)03-0009-07

Changes and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water Treatment

LI Jianwei¹, YAN Yan², CHEN Haoran¹, ZHANG Xueqi¹, WANG Yuting¹, HU Guanjiu², XIAN Qiming^{1*}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210023, China; 2. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210019, China)

Abstract: The safety of drinking water is directly related to the public health of the world. In order to understand the pollution status, sources and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons(HPAHs) in drinking water, the water samples were collected from the whole process of three waterworks using the Yangtze River, the Taihu Lake and the Sanhe Rivers as the source water in the wet and the dry seasons, respectively, and were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS). The results showed that PAHs and HPAHs were prevalent in the raw water and finished water, and the concentration ranges of PAHs, chlorinated PAHs(Cl-PAHs) and brominated PAHs(Br-PAHs) were 9.74~61.00 ng/L, 0.32~9.17 ng/L and n. d. ~4.15 ng/L, respectively. In brief, the concentration of both PAHs and HPAHs in the dry season was greater than that in the wet season. PAHs in the raw water mainly come from oil pollution and various combustion activities, and the concentration of HPAHs is positively correlated with PAHs, while HPAHs in the finished water mainly come from raw water and chlorination disinfection. The current drinking water treatment process can remove both PAHs and HPAHs from the raw water, but chlorination disinfection may generate new HPAHs contamination. An evaluation of human health risk for the finished water from all three plants showed low carcinogenic risk levels.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons; Drinking water treatment;

收稿日期: 2024-04-07; 修订日期: 2024-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21876078); 江苏省环保科研课题(2021003)

作者简介: 李健伟(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为饮用水中多环芳烃和卤代多环芳烃的监测。

* 通讯作者: 鲜启鸣 E-mail: xianqm@nju.edu.cn

Contamination status; Sources; Health risks

多环芳烃(PAHs)是指 2 个以上苯环以稠环形式相连的化合物,是一类在环境介质中广泛存在的致癌物^[1-2]。卤代多环芳烃(HPAHs)是 PAHs 的卤代衍生物,主要包括氯代多环芳烃(Cl-PAHs)和溴代多环芳烃(Br-PAHs)。大部分 HPAHs 的毒性相较于母体 PAHs 高出几倍甚至几百倍^[3],且具有半挥发性和生物累积性,是一类新型持久性有机污染物(POPs)。

环境中的 PAHs 和 HPAHs 主要来源于人类活动和自然过程,其中,人为源贡献更大,包括汽车尾气、有机物焚烧以及一些工业过程^[4]。排放到空气中的 PAHs 在光照条件下会发生光化学反应,生成 HPAHs^[5]。PAHs 和 HPAHs 会通过沉降或径流等途径进入地表水体,最终进入海洋,海洋中富含丰富的卤素离子,为形成 HPAHs 提供了有利条件^[6-7]。除此以外,有研究表明,PAHs 和 HPAHs 普遍存在于水源水和自来水中,即使水源水中 PAHs 质量浓度较低(0.01~10 ng/L),氯化消毒后仍然有可能形成 Cl-PAHs,会对人体健康造成潜在风险^[8-10]。由于水源水中溴离子(Br⁻)普遍存在,次氯酸(HOCl)有可能与 Br⁻ 反应生成次溴酸(HOBr)^[11-12],进而产生 Br-PAHs^[13]。

饮用水安全直接关系到人类健康和社会的稳定发展,是各国关注的焦点之一^[14]。目前大多数研究都集中在空气^[15-16]、沉积物^[17-18]、土壤^[19-20]、水^[21]等环境介质中的 PAHs 及其危害,对 HPAHs 关注度较少,尤其是饮用水中的 HPAHs。所以有必要探究 HPAHs 在饮用水处理过程中的变化趋势和组成特征。本研究选择了以长江、三河、太湖为水源水的 3 个自来水作为研究对象,对饮用水处理各工艺段出水中的 PAHs 和 HPAHs 进行了分析。探究了 PAHs 和 HPAHs 的污染水平和来源,评价了水厂处理工艺对不同水源水中目标污染物的去除效果,并计算出水中污染物对人体产生的潜在健康风险,旨在为饮用水安全评价,改进饮用水处理工艺提供科学依据和数据支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

真空泵(SHZ-DIII, 予华仪器有限责任公司); 0.45 μm 玻璃纤维滤膜(津腾实验设备有限公司);

Supelclean™ LC-18 固相萃取柱(500 mg, 6 mL); 氮吹仪(XT-NS 1, 美国 Organomation 公司); 气相色谱-质谱联用仪(Trace-ISQ, Thermo)。

16 种 PAHs 标样: 萘(Nap)、蒽(Acy)、萘(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flt)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、屈(Chry)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(Ipy)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[g,h,i]芘(BPE); 9 种 Cl-PAHs 标样: 5-氯萘(5-Cl-Ace)、9,9-二氯芴(9,9-diCl-Flu)、9-氯菲(9-Cl-Phe)、2-氯蒽(2-Cl-Ant)、9-氯蒽(9-Cl-Ant)、9,10-二氯蒽(9,10-diCl-Ant)、9,10-二氯菲(9,10-diCl-Phe)、3-氯荧蒽(3-Cl-Flt)、6-氯苯并[a]芘(6-Cl-BaP); 10 种 Br-PAHs 标样: 5-溴萘(5-Br-Ace)、2-溴芴(2-Br-Flu)、9-溴菲(9-Br-Phe)、2-溴蒽(2-Br-Ant)、9-溴蒽(9-Br-Ant)、2,7-二溴芴(2,7-diBr-Flu)、3-溴荧蒽(3-Br-Flt)、9,10-二溴蒽(9,10-diBr-Ant)、1-溴芘(1-Br-Pyr)、7-溴苯并[a]蒽(7-Br-BaA); 内标物(菲-d10、屈-d12), 替代物(2-氟联苯、对三联苯-d14)购自美国 AccuStandard 公司; 甲醇(色谱纯, 美国 Merck 公司); 正己烷(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 二氯甲烷(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 无水硫酸钠。

1.2 样品采集与前处理

分别于 2023 年 7—8 月(丰水期)和 2024 年 1 月(枯水期)对 A 水厂(以长江为水源)、B 水厂(以三河为水源)、C 水厂(以太湖为水源)进行全工艺流程采样。A、B 水厂有原水、沉淀池、炭滤池、砂滤池、出水 5 个工艺流程。C 水厂有原水、加氯原水、预臭氧池、生物氧化池、沉淀池、砂滤池、炭滤池、出水等 8 个工艺流程。

每个采样点采集 4 L 水样, 分别装入 2 L 琥珀色玻璃瓶中, 所有水样加入 20 ng/L 的 2-氟联苯和对三联苯-d14 的混合溶液作为替代物, 在 24 h 内进行固相萃取。依次用 6 mL 二氯甲烷、甲醇、超纯水对固相萃取柱进行活化, 水样以 12 mL/min 的速度通过固相萃取柱, 萃取结束后用 10 mL 超纯水淋洗。抽干固相萃取柱, 然后用 10 mL 二氯甲烷洗脱, 经过无水硫酸钠干燥后, 在高纯氮气下将溶剂置换为正己烷后浓缩到 0.3 mL。注入 40 μL 的 0.5 mg/L 的菲-d10 和屈-d12 内标混合液, 将浓缩液定容至

0.5 mL,并储存在-20℃下,待气相色谱-质谱分析。

1.3 仪器分析

使用气相色谱质谱联用仪(GC-MS)(Trace-ISQ,Thermo)分析 PAHs 和 HPAHs。进样口温度为 280℃,EI 离子源温度为 250℃,传输线温度为 250℃,脉冲不分流进样。程序升温:40℃保持 2 min,以 15℃/min 的速度升温到 150℃保持 8 min,再以 5℃/min 升温到 300℃保持 2 min。载气为氦气,流速恒定为 1 mL/min,进样量为 1 μL。采用选择离子模式(SIM)进行扫描,内标法定量。

1.4 质量控制

在 2 L 琥珀色玻璃瓶中采用超纯水进行加标回收率试验,低、中、高加标质量浓度分别设置为 20,50 和 100 ng/L,每组设置 2 个平行样,35 种目标化合物的回收率为 60.5%~119%。实际水样中替代物 2-氟联苯和对三联苯-d14 的平均回收率为(88.7%±12%),(83.8%±15%)(n=78)。溶剂空白未检出目标化合物,样品空白检出 Nap,Phe 和 Flu,将实际样品质量浓度减去空白值作为最终结果。以仪器 3 倍信噪比作为检测限(LOD),10 倍信噪比作为定量限(LOQ)。检测限为 0.06~0.50 ng/mL,定量限为 0.19~1.7 ng/mL。标准曲线质量浓度为 1~200 μg/L,相关系数(R²)为 0.995 5~0.999 9。

1.5 健康风险评价方法

用毒性当量(TEQ)来表示自来水中 PAHs 和 HPAHs 相较于 BaP 的毒性当量,公式如下。

$$TEQ_{PAHs} = \sum c_i \times TEF_{BaP}^i \quad (1)$$

$$TEQ_{HPAHs} = \sum c_j \times REP_{BaP}^j \quad (2)$$

式中:c——水中污染物质量浓度,ng/L;i,j——单个 PAH 和 HPAH;TEF_{BaP},REP_{BaP}——单个 PAH 和 HPAH 与 BaP 相比的毒性等效因子^[10]。

通过饮用自来水暴露的终生致癌风险(ILCR)计算公式为^[10]:

$$ILCR_a = \frac{TEQ_{PAHs/HPAHs} \times SF \times IR_a \times ED_a \times EF_a}{BW_a \times AT_a} \quad (3)$$

式中:TEQ_{PAHs/HPAHs}——PAHs 或 HPAHs 的毒性当量,ng/L;SF——BaP 的致癌斜率因子,7.3[mg/(kg·d)]⁻¹;IR——饮水率,L/d;ED——暴露持续时间,a;EF——暴露频率,d/y;BW——体重,kg;AT——平均时间,d;a——不同年龄组。

2 结果与分析

2.1 自来水厂各工艺段出水中 PAHs 和 HPAHs 的质量浓度水平

A、B、C 水厂各工艺段出水中 PAHs 和 HPAHs 的质量浓度见图 1(a)~(f)。

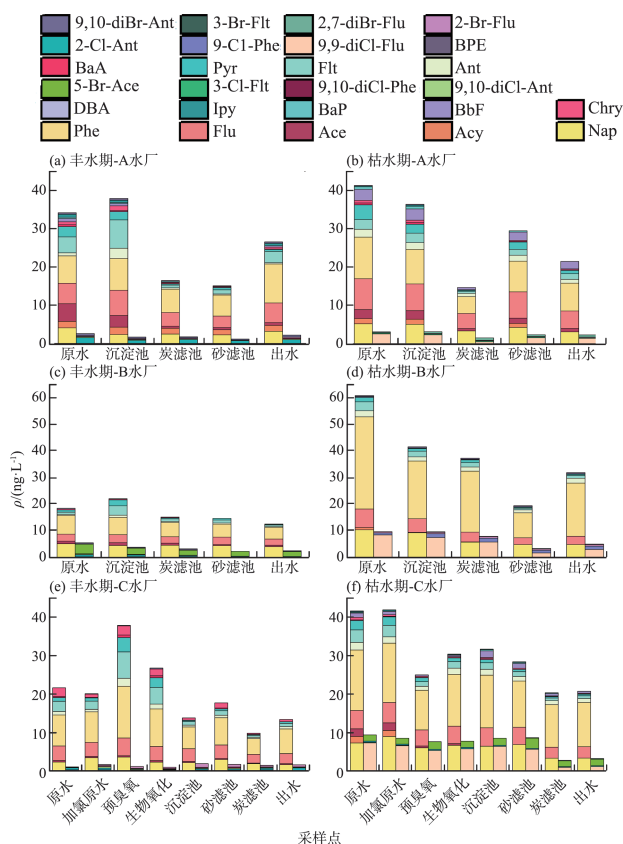


图 1 A、B、C 水厂各工艺段水中 PAHs 和 HPAHs 的质量浓度

本研究选定了 35 种目标化合物,由图 1 可见,在不同时期采样点中共检测出 26 种目标化合物,包括 15 种 PAHs (Nap、Acy、Ace、Flu、Phe、Ant、Flt、Pyr、BaA、Chry、BbF、BaP、Ipy、DBA、BPE),6 种 Cl-PAHs(9-Cl-Phe、2-Cl-Ant、3-Cl-Flt、9,9-diCl-Flu、9,10-diCl-Ant、9,10-diCl-Phe)和 5 种 Br-PAHs (5-Br-Ace、2-Br-flu、3-Br-Flt、2,7-diBr-Flu、9,10-diBr-Ant)。PAHs,Cl-PAHs 和 Br-PAHs 的质量浓度分别为 9.74~61.00,0.32~9.17 和未检出(ND)~4.15 ng/L。在 PAHs 中, ρ (Nap)(1.54~10.34 ng/L)和 ρ (Phe)(4.12~34.82 ng/L)占 ρ (PAHs)的比重较大,为 6.23%~32.14%和 20.91%~62.63%。PAHs 中,Nap、Flu、Phe、Ant、Flt、Pyr、Chry 的检出率均为 100%;Cl-PAHs 中,2-

Cl-Ant (ND ~ 1.51 ng/L) 检出率最高, 为 66.67%; Br-PAHs 中, 2-Br-Flu (ND ~ 0.96 ng/L) 检出率最高, 为 83.33%。

枯水期, 3 个水厂的原水和出水中 $\rho(\text{PAHs})$ 和 $\rho(\text{HPAHs})$ 普遍高于丰水期 (除 A 水厂出水 PAHs 含量低于丰水期外); 原水和出水中平均质量浓度由高到低为: PAHs > Cl-PAHs > Br-PAHs。

2.2 原水中 PAHs 和 HPAHs 来源分析

表 1 各水厂原水中 PAHs 的特征化合物比值

项目	A 水厂		B 水厂		C 水厂	
	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期	枯水期
$\rho(\text{Ant})/[\rho(\text{Ant})+\rho(\text{Phe})]$	0.099	0.157	0.053	0.061	0.101	0.111
$\rho(\text{Flt})/[\rho(\text{Flt})+\rho(\text{Pyr})]$	0.608	0.400	0.516	0.670	0.735	0.573

$\rho(\text{Ant})/[\rho(\text{Ant})+\rho(\text{Phe})]$ 为 0~0.1, 表明污染来源是石油类污染; 比值为 0.1~1, 表明污染来源是高温燃烧污染。 $\rho(\text{Flt})/[\rho(\text{Flt})+\rho(\text{Pyr})]$ 为 0~0.4, 表明污染来源是石油类污染; 比值为 0.4~0.5, 表明污染来源是石油类燃烧; 比值为 0.5~1.0, 表明污染来源是生物质和煤的燃烧。由表 1 可见, A、B、C 水厂原水中的多环芳烃来源并不单一, 受多方面因素影响。A 水厂丰水期污染主要来源于石油污染以及生物质和煤的燃烧, 而枯水期的污染主要来源于各种燃烧; B 水厂丰水期和枯水期污染都主要来源于石油类污染以及生物质和煤的燃烧; C 水厂丰水期和枯水期污染主要来源于各种燃烧。

2.2.2 HPAHs 来源

汽车尾气、垃圾焚烧以及一些工业过程^[4]产生的 HPAHs 通过沉降或者径流进入水体, 进而污染水源水。对 A、B、C 水厂原水中 PAHs 和 HPAHs 的质量浓度做线性拟合, 结果见图 2。

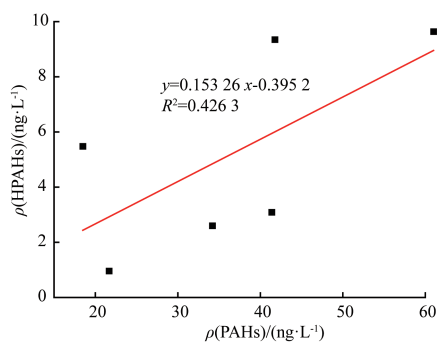


图 2 A、B、C 水厂原水中 $\rho(\text{PAHs})$ 和 $\rho(\text{HPAHs})$ 关系

2.2.1 PAHs 来源

环境介质中的 PAHs 来源复杂, 探究其污染来源可以进行正确的风险评估, 采取一定措施减少污染。利用特征比值法^[22-23]来初步确定其污染来源。选取水厂原水中质量浓度相对较高的 Phe、Ant、Flt、Pyr 作为特征化合物, 比值结果见表 1。

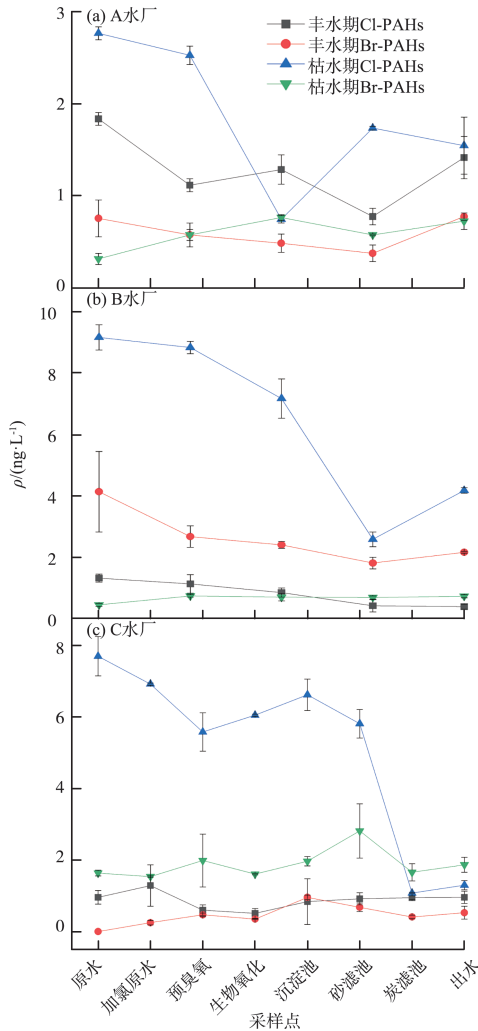
由图 2 可见, 线性方程 R^2 为 0.4263, 原水中 $\rho(\text{PAHs})$ 和 $\rho(\text{HPAHs})$ 呈正相关, 说明除了上述途径, 原水中的部分 HPAHs 来源于 PAHs 转化。以前的研究也表明, 水中的 PAHs 会通过直接光转化和间接光转化生成 HPAHs^[6]。

A、B、C 水厂丰水期和枯水期 $\rho(\text{HPAHs})$ 变化见图 3(a)~(c)。由图 3 可见, $\rho(\text{HPAHs})$ 在处理过程中总体呈现出先下降后上升的趋势, 其范围为 0.86~9.64 ng/L, 比 $\rho(\text{PAHs})$ 低一个数量级。现有的处理工艺对原水中的 HPAHs 有一定的去除作用, 其中炭滤池和砂滤池的去除效果最为显著。从 HPAHs 的种类来看, 原水和出厂水之间存在一定的差异。饮用水中的 HPAHs 主要由 2 个部分组成: 原水中没有被完全去除的 HPAHs 以及氯化消毒过程中产生的 HPAHs。为了进一步提高饮用水质量, 需要对这些组成部分进行深入的研究, 以制定更为有效的处理策略。

2.3 不同处理工艺对 PAHs 和 HPAHs 的去除效果

A、B、C 水厂处理工艺去除 PAHs 的效率分别为 22.27%~48.01%, 32.16%~47.51%, 38.26%~50.36%, 枯水期 $\rho(\text{PAHs})$ 和去除效率均高于丰水期, 这与污染物的质量浓度、种类以及水厂是否对工艺段进行维护有关。A、B 水厂处理工艺基本相同, 而 C 水厂在沉淀池前补充了原水加氯、预臭氧池和生物氧化池 3 个工艺, 对污染物的去除效率优于 A、B 水厂。对于水中的 HPAHs, 炭滤池和砂滤池去除效果最好, 但是大部分采样点氯化消毒后出水浓度又有所升高, 验证了之前的报道^[7,9-10], 即氯化消毒会产生 HPAHs。

由图 1、图 3 可见,并不是每个处理工艺都对 PAHs 和 HPAHs 有正向的去除效果,一些工艺段出水的污染物质量浓度反而升高了。可能是工艺段长时间运行,吸附饱和、沉积物积累等原因,导



注:每个数据点上下竖线的范围代表误差范围。

图 3 A、B、C 水厂丰水期和枯水期 ρ (HPAHs) 变化

致其对污染物的吸附和去除能力下降。在这种情况下,原本被吸附的污染物可能会重新释放到水中,导致出水污染物浓度升高。此外,值得注意的是,氯化消毒后的出水中 ρ (PAHs) 在多数检测结果中相对于前一工艺段出水有所上升,这一现象似乎异常。因此,在实际水厂的氯化消毒过程中,是否有新的污染源引入或者发生了某种转化,均需要进一步深入探究。

2.4 健康风险评价

在检测到的 HPAHs 中,只能查询到 9-Cl-Phe、2-Cl-Ant、9,10-diCl-Ant、9,10-diCl-Phe、3-Cl-Flt 和 2-Br-flu 的毒性数据,因此本研究对这 6 种 HPAHs 开展致癌风险评价。按年龄将人群分为儿童 (<10 岁),青少年 (11~20 岁) 和成人 (21~70 岁) 3 组,各年龄段及所有人群经饮用 A、B、C 3 个水厂出水导致的健康风险计算结果见表 2。

水厂出水的 TEQ_{PAHs} 为 0.016~0.241 ng/L, TEQ_{HPAHs} 为 0.024~0.182 ng/L,总 TEQ 为 0.042~0.330 ng/L, 低于《城市供水水质标准》(CJ/T 206—2005) 中的 BaP 限值 (10 ng/L)^[24]。出水中 PAHs 和 HPAHs 的终生致癌风险为 $10^{-9} \sim 10^{-8}$, $<10^{-6}$, 处于美国环保署规定的低致癌风险水平^[25]。不同年龄段的健康风险由大到小表现为成人>儿童>青少年,这是由暴露时间、体重和饮水率决定的。成年人的暴露时间最长,表现出最高的风险。儿童和青少年的暴露时间相同,但儿童体重小于青少年,其风险高于青少年。

A 水厂丰水期出水中 PAHs 健康风险小于枯水期,但是 HPAHs 造成的健康风险比枯水期大得多,导致丰水期总体健康风险大于枯水期。B 水

表 2 3 个水厂出水中 PAHs 和 HPAHs 导致各年龄段人群的健康风险

水厂	污染物	TEQ/ (ng · L ⁻¹)	丰水期					枯水期					
			儿童 ILCR	青少年 ILCR	成人 ILCR	总人群 ILCR	占比 /%	TEQ/ (ng · L ⁻¹)	儿童 ILCR	青少年 ILCR	成人 ILCR	总人群 ILCR	占比 /%
A	PAHs	0.148	6.12× 10 ⁻⁹	2.91× 10 ⁻⁹	1.91× 10 ⁻⁸	2.81× 10 ⁻⁸	44.9	0.241	9.96× 10 ⁻⁹	4.74× 10 ⁻⁹	3.11× 10 ⁻⁸	4.58× 10 ⁻⁸	88.2
	HPAHs	0.182	7.52× 10 ⁻⁹	3.57× 10 ⁻⁹	2.35× 10 ⁻⁸	3.46× 10 ⁻⁸	55.1	0.031	1.30× 10 ⁻⁹	6.16× 10 ⁻¹⁰	4.05× 10 ⁻⁹	5.97× 10 ⁻⁹	11.8
	总和	0.33	1.36× 10 ⁻⁸	6.48× 10 ⁻⁹	4.26× 10 ⁻⁸	6.27× 10 ⁻⁸	100	0.273	1.13× 10 ⁻⁸	5.35× 10 ⁻⁹	3.52× 10 ⁻⁸	5.19× 10 ⁻⁸	100
B	PAHs	0.016	6.79× 10 ⁻¹⁰	3.23× 10 ⁻¹⁰	2.12× 10 ⁻⁹	3.12× 10 ⁻⁹	39.3	0.069	2.84× 10 ⁻⁹	1.35× 10 ⁻⁹	8.89× 10 ⁻⁹	1.31× 10 ⁻⁸	57.5

续表

水厂	污染物	丰水期					枯水期						
		TEQ/ (ng · L ⁻¹)	儿童 ILCR	青少年 ILCR	成人 ILCR	总人群 ILCR	占比 /%	TEQ/ (ng · L ⁻¹)	儿童 ILCR	青少年 ILCR	成人 ILCR	总人群 ILCR	占比 /%
	HPAHs	0.025	1.05× 10 ⁻⁹	4.98× 10 ⁻¹⁰	3.27× 10 ⁻⁹	4.82× 10 ⁻⁹	60.7	0.051	2.10× 10 ⁻⁹	1.00× 10 ⁻⁹	6.57× 10 ⁻⁹	9.67× 10 ⁻⁹	42.5
	总和	0.042	1.73× 10 ⁻⁹	8.21× 10 ⁻¹⁰	5.39× 10 ⁻⁹	7.94× 10 ⁻⁹	100	0.12	4.95× 10 ⁻⁹	2.35× 10 ⁻⁹	1.55× 10 ⁻⁸	2.28× 10 ⁻⁸	100
C	PAHs	0.024	1.01× 10 ⁻⁹	4.80× 10 ⁻¹⁰	3.15× 10 ⁻⁹	4.64× 10 ⁻⁹	15.9	0.091	3.76× 10 ⁻⁹	1.79× 10 ⁻⁹	1.18× 10 ⁻⁸	1.74× 10 ⁻⁸	47.9
	HPAHs	0.129	5.31× 10 ⁻⁹	2.53× 10 ⁻⁹	1.66× 10 ⁻⁸	2.44× 10 ⁻⁸	84.1	0.1	4.13× 10 ⁻⁹	1.96× 10 ⁻⁹	1.29× 10 ⁻⁸	1.90× 10 ⁻⁸	52.1
	总和	0.153	6.32× 10 ⁻⁹	3.01× 10 ⁻⁹	1.98× 10 ⁻⁸	2.91× 10 ⁻⁸	100	0.191	7.89× 10 ⁻⁹	3.75× 10 ⁻⁹	2.47× 10 ⁻⁸	3.63× 10 ⁻⁸	100

厂丰水期出水 PAHs、HPAHs 的健康风险均小于枯水期。C 水厂丰水期出水 PAHs 和总体健康风险小于枯水期,HPAHs 健康风险大于枯水期。结果表明,PAHs 造成的健康风险表现出季节的一致性,即枯水期大于丰水期,但是 HPAHs 并不一致。

值得注意的是,在 A、B、C 水厂丰水期出水以及 C 水厂枯水期出水中,虽然检测到的 HPAHs 质量浓度相对较低,但是其所产生的终生致癌风险却超过了 PAHs。并且,枯水期和丰水期检出的种类具有差异性,一些 HPAHs 的毒性当量因子目前是空缺的(如 9,9-diCl-Flu,5-Br-Ace 等),其对应的 TEQ 值无法计算,无法反映真实的情况,所以最终结果中 HPAHs 的致癌风险低于实际值,因此饮用水中 HPAHs 的潜在风险仍须引起更多关注。

3 结论

(1) 自来水厂各工艺段出水中普遍存在 PAHs 和 HPAHs,共检出 15 种 PAHs(9.74~61.00 ng/L),6 种 Cl-PAHs(0.32~9.17 ng/L)和 5 种 Br-PAHs(ND~4.15 ng/L),总体呈现枯水期质量浓度大于丰水期的特征。

(2) 水厂处理工艺对 PAHs 和 HPAHs 有一定的去除作用,但是氯化消毒可能生成新的 HPAHs。

(3) 饮用水中 PAHs 和 HPAHs 对人体造成的健康风险为 10⁻⁹~10⁻⁸,处于低致癌风险水平。由于毒性数据以及标准物质的限制,HPAHs 造成的健康风险可能远大于 PAHs,应加强饮用水中 HPAHs 的监测。

[参考文献]

- [1] 吉贵祥,顾杰,郭敏,等.南京市典型地区大气多环芳烃污染特征及健康风险评估[J].环境监控与预警,2021,13(5):87-92.
- [2] 于英鹏,蒋玉波.苏北灌河口多介质多环芳烃污染调查及生态风险分析[J].环境监控与预警,2022,14(4):31-37.
- [3] OHURA T,SAWADA K-I,AMAGAI T,et al. Discovery of novel halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matters: Occurrence, photostability and AhR activity[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(7): 2269-2275.
- [4] JIN R,ZHENG M,LAMMEL G,et al. Chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, formation mechanisms and occurrence in the environment[J]. Progress in Energy and Combustion Science,2020,76:100803.
- [5] SANKODA K,NOMIYAMA K,YONEHARA T,et al. Evidence for in situ production of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons on tidal flats: Environmental monitoring and laboratory scale experiment[J]. Chemosphere,2012,88(5):542-547.
- [6] 蔡北川,胡学锋,李昱洁,等.水环境中氯代多环芳烃的光化学生成及影响因素研究进展[J/OL].环境化学(2024-01-24)[2024-03-09].https://link.cnki.net/urlid/11.1844.X.20240123.1336.006.
- [7] SANKODA K,TODA I,SEKIGUCHI K,et al. Aqueous secondary formation of brominated, chlorinated and mixed halogenated pyrene in presence of halide ions[J]. Chemosphere,2017,171:399-404.
- [8] HUANG C,XU X,WANG D H,et al. The aryl hydrocarbon receptor(AhR) activity and DNA-damaging effects of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons(Cl-PAHs)[J]. Chemosphere,2018,211:640-647.
- [9] LIU Q Z,XU X,WANG L,et al. Simultaneous determination of forty-two parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons using solid-phase extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry in drinking water[J]. Ecotoxicology and

- Environmental Safety, 2019, 181: 241–247.
- [10] LIU Q Z, XU X, LIN L H, et al. Occurrence, health risk assessment and regional impact of parent, halogenated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in tap water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413: 125360.
- [11] CRIQUET J, RODRIGUEZ E M, ALLARD S, et al. Reaction of bromine and chlorine with phenolic compounds and natural organic matter extracts—Electrophilic aromatic substitution and oxidation [J]. Water Research, 2015, 85: 476–486.
- [12] HEEB M B, CRIQUET J, ZIMMERMANN-STEFFENS S G, et al. Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds—A critical review [J]. Water Research: A journal of The International Water Association, 2014, 48(1): 15–42.
- [13] LIU Q Z, XU X, FU J J, et al. Role of hypobromous acid in the transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during chlorination [J]. Water Research, 2021, 207: 117787.
- [14] LI P, WU J. Drinking water quality and public health [J]. Exposure and Health, 2019, 11(2): 73–79.
- [15] NGUYEN-DUY D, CHANG M B. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies [J]. Science of The Total Environment, 2017, 609: 682–693.
- [16] AKHBARIZADEH R, DOBARADARAN S, TORKMAHALLEH M A, et al. Suspended fine particulate matter ($PM_{2.5}$), microplastics (MPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air: Their possible relationships and health implications [J]. Environmental Research, 2021, 192: 110339.
- [17] DAI C M, HAN Y M, DUAN Y P, et al. Review on the contamination and remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal soil and sediments [J]. Environmental Research, 2022, 205: 112423.
- [18] BACOSA H P, INOUE C. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) biodegradation potential and diversity of microbial consortia enriched from tsunami sediments in Miyagi, Japan [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 689–697.
- [19] KUMAR M, BOLAN N S, HOANG S A, et al. Remediation of soils and sediments polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons: To immobilize, mobilize, or degrade? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 420: 126534.
- [20] KUPPUSAMY S, THAVAMANI P, VENKATESWARLU K, et al. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions [J]. Chemosphere, 2017, 168: 944–968.
- [21] MENG Y, LIU X H, LU S Y, et al. A review on occurrence and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lakes of China [J]. Science of The Total Environment, 2019, 651: 2497–2506.
- [22] 黄亚龙. 巢湖 PAHs 在水—沉积物的垂直浓度分布及交换过程研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019.
- [23] DE PERRE C, LE MENACH K, IBALOT F, et al. Development of solid-phase microextraction to study dissolved organic matter—polycyclic aromatic hydrocarbon interactions in aquatic environment [J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 807: 51–60.
- [24] 中华人民共和国建设部. 城市供水水质标准: CJ/T 206—2005 [S]. 北京: 当代世界出版社, 2005.
- [25] WANG X, KANG H, WU J. Determination of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase extraction coupled with gas chromatography and mass spectrometry [J]. Journal of Separation Science, 2016, 39(9): 1742–1748.

· 征订启事 ·

欢迎订阅 2024 年《中国环境监测》

《中国环境监测》创刊于 1985 年,是由生态环境部主管、中国环境监测总站主办的环境监测领域国家级科技核心期刊。截至目前,已连续九次入选北京大学《中文核心期刊要目总览》,学科排名迈进前十。同时也被中国科学引文数据库 (CSCD)、中国科技论文与引文数据库 (CSTPCD) 收录,入选《科技期刊世界影响力指数 (WJCI) 报告》《环境科学领域高质量科技期刊分级目录》(T2)。单期发行近 6000 册,发行范围覆盖全国各级生态环境主管部门、监测机构和监测企业。

本刊为大 16 开国际标准版双月刊,每双月月末出刊,全年 6 期,定价 420 元。征订方式:下方二维码,填写订阅信息。

联系人:霍晓芹 联系方式:010-84943035,15510362000

微信:1301270637



《中国环境监测》编辑部