

基于多指标综合评分法筛选地表水环境优先污染物——以湖北涨渡湖为例*

丁琪琪^{1,2}, 龚雄虎^{1,2}, 王兆德¹, 金苗¹, 卢少勇³, 张路¹, 赵中华^{1**}

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

(2: 中国科学院大学, 北京 100049)

(3: 中国环境科学研究院, 湖泊水污染治理与生态修复技术国家工程实验室, 北京 100012)

摘要: 人类活动和社会经济迅速发展导致大量化学品排放进入地表水环境, 对水生生态系统和人类健康产生诸多不利影响, 如何从众多的化学品中筛选识别出具有潜在危害的优先污染物是水污染治理和管控的关键。本研究基于污染物环境暴露水平、持久性、生物累积性、生态风险和人体健康风险 5 个评价参数, 构建多指标综合评分法定量筛选识别地表水环境优先污染物类别, 并应用于涨渡湖水体中优先污染物清单的建立。污染物环境暴露水平基于靶向分析综合考虑了污染物环境实测浓度和检出频率。目标污染物持久性和生物累积性毒性参数分别采用生物降解系数和正辛醇-水分配系数来表征。此外在物种敏感度分布法和评估因子法的基础上计算生态风险熵以定量表征生态风险, 人体健康风险则由终生致癌风险指数或危害指数来表征。基于该多指标综合评分法可于涨渡湖水体 7 类 151 种特征污染物中筛选出 41 种优先污染物, 主要包括 11 种多氯联苯、8 种有机氯农药、6 种多环芳烃、4 种邻苯二甲酸酯、4 种挥发性有机物和 8 种金属元素。鉴于不同地表水环境污染状况不同, 通过多指标综合评分法可建立因地制宜的优先污染物清单, 从而有利于形成以保护水生生物和人类健康为最终目标的优先污染物水质基准, 为地表水环境污染管控及治理提供方法学支撑和科学依据。

关键词: 优先污染物; 多指标综合评分法; 定量筛选; 地表水; 涨渡湖

A proposed multi-criteria scoring method for identifying priority pollutants in surface water: A case study of Lake Zhangdu, Hubei Province*

Ding Qiqi^{1,2}, Gong Xionghu^{1,2}, Wang Zhaode¹, Jin Miao¹, Lu Shaoyong³, Zhang Lu¹ & Zhao Zhonghua^{1**}

(1: *State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R. China*)

(2: *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R. China*)

(3: *National Engineering Laboratory for Lake Pollution Control and Ecological Restoration, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, P.R. China*)

Abstract: Large quantities of chemicals were discharged into the aquatic environment due to human activity and rapid development of economy, which may cause many adverse effects on the aquatic ecosystem and human health. Thus, a systematic approach is needed to prioritize pollutants for environmental monitoring purposes. A multi-criteria scoring method using 5 criteria, such as occurrence, persistence, bioaccumulation, ecotoxic risk, and human health risk, was developed to identify priority pollutants that require greater attention. The occurrence attribute was characterized using sub-attributes concentration and detection frequency based on the measured concentration in field environment. The persistence and bioaccumulation attributes were characterized by biodegradability and octanol-water partition coefficient, respectively. The ecotoxic risk attribute was characterized by risk quotients,

* 2021-03-05 收稿; 2021-07-10 收稿改稿。

国家科技基础性工作专项(2015FY110900-03)、国家自然科学基金项目(41671477, 41771519)和科技部对发展中国家科技援助项目(KY201901006)联合资助。

** 通信作者; E-mail: zhzhao@niglas.ac.cn.

which was calculated based on species sensitivity distribution and assessment factor. The human health risk attribute was characterized using sub-attributes incremental lifetime cancer risk and hazard indicator. A priority list of pollutants was developed for Zhangdu Lake using this multi-criteria scoring method, which included 11 polychlorinated biphenyls, 8 organochlorine pesticides, 6 polycyclic aromatic hydrocarbons, 4 volatile organic compounds, 4 phthalate esters and 8 metals. In addition, the generalized nature of the multi-criteria scoring method could be customized for specific geographical locations and establish site-specific priority list. The priority list will further serve as a basis for selecting candidate pollutants for future site-specific monitoring in surface water.

Keywords: Priority pollutants; multi-criteria scoring method; quantitative screening; surface water; Lake Zhangdu

近年来,随着社会经济的快速发展,化学品的大量使用和排放带来的环境污染问题日益突出。据不完全统计,2020年末CAS登记在册的化学品已超过1.7个亿^[1],从2013年起,年增长速度为25%,每天增加4万种。如此众多的化学品进入地表水环境后会破坏生态系统原有的平衡,成为环境污染物。其中一些具有持久性、生物累积性和致癌、致畸、致突变(简称“三致效应”)以及干扰内分泌效应的毒害性污染物,进入地表水环境后对水生生态系统和人体健康产生的危害尤为严重^[2-3]。由于污染物种类繁多无法对其进行全面的监测和管控,因此如何从众多的化学品中筛选识别出具有潜在危害的优先污染物是水污染防治和管控的关键。

目前国内外优先污染物的筛查方法主要可分为两类,一类是定量评分法,基于污染物的毒性、环境可降解性、环境暴露风险和环境健康状况这4个指标对目标污染物评分,且相关的评分法有综合评分法^[4]、风险排序法^[5]、潜在危害指数法^[6]、密切值法^[7]、层次分析法^[8]等。另一类是半定量评分法,是在环境调查的基础上以污染物的毒性效应,化学品的生产量、进口量及使用量为评估指标对各污染物进行打分,再基于各污染物的综合得分和专家经验来确定优先污染物名单,该方法的主观性较强^[9]。美国、欧盟、加拿大、荷兰、澳大利亚和日本等国家和组织先后开展了优先污染物筛选的相关研究。美国国家环境保护局主要是以污染物的生产量、环境检出率、急慢性毒性以及毒性产生的环境效应和生物效应等为评估指标,再结合专家论证法来筛选优先污染物^[10];欧盟水框架指令则基于监测和模型预测来计算污染物的暴露得分和毒性效应得分,根据总得分大小对污染物进行风险排序,最终通过专家评判来确定优先污染物^[11];加拿大环境部和健康部则基于污染物的排放特征、暴露特征、效应特征以及风险特征等多个评估因子进行逐级筛选并结合专家经验来确定优先污染物名单^[12];荷兰政府则基于污染物的迁移、转化机理开发了USES模型,采用分级筛选的方法来确定优先污染物名单^[13]。澳大利亚政府则通过对污染物风险构成因子如人体健康效应、环境效应、暴露水平分别赋分,基于综合风险得分排序筛选优先污染物。日本政府发布的环境白皮书中优先污染物的筛选综合考虑了污染物的毒性、持久性和生物富集性,方法客观但未考虑环境暴露带来的人体健康风险^[9]。

我国虽然也于1991年基于污染源调查和环境监测数据以及污染物的毒性和排放量,通过专家评判法确定了优先污染物名单^[14],但随着社会经济的快速发展,我国环境中污染物的种类及赋存状况均发生了变化,而优先污染物名单没有更新,为此不能满足我国当前的污染防控需求。此外我国在建立优先污染物筛选方法的过程中尚且还存在一些不足:(1)所选取的参数和模型大都直接引用国外方案,缺乏针对我国本土实际环境情况的模型参数和评分标准;(2)主要是根据专家经验来筛选优先污染物,主观性较强;(3)筛选指标不够全面,未考虑污染物造成的人体健康暴露风险。因此,亟需构建一种多指标、量化的地表水环境优先污染物筛查方法。

由于综合评分法可预先设定筛选因子和权重,根据污染物的多种特征设定相应的评价指标,再对各评价指标进行评分,最终根据污染物的综合得分排序来筛选优先污染物,是一种较为全面、客观的定量筛选优先污染物的方法^[4,15-16]。为此本研究基于污染物的环境暴露水平(occurrence, O)、持久性(persistence, P)、生物累积性(bioaccumulation, B)、生态风险(ecotoxic risk, E)和人体健康风险(human health risk, H)5个评价参数构建了一种多指标综合评分法,以对地表水环境优先污染物进行定量筛选,并将其应用于涨渡湖水体优先污染物清单的建立。

1 多指标综合评分法的构建

多指标综合评分法是在制定评分体系和权重的基础上,对各指标参数进行分级并赋予不同的分值,依据相应的评价指标对所参选污染物进行评分,最终将各评价指标的得分加和作为该污染物的综合得分,通

过综合得分排序来筛选优先污染物^[16]. 具体可分为5个步骤:(1)建立污染物初筛名单;(2)确定评价标准和参数;(3)获取所有评价参数;(4)计算所有污染物各评价指标得分及综合得分;(5)建立优先污染物清单.

1.1 污染物初筛名单

环境中污染物种类繁多,不可能对所有污染物都进行监测和调查,因此在筛选识别地表水环境优先污染物的过程中应首先建立污染物初筛名单,初筛原则具体为:(1)优先选择流域周边生产量、使用量和排放量较大的污染物;(2)优先选择环境检出率高且难以降解的污染物;(3)优先选择具有生物累积性和生物毒性的污染物;(4)优先选择已具备一定分析条件,可通过靶向或非靶向分析方法检测出的污染物.不同地表水环境中污染物初筛名单的确定取决于所研究区域的实际污染状况.本研究以洪泽湖为例,通过调研国内外重点关注化学品类别^[17-18]、我国生态环境部发布的《优先控制化学品名录》以及我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中常见的特征污染物类别,并查阅相关文献资料,确定污染物初筛名单.洪泽湖污染物初筛名单涵盖了传统型的持久性有机污染物、新兴污染物、挥发性有机污染物和无机金属元素类污染物,共包括151种有毒有害化学品.具体物质组成如下:

传统型的持久性有机污染物,如多氯联苯(PCBs)、有机氯农药(OCPs)和多环芳烃(PAHs),由于具有高毒性、高持久性、生物累积性,对人类健康和环境具有严重危害而受到广泛关注^[19].本研究选取的18种PCBs包括12种类二噁英类PCBs(PCB77、PCB81、PCB105、PCB114、PCB118、PCB123、PCB126、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169和PCB189)和6种指示性PCBs(PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153和PCB180);20种OCPs包括六六六类(α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六和 δ -六六六)、艾氏剂类(艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂醛和异狄氏剂酮)、硫丹类(α -硫丹、 β -硫丹和硫丹硫酸盐)、氯丹类(七氯、环氧七氯、 γ -氯丹和 α -氯丹)、滴滴涕类(p,p' -滴滴涕、 p,p' -滴滴涕和 p,p' -滴滴涕)以及甲氧滴滴涕;选取的16种PAHs均列入了美国环境保护局(USEPA)的优控污染物清单^[10],分别为萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘和茚并(1,2,3-c,d)芘,其中萘、荧蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、苯并(g,h,i)芘和茚并(1,2,3-c,d)芘共7种PAHs也被我国列为优控PAHs^[14].

新兴污染物,如邻苯二甲酸酯(PAEs)和抗生素(ANTs),在我国生产量大、使用范围广,由于其不断释放到环境中,已成为水体中污染最为广泛的有机污染物类别^[20].其中PAEs如邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯、邻苯二甲酸丁苄酯和邻苯二甲酸二丁酯等还具有内分泌干扰特性,进入生物体后会破坏机体原有的某些功能,导致内分泌功能失调,从而影响生物的生殖、发育行为^[21],而部分ANTs进入生物体后则容易产生抗药性^[22],但我国对这2类新兴污染物的优先筛选研究尚且不足^[14, 23].本研究选取的16种PAEs为邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二甲氧乙酯、邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯、邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二丁氧基乙酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸二正辛酯和邻苯二甲酸二壬酯;34种ANTs包括磺胺类(磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲异噻唑、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺二甲基异嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲二唑、磺胺氯吡嗪、磺胺氯吡嗪、磺胺氯吡嗪、磺胺噻恶咪、磺胺二甲氧基嘧啶和甲氧苄啶)、喹诺酮类(氧氟沙星、诺氟沙星、洛美沙星、恩诺沙星和环丙沙星)、大环内酯类(脱水红霉素、克拉霉素和罗红霉素)、四环素类(四环素、强力霉素、金霉素和盐酸土霉素)、 β -内酰胺类(头孢氨苄、氨苄西林和阿莫西林)和林可霉素类(林可霉素和克林霉素).

挥发性有机污染物(VOCs)作为重要的化工原料、中间体和有机溶剂,被广泛用于化工、医疗、农药等行业^[24],环境中污染普遍.我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)的集中式生活饮用水地表水源地特定项目和《生活饮用水卫生标准》(GB 5479-2006)的毒理指标中包含20多项VOCs,其标准值基本都在 $\mu\text{g/L}$ 水平.研究发现芳香类和卤代类VOCs如甲苯、乙苯、六氯丁二烯和1,4-二氯苯等具有致癌、致畸和致突变毒性效应^[25].为此,本研究选取的24种VOCs包括了13种芳香类碳氢化合物(甲苯、乙苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、异丙苯、正丙苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、叔丁苯、仲丁苯、对异丙基甲苯和正丁苯)和11种卤代烃类化合物(氯苯、溴苯、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯甲苯、2-氯甲苯、1,4-二氯苯、1,3-二氯苯、1,2-

二溴-3-氯丙烷、1,2,4-三氯苯、六氯丁二烯和1,2,3-三氯苯)。

无机金属元素(HMs)由于具有分布广泛性、长期滞留性、高毒性以及较强的生物累积性等特点,其进入水体后不仅会破坏水生生态系统的完整性,还会直接或间接危害人类健康^[26-27]。研究表明我国不同地表水环境,如长江^[28]、黄河^[29]、淮河^[30]、海河^[30]和闽江^[31]等,均存在中度或重度重金属污染问题。本研究选取的23种HMs均为具有生物毒性的元素,分别为汞、砷、镉、铅、铬、铍、硼、铝、钛、钒、锰、铁、钴、镍、铜、锌、硒、钼、银、锡、锑、钡和铊。

1.2 评价标准和参数

选取污染物的环境暴露水平(O)、持久性(P)、生物累积性(B)、生态风险(E)和人体健康风险(H)共5个评价指标作为优先污染物的筛选标准。各评价指标所对应的参数见图1:(1)污染物的环境暴露水平(O)是基于污染物的环境实测浓度,主要包括环境检出浓度(O_c)和检出率(O_{DF})两个参数;(2)污染物的持久性(P)统一用生物降解系数(*BioWIN*)来表征,*BioWIN*的值越小,污染物的可生物降解性越弱,持久性越高,环境滞留时间越长;(3)污染物的生物累积性(B)是反映污染物从周围环境或沿食物链传递进入生物体的重要指标,统一用正辛醇水分配系数(K_{ow})来表征。 K_{ow} 指示污染物的疏水性,疏水性越大的物质生物累积性能越高;(4)污染物的生态风险(E)通过生态风险熵(*RQ*)来表征,*RQ*值越大生态风险越高;(5)污染物的健康风险(H)根据有毒物质的不同作用方式,可分为致癌物与非致癌物风险评估,分别用终生致癌风险指数(*ILCR*)和危害指数(*HI*)来表征,*ILCR*或*HI*值越大,人体健康风险越高。

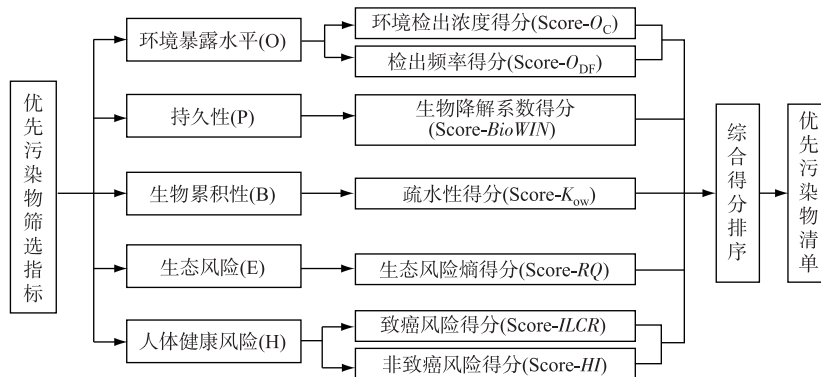


图1 多指标综合评分法的原理图

Fig.1 Overall schematics of the proposed multi-criteria scoring method

1.3 参数的获取

1.3.1 环境暴露水平 污染物的环境暴露水平基于靶向分析综合考虑了污染物环境实测浓度(O_c)和检出率(O_{DF}),可避免部分研究中仅考虑污染物的产量、排放量或通过模型预测环境中污染物浓度而带来的不确定性^[32-33]。由于不同类别污染物浓度差异较大,需将所有参选污染物浓度值进行如下归一化处理:

$$O_c = \frac{MEC - MEC_{\min}}{MEC_{\max} - MEC_{\min}} \quad (1)$$

$$O_{DF} = \frac{DF}{N} \times 100 \quad (2)$$

式中,*MEC*代表水环境中污染物的实测浓度,ng/L;*MEC_{max}*和*MEC_{min}*分别代表所有参选污染物浓度的最大值和最小值,ng/L;式(2)中*DF*代表污染物在所有采样点中的检出频次,*N*为总采样点数。

1.3.2 持久性 污染物的生物降解系数(*BioWIN*)基于EPI Suite(USEPA)的模型预测值^[34],该模型基于污染物的理化性质和环境特性来预测污染物的环境行为及其可生物降解性能。所参选污染物的*BioWIN*取值在0.27~3.52之间,包含了易降解到难降解的物质。

1.3.3 生物累积性 污染物的正辛醇水分配系数(K_{ow})也来源于EPI Suite(USEPA)^[34],所参选污染物的 K_{ow}

取值在 $2.51 \times 10^{-4} \sim 3.31 \times 10^9$ 之间, 包含了亲水性至强疏水性的物质.

1.3.4 生态风险 为明确地表水环境中污染物负荷对水生生态系统可能造成的危害, 需对水环境中的污染物赋存状况进行生态风险评价, 参考欧盟技术导则^[35]中的风险熵值法 (risk quotients, RQ) 对水环境中污染物的生态风险进行定量化表征, 生态风险熵 RQ 的计算公式为:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \quad (3)$$

式中, RQ 为污染物的生态风险熵, 无量纲; MEC 为水环境中污染物的实测浓度, ng/L; $PNEC$ 为污染物的预测无效应浓度, ng/L.

通过 USEPA-ECOTOX 毒性数据库获取各污染物的急性毒性数据 LC_{50} (半致死浓度) 或 EC_{50} (最大半效应浓度) 以及慢性毒性数据 $NOEC$ (不可见效应浓度)^[20,36]. 当污染物的毒性数据缺乏时, 通过 USEPA 推荐的定量结构-活性相关模型 (ECOSAR) 推导污染物的毒性数据. 当所筛选的毒性数据满足我国《淡水水生生物水质基准制定技术指南》的要求“物种应该至少涵盖 3 个营养级, 物种应该至少包含 5 个”时^[37], 选用物种敏感度分布曲线法 (SSD) 推导污染物的 $PNEC$ 值. SSD 法是一种基于统计外推的生态风险评价方法, SSD 方法的理论基础是不同的物种对同一污染物的敏感性存在差异, 且这些差异性遵循一定的概率分布模型, 如正态分布、逻辑斯蒂分布、三角分布等^[38]. 本研究以我国本土的 3 个不同营养级的淡水水生生物 (鱼类、藻类、溞类) 为基础, 利用筛选到的生物毒性数据选取最佳拟合模型构建 SSD 曲线, 推导保护生态系统中 95% 的物种不受影响的浓度值 (HC_5) 和 $PNEC$ 值. 由于慢性毒性数据更接近物种在环境中的暴露实情^[39], 因此基于慢性毒性数据推导的 $PNEC$ 常被用于生态风险评价过程中, 当慢性毒性数据不足以构建 SSD 时, 可借助 ACR 来外推:

$$PNEC = \frac{HC_{5(Chronic)}}{AF} \quad (4)$$

$$HC_{5(Chronic)} = \frac{HC_{5(Acute)}}{ACR} \quad (5)$$

式中, AF 为评估因子, 取值在 1~5 之间, 与推导 HC_5 的不确定性有关^[35], 本研究取 5; 通过急性毒性数据推导的 HC_5 为 $HC_{5(Acute)}$, 通过慢性毒性数据推导的 HC_5 为 $HC_{5(Chronic)}$; ACR 为急慢性毒性比, 通常采用 3 种或 3 种以上物种的急慢性毒性数据比的几何平均值作为 ACR , 如无法推导 ACR 时, 采用美国环保局 (USEPA)^[40] 和经济合作与发展组织 (OECD)^[41] 推荐使用的数值 10 作为 ACR 的默认值.

当污染物的急慢性毒性数据量均不足以构建 SSD 曲线时, 则采用评估因子法来推导 $PNEC$ 值^[42], 评估因子法是利用最敏感物种的毒性数据除以适当的评估因子 (AF 为 10、50、100、1000) 进而获取 $PNEC$ 值. 毒性数据往往选择慢性毒性数据 $NOEC$, 在缺乏慢性毒性数据时选用急性毒性数据 LC_{50} 或 EC_{50} , 评估因子的具体选取原则参考欧盟技术导则^[35], 见式 (6).

$$PNEC = \frac{NOEC}{AF} \text{ 或 } PNEC = \frac{LC_{50}(EC_{50})}{AF} \quad (6)$$

1.3.5 人体健康风险 在人体健康风险评价过程中, 通过估算有毒有害物质对人体健康产生不良影响的概率, 从而评价出个体在不同途径下接触该物质时所存在的危害水平. 考虑到人类与地表水环境作用的暴露行为和方式, 选择饮水暴露和皮肤接触暴露两种途径来评价污染物对人体健康产生的潜在风险, 并参考《环境污染人群暴露评估技术指南》(HJ875-2017) 进行. 若某一污染物经过多种暴露途径对人体产生影响, 致癌或非致癌风险为各种污染物的可能暴露途径所产生的致癌或非致癌风险之和, 终生致癌风险指数 $ILCR$ 和危害指数 HI 的计算公式见式 (7)~(11).

饮水途径日暴露剂量为:

$$ADD = \frac{MEC \cdot IR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \quad (7)$$

人体皮肤接触日暴露剂量为:

$$ADD = \frac{MEC \cdot SA \cdot PC \cdot ET \cdot EF \cdot ED \cdot CF}{BW \cdot AT} \quad (8)$$

$$SA = 0.012H^{0.6} \cdot BW^{0.45} \quad (9)$$

式中, MEC 为水环境中污染物的实测浓度, ng/L ; SA 为皮肤接触表面积, cm^2 ; PC 为化学物质皮肤渗透常数, cm/h ; ET 为暴露时间, h/d ; EF 为暴露频率, 350 d/a ; ED 为暴露时段, a ; CF 为转换因子, 10^{-9} ; BW 为体重, kg ; AT 为平均暴露时间, d ; IR 为饮用水摄入量, mL/d . 人群暴露参数参考《中国人群暴露参数手册》(成人卷)^[43].

$$ILCR = ADD_{\text{dri}} \cdot SF_{\text{dri}} + ADD_{\text{der}} \cdot SF_{\text{der}} \quad (10)$$

$$HI = \frac{ADD_{\text{dri}}}{RfD_{\text{dri}}} + \frac{ADD_{\text{der}}}{RfD_{\text{der}}} \quad (11)$$

式中, ADD_{dri} 和 ADD_{der} 分别为饮水和皮肤接触途径日暴露剂量, $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; RfD_{dri} 和 RfD_{der} 分别为饮水和皮肤暴露途径下的长期摄入参考剂量, $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; SF_{dri} 和 SF_{der} 分别为饮水和皮肤暴露途径下的致癌斜率因子, $(\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d}))^{-1}$, RfD_{dri} 、 RfD_{der} 、 SF_{dri} 和 SF_{der} 均来源于 USEPA 的综合风险信息资料^[44], 致癌强度评级来自国际癌症研究机构 IARC 的最新资料^[25].

1.4 参数的分级和赋分

采用几何分级法, 利用等比级数定义分级标准将污染物各项指标参数 O_c 、 O_{DF} 、 $BioWIN$ 、 K_{ow} 、 RQ 、 HI 、 $ILCR$ 分别按大小划分成 5 个等比区间且分别对应 5 个等级^[6]:

$$a_n = a_{\min} \cdot q^n \quad (12)$$

式中, a_n 为各评价参数第 n 级区间的上限值; a_{\min} 为各评价参数最小值; q 为等比常数; $n=1, 2, 3, 4, 5$.

参考 USEPA 的需通量法给各等级赋分^[9], 即通过 2/3 累计秩法对数据进行转化, 各指标总分为 100 分, 等级 1 分值最高, 具体赋分见表 1. 其中污染物的环境暴露得分 (Score-O) 取环境检出浓度得分 (Score- O_c) 和检出率得分 (Score- O_{DF}) 的算数平均值, 污染物的人体健康风险 (Score-H) 赋分过程中, 若该污染物为致癌物则取致癌风险得分 (Score- $ILCR$), 若为非致癌物则取非致癌风险得分 (Score- HI).

表 1 评价参数的分级和赋分

Tab.1 Grading and assignment of the evaluation factors

等比区间	区间等级	秩排序	累计秩排序 (COR)	$(2/3)^{\wedge}(\text{COR})$	得分
$a_4 \sim a_5$	1	0	0	1.0000	100.00
$a_3 \sim a_4$	2	1	1	0.6667	66.67
$a_2 \sim a_3$	3	2	3	0.2963	29.63
$a_1 \sim a_2$	4	3	6	0.0878	8.78
$a_{\min} \sim a_1$	5	4	10	0.0173	1.73

1.5 综合评分及优先污染物确定

为避免人为判断偏差, 本研究对各评价指标赋予相等的权重以计算污染物的综合得分:

$$\text{Score-total} = \text{Score-O} + \text{Score-P} + \text{Score-B} + \text{Score-E} + \text{Score-H} \quad (13)$$

式中, Score-O 、 Score-P 、 Score-B 、 Score-E 、 Score-H 、 Score-tatal 分别代表污染物的环境暴露水平得分、持久性得分、生物累积性得分、生态风险得分、人体健康风险得分以及综合得分.

基于污染物的综合得分高低排序来确定污染物的优先性顺序, 综合得分越高, 优先性越大. 通过等比分级法进一步将所有污染物的综合得分划分为 6 个级别 (I ~ VI), I ~ VI 级污染物综合得分依次降低, 并将 I 级和 II 级污染物列为高优先级污染物.

2 综合评分法应用于涨渡湖优先污染物筛选

2.1 涨渡湖特征污染物识别

本研究以污染物初筛名单中的 7 类 151 种有毒有害污染物为靶向分析目标物, 并以涨渡湖水体中污染物的实测数据 (2019 年 5 月于湖北省涨渡湖布设了 9 个采样点) 为例, 将前文构建的多指标综合评分法应用于涨渡湖水体优先污染物的筛选. 所有样品的前处理、仪器分析和质量控制参照课题组已发表论文^[45-46]和中国《地表水环境质量标准》中推荐的方法进行, 详见附表 I.

初筛名单 151 种特征污染物中有 103 种于涨渡湖水体被检出,其中包括 21 种 HMs、14 种 PAEs、24 种 VOCs、11 种 PAHs、13 种 OCPs、12 种 PCBs 和 8 种抗生素 ANTs。如图 2 所示,各类别污染物环境检出浓度和检出率差异较大,其中 HM 单体化合物的环境检出浓度(0.0013~153.5 μg/L)最高,其次为 PAE(5.3~219.1 ng/L)、VOC(3.4~207.8 ng/L)和 PAH(0.2~69.4 ng/L),而另外 3 类单体化合物如 OCP(0.03~1.4 ng/L)、PCB(0.004~1.9 ng/L)和 ANT(0.04~0.6 ng/L)的环境检出浓度均较低。HMs 中除锡、汞、银和铊之外,其余 17 种 HMs 的环境检出率均为 100%,且钡、锌、硼、铁、铝这 5 种 HMs 在环境中检出浓度较高;同样地,VOCs 在环境中也普遍存在,检出率均大于 89%,且甲苯、正丙苯、仲丁苯、四氯甲苯、对二甲苯和 1,2,4-三氯苯的检出浓度较高;此外 14 种 PAEs 中检出率大于 75%的有 9 个,其中 DIBP、DBP、DEHP、DEEP 和 DHP 的检出浓度较高;11 种 PAHs 中检出率大于 75%的有 8 个,其中芘、菲、萘、蒽、苯并(a)芘和荧蒹的检出浓度较高;13 种 OCPs 中检出率均大于 50%的有 8 个,其中 *p,p'*-滴滴涕、 γ -六六六、环氧七氯、 β -六六六、 γ -氯丹和 α -氯

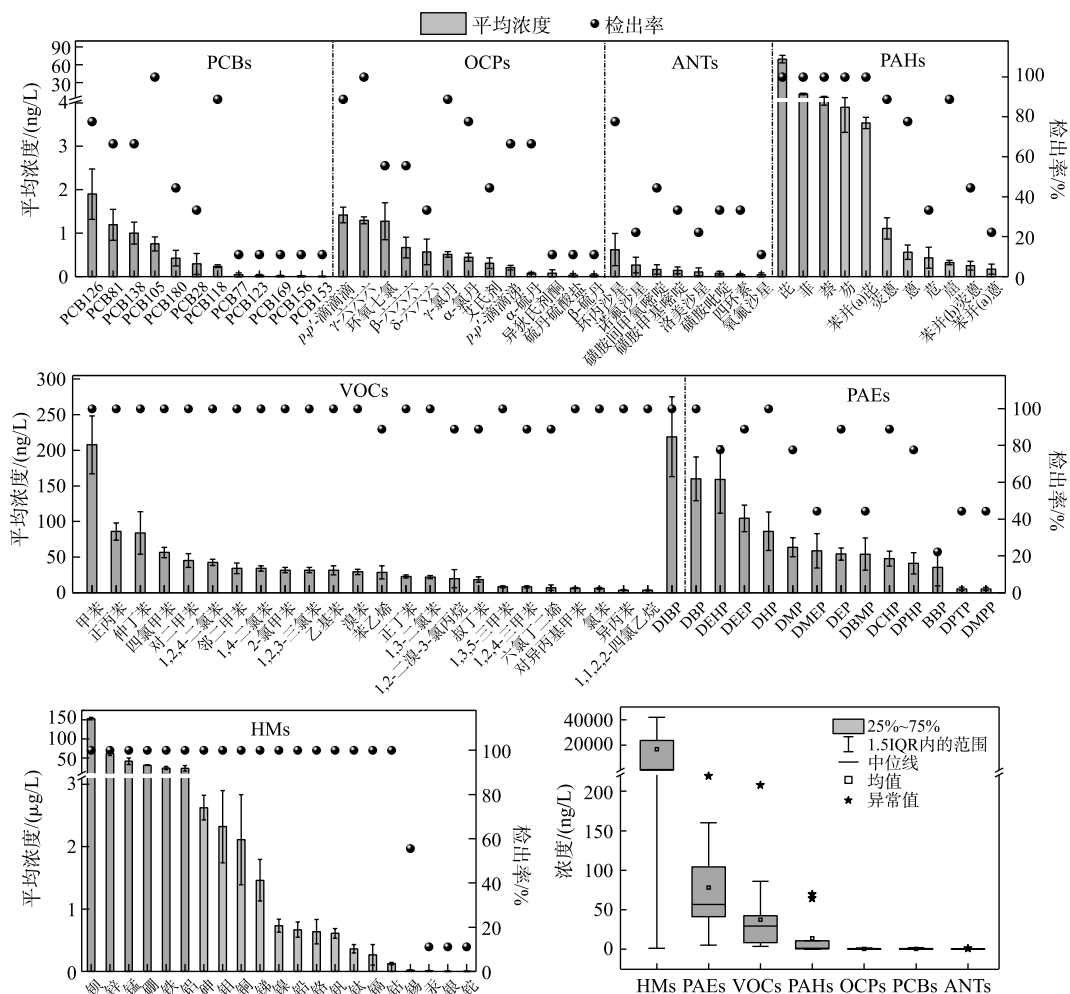


图 2 涨渡湖水体特征污染物环境检出浓度和检出率(DIBP:邻苯二甲酸二异丁酯;DBP:邻苯二甲酸二丁酯;DEHP:邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯;DEEP:邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯;DHP:邻苯二甲酸二己酯;DMP:邻苯二甲酸二甲酯;DMEP:邻苯二甲酸二甲氧乙酯;DEP:邻苯二甲酸二乙酯;DBMP:邻苯二甲酸二丁氧基乙酯;DCHP:邻苯二甲酸二环己酯;DPHP:邻苯二甲酸二苯酯;BBP:邻苯二甲酸丁基酯;DPTP:邻苯二甲酸二戊酯;DMPP:邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯)

Fig.2 The concentration and detection frequency of specific pollutants in Lake Zhangdu

丹的检出浓度较高;12种 PCBs 中检出率大于 50% 的有 5 个,其中 PCB126、PCB81、PCB138、PCB105 的检出浓度较高,8 种 ANTs 中检出率大于 30% 的有 5 个,其中环丙沙星的检出浓度较高。

为进一步识别涨渡湖的污染状况,本研究将涨渡湖水体中主要特征污染物的浓度水平与中国其他湖泊进行对比。涨渡湖水体中 24 种 VOCs 的检出浓度为 266.1~1241.0 ng/L (870.0 ng/L),明显低于白洋淀 (423.0~4207.8 ng/L) 的污染水平^[61]。涨渡湖水体中 PAHs 总量检出浓度为 53.6~121.5 ng/L (平均值:95.6 ng/L),明显低于太湖^[62] 的污染水平,而与鄱阳湖^[48]、洞庭湖^[50] 和大冶湖^[60] 的污染水平相当。其次涨渡湖水体中两类历史性污染物 OCPs 和 PCBs 的检出浓度分别为 2.6~9.7 ng/L (5.9 ng/L) 和 0.3~4.2 ng/L (2.0 ng/L),与洞庭湖^[49]、洪湖^[49]、淀山湖^[59] 和大冶湖^[60] 的污染水平相当,而低于鄱阳湖^[52]、巢湖^[51]、太湖^[54] 和白洋淀^[58] 的污染水平。涨渡湖水体中 6 种 USEPA 优控 PAEs 总量检出浓度为 167~1048 ng/L (692 ng/L),较鄱阳湖^[47]、巢湖^[53] 和太湖^[55] 的污染水平均更低(表 2)。整体上,涨渡湖水体中主要特征污染物在国内湖泊中处于较低污染水平。

表 2 涨渡湖与其他湖泊水体各类有机污染物浓度水平

Tab.2 Concentrations of persistent organic pollutants in surface water of Lake Zhangdu and other lakes

湖泊	PAHs/(ng/L)	DDTs/(ng/L)	HCHs/(ng/L)	PCBs/(ng/L) ^a	PAEs/(ng/L) ^b	参考文献
涨渡湖	53.6~121.5(95.6) ^c	0.3~2.1(1.6)	1.1~5.5(2.5)	0.3~4.2(2.0)	167~1048(692)	本研究
鄱阳湖	5.56~266.1	2.31~33.4	4.4~59.7	—	288~2079(1003)	[47-48]
洞庭湖	17.33~77.12(67.3)	0.1~2.1(1.3)	1.0~2.6(1.3)	0.50~2.84(1.1)	—	[49-50]
巢湖	95.6~370.1(170.7)	18.1~28.4(22.2)	14.0~44.0(25.7)	—	370~13200(1790)	[51-53]
太湖	255~7298(1867)	1.0~84.6(15.5)	0.6~77.7(24.8)	0.9~5.9(3.5)	740~13000(4960)	[54-55]
白洋淀	71.3~228.3(132.7)	4.1~20.6(11.3)	3.1~10.6(6.2)	6.5~44.3(10.0)	—	[56-58]
洪湖	—	0.3~5.5(1.6)	0.5~3.3(1.7)	0.2~10.9(4.5)	—	[49]
淀山湖	24.2~54.8(41.3)	0.2~0.6(0.3)	2.3~3.5(3.0)	—	—	[59]
大冶湖	21.8~209.8(52.9)	0.07~11.6(1.3)	0.5~2.4(1.2)	—	—	[60]

a: 7 种指示性 PCBs 浓度之和(PCB 28、52、101、118、138、153 和 180)。b: 6 种 USEPA 优控 PAEs 浓度之和(邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁苯酯和邻苯二甲酸二乙基己酯)。c: 括号里的值为各污染物的检出浓度均值。

2.2 涨渡湖优先污染物筛选

本研究基于多指标综合评分法将综合得分在 233~431 之间的 I 级和 II 级污染物(共 41 种)定义为高优先级污染物,将综合得分在 171~233 之间的 III 级污染物(共 37 种)定义为中优先级污染物,将综合得分在 68~171 之间的 IV~VI 级污染物(共 25 种)定义为低优先级污染物,具体见表 3。其中,高优先级污染物以传统型持久性有毒污染物 PCBs 和 OCPs(共占比 45%) 为主,其次为 HMs(20%) 和 PAHs(15%);中优先级污染物以环境暴露水平较高而环境持久性和毒性较低的 VOCs(32%)、HMs(30%) 和 PAEs(19%) 为主;低优先级污染物则以综合得分较低的 ANTs(32%) 和 VOCs(32%) 为主(图 3)。因此,在涨渡湖水体中,最需要优先控制的是 PCBs、OCPs、HMs 和 PAHs,其次为 PAEs 和 VOCs。

2.3 涨渡湖优先污染物清单

考虑到地方上在污染物管控过程中需要投入大量的人力、设备经费等,为此本研究将综合得分较高的 41 种高优先级污染物列入涨渡湖优先污染物清单,排名前 10 的物质依次为 PCB126、PCB138、环氧七氯、PCB180、*p,p'*-滴滴滴、苯并(a)芘、PCB105、PCB118、PCB169、芘。虽然这 10 种物质均为 POPs 公约禁止或限制使用的持久性有毒有机污染物^[63],但在涨渡湖水体中仍有检出,后期需持续监测这类化学品的污染状况。涨渡湖 41 种优先污染物按类别可分为 11 种 PCBs、8 种 OCPs、6 种 PAHs、8 种 HMs、4 种 PAEs 和 4 种 VOCs,见图 4。

涨渡湖优先污染物清单中的 11 种 PCBs(PCB126、PCB138、PCB180、PCB105、PCB118、PCB169 和 PCB81 等)和 8 种 OCPs(环氧七氯、*p,p'*-滴滴滴、*p,p'*-滴滴涕、艾氏剂、 γ -氯丹、 α -氯丹、 α -硫丹、 γ -六六六)环境检出浓度和检出率虽然低于 HM 和 PAE 类污染物,但由于这些物质具有高持久性、高生物累积性和高毒性,进入

表3 涨渡湖水体优先污染物筛选结果

Tab.3 Screening results for priority pollutants in the water column of Lake Zhangdu

编号	类别	物质名称	CAS号	致癌 级别	环境暴露 水平得分	持久性 得分	生物累 积性得分	生态风 险得分	人体健康 风险得分	综合 得分	优先 等级
1	PCBs	PCB126	57465288	I	64.8	100.0	100.0	66.7	100.0	431.5	I
2	PCBs	PCB138	35065282	—	64.8	100.0	100.0	66.7	66.7	398.2	I
3	OCPs	环氧七氯	1024573	—	48.2	100.0	66.7	100.0	66.7	381.5	I
4	PCBs	PCB180	35065293	—	48.2	100.0	100.0	66.7	66.7	381.5	I
5	OCPs	<i>p,p'</i> -滴滴涕	72548	—	64.8	100.0	66.7	66.7	66.7	364.8	I
6	PAHs	苯并(a)芘	50328	I	64.8	66.7	66.7	100.0	66.7	364.8	I
7	PCBs	PCB105	32598144	—	54.4	100.0	66.7	66.7	66.7	354.4	I
8	PCBs	PCB118	31508006	—	54.4	100.0	100.0	29.6	66.7	350.7	I
9	PCBs	PCB169	32774166	I	5.3	100.0	100.0	29.6	100.0	334.9	I
10	PAHs	芘	129000	Ⅲ	100.0	66.7	66.7	66.7	29.6	329.6	I
11	PCBs	PCB81	70362504	I	64.8	100.0	66.7	29.6	66.7	327.8	I
12	OCPs	<i>p,p'</i> -滴滴涕	50293	Ⅱ-A	54.4	100.0	100.0	29.6	29.6	313.7	Ⅱ
13	PAEs	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	117817	Ⅱ-B	100.0	8.8	100.0	29.6	66.7	305.1	Ⅱ
14	PCBs	PCB123	65510443	I	5.3	100.0	100.0	29.6	66.7	301.6	Ⅱ
15	OCPs	艾氏剂	309002	Ⅱ-A	37.7	100.0	66.7	29.6	66.7	300.7	Ⅱ
16	PCBs	PCB156	38380084	I	1.7	100.0	100.0	29.6	66.7	298.0	Ⅱ
17	PAEs	邻苯二甲酸二环己酯	84617	—	100.0	29.6	66.7	66.7	29.6	292.6	Ⅱ
18	VOCs	六氯丁二烯	87683	Ⅲ	64.8	100.0	66.7	29.6	29.6	290.7	Ⅱ
19	HMs	硼	7440428	—	100.0	8.8	8.8	100.0	66.7	284.2	Ⅱ
20	HMs	钡	7440393	—	100.0	8.8	8.8	100.0	66.7	284.2	Ⅱ
21	OCPs	γ -氯丹	5103742	Ⅱ-B	54.4	100.0	66.7	29.6	29.6	280.3	Ⅱ
22	OCPs	α -氯丹	5103719	Ⅱ-B	54.4	100.0	66.7	29.6	29.6	280.3	Ⅱ
23	HMs	锌	7440666	—	100.0	1.7	8.8	100.0	66.7	277.2	Ⅱ
24	PAHs	菲	85018	Ⅲ	83.3	66.7	66.7	29.6	29.6	275.9	Ⅱ
25	VOCs	1,2,3-三氯苯	87616	—	83.3	66.7	29.6	29.6	66.7	275.9	Ⅱ
26	HMs	铅	7439921	Ⅱ-B	64.8	29.6	8.8	66.7	100.0	269.9	Ⅱ
27	PCBs	PCB77	32598133	I	5.3	100.0	66.7	29.6	66.7	268.2	Ⅱ
28	PAEs	邻苯二甲酸二己酯	84753	—	100.0	1.7	66.7	66.7	29.6	264.7	Ⅱ
29	PAHs	蒽	120127	Ⅲ	54.4	66.7	66.7	66.7	8.8	263.2	Ⅱ
30	PAEs	邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯	146509	—	66.7	29.6	66.7	66.7	29.6	259.3	Ⅱ
31	PAHs	荧蒽	206440	Ⅲ	64.8	66.7	66.7	29.6	29.6	257.4	Ⅱ
32	OCPs	α -硫丹	959988	—	50.9	100.0	29.6	66.7	8.8	255.9	Ⅱ
33	VOCs	1,2,4-三氯苯	120821	—	100.0	66.7	29.6	29.6	29.6	255.6	Ⅱ
34	OCPs	γ -六六六	58899	Ⅱ-B	64.8	100.0	29.6	29.6	29.6	253.7	Ⅱ
35	HMs	砷	7440382	I	64.8	8.8	8.8	66.7	100.0	249.0	Ⅱ
36	HMs	钼	7439987	—	64.8	8.8	8.8	100.0	66.7	249.0	Ⅱ
37	PCBs	PCB28	7012375	—	19.2	66.7	66.7	29.6	66.7	248.8	Ⅱ
38	PAHs	苯并(b)荧蒽	205992	Ⅱ-B	37.7	66.7	66.7	66.7	8.8	246.5	Ⅱ
39	HMs	钴	7440484	Ⅱ-B	54.4	8.8	8.8	100.0	66.7	238.6	Ⅱ
40	VOCs	仲丁苯	135988	—	100.0	8.8	66.7	29.6	29.6	234.7	Ⅱ
41	HMs	锰	7439965	—	83.3	8.8	8.8	66.7	66.7	234.2	Ⅱ
42	HMs	铝	7429905	I	83.3	8.8	8.8	100.0	29.6	230.5	Ⅲ
43	HMs	铁	7439896	—	83.3	8.8	8.8	100.0	29.6	230.5	Ⅲ
44	PAEs	邻苯二甲酸二丁酯	84742	—	100.0	1.7	66.7	29.6	29.6	227.7	Ⅲ

续表 3

编号	类别	物质名称	CAS 号	致癌 级别	环境暴露 水平得分	持久性 得分	生物累 积性得分	生态风 险得分	人体健康 风险得分	综合 得分	优先 等级
45	PCBs	PCB153	35065271	—	1.7	100.0	66.7	29.6	29.6	227.7	Ⅲ
46	PAEs	邻苯二甲酸丁苯酯	85687	Ⅲ	54.4	8.8	66.7	66.7	29.6	226.1	Ⅲ
47	PAHs	蒽	218019	Ⅱ-B	54.4	66.7	66.7	29.6	1.7	219.1	Ⅲ
48	VOCs	正丁苯	104518	—	83.3	8.8	66.7	29.6	29.6	218.0	Ⅲ
49	OCPs	β-六六六	319857	Ⅱ-B	48.2	100.0	29.6	8.8	29.6	216.2	Ⅲ
50	HMs	钒	7440622	—	64.8	8.8	8.8	66.7	66.7	215.7	Ⅲ
51	HMs	镍	7440020	Ⅱ-B	64.8	8.8	8.8	66.7	66.7	215.7	Ⅲ
52	HMs	铈	7440360	—	64.8	8.8	8.8	66.7	66.7	215.7	Ⅲ
53	OCPs	异狄氏剂酮	53494705	—	5.3	100.0	66.7	8.8	29.6	210.3	Ⅲ
54	HMs	钛	7440326	—	54.4	8.8	8.8	66.7	66.7	205.3	Ⅲ
55	HMs	铬	7440473	I	54.4	8.8	8.8	66.7	66.7	205.3	Ⅲ
56	VOCs	叔丁苯	98066	—	83.3	29.6	29.6	29.6	29.6	201.9	Ⅲ
57	VOCs	1,4-二氯苯	106467	Ⅱ-B	83.3	29.6	29.6	29.6	29.6	201.9	Ⅲ
58	HMs	镉	7440439	I	50.9	8.8	8.8	66.7	66.7	201.8	Ⅲ
59	VOCs	1,1,2,2-四氯乙烷	79345	Ⅱ-B	64.8	66.7	29.6	8.8	29.6	199.5	Ⅲ
60	OCPs	δ-六六六	319868	Ⅱ-B	29.6	100.0	29.6	8.8	29.6	197.7	Ⅲ
61	PAEs	邻苯二甲酸二异丁酯	84695	—	100.0	8.8	29.6	29.6	29.6	197.7	Ⅲ
62	PAEs	邻苯二甲酸二苯酯	84628	—	100.0	8.8	29.6	29.6	29.6	197.7	Ⅲ
63	VOCs	甲苯	108883	Ⅲ	100.0	8.8	29.6	29.6	29.6	197.7	Ⅲ
64	VOCs	正丙苯	103651	—	100.0	8.8	29.6	29.6	29.6	197.7	Ⅲ
65	VOCs	四氯甲苯	106434	—	100.0	29.6	29.6	8.8	29.6	197.7	Ⅲ
66	PAEs	邻苯二甲酸二戊酯	131180	—	66.7	1.7	66.7	29.6	29.6	194.3	Ⅲ
67	HMs	银	7440224	—	1.7	8.8	8.8	100.0	66.7	186.0	Ⅲ
68	PAEs	邻苯二甲酸二丁氧基乙酯	117839	—	83.3	8.8	29.6	29.6	29.6	181.0	Ⅲ
69	VOCs	溴苯	108861	—	83.3	29.6	29.6	8.8	29.6	181.0	Ⅲ
70	VOCs	2-氯甲苯	95498	—	83.3	29.6	29.6	8.8	29.6	181.0	Ⅲ
71	VOCs	1,2,4-三甲苯	95636	—	83.3	29.6	29.6	8.8	29.6	181.0	Ⅲ
72	VOCs	1,3,5-三甲苯	108678	—	83.3	29.6	29.6	8.8	29.6	181.0	Ⅲ
73	PAHs	苯并(a) 蒽	56553	Ⅱ-B	8.8	66.7	66.7	29.6	8.8	180.5	Ⅲ
74	HMs	铜	7440508	—	64.8	8.8	8.8	66.7	29.6	178.7	Ⅲ
75	PAEs	邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯	605549	—	100.0	8.8	29.6	8.8	29.6	176.8	Ⅲ
76	VOCs	对二甲苯	106423	Ⅲ	100.0	8.8	29.6	8.8	29.6	176.8	Ⅲ
77	HMs	铊	7440280	—	1.7	29.6	8.8	66.7	66.7	173.5	Ⅲ
78	OCPs	β-硫丹	33213659	—	5.3	100.0	29.6	29.6	8.8	173.3	Ⅲ
79	ANTs	环丙沙星	85721331	—	54.4	66.7	8.8	29.6	8.8	168.3	Ⅳ
80	PAHs	萘	91203	Ⅱ-B	64.8	29.6	29.6	8.8	29.6	162.5	Ⅳ
81	PAHs	芴	86737	Ⅲ	64.8	8.8	29.6	29.6	29.6	162.5	Ⅳ
82	VOCs	1,2-二溴-3-氯丙烷	96128	Ⅱ-B	64.8	29.6	29.6	8.8	29.6	162.5	Ⅳ
83	VOCs	乙基苯	100414	Ⅱ-B	83.3	8.8	29.6	8.8	29.6	160.2	Ⅳ
84	VOCs	邻二甲苯	95476	Ⅲ	83.3	8.8	29.6	8.8	29.6	160.2	Ⅳ
85	VOCs	苯乙烯	100425	—	83.3	8.8	29.6	8.8	29.6	160.2	Ⅳ
86	PAEs	邻苯二甲酸二乙酯	84662	—	100.0	8.8	29.6	8.8	8.8	156.0	Ⅳ
87	HMs	汞	7439976	Ⅲ	1.7	8.8	8.8	66.7	66.7	152.6	Ⅳ
88	OCPs	硫丹硫酸盐	1031078	—	5.3	100.0	29.6	8.8	8.8	152.4	Ⅳ
89	VOCs	1,3-二氯苯	541731	Ⅲ	83.3	29.6	29.6	8.8	0.0	151.4	Ⅳ

续表 3

编号	类别	物质名称	CAS 号	致癌级别	环境暴露水平得分	持久性得分	生物累积性得分	生态风险得分	人体健康风险得分	综合得分	优先等级
90	ANTs	洛美沙星	98079517	—	8.8	100.0	8.8	29.6	1.7	148.9	IV
91	ANTs	氧氟沙星/非宁达	82419361	—	5.3	100.0	8.8	29.6	1.7	145.4	IV
92	VOCs	氯苯	108907	—	64.8	8.8	29.6	8.8	29.6	141.6	IV
93	PAEs	邻苯二甲酸二甲氧乙酯	117828	—	83.3	8.8	8.8	8.8	29.6	139.3	IV
94	PAEs	邻苯二甲酸二甲酯	131113	—	100.0	8.8	8.8	8.8	8.8	135.1	IV
95	VOCs	对异丙基甲苯	99876	—	83.3	8.8	29.6	8.8	0.0	130.5	IV
96	HMs	锡	7440315	—	34.2	8.8	8.8	66.7	8.8	127.2	IV
97	VOCs	异丙苯	98828	—	64.8	8.8	29.6	8.8	8.8	120.8	V
98	ANTs	诺氟沙星	70458967	—	19.2	66.7	1.7	29.6	1.7	119.0	V
99	PAHs	茚	83329	III	29.6	29.6	29.6	8.8	8.8	106.5	V
100	ANTs	四环素	60548	—	19.2	66.7	1.7	8.8	1.7	98.1	V
101	ANTs	磺胺间甲氧嘧啶	1220833	—	34.2	29.6	8.8	1.7	1.7	76.1	VI
102	ANTs	磺胺吡啶	144832	—	19.2	29.6	8.8	8.8	1.7	68.1	VI
103	ANTs	磺胺甲基嘧啶	127797	—	19.2	29.6	8.8	8.8	1.7	68.1	VI

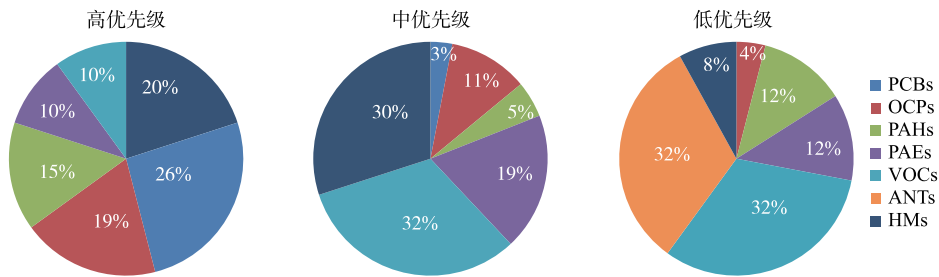


图 3 涨渡湖中各类别污染物的优先级分布

Fig.3 Contribution of each pollutant class to each ranking group for Lake Zhangdu

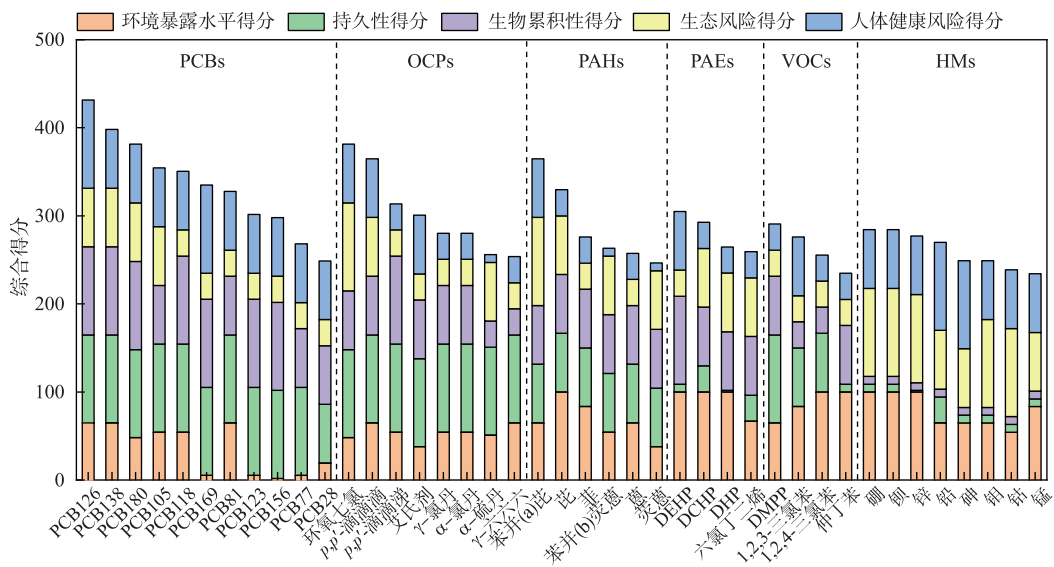


图 4 涨渡湖优先污染物清单

Fig.4 Priority pollutant list for Lake Zhangdu

水环境后可长期存在,并可通过介质迁移和食物链传递对水生生态系统和人体健康产生重大危害,因此仍是涨渡湖流域需要重点关注的优先污染物.在涨渡湖后期的污染管控过程中可适当开展生物修复工程^[64],通过微生物降解或植物吸收净化的方式来去除环境中残留的持久性有毒污染物.

对于6种PAHs(苯并(a)芘、芘、菲、蒽、荧蒽和苯并(b)荧蒽)优先污染物而言,虽然其环境持久性稍低于PCBs和OCPs,但由于环境中PAHs的来源相对较为广泛,其中苯并(a)芘和苯并(b)荧蒽主要来源于交通源柴油和汽油的燃烧过程,芘、菲、蒽和荧蒽则主要来源于煤炭和生物质的燃烧过程^[46],环境中PAHs的持续输入导致其环境暴露水平较高,而且这6种PAHs还具有高生物累积性和高毒性,进入水生生态系统后产生的生态风险和人体健康风险不容忽视.后期可通过使用天然气等清洁能源来替代煤炭,推广新能源汽车以及提高机动车尾气排放标准等减缓环境中PAHs污染.

PAE类优先污染物如DEHP、DCHP、DHP和DMPP作为增塑剂被广泛应用于塑料玩具、食品包装、个人护理品、医疗器械和农用塑料薄膜等多个领域^[65],在涨渡湖水体中普遍存在.此外这4种污染物不仅具有高生物累积性,还具有内分泌干扰效应和毒性效应,会对水生生态系统和人体健康造成不可逆的损害作用^[21],后期应加强这类塑料制品的回收和管理以减缓DEHP、DCHP和DHP等的污染.

涨渡湖水体中HM_s的环境检出浓度和检出率均非常高,可能与涨渡湖流域周边机械化工及金属冶炼工业分布较为集中有关^[66],其中8种HM_s优先污染物(硼、钡、锌、铅、砷、钼、钴和锰)还对生物具有显著毒性,且过量的污染输入给当地的水生态安全和人类健康造成了潜在的威胁,建议后期应严格限制周边点源污染排放,对部分污染严重企业采取改迁和关停措施.

VOC类优先污染物如六氯丁二烯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯和仲丁苯则作为重要的化工原料、中间体和有机溶剂,被广泛应用于煤化工、石油化工、燃料涂料制造、溶剂制造等过程^[24],在环境中的污染现象很普遍,同时这4种物质不仅具有难闻的特殊气味,还具有较强的生物累积性和三致效应,会对环境和人体健康造成严重的危害作用.随着我国工业化和城市化的快速发展,VOCs的生产量、使用量和排放量会逐年增加,后期需持续关注VOC类优先污染物在环境中的浓度变化,同时也应加强涨渡湖流域周边一些相关行业VOC_s无组织排放的控制和管理.

与其他研究不同的是本研究中ANTs的综合得分均较低,未被列入涨渡湖优先污染物清单,这可能与ANTs在涨渡湖水体中的检出浓度和检出率均较低有关.此外与其他6类污染物相比,ANTs的水溶性大、毒性低、在环境中易降解,产生的生态风险和人体健康暴露风险均较低.

3 优先污染物清单验证

本文旨在根据污染物环境实测浓度,综合考虑化学品持久性和生物累积性等毒害特性以及生态风险和人体健康暴露风险等毒性参数,采用多指标综合评分法于涨渡湖水体中筛选出41种优先污染物.由于涨渡湖的隶属地湖北省尚未发布优先污染物清单,以及目前还没有与涨渡湖流域优先污染物筛选相关的研究,为此在污染物初筛名单组成相类似的前提下,我们将本研究建立的涨渡湖优先污染物清单与一些国家或国际组织以及相关研究提出的优先污染物清单进行比对(表4).涨渡湖优先污染物清单中有22种为世界卫生组织国际癌症研究机构认定的致癌物,有19种列入了中国优先污染物清单^[14](共68种),31种列入了美国EPA水环境优先污染物清单^[40](共129种),22种列入了欧盟水框架优先污染物清单^[11](共48种),有23种列入了朱菲菲等提出的中国地下水优先污染物清单^[8],有11种列入了杜士林等提出的沙颍河流域优先污染物清单^[67],有12种列入了王莉等提出的辽河流域优先污染物清单^[68],有27种物质在《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中有相应的水质监测指标,表明本研究构建的多指标综合评分法能较为客观地筛选出地表水环境中具有潜在危害的优先污染物.

由表4可知,本研究所筛选出来的8种OCPs、11种PCBs和6种PAHs均被列入美国EPA优先污染物清单,其中环氧七氯、艾氏剂、 γ -氯丹、 α -氯丹、 α -硫丹这5种OCPs以及芘、菲、蒽这3种PAHs未被列入我国现有的优先污染物研究清单中.同时本研究筛选出来的1种PAE(DEHP)、3种HM_s(锌、砷、铅)和2种VOCs(六氯丁二烯、1,2,4-三氯苯)被列入美国EPA水环境优先污染物清单,而只有其中2种HM_s(铅、砷)被列入我国现有的优先污染物清单中,而其他6种HM_s(硼、钡、锌、钼、钴和锰)、4种PAEs(DEHP、DCHP、

表4 涨渡湖优先污染物清单与其他清单的对比

Tab.4 Comparison of prioritization results of Lake Zhangdu with other literature studies

编号	物质名称	致癌级别	中国 ^[14] (1991年)	美国 ^[40] (2014年)	欧盟 ^[11] (2013年)	中国地下水 ^[8] (2013年)	沙颍河流域 ^[67] (2020年)	辽河流域 ^[68] (2005年)	GB3838- 2002
1	PCB126	I	√	√	√	√	—	—	√
2	PCB138	—	√	√	√	√	—	—	√
3	PCB180	—	√	√	√	√	—	—	√
4	PCB105	—	√	√	√	√	—	—	√
5	PCB118	—	√	√	√	√	—	—	√
6	PCB169	I	√	√	√	√	—	—	√
7	PCB81	I	√	√	√	√	—	—	√
8	PCB123	I	√	√	√	√	—	—	√
9	PCB156	I	√	√	√	√	—	—	√
10	PCB77	I	√	√	√	√	—	—	√
11	PCB28	—	√	√	√	√	√	—	√
12	环氧七氯	—	—	√	√	√	—	—	√
13	<i>p,p'</i> -滴滴涕	—	√	√	√	√	√	—	—
14	<i>p,p'</i> -滴滴涕	II-A	√	√	√	√	√	—	√
15	艾氏剂	II-A	—	√	√	√	√	—	—
16	γ -氯丹	II-B	—	√	—	√	—	—	—
17	α -氯丹	II-B	—	√	—	√	√	—	—
18	α -硫丹	—	—	√	√	—	—	—	—
19	γ -六六六	II-B	√	√	—	√	√	√	√
20	苯并(a)芘	I	√	√	√	√	√	√	√
21	芘	III	—	√	—	—	—	√	—
22	菲	III	—	√	—	—	—	√	—
23	蒽	III	—	√	√	√	—	√	—
24	荧蒽	III	√	√	√	√	—	√	—
25	苯并(b)荧蒽	II-B	√	√	√	√	—	√	—
26	DEHP	II-B	—	√	√	—	—	√	√
27	DCHP	—	—	—	—	—	—	—	—
28	DHP	—	—	—	—	—	—	—	—
29	DMPP	—	—	—	—	—	—	—	—
30	六氯丁二烯	III	—	√	√	√	√	√	√
31	1,2,3-三氯苯	—	—	—	—	—	—	√	√
32	1,2,4-三氯苯	—	—	√	—	—	—	√	√
33	仲丁苯	—	—	—	—	—	—	√	—
34	硼	—	—	—	—	—	—	—	√
35	钡	—	—	—	—	—	—	—	√
36	锌	—	—	√	—	—	—	—	√
37	铅	II-B	√	√	√	—	√	—	√
38	砷	I	√	√	—	—	√	—	√
39	钼	—	—	—	—	—	—	—	√
40	钴	II-B	—	—	—	—	√	—	√
41	锰	—	—	—	—	—	—	—	√
	总计	22	19	31	22	23	11	12	27

“√”表示该物质同时也被列入其他优先污染物清单。

DHP 和 DMPP) 和 4 种 VOCs(六氯丁二烯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯和仲丁苯)未被列入我国现有的优先污染物清单中。我国优先污染物名单自 1991 年确定以来尚未更新,随着社会经济的快速发展,环境中污染物的种类及赋存浓度均发生了巨大的变化,先前确定的优先污染物名单已不能满足我国现有的污染防控需求;而且不同区域人类活动强度和社会发展程度差异导致各区域化学品生产、使用和排放差异巨大,不同地表水环境流域污染输入过程及生态系统服务功能同样存在较大差别。因此,在今后开展优先污染物的筛查研究时,应基于污染物的环境实测浓度、毒害性及生态风险和人体健康风险等参数建立因地制宜的优先污染物名单。此外,随着仪器分析技术的不断提升,通过靶向分析和高通量非靶向分析环境中化学品的污染水平和赋存状况可建立更加全面的污染物基础数据库,从而更有利于优先污染物清单的建立^[32,69],以期形成以保护水生生物和人类健康为最终目标的优先污染物水质基准,从而为地表水环境污染物管控及治理提供方法学支撑和科学依据。

4 结论

本研究优化构建了一种多指标综合评分法,旨在根据污染物环境实测浓度,综合考虑化学品持久性和生物累积性等毒害特性以及生态风险和人体健康暴露风险等毒性参数,采用科学权重赋分方法,基于污染物的综合得分高低排序对地表水环境中的优先污染物进行定量筛选,并应用于涨渡湖水体中优先污染物清单的建立。

1) 本研究优化构建的多指标综合评分法,综合考虑了污染物的环境暴露水平、持久性、生物累积性、生态风险和人体健康风险 5 个评价指标,采用 2/3 累计秩赋分法,以筛选识别地表水环境中的优先污染物。

2) 本研究构建的多指标综合评分法可成功地运用于涨渡湖水体中优先污染物清单的建立,可从涨渡湖水体 7 类 151 种特征污染物初筛名单中筛查出 41 种优先污染物,主要包括 11 种 PCBs、8 种 OCPs、6 种 PAHs、8 种 HMs、4 种 PAEs 和 4 种 VOCs,从而为涨渡湖流域水污染监测和管控提供理论指导。

3) 鉴于不同地表水环境污染状况不同,基于本研究构建的多指标综合评分法可建立因地制宜的优先污染物清单,更有利于形成以保护水生生物和人类健康为最终目标的优先污染物水质基准,从而为地表水环境污染物管控及治理提供方法学支撑和科学依据。

5 附录

附表 I 见电子版(DOI: 10.18307/2022.0109)。

6 参考文献

- [1] <https://www.cas.org/support/documentation/chemical-substances>.
- [2] Feron VJ, Cassee FR, Groten JP *et al*. International issues on human health effects of exposure to chemical mixtures. *Environmental Health Perspectives*, 2002, **110**(Suppl 6): 893-899. DOI: 10.1289/ehp.02110s6893.
- [3] Guillén D, Ginebreda A, Farré M *et al*. Prioritization of chemicals in the aquatic environment based on risk assessment: Analytical, modeling and regulatory perspective. *Science of the Total Environment*, 2012, **440**: 236-252. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.064.
- [4] Kumar A, Xagorarakis I. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine-disrupting chemicals in US surface and finished drinking waters: A proposed ranking system. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(23): 5972-5989. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.048.
- [5] Zhang YQ, Johnson AC, Su C *et al*. Which persistent organic pollutants in the rivers of the Bohai Region of China represent the greatest risk to the local ecosystem?. *Chemosphere*, 2017, **178**: 11-18. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.137.
- [6] Wang LY, Li B, Li JX *et al*. Priority pollutants and their ecological risk in typically urbanized river of Shenyang. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(1): 25-34. [王立阳, 李斌, 李佳熹等. 沈阳市典型城市河流优先控制污染物筛选及生态环境风险评估. 环境科学研究, 2019, **32**(1): 25-34.]
- [7] Halfon E, Galassi S, Brüggemann R *et al*. Selection of priority properties to assess environmental hazard of pesticides.

- Chemosphere*, 1996, **33**(8): 1543-1562. DOI: 10.1016/0045-6535(96)00274-3.
- [8] Zhu FF, Qin PF, Zhang J *et al.* Screening of priority organic pollutants in groundwater of China. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2013, **3**(5): 443-450. [朱菲菲, 秦普丰, 张娟等. 我国地下水环境优先控制有机污染物的筛选. 环境工程技术学报, 2013, **3**(5): 443-450.]
- [9] Wang YZ, Zhang YH, Zhao Y *et al.* Comparison on screening and sorting methods of environmental priority pollutants at home and abroad. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2018, **8**(4): 456-464. [王一喆, 张亚辉, 赵莹等. 国内外环境优先污染物筛选排序方法比较. 环境工程技术学报, 2018, **8**(4): 456-464.]
- [10] US EPA. Toxic and priority pollutants under the Clean Water Act; EPA 40 CFR Part 423, Appendix A. <http://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-underclean-water-act>.
- [11] Sands P, Galizzi P. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327 22.12.2000 p. 1). Documents in European Community Environmental Law. Cambridge: Cambridge University Press, 2000: 879-969. DOI: 10.1017/cbo9780511610851.056.
- [12] Dunn AM. A relative risk ranking of selected substances on Canada's national pollutant release inventory. *Human and Ecological Risk Assessment: an International Journal*, 2009, **15**(3): 579-603. DOI: 10.1080/10807030902892562.
- [13] Guinée JB, Heijungs R, van Oers LFCM *et al.* USES uniform system for the evaluation of substances inclusion of fate in LCA characterisation of toxic releases applying USES 1.0. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 1996, **1**(3): 133-138.
- [14] Zhou WM, Fu DQ, Sun ZG. Determination of black list of China's priority pollutants in water. *Research of Environmental Sciences*, 1991, **4**(6): 9-12. DOI: 10.13198/j.res.1991.06.11.zhouwm.002. [周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定. 环境科学研究, 1991, **4**(6): 9-12.]
- [15] Li Z, Li M, Liu X *et al.* Identification of priority organic compounds in groundwater recharge of China. *Science of the Total Environment*, 2014, **493**: 481-486. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.005.
- [16] Li MR, Wang YF, Teng YG *et al.* Application of comprehensive evaluation for screening of typical pollutants in groundwater of the Liao River basin. *Journal of Beijing Normal University: Natural Science*, 2015, **51**(1): 64-68. [李沫蕊, 王亚飞, 滕彦国等. 应用综合评分法筛选下辽河平原区域地下水典型污染物. 北京师范大学学报: 自然科学版, 2015, **51**(1): 64-68.]
- [17] Cui XY ed. Overview of risk assessment for chemical pollution and human health in the world. Beijing: Science Press, 2010. [崔骁勇. 国内外化学污染物环境与健康风险排序比较研究. 北京: 科学出版社, 2010.]
- [18] Shi YG, Cai FS, Chen JH *et al.* Identifying priority pollutants in the Yangtze River in Chongqing city using high throughput screening approach. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, **14**(2): 129-139. [石运刚, 蔡凤珊, 陈静华等. 基于高通量分析的长江干流重庆段重点关注污染物筛选. 生态毒理学报, 2019, **14**(2): 129-139.]
- [19] Li CC, Huo SL, Yu ZQ *et al.* National investigation of semi-volatile organic compounds (PAHs, OCPs, and PCBs) in lake sediments of China: Occurrence, spatial variation and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 2017, **579**: 325-336. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.097.
- [20] Li Y, Zhang LY, Liu XS *et al.* Ranking and prioritizing pharmaceuticals in the aquatic environment of China. *Science of the Total Environment*, 2019, **658**: 333-342. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.048.
- [21] Kim YJ, Kim EY, Ryu JC. Identification of estrogenic genes responding to phthalate esters treatment in human MCF-7 cells. *Molecular & Cellular Toxicology*, 2011, **7**(2): 163-170. DOI: 10.1007/s13273-011-0022-0.
- [22] Li Y, Ding J, Zhang LY *et al.* Occurrence and ranking of pharmaceuticals in the major rivers of China. *Science of the Total Environment*, 2019, **696**: 133991. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133991.
- [23] Pei SW, Zhou JL, Liu ZT. Research progress on screening of environment priority pollutants. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2013, **3**(4): 363-368. [裴淑玮, 周俊丽, 刘征涛. 环境优控污染物筛选研究进展. 环境工程技术学报, 2013, **3**(4): 363-368.]
- [24] Liang XM, Sun XB, Xu JT *et al.* Industrial volatile organic compounds (VOCs) emission inventory in China. *Environmental Science*, 2020, **41**(11): 4767-4775. DOI: 10.13227/j.hjkk.202004163. [梁小明, 孙西勃, 徐建铁等. 中国工业源挥发性有机物排放清单. 环境科学, 2020, **41**(11): 4767-4775.]
- [25] IARC (International Agency for Research on Cancer), 2017. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>.

- [26] He B, Yun ZJ, Shi JB *et al.* Research progress of heavy metal pollution in China: Sources, analytical methods, status, and toxicity. *Chinese Science Bulletin*, 2013, **58**(2): 134-140. DOI: 10.1007/s11434-012-5541-0.
- [27] Shi JB, Cai Y. Environmental chemistry and toxicology of heavy metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **202**: 110926. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110926.
- [28] He ZF, Li FL, Dominech S *et al.* Heavy metals of surface sediments in the Changjiang (Yangtze River) Estuary: Distribution, speciation and environmental risks. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, **198**: 18-28. DOI: 10.1016/j.gexplo.2018.12.015.
- [29] Rao QH, Sun ZG, Tian LP *et al.* Assessment of arsenic and heavy metal pollution and ecological risk in inshore sediments of the Yellow River estuary, China. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 2018, **32**(10): 2889-2902. DOI: 10.1007/s00477-018-1588-z.
- [30] Gao B, Gao L, Gao JJ *et al.* Simultaneous evaluations of occurrence and probabilistic human health risk associated with trace elements in typical drinking water sources from major river basins in China. *Science of the Total Environment*, 2019, **666**: 139-146. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.148.
- [31] Fan JY, Jian X, Shang F *et al.* Underestimated heavy metal pollution of the Minjiang River, SE China: Evidence from spatial and seasonal monitoring of suspended-load sediments. *Science of the Total Environment*, 2021, **760**: 142586. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142586.
- [32] Bu QW, Wang DH, Wang ZJ. A risk-based screening approach for priority organic contaminants at the watershed scale: Method development. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, **11**(1): 61-69. DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20150415007. [卜庆伟, 王东红, 王子健. 基于风险分析的流域优先有机污染物筛查: 方法构建. 生态毒理学报, 2016, **11**(1): 61-69.]
- [33] Mansour F, Al-Hindi M, Saad W *et al.* Environmental risk analysis and prioritization of pharmaceuticals in a developing world context. *Science of the Total Environment*, 2016, **557/558**: 31-43. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.023.
- [34] US Environmental Protection Agency (USEPA). Estimation program interface (EPI) suite version 411th ed, 2012.
- [35] European C. Technical guidance documents (TGD) on risk assessment for new and existing substances. <http://ecbjrcit/existing-chemicals/>.
- [36] Zhang LL, Shen LN, Qin S *et al.* Quinolones antibiotics in the Baiyangdian Lake, China: Occurrence, distribution, predicted no-effect concentrations (PNECs) and ecological risks by three methods. *Environmental Pollution*, 2020, **256**: 113458. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113458.
- [37] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China ed. HJ 831-2017 Technical guideline for deriving water quality criteria for the protection of freshwater aquatic organisms. Beijing: Standards Press of China, 2017. [国家环境保护总局. HJ 831-2017 淡水水生生物水质基准制定技术指南. 北京: 中国标准出版社, 2017.]
- [38] Gao P, Li ZY, Gibson M *et al.* Ecological risk assessment of nonylphenol in coastal waters of China based on species sensitivity distribution model. *Chemosphere*, 2014, **104**: 113-119. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.076.
- [39] Duboudin C, Ciffroy P, Magaud H. Effects of data manipulation and statistical methods on species sensitivity distributions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, **23**(2): 489. DOI: 10.1897/03-159.
- [40] US EPA. Quality criteria for water. Springfield, Virginia: US Department of Commerce, National Technical Information Service, US EPA, 1986.
- [41] OECD. Report of the OECD workshop on extrapolation of laboratory aquatic toxicity data to the real environment. Environment Monographs No. 59. Paris: OECD, 1992.
- [42] Jin XW, Wang YY, Wang ZJ. Methodologies for deriving aquatic life criteria (ALC): Data screening and model calculating. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, **9**(1): 1-13. DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20130222001. [金小伟, 王业耀, 王子健. 淡水水生态基准方法学研究: 数据筛选与模型计算. 生态毒理学报, 2014, **9**(1): 1-13.]
- [43] Duan XL ed. Highlights of the Chinese exposure factors handbook. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 2013. [段小丽. 中国人群暴露参数手册. 北京: 中国环境出版社, 2013.]
- [44] Integrated Risk Information System (IRIS), 2014. <http://www.epa.gov/iris/index.html>.
- [45] Ding QQ, Gong XH, Jin M *et al.* The biological pump effects of phytoplankton on the occurrence and benthic bioaccumulation of hydrophobic organic contaminants (HOCs) in a hypereutrophic lake. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, **213**: 112017. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112017.

- [46] Zhao ZH, Gong XH, Zhang L *et al.* Riverine transport and water-sediment exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along the middle-lower Yangtze River, China. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **403**: 123973. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123973.
- [47] Ai SH, Gao XY, Wang XN *et al.* Exposure and tiered ecological risk assessment of phthalate esters in the surface water of Poyang Lake, China. *Chemosphere*, 2021, **262**: 127864. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127864.
- [48] Zhi H, Zhao ZH, Zhang L. The fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in water from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China. *Chemosphere*, 2015, **119**: 1134-1140. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.054.
- [49] Wei LF, Tadesse AW, Wang J. Organohalogenated contaminants (OHCs) in surface sediments and water of East Dongting Lake and Hong Lake, China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, **76**(2): 157-170. DOI: 10.1007/s00244-018-0564-4.
- [50] Wang CL, Zou XQ, Zhao YF *et al.* Distribution, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water and suspended sediments from the middle and lower reaches of the Yangtze River, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(17): 17158-17170. DOI: 10.1007/s11356-016-6846-3.
- [51] Jiang S, Sun BH, Xu B *et al.* Characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides in water and surface sediment from main estuaries of Chaohu Lake. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(6): 1228-1236. [姜珊, 孙丙华, 徐彪等. 巢湖主要湖口水体和表层沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评价. 环境化学, 2016, **35**(6): 1228-1236.]
- [52] Qin N, He W, Kong XZ *et al.* Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water-SPM-sediment system of Lake Chaohu, China. *Science of the Total Environment*, 2014, **496**: 414-423. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.07.045.
- [53] He Y, Wang QM, He W *et al.* The occurrence, composition and partitioning of phthalate esters (PAEs) in the water-suspended particulate matter (SPM) system of Lake Chaohu, China. *Science of the Total Environment*, 2019, **661**: 285-293. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.161.
- [54] Cheng JD, Ren XM, Qiu Y *et al.* Distribution, source and risk assessment of PCBs in the upstream of Taihu Lake basin. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, **29**(12): 2433-2440. [程加德, 任晓鸣, 邱阳等. 太湖上游多氯联苯的分布、来源及风险评价. 生态环境学报, 2020, **29**(12): 2433-2440.]
- [55] Gao XY, Li J, Wang XN *et al.* Exposure and ecological risk of phthalate esters in the Taihu Lake basin, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **171**: 564-570. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.01.001.
- [56] Wang YZ, Zhang J, Zhou XS *et al.* Seasonal pollution characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface water of Baiyangdian Lake. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 964-978. DOI: 10.13227/j.hjkk.201608150. [王乙震, 张俊, 周绪申等. 白洋淀多环芳烃与有机氯农药季节性污染特征及来源分析. 环境科学, 2017, **38**(3): 964-978.]
- [57] Gao QS, Jiao LX, Yang L *et al.* Occurrence and ecological risk assessment of typical persistent organic pollutants in Baiyangdian Lake. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1616-1627. DOI: 10.13227/j.hjkk.201707190. [高秋生, 焦立新, 杨柳等. 白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估. 环境科学, 2018, **39**(4): 1616-1627.]
- [58] Dai GH, Liu XH, Liang G *et al.* Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and poly chlorinated biphenyls (PCBs) in surface water and sediments from Baiyangdian Lake in North China. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, **23**(10): 1640-1649. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60633-X.
- [59] Yang J, Qadeer A, Liu M *et al.* Occurrence, source, and partition of PAHs, PCBs, and OCPs in the multiphase system of an urban lake, Shanghai. *Applied Geochemistry*, 2019, **106**: 17-25. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.04.023.
- [60] Bhutto SUA, Xing XL, Shi MM *et al.* Occurrence and distribution of OCPs and PAHs in water, soil and sediment of Daye Lake. *Journal of Geochemical Exploration*, 2021, **226**: 106769. DOI: 10.1016/j.gexplo.2021.106769.
- [61] Gao QS, Zhao YH, Jiao LX *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds in Baiyangdian Lake. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2048-2055. DOI: 10.13227/j.hjkk.201710232. [高秋生, 赵永辉, 焦立新等. 白洋淀水体挥发性有机物污染特征与风险评估. 环境科学, 2018, **39**(5): 2048-2055.]
- [62] Kong JJ, Dai YX, Han MS *et al.* Nitrated and parent PAHs in the surface water of Lake Taihu, China: Occurrence, distribution, source, and human health risk assessment. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, **102**: 159-169. DOI: 10.1016/j.jes.2020.09.025.

- [63] UNEP. The Stockholm Convention on Persistent organic pollutants. United Nations Environmental Programme, 2001. <http://chm.pops.int/Convention/ConventionText/tabid/2232/Default.aspx>.
- [64] Huang X, Luo YR, Hu Z *et al.* Recent advance in the study of persistent organic pollutants bioremediation. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, **26**(3): 353-361. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2006.03.001. [黄栩, 骆苑蓉, 胡忠等. 持久性有机污染物(POPs)生物修复研究进展. 环境科学学报, 2006, **26**(3): 353-361.]
- [65] Li YY, He W, Liu WX *et al.* Impacts of anthropogenic activities on spatial variations of phthalate esters in water and suspended particulate matter from China's lakes. *Science of the Total Environment*, 2020, **724**: 138281. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138281.
- [66] He R, Deng B, Du JZ *et al.* Response to the anthropogenic impact on heavy metals in the sediment core from the Swan oxbow in the middle Yangtze River. *Journal of East China Normal University: Natural Science*, 2012, (4): 173-180. [何荣, 邓兵, 杜金洲等. 长江中游天鹅洲沉积物重金属元素记录对流域人类活动的响应. 华东师范大学学报: 自然科学版, 2012, (4): 173-180.]
- [67] Du SL. The research on screening of priority pollutants in the water environment and potential ecological risk assessment in Shaying River Basin [Dissertation]. Guilin: Guilin University of Technology, 2020. [杜士林. 沙颍河流域水环境优控污染物筛选及潜在生态风险评价研究[学位论文]. 桂林: 桂林理工大学, 2020.]
- [68] Wang L, Wang Y, Lu Y *et al.* The sifting of priority control organic pollutants in Hunhe River of Liaohe Basin in Shenyang city. *Environmental Monitoring in China*, 2005, **21**(6): 59-62. [王莉, 王玉平, 卢迎红等. 辽河流域浑河沈阳段地表水重点控制有机污染物的筛选. 中国环境监测, 2005, **21**(6): 59-62.]
- [69] Sui Q, Wang B, Zhao WT *et al.* Identification of priority pharmaceuticals in the water environment of China. *Chemosphere*, 2012, **89**(3): 280-286. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.04.037.

附表 I 污染物的前处理及仪器分析方法

Attached tab. I Pretreatment and instrumental analysis of pollutants

化学品类别	样品前处理	仪器分析	检测限和回收率
多氯联苯 (PCBs)	(1)取 2 L 水样用 GF/F 膜过滤,用 4 mol/L 硫酸将 pH 调至 5~7,加入 100 ng 的 PAHs 内标(苊-d10、菲-d10、芴-d12、苜-d12)和 10 ng 的 OCPs 和 PCBs 内标(四氯间二甲苯);(2) C18 小柱固相萃取;(3) 20 mL 二氯甲烷进行洗脱;(4)洗脱液用 5 mL 正己烷旋蒸置换,最后氮吹浓缩定容至 0.5 mL 待测.	(1)气相色谱仪(Agilent 7890A) (2)火焰离子化检测器(FID)	(1)0.04~0.60 ng/L (2)67%~113%
有机氯农药 (OCPs)		(1)气相色谱仪(Agilent 7890A) (2) ⁶³ Ni μ -ECD 检测器	(1)0.01~0.43 ng/L (2)78%~110%
邻苯二甲酸酯 (PAEs)		(1)气相色谱仪(Agilent 7890A) (2) ⁶³ Ni μ -ECD 检测器	(1)5.3~31.2 ng/L (2)71%~112%
多环芳烃 (PAHs)		(1)高效液相色谱仪(Agilent 1200) (2)二级管阵列检测器(DAD) 串联荧光检测器(FLD)	(1)0.09~3.01 ng/L (2)72%~105%
挥发性有机物 (VOCs)	(1)于 40 mL 的样品瓶中加入 25 mg 的抗坏血酸;(2)采集完水样后加入 0.5 mL 的 6 mol/L 盐酸溶液,保证瓶内无气泡后立即封口待测.	(1)气相色谱-质谱联用仪 (Thermo DSQ)	(1)1.0~22.0 ng/L (2)76%~107%
抗生素 (ANTs)	(1)取 2 L 水样用 GF/F 膜过滤,再加入 0.4 g Na ₂ EDTA,调节 pH 至 3,加入 100 ng 内标; (2)HLB小柱固相萃取;(3)10 mL 甲醇进行洗脱,洗脱液经柔和氮吹定容至 0.5 mL 待测.	(1)超高效液相色谱-质谱-质谱联用仪(Waters X-TQD)	(1)0.01~1.51 ng/L (2)38%~180%
金属元素 (HMs)	(1)取 15 mL 水样用 GF/F 膜过滤; (2)酸化(硝酸:水=1:1),充分摇匀后待测.	(1)电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 7700x)	(1)0.005~5.0 μ g/L