

泄洪对典型有机污染物迁移转化行为的影响——以丹江口水库为例*

张 胜^{1,2}, 苏紫颖^{1,3}, 林 莉^{1,2**}, 陶晶祥^{1,2}, 潘 雄^{1,2}, 董 磊^{1,2}

(1: 长江科学院流域水环境研究所, 武汉 430010)

(2: 流域水资源与生态环境科学湖北省重点实验室, 武汉 430010)

(3: 河海大学环境学院, 南京 210098)

摘 要: 随着高坝水库的建设, 大坝泄洪雾化对生态环境的影响已得到较多研究, 而泄洪雾化对污染物迁移转化行为的影响尚未引起关注. 本研究于 2019 年对丹江口大坝泄洪期间坝前和坝下多个断面进行了采样调查, 分析了水体中 16 种多环芳烃 (PAHs) 和 6 种邻苯二甲酸酯 (PAEs) 的浓度. 发现泄洪后坝下水体中检测出的 8 种 PAHs 和 5 种 PAEs 浓度相比于坝前总体上均呈现沿程降低趋势, 与坝前断面相比, PAHs 在坝下 1、5 和 10 km 处的浓度下降比例范围分别为 8.1%~100%、26.2%~100% 和 36.7%~100%, 均值为 34.6%、64.8% 和 75.7%; 对应的 PAEs 浓度下降比例范围分别为 0.9%~38.7%、33.7%~71.8% 和 61.1%~87.5%, 均值为 21.5%、47.0% 和 71.3%. 基于野外观测结果, 从理论上推测分析了大坝泄洪雾化影响坝下水体 PAHs 和 PAEs 迁移转化的途径和作用机制, 包括污染物的化学氧化、光降解和吸附等. 本研究对于开展泄洪雾化条件下水体中污染物迁移转化行为研究具有借鉴意义.

关键词: 泄洪雾化; 有机污染物; 迁移转化; 光降解; 溶解氧; 丹江口水库

The influence of flood discharge on the migration and transformation of typical organic pollutants: A case study on the Danjiangkou Reservoir*

Zhang Sheng^{1,2}, Su Ziyang^{1,3}, Lin Li^{1,2**}, Tao Jingxiang^{1,2}, Pan Xiong^{1,2} & Dong Lei^{1,2}

(1: *Basin Water Environmental Research Department, Changjiang River Scientific Research Institute, Wuhan 430010, P.R. China*)

(2: *Key Lab of Basin Water Resource and Eco-Environmental Science in Hubei Province, Wuhan 430010, P.R. China*)

(3: *College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, P.R. China*)

Abstract: With the construction of high dam and large reservoirs, there have been many studies on the impact of flood discharge atomization on the ecological environment, but the impact of flood discharge atomization on pollutant migration and transformation behavior has not attracted attention. In this paper, water samples in multiple sections in front of and below the dam during the flood discharge of the Danjiangkou reservoir in 2019 were collected, the concentrations of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 6 phthalate acid esters (PAEs) in the water samples were analyzed. It was found that the concentrations of 8 PAHs and 5 PAEs detected in the water below the dam after the flood discharge showed a decreasing trend along the river compared to the section in front of the dam. By comparing the concentration of the section in front of the dam, the concentration reduction ratio of PAHs at 1 km, 5 km and 10 km below the dam was 8.1%–100%, 26.2%–100% and 36.7%–100%, respectively; and the mean values was 34.6%, 64.8% and 75.7%; the concentration reduction ratio of PAEs was 0.9%–38.7%, 33.7%–71.8%, 61.1%–87.5%, respectively; and the average value was 21.5%, 47.0% and 71.3%. Based on the field observation results, the possible migration and transformation pathways and mechanisms of PAHs and PAEs in Danjiangkou Reservoir by dam flood discharge were

* 2021-03-24 收稿; 2021-06-28 收修改稿.

国家自然科学基金项目 (52179057)、中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目 (CKSF2021480/SH, CKSF2017062/SH) 和湖北省自然科学基金面上项目 (2020CFB663) 联合资助.

** 通信作者; E-mail: linli1229@hotmail.com.

analyzed. Photodegradation, chemical oxidation, and adsorption of pollutants were considered as the main mechanisms. This study has implications for researching the migration and transformation behaviors of pollutants in water bodies under flood discharge fogging conditions.

Keywords: Flood discharge atomization; organic pollutants; migration and transformation; photodegradation; dissolved oxygen; Danjiangkou Reservoir

近年来,我国水库大坝建设取得突破性进展^[1]. 据统计,2014年我国30 m以上大坝有6539座,占全球的43%,居世界第一,其中还有一大批300 m左右的超高坝水库在建^[2]. 由于防洪需要,水库在汛期常常需要腾库泄洪以降低水位. 这些水库大坝均具有“高水头、高流速及大流量”等特点,在泄洪时会产生雾化现象^[3]. 大坝泄洪雾化及其对生态环境的影响逐渐得到关注,国内外学者研究了泄洪雾化形成机理^[4]、雾化雨滴粒径和强度^[5]、雾化水体溶解氧过饱和^[6]及鱼类死亡问题^[7]、雾化对周边环境湿度的影响^[8]等,但极少见到泄洪雾化对水体中污染物迁移转化行为的影响研究.

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)和邻苯二甲酸酯类(phthalic acid ester, PAEs)是环境中广泛存在的有毒有机污染物,PAHs主要来源于含碳物质的不完全燃烧,PAEs则作为增塑剂被广泛使用,属于内分泌干扰物^[9-10]. 我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)对地表水中PAHs和PAEs浓度均有限制要求,环境介质中PAHs和PAEs等有机污染物的分布、来源及迁移转化是环境保护领域关注的热点问题^[11-12]. 位于汉江上游的丹江口水库是南水北调中线工程水源地,自2014年12月中线工程通水以来,已成为京津冀地区20多个城市的重要水源. 对汉江流域的有机污染物相关研究显示,汉江水体中鱼类食用健康风险部分超出美国环境保护署、瑞典环境保护局、荷兰建设和环境部推荐的可接受水平^[13]. 在长达4年的监测中发现,汉江水体中检测出的有机污染物共有20种,其中PAHs占40%,PAEs占20%,且与其他典型水体相比,汉江水体中各点位的PAEs总量的平均值较高^[14]. 以上研究结果表明该区域的有机污染物存在一定的生态风险,但在丹江口水库泄洪雾化的特殊条件下,典型有机污染物在大坝上下游的迁移转化行为尚不清楚.

理论上泄洪雾化对水体中有机污染物的去除有促进作用. 大坝泄洪雾化可导致水体溶解氧急剧过饱和,水体氧化还原电位发生改变,同时增大污染物和光敏物质与太阳光的接触面积,在此独特的条件下易产生活性物质,有利于促进水体中有机污染物的光降解和化学氧化降解. 同时,泄洪时水体溶解氧和氧化还原条件发生改变,下泄水体中浓度较高的铁锰共存物等物质由于氧化作用生成粒径较大的絮凝物沉淀,导致水体中的有机污染物被吸附向沉积物中迁移而得到去除.

本研究以水体中常见的有机污染物PAHs和PAEs为研究对象,通过对丹江口大坝泄洪雾化进行野外原位观测,分析泄洪条件下坝前和坝下多个断面水体中有机污染物的浓度变化;基于实际观测结果,从理论上分析泄洪雾化对水体中有机污染物去除的可能途径和作用机制. 本文研究成果可为科学评估大型水利工程对水体中污染物迁移转化行为的影响提供科学依据.

1 材料和方法

1.1 研究区概况

丹江口水库(32°36′~33°48′N,110°49′~110°59′E)位于长江最大支流汉江的上游,是我国第二大水库,集供水、防洪、灌溉、发电效益为一体. 丹江口大坝位于汉江与丹江的交汇处,坝体高程176.6 m,正常蓄水位170 m,库区集水面积95200 km²,年平均入库水量约38.78亿 m³^[15].

1.2 研究对象

选择环境中优先控制的16种PAHs和6种PAEs为研究对象. 16种PAHs分别为萘(Nap)、菲(Phe)、屈(Chr)、蒽(An)、芘(Py)、苊(Flu)、芘(Pyr)、荧蒽(Fla)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苊(Ace)、苯并(a)蒽(BaA)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、蒽(Ant)、茚并(1,2,3-cd)芘(InP)、二苯并(a,h)蒽(DahA)、苯并(ghi)芘(BghiP);6种PAEs分别为邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸丁基苯酯(BBP). PAHs混合标准溶液(Lot 214101426,纯度99%)和PAEs混合标准溶液(Lot214031130,纯度99%)均由

AccuStandard 公司提供. 正己烷、丙酮和乙酸乙酯均为色谱纯, 由美国 Fisher Chemical 公司提供. 分别取一定量的混合标准溶液, 用正己烷稀释成浓度为 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.6、2.0 mg/L 的工作溶液, 绘制标准曲线.

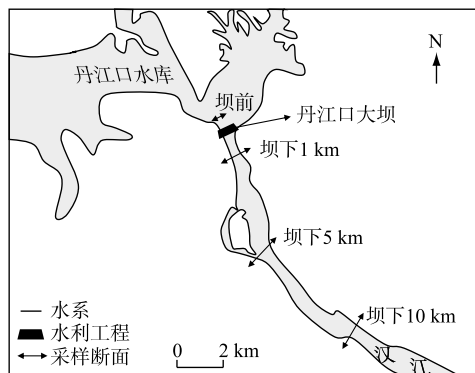


图 1 采样点分布

Fig.1 Distribution of sampling sites

1.3 样品采集与测定

本研究于 2019 年 9 月 16 日丹江口水库泄洪期间进行采样, 在丹江口水库及下游共布置 4 个断面, 分别为坝前、坝下 1 km、坝下 5 km 和坝下 10 km 处(图 1), 采样调查从上游至下游断面依次完成. 采样期间泄洪情况为 3 表孔加 5 深孔泄洪, 累计下泄流量超 5000 m³/s. 用 4 L 棕色玻璃瓶采集表层水样, 每个样品采集 3 个平行样. 将现场采集的水样过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜, 通过固相萃取装置和 C18 萃取小柱萃取分离, 采用旋转蒸发仪浓缩后, 用正己烷将样品定容至 1 mL. 采用 GC-MS(7890B/5977A, Agilent, 美国) 对污染物进行检测, 检测方法参考本课题组前期研究^[16]. 对水体中的溶解氧、硝酸根(以 N 计)、铁离子和锰离子分别采用水质多参数监测仪(EXO1, YSI, 美国)、紫外可见分光光度

计(UV-2600, Shimadzu, 日本)和电感耦合等离子体质谱仪(NexION 300X, PerkinElmer, 美国)进行测定. 在质量控制上, 所有样品均测试 3 次, 每测一个样品前均做一个空白对照, 16 种 PAHs 的方法检出限为 0.25~0.50 ng/L, 6 种 PAEs 的方法检出限为 2.45~3.00 ng/L, 各标准工作曲线相关系数均大于 0.998.

1.4 数据处理与分析

各污染物浓度值为除去空白后的 3 次检测平均值, 当浓度小于检出限时视为未检出. 利用 Excel 2007 和 OriginPro 9.0 对数据进一步处理, 并绘制相关图表. 采用 SPSS 进行相关性分析, 分析方法为 Spearman, 置信区间为 0.95.

2 结果与分析

丹江口大坝泄洪期间各采样点污染物的浓度如图 2 所示, 各断面 3 个平行样的相对误差均在 ±10% 范围内. 16 种 PAHs 共检测出 8 种, 分别为萘(Nap)、菲(Phe)、屈(Chr)、蒽(Acy)、芴(Flu)、芘(Pyr)、荧蒹(Fla)、苯并(b)荧蒹(BbF), 浓度范围为 0.2~97.3 ng/L, Nap 在各断面的浓度均最高; 共检测出 5 种 PAEs, 浓度范围为 0.6~1612.6 ng/L. DBP 和 DEHP 为主要污染物, 两类有机污染物浓度值均符合《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[11]. 结果表明, 水体中有机污染物经大坝泄洪后浓度沿程均呈递减趋势. 与坝前断面浓度相比, 8 种 PAHs 在坝下 1、5 和 10 km 处的浓度下降比例范围(均值)分别为 8.1%~100% (34.6%)、26.2%~100% (64.8%) 和 36.7%~100% (75.7%); 5 种 PAEs 对应的浓度下降比例范围(均值)分别为 0.9%~38.7% (21.5%)、33.7%~71.8% (47.0%) 和 61.1%~87.5% (71.3%). 不仅是泄洪前后水体中污染物浓度下降, 坝下水体在不断流动过程中, 水体中污染物浓度仍在不断下降.

Qi 等^[17]于 2014 年非泄洪期间, 在丹江口水库及汉江流域共采集 48 个地表水样品, 调查了水体中 16 种 PAHs 的分布, 结果表明 PAHs 浓度为 9.42~137.94 ng/L, 不同采样点之间 PAHs 单体的浓度变化很小, 空间分布无显著差异. 韩文辉等^[18]调查了汾河流域水体中 6 种 PAEs 的浓度分布, 发现 29 个采样点 PAEs 沿江分布无显著性规律. 张彦鹏等^[19]通过采集长江武汉段水样, 发现从上游至下游 10 个断面中, 各采样点 PAEs 总浓度基本相同. 通过以上分析可知, 天然河流在无水流和污染物汇入等特殊条件下, 水体中有机污染物浓度变化并无显著差异.

3 讨论

在自然条件下, 天然地表水中有有机污染物的主要降解途径有生物降解、化学氧化及光降解等^[20]. 生物降解利用微生物的代谢活动使有机污染物实现无害化, 但往往需较长时间, 一般为上百天或更久^[21]; 自然太

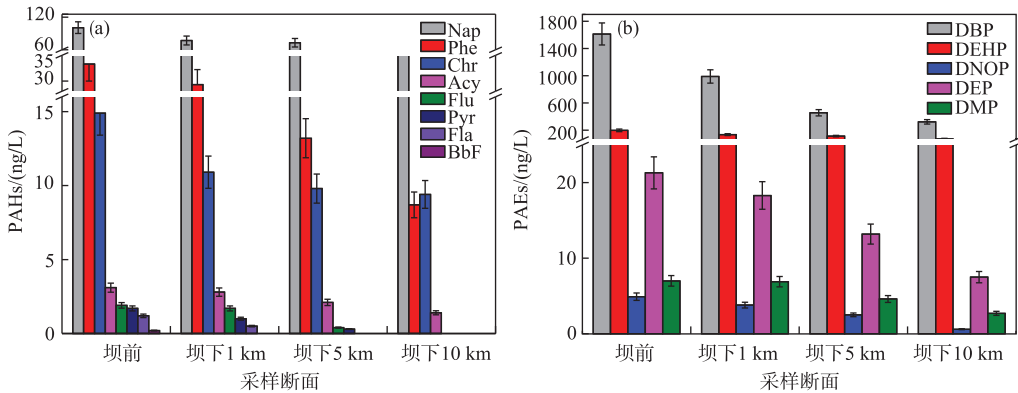


图2 各断面8种多环芳烃(PAHs)(a)和邻苯二甲酸酯(PAEs)(b)浓度变化

Fig.2 Changes in the concentration of eight kinds of PAHs (a) and PAEs (b) in each section

阳光辐射下的光降解是地表水中有机污染物转化的重要途径^[22-23]。大坝泄洪雾化可导致水体溶解氧过饱和,并增大污染物与太阳光的接触面积。此外,泄洪多发生在夏季,紫外线辐射较为强烈,水体浊度高,地表水中的光敏物质浓度增加,在此独特的条件下易产生活性物质,理论上十分有利于促进水体中有机污染物的光降解。同时,泄洪导致溶解氧条件剧变,也可能促使水体中铁、锰等离子被氧化形成沉淀物,导致水体中的有机污染物被吸附共沉淀而得到去除。

3.1 水体溶解氧急剧上升促进有机污染物的化学氧化降解

泄洪雾化对水生态环境最为突出的影响之一是导致大坝下游水体溶解氧过饱和。这是由于高水头、高流速、大流量的下泄水体表面会形成负压,水舌吸入大量的空气,并且下泄水流与下垫面发生强烈撞击,进入水体中的气泡破裂从而使水中溶解氧浓度急剧增加。另外,坝下水流处于紊流状态,自由水面与大气接触面积加大,外界空气向水体中扩散的气体增加,溶解氧随之增大^[24]。表1列举了文献报道的泄洪后水体溶解氧饱和度相关研究结果,可以看出泄洪后坝下水体溶解氧均达到过饱和状态,且在较长河段范围内保持该状态,部分碰撞区溶解氧饱和度可达160%,如三峡大坝2005年泄洪时坝前表层水体溶解氧浓度约为6.5 mg/L(饱和度为80%),坝下12 km处黄陵庙断面溶解氧浓度约为10.2 mg/L(饱和度为122%)。

表1 泄洪后水体溶解氧饱和度变化

Tab.1 Changes of dissolved oxygen saturation in water after flood discharge

序号	地区	变化	参考文献
1	三峡工程	坝址下游黄陵庙断面溶解氧饱和度达122%	[24]
2	三峡工程	碰撞区域溶解氧饱和度最高值约160%	[25]
3	葛洲坝工程	坝下庙咀断面溶解氧饱和度范围为100%~150%	[26]
4	哥伦比亚 John Day	泄洪道后溶解氧饱和度范围为134%~139%	[27]
5	美国 Snake River	下游溶解氧饱和度达120%以上	[28]

2019年采样期间丹江口大坝泄洪采用的是3表孔加5深孔的泄洪方式,大坝深孔泄洪洞处水深30 m左右。坝前垂向溶解氧随水深变化及坝下采样断面溶解氧实测值如表2所示,实测资料表明深孔泄洪洞处水体溶解氧浓度为3.40 mg/L(饱和度仅为40.37%),而泄洪后坝下水体溶解氧浓度迅速上升,饱和度升为110%~120%。Minella等^[29]报道了缺氧的底层湖水在接触空气时水中溶解氧发生变化,通过水体中溶解性有机质、铁离子等共存物质的作用,会导致水中产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等活性物质。此外,已有学者对溶解氧是否会对有机物光解造成影响进行了研究,结果表明,溶解氧可通过产生单线态氧及羟基自由基等活性物质的方式,促进光降解过程,且在一定程度上随着溶解氧初始浓度的增加,光解速率和效率均有所提高^[30-32]。同时,丹江口水库坝前水体部分理化指标同步监测结果表明,坝前水体中铁离子浓度达

到0.16 mg/L,硝酸根离子浓度可达 1.37 mg/L,具有一定浓度水平,有利于污染物降解的发生. Yu 等^[33]研究了华南地区夏季平均日照强度下,铁离子和硝酸根等天然组分共存时水中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)的光降解效果,发现随着铁离子和硝酸根浓度的增加,DEHP 的光降解率增加,当铁离子和硝酸根浓度分别为 0.28 和 31 mg/L 时,在 4 h 内降解率可达 80% 和 60% 左右,通过自由基淬灭实验认为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的产生是促进降解的关键因素. 本课题组在 2020 年 10 月对丹江口坝前及坝下 1 和 10 km 处表层水体进行监测发现,水体中 ΣPAEs 浓度与溶解氧、硝酸根和铁离子浓度(图 3)均具有显著负相关性(相关系数均为-1). 因此,结合丹江口大坝泄洪期间水体的物理化学特性,泄洪雾化条件下以溶解氧作为氧化剂,以铁离子和硝酸根等作为光敏剂对 PAHs 和 PAEs 等有机污染物的化学氧化过程不容忽视,具体过程和机理有待进一步研究.

表 2 坝前垂向及坝下断面温度和溶解氧
Tab.2 Temperature and dissolved oxygen
in the vertical direction in front of the dam
and the section below the dam

采样断面	距离/ m	温度/ ℃	实测溶解氧/ (mg/L)	溶解氧饱和度/ %
坝前水深	1	27.58	8.12	102.67
	5	27.47	7.89	99.59
	10	26.32	5.91	73.14
	15	25.22	5.24	63.62
	20	25.06	5.08	61.45
	25	24.80	4.84	58.32
	30	23.96	3.40	40.37
坝下	1000	24.73	9.98	120.12
	5000	25.68	9.65	118.11
	10000	25.41	9.02	109.88

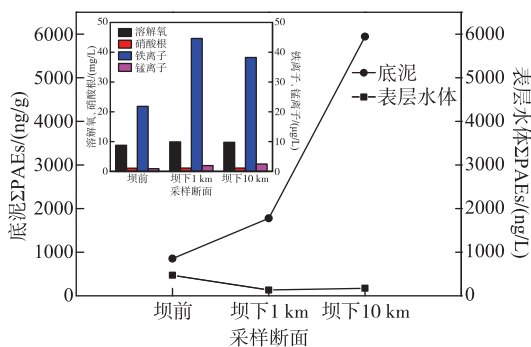


图 3 坝上下游断面表层水体及
底泥中 ΣPAEs 浓度变化

Fig.3 Changes in the concentration of ΣPAEs
in the surface water and sediment of the
upstream and downstream sections of the dam

3.2 雾化作用促进有机污染物的光降解

大坝泄洪可引起下游区域不同强度的降雨,研究表明,雨滴基本由“粒径较小、数量众多”的优频雨滴和“粒径较大、数量较少”的优势雨滴组成,其中优频雨滴出现的频度几乎占整个雨滴组成的 95%,粒径大小通常为毫米甚至微米级别^[34-36]. 小粒径的雾化雨滴比表面积较大,雨滴中含有的有机污染物及光敏物质与太阳光接触面积增大,可提高传质效率,提升污染物的光降解效果. 在环境科学领域,许多学者将雾化技术应用到污水处理领域,取得良好的效果^[37-40]. 泄洪形成的雾化同样可以通过增加污染物及光敏物质与太阳光的接触面积,从而促进污染物的光降解. 天然水体中含有铁离子、硝酸根和溶解性有机质等多种具有光化学活性的光敏物质,经太阳光辐射后会产生激发态分子和羟基自由基、单线态氧、超氧自由基等活性物质,增强污染物的间接光降解作用^[41-42].

2019 年 9 月丹江口大坝泄洪期间,以晴天和多云为主,气温为 20~24℃,太阳光辐照较为强烈. 由于 PAHs 和 PAEs 分子内通常含有 $>\text{C}=\text{C}<$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 等发色团结构,因而可以吸收太阳光而发生直接光降解,有学者对部分 PAHs 和 PAEs 单体的直接光降解作用进行了研究,结果表明直接光降解符合一级反应动力学过程,反应速率常数如表 3 所示. 而泄洪所形成的水体雾化现象可以显著增加污染物与太阳光的接触面积,水体中的 PAHs 和 PAEs 污染物在太阳辐射下吸收光子进行直接光解的作用将显著增强. 除了直接光降解作用,泄洪雾化还会促进污染物的间接光降解作用. 泄洪期间洪水浑浊度高,水中的铁离子、硝酸根等光敏物质浓度增加,同期现场实测数据显示,汛期丹江口水库中铁离子浓度可达 0.16 mg/L,硝酸根离子浓度可达 1.37 mg/L,均具有一定浓度水平. 铁离子在光辐照下可生成羟基自由基,能非选择性地攻击大多数有机化学物质的结构^[45]. 硝酸根可以吸收太阳光中的紫外线,产生羟基自由基和硝酸自由基等强氧化性物质,对有机污染物光降解起到促进作用^[46-47]. 据文献报道^[48-49],天然

地表水中羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的稳态浓度约为 $10^{-19} \sim 10^{-16}$ mol/L,产生速率为 $10^{-12} \sim 10^{-10}$ mol/(L·s),其浓度会受到水体化学组成、水深、季节、甚至太阳高度角等多种因素的影响,在某些特殊场所,羟基自由基的稳态浓度可以达到约 10^{-12} mol/L,生成速率约为 10^{-8} mol/(L·s). 值得注意的是,泄洪雾化是一种复杂的水-空气两相流,界面处具有不对称性,与水体中的反应相比,水-空气界面发生的各种化学反应明显加速, Kusaka 等^[50]发现在相同的能量光照下,苯酚在水-空气界面的反应速率比水中快 10^4 倍. Fu 等^[51]研究丙酮酸在水-空气界面的光解产物,发现界面处的自由基反应得到显著加强,且产物与水体中的产物也不相同. Anglada 等^[52]研究了臭氧在水-空气界面的光化学影响,发现臭氧在水-空气界面处堆积,界面上羟基自由基($\cdot\text{OH}$)形成速率可增加约 4 个数量级. 在泄洪雾化条件下丹江口水库的水质状况有利于水中 PAHs 和 PAEs 的降解,推测的降解示意图见图 4.

表 3 部分 PAHs 和 PAEs 直接光照下的反应速率常数
Tab.3 Part of the reaction rate constants of PAHs and PAEs under direct light

分类	物质	光照条件	反应速率常数 K/h ⁻¹	参考文献
PAHs	Ace	紫外+可见光($\lambda \geq 290$ nm)	2.18	[43]
	Flu	紫外+可见光($\lambda \geq 290$ nm)	0.83	[43]
	Phe	紫外+可见光($\lambda \geq 290$ nm)	1.15	[43]
	Flu	紫外+可见光($\lambda \geq 290$ nm)	0.24	[43]
	Pyr	紫外+可见光($\lambda \geq 290$ nm)	1.91	[43]
PAEs	DMP	单色紫外光($\lambda = 254$ nm)	0.026	[44]
	DBP	单色紫外光($\lambda = 254$ nm)	0.101	[44]
	DNOP	单色紫外光($\lambda = 254$ nm)	0.958	[44]

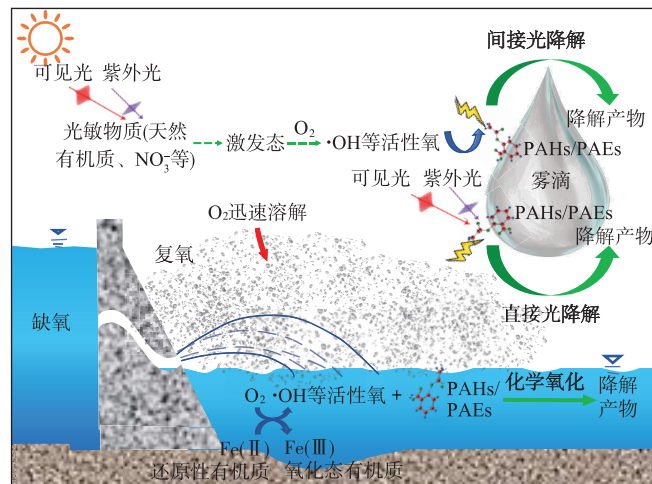


图 4 泄洪雾化条件下水体中有机污染物降解示意图

Fig.4 Schematic diagram of degradation of organic pollutants in water bodies under flood discharge atomization conditions

3.3 雾化作用促进有机污染物的吸附共沉淀

除了降解作用以外,吸附作用也是影响污染物在水体中迁移转化行为的重要作用之一^[53-55]. 大坝泄洪时由于水体溶解氧急剧增加,可导致水的氧化性增强,使得水体中原本以溶解态存在的铁离子、锰离子等共存物质发生氧化反应,生成氢氧化铁或氢氧化亚铁、锰氧化物等沉淀物,导致有机污染物被吸附/共沉淀而从水中得到去除^[56].

由以上分析可知,丹江口大坝泄洪后水体中溶解氧急剧增加,深孔泄洪洞处水被泄出后,溶解氧饱和度从40%急剧上升到110%~120%。对丹江口水库坝前水体部分理化指标进行同期监测,也可以发现水体中含有的可溶性铁离子(0.16 mg/L)和锰离子(0.022 mg/L)均具有一定的浓度,在氧化条件下可生成铁氧化物和锰氧化物,铁氧化物和锰氧化物因其比表面积大、等电点低、吸附容量高、表面羟基丰富等特点,能够快速有效地吸附水体中污染物并沉降^[57-58]。此外,由于生成的铁锰氧化物本身也是光催化剂的一种,可以将有机污染物吸附后降解,达到降低水中有机污染物的效果^[59]。本课题组在2020年10月对丹江口大坝坝前及坝下1和10 km处表层水体及底泥中PAEs进行检测发现,表层水体 Σ PAEs浓度在坝下1 km处下降,随后有上升趋势,但底泥中污染物的浓度呈显著升高的趋势,同时发现坝下水体溶解氧、硝酸根及铁锰离子浓度均有上升趋势,尤其是坝下铁锰离子浓度约为坝前的2倍(图3)。由于水体溶解氧和氧化还原条件发生改变,下泄水体中浓度较高的铁锰共存物氧化作用生成粒径较大的絮凝物质沉淀,部分沉淀物质自身也具有一定的光催化性能,可与水中PAHs和PAEs污染物发生吸附-降解反应,最终导致污染物得到去除^[60]。姜欣等^[61]研究了水库季节性分层对铁锰迁移的影响,发现在夏季分层期底层缺氧环境中,沉积物中铁锰氧化物溶解并向水中释放,导致水库中层和底层水体的铁锰浓度要远高于表层,通过向上扩散和水流的输送而引起泄水洞附近铁锰浓度升高,成为下游水体中铁锰的主要来源。综上所述,可以推测在泄洪期间坝前水体硝酸根(1.37 mg/L)、铁离子(0.16 mg/L)和锰离子(0.022 mg/L)浓度条件下,坝下水体中以上3种离子浓度均会有所增加,由此将促进有机污染物的迁移转化作用,但具体过程和机理仍需进一步研究。

4 结论

通过对丹江口水库泄洪期间坝前及坝下水体中16种PAHs和6种PAEs进行采样分析,发现泄洪后坝下水体共检测出8种PAHs和5种PAEs。与坝前断面相比,PAHs在坝下1、5和10 km处的浓度下降均值分别为34.6%、64.8%和75.7%;对应的PAEs浓度下降均值分别为21.5%、47.0%和71.3%。基于原位观测结果,从理论上分析了大坝泄洪雾化影响坝下水体中PAHs和PAEs迁移转化途径和作用机制,包括促进污染物的光降解、化学氧化和吸附去除等。后续建议采用原位观测和室内模拟实验相结合的手段,探索泄洪雾化对水体中有机污染物的迁移和转化作用,如探究不同的泄洪条件、溶解氧浓度等对有机污染物降解的影响、不同光敏物质存在时雾化体系中产生活性物质的种类和浓度、泄洪雾化下有机污染物的降解途径和产物等等。通过相关研究工作的开展,为科学评估大型水利工程对水体中污染物迁移转化行为的影响提供科学依据。

5 参考文献

- [1] Jia JS. A technical review of hydro-project development in China. *Engineering*, 2016, 2(3): 302-312. DOI: 10.1016/J.ENG.2016.03.008.
- [2] Liu LY, Wen LP. Analysis on high dam large reservoir statistics in China. *Water Conservancy Construction and Management*, 2016, 36(9): 12-16, 32. [刘六宴, 温丽萍. 中国高坝大库统计分析. 水利建设与管理, 2016, 36(9): 12-16, 32.]
- [3] Xie SZ, Wu YH, Chen WX. New technology and innovation on flood discharge and energy dissipation of high dams in China. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2016, 47(3): 324-336. [谢省宗, 吴一红, 陈文学. 我国高坝泄洪消能新技术的研究和创新. 水利学报, 2016, 47(3): 324-336.]
- [4] Zhang YN, Liu G, Tong FG. Mechanism and change law of water-air two-phase flood discharge atomization. *Chinese Journal of Hydrodynamics*, 2020, 35(4): 515-525. [张袁宁, 刘刚, 童富果. 基于水气两相流的泄洪雾化机理及规律研究. 水动力学研究与进展: A辑, 2020, 35(4): 515-525.]
- [5] Wang SY, Chen D, Hou DM. Experimental research on the rainfall intensity in the source area of flood discharge atomization. *Journal of Yangtze River Scientific Research Institute*, 2013, 30(8): 70-74. [王思莹, 陈端, 侯冬梅. 泄洪雾化源区降雨强度分布特性试验研究. 长江科学院院报, 2013, 30(8): 70-74.]
- [6] Wang Y, Dai He. Principal component analysis of influencing factors on supersaturation of dissolved oxygen in high dam discharge. *Water Resources and Power*, 2010, 28(11): 94-96, 173. [王煜, 戴会超. 高坝泄流溶解氧过饱和和影响因子主成分分析. 水电能源科学, 2010, 28(11): 94-96, 173.]

- [7] Schiewe MH. Influence of dissolved atmospheric gas on swimming performance of juvenile Chinook salmon. *Transactions of the American Fisheries Society*, 1974, **103**(4): 717-721. DOI: 10.1577/1548-8659(1974)103717: iodago>2.0.co;2.
- [8] Zhang H, Song JX, He GC *et al.* Study on nudging assimilation method for the impact of flood discharge atomization on weather environment. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2019, **50**(10): 1222-1230. [张华, 宋佳星, 何贵成等. 泄洪雾化对天气环境影响的松弛同化方法研究. 水利学报, 2019, **50**(10): 1222-1230.]
- [9] Bi CJ, Wang XP, Jia JP *et al.* Spatial variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons influenced by intensive land use in an urbanized river network of East China. *Science of the Total Environment*, 2018, **627**: 671-680. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.272.
- [10] Zhang LL, Liu JL, Liu HY *et al.* The occurrence and ecological risk assessment of phthalate esters (PAEs) in urban-aquatic environments of China. *Ecotoxicology*, 2015, **24**(5): 967-984. DOI: 10.1007/s10646-015-1446-4.
- [11] National Environmental Protection Agency ed. Environmental quality standards for surface water (GB 3838-2002). Beijing: China Environmental Press, 2002. [国家环境保护总局.地表水环境质量标准(GB 3838-2002). 北京: 中国环境科学出版社, 2002]
- [12] Sun T, Ye B, Wang YH *et al.* Pollution of PAHs in China's lakes and its source apportionment: A review. *Environmental Science & Technology*, 2020, **43**(6): 151-160. [孙恬, 叶斌, 王延华等. 中国湖泊 PAHs 污染现状及其源解析研究进展. 环境科学与技术, 2020, **43**(6): 151-160.]
- [13] Wang HJ, Zheng JX, Li SX *et al.* Distribution characteristics and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water and fish of lower Hanjiang River. *Journal of Hydroecology*, 2016, **37**(6): 51-58. DOI: 10.15928/j.1674-3075.2016.06.008. [汪红军, 郑金秀, 李嗣新等. 汉江下游水体和鱼体多环芳烃分布特征及健康风险. 水生生态学杂志, 2016, **37**(6): 51-58.]
- [14] Li AM, Liu B, He XM *et al.* Distribution tendency and source identification of SVOCs in typical waters in Hubei Province. *Environmental Science & Technology*, 2015, **38**(S1): 391-397. [李爱民, 刘彬, 贺小敏等. 湖北省典型水体半挥发性有机物分布及来源分析. 环境科学与技术, 2015, **38**(S1): 391-397.]
- [15] Lin L, Pan X, Zhang S *et al.* Distribution and source of microplastics in China's second largest reservoir - Danjiangkou Reservoir. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, **102**: 74-84. DOI: 10.1016/j.jes.2020.09.018.
- [16] Lin L, Dong L, Li QY *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in water and surface sediment from the Three Gorges Reservoir. *J Lake Sci*, 2018, **30**(3): 660-667. DOI: 10.18307/2018.0308. [林莉, 董磊, 李青云等. 三峡库区水体和底泥中多环芳烃和邻苯二甲酸酯类分布和来源. 湖泊科学, 2018, **30**(3): 660-667.]
- [17] Qi YL, Owino AA, Makokha VA *et al.* Occurrence and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Hanjiang River Basin and the Danjiangkou Reservoir, China. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2016, **22**(5): 1183-1196. DOI: 10.1080/10807039.2016.1147942.
- [18] Han WH, Zhao Y, Dang JH *et al.* Distribution and ecological risk evaluation of phthalate esters in Fenhe River Basin. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(6): 1377-1387. [韩文辉, 赵颖, 党晋华等. 汾河流域邻苯二甲酸酯的分布特征及生态风险评价. 环境化学, 2017, **36**(6): 1377-1387.]
- [19] Zhang YP, Zhou AG, Liu CF *et al.* Phthalic acid esters in Wuhan section of Yangtze River. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34**(11): 130-134. [张彦鹏, 周爱国, 刘存富等. 长江流域武汉段水体中邻苯二甲酸酯含量研究. 环境科学与技术, 2011, **34**(11): 130-134.]
- [20] Liu Q, Chen C, Chen HZ *et al.* Degradation mechanisms of dimethyl phthalate in the UV-H₂O₂ system. *Environmental Science*, 2013, **34**(7): 2670-2676. DOI: 10.13227/j.hjxx.2013.07.039. [刘青, 陈成, 陈泓哲等. 邻苯二甲酸二甲酯的紫外光-H₂O₂降解机制研究. 环境科学, 2013, **34**(7): 2670-2676.]
- [21] Ha Y, Wang XZ, Liljestrands HM *et al.* Bioavailability of fullerene under environmentally relevant conditions: Effects of humic acid and fetal bovine serum on accumulation in lipid bilayers and cellular uptake. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(13): 6717-6727. DOI: 10.1021/acs.est.5b04964.
- [22] Caupos E, Mazellier P, Croue JP. Photodegradation of estrone enhanced by dissolved organic matter under simulated sunlight. *Water Research*, 2011, **45**(11): 3341-3350. DOI: 10.1016/j.watres.2011.03.047.
- [23] Leech DM, Snyder MT, Wetzel RG. Natural organic matter and sunlight accelerate the degradation of 17 β -estradiol in water. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(6): 2087-2092. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.11.018.
- [24] Cheng XJ, Chen YC, Chen XW. Numerical simulation of dissolved oxygen concentration in the downstream of Three Gorges Dam. *Journal of Hydrodynamics*, 2009, **24**(6): 761-767. [程香菊, 陈永灿, 陈雪巍. 三峡工程坝身泄流下游水

- 体溶解氧浓度数值模拟. 水动力学研究与进展 A 辑, 2009, 24(6): 761-767.]
- [25] Li L, Qin Cl. Cumulative impact of Three Gorges cascade hydropower stations on dissolved oxygen. *Journal of Hydroelectric Engineering*, 2012, 31(1): 189-194. [李玲, 覃春丽. 三峡梯级电站水体溶解氧的累积影响分析. 水力发电学报, 2012, 31(1): 189-194.]
- [26] Wang Y, Dai HC. Prediction of dissolved oxygen saturation in fixed area downstream of the dam. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2011, 20(8): 970-975. [王煜, 戴会超. 大坝下游定点区域溶解氧饱和度预测. 长江流域资源与环境, 2011, 20(8): 970-975.]
- [27] Beiningen KT, Ebel WJ. Effect of john day dam on dissolved nitrogen concentrations and salmon in the Columbia River, 1968. *Transactions of the American Fisheries Society*, 1970, 99(4): 664-671. DOI: 10.1577/1548-8659(1970)99664:ejddo>2.0.co;2.
- [28] Weitkamp DE. Total dissolved gas supersaturation in the natural river environment. Chelan County PUD, 2000, 1.
- [29] Minella M, De Laurentis E, Maurino V *et al.* Dark production of hydroxyl radicals by aeration of anoxic lake water. *Science of the Total Environment*, 2015, 527/528: 322-327. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.04.123.
- [30] Wang Y, Li FS, Wang MX *et al.* Synergy effect of dissolved oxygen in photodegradation of propisochlor in aqueous solution. *Environmental Science*, 2004, 25(4): 94-99. DOI: 10.13227/j.hjlx.2004.04.020. [王禹, 李发生, 王敏欣等. 异丙草胺光解体系中溶解氧的增强效应. 环境科学, 2004, 25(4): 94-99.]
- [31] Hirahara Y, Ueno H, Nakamuro K. Aqueous photodegradation of fenthion by ultraviolet B irradiation: Contribution of singlet oxygen in photodegradation and photochemical hydrolysis. *Water Research*, 2003, 37(2): 468-476. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00272-5.
- [32] Shirayama H, Tohezo Y, Taguchi S. Photodegradation of chlorinated hydrocarbons in the presence and absence of dissolved oxygen in water. *Water Research*, 2001, 35(8): 1941-1950. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00480-2.
- [33] Yu Q, Xiong XY, He J *et al.* Photolysis of bis(2-ethylhexyl) phthalate in aqueous solutions at the presence of natural water photoreactive constituents under simulated sunlight irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(26): 26797-26806. DOI: 10.1007/s11356-019-05913-5.
- [34] Wang SY, Wang CH, Chen D. Advances in research on flood discharge atomization. *Journal of Yangtze River Scientific Research Institute*, 2013, 30(7): 53-58, 63. [王思莹, 王才欢, 陈端. 泄洪雾化研究进展综述. 长江科学院院报, 2013, 30(7): 53-58, 63.]
- [35] Wu XF, Wu SQ, Zhou H *et al.* Atomization measurement for Wantang hydroplant. *Hydro-Science and Engineering*, 2001, (4): 71-74. [吴修锋, 吴时强, 周辉等. 湾塘水电站泄洪雾化原型观测. 水利水运工程学报, 2001, (4): 71-74.]
- [36] Wu SQ, Wu XF, Zhou H *et al.* Model experiment study of effect of discharge atomization for energy dissipation by hydraulic jump. *Advances in Water Science*, 2008, 19(1): 84-88. [吴时强, 吴修锋, 周辉等. 底流消能方式水电站泄洪雾化模型试验研究. 水科学进展, 2008, 19(1): 84-88.]
- [37] Duan HX, Liu JT, Lang XM *et al.* Study on the synergetic catalysis with ozone-oxidation for treating droplet xanthate wastewater. *Metal Mine*, 2009, (7): 136-138. [段海霞, 刘炯天, 郎咸明等. 催化协同臭氧氧化滴状黄药废水的研究. 金属矿山, 2009, (7): 136-138.]
- [38] Duan Hx, Li J. Study on degradation dynamics of nitrobenzene wastewater by atomization-heterogeneous synergetic ozonation. *Environmental Science and Management*, 2014, 39(12): 81-85. [段海霞, 李佳. 雾化-多相协同臭氧氧化处理硝基苯废水的动力学研究. 环境科学与管理, 2014, 39(12): 81-85.]
- [39] Duan HX, Liu JT, Lang XM *et al.* Study of nitrobenzene wastewater treatment by the associative method of spraying and UV/O₃. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2009, 35(4): 1-2. [段海霞, 刘炯天, 郎咸明等. 雾化-UV/O₃ 氧化硝基苯的实验研究. 工业安全与环保, 2009, 35(4): 1-2.]
- [40] Liu M, Feng ZY, Wang J *et al.* Study on degradation of rhodamine B by combining ultrasonic atomization and TiO₂ photocatalysis. *Dyestuffs and Coloration*, 2019, 56(4): 59-62. [刘明, 封志颖, 汪舰等. 超声雾化协同 TiO₂ 光催化降解罗丹明 B 的研究. 染料与染色, 2019, 56(4): 59-62.]
- [41] Si YB, Zhou J, Chen HM *et al.* Effects of humic substances on photodegradation of bensulfuron-methyl on dry soil surfaces. *Chemosphere*, 2004, 56(10): 967-972. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.04.059.
- [42] Zhou ZB, Zhou MH, Yang XF *et al.* Sunlight irradiation triggers changes in the fouling potentials of natural dissolved organic matter. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 227-234. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.222.
- [43] Xia XH, Li GC, Yang ZF *et al.* Effects of fulvic acid concentration and origin on photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution: Importance of active oxygen. *Environmental Pollution*, 2009, 157(4): 1352-1359.

- DOI: 10.1016/j.envpol.2008.11.039.
- [44] Peng XW, Li XG, Feng LJ. Behavior of stable carbon isotope of phthalate acid esters during photolysis under ultraviolet irradiation. *Chemosphere*, 2013, **92**(11): 1557-1562. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.04.029.
- [45] Wang L, Zhang JJ, Duan ZH *et al.* Fe(III) and Fe(II) induced photodegradation of nonylphenol polyethoxylate (NPEO) oligomer in aqueous solution and toxicity evaluation of the irradiated solution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, **140**: 89-95. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.02.021.
- [46] Peng JL, Wang GG, Zhang DH *et al.* Photodegradation of nonylphenol in aqueous solution by simulated solar UV-irradiation; The comprehensive effect of nitrate, ferric ion and bicarbonate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, **326**: 9-15. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.015.
- [47] Sun PZ, Pavlostathis SG, Huang CH. Photodegradation of veterinary ionophore antibiotics under UV and solar irradiation. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(22): 13188-13196. DOI: 10.1021/es5034525.
- [48] Tai C, Xiao CY, Zhao TQ *et al.* Determination of hydroxyl radicals photochemically generated in surface waters under sunlight by high performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Analytical methods*, 2014, **6**(20): 8193-8199. DOI: 10.1039/c4ay01300j.
- [49] Vione D, Minero C, Maurino V *et al.* Seasonal and water column trends of the relative role of nitrate and nitrite as $\cdot\text{OH}$ sources in surface waters. *Annali Di Chimica*, 2007, **97**(8): 699-711. DOI: 10.1002/adic.200790054.
- [50] Kusaka R, Nihonyanagi S, Tahara T. The photochemical reaction of phenol becomes ultrafast at the air-water interface. *Nature Chemistry*, 2021, **13**(4): 306-311. DOI: 10.1038/s41557-020-00619-5.
- [51] Fu Y, Zhang YY, Zhang F *et al.* Does interfacial photochemistry play a role in the photolysis of pyruvic acid in water?. *Atmospheric Environment*, 2018, **191**: 36-45. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2018.07.061.
- [52] Anglada JM, Martins-Costa M, Ruiz-López MF *et al.* Spectroscopic signatures of ozone at the air-water interface and photochemistry implications. *PNAS*, 2014, **111**(32): 11618-11623. DOI: 10.1073/pnas.1411727111.
- [53] Pusino A, Fiori MG, Braschi I *et al.* Adsorption and desorption of triasulfuron by soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, **51**(18): 5350-5354. DOI: 10.1021/jf030105w.
- [54] Abu A, Smith S. Assessing sequestration of selected polycyclic aromatic hydrocarbons by use of adsorption modeling and temperature-programmed desorption. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(19): 7585-7591. DOI: 10.1021/es050669b.
- [55] Nam K, Chung N, Alexander M. Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(23): 3785-3788. DOI: 10.1021/es980428m.
- [56] Gu CH, Dong QH. Study on the oxidation of aromatic nitro compounds by Fenton reagent. *Pollution Control Technology*, 2018, **31**(1): 12-15. [顾春红, 董庆华. Fenton 试剂氧化芳香硝基化合物的研究. 污染防治技术, 2018, **31**(1): 12-15.]
- [57] Zhang XL, Chen J, Han JL *et al.* Preparation and evaluation of shell-core structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ magnetic adsorbent for Pb(II) removal from aqueous solutions. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(10): 2730-2736. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2013.10.020. [张晓蕾, 陈静, 韩京龙等. 壳-核结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 磁性吸附剂的制备、表征及铅吸附去除研究. 环境科学学报, 2013, **33**(10): 2730-2736.]
- [58] Liu CM, Zhang P, Peng CH *et al.* Research on removal of thallium in water using manganese oxide generated by direct oxidation. *Technology of Water Treatment*, 2016, **42**(8): 52-56. [刘陈敏, 张平, 彭彩红等. 直接氧化生成锰氧化物去除水中铊的研究. 水处理技术, 2016, **42**(8): 52-56.]
- [59] Yuan YK, Zhu JY, Wang Y *et al.* Facile synthesis of manganese oxide nanostructures with different crystallographic phase and morphology for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **830**: 154524. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154524.
- [60] Hao JX, Ji LD, Li CL *et al.* Rapid, efficient and economic removal of organic dyes and heavy metals from wastewater by zinc-induced *in situ* reduction and precipitation of graphene oxide. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, **88**: 137-145. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.03.045.
- [61] Jiang X, Zhu L, Xu SG *et al.* Effects of seasonal stratification and suspended sediment behaviors on the mobilization of manganese and iron in a drinking water reservoir—A case of Biliuhe Reservoir, Liaoning Province. *J Lake Sci*, 2019, **31**(2): 375-385. DOI: 10.18307/2019.0207. [姜欣, 朱林, 许士国等. 水源水库季节性分层及悬浮物行为对铁锰迁移的影响——以辽宁省碧流河水库为例. 湖泊科学, 2019, **31**(2): 375-385.]