

石祖秦, 卢少勇, 国晓春, 王永强, 毕斌, 李琳琳, 张贺玉, 王子千. 大广坝水库挥发性有机物的污染特征与风险评价[J]. 应用与环境生物学报, 2025, 31 (5): 683-694

Shi ZQ, Lu SY, Guo XC, Wang YQ, Bi B, Li LL, Zhang HY, Wang ZQ. Pollution characteristics and risk assessment of volatile organic compounds in Daguangba Reservoir [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2025, 31 (5): 683-694

大广坝水库挥发性有机物的污染特征与风险评价

石祖秦^{1,2}, 卢少勇^{1,2}, 国晓春^{1,2}✉, 王永强^{1,2}, 毕斌^{1,2}, 李琳琳^{1,2}, 张贺玉^{1,2}, 王子千^{1,2}

¹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;

²中国环境科学研究院环境基准标准与风险管控全国重点实验室, 北京 100012

摘要 挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 广泛存在于水环境中, 对生态安全和人类健康构成威胁. 为解析大广坝水库中VOCs的污染特征和风险水平, 于2019年6月在大广坝水库10个采样点采集水样, 利用吹扫捕集和气相色谱/质谱对54种VOCs进行定量分析. 大广坝水库表层水中共检出8种VOCs, 其中二氯甲烷和三氯甲烷的检出率达到100%, 其余VOCs的检出率仅为10%-20%. 各点位VOCs的总浓度水平为1.687-3.126 $\mu\text{g/L}$, 其中二氯甲烷和三氯甲烷占主导地位, 分别占37%-68%和32%-63%, 所有检出VOCs浓度均低于国家标准限值. 大广坝水库VOCs空间分布整体呈现岸边区域VOCs浓度高于库心区域, 入库区域浓度高于出库区域的趋势. 分析VOCs与水质因子的相关性发现, 二氯甲烷浓度与水温、pH、悬浮固体含量及高锰酸盐指数具有较强相关性. 健康与生态风险评价结果表明, 大广坝水库表层水的生态风险和致癌风险水平处于低风险和可忽略水平, 非致癌风险和气味风险可忽略. 本研究表明大广坝水库VOCs污染水平相对较低, 不具有显著的健康与生态风险, 可为湖库VOCs污染防控提供科学数据和有益参考. (图5 表3 参56)

关键词 挥发性有机物 (VOC); 大广坝水库; 表层水; 生态风险评价; 健康风险评价

Pollution characteristics and risk assessment of volatile organic compounds in Daguangba Reservoir

SHI Zuqin^{1,2}, LU Shaoyong^{1,2}, GUO Xiaochun^{1,2}✉, WANG Yongqiang^{1,2}, BI Bin^{1,2}, LI Linlin^{1,2}, ZHANG Heyu^{1,2} & WANG Ziqian^{1,2}

¹National Engineering Laboratory for Lake Pollution Control and Ecological Restoration, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;

²State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

Abstract Volatile organic compounds (VOCs) are abundant in aquatic environments and pose a threat to ecological safety and human health. This study investigated the characteristics of VOC pollution and assess the ecological and health risks of the Daguangba Reservoir. Water samples were collected from 10 sampling points in the Daguangba Reservoir in June 2019, 54 types of VOCs were quantitatively analyzed using the pure and trap technique and gas chromatography-mass spectrometry. Overall, eight VOCs were detected in the Daguangba Reservoir. The frequencies of detection of dichloromethane and chloroform reached 100%, whereas other detected VOCs ranged from 10% to 20%. The total concentration of each sampling point ranged from 1.687 to 3.126 $\mu\text{g/L}$, among which dichloromethane and chloroform were in dominant with proportion of 37%–68% and 32%–63% respectively, the concentration of all detected VOCs was lower than that of the national limit. The spatial distribution of VOCs in the Daguangba Reservoir showed that the concentration of VOCs in the bank area was higher than that in the core area and that of the inlet area was higher than that in the outlet area. The correlation analysis between VOCs and water quality factors indicated that the concentration of dichloromethane had a strong correlation with water temperature, pH, suspended solids, and COD_{Mn} . The health and ecological risk assessment revealed that the ecological and carcinogenic risks were between low and negligible levels, and non-carcinogenic or olfactory risk can be ignored. This study reveals that the Daguangba Reservoir exhibits relatively low VOCs pollution levels, posing no significant health or ecological risks. These findings provide scientific data and valuable references for VOCs pollution prevention and control in lakes and reservoirs.

Keywords volatile organic compounds (VOCs); Daguangba Reservoir; surface water; ecological risk assessment; health risk assessment

收稿日期 Received: 2024-08-27 接受日期 Accepted: 2025-01-26

科技基础性工作专项 (2015FY110900) 和中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (2024YSKY-16) 资助 Supported by the Special Program for Basic Scientific and Technological Work (2015FY110900) and Basic Scientific Research Service Funds of Central Level Public Welfare Research Institutes (2024YSKY-16)

✉通信作者 Corresponding author (E-mail: guoxiaochun419@163.com)

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是一类低沸点、分子量小、在常温下易挥发的有机物质。VOCs主要来源于化石燃料、汽车尾气、油漆黏合剂等材料中的有机溶剂挥发、熏蒸性农药和除草剂的使用、森林释放、生物质和生物燃料燃烧等^[1-3]。VOCs是大气的主要污染物之一,也可通过农业活动、化工生产、生态系统初级生产者等过程进入水体从而影响水环境健康^[4]。研究表明VOCs在我国地表和地下水体中被广泛检出,例如南四湖中检出24种VOCs,检出浓度范围为0-23.39 $\mu\text{g/L}$ ^[5],克鲁伦河流域地下水的饮用水源地中检出26种VOCs,检出浓度范围为0-4.68 $\mu\text{g/L}$ ^[6],五大河流域(长江、黄河、辽河、海河和淮河)的水源地^[7]、长三角地区水源地^[8]以及七大江河流域(长江、黄河、松花江、辽河、海河、淮河和珠江)的饮用水处理厂^[9]均有VOCs检出,台湾的地下水也有9种VOCs检出,浓度范围为0.98-651 $\mu\text{g/L}$ ^[10]。我国水体中常见的VOCs有卤代烃、苯、甲苯、乙苯和二甲苯等,检出率约为17%-100%^[8]。

VOCs可以通过呼吸、饮水、摄食、皮肤等多种途径进入生物体^[3],进而对水生生物和人类等产生毒性作用。大量的毒理学研究显示VOCs急慢性暴露会造成浮游动物(例如大型蚤)、鱼类(例如鲤鱼和鲫鱼)等水生动物遗传毒性甚至死亡^[3, 11-12]。同时VOCs也会对水生和陆地生态系统的生物种群产生影响^[4, 13],研究发现苯乙烯暴露极大地促进蓝藻的生长进而影响藻类的群落结构,这一变化可能引起新的生态风险^[14]。VOCs具有致突变性、神经毒性、遗传毒性和致癌性^[15],长期暴露于VOCs会增加人类患呼吸道疾病、白血病^[16]、出生缺陷^[17]、神经认知障碍和癌症的风险^[18-21]。因此,VOCs所引发的环境风险和健康安全问题得到广泛关注。目前,25种VOCs已纳入美国国家环境保护局(EPA)的污染物候选清单4 (Contaminant Candidate List 4),我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)和《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2022)对VOCs的限值管控也不断加严。

大广坝水库位于我国南部山区海南省西部东方市境内的昌化江中游,总库容17.1亿 m^3 ,流域控制面积为3 498 km^2 ,主要覆盖五指山、乐东、东方、昌江等区域,是海南省第二大水库。昌化江中游年均降水量为1 500 mm。大广坝水库的主要功能包括蓄水、发电、灌溉和防洪等,灌溉农田面积达19.5万亩(1.3 hm^2),每年可提供工业和居民用水8 190万 m^3 ,是海南岛西部地区安全用水的重要来源^[22]。随着城市化进程加速和人口增长,大广坝水库的生态安全重要性日益凸显。

本研究定量分析大广坝水库表层水中54种VOCs的浓度水平以及空间分布特征,综合评估VOCs对人

体以及生态环境产生的风险,解析污染物水平与环境因子的相关关系,为准确认识大广坝水库的VOCs污染水平和健康风险并实施科学管控提供支撑。

1 材料与方法

1.1 样品采集

于2019年6月采集了大广坝水库10个点位的表层水(图1),采样点位布设参照地表水环境监测技术规范(HJ91.2—2022),充分考虑湖库面积、进水区、出水区、湖心区、岸边区等特征,并结合样品在采集、保存和运输的可操作性。采样期间为多云天气,平均气温为30 $^{\circ}\text{C}$ 。使用40 mL的超净棕色玻璃采样瓶进行样品采集,采集前预先滴入适量盐酸溶液,采集时确保瓶内完全充满水样,不留空隙。用便携式冰箱暂时将样品在4 $^{\circ}\text{C}$ 下避光保存,并在48 h内对样品进行定量分析。

1.2 实验试剂

参照美国EPA 524.3推荐方法,从美国Accu-Standard采购包含54种VOCs(二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、2,2-二氯丙烷、溴氯甲烷、氯仿、1,1,1-三氯乙烷、四氯甲烷、1,2-二氯丙烷、二溴甲烷、溴二氯甲烷、1,1,2-三氯乙烷、1,3-二氯丙烷、氯二溴甲烷、1,2-二溴乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、三溴甲烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷、1,2-二溴-3-氯丙烷、1,1-二氯乙烯、反1,2-二氯乙烯、顺1,2-二氯乙烯、1,1-二氯丙烯、三氯乙烯、顺式-1,3-二氯丙烯、反式-1,3-二氯丙烯、四氯乙烯、六氯丁二烯、苯、甲苯、氯苯、乙苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、异丙苯、溴苯、正丙苯、邻氯甲苯、对氯甲苯、1,3,5-三甲苯、叔丁基苯、1,2,4-三甲苯、仲丁基苯、间二氯苯、对二氯苯、对异丙基甲苯、邻二氯苯、正丁基苯、1,2,4-三氯苯、萘、1,2,3-三氯苯)混合标准品。其他化学试剂如色谱级甲醇、1,2-二氯苯-d4等从上海安谱实验科技公司采购。

1.3 定量分析

VOCs样品先以吹扫捕集(Turbo Matrix 350 ATD, 铂金埃尔默,美国)进行预处理,再采用气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)(DSQ-II, 赛默飞,美国)进行定量分析。

GC条件: 30:1分流注射,分流衬套内径4.0 mm,注射口温度220 $^{\circ}\text{C}$ 。采用DB-5MS毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm , 安捷伦,美国),以纯度> 99.99%的氦气为载气,柱头压200 kPa,流速1.0 mL/min。柱箱温度程序为35 $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min,然后以5 $^{\circ}\text{C}$ 每分钟的速度提高到120 $^{\circ}\text{C}$,再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度提高到220,并保持2 min。

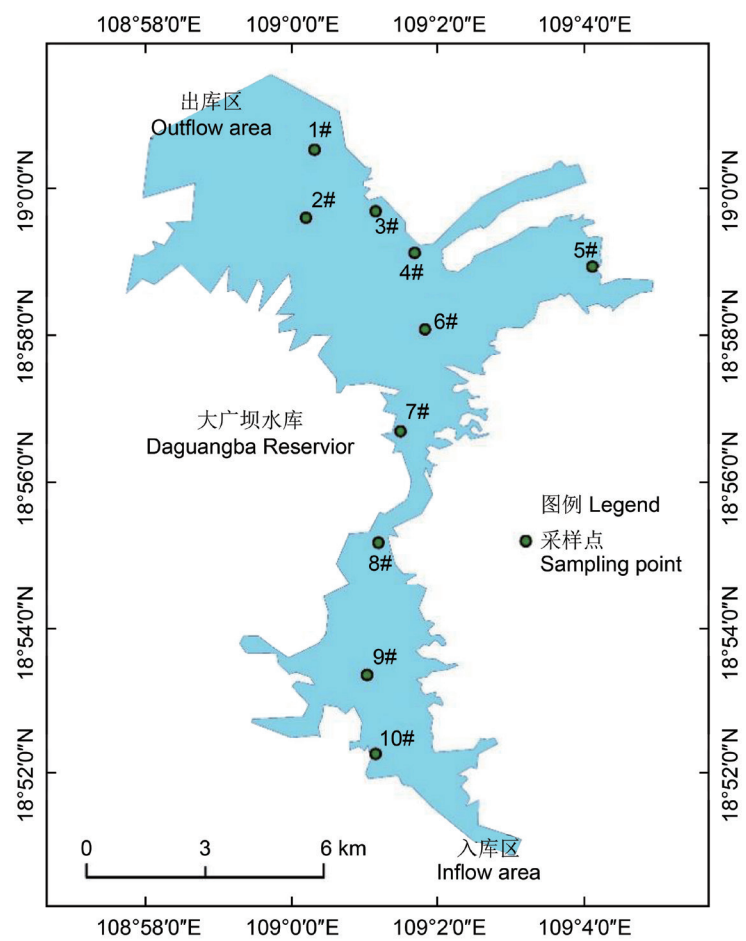


图1 大广坝水库采样点位示意图。
Fig. 1 Schematic diagram of the sampling points in Daguangba Reservoir.

MS条件: 界面温度设置为230 ℃, 电离电压70 eV. 质谱仪全扫描模式(35-270 μm). 使用单一目标离子对每种VOCs化合物进行定量.

通过内标法验证分析方法的回收率、线性和检出限等. 自动进样器每次进样20 mL的表层水样本和20 μL的1,2-二氯苯-d4内标. 再分别以0.50、1.00、2.00 μg/L的混合标准品加标3种基质样品, 监测分析方法的回收率. 该方法对样本中目标化合物的平均回收率为76%-123%, 相对标准偏差(RSD)为3.5%-11.4%, 在0.03-100 μg/L范围内具有良好的线性关系, 相关系数大于0.99, 检出限(LOD)范围为0.01-0.20 μg/L. 选用仪器和控制条件参考已有研究^[23].

1.4 风险评价体系

1.4.1 生态风险评估 生态评价通常用来评估由于暴露在一个或多个压力因素下而发生或可能发生的有害生态学影响. 采用风险熵(RQ)模型来定量评估特定物种(选取鱼类和藻类作为研究对象)暴露在自然环境中的化学物的风险. RQ的数值计算由欧洲药品评价局(EMA)提出, 见公式(1).

RQ = MEC/PNEC (1)

其中, MEC为环境中测得的具体化合物的浓度(μg/L), PNEC为预测化合物对水生生物无影响的浓度(μg/L). PNEC的计算见公式(2).

PNEC = ChV/AF (2)

其中, ChV为慢性阈值(μg/L), AF为评估因子. 慢性阈值可从PBT Profiler (<http://www.pbtprofiler.net/>) 获得. 本研究参考已有研究, 将慢性毒性数据的保守评估因子值设为100^[24-25].

对所有检出化合物的RQ求和得到总RQ以评估总风险, 见公式(3).

RQ_总 = ∑₁ⁿ RQ_i (3)

1.4.2 人体健康风险评估 致癌风险评估: 采用美国EPA推荐的多介质环境污染物评估系统(MEPAS)^[26]进行VOCs浓度的人体健康风险分析. MEPAS多用来对土壤、地下水、地表水的污染以及大气污染的风险分析. 致癌风险由公式(4)计算.

Risk = ∑_k CDI_k × SF_k, Risk < 0.1
= ∑_k [1 - exp (-CDI_k × SF_k)], Risk ≥ 0.1 (4)

其中, CDI_k为通过暴露途径k的平均每日慢性摄入量

($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$), SF_k 是暴露途径 k 的污染物致癌斜率因子($\text{kg d}^{-1} \text{mg}^{-1}$), 来源于剂量-反应研究.

本研究没有关于大广坝水库地区居民淋浴习惯的可用数据, 淋浴的估计值无法用于计算吸入暴露. 摄入和皮肤暴露被认为是可能接触VOCs的主要途径, 仅计算暴露在这两种途径下的健康风险. 两种途径的 CDI_k 数值由公式(5)(6)计算.

$$\text{CDI}_{\text{摄入}} = (\text{MEC} \times \text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED}) / (\text{BW} \times \text{AT})$$

(5)

$$\text{CDI}_{\text{摄入}} = (\text{MEC} \times \text{SA} \times \text{Kp} \times \text{ETEF} \times \text{ED}) / (\text{BW} \times \text{AT})$$

(6)

其中, IR为摄入率(L/day), 取2; EF为暴露频率(d/a), 取365; ED为暴露时长(a), 取70; BW为体质量(kg), 取71.8; AT为平均时间(d), 取25 550; SA为皮肤暴露面积(dm^2), 取181.5; ET为洗浴时的暴露时间(h/d), 取0.25 [7, 27].

非致癌风险评估: 非致癌风险通常用危害指数(HI)来衡量, 当暴露等级高于危害指数安全阈值($=1.0$)时认为暴露浓度有非致癌的健康风险, 当暴露等级小于等于1.0时认为风险水平处于可接受范围. 危害指数可由公式(7)(8)计算.

$$\text{HI}_{\text{ingestion}} = \text{CDI}_{\text{ingestion}} / \text{RfD}_{\text{VOCs}}$$

(7)

$$\text{HI}_{\text{dermal}} = \text{CDI}_{\text{dermal}} / \text{RfD}_{\text{VOCs}}$$

(8)

其中, RfD为污染物的非致癌参考剂量($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$), 取值参考Cao等 [23]和Chen等 [7]的研究.

1.4.3 嗅觉评估 嗅觉评估是评估VOCs健康风险的一种潜在有效的辅助方法. 先前已有学者使用气味风险指数(OHI)表征气味暴露的风险 [28], 定义为气味等级和气味参考浓度的比值. 环境浓度和气味阈浓度(OTC)可分别作为气味等级和气味参考浓度. 计算见公式(9).

$$\text{OHI} = \text{MEC} / \text{OTC}$$

(9)

其中, OTC为污染物的气味阈浓度($\mu\text{g/L}$), 取值参考已有研究 [7, 29].

1.5 数据统计

本研究使用的数据统计与分析软件为Microsoft Excel 2021, 制图软件为Origin 2021.

2 结果与讨论

2.1 VOCs的污染水平

本研究在大广坝水库中共检出了8种VOCs, 分别为二氯甲烷、三氯甲烷、甲苯、乙苯、间对二甲苯、邻二甲苯、对异丙基甲苯和萘, 检出率(frequency of detection, FOD)范围为10%-100%(表1). 有2种VOCs(二氯甲烷和三氯甲烷)在全部10个采样点都有检出. 甲苯检出率为20%, 其余VOCs仅在一个点位有检出. 8种检出VOCs浓度范围从最小的 $0.003 \mu\text{g/L}$ (萘)到最大的 $2.092 \mu\text{g/L}$ (二氯甲烷). 检出VOCs的平均浓度在 $0.000 \sim 1.375 \mu\text{g/L}$ 之间. 检出VOCs浓度的中位数在 $0.003 \sim 1.412 \mu\text{g/L}$ 之间. 其中, 二氯甲烷的整体浓度最高, 三氯甲烷次之.

Zhang等对我国长江三角洲地区多个饮用水源地VOCs的赋存进行了研究, 二氯甲烷、三氯甲烷、甲苯、乙苯、间对二甲苯和邻二甲苯等VOCs均有检出, 检出率范围为96.55%-100%, 其平均浓度分别为 0.203 、 0.197 、 0.967 、 0.031 、 0.031 和 $0.037 \mu\text{g/L}$ [8]. 而对异丙基甲苯和萘的检出率(1.72%和17.24%)和平均浓度($0.001 \mu\text{g/L}$ 和 $0.014 \mu\text{g/L}$)均较低. 与长江三角洲地区水源地相比, 大广坝水库检出VOCs种类及检出率与其较为一致, 在VOCs的检出浓度上略有不同, 大广坝水库的二氯甲烷和三氯甲烷的检出浓度较高, 甲苯检出浓度较低, 乙苯、间对二甲苯和邻二甲苯浓度与长江三角洲相近. 东江湖检出22种VOCs, 主要检出VOCs平均浓度在 $0.018 \sim 0.714 \mu\text{g/L}$ 之间, 与之相比, 大广坝水库检出的VOCs种类较少, 但单体二氯甲烷、三氯甲烷的平均浓度较高(约为4-14倍), 其他检出VOCs检出率以及检出浓度较低 [23]. 鄱阳湖检出22种

表1 大广坝水库VOCs检出情况
Table 1 VOC concentrations in Daguangba Reservoir

VOCs	检出率 FOD (r/%)	最小值 Minimum ($\rho/\mu\text{g L}^{-1}$)	最大值 Maximum ($\rho/\mu\text{g L}^{-1}$)	平均值 Average ($\rho/\mu\text{g L}^{-1}$)	国家限值 National limit ($\rho/\text{mg L}^{-1}$)
二氯甲烷 Dichloromethane	100	0.645	2.092	1.375	0.020
三氯甲烷 Chloroform	100	0.946	1.174	1.053	0.060
甲苯 Toluene	20	0.000	0.068	0.008	0.700
乙苯 Ethylbenzene	10	0.000	0.006	0.001	0.300
对&间二甲苯 <i>m,p</i> -Xylene	10	0.000	0.012	0.001	0.500
邻二甲苯 <i>o</i> -Xylene	10	0.000	0.013	0.001	0.500
对异丙基甲苯 <i>p</i> -Isopropyltoluene	10	0.000	0.008	0.001	-
萘 Naphthalene	10	0.000	0.003	0.000	-

VOCs: Volatile organic compounds; FOD: Frequency of detection. The same as below.

VOCs, 主要检出VOCs平均浓度在0.003-0.708 μg/L之间, 与之相比, 大广坝水库检出的VOCs种类同样较少, 二氯甲烷和三氯甲烷的平均浓度也相对较高, 其他VOCs的检出率和平均浓度同样较低^[30]. 大广坝水库二氯甲烷和三氯甲烷的平均浓度与已有研究中五大河流域(长江流域、淮河流域、黄河流域、海河流域、辽河流域)水源地VOCs赋存水平^[7]相类似. 因此, 与国内其他水源地相比, 大广坝水库检出的VOCs种类相对较少, 除二氯甲烷和三氯甲烷的检出浓度较高,

其他检出VOCs检出率和检出浓度较低. 整体而言, 大广坝水库VOCs污染程度较低, 所有检出VOCs的最大浓度均小于国家标准限值. 国内外地区的VOCs赋存水平见表2.

2.2 VOCs的空间分布特征

各点位VOCs浓度水平为1.687-3.126 μg/L. 1#点位检出VOCs种类最多, 有7种, 包括二氯甲烷、三氯甲烷、甲苯、乙苯、间对二甲苯、邻二甲苯和萘, 这可能是由于1#点位靠近公路, 受移动源汽车尾气排放影响,

表2 国内外水体VOCs污染水平
Table 2 World VOC occurrence in water body

地区 Area	主要VOCs Main VOCs	平均浓度 Average concentration (ρ/μg L ⁻¹)	来源 Source
中国南四湖 Nansi Lake, China	乙苯、二甲苯、邻二氯苯、萘、甲苯、顺-1,3-二氯丙烯、苯、苯乙烯、1,2-二氯乙烷、1,3,5-三甲基苯、4-异丙基甲苯 Ethylbenzene, xylene, o-dichlorobenzene, naphthalene, toluene, cis-1,3-dichloropropylene, benzene, styrene, 1,2-dichloroethane, 1,3,5-trimethylbenzene, 4-isopropyltoluene	0.070-3.490	[5]
中国白洋淀 Baiyang Lake, China	二氯甲烷、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、1,3,5-三甲基苯、正丙烷、1,2-二氯丙烷、三氯甲烷、顺-1,2-二氯乙烯 Dichloromethane, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, 1,3,5-trimethylbenzene, n-propane, 1,2-dichloropropane, trichloromethane, cis-1,2-dichloroethylene	9.800-564.900	[31]
中国东江湖 Dongjiang Lake, China	1,1-二氯乙烷、1,3-二氯丙烷、2,2-二氯丙烷、三氯甲烷、溴二氯甲烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、二氯甲烷、甲苯、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、苯乙烯、氯苯、萘、二溴氯甲烷、苯、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1-二氯乙烯 1,1-Dichloroethane, 1,3-dichloropropane, 2,2-dichloropropane, trichloromethane, 1,2-trichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, dichloromethane, toluene, trans-1,2-dichloroethane, cis-1,2-dichloroethylene, 1,1,1-trichloroethane, styrene, chlorobenzene, naphthalene, dibromochloromethane, benzene, 1,1,1,2-tetrachloroethane, 1,1-dichloroethylene	0.018-0.714	[23]
中国长江三角洲 Yangtze River Delta Region, China	二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、苯、1,2-二氯丙烷、乙苯、三氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯 Dichloromethane, trichloromethane, 1,2-dichloroethane, toluene, xylene, benzene, 1,2-dichloropropane, ethylbenzene, trichloroethylene, 1,1,2-trichloroethane, tetrachloroethylene	22.250-967.340	[8]
中国鄱阳湖 Poyang Lake, China	二氯甲烷、三氯甲烷、苯、1,2-二氯乙烷、甲苯、乙苯、反-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯丙烷、1,1-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、溴二氯甲烷、邻二甲苯 Dichloromethane, trichloromethane, benzene, 1,2-dichloroethane, toluene, ethylbenzene, trans-1,2-dichloropropane, 1,1-dichloroethylene, cis-1,2-dichloroethylene, bromodichloromethane, o-xylene	0.003-0.708	[30]
中国大辽河 Daliao River, China	甲苯、苯、萘、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、二氯甲烷、1,1-二氯乙烯、三氯甲烷 Toluene, benzene, naphthalene, 1,2-dichloroethane, 1,2-trichloroethane, dichloromethane, 1,1-dichloroethylene, trichloromethane	0.029-4.675	[32]
中国香港沿海 Coastal water of Hong Kong, China	丙烷、乙烷、正丁烷、乙炔、甲基氯、异丁烷、异戊烷、甲苯、二氯乙烯、乙烯 Propane, ethane, n-butane, acetylene, methyl chloride, isobutane, isopentane, toluene, dichloroethylene, ethylene	0.680-2.050	[33]
中国官厅水库 Guanting Reservoir, China	1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、四氯化碳、四氯乙烯 1,1-Dichloroethylene, 1,2-dichloroethane, trichloromethane, carbon tetrachloride, tetrachloroethylene	0.000-0.030	[34]
韩国汉江流域 Han River Basin, Republic of Korea	1,2-二氯丙烷、顺-1,2-二氯乙烯 1,2-Dichloropropane, cis-1,2-dichloroethylene	0.039-0.258	[35]
希腊北部 Northern Greece	三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、溴二氯甲烷、四氯乙烯、氯二溴甲烷 Trichloromethane, carbon tetrachloride, trichloroethylene, bromodichloromethane, tetrachloroethylene, chlorodibromomethane	0.042-40.000	[36]

类似的研究结果在已有研究中也有报道^[31, 37]. 另外6#和9#各检出3种污染物, 其余点位仅有二氯甲烷和三氯甲烷检出. 总的来看, 大广坝检出VOCs以二氯甲烷和三氯甲烷为主, 其余VOCs仅有1处或2处采样点有微量检出且检出VOCs都为苯系物. 从每个点位VOCs总浓度(图2)来看, 大广坝水库入库区域VOCs浓度高于出库区域, 岸边区域浓度高于库心区域, 这可能是水库边水位波动相对强烈, 已有研究表明水位下降时静水压力的减小在短期内可增强沉积物释放速率甲烷速率^[38], 从而导致水库岸边区域VOCs浓度较高.

对比其他地区地表水VOCs浓度发现, 大广坝水库检出VOCs中二氯甲烷和三氯甲烷占比极大, 占总检出浓度的99.49%, 并且含量相比国内其他地区较高, 而其他特征VOCs如甲苯和苯仅有极微量检出或未检出. 大广坝水库位于昌化江中游地区, 所在地区主要为山区, 人类活动相对较少, 因此推测VOCs的主要来源可能为天然源. 水库沉积物中可以释放大量甲烷等温室气体, 研究表明在全球范围内水库每年温室气

体排放达0.8 Pg CO₂当量, 其中大部分是甲烷^[38-39]. 部分溶解于水中的甲烷与水体中普遍存在的氯离子在光催化下生成二氯甲烷和三氯甲烷^[40]. 另有研究^[41-42]证实天然产生的三氯甲烷占全球三氯甲烷挥发通量的90.1%, 土壤过程产生的三氯甲烷占天然产生的37.0%, 这是由土壤中普遍存在的氯离子和过氧化氢在氯化物过氧化氢酶的作用下产生的次氯酸氯化腐殖酸反应产生的. 且空气和土壤中的三氯甲烷经大雨冲刷后会被冲走, 随地表径流进入河流或水库^[41]. 大气传输是VOCs迁移的重要途径^[43], 有研究认为海水中的浮游植物可以直接生成包含二氯甲烷在内的二卤甲烷, 另外二氯甲烷也可以通过光解和氯化物取代等非生物反应产生^[44]. 鉴于海南岛四周环海, 海水中产生的二氯甲烷等也可能通过大气传输途径影响大广坝水库中的氯代甲烷含量, 但仍需要进一步研究.

2.3 VOCs浓度与水环境因子的相关关系

已有研究显示, 一些水质参数会显著影响水中污染物的浓度^[9, 45]. 本研究探讨了大广坝水库中检出率

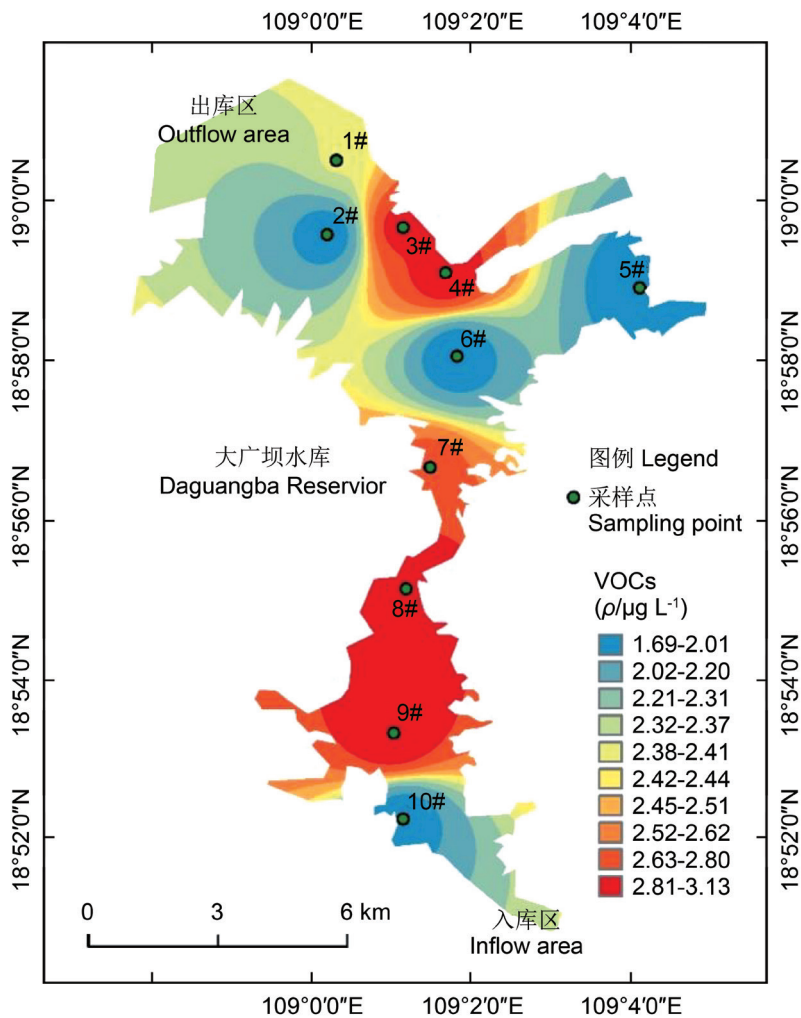


图2 大广坝水库VOCs空间分布.
Fig. 2 Spatial distribution of VOC concentrations in Daguangba Reservoir.

大于50%的VOCs（二氯甲烷和三氯甲烷）与高锰酸盐指数、总氮、总磷、悬浮固体、溶解氧、pH和水温等水质参数的相关关系。从图3可以看出，二氯甲烷与pH有显著的负相关性（ $P = 0.003$ ）^[9]，与水温有较强的负相关性，与悬浮固体、高锰酸盐指数有较强的正相关性。三氯甲烷与pH有较弱的负相关性，与总氮有较弱的正相关性，与其他水质参数的相关性不明显。王洪翠等人计算分析了水体中VOCs与环境因子的相关性，结果表明VOCs与温度和溶解氧相关性明显，相关系数分别为0.921和0.915，与硝酸盐氮、电导率、pH、悬浮固体和氨氮具有一定相关性，其相关系数范围为0.512-0.845^[46]。本研究与其结果较为相似。研究显示在环境温度下，温度每升高10℃，VOCs的亨利系数增加为原来的1.6倍，因此随着温度的升高，VOCs挥发速率增大^[47-49]，水体中的VOCs浓度随之降低，因此VOCs与温度呈现负相关性。作为污染物的载体，有机物、无机物在悬浮物水相界面进行着一系列的迁移转化过程，如吸附作用、解吸作用、沉淀溶解作用等。袁震等人的研究显示黄河三角洲的抗生素在悬浮固体中检出浓度高于水体^[50]，Boulard等人的研究也表明悬浮颗粒物可吸附液相中的有机物^[51]。因此我们推测悬浮固体浓度与二氯甲烷浓度呈现出正相关关系也是源于悬浮

固体对二氯甲烷的吸附，但VOCs在水-悬浮固体间的输移与分配过程仍需更为深入的研究。

2.4 生态风险评估

一般来讲，对于特定物种的RQ，当RQ值高于1.0时处于较高的生态风险，当RQ值处于0.1-1.0之间时处于中度生态风险，当RQ值处于0.01-0.1时处于低生态风险^[52]。

经计算，大广坝水库各点位对鱼的总RQ值在0.007-0.016之间，对藻类的总RQ值在 4.66×10^{-7} - 1.53×10^{-5} 之间，如图4所示。8种检出VOCs在各点位的RQ值均小于0.01，表明大广坝水库VOCs的生态风险整体处于低风险到可忽略水平之间，对藻类的生态风险值远低于鱼类。对鱼类生态风险值较高的主要为二氯甲烷和三氯甲烷，其在各点位的生态风险中占比61%-100%。吴石金等人的研究发现二氯甲烷急性暴露会抑制蛋白核小球藻（*Chlorella pyrenoidosa*）的生长，并且有较为明显的浓度时间-效应相关性^[53]。许慧慧等人关于三氯甲烷急性暴露对斑马鱼胚胎发育毒性效应研究发现，斑马鱼胚胎对三氯甲烷最敏感的致畸效应为48 h无心律和心包囊肿^[54]。Crook等人经研究认为，三氯甲烷对水生生物尤其是处于胚胎或幼虫发育阶段的具有中等毒性^[55]，但低浓度条件对生物产

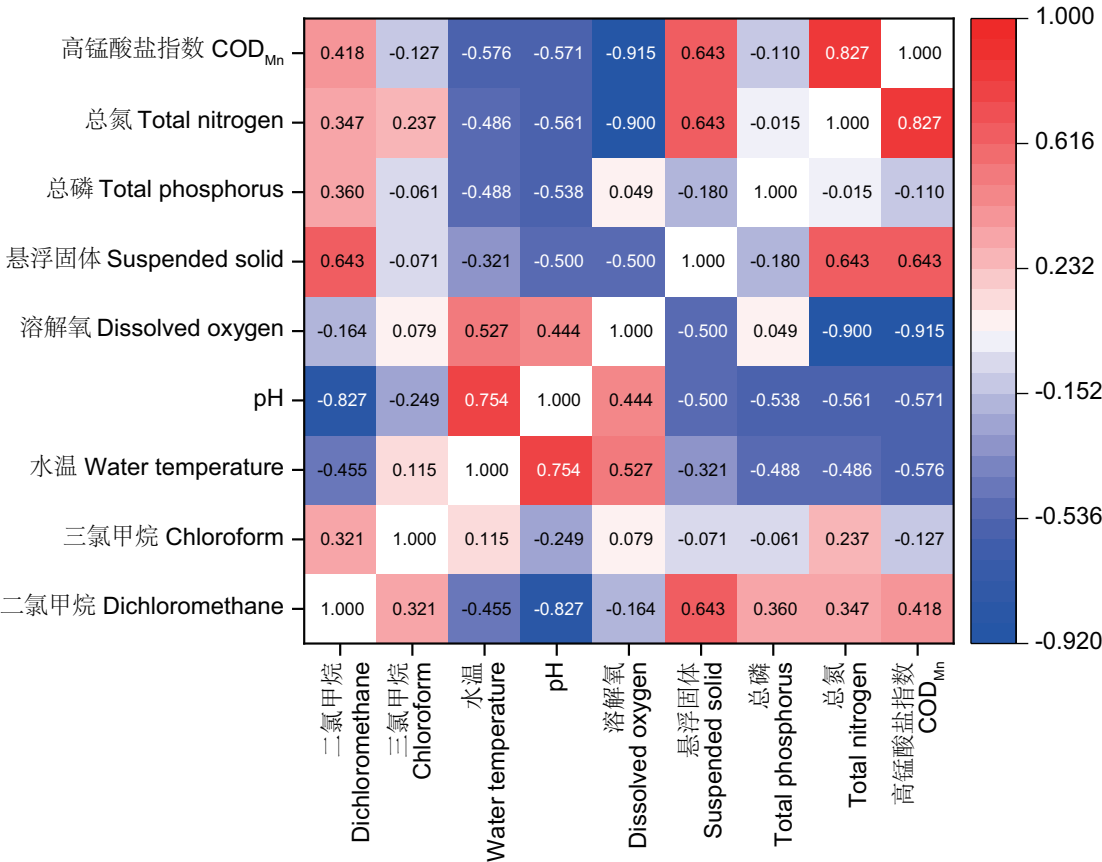


图3 VOCs浓度与水质参数的斯皮尔曼相关性分析（ $P < 0.05$ ）。
Fig. 3 Spearman's correlation analysis between VOC concentrations and water parameters ($P < 0.05$).

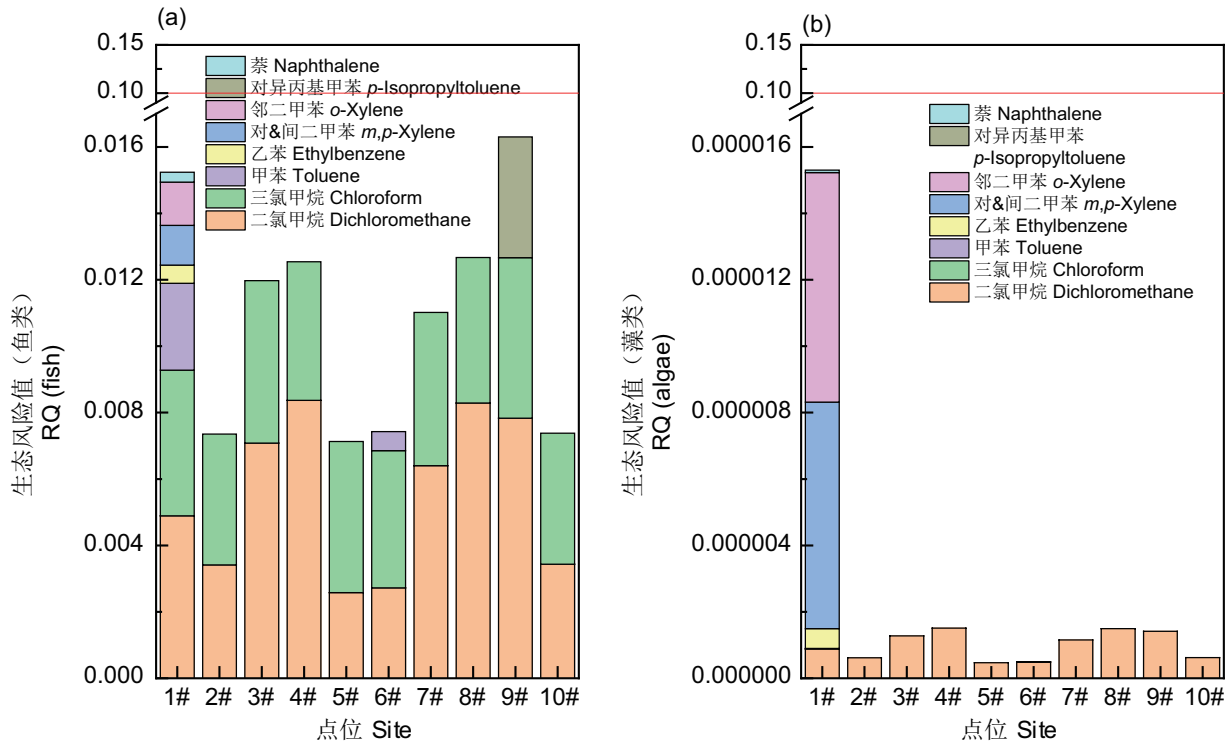


图4 大广坝水库鱼类(a)和藻类(b)的生态风险值(RQ). 红线为中生态风险限值.

Fig. 4 Ecological risk quotients (RQ) of fish (a) and algae (b) in Daguangba Reservoir. The red line is the medium ecological risk limit.

生不利影响的风险不高^[41]. 值得注意的是, 部分VOCs (如对异丙基甲苯) 的检出浓度虽然较低, 但其有较大慢性阈值, 即具有较高的潜在生态风险, 另外, 低剂量长期暴露下的生物毒性效应研究还比较缺乏, 部分物质的生物毒性数据不全面, 此类VOCs的生态风险不可忽视. 此外, 水生生物同时暴露在多种VOCs下时, 不同的VOCs之间可能会产生协同作用或拮抗作用, 实际环境中不同VOCs的复合生态风险也应当纳入考虑^[23].

2.5 人体健康风险评估

2.5.1 致癌风险 由于部分VOCs的毒理数据缺失, 仅计算现有毒理数据的VOCs (二氯甲烷、三氯甲烷、乙苯) 的致癌风险.

美国EPA推荐把 10^{-4} 和 10^{-6} 作为衡量致癌风险的标准. 当风险值大于 10^{-4} 时认为对健康有潜在显著影响, 当介于 10^{-4} 和 10^{-6} 之间时认为对弱势群体有潜在威胁但处在一个可接受水平, 当小于 10^{-6} 时认为风险可忽略. 经计算, 大广坝水库VOCs的致癌风险在 $0.995 \times 10^{-6} - 1.28 \times 10^{-6}$ 之间 (图5), 整体处在较低风险水平和可忽略水平之间. 致癌风险主要来自二氯甲烷和三氯甲烷, 其中后者的致癌风险占比更大. IARC分别将二氯甲烷和三氯甲烷划分为2A、2B类物质. 江苏某县乡镇^[56]VOCs的致癌风险水平在 $1.7 \times 10^{-7} - 2.03 \times 10^{-5}$, 大广坝水库与之相比致癌风险水平较低. 东江湖

VOCs的致癌风险水平在 $2.31 \times 10^{-9} - 5.16 \times 10^{-7}$ ^[23], 与之相比大广坝水库致癌风险稍高.

2.5.2 非致癌风险 由于异丙基甲苯的毒理数据缺失, 仅计算现有毒理数据的VOCs的非致癌风险.

当危害指数小于1.0, 则认为对人类的非致癌风险不显著. 经计算, 大广坝水库VOCs的危害指数范围在 $6.6 \times 10^{-3} - 1.4 \times 10^{-2}$ 之间 (图5), 整体风险水平低. 同致癌风险类似, 非致癌风险来自二氯甲烷和三氯甲烷, 不同的是二氯甲烷在非致癌风险中占比更大.

已有研究显示, 北京官厅水库的VOCs非致癌风险在 $2.4 \times 10^{-5} - 2.5 \times 10^{-4}$ 之间^[34], 南四湖VOCs的非致癌在 $5 \times 10^{-4} - 1.1 \times 10^{-2}$ 之间^[5], 白洋淀水体的VOCs非致癌风险在 $9.8 \times 10^{-6} - 9.1 \times 10^{-4}$ 之间^[31]. 以上水体的危害指数均小于1, 然而存在数量级的差异, 造成这种差异的原因可能是由于检出VOCs的浓度大小不一、种类数量不同.

2.6 嗅觉评估

气味风险指数可用来衡量VOCs的气味对人体的影响, 当大于1.0时, 则认为该浓度下的VOCs对人有潜在的负面影响, 如引起不适或其他症状. 本研究缺少二氯甲烷的气味阈浓度数据, 因此计算气味风险指数时二氯甲烷不纳入考虑.

经计算大广坝水库各点位VOCs的气味风险指数范围在 $1.26 \times 10^{-4} - 2.70 \times 10^{-3}$ 之间 (表3), 皆处于可

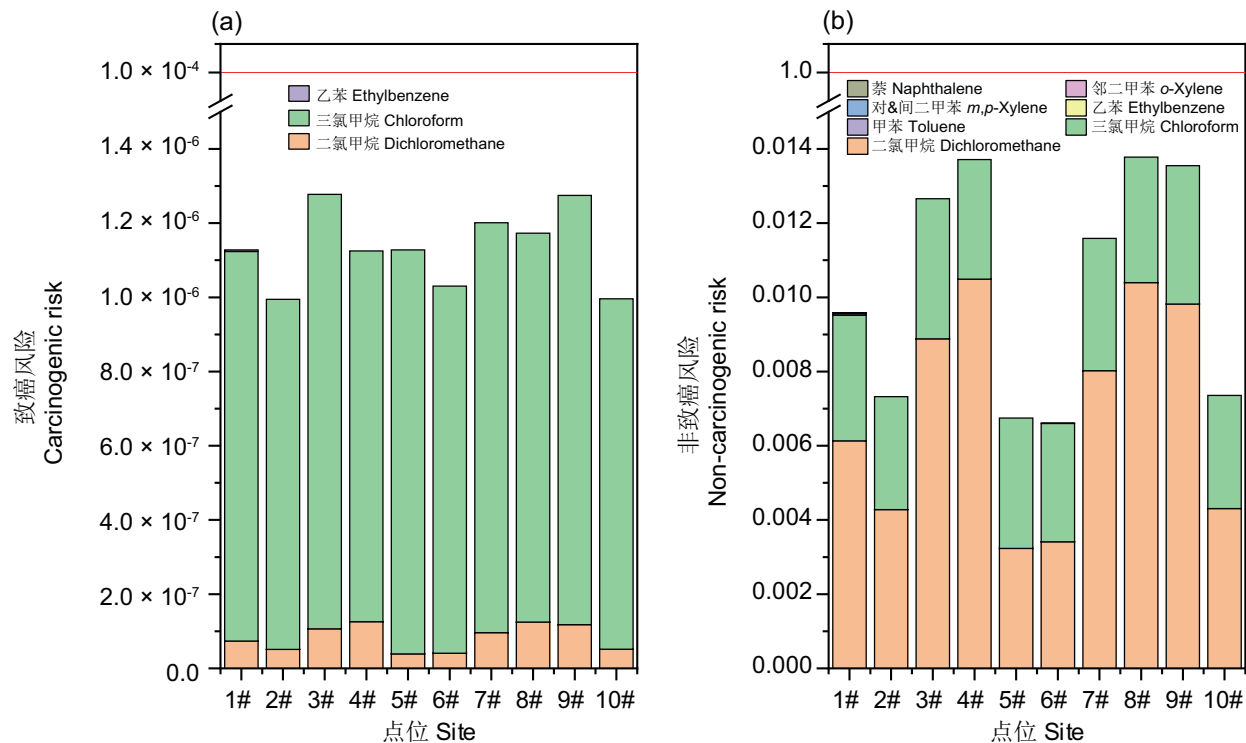


图5 大广坝水库VOCs的(a)致癌与(b)非致癌风险. 红线分别为中等致癌风险限值(a)和非致癌风险限值(b).

Fig. 5 (a) Carcinogenic/(b) Non-carcinogenic risks of VOCs in Daguangba Reservoir. The red lines are the intermediate carcinogenic risk limit (a) and the non-carcinogenic risk limit (b), respectively.

表3 大广坝水库VOCs的气味风险等级

Table 3 Odor hazard index of VOCs in Daguangba Reservoir

VOCs	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
三氯甲烷 Chloroform	1.40×10^{-4}	1.30×10^{-4}	1.60×10^{-4}	1.30×10^{-4}	1.50×10^{-4}	1.30×10^{-4}	1.50×10^{-4}	1.40×10^{-4}	1.50×10^{-4}	1.30×10^{-4}
甲苯 Toluene	7.10×10^{-5}	0	0	0	0	1.60×10^{-5}	0	0	0	0
乙苯 Ethylbenzene	4.00×10^{-5}	0	0	0	0	0	0	0	0	0
间&对二甲苯 m,p-Xylene	6.00×10^{-4}	0	0	0	0	0	0	0	0	0
邻二甲苯 o-Xylene	6.50×10^{-4}	0	0	0	0	0	0	0	0	0
对异丙基甲苯 p-Isopropyltoluene	0	0	0	0	0	0	0	0	3.20×10^{-4}	0
萘 Naphthalene	1.20×10^{-3}	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合计 Total	2.84×10^{-3}	2.60×10^{-4}	3.20×10^{-4}	2.60×10^{-4}	3.00×10^{-4}	2.76×10^{-4}	3.00×10^{-4}	2.80×10^{-4}	6.20×10^{-4}	2.60×10^{-4}

忽略范围. 国内其他地区水源地如长江三角洲^[8]和东江湖^[23]的气味风险值范围分别为 5.25×10^{-4} - 2.2×10^{-1} 和 10^{-6} - 10^{-2} , 气味风险均属于可忽略范围.

气味风险指数的大小不仅与检出浓度有关, 还与每种VOCs的OTC值有关. 当气味阈浓度值较小的时候, 较小的检出浓度就会造成较大的气味风险, 如萘和二甲苯等物质.

3 结论与展望

(1) 大广坝水库表层水样本共检出8种VOCs, 各

点位VOCs总浓度水平为1.687-3.126 $\mu\text{g/L}$, 二氯甲烷和三氯甲烷的检出率(皆为100%)和检出浓度远高于其他种类VOCs. 整体上看, 大广坝水库VOCs检出浓度低于国家标准限值, 与国内其他河湖水体相比, 属较低污染水平. 空间分布特征呈现中心区域低、岸边区域高, 并且VOCs整体浓度水平较为接近. (2) 二氯甲烷与环境因子(水温、pH、悬浮固体、高锰酸盐指数)有较强的相关性, 而三氯甲烷与环境因子的相关性较弱. (3) 整体上, 大广坝水库VOCs的生态与健康风险处于较低水平. 检出VOCs对鱼类和藻类的生态风险处

于低风险水平,检出VOCs的致癌风险与非致癌风险水平均处于可接受或可忽略范围,气味风险较低,为可忽略水平,不会对人体产生实质性威胁。

由于VOCs在水环境中的组成和浓度随新化合物的生产和使用而发生较大的变化,在未来的研究工作中建议加强对湖库水生态系统中VOCs的长期监测,

以准确、及时掌握其污染特征与迁移规律。虽然本研究中VOCs的生态与健康风险处于较低水平,但低浓度长期暴露和多类型污染物复合暴露条件下水生生态系统的生态风险尚不明确,应当持续关注。此外,气候变化、水环境质量特征影响VOCs在生态系统中发生与发展过程的内在机制还需深入研究。

参考文献 [References]

- Liu LH, Zhou HD. Investigation and assessment of volatile organic compounds in water sources in China [J]. *Environ Monit Assess*, 2010, **173** (1-4): 825-836
- Jin X, Wu YJ, Santhamoorthy M, Le TTN, Le V, Yuan Y, Xia CL. Volatile organic compounds in water matrices: recent progress, challenges, and perspective [J]. *Chemosphere*, 2022, **308**: 45-58
- Mangotra A, Singh SK. Volatile organic compounds: a threat to the environment and health hazards to living organisms – a review [J]. *J Biotechnol*, 2024, **382**: 51-69
- Fink P. Ecological functions of volatile organic compounds in aquatic systems [J]. *Mar Freshw Behav Physiol*, 2007, **40** (3): 155-168
- 程云轩, 高秋生, 李捷, 李慧, 吴鹏, 焦立新. 淮河流域南四湖可挥发性有机物污染特征及风险评价[J]. 环境科学, 2021, **42**: 1820-1829 [Cheng YX, Gao QS, Li J, Li H, Wu P, Jiao LX. Characteristics of volatile organic compounds pollution and risk assessment of Nansi Lake in Huaihe River Basin [J]. *Environ Sci*, 2021, **42**: 1820-1829]
- 张坤锋, 昌盛, 赵少延, 杨光, 王恩瑞, 樊月婷, 付青, 谢琼, 孙兴滨. 克鲁伦河流域地下水饮用水水源中挥发性有机物的污染特征与风险评价[J]. 环境工程技术学报, 2021, **11**: 1083-1091 [Zhang KF, Chang S, Zhao SY, Yang G, Wang ER, Fan YT, Fu Q, Xie Q, Sun XB. Pollution characteristics and risk assessment of volatile organic compounds in groundwater drinking water sources in Klulun River Basin [J]. *J Environ Eng Technol*, 2021, **11**: 1083-1091]
- Chen XC, Luo Q, Wang DH, Gao JJ, Wei Z, Wang ZJ, Zhou HD, Mazumder A. Simultaneous assessments of occurrence, ecological, human health, and organoleptic hazards for 77 VOCs in typical drinking water sources from 5 major river basins, China [J]. *Environ Pollut*, 2015, **206**: 64-72
- Zhang KF, Chang S, Fu Q, Sun XB, Fan YT, Zhang ML, Tu X, Qadeer A. Occurrence and risk assessment of volatile organic compounds in multiple drinking water sources in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2021, **225**: 112741
- Zhang KF, Chang S, Wang ER, Zhang Q, Fan YT, Bai YS, Zhang ML, Fu Q, Jia WC. Occurrence, health risk, and removal efficiency assessment of volatile organic compounds in drinking water treatment plants (DWTPs): an investigation of seven major river basins across China [J]. *J Clean Prod*, 2022, **372**: 89-96
- Fan C, Wang GS, Chen YC, Ko CH. Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in groundwater in Taiwan [J]. *Sci Total Environ*, 2009, **407** (7): 2165-2174
- Jakubowska M, Bialowas M, Stankeviciute M, Chomiczewska A, Jonko-Sobus K, Pazusiene J, Hallmann A, Bucaite A, Urban-Malinga B. Effects of different types of primary microplastics on early life stages of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Sci Total Environ*, 2022, **808**: 151909
- Kim J, Choi J. Trans- and multigenerational effects of isothiazolinone biocide CMIT/MIT on genotoxicity and epigenotoxicity in *Daphnia magna* [J]. *Toxics*, 2023, **11** (4): 127-139
- Khan K, Roy K. Ecotoxicological risk assessment of organic compounds against various aquatic and terrestrial species: application of interspecies i-QSTTR and species sensitivity distribution techniques [J]. *Green Chem*, 2022, **24** (5): 2160-2178
- Li JJ, Wang TL, Xue JZ. Toxic effects of disinfection by-products on *Pseudokirchneriella subcapitata* and co-cultured algae community [J]. *Sci Total Environ*, 2023, **894**: 236-244
- Li AJ, Pal VK, Kannan K. A review of environmental occurrence, toxicity, biotransformation and biomonitoring of volatile organic compounds [J]. *Environ Chem Ecotoxicol*, 2021, **3**: 91-116
- Golmohammadi H, Dashtbozorgi Z, Acree WE. Quantitative structure–activity relationship prediction of blood-to-brain partitioning behavior using support vector machine [J]. *Eur J Pharm Sci*, 2012, **47** (2): 421-429
- Roy K, Ambure P, Kar S. Prediction reliability indicator: a new tool to judge the quality of predictions from QSAR models for new query compounds [C]// Proceedings of MOL2NET 2018, International Conference on Multidisciplinary Sciences. MDPI AG, 2018
- Jia HH, Gao S, Duan YS, Fu QY, Che X, Xu H, Wang

- Z, Cheng JP. Investigation of health risk assessment and odor pollution of volatile organic compounds from industrial activities in the Yangtze River Delta region, China [J]. *Ecotoxicol Environ Safe*, 2021, **208**: 16-28
- 19 Allen JG, MacNaughton P, Satish U, Santanam S, Vallarino J, Spengler JD. Associations of cognitive function scores with carbon dioxide, ventilation, and volatile organic compound exposures in office workers: a controlled exposure study of green and conventional office environments [J]. *Environ Health Persp*, 2016, **124** (6): 805-812
- 20 Caron-Beaudoin E, Valter N, Chevrier J, Ayotte P, Frohlich K, Verner MA. Gestational exposure to volatile organic compounds (VOCs) in northeastern British Columbia, Canada: a pilot study [J]. *Environ Int*, 2018, **110**: 131-138
- 21 Wang B, Zhou Y, Ma JX, Zhou M, Xiao LL, Chen WH. Respiratory system impairments induced by volatile organic compounds: an epidemiological review [J]. *Chin J Environ Occup Med*, 2018, **35** (5): 471-477
- 22 胡德强, 易灵伟, 朱晶晶, 邢彩盈. 基于气候预测的大广坝水库汛期气候最优化调度经济效益探讨[J]. 热带农业科学, 2020, **40**: 111-116 [Hu DQ, Yi LW, Zhu JJ, Xing CY. Economic benefits of climate optimal operation of Daguangba Reservoir in flood season based on climate prediction [J]. *Chin J Trop Agric*, 2020, **40**: 111-116]
- 23 Cao FM, Qin P, Lu SY, He Q, Wu FC, Sun HW, Wang L, Li LL. Measurement of volatile organic compounds and associated risk assessments through ingestion and dermal routes in Dongjiang Lake, China [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2018, **165**: 645-653
- 24 Johnson BL. Risk assessment of chemicals: an introduction, second edition [J]. *Hum Ecol Risk Assess*, 2009, **15** (1): 214-215
- 25 van Leeuwen CJ, Vermeire T. Risk Assessment of Chemicals: An Introduction [M]. Springer, 2007
- 26 Means B. Risk-assessment guidance for superfund. Volume 1. Human health evaluation manual. Part A. Interim report (Final) [R]. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, 1989
- 27 US EPA. Exposure Factors Handbook [M]. Washington, DC: National Center for Environmental Assessment, 2011
- 28 Wang TT, Moschandreas DJ, Sattayatewa C, Venkatesan D, Noll KE, Pagilla KR. A methodological approach for assessing indoor occupational risk from odor perception [J]. *J Risk Res*, 2013, **16** (1): 51-67
- 29 Young WF, Horth H, Crane R, Ogden T, Arnott M. Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants [J]. *Water Res*, 1996, **30** (2): 331-340
- 30 Qin P, Cao FM, Lu SY, Li LL, Guo XC, Zhao B, Wan ZF, Bi B. Occurrence and health risk assessment of volatile organic compounds in the surface water of Poyang Lake in March 2017 [J]. *RSC Adv*, 2019, **9** (39): 22609-22617
- 31 高秋生, 赵永辉, 焦立新, 田自强, 杨柳, 杨苏文, 崔志丹, 郝子峰. 白洋淀水体挥发性有机物污染特征与风险评价[J]. 环境科学, 2018, **39**: 2048-2055 [Gao QS, Zhao YH, Jiao LX, Tian ZQ, Yang L, Yang SW, Cui ZD, Hao ZF. Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds in Baiyangdian Lake [J]. *Environ Sci*, 2018, **39**: 2048-2055]
- 32 Ma HL, Zhang HJ, Wang LX, Wang JC, Chen JP. Comprehensive screening and priority ranking of volatile organic compounds in Daliao River, China [J]. *Environ Monit Assess*, 2014, **186** (5): 2813-2821
- 33 Sun H, Gu DS, Feng X, Wang Z, Cao XYN, Sun MY, Ning Z, Zheng PG, Mai YC, Xu ZJ, Chan WM, Li X, Zhang WT, Lee HW, Leung KF, Yu JZ, Lee E, Louie PKK, Leung K. Cruise observation of ambient volatile organic compounds over Hong Kong coastal water [J]. *Atmos Environ*, 2024, **323**: 15-24
- 34 万译文, 康天放, 周忠亮, 李鹏娜, 张雁. 北京官厅水库水体中挥发性有机物健康风险评价[J]. 环境科学研究, 2009, **22**: 150-154 [Wang YW, Kang TF, Zhou ZL, Li PN, Zhang Y. Health risk assessment of volatile organic compounds in water of Beijing Guanting Reservoir [J]. *Res Environ Sci*, 2009, **22**: 150-154]
- 35 Im JK, Yu SJ, Kim S, Kim SH, Noh HR, Kim MK. Occurrence, potential sources, and risk assessment of volatile organic compounds in the Han River Basin [J]. *Int J Environ Res Pub Health*, 2021, **18** (7): 79-86
- 36 Kostopoulou MN, Golfopoulos SK, Nikolaou AD, Themistokles DL. Volatile organic compounds in the surface waters of northern Greece [J]. *Chemosphere*, 2000, **40** (5): 527-32.
- 37 张越. 南四湖典型有毒有害污染物污染特征及风险评价[D]. 北京: 北京交通大学, 2023 [Zhang Y. Pollution characteristics and risk assessment of typical toxic and harmful pollutants in Nansi Lake [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2023]
- 38 Maeck A, Hofmann H, Lorke A. Pumping methane out of aquatic sediments—ebullition forcing mechanisms in an impounded river [J]. *Biogeosciences*, 2014, **11** (11): 2925-2938
- 39 Deemer BR, Harrison JA, Li S, Beaulieu JJ, DelSontro T, Barros N, Bezerra-Neto JF, Powers SM, Dos Santos MA, Vonk JA. Greenhouse gas emissions from reservoir water surfaces: new global synthesis [J]. *Bioscience*, 2016, **66** (11): 949-964
- 40 Ballschmiter K. Pattern and sources of naturally produced organohalogenes in the marine environment: biogenic formation of organohalogenes [J]. *Chemosphere*, 2003, **52** (2): 313-324
- 41 McCulloch A. Chloroform in the environment: occurrence, sources, sinks and effects [J].

- Chemosphere*, 2003, **50** (10): 1291-1308
- 42 Laturnus F, Haselmann KF, Borch T, Gron C. Terrestrial natural sources of trichloromethane (chloroform, CHCl_3): an overview [J]. *Biogeochemistry*, 2002, **60** (2): 121-139
- 43 Wang LX, Lun XX, Wang Q, Wu J. Biogenic volatile organic compounds emissions, atmospheric chemistry, and environmental implications: a review [J]. *Environ Chem Lett*, 2024, **22** (6): 3033-3058
- 44 Ooki A, Yokouchi Y. Dichloromethane in the indian ocean: evidence for *in-situ* production in seawater [J]. *Mar Chem*, 2011, **124** (1-4): 119-124
- 45 Wei HB, Yu HB, Zhang GC, Pan HW, Lü CJ, Meng FS. Revealing the correlations between heavy metals and water quality, with insight into the potential factors and variations through canonical correlation analysis in an upstream tributary [J]. *Ecol Indic*, 2018, **90**: 485-493
- 46 王洪翠, 周绪申, 王钊, 梁舒汀, 罗阳, 林超, 张世禄. 水中 VOC 与其他在线监测参数相关性分析[C]//注重绿色发展, 加强生态文明建设: 2016年中国水生态文明城市建设高峰论坛论文集. 海河流域水环境监测中心, 天津大学建筑工程学院, 海河流域水资源保护局, 2016: 217-221 [Wang HC, Zhou XS, Wang Z, Liang ST, Luo Y, Lin C, Zhang SL. Correlation analysis of VOC in water and other on-line monitoring parameters [C]//Focus on Green Development and Strengthen Ecological Civilization Construction: Proceedings of the 2016 China Water Ecological Civilization City Construction Summit Forum. Haihe River Basin Water Environment Monitoring Center, School of Architecture and Engineering of Tianjin University, Haihe River Basin Water Resources Protection Bureau, 2016: 217-221]
- 47 陈恕华. 气体的溶解度与温度的关系[J]. 大学化学, 1993 (4): 54-56 [Chen SH. The solubility of gases in relation to temperature [J]. *Univ Chem*, 1993 (4): 54-56]
- 48 陆奇苗, 吴慧芳, 陈丽萍, 郑小红. 挥发性有机物在水气交界面传质过程中的影响因素[J]. 工业安全与环保, 2013, **39**: 71-73 [Lu QM, Wu HF, Chen LP, Zheng XH. Impact factors of mass transfer for volatile organic compounds on the water-air interface [J]. *Ind Saf Environ Prot*, 2013, **39**: 71-73]
- 49 Sander R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent [J]. *Atmos Chem Phys*, 2015, **15** (8): 4399-4981
- 50 袁震, 张淑香, 李新彬, 车纯广, 王启源, 夏正启, 王坤, 孙英杰. 黄河三角洲悬浮颗粒物中抗生素赋存特征及生态风险评估[J]. 环境科学, 2024: 1-16 [Yuan Z, Zhang SX, Li XB, Che CG, Wang QY, Xia ZQ, Wang K, Sun YJ. Occurrence and risk assessment of antibiotics in suspended particulate matter in the Yellow River Delta [J]. *Environ Sci*, 2024: 1-16]
- 51 Boulard L, Dierkes G, Schlüsener MP, Wick A, Koschorreck J, Ternes TA. Spatial distribution and temporal trends of pharmaceuticals sorbed to suspended particulate matter of German rivers [J]. *Water Res*, 2020, **171**: 348-355
- 52 Hernando MD, Mezcua M, Fernández-Alba AR, Barceló D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments [J]. *Talanta*, 2006, **69** (2): 334-342
- 53 吴石金, 俞翔, 吴尔苗, 陈建孟. 二氯甲烷和二氯乙烷对蛋白核小球藻的毒性影响研究[J]. 环境科学, 2010, **31**: 1655-1661 [Wu SJ, Yu X, Wu EM, Chen JM. Toxic effects of dichloromethane and dichloroethane to *Chlorella pyrenoidosa* [J]. *Environ Sci*, 2010, **31**: 1655-1661]
- 54 许慧慧, 胡晓晴, 董晨, 李卫华, 王玉柱, 李洁斐, 蒋文珏, 丁训诚. 饮水氯化消毒副产物氯仿和一溴二氯甲烷对斑马鱼胚胎发育的毒性作用[J]. 环境与职业医学, 2009, **26**: 1-4 [Xu HH, Hu XQ, Dong C, Li WH, Wang YZ, Li JF, Jiang WY, Ding XC. Toxicity of trichloromethane and bromodichloromethane, the chlorinated drinking water disinfection by-products, on zebrafish embryo development [J]. *J Environ Occup Med*, 2009, **26**: 1-4]
- 55 Crookes MJ, Willis B, Howe PD, Dobson SD. Environmental Hazard Assessment: Chloroform [R]. London: Department of the Environment, 1994
- 56 李丽, 许秋瑾, 梁存珍, 成小英. 江苏某县乡镇饮用水中挥发性有机物的检测及其风险评估[J]. 中国环境监测, 2013, **29**: 1-4 [Li L, Xu QJ, Liang CZ, Cheng XY. Detection and risk assessment of volatile organic compounds in rural drinking waters in a county of Jiangsu Province [J]. *Environ Monit China*, 2013, **29**: 1-4]