

松花江底积物中多环芳烃生态风险评价

聂海峰^{1,2} 李 括² 彭 敏² 刘 飞^{1,2} 杨 柯^{1,2}

(1.中国地质大学地球科学与资源学院,北京 100083;2.中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所,河北 廊坊 065000)

提要:对松花江底积物中 16 种多环芳烃类化合物(PAHs)进行调查结果显示,松花江底积物中属于美国 EPA 优先控制的 16 种 PAHs 全被检出。16 种 PAHs 总含量范围 226.86~10079.68 ng·g⁻¹,平均含量为 2230.04 ng·g⁻¹。其中,4 环和 5~6 环 PAHs 的相对丰度为 61.6%,2~3 环 PAHs 的相对丰度为 38.4%,研究表明松花江底积物中 PAHs 主要来源于生物化石燃料燃烧,仅支流嫩江齐齐哈尔下游段、干流肇源县西段主要体现为石油类输入。就松花江 PAHs 生态风险而言:在第二松花江吉林市上游、吉林市下游段,PAHs 遍及低环、中环、高环都超过了生态效应警戒值低值(ERL);嫩江支流泰来东南段 PAHs 组分萘(Nap)、苊(Ace)、芴(Fl),松花江干流巴彦段二苯并[a,h]蒽(DBA)也超过了生态效应警戒值低值(ERL)。这说明这些超 ERL 值的河段底积物中 PAHs 对裸露生物体的毒副作用风险率大于 10%,具有一定的潜在生态风险。

关键词:松花江;多环芳烃;底积物;来源;风险评价

中图分类号:X171 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2011)04-1102-09

多环芳烃(PAHs)是广泛存在环境中具有“致癌、致畸和致基因突变”的持久性有机污染物,已被世界各国列为优先控制的环境污染物^[1]。由于 PAHs 具有特殊的环状结构,化学性质相对稳定(尤其是高碳数的 PAHs),很少受到光化学和生物氧化作用的影响,从而可以在河流底积物中持续很长时间并累积到较高的浓度^[2]。又由于 PAHs 特别是苯并芘、芘等具有很强的致癌性和诱变性,环境中的 PAHs 通过动植物的呼吸、吸收、摄食等途径进入生物圈,在生物体内富集,并经食物链最终进入人体,危及人类健康^[3-5]。因此,近年来 PAHs 的研究引起了广泛的关注。松花江是中国东北最大的河流之一,随着沿江地区中、小城镇工农业生产的高速发展及人口的快速增长,污水和各种废物排放急剧增加,使得松花江面临着前所未有的环境压力和生态威胁。因此,调查研究松花江底积物中的 PAHs 含量分布水平及其成因来源,并对 PAHs 的污染水平和生态风险进行评价,对于保障松花江生态系统安全具有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 样品采集及地理位置

2007 年 8 月,在松花江流域的松花江干流、嫩江、第二松花江进行了底积物样品采样。其中嫩江 3 个点:齐齐哈尔市下游段(Z-1)、泰来县东南段(Z-2)和嫩江出口(Z-3);第二松花江 3 个点:吉林市上游段(Z-4)、吉林市下游段(Z-5)和第二松花江出口(Z-6);松花江干流 4 个点:嫩江和第二松花江交汇后即肇源县西段(G-1)、哈尔滨市上游段(G-2)、哈尔滨市下游段(G-3)、巴彦县段(G-4),各采样点位置如图 1 所示。每个采样点用干净铁锹(铁锹用同一采样点的水洗净)采集一件河底底积物,采集后立即 4℃下保存。

1.2 样品处理与分析

样品采集后冷藏保存待送实验室测试,样品预处理及分析过程如下(图 2):

①样品预处理:样品带回实验室后冷藏保存,分

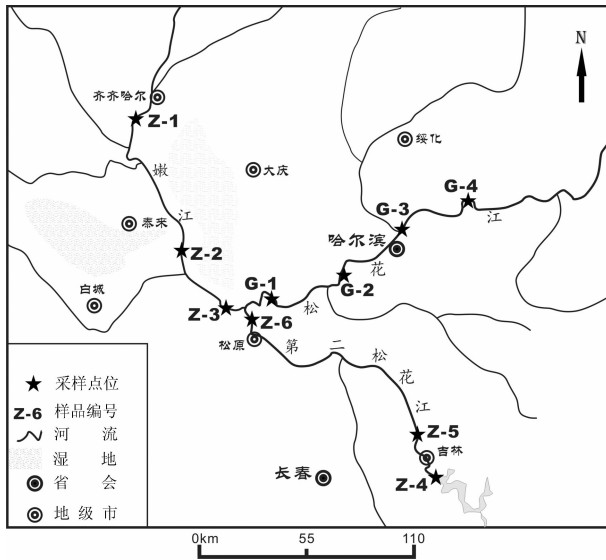


图 1 松花江底积物采样位置图

Fig.1 Sampling sites of bottom sediments in the Songhua River

散处理是将样品在密闭容器中超声分散后冷冻干燥,准确称取 10 g 冷冻干燥后的样品,加入 60 mL 二氯甲烷(农残级,Merck),超声萃取 20 min,重复萃取 3 次,合并萃取液,用氮吹仪对试样进行浓缩至小于 1 mL,加入正己烷定容至 1 mL,待测。

②分析化合物及标样:主要分析化合物有萘(Nap)、苊(Ace)、二氢苊(Acy)、芴(Fl)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flu)、芘(Pyr)、屈(Chr)、苯并[a]蒽(BaA)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、苯并[ghi]芘(BP)。其中 PAHs 回收率指示标样包括氘代萘(d8-Nap)、氘代二氢苊(d10-Ace)、氘代菲(d10-Phe)、氘代屈(d12-Chr)、氘代芘(d12-Per)和氘代二苯并[a,h]蒽(d14-DBA),而进样内标则采用 2-氟联苯。

③色谱分析条件(GC-EI-MS)。GC 条件:色谱柱为 DB-5ms 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为 He;进样口温度为 290℃;进样量为 1 mL,不分流进样;升温程序的初始温度 60℃,保持 2 min,然后以 5℃·min⁻¹ 速度升至 190℃,再以 10℃·min⁻¹ 速度升至 290℃,保持 20 min。MS 条件为 EI 离子源,70 eV,全扫描与 SIM 模式;扫描范围为 m/z50~550 amu;离子源温度为 230℃;接口温度为 290℃。

④质量控制与质量保证。PAHs 基质加标回收率在 81%~119%,样品中指示物回收率在 68%~101%。实际样品重复样测定 RSD<20%,基质加标重

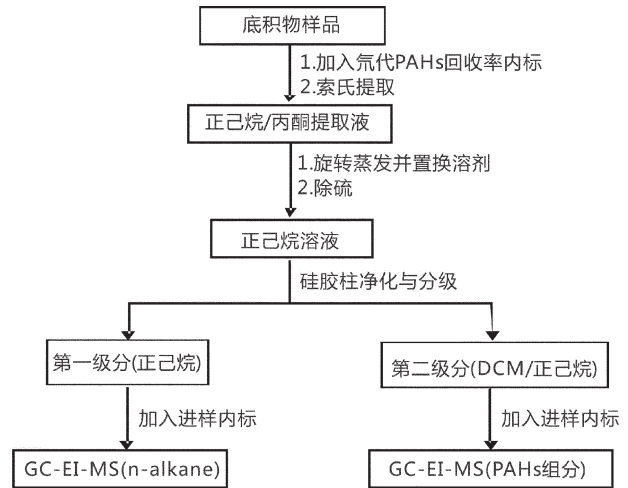


图 2 底积物中 PAHs 分析流程

Fig.2 Analytical flowchart of PAHs in the bottom sediments

复样 RSD<15%。待测物定量采用同位素稀释法,氘代内标浓度为 5 μg·ml⁻¹。所有待测目标化合物标准曲线相关性系数 R² 介于 0.992~0.999,不同待测物检测限在 0.07~0.48 ng·g⁻¹。

⑤分析仪器:Agilent6890N 气相色谱-7890 质谱联用仪(GC-EI-MS, Agilent, USA)

2 结果与讨论

2.1 松花江底积物中 PAHs 的分布特征

属于美国 EPA 优先控制的 16 种 PAHs 在松花江河流底积物皆被检出(表 1)。可见,Chr 检出率为 80%,BbF 90%,BkF90%,BaP70%,DBA80%。检测到的 16 种 PAHs 含量范围为 226.86~10079.68 ng·g⁻¹,平均含量为 2230.04 ng·g⁻¹。松花江流域河流底物中 PAHs 的含量分布依次为:(Z-5)>(Z-4)>G-4)>(Z-6)>(Z-2)>(Z-3)>(G-3)>(G-2)>(G-1)>(Z-1)。

由此可见:第二松花江的吉林市下游(Z-5)、吉林市上游(Z-4)、第二松花江出口(Z-6)的含量较高,分别为 10079.9 ng·g⁻¹、4278.9 ng·g⁻¹、2228.7 ng·g⁻¹;松花江巴彦县段及嫩江泰来县东南段的含量也偏高;含量最低的是嫩江齐齐哈尔下游段。

图 3 所示的是松花江底积物中 PAHs 的环数分布特征。由图 3 结合表 1 得知,PAHs 含量较高的第二松花江的吉林市上游(Z-4)和吉林市下游(Z-5)

表 1 松花江底积物中 PAHs 含量 (ng·g⁻¹)
Table 1 Concentrations of PAHs in bottom sediments of the Songhua River (ng/g)

化合物	支流嫩江			支流第二松花江			干流松花江				均值
	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	G-1	G-2	G-3	G-4	
Nap	64.1	216.6	81.5	231.6	1026.7	136.8	102.1	63.8	73.4	89.8	208.6
Acy	0.4	5.1	3.1	16.9	193.6	4.4	0.7	0.7	1.1	2.1	22.8
Ace	1.7	23.6	8.9	77.1	148.6	8.0	3.7	4.4	3.5	7.3	28.7
Fl	5.3	23.5	9.4	89.4	198.1	7.8	11.1	7.0	4.8	7.3	36.4
Phe	91.1	87.9	86.0	85.4	80.0	74.5	90.4	101.4	86.1	91.0	87.4
Ant	1.8	15.7	15.4	21.3	110.7	10.7	6.6	5.5	13.3	5.9	20.7
Flu	5.2	77.9	46.8	680.0	1399.4	77.2	8.6	11.0	34.6	72.6	241.3
Pyr	4.8	72.4	93.0	574.3	1263.6	65.2	9.6	10.4	31.5	56.3	218.1
Chr	ND	27.8	20.4	366.0	1168.5	13.4	1.3	ND	9.9	5.6	201.6
BaA	4.1	41.4	54.3	452.4	1343.5	49.7	6.3	10.6	24.8	37.9	202.5
BbF	12.9	82.7	47.9	579.5	1050	818.2	ND	90.5	40.1	1158.6	326.2
BkF	12.8	36.6	19.2	194.6	1737.4	260.6	ND	0.0	14.5	505.3	309.0
BaP	ND	48.6	27.2	347.7	1168.9	12.6	ND	0.0	13.9	ND	231.3
Inp	10.3	43.1	21.8	265.0	43.5	316.0	3.7	28.6	15.3	513.1	126.0
DBA	2.5	6.8	4.6	60.4	56.8	53.1	ND	ND	4.1	75.5	33.0
BP	9.8	42.4	21.7	237.3	35.4	320.5	3.4	26.0	18.5	448.2	116.3
2-3环ΣPAHs	164.5	372.4	204.3	521.8	1757.8	242.2	214.6	182.7	182.2	203.3	404.6
4环ΣPAHs	14.1	219.5	214.5	2072.6	5175.0	205.4	25.8	32.0	100.8	172.3	823.2
4-6环ΣPAHs	48.2	260.3	142.4	1684.5	3146.9	1781.1	7.1	145.2	106.4	2700.6	1002.3
ΣPAHs	226.9	852.1	561.3	4278.9	10079.7	2228.7	247.5	359.9	389.4	3076.2	2230.0

注：①ND-未检出；②Z-1 齐齐哈尔下游段、Z-2 泰来东南段、Z-3 嫩江出口；Z-4 吉林市上游段、Z-5 吉林市下游段、Z-6 第二松花江出口、G-1 肇源西段、G-2 哈尔滨上游段、G-3 哈尔滨下游段、G-4 巴彦县段。

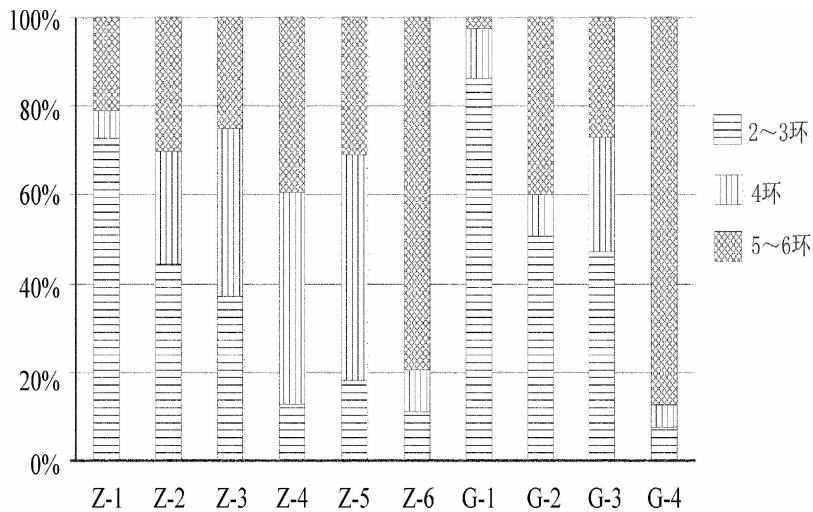


图 3 松花江底积物中 PAHs 环数丰度

Fig.3 Percentages of PAHs with different rings in bottom sediments of the Songhua River

底积物中 PAHs 的组分以 4 环和 5~6 环分布为主，4~6 环环数丰度高于 80%；相应 2~3 环的环数丰度低于 20%。第二松花江出口处 (Z-6) 以 5~6 环分布为主，环数丰度已达 80%。松花江干流巴彦县段的

PAHs 环数分布特征与第二松花江出口处较为相似，也是以 5 环、6 环分布为主。总 PAHs 的含量较低的其他河段中，环数分布特征也各有不同，嫩江齐齐哈尔下游段 (Z-1)，以 2~3 环为优势组分，该点位

表 2 国内外不同河流海口底积物中 PAHs 含量比较 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table 2 Comparisons of PAHs content in bottom sediments of the Songhua River
and that in other rivers in China and abroad ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

采样点	检出数	PAHs		文献	采样点	检出数	PAHs		文献
		平均值	范围				平均值	范围	
南海	11	146	25~275	[6]	Chesapeake Bay, 美国	15	52	0.56~180	[15]
东海	16	171	117~212	[7]	Todos Santos Bay, 墨西哥	16	96	8~813	[16]
九龙江口	16	227	194~675	[8]	Kyeonggi Bay, 韩国	24	120	9.1~1400	[17]
湄洲湾	16	256	197~300	[9]	巴伦支海, 俄国	27	1481	428~3257	[18]
南黄海中部	16	300	90~733	[10]	Penohscot Haybour, 美国	12	2600	286~8794	[19]
珠江口	16	321	191~622	[11]	Casco Bay, 美国	23	2900	16~20748	[20]
厦门港	16	367	247~480	[12]	San Francisco Bay, 美国	17	7457	2653~27680	[21]
长江河口	15	1050	356~2481	[13]	东京湾, 日本	15	9546	534~292370	[22]
维多利亚港	8	5277	700~26100	[14]	松花江	16	2230	227~10080	本研究

下游的泰来县东南段(Z-2)的 2~3 环的环数丰度虽占不上优势组分,但也比 4 环、5~6 环的丰度要高;嫩江出口处(Z-3)的 2~3 和 4 环丰度相当,5~6 环要低于 2~3 环和 4 环;松花江干流段哈尔滨上游(G-2)和下游段(G-3)中 2~3 环的丰度也占相当的优势。

2.2 与国内外不同地区底积物中 PAHs 含量比较

与国内外其他地区河流及近海岸带表层底积物 PAHs 含量进行对比能够反应松花江污染水平(表 2、图 4~5)。

从表 2 可以看出,松花江底积物中 PAHs 含量范围为 227~10080 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均含量为 2230 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与国内不同河口或港口底积物中 PAHs 污染程度相比,仅次于维多利亚港,远高于长江口、厦门港、珠江口、南黄海中部等河流或港口(图 3)。与国外不同地区河流或港口相比,底积物中 PAHs 污染程度低于美国的佩诺布斯科特湾、卡斯库湾、旧金山海湾及日本的东京湾,而高于俄国的巴伦支海口、韩国的京畿湾、墨西哥的托多斯桑托斯湾等。综上,松花江底积物中 PAHs 的污染程度与国内外河流、港口或海湾相比属于中等水平。

2.3 松花江底积物中 PAHs 的来源分析

环境中的 PAHs 包括天然和人为两大来源。植物和微生物的生物合成、森林火灾和火山活动等构

成了 PAHs 的天然本底值,另一来源是人类的生产生活活动。如煤、石油燃烧的废气物(包括各种车辆排放的尾气),然煤、石油化工生产排放的固体与液体废物,溢油等^[13]。

目前,环境中的 PAHs 源识别技术主要有比值法、特征化合物法、多元统计法等^[13]。比值法是目前 PAHs 源识别的最常用的方法,该方法利用 PAHs 中各成分质量分数的比值如 Ph/An 和 F1u/Py 来推断环境中 PAHs 的来源。当 Ph/An>10 或 15、F1u/Py<1 时,提示 PAHs 主要来源于石油泄漏并与成岩作用有关,而当 Ph/An<10 或 15、F1u/Py>1 时,表明化石燃料(煤、石油、木材等)的不完全燃烧即热成因来源占优势^[23-24]。F1/(F1+Py)、IP/(IP+BghiP)等比值可以进一步作为分析 PAHs 来源的信息。当 F1u/(F1u+Py)<0.4、IP/(IP+BghiP)<0.2 时,表明 PAHs 来源于石油污染;当 F1/(F1+Py)>0.4、IP/(IP+BghiP)>0.2 时,表明 PAHs 由石油、草、木材、煤等生物或化石燃烧引起的污染^[25-28]。

表 3 列出的是松花江 Ph/An、F1u/Py、F1u/(F1u+Py)、IP/(IP+BghiP) 的比值及输入来源判别标准。需要说明的是,每一种判别标准并非完全一致。笔者以 4 种判别标准中只有 3 条判别标准相一致,则认定其主要输入来源方式。由表 3 可见,嫩江泰来县东南段(Z-2)、第二松花江的吉林市上游(Z-4)、吉

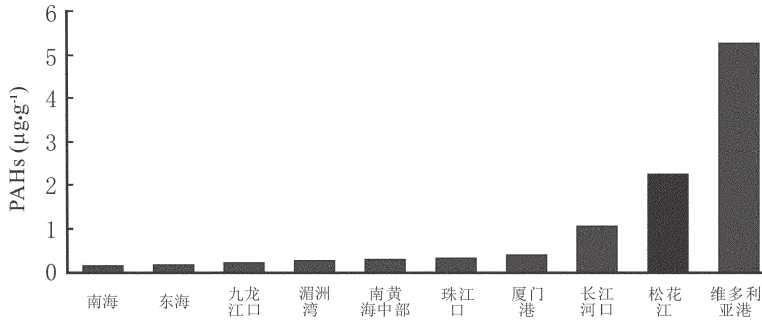


图 4 国内河流及海湾与松花江底积物中 PAHs 含量比较

Fig.4 Comparisons of PAHs content in bottom sediments of some rivers and gulfs in China and that in the Songhua River

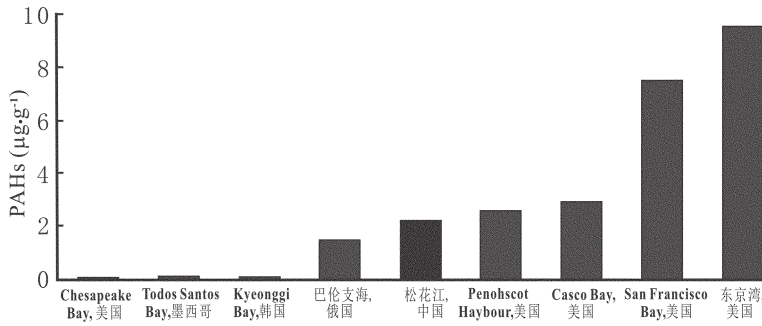


图 5 国外河流及海湾与松花江沉积物中 PAHs 含量比较

Fig.5 Comparisons of PAHs content in bottom sediments of some rivers and gulfs abroad and that in the Songhua River

表 3 松花江底积物中 PAHs 来源判别

Table 3 Source discrimination of PAHs in bottom sediments of the Songhua River

来源指示物	支流嫩江			支流第二松花江			干流松花江				来源判别	
	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	G-1	G-2	G-3	G-4	原油输入	生物化石燃烧输入
Ph/An	49.8	5.6	5.6	4.0	0.7	7.0	13.8	18.6	6.5	15.5	>10	<10
F1u/Py	1.1	1.1	0.5	1.2	1.1	1.2	0.9	1.1	1.1	1.3	<1	>1
F1u/F1u+Py	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	<0.4	>0.4
Inp/Inp+BP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	<0.2	>0.2

林市下游(Z-5)、第二松花江出口(Z-6)、哈尔滨上游(G-2)、哈尔滨下游(G-3)、巴彦县段(G-4)中 PAHs 皆以生物化石(石油、煤、木材)燃烧输入为主。嫩江出口处 Ph/An 及 IP/(IP+BghiP) 比值指示 PAHs 的来源为生物化石(石油、煤、木材)燃烧输入,而 F1u/

Py 及 F1u/(F1u+Py)的比值指示为石油输入。另外松花江干流肇源西段(G-1)Ph/An、F1u/Py 的比值指示为原油输入,F1u/(F1u+Py)、IP/(IP+BghiP)的比值指示为生物化石(石油、煤、木材)燃烧输入。这说明,嫩江出口、松花江干流肇源西段中 PAHs 的来源存

在两种输入方式,即生物化石燃烧输入和石油输入。通常高分子量的 4 环及 4 环以上的 PAHs 主要来源于化石燃料高温燃烧,而低分子量(2~3 环)则来源于石油类污染^[29-30]。结合图 2 的环数丰度关系可以推断,嫩江出口处(Z-3)以 4 环及 4 环以上为主。这说明嫩江出口处 (Z-3)PAHs 的输入还是以生物化石燃烧输入为主。松花江干流肇源西段 2~3 环的丰度远超过 80%,很显然以石油输入为主。嫩江齐齐哈尔下游段 PAHs 组分中,虽然 F1u/Py、F1u/(F1u+Py)、IP/(IP+BghiP)的比值都一致指示其输入为生物化石燃烧输入,但是 Ph/An 的比值远高于指示值 10 的 4.9 倍,况且该河段内 PAHs 组分 2~3 环的丰度已超过 70%,可以推测其 PAHs 的输入方式主要为石油类输入。

所以,可以把松花江 PAHs 的输入来源概括为:松花江支流嫩江齐齐哈尔下游段底积物中主要为石油类输入,其下游的泰来县东南段到嫩江出口主要为生物化石燃烧输入;另一支流第二松花江皆以生物化石燃烧输入为主;松花江干流肇源县西段主要以石油类输入,其下游到松花江干流巴彦县段主要以生物化石燃烧输入。

2.4 松花江底积物中 PAHs 的生态风险评价

1995 年 LONG 等报道了海洋和河口湾表层底积物中 PAHs 生态风险评价标准^[31]。他们基于 PAHs 各化合物对生物产生影响的试验研究,确定了 2 个数值作为生态风险评价的基础:①风险评价的低值

ERL (Effects Rang-Low); ②风险评价中值 ERM (EffectRange-Median)。环境中的 PAHs 化合物若低于相应的 ERL 值,则对生物的毒副作用不明显(风险几率小于 10%);PAHs 若高于 ERM 值,则对生物会产生毒副作用(风险几率大于 50%);若处于二者之间,则有可能对生物产生毒副作用(风险几率为 10%~50%)。本文采用风险系数^[13](超标倍数)评价底积物中 PAHs 的生态风险,计算公式如下:

$$A=C/ERL^{[13]} \quad (1)$$

(1)式中,A 为超标倍数,C 为松花江底积物中测定的 PAHs 含量值见表 1,底积物中 PAHs 生态风险评价结果见表 4。松花江底积物中 PAHs 对 ERL 的超标倍数大于 1 的 PAHs 化合物仅占 17.5%,这主要体现在嫩江泰来县东南段(Z-2)、第二松花江吉林市上游(Z-4)和吉林市下游(Z-5)、干流巴彦县段(G-4)。其中超标最为严重的是第二松花江吉林市下游(Z-5)和吉林市上游段(Z-4),该两处河段底积物中 PAHs 超过 ERL 值的化合物遍及低环、中环、高环,这些化合物对生物产生毒副作用的风险几率大于 10%。据上述的 PAHs 来源解析得知,第二松花江上游、下游底积物中 PAHs 主要来源于生物化石(石油、煤、木材)燃烧输入。这说明城市化工生产企业排污直接导致了(Z-5)采样点 PAHs 含量高的根本原因。吉林市上游段(Z-4)PAHs 的污染也比较严重,由于上游松花湖域区范围内旅游资源开发、湖内大量的旅游、捕鱼、运输等船舶石油燃烧排放、周边

表 4 松花江底积物中 PAHs 生态效应分析
Table 4 Biological effects of PAHs in bottom sediments of the Songhua River

化合物	相对 ERL 值的超标倍数										ERL (ng·g ⁻¹)	ERM (ng·g ⁻¹)
	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	G-1	G-2	G-3	G-4		
Nap	0.4	1.4	0.5	1.4	6.4	0.9	0.6	0.4	0.5	0.6	160	2100
Acy	0.0	0.1	0.1	0.4	4.4	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	44	640
Ace	0.1	1.5	0.6	4.8	9.3	0.5	0.2	0.3	0.2	0.5	16	500
F1	0.3	1.2	0.5	4.7	10.4	0.4	0.6	0.4	0.3	0.4	19	540
Phe	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	240	1500
Ant	0.0	0.2	0.2	0.2	1.3	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	85	1100
Flu	0.0	0.1	0.1	1.1	2.3	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	600	5100
Pyr	0.0	0.1	0.1	0.9	1.9	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	665	2600
Chr	ND	0.1	0.1	1.0	3.0	0.0	0.0	ND	0.0	0.0	384	2800
BaA	0.0	0.2	0.2	1.7	5.1	0.2	0.0	0.0	0.1	0.1	261	1600
BaP	ND	0.1	0.1	0.8	2.7	0.0	ND	0.0	0.0	ND	430	1600
DBA	0.0	0.1	0.1	1.0	0.9	0.8	ND	ND	0.1	1.2	63.4	260
ΣPAHs	0.1	0.2	0.1	1.1	2.5	0.6	0.1	0.1	0.1	0.8	4022	44792

毁林垦荒、焚烧植物或农作物秸秆等因素使得 PAHs 排入河内。这也是导致水体底积物中 PAHs 对生物产生毒副作用的风险几率大于 10% 的主要原因。

在嫩江泰来县东南段 (Z-2) 底积物中也存在 PAHs 部分组分超过 ERL 值现象, 该点位上游正是富拉尔基工业区石油化工企业、火电企业, 这些企业的污染排放势必对嫩江底积物中 PAHs 含量产生影响, 另外沿江采砂船石油燃烧排放和燃油泄漏也是其影响因素之一; 在干流松花江巴彦县段 (G-4), 高环 DBA 超越 ERL 值 1.2 倍。这些河流中 PAHs 对生物产生毒副作用的风险几率同样大于 10%。

另外根据 LONG 等的研究, BbF、BkF、In、PBP 没有最低安全值, 也就是说, 这几种 PAHs 在环境中只要存在就会对生物有毒副作用, 而这几种高分子量的 PAHs 在各采样点均被不同程度地检出。其中第二松花江上游、下游, 干流巴彦县段其含量都比较高, 表明存在于底积物中的高分子量的 PAHs 对松花江及河口生物具有潜在的毒副作用和不利的生物影响效应, 应该引起有关部门的注意。

3 结 论

①属于美国 EPA 优先控制的 16 种 PAHs 在松花江底积物中皆被检出, 16 种 PAHs 为 $226.86 \sim 10079.68 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均含量为 $2230.04 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中以高环为主要组分。

②松花江多数底积物中 PAHs 主要来源于生物化石燃烧, 只有松花江支流嫩江齐齐哈尔下游段和松花江干流肇源县西段主要来源于石油类输入。

③第二松花江吉林市的上游、下游底积物中 PAHs 的低环、中环、高环都超过了风险评价低值 (ERL); 嫩江泰来县西南段低环 Nap、Ace、F1 及松花江干流巴彦县段高环 DBA 在底积物中也超过了风险评价低值 (ERL)。即这些超 ERL 值的河段对裸露生物体的毒副作用风险率超过了 10%, 对生态环境造成一定的潜在生态风险。

参考文献(References):

[1] 杨若明, 环境中有毒有害化学物质的污染与监测[M]. 北京: 中央民族大学出版社, 2001.

Yang Ruoming. Toxic and Hazardous Chemicals in the Environment of Pollution and Monitoring [M]. Beijing: Central University for Nationalities Press, 2001 (in Chinese).

[2] Guzzella L, Depaoli S A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in

sediments of the Adriatic Sea [J]. Mar. Pollut. Bull., 1994, 28: 159-165.

[3] Wakehams G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments [J]. Marine Chemistry, 1996, 53: 187-205.

[4] Pereirawe, Hostettlerfd, Luomasn, et al. Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California [J]. Marine Chemistry, 1999, 64: 99-113.

[5] 许川, 舒为群, 罗财红, 等. 三峡库区水环境多环芳烃和邻苯二甲酸酯类有机污染物健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2007, 20(5): 57-60.

Xue Chuan, Su Weiqun, Luo Caihong, et al. Water environmental health risk assessment of PAHs and PAEs in the Three Gorges Reservoir [J]. Research of Environmental Sciences, 2007, 20(5): 57-60 (in Chinese with English abstract).

[6] Yang G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea [J]. Environ. Pollut., 2000, 108: 163-171.

[7] 张宗雁, 郭志刚, 张干, 等. 东海泥质区表层底积物中多环芳烃的分布特征及物源 [J]. 地球化学, 2005, 34(4): 379-386.

Zhang Zongyan, Guo Zhigang, Zhang Gan, et al. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the mud areas in the East China Sea [J]. Geochimistry, 2005, 34(4): 379-386 (in Chinese with English abstract).

[8] 张军, 袁东星, 陆志强, 等. 九龙江口红树林区表层底积物中多环芳烃的含量与来源 [J]. 厦门大学学报, 2003, 42(4): 499-503.

Zhang Jun, Yuan Dongxing, Lu Zhiqiang, et al. Contamination and resource of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Mangrove Areas in Jiu-long River Estuary [J]. Journal of Xiamen University, 2003, 42(4): 499-503 (in Chinese with English abstract).

[9] 林建清, 王新红, 洪华生, 等. 湄洲湾表层底积物中多环芳烃的含量分布及来源分析 [J]. 厦门大学学报, 2003, 42(5): 633-637.

Lin Jianqing, Wang Xinhong, Hong Huasheng, et al. PAHs' distribution and source analysis in surface sediments of the Meizhou Bay [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2003, 42(5): 633-637 (in Chinese with English abstract).

[10] 杨佰娟, 郑立, 陈军辉, 等. 南黄海中部表层底积物中多环芳烃含量分布及来源分析 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(3): 662-667.

Yang Baijuan, Zheng Li, Chen Junhui, et al. Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected in the Southern Yellow Sea [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(3): 662-667 (in Chinese with English abstract).

[11] 罗孝俊, 陈社军, 麦碧娟, 等. 珠江及南海北部海域表层底积物中多环芳烃分布及来源 [J]. 环境科学, 2005, 26(4): 130-134.

Luo Xiaojun, Chen Shejun, Mai Bixian, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from rivers of Pearl River Delta and its nearby South China Sea [J]. Environmental Science, 2005, 26(4): 130-134 (in Chinese with English abstract).

[12] 张祖麟, 王新红, 哈理德, 等. 厦门西港表层底积物中多环芳烃

- (PAHs)的含量分布特征及其污染源[J]. 海洋通报, 2001, 20(1): 35-39.
- Zhang Zulin, Wang Xinhong, Khalid Maskaoui, et al. The source and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Xiamen Western Bay [J]. Marine Science Bulletin, 2001, 20(1):35-39(in Chinese with English abstract).
- [13] 周俊丽, 刘征涛, 孟伟, 等. 长江河口表层底积物中 PAHs 的生态风险评价[J]. 环境科学研究, 2009, 22(7):778-783.
- Zhou Junli, Liu Zhengtao, Meng Wei, et al. Discussion of ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in partial surface sediments of the Yangtze River Estuary [J]. Research of Environmental Sciences, 2009, 22(7):778-783(in Chinese with English abstract).
- [14] Hongh, Xul, Zhang L, et al. Environmental fate and chemistry of organic pollutions in the sediments of Xiamen and Victoria Harbours[J]. Mar. Pollut. Bull., 1995, 31:229-236.
- [15] Forster G D, Wright D A. Unsubstitute polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, clams, and clam worms from Chesapeake Bay[J]. Mar. Pollut. Bull., 1988, 19:459-465.
- [16] Botelloav, Villanueva S F, Diaz G G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Salina cruz harbour and coastal areas, Oaxaca, Mexico[J]. Mar. Pollut. Bull., 1998, 36:554-558.
- [17] King B, Maruyak A, Lee R F, et al. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea[J]. Mar. Pollut. Bull., 1999, 38:7-15.
- [18] Vladimir M S, Tatiana N S, Gennady G M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia [J]. The Science of the Total Environment, 2003. 306:39-56.
- [19] Johnsona C, Larsen P F, Gadbois D F, et al. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surficial sediments of Phenobscot Bay (Maine, USA) in relation to possible sources and to other sites worldwide[J]. Mar. Environ. Res., 1985, 15:1-16.
- [20] Kennicutt M C, Wade T L, Presley B J, et al. Sediment contaminants in Casco Bay, Maine: inventories, sources, and potential for biological impact[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 1-5.
- [21] Pereira We, Hosterrlerfd, Rapp J B. Distribution and fate of chlorinated insecticides biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California [J]. Mar. Environ. Res., 1996, 41:299-314.
- [22] Zakariam P, Takada H, Tsutsumi S, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers and Estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36:1907-1918.
- [23] Sicre M A, Marty J C, Saliot A. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin [J]. Atmos. Environ., 1987, 21:2247-2259.
- [24] Malik A, Singh K P, Mohan D, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Gomti River system, India [J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2004, 72:1211-1218.
- [25] Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser Riverbasin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33: 489-515.
- [26] Baumard P, Budzinski H, Mchin Q, et al. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. Estuarine [J]. Coastal and Shelf Science, 1998, 47: 77-90.
- [27] Doong R, Lin YT. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan [J]. Water Research, 2004, 38: 1733-1744.
- [28] Sang H H. Agrochemical pollution in Korea [R]. Korea: Analytical Chemistry of [legacy] Agrochemicals in Environmental Safety, 2007:15-26.
- [29] 刘广民, 尹莉莉, 刘子靖, 等. 扎龙湿地底积物垂向剖面中多环芳烃分布特征[J]. 环境科学研究, 2008, 21(3):36-39.
- Liu Guangmin, Yin Lili, Liu Zijing, et al. Distributional characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in vertical section of sediments from Zhalong Wetland [J]. Research of Environmental Sciences, 2008, 21 (3):36-39 (in Chinese with English abstract).
- [30] 杨雪贞, 樊曙先, 汤莉莉, 等. 外秦淮河疏浚后底泥中多环芳烃分布特征及其变化[J]. 环境科学研究, 2008, 21(4):114-118.
- Yang Xuezheng, Fan Shuxian, Tang Lili, et al. Characterization and change of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment from Waiqinhuai River [J]. Environmental Sciences, 2008, 21 (4):114-118(in Chinese with English abstract).
- [31] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects with range of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. Environ. Manage., 1995, 19(1):81-97.

A discussion on ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in some bottom sediments of the Songhua River

NIE Hai-feng^{1,2}, LI Kuo², PENG Min², LIU Fei^{1,2}, YANG Ke^{1,2}

(1. School of Earth Sciences and Natural Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China)

Abstract: Bottom sediments from the Songhua River were analyzed to determine the total content and distribution patterns of 16 main polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The PAHs concentrations vary from 226.86 to 10079.68 ng·g⁻¹, with the mean value being 2230.04 ng·g⁻¹. The 4~6 rings PAHs possess 61.6 %, whereas 2~3 rings PAHs possess 38.4%, suggesting the derivation of PAHs mainly from pyrogenic (coal, oil, natural gas and wood) burning in the Songhua River. Petroleum sources only exist in the downstream of the Nenjiang River in Qiqihar City and the main stream of the Songhua River in western Zhaoyuan County. For evaluating the potential ecological risk of PAHs in the Songhua River, the potential ecological risk of PAHs was assessed on the basis of Effects Rang-Low (ERL), from low ring to high ring. There are components containing more PAHs than the ERL in the upstream and downstream of the Second Songhua River in Jilin City; Nap, Ace, Fl in the Nenjiang River of southeastern Tailai County and DBA in the Songhua River in Bayan County are higher than the ERL too. It should be noticed that such high levels of PAHs in the bottom sediments will result in potential ecological risk for the environment.

Key words: Songhua River; PAHs; sediment; source; risk evaluation

About the first author: NIE Hai-feng, male, born in 1979, master and engineer, mainly engages in the study of resource exploration and environmental geochemistry; E-mail: niehaifeng_@163.com.