

典型污染区河流表层沉积物中 PAHs 的分布、来源及生态风险

王学彤¹, 贾英¹, 孙阳昭², 蒋煜峰¹, 王飞¹, 吴明红¹, 盛国英^{1,3}, 傅家谟^{1,3}

(1. 上海大学环境与化学工程学院环境污染与健康研究所, 上海 200444; 2. 环境保护部斯德哥尔摩公约履约办公室, 北京 100035; 3. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要 利用同位素稀释气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术定量分析了台州市路桥区 37 个河流沉积物样品中 16 种优控 PAHs 的浓度, 并对其分布特征、来源及生态风险进行评价。结果表明, 沉积物中 16 种 PAHs 的检出率均为 100%, 其总含量(\sum PAHs) 范围为 59.3 ~ 3 180 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值为 722 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 与国内外同类研究相比处于中低程度污染水平; \sum PAHs 与有机碳(TOC)显著相关($r = 0.699$, $p < 0.001$)表明 TOC 是影响沉积物中 PAHs 污染水平和归趋的重要因素之一。同分异构体比值和因子分析表明, 路桥沉积物中 PAHs 来源于混合源, 其中燃烧源占优势。有 6 个采样点的平均 ERL 商值 > 1 , 表明路桥部分采样点存在一定的生态风险。沉积物样品中 PAHs 的毒性当量浓度(TEQ_{Bap})介于 3.41 ~ 485 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 7 种致癌性 PAHs 对 TEQ_{Bap} 的贡献为 98.4%, 是生态风险的主要影响因素。

关键词 沉积物; 多环芳烃; 来源; 生态风险

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)01-0153-06

Distribution, Possible Source and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in River Sediments from a Typical Contaminated Area

WANG Xue-tong¹, JIA Ying¹, SUN Yang-zhao², JIANG Yu-feng¹, WANG Fei¹, WU Ming-hong¹, SHENG Guo-ying^{1,3}, FU Jia-mo^{1,3}

(1. Institute of Environmental Pollution and Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Office of the Stockholm Convention Implementation, Ministry of Environmental Protection of China, Beijing 100035, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract The concentrations of 16 US EPA PAHs in 37 sediment samples collected from Luqiao were analyzed by isotope dilution gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS), and their distribution characters, sources and ecological risk were further investigated. Each of the 16 PAHs could be detected in all of the sediment samples, the total concentrations of the 16 PAHs in the sediments ranged from 59.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 3 180 $\mu\text{g}/\text{kg}$, with a mean of 722 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The pollution level of PAHs can be categorized as low to moderate when compared with other studies around the world. \sum PAHs were significantly correlated with TOC ($r = 0.699$, $p < 0.001$), indicating that TOC was a key soil property affecting the level and fate of PAHs in sediments. The isomeric ratios and factor analysis revealed that PAHs in the Luqiao sediments were originated from mixed sources, and combustion source was dominant. Six sampling sites had the mean PAH ERL quotient > 1 , indicating that some sediments in Luqiao may have potential ecological risk. The toxic benz[a]pyrene equivalents (TEQ_{Bap}) of the 16 PAHs ranged from 3.41 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 485 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 98.4% of which was contributed by 7 carcinogenic PAHs, indicating that 7 PAHs were the main influential factors to the ecological risk.

Key words sediments; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); source; ecological risk

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类具有潜在的致癌、致畸、致突变^[1,2] 和内分泌干扰作用^[3] 的污染物。环境中的 PAHs 主要来源于人为活动。人为产生的 PAHs 通过大气沉降、地表径流、城市和工业废水、石油及石油产品的泄露最终进入水体中。由于 PAHs 具有较高的憎水性 ($\lg K_{ow}$ 为 3.37 ~ 6.75)^[4], 一旦进入水环境就会优先吸附到悬浮颗粒物上, 进而沉积于水底, 长时间赋存在沉积物

中, 对底栖生物构成威胁, 通过食物链还会影响高营养级动物的健康。因此, 水体沉积物是 PAHs 的重要储存库之一。水体沉积物是地球表层生态系统重要的组成部分, 它与上覆水体间存在频繁的物质交换

收稿日期: 2009-03-03, 修订日期: 2009-07-19
基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (40830744); 国家科技支撑计划项目 (2008BAC32B03); 上海大学创新基金项目
作者简介: 王学彤 (1963 ~) 男, 副教授, 主要研究方向为环境分析化学, E-mail: wangxt0323@yahoo.com.cn

作用,被污染的沉积物可能成为潜在的二次污染源。因此,水体沉积物为 PAHs 污染的重要源和汇,开展其中 PAHs 污染的研究具有重要的理论和实际意义^[5]。我国有大量有关河流沉积物中 PAHs 污染情况的研究报道,这些研究大都集中于大江大河,如长江南京段^[6]、长江口潮滩^[7]和武汉段^[8],黄河兰州段^[9]、黄河中下游^[10]、黄河口^[11],珠江三角洲和珠江口^[12,13]等,但对一些受电子废物影响的有关河网中 PAHs 的研究还很少。

台州市位于浙江省中部沿海,陆域面积 9 411 km²,人口 560 万。路桥坐落于台州的南部,是一个历史久、规模大、处理品种多的电子废物处置场所^[14]。在电子废物处理中,多环芳烃、多氯联苯、二噁英/呋喃和重金属等有毒污染物质会进入环境,通过生物富集放大危害人体健康^[14-16]。目前,有关路桥河网表层沉积物中 PAHs 污染的数据还鲜见报道。本研究通过采集路桥区河流表层沉积物样品,对其中的 16 种优控 PAHs 的污染水平、来源进行探讨,并做了生态风险评价,研究结果可为当地水环境保护提供重要的科学依据。

1 材料与方 法

1.1 样品的采集与预处理

采样时间为 2007 年 3 月,利用抓斗式采样器在路桥河流采集 37 个表层沉积物样品(0~10 cm),采样点分布如图 1 所示。将采集的样品用聚乙烯密实袋包装后立刻带回实验室,风干后过 1 mm 的筛子,装入棕色玻璃瓶中,在冰箱中 -4℃ 密封保存。

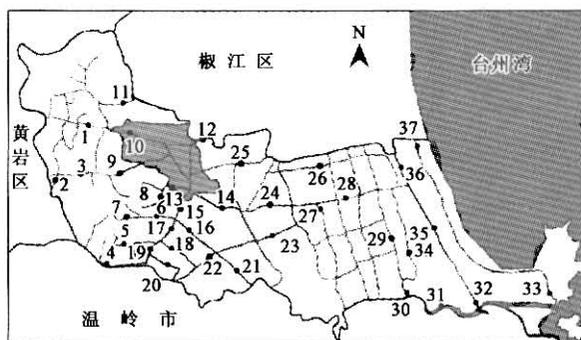


图 1 路桥区表层沉积物采样点分布示意

Fig. 1 Schematic graph of sampling sites for surface sediments in Luqiao

1.2 样品的提取与净化

PAHs 标样: 16 种优控化合物包括萘(Nap)、蒽(Acy)、二氢萘(Ace)、芴(Fl)、菲(Phe)、蒎(Ant)、荧蒎(Flu)、芘(Pyr)、蒎(Chr)、苯并[a]蒎(BaA)、苯并[b]

荧蒎(BbF)、苯并[k]荧蒎(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒎(DBA)、苯并[g,h,i]芘(BP)购自 Supelco (Bellefonte, PA, USA)。氘代萘(Nap-d₈)、氘代二氢萘(Ace-d₁₀)、氘代菲(Phe-d₁₀)、氘代蒎(Chr-d₁₂)、氘代芘(Per-d₁₂)和 2-氟联苯(进样内标)也购自 Supelco (Bellefonte, PA, USA)。氘代二苯并[a,b]蒎(DBA-d₁₂)购自 Dr. Ehrenstorfer 公司(Augsburg, Germany)。氘代 PAHs 用做替代回收标准。实验所用丙酮、二氯甲烷、正己烷为分析纯,采用全玻璃蒸馏系统二次蒸馏,并经色谱检验无干扰峰。硅胶(100~200 目)在 130℃ 下活化 16 h,冷却后贮存于干燥器中备用。无水硫酸钠(分析纯)于马弗炉中 450℃ 灼烧 6 h,冷却后贮存于干燥器中备用。

准确称取 10 g 沉积物样品,与 10 g 无水硫酸钠混合均匀,加入一定量替代标准物后,用 200 mL 二氯甲烷和正己烷混合液(1/1, 体积比),连续索氏提取 24 h。提取液用旋转蒸发器浓缩,并将溶剂更换为正己烷。将浓缩后的提取液用硅胶层析柱(30 cm × 1 cm ID)分离净化。样品上柱后,分别用 25 mL 正己烷和 35 mL 二氯甲烷/正己烷混合液(2/3, 体积比)洗脱,并收集第 2 个级分。第 2 个级分经真空旋转蒸发器浓缩并转换溶剂后,加入进样内标 2-氟联苯,定容至 0.2 mL,待 GC-MS 测定^[17]。

1.3 样品的分析

色谱和质谱条件: 仪器为 Agilent 6890N 气相色谱-5975 质谱联用仪(Agilent, 美国)。色谱条件: 色谱柱为 DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)毛细管色谱柱; 程序升温条件: 初始温度 60℃, 保持 2 min, 以 4℃/min 升至 190℃ 后, 以 5℃/min 升至 240℃, 保持 3 min; 再以 2℃/min 升至 290℃, 保持 5 min。进样口温度为 280℃; 载气为氦气; 流速为 1 mL/min; 不分流进样。质谱条件: 电离方式为电子轰击(EI); 电子能量 70 eV; 接口温度 280℃, 离子源温度 230℃, 四极杆温度 150℃。数据采集采用选择离子模式(SIM)。采用保留时间和质谱法定性, 同位素稀释法定量。

1.4 质量保证和质量控制

以氘代 PAHs 作回收率替代标准, 2-氟联苯作进样内标。在加标水平为 100 μg/kg 时, 16 种 PAHs 的基质加标回收率($n = 5$)为 81.2% ~ 119.2%, 替代标准的回收率为 68.5% ~ 101.2%。每 12 个样品增加一个实验室空白和一个平行样品。平行样品的相对标准偏差 < 15%。以信噪比的 3 倍作为方法的检测限(LODs), 目标化合物的方法检测限为 0.07 ~ 0.48 μg/kg ($n = 7$)。所有结果均以干重表示。

1.5 统计分析

相关分析、因子分析采用 Statistica 7.0,三元组成图和等值线图分别用 Origin 8.0 和 Surfer 8.0 绘制。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中 PAHs 的含量分布

16 种优控 PAHs 的浓度介于 59.3 ~ 3 180 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,平均值为 722 $\mu\text{g}/\text{kg}$,标准偏差达到 817,表明采样区 PAHs 污染离散程度高,各个采样点 PAHs 污染差异较大。采样区受到不同程度的 PAHs 污染,点 6、7、12、18、23、26、29、30 和 37 污染较严重,PAHs 总量超过 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$,最高值出现在点 7 (3 180 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。这些污染严重的点多位于乡镇附近,小型加工业发达,长久以来分散的家庭作坊式加工活动造成了 PAHs 污染。另外,繁忙的交通也是当地 PAHs 污染的主要原因之一。点 7 附近有电子垃圾拆解点,并且靠近某工业园区,受电子垃圾处理影响较大。位于采样区西北方向的采样点中 PAHs 浓度比较低 (< 600 $\mu\text{g}/\text{kg}$),一方面是与当地丘陵地形有关,另一方面是因为这些地区加工活动比较少。

国内外对沉积物中的 16 种优控 PAHs 做了大量的研究。路桥河流沉积物中 \sum 16PAHs 高于马来西亚河流 (4 ~ 924 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[18],泰国 Chao Phraya 河 (33 ~ 594 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[19]和辽河干流 (27.8 ~ 1 480 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值 285.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[6],低于黄河兰州段 (464 ~ 2 621 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均 1 414 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[9]和上海黄浦江 (313 ~ 1 707 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均 1 154 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[20]。根据 Zakaria 等^[18]的研究,全球的河流、湖泊、溪流、港口和海湾都普遍受到 PAHs 的污染,全球水体沉积物的污染水平为 1 ~ 760 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值为 1 000 ~ 10 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。因此,路桥河流沉积物的 PAHs 污染为低到中等水平。

沉积物性质如颗粒大小、有机质含量等是影响水体沉积物中 PAHs 含量的重要因素之一。路桥河流沉积物中有机碳 (TOC) 含量为 2.79% ~ 12.8%,平均值 5.13%。 \sum PAHs 浓度与 TOC 显著相关 ($r = 0.699$, $p < 0.001$),表明 TOC 对路桥河流沉积物中 PAHs 污染水平、归趋和生物可得性具有重要影响。

2.2 PAHs 的组成和来源

不同环数 PAHs 的相对含量可以初步反映其来自热解或者石油类污染。通常,低分子量 PAHs (2 ~ 3 环) 主要来源于石油类产品泄露等,而中、高分子量 (4 环、5 ~ 6 环) PAHs 则主要来自化石燃料等的不完全燃烧过程,可以根据低分子量和中、高分子量的相

对比来判断区域内 PAHs 的来源^[21]。本研究根据 PAHs 的环数,将 16 种 PAHs 分为低分子量 PAHs (2 ~ 3 环)、中分子量 PAHs (4 环) 和高分子量 PAHs (5 ~ 6 环) 3 组。路桥沉积物中低分子量 PAHs 占总 PAHs 的 12.7% ~ 82.9%,平均值 36.9%;中分子量 PAHs 为 13.3% ~ 70.2%,平均值 46.8%;高分子量 PAHs 为 2.9% ~ 45.9%,平均值 16.4%。图 2 显示了采样点 PAHs 的组成分布,从中看出采样区 PAHs 的组成较为分散,表明当地沉积物中 PAHs 主要是点源污染。

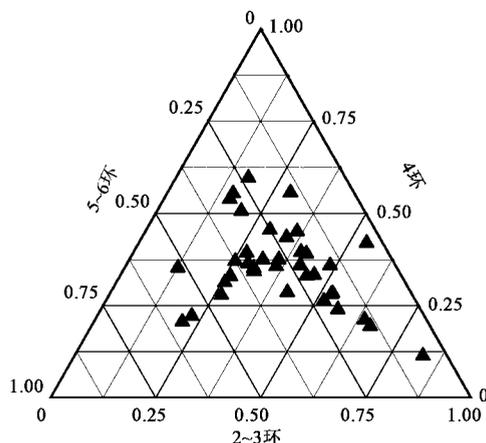


图 2 表层沉积物中 PAHs 的组成

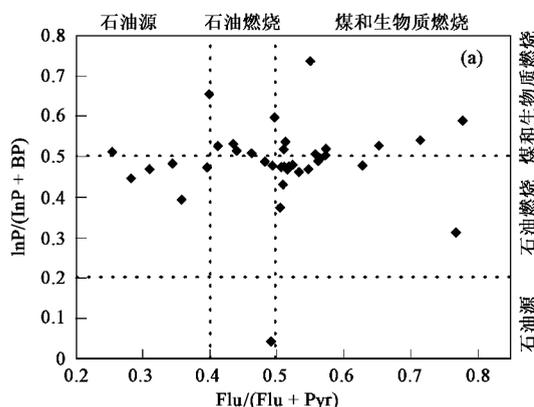
Fig. 2 Percentage composition of PAHs in surface sediments

不同成因的 PAHs 具有结构和性质差异,并且在迁移和沉积过程中可以保持结构的相对稳定。PAHs 同分异构体通常具有不同的热力学稳定性,可以选择具有一定稳定性的母体 PAHs 作为源解析的分子标志物。Yunker 等^[22]报道,InP 与 BP 间的生成热差值 $\Delta H_f = 33.2$ kcal/mol,Flu 与 Pyr 间的生成热差值 $\Delta H_f = 24.2$ kcal/mol,均大于其他几种 PAHs 异构体间的生成热差值,表明 InP 和 BP 以及 Flu 与 Pyr 的比值能够较好地指示 PAHs 来源类型。本研究用 Flu/(Flu + Pyr) 和 InP/(InP + BP) 的比值来判定路桥水体沉积物中 PAHs 的来源。当 Flu/(Flu + Pyr) 比值 < 0.4 为石油源, > 0.5 为煤、生物质燃烧源,而介于 0.4 ~ 0.5 之间则为石油及其石油产品燃烧源。InP/(InP + BP) 比值 < 0.2 为石油源, > 0.5 为煤、生物质燃烧源,介于 0.2 ~ 0.5 之间为石油燃烧源^[22]。

图 3 (a) 为 Flu/(Flu + Pyr) 与 InP/(InP + BP) 的双比值。路桥河流沉积物中 Flu/(Flu + Pyr) 和 InP/(InP + BP) 的值分别为 0.25 ~ 0.78 和 0.04 ~ 0.74。根据 InP/(InP + BP) 值分析,除了点 7 (0.04),其他采样点的比值都大于 0.2,表明路桥沉积物中 PAHs 主要来

源于燃烧源,其中 40.5%的采样点中 PAHs 来源于煤和生物质燃烧,56.8%的采样点为石油燃烧源。根据 $Flu/(Flu + Pyr)$ 值,只有 6 个采样点 < 0.4 ,其他采样点 > 0.4 ,其中 59.5%的采样点中 PAHs 来源于煤和生物质燃烧,24.3%的采样点 PAHs 为石油燃烧源。由此说明燃烧源是路桥河流沉积物中 PAHs 的主要来源。

燃烧产生的颗粒物中只含有少量的低环 PAHs



(2~3 环 PAHs, LMW), 却富含高环 PAHs (≥ 4 环 PAHs, HMW), 所以使得 $LMW/HMW < 1$ 。石油源类 PAH (如燃油或轻质精炼石油类产品) 以 LMW 为主, $LMW/HMW > 1$ [23]。图 3(b) 中有 8 个采样点的 $LMW/HMW > 1$ 表明这些采样点中 PAHs 为石油源, 其他采样点 $LMW/HMW < 1$, 则为燃烧源。综上所述, 路桥表层沉积物中 PAHs 主要来源于石油产品及煤和生物质的燃烧。

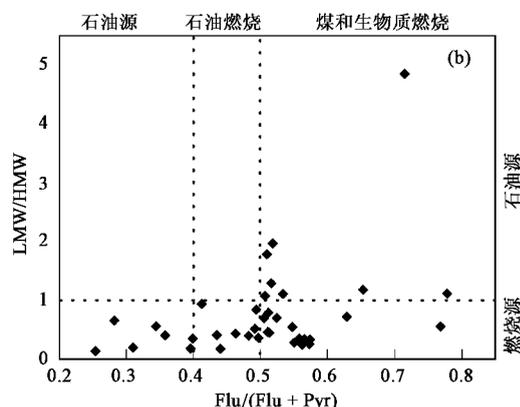


图 3 路桥表层沉积物中 PAHs 异构体特征比值

Fig.3 Isomeric ratios of PAHs in Luqiao surface sediments

为了进一步分析路桥河流沉积物中 PAHs 的污染来源,采用因子分析法进行源解析。图 4 是路桥表层沉积物中 16 种 PAHs 的因子载荷图。2 个主因子的累计方差为 85.7%, 分别可以解释总方差的 77.6% 和 8.1%。从图 4 可以看出, DBA、BaA、Flu、Chr、Pyr、BP、BaP、InP、BbF 和 BkF 在第 1 因子上具有较高的载荷。这些 PAHs 主要是石化产品高温燃烧排放产物,其中, Flu、Pyr、InP 是柴油燃烧排放物, BkF、BbF 和 BP 是汽油燃烧的指示物 [24-25], BaA 代表着天然气燃烧排放 [26], 因此第 1 因子代表石油及石化产品的燃烧源。Nap、Fl、Acy、Ace、Phe 和 Ant 在第 2 因子上具有较高的载荷。Nap 是原油和轻质油类产品的重要组成部分, 可以作为石油源的指示物。环境中的 PAHs 大致分为燃烧源和石油源, 中、高环 PAHs 主要来源于化石燃料等有机物的高温热解, 低环 PAHs 主要来源于有机物的低温转化和石化产品的泄露 [27], 因子 2 可以归结为有机物的低温转化和石化产品的泄露。主因子分析进一步证实了路桥河流沉积物中 PAHs 的来源主要是混合源, 其中燃烧作用占优势。

2.3 PAHs 污染的生态风险评价

由于低环 PAHs 具有急性致毒性, 而一些高环

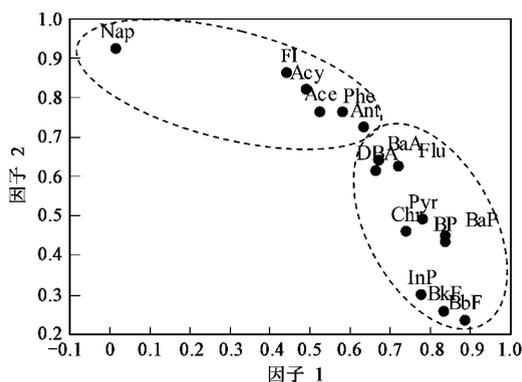


图 4 路桥区河流沉积物中 PAHs 因子载荷图

Fig.4 Factor loadings for PAHs in Luqiao surface sediments

PAHs 具有致癌性 [4], 沉积物中 PAHs 的生态风险评价研究具有重要意义。Long 等 [28] 研究有机污染物的环境影响时, 提出了用于确定海洋和河口表层沉积物中有机污染物潜在生态风险的效应区间低值 (effects range low, ERL, 生物负效应几率 $< 10\%$) 和效应区间中值 (effects range median, ERM, 生物负效应几率 $> 50\%$)。本研究利用 12 种 PAHs 的平均 ERL 商值 [29] 作为评价指标, 对研究区域内沉积物中 PAHs 的潜在生态风险进行分析。如果平均 ERL 商值 > 1 , 则说明该采样点至少有一种 PAH 超过 ERL

值,偶尔会产生负效应.图5显示了路桥区河流沉积物各采样点中 PAHs 的平均 ERL 商值.从中可以看出,有6个采样点(6、7、12、18、23、30)的平均 ERL 商值 > 1,这些采样点存在部分 PAHs 超过 ERL 值,表明这些采样点的 PAHs 可能会对生物造成不利的影 响,存在一定的生态风险.所有采样点 PAHs 都小于 ERM 值.另外,根据 US EPA 沉积物的质量标准^[30](Flu: 3 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Ace: 2 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Phe: 2 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 3 种 PAHs 在所有采样点的对应值都低于规定标准,不会对环境产生生态负效应.综上所述,路桥河流沉积物中 PAHs 潜在生态风险较低.

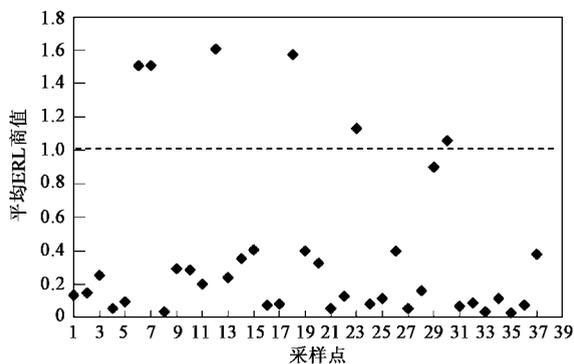


图5 路桥区表层沉积物多环芳烃生态风险评价

Fig.5 Ecological risk assessment of PAHs in Luqiao surface sediments

因 BaA、BbF、BkF、InP、BaP、DBA 和 Chr 具有较强致癌性而受到广泛的关注.这 7 种致癌性 PAHs 浓度为 13.8 ~ 1 103 $\mu\text{g}/\text{kg}$,占 \sum 16PAHs 浓度的 8.2% ~ 63.7%,平均值为 37.0%.目前,国内外许多学者用毒性当量浓度(TEQ_{BaP})进行 PAHs 的健康风险评价.本研究采用文献[31]中的 PAHs 毒性当量因子计算出 37 个采样点 16 种 PAHs 的毒性当量浓度为 3.41 ~ 485 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值为 68.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$.其中 7 种致癌 PAHs 的 TEQ_{BaP} 介于 3.34 ~ 482 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,平均值为 67.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,占 16 种 PAHs TEQ_{BaP} 的 98.4%,表明 7 种致癌性 PAHs 是 TEQ_{BaP} 总量的主要贡献者.其中 BaP 和 DBA 对毒性当量浓度的贡献最大,分别达到 64.8% 和 17.3%,其次是 BaA (6.52%)、BbF (5.86%)、InP (4.81%)、BkF (0.7%) 和 Chr (0.1%),表明 BaP 和 DBA 的致癌性潜在风险最大,应当引起重视.本研究区域的 PAHs 毒性当量浓度小于太湖梅梁湾(94 ~ 856 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值 407 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[32].

3 结论

(1) 路桥沉积物中的 PAHs 的浓度范围为 59.3

~ 3 180 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值为 722 $\mu\text{g}/\text{kg}$.组成特征表明路桥河流表层沉积物中 PAHs 为点源污染.异构体比值法和因子分析表明路桥河流沉积物中 PAHs 主要来源是燃烧排放.

(2) 路桥河流沉积物中 PAHs 的潜在生态风险较低.16 种 PAHs 的毒性当量浓度为 3.41 ~ 485 $\mu\text{g}/\text{kg}$,7 种致癌性 PAHs 对总 TEQ_{BaP} 的贡献为 98.4%,表明 7 种致癌性 PAHs 是生态风险的主要影响因素.

参考文献:

- [1] Durant J L, Busby W F, Lafleur A L, et al. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols [J]. Mutation Research, 1996, 371(3-4): 123-157.
- [2] WHO. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons; Environmental Health Criteria 202 [M]. Geneva: World Health Organization/International Program on Chemical Safety, 1998.
- [3] Santodonato J. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: Relationship to carcinogenicity [J]. Chemosphere, 1997, 34(4): 835-848.
- [4] Neff J M, Burns W A. Estimation of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in the water column based on tissue residues in mussels and salmon: An equilibrium partitioning approach [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, 15(12): 2240-2253.
- [5] 杨敏,倪余文,苏凡,等.辽河沉积物中多环芳烃的污染水平与特征 [J].环境化学, 2007, 26(2): 217-220.
- [6] 许士奋,蒋新,王连生,等.长江和辽河沉积物中的多环芳烃类污染物 [J].中国环境科学, 2000, 20(2): 128-131.
- [7] 刘敏,侯立军,鄧惠仙,等.长江口潮滩表层沉积物中多环芳烃分布特征 [J].中国环境科学, 2001, 21(4): 343-346.
- [8] 冯精兰,牛军峰.长江武汉段不同粒径沉积物中多环芳烃 (PAHs) 分布特征 [J].环境科学, 2007, 28(7): 1573-1577.
- [9] Xu J, Yu Y, Wang P, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China [J]. Chemosphere, 2007, 67(7): 1408-1414.
- [10] Li G C, Xia X H, Yang Z F, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China [J]. Environmental Pollution, 2006, 144(3): 985-993.
- [11] 刘宗峰,郎印海,曹正梅,等.黄河口表层沉积物多环芳烃污染源解析研究 [J].环境科学研究, 2008, 21(5): 79-84.
- [12] 麦碧娴,林峥,张干,等.珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究—多环芳烃和有机氯农药的分布特征 [J].环境科学学报, 2000, 20(2): 192-197.
- [13] 罗孝俊,陈社军.珠江及南海北部海域表层沉积物中多环芳烃分布及来源 [J].环境科学, 2005, 26(4): 129-134.
- [14] Shen C F, Huang S B, Wang Z J, et al. Identification of Ah receptor agonists in soil of E-waste recycling sites from taizhou area in China [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(1): 49-55.

- [15] Chan K Y ,Xing G H ,Xu Y ,*et al.* Body loadings and health risk assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans at an intensive electronic waste recycling site in China [J]. *Environmental Science & Technology* 2007 **41**(22) :7668-7674.
- [16] Zhao G F ,Xu Y ,Li W ,*et al.* PCBs and OCPs in human milk and selected foods from Luqiao and Pingqiao in Zhejiang ,China [J]. *Science of the Total Environment* 2007 **378**(3) :281-292.
- [17] Jiang Y F ,Wang X T ,Wang F ,*et al.* Levels ,composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai , China [J]. *Chemosphere* 2009 **75**(8) :1112-1118.
- [18] Zakaria M P ,Talada H ,Tsumumi S ,*et al.* Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia : a widespread input of petrogenic PAHs [J]. *Environmental Science & Technology* 2002 **36**(9) :1907-1918.
- [19] Boonyatumanond R ,Wattayakorn G ,Togo A ,*et al.* Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine , estuarine , and marine sediments in Thailand [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2006 **52**(8) :942-956.
- [20] Liu Y ,Chen L ,Zhao J F ,*et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai China [J]. *Environmental Pollution* ,2008 ,**154**(2) :298-305.
- [21] Mai B X ,Fu J M ,Sheng G Y ,*et al.* Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta ,China [J]. *Environmental Pollution* 2002 **117**(3) :457-474.
- [22] Yunker M B ,Macdonald R W ,Vingarzan R ,*et al.* PAHs in the Fraser River Basin : a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. *Organic Geochemistry* 2002 **33**(4) :489-515.
- [23] Soclo H H ,Garrigues P ,Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments : case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2000 **40**(5) :387-396.
- [24] Harrison R M ,Smith D J T ,Luhana L ,*et al.* Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham , UK [J]. *Environmental Science & Technology* ,1996 **30**(3) :825-832.
- [25] Larsen R K ,Baker J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere : a comparison of three methods [J]. *Environmental Science & Technology* 2003 **37**(9) :1873-1881.
- [26] Rogge W F ,Hildeman L M ,Mazurek M A ,*et al.* Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks [J]. *Environmental Science & Technology* ,1993 **27**(4) :636-651.
- [27] Readman J W ,Fillmann G ,Tolosa I ,*et al.* Petroleum and PAH contamination of the Black Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin* ,2002 ,**44**(1) :48-62.
- [28] Long E R ,MacDonald D D ,Smith S L ,*et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management* ,1995 ,**19**(1) :81-97.
- [29] Long E R ,Field L J ,MacDonald D R ,*et al.* Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry* ,1998 **17**(4) :714-727.
- [30] USEPA. Sediment quality criteria for the protection of benthic organisms. EPA-822-R-93-012 , EPA-822-R-93-013 , EPA-822-R-93-014 [S]. Office of Water ,Office of Research and Development ,and Office of Science and Technology ,Health and Ecological Criteria Division ,Washington ,D. C. 1993.
- [31] Tsai P J ,Shih T S ,Chen H L ,*et al.* Assessing and predicting the exposure of PAHs and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers [J]. *Atmospheric Environment* 2004 **38**(2) :333-343.
- [32] Qiao M ,Wang C X ,Huang S B. Composition ,sources ,and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay ,Taihu Lake ,China [J]. *Environment International* ,2006 **32**(1) :28-33.