

北江表层沉积物中多环芳烃的分布与风险评价

许静^{1,2}, 任明忠^{2*}, 杜国勇¹, 张素坤², 许振成²

(1. 西南石油大学化学化工学院, 成都 610500; 2. 环境保护部华南环境科学研究所国家环境二噁英监测中心华南分中心, 广州 510655)

摘要:采用 GC/MS 定量检出北江干流表层沉积物中 16 种优控 PAHs 的总量范围在 $38.2 \sim 6470 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重) 之间, 平均值为 $1071 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 在珠江水系河流中属中等污染水平, 干流沉积物中 PAHs 含量分布明显受点源排放的影响, 含量最高的站位是韶冶排放口和沙口镇, $\sum$ PAHs 含量分别为 $6470 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $4470 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 可能与当地的冶炼与矿业相关行业的 PAHs 输入有关. 利用沉积物质量基准法 (SQGs)、沉积物质量标准法和污染因子法分别对北江沉积物中多环芳烃的风险评价表明, 在 30 个采样站位中有 17 个站位, 即半数以上采样站位负面生物毒性效应会偶尔发生, 风险主要来源于低环的多环芳烃; 与背景区相比, 20 个采样站位的污染程度达到非常高的水平, 所在区域多环芳烃污染状况应引起相关部门的关注; 韶冶冶炼厂排放口和沙口镇 2 个采样站位 $\sum$ PAHs 含量介于 PEL 和 FEL 之间, 对水生生物毒性效应较高. 未来应重点研究高风险区域底栖生物的受损状况、污染物来源与途径, 以及污染控制对策.

关键词: 北江; 多环芳烃; 沉积物质量评价; 污染程度

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3269-07

Content Analysis and Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from Beijiang River, China

XU Jing^{1,2}, REN Ming-zhong², DU Gou-yong¹, ZHANG Su-kun², XU Zhen-cheng²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Southern Branch of National Environmental Monitoring Center for Dioxin, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environment Protection, Guangzhou 510655, China)

Abstract: In the present study, 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediment from Beijiang River in China were quantitatively determined by GC/MS. The concentration of PAHs varied from 38.2 to $6470 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ dry weight, with average $1071 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, which was in moderate level compared with other rivers in Pear River Basin. The PAHs distribution in Beijiang River was obviously affected by point source emissions. The high PAHs concentrations of $6470 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $4470 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ were found at the outfalls of Shaoye and the Shakou town, respectively, where PAHs probably derived from local mining/smeltering and related industrial activities. The ecological risk of surface sediment in Beijiang River was assessed with the methods of sediment quality guidelines (SQGs), sediment quality standards (SQSs) and contamination factors (CFs). The result shows that the adverse biological toxicity effect might occasionally happen in more than half of sampling stations. By comparison with the background area, the contamination degrees of PAHs in 20 sampling stations were at very high level, which should arrest the local governments' attentions. The highest ecological risk areas occurred at the outfalls of Shaoye and the Shakou town in which the ecological risks derived from PAHs were within between probable effect level (PEL) and frequent effect level (FEL). The future research was suggested mainly focusing on the status of benthos, sources of pollutants and ways to control pollution in high-risk areas.

Key words: Beijiang River; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); assessment of sediments' quality; contamination degree

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是有机物不完全燃烧或高温裂解的副产物, 也存在于石油等成岩作用的天然产物中. PAHs 在环境停留时间长、脂溶性强、易于在生物体内累积, 多种 PAHs 已被证实具有致癌性, 世界卫生组织 (WHO) 和美国 EPA 先后将 16 种无支链多环芳烃确定为环境优先控制污染物^[1,2]. PAHs 可通过径流、大气沉降等途径进入水环境中, 沉积物因对诸如 PAHs 等憎水性的持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 具有巨大的亲和力而成为水环境中

POPs 的汇集地^[3], 而沉积物的再悬浮又使其成为这些 POPs 及其降解产物的源, 威胁着整个水生生态系统安全. 因此, 研究沉积物环境质量可以为水生生态系统的健康评价和环境管理 (修复、疏浚、控制污染排放等) 提供重要的信息^[4,5].

收稿日期: 2008-12-17; 修订日期: 2009-02-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40603018); “十一五”国家科技支撑计划重点项目 (2007BAC16B08)

作者简介: 许静 (1984 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境监测及环境影响评价, E-mail: dlhdxj@ sina. com

* 通讯联系人, E-mail: renmzh@ scies. com. cn

北江是珠江流域第二大水系,是珠江三角洲城市群的主要饮用水源之一.近年来,随着珠三角产业向上游转移,沿岸经济高速发展与城市化,北江水生态环境发生较大变化,水质保护面临着较大压力.虽然珠江流域沉积物中 PAHs 等 POPs 的研究已开展了大量的工作^[6-9],但关于北江干流沉积物中 POPs 的研究却鲜见报道.另外,近年来大量文献报道了沉积物中 PAHs 的污染评估工作,但往往只采用一种方法,国内有关沉积物中 PAHs 的研究偏重于采用 Long 等建立的沉积物质量基准 (sediment quality guidelines, SQGs) 法进行评估^[9-11].本研究旨在通过分析北江干流表层沉积物中 PAHs 的含量及分布,填补该区域 PAHs 污染方面的数据,同时尝试性地采用 SQGs、加拿大沉积物质量标准和污染因子法分别对沉积物中 PAHs 的污染水平与生态风险进行评估,指出北江干流存在的高风险区并分析其可能的污染源,以为北江沉积物管理提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2006 年 4 月,课题组在北江干流设置了 30 个采样站位和 1 个背景站位(A),站位分布从上游的韶关市城下(BS1)至下游清远市的石角镇(BS30),基本覆盖了北江整个干流区域(站位分布见图 1).样品采集用抓斗采样器,采集后的样品用采样袋封装好,立即送回实验室放入冰箱中冷冻.样品经冷冻干燥器干燥后研磨过 80 目筛放入玻璃磨口瓶中,在 -20℃ 冷冻保存待分析.

1.2 样品处理和分析

称取 20 g 左右的沉积物干样,加入回收率指示物后,以二氯甲烷索氏提取 72 h,加入 2 g 铜片脱硫.提取液经过旋蒸,用无水硫酸钠去水,再用正己烷溶剂转换后旋蒸至 1 mL.在硅胶/氧化铝(2:1,体积比)柱上进行净化,用 15mL 正己烷洗去烷烃组分后,再用 70 mL 二氯甲烷/正己烷(3:7,体积比)洗脱芳香烃,淋洗液经旋蒸、氮吹定容到 0.5 mL.

仪器分析前加入内标化合物六甲基苯,用 GC/MS (Agilent 6890GC 和 Agilent 5973MSD) EI+ 模式,电离能 70 eV,定性定量分析 16 种优控 PAHs.色谱柱为 DB-5MS(60 m×0.25 mm I.D.×0.25 μm filter)毛细管色谱柱,载气为高纯氮气,进样量 1 μL.程序升温:柱初温 70℃ 保持 2 min,以 3℃/min 升温至 300℃ 保持 15 min.

实验过程进行严格的质量控制,具体的质控方

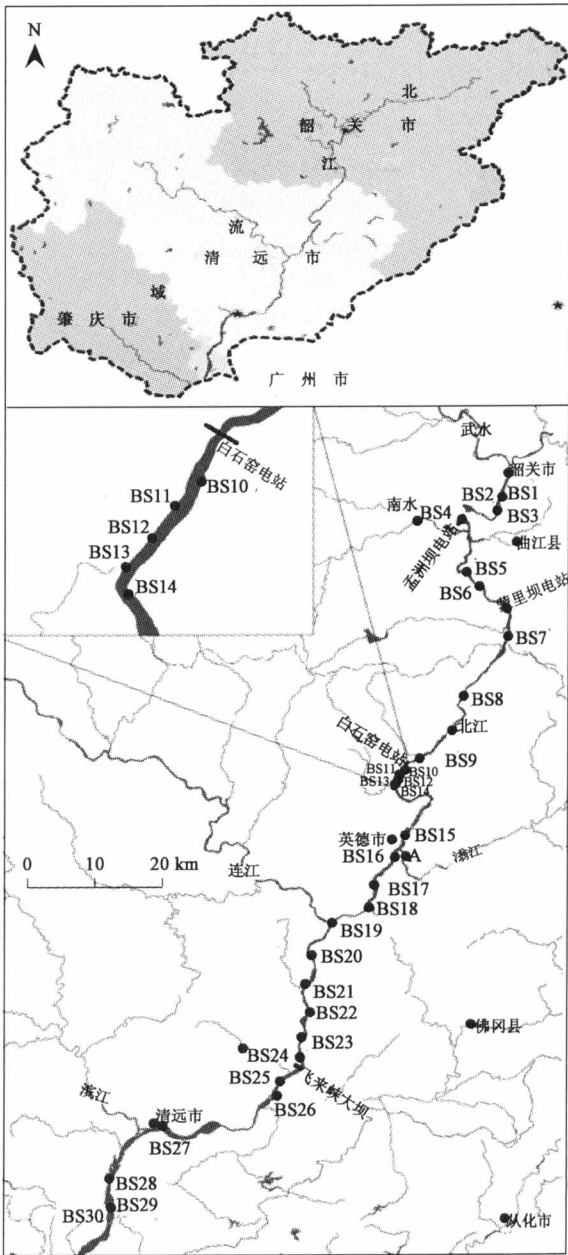


图 1 北江表层沉积物采样站位
Fig.1 Sampling stations in Beijiang River

法参见文献[12].本研究氘代回收率指示物的回收率为蔡-D8: 56.19% ± 14.83%; 萘-D10: 80.40% ± 15.23%; 菲-D10: 91.79% ± 9.44%; 蒽-D12: 98.43% ± 14.70%; 花-D12: 90.68% ± 18.47%. 样品目标化合物的定量结果经回收率校正.

1.3 沉积物 PAHs 污染评估方法

1.3.1 沉积物质量基准法

沉积物质量基准法(SQGs)的基础是沉积物的生物效应数据库(biological effect database for sediments, BEDS),BEDS 通过现场研究、毒性测试和

平衡分配模型建立沉积物中目标污染物与生物效应的定量关系. SQGs 已被证明是评估淡水、港湾和海洋沉积物质量的有用工具^[13-15], 常用的评价形式为, 当沉积物中某种 PAHs 的浓度低于效应范围低值(ERL), 表明生物毒性效应很少发生; 当污染物浓度高于效应范围中值(ERM)时, 表明生物毒性效应将频繁发生; 如果介于二者之间, 生物毒性效应会偶尔发生^[16-18]. 相对污染系数(relative contamination factor, RCF)是沉积物中 PAHs 浓度与 ERL 的比值, 是表征 PAHs 潜在生物毒性风险的量化指标.

1.3.2 沉积物质量标准法

沉积物质量标准法是在依据 SQGs 的同时, 考虑了自然条件、社会、经济、技术等条件建立起来的, 并服务于环境管理. 我国目前尚未颁布相关 PAHs 的沉积物质量标准, 本研究采用加拿大魁北克省 2006 年最新颁布的沉积物质量标准对北江开展评价, 该标准包含 5 个阈值, 分别为生物毒性影响的罕见效应浓度值(the rare effect level, REL)、临界效应浓度值(the threshold effect level, TEL)、偶然效应浓度值(the occasional effect level, OEL)、可能效应浓度值(the probable effect level, PEL)和频繁效应浓度值(the frequent effect level, FEL)^[19], 12 种 PAHs 的上述 5 个阈值见表 1. 这 5 个阈值的划分可作为环境管理(修复、疏浚、控制污染排放等)执行对策的参考标准.

表 1 加拿大魁北克省淡水沉积物中 PAHs 的质量评价标准/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 Criteria for the assessment of freshwater sediment quality of PAHs/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$					
PAHs	REL	TEL	OEL	PEL	FEL
Nap	17	35	120	390	1 200
Ace	3.7	6.7	21	89	940
Acy	3.3	5.9	30	130	340
Fl	10	21	61	140	1 200
Phe	25	42	130	520	1 100
Ant	16	47	110	240	1 100
Flu	47	110	450	2 400	4 900
Pyr	29	53	230	880	1 500
BaA	14	32	120	390	760
Chr	26	57	240	860	1 600
BaP	11	32	150	780	3 200
DahA	3.3	6.2	43	140	200

1.3.3 污染因子法

污染因子法被定义为研究区域沉积物中目标污染物浓度与参照(背景)区域该污染物浓度的比值, 这种方法被认为是沉积物污染的诊断工具. 该方法的创建者 Håkanson^[20] 设定一个目标污染物为一个污染单因子, 当比值 < 1 时, 认为样点中该因子与背

景相比污染程度为“低(low)”, 介于 $1 \sim 3$ 是为“中(moderate)”, 介于 $3 \sim 6$ 为“相当高(considerable)”, $= 6$ 则为“非常高(very high)”. 而样点相对于背景的综合污染程度(C_d)是所有污染因子比值的总和, 其污染程度分级描述如下: $C_d < n$, 低(low); $n \leq C_d < 2n$, 中等(moderate); $2n \leq C_d < 4n$, 相当高(considerable); $C_d \geq 4n$, 非常高(very high). 式中, n 代表污染因子的数量.

2 结果与分析

2.1 北江沉积物中 PAHs 的分布

北江表层沉积物样品的定量结果显示: 16 种严控 PAHs 的检出率达 100%, 总量范围在 $38.2 \sim 6\,470 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (以干重计, 下同)之间(见图 2), 平均值为 $1\,071 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 由图 2 可知, $\sum$ PAHs 检出最高的 2 个样点出现在 BS3 号采样站位($6\,470 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和 BS8 号($4\,470 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 其他站位的浓度低于 $2\,200 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 这种个别样点明显偏高的现象显然是受到点源排放的影响, BS3 站位位于韶关冶炼厂排放口的下游, 受到该企业排水的影响, 沉积物中检出的 PAHs 含量最高; BS8 站位位于沙口镇韶关电厂排放口下游, 沉积物中 PAHs 含量可能受到该燃煤电厂和沙口镇生活污水排放的影响. 另外, 北江中上游沉积物中 PAHs 的含量总体上较下游高, 这与北江流域产业布局有较强的相关性, 北江上游地区(韶关)矿产资源十分丰富, 煤炭、铁矿石与铜等有色金属矿的资源储量均位于广东省各地市的前列, 冶金、采矿和电力是上游地区的支柱产业, 上百家的冶炼、采矿以及石油炼制化工企业分布在上游地区; 而中下游地区受珠三角地区以轻工纺织、电子制造、资源再利用等为支柱产业. 以往的研究已表明石油精炼、制铝业、有色金属冶炼等工业活动是环境中 PAHs 的重要来源^[21, 22], 林道辉等^[23] 报道的我国东部沿海某冶炼区环境介质中 PAHs 显著高于参照区也说明不容忽视冶金等行业对环境中 PAHs 的输入. 因此, 北江上游地区冶炼产业链对区域沉积物中 PAHs 累积贡献值得进一步深入研究.

与我国其他河流沉积物中 PAHs 的污染水平相比, 明显高于南京长江干流段 ($104 \sim 445 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[24]、淮河中下游(均值 $293 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[25], 辽河干流(均值 $285.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[26]; 与武汉长江段(均值 $1\,335 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[27]、珠江三角洲(均值 $1\,028 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[8] 的污染水平相当; 低于天津海河(均值 $56\,600$

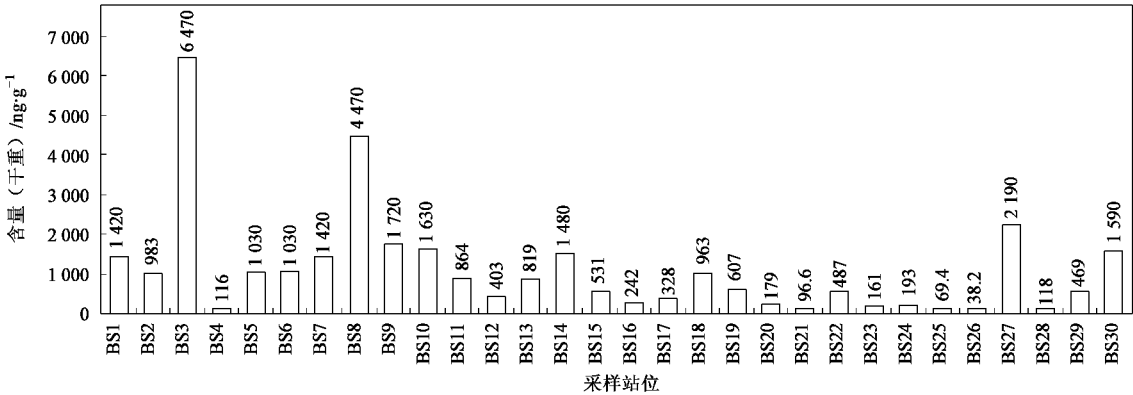


图 2 北江表层沉积物中 PAHs 的定量结果

Fig.2 Quantitative results of PAHs in surface sediments of Beijiang

ng·g⁻¹)^[28]、广州珠江段(1 292 ~ 2 683 ng·g⁻¹)^[29]、黄河兰州段(均值1 577 ng·g⁻¹)^[30],总量上在国内处于中等污染水平.

2.2 沉积物质量评价

2.2.1 沉积物质量基准法

用 SQGs 评价北江表层沉积物中 PAHs 的生物毒性效应见表 2,其中列出 12 种 PAHs 的 ERL 和 ERM 值.由于北江各站位的污染浓度均低于 ERM 值,所以不利的生物毒性效应不会频繁发生.表中显示,北江有 17 个站位的相对污染系数结果 > 1,即有一半以上的站点负面生物毒性效应会偶尔发生,并且这些站点显示低分子量 PAHs 的负面毒性效应显著,北江表层沉积物尤以芴(Fl)为重.BS3 和 BS8 样品中 PAHs 含量超过 ERL 值的频率较高,表明发生生物毒性效应的概率较高.

表 2 北江表层沉积物中 PAHs 的质量基准评价表(干重)¹⁾/ng·g⁻¹

Table 2 Assessment according to the quality guidelines to PAHs in surface sediments of Beijiang River (dw)/ng·g⁻¹

PAHs	ERL	ERM	RCF = PAHs/ERL > 1 的站点编号
Nap	160	2 100	BS1, BS3, BS7, BS27
Ace	16	500	BS3, BS8, BS9, BS18, BS27
Acy	44	640	BS8, BS27
Fl	19	540	BS1, BS2, BS3, BS5, BS6, BS7, BS8, BS9, BS10, BS11, BS13, BS14, BS15, BS18, BS19, BS27, BS30
Phe	240	1 500	BS1, BS3, BS8, BS27, BS30
Ant	85.3	1 100	BS3, BS8
Flu	600	5 100	BS3, BS8
Pyr	665	2 600	—
BaA	261	1 600	BS3, BS8
Chr	384	2 800	—
BaP	430	1 600	—
DahA	63.4	260	BS3

1)表中为无超标站点,下同

2.2.2 沉积物质量标准法

用加拿大沉积物质量标准设定的 5 个阈值来评价北江表层沉积物中 PAHs 的污染程度见表 3.把各站点 12 种 PAHs 中至少有一种是超过低值标准的站点编号列于表 3 中,将各站位的污染程度区分在各阈值之间.

表 3 北江表层沉积物中 PAHs 的污染程度分析

Table 3 Analysis for the degree of pollution of PAHs in surface sediments of Beijiang River

沉积物质量标准范围	采样站位
大于 FEL	—
介于 PEL 和 FEL 之间	BS3, BS8
介于 OEL 和 PEL 之间	BS1, BS2, BS5, BS6, BS7, BS9, BS10, BS14, BS27, BS30
介于 TEL 和 OEL 之间	BS11, BS12, BS13, BS15, BS17, BS18, BS19, BS22, BS24, BS29
介于 REL 和 TEL 之间	BS4, BS16, BS20, BS23, BS28
小于 REL	BS21, BS25, BS26

研究显示,北江干流 3 采样站位(BS21、BS25、BS26)表层沉积物中 12 种 PAHs 的检测值是均小于 REL,即这些区域中 PAHs 的含量对环境的影响概率很低或无影响;5 个采样站位(表 3)介于 TEL 和 OEL 之间,若根据该评价标准,应对这些站点所在的区域进行长期监测以观察是否有污染增加,并进一步查明污染来源及评估环境影响;有 8 个站点(表 3)介于 OEL 和 PEL 之间,即这些样点中 PAHs 对生物的不良影响概率较高,需查明污染源,并对疏浚作业的沉积物环境风险进行评估;2 个站点(BS3 和 BS8)介于 PEL 和 FEL 之间,沉积物物中污染物对水生生物毒性效应较高,应查明来源,开展污染风险评估,确定整治要求并采取行动消除污染物进入途径;没有一个站点沉积物中检出的 PAHs 大于 FEL 值,表明

北江干流尚不存在需要立即开展 PAHs 污染底质修复的区域.

2.2.3 污染因子法

根据现场调研,本研究认为北江上游受人类活动干扰较弱的支流——潞江(采样站位编号为 A)具有代表性,可作为北江干流表层沉积物的背景点.用

污染因子法做的计算评估结果列于表 4,表中包含了 16 种优控的 PAHs 的污染因子结果,可以看到每个站位每种污染因子相对于背景点所引起的污染性质大小,而单因子的总和 C_d 值显示了北江有 20 个站位的污染程度是非常高的,所在区域应引起当地环境保护部门的高度关注,确保污染不要持续恶化.

表 4 北江表层沉积物中 PAHs 的污染因子法评价表
Table 4 Assessment according the method of contamination factors and degree to PAHs in surface sediments of Beijiang River

编号	污染因子																C_d	污染程度
	Nap	Ace	Acy	Fl	Phe	Ant	Flu	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP		
BS1	14.3	12.7	14.9	15.7	17.0	18.4	11.7	15.2	12.8	19.3	18.0	13.8	14.5	11.9	14.8	15.1	240	非常高
BS2	9.55	12.3	8.33	10.8	11.7	15.1	8.17	10.0	9.80	14.2	11.2	8.82	9.55	11.2	9.42	11.1	171	非常高
BS3	39.9	58.0	38.6	53.4	59.8	85.5	45.3	58.8	62.1	41.2	139	342	30.3	48.4	79.2	67.2	1 250	非常高
BS4	0.695	1.63	1.49	0.920	2.32	3.24	0.727	0.742	1.07	1.46	1.41	0.972	1.22	1.04	1.47	1.19	21.6	中等
BS5	5.68	11.0	21.2	9.36	10.3	19.3	10.6	11.0	13.8	15.2	13.4	12.3	12.7	12.4	13.9	11.0	203	非常高
BS6	6.30	10.8	12.4	6.69	9.31	13.3	9.81	10.7	14.8	16.3	14.4	12.4	15.4	12.4	13.5	13.3	192	非常高
BS7	12.8	19.1	59.4	16.9	11.7	29.4	14.6	15.1	17.3	17.1	15.6	16.8	17.7	14.0	15.0	14.6	307	非常高
BS8	1.59	71.2	286	81.0	38.8	144	57.6	55.3	67.8	58.6	51.2	50.2	58.9	36.4	48.9	41.7	1 150	非常高
BS9	10.2	25.4	75.3	22.6	14.8	38.2	18.0	18.8	22.0	22.5	20.9	20.0	24.0	17.3	18.9	17.5	386	非常高
BS10	11.5	22.5	62.2	16.8	14.7	31.6	18.4	20.1	20.4	21.6	18.6	19.5	18.7	13.3	14.9	14.7	340	非常高
BS11	5.67	9.72	25.1	7.90	7.08	16.3	9.81	10.0	12.8	12.5	10.1	9.91	11.8	8.58	9.14	8.61	175	非常高
BS12	2.46	5.46	18.2	4.12	3.19	9.12	5.00	5.00	5.59	5.27	4.55	4.36	5.03	3.66	3.72	3.72	88.5	非常高
BS13	4.54	8.18	18.8	7.51	7.01	15.9	8.62	8.71	11.7	12.4	10.8	10.1	11.4	9.52	9.91	9.48	165	非常高
BS14	5.17	11.6	32.2	9.00	9.87	31.2	18.1	18.5	24.9	22.5	19.8	22.4	22.5	18.4	20.4	14.9	301	非常高
BS15	3.87	8.26	25.9	6.44	4.63	10.5	5.91	6.02	7.15	6.74	6.12	5.46	6.89	4.44	4.66	4.71	118	非常高
BS16	0.809	2.61	5.58	2.34	2.11	4.67	2.66	2.73	3.32	3.45	3.28	2.98	3.51	3.16	3.16	3.26	49.6	相当高
BS17	1.92	2.76	2.70	1.85	2.87	3.43	3.39	3.58	4.61	5.24	4.73	4.07	5.24	3.71	3.92	3.92	57.9	相当高
BS18	1.00	27.2	22.2	8.89	6.70	16.2	10.9	12.5	14.2	13.7	13.8	15.6	16.6	12.2	11.9	12.0	216	非常高
BS19	3.24	6.14	17.8	6.39	5.19	23.3	5.86	6.19	8.13	8.52	7.39	6.37	7.84	7.87	7.95	8.55	137	非常高
BS20	0.915	2.67	4.27	1.27	1.54	3.15	1.96	2.14	2.37	2.34	2.07	1.93	2.54	2.38	2.15	2.65	36.4	相当高
BS21	0.759	0.744	1.46	1.10	1.09	1.11	0.824	0.875	1.08	1.39	1.18	0.920	1.17	1.26	1.19	1.37	17.5	中等
BS22	1.18	2.82	4.96	1.97	3.96	6.22	6.22	6.95	7.16	7.00	7.31	5.60	6.86	5.75	5.75	6.00	85.7	非常高
BS23	0.36	2.89	3.19	1.52	1.77	3.92	1.66	1.83	2.40	2.47	1.83	1.72	2.11	1.86	1.95	2.09	33.6	相当高
BS24	1.92	2.18	4.11	2.65	2.78	2.84	1.59	1.71	1.94	2.28	1.81	1.58	1.73	1.92	1.96	2.06	35.1	相当高
BS25	0.533	0.852	0.995	0.673	0.791	0.681	0.767	0.733	0.882	0.968	0.697	0.708	0.804	0.672	0.711	0.717	12.2	低
BS26	0.655	0.561	0.798	0.744	0.634	0.836	0.241	0.242	0.231	0.325	0.272	0.208	0.190	0.227	0.381	0.268	6.81	低
BS27	21.6	46.8	195	33.3	22.5	48.0	24.6	29.3	24.7	12.9	18.0	12.2	16.0	13.5	16.1	19.4	554	非常高
BS28	1.33	1.38	2.74	2.17	2.43	1.08	0.981	1.10	0.666	0.729	0.779	0.556	0.587	0.673	0.659	0.888	18.8	中等
BS29	1.33	2.44	3.43	1.84	3.06	5.05	5.57	5.86	7.14	7.02	7.45	5.71	7.09	7.52	7.29	7.38	85.2	非常高
BS30	5.05	18.5	9.36	12.1	17.1	32.9	24.5	31.0	17.2	18.6	10.6	15.1	12.2	13.2	10.3	13.9	262	非常高

3 讨论

SQGs 从 PAHs 所引起的生物毒性效应上考虑,可简单明了地评估水生生态系统因 PAHs 污染存在的潜在生态风险,引起对高风险区域的关注.应用加拿大沉积物质量标准法的评价结果,能够从预防新的污染源、管理疏浚作业和污染区域的修复这 3 个管理方面给环保部门具体决策建议,有利于借鉴国外管理经验直接开展相关管理工作.此外,笔者注意到这 2 种方法中只提供了 12 种 PAHs 的生物毒性影

响阈值,而未包含没有最低安全值的 4 种高分子量 PAHs^[31],本研究的定量结果显示北江普遍存在这些物质.因此,即使在这 2 种评价中显示安全的区域,仍然可能因受高分子量 PAHs 的污染而存在潜在的环境生态风险.污染因子法的特点是考虑了不同区域背景值的差异,能够给出所有 PAHs 相对于所选背景的污染程度,更好地反映人为污染的情况,并引起对有关污染源的关注,但受制于背景点的选择,可作为补充考虑.

综上所述,以上这 3 种方法均适合河流沉积物

中多环芳烃的污染评价,同时采用得到的评价信息更全面.本研究将这3种方法应用在北江上,证明无论是从生物毒性效应,控制措施决策,还是相对于背景本底值的污染程度上来看,北江20个采样站位所在区域的多环芳烃污染状况应引起相关部门的关注.上游韶关冶炼厂排放口(BS3)和沙口镇(BS8)区域已存在较高的风险,应进一步开展底栖生物的受损状况、污染物来源与途径,以及污染控制对策的研究.此外,研究结果也显示北江沉积物中 PAHs 生态风险主要源于低环的多环芳烃.

4 结论

(1) 北江干流表层沉积物中 PAHs 的总量污染范围在 $38.2 \sim 6470 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,平均值为 $1071 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,与国内其他河流相比处于中等污染水平.流域污染分布中上游较下游严重,含量最高的站位是韶冶排放口和沙口镇,并呈现点源污染特征,可能与当地的冶炼与矿业相关行业的 PAHs 输入有关.

(2) 采用 SQGs、加拿大沉积物质量标准法和污染因子法3种评价方法对北江 PAHs 污染的评估结果表明,半数以上采样站位所在区域多环芳烃的污染水平应引起相关部门的关注.高风险区位于北江上游韶关冶炼厂排放口下游和沙口镇采样站位所在区域,未来研究应重点关注污染物来源与途径,采取措施阻断污染物进入北江,开展底栖生物的受损调查和污染风险评估,制订风险规避方案.

致谢:本研究在采样及仪器分析过程中得到了环境保护部华南环境科学研究所监测中心方建德主任和杨晓云高级工程师的大力支持,在此深表感谢!

参考文献:

- [1] WHO. Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical Environmental and Experimental Data, 32. International Agency for Research on Cancer [R]. World Health Organization, 1983. 5-15.
- [2] EPA 440/5-86-001, Quality Criteria for Water 1986[S].
- [3] Warren N, Allan I J, Carter J E, *et al.* Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments-a review [J]. Appl Geochem, 2003, **18**: 159-194.
- [4] Morales-caselles C, Kalman J, Riba I, *et al.* Comparing sediment quality in Spanish littoral areas affected by acute (Prestige, 2002) and chronic (Bay of Algeciras) oil spills [J]. Environmental Pollution, 2007, **146**: 233-240.
- [5] Leotsinidis M, Sazakli E. Evaluating contamination of dredges and disposal criteria in Greek Coastal areas [J]. Chemosphere, 2008, **72**: 811-818.
- [6] 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及特征[J].环境科学学报,2000, **20**(2): 192-197.
- [7] 刘国卿,张干,李军,等.多环芳烃在珠江口的百年沉积记录[J].环境科学,2005, **26**(3): 141-145.
- [8] 罗孝俊,陈杜军,麦碧娴,等.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.
- [9] 罗孝俊,陈杜军,麦碧娴,等.珠江三角洲地区水体表层沉积物中多环芳烃的来源、迁移及生态风险评价[J].生态毒理学报,2006, **1**(1): 17-24.
- [10] 林秀梅,刘文新,陈江麟,等.渤海表层沉积物中多环芳烃的分布与生态风险评价[J].环境科学学报,2005, **25**(1): 70-75.
- [11] 丘耀文,张干,郭玲利,等.深圳湾生态系统多环芳烃(PAHs)特征及其生态危害[J].环境科学,2007, **28**(5): 1056-1061.
- [12] 林峥,麦碧娴,张干,等.沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J].环境化学,1999, **18**(2): 115-121.
- [13] Region V, Chicago I L. Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Hyalella azteca* and the midge *Chironomus riparius* EPA 905-R96-008 [R]. US EPA, Great Lakes National Program Office, 1996.
- [14] MacDonald D D, Ingersoll C G, Berger T A. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2000, **39**: 20-31.
- [15] Long E R, Ingersoll C G, MacDonald D D. Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotient, a critical review [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(6): 1726-1736.
- [16] 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**: 81-97.
- [17] Long E R, Field L J, MacDonald D D. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, **17**: 714-727.
- [18] MacDonald D D, Carr R S, Calder F D, *et al.* Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters [J]. Ecotoxicology, 1996, **5**: 253-278.
- [19] Environment Canada and Ministère du développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. Criteria for the assessment of sediment quality in Quebec and application frameworks: prevention, dredging and remediation[S]. Québec: Library and Archives Canada Cataloguing in Publication, 2007. 1-39.
- [20] Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, **14**: 975-1001.
- [21] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment [J]. Environ Sci Technol, 1992, **26**: 1278-1284.
- [22] Kipopoulou A M, Manoli E, Samara C. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area[J]. Environ Pollut, 1999, **106**: 369-380.
- [23] 林道辉,朱利中,王静.小冶炼区 PAHs 污染及其风险评价[J].生态学报,2005, **25**(2): 261-267.

[24] 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): 192-197.

[25] 贺勇, 严家平. 淮河中下游底泥中 PAHs 的分布及其生态风险评价[J]. 生态环境, 2006, **15**(5): 949-953.

[26] 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.

[27] 冯承莲, 夏星辉, 周追, 等. 长江武汉段水体中多环芳烃的分布及来源分析[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(11): 1900-1908.

[28] Shi Z, Tao S, Pan B, *et al.* Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Pollution, 2005, **134**: 97-111.

[29] 罗孝俊. 珠江三角洲河流、河口和邻近南海海域水体、沉积物中多环芳烃与有机氯农药研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2004. 15-17.

[30] 王平, 徐建, 郭炜锋, 等. 黄河兰州段水环境中多环芳烃污染初步研究[J]. 中国环境监测, 2007, **23**(3): 48-51.

[31] 朱文锋. 广东省沿海表层沉积物中多环芳烃研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2007. 46-47.