#### DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2017090803

刘少鹏,李先国,张大海,等.墨水河表层沉积物中多环芳烃(PAHs)的分布特征、来源解析及生态风险评价[J].环境化学,2018,37(4): 843-850.

LIU Shaopeng, LI Xianguo, ZHANG Dahai, et al. Distribution, source and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Moshui River[J].Environmental Chemistry, 2018, 37(4):843-850.

## 墨水河表层沉积物中多环芳烃(PAHs)的分布特征、 来源解析及生态风险评价\*

刘少鹏1 李先国1\*\* 张大海1 李加付1 韩 彬2

(1. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室,青岛, 266100; 2. 国家海洋局第一海洋研究所,青岛, 266061)

摘要本文运用 GC-MS 测定了墨水河表层沉积物中 16 种优控多环芳烃(PAHs)浓度,采用多种数据分析技术解析了 PAHs 的来源.结果表明, 苊烯、苊、蔥和苯并(a) 蔥在部分样品中未检出, 其余 12 种在所有样品中均有检出, 16 种 PAHs 总浓度为 196.51—8549.33 ng·g<sup>-1</sup>, 平均浓度为 3320.03 ng·g<sup>-1</sup>.沉积物中 PAHs 的环数分布以高环为主, 运用轻重比、分子比值和主成分分析-多元线性回归模型(PCA-MLR)等 3 种方法, 共同确定PAHs 的主要来源分别为混合源(煤炭、生物质和汽油燃烧源)、柴油燃烧源和石油源, 这 3 种来源对总 PAHs 的贡献分别为 59.8%、26.0%和 14.2%. 效应区间低/中值法(ERL/ERM)对 PAHs 生态风险分析表明, 芴、菲、苯并(a) 蒽、菌、苯并(b) 荧蒽、苯并(k) 荧蒽和苯并(a) 芘在墨水河中下游偶尔会产生负面生态风险, 二苯并(a,h) 蒽存在经常产生负面生态效应的可能; 平均效应区间中值商法(M-ERM-Q)分析表明, 墨水河上游和入海口处 PAHs 的综合生态风险较低, 而中下游站位则具有中低风险.

关键词 墨水河,表层沉积物,多环芳烃,分布特征,来源解析,生态风险.

# Distribution, source and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Moshui River

 LIU Shaopeng<sup>1</sup>
 LI Xianguo<sup>1\*\*</sup>
 ZHANG Dahai<sup>1</sup>
 LI Jiafu<sup>1</sup>
 HAN Bin<sup>2</sup>

 (1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China;
 2. First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao, 266061, China)

Abstract: Sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments from Moshui River were quantified by GC-MS, and sources of PAHs were analyzed based on a variety of data analysis methods. Twelve PAHs were detected in all the samples, excluding acenaphthylene, acenaphthene, anthracene and benzo(a) anthracene, which were not detected in some samples. The total concentrations of PAHs ranged from 196.51 to 8549.33 ng  $\cdot$  g<sup>-1</sup>, with a mean value of 3320.03 ng  $\cdot$  g<sup>-1</sup>. The proportion of 4—6 ring-PAHs was quite high. Low molecular weight/high molecular weight PAHs (LMW/HMW), molecular diagnostic ratios and principal component analysis-multiple linear regression (PCA-MLR) were used to determine the sources of PAHs. The results suggested that the source contributions were 59.8% from the mixed source (coal, biomass and gasoline combustion), 26% from diesel engine emission, and 14.2% from petroleum source. Methods of effects range low/effects range median (ERL/ERM) and mean effects range-median

Corresponding author, Tel: 13863994750, E-mail: lixg@ouc.edu.cn

<sup>2017</sup>年9月8日收稿(Received:September 8,2017).

<sup>\*</sup>国家自然科学基金(41276076)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41276076).

<sup>\* \*</sup> 通讯联系人, Tel: 13863994750, E-mail: lixg@ ouc.edu.cn

quotient (M-ERM-Q) were used to analyze the ecological risks of PAHs. ERL/ERM results indicated that fluorine, phenanthrene, benzo(a) anthracene, chrysene, benzo(b)- fluoranthene, benzo(k) fluoranthene and benzo(a) pyrene might cause occasionally adverse ecological effects and dibenzo(a,h) anthrancene might cause frequently adverse ecological effects at the middle and lower reaches of Moshui River. Results of M-ERM-Q suggested that the combined risk of PAHs is relatively low for the upper reach and estuary region, and is low to middle for the middle and lower reaches. **Keywords:** Moshui River, surface sediment, polycyclic aromatic hydrocarbons, distribution characteristic, source apportionment, ecological risk.

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类环境介质(如大气、水、土壤和沉积物)中 广泛存在且具有"三致作用"(致癌、致畸、致基因突变)的持久性有机污染物<sup>[1-3]</sup>.PAHs 分子结构组成复 杂,含有两个或两个以上苯环.大多数 PAHs 在常温常压下为无色或者淡黄色的晶体,其沸点高,蒸气压 低,辛醇-水分配系数高<sup>[4]</sup>.由于溶解性低和亲脂性,PAHs 极易通过大气沉降、地表径流等途径进入水体 中,吸附在泥沙等悬浮颗粒物上,并最终保存在沉积物中,从而可能产生生态风险.因此 PAHs 已被中 国、美国、欧盟以及世界卫生组织列为环境优先控制污染物<sup>[5]</sup>,美国环保局(EPA)早在 1979 年就将 16 种常见多环芳烃列入 129 种优先控制污染物中.

研究表明,人类活动是造成环境中存在大量 PAHs 的主要来源<sup>[6]</sup>.人为源又可分为燃烧源和石油源 两类.燃烧源主要包括石油、煤、燃油等化石燃料和木材、秸秆等有机高分子化合物在相对较高的温度下 的不完全燃烧;石油源主要包括石油开采、运输、冶炼和使用等过程中的挥发和泄漏<sup>[7]</sup>.

墨水河位于胶州湾北部,发源于崂山三标山,途经青岛即墨市、城阳区后流入胶州湾.随着周边地区的快速发展,生产生活排放的大量污染物通过干湿沉降和地表径流等途径最终汇集到墨水河中,严重威胁墨水河生态系统自我调节能力.

本文研究了墨水河沉积物中 PAHs 的含量、分布特征及生态风险,解析了沉积物中污染物的来源, 评估了该区域污染状况,可为环保部门综合治理墨水河污染提供科学依据和基础数据.

## 1 实验部分(Experimental section)

## 1.1 样品采集

沉积物样品于 2015 年 1 月 25 日采自墨水河流域(120.33°E—120.56°E, 36.26°N—36.38°N),选取 具有代表性的 17 个站位(采样站位如图 1 所示).采集 0—2cm 的表层样品混匀后用锡纸封包,-20 ℃低 温冷藏.运回实验室经冷冻干燥并除去碎壳和植物碎屑,研磨过 80 目(178 μm)筛后,-4 ℃低温保存以 备分析.



图 1 墨水河采样站位 Fig.1 Sampling stations in Moshui River of Qingdao

1.2 样品前处理

4 期

沉积物中 PAHs 的前处理方法详见文献[4].称取 5.0 g 沉积物,加入 100 μL 氘代菲(160 ng·mL<sup>-1</sup>) 作为回收内标.然后再加入 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,超声萃取(上海科导超声仪器有限公司,SK-5200H 型)10 min 后离心分离,取上层清液置于心形瓶中,重复 3 次.提取液在 35 ℃下旋蒸浓缩至 2—3 mL,经硅胶/氧化 铝柱(自下而上:5 g 硅胶,7 g 氧化铝,2 g 无水硫酸钠,1 g 活化铜粉)分离净化,20 mLC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>洗脱正构烷 烃组分后,再用 70 mLC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(V:V=7:3)洗脱得到 PAHs 组分,35 ℃下旋蒸浓缩至约 1 mL,转移 至进样瓶,温和 N<sub>2</sub>流吹至近干并用同一支进样针加入 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>,定容至 1 mL.利用 Agilent 6890N GC/5973N MSD 气相色谱-质谱联用仪使用外标曲线定量分析.

#### 1.3 样品分析

用 HP-5 MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)低流失石英弹性毛细管柱,载气为高纯 He(1.0 mL·min<sup>-1</sup>), 进样口温度为 280 ℃,不分流进样,进样量为 1 μL.柱温箱初始柱温为 80 ℃,以 4 ℃·min<sup>-1</sup>升温至 150 ℃,再以 15 ℃·min<sup>-1</sup>升温至 290 ℃,保持 12 min.质谱采用电子轰击(EI),离子源温度为 230 ℃,能量 为 70 eV,接口温度为 300 ℃,四极杆温度为 150 ℃,选择离子扫描(SIM)模式. 1.4 质量保证与质量控制

为保证数据准确可靠,替代标准菲-d<sub>10</sub>被加入至每个样品中进行回收率监控(不进行 PAHs 浓度回 收率校正),同时还进行空白实验、空白加标实验和平行样实验.全过程空白结果表明实验器具和试剂无 明显干扰,样品测试中菲-d<sub>10</sub>的回收率为 74.5%—89.3%.16 种 PAHs 的空白加标平均回收率为 78.7%—95.4%,所有平行样测试的相对标准偏差均小于 30%(*n*=3).分析方法检出限为 0.10—1.90 ng·g<sup>-1</sup>.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

## 2.1 墨水河表层沉积物中 PAHs 的含量及分布

本研究测定了墨水河 17 个表层沉积物样品中 16 种 PAHs 的含量,结果如表 1 所示,其中苊在所有 样品中均未检测出来,部分样品中未检出苊烯、蔥和苯并(a)蔥,其它 12 种 PAHs 在所有样品中均有检 出.16 种 PAHs 总浓度(∑PAH<sub>16</sub>)介于 196.51—8549.33 ng·g<sup>-1</sup>之间,平均浓度为 3320.03 ng·g<sup>-1</sup>.此外在 所有 17 个站位中,均检出 8 种被认为具有强"三致"作用的 PAHs(苯并(a)蔥、蘆、苯并(b)荧蔥、苯并 (k)荧蔥、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蔥、茚并(1,2,3)芘和苯并(g,h,i)苝).

Table 1         Concentrations and risk assessment guideline values of PAHs in the surface sediments from Moshui River												
组分 Components	缩写 Abbreviation	环数 Benzene rings	浓度范围 Concentration range∕ (ng•g <sup>-1</sup> )	平均浓度 Average concentration/ (ng•g <sup>-1</sup> )	ERL <sup>[8]</sup>	ERM <sup>[8]</sup>						
萘*	Nap	2	0.04—155.80	37.94	160	2100						
苊烯	Acpy	3	N.D-34.09	8.42	44	640						
苊	Ace	3	N.D	N.D	16	500						
芴	Flu	3	1.30-87.96	25.60	19	540						
菲	Phe	3	11.04-413.50	154.04	240	1500						
蒽	Ant	3	N.D-74.46	28.22	853	1100						
荧蒽*	Fla	4	5.80-514.96	187.35	600	5100						
芘	Pyr	4	2.54-516.80	187.33	665	2600						
苯并(a)蔥	BaA	4	N.D-1283.13	403.03	261	1600						
崫	Chr	4	5.17-1677.04	565.59	384	2800						
苯并(b)荧蒽*	BbF	5	8.57-722.15	348.43	320	1800						
苯并(k)荧蒽*	BkF	5	7.12-633.15	254.75	280	1620						
苯并(a)芘*	BaP	5	17.14-779.42	285.93	430	1600						
二苯并(a,h)蔥	DahA	5	46.06-1488.93	319.39	63.4	260						
茚并(1,2,3)芘*	InP	6	14.11-746.59	313.74								
苯并(g,h,i)苝*	BghiP	6	5.65-426.26	200.28	430	1600						
$\Sigma PAH_{16}$			196.51—8549.33	3320.03								

表1 墨水河表层沉积物中各 PAHs 的含量及风险评估指标

注:N.D,未检出,\*,中国"环境优先控制污染物". Note:N.D, not detected, \*, Environmental Priority Pollutants of China.

总体来看在河流上游的 M1—M6 站位中 PAHs 含量处于较低水平(图 2),而从中游 M8 站位开始到 入海口 M18 站位,PAHs 浓度急剧增大后维持在一个很高的浓度,最终在入海口附近浓度降低.墨水河 入海口附近的 PAHs 浓度与 Wang 等<sup>[9]</sup>分析的胶州湾北部 PAHs 的浓度对比发现,二者浓度相近,且呈 现出向海延伸逐渐降低的趋势.造成该结果的原因可能是因为上游主要为农村地区,污染相对较小;中 下游除了众多村庄和小区以外,遍布各类工厂、工业园和高速公路等,各类污染源容易产生污染并经干 湿沉降和地表径流进入墨水河并汇集到表层沉积物中;入海口附近由于胶州湾海水潮汐活动的稀释,污 染物向胶州湾内转移,导致浓度逐渐降低.其中,M10 站位 PAHs 含量最高,推测其主要原因是因为该地 区人口密集、工厂众多、交通发达,存在大量 PAHs 的潜在污染源,在各类污染源的共同影响下,更多的 PAHs 迁移到表层沉积物中.



图 2 墨水河流域表层沉积物样品中 PAHs 分布 Fig.2 The distributon of PAHs in surface sediments from Moshui River

## 2.2 墨水河表层沉积物中 PAHs 的来源解析

墨水河 17 个表层沉积物样品中,对总 PAHs 浓度贡献最大的两种 PAHs 组分是 4 环和 5 环,其中 4 环贡献率为 6.88%—53.28%,平均为 32.18%,5 环贡献率为 24.59%—47.97%,平均为 36.58%.总体观 察,沉积物中 PAHs 的环数分布以高环(4—6 环)为主,4—6 环 PAHs 对总浓度的贡献率为 47.17%— 96.64%,平均为 84.03%.而低环(2—3 环)的贡献率仅为 3.36%—52.83%,平均为 15.97%. 2.2.1 轻重比法

根据许云竹<sup>[10]</sup>和 Yunker 等<sup>[11]</sup>研究结果,高温燃烧源产生的 PAHs 以高环(4—6环)为主,轻重比 (LMW/HMW)小于1;而石油源产生的 PAHs 以低环(2—3环)为主,LMW/HMW 大于1.本研究流域沉 积物样品中 PAHs 的 LMW/HMW 介于 0.03—1.24 之间,小于1 的共有 16 个站位,LMW/HMW 大于1 仅 有 1 个站位.由此可初步判断,PAHs 主要由木材和煤炭、石油等化石燃料高温燃烧产生,同时也存在石油源.

## 2.2.2 分子比值法

PAHs的来源不仅可以用轻重比定性分析,分子诊断比值也是非常有效的方法.基于 PAHs的物理 化学特性,分子诊断比值可以用于各种环境介质中 PAHs的来源解析.常用的特征诊断比值有蒽与菲 (Ant/(Ant+Phe))、荧蒽与芘(Fla/(Fla+Pyr))、苯并(a)蒽与菌(BaA/(BaA+Chr))、苯并(a)蒽/苯并 (g,h,i)花(BaA/BghiP)和茚并(1,2,3)芘与苯并(g,h,i)花(InP/(InP+BghiP)).Chen等<sup>[12]</sup>指出当 PAHs来源为石油、煤炭和木材燃烧源时,Ant/(Ant+Phe)>0.1,而如果是石油源则Ant/(Ant+Phe)<0.1. Yunker等<sup>[11]</sup>指出当 PAHs来源于石油源污染时,(Fla/(Fla+Pyr)、InP/(InP+BghiP)和BaA/(BaA+Chr) 分别小于 0.4、0.2 和 0.2,当来源于石油产品燃烧时,分别介于 0.4—0.5、0.2—0.35 和 0.2—0.5 之间,而 当 PAHs来源于木材、煤炭和生物质燃烧源时,三者比值分别大于 0.5、0.35 和 0.5.此外 Pandey等<sup>[13]</sup>认 为 BaA/BghiP 的比值可以以 0.6 划分交通源和非交通源,当来源为交通源时比值大于 0.6,而来源为非 交通源时比值小于 0.6.根据 Yunker、Chen、Pandey等<sup>[11-13]</sup>发表的分子比值判断规则,墨水河流域表层沉



积物中 PAHs 分子比值法分析结果见图 3.



Ant/(Ant+Phe)和Fla/(Fla+Pyr)的比值交叉分析可知,PAHs的主要来源为木材和化石燃料燃烧源,除此之外少部分站位也受石油源的影响.由InP/(InP+BghiP)和BaA/(BaA+Chr)比值分析表明,本样品PAHs来源于煤炭和木材燃烧源的有9个站位,而石油源和煤炭、木材和石油燃烧共同影响剩余8个站位.因此通过该比值可知墨水河表层沉积物中PAHs主要来源于煤炭、木材和石油燃烧.此外由Fla/(Fla+Pyr)和BaA/BghiP的交叉分析可知,交通源仅影响4个站位,大部分站位还是受高温燃烧源的影响.5组分子比值的结果显示,墨水河流域表层沉积物中PAHs的来源比较复杂,煤炭和木材燃烧源,石油燃烧源和交通源,石油源在研究中均有发现,其中贡献率最大的是煤炭和木材源.这是因为目前在农村生火做饭、取暖主要还是使用煤炭、木材和秸秆,而墨水河流域众多村庄长久以来使用煤炭、木材和秸秆生活取暖的生活方式可能是该区域PAHs的主要贡献者.

2.2.3 主成分分析-多元线性回归模型(PCA-MLR)

PCA 属于多元统计方法,是从协方差矩阵和相关矩阵出发,对多维变量进行系统的最为理想的综合与简化,其本质是寻找公共因子以达到降维目的.MLR 是为了确定因变量(持久性有机物污染物浓度)和多个自变量(因子)之间的相关关系.当只有一种或者两种污染源的时,常用轻重比和分子比值法来有效定性分析 PAHs来源.然而当污染物是复杂的混合来源时,PCA-MLR 能够有效区分混合来源,并且定量解析 PAHs来源.本文对墨水河流域 17 个表层沉积物样品进行 PCA-MLR 分析得到 3 个主成分(PC1、PC2 和 PC3),累计方差贡献率为 90.2%,结果见表 2.

主成分 PC1 方差贡献率占总方差的 76.1%,主要由 3—6 环的 PAHs 构成,包括:3 环的 Acpy、Flu、 Phe 和 Ant,4 环的 Fla、Pyr、BaA 和 Chr,此外还有 5—6 环高分子量 PAHs.其中,Acpy、Pyr 和 Flu 是木材、 秸秆等生物质燃烧的指示物<sup>[14]</sup>,而 4 环的 Fla、Pyr、BaA 和 Chr 这些 PAHs 为典型的煤炭燃烧源指示物 (Phe、Fla 和 Pyr 是煤炭燃烧后的主要排放物),5 到 6 环 PAHs 主要来源于汽车发动机排放的尾气<sup>[15]</sup>.

因此 PC1 可以确定为混合源(煤炭、木材燃烧源和交通源).

主成分 PC2 方差贡献率占总方差的 7.4%,载荷较高的 PAHs 有 BbF、InP 和 BghiP.其中 Boonyatumanond 等<sup>[16]</sup>认为 BghiP 是交通源指示物,Larsen 等<sup>[15]</sup>研究者发现 InP 指示柴油燃烧源.此外 BbF、InP 和 BghiP 是 PC1 和 PC2 共享组分,BbF、BghiP 在 PC1 中的载荷要高于 PC2,说明沉积物中的 BbF、BghiP 受 PC1(混合源)影响更多,而 InP 在 PC2 中的载荷高于 PC1,表明沉积物中的 InP 受 PC2 的 影响更多.Larsen 等<sup>[15]</sup>同时还指出 DahA 在汽油和柴油发动机排放的尾气中均有发现,与上面 3 种 PAHs 不同的是 DahA 是 PC1 独有组分,因此墨水河沉积物中 PAHs 的交通源可以比较明显地划分为汽 油燃烧源和柴油燃烧源,综合分析可以确定 PC1 交通源主要为汽油燃烧源,PC2 主要为柴油燃烧源.

主成分 PC3 的方差贡献率占总方差的 6.7%,由 Acp 和贡献率较弱的 Chr 组成.Marr 等<sup>[17]</sup>研究认为 NaP、Acp 和 Fla 主要来源于以石油为原料的活动,如石油开采、加工和运输过程中的挥发或泄露.本研究 选择石油源作为主成分 PC3 的来源,这个假设通过轻重比和分子比值法得到了巩固.因此可以确定 PC3 来自石油产品的挥发或泄露污染.

表 2 墨水河表层沉积物中多环芳烃经最大方差旋转后的主成分分析

Table 2 Principal component analysis after Varimax rotation for the selected PAHs in surface sediments from Moshui River

组分	主成分 Component			组分 主成分 Component			ıt
Components	PC1	PC2	PC3	Components	PC1	PC2	PC3
Nap	-0.037	-0.801	0.079	Chr	0.847	0.231	0.448
Асру	0.951	0.061	0.134	BbF	0.780	0.539	0.269
Ace	0.103	-0.001	0.964	BkF	0.858	0.464	0.146
Flu	0.941	0.110	0.170	BaP	0.866	0.462	0.024
Phe	0.957	0.143	0.046	DahA	0.772	0.319	-0.112
Ant	0.909	0.233	0.152	InP	0.560	0.647	0.347
Fla	0.937	0.242	0.080	BghiP	0.659	0.623	0.127
Pyr	0.922	0.226	0.249	方差贡献率/%	76.1	7.4	6.7
BaA	0.912	0.323	0.190	来源	混合源	柴油燃烧源	石油源

注:\*黑体为提取的主成分因子 Note: \* The black is the principal component factors by extraction.

通过多元线性回归(MLR)分析,可以得到各个源对墨水河流域表层沉积物中 PAHs 的平均贡献率, 如图 4 所示.结果表明,混合源(煤炭、生物质和汽油燃烧源)对总 PAHs 的贡献为 59.8%,是研究区域 PAHs 的最主要来源.此结果可能与目前我国大部分地区的能源结构有关,目前超过 70%能源消费主要 以煤炭为主.墨水河两岸分布着大量的的村庄、小区和各类大小工厂,中国农村居民的生产生活主要依 赖煤炭、木材的燃烧.同时随着中国汽车保有量的持续增加,城乡地区汽油车使用过程中燃料燃烧排放 的 PAHs 也在逐步增多.



□ 混合源Mixed source <sup>™™</sup> 柴油燃烧源Diesel engine emission <sup>™™</sup> 石油源Petroleum source

图 4 主成分-多元性性回归得出的各源对墨水河表层沉积物中 PAHs 的贡献 Fig.4 Sources contributing to PAHs in surface sediments from Moshui River by principal component analysis-multiple linear regression

柴油燃烧源对研究区域总 PAHs 的贡献为 26.0%.即墨与城阳是山东半岛工业发达的地区,且墨水 河流经多条高速公路、国道省道,便捷的交通给工业产品的运输带来方便的同时,也给当地环境带来的 风险隐患.大型运输车量常年途径该流域,其柴油发动机油耗高、尾气排放污染严重,柴油不完全燃烧每 年会产生大量的 PAHs,这些因素使得柴油燃烧源对 PAHs 的贡献不可忽略,是该区域 PAHs 的第二重 要来源.

石油源作为第三种主要来源对于总 PAHs 的贡献最小, 仅为所有 PAHs 来源的 14.2%. 相对于每天 大量的煤炭燃烧和汽油柴油燃烧, 石油产品在加工运输过程中的挥发和泄露的量是很少的. 这一结果也 基本符合轻重比、分子比值法分析的结果.

2.3 墨水河表层沉积物中 PAHs 的来源解析生态风险评价

2.3.1 效应区间低/中值法(ERL/ERM)

Long 等<sup>[8]</sup>总结提出有机污染物潜在生态风险的效应区间低值(ERL)和效应区间中值(ERM),两者 又被视为沉积物质量的生态风险标志水平.ERL/ERM 目前在土壤和沉积物中都有广泛应用<sup>[18]</sup>,通过污 染物浓度与 ERL 和 ERM 的比较,若污染物浓度低于 ERL,产生负面生态效应的概率小于 10%;若污染 物浓度介于 ERL 和 ERM 之间,则偶尔产生负面生态效应;若污染物浓度大于 ERM,则产生负面生态效 应的可能将会大于 75%.

对墨水河的 17 个表层站位 PAHs 单体进行风险评估(数值见表 1),结果表明,绝大多数单体的浓度 均小于其相应的 ERL 值,表明研究区域不存在严重的生态风险.但是在墨水河中下游 M8—M16 站位中 Flu、Phe、BaA、Chr、BbF、BkF、BaP 等 7 种单体的浓度介于 ERL 于 ERM 之间,偶尔产生负面生态效应, M9—M16 站位中 DahA 的浓度超过了 ERM,存在经常产生负面生态效应的可能.ERL/ERM 的结果与墨 水河流域 PAHs 的分布相一致,在墨水河中下游污染严重的区域,产生负面生态效应的可能性较高. 2.3.2 平均效应区间中值商法(M-ERM-Q)

M-ERM-Q 是由 Long 等<sup>[8]</sup>提出的用于定量预测海洋和河口沉积物中多种污染物(金属、PCBs、PAHs 等)综合毒性,进而划分各站位风险级别的综合生态风险分析方法<sup>[19]</sup>.其计算公式为:

$$M-REM-Q = \frac{\sum (C_i / ERM_i)}{n}$$
(1)

式中 *C<sub>i</sub>*为 PAHs 单体的浓度, ERM<sub>i</sub>为其对应的区间效应中值浓度, *n* 为 PAHs 单体的总数.当 M-ERM-Q 值<0.1, 具有生态风险的可能性比较小; M-ERM-Q 值在 0.11—0.5 之间时, 具有中低生态风险; M-ERM-Q 值在 0.51—1.5 之间时, 具有中高生态风险; 当 M-ERM-Q 值>1.5 时, 具有高生态风险<sup>[20]</sup>.

分析结果显示,墨水河上游(M1—M7)和入海口(M17、M18)的 M-REM-Q 值小于 0.11,具有较低的 综合生态风险;中下游 M8—M9、M11—M16 站位 M-REM-Q 值在 0.11—0.5 之间,具有中低综合生态风 险;M10 站位 M-REM-Q 值大于 0.5,具有中高综合生态风险.该结果同样符合墨水河流域的 PAHs 分布 情况,在 PAHs 浓度高的站位存在着中低综合生态风险,存在中高综合生态风险的 M10 站位也正是 PAHs 总浓度最高的站位,表明 PAHs 的浓度越高,造成的生态风险等级也越高.

## 3 结论(Conclusion)

(1)本研究测定了墨水河 17 个表层沉积物样品中 16 种优控 PAHs 的含量,总浓度介于 196.51— 8549.33 ng·g<sup>-1</sup>之间,平均浓度为 3320.03 ng·g<sup>-1</sup>.

(2)墨水河表层沉积物中 PAHs 的环数分布以高环为主.轻重比、分子比值、PCA-MLR 等 3 种方法 分析确定该地区 PAHs 的主要来源为混合源(煤炭、生物质和汽油燃烧源)、柴油燃烧源和石油源, 3 种 来源对总 PAHs 的贡献分别为 59.8%、26.0%和 14.2%.3 种方法的分析结果具有良好的一致性.

(3) ERL/ERM 分析表明,墨水河中下游偶尔会产生负面的生态风险.M-ERM-Q 分析表明,墨水河 上游和入海口处的综合生态风险较低,中下游则具有中低综合生态风险.

#### 参考文献(References)

- [1] ARIAS A H, VAZQUEZ-BOTELLO A, TOMBESI N, et al. Presence, distribution, and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Bahía Blanca estuary, Argentina[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 160(1-4): 301-314.
- [2] SUN J H, WANG G L, CHAI Y, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009, 72(5): 1614-1624.
- [3] LIN Y, DENG W, LI S, et al. Congener profiles, distribution, sources and ecological risk of parent and alkyl-PAHs in surface sediments of

Southern Yellow Sea, China[J]. Science of The Total Environment, 2017, 580(3): 1309-1317.

- [4] LI J F, DONG H, ZHANG D H, et al. Sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Bohai Sea and northern part of the Yellow Sea, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 96(1-2): 485-490.
- [5] CULOTTA L, STEFANO C D, GIANGUZZA A, et al. The PAH composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsala (Italy)[J]. Marine Chemistry, 2006, 99(1): 117-127.
- [6] DENG W, LI X G, LI S Y, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment of mud areas in the East China Sea using diagnostic ratios and factor analysis [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 70(1-2): 266-273.
- [7] 岳敏,谷学新,邹洪,等. 多环芳烃的危害与防治[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2008, 24(3): 40-44.
   YUE M, GU X X, ZOU H, et al. Killer of health -polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition), 2008, 24(3): 40-44(in Chinese).
- [8] 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.
- [9] WANG X C, SUN S, MA H Q, et al. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, 52(2): 129-138.
- [10] 许云竹,花修艺,董德明,等. 地表水环境中 PAHs 源解析的方法比较及应用[J]. 吉林大学学报:理学版, 2011, 49(3): 565-574.
   XU Y Z, HUA X Y, DONG D M, et al. Comparison among methods of source apportionment of pahs and their application in surface water analysis[J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2011, 49(3): 565-574(in Chinese).
- [11] 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.
- [12] CHEN C F, CHEN C W, DONG C D, et al. Assessment of toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan[J]. Science of The Total Environment, 2013, 463-464(5): 1174-1181.
- [13] PANDEY P K, PATEL K S, LENICEK J. Polycyclic aromatic hydrocarbon: need for assessment of health risks in India Study of an urbanindustrial location in India[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1999, 59(3): 297-319.
- [14] LEMIEUX P M, LUTES C C, SANTOIANNI D A. Emissions of organic air toxics from open burning: A comprehensive review [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2004, 30(1): 1-32.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] MARR L C, KIRCHSTETTER T W, HARELY A. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(18): 3091-3099.
- [18] PAROLINI M, BINELLI A, MATOZZO V, et al. Persistent organic pollutants in sediments from the Lagoon of Venice—A possible hazard for sediment-dwelling organisms[J]. Journal of Soils and Sediments, 2010, 10(7): 1362-1379.
- [19] MCCREADY S, BIRCH G F, LONG E R, et al. Predictive abilities of numerical sediment quality guidelines in Sydney Harbour, Australia, and vicinity[J]. Environment International, 2006, 32(5): 638-649.
- [20] HUANG W, WANG Z, YAN W. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Zhanjiang Bay and Leizhou Bay, South China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(9): 1962-1969.