

银川市湖泊、河流沉积物中 PAHs 污染特征及风险评价

党丽慧,丁润梅,王一帆,杨惠芳,张鹏举,田大年* (宁夏医科大学公共卫生与管理学院,宁夏 银川 750004)

摘要: 为了解银川市湖泊及城市河流沉积物中多环芳烃(PAHs)污染状况及生态风险,于 2018 年 4~5 月在银川市各湖泊及城市河流采集 17 个表层沉积物样品,采用气相色谱质谱(GC-MS)检测样品中 PAHs 含量.结果表明,银川市湖泊及城市河流表层沉积物中 16 种 PAHs 总含量范围为 767.35~3961.53ng/g,平均值为 2129.86ng/g,与国内外沉积物中 PAHs 污染状况相比,银川市湖泊及城市河流沉积物中 PAHs 污染处于较高水平.来源解析表明,银川市湖泊及城市河流沉积物中主要的污染来源为石油及煤炭等生物质的不完全燃烧.通过效应区间低中值法分析沉积物中 PAHs 的生态风险评价结果显示,部分采样点表层沉积物中菲的含量超过效应区间中值(ERM);沉积物质量标准法(SQSS)分析沉积物中 PAHs 生态风险结果表明,萘、苊检测含量在可能效应浓度值(PEL)与频繁效应浓度值(FEL)之间,菲的检测含量高于 FEL;风险商值法分析显示萘、苊、菲、荧蒽风险熵值 $RQ>1$.综合分析认为沉积物中多环芳烃的污染可能会造成一定程度的生态风险.

关键词: 表层沉积物; 多环芳烃; 污染特征; 来源; 生态风险

中图分类号: X524 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2019)05-2202-08

Pollution characteristics and risk assessment of PAHs in sediments of lakes and rivers in Yinchuan city. DANG Li-hui, DING Run-mei, WANG Yi-fan, YANG Hui-fang, ZHANG Peng-ju, TIAN Da-nian* (College of Public Health and Management, Ningxia Medical University, Yinchuan 750004, China). *China Environmental Science*, 2019,39(5): 2202~2209

Abstract: To understand the pollution status and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Yinchuan, a total of 17 surface sediment samples were collected from lakes and urban rivers in Yinchuan City from April to May 2018. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to detect the content of PAHs. The results showed that the total content of 16 PAHs in sediment of lakes and urban rivers in Yinchuan City ranged between 767.35 and 3961.53ng/g with an average of 2129.86ng/g. Compared with the pollution status of PAHs in sediments at home and abroad, the pollution status of PAHs in Yinchuan was at a high level. Source analysis showed that the main source of PAHs in sediments in Yinchuan City were incomplete combustion of petroleum and coal. The method of effects range low (ERL) and effects range median (ERM) were used to evaluate the ecological risk of PAHs in sediments. The result showed the content of Phe in surface sediments of some sampling points exceed ERM. Sediment Quality Standards (SQSSs) showed the contents of Nap and Ace were between the possible effect level (PEL) and the frequent effect level (FEL), and the content of Phe was higher than FEL. Risk quotient analysis showed that the risk quotient (RQ) of Acy, Ace, Phe, and Fla were higher than 1.0. The pollution of PAHs in sample sediments may cause ecological risks.

Key words: surface sediments; polycyclic aromatic hydrocarbons; pollution characteristics; sources; ecological risk

多环芳烃(PAHs)作为全球性的有机污染物,普遍存在于环境中,是具有致癌、致畸性和致基因突变等三致特性的持久性有机污染物,其中以致癌性最为突出^[1].美国环境保护总署(EUSEPA)在 1976 年确定了 16 种 PAHs 作为最有可能引起或存在潜在致癌作用的优先控制物名录.环境中 PAHs 来源包括自然来源及人为来源.人为来源主要发生在有机物质的不完全燃烧^[2-4].环境中的多环芳烃可通过大气颗粒物直接沉降到表层水及土壤中^[5].借助多环芳烃的疏水性及水相的孔隙性,实现固相沉积物-水相之间的物质交换及浓度分配^[6-7].沉积物及土壤中 PAHs 含量作为多环芳烃污染的源和汇,可反映环境污染长期状况,而城市河流及湖泊的污染状况可反映当

地生活及工业对环境的影响,同时对人群健康风险的评价也尤为重要^[8].但是,目前国内研究主要集中于中东部地区及沿海城市^[9-11],西北平原研究较少,针对黄河流域及其周边地区如兰州、西安市等可见少量报道^[12-14].

银川市作为宁夏回族自治区首府,拥有丰富的煤炭及矿产资源,黄河引水及农田排灌水蓄积成具有当地特色的湿地生态资源,素有塞上湖城之称.随着城镇化速度不断加快,人口总数、重工业比例、交通运输和煤炭消耗量的变化等原因都加大了城市

收稿日期: 2018-09-28

基金项目: 宁夏高等学校科学研究项目(NGY2018-87)

* 责任作者, 副教授, tiandanian@163.com

多环芳烃污染^[15-17],而对于银川市当地多环芳烃的污染研究报道较少,李彤超等^[18]于 2009 年采集的银川平原及其周边地区 37 个表层土壤中多环芳烃检测含量为 17.2~1199.3ng/g,2015~2016 年针对颗粒物中 PAHs 的污染调查提示煤炭燃烧及交通运输业均有影响^[19],目前尚未发现对于银川市内湖泊及城市河流沉积物中多环

芳烃污染状况的报道.本次研究对银川市湖泊及城市河流沉积物中多环芳烃污染特征进行调查,并针对来源提出污染控制建议,从而降低生态环境风险.

1 材料与方法

1.1 样品采集及保存

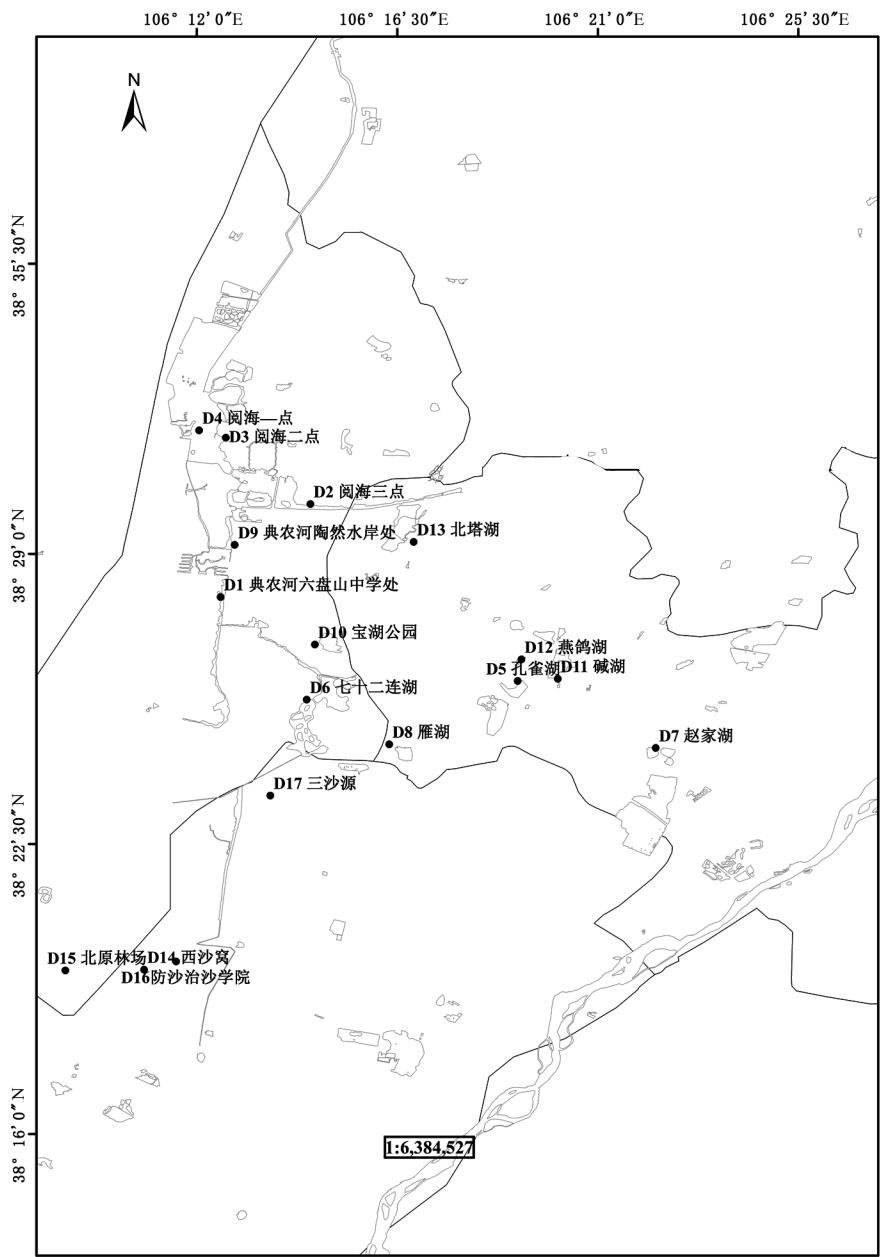


图 1 采样点示意
Fig.1 Sampling sites

于 2018 年 4~5 月在银川市湖泊及城市河流进行采样,现场利用手动采泥器采集湖底表层沉积物 5cm,共采样 17 处,将采集到的样品置于干燥阴凉处

阴干,研磨并过 80 目筛,密封袋中冷冻保存至分析. 采样点具体分布见图 1.其中典农河为城区内河流,流经银川市永宁县、金凤区、西夏区、贺兰县;阅海、

七十二连湖、孔雀湖、燕鸽湖、北塔湖为当地湿地水源;宝湖、雁湖为人工湖泊,赵家湖、三沙源在郊区形成湖泊后进行了人工建设;西沙窝、北原林场、防沙治沙学院则为城郊区河流。

1.2 试剂与仪器

本实验所用主要试剂有:16 种 USEPA 优先控制 PAHs 的混合标样(美国 Supelco 公司),二氯甲烷,无水硫酸钠(分析纯,上海广诺化学科技有限公司),氯化钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。主要仪器有:旋转蒸发仪(上海鄞城汇鑫科技有限公司),气相色谱质谱联用仪(GC/MS-QP2010, SHIMADZU CORPORATION)精密电子天平(METTLER TOLEDO),氮吹仪(HGC-96A,天津恒奥科技发展有限公司)。

1.3 样品预处理

用电子天平准确称量 10.0000g 过筛沉积物样品,加入等量的无水硫酸钠和 3.0000g 清洗打磨后的铜片,以去除沉积物中的水分和硫,用滤纸包好。加入 150mL 的二氯甲烷,索氏提取 24h,萃取结束后,将萃取液移至旋转蒸发仪,蒸发浓缩至 1mL,用 40mL 正己烷淋洗硅胶/氧化铝层析柱(层析柱采用干法填充,从下至上依次为 6cm 氧化铝,12cm 硅胶和 1cm 无水硫酸钠),弃去淋洗液,再将浓缩后的萃取液加入层析柱中,用二氯甲烷与正己烷(体积比为 3:7)的混合液淋洗。淋洗液浓缩至 1mL,加入正己烷定容至 5mL,密封保存于冰箱(-4℃)待测。测定前将定容至 5mL 的样品使用氮吹仪吹至 1mL。低温保存,待 GC/MS 测定。

1.4 仪器分析

采用 GC/MS-QP2010 分析 16 种 PAHs 污染物,色谱柱为 AOC-20Si MS(30m×0.25mm×0.25μm),色谱柱程序升温为初始温度 60℃,以 10℃/min 升温至 200℃保持后 1min,再以 10℃/min 升温至 310℃保持

10min。质谱条件:电子轰击 EI 离子源,离子源温度 230℃,恒线速度为 40cm/s,数据采集模式为选择离子扫描(SIM),溶剂延迟时间为 4min。进样口温度为 280℃,进样方式为不分流进样,进样量为 1.0μL。

1.5 质量控制

样品分析的过程中同时设置平行样、方法空白以及加标回收实验进行质量保证与质量控制。加标回收率实验通过在空白沉积物样品中加入 1.0mL 400μg/L PAHs 混标,进行提取和测定,按照上述同样的预处理方法进行样品处理,分析测定每种化合物的方法回收率。方法检测限以基质样品中能够产生 3 倍信噪比(3S/N)的样品量确定,以 10 倍的信噪比(10S/N)为定量限。同时为了保证定性及定量的准确性,每分析 10 个样品均添加某一特定浓度的标准样品重新校正化合物的保留时间和峰面积。经测定,除萘的回收率(58.6%)较低外,其余 15 种 PAHs 的回收率均较高,为 70.8%~122.8%,检测限为 0.16~1.8ng/g,均满足定量分析要求。PAHs 的标准曲线线性良好,相关系数在 0.9938~0.9995 之间,平行样的相对标准偏差为 2.2%~10.7%,方法空白试验中 16 种 PAHs 均未检出。

2 结果与讨论

2.1 银川市湖泊及城市河流表层沉积物中各单体 PAHs 含量及分布特征

银川市湖泊及城市河流表层沉积物中 17 个采样点多环芳烃的分析结果表明,16 种优先控制的 PAHs 均有检出(表 1),总的 PAHs 的含量范围为 767.35~3961.53ng/g,平均值为 2129.86ng/g,北塔湖(D13)PAHs 检出含量最低,为 767.35ng/g,典农河(D1)、阅海二点(D2)、西沙窝(D14)、三沙源(D17)含量较高,分别为 3461.97,3707.12,3961.53, 3106.75ng/g。

表 1 银川市湖泊及城市河流表层沉积物中 PAHs 含量(ng/g)
Table 1 Concentrations of PAHs in surface sediments of lakes and urban rivers in Yinchuan (ng/g)

采样点		Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	Bap	InP	DBA	BghiP	PAHs
典农河六盘山中学处	D1	n.d.	26.17	20.68	n.d.	2974.27	n.d.	282.25	95.60	19.04	n.d.	18.57	n.d.	6.09	8.67	8.66	1.96	3461.97
阅海三点	D2	2.71	33.60	107.86	n.d.	1580.06	22.43	300.19	n.d.	29.33	3.94	27.08	n.d.	10.18	9.32	8.98	7.67	2143.34
阅海二点	D3	0.65	21.32	86.65	n.d.	3006.46	n.d.	509.84	n.d.	27.20	n.d.	25.40	n.d.	1.97	8.78	9.67	9.19	3707.12
阅海一点	D4	1.07	46.85	189.37	20.64	170.49	35.55	688.26	n.d.	37.80	12.62	43.92	n.d.	10.98	9.47	9.95	11.08	1288.05
孔雀湖	D5	90.00	68.62	171.40	43.48	443.03	105.14	523.86	n.d.	30.28	0.38	30.32	n.d.	15.16	9.16	9.73	6.26	1546.83

续表 1

采样点		Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	Bap	InP	DBA	BghiP	PAHs
七十二连湖	D6	1.94	16.36	26.91	n.d.	1447.43	n.d.	504.97	88.07	23.59	0.00	19.36	n.d.	7.97	9.39	9.81	6.72	2162.52
赵家湖	D7	n.d.	31.69	99.28	n.d.	1664.81	26.20	771.37	n.d.	28.59	2.13	28.62	n.d.	16.89	9.37	9.69	9.30	2697.93
雁湖	D8	n.d.	16.56	15.59	n.d.	1249.58	n.d.	292.94	107.07	19.28	n.d.	15.75	n.d.	2.49	8.67	8.14	2.26	1738.33
典农河陶然水岸处	D9	n.d.	42.36	66.51	n.d.	298.31	53.33	382.92	n.d.	145.43	130.45	363.07	129.69	110.11	123.32	39.22	177.16	2061.89
宝湖公园	D10	n.d.	81.65	107.66	28.22	373.34	44.47	1228.77	n.d.	63.41	22.51	16.29	n.d.	11.00	9.40	9.59	2.04	1998.34
碱湖	D11	n.d.	38.14	36.79	n.d.	306.69	101.30	872.21	n.d.	15.05	n.d.	15.17	n.d.	11.48	9.16	8.42	2.04	1416.46
燕鸽湖	D12	n.d.	65.56	138.85	6.97	332.83	76.93	373.22	n.d.	25.43	n.d.	18.14	n.d.	5.31	8.95	9.73	3.36	1065.28
北塔湖	D13	n.d.	41.87	40.90	n.d.	13.55	0.71	580.66	n.d.	34.64	6.21	18.00	n.d.	11.22	9.14	8.51	1.94	767.35
西沙窝	D14	n.d.	45.13	118.97	n.d.	3257.09	2.97	429.94	n.d.	31.27	11.70	22.99	n.d.	15.02	9.21	8.51	8.73	3961.53
北原林场	D15	n.d.	36.63	56.47	n.d.	156.59	33.18	628.00	n.d.	21.96	n.d.	14.91	n.d.	1.94	9.03	8.99	1.95	969.63
防沙治沙学院	D16	n.d.	70.12	146.27	n.d.	1790.41	40.51	n.d.	n.d.	20.94	n.d.	20.01	n.d.	6.12	9.13	8.61	2.24	2114.38
三沙源	D17	886.28	33.68	43.96	n.d.	1466.98	n.d.	450.59	112.28	38.32	13.95	25.06	n.d.	16.54	9.02	8.22	1.90	3106.75

注:n.d.表示未检出.

表 2 银川市湖泊及城市河流表层沉积物中各单体 PAHs 含量的描述统计

Table 2 Descriptive statistics of the concentration of PAHs in surface sediments of lakes and urban rivers

多环芳烃	PAHs	含量范围 (ng/g)	平均值 (ng/g)	检出率 (%)
萘	Nap	0~886.28	57.80	35.29
萘烯	Acy	16.36~81.65	42.14	100.00
萘	Ace	15.59~189.37	86.71	100.00
芴	Flu	0~43.48	5.84	23.53
菲	Phe	13.55~3257.09	1207.76	100.00
蒽	Ant	0~105.14	31.92	70.59
荧蒽	Flt	0~1228.77	518.82	94.12
花	Pyr	0~112.28	23.70	23.53
苯并 a 蒽	BaA	15.05~145.43	35.97	100.00
蒽	Chr	0~130.48	11.99	52.94
苯并 b 荧蒽	BbF	14.91~363.07	42.51	100.00
苯并 k 荧蒽	BkF	0~129.69	7.63	5.88
苯并 a 花	Bap	1.94~110.11	15.32	100.00
二苯并 ah 蒽	DBA	8.14~39.22	10.85	100.00
茚并 1-2-3-ed 花	InP	8.67~123.32	15.83	100.00
苯并 ghi 花	BghiP	1.90~177.16	15.05	100.00

各单体 PAHs 检出含量见表 2.BkF 检出率最低,仅在 D9(陶然水岸)检出,Flu、Pyr 检出率较低,为 23.53%;Flt 检出率在 90.00%以上,Acy、Ace、Phe、BaA、BbF、Bap、InP、DBA、BghiP 检出率均达到 100.00%.多环芳烃单体主要以 Phe、Flt 为主,平均含量分别为 1207.76ng/g、518.82ng/g.在 17 个采样点中,Phe 的含量范围为 13.55~3257.09ng/g,西沙窝(D14)含量最高,可能是由于西沙窝河流上游有火电厂及炼油厂,受煤炭燃烧及燃油排放影响较为严重;荧蒽在采样点 D10 处检出含量最高,为 1228.77ng/g,可能是由于宝湖公园冬季焚烧芦苇秸秆,导致多环

芳烃污染增加,经沉降使沉积物中含量增高.

根据 Baumard 等^[20]对沉积物中 PAHs 污染分级标准:沉积物中 PAHs 总量为 0~100,100~1000,1000~5000,>5000ng/g 时,分别处于轻度、中度、高度和重度污染,17 个采样点,11.76%表层沉积物中 PAHs 含量在 100~1000 之间,处于轻度污染;88.23%个样点表层沉积物中 PAHs 含量在 1000~5000 之间,处于高度污染水平.

表 3 与国内外其他地区表层沉积物中 PAHs 的比较
Table 3 Comparison of PAHs in surface sediments with other regions

地区	总含量范围(ng/g)	平均含量(ng/g)	文献来源
银川市湖泊及城市河流	767.35~3961.53	2129.86	本文
滦河口	7.5~74.3	37.4	[10]
温州城市河流	21.0~11990.48	410	[7]
杭埠-丰乐河	71.3~3372	938	[22]
太湖及周边河流	770~4200	1631	[23]
马鞍山市内河	555.70~33690.20	6755.25	[24]
福州内河	84.3~2248.1	899.6	[25]
大冶湖	35.94~2 032.73	940.61	[26]
滴水湖	7.23~114.30	40.98	[27]
厦门杏林湾	413.00~2 748.81	949.56	[28]
泰国湾	2.6~78.1	19.4	[29]
法国城市河流	572~4235	1966	[30]

与国内外相关研究比较,银川市湖泊及城市河流表层沉积物中的多环芳烃的浓度远高于滦河口、杭埠-丰乐河、太湖及周边流域、滴水湖及泰国湾的含量,平均含量高于温州城市河流、大冶湖、福州内河及法国城市河流,低于马鞍山市内河含量,相对其他地区的湖泊、河流,银川市湖泊及城市河流中多

环芳烃的污染程度处于较高的水平,这可能是由于银川市水源来源主要为农田退水、雨水等,这些来水本身就携带了部分多环芳烃^[21],同时银川市工业发展及生活取暖对煤炭能源需求量增多,城市发展及交通运输业使得多环芳烃产生量增多^[12,15],并向沉积物不断沉降,使得该地区沉积物中 PAHs 的含量较高,结果如表 3 所示.

2.2 银川市湖泊及城市河流沉积物中 PAHs 组成分析

由图 2 可见,17 个采样点沉积物中多环芳烃污染情况平均为 3 环>4 环>5 环>6 环>2 环.2 环 PAHs 在各个采样点中占比较低,仅在 D5(孔雀湖)、D17(三沙源)采样点 2 环占比达到 5.82%、28.53%,其余各点均在 1%以下,可能与水相与沉积相之间物质的迁移有关,低分子量 PAHs 容易溶解水中,在环境中易于被生物富集、降解和光降解;D9 采样点(典农河陶然水岸处)4 环、5 环、6 环占比达 77.67%,与其他各点比较,高环占比比较高,典农河陶然水岸出现高环 PAHs 较高的情况可能是由于该地地处交通要道,车流量大,汽车尾气造成的污染较为严重.

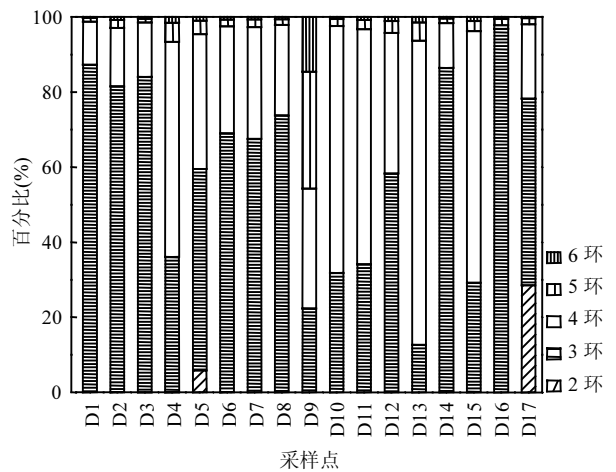


图2 PAHs 组成结构分析情况
Fig.2 Constitution of PAHs in surface sediments

2.3 银川市湖泊及城市河流沉积物中 PAHs 来源解析

2.3.1 特征比值法 环境介质中多环芳烃的主要来源为人为来源,包括石油泄漏及化石燃料、木材、煤炭等生物质燃烧,本次研究采用分子比值法 $\text{Inp}/(\text{Inp}+\text{BgHiP})$ 、 $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$ 来解析表层沉积物中 PAHs 的主要来源^[24], $\text{Inp}/(\text{Inp}+\text{BgHiP})<0.2$,PAHs 主要为石油源; $0.2<\text{Inp}/(\text{Inp}+\text{BgHiP})<0.5$, PAHs 主要

来源为石油燃烧; $\text{Inp}/(\text{Inp}+\text{BgHiP})>0.5$,PAHs 主要来源为生物质燃烧; $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})<0.2$,PAHs 主要来源为石油源; $0.2<\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})<0.3$,PAHs 主要来源为石油燃烧, $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})>0.3$,PAHs 主要来源为生物质燃烧.

图 3 为 $\text{Inp}/(\text{Inp}+\text{BgHiP})$ 、 $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$ 计算结果与污染源解析结果,由图可知,D9、D4 采样点表层沉积物中 PAHs 的主要来源为石油燃烧产生,D3、D7、D14 采样点表层沉积物中 PAHs 的主要来源为石油及生物质不完全燃烧产生的混合来源,其他各采样点表层沉积物中 PAHs 的主要来源为煤炭等生物质的燃烧.

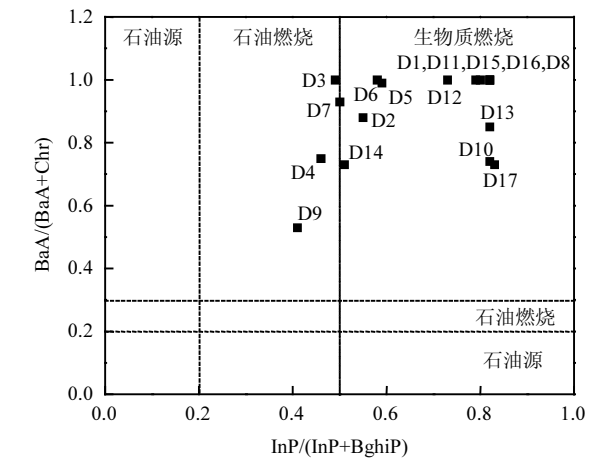


图3 各采样点沉积物中 PAHs 来源
Fig.3 Sources of PAHs in sediments from various sampling sites

表 4 因子特征值和方差贡献率			
Table 4 Factor eigenvalue and variance contribution rate			
因子	特征值	方差贡献(%)	累积方差贡献率(%)
1	7.981	49.879	49.879
2	3.649	22.805	72.684
3	1.341	8.381	81.065
4	1.115	6.968	88.033
5	0.693	4.333	92.366
6	0.487	3.046	95.412
7	0.343	2.146	97.558
8	0.283	1.766	99.324
9	0.077	0.482	99.806
10	0.019	0.116	99.922
11	0.007	0.046	99.968
12	0.004	0.027	99.995
13	0.001	0.004	99.998
14	0.000	0.002	100.000

2.3.2 主成分分析法 通过提取主成分分析法,对

采样点表层沉积物中 PAHs 的来源进行解析,进行方差极大旋转后转换成主成分因子进行分析,提取因子特征值大于 1,由表 4 可知,前 4 个提取因子初始特征值大于 1,前 4 个因子的总方差累计 88.03%,可以作为主成分进行因子提取。

表 5 因子载荷矩阵
Table 5 Factor load matrix

多环芳烃	因子			
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
萘(Nap)	-0.073	-0.278	0.659	0.587
蒽(Act)	0.098	0.839	-0.003	0.305
苊(Ace)	-0.009	0.758	-0.352	0.43
芴(Flu)	-0.027	0.787	0.26	0.235
菲(Phe)	-0.286	-0.55	-0.471	0.292
蒽(Ant)	0.22	0.77	0.079	-0.027
荧蒽(Flt)	-0.046	0.463	0.503	-0.539
芘(Pyr)	-0.217	-0.713	0.453	0.235
苯并 a 蒽(BaA)	0.958	0.048	0.119	0.043
蒽(Chr)	0.986	-0.055	0.064	0.035
苯并 b 荧蒽(BbF)	0.993	-0.087	-0.037	0.03
苯并 k 荧蒽(BkF)	0.992	-0.11	-0.028	-0.003
苯并 a 芘(Bap)	0.986	-0.06	0.036	0.049
茚并 1-2-3-ed 芘(InP)	0.993	-0.106	-0.028	-0.004
二苯并 ah 蒽(DBA)	0.993	-0.067	-0.038	-0.01
苯并 ghi 芘(BghiP)	0.991	-0.101	-0.061	0.001

由表 4、5 可见,PAHs 旋转后因子载荷矩阵,提取的前 4 个因子累计解释了总方差的 88.033%。因子 1 的载荷为 49.879%,主要为 BaA、Chr、BbF、BkF、Bap、InP、DBA、BghiP,其中 BaA、Chr 为煤燃烧指示物,BbF、BkF、Bap 指示燃油燃烧来源^[26],InP、DBA、BghiP 主要由汽车尾气产生^[31];因子 2 的载荷为 22.805%,主要为 Acy、Ant、Ace、Flu,Flu、Ant 指示秸秆等生物质及化石燃料燃烧污染源^[23],Acy、Ace 代表石油源污染^[32];因子 3 的载荷为 8.388%,以 Nap、Flt、Pyr、Phe 为主,Flt、Pyr、Phe 为煤炭燃烧指示物;因子 4 的载荷为 6.97%,以 Nap、Acy 为主,代表石油源污染。综上分析认为银川市湖泊及城市河流沉积物中多环芳烃污染源主要为燃油及煤炭、秸秆等生物质的不完全燃烧。

2.4 生态风险评价

2.4.1 效应区间低中值法及沉积物质量标准法 由表 6 可见,采用效应区间低中值法所选取采样点表层沉积物中 Nap、Acy、Ace、Flu、Ant、Fla 检测含量均高于 ERL(效应区间低值)低于 ERM(效应区

间中值),Phe 含量在 D1、D2、D3、D7、D14、D16 采样点超过了 ERM,这表明部分多环芳烃单体在银川市湖泊及城市河流表层沉积物中可能已经造成负面影响,另外,尚无最低安全值的 BbF、BkF、InP 和 BghiP 在 17 个采样点均有一定含量的检出,提示其可能对生态及健康存在潜在威胁,需加以关注。

同时应用沉积物质量标准法(SQSs)评价沉积物中 PAHs 生态风险,使用加拿大魁北克省 2006 年颁布的沉积物质量标准将 PAHs 各组分阈值划分为 5 个阈值,分别为生物毒性影响的罕见效应浓度值(REL)、临界效应浓度值(TEL)、偶然效应度值(OEL)、可能效应浓度值(PEL)和频繁效应浓度值(FEL),这 5 个阈值的划分可作为环境管理执行对策的参考标准^[31],按照加拿大魁北克省的沉积物质量标准评价研究表层沉积物中 PAHs 的污染水平,其结果如表 6 所示,Flu、Ant、Pyr、Chr、Bap、DBA 检测含量在 TEL 与 OEL 之间,需要进一步确定对生态环境的危害性;Acy、Flt、BaA 检测含量在 OEL 与 PEL 之间,提示 Acy、Flt、BaA 可能对生态环境造成危害;Nap、Ace 检测含量在 PEL 与 FEL 之间,提示 Nap、Ace 对生态环境存在威胁;Phe 检测含量高于 FEL,提示 Phe 的污染可能已经造成部分地区生态环境的破坏。

表 6 沉积物质量基准法及质量标准法阈值及评价结果

Table 6 Threshold and evaluation result of sediment quality guidelines and quality standard

PAHs	沉积物质量基准		沉积物中检测含量 w (ng/g)	加拿大魁北克沉积物 PAHs 质量评价标准				
	ERL	ERM		REL	TEL	OEL	PEL	FEL
	(ng/g)	(ng/g)						
Nap	160	2100	0~886.28	17	35	120	390	1200
Acy	16	500	16.36~81.65	3.3	5.9	30	130	340
Ace	44	640	15.59~189.37	3.7	6.7	21	89	940
Flu	19	540	0~43.48	10	21	61	140	1200
Phe	240	1500	13.55~3257.09	25	42	130	520	1100
Ant	85.3	1100	0~105.14	16	47	110	240	1100
Flt	600	5100	0~1228.77	47	110	450	2400	4900
Pyr	665	2600	0~112.28	29	53	230	880	1500
BaA	261	1600	15.05~145.43	14	32	120	390	760
Chr	384	2800	0~130.48	26	57	240	860	1600
BbF	-	-	14.91~363.07	-	-	-	-	-
BkF	-	-	0~129.69	-	-	-	-	-
Bap	430	1600	1.94~110.11	11	32	150	780	3200
DBA	63.4	260	8.14~39.22	3.3	6.2	43	140	200
InP	-	-	8.67~123.32	-	-	-	-	-
BghiP	-	-	1.9~177.16	-	-	-	-	-

注:-表示无数据。

2.4.2 风险熵值法(risk quotients,RQ) 根据公式 $RQ = EXP/TRV$ 计算,式中 EXP 为暴露浓度(ng/g), TRV 为毒性参考(ng/g),通常选取一致性 PAHs 阈值效应浓度值 (Consensus-based threshold effect concentrations, TEC),具体数值见表 7^[33].银川市湖泊及城市河 PAHs 风险熵值如表 7 所示,RQ>1 的化合物被认为具有潜在的生态风险,根据分析结果可认为化合物 Acy、Ace、Phe、Fla 风险熵值均大于 1,说明这些单体 PAHs 处于中等污染,可造成一定程度的生态风险,需要进一步研究风险区污染状况,提出合理的污染控制策略.

表 7 表层沉积物中 PAHs 风险熵值
Table 7 Risk quotient of PAHs in surface sediments

PAHs	TEC(ng/g)	EXP(ng/g)	RQ
Nap	176	57.80	0.328
Acy	5.87	42.14	7.179
Ace	6.71	86.71	12.923
Flu	77.4	5.84	0.075
Phe	204	1207.76	5.920
Ant	57.2	31.92	0.558
Flt	423	518.82	1.227
Pyr	195	23.70	0.122
BaA	108	35.97	0.333
Chr	166	11.99	0.072
BbF	n/a	42.51	—
BghiP	170	15.05	0.089
DBA	33	10.85	0.329
BaP	150	15.32	0.102
InP	200	15.83	0.079

注:—表示无数据.

3 结论

3.1 银川市湖泊及城市河流表层沉积物中 PAHs 含量范围为 767.35~3961.53ng/g,平均值为 2129.86ng/g,菲、荧蒽单体检出浓度较高,沉积物中多环芳烃主要以 3 环、4 环、5 环为主.与国内外其他湖泊及沉积物相比,银川市湖泊及城市河流表层沉积物中 PAHs 含量处于较高水平.

3.2 银川市湖泊及城市河流表层沉积物中 PAHs 主要来源为燃烧源,产生于石油及煤炭等生物质的不完全燃烧.

3.3 效应区间低中值分析银川市表层沉积物中 PAHs 生态风险的结果显示,Nap、Acy、Ace、Flu、Ant、Fla 检测含量均高于 ERL 低于 ERM,部分采样点表层沉积物中 Phe 含量超过 ERM,沉积物质量标

准法(SQSSs)分析沉积物 PAHs 生态风险结果表明,Nap、Ace 检测含量在 PEL 与 FEL 之间,Phe 检测含量高于 FEL,提示 Nap、Ace、Phe 的污染可能已经造成部分地区生态风险.

参考文献:

[1] 韩向云,昌盛,付青,等.北江汛期清远段多环芳烃的污染特征与风险评估 [J]. 环境科学研究, 2018,31(01):61-69.
Han X Y, Chang Sh, Fu Q, et al. Pollution characteristics and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in Qingyuan section of Beijiang in flood season [J]. Environmental Science Research, 2018, 31(1):61-69.

[2] Abdel-Shafy H I, Mansour M S M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation [J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2016,25(1):107-123.

[3] Mirza R, Mohammadi M, Faghiri I, et al. Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment samples from the northern part of the Persian Gulf, Iran [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014,186(11):7387-7398.

[4] Mirza R, Mohammadi M, Faghiri I, et al. Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment samples from the northern part of the Persian Gulf, Iran [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014,186(11):7387-7398.

[5] Bozlaker A, Muezzinoglu A, Odabasi M. Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,153(3):1093-1102.

[6] Yang Z, Feng J, Niu J, et al. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from Yangtze River sediment cores during periods of simulated resuspension [J]. Environmental Pollution, 2008,155(2): 366-374.

[7] 徐红,汪青,华德武,等.芜湖市沉积物-水体 PAHs 扩散行为研究 [J]. 中国环境科学, 2018,38(8):3094-3103.
Xu H, Wang Q, Hua D W, et al. Sediment-water diffusion of PAHs in Wuhu city, China. [J]. China Environmental Science, 2018,38(8): 3094-3103.

[8] 周婕成,陈振楼,毕春娟,等.温州城市河流中多环芳烃的污染特征及其来源 [J]. 环境科学, 2012,33(12):4226-4236.
Zhou J Ch, Chen Zh L, Bi Ch J, et al. Pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic dydrocarbons in urban rivers of Wenzhou city [J]. Environment Science, 2012,33(12):4226-4236.

[9] 赵学强,袁旭音,李天元,等.环太湖河流沉积物中 PAHs 的空间分布、毒性及源解析 [J]. 农业环境科学学报, 2015,34(2):345-351.
Zhao X Q, Yuan X Y, Li T Y, et al. Spatial distribution, toxicity and source analysis of PAHs in sediments from rivers around Taihu lake [J]. Journal of Agricultural Environmental Science, 2015,34(2):345-351.

[10] 段晓勇,印萍,刘金庆,等.口表层沉积物中重金属和多环芳烃的分布、来源及风险评估 [J]. 中国环境科学, 2016,36(4):1198-1206.
Duan X Y, Yin P, Liu J Q, et al. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Luan River estuary: distributions, sources and ecological risk assessments [J]. China Environmental Science, 2016,36(4):1198-1206.

[11] Hamid N, Syed J H, Junaid M, et al. Elucidating the urban levels, sources and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Pakistan: Implications for changing energy demand [J]. Science of

- The Total Environment, 2018,619-620:165-175.
- [12] 张旭. 黄河流域不同季节水相、沉积物和土壤中多环芳烃分布、来源和风险评价 [D]. 北京: 北京交通大学, 2017.
- Zhang X. Distribution, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil in different seasons of the Yellow river basin [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2017.
- [13] 李亚. 兰州市不同环境介质中 PAHs 污染特征及其健康风险评价 [D]. 兰州: 兰州大学, 2017.
- Li Y. Pollution characteristics and health risk Assessment of PAHs in different environmental media in Lanzhou city [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2017.
- [14] 王文岩, 张娟, 李雪芳, 等. 西安城郊水体中多环芳烃污染特征及来源辨析 [J]. 干旱地区农业研究, 2015,33(5):201-206.
- Wang W Y, Zhang J, Li X F, et al. Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in water of Xi'an outskirt region [J]. Agricultural Research in Arid Regions, 2015,33(5):201-206.
- [15] 徐洁. 上海快速城市化进程对多环芳烃湖泊沉积演变的影响研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2017.
- Xu J. Study on the effect of Shanghai rapid urbanization on sediment evolution of polycyclic aromatic hydrocarbon [D]. Shanghai: East China Normal University, 2017.
- [16] Cao H, Chao S, Qiao L, et al. Urbanization-related changes in soil PAHs and potential health risks of emission sources in a township in Southern Jiangsu, China [J]. Science of The Total Environment, 2017,575:692-700.
- [17] 华德武, 汪青, 徐红, 等. 芜湖市交通区表层土壤多环芳烃与黑碳研究 [J]. 中国环境科学, 2018,38(6):2253-2263.
- Hua D W, Wang Q, Xu H, et al. polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in surface soil from traffic area in Wuhu, china [J]. China Environmental Science, 2018,38(6):2253-2263.
- [18] 李彤超, 李伟, 袁辰怡, 等. 银川平原及周边地区表层土壤中多环芳烃分布特征 [J]. 农业环境科学学报, 2014,33(11):2136-2142.
- Li T Ch, Li W, Yuan Ch Y, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil of Yinchuan plain and surrounding areas [J]. Journal of Agricultural Environmental Science, 2014,33(11):2136-2142.
- [19] 田大年, 丁润梅, 蔡倩, 等. 银川市大气 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中多环芳烃的污染特征 [J]. 现代预防医学, 2017,44(20):3672-3676.
- Tian D N, Ding R M, Cai Q, et al. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Yinchuan city [J]. Modern Preventive Medicine, 2017,44(20):3672-3676.
- [20] Baumard P, Budzinski H, Garrigues P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998,(5):765-776.
- [21] 方树星, 刘海锋, 史彦文. 宁夏引黄灌区水资源利用研究 [J]. 人民黄河, 2004,(7):31-32.
- Fang Sh X, Liu H F, Shi Y W. Study on water resources utilization of Yellow river irrigation district in Ningxia [J]. Yellow River, 2004,(7):31-32.
- [22] 吴兴国, 方冰芯, 李玉成, 等. 杭埠_丰乐河表层沉积物中多环芳烃污染特征、来源分析及生态风险评价 [J]. 环境化学, 2017,36(2):420-429.
- Wu Y G, Fang B X, Li Y Ch, et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Hangbu-Fengle river: Pollution characteristics, potential source and risk assessment [J]. Environmental Chemistry, 2017,36(2):420-429.
- [23] 康杰, 胡健, 朱兆洲, 等. 太湖及周边河流表层沉积物中 PAHs 的分布、来源与风险评价 [J]. 中国环境科学, 2017,37(3):1162-1170.
- Kang J, Hu J, Zhu Zh Zh, et al. Distribution, source and risk assessment of PAHs in surface sediments from Taihu lake and its surrounding rivers [J]. China Environmental Science, 2017,37(3):1162-1170.
- [24] 胡文, 张海婷, 张永敏, 等. 马鞍山市内河沉积物中多环芳烃分布特征、来源及生态风险 [J]. 环境科技, 2018,31(3):50-56.
- Hu W, Zhang H T, Zhang Y M, et al. Distribution characteristics, sources and ecological risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rivers of Maanshan City [J]. Environmental Technology, 2018,31(3):50-56.
- [25] 陈卫锋, 倪进治, 杨红玉, 等. 福州内河沉积物中多环芳烃的分布、来源及其风险评价 [J]. 中国环境科学, 2010,30(12):1670-1677.
- Chen W F, Ni J Zh, Yang H Y, et al. Distribution, sources and ecological risks of PAHs in inland river sediments of Fuzhou City [J]. China Environmental Science, 2010,30(12):1670-1677.
- [26] 张家泉, 胡天鹏, 邢新丽, 等. 大冶湖表层沉积物-水中多环芳烃的分布、来源及风险评价 [J]. 环境科学, 2017,38(1):170-179.
- Zhang J Q, Hu T P, Xing X L, et al. Distribution, source and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment and water from Daye lake [J]. Environmental Science, 2017,38(1):170-179.
- [27] 程启明, 黄青, 廖祯妮, 等. 厦门杏林湾水系表层沉积物中 PAHs 分析与风险评估 [J]. 环境科学, 2015,36(1):179-185.
- Chen Q M, Huang Q, Liao Zh N, et al. Analysis and risk assessment of PAHs in surface sediments of Xinglin bay water system in Xiamen [J]. Environmental Science, 2015,36(1):179-185.
- [28] 贾晋璞, 王薛平, 毕春娟, 等. 滴水湖及其鲫鱼体内 PAHs 分布特征与影响因素分析 [J]. 中国环境科学, 2015,35(11):3414-3421.
- Jia J P, Wang X P, Bi Ch J, et al. The distribution characteristics of PAHs and the influencing factors in Dishui lake and crucian carp [J]. China Environmental Science, 2015,35(11):3414-3421.
- [29] Hu L, Shi X, Qiao S, et al. Sources and mass inventory of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gulf of Thailand: Implications for pathways and energy structure in SE Asia [J]. Science of The Total Environment, 2017,575:982-995.
- [30] Kanzari F, Syakti A D, Asia L, et al. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France [J]. Science of The Total Environment, 2014,478:141-151.
- [31] Ma W, Li Y, Qi H, et al. Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a northeastern urban city, China [J]. Chemosphere, 2010,79(4):441-447.
- [32] 张明, 唐访良, 吴志旭, 等. 千岛湖表层沉积物中多环芳烃污染特征及生态风险评价 [J]. 中国环境科学, 2014,34(1):253-258.
- Zhang M, Tang F L, Wu Zh X, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Qiandao lake [J]. China Environmental Science, 2014,34(1):253-258.
- [33] Weinstein J E, Crawford K D, Garner T R, et al. Screening-level ecological and human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in stormwater detention pond sediments of Coastal South Carolina, USA [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010,178(1-3):906-916.

作者简介: 党丽慧(1994-), 女, 宁夏中卫市人, 宁夏医科大学硕士研究生, 主要研究方向为环境污染物分析及环境卫生学研究。