doi:10.3969/j.issn.1001-4616.2025.03.002

长江上游农业区河流沉积物多环芳烃的赋存特征、来源及其风险

张明礼[1,2,3],吴含芝[1],王延华[1,2,3],郭佳怡[1]

(1.南京师范大学地理科学学院,江苏 南京 210023)
(2.江苏省地理信息资源开发与利用协同创新中心,江苏 南京 210023)
(3.南京师范大学虚拟地理环境教育部重点实验室,江苏 南京 210023)

[**摘要**] 随着长江流域社会与经济的快速发展,人为活动导致多环芳烃(PAHs)在水体、沉积物、气溶胶等环境介质中逐渐积累,环境污染日益加剧并对周边的生态环境和人体健康造成危害. 为探究长江上游典型农业区域河流沉积物中 PAHs 赋存特征、来源及生态风险,以重庆永川区境内河流表层沉积物为研究对象,利用高效液相色谱仪检测沉积物中 16 种 PAHs 浓度,利用特征比值法、主成分分析、效应区间值以及苯并[a]芘(BaP)毒性当量法进行来源解析和生态风险评估. 结果表明:①城市河段沉积物的 PAHs 污染水平显著高于农业区域河段沉积物的 PAHs 污染;②生物质、煤炭和液态化石燃料等的燃烧是该区域 PAHs 的主要来源;③PAHs 各单体均超过了效应区间低值,过半的单体浓度超过了效应区间中值,具有较大的生态风险. 本研究结果为重庆农业区河流沉积物中 PAHs 污染控制和生态风险评价提供一定的理论指导和技术支持,对保护长江流域生态环境具有重要的现实意义.

[**关键词**] 沉积物,多环芳烃,赋存特征,生态风险
[**中图分类号**]X524;G353.1　[**文献标志码**]A　[**文章编号**]1001-4616(2025)03-0010-11

Occurrence Characteristics, Sources, and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in River Sediments of Argicultural Region in Upper Reaches of the Yangtze River

Zhang Mingli[1,2,3], Wu Hanzhi[1], Wang Yanhua[1,2,3], Guo Jiayi[1]

(1.School of Geography, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)
(2.Jiangsu Center for Collaborative Innovation in Geographical Information Resource Development and Application, Nanjing 210023, China)
(3.Key Laboratory of Virtual Geographic Environment of Ministry of Education, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: With the rapid social and economic development in the Yangtze River Basin, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) caused by human activities have gradually accumulated in environmental media such as water bodies, sediments, and aerosols, resulting in increasing environmental pollution and posing harm to the surrounding ecological environment and human health. To investigate the occurrence characteristics, sources, and ecological risks of PAHs in river sediments of typical agricultural areas in the upper reaches of the Yangtze River, surface sediments of rivers in Yongchuan District, Chongqing, are selected as the research objects. High-performance liquid chromatography is used to detect the concentration of 16 PAHs in the sediments, and methods such as characteristic ratio analysis, principal component analysis, effect interval values, and benzo[a]pyrene toxic equivalency quotient (TEQ_{BaP}) are employed for source apportionment and ecological risk assessment. The results show that: ①The level of PAHs pollution in urban river segments is significantly higher than that in agricultural river segments. ②Combustion of biomass, coal, and liquid fossil fuels is identified as the main source of PAHs in this region. ③All individual PAHs exceed the effect range-low value,

收稿日期:2024-03-25.
基金项目:国家重点研发计划专项(2021YFC3201502).
通讯作者:张明礼,博士,副教授,研究方向:土壤侵蚀与流域环境演变、土地利用与景观生态、地理课程与教学论. E-mail:zhangmingli@njnu.edu.cn

and more than half of them exceed the effect range-median value, posing a considerable ecological risk. The findings of this study provide theoretical guidance and technical support for the pollution control and ecological risk assessment of PAHs in river sediments in agricultural areas of Chongqing and are of significant practical importance for protecting the ecological environment of the Yangtze River Basin.

Key words: sediment, polycyclic aromatic hydrocarbons, occurrence characteristics, ecological risk

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons,PAHs)是环境中普遍存在的一类芳香族有机污染物,是持久性有机污染物(POPs)的典型代表[1]. PAHs 由两个或两个以上苯环组成,具有高毒性(致癌、致畸、致突变)、持久性和生物累积能力,严重危害自然环境与人类健康[2]. 1976 年,PAHs 被美国环境保护署列为优先控制污染物,其中 7 种被指定为潜在的人类致癌物[3]. 随着社会和经济的不断发展,密集的人为活动如石油类产品的精炼和泄漏、木材等有机物的燃烧、工农业废水排放以及车辆尾气排放等[4]导致环境中的 PAHs 不断积累. PAHs 具有疏水性、蒸气压低、辛醇-水分配系数高等特点[5-8],极易附着在微粒上进行迁移转化、贮藏沉淀和富集,因此在水环境中 PAHs 容易与颗粒态的悬浮物质结合而埋藏到沉积物中[9-11]. 河流是陆地自然物质和人为污染物进入海洋的重要渠道,约 85%的陆地物质通过河流径流进入海洋[8,12-13]. 因此,沉积物作为 PAHs 的重要来源与归宿,对其进行深入研究对于理解 PAHs 污染具有重要意义.

前人对我国河流沉积物中 PAHs 污染的研究多集中在工业化和城镇化水平较高的中东部地区以及入海河口,如长江[14-17]、黄河[18-19]、淮河[20]、珠江[21-22]等,对西部地区的河流沉积物中 PAHs 的研究相对较少. 重庆市位于中国西部,是长江上游最大的经济中心和水陆交通枢纽. 随着社会发展,工业与农业活动日益频繁,其产生的污水、废气不断增加,有毒有机污染物的输入使得河流生态风险加剧,环境污染形势严峻. 污染物的积累不仅会影响到当地人体的健康,破坏生态平衡,而且还会影响长江中下游地区. 本研究以重庆市典型的农业区的两条河流为研究对象,对临江河和圣水河沉积物进行采集,分析沉积物中 PAHs 的赋存特征,同时结合社会发展、人为活动对其空间分布特征进行探讨,并对其污染来源及生态风险进行评估. 本研究不仅有助于深入了解长江上游典型农业区域河流 PAHs 的污染状况及特征,而且对区域环境污染防治及生态治理工作具有重大意义.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

永川区(105°37′37″~106°05′06″E,28°56′16″~29°34′23″N)地处重庆市西部,紧邻四川盆地东南部,位于长江上游北岸,是成渝的重要水陆枢纽. 区域内属于亚热带季风性湿润气候. 地势北高南低,平均海拔在 300 m 左右. 全区面积 1 576 km^2,辖 7 个街道、16 个镇,常住人口 114.8 万人. 农业用地是区域内主要的用地类型(如图 1),约 53 825.49 hm^2. 永川区境内河流水位变化较大,部分河流受城镇影响,接纳了大量的生活生产污水. 污水在何埂镇纳入圣水河,向东汇入长江.

永川区作为全国城乡融合发展试验区,现代服务业与高效农业融合发展,交通便捷,成为交通物流枢纽地区,经济呈较快增长,但同时面临着多重环境挑战,如农业发展中秸秆焚烧、肥料施用量不断增加、畜禽养殖规模扩大导致污染排放量增加,环境整治措施却显得不足.

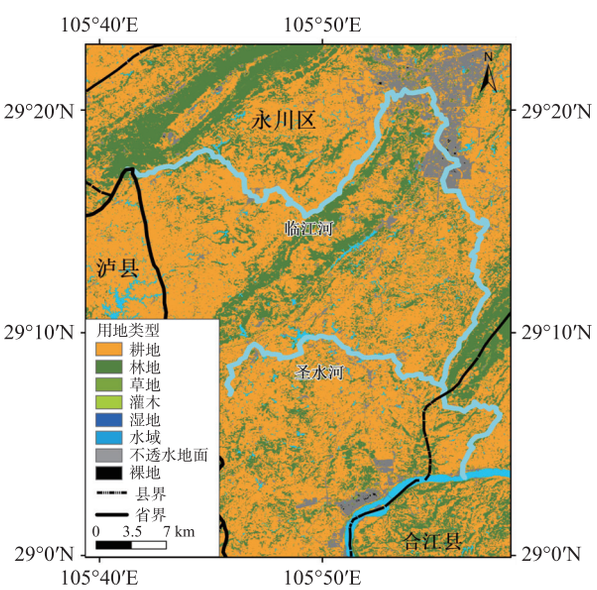


图 1 研究区土地利用

Fig. 1 Land use in the study area

1.2　样品采集

本研究以永川区境内的圣水河和临江河为研究对象. 2022 年 7 月,对临江河和圣水河的河流沉积物进行了采集,共采集了 27 个样品. 临江河与圣水河分别设置了 10 个(L1~L8、L10、L11)和 17 个(S1~S10、S12~S15、S17~S19)沉积物采样点(图 2). 收集好的沉积物样品被立即运到实验室,在-20 ℃冰箱内冷冻保存. 使用冷冻干燥机(DGJ-10C,博登,上海)将沉积物样品进行冷冻干燥处理. 温度和压强分别设置为-60 ℃与 6 Pa. 完成样品冷冻干燥、去除动植物残体后,使用研磨仪进行研磨处理并过 100 目筛. 研磨后的样品避光保存.

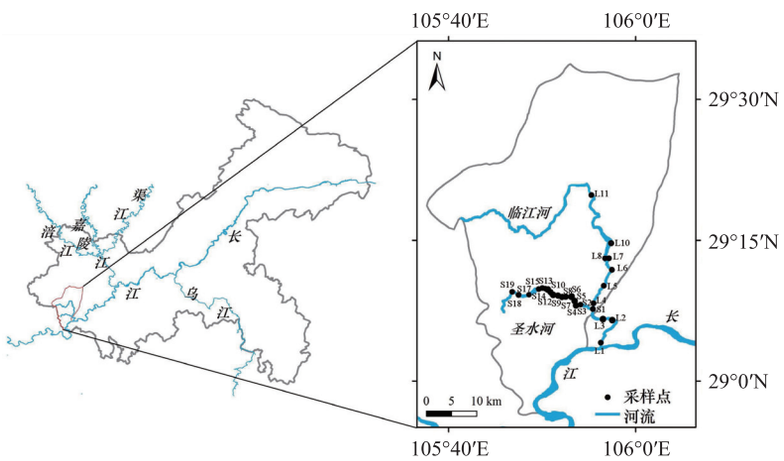


图 2　研究区位置及采样点

Fig. 2　Location of the study area and sampling points

1.3　样品处理与分析

1.3.1　多环芳烃的提取与分析

称取(2±0.002)g 样品放入萃取池中,以正己烷与二氯甲烷的 1∶1 混合溶液作为萃取剂和洗脱剂. 采用加速溶剂萃取仪(ASE350,赛默飞,美国)提取样品中的 PAHs. 程序设置为 110 ℃,循环 3 次. 将萃取液转移到 250 mL 圆底烧瓶,旋转蒸发至 1 mL. 使用干净的玻璃胶头滴管将浓缩液转移至 SPE 固相萃取柱进行分离纯化,并使用 200 mL 鸡心瓶收集洗脱出的溶液. SPE 固相萃取柱自上而下依次填充经活化后的无水硫酸钠、硅胶和无水硫酸钠,三者质量比 1.5∶1∶1.5. 吸取 15 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶液清洗圆底烧瓶的内壁,然后将其加入 SPE 固相萃取柱中进行固相分离. 用 5 mL 混合溶液淋洗 SPE 固相萃取柱 3 次,最后加入 5 mL 正己烷. 将鸡心瓶收集的洗脱液再次旋转蒸发至 0.5 mL,然后加入 5 mL 乙腈进行溶液置换. 再次旋转蒸发至 0.5 mL,使用洁净的玻璃胶头滴管将其转移至样品瓶内,最后用乙腈定容至 1 mL,待测.

使用高效液相色谱仪(LC-20AD,岛津,日本)对分离纯化后的样品进行分析. 流动相为色谱级的乙腈、高纯水以及乙腈和高纯水的 1∶1 溶液. 柱温设置为 40 ℃,紫外检测波长为 225 nm,进样量为 10 μL. 测样前,使用 3 mL/min 的高流速程序冲洗管路约 30 min. 管路冲洗完成后,将程序设置为 1 mL/min 低流速,并安装色谱柱(反相柱 Inertsil ODS-P(250×4.6 mm I.D.,5 μm),岛津,日本),待基线稳定后开始样品测试. 标准样品和测试样品全部检测完成后,制作标准曲线读取 PAHs 浓度. 采用高效液相色谱仪结合外部标准进行校准,标准参考物质(16PAH Mix in Acetonitrile-80017IH)在不同的稀释度下使用. 标准参考物质包含美国环保署优控的 16 种 PAHs,分别为萘(Nap)、苊(Acy)、二氢苊(Ace)、菲(Phe)、蒽(Ant)、芴(Flu)、荧蒽(Fluo)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、䓛(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、苯并[g,h,i]芘(BghiP). 选择七点校准曲线(31.5、62.5、125、250、500、1 000、2 000 ng/mL)对 PAHs 进行定量测定.

1.3.2　质量控制与保证

实验过程中所使用的化学药剂均为色谱级别. 玻璃器材在使用前,被置于 450 ℃高温中烘烤,以尽可能去除残留的有机质. 16 种 PAHs 的标准曲线相关系数设置为 R^2>0.999 7,满足定量分析要求. PAHs 的提取与

分离过程中,每组设置 3 个平行样品、空白样品及空白加标样品以确保试验数据精确可靠. 平行样品之间的相对标准差均小于 0.2,PAHs 的检出限为 3.65~9.39 ng/g,空白加标样品的回收率为 67.2%~118.1%.

1.4 数据处理与分析

采用特征比值法和主成分分析法对沉积物中的 PAHs 进行来源鉴定. 特征比值法,又称异构体比值法,是一种常用于 PAHs 的源解析方法[23-26]. 其由于简便易行的特点,被广泛应用于环境中 PAHs 来源的快速定性判断. 为了进一步验证特征比值法在来源分析中的有效性,本研究还使用 SPSS26 软件对 16 种 PAHs 的浓度数据进行了分析,并提取了特征值大于 1 的因子. 通过效应区间值、毒性当量法对生态风险、毒性进行评价[27]. BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、InP 和 DBA 这 7 类美国环境保护署优先控制的 PAHs 具有致癌性. 以 BaP 的毒性作为评估其他 PAHs 毒性的标准(毒性当量因子:BaA——0.1;Chr——0.01;BbF——0.1,BkF——0.1;BaP——1;InP——0.1;DBA——1),从而计算出 PAHs 的总毒性当量浓度(TEQ). 这种方法目前在国际上被广泛使用,作为一种定量评价方法,可以有效地评估环境介质中每种化合物的毒性程度[28]. 计算公式如下:

$$TEQ_{BaP} = \sum C_i \times TEF_i,$$

式中,TEQ_{BaP}代表毒性当量浓度,C_i 是 PAHs 单体 i 浓度,TEF_i 是 PAHs 单体 i 的毒性当量因子.

2 结果与讨论

2.1 永川区河流沉积物中 PAHs 的赋存特征

2.1.1 沉积物中 PAHs 的浓度与组成特征

临江河和圣水河沉积物中 PAHs 的分析结果表明,16 种单体 PAHs 均有检出. PAHs 浓度为 1 790.64~24 623.51 ng/g,均值为 3 004.76 ng/g. 临江河沉积物中 PAHs 浓度为 2 089.74~24 623.50 ng/g,均值为 3 398.04 ng/g. 圣水河沉积物中 PAHs 浓度为 1 790.64~4 177.88 ng/g,均值为 2 777.80 ng/g. 与相关研究比较发现(表 1),临江河沉积物的 PAHs 浓度及平均浓度显著高于黄河、珠江、太湖及周边河流、银川市湖泊及城市河流、哥伦比亚考卡河,明显低于我国马鞍山市内河、新加坡沿海地区和澳大利亚布里斯班河. 圣水河沉积物的 PAHs 浓度与太湖及周边河流、银川市湖泊及城市河流、哥伦比亚考卡河的 PAHs 浓度相当,高于黄河、珠江沉积物的 PAHs 浓度,并且显著低于临江河、马鞍山市内河、新加坡沿海地区、澳大利亚布里斯班河的 PAHs 浓度. 近年来随着成渝经济圈的快速发展,作为长江上游最大的经济中心和水陆交通枢纽的重庆市,日益受到人类活动的干扰和有毒有机污染物的输入影响. 其中,永川区发展快速,大量电子商务产业园区、机器人产业园区和智能产业园区等工业园区在城区布局发展. 另外,一些农业园区如圣水湖现代农业园区等沿河岸集聚构成产业集群发展. 产业的发展也导致了人口的涌入,居民供暖对燃煤的需求不断增加,再加交通运输行业的快速发展[23],导致了 PAHs 在河流中的大量积累.

表 1 不同地区河流沉积物中 PAHs 浓度对比

Table 1 Comparison of PAHs concentration in river sediments from different areas

研究区	种类	浓度范围/(ng/g)	均值/(ng/g)	采样时间	参考文献
临江河	16	2 089.74~24 623.50	3 398.04	2022 年	本研究
圣水河	16	1 790.64~4 177.88	2 777.80	2022 年	本研究
黄河	16	181.00~1 583.00	810.00	2013 年	[24]
珠江	17	1.40~40.90	14.70	2016 年	[21]
太湖及周边河流	16	770.00~4 200.00	1 631.00	2015 年	[25]
马鞍山市内河	16	555.70~33 690.20	6 755.25	2016 年	[26]
银川市湖泊及城市河流	16	767.35~3 961.53	2 129.86	2018 年	[27]
新加坡沿海地区	22	13 630.00~84 920.00	—	2003 年	[29]
澳大利亚布里斯班河	16	4 429.00~13 348.00	—	2012 年	[30]
哥伦比亚考卡河	16	nd~3 739.00	1 028.00	2010—2011 年	[31]

注:"nd"表示原文未检测到,"—"表示数据空缺.

各采样点 PAHs 环数组成如图 3 所示. 总的来看,永川区河流沉积物样品中 PAHs 的环数组成为:3 环>4 环>6 环>5 环>2 环,平均所占比例分别是 40.93%、28.08%、16.07%、13.47%、1.45%. 其中,2 环 PAHs 在各沉积物中占比较低. 这与党丽慧等[27]对银川市湖泊、河流沉积物中 PAHs 的研究结果一致. 低分子量

PAHs 沸点较低的特性使其更容易在水中溶解挥发,并且极易在环境中被生物富集与降解,因此低环 PAHs 主要呈现溶解状态[27]. 临江河采样点多处于城市河段,其沉积物中的 4 环、5 环和 6 环 PAHs 的比例达到 83.92%. 高分子量 PAHs 通常指示 PAHs 污染来源于煤炭、柴油、汽油、天然气燃烧和尾气排放[32-36]. 临江河距离市区较近,众多产业园区沿河岸聚集,人为活动导致大的工厂排放频繁,并且该区域交通流量较大,机动车尾气排放严重. 可以初步判定,该区域 PAHs 是以燃烧产物的形式排放,并且通过气溶胶运输以及干湿沉降的方式进入沉积物[37]. 圣水河的各点位环数组成与整个研究区的环数组成呈现相似的规律,3 环 PAHs 所占比例最高. 3 环 PAHs 通常来源于生物质的不完全燃烧,说明圣水河沉积物中高浓度的 3 环 PAHs 可能与周围居民取暖、烹饪以及秸秆燃烧所带来的 PAHs 污染密切相关.

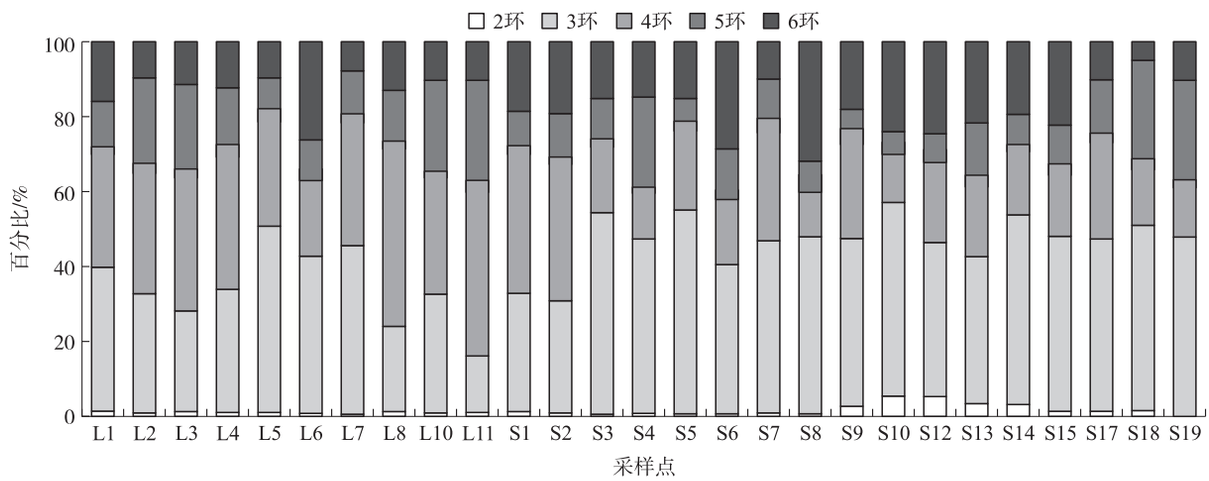


图 3　各采样点 PAHs 组成结构百分比

Fig. 3　Percentage of PAHs composition structure in each sampling point

2.1.2　沉积物中 PAHs 的空间分布特征

临江河与圣水河沉积物中 PAHs 空间分布如图 4 所示. 临江河不同河段的沉积物 PAHs 浓度差异较大,上游最高,为 4 453.48～24 623.51 ng/g;中游次之,为 2 089.74～4 453.48 ng/g;下游最低,为 3 225.04～4 209.35 ng/g. 圣水河上游与中、下游河段沉积物中 PAHs 浓度差异较小,上游浓度为 1 838.19～2 471.81 ng/g,中、下游浓度为 1 790.64～4 177.88 ng/g. 比较两河流沉积物中 PAHs 浓度,临江河沉积物中 PAHs 平均浓度高于圣水河沉积物中 PAHs 平均浓度. 该区域 PAHs 浓度最高的是临江河的 L11,PAHs 浓度最低的是圣水河的 S3. 一方面,临江河下游为圣水河与临江河的交汇河段,圣水河的部分污染物也随着水流进入临江河并在此沉积;另一方面,临江河下游为圣水河和临江河汇入长江的连接口,会受到长江航运带来的原油污染. 相较于临江河沉积物中 PAHs 污染,圣水河河岸土地利用方式以耕地为主,林地、草地相间分布,流域内城镇居民较少,工业废水排放也较少,沉积物中 PAHs 的污染水平较低.

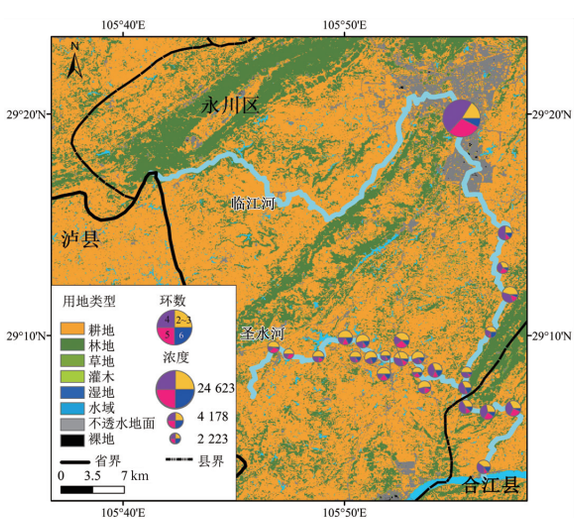


图 4　沉积物中 PAHs 空间分布

Fig. 4　Spatial distribution of PAHs in sediments

临江河与圣水河沉积物中 PAHs 在不同的河段空间差异显著,可能与河流周边的土地利用方式及人类活动有关. 临江河上、中、下游 PAHs 浓度空间分布特征表现为:上游>中游>下游. 临江河中游与下游的土地利用方式以耕地和林地为主,两岸有零散的乡镇居民点,总体受人为活动的影响干扰较轻,因此沉积物中 PAHs 浓度相比上游显著降低. 临江河上游河段靠近城区,城市化水平较高,城市居民密集,工业园区众多,交通运输量大,导致城市燃煤、化石能源消耗以及工业废水和生活污水排放量增多,产生的污染物可

能会以大气沉降或地表径流等多种方式进入河流,造成该河段 PAHs 污染严重. 不同于临江河 PAHs 浓度空间分布规律,圣水河沉积物中 PAHs 浓度空间分布特征表现为中、下游比上游略高. 中、下游浓度高可能是因为周围有众多的农业园区、果园等,如位于何埂镇的点位 S5、S6、S7、S8 附近有名优果园、联盟村柑橘经济园地、水产养殖场和现代农业园区等,点位 S13 岸边的土地以水田为主,多种植水稻,残留在农田中的农用薄膜、农作物的化肥和农药残留等会造成污染,进而以多种方式进入河流,导致该区域 PAHs 浓度较高. 上游土地利用方式以林地为主,相较于中、下游较重的农业活动,该区域受污染较轻,PAHs 的污染水平较低. 流域内农业活动频繁且存在作物焚烧等现象,可能导致环境介质中 PAHs 增多[38]. 该区域沉积物中 PAHs 浓度远远高于其他环境介质. 大气颗粒物中 PAHs 浓度为 1.09~103.00 ng/m^3[39-40],土壤中 PAHs 浓度为 33.10~2 543.00 ng/g[40]. 以往研究表明大气湿沉降和干沉降是大气中的污染物进入土壤、水体等其他环境介质的重要途径[39-42]. 朱韵西[41]和夏微微[42]对重庆典型城区的水体以及大气颗粒物之间的 PAHs 水气迁移交换进行研究,发现河流水体中的多环芳烃类化合物的浓度具有显著的干湿季差异. 雨季强降水导致颗粒物质吸附的 PAHs 大量进入水体,水气交换通量为 57.40~105.00 ng/(m^2·d)[39]. PAHs 的同系物在悬浮颗粒物-水体系中的分配行为不同导致其在颗粒相中的浓度高于溶解相. 朱琳跃[40]对 PAHs 在大气、水体、土壤以及沉积物中的分布、迁移和通量进行研究,发现土壤及沉积物中 PAHs 主要来源于大气沉降. PAHs 的干、湿沉降通量分别为 23.10~556.00 ng/(m^2·d)和 90.60~2 300.00 ng/(m^2·d). PAHs 在大气迁移的过程中,致癌类 PAHs 的变化显著高于低环 PAHs.

2.2 永川区河流沉积物中 PAHs 来源解析

不同区域人文地理条件、经济发展水平和能源结构的差异,使得环境中 PAHs 也不尽相同. 本研究通过特征比值法和主成分分析法进行源分析,探究永川区河流沉积物中 PAHs 的可能来源.

2.2.1 特征比值法

本研究选择了稳定性较好的 Ant/(Ant+Phe)、BaA/(BaA+Chr)、Fluo/(Fluo+Pyr)和 InP/(InP+BghiP)这 4 组特征比值[43-44]作为初步判断永川区河流沉积物中 PAHs 来源的依据(表 2).

表 2 沉积物中 PAHs 特征比值

Table 2 Characteristic ratio of PAHs in sediments

指标	比值		
	石油源	液态化石燃料燃烧	煤炭、生物质燃烧
Ant/(Ant+Phe)	<0.10	>0.10	>0.10
BaA/(BaA+Chr)	<0.20	0.20~0.35	>0.35
Fluo/(Fluo+Pyr)	<0.40	0.40~0.50	>0.50
InP/(InP+BghiP)	<0.20	0.20~0.50	>0.50

由图 5 可知,临江河与圣水河沉积物样品中 Ant/(Ant+Phe)比值为 0.30~0.91,均大于石油源产生的 PAHs 特征比值,指示 PAHs 来源于煤炭、生物质和液态化石燃料燃烧. 仅有 L3 与 L8 的 BaA/(BaA+Chr)比值为 0.20~0.35,指示 PAHs 来源于液态化石燃料燃烧. 其余所有采样点的 BaA/(BaA+Chr)比值均大于 0.35,由此可以推断出永川区河流沉积物中 PAHs 污染主要是煤炭和生物质燃烧产生的. 根据 Ant/(Ant+

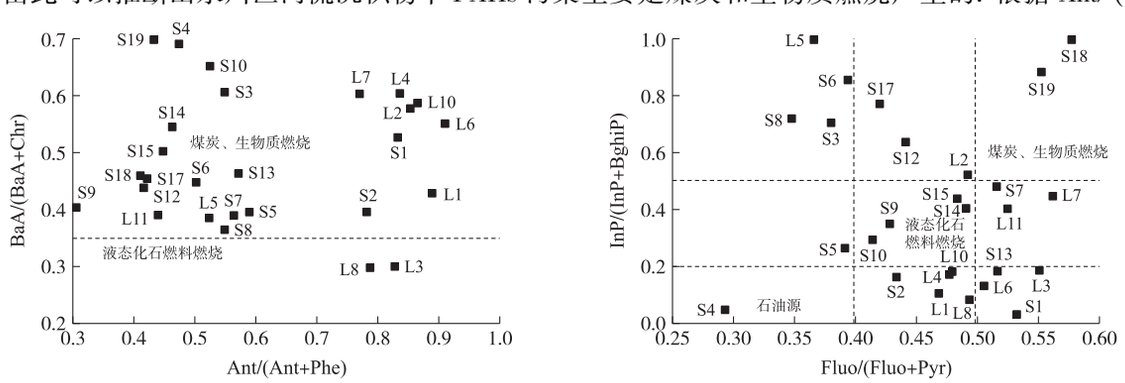


图 5 沉积物中 PAHs 特征比值判源

Fig. 5 Characteristic ratio of PAHs in sediments to determine source

Phe)和 BaA/(BaA+Chr)比值可以确定永川区河流沉积物中 PAHs 污染来源于液态化石燃料、煤炭和生物质等的燃烧,即高温燃烧. Fluo/(Fluo+Pyr)比值为 0.29~0.58,其中 21 个点位沉积物样品的 Fluo/(Fluo+Pyr)比值大于 0.40. InP/(InP+BghiP)比值为 0.03~1.00,其中 17 个采样点 InP/(InP+BghiP)比值大于 0.20. InP/(InP+BghiP)比值指示燃烧源大部分来源于液态化石燃料以及煤炭、生物质,少量来源于石油源,沉积物中 PAHs 的来源复杂.

具体而言,临江河上游的污染主要来源于液态化石燃料的燃烧. 这是因为该河段毗邻主城区,工业园区密集,人口集中,使得居民生活和工业活动所需的供暖、烹饪等产生的柴油、汽油、天然气燃烧增加. 同时,交通繁忙也导致了汽车尾气排放日益增多. 相比之下,临江河中、下游地区污染则以煤炭和生物质燃烧为主. 这主要是因为中、下游地区的土地利用主要为农业用地和林地、草地,河岸分布着零散的乡镇居民点. 这些地区虽然人类活动相对较少,但仍存在秸秆燃烧和使用液化石油气作为厨房燃料的情况. 圣水河的情况则略有不同. 圣水河下游地区的污染主要来自煤炭、生物质和液态化石燃料的燃烧,少量来自石油源. 这主要是因为圣水河岸的土地利用以耕地为主,林地和草地相间,并存在一定数量的农业园区. 尽管流域内城镇居民较少,但除了生活所需的液化石油气外,还存在农业生产中秸秆燃烧及农业机械燃料燃烧产生的石油类污染源. 而圣水河上游则主要以生物质燃烧为主,这可能是因为该区域土地利用主要为草地和菜地,居民在生活中主要使用木柴、煤炭等作为燃料进行取暖和烹饪. 对比临江河和圣水河发现,临江河呈现更明显的燃烧来源特征,临江河穿城而过,有发达的交通网络,附近有工业园区,并且河流两岸有较多村庄,因此 PAHs 的燃烧源可能与交通排放、工业燃烧煤和居民生活燃煤有关,期间产生的 PAHs 通过大气干湿沉降和地表径流进入河流,吸附在沉积物中积累.

综合特征比值来看,永川区河流沉积物中 PAHs 污染除了极个别点位有石油源泄露影响外,主要受到煤炭、生物质和液态化石燃料等燃烧综合影响,指示为燃烧污染的特征.

2.2.2　主成分分析法

主成分分析之前,进行 KMO 检验和巴特利球体检验[44]. 本研究的 KMO 检验值为 0.86,说明永川区河流沉积物中 PAHs 数据适合进行主成分分析. 主成分提取结果见表 3,提取出了 2 个主成分,累计方差为 79.96%.

表 3　沉积物中 PAHs 因子载荷值(成分矩阵)

Table 3　Factor loading values(component matrix)for PAHs in sediments

PAHs	PC1	PC2	PAHs	PC1	PC2	PAHs	PC1	PC2
Nap	0.82	0.18	Fluo	0.97	−0.21	BaP	0.93	−0.16
Ace	0.42	0.57	Pyr	0.98	−0.18	InP	0.64	0.36
Acy	0.91	−0.13	BaA	0.98	−0.14	DBA	0.87	0.17
Flu	0.72	0.39	Chr	0.97	−0.11	BghiP	0.87	−0.01
Phe	0.77	0.44	BbF	0.98	−0.14	总方差解释率/%	53.25	27.71
Ant	0.54	−0.39	BkF	0.98	−0.13			

PC1 解释了总方差的 52.25%,主要负荷为 Nap、Acy、Flu、Phe、Ant 低环组分和 Fluo、Pyr、BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、InP、DBA、BghiP 中高环组分,其中 Nap 指示原油泄露[24],Acy、Flu 指示焦炉污染[45],Phe、Ant、Fluo、Pyr 指示煤燃烧[32],BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、InP、DBA、BghiP 指示燃烧柴油或汽油的交通源[45-46,33-35]. PC2 解释了总方差的 27.71%. Ace 和 Phe 具有较高的载荷. 其中,Ace 指示生物质燃烧[47],Phe 则指示煤炭燃烧[32]. 由主成分分析可知,永川区河流沉积物中 PAHs 主要来源于煤炭燃烧、交通污染源、焦炉污染、木柴燃烧和部分石油泄漏,其中以生物质、煤炭燃烧和交通污染源为主,这一结果和特征比值法一致.

2.3　永川区河流沉积物中 PAHs 生态风险评价

目前关于沉积物中 PAHs 风险评价的方法有很多,其中比较常用的生态风险评价方法有效应区间低/中值法[48]和毒性当量法(TEQ)[19].

2.3.1　效应区间低/中值法

如表 4 所示,所有采样点的单体 PAHs 浓度均有超过 ERL 的情况,说明生态毒性时有发生. 其中,约 89%以上样品中 Flu、Ant 浓度超过了 ERL,而且 60%以上样品中 DBA 和 Phe 浓度超过了 ERL,PAHs 造成

负面生态效应发生的可能性极大,其余单体浓度大多在 ERL 值范围内,发生生态风险的概率较小. 此外,部分沉积物中 Phe、Ant、Pyr、BaA、Chr、BaP 和 DBA 浓度超过了 ERM,会对生物产生不良效应. 对于没有给出最小安全限值的单体,如 BkF、BbF、InP 和 BghiP,只要在环境中存在就会产生负面效应[49],而该区检测出了 BbF、BkF、InP 和 BghiP,需要格外引起注意.

表 4　沉积物中 PAHs 效应区间值

Table 4　PAHs effect interval values in sediments

PAHs	PAHs 浓度/(ng/g)	ERL~ERM/(ng/g)	>ERL 占比/%	>ERM 占比/%
Nap	nd~228.25	160~2 100	3.7	0
Acy	nd~129.34	44~640	3.7	0
Ace	nd~30.42	16~500	22.3	0
Flu	nd~330.81	19~540	88.9	0
Phe	77.14~1 820.07	240~1 500	66.7	3.7
Ant	231.58~1 495.15	85~1 100	89.0	11.0
Fluo	33.64~3 365.17	600~5 100	7.4	0
Pyr	81.27~3 048.21	665~2 600	3.7	3.7
BaA	40.60~1 996.03	261~1 600	18.5	3.7
Chr	26.27~3 136.84	384~2 800	14.8	3.7
BkF	7.04~1 375.31	—	—	—
BbF	10.91~2 029.99	—	—	—
BaP	nd~3 130.44	430~1 600	18.5	3.7
DBA	36.59~820.71	63.4~260.0	74.0	26.0
InP	7.54~706.74	—	—	—
BghiP	nd~1 054.29	—	—	—
Σ_{16}PAHs	648.61~24 697.77	4 022~44 792	14.8	—

注:"nd"表示未检出、"—"表示数据空缺.

综上,研究区河流中所有组分都可能对生物产生毒副效应,生物毒性效应会偶尔发生;有一半单体浓度超过效应区间中值,生物毒副作用明显,毒性效应会经常发生,其污染可能已经造成部分地段生态风险. 因此,研究区的河流生态风险问题应予以重视.

2.3.2　毒性当量法

使用毒性当量法对永川区河流沉积物中 PAHs 的毒性当量浓度进行分析,结果如图 6 所示. 沉积物中 PAHs 毒性当量浓度为 219.52~4 593.33 ng/g,具有一定的潜在致癌毒性. 与世界范围内沉积物中 TEQ_{BaP} 平均值(804.94 ng/g)[50-51]相比,永川区河流沉积物中 TEQ_{BaP} 低于世界平均毒性水平. 但其中点位 L11 的 TEQ_{BaP} 值大于 804.94 ng/g,比其他点位都要高,与该区域 PAHs 浓度的空间分布规律一致,这可能是由于点位 L11 处于临江河上游且靠近城区,受到城市污水和工业废水的共同影响,其风险水平值得重点关注. 其他点位的浓度均小于世界范围内的 TEQ_{BaP} 平均值,风险较低. 永川区河流沉积物中 PAHs 的 TEQ_{BaP} 平均值为 422.28 ng/g,与其他区域沉积物 TEQ_{BaP} 相比,平均毒性当量浓度相对较高,远远高于天津近岸海域表层沉积物 TEQ_{BaP} 平均值(11.60 ng/g)[52]、句容小流域沉积物 TEQ_{BaP} 平均值(236.06 ng/g)[1]和环太湖河流沉积物 TEQ_{BaP} 平均值(98.80 ng/g)[53].

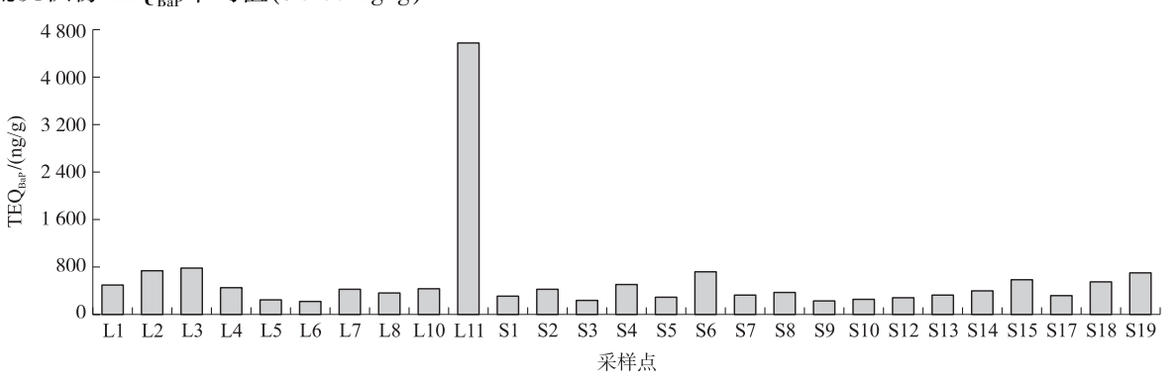


图 6　各采样点毒性当量分析

Fig. 6　Toxicity equivalence analysis in each sampling point

3 结论

重庆农业区永川区河流沉积物中 PAHs 浓度为 1 790.64~24 623.51 ng/g,平均值为 3 004.76 ng/g. 临江河沉积物中 PAHs 污染比圣水河沉积物中 PAHs 污染水平高,其污染主要集中在上游城市河段. 河流沉积物中 PAHs 环数组成以中、高环为主,并且沉积物中 PAHs 浓度从高到低依次为 3 环、4 环、6 环、5 环和 2 环. 通过特征比值法和主成分分析法对沉积物中 PAHs 进行来源分析,发现临江河与圣水河沉积物中 PAHs 来源复杂,既有石油泄漏导致的 PAHs 污染,也有燃烧产生的 PAHs 污染. 其中生物质、煤炭燃烧和交通排放是沉积物中 PAHs 污染的主要来源. 永川区河流沉积物中 PAHs 污染程度较高,偶有生物毒性作用. 以 Phe、Ant、Pyr、BaA、Chr、BaP 和 DBA 为代表的单体 PAHs 具有更高的潜在生态风险. BbF、BkF、InP 和 BghiP 的存在,加剧了该地区生态风险. 因此,需要加强对该区河流的污染物进行监测和防控,为流域生态环境治理提供理论指导和数据支持.

[参考文献]

[1] 邱雨,王延华,陈西,等. 句容小流域多环芳烃的沉积学记录及其源解析[J]. 南京师范大学学报(工程技术版),2020,20(1):66-75.

[2] ANALOGUES P S. Polycyclic aromatic hydrocarbons: evaluation of sources and effects[M]. NewYork: National Academies Press,1983.

[3] ZHENG B,WANG L,LEI K,et al. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River estuary and the adjacent area,China[J]. Chemosphere,2016,149:91-100.

[4] 马妍,孙晨,毕笳乐,等. 鄱阳湖沉积物中多环芳烃的时空分布及源解析[J]. 环境科学,2024,45(3):1492-1501.

[5] WU H,SUN B,LI J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments/soils of the rapidly urbanized lower reaches of the River Chaohu,China[J]. International journal of environmental research and public health,2019,16(13):2302.

[6] ZHENG Y,LIN Z,LI H,et al. Assessing the polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH) pollution of urban stormwater runoff: a dynamic modeling approach[J]. Science of the total environment,2014,481:554-563.

[7] ZHAO Z,GONG X,ZHANG L,et al. Riverine transport and water-sediment exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along the middle-lower Yangtze River,China[J]. Journal of hazardous materials,2021,403:123973.

[8] WU Y,WANG X,YA M,et al. Seasonal variation and spatial transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in water of the subtropical Jiulong River watershed and estuary,Southeast China[J]. Chemosphere,2019,234:215-223.

[9] ZENG Q,JEPPESEN E,GU X,et al. Distribution,fate and risk assessment of PAHs in water and sediments from an aquaculture- and shipping-impacted subtropical lake,China[J]. Chemosphere,2018,201:612-620.

[10] YANG J,YU F,YU Y,et al. Characterization,source apportionment,and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Nanjing,China[J]. Journal of soils and sediments,2016,17(4):1116-1125.

[11] CHEN Y,ZHANG J,ZHANG F,et al. Contamination and health risk assessment of PAHs in farmland soils of the Yinma River Basin,China[J]. Ecotoxicology and environmental safety,2018,156:383-390.

[12] MACKENZIE F T,GARRELS R M. Evolution of sedimentary rocks: New York[M]. New York: W. W. Norton and Company,1971.

[13] MILLIMAN J,FARNSWORTH K. River discharge to the coastal ocean: a global synthesis[M]. Cambridge: Cambridge University Press,2011.

[14] 万宏滨,周娟,罗端,等. 长江中游湖泊表层沉积物多环芳烃的分布、来源特征及其生态风险评价[J]. 湖泊科学,2020,32(16):1632-1645.

[15] JIANG Y,LIN T,WU Z,et al. Seasonal atmospheric deposition and air-sea gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons over the Yangtze River Estuary,East China Sea: implications for source-sink processes[J]. Atmospheric environment,2018,178:31-40.

[16] LIU R,MEN C,YU W,et al. Uncertainty in positive matrix factorization solutions for PAHs in surface sediments of the Yangtze River Estuary in different seasons[J]. Chemosphere,2018,191:922-936.

[17] LIU X,CHEN Z,WU J,et al. Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) along the mouth bar of the Yangtze River

Estuary:source,distribution,and potential toxicity[J]. Marine pollution bulletin,2020,159:111494.
[18] JIANG Y,YUAN L,WEN H,et al. Distribution,composition,sources,and potential ecological risks of PAHs in the sediments of the Lanzhou Reach of the Yellow River,China[J]. Bulletin of environmental contamination and toxicology,2020,105(4):613-619.
[19] WANG C,ZOU Y,YU L,et al. Potential source contributions and risk assessment of PAHs in sediments from the tail-reaches of the Yellow River Estuary,China:PCA model,PMF model,and mean ERM quotient analysis[J]. Environmental science and pollution research,2020,27(9):9780-9789.
[20] FENG J,LIU M,ZHAO J,et al. Historical trends and spatial distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the upper reach of the Huai River,China:evidence from the sedimentary record[J]. Applied geochemistry,2019,103:59-67.
[21] YUAN K,QING Q,WANG Y,et al. Characteristics of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in the Pearl River Estuary[J]. Science of the total environment,2020,739:139774.
[22] ZHANG Y,SUN Y,LIU B,et al. Spatiotemporal distribution and source variations of hydrocarbons in surface sediments from the Pearl River Estuary,Southern China[J]. Journal of soils and sediments,2020,21(1):499-511.
[23] 武言恒,范莹,蓝靖,等. 城市化进程中天津市近郊区土壤多环芳烃的污染特征变化及健康风险[J]. 环境化学,2023,42(8):2779-2789.
[24] ZHAO X,QIU H,ZHAO Y,et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from the upper reach of the Yellow River,Northwestern China[J]. Environmental science and pollution research,2015,22(9):6950-6956.
[25] 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.
[26] 胡文. 马鞍山河流沉积物多环芳烃分布特征及其吸附机理研究[D]. 马鞍山:安徽工业大学,2018.
[27] 党丽慧,丁润梅,王一帆,等. 银川市湖泊、河流沉积物中 PAHs 污染特征及风险评价[J]. 中国环境科学,2019,39(5):2202-2209.
[28] HALEK F,NABI GH,KAVOUSI A. Polycyclic aromatic hydrocarbons study and toxic equivalency factor(TEFs) in Tehran,IRAN[J]. Environmental monitoring and assessment,2008,143(1/3):303-311.
[29] BASHEER C,OBBARD J P,LEE H K. Persistent organic pollutants in Singapore's coastal marine environment:Part I,seawater[J]. Water,air and soil pollution,2003,149:295-313.
[30] DUODU G O,OGOGO K N,MUMMULLAGE S,et al. Source apportionment and risk assessment of PAHs in Brisbane River sediment,Australia[J]. Ecological indicators,2017,73(2):784-799.
[31] SARRIA-VILLA R,OCAMPO-DUQUE W,PAEZ M,et al. Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes,and implications for risk assessment[J]. Science of the total environment,2016,540:455-465.
[32] ZHENG H,YANG D,HU T,et al. Source apportionment of polycyclic aromatic carbons(PAHs) in sediment core from Honghu Lake,central China:comparison study of three receptor models[J]. Environmental science and pollution research,2017,24(33):25899-25911.
[33] 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.
[34] LI J,DONG H,ZHANG D,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.
[35] HARRISON R M,SMITH D J T,LUHANA L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham,U.K. [J]. Environmental science and technology,1996,30(3):825-832.
[36] GUO Z,LIN T,ZHANG G,et al. High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea[J]. Environmental science & technology,2006,40(17):5304-5311.
[37] LIU L Y,WANG J Z,WEI G L,et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in continental shelf sediment of China:implications for anthropogenic influences on coastal marine environment[J]. Environmental pollution,2012,167:155-162.
[38] 张超,秦超杰,范希,等. 重庆涪陵页岩气开采区麻溪河流域水和沉积物多环芳烃分布、来源及风险评价[J]. 环境科学学报,2024,44(4):133-144.
[39] 曾晓龙,周杰,胡雪郢,等. 重庆市某中心城区空气细颗粒物中多环芳烃污染特征及其来源分析[J]. 预防医学论坛,2023,29(7):524-528.
[40] 朱琳跃. 南川区典型表层岩溶泉域内多环芳烃在不同环境介质中的分布、迁移和通量研究[D]. 重庆:西南大学,2022.

[41] 朱韵西. 重庆典型城区水体中多环芳香类污染物的污染特征、健康风险及其水气交换[D]. 重庆:重庆大学,2022.
[42] 夏微微. 重庆市典型城区大气中多环芳香类污染物的干湿沉降特征及其对水体的贡献[D]. 重庆:重庆大学,2022.
[43] 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.
[44] 孙恬,叶斌,王延华,等. 中国湖泊 PAHs 污染现状及其源解析研究进展[J]. 环境科学与技术,2020,43(6):151-160.
[45] MIGUEL A H,PEREIRA P A P. Benzo(k)fluoranthene,Benzo(ghi)perylene,and Indeno(1,2,3-cd)pyrene:new tracers of automotive emissions in receptor modeling[J]. Aerosol science and technology,1989,10(2):292-295.
[46] SOFOWOTE U M,MCCARRY B E,MARVIN C H. Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments:comparison of two factor analysis methods[J]. Environmental science & technology,2008,42(16):6007-6014.
[47] SIMCIK M F,EISENREICH S J,LIOY P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan[J]. Atmospheric environment,1999,33(30):5071-5079.
[48] 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.
[49] 崔骏,张伟莛,王延华,等. 滇池小流域多环芳烃的沉积学记录及其源解析[J]. 水土保持研究,2018,25(1):202-207.
[50] SPROVIERI M,FEO M L,PREVEDELLO L,et al. Heavy metals,polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour(southern Italy)[J]. Chemosphere,2007,67:998-1009.
[51] LI G L,LANG Y H,GAO M S,et al. Carcinogenic and mutagenic potencies for different PAHs sources in coastal sediments of Shandong Peninsula[J]. Marine pollution bulletin,2014,84(1/2):418-423.
[52] 南炳旭,王丽平,刘录三,等. 天津近岸海域表层沉积物中 PAHs 污染特征及风险[J]. 环境科学研究,2014,27(11):1323-1330.
[53] 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.

[责任编辑:丁　蓉]