

松花江干流底泥中 PCBs 的分布特征及其生态风险

王树涛¹, 丁 晶², 尤 宏¹, 李一凡¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090, yokelist@vip.sina.com;
2. 哈尔滨工业大学 城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心, 哈尔滨 150090)

摘 要: 分析了松花江干流沉积物中 14 个采样点的 Σ PCBs 质量分数及其季节变化规律. 共检出 57 种 PCBs 同系物, 不同季节检出的 Σ PCBs 的质量分数为 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.15 \times 10^{-8}$, 平均质量分数为 1.91×10^{-9} . 不同季节中, 大多数采样点的 Σ PCBs 质量分数变化不大. 应用潜在生态危害指数法和加拿大环境委员会制定的 SQG 风险评价法, 对各采样点的生态风险进行了评价, 两种评价方法的结果一致. 各采样点生态风险均未达到“强生态危害”及其以上级别. 松原采样点的春季属于“中等生态危害”; 其他各采样点在各季节均属于“轻微生态危害”. 春季 5 个风险水平较高的采样点的风险水平由高到底依次是: 松原 > 佳木斯下游 > 富锦市 > 哈尔滨下游 > 哈尔滨上游.

关键词: 底泥; 多氯联苯 (PCBs); 生态风险

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2010)06-0986-04

Distribution and ecological risk assessment of sediment
PCBs in Songhua River

WANG Shu-tao¹, DING Jing², YOU Hong¹, LI Yi-fan¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, yokelist@vip.sina.com; 2. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In this study, the concentrations and seasonal changes of sediment PCBs from 14 site points were characterized. 57 PCBs homologs were detected totally. The concentrations of Σ PCBs ranged from 1.0×10^{-10} to 1.15×10^{-8} and the average percentage was 1.91×10^{-9} , which showed a little seasonal changes. The ecological risk assessment was carried out and the same risk results were obtained with two methods: Hakanson ecological risk index and Canadian sediment quality guidelines (SQG). It is found that the ecological risk ranks in all target sites are all below the high ecological hazard. The risk value of Songyuan belongs to the middle ecological hazard in spring and the risk of the rest of the target sites belongs to the light ecological hazard in different seasons. The order of the top five risk sites is as follows: Songyuan > downriver Jiamusi > Fujin > downriver Harbin > upriver Harbin.

Key words: sediment; PCBs; ecological risk

多氯联苯 (PCBs) 是一种典型的持久性有机物 (POPs), 由于其毒性、持久性、难于生物降解而备受关注^[1-2]. 底泥是水体中 PCBs 的主要归趋之一^[3]. 近年来, 关于某一地区的水体沉积物

中 PCBs 的分布特征及污染源研究较多, 如珠江、辽河、长江、扬子江、第二松花江、鸭绿江等, 获得了大量的关于 PCBs 污染的基础资料^[4]. 但从流域角度对 PCBs 分布规律及其风险评价展开研究的报道较少. 生态风险是生态系统及其组分所承某些要素或其本身的健康、生产力、遗传结构、经济价值和美学价值的可能性. 美国环保局在 1992 年颁布的生态风险评价框架中对生态风险评价进行了定义: 评价负生态效应可能发生或正在发生的可能性, 而这种可能性是

收稿日期: 2010-03-10.
基金项目: 城市水资源与水环境国家重点实验室自主课题研究项目 (2008DX01); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放研究项目 (QA200812); 中国博士后科学基金 (20090450985).
作者简介: 王树涛 (1975—), 男, 博士, 讲师;
尤 宏 (1961—), 男, 教授, 博士生导师.

归结于受体暴露在单个或多个胁迫因子下的结果^[5],其目的就是用于支持环境决策. 松花江是中国东北地区的主要江河,流经吉林、黑龙江和内蒙古自治区,途径哈尔滨、依兰、佳木斯等工业城市后,在同江附近注入黑龙江. 松花江干流在东北地区具有重要地位,一方面为沿岸居民提供生活、生产用水,同时也是水上的重要航线;另一方面,松花江水为沿岸的农业基地提供了灌溉用水. 近年来松花江的有机污染日趋严重,有毒有机物在底泥中的蓄积现象十分严重,对松花江底泥中的 PCBs 的分布规律开展研究并对其生态风险进行评价具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 实验材料

PCBs 混合标样从美国 Chem Service 公司购买,由 C-IADN-01、C-IADN-02、C-IADN-03 三组标样组成,其中每组标样含 28 种 PCBs 同系物,共 84 种 PCBs 同系物,其中含 2 个氯原子的 10 种,含 3 个氯原子的 11 种,4 个氯原子的 19 种,5 个氯原子的 19 种,6 个氯原子的 12 种,7 个氯原子的 6 种,8 个氯原子的 5 种,9 个氯原子的 2 种. 其他主要试剂有正己烷、二氯甲烷、异辛烷(HPLC 级),购自美国 J. T. Baker 公司;丙酮(农残级),购自 J. T. Baker 公司;硅胶(100~200 目):购自美国 Merck 公司.

1.2 样品采集及前处理

1.2.1 样品采集

本研究在松花江流域(吉林省和黑龙江省)共选取采样点 14 个,采样点位置如图 1 所示. 在哈尔滨、佳木斯两大城市的上游和下游均布设采样点,农田区和支流汇入处也布设采样点,采样点的经纬度如表 1 所示. 底泥样品分别于 2007 年 4 月、8 月及 2008 年 1 月采集. 采用多点采样法,在 50 m 的直径范围内采集 3 个样品,去除其中的石子、贝壳、虫子、植物碎片等杂物,混合均匀,放于实验室 -20℃ 冰箱.

1.2.2 样品前处理

准确称取 20 g 土样放入已萃取过的纸袋中,然后置于索氏提取器中,加入代标后,用 100 mL 体积比为 1:1 的丙酮/正己烷混合溶剂于 70 ℃ 水浴中提取 24 h,使溶剂回流速率保持在 6 次/h 左右. 萃取相经过无水硫酸钠脱水后,使用旋转蒸发器浓缩,待净化. 净化时,层析柱采用了 5.5 g 弗罗里硅土和 7.5 g 硅胶叠加的方式,经淋洗曲线实验,淋洗液的量确定为 160 mL. 净化后,样品待分析.

表 1 松花江干流 14 个采样点位置

编号	位置	经度 / 纬度	编号	位置	经度 / 纬度
1#	松原	45.17/124.81	8#	通河	45.97/128.75
2#	肇源	45.49/124.99	9#	依兰	46.33/129.54
3#	拉林河汇入口	45.51/125.69	10#	汤原	46.68/129.92
4#	哈尔滨市上游	45.76/126.53	11#	佳木斯上游	46.84/130.27
5#	哈尔滨市下游	45.83/126.71	12#	佳木斯下游	46.84/130.41
6#	巴彦	46.04/127.54	13#	富锦市	47.27/132.03
7#	木兰	45.94/128.04	14#	同江下游	47.70/132.52

1.3 分析方法

PCBs 采用 GC/MS 进行分析. 分析条件:Agilent6890I-5973N 型气相色谱仪, DB-5MS 毛细管色谱(60 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度为 250 ℃,不分流进样模式,色谱柱升温程序为柱温 70 ℃ 保持 1 min,以 10 ℃/min 的速度升至 160 ℃,保持 1 min,再以 2 ℃/min 的速度升温至 280 ℃,保持 10 min;恒流无分流进样 2.0 μL,载气为高纯 He 气.

1.4 生态风险评价的方法

生态风险评价的方法和类型较多,目前还没有一个标准的框架,不同国家对于生态风险评价的方法有所不同. 美国环保局将生态风险评价分为 4 个过程:1)提出问题;2)分析(暴露和效应表征);3)风险表征;4)风险管理和交流. 加拿大和欧盟则将生态风险评价分为 4 个步骤^[6-7]:1)危害识别;2)剂量-反应评价;3)暴露评价;4)风险表征. 本研究中将潜在生态危害指数法和加拿大沉积物环境质量标准 SQG 方法两种常用的风险评价方法量化 PCBs 的生态风险值.

(1)潜在生态危害指数法评价

潜在生态危害指数法不仅反映了某一特定环境中的每种污染物的影响,而且也反映了多种污染物的综合影响;并且用定量方法划分出了潜在生态风险程度. 单个污染物污染指数的计算公式^[8]为

$$C_f^i = \frac{C^i}{C_n^i}, \tag{1}$$



图 1 黑龙江段松花江采样点分布图

$$E_r^i = T_i \times C_f^i. \quad (2)$$

式中: C_f^i 为某一污染物的污染指数; C^i 为沉积物中污染物的实测质量分数; C_n^i 为全球工业化前沉积物中污染物含量, 对于本文所要关注的 PCBs 取值 0.01 mg/kg . E_r^i 为单个污染物的潜在风险参数; T_i 为单个污染物毒性响应参数, PCBs 的毒性响应参数为 40. 对于单个风险因子的指数所对应的风险等级为: $E_r^i < 40$ 为轻微生态危害; $40 \leq E_r^i < 80$ 为中等生态危害; $80 \leq E_r^i < 160$ 为强生态危害; $160 \leq E_r^i < 320$ 为很强生态危害; $E_r^i \geq 320$ 为极强生态危害.

(2) 加拿大沉积物环境质量标准 SQG 方法评价 1996 年文献[9]给出了效应极限值 ISQG(interim sediment quality guideline) 和可能效应水平值 PEL(probable effect level). 随后加拿大环境委员会制订了沉积物环境质量标准, 用来为保持水生生态系统的长期稳定健康设立参考值, 海洋与河口沉积物 PCBs 质量标准(干重) ISQG 值为 21.5×10^{-9} , PEL 值为 189×10^{-9} . 这与文献[10]提出的 ERL(22.7×10^{-9}) 和 ERM(180×10^{-9}) 值十分接近. 污染物质量分数低于 ISQG 值, 对暴露的生物体的威胁尚可接受, 极少引起生物负效应; 污染物质量分数介于 ISQG 和 PEL 之间, 对暴露的生物体有潜在威胁, 可能会引起生物负效应; 当污染物质量分数高于 PEL, 对暴露的生物体有严重的或紧急的威胁, 会经常引起生物负效应结果[11].

2 结果与讨论

2.1 各采样点底泥中 Σ PCBs 的质量分数及其随季节变化的情况

分别对 2007 年春季、夏季、秋季的松花江底泥样品进行分析, 共检出 57 种 PCBs 同系物. 采样点在 3 个季节内 PCBs 的质量分数为 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.15 \times 10^{-8}$, 平均质量分数为 1.91×10^{-9} . 各采样点的 Σ PCBs 呈现蓄积性, 最高的质量分数出现在松原江段, 其次是佳木斯江段, 其他各点质量分数都较低.

底泥中 Σ PCBs 的质量分数随季节的变化情况见图 2. 不同季节松花江大多数采样点中底泥 Σ PCBs 的质量分数变化不大, 个别点位如佳木斯江段采样点的 Σ PCBs 季节性变化较大, 这可能是由于采样点附近有局部污染源. 此外, 由图 2 可以看出, 几乎全部采样点的 Σ PCBs 含量春

季最大, 到夏秋两季减小, 这主要是由于春季是枯水期所致.

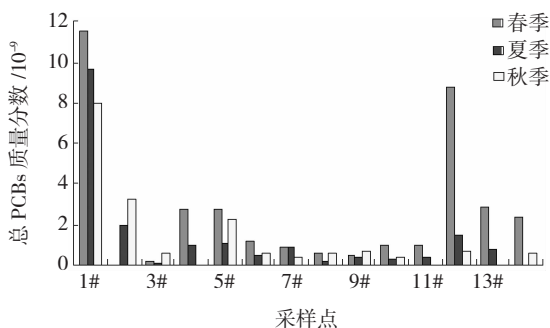


图 2 不同季节松花江底泥中 Σ PCBs 质量分数分布

2.2 应用潜在生态危害指数法评价 PCBs 的生态风险

对于 14 个采样点, 3 个不同季节底泥中 PCBs 的质量分数范围分布为 $0.2 \times 10^{-9} \sim 11.5 \times 10^{-9}$, $0.1 \times 10^{-9} \sim 9.7 \times 10^{-9}$ 和 $0.2 \times 10^{-9} \sim 3.2 \times 10^{-9}$. 采用潜在生态危害指数法, 对各不同采样点不同季节的底泥中 PCBs 的潜在风险进行评价, 结果见表 2. 春季是松原和佳木斯下游的潜在风险参数(E_r^i)最高, 分别达 46 和 35.6; 而夏季松原的潜在风险指数明显高于其他采样点, 为 38.8; 与此相似, 冬季仍然是松原的潜在风险参数值最大, 为 11.6. 这可能是因为松原地区有较多的化工企业.

根据前述风险等级划分, 松原在春季为中等生态危害, 夏季的风险值很接近中等生态危害的临界值, 其他采样点在各季节均为轻微生态危害风险等级. 整体来看, 大多数采样地的风险值均较低, 有的远小于 1, 均属于轻微生态风险.

2.3 应用加拿大沉积物环境质量标准 SQG 方法评价 PCBs 的生态风险

采用加拿大沉积物环境质量标准 SQG 方法, 对 14 个采样点中 PCBs 质量分数相对较高的江段的底泥中的 PCBs 潜在风险进行评价. 结果表明, 松原、肇源、哈尔滨市下游和佳木斯下游 Σ PCBs 质量分数最高时的风险值分别为 11.5×10^{-9} , 3.25×10^{-9} , 2.9×10^{-9} 和 8.9×10^{-9} (PCBs 质量标准(干重) ISQG 值为 21.5×10^{-9} , PEL 值为 189×10^{-9}). 可见, 风险值最高的仍然是松原, 佳木斯次之; 除松原处于 ERL 低值的临界值外, 其他风险值均明显低于 ERL 低值, 即生态风险很小. 该结果与采用潜在生态危害指数法评价的方法得到的结果相似.

表2 松花江干流底泥中 PCBs 的生态风险评价结果

监测点	质量分数平均值 /10 ⁻⁹			污染指数 /10 ⁻⁹			潜在风险参数		
	春季	夏季	冬季	春季	夏季	冬季	春季	夏季	冬季
松原	11.50	9.70	2.90	1.15	0.97	0.29	46.00	38.80	11.60
肇源	—	2.00	3.25		0.20	0.32		0.20	8.00
拉林河汇入口	0.20	0.10	0.40	0.02	0.01	0.04	0.80	0.40	1.60
哈尔滨市上游	2.80	0.80	—	0.28	0.08		11.20	3.20	
哈尔滨市下游	2.90	1.10	2.20	0.29	0.11	0.22	11.60	4.40	8.80
巴彦	0.90	0.30	0.36	0.09	0.03	0.04	3.60	1.20	1.44
木兰	0.45	0.40	0.25	0.05	0.04	0.03	1.80	1.60	1.00
通河	0.25	0.14	0.20	0.03	0.01	0.02	1.00	0.56	0.80
依兰	0.20	0.80	0.37	0.02	0.08	0.04	0.80	3.20	1.48
汤原	0.80	0.20	0.32	0.08	0.02	0.03	3.20	0.80	1.28
佳木斯上游	0.70	0.40	—	0.07	0.04		2.80	1.60	
佳木斯下游	8.90	1.30	0.70	0.89	0.13	0.07	35.60	5.20	2.80
富锦市	2.90	0.60	—	0.29	0.06		11.60	2.40	
同江下游	2.20	—	0.44	0.02		0.04	8.80		1.76

3 结 语

本研究分析了松花江干流底泥中的 PCBs 质量分数水平及季节性变化. 共检出 57 种 PCBs 同系物,不同季节 Σ PCBs 的质量分数为 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.15 \times 10^{-8}$,不同季节 Σ PCBs 的质量分数水平变化不大. 应用潜在生态危害指数法和加拿大环境委员会制定的 SQG 风险评价法对各采样点的生态风险进行了评价,两种评价方法的结果一致. 各采样点均未达到“强生态危害”及其以上级别的生态风险. 松原采样点的春季属于“中等生态危害”;其他各采样点在各季节均属于“轻微生态危害”. 此外,春季各采样点的风险值普遍高于其他季节,这可能是由于春季是枯水期,PCBs 在底泥中的积累量较高. 春季 5 个风险水平较高的采样点的风险水平由高到底依次是:松原 > 佳木斯下游 > 富锦市 > 哈尔滨下游 > 哈尔滨上游.

参考文献:

[1] HOWELL N L, SUAREZ M P, RIFAI H S, *et al.* Concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water, sediment, and aquatic biota in the Houston Ship Channel, Texas [J]. *Chemosphere*, 2008 (7): 593 – 606.

[2] 杨建丽, 刘征涛, 周俊丽, 等. 中国主要河口沉积物中 PCBs 潜在生态风险研究 [J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(9): 187 – 191.

[3] 刘静, 崔兆杰, 许宏宇. 土壤和沉积物中多氯联苯 (PCBs) 的环境行为研究进展 [J]. *山东大学学报: 工学版*, 2006, 36(5): 94 – 98.

[4] 王泰, 黄俊, 余刚. 海河与渤海湾沉积物中 PCBs 和 OCPs 的分布特征 [J]. *清华大学学报*, 2008, 48 (9): 19 – 22.

[5] US Environment Protection Agency (EPA). Framework for Ecological Risk Assessment [s]. EPA/630/R – 92/001, 1992.

[6] CHAPMAN P M. Ecological risk assessment (ERA) and hormesis [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 288: 131 – 140.

[7] CHAPMAN P M, WANG F Y, JANSSEN C R, *et al.* Conducting ecological risk assessments of inorganic metals and metalloids: Current status [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2003, 9(4): 641 – 697.

[8] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sediment ecological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975 – 1001.

[9] SMITH S L, MACDONALD D D, KEENLEYSIDE K A, *et al.* A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems [J]. *Journal of Great Lakes Research*, 1996, 22(3): 624 – 638.

[10] LONG E R, MACDONALD D D, SMITH S L, *et al.* Incidence of adverse biological effects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management*, 1995, 19(1): 81 – 97.

[11] 王浩正, 何孟常, 林春野, 等. 松辽流域河流表层沉积物中有机氯农药的分布特征 [J]. *应用生态学报*, 2007, 18(7): 1523 – 1527.