

河北王快水库沉积物多环芳烃的分布、来源及生态风险评价^{*}

赵 健, 周怀东^{**}, 陆 琪, 王雨春

(中国水利水电科学研究院, 北京 100038)

摘要: 对王快水库沉积物中16种多环芳烃含量进行了检测。结果表明, 王快水库沉积物多环芳烃含量处于中等污染水平。多环芳烃总含量由库区上游到坝前逐渐升高。多环芳烃总含量在沉积物纵向上总体分布趋势是随着剖面深度的增加而降低。低环的萘和菲, 高环的荧蒽、䓛和芘是沉积物中主要的优势化合物。表层和剖面沉积物中多环芳烃的含量与有机碳含量呈正相关关系, 相关系数分别为0.8154和0.9534。王快水库沉积物中多环芳烃主要来源化石燃料及生物质的燃烧。风险评价结果表明, 严重的多环芳烃生态风险在王快水库沉积物中不存在, 但是芴化合物含量超过了风险评价低值, 可能存在着对生物的潜在危害。

关键词: 多环芳烃; 王快水库; 沉积物; 分布; 生态风险

Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Wangkuai Reservoir, Hebei Province

ZHAO Jian, ZHOU Huaidong, LU Jin & WANG Yuchun

(China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, P.R.China)

Abstract: 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of sediments were measured in Wangkuai Reservoir, Hebei Province. The results showed that the sediments of Wangkuai Reservoir appear to be moderate pollution by PAHs. PAH pollutions became more serious from reservoir upstream to front of the dam. The total PAHs concentrations decrease with the depth of sediment. Nap, Phe, Fla, BbF, Chr, and Pyr were dominant in sediments. The total PAHs concentration was directly proportional to the content of TOC with a correlation coefficient of 0.8154 in surface sediments and 0.9534 in profile sediments. Combustion of fossil fuels and biomass was the main source of PAHs in sediments of Wangkuai Reservoir. The result of ecological risk assessment indicated that high potential ecological risks of PAHs were not found in sediments of Wangkuai Reservoir, but Flo compound was present in excess of the lower ERL and may exist biological effects.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Wangkuai Reservoir; sediment; distribution; ecological risk

多环芳烃是广泛存在于环境中的持久性有机污染物。在联合国环境规划署(UNEP)和全球环境基金(GEF)组织的持久性有毒有机污染物(PTS)区域评价计划中, 多环芳烃是重点关注的污染物质之一。水环境中的多环芳烃因其低溶解性和疏水性往往在水体中含量很低, 但其易于与悬浮物结合而沉降于水底, 因此沉积物是多环芳烃主要的环境归宿^[1-3]。同时, 通过再悬浮作用又会成为多环芳烃的源, 从而造成“二次污染”^[4]。富集在沉积物中的多环芳烃还可通过食物链传递给人体^[5], 对人类和其他生物的生存和发展构成潜在危害。近年来, 我国在多环芳烃分布和来源方面作了一定的工作, 但多数研究主要集中于江河(口)^[6-8]、湖泊^[9-11]、海湾^[12-15]等水体, 对水库沉积物多环芳烃污染研究相对较少。

王快水库位于河北省保定市境内, 是保定市的饮用水源地, 同时通过“南水北调”京石应急段向北京

* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2006CB403403)和国家自然科学基金创新研究群体基金项目(50721006)联合资助。

2008-11-28 收稿, 2009-03-19 收修改稿。赵健, 男, 1979 年生, 博士研究生; E-mail: Zhaojian@iwhr.com.

** 通讯作者; E-mail: hdzhou@iwhr.com.

输水, 承担着北京奥运期间的应急供水任务。目前, 关于王快水库多环芳烃污染的研究尚未见报道。因此, 开展王快水库多环芳烃污染调查和风险评价具有重要意义。本文分析了王快水库表层和剖面沉积物中多环芳烃的分布特征, 并根据多环芳烃的组成特征和同分异构体比值初步探讨了其主要的污染来源, 同时参照相应的沉积物质量标准水平, 对多环芳烃潜在生态风险进行了初步评价。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2007年11月对王快水库及入库支流进行沉积物样品采集, 共采集8个表层沉积物样和1个沉积物柱状样(图1)。其中, 表层沉积物采样断面主要设在入库各支流河口处, 库区上游、1/3库处、2/3库处及坝前位置。柱状样品采集于坝前。样品采集后立刻装入不锈钢饭盒, 再装入聚乙烯袋中, 密封冷藏运回实验室, 于-20℃保存。

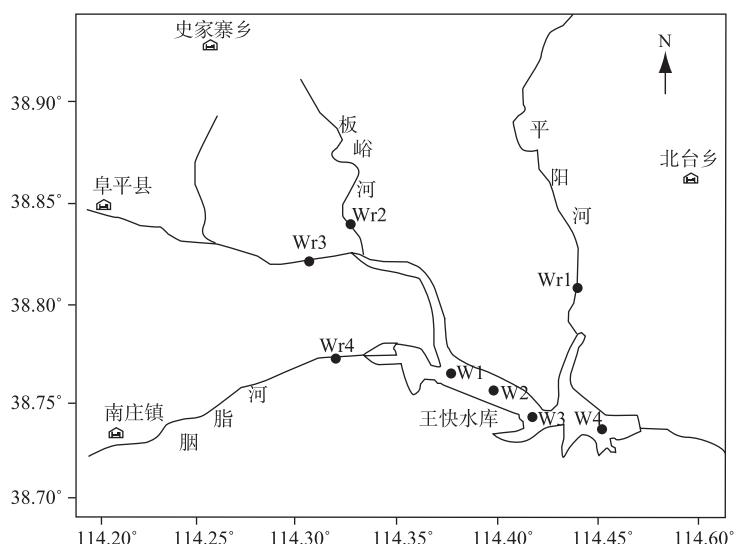


图1 王快水库采样点示意图
Fig.1 Map of sampling sites in Wangkuai Reservoir

1.2 样品分析

样品经冷冻干燥研磨, 10g 沉积物样品加入回收率指示物。使用正己烷与二氯甲烷(1/1, V/V)的混合溶剂进行 ASE 提取。提取液经浓缩后过弗罗里硅土萃取柱净化。分别用9ml丙酮/正己烷(1/9, V/V)和5ml的二氯甲烷淋洗柱子。淋洗液浓缩定容至1.0ml, 加入内标进行 GC-MS 分析。以相对保留时间和特征碎片离子的峰强度比值对沉积物中的多环芳烃类化合物进行定性分析, 使用内标和多点校正曲线对多环芳烃进行定量分析, 具体分析方法见文献[16]。

1.3 质量控制与质量保证

氘代回收率指示物控制操作流程的回收率, 各样品中回收率指示物的回收率范围为75.6%–103.5%。样品检测的同时完成方法空白和程序空白。方法空白除萘有检出外, 其它无检出, 最后结果经回收率校正和空白扣除。

2 结果与分析

2.1 表层沉积物多环芳烃含量和分布特征

由王快水库库区和入库河流表层沉积物中多环芳烃含量水平(表1)可见, 王快水库库区多环芳烃总含

量范围介于332.0–1039.8ng/g之间, 平均含量为696.5ng/g。库区上游(W1)到坝前(W4)多环芳烃总含量依次为332.0, 765.4, 1039.8和986.0ng/g。可以看出, 在坝前位置附近多环芳烃含量较高, 这可能是由于作为多环芳烃主要载体的悬浮物在此处大量沉积的结果。四条入库支流, 板峪河(Wr1), 平阳河(Wr2), 沙河(Wr3)和胭脂河(Wr4)河口处多环芳烃总含量分别为396.8, 126.8, 175.7和81.0ng/g, 低于库区沉积物中多环芳烃的平均含量(696.5ng/g)。

在所分析的16种多环芳烃中, 苯并[k]荧蒽检出率较低为25%, 二苯并(a,h)蒽检出率为75%, 苯并[a]芘和苯并(g,h,I)芘检出率为87.5%, 其余12种多环芳烃的检出率为100%。其中2–3环多环芳烃含量范围在26%–42%之间, 萍和菲为主要化合物; ≥4环多环芳烃含量介于58%–74%之间, 主要的优势化合物为荧蒽、苯并[b]荧蒽、屈和芘。

表1 表层沉积物中多环芳烃的含量(ng/g)^{*}
Tab.1 PAHs concentration in surface sediments

化合物	简写	Wr1	Wr2	Wr3	Wr4	W1	W2	W3	W4
萘	NAP	43.2	7.6	29.7	11.6	40.4	96.0	46.8	39.0
苊烯	ACY	4.8	1.2	3.0	2.6	2.6	6.7	6.6	6.1
苊	ACE	3.8	1.1	4.8	3.0	2.6	5.1	4.3	4.4
芴	FLO	24.3	6.1	9.2	2.8	15.1	35.2	56.2	67.9
菲	PHE	79.5	25.2	23.1	6.7	35.0	97.4	133.9	171.4
蒽	ANT	12.2	3.8	5.4	4.9	4.2	9.2	18.6	16.1
荧蒽	FLA	55.5	17.7	9.2	4.9	37.5	89.0	134.9	137.9
芘	PYR	48.4	17.0	7.9	4.6	28.3	60.8	99.1	88.1
苯并[a]蒽	BaA	30.3	10.4	8.1	6.6	16.7	37.7	61.8	47.3
屈	Chr	33.0	13.1	10.5	7.0	27.9	69.6	106.1	95.4
苯并[b]荧蒽	BbF	26.8	10.8	13.6	7.9	38.5	89.7	131.0	110.4
苯并[k]荧蒽	BkF	nd	nd	9.5	8.2	nd	nd	nd	nd
苯并[a]芘	BaP	17.2	7.1	13.9	nd	27.0	53.7	80.5	66.7
茚并(1,2,3-cd)芘	IcdP	7.9	1.6	14.6	10.0	25.9	50.7	77.1	73.2
二苯并(a,h)蒽	DahA	2.1	0.4	nd	nd	5.0	10.3	14.0	10.5
苯并(g,h,I)芘	BghiP	7.7	3.9	13.1	nd	25.2	54.3	69.0	51.5
总量	ΣPAHs	396.8	126.8	175.7	81.0	332.0	765.4	1039.8	986
2–3环(%)		0.42	0.35	0.43	0.39	0.30	0.33	0.26	0.31
≥4环(%)		0.58	0.65	0.57	0.61	0.70	0.67	0.74	0.69

* nd: 未检出。

2.2 柱状沉积物中多环芳烃含量和分布特征

王快水库不同深度沉积物中多环芳烃的分析结果(表2)可见, 剖面沉积物中多环芳烃总含量介于68.5–986.0ng/g之间。多环芳烃主要富集在0–2cm层, 并随着剖面深度的增加而减小。各层次沉积物与表层沉积物多环芳烃组分特征相同, 低环的萘和菲; 高环的荧蒽、苯并[b]荧蒽、屈和芘为主要优势化合物。就多环芳烃环数来看, <15cm的各层次中2–3环范围在30%–44%之间; ≥4环范围在56%–70%之间, 表现出以高环(≥4环)多环芳烃为主。15–20cm层次中低环(2–3环)多环芳烃含量则占有明显优势, 含量为71%, ≥4环含量为29%。这主要与多环芳烃的理化性质有关, 高环多环芳烃由于水溶性较低, 与有机碳结合程度较为紧密, 使得其多集中在沉积物表层和次表层, 而低环多环芳烃水溶性较高, 迁移性能相对较大, 可迁移至沉积物较深部位。

2.3 沉积物中多环芳烃与 TOC 的关系

PAHs在沉积物中的分布受到很多因素影响, 除化合物本身的理化性质外, 土壤有机碳在多环芳烃的吸附和迁移过程中起着重要的作用。本研究将所有样品的多环芳烃和有机碳含量进行相关分析, 结果显示二者之间具有较好的相关性($R^2=0.7081$); 进一步分别对表层和剖面沉积物中多环芳烃和有机碳含量进行相关性分析, 结果显示(图2): 表层沉积物二者相关性较好($R^2=0.8154$), 有机碳含量的分布与多环芳烃的浓度分布之间的相似表明在王快水库区域范围内, 有机碳对多环芳烃的命运和归宿有一定的影响。相比表层沉积物, 剖面沉积物中二者的相关性更为显著($R^2=0.9534$)。这表明由于表层沉积物中多环芳烃的来源比较复杂, 大量外源多环芳烃的输入可能会减弱二者之间的相关性。而沉积物纵向上由于受外源干扰较小, 多环芳烃在其中的分配趋于稳定。同时, TOC是多环芳烃在沉积物剖面中向下迁移的一个重要载体, 多环芳烃本身迁移能力较弱, 他们主要以与有机物颗粒和胶体结合的形式发生迁移^[17]。因此有机碳对多环芳烃在纵向分布上起着一定的控制作用。

表 2 不同深度沉积物中多环芳烃的含量(ng/g)^{*}
Tab.2 PAHs concentrations in different depth of sediments

化合物	简写	0~2cm	2~4cm	4~6cm	6~8cm	8~10cm	10~15cm	15~20cm
萘	NAP	39.0	46.8	41	40.5	47.0	27.8	27.1
苊烯	ACY	6.1	4.6	3.4	2.9	3.3	2.8	nd
苊	ACE	4.4	2.9	1.9	2.9	3.7	3.8	1.7
芴	FLO	67.9	28.9	50.1	27.6	32.8	19.4	6.7
菲	PHE	171.4	97.1	123.2	77.1	87.6	51.6	12.3
蒽	ANT	16.1	11.2	8.0	6.0	7.7	6.2	0.9
荧蒽	FLA	137.9	82.2	60.3	50.9	55.1	48.5	5.2
芘	PYR	88.1	58.3	47.2	39.1	43.7	34.3	3.7
苯并[a]蒽	BaA	47.3	34.9	21.0	17.3	19.0	17.8	1.7
屈	Chr	95.4	67.5	39.0	31.8	37.2	33.0	3.3
苯并[b]荧蒽	BbF	110.4	82.0	44.6	37.6	42.9	40.4	4.2
苯并[k]荧蒽	BkF	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
苯并[a]芘	BaP	66.7	47.1	32.7	27.5	20.9	23.2	0.2
茚并(1,2,3-cd)芘	IcdP	73.2	41.2	27.7	22.6	25.9	24.8	0.9
二苯并(a,h)蒽	DahA	10.5	8.0	4.4	4.3	1.9	1.9	nd
苯并(g,h,i)芘	BghiP	51.5	36.0	10.2	20.1	23.2	22.5	0.5
总量	Σ PAHs	986.0	648.8	514.7	408.2	451.8	358.0	68.5
2~3 环(%)		0.31	0.30	0.44	0.38	0.40	0.31	0.71
≥ 4 环(%)		0.69	0.70	0.56	0.62	0.60	0.69	0.29

* nd: 未检出。

2.4 来源分析

不同环数多环芳烃的相对丰度可以反映多环芳烃的来源。通常低分子量(2~3 环)多环芳烃主要来源于石油类污染和天然成岩过程。高分子量(4 环及其以上的多环芳烃主要来源于化石燃料的高温燃烧^[18]。利用沉积物中低环和高环多环芳烃比值(LMW/HMW)可以判断多环芳烃的污染来源。Soclo 等^[19]指出, 当 $LMW/HMW < 1$ 时, 表明多环芳烃主要来自燃烧源, 而当 $LMW/HMW > 1$ 时, 则表明多环芳烃主要源于石油污染。王快水库表层沉积物中低, 高环多环芳烃比值(表 3)说明所有采样点 LMW/HMW 比值都小于 1。据此可以推断出, 王快水库沉积物中多环芳烃主要是燃烧排放污染。

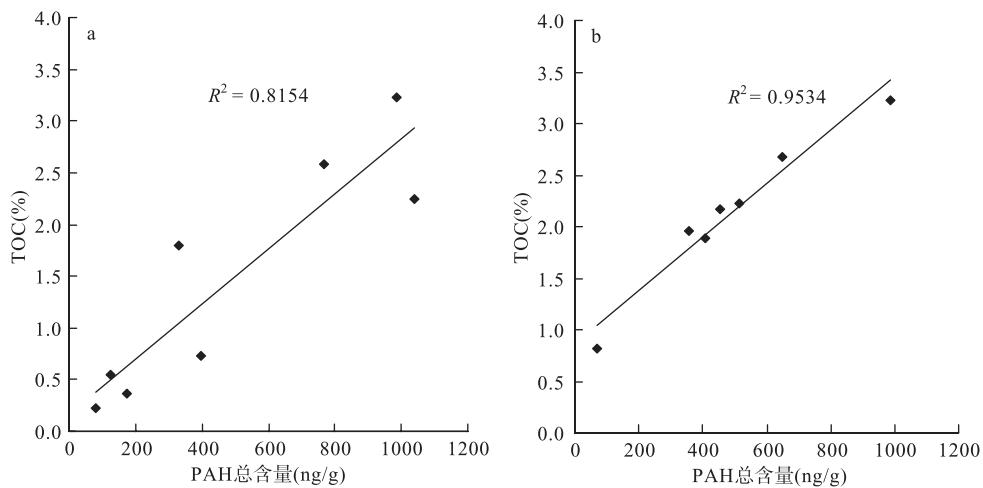


图 2 多环芳烃与 TOC 的关系(a: 表层沉积物; b: 剖面沉积物)

Fig.2 Relationship between the total PAHs concentration and TOC(a: surface sediments; b: profile sediments)

另外, 环境介质中某些多环芳烃浓度比值已被用来识别多环芳烃的来源。如菲/蒽、荧蒽/芘、苯并[a]蒽/屈等。根据 Yunker 等^[20]归纳的结果, 蒽/(蒽+菲)(ANT/(ANT+PHE))小于 0.1 通常意味着油类排放来源; 大于 0.1 则主要是燃烧来源。荧蒽/(荧蒽+芘)(FLA/(FLA+PYR))小于 0.4 意味着油类排放来源, 大于 0.5 主要是木柴、煤燃烧来源, 位于 0.4 与 0.5 之间则意味着石油及其精炼产品的燃烧来源。本研究各采样点的 ANT/(ANT+PHE) 和 FLA/(FLA+PYR) 的比值(表 3)可看出, 4 条入库河流的 ANT/(ANT+PHE) 比值均大于 0.1, 指示出以燃烧源输入为主。库区采样点 ANT/(ANT+PHE) 比值介于 0.09~0.12 之间, 平均值为 0.11。表明库区沉积物中多环芳烃也主要来自于燃烧源, 但库区内捕鱼、捞沙的机动船只的油类排放污染也不容忽视。从 FLA/(FLA+PYR) 指标来看, 所有样点的比值均大于 0.5, 指示出以草、木柴和煤的燃烧来源为主。总的来说, 源于化石燃料和生物质燃烧成因的污染物输入对王快水库表层沉积物多环芳烃的贡献具有重要的作用。

表 3 LMW/HMW、蒽/(蒽+菲)、荧蒽/(荧蒽+芘)的比值

Tab.3 Ratios of LMW/HMW, Phe/Ant and Fla/Pyr

分子标志物	Wr1	Wr2	Wr3	Wr4	W1	W2	W3	W4
LMW/HMW	0.72	0.54	0.75	0.64	0.43	0.49	0.35	0.45
ANT/(ANT+PHE)	0.13	0.13	0.19	0.42	0.11	0.09	0.12	0.10
FLA/(FLA+PYR)	0.53	0.51	0.54	0.52	0.57	0.59	0.58	0.59

2.5 沉积物污染水平和风险评价

王快水库表层沉积物多环芳烃总含量平均值为 696.5ng/g, 低于官厅水库多环芳烃污染程度(1780.97, 2083.84 和 2084.74ng/g)^[21]。同时与国内文献报道的有关河流^[6-8]、湖泊^[9-11]、海湾^[12-15]表层沉积物中多环芳烃含量相比, 目前王快水库表层沉积物处于中等污染程度, 这表明库区周边城市经济的发展过程以及人类活动已对王快水库造成了一定的负面影响, 应引起水库相关部门的足够重视。

由于低分子量多环芳烃可呈现显著的急性毒性, 而某些高分子量多环芳烃具有潜在的致癌性^[22-23]。因此对沉积物多环芳烃的生态风险评价研究在很多国家先后展开。1995 年, Long 等^[24]在大量的实验研究基础上, 提出用于确定海洋与河口沉积物中有机污染物的潜在生态风险效应区间低值(Effects Range Low,

ERL)和效应区间中值(Effects Range Median, ERM), 这两个数值被用于反映沉积物质量的生态风险标志水平。本文以沉积物中 PAHs 风险评价标准为对照(表 4), 对王快水库沉积物用 ERL 和 ERM 数值来评估表层沉积物中 PAHs 可能对生物产生的负面效应。根据风险评价标准可知, 各采样点每一种多环芳烃和多环芳烃总量远低于效应区间高值(ERM), 这表明严重的多环芳烃生态风险在王快水库沉积物中不存在, 但是部分样点存在芴(FLO)化合物超过效应区间低值(ERL), 说明这些地区多环芳烃对生物的潜在影响已经存在。

表 4 表层沉积物多环芳烃与沉积物质量标准的比较(ng/g)^{*}
Tab.4 Comparison of PAHs in surface sediments and SQS(ng/g)

化合物	简写	ERL ^{a)}	ERM ^{b)}	含量范围
萘	NAP	160	2100	40.4–96.0
苊烯	ACY	44	640	2.6–6.7
苊	ACE	16	500	2.6–5.1
芴	FLO	19	540	15.1–56.2(3)
菲	PHE	240	1500	35.0–133.9
蒽	ANT	85.3	1100	4.2–18.6
荧蒽	FLA	600	5100	37.5–134.9
芘	PYR	665	2600	28.3–99.1
苯并[a]蒽	BaA	261	1600	16.7–61.8
屈	Chr	384	2800	27.9–106.1
苯并[a]芘	BaP	430	1600	27.0–80.5
二苯并(a,h)蒽	DahA	63.4	260	5.0–14.0
总量	ΣPAHs	4022	40792	332.0–1039.8

* a): 效应区间低值; b): 效应区间高值; (): 括号内的数字代表超过 ERL 值的样点数。

3 结论

通过以上研究, 可以得到如下结论:

- (1) 与入库支流相比, 王快水库库区多环芳烃含量较高, 从库区上游到坝前含量逐渐升高。低环的萘和菲以及高环的荧蒽、苯并[b]荧蒽、屈和芘为主要的优势化合物。
- (2) 王快水库剖面沉积物中多环芳烃主要富集在表层, 并随着沉积物深度的增加而降低。多环芳烃的分布与有机碳含量密切相关。各层次多环芳烃组成特征与表层沉积物相同。
- (3) 王快水库沉积物多环芳烃主要来自于化石燃料和生物质的燃烧。这主要是受到库区捕鱼、捞沙的机动船的燃油排放以及周边农田作物焚烧、生活燃柴、煤等人类活动的影响。
- (4) 严重的多环芳烃生态风险在王快水库沉积物中不存在, 但是部分区域芴(FLO)化合物含量超过了风险评价低值(ERL), 可能存在着对生物的不利影响。

4 参考文献

- [1] Gearing PJ, Gearing JN, Pruell RJ et al. Partitioning of No.2 fuel oil in controlled estuarine ecosystem, sediments and suspended particulate matter. *Environmental Science and Technology*, 1980, **14**: 1129-1136.
- [2] Knap AH, Williams PJ, Le B. Experimental studies to determining the fate of petroleum hydrocarbons from refinery effluent on an estuarine system. *Environmental Science and Technology*, 1982, **16**: 1-4.
- [3] Chiou CT, MacGroddy SE, Kile DE. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**: 264-269.

- [4] Yuan DX, Yang DN, Wade TL *et al.* Status of persistent organic pollutants in the sediment from several estuaries in China. *Environmental Pollution*, 2001, **114**: 101-111.
- [5] Menzie CA, Potocki BB, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environmental Science and Technology*, 1992, **26**: 1278-1284.
- [6] 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. 中国环境科学, 2000, **20**(2): 128-131.
- [7] 刘 敏, 侯立军, 邹惠仙等. 长江口潮滩表层沉积物中多环芳烃分布特征. 中国环境科学, 2001, **21**(4): 343-346.
- [8] 罗孝俊, 陈社军, 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. 环境科学, 2005, **26**(4): 129-134.
- [9] 袁旭音, 李阿梅, 王 禹等. 太湖表层沉积物中的多环芳烃及其毒性评估. 河海大学学报(自然科学版), 2004, **32**(6): 607-610.
- [10] 史双昕, 杨永亮, 石 磊. 南四湖表层沉积物中多环芳烃的分布及其来源. 青岛大学学报(自然科学版), 2005, **20**(4): 95-99.
- [11] 罗世霞. 红枫湖水体和沉积物中有机污染物——多环芳烃的污染现状及源解析研究[学位论文]. 贵州: 贵州师范大学, 2005.
- [12] 刘现明, 徐学仁, 张笑天等. 大连湾沉积物中PAHs的初步研究. 环境科学学报, 2001, **21**(4): 507-509.
- [13] 林建清, 王新红, 洪华生等. 渤洲湾表层沉积物中多环芳烃的含量分布及来源分析. 厦门大学学报(自然科学版), 2003, **42**(5): 633-638.
- [14] 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. 环境科学学报, 2005, **25**(1): 70-75.
- [15] 陈卓敏, 高效江, 宋祖光等. 杭州湾潮滩表层沉积物中多环芳烃的分布及来源. 中国环境科学, 2006, **26**(2): 233-237.
- [16] 周怀东, 赵 健, 陆 瑾等. 白洋淀湿地表层沉积物多环芳烃的分布、来源及生态风险评价. 生态毒理学报, 2008, **3**(3): 291-299.
- [17] Moon JW, Goltz MN, Ahn KH *et al.* Dissolved organic matter effects on the performance of a barrier to polycyclic aromatic hydrocarbon transport by groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, **60**: 307-326.
- [18] Mai BX, Fu JM, Sheng GY *et al.* Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China. *Environmental Pollution*, 2002, **117**: 457-474.
- [19] Soclo HH, Garrigues PH, Ewald M. Origin of Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, **40**: 387-396.
- [20] Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R *et al.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 2002, **33**: 489-515.
- [21] 王学彤. 官厅水库/永定河水系典型有机污染物研究[学位论文]. 北京: 中国科学院研究生院, 2003.
- [22] Witt G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, **31**: 237-248.
- [23] Douben PET. PAHs: an ecotoxicological perspective. New York: John Wiley & Sons, 2003: 377.
- [24] Long ER, MacDonald DD, Smith SL *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 1995, **19**: 81-97.