

滇池小流域多环芳烃的沉积学记录及其源解析

崔 骏¹, 张伟蕊², 王延华^{1,3}, 杨 浩^{1,3}, 刘玉萍¹, 邱 雨¹

(1. 南京师范大学 地理科学学院, 南京 210023; 2. 南京农业大学

资源与环境科学学院, 南京 210095; 3. 江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 南京 210023)

摘 要: 研究分析了滇池大石坝小流域沉积柱中 16 种美国环保署 (USEPA) 优控多环芳烃 (PAHs) 的垂直分布情况, 并对其来源和生态风险进行了初步评估。结果表明: 沉积柱不同深度 PAHs 总量的变化范围为 388.64~1 440.38 ng/g, 其中主要成分为萘 (NAP) 和菲 (PHE)。从多环芳烃环数来看, 沉积物中的 PAHs 以 2~3 环为主, 其含量为 127.86~1 130.12 ng/g。根据 FLA/(FLA+PYR)、BaA/(BaA+CHR) 和 IcdP/(IcdP+BghiP) 三组比值及 PAHs 各组分含量分析, 燃烧过程是沉积物中 PAHs 的主要来源。生态风险评估表明, 大石坝小流域中 PAHs 不会造成显著的生态风险。

关键词: 滇池; 小流域; 多环芳烃; 垂直分布; 源解析

中图分类号: X592

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2018)01-0202-06

Sediment Records and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Small Catchment of Dianchi Lake

CUI Jun¹, ZHANG Weiting², WANG Yanhua^{1,3}, YANG Hao^{1,3}, LIU Yuping¹, QIU Yu¹

(1. School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China;

2. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095,

China; 3. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, Nanjing 210023, China)

Abstract: This study was designed to measure the concentrations of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) identified by the USEPA in the sediment cores from the Dashiba catchment of Dianchi watershed. Meanwhile, the possible sources and risk assessment of PAHs were also discussed. The total PAH concentrations in the sediment core ranged from 388.64~1 440.38 ng/g, and naphthalene and phenanthrene were the dominant compounds throughout the cores. The PAHs in the sediment core were mainly composed of 2~3 rings. The concentrations of 2~3 rings PAHs in the sediment cores were 127.86~1 130.12 ng/g. The distributions of FLA/(FLA+PYR), BaA/(BaA+CHR) and IcdP/(IcdP+BghiP) show that the main sources of PAHs were from the combustion of fossil fuels, coal and biomass. According to the results of risk assessment, the PAHs may not induce adverse effects on the aquatic ecosystem in the Dashiba catchment.

Keywords: Dianchi Lake; small catchment; polycyclic aromatic hydrocarbons; vertical variation; source identification

多环芳烃 (PAHs) 是在自然界广泛分布的有机污染物, 因其持久性和潜在的“三致”危害, PAHs 在环境介质中的残留所引发的生态问题越来越多地受到人们的关注^[1]。环境中 PAHs 主要来源于煤、石油、木材、烟草和有机高分子化合物等有机物不完全燃烧。20 世纪末以来, 伴随着我国工、农业的快速发

展, 化石燃料消耗的增加和机动车辆使用的增长, 累积排放了大量的 PAHs 进入水体^[2], 我国水环境正承受着越来越大的 PAHs 污染风险。PAHs 疏水性强, 进入水体后大部分经颗粒物吸附后在重力沉降的作用下, 最终归于沉积物^[3-5], 沉积物中的 PAHs 随着解吸作用又被重新释放到水体, 继而引发新的环境

问题与生态风险^[6-7]。因此,沉积物既是 PAHs 的汇,又是 PAHs 的源。

国外学者针对沉积物中 PAHs 已经做了大量的工作并取得了一定进展^[8-12]。国内对湖泊沉积物中 PAHs 的含量、分布、来源与风险评价等方面也开展了不少工作^[13-15],但有关滇池流域沉积物中 PAHs 的研究才刚刚起步^[16-18]。滇池流域地处云贵高原,是我国西南部经济发达地区之一。大石坝小流域位于滇池流域东北部,云南昆明市嵩明县滨源镇东侧,流域内气候类型为北亚热带低纬高原山地季风气候,土壤类型主要有红壤、紫色土、石灰岩土和冲积土等。耕地类型主要为旱田,种植作物种类有玉米、烟草和水稻等。大石坝水库始建于 1955 年,是一座以防洪灌溉为主的小型水库,是松华坝水库饮用水的备用水源地,供水地位十分突出。因此,开展该小流域 PAHs 的污染调研对污染控制和制定相应的对策具有重要意义。本研究以大石坝小流域为研究靶区,分析沉积物中 PAHs 的剖面分布,并根据其组成特征比值探讨小流域 PAHs 的主要来源,评价其生态风险。

1 材料与方法

1.1 样品采集

大石坝水库位于滇池流域北部(102°54'E, 25°17'N)。2012 年 3 月,使用自重式采样器在大石坝水库(图 1)进行采样。沉积柱长 68 cm,现场切分为 101 层,其中 1—66 层为 0.5 cm/层;67—101 层为 1 cm/层。密封后于 -40℃ 冷冻保存。

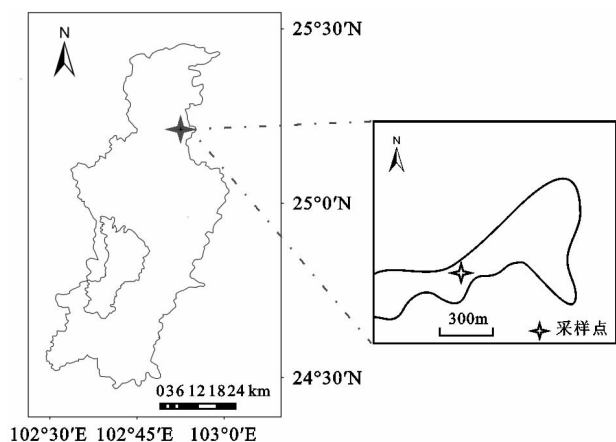


图 1 研究区域图

1.2 试剂与仪器

前处理使用有机溶剂(正己烷、二氯甲烷、甲醇和丙酮等)为色谱纯;无水硫酸钠为分析纯,硅胶(200 目)在使用前分别用甲醇和二氯甲烷抽提 48 h。PAHs 混合标液购自德国某公司。所用玻璃器材均经铬酸洗液清洗 2~3 次,在马弗炉焙烧 6 h 后使用。

1.3 样品前处理

将沉积物样品冷冻干燥后研磨过 200 目筛。称取 5 g 样品,以体积比为 1:1 的正己烷/二氯甲烷为提取液。使用超声萃取法萃取 0.5 h 后静置冷却,重复 3 次,共 1.5 h。静置后离心,将上清液旋蒸浓缩至 2 ml。浓缩液经无水硫酸钠/硅胶柱层析净化分离,并分 3 次加入正己烷共 15 ml 进行洗脱。将洗脱液再次旋转蒸发,浓缩至 0.5 ml,转移至进样瓶待测。

预处理后的样品使用气相色谱—质谱联用仪(GC-MSQP2010 ultra, 岛津公司, 日本)测试。色谱柱:Rtx-5 MS, 规格:30 m×250 μm×0.25 μm;色谱分析条件:无分流自动进样 1 μl, 进样口温度为 250℃, 载气:高纯氮气;程序升温:90℃ 恒温 1 min, 以每分钟升高 12℃ 的速度升至 180℃, 恒温 5 min, 再以每分钟升高 5℃ 的速度升至 280℃, 恒温 10 min。质谱条件:电子轰击离子源, 离子源温度为 200℃, 接口温度为 260℃, 数据采集方法为 SCAN 模式。定性分析为 SIM 模式(峰面积法、定量 6 点校正曲线)。

试验过程中,设置有空白样品和 3 个平行样品以确保试验数据精确可靠,并通过测试加标空白样品计算回收率。加标空白样品中,用 1 μl 混合标液代替土壤样品,按照前文所述方法进行前处理。测试得到 16 种 PAHs 回收率为 76%~98%, 平均回收率为 86%。

2 结果与分析

2.1 PAHs 含量的剖面分布特征

大石坝小流域沉积物 0~68 cm 深度, 16 种 USEPA 优控的 PAHs 在样品中均有检出。由图 2 可以看出, 沉积物中 4 环 PAHs(FLA, PYR, BaA, CHR), 5~6 环 PAHs(BbF, BkF, BaP, DBA, IcdP, BghiP)均随深度的增加呈显著的降低趋势, 而 2~3 环 PAHs(包括 NAP, ACY, ACE, FLU, PHE, ANT)以及 PAHs 总量在 0~30 cm 范围内逐渐下降, 在 30~68 cm 范围内波动上升后又迅速下降。沉积物中 PAHs 总量为 388.64~1 440.38 ng/g, 平均值为 735.82 ng/g。2~3 环 PAHs 含量为 127.86~1 130.12 ng/g, 平均值为 461.31 ng/g, 占 PAHs 总含量的 28.6%~81.9%, 平均值为 61.4%; 4 环 PAHs 含量为 20.19~458.97 ng/g, 平均值为 91.00 ng/g, 占 PAHs 总量的 5.5%~31.9%, 平均值为 12.0%。5~6 环 PAHs 含量为 133.64~342.75 ng/g, 平均值为 183.57 ng/g, 占 PAHs 总量的 9.7%~49.4%, 平均值为 26.6%。据其他研究^[19]对于本文中大石坝小流域沉积

物的放射性核素定年结果,可以得出沉积柱不同深度所对应的大致年代。从总体趋势来看,小流域沉积物

中的 PAHs 污染一度得到有力控制并有所好转,但近年来污染又有加重的趋势,应引起重视。

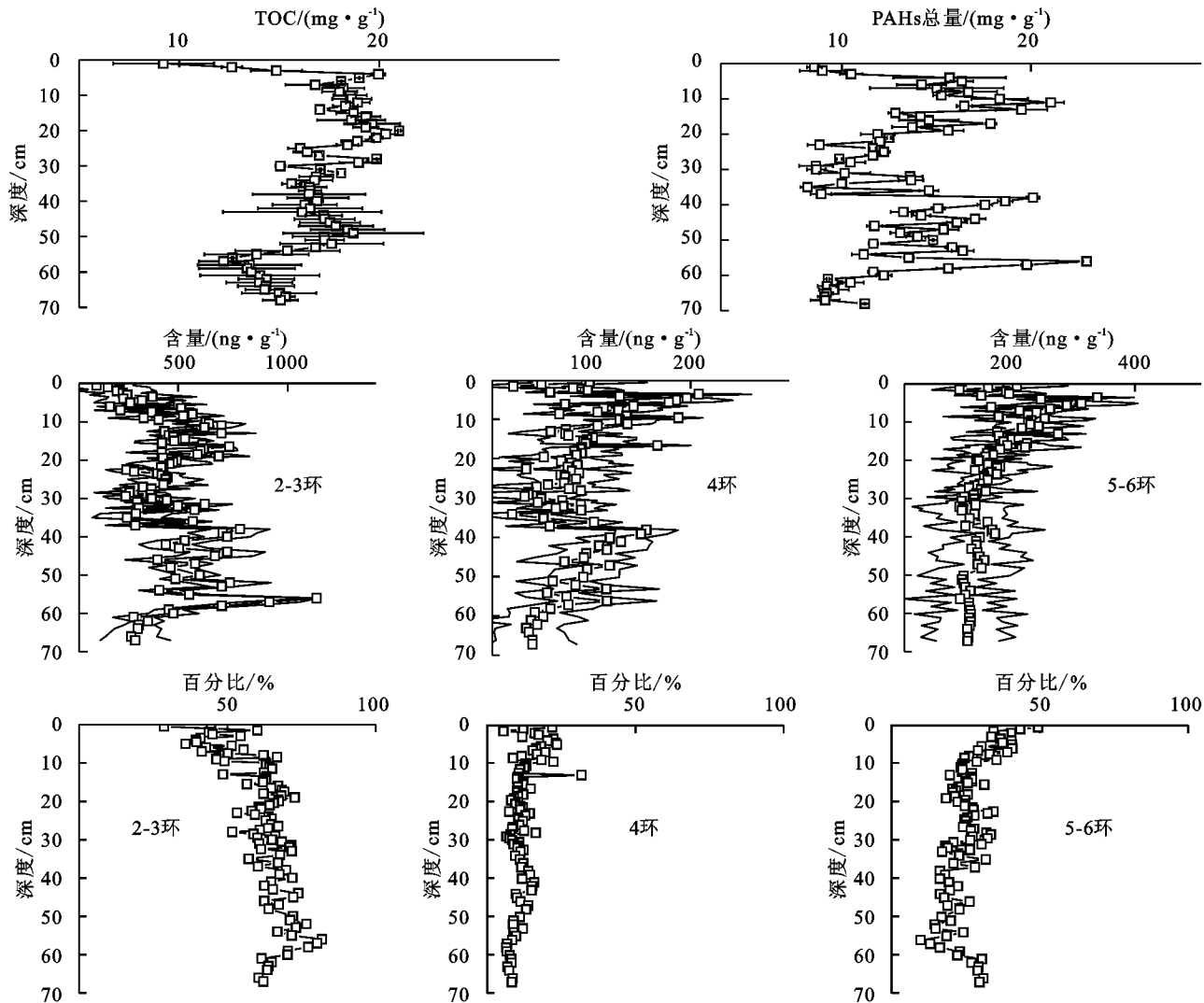


图 2 沉积柱中 TOC 与 PAHs 含量的垂直剖面

从图 2 可以看出,沉积物中 PAHs 的主要组分是 2~3 环 PAHs,近年以来 2~3 环 PAHs 含量逐渐降低,但仍占 PAHs 总含量的 50% 左右。一般认为,2~3 环 PAHs 里 FLU 与 PHE 来源于煤炭和有机质的不完全燃烧。4 环 PAHs 里 FLA 和 PYR 来源于石油和煤炭等化石燃料的燃烧,而 BaA 和 CHR 直接来源于石油制品及其燃烧过程中的产物。5~6 环 PAHs 里 IcdP 和 BghiP 则来源于汽车尾气。在大石坝小流域沉积物中,FLU 和 PHE 是 2~3 环 PAHs 的主要组分。由图 3 可以看出,FLU 和 PHE 含量随深度由浅至深显著减少,尤其是剖面深度 20 cm 以内其含量较低,这说明 1990—2012 年煤炭和有机质的不完全燃烧产生的 PAHs 有所下降。FLA, PYR, BaA 和 CHR 含量在 40 cm 范围内呈增加趋势,说明 1970s 以来,来源于煤炭和石油燃烧的 PAHs 逐渐增加,这可能

是 70 年代末的改革开放加速了当地的工业化进程。IcdP 和 BghiP 含量也在 40 cm 范围内逐步增加,这说明 1970s 前后随着小流域内机动车逐渐普及,随汽车尾气排放到环境中的 PAHs 正逐年上升。

我国 PAHs 污染的特点是,近海水域 PAHs 浓度相对较高,污染普遍严重,而湖泊与内陆河流的 PAHs 含量较低^[1]。我国主要水域沉积物中 PAHs 的含量范围为 $10^2 \sim 10^4$ ng/g,部分地区达到 10^5 ng/g 以上^[20]。与国内一些水域中沉积物相比,本研究大石坝小流域沉积物中的 PAHs 含量为 388.64~1 440.38 ng/g。与密云水库(618.50~1 087.90 ng/g)、河北西大洋水库(332.00~1 039.80 ng/g)以及程海(384.70~1 1270 ng/g)中的含量相当^[1,21-22];高于贵州阿哈水库(107.60~142.10 ng/g)^[7]和云南宝象河水库(162.26~762.24 ng/g)^[20];低于滇池湖体(479.3~4 560.8 ng/g)^[23]。

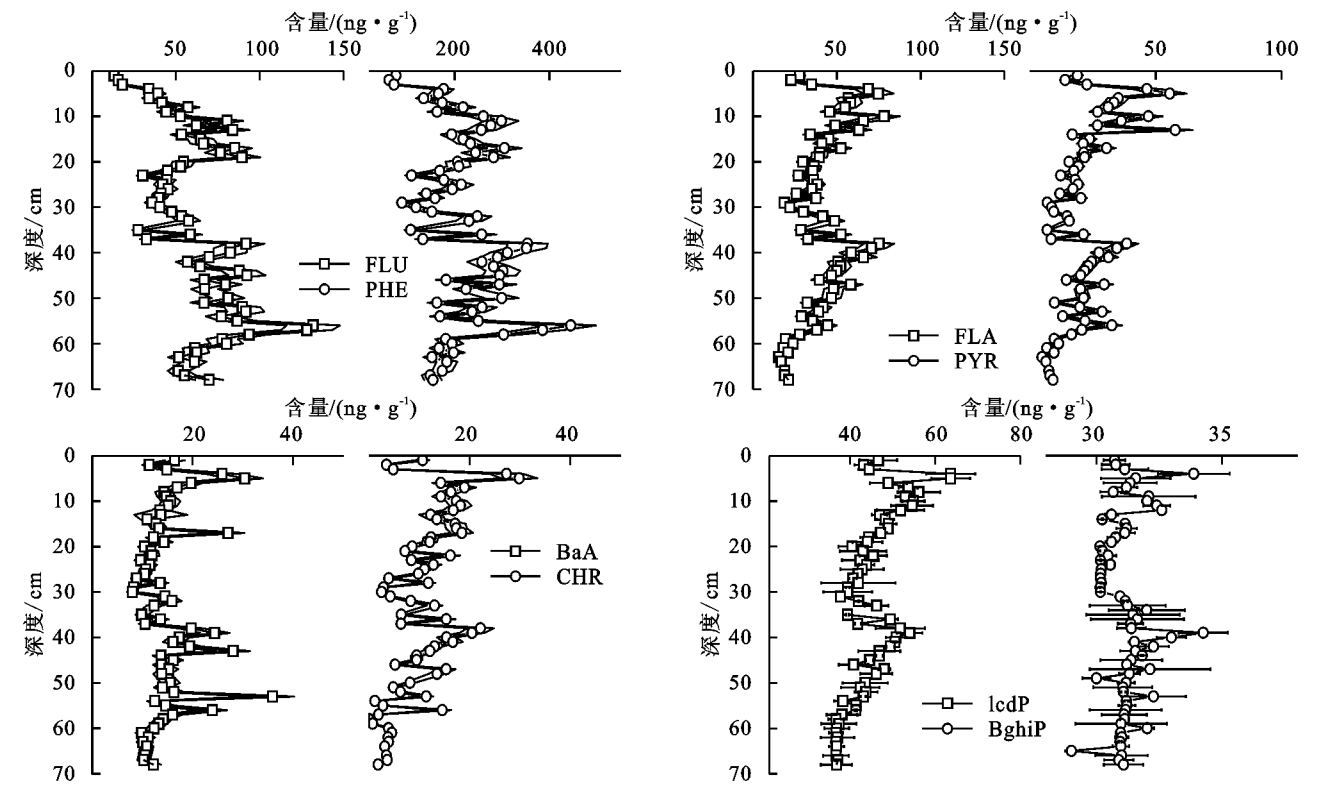


图 3 沉积柱中 PAHs 部分组分的垂直剖面

2.2 小流域沉积 PAHs 源解析

分析土壤与沉积物中 PAHs 的来源最常用的方法是分子比值法^[24-26]。此方法中使用到的特征分子比值有 ANT/(ANT + PHE)、FLA/(FLA + PYR)、BaA/(BaA + CHR)、IcdP/(IcdP + BghiP)等。本文使用三组特征分子比值,即 FLA/(FLA + PYR)、BaA/(BaA + CHR)和 IcdP/(IcdP + BghiP)来对大石坝小流域沉积物中的 PAHs 进行源解析。根据前人的研究结果^[27-29],若 $FLA/(FLA + PYR) < 0.4$, $BaA/(BaA + CHR) < 0.2$, $IcdP/(IcdP + BghiP) < 0.2$,表征 PAHs 的主要来源是石油;若 $FLA/(FLA + PYR) > 0.4$, $BaA/(BaA + CHR) > 0.2$, $IcdP/(IcdP + BghiP) > 0.2$,表征 PAHs 的主要来源是燃烧中间产物;若 $0.4 < FLA/(FLA + PYR) < 0.5$, $0.2 < BaA/(BaA + CHR) < 0.35$, $0.2 < IcdP/(IcdP + BghiP) < 0.5$,表征 PAHs 的主要来源是煤炭和有机质燃烧。

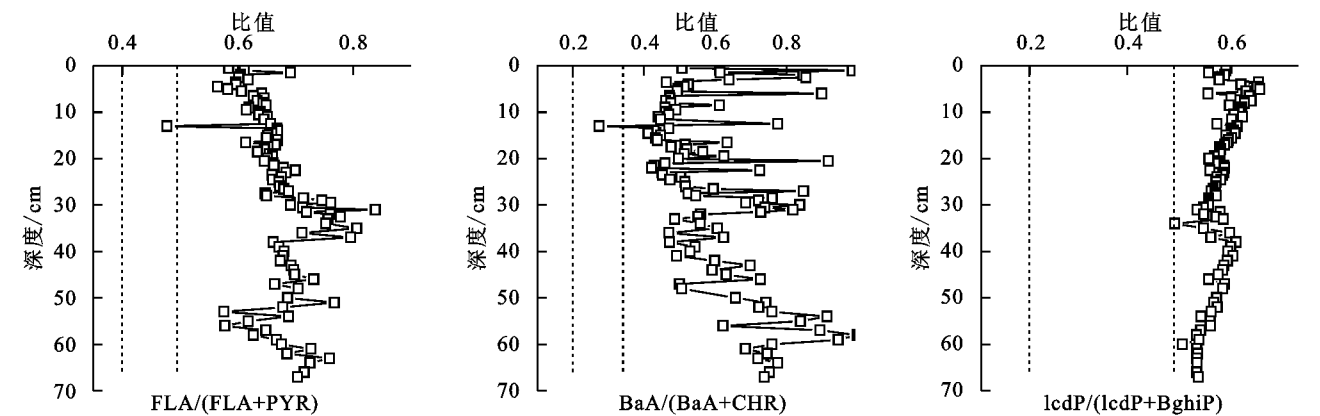


图 4 大石坝水库沉积物中 FLA/(FLA + PYR)、BaA/(BaA + CHR)和 IcdP/(IcdP + BghiP)比值的垂直变化

(IcdP + BghiP) < 0.5,表征 PAHs 的主要来源是液态化石燃料的燃烧;若 $FLA/(FLA + PYR) > 0.5$, $BaA/(BaA + CHR) > 0.35$, $IcdP/(IcdP + BghiP) > 0.5$ 时,表征 PAHs 的主要来源是煤炭和有机质燃烧。从图 4 中可以看出,大石坝小流域沉积物中 FLA/(FLA + PYR) 比值基本大于 0.5, BaA/(BaA + CHR) 整体大于 0.35, IcdP/(IcdP + BghiP) 均大于 0.5。结合 PAHs 各组分的含量分析, PHE 是主要成分,其含量为 71.00~444.80 ng/g。综上说明,大石坝小流域沉积物中 PAHs 主要来源于煤炭和有机质的燃烧,这与其他针对滇池沉积物 PAHs 源解析结果是一致的^[23]。大石坝小流域沉积物 PAHs 来源与西大洋水库沉积物 PAHs 来源一致^[20],与密云水库^[1]、阿哈水库来源不同^[7]。

2.3 生态风险评估

为了解区域内的 PAHs 污染状况,针对沉积物中 PAHs 的生态风险评估,是研究并调控 PAHs 污染最直接有效的手段之一^[30]。沉积物中 PAHs 的生态毒性,应用最多的是 Long 和 MacDonald 等的结论^[31]。据其研究,沉积物 PAHs 含量低于生物影响范围低值(ER—L)表示其生物毒性很小;PAHs 含量高于生物影响范围中值(ER—M)则表示可能会对生物产生明显的毒性作用,导致严重的生态风险;PAHs 介于二者之间时,则存在着潜在的污染风险。分析大石坝小流域沉积物样品的 PAHs 浓度可以看出,对于单一的 PAHs,沉积物中只有 ACE,FLU 的平均值超出了 ER—L,但远低于 ER—M(表 1)。另外,根据 Long 等的研究^[31],BbF,BkF,BghiP,IcdP 没有设置最低安全值,这是由于这 4 种 PAHs 只要在环境中存在就具备毒性。这几种高分子量的 PAHs 在 DSB 小流域沉积物中均不同程度地被检出。由此说明,DSB 小流域沉积物中 ACE,FLU 会对周围生物具有潜在的毒性作用,但不会导致急性毒性效应,其他组分 PAHs 则对环境影响很小,不会造成严重生态危害。

表 1 沉积物中 PAHs 的含量与 ER—L,ER—M 比较

PAHs	ER—L/ (ng·g ⁻¹)	ER—M/ (ng·g ⁻¹)	PAHs 均值/ (ng·g ⁻¹)
NAP	160.0	2100.0	82.7
ACY	44.0	640.0	3.3
ACE	16.0	500.0	25.7
FLU	19.0	540.0	57.0
PHE	240.0	1500.0	202.0
ANT	85.3	1100.0	4.6
FLA	600.0	5100.0	40.9
PYR	665.0	2600.0	21.9
BaA	261.0	1600.0	15.3
CHR	384.0	2800.0	12.9
BbF			43.0
BkF			7.5
BaP	430.0	1600.0	10.2
DBA	63.4	2600.0	46.2
IcdP			45.4
BghiP			31.2
总量	4022.0	44792.0	461.3

3 结论

大石坝小流域沉积物中 16 种 US EPA 优控的 PAHs 均有检出,其含量范围为 388.64~1 440.38

ng/g。沉积物中 PAHs 以 2~3 环为主,占 ΣPAHs 的 28.6%~81.9%。在 PAHs 的垂直分布中,总量总体上呈现上升态势,且从 30 cm 至表层上升趋势尤为明显,说明近年来 PAHs 污染需引起重视。

大石坝小流域中 PAHs 主要来源于燃烧过程,即煤炭及生物质的燃烧。FLU,PHE,FLA,PYR,BaA,CHR,IcdP,BghiP 含量的垂直变化趋势表明,近年来燃烧过程产生的 PAHs 是小流域沉积物中 PAHs 的主要来源。

大石坝小流域沉积物中 ACE,FLU 的平均值超出了 ER—L,且 BbF,BkF,BghiP,IcdP 均被不同程度地检出,这会对周围生物具有潜在的毒性作用,但不会导致急性毒性效应。

参考文献:

[1] 郭建阳,廖海清,韩梅,等. 密云水库沉积物中多环芳烃的垂直分布、来源及生态风险评估[J]. 环境科学,2010,31(3):626-631.

[2] Xu S, Liu W, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China[J]. Environment Science and Technology, 2006,40(3):702-708.

[3] Chiou C T, McGroddy S E, Kile D E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments[J]. Environmental Science & Technology, 1998,32(2):264-269.

[4] 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.

[5] 宁怡,柯用春,邓建才,等. 巢湖表层沉积物中多环芳烃分布特征及来源[J]. 湖泊科学,2012,24(6):891-898.

[6] Schneider A R, Porter E T, Baker J E. Polychlorinated biphenyl release from resuspended Hudson River sediment[J]. Environmental Science & Technology, 2007,41(4):1097-1103.

[7] 谷超,袁培耘,梁隆超,等. 阿哈水库表层沉积物中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价[J]. 河南农业科学,2014,43(10):58-61.

[8] Simcik M F, Eisenreich S J, Golden K A, et al. Atmospheric loading of polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan as recorded in the sediments[J]. Environment Science and Technology, 1996,30(10):3039-3046.

[9] Lima A L C, Eglinton T I, Reddy C M. High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century[J]. Environment Science and Technology, 2003,37(1):53-61.

- [10] Ishitake M, Moriwaki H, Katahira K, et al. Vertical profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from a reservoir in Osaka city[J]. *Environ. Geol.*, 2007, 52(1):123-129.
- [11] Yim U H, Hong S H, Shim W J, et al. Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea [J]. *Mari. Pollut. Bull.*, 2005, 50(3):319-326.
- [12] Fernández P, Vilanova R M, Martínez C, et al. The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes [J]. *Environment Science and Technology*, 2000, 34(10):1906-1913.
- [13] 姜丽丽, 朱洁羽, 王远坤, 等. 太湖饮用水源地多环芳烃分布特征和溯源分析[J]. *南京大学学报*, 2016, 52(2): 361-369.
- [14] 胡国成, 郭建阳, 罗孝俊, 等. 白洋淀表层沉积物中多环芳烃的含量、分布、来源及生态风险评估[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(3):321-326.
- [15] 王晓迪, 臧淑英, 张玉红, 等. 大庆湖泊群水体和淡水鱼中多环芳烃污染特征及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2015, 36(11):4291-4301.
- [16] 郭建阳, 王静, 朱元荣, 等. 滇池沉积物中多环芳烃赋存状态及其再分配的初步研究[J]. *地球与环境*, 2014, 42(1):11-16.
- [17] 王彬, 董发勤, 谌书, 等. 草海及其入湖河口表层沉积物中PAHs的污染特征及其风险评估[J]. *矿物学报*, 2016, 36(1):19-24.
- [18] 李秋华, 郭建阳, 朱元荣, 等. 滇池PAHs的沉积记录、来源及其生态风险评估[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(9):2565-2572.
- [19] 宓莹. 云南大石坝水库流域土壤侵蚀与沉积泥沙来源的关系研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2015.
- [20] 孙盼盼, 谢标, 周迪, 等. 滇池流域宝象河水库沉积物中多环芳烃的垂直分布特征及来源解析[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(10):3615-3622.
- [21] 赵健, 周怀东, 富国, 等. 河北西大洋水库沉积物中多环芳烃的分布、来源及生态风险评估[J]. *湖泊科学*, 2012, 23(5):701-707.
- [22] Guo J, Wu F, Luo X, et al. Anthropogenic input of polycyclic aromatic hydrocarbons into five lakes in Western China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6):2175-2180.
- [23] Guo J, Wu F, Liao H, et al. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons and DDTs in Dianchi Lake, an urban lake in Southwest China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(8): 5471-5480.
- [24] Chen H Y, Teng Y G, Wang J S. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Rizhao coastal area (China) using diagnostic ratios and factor analysis with nonnegative constraints[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 414:293-300.
- [25] Sun L, Zang S Y. Relationship between polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and particle size in dated core sediments in Lake Lianhuan, Northeast China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 461/462:180-187.
- [26] Zhang J, Wang J, Hua P, et al. The qualitative and quantitative source apportionments of polycyclic aromatic hydrocarbons in size dependent road deposited sediment[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505:90-101.
- [27] Ahrens M J, Depree C V. A source mixing model to apportion PAHs from coal tar and asphalt binders in street pavements and urban aquatic sediment [J]. *Chemosphere*, 2010, 81(11):1526-1535.
- [28] Jiang J J, Lee C L, Fang M D, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of southwest Taiwan: an appraisal of diagnostic ratios in source recognition[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(5): 752-760.
- [29] Katsoyiannis A, Terzi E, Cai Q Y. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(8):1337-1339.
- [30] 沈贝贝, 吴敬禄, 赵中华, 等. 近百年来新疆博斯腾湖多环芳烃的组成及变化特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(2): 507-512.
- [31] Long E, 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.