

扎龙湿地表层沉积物多环芳烃的污染特征研究

刘俊文^{1,2,3}, 解启来^{1*}, 王琰², 徐玥², 李军², 张干²

(1. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:利用索氏抽提、硅胶氧化铝净化和 GC-MS 定性和定量的方法研究了黑龙江省扎龙湿地 12 个表层沉积物中 15 种优控 PAHs 的环境行为, 目的是阐明扎龙湿地表层沉积物中 PAHs 的污染水平、组成特征、污染来源和途径, 评价 PAHs 对扎龙湿地水生生物的生态风险. 结果表明, 15 种 PAHs 的总含量(干重) 范围在 31.9 ~ 290 ng/g 之间, 平均含量为 130 ng/g. 在化合物组成上, 主要以低环的菲、芴和荧蒹等化合物为主, 2~4 环化合物占 $\sum$ PAHs 的 90%; $\sum$ PAHs 含量水平低于国内外其它的湿地湖泊, 与西藏拉鲁湿地处同一水平, 污染较轻. 沉积物中 PAHs 含量与总有机碳呈显著正相关($R^2 = 0.87$). PAHs 主要污染源为煤和生物质的燃烧, 通过长距离大气迁移和沉降, 在湿地中得以富集. 生态风险评价表明芴和菲已开始在扎龙湿地表层沉积物中表现出累积的趋势, 可能会对湿地的生物产生危害.

关键词:多环芳烃; 表层沉积物; 总有机碳; 长距离大气迁移; 扎龙湿地; 黑龙江省

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)08-2450-05

Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contaminations in Surface Sediments from Zhalong Wetland, China

LIU Jun-wen^{1,2,3}, XIE Qi-lai¹, WANG Yan², XU Yue², LI Jun², ZHANG Gan²

(1. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. State key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Soxhlet extraction, silica gel alumina column for separation and clean up and gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) for qualitative and quantitative analysis were used for study environmental behavior of 15 priority PAHs of twelve surface sediment samples collected from Zhalong wetland, Heilongjiang Province. The objectives of this study were to identify the PAHs contamination level, composition pattern, pollution sources and pathways, and to assess the ecological risk of PAHs to aquatic life in Zhalong wetland. The total concentrations of 15 priority PAHs ranged from 31.9 to 290 ng/g (dry weight), with a mean value of 130 ng/g. The PAHs profiles were dominated by two-to four-ring compounds which accounted for 90% of total PAHs. Phenanthrene, fluorine, fluoranthene, and pyrene represented the highest fractions in all surface sediment samples. Comparing with other results from wetlands and lakes in China or other countries, the PAH concentrations level in Zhalong wetland surface sediments were relatively low, in the same range of Lharu wetland. The linear regression analysis showed that the concentrations of PAHs were significantly correlated to the sediment total organic carbon (TOC) content ($R^2 = 0.87$). PAHs contamination might mainly came from biomass and coal combustion. After long range atmospheric transport and deposition, the released PAHs finally accumulated into wetland sediment. Ecology risk assessment indicated that phenanthrene and fluorine had exhibited a tendency of accumulation on surface sediment of Zhalong wetland, which would exert negative toxic effect on aquatic organism.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); surface sediments; total organic carbon; long range atmospheric transport; Zhalong wetland; Heilongjiang Province

多环芳烃(PAHs)为化石燃料、垃圾、各种生物等不完全燃烧的副产物, 在环境中分布广泛, 通过食物链在各种有机体中富集. 多数 PAHs 具有致癌、致突变和致畸的能力, 对动物和人类的健康造成不可逆转的损害. PAHs 为疏水性有机污染物, 进入水生生态系统后, 大部分 PAHs 与水中有机相结合, 沉降于表层沉积物中. 因此, 沉积物是全球 PAHs 的主要存储库之一. 而存储在沉积物中的 PAHs, 通过解析作用, 会再次进入水体^[1, 2], 从而对水生生态系统

造成长久的危害.

近年来, 国内外学者对河流、水库、海湾等沉积物中 PAHs 的研究开展了大量的工作^[3~6], 但关于湿地表层沉积物 PAHs 的研究却鲜有报道. 扎龙湿地位于黑龙江省西部的乌裕尔河下游, 是我国最大

收稿日期: 2010-08-31; 修订日期: 2010-10-08

作者简介: 刘俊文(1986~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境有机地球化学, E-mail: lewis-go@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xieql@scau.edu.cn

的以鹤类等大型水禽为主体的珍稀鸟类和湿地生态类型国家级自然保护区。目前为止,已有大量关于扎龙湿地生态问题和污染状况的报道^[7-10],然而关于毒害痕量有机污染物的研究却甚少^[11]。

本研究以扎龙湿地表层沉积物为对象,测定其 PAHs 的含量水平和组成特征,探讨 PAHs 潜在的污染源和污染途径,并评估其潜在的生态危害,以期为扎龙湿地环境管理提供科学基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

表层沉积物于 2007 年 1 月采集。采样区域在东经 124°12'71" ~ 124°20'52", 北纬 47°11'71" ~ 47°13'35"之间,采用挖斗式采泥器采集表层沉积物样品 12 个。采样后将样品装入聚乙烯密封袋,带回实验室冰冻(-20℃)保存至分析。

1.2 样品分析

总有机碳(total organic carbon, TOC)的分析采用重铬酸钾容量法-外加加热法,具体流程参考文献[12]。

样品经冷冻干燥后去除动植物残体,研磨过 80 目筛后称取约 20 g,加入一定浓度的萘-d₈,二氢苊-d₁₀,菲-d₁₀,蒽-d₁₂和芘-d₁₂作为回收率指示物,用二氯甲烷索氏抽提 48 h。索氏提取液浓缩并替换溶剂为 1 mL 正己烷,转移至层析柱(内径 7 mm 玻璃柱,从下到上依次填充 3 g 的 3% 去活氧化铝、6 g 的 3% 去活硅胶、1 g 无水硫酸钠)进行净化,用 40 mL

二氯甲烷/正己烷(1:1, 体积比)混合液淋洗,洗脱液浓缩定容至 0.2 mL,加六甲基苯作为定量内标,GC-MSD 分析。

气相色谱-质谱联用仪(7890AGC, 5975C inert XL MSD with Triple-Axis Detector)。升温程序为:55℃ (1 min)→4℃/min→290℃ (20 min)。

通过内标法定量,分析方法、检测限和整个分析过程中的质量控制、质量保证(QA/QC)措施见文献[13]。最终结果均经回收率校正。

2 结果与讨论

2.1 扎龙湿地表层沉积物 PAHs 的浓度和组成特征

表层沉积物中 PAHs 的浓度见表 1。∑ PAHs 的含量范围在 31.9 ~ 290 ng/g(算术平均值为 130 ng/g,干重)之间,其中平均浓度最高的化合物为菲、芴和荧蒽。与国内外其他湿地湖泊表层沉积物中 PAHs 的含量进行比较(进行对比的不同研究区域化合物总和略有不同,有的总和为 15,有的为 16,具体在图 1 中注明)见图 1。扎龙湿地与西藏拉鲁湿地^[14] PAHs 含量水平相当,略低于山东南四湖^[15]、江苏太湖^[16]和华北白洋淀^[17],远低于北美 Erie 湖^[18]和香港 Mai Po 湿地^[19]。这种 PAHs 含量的区域差异反映了人类活动强度对自然环境的影响。扎龙湿地与西藏拉鲁湿地远离人类活动密集区域,其 PAHs 含量相对较低,而毗邻人类活动密集区域的 Erie 湖和香港 Mai Po 湿地,则具有高浓度的 PAHs。

表 1 扎龙湿地表层沉积物中多环芳烃的浓度范围、平均值和标准偏差
Table 1 Concentrations of selected and total PAHs in Zhalong wetland surface sediments

化合物	含量范围 /ng·g ⁻¹	平均值 /ng·g ⁻¹	标准偏差	化合物	含量范围 /ng·g ⁻¹	平均值 /ng·g ⁻¹	标准偏差
萘(ACY)	1.9 ~ 7.9	3.6	1.7	蒽(CHR)	2.2 ~ 13.8	7.2	4.4
苊(ACE)	1.4 ~ 11.3	3.5	2.7	苯并[b]荧蒽(BBF)	2.3 ~ 14.1	7.0	4.4
芴(FLU)	3.7 ~ 67.5	22.8	19.9	苯并[k]荧蒽(BKF)	1.5 ~ 5.5	2.9	1.5
菲(PHE)	5.5 ~ 84.8	36.7	28.5	苯并[a]芘(BAP)	0.4 ~ 6.5	2.5	2.1
蒽(ANT)	2.2 ~ 11.2	5.2	3.1	二苯并[a,h]蒽(DAH)	0.4 ~ 2.7	1.4	0.9
荧蒽(FLA)	3.2 ~ 32.1	14.5	10.5	茚并[1,2,3-cd]芘(INP)	0.3 ~ 13.5	4.8	4.4
芘(PYR)	2.4 ~ 21.9	9.9	7.2	苯并[ghj]芘(BGP)	0.4 ~ 9.9	3.4	3.4
苯并[a]蒽(BAA)	2.0 ~ 8.2	4.4	2.4	∑ PAHs	31.9 ~ 290	130	

扎龙湿地 PAH 化合物组成主要以低环化合物为主,其中 3 环化合物的丰度最高,为 43%, 4 环和 2 环 PAHs 的丰度相当,分别为 24% 和 23%, 5 环和 6 环 PAHs 共占总量的 10%。与其他湿地组成特征进行相比,见图 2,扎龙湿地与南四湖和拉鲁湿地类似,都具有低分子量 PAHs 的相对含量高而高分子

量 PAHs 的相对含量低的特点。

由于 PAHs 不同化合物之间的物理化学性能的差异,从“源”到“汇”的转移过程中,PAHs 往往会发生化合物组成上的分异。如 PAHs 在大气迁移过程中,不易挥发、主要以颗粒态形式存在的高环化合物,往往通过大气颗粒物的干湿沉降,沉降在污染源

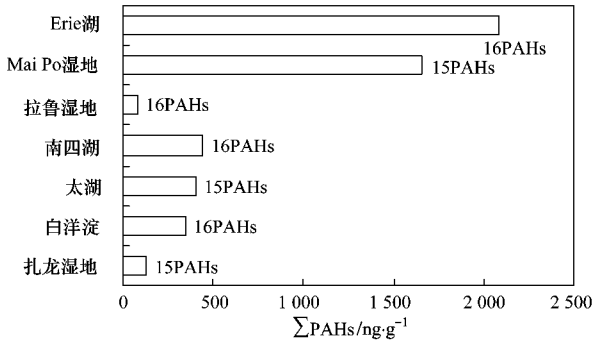


图1 与其它湿地湖泊表层沉积物多环芳烃总量的比较

Fig.1 Comparison of PAHs concentrations in surface sediments collected from different regions

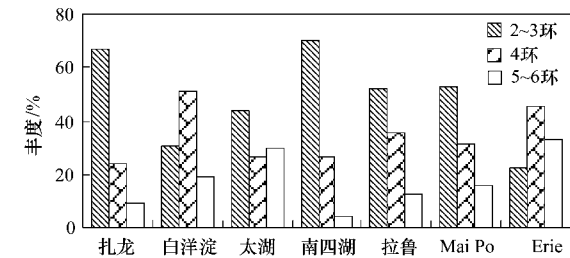


图2 扎龙和其它湿地湖泊表层沉积物 PAHs 的组成特征

Fig.2 PAHs profiles in Zhalong wetland surface sediments and other regions

的附近,不利于大气长距离迁移;而主要以气态形式存在的低环化合物,则利于大气长距离迁移,迁移至远离污染源的地区。白洋淀、Mai Po、Erie 和太湖地处人类活动中心,周边工农业发达,因此沉积物中高环 PAHs 的含量比较高。而扎龙湿地与南四湖和拉鲁湿地类似,地处偏远地区,周边没有明显的直接污染源,PAHs 的组成特征以低环、易挥发的化合物为主。表明大气长距离迁移和沉降可能是导致扎龙湿地 PAHs 污染的重要原因。此外,PAHs 各化合物之间都具有很高的相关性 ($R^2 > 0.81$),也指出扎龙湿地表层沉积物中的 PAHs 可能主要来源于单一污染源,或者来源于同一地区的污染物。

2.2 扎龙湿地表层沉积物 PAHs 含量与总有机碳关系

表层沉积物中的总有机碳 (TOC) 含量是影响 PAHs 含量变化的主要原因之一。然而,由于 PAHs 的主要污染源和污染水平的差异,以及 TOC 含量均一性、沉积环境、吸附类型、采样时间等因素的不同,沉积物中的 TOC 与 PAHs 表现出不同的相关特征。有研究表明,TOC 对 PAHs 含量具有非常明显的正

效应,认为其中的腐殖质可以紧密地与芳香环发生键和作用,对 PAHs 在沉积物中的归趋和分布具有重要影响^[20~24];也有研究显示,PAHs 与 TOC 含量不存在正效应,指出不能单纯用 TOC 来解释沉积物 PAHs 浓度性的分布^[25, 26]。本研究测定的扎龙湿地表层沉积物的 TOC 含量在 0.3% ~ 15.9% 之间,并对 Σ PAHs 含量与 TOC 的含量进行了相关分析,结果见图 3。从中可知,随着 TOC 含量的增加, Σ PAHs 浓度明显增加,两者具有显著的正相关关系 ($R^2 = 0.87$)。除此之外,TOC 与 2、3、4、5、和 6 环 PAHs 化合物的线性关系也表现出显著相关特征,相关系数分别为 0.87、0.79、0.74、0.86 和 0.78。此结果表明扎龙湿地表层沉积物中的 PAHs 来源于同一污染源或者来源于同一地区、并经过充分混合。

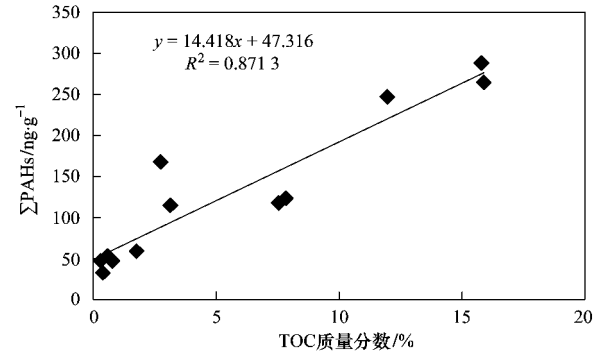


图3 扎龙湿地表层沉积物 PAHs 与 TOC 关系

Fig.3 Correlation between total PAHs concentrations and total organic carbon contents in the surface sediments

2.3 扎龙湿地表层沉积物 PAHs 的源解析

人类活动所产生的 PAHs 主要来源于化石燃料、垃圾、各种生物质的不完全燃烧,以及石油类物质的泄漏。化合物比值法是判断环境中 PAHs 来源的常用方法之一。用以判断 PAHs 来源的化合物比值主要有: $ANT/(ANT + PHE)$ 、 $FLA/(FLA + PYR)$ 、 $BAA/(BAA + CHR)$ 和 $INP/(INP + BGP)$ 。当 $ANT/(ANT + PHE)$ 比值 < 0.1 ,意味着 PAHs 主要是来自于石油类物质的泄漏, > 0.1 ,则主要为燃烧源; $FLA/(FLA + PYR)$ 比值 < 0.4 ,意味着以石油类物质泄漏污染为主, > 0.5 则是木材和煤的燃烧污染,而介于 0.4 ~ 0.5 之间则表现为化石燃料的燃烧; $BAA/(BAA + CHR)$ 比值 < 0.2 表明污染来自于石油类物质的泄漏, 0.2 ~ 0.35 之间则意味着存在石油泄漏和燃烧的混合作用, > 0.35 则燃烧占主要优

势; $INP/(INP + BGP)$ 比值 < 0.2 说明污染主要与石油类物质泄漏相关, $0.2 \sim 0.5$ 之间则是石化燃料燃烧污染, > 0.5 说明煤和木材的燃烧是主要的污染源^[24,27]。

对扎龙湿地表层沉积物 PAHs 的上述化合物比值进行分析,结果如图 4 所示。扎龙湿地表层沉积物 $ANT/(ANT + PHE)$ 比值均大于 0.1 (除采样点 6 比值为 0.09 外),且各样品 $FLA/(FLA + PYR)$ 比值均 > 0.4 , $BAA/(BAA + CHR)$ 以及 $INP/(INP + BGP)$ 比值均大于 0.2,表现以燃烧为主的污染特征。进一步探讨燃烧类型,除了采样点 7 的 $INP/(INP + BGP)$ 比值为 0.41 外,其余各采样点 $FLA/(FLA + PYR)$ 和 $INP/(INP + BGP)$ 比值均大于 0.5,指示出煤和木材的燃烧是导致扎龙湿地表层沉积物中 PAHs 污染的主要污染源,这与北方燃煤的能源结构以及焚烧生物物质的人类活动是密切相关的。

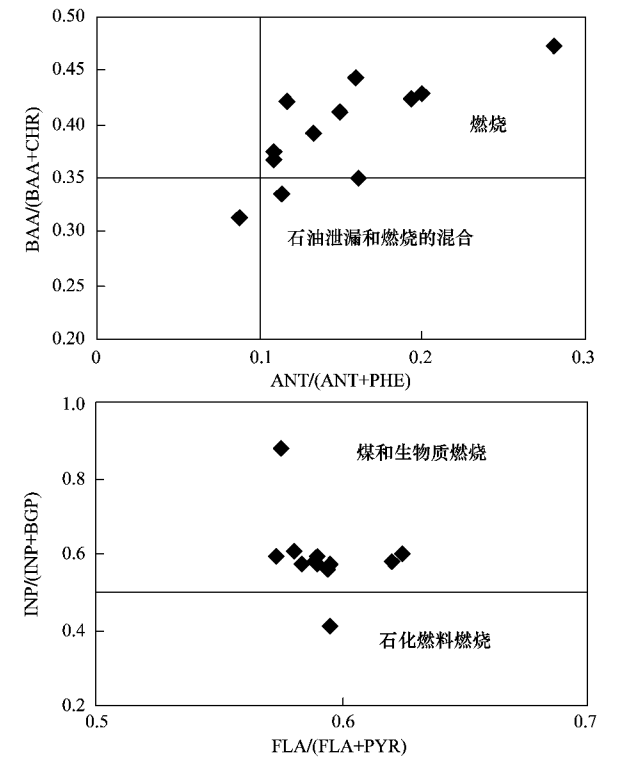


图 4 扎龙湿地表层沉积物同分异构体 PAHs 的比值
Fig. 4 Isomeric ratios of PAHs in surface sediments from Zhalong wetland

2.4 生态风险评价

对扎龙湿地表层沉积物 PAHs 的浓度与生态阈值效应浓度 (threshold effect concentration, TEC)^[28]进行了比较。结果发现,扎龙湿地表层沉积物中

$\sum$ PAHs 的浓度远远低于 1 610 ng/g 的 TEC,表明 $\sum$ PAHs 对生态造成负面毒性效应的可能性较小。然而,芴和菲的算术平均浓度却超过了美国环保局 (USEPA) 制定的阈值浓度^[29],分别超标 228% 和 193.2%,在沉积物中已呈现出富集特征,有可能会对扎龙湿地的生物产生副作用,需引起足够的重视。

3 结论

(1) 扎龙湿地表层沉积物 $\sum$ PAHs 的含量范围在 31.9 ~ 290 ng/g 之间,算术平均值为 130 ng/g;在化合物组成上,主要以低环的菲、芴和荧蒽等化合物为主,2 ~ 4 环化合物占 $\sum$ PAHs 的 90%;其总 PAHs 含量水平低于与国内外其它的湿地湖泊,与西藏拉鲁湿地处同一水平,污染较轻。

(2) PAHs 浓度与沉积物 TOC 含量表现显著的正相关性。

(3) PAHs 的同分异构体比值结果表明,煤和生物物质燃烧是导致扎龙湿地表层沉积物受 PAHs 污染的主要原因。

(4) 生态风险评价表明芴和菲已开始扎在扎龙湿地表层沉积物中表现出累积的趋势,可能会对湿地的生物产生潜在危害。

参考文献:

[1] Zeng E Y, Venkatesan M I. Dispersion of sediment DDTs in the coastal ocean off southern California [J]. Science of the Total Environment, 1999, 229 (3) : 195-208.

[2] Douben P E T. PAHs: An ecotoxicological Perspective [M]. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 2003. 9-33.

[3] 许静,任明忠,杜国勇,等. 北江表层沉积物中多环芳烃的分布与风险评价[J]. 环境科学, 2009, 30 (11) : 3269-3275.

[4] 丘耀文,张干,郭玲利,等. 深圳湾生态系统多环芳烃 (PAHs) 特征及其生态危害[J]. 环境科学, 2007, 28 (5) : 1056-1061.

[5] Yan W, Chi J, Wang Z, et al. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay, South China [J]. Environmental Pollution, 2009, 157 (6) : 1823-1830.

[6] Gaspare L, Machiwa J F, Mdachi S J M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination of surface sediments and oysters from the inter-tidal areas of Dar es Salaam, Tanzania [J]. Environmental Pollution, 2009, 157 (1) : 24-34.

[7] 杨时民,李玉文,吕玉哲. 扎龙湿地生态安全评价指标体系研究[J]. 林业科学, 2006, 42 (5) : 127-132.

[8] 赵旭. 扎龙国家级自然保护区水环境评价与湿地资源可持续发展研究[J]. 水资源研究, 2006, 27 (3) : 22-25.

[9] 李枫,张微微,刘广平. 扎龙湿地水体重金属沿食物链的生

物累积分析[J]. 东北林业大学学报, 2007, **35**(1): 44-46.

[10] 黄方, 王平, 王永洁, 等. 扎龙湿地生态环境变化及其对白鹤迁徙的影响[J]. 东北师大学报(自然科学版), 2007, **39**(2): 106-111.

[11] 刘广明, 尹莉莉, 刘子靖, 等. 扎龙湿地沉积物垂向剖面中多环芳烃分布特征[J]. 环境科学研究, 2008, **21**(3): 36-39.

[12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.

[13] 林峥, 麦碧娴, 张干, 等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J]. 环境化学, 1999, **18**(2): 115-121.

[14] 祁士华, 张干, 刘建华, 等. 拉萨市城区大气和拉鲁湿地土壤中的多环芳烃[J]. 中国环境科学, 2003, **23**(4): 349-352.

[15] 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[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2005, **20**(4): 95-99.

[16] 袁旭首, 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[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2004, **32**(6): 607-610.

[17] 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、来源及生态风险评价[J]. 环境科学研究, 2009, **22**(3): 321-326.

[18] Smirnov A, Abrajano Jr T A, Smirnov A, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Lake Erie, Part 1. Spatial distribution, transport, and deposition [J]. Organic Geochemistry, 1998, **29**(5-7): 1813-1828.

[19] Tam N F Y, Ke L, Wang X H, *et al.* Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps[J]. Environmental Pollution, 2001, **114**(2): 255-263.

[20] Simpson C D, Mosi A A, Cullen W R, *et al.* Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada [J]. Science of the Total Environment, 1996, **181**(3): 265-278.

[21] Yang G P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea [J]. Environmental Pollution, 2000, **108**(2): 163-171.

[22] Kannan K, Kober J L, Kang Y S, *et al.* Polychlorinated naphthalenes, biphenyls, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans as well as polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediment from the Detroit and Rouge Rivers, Michigan, USA [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, **20**(9): 1878-1889.

[23] Wang X C, Zhang Y X, Chen R F. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States [J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, **42**(11): 1139-1149.

[24] Luo X J, Chen S J, Mai B X, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China [J]. Environmental Pollution, 2006, **139**(1): 9-20.

[25] Ashley J T F, Baker J E. Hydrophobic organic contaminants in surficial sediments of Baltimore Harbor: Inventories and sources [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, **18**(5): 838-849.

[26] Mai B X, Fu J M, Sheng G Y, *et al.* Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China [J]. Environmental Pollution, 2002, **117**(3): 457-474.

[27] 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.

[28] MacDonald D D, Ingersoll C G, Berger T A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, **39**(1): 20-31.

[29] Ingersoll C G, Haverland P S, Brunson E L, *et al.* Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Hyaella azteca* and the midge *Chironomus riparius* [J]. Journal of Great Lakes Research, 1996, **22**(3): 602-623.