

太湖表层沉积物中的多环芳烃及其毒性评估

袁旭音¹ 李阿梅¹ 王 禹² 孙 成²

(1.河海大学环境科学与工程学院,江苏 南京 210098;2.南京大学环境学院,江苏 南京 210093)

摘要 通过有机萃取和色质联用分析太湖沉积物中 15 个多环芳烃,其中 12 个被检出,包括 5 种世界卫生组织规定的 PAHs 代表物.分析结果表明,太湖北部的多环芳烃总量明显高于中部和南部,低分子量多环芳烃与高分子量多环芳烃的含量差别不大,但在地域上比例有所变化.根据荧蒽/芘(Fl/Py)的比值统计,多环芳烃主要来源于石油燃烧,部分为煤和木材的燃烧形成.基于沉积物中多环芳烃的环境质量标准,在 9 种同系物中有 3 种超过毒性风险效应低值,但都小于毒性风险效应中值,因此太湖沉积物中多环芳烃的环境毒性相对较低.太湖沉积物中多环芳烃的不均匀分布也反映了沿湖地区的经济发展程度.

关键词 多环芳烃 底泥 太湖 毒性

中图分类号 X132

文献标识码 A

文章编号 1000-198X(2004)06-0607-04

多环芳烃是一大类广泛存在于环境中的有机污染物,也是最早被发现和研究的化学致癌物.2 个以上苯环连在一起可以有两种方式:一种是非稠环型,几个苯环与苯环之间各由一个碳原子相连,如连苯、连三苯等;另一种是稠环型,即 2 个碳原子为 2 个苯环所共有,如萘、蒽等.多环芳烃属于稠环型化合物,它的英文缩写为 PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon).PAH 在环境中具有潜在的致癌和致突变性,可通过食物链危害人体健康.

由于 PAHs 具有低溶解性和疏水性,会强烈地分配到非水相,特别是有机相中,常常吸附于颗粒物上,因此沉积物是其主要的归宿.沉积物中的 PAHs 可以来自城市生活污水和工业废水排放或者大气迁移^[1,2].有机质自然燃烧、自然渗漏及沉积物有机质的成岩演化也能形成 PAHs^[3].

太湖流域的工农业发达,废水、废气的排放时常出现,航行、旅游、捕鱼的船舶都使用燃油,因此不断有多环芳烃产生.了解和分析太湖沉积物中多环芳烃的特征,可以为湖泊有机污染物的毒性评估提供依据.

1 样品的分析

沉积物样品采自太湖北部的梅梁湾、竺山湖、贡湖湾,中部的大浦口附近、湖心、胥湖湾,南部的小梅口沿岸和东太湖.样品采集后,经风干、研细、过筛,于密封袋中 4℃ 保存.

超声萃取 在 100 mL 离心瓶中准确加入 5.0 g 干燥的沉积物样品,另加入 4 mL 重蒸水,10 mL 甲醇,20 mL 正己烷及 1 g 铜粉,密封后超声萃取 1 h.离心,静置,移取上层萃取清液,再加入 20 mL 正己烷,再次超声萃取一次,移取上层萃取液,与前次萃取液合并于梨形瓶内,将梨形瓶内溶液旋转蒸发至 2.0 mL.

纯化 在 22.86 cm(9 英寸)滴管中加入准确称重的 1.0 g 去活的(100~200 目)硅胶(硅胶必须在 140℃ 烘干 24 h,然后用 7% 的重蒸水去活,即 1.0 g 硅胶加 0.07 g 水)和 0.5 g 无水硫酸钠.硅胶柱分别用二氯甲烷及正己烷先后清洗两次.在硅胶柱上端加入 2 mL 被分析溶液,用 10 mL 正己烷淋洗,用以分析多环芳烃含量.将 12 mL 溶液移入梨形瓶,进行旋转蒸发,浓缩至 1 mL,然后再用氮气吹至约 100 μ L,加入 10 μ L 内标(六甲基苯,1000 mg/L)转移至 250 μ L 进样瓶,进行 GC-FID 分析^[4].

分析仪器为 HP-6890 气相色谱仪,配有分析检测器.进样条件为:280℃,进样口不分流进样,进样量 2 μ L.GC/MS 条件为:Fisons 8000,DB-5 毛细管熔融硅胶柱,管长 30 m,内径 $\varnothing$ 320 μ m,膜厚 0.25 μ m;载气为氮

气,恒压,流速 1.6 mL/min,柱初温 80℃保持 1 min,25℃/min 到 160℃,3℃/min 到 300℃,保持 2 min.检测接口温度 320℃,氢气 30 mL/min,空气 300 mL/min. PAHs 化合物的定性通过标准样品和化合物的质谱图进行,定量通过标准样品进行.

2 结果与讨论

2.1 沉积物中多环芳烃含量分布

共检测太湖沉积物中 15 个母体多环芳烃,分别为蔡、二氢苊、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、
[k 荧蒽、苯并 a 芘、茚并 1,2,3-cd 芘、二苯并 a,h 蒽、苯并 ghi] 其中苊、苯并 k 荧蒽、二苯并 a,h 蒽未检出.检出的芳烃中最多的苯环数为 6 个.在 12 种多环芳烃同系物中,含量最高的是蔡和茚并 1,2,3-cd 芘,大于 100 ng/g,其次为芴、菲、
含量大于 50 ng/g,一般化合物的含量都大于 10 ng/g.在 PAHs 的总量统计中,总量的区域性分布比较明显,含量自高到低分别为五里湖、梅梁湾、竺山湖、湖南缘、湖中心和东太湖,与城镇的集中度、人类活动的频繁程度有明显的关系.

在多环芳烃化合物中,苯并 a 芘、荧蒽、苯并 b 荧蒽、苯并 k 荧蒽、茚并 1,2,3-cd 芘、苯并 ghi] 6 种被世界卫生组织癌预防委员会定为环境总 PAHs 的代表物^[5].太湖沉积物中除苯并 k 荧蒽外,其余 5 种都有检出(表 1).

表 1 太湖沉积物 15 种多环芳烃干重测定结果
Table 1 Data of 15 PAHs in sediments from Taihu Lake

PAHs	太湖北部样品数 N = 17		太湖中部样品数 N = 4		太湖南部样品数 N = 3	
	平均值	变化范围	平均值	变化范围	平均值	变化范围
蔡(二环)	130.2	13.4 ~ 241.0	24.7	18.9 ~ 34.8	19.3	0 ~ 26.1
二氢苊(三环)	26.6	4.9 ~ 65.4	20.3	15.6 ~ 24.1	18.2	6.9 ~ 27.9
苊(三环)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
芴(三环)	78.9	18.2 ~ 231.2	21.5	16.4 ~ 26.7	17.0	15.0 ~ 18.2
菲(三环)	69.3	32.1 ~ 218.2	53.3	32.0 ~ 104.0	31.2	24.1 ~ 36.4
蒽(三环)	22.9	8.9 ~ 35.1	16.4	9.4 ~ 21.3	14.9	10.6 ~ 18.4
荧蒽(四环)	39.0	6.7 ~ 74.2	32.9	23.8 ~ 51.7	20.0	14.5 ~ 26.4
芘(四环)	42.0	18.1 ~ 101.0	21.0	17.5 ~ 24.7	23.7	16.8 ~ 34.1
(四环)	54.4	9.1 ~ 93.8	37.9	26.4 ~ 49.1	25.7	21.8 ~ 29.7
苯并 b 荧蒽(五环)	20.1	9.8 ~ 39.4	11.6	10.1 ~ 12.9	10.9	9.4 ~ 12.7
苯并 k 荧蒽(五环)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
苯并 a 芘(五环)	27.8	14.5 ~ 38.4	12.1	5.9 ~ 18.4	7.6	6.4 ~ 9.4
二苯并 a,h 蒽	ND	ND	ND	ND	ND	ND
茚并 1,2,3-cd 芘(六环)	106.0	5.8 ~ 187.1	67.3	34.5 ~ 105.4	52.6	23.7 ~ 87.1
苯并 ghi] (六环)	26.0	2.4 ~ 42.1	16.6	8.3 ~ 25.1	12.6	0 ~ 15.4
总 量	643.6	335.6	253.6			

注:ND 为未检出.

按多环芳烃的环数来区分,太湖沉积物中多环芳烃的含量组成为:二环 > 六环 > 三环 > 四环 > 五环;从多环芳烃总量来看,二环 + 三环 PAHs 约占总量的 47.2%,大于或等于四环的约占总量的 52.8%,没有显示某一类多环芳烃占优势.太湖北部、中部和南部由于地理位置和来源的不同,多环芳烃的含量有明显的不同,除了芘之外,其余多环芳烃种类都是北部大于中部大于南部,而且北部要明显高于中部和南部.

2.2 多环芳烃的来源分析

多环芳烃的环数相对丰度也可以反映来自热解或石油类污染,通常高分子量的四环及其以上 PAHs 主要是由于化石燃料高温燃烧,而低分子量(二环和三环)则大多来源于石油类污染^[6].另一方面,荧蒽/芘(Fl/Py)的比值可用于指示多环芳烃的来源,比值为 1.4 代表煤型燃烧产物来源,比值为 1 左右代表木材燃烧来源,而比值小于 1 则显示来源于石油.

不同环数 PAHs 在太湖沉积物中的分布见图 1.图中的样品顺序基本是从北向南排列的,显示出北部的多环芳烃含量明显高于其他地区,而且二环 + 三环与四环及以上 PAHs 化合物的比例也有所变化,北部二环 + 三环 PAHs 的比例较高,中部四环及以上 PAHs 的比例最高,南部四环及以上 PAHs 的含量高于二环 + 三环 PAHs,反映北部石油输入的多环芳烃较多,与该地区船舶来往频繁有关.南部经济发展程度相对低于北部,多环

芳烃的总量明显少,但这一带乡镇分布较密集,会出现化石燃料不完全燃烧的污染物输入,而且在远离岸带的湖中心也是如此.

沉积物荧蒽/芘(Fl/P_y)的比值显示,北部除 2 个样品大于 1.4(1.95 和 1.77)外,接近 1 的样品有 4 个(1.01,1.00,0.99,0.97),其余样品的 Fl/P_y 比值均小于 1(0.13~0.95),说明沉积物中以来自石油的多环芳烃为主,也有煤和木材燃烧引起的^[7].

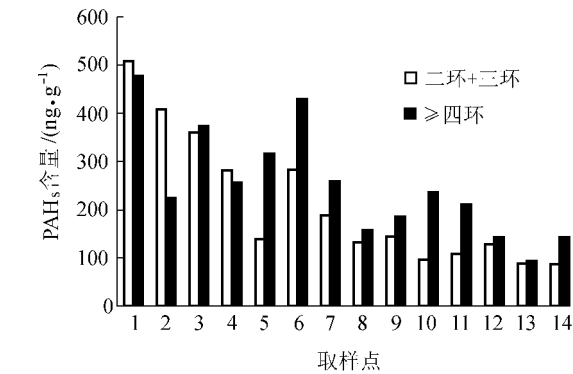


图 1 不同环数 PAHs 在太湖沉积物中的分布
Fig.1 Distribution of PAHs of different cycles in sediments from Taihu Lake

表 2 太湖沉积物多环芳烃的毒性评估

Table 2 Toxicity evaluation of PAHs for sediments from Taihu Lake

化合物	质量标准/(ng·g ⁻¹)		样品风险效应/%		
	ERL	ERM	< ERL	ERL ~ ERM	ERM
二氢芘	44	640	83.3	16.7	0
蒽	85.3	1 100	100		0
芴	19	540	25	75	0
萘	160	2 100	87.5	12.5	0
菲	240	1 500	100		0
苯并[a]芘	430	1 600	100		0
	384	2 800	100		0
荧蒽	600	5 100	100		0
芘	665	2 600	100		0

2.3 PAHs 的毒性效应评估与趋势

美国学者 Long 等^[8]统计了海岸沉积物的多环芳烃,并对一种虾类进行生物毒性试验,总结了沉积物环境质量标准.沉积物中多环芳烃可以分为两个界限,即毒性效应低值(ERL)和毒性效应中值(ERM),当沉积物中多环芳烃小于 ERL,则生态风险小于 10%;当沉积物中多环芳烃大于 ERM,则生态风险大于 75%.在太湖沉积物检测出的多环芳烃化合物中(表 2),二、苯并[a]芘、荧蒽、苯并[b]荧蒽、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[ghi]都是致癌的化学物质,根据有关实验和计算致癌活性,苯并[a]芘和苯并[b]荧蒽是强烈致癌和显著致癌的物质,其含量为几十 ng/g,没有超过 ERL 值.超过 ERL 值的有 3 种化合物,即萘、二氢芘和芴,超过的样品比例分别为 12.5%、16.7%和 75%.虽然太湖沉积物 PAHs 的总量不高,但也有超过了毒性效应低值的化合物,而且由于积累效应的存在,生物中的 PAHs 含量必然更高,因此仍要防止多环芳烃的人为输入.

3 结 论

太湖沉积物中普遍存在多环芳烃,其中北部的含量高于中部和南部;多环芳烃中没有哪一类占优势,低分子量和高分子量多环芳烃的含量大体相当.多环芳烃大多来源于石油的燃烧,部分由煤和木材燃烧等因素引起.对照沉积物多环芳烃的环境质量标准,只有芘、苯并[k]荧蒽、二苯并[a,h]蒽 3 种芳烃超过毒性效应低值,但都没有超过毒性效应中值,因此太湖中多环芳烃的毒性效应相对不高.

参考文献:

[1] BAYONA J M, FERNANDEZ P, ALBAIGES J. Oxy-substituted PAHs in urban atmospheric particulates and coastal marine sediment[A]. In: GARRIGUES P, LAMOTHE M. Polycyclic Aromatic Compound[C]. Paris: Gordon and Breach, 1993 (3): 371—378.

[2] LIPIATOU E, ALBAIGES J. Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: composition with the Rhone River input[J]. Marine Chemistry, 1994, 46: 153—164.

[3] BAUMARD P, BUDZINSKI H, MICHON Q, et al. Origin and bioavailability of PAHs in the Metettanean Sea from mussel and sediment record[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1998, 47(1): 77—90.

[4] 王连生, 邵惠仙, 韩朔睽. 多环芳烃分析技术[M]. 南京: 南京大学出版社, 1988. 10—18.

[5] 冯克良. 概述多环芳烃在自然环境中的分布与监测[J]. 海洋研究科学, 1991, 10(4): 74—76.

[6] FERNANDES M B, SICRE M A, BOIREAU A, et al. Polyaromatic hydrocarbon(PAH) distributions in the Seine River and its estuary[J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38(1): 7—15.

- [7] LIU M ,BAUGH P J ,HUTCHINSON S M ,et al. Polyaromatic record and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from the Yangtze Estuary ,China[J]. Environmental Pollution 2000 ,110 (2): 257—265.
- [8] 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 sediment[J]. Environmental Management ,1995 ,19 (1): 81—97.

Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Taihu Lake and their toxicity evaluation

YUAN Xu-yin¹ , LI A-mei¹ , WANG Yu² , SUN Cheng²

(1. College of Environmental Science and Engineering , Hohai Univ. , Nanjing 210098 , China ;

2. College of Environment , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

Abstract :An analysis was made on 15 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments from Taihu Lake based on the organic extraction and gas chromatogram plus mass spectrum , and five kinds of typical PAH toxicants affirmed by WHO were detected from 12 kinds of PAHs. Data analysis shows that the total amount of PAHs in the sediments of north Taihu Lake is obviously higher than that at the central and south Taihu Lake , and that there is a little difference between the contents of PAHs of high molecular weight and low molecular weight , while the ratio of PAHs varies in different sections of the lake. Through the statistical analysis of the ratio of fluoranthene to pyrene (Fl/Py) , it is concluded that PAHs mainly come from oil burning with part of them from coal and wood burning. Referring to sediment quality guidelines , the concentrations of 3 kinds of PAHs among 9 kinds of PAHs of the same branch are more than the effect-range low , but less than the effect-range median , so the toxicity of PAHs in the sediments of Taihu Lake is relatively low. The uneven distribution of PAHs in the sediments of Taihu Lake reflects the different degrees of economic development in these areas.

Key words :polycyclic aromatic hydrocarbon ; sediment ; Taihu Lake ; toxicity

张光斗院士给编辑部的一封信

《河海大学学报(自然科学版)》编辑部：

你们好！

我国各地区的水资源应包括地表水、地下水、土壤水和过境水。目前水利部门主要观测和评估地表水。地下水评估主要根据国土资源部观测资料，水利部门地下水观测站很少，而国土资源部观测目的不是为评估地下水资源，至于土壤水则很少观测，而我国广大旱地是靠土壤水生长作物的。我国有的科学家还要建土壤水库。关于过境水是由国家政府分配的，根据的原则也不明确。

我国水资源紧缺，而且时空分布不均，许多地区干旱缺水，而洪涝灾害频仍。所以我国各地区水资源的评估需要深入研究，改善观测和评估，以便考虑水资源平衡和调水规划，作为各地区经济发展的依据。

以上认识是否有当，请指正。

此致

敬礼！

张光斗

2004年10月22日