

DOI :10.3876/j.issn.1000-1980.2010.04.019

太湖北部湾沉积物中多环芳烃分布及风险评估

计 勇^{1 2 3}, 陆光华^{1 2}, 秦 健^{1 2}, 吴 昊^{1 2}

(1.河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,江苏 南京 210098;
2.河海大学环境学院,江苏 南京 210098 3.南昌工程学院水利工程系,江西 南昌 330099)

摘要:以 EPA 优控的 16 种多环芳烃为对象,分析了太湖北部贡湖的大贡山(1 号采样点)和小贡山(2 号采样点)以及梅梁湖的马山(3 号采样点)和拖山(4 号采样点)不同季节 16 种多环芳烃的分布特征及风险,并采用特征化合物及多元统计分析方法分析了多环芳烃的来源.结果表明:春季受周围工业生产影响,多环芳烃质量比较高,质量比在 342.1 ~ 611.1 ng/g 之间;夏季受高温及引江济太调水工程影响,梅梁湖多环芳烃质量比下降,而贡湖 1 号与 2 号采样点出现全年最大值,质量比分别为 558.4 ng/g 与 335.6 ng/g;冬季梅梁湖 2 个采样点多环芳烃质量比变化较小,贡湖则出现全年最小值,质量比分别为 248.8 ng/g 与 340.5 ng/g.太湖北部湾中多环芳烃尚未对周围环境造成明显的不利影响.油料、木材和煤炭燃烧是多环芳烃的主要来源.

关键词:太湖;多环芳烃;底泥;风险评估

中图分类号:X824 文献标志码:A 文章编号:1000-1980(2010)04-0452-05

多环芳烃(PAHs)是一类广泛存在于水环境中的有机污染物,由于其具有潜在的“三致”效应,目前已引起广泛关注.地处长三角的太湖由于流域人口密度大、工业发展迅速,大量来自油料、木材和煤炭燃烧、汽车尾气以及石油加工、炼制等企业的多环芳烃通过污水、径流、大气沉降等方式进入太湖水体,吸附于悬浮颗粒物并最终沉积在底泥中,给生态环境造成潜在风险^[1]. Qiao 等^[2]对梅梁湖 25 个采样点采样结果的分析表明,16 种多环芳烃的质量比在 1 207 ~ 4 754 ng/g 之间.

由于近几年太湖进行了综合整治,尤其是太湖北部梅梁湖实施的五里湖综合整治工程,在一定程度上减轻了梅梁湖的有机污染程度.陈燕燕等^[3]对全太湖 18 个采样点采样结果的分析表明,太湖 16 种多环芳烃质量比最大值仅为 885 ng/g,与前人研究结果相比较,梅梁湖地区多环芳烃质量比明显减小.本文以引江济太调水工程为背景,重点分析受该工程影响较大的太湖北部湾梅梁湖与贡湖多环芳烃的时空分布规律和潜在来源,并对其进行风险评估.

1 实验方法

1.1 样品采集

采用抓斗式采样器,在太湖北部贡湖的大贡山(1 号采样点,东经 120°17'52",北纬 31°23'59")和小贡山(2 号采样点,东经 120°14'01",北纬 31°22'41")以及梅梁湖的马山(3 号采样点,东经 120°08'23",北纬 31°27'56")和拖山(4 号采样点,东经 120°09'33",北纬 31°25'25")4 个采样点采集表层(0 ~ 5 cm)沉积物各 50 g.采样时间分别为 2008 年 4 月、2008 年 8 月及 2009 年 1 月.

1.2 样品预处理

实验药品为分析纯,16 种多环芳烃混标与回收率指示物购于美国 SUPELCO 公司.沉积物样品经冷冻干燥后研磨,过 100 目筛,称取 10 g 样品加入回收率指示物标样与 1 g 铜粉,然后于 200 mL 丙酮:正己烷(1:1 体积比)索氏抽提 48 h,抽提液经旋转浓缩仪浓缩至 2 ~ 3 mL 后加 10 mL 正己烷进行溶剂转换,再浓缩至 1 ~ 2 mL

收稿日期:2009-07-01

基金项目:浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室开放基金(2008KJ001);教育部科学技术研究重点项目(109076);国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2008CB418203)

作者简介:计勇(1979—),男,江西九江人,讲师,博士,主要从事环境化学研究. E-mail: shuazi88@163.com

后过硅胶柱(supelco)进行净化 ,硅胶柱上加 1g 无水硫酸钠 .先用 15 mL 正己烷淋洗 ,弃去淋洗液 ,后用 70 mL 正己烷:二氯甲烷 (3:2)洗脱芳烃与有机氯 ,洗脱液经浓缩仪至 2~3 mL ,以高纯氮气 (99.999%)吹至近干后用甲醇:二氯甲烷 (1:1 体积比)准确定容至 200 μ L ,转移至棕色样品瓶中待测 .

1.3 色谱分析与质量控制

分析方法为美国 EPA8100 方法的改进方法 ,分析仪器为 Thermo 气相色谱仪 ,并配有氢火焰分析检测器 .多环芳烃通过色谱图保留时间比对定性 ,外标法定量 .每 12 个样品为一批 ,分别采用空白样、空白加标和基质加标控制分析流程的回收率 ,每个样品测 3 个平行 .其中 Ace-d10 的回收率为 58.52%~80.12% ,Phe-d10 的回收率为 69.68%~86.96% ,Chr-d12 的回收率为 67.34%~100% .加标空白样品中多环芳烃单体的回收率为 88.31% .本实验方法空白样品中未检出目标污染物 .本实验方法检测限按基质加标样品标准偏差 s 的 3.36 倍进行计算 ,检出限为 0.18~0.43 ng/g .样品的谱图数据由热电工作站处理获得 .数据分析采用 SPSS11.5 ,Origin7.5 及 Excel2003 等软件 .

2 实验结果与分析

2.1 多环芳烃时空分布特征

表 1 给出了表层沉积物样品中 16 种多环芳烃的质量比 .分析表 1 可知 :夏季除贡湖 1 号采样点外 ,梅梁湖多环芳烃质量比高于贡湖 .春季各采样点 16 种多环芳烃的质量比在 342.1~611.1 ng/g 之间 ,最大值出现在梅梁湖 4 号采样点 ,其次是梅梁湖 3 号采样点 ,质量比为 551.4 ng/g ;冬季各采样点 16 种多环芳烃的质量比在 248.8~375.9 ng/g 之间 ,最大值出现在梅梁湖 3 号采样点 ,其次是梅梁湖 4 号采样点 ,质量比为 353.6 ng/g .夏季各采样点 16 种多环芳烃的质量比在 295.8~558.4 ng/g 之间 ,最大值出现在贡湖 1 号采样点 ,其次是贡湖 2 号采样点 .本实验所得 16 种多环芳烃的质量比低于 Qiao 等^[2]的报道结果 ,与陈燕燕等^[3]的报道结果比较接近 .

表 1 表层沉积物样品中 16 种多环芳烃质量比
Table 1 Average mass ratio of 16 PAHs in surface sediment samples ng/g

采样点	季节	$u(\text{Na})$	$u(\text{Acy})$	$u(\text{Ace})$	$u(\text{Flu})$	$u(\text{Phe})$	$u(\text{An})$	$u(\text{Fl})$	$u(\text{Pyr})$	$u(\text{BaA})$	$u(\text{Chr})$	$u(\text{BbF})$	$u(\text{BkF})$	$u(\text{BaP})$	$u(\text{IP})$	$u(\text{DahA})$	$u(\text{BghiP})$	w_i
1	冬	4.5	24.5	4.8	28.9	20.9	17.6	42.7	24.6	22.6	72.3	8.7	21.3	29.6	11.2	3.2	3.1	340.5
	夏	136.5	50.9	12.3	27.6	58.6	21.6	56.5	32.9	25.4	64.5	7.4	21.4	27.4	10.3	3.5	1.6	558.4
	春	11.7	44.8	11.2	22.4	52.5	8.3	29.8	32.5	21.8	87.1	5.8	19.6	68.3	32.1	2.9	2.1	452.9
2	冬	3.1	19.6	15.6	31.2	18.6	14.3	22.6	9.6	6.4	58.7	4.2	7.2	22.6	4.7	2.8	7.6	248.8
	夏	73.2	21.9	16.4	29.8	29.6	13.5	20.8	11.3	11.6	60.2	5.3	6.6	21.7	5.1	1.9	6.7	335.6
	春	1.8	25.3	13.3	32.4	30.4	17.3	28.3	10.7	14.3	80.6	3.1	12.5	28.9	32.6	2.3	8.3	342.1
3	冬	5.6	26.3	21.8	35.7	21.6	19.3	48.6	23.9	18.5	66.4	7.6	13.5	28.6	15.9	7.7	14.9	375.9
	夏	3.3	11.3	18.7	33.1	15.8	16.4	46.3	24.3	14.3	63.2	9.2	11.4	26.4	16.3	6.5	13.5	330
	春	140.2	58.4	20.8	36.2	60.2	18.2	27.6	23.7	25.6	68.2	8.1	18.7	18.3	11.3	9.2	6.7	551.4
4	冬	5.1	23.7	11.2	33.8	19.1	15.2	43.5	24.3	19.1	68.6	8.1	14.8	29.1	16.3	8.1	13.6	353.6
	夏	2.3	11.8	6.8	18.6	11.7	10.5	38.3	23.3	19.7	66.3	7.8	13.6	28.6	14.6	7.7	14.2	295.8
	春	138.6	62.3	13.6	66.8	58.7	18.9	54.2	25.1	18.7	71.2	6.2	11.8	29.4	15.5	8.5	11.6	611.1

注 : w_i 为 16 种多环芳烃质量比的和 .

梅梁湾由于紧临无锡工业园区 ,水体自净能力差 ,污染也比较严重 .其中临近 3 号监测点的马山是太溇运河、殷村港及漕桥河的入湖口 ,污染最为严重^[2] ,这种情况与本实验所得到的春季与冬季结果相一致 .与春季和冬季相比较 ,夏季由于气温较高 ,多数低环芳烃分解 ,质量比出现一定程度的下降 .而贡湖实施清淤工程 ,特别是引江济太工程以来 ,入夏 (5 月)以后 ,为避免蓝藻暴发 ,将调长江水改善太湖水质 .这虽然可以避免蓝藻暴发 ,但在引长江水的同时 ,会将沿途多环芳烃带入太湖 ,使得夏季贡湖 1 号采样点 16 种多环芳烃的质量比出现最大值 .

2.2 多环芳烃组分分布特征

根据环数不同 ,把 16 种多环芳烃分为 3 类 :低环 (2 环和 3 环)类、中环 (4 环)类和高环 (5 环和 6 环)类 .监测分析结果表明 ,太湖北部湾沉积物中多环芳烃以低环 (2 环和 3 环)类和中环 (4 环)类为主 ,而 5 环以上的多环芳烃总体较少 .

由于受春季周围工业园区生产、生活及引江济太工程调水的影响 ,梅梁湖的春季和贡湖的夏季 ,低环类

多环芳烃质量比较高,梅梁湖3号采样点春季低环类多环芳烃质量比最高,占总质量比的60.57%,其次是梅梁湖4号采样点的春季与贡湖的夏季,其质量比占16种多环芳烃质量比的50%以上.而在夏季,由于受高温影响,梅梁湖低环类多环芳烃最低质量比仅占16种多环芳烃质量比的20.86%.不同季节5环以上的多环芳烃主要来源于历史沉积,不易降解,16种多环芳烃的质量比变化较小.而贡湖春季与冬季多环芳烃的质量比基本一致,夏季可能受引江济太工程调水的影响,调水沿途将多环芳烃带入湖中,多环芳烃质量比会高些.

2.3 多环芳烃来源分析

母体多环芳烃同分异构体进入环境后有相似的分配行为,因此经常采用一些来源不同的多环芳烃同分异构体的特征化合物指数作为示踪其来源的化学指标^[4-6],如表2所示.表2还给出了本研究选用的一些特征化合物指数的计算结果.由表2可见,太湖表层沉积物中的多环芳烃主要来源于燃烧源.其中在无外界影响的冬季,BaP的质量比与16种多环芳烃的质量比之间存在着显著的相关关系($r^2=0.86$).BaP是燃烧来源的一种指示物,BaP的质量比与16种多环芳烃的质量比之间的正相关关系进一步证实,太湖表层沉积物中多环芳烃主要来源于燃烧源^[3].

2.4 多环芳烃风险评价

分别采用风险评价法、毒性当量因子法及商值法等进行风险评价.Long等^[7]统计了海岸沉积物中多环芳烃的质量比,并对一种虾类进行了生物毒性实验,提出了沉积物环境质量标准,见表3.其中: w_{ERL} 表示低毒性效应值,当沉积物中多环芳烃的质量比小于 w_{ERL} 时,生态风险小于10%; w_{ERM} 表示毒性效应中值,当沉积物中的多环芳烃的质量比大于 w_{ERM} 时,生态风险大于75%.从表3可知,太湖北部湾只有Acy与Flu 2种物质的质量比超过ERL值,超过的样品比例分别为83%与92%,而具有强烈致癌物质的BaP,Flu,BaA及BghiP的质量比都没有超过ERL值,所有物质的质量比都没有超过ERM值.虽然北部湾沉积物中16种多环芳烃的质量比不高,但Acy与Flu等物质的质量比大多超过ERL值.

表3 太湖北部湾梅梁湖与贡湖沉积物中多环芳烃毒性评估

Table 3 Toxicity evaluation of PAHs in surface sediment of Meiliang Lake and Gonghu Lake in northern part of Taihu Lake								
组分	环境质量标准		梅梁湖		贡湖		样品风险效应/%	
	$w_{ERL}/(ng \cdot g^{-1})$	$w_{ERM}/(ng \cdot g^{-1})$	$w_a/(ng \cdot g^{-1})$	$w_m/(ng \cdot g^{-1})$	$w_a/(ng \cdot g^{-1})$	$w_m/(ng \cdot g^{-1})$	$< w_{ERL}$	$> w_{ERM}$
Na	160	2 100	49.18	140.2	38.47	136.5	100	0
Acy	16	500	32.31	62.3	31.17	50.9	17	0
Ace	44	640	15.48	21.8	12.27	16.4	100	0
Flu	19	540	37.37	66.8	28.72	32.4	8	0
Phe	240	1 500	31.18	60.2	35.10	58.6	100	0
An	85	1 100	16.42	19.3	15.43	21.6	100	0
Fl	600	5 100	43.08	54.2	33.45	56.5	100	0
Pyr	665	2 600	24.11	25.1	20.27	32.9	100	0
Chr	261	1 600	67.32	71.2	70.57	87.1	100	0
BaA	384	2 800	19.32	19.7	17.02	25.4	100	0
BaP	430	1 600	26.73	29.4	33.08	68.3	100	0
Dah	63	260	7.94	14.9	2.77	3.5	100	0

注: w_a 和 w_m 分别表示 w 的均值和最大值.

Villeneuve等的研究^[8]表明,部分多环芳烃在毒理学实验中表现出了类似二噁英物质的效应.本文采用毒性当量因子法^[8]对太湖北部湾多环芳烃进行毒性评价,并计算了其毒性当量.计算结果表明:多环芳烃毒性当量值的范围是0.96~2.86 pg/g,最大值分别出现在3号采样点与“引江济太”长江水入口处的1号采样

点,在各组分中,对 w_{TEQ} 贡献最大的为苯并 k 荧蒽,其质量比占 16 种多环芳烃质量比的 68.5% ~ 87.0%,与文献 [3] 的报道结果接近,小于文献 [2] 的报道结果,其次是茚并 1,2,3-cd 芘,其质量比占 16 种多环芳烃质量比的 4.9% ~ 21.1%.

而采用淡水植物的生态基准值^[9-10]进行商值法计算^[11]的结果表明,各组分中菲与屈的风险商大于 1,苯并 a 芘只是 1 号采样点冬季的质量比超过风险商,梅梁湖与贡湖 16 种多环芳烃质量比的风险商均远小于 1,最大值出现在冬季梅梁湖的 3 号和 4 号采样点.

3 结 论

a. 太湖梅梁湖与贡湖沉积物中 16 种多环芳烃的质量比在 248.8 ~ 611.1 ng/g 之间,其中梅梁湖的质量比高于贡湖,春季的质量比高于夏季与冬季,高环母体组分的质量比,不同季节变化较小,低环母体组分的质量比,梅梁湖春季显著增大,夏季最小,而贡湖夏季最大,春季和冬季变化较小.

b. 太湖北部湾多环芳烃主要来源于燃烧源,其中贡献率最大的是汽油、柴油等为代表的油料燃烧源,其次是煤和木材等燃烧源.在春季和夏季,部分水溶性与挥发性高的低环类芳烃组分随降雨径流与引江济太工程所带来的贡献也需要考虑.

c. 风险评价结果表明,太湖北部湾只有萘与芴 2 种组分的质量比超过 ERL 值,但都没有超过 ERM 值.毒性当量法计算出的 w_{TEQ} 在 0.96 ~ 2.86 pg/g 之间,商值法计算出的 16 种多环芳烃的风险商均小于 1,单一组分只有菲与屈的风险商大于 1.

致谢:本实验采样工作得到中国科学院南京地理与湖泊研究所太湖管理站的协助,在此表示感谢!

参考文献:

[1] QU W C, MIKE D, FAN C X, et al. Distribution, sources and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taihu Lake sediments, China[J]. Hydrobiologia, 2002, 485(1/2/3): 163-171.

[2] QIAO M, WANG C X, HUANG S B, et al. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China[J]. Environmental International, 2003, 32(1): 28-33.

[3] 陈燕燕, 尹颖, 王晓蓉, 等. 太湖表层沉积物中 PAHs 和 PCBs 的分布与风险评价[J]. 中国环境科学, 2009, 29(2): 118-124. (CHEN Yan-yan, YIN Ying, WANG Xiao-rong et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyl in surface sediments of Taihu Lake: the distribution, sources and risk assessment[J]. Chinese Environmental Science, 2009, 29(2): 118-124. (in Chinese))

[4] BAUMARD P, BUDZINSKI H, MICHON Q, et al. Origin and bioavailability PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment record[J]. Estuarine, Coast and Shelf Science, 1998, 47: 77-90.

[5] YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGARZAN R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAHs ratios as indicators of PAHs resource and composition[J]. Organic Geochemistry, 2003, 33(4): 489-515.

[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, 1997, 34(1): 857-867.

[7] 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.

[8] VILLENEUVE D L, KHIM J S, KANNAN K, et al. Relative potencies of individual polycyclic aromatic hydrocarbons to induce dioxin like and estrogenic responses in three cell lines[J]. Environmental Toxicology, 2002, 17(2): 128-137.

[9] MACDONALD D D, INGERSOLL C G, BERGER T A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystem[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2000, 39(1): 20-31.

[10] SMITH S L, MACDONALD D D, KEENLEYSIDE K A, et al. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystem[J]. J Great Lakes Res, 1996, 22(3): 624-638.

[11] NEFF J M, STOUT S A, GUNSTER D G. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: identifying sources and ecological hazard[J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2005, 1(1): 22-33.

Distribution and risk assessment of PAHs in surface sediment in northern part of Taihu Lake

JI Yong^{1,2,3}, LU Guang-hua^{1,2}, QIN Jian^{1,2}, WU Hao^{1,2}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development of

Shallow Lakes of Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

3. Department of Hydrodynamic Engineering, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330099, China)

Abstract: Based on the 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) controlled by the U. S. EPA, the distribution characteristics and risks of PAHs in different sites (Dagongshan-sampling point No. 1 and Xigongshan-sampling point No. 2 in Gonghu Lake, and Mashan-sampling point No. 3 and Tuoshan-sampling point No. 4 in Meiliang Lake) in the northern part of Taihu Lake in different seasons were analyzed. The sources of PAHs were studied by use of the characteristic compounds and the multivariate statistical method. The results show that in spring, owing to the impact of the surrounding industrial production, the concentration of PAHs is higher and has an average range of 342.1 ~ 611.1 ng/g. In summer, owing to the impact of high temperature and water transfer from Yangtze River to Taihu Lake, the concentration of PAHs in Meiliang Lake has certain decrease, while that in Gonghu Lake (sampling points No. 1 and No. 2) exhibits the peak values: 558.4 ng/g and 335.6 ng/g. In winter, the concentration of PAHs in Meiliang Lake has a little change, while that in Gonghu Lake has the smallest values: 248.8 ng/g and 340.5 ng/g. The PAHs in the northern part of Taihu Lake still have no adverse impact on the surrounding environment. The PAHs mainly come from the burning of fuel, wood and coal.

Key words: Taihu Lake; polycyclic aromatic hydrocarbon; sediment; risk assessment

《水利经济》征订启事

中国科技核心期刊 RCCSE 中国核心学术期刊
全国水利系统优秀期刊 全国农业系统优秀期刊

(邮发代号 28-252, CN32-1165/F, 双月刊)

《水利经济》是由河海大学与中国水利经济研究会共同主办的以技术性为主、兼顾学术性和管理性的科技期刊。《水利经济》1983年创刊,是全国唯一的水利经济研究方面的专业性期刊。

主要刊登内容:水经济学理论;水权、水市场与水价研究;水利工程建设中的经济效益、社会效益和环境效益评价与分析;水利工程经济评价和财务评价;水利工程资本运作与费用分摊研究;水利工程管理研究,以及水利事业和水利建设的管理体制体制改革研究;水库移民经济研究;农业经济与管理研究;生态与环境经济研究;生态建设领域中的水资源可持续发展研究等。

主要读者对象:从事水经济、水利水电技术、经济管理、生态、环境、农业经济及管理工作的有关工程技术人员、科研人员、管理人员以及高等院校师生。

订阅办法:读者可通过邮局订阅,也可直接向编辑部订阅。每期定价6元,全年6期共计36元。

编辑部地址:南京市西康路1号 河海大学《水利经济》编辑部

邮政编码: 210098

电话/传真: 025-83786350

E-mail: jj@hhu.edu.cn

网址: http://kkb.hhu.edu.cn/jj/index_jj.htm