

文章编号:1000-582X(2013)05-080-06

长江重庆段沉积物中多环芳烃的分布及其来源

杜 娴,罗固源,许晓毅

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400045)

摘 要:对长江重庆段 12 个采样点枯水期和丰水期沉积物中多环芳烃(PAHs)的分析表明,枯水期 PAHs 含量为 0.64~3.98 $\mu\text{g/g}$,丰水期为 0.85~4.63 $\mu\text{g/g}$,其中菲(Phe)含量最高,占总量的 11%~27%;PAHs 组成集中在中环(3~5 环),而低环(2 环)和高环(6 环)含量很少,组成随着采样时间不同存在着显著性差异,丰水期释放出更多高环 PAHs。沉积物 PAHs 主要来源于植物、煤炭等燃料的不完全燃烧和来往船只的燃油泄漏;与其他地区相比,研究区 PAHs 含量处于中等水平,已有个别 PAHs 化合物(如芴 Fle、菲 Phe)超过生物毒性试验的可能效应浓度(PEL)标准,对该地区生态将构成一定的潜在危害。

关键词:多环芳烃;沉积物;分布;来源;长江

中图分类号:X131

文献标志码:A

Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments from Chongqing section of the Yangtze River

DU Xian, LUO Guyuan, XU Xiaoyi

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment,
Ministry of Education, Chongqing 400045, China)

Abstract: The analysis of PAHs in sediments of 12 sampling sites from Chongqing section of the Yangtze River shows that total PAHs concentration ranges from 0.64~3.98 $\mu\text{g/g}$ in dry season and 0.85~4.63 $\mu\text{g/g}$ in wet season, with the maximum content of phenanthrene accounting for 11%~27% of total PAHs. The 3~5 rings PAHs are dominant in sediment samples, while the content of PAHs with 2 and 6 benzene rings is small. Moreover, the compositions of PAHs are significantly different as they are taken from different sampling periods, releasing more 6-ring PAHs in rainy season. The combustion of fossil fuels and oil spillages of ships may be dominant sources in the study area and the degree of sediment contamination by PAHs is moderate in comparison with other internal and external sediments. However, fluorene and phenanthrene exceed the probable effect level (PEL), which might certain potential damage to the ecosystem in the studied area.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs); sediments; distribution; origin; the Yangtze River

收稿日期:2012-12-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41101457);科技部国际科技合作项目(2007DFA90660)

作者简介:杜娴(1980-),女,重庆大学博士研究生,主要从事水污染防治与控制方面的研究。

罗固源(联系人),男,重庆大学教授,博士生导师,(E-mail)gyluo@cqu.edu.cn.

多环芳烃(PAHs)是一类在环境中分布广泛且危害很大的非极性有机污染物,可通过各种途径进入到环境中,如有机物热分解和燃烧、石油泄漏、污水排放、地表径流及大气迁移等^[1-2]。由于PAHs水溶性和蒸气压较低,极易吸附在颗粒物上而进入水环境中,并在物理、化学及生物的作用下以较高倍数富集于底部沉积物,使其成为河流、湖泊内源负荷的主要来源。近年来,随着成渝经济圈的快速发展,作为长江上游最大的经济中心和水陆交通枢纽的重庆市,日益受到人类活动的干扰和有毒有机污染物的输入,生态系统潜在危害日趋严重,环境污染形势严峻。然而,目前有关长江重庆段PAHs的研究甚少,仅涉及表层水体和悬浮颗粒物^[3-4],少有关于沉积物中PAHs的报道。基于此,笔者分析了长江重庆段枯水期和丰水期采样点沉积物中PAHs的含量、组成及其分布特征,并考察沉积物中PAHs的来源及其潜在的生态风险,以期为本地区PAHs防控提供理论基础和科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

研究区域位于长江与嘉陵江交汇处及其附近河谷地带,界于缙云山与明月山之间,该河段从长江干流自鱼洞至寸滩出口(长约40 km),支流嘉陵江井口至朝天门(长约20 km)共约60 km^[5],采样点设置见图1。于2011年3月(枯水期)和7月(丰水期)利用抓斗采样器采集0~20 cm的表层沉积物,采集后的样品迅速放入聚四氟乙烯玻璃瓶中带回实验室冷冻保存。样品经冷冻干燥后研磨过150 μm筛网后放入玻璃瓶中,低温保存以备分析用。

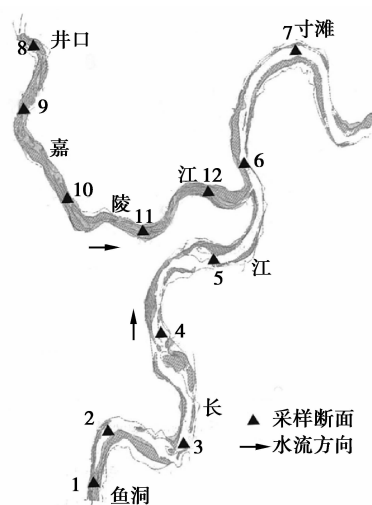


图1 研究区采样点分布

1.2 样品分析与质量控制

称取5 g左右的沉积物样品加入等量的无水硫酸钠,用90 mL二氯甲烷索氏萃取48 h后,加入1 g活化铜脱硫。提取液过滤浓缩后,用正己烷转换定容到2.0 mL。将10 g活化后的硅胶用二氯甲烷湿法装柱,上覆1~2 cm无水硫酸钠,加入15 mL正己烷洗去烷烃组分后,再用60 mL正己烷/二氯甲烷(1:1)洗脱芳香烃,洗脱液经浓缩、氮吹定容到1.0 mL以备分析。用GC-MS(Agilent GC 6890/5973N MSD)测定16种USEPA优控PAHs,标样购自美国Supelco公司。分析过程采用EPA质量控制方法,包括空白、基质加标和样品平行样。该方法的最低检出限为0.29~1.32 ng/g(信噪比S/N=3),相对标准偏差为3.5%~13.9%,回收率为64.8%~117.6%,符合EPA对PAHs监测方法实验要求。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中PAHs分布

枯水期和丰水期,长江重庆段沉积物中16种PAHs总含量及分布见表1和图2。枯水期沉积物样品PAHs含量范围为0.64~3.98 μg/g,丰水期为0.85~4.63 μg/g,对比两个采样时间,PAHs总含量并无显著性差异($p > 0.05$)。这是由于丰水期大量PAHs通过城市地表径流、土壤淋溶及雨水洗刷作用(湿沉降作用)进入水环境,进而被悬浮物颗粒吸附沉降至底泥中;同时丰水期气温高、雨量充沛,地表径流量大不仅使水体PAHs得到稀释,也使底泥扰动释放较多的PAHs到水环境中。另外,枯水期采样时,受西南干旱和三峡水库水位消落期到来等因素影响,流域径流量仅为4340 m³/s,远低于丰水期流量13800 m³/s,大气湿沉降作用显著减弱,城市污水排放可能是影响沉积物PAHs含量的主要因素。16种PAHs中4环Phe含量最高,平均含量为0.26 μg/g,占总量的11%~27%;其次是Flu,均值为0.23 μg/g,为总量的8%~27%;3环Acy含量最低,均值为0.008 μg/g,Phe平均含量为Acy的31倍。造成沉积物中较高分子量PAHs占主导的原因是高分子量PAHs比低分子量的溶解度和蒸气压都低,而辛醇-水分配系数(K_{ow})、沉积物-水分配系数(K_{oc})值都高,使得高分子量PAHs易分配吸附到沉积物中,沉积物成为其蓄积库。

表 1 沉积物中 PAHs 含量 $\mu\text{g/g}$

PAHs	PAHs 含量					
	枯水期			丰水期		
	最小值	最大值	均值	最小值	最大值	均值
Nap ¹⁾	0.013	0.271	0.056	0.051	0.480	0.148
Acy ²⁾	0.003	0.022	0.005	0.005	0.033	0.012
Ace ³⁾	0.007	0.069	0.016	0.012	0.093	0.030
Fle ⁴⁾	0.017	0.176	0.049	0.021	0.268	0.061
Phe ⁵⁾	0.147	0.744	0.325	0.107	0.563	0.199
Ant ⁶⁾	0.019	0.184	0.050	0.014	0.084	0.026
Flu ⁷⁾	0.157	0.676	0.315	0.091	0.347	0.144
Pyr ⁸⁾	0.106	0.496	0.217	0.074	0.315	0.118
Chr ⁹⁾	0.021	0.203	0.061	0.025	0.156	0.055
BaA ¹⁰⁾	0.045	0.254	0.105	0.048	0.337	0.108
BbF ¹¹⁾	0.027	0.203	0.066	0.065	0.390	0.134
BkF ¹²⁾	0.022	0.188	0.053	0.036	0.240	0.084
Bap ¹³⁾	0.009	0.153	0.031	0.033	0.458	0.092
IcdP ¹⁴⁾	0.012	0.156	0.037	0.043	0.243	0.094
DahA ¹⁵⁾	0.004	0.049	0.012	0.019	0.105	0.038
BghiP ¹⁶⁾	0.013	0.138	0.032	0.038	0.518	0.125
\sum PAHs	0.643	3.984	1.431	0.849	4.630	1.467

1)萘;2)芘烯;3)芘;4)芴;5)菲;6)蒽;7)荧蒽;8)芘;9)屈;10)苯并[a]蒽;11)苯并[b]荧蒽;12)苯并[k]荧蒽;13)苯并[a]芘;14)茚并[1,2,3-cd]芘;15)二苯并[a,h]蒽;16)苯并[g,h,i]芘。

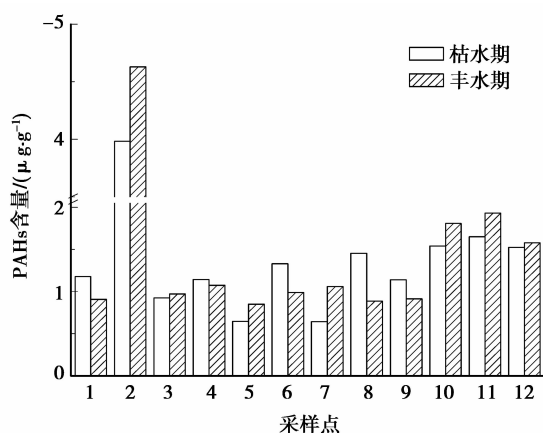


图 2 沉积物 PAHs 分布

沉积物中 PAHs 沿江分布并不均匀,越接近工业园区、人口稠密区及商业集中区,PAHs 含量越高,差值越大(见图 2),这与人为源输入有关。长江干流含量为 $0.64 \sim 4.63 \mu\text{g/g}$,2 号采样点 PAHs 污染最为严重(均值 $4.31 \mu\text{g/g}$),此处为重要的工业基地,聚集了冶金、焦化、有机化工等企业。大气干湿沉降、雨水洗刷及工业废水排放可能是 PAHs 高含量的主要原因;支流嘉陵江 PAHs 含量为 $0.89 \sim 1.93 \mu\text{g/g}$,10、11 和 12 号采样点位于人口聚集区或金融商业圈,人为活动加大了有机污染物的输入,PAHs 均值分别为 1.68 、 1.79 和 $1.56 \mu\text{g/g}$ 。尽管嘉陵江支流个别采样点污染严重,但长江干流沉积物 PAHs 含量的整体水平并未因支流污染物的汇入而增加,归其原因是长江干流水流量、含沙量均高于支流^[6],当嘉陵江支流有机污染物汇入干流后,容易被水稀释扩散和被沙粒吸附等,从而促成了 PAHs 在长江重庆段的分布特征。

与其他类似地区^[7-13]相比(见图 3),研究区沉积物 PAHs 含量均值与国内外河流相当,最大值处于中等水平,最小值略高于一些地区;另外 16 种 PAHs 在 12 个采样点均能检出,检出率为 100%,高于其他地区。总体而言,长江重庆段沉积物中 PAHs 含量处于中等水平。

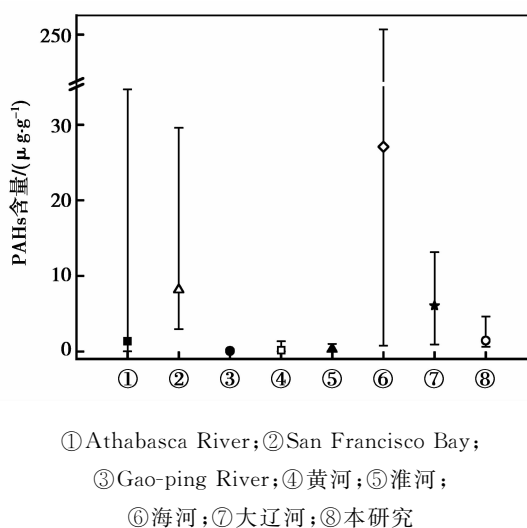
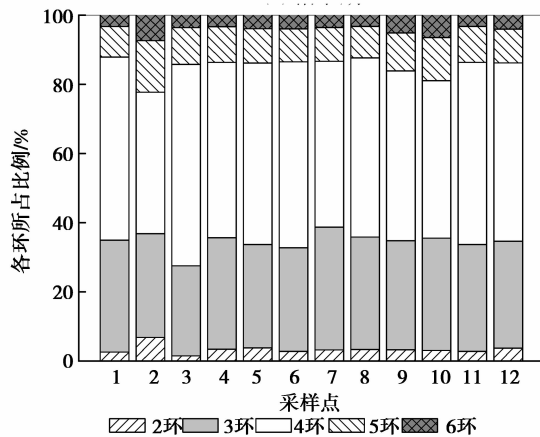


图 3 研究区 PAHs 含量(最大、最小及均值)同其他地区比较

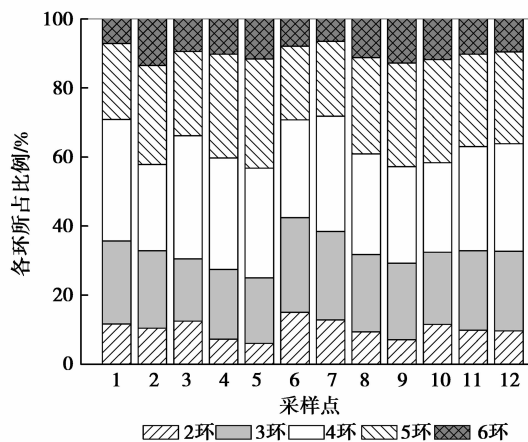
2.2 PAHs 组成及来源解析

PAHs 组成在 12 个采样点分布情况见图 4。从环数分布来看,尽管采样时间不同,PAHs 均集中在中环(3~5 环),而低环(2 环)和高环(6 环)含量很

少。沉积物 PAHs 的组成随着采样时间不同存在着显著性差异 ($p < 0.05$), 枯水期 4 环 > 3 环 > 5 环 > 6 环 > 2 环, 中环占总 PAHs 含量的 86%~95%; 而随着丰水期到来, 地表径流增大、气温升高, 由于低分子量 PAHs 蒸气压高, 更易从沉积物中释放出来, 因而丰水期相对富集了 5、6 环 PAHs 而亏损 3、4 环 PAHs, 分布呈现 4 环 > 5 环 > 3 环 > 6 环 (2 环), 中环占总量的 76%~83%。



(a) 枯水期



(b) 丰水期

图 4 沉积物不同采样点 PAHs 环数分布

PAHs 环数相对丰度可反映污染物来源, 通常高分子量 4~6 环 PAHs (HMW) 主要由于有机质燃料高温燃烧, 而低分子量 2~3 环 PAHs (LMW) 来源于石油污染^[13-14], 因此, 采用 LMW/HMW 的比值辨析 PAHs 来源 (见表 2)。本次研究的 12 个采样点沉积物样品中, 无论是丰水期还是枯水期, LMW/HMW 的比值均小于 1, 说明 PAHs 主要来源于植物、煤炭、石油等有机质的不完全燃烧。

表 2 各类污染源 PAHs 的特征比值

污染源	特征比值		
	LMW/ HMW	Ant/ (Ant+Phe)	Flu/ (Flu+Pyr)
石油源	>1	<0.1	<0.4
石油燃烧			0.4~0.5
燃烧 植物、 煤炭燃烧	<1	>0.1	>0.5

根据不同来源 PAHs 的组成差异, 采用同分异构体的特征比值进一步判断其来源^[15]。表 2 列举了采用 Ant 和 Phe 及 Flu 和 Pyr 两组指标来辨别并确证 PAHs 来源的特征比值。据此对不同采样时间 12 个采样点 PAHs 化合物进行分析, 如图 5 所示, 所有采样点 Flu/(Flu+Pyr) 比值均大于 0.5, 均值为 0.57, 说明研究区 PAHs 主要来源于植物、煤炭等不完全燃烧。这可从重庆能源消耗量看出, 2009 年重庆煤炭消耗量为 4.499×10^7 t, 占到全年能源消费总量的 70%^[16]。

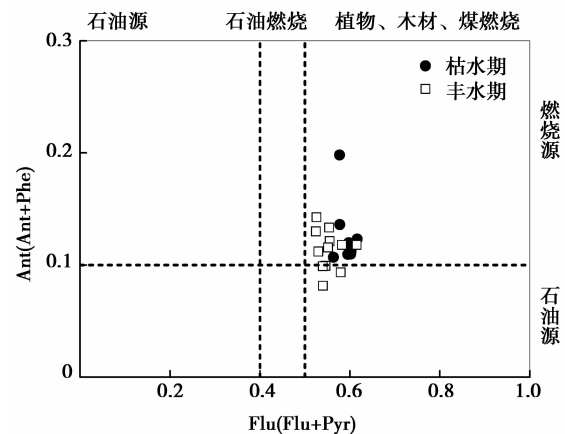


图 5 沉积物中 PAHs 的来源

比较 Ant/(Ant+Phe) 比值, 丰水期除 6、8、9、12 号外的其他采样点和枯水期全部的特征比值均大于 0.1, 说明污染源依然以有机质的燃烧为主。而丰水期 Ant/(Ant+Phe) 特征值低于 0.1 的 4 个采样点 (6、8、9 和 12), 说明这些采样点还受到石油排放源的影响, 一方面与丰水期长江通航能力增强, 石油污染源所占比例增加有关; 另一方面 8、9 号采样点位于长江支流, 可能受上游来水及嘉陵江自身流量、流速不大, 不利于石油污染源稀释影响; 而 6、

12 号采样点临近码头,附近有许多观光游船,这些游船大部分使用汽油或柴油作为燃料,因而来往船只的燃油泄漏是造成此处石油污染的重要原因。综上所述,长江重庆段沉积物中的 PAHs 主要来源于植物、煤炭等燃料的不完全燃烧和来往船只的燃油泄漏。

2.3 研究区 PAHs 生态效应

目前中国尚未颁布有关沉积物中 PAHs 的质量标准,采用加拿大魁北克省颁布的沉积物质量标准进行评价,该标准包含 5 个阈值,即影响生物毒性的罕见效应含量值(REL)、临界效应含量值(TEL)、偶然效应含量值(OEL)、可能效应含量值(PEL)和频繁效应含量值(FEL),具体参照值见文献[17]。这 5 个阈值的划分可作为环境管理执行对策的参考标准。

依据目前两江沉积物中 PAHs 的含量水平进行分析,无论枯水期还是丰水期,所有采样点污染程度均低于 FEL,即生物毒性效应很少发生,说明由 PAHs 带来的严重生态风险并不存在,不需要立即开展 PAHs 污染底质修复工作。但 2 号采样点 3 环 PAHs(Fle、Phe)超出 PEL 标准值(0.14 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、0.52 $\mu\text{g}/\text{g}$),污染程度介于 PEL 和 FEL 之间,说明该点污染物对水生生物毒性效应较高,这与该处工业企业密集有关,而随着 2012 年某大型钢铁企业的整体搬迁,污染风险将得到逐步改善。但随着人为活动的频繁,沉积物污染将日趋严重,这些与沉积物相关的有机污染物 PAHs,可通过食物链的逐级传递或从沉积物向水体释放等方式危害人类健康,因此今后需进一步加强对 PAHs 来源、途径及防控对策的管理和研究。

3 结 论

1)分析了长江重庆段两江枯水期和丰水期 12 个采样点沉积物中 PAHs 的污染水平和分布特征,结果显示枯水期 PAHs 含量为 0.64 ~ 3.98 $\mu\text{g}/\text{g}$,丰水期为 0.85 ~ 4.63 $\mu\text{g}/\text{g}$,其中 Phe 含量最高,均值为 0.26 $\mu\text{g}/\text{g}$,占总量 11% ~ 27%;其次是 Flu。长江干流 2 号采样点污染最为严重,均值为 4.31 $\mu\text{g}/\text{g}$;支流嘉陵江 10、11 和 12 号采样点污染较为严重。与其他地区相比,研究区 PAHs 含量处于中等水平。

2)比较 PAHs 的组成,研究表明沉积物 PAHs

集中在中环(3~5 环),而低环(2 环)和高环(6 环)含量很少。组成随着采样时间不同存在着显著性差异,丰水期释放出更多高环 PAHs,相对富集 5 环、6 环 PAHs。PAHs 环数相对丰度和特征参数比较揭示,沉积物 PAHs 主要来源于植物、煤炭等燃料的不完全燃烧和来往船只的燃油泄漏。

3)研究区沉积物样品中 PAHs 含量较低,均未超过 FEL 值,严重的 PAHs 生态风险在长江重庆段并不存在,负面生物毒性效应会偶尔发生,风险主要来源于中环 PAHs,以 Fle 和 Phe 为主。

参考文献:

- [1] Serpe F P, Esposito M, Gallo P, et al. Optimisation and validation of an HPLC method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mussels[J]. Food Chemistry, 2010, 122(3): 920-925.
- [2] Luz L P D, Filho P J S, Sousa E E H D, et al. Evaluation of surface sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in colony Z3-(Patos Lagoon, Brazil) [J]. Microchemical Journal, 2010, 96(1): 161-166.
- [3] 许川,舒为群,罗财红,等. 三峡库区水环境多环芳烃和邻苯二甲酸酯类有机污染物健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2007, 20(5): 57-60.
XU Chuan, SHU Weiqun, LUO Caihong, et al. Water environmental health risk assessment of PAHs and PAEs in the Three Gorges Reservoir [J]. Environmental Science Research, 2007, 20(5): 57-60.
- [4] 何燕. 重庆市主城区水中多环芳烃的污染状况分析及环境行为初步研究[D]. 重庆:西南大学硕士学位论文, 2008.
- [5] 张智,李灿,曾晓岚,等. QUAL2E 模型在长江重庆段水质模拟中的应用研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(1): 1-3.
ZHANG Zhi, LI Can, ZENG Xiaolan, et al. Application of QUAL2E model to Chongqing urban section of the Yangtze River [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 29(1): 1-3.
- [6] 谢厚礼,刘宪英,冷艳锋,等. 重庆地区地表水地源热泵的应用及建议[J]. 暖通空调, 2011, 41(6): 58-61, 105.
XIE Houli, LIU Xianying, LENG Yanfeng, et al. Application and suggestion for surface water source heat pumps in Chongqing area [J]. Journal Heating

- Ventilating & Airconditioning, 2011, 41(6):58-61.
- [7] Headley J V, Akre C, Conly F M, et al. Preliminary characterization and source assessment of PAHs in tributary sediments of the Athabasca River, Canada[J]. Environmental Forensics, 2001, 2(4):335-345.
- [8] Pereira W E, Hostettler F D, Rapp J B. Distribution and fate of chlorinated pesticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California[J]. Marine Environmental Research, 1996, 41(3):299-314.
- [9] Doong R A, Lin Y T. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan[J]. Water Research, 2004, 38(7):1733-1744.
- [10] Sun J H, Wang G L, Chai Y, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009, 72(5):1614-1624.
- [11] 贺勇, 严家平. 淮河中下游底泥中 PAHs 的分布及其生态风险评价[J]. 生态环境, 2006, 15(5):949-953.
HE Yong, YAN Jiaping. Distribution and ecological risk assessment of PAHs in sediments from Huaihe River[J]. Ecology and Environment, 2006, 15(5):949-953.
- [12] Jiang B, Zheng H L, Huang G Q, et al. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of Haihe River, Tianjin, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(3):306-311.
- [13] Guo W, He M C, Yang Z F, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China [J]. Chemosphere, 2007, 68(1):93-104.
- [14] 王峰, 郑朝蕾, 何祖威. 柴油机燃烧过程中多环芳香烃的生成机理[J]. 重庆大学学报, 2012, 35(10):85-92.
WANG Feng, ZHENG Zhaolei, HE Zuwei. PAHs formation mechanism during combustion process of diesel engines [J]. Journal of Chongqing University, 2012, 35(10):85-92.
- [15] Oros D R, Ross J R M, Spies R B, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in San Francisco Bay: a 10-year retrospective of monitoring in an urbanized estuary [J]. Environmental Research, 2007, 105(1):101-118.
- [16] 重庆市统计局, 国家统计局重庆调查总队. 重庆统计年鉴 2010[M]. 北京: 中国统计出版社, 2010.
- [17] Government of Canada, Government of Quebec. Criteria for the assessment of sediment quality in Quebec and application frameworks: prevention, dredging and remediation[R]. Ottawa: Environment Canada, 2007: 1-39.

(编辑 张 苹)