

红枫湖多环芳烃的高分辨沉积记录*

李秋华^{1,2} 郭建阳^{1**} 朱元荣³ 张瑞卿³ 李笑路⁴

(¹中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; ²贵州师范大学贵州省山地环境信息系统和生态环境保护重点实验室, 贵阳 550001; ³中国环境科学研究院湖泊生态环境研究中心国家环境保护湖泊污染国家重点实验室, 北京 100080; ⁴江西省赣中南地质矿产勘察研究院, 南昌 330029)

摘要 用 GC/MS 方法分析了红枫湖沉积柱中 16 种美国 EPA 优控多环芳烃 (PAHs) 的垂直分布状况, 并对其组成特征、来源及其生态风险进行了分析。结果表明: 红枫湖沉积柱中 PAHs 含量为 848 ~ 3725 ng · g⁻¹, 并在 20 世纪 90 年代中期达到峰值; 这明显不同于发达国家的同类研究, 也与我国沿海地区和其他湖泊有所不同; 红枫湖沉积物中 PAHs 主要来自家庭燃煤、木材和生物秸秆等的中低温燃烧过程, 但工业燃煤和机动车尾气等高温燃烧过程释放的 PAHs 的相对含量近年来有明显增加的趋势; 风险评估结果显示, 红枫湖沉积物中的低环数 PAHs, 如 NAP、FLU 和 PHEN 可能导致潜在的生态风险, 但从毒性当量的角度看, 沉积物的生态风险主要来自高环数的 BbF、BaP 和 DBA。

关键词 多环芳烃; 沉积柱; 来源; 风险评估; 红枫湖

中图分类号 Q945.79 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2013)9-2424-09

High-resolution sedimentary records of polycyclic aromatic hydrocarbons in Hongfeng Lake of Southwest China. LI Qiu-hua^{1,2}, GUO Jian-yang^{1**}, ZHU Yuan-rong³, ZHANG Rui-qing³, LI Xiao-lu⁴ (¹ State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; ² Key Laboratory for Information System of Mountainous Area and Protection of Ecological Environment of Guizhou Province, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; ³ State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Research Center of Lake Eco-Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; ⁴ South-central Jiangxi Institute of Geology and Minerals Exploration, Nanchang 330029, China). *Chinese Journal of Ecology*, 2013, 32(9): 2424 - 2432.

Abstract: By using GC/MS method, this paper analyzed the vertical profiles of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) proposed by US EPA in a sediment core collected from the Hongfeng Lake in Southwest China. Meanwhile, the composition characteristics of the PAHs, their possible sources, and their ecological risks were discussed. The total PAHs concentrations in the sediment core ranged from 848 to 3725 ng · g⁻¹, with a peak in the mid-1990s. The vertical profiles of the PAHs were not only different from those in developed countries, but also different from those in the coastline and other regions lakes in China. The PAHs in Hongfeng Lake were mainly come from the low temperature combustion of domestic coal and biomass burning. However, the relative abundance of the PAHs from high temperature combustion processes, such as the combustion of industrial coal and vehicle emission, was increased significantly in recent years. The risk assessment suggested that the low rings PAHs such as NAP, FLU, and PHEN in the sediment of Hongfeng Lake could induce potential ecological risks. However, from the viewpoint of toxic equivalency quotient, the ecological risks were mainly originated from the high rings PAHs such as BbF, BaP, and DBA.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; sediment core; source; risk assessment; Hongfeng Lake.

* 国家自然科学基金项目(40973087)和国家重点基础研究发展计划前期项目(2012CB426506)资助。

** 通讯作者 E-mail: guojianyang@mails.gyig.ac.cn

收稿日期: 2013-03-10 接受日期: 2013-06-10

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons , PAHs) 广泛存在于各种环境介质中。虽然 PAHs 有天然源(如火山活动、森林火灾和早期成岩作用等)和人为源(如矿物燃料、木材和生物秸秆等的不完全燃烧)两类,但人为源往往是环境中 PAHs 的主要来源(Fernández *et al.* 2000)。由于其潜在的致癌和致畸变能力,PAHs 在环境中的残留及其生态风险一直是广受关注的环境问题。近年来,中国能源消耗急剧增加,污染物的不合理排放导致了大量的 PAHs 进入各种环境介质。据估计,2003 年中国 PAHs 的排放总量达 2.53×10^7 kg,接近美国历年来排放量的最大值(Xu *et al.* 2006)。湖泊沉积物是 PAHs 重要的汇,大量 PAHs 的排放使我国许多湖泊沉积物中 PAHs 的含量近年来呈明显上升的趋势(Guo *et al.* 2010 2011a)。

利用钻孔沉积物重建水环境有机污染物污染历史,国内外已经有了大量的研究工作。发达国家湖泊沉积物中 PAHs 的含量通常较高,如日本 Osaka 湖沉积柱中 PAHs 的含量高达 $4200 \sim 26000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (Ishitake *et al.* 2007),但通常在 20 世纪 50—80 年代达到峰值,随后呈明显的下降趋势(Fernández *et al.* 2000; Yim *et al.* 2005; Ishitake *et al.* 2007)。而我国沿海地区和许多内陆湖泊,如珠江口($59 \sim 330 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) (Liu *et al.* 2005)、长江口($60 \sim 240 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) (Guo *et al.* 2007)、东海($27 \sim 132 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) (Guo *et al.* 2006)、渤海($34.2 \sim 202 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) (Hu *et al.* 2011)、程海($384.7 \sim 1127 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)和青海湖($495.1 \sim 1173 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) (Guo *et al.* 2010),沉积物中 PAHs 的含量相对较低,但自底层往上 PAHs 的含量基本上呈上升的趋势。

红枫湖是贵阳市最重要的饮用水源地之一,对贵阳市的饮用水供给发挥着重要的作用。目前,关于红枫湖水体的富营养化和重金属污染已有许多相关的报道(何天容等 2010;朱元荣等 2010;田林锋等 2011;王敬富等 2012),但对于有机污染物,如 PAHs 的污染状况却鲜见报道。本研究利用 GC-MS 方法对红枫湖沉积柱中 PAHs 进行测定,并对其组成特征、来源及其生态风险进行了分析和评估,旨在了解红枫湖 PAHs 的污染历史、评估红枫湖 PAHs 的污染现状,为保护红枫湖水资源和制定相应的对策提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

红枫湖($106^{\circ} 19' \text{ E} - 106^{\circ} 28' \text{ E}$, $26^{\circ} 26' \text{ N} - 26^{\circ} 35' \text{ N}$) 是贵州省最大的人工湖泊之一,流域面积 1596 km^2 ,湖面面积 57.2 km^2 ,总库容 $6 \times 10^8 \text{ m}^3$,是贵阳市最重要的饮用水源地。样品于 2010 年 10 月用自重力式采样器进行采集,采样点位于红枫湖后午。采集的沉积物柱界面清晰,上覆水清澈,沉积物保存完好未受到明显扰动,较好地保留了湖泊自然的沉积过程。整个沉积柱长 38 cm,现场用不锈钢刀每隔 1 cm 进行切割,沉积物先用干净的锡纸包好后装入密封袋用冰袋冷藏,然后带回实验室于 -20°C 保存。

1.2 试剂和仪器

正己烷、二氯甲烷、甲醇和丙酮等有机溶剂均为分析纯,并经二次蒸馏后使用;无水 Na_2SO_4 为分析纯,硅胶(100~200目)和氧化铝(80~100目)均为层析用,使用前均用甲醇和二氯甲烷分别抽提 48 h。PAHs 混标购自美国 Ultra Scientific,包括美国 EPA 优控的 16 种 PAHs,即萘(NAP)、萘(AC)、萘烯(ACE)、芴(FLU)、菲(PHEN)、蒽(ANT)、荧蒽(FLUO)、芘(PYR)、苯并[a]蒽(BaA)、屈(CHRY)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒽(DBA)、茚并[1,2,3-cd]芘(INP)和苯并[g,h,i]芘(BghiP)。所有玻璃器皿均用铬酸洗液清洗后,在马弗炉中焙烧,使用前用溶剂淋洗。PAHs 测定使用美国安捷伦公司生产的气相色谱-质谱联用仪(Agilent 6890-5973 GC-MSD)。

1.3 样品预处理

沉积物样品经冷冻干燥、研磨、过 100 目筛后装入密封袋中,于冰箱中 -20°C 保存备用。准确称取 5 g 样品加入回收率指示物后用 200 mL 正己烷/丙酮(1:1 体积比)混合溶剂索氏抽提 48 h。抽提液浓缩并置换为正己烷后,过氧化铝/硅胶层析柱(1:2 体积比)进行分离纯化。PAHs 组分用 70 mL 二氯甲烷/正己烷(3:7 体积比)的混合溶剂淋洗,淋洗液浓缩并置换溶剂为正己烷后定容为 500 μL 。加入内标 Fluorobiphenyl 和 Terphenyl- d_{14} 后进行仪器分析。

1.4 仪器分析条件

PAHs 采用美国安捷伦公司生产的气相色谱-质谱联用仪(Agilent 6890-5973 GC-MSD)进行测定,采用内标法和多点校正曲线进行定量分析。色谱柱为 DB-ms(60 m \times 250 μm \times 0.25 μm);升温程序: 80°C

保持 1 min, 然后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最后以 $8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 30 min。进样口温度为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$; 载气为高纯氮气, 流量为 $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 采用分流进样, 进样量为 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。

1.5 质量保证与质量控制

用方法空白、空白加标、基质加标、基质加标平行样进行质量控制。空白样品中有少量低环数的 PAHs 检出。空白加标中 16 种 PAHs 的回收率为 $(75.8\pm 4.9)\%$ ~ $(114.3\pm 8.2)\%$ 。基质加标中 16 种 PAHs 的回收率为 $(60.8\pm 1.1)\%$ ~ $(120.9\pm 9.1)\%$ 。平行样的相对标准偏差均低于 10%。回收率指示物的平均回收率分别为 NAP-d₈: $(58.3\pm 4.6)\%$ 、ACE-d₁₀: $(79.9\pm 5.7)\%$ 、PHEN-d₁₀: $(83.3\pm 6.0)\%$ 、CHRY-d₁₂: $(78.2\pm 5.3)\%$ 和 PERY-d₁₂: $(77.7\pm 7.3)\%$ 。仪器检测限定义为信噪比的 3 倍, 基于 3 g 沉积物(定容为 $200\text{ }\mu\text{L}$), 16 种 PAHs 的检测限为 $0.01\sim 0.04\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重含量, 以下均以干重计), 最后结果未经回收率校正但扣除了空白。

2 结果与分析

2.1 红枫湖沉积柱中 PAHs 的沉积记录

16 种美国 EPA 优控 PAHs 在红枫湖沉积物中均有检出, 沉积柱中 PAHs 总量(TPAHs) 的范围为 $848.0\sim 3725\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。总体来看, 沉积物中 PAHs 的垂直变化大致可分为 3 个阶段(图 1): 一是沉积物中 PAHs 含量缓慢攀升的阶段($28\sim 38\text{ cm}$); 二是沉积物中 PAHs 含量急剧增加的阶段($12\sim 27\text{ cm}$); 三是沉积物中 PAHs 浓度急剧下降的阶段($11\sim 0\text{ cm}$)。

¹³⁷Cs 同位素定年的结果显示红枫湖沉积物的平均沉积速率为 $0.81\text{ cm}\cdot\text{a}^{-1}$ (Guo *et al.* 2011b), 由此推算整个沉积柱的沉积时间大约为 50 a 左右(1963—2010 年)。红枫湖建成于 1960 年, 因此这个沉积柱基本上代表了红枫湖的整个建库历史。根据定年结果, 第 1 阶段大致的沉积时间为 1963—1976 年。这一时期低环数 PAHs(包括 NAP、AC、ACE、FLU、PHEN 和 ANT) 的含量在 $648.6\sim 960.5\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 波动, 没有明显的增加趋势, 但其他 PAHs 的含量增加明显。其中 4 环 PAHs 的含量(包括 FLUO、PYR、BaA 和 CHRY) 从底层的 $113.2\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $270.2\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 5~6 环 PAHs 的含量(包括 BbF、BkF、BaP、DBA、INP 和 BghiP) 从底层的 $53.2\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $201.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此, 这一时

期沉积物中 TPAHs 含量的增加主要来自中高环数 PAHs 含量的增加。第 2 阶段大致的沉积时间为 1977—1996 年。自 1978 年中国能源消耗急剧增加, 导致 PAHs 排放量明显增加(Guan *et al.* 2012)。这一时期沉积物中所有类型的 PAHs 均呈现一个快速增加的过程, 并在 20 世纪 90 年代中期(1995—1996 年) 达到顶峰。从 1960—1996 年中国能源消耗的数据与沉积物中 PAHs 含量变化的相关关系可以看出(图 2A) 这一时期红枫湖中 PAHs 的沉积记录基本上反映了中国能源消耗的状况。第 3 阶段大致沉积时间 1997—2010 年。这一时期红枫湖沉积物中 PAHs 的含量呈明显下降的趋势。TPAHs 含量从最高 $3725\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到了目前的 $2009.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。不同类型的 PAHs 均呈现一个明显下降的过程, 其中中低环数 PAHs 下降得尤为明显(图 1)。这一时期沉积物中 PAHs 浓度的变化与中国能源的消耗状况呈明显的反比关系(图 2B), 似乎与前面的结论相矛盾。造成这一现象可能的原因有二: 一是进入 21 世纪以来, 我国积极改变经济增长模式, 经济增长与能源消耗的关系上有了很大改善; 同时, 中国能源结构和能源的使用方式(如燃烧方式) 发生改变, 使 PAHs 的排放有了明显的下降。二是自 1994 年以来, 红枫湖的富营养化导致水质恶化的问题引起了当地政府的密切关注。为保护好这一重要的饮用水源地, 当地政府采取了一系列的措施以改善红枫湖水环境(夏品华 2011)。这些措施对减轻红枫湖富营养化问题起到了一定的作用, 同时也截断了红枫湖 PAHs 输入的大部分途径, 这也可能是导致沉积物中 PAHs 近年来明显下降的一个重要原因。

与其他研究相比(表 1), 红枫湖 PAHs 的沉积

表 1 中国和其他国家多环芳烃沉积记录的比较

Table 1 Comparison of sedimentary record of PAHs across China and worldwide

采样点	PAHs 浓度 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	峰值时间	参考文献
珠江口	59~330	1990	Liu <i>et al.</i> 2005
长江口	60~240	1999	Guo <i>et al.</i> 2007
东海	27~132	2001	Guo <i>et al.</i> 2006
渤海	34.2~202	2000	Hu <i>et al.</i> 2011
程海	384.7~1127	2006	Guo <i>et al.</i> 2010
青海湖	495.1~1173	2006	Guo <i>et al.</i> 2010
白洋淀	97.2~2402	1990	Guo <i>et al.</i> 2011c
日本 Osaka 湖	4200~26000	1945—1958	Ishitake <i>et al.</i> 2007
韩国 Masan 湾	207~2670	1970	Yim <i>et al.</i> 2005
欧洲高山湖泊		1960—1980	Fernández <i>et al.</i> 2000
美国 Rhode 岛		1950	Lima <i>et al.</i> 2003
红枫湖	848~3725	1996	本研究

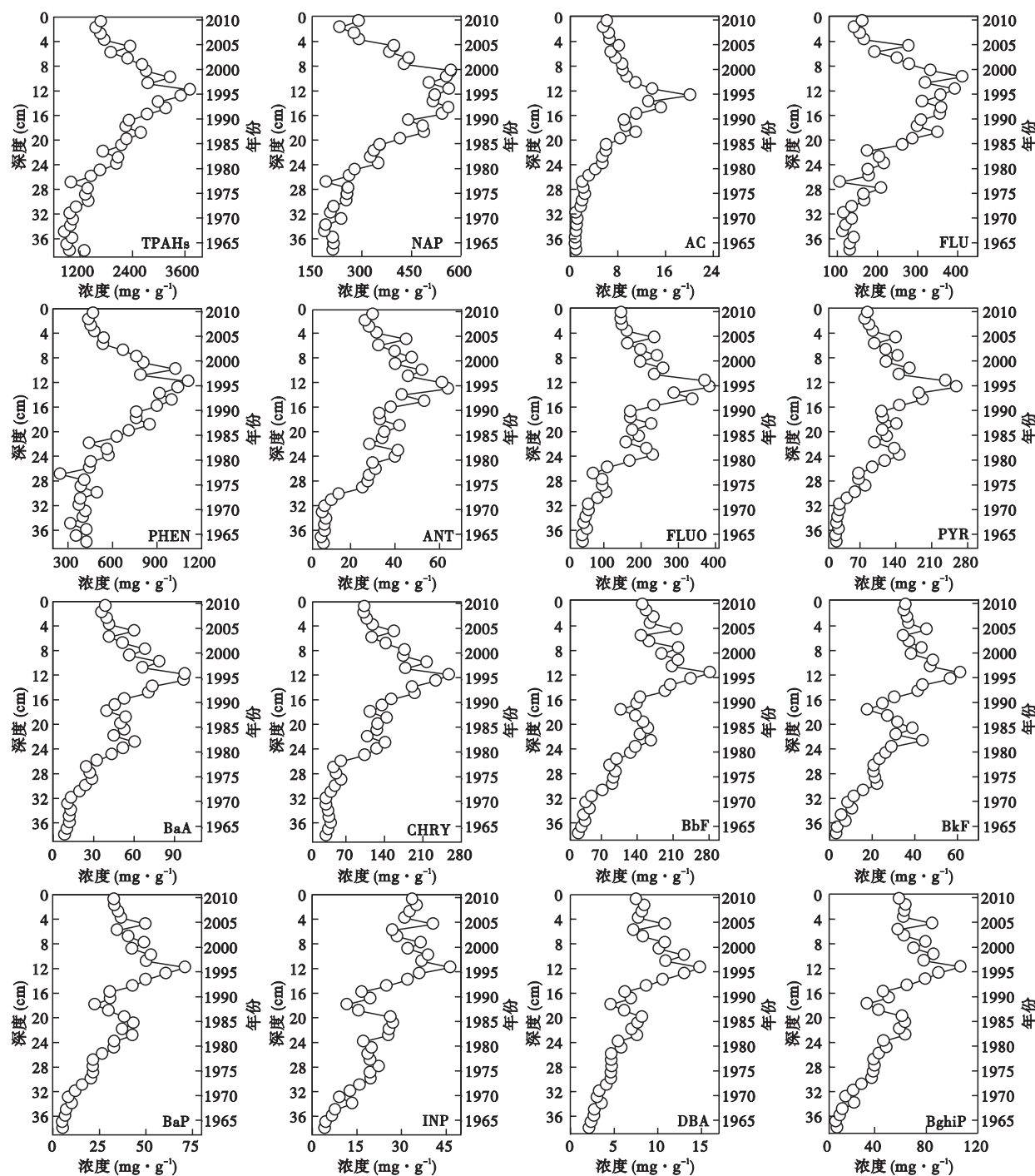


图1 沉积柱中PAHs的垂直变化
Fig.1 Vertical profile of PAHs concentrations in sediment core

记录有着明显不同的特征。美国 Michigan 湖和 Rhode 岛沉积柱中 PAHs 在 20 世纪 50 年代左右达到峰值 (Simeik *et al.*, 1999; Lima *et al.*, 2003)。日本 Osaka 湖沉积柱中 PAHs 也是在 20 世纪 50 年代前后达到峰值 (Ishitake *et al.*, 2007)。欧洲大部分湖泊中 PAHs 在 1960—1980 年达到最大值, 随后也呈下降的趋势 (Fernández *et al.*, 2000)。而红枫湖

沉积物中 PAHs 在 20 世纪 90 年代中期达到峰值, 明显晚于以上发达国家, 这与中国工业化和城市化进程晚于以上发达国家有关。中国南海 (Liu *et al.*, 2005)、东海 (Guo *et al.*, 2006)、青海湖、洱海和博斯腾湖等 (Guo *et al.*, 2010; 郭建阳等, 2011) 的沉积柱中 PAHs 的浓度自下至上基本上一直呈上升的趋势, 大部分没有一个明显的峰值出现, 这与红枫湖也

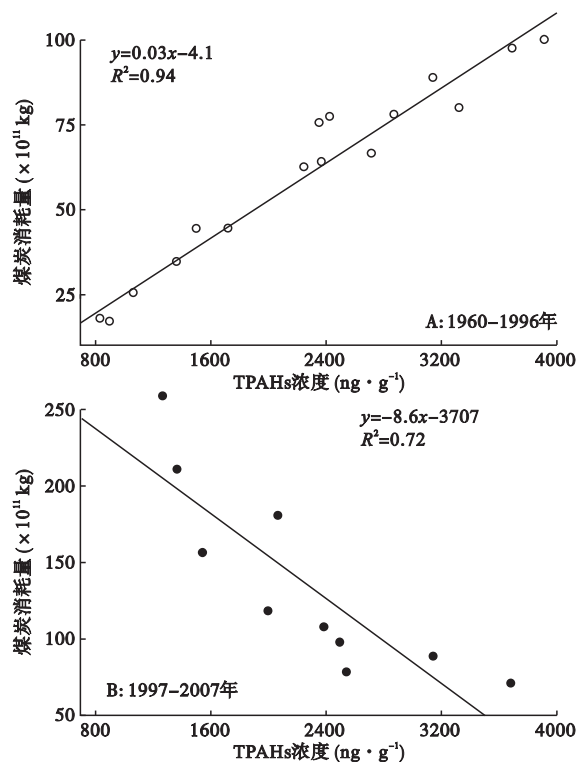


图2 沉积物中 TPAHs 浓度与能源消耗之间的相关性
Fig. 2 Relationship of TPAHs concentrations in sediments and coal consumption

煤炭消耗量数据来源于 <http://www.bp.com/statisticalreview>。

有明显的不同。与其他城市湖泊(如白洋淀)一样(Guo *et al.* 2011c) 红枫湖沉积物中 PAHs 在 20 世纪 90 年代达到峰值后有一个明显下降的过程。这主要是由于近年来当地政府为保护饮用水资源,对

红枫湖采取了一系列的环境保护措施,截断了大部分 PAHs 的输入途径,导致红枫湖上层沉积物中 PAHs 的显著下降。

2.2 红枫湖沉积物中 PAHs 的来源特征

污染物来源的识别对于环境污染控制和制定相应的对策具有重要的意义。环境中 PAHs 的来源主要可分为油成源(如石油的意外泄漏)和热成源(如化石燃料和木材的燃烧)。目前环境中 PAHs 来源的识别有许多方法,如特征分子比值法(Colombo *et al.* 2006)、主成分分析法(Guo *et al.* 2006)、因子分析法(Christensen & Arora 2007)和化学质量平衡法(Gu *et al.* 2003)等。其中特征分子比值法是最常见的一种方法。常用的特征分子比值包括 ANT/ANT + PHEN、FLUO/FLUO + PRY、INP/INP + BghiP 等(Katsoyiannis *et al.* 2007)。以 FLUO/FLUO + PRY 和 INP/INP + BghiP 为例,如果 FLUO/FLUO + PRY < 0.4 和 INP/INP + BghiP < 0.2,说明 PAHs 主要是油成源的,反之则为热成源的。而热成源的 PAHs 中,由于燃料结构和燃烧方式不同,FLUO/FLUO + PRY 和 INP/INP + BghiP 的特征分子比值也不一样。通常 FLUO/FLUO + PRY 和 INP/INP + BghiP 均 > 0.5,说明 PAHs 主要源于家庭燃煤和木材燃烧等。如果 INP/INP + BghiP 比值介于 0.4 ~ 0.5,PAHs 则主要源于石化燃料的燃烧(Katsoyiannis *et al.* 2007)。红枫湖沉积物中所有样品 FLUO/FLUO + PRY 的比值均 > 0.5,平均值为 0.62 ± 0.03 (图3),说明红枫湖沉积

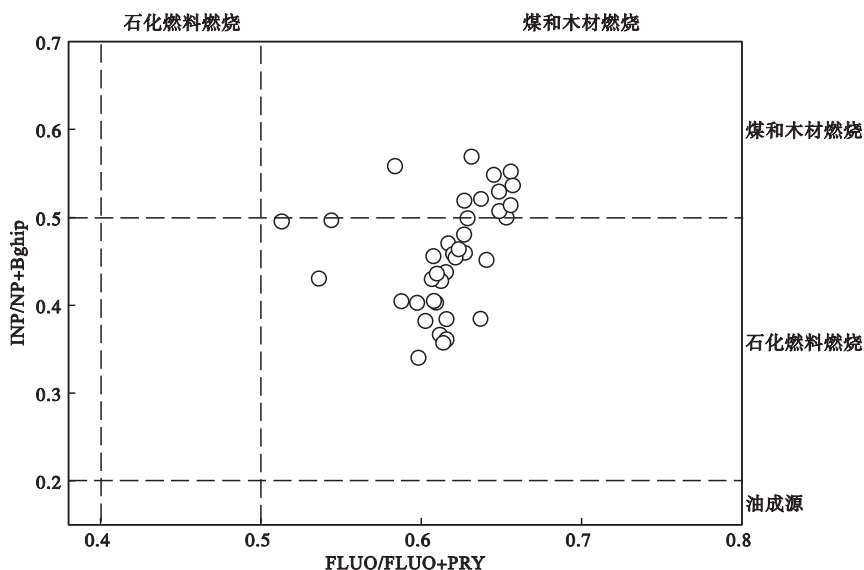


图3 沉积物 FLU/FLU + PYR 和 INP/INP + BghiP 的特征分子比值
Fig. 3 Diagnostic ratios of FLU/FLU + PYR and INP/INP + BghiP in sediments

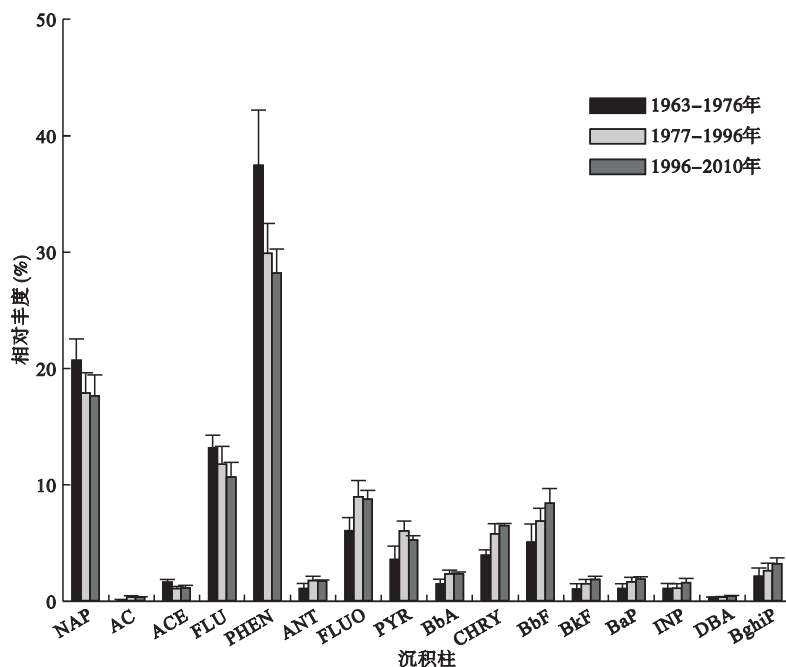


图4 不同时段沉积柱中各PAH的相对含量

Fig. 4 Relative abundance of individual PAH in sediment core among different time intervals

物中 PAHs 主要来自家庭燃煤和木材的燃烧。而 INP/INP + BghiP 的比值介于 0.34 ~ 0.57, 平均值为 0.46 ± 0.06 , 说明红枫湖沉积物中 PAHs 除了自家庭燃煤和木材燃烧来源的特征外, 还具有石化燃料燃烧的来源特征。由此可以推断, 红枫湖沉积物中 PAHs 主要是热成源, 而且是家庭燃煤、木材燃烧以及石化燃料燃烧的混合来源。

此外, 从沉积物中 PAHs 的组成变化也可以得到一些 PAHs 来源及其变化的线索。从图 4 可以看出 2 个明显的特征: 一是低环数 PAHs, 尤其是 NAP、FLU 和 PHEN 在沉积物中始终占主导地位, 但其相对含量近年来呈明显下降的趋势。这说明红枫湖沉积物中的 PAHs 主要来自中低温燃烧过程, 如家庭燃煤和木材的燃烧, 但其贡献呈逐渐下降的趋势; 二是高环数 PAHs, 尤其是 BbF、INP 和 BghiP, 在沉积物中的相对含量尽管较小, 但呈明显上升的趋势。BbF 是一个高温燃烧过程的主要产物 (Mai *et al.*, 2003), 而 INP 和 BghiP 是机动车排放 PAHs 的指示物 (Miguel & Pereira, 1989)。这说明近年来高温燃烧过程排放的 PAHs (如机动车尾气的排放) 在红枫湖沉积物中有明显增加的趋势。

总之, 红枫湖沉积物中的 PAHs 主要源自家庭燃煤、木材和生物秸秆等的中低温燃烧过程, 但其相对含量呈逐渐下降的趋势。相反, 源自高温燃烧过

程 (如工业燃煤、天然气的燃烧和机动车尾气等) 排放的 PAHs 相对含量近年来呈明显上升的趋势。

2.3 红枫湖沉积物 PAHs 的生态风险评估

目前, 国外已经制定和颁布了许多相应的淡水生态系统中沉积物的质量基准, 不同的沉积物质量基准在对于沉积物质量评估时都有其优缺点, MacDonald 等 (2000) 对此已做了详细的评述。本研究采用常用的生物效应低值 (effects range low, ERL) 和生物效应中值 (effects range median, ERM) 进行评估 (Long *et al.*, 1995) (表 2)。同时, 为了使结果更加直观, 采用风险因子 (hazard ratio, HR) 来判断滇池沉积物中 PAHs 的生态风险。HR-ERL 和 HR-ERM 分别代表特定的污染物浓度与 ERL 和 ERM 值的比值。当 $HR-ERL < 1$ 时, 说明污染物导致的生态危害可能性很小, 当 $HR-ERL > 1$ 且 $HR-ERM < 1$ 说明污染物可能导致潜在的生态风险, 而当 $HR-ERM > 1$ 时, 则说明污染物可能导致严重的生态风险。红枫湖沉积物 PAHs 的生态风险评估显示, 整个沉积柱中, PAHs 单体及其总量的 HR-ERM 值均 < 1 , 说明红枫湖沉积物中的 PAHs 还没有导致严重生态危害的可能性。但部分 PAHs 单体的 $HR-ERL > 1$ (图 5) 尤其是低环数的 NAP、FLU 和 PHEN, 这说明这些 PAHs 可能导致潜在的生态风险。而中高环数的 PAHs, 在整个沉积柱中的 $HR-ERL$ 均 < 1 (图 5), 说

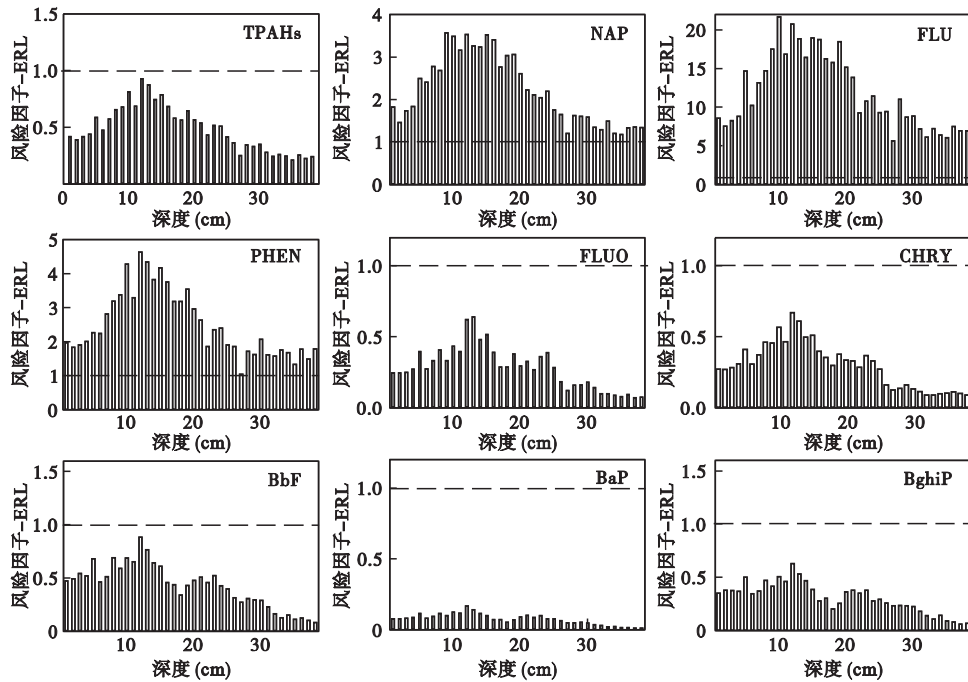


图5 沉积柱中PAHs的生态风险评估
Fig.5 Ecological risk assessment of PAHs in sediment core

表2 沉积物中多环芳烃的生态风险阈值和毒性当量因子
Table 2 Sediment biologic thresholds and toxic equivalency quotients of PAHs

PAHs	ERL	ERM	TEF
NAP	160	2100	0.001
Ac	16	500	0.001
Ace	44	640	0.001
Flu	19	540	0.001
PHEN	240	1500	0.001
ANT	85	1100	0.01
FLUO	600	5100	0.001
PYR	665	2600	0.001
BbA	261	1600	0.10
CHRY	384	2800	0.01
BbF	320	1880	0.10
BkF	280	1620	0.10
BaP	430	1600	1.00
INP	-	-	0.10
DBA	63	260	1.00
BghiP	430	1600	0.01
TPAHs	4022	44792	-

ERL和ERM值源自文献(Long *et al.*, 1995)。TEF, 毒性当量因子; TEF值源自文献US EPA (1993)和(Nisbet & LaGoy, 1992)。

明这些PAHs导致的生态危害可能性很小。因此, 红枫湖沉积物中PAHs的生态风险主要来自低环数的PAHs, 尤其是NAP、FLU和PHEN。

考虑到不同PAHs生态毒性的差异, 仅用污染物浓度的大小来评估不足以全面了解其在环境中导致的生态风险。因此, 本研究用毒性当量(TEQs)对沉积物中PAHs的生态风险做了进一步的评估。

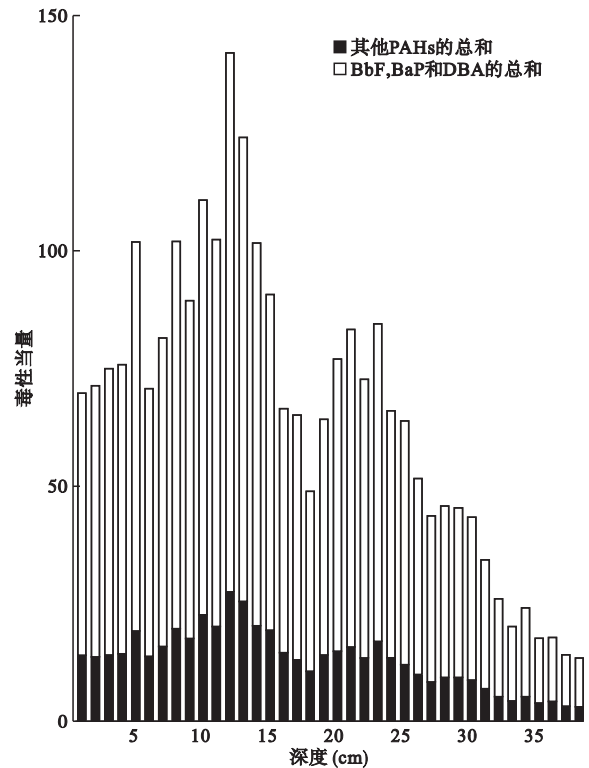


图6 沉积柱中PAHs毒性当量的垂直变化
Fig.6 Vertical profile of TEQs of PAHs in sediment core

TEQs按公式 $TEQ_i = C_i \times TEF_i$ 来进行计算。其中, C_i 为污染物的浓度, TEQ_i 和 TEF_i 分别为相应的毒性当量和毒性当量因子。根据计算结果, 红枫湖沉积

柱中 PAHs 总的 TEQs (Σ TEQs) 介于 $13.5 \sim 142 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 6)。沉积物中 PAHs 的 TEQs 主要来自高环的 BaP、BbF 和 DBA, 这三者 TEQs 之和占 Σ TEQs 的 $(79.6 \pm 1.3) \%$ 。因此, 从毒性当量的角度来看, 沉积物中 PAHs 的生态风险主要源于 BaP、BbF 和 DBA。

3 结 论

红枫湖沉积柱中 PAHs 的沉积记录既不同于发达国家类似的研究, 也有别于我国沿海地区和其他湖泊中 PAHs 的沉积记录。沉积物中 PAHs 主要来自中低温燃烧过程释放的 PAHs, 但高温燃烧过程释放的 PAHs 的相对含量近年来有明显增加的趋势, 说明红枫湖 PAHs 的来源逐渐由中低温燃烧过程释放的 PAHs 向高温燃烧过程释放的 PAHs 进行转换。风险因子的结果显示沉积物中的 NAP、FLU 和 PHEN 可能导致潜在的生态风险, 但从毒性当量的角度看, 沉积物的生态风险主要来自 BbF、BaP 和 DBA。

参考文献

- 何天容, 吴玉勇, 冯新斌. 2010. 富营养化对贵州红枫湖水库汞形态和分布特征的影响. *湖泊科学*, **22**(2): 208 - 214.
- 郭建阳, 廖海清, 张亮, 等. 2011. 青海湖沉积物中多环芳烃的沉积记录. *生态学杂志*, **30**(7): 1467 - 1472.
- 田林锋, 胡继伟, 秦樊鑫, 等. 2011. 重金属元素在贵州红枫湖水体中的分布特征. *中国环境科学*, **31**(3): 481 - 489.
- 王敬富, 陈敬安, 曾艳, 等. 2012. 贵州红枫湖沉积物磷赋存形态的空间变化特征. *湖泊科学*, **24**(5): 789 - 796.
- 夏品华. 2011. 红枫湖水富营养化现状及其控制对策. *安徽农业科学*, **39**(13): 8010 - 8011.
- 朱元荣, 张润宇, 吴丰昌, 等. 2010. 贵州红枫湖沉积物生物可利用磷分布特征及其与粒径的关系. *湖泊科学*, **22**(4): 513 - 520.
- Christensen ER, Arora S. 2007. Source apportionment of PAHs in sediments using factor analysis by time records: Application to Lake Michigan, USA. *Water Research*, **41**: 168 - 176.
- Colombo JC, Cappelletti N, Laschi J, et al. 2006. Sources, vertical fluxes, and equivalent toxicity of aromatic hydrocarbons in coastal sediments of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*, **40**: 734 - 740.
- Fernández P, Vilanova RM, Martínez C, et al. 2000. The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environmental Science and Technology*, **34**: 1906 - 1913.
- Gu SH, Kralovec AC, Christensen ER, et al. 2003. Source apportionment of PAHs in dated sediments from the Black River, Ohio. *Water Research*, **37**: 2149 - 2161.
- Guan YF, Sun JL, Ni HG, et al. 2012. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from a maar lake, Northeast China: Evidence in historical atmospheric deposition. *Journal of Environmental Monitoring*, **14**: 2475 - 2481.
- Guo J, Wu F, Luo X, et al. 2010. Anthropogenic input of polycyclic aromatic hydrocarbons into five lakes in Western China. *Environmental Pollution*, **158**: 2175 - 2180.
- Guo J, Zhang L, Liao H, et al. 2011a. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Erhai, Southwest China. *Journal of Environmental Sciences*, **23**: 1308 - 1315.
- Guo J, Wu F, Zhang L, et al. 2011b. Screening level of PAHs in sediment core from Lake Hongfeng, Southwest China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **60**: 590 - 596.
- Guo W, Pei Y, Yang Z, et al. 2011c. Historical changes in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) input in Lake Baiyangdian related to regional socio-economic development. *Journal of Hazardous Materials*, **187**: 441 - 449.
- Guo Z, Lin T, Zhang G, et al. 2006. High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea. *Environmental Science and Technology*, **40**: 5304 - 5311.
- Guo Z, Lin T, Zhang G, et al. 2007. The sedimentary fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Estuary coastal sea for the past century. *Science of the Total Environment*, **386**: 33 - 41.
- Hu L, Guo Z, Shi X, et al. 2011. Temporal trends of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the Bohai Sea, China: Evidence from the sedimentary record. *Organic Geochemistry*, **42**: 1181 - 1193.
- Ishitake M, Moriwaki H, Katahira K, et al. 2007. Vertical profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from a reservoir in Osaka City. *Environmental Geology*, **52**: 123 - 129.
- Katsoyiannis A, Terzi E, Cai QY. 2007. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources: Is this use appropriate. *Chemosphere*, **69**: 1337 - 1339.
- Lima ALC, Eglinton TI, Reddy CM. 2003. High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. *Environmental Science and Technology*, **37**: 53 - 61.
- Liu GQ, Zhang G, Li XD, et al. 2005. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from the Pearl River Estuary, South China. *Marine Pollution Bulletin*, **51**: 912 - 921.

- Long ER , MacDonald DD , Smith SL , *et al.* 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* , **19**: 81 – 97.
- MacDonald DD , Ingersoll CG , Berger TA. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* , **39**: 20 – 31.
- Mai BX , Qi SH , Zeng EY , *et al.* 2003. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao , China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis. *Environmental Science and Technology* , **37**: 4855 – 4863.
- Miguel AH , Pereira PAP. 1989. Benzo [k] fluoranthene , benzo [ghi] perylene , and indeno [1,2,3-cd] pyrene: New tracers of automotive emissions in receptor modeling. *Aerosol Science and Technology* , **10**: 292 – 295.
- Nisbet ICT , LaGoy PK. 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* , **16**: 290 – 300.
- Simcik MF , Eisenreich SJ , Liou PJ. 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment* , **33**: 5071 – 5079.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1993. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons , EPA/600/R-93/089. United States Environmental Protection Agency.
- Xu S , Liu W , Tao S. 2006. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China. *Environmental Science and Technology* , **40**: 702 – 708.
- Yim UH , Hong SH , Shim WJ , *et al.* 2005. Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay , Korea. *Marine Pollution Bulletin* , **50**: 319 – 326.
-
- 作者简介 李秋华 男 ,1977年生 ,博士 ,副教授 ,研究方向为环境地球化学。E-mail: qiuhua2002@126.com
责任编辑 魏中青
-