

李秋华 郭建阳 朱元荣 等. 2013. 滇池 PAHs 的沉积记录、来源及其生态风险评估[J]. 环境科学学报 33(9): 2565-2572

Li Q H, Guo J Y, Zhu Y R, *et al.* 2013. Sedimentary record, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in Dianchi Lake, Southwest China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 33(9): 2565-2572

滇池 PAHs 的沉积记录、来源及其生态风险评估

李秋华^{1,2}, 郭建阳^{1,*}, 朱元荣³, 张瑞卿³

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

收稿日期: 2013-04-09

修回日期: 2013-05-21

录用日期: 2013-05-21

摘要: 采用 GC/MS 方法分析了滇池沉积柱中 16 种美国 EPA 优控的多环芳烃 (PAHs) 的垂直分布状况, 并对其来源变化及生态风险进行了分析和评估。研究表明: 滇池沉积柱中 PAHs 的含量范围为 558 ~ 6418 ng·g⁻¹, 并在 20 世纪 90 年代初达到峰值, 这明显不同于发达国家的同类研究, 也与国内沿海地区和偏远湖泊的相关研究有所不同。滇池沉积物中的 PAHs 主要来自当地的家庭燃煤、木材和生物秸秆等的低温燃烧过程, 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, 滇池中上层沉积物中的 PAHs 可能存在潜在的生态风险, 而这些生态风险主要来自低环数的 NAP、FLU、PHEN 和高环数的 BbF、BaP、DBA 等。

关键词: 多环芳烃; 沉积柱; 来源; 风险评估; 滇池

文章编号: 0253-2468(2013)09-2565-08

中图分类号: X524, X820.4

文献标识码: A

Sedimentary record, sources and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in Dianchi Lake, Southwest China

LI Qiu-hua^{1,2}, GUO Jian-yang^{1,*}, ZHU Yuan-rong³, ZHANG Rui-qing³

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002

2. Key Laboratory for Information System of Mountainous Area and Protection of Ecological Environment of Guizhou Province, Guizhou Normal University, Guiyang 550001

3. State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Research Center of Lake Eco-Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100080

Received 9 April 2013;

received in revised form 21 May 2013;

accepted 21 May 2013

Abstract: Sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) proposed by US EPA were analyzed using GC/MS method in a sediment core from Dianchi Lake (DC) in Southwest China. Meanwhile, the possible sources and the risk assessment of PAHs in DC were also discussed. The results suggested that total PAHs concentrations in the sediment core ranged from 558 to 6418 ng·g⁻¹, with the peak value at the early 1990s. The vertical profile of PAHs in the sediment core DC is different from those in developed countries and in coastline and remote lakes in China. PAHs in DC were mainly from the local sources, which were dominated by the low temperature combustion of domestic coal and biomass burning. However, relative abundance of PAHs from high temperature combustion processes, such as combustion of industrial coal and vehicle emission, increased significantly in recent years. Risk assessment suggested that potential ecological risk derived from PAHs could be the probability in the upper sediments, which originated primarily from NAP, FLU, PHEN, BbF, BaP and DBA.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; sediment core; sources; risk assessment; Dianchi Lake

1 引言 (Introduction)

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 广泛存在于各种环境介质中, 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人们广为关注的环境问题。PAHs 主要源于煤和石油等石化产品、木材和生物秸秆等的燃烧等。近半个世纪以来, 我国社会经济经历了一

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 40973087); 国家重点基础研究发展 (973) 计划前期 (No. 2012CB426506)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40973087) and the National Basic Research Program of China (No. 2012CB426506)

作者简介: 李秋华 (1977—) 男, 副教授 (博士), E-mail: qiuhua2002@126.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: guojianyang@mails.gyig.ac.cn

Biography: LI Qiu-hua (1977—) male associate professor (Ph. D.), E-mail: qiuhua2002@126.com; * Corresponding author, E-mail: guojianyang@mails.gyig.ac.cn

个快速增长的时期,期间能源消耗的急剧增加导致大量的 PAHs 进入各种环境介质,早在 2003 年,我国 PAHs 的排放总量就已达到 25300 t,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,大量的 PAHs 排放使我国湖泊水环境承受着巨大的压力.

滇池(24°40′~25°03′N, 102°37′~102°48′E)位于昆明市南郊,湖面面积 306 km²,流域面积 2920 km²,南北长约 40 km,东西宽约 12.5 km,平均水深约 4.7 m,是我国最大的淡水湖泊之一(Du *et al.*, 2011). 滇池是昆明市及其周边地区工业用水和生活用水的重要水源地,对当地社会经济的发展起着非常重要的作用. 近年来滇池流域内工农业的快速发展和城镇化进程的加速,使滇池水环境急剧恶化. 由于严重的富营养化,滇池水体由 20 世纪 70 年代的国家二类水质迅速退化为 90 年代的劣五类水质. 对此,国家和当地政府已投入了大量的人力、物力进行整治. 然而,滇池有机污染物的污染状况依然很少受到关注.

重建水环境有机污染物污染历史,钻孔沉积物是一种很好的载体. 对此,国外已经有了大量的研究(Kannan *et al.*, 2005; Lima *et al.*, 2003),而国内在沿海地区和许多内陆湖泊也有很多相关的研究工作(Guo *et al.*, 2011a; 2011b; Guo *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2005),但有关滇池 PAHs 的沉积记录却鲜有报道. 因此,本研究利用 GC-MS 方法对滇池沉积柱中 PAHs 进行测定,并对其组成特征、来源及其生态风险进行分析和评估. 这对于了解滇池 PAHs 的污染历史、进行污染控制和制定相应的对策具有重要的意义.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 样品的采集

样品于 2009 年 10 月用自重式采样器进行采集,采样点位于滇池北部(图 1). 沉积柱长 41 cm,现场用不锈钢刀每 1 cm 进行切割,然后装入密封袋带回实验室于 -20 °C 保存.

2.2 试剂和仪器

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). 所有试剂,包括正己烷、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 Na₂SO₄ 为分析纯,硅胶(100~200 目)和氧化铝(80~100

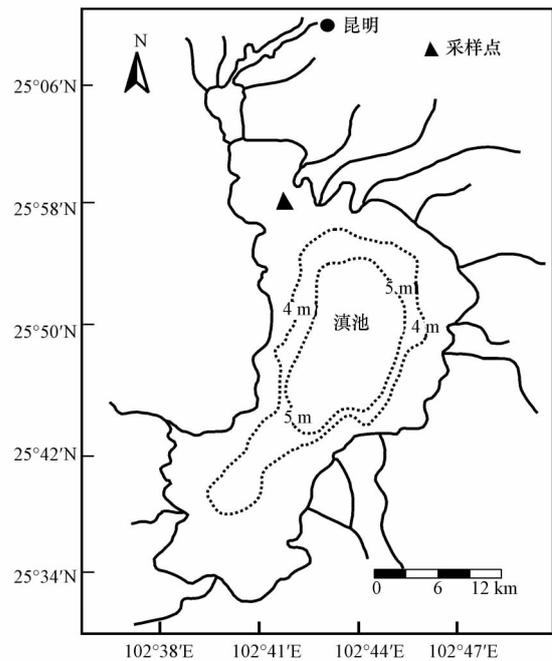


图 1 采样点位图(图中虚线为等深线)

Fig. 1 Map of the sampling site

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)、蒽(CHR)、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.

2.3 样品预处理

样品经冷冻干燥、研磨、过 100 目筛后装入密封袋中,于 4 °C 冰箱中保存备用. 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 200 μL. 加入内标 Fluorobiphenyl 和 Terphenyl-d₁₄后进行仪器分析.

2.4 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- m_s ($60\text{ m} \times 250\ \mu\text{m} \times 0.25\ \mu\text{m}$) 升温程序: $80\ ^\circ\text{C}$ 保持 $1\ \text{min}$, 然后以 $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $180\ ^\circ\text{C}$, $2\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $220\ ^\circ\text{C}$, 最后以 $8\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $290\ ^\circ\text{C}$, 保持 $30\ \text{min}$. 进样口温度为 $280\ ^\circ\text{C}$; 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 $1\ \mu\text{L}$.

2.5 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, 其中, 空白样品中检出有少量低环数的 PAHs. 空白加标中 16 种 PAHs 的回收率为 $75.8\% \pm 4.9\% \sim 114.3\% \pm 8.2\%$, 基质加标中 16 种 PAHs 的回收率为 $60.8\% \pm 1.1\% \sim 120.9\% \pm 9.1\%$, 平行样的相对标准偏差均低于 10% . 氘代回收率指示物的平均回收率分别为 NAP- d_8 $65.3\% \pm 6.8\%$, ACE- d_{10} $81.6\% \pm 8.2\%$, PHEN- d_{10} $82.6\% \pm 6.8\%$, CHRY- d_{12} $75.2\% \pm 5.5\%$ 和 PERY- d_{12} $72.7\% \pm$

8.8% . 仪器检测限定义为信噪比的 3 倍, 基于 $5\ \text{g}$ 沉积物(定容为 $200\ \mu\text{L}$), 16 种 PAHs 的检测限为 $0.01 \sim 0.02\ \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干重计, 下同), 最后结果经空白扣除和回收率校正.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 滇池钻孔沉积物中 PAHs 的垂直分布

16 种美国 EPA 优控的 PAHs 在滇池沉积物中均有检出, PAHs 的总量 (TPAHs) 为 $558 \sim 6418\ \text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 总体来看, 沉积物中 PAHs 的垂直变化从下向上基本上可分为 4 个阶段: 一是沉积物中 PAHs 含量相对稳定的阶段 ($26 \sim 39\ \text{cm}$), 二是沉积物中 PAHs 含量缓慢攀升的阶段 ($16 \sim 25\ \text{cm}$), 三是沉积物中 PAHs 含量急剧增加的阶段 ($7 \sim 15\ \text{cm}$), 四是沉积物中 PAHs 含量急剧下降的阶段 (表层 $\sim 7\ \text{cm}$) (图 2).

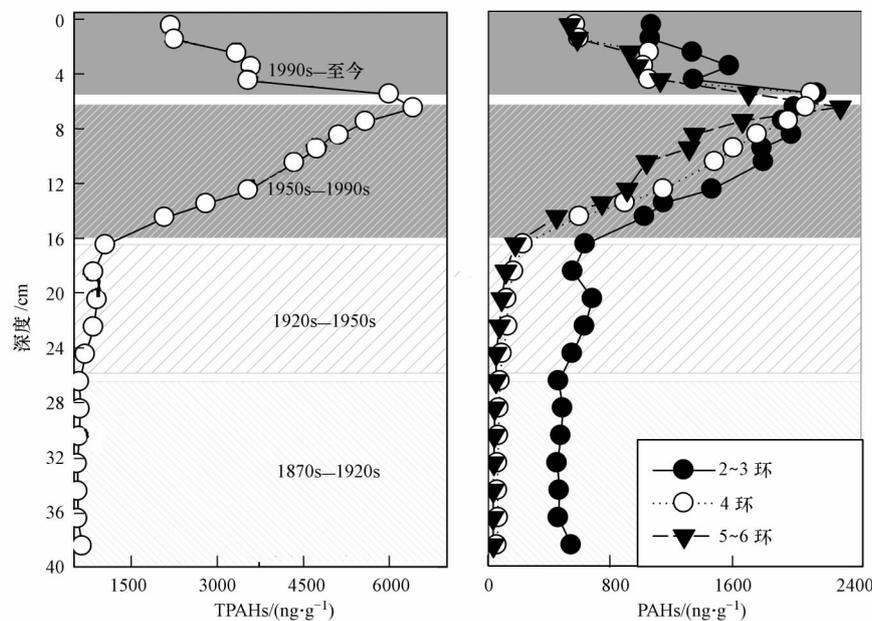


图 2 沉积柱中 PAHs 含量的垂直变化

Fig. 2 Vertical profile of PAHs concentrations in sediment core

由于没有获得该沉积柱准确的定年数据, 根据历来来滇池沉积速率的研究结果和具体采样点的位置 (Guo *et al.*, 2013; 廖海清, 2008; 王小雷, 2011; 于银亭等, 1996), 本文取滇池沉积物近半个世纪内的平均沉积速率 $0.28\ \text{cm} \cdot \text{a}^{-1}$ 来推算沉积柱大致的沉积时间 (需要指出的是, 以下推算的沉积时间并非准确的定年, 而只是一个估算的参考值). 根据估算结果, 第一阶段大致的沉积时间为 1870s—1920s (s 代表年代). 20 世纪初是人类能源

使用 (从木材到煤) 的一个转折期. 此前人们使用的燃料以木材和生物秸秆为主, 排放的 PAHs 以低环数的 PAHs (包括 NAP、AC、ACE、FLU、PHEN 和 ANT) 为主, 而中高环数的 PAHs 排放很少. 这一时期沉积物中低环数的 PAHs 占沉积物中 TPAHs 的绝大部分 ($81.5\% \pm 2.2\%$), 符合这一时期 PAHs 的排放特征, 而其中 4 环的 PAHs (包括 FLUO、PRY、BaA 和 CHRY) 和高环数的 PAHs (包括 BbF、BkF、BaP、DBA、INP 和 BghiP) 的含量相对稳定, 分别只有

(68.9 ± 6.8) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 (40.4 ± 6.9) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 仅占 TPAHs 的 $11.7\% \pm 1.2\%$ 和 $6.9\% \pm 1.1\%$, 基本代表其在沉积物中背景值. 第二阶段大致的沉积时间为 1920s—1950s. 这一时期随着煤在燃料结构中的比重逐渐增加, 中高环数的 PAHs 在沉积物中的含量有了明显的增加, 沉积物中 TPAHs 含量的增加约 75% 源于中高环数 PAHs 含量的增加. 第三阶段大致沉积时间 1950s—1990s. 这一时期我国社会经济处于一个快速增长的时期, 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 年代初期达到顶峰. 第四阶段是从 20 世纪 90 年代初期至今. 从 20 世纪 70 年代到 90 年代, 由于水体的富营养化, 滇池水环境急剧恶化, 引起了国家和当地政府的极大重视, 并采取了一系列措施对滇池水环境进行整治(如建立污水处理厂以防止工业污水和城市生活污水直接排入滇池, 修建环湖管道工程以防止滇池周边的面源污染等)(Guo *et al.*, 2013). 这些措施不但有效地遏制了其他污染物对滇池的输入, 也极大地减少了 PAHs 的输入. 另一个可能的原因是由于我国 PAHs 排放总量的下降. 近年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, 我国在能源结构和能源使用方式(如燃烧方式)的改变, 使 PAHs 的排放系数有了明显的下降, 导致我国最近在 PAHs 的排放量上有明显的改观.

值得一提的是, 滇池是一个典型富营养化的浅水性湖泊. 沉积物受自然和人为因素的扰动、水体的富营养化、沉积物中 TOC 含量的变化等均可能对沉积物中 PAHs 含量的垂直变化产生一定的影响. 以沉积物中 TOC 含量的变化为例(图 3), TOC 在 15 cm 以下的沉积物中含量相对稳定, 此后沉积物中 TOC 的含量迅速增加(图 3a). 而从图 3b 可以看出, 下层沉积物中 TOC 与 PAHs 含量的相关性不显著, 7~15 cm 这一段沉积物中 TOC 的含量与 PAHs 含量的相关性显著, 但在上层沉积物中 TOC 与 PAHs 含量反而呈一定的负相关关系. 因此, 沉积物中 TOC 含量的变化并不是影响其中 PAHs 含量变化的主要因素, 而输入通量才是影响沉积物中 PAHs 含量垂直变化的关键因素.

与国外同类研究相比(表 1), 滇池沉积物中 PAHs 的沉积记录有着明显不同的特征. 美国 Michigan 湖和 Rhode 岛沉积柱中的 PAHs 在 20 世纪 50 年代左右达到峰值(Lima *et al.*, 2003; Simcik

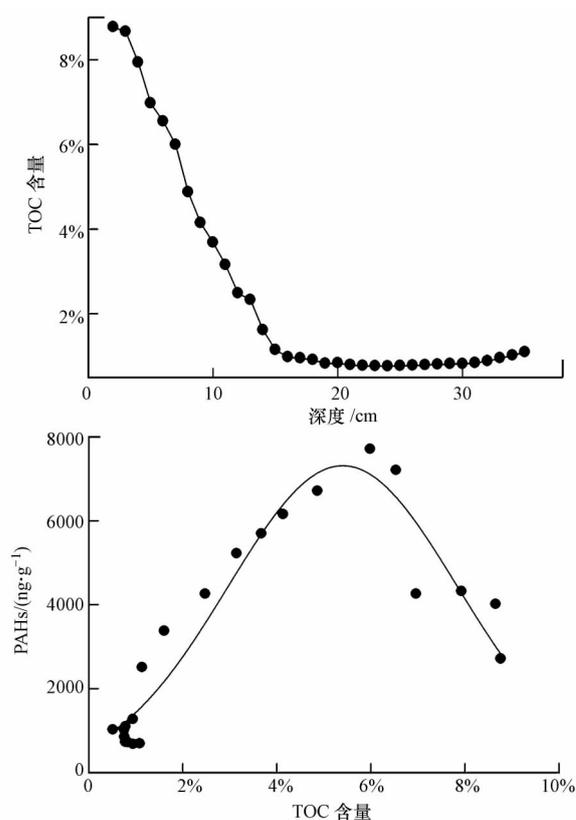


图 3 沉积柱中 TOC 的含量与 PAHs 浓度之间的关系

Fig. 3 Relationship of TOC contents and PAHs concentrations in sediment core

et al., 1999). 日本 Osaka 湖沉积柱中的 PAHs 也是在 20 世纪 50 年代前后达到峰值(Ishitake *et al.*, 2007). 欧洲大部分湖泊沉积柱中 PAHs 在 1960—1980 年达到最大值, 随后呈下降的趋势(Fernández *et al.*, 2000). 而滇池沉积物中的 PAHs 在 20 世纪 90 年代才达到峰值, 明显晚于以上发达国家, 这与我国工业化和城市化进程晚于发达国家有关. 而在我国沿海地区(Guo *et al.*, 2006; Guo *et al.*, 2007; Hu *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2005) 和许多内陆偏远湖泊(Guan *et al.*, 2012; 郭建阳等, 2011) 沉积物中 PAHs 的含量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, 这与滇池和我国其他城市湖泊(Guo *et al.*, 2011a; 2011c) 有着明显的不同. 与其他城市湖泊一样, 滇池沉积物中的 PAHs 在 20 世纪 90 年代初期达到峰值后有一个明显下降的过程. 这主要是由于近年来滇池采取了一系列的环境管理措施, 截断了大部分 PAHs 的输入途径, 导致滇池沉积柱上层沉积物中 PAHs 含量的显著下降.

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 含量 /($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	峰值时间	文献来源
珠江口 ^a	59 ~ 330	~1990s	Liu <i>et al.</i> , 2005
长江口 ^a	60 ~ 240	~1999	Guo <i>et al.</i> , 2007
东海 ^a	27 ~ 132	~2001	Guo <i>et al.</i> , 2006
渤海 ^a	34.2 ~ 202	~2000	Hu <i>et al.</i> , 2011
程海 ^b	384.7 ~ 1127	~2006	Guo <i>et al.</i> , 2010
青海湖 ^b	495.1 ~ 1173	~2006	郭建阳等, 2011
白洋淀 ^c	97.2 ~ 2402	~1990	Guo <i>et al.</i> , 2011c
红枫湖 ^c	2936 ~ 5282	~1993	Guo <i>et al.</i> , 2011a
日本 Osaka 湖 ^d	4200 ~ 26000	1945—1958	Ishitake <i>et al.</i> , 2007
韩国 Masan 湾 ^d	207 ~ 2670	~1970s	Yim <i>et al.</i> , 2005
欧洲高山湖泊 ^d		1960 ~ 1980	Fernández <i>et al.</i> , 2000
美国 Rhode 岛 ^d		~1950	sLima <i>et al.</i> , 2003
滇池 ^c	558 ~ 6418	~1994	本研究

注: a. 中国沿海地区; b. 中国偏远湖泊; c. 中国城市湖泊; d. 发达国家; 欧洲和美国涉及多个沉积柱数据, 因此, 未一一列出。

3.2 滇池沉积物 PAHs 的来源解析

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. 沉积物中 PAHs 可能来自当地的污染源, 也可能是长距离大气传输的结果. 有研究表明, BaA 比 CHRY 在大气中更易发生光降解反应, 因此, BaA/CHRY 的比值常常用来表征 PAHs 受到光降解的程度 (Tolosa *et al.*, 1996), 进而可以判断 PAHs 输送途径的长短. 滇池沉积柱中 BaA/CHRY 的平均值为 0.71 ± 0.16 , 表明滇池沉积物中的 PAHs 主要以当地的污染源为主.

环境中 PAHs 的来源主要分为油成源和热成源两大类. 目前环境中 PAHs 来源的识别方法有很多, 包括特征分子比值法 (Yunker *et al.*, 2002)、主成分分析法 (Guo *et al.*, 2006)、因子分析法 (Christensen and 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)、BaA/(BaA + CHRY)、FLUO/(FLUO + PYR)、INP/(INP + BghiP) 等 (Katsoyiannis *et al.*, 2007). 以 FLUO/(FLUO + PYR) 和 INP/(INP + BghiP) 为例, 如果 FLUO/(FLUO + PYR) < 0.4 和 INP/(INP + BghiP) < 0.2, 说明 PAHs 主要是油成源, 反之则为热成源 (Katsoyiannis *et al.*, 2007). 滇池沉积物中 PAHs 的特征分子比值如图 4 所示, 滇池沉积物中 FLUO/(FLUO + PYR) 和 INP/(INP +

BghiP) 的比值分别为 0.65 ± 0.07 和 0.34 ± 0.03 , 这些特征比值均说明滇池沉积物中的 PAHs 主要是热成源.

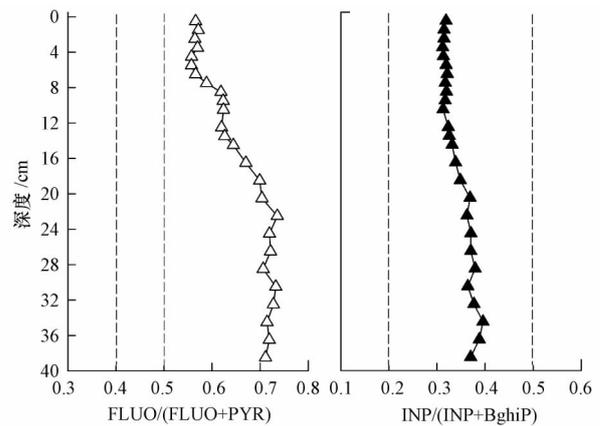


图 4 沉积柱中 FLUO/(FLUO + PYR) 和 INP/(INP + BghiP) 的垂直变化

Fig. 4 Vertical profiles of FLUO/(FLUO + PYR) and INP/(INP + BghiP) in sediment core

此外, 从沉积物中 PAHs 的组成变化也可以得到一些 PAHs 的来源及其变化的线索. 从图 5 可以看出两个明显的特征: 一是低环数 PAHs 在沉积柱中的相对含量近年来呈明显下降的趋势, 但其在沉积物中始终占主导地位, 尤其是 NAP 和 PHEN, 这说明滇池沉积物中的 PAHs 主要还是来自木材和生物秸秆, 以及家庭燃煤的中低温燃烧过程 (Mai *et al.*, 2003), 但其贡献呈逐渐下降的趋势; 二是高环数 PAHs 的相对含量尽管较小, 但其在沉积柱中的相对含量呈明显上升的趋势, 尤其是 BbF、INP 和 BghiP. BbF 是一个高温燃烧过程的主要产物 (Mai

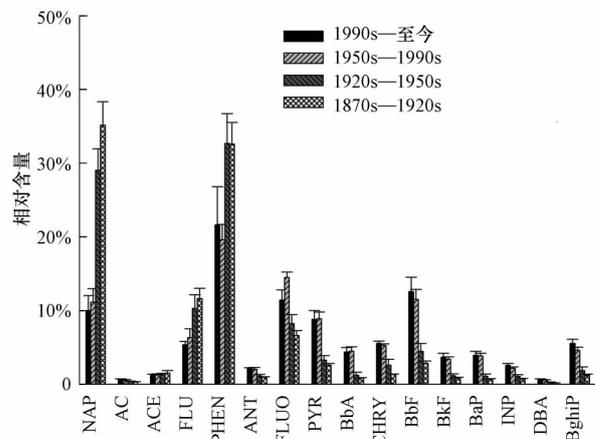


图 5 不同时段沉积柱中各 PAH 的相对含量

Fig. 5 Relative abundance of individual PAH in sediment core among different time intervals

et al., 2003) 而 INP 和 BghiP 是机动车排放 PAHs 的指示物 (Harrison *et al.*, 1996; Miguel *et al.*, 1989). 这说明近年来高温燃烧过程排放的 PAHs (如工业燃煤和机动车尾气的排放等) 在滇池沉积物中有明显增加的趋势.

总之, 滇池沉积物中的 PAHs 主要源自当地的污染源, 而这些 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, 但它们在沉积物中的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 的相对含量近年来呈明显上升的趋势, 说明滇池沉积物中 PAHs 的来源慢慢由中低温燃烧过程释放的 PAHs 向由高温燃烧过程释放的 PAHs 进行转化.

3.3 滇池沉积物 PAHs 的生态风险评估

对污染物的生态风险进行评估对于了解当前的环境污染状况和确定关键污染物具有重要的意义. 国外已利用不同的方法和手段, 已经制定和颁布了许多相应的淡水生态系统中沉积物质量基准, 但不同的沉积物质量基准在进行沉积物质量评

估时各有其优缺点, MacDonald 等(2000) 对此已做了详细的评述. 为便于比较, 这里仍采用人们常用的生物效应低值(Effects Range Low, ERL) 和生物效应中值(Effects Range Median, ERM) 来进行评估 (Long *et al.*, 1995). 同时为了使结果更加直观, 本文采用风险因子(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 时, 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. 风险评估的结果显示, 整个沉积柱中, PAHs 单体及其总量的 HR-ERM 均小于 1, 说明滇池沉积物中的 PAHs 还没有导致严重生态危害的可能性. 但在沉积柱的中上层, 许多 PAHs 的 HR-ERL 大于 1, 尤其是低环数的 NAP、FLU 和 PHEN(图 6). 此外, PYR、BbF 和 TPAHs 在部分中上层沉积柱中的 HR-ERL 也大于 1. 这说明滇池沉积物中的 PAHs 可能导致潜在的生态风险, 尤其是 NAP、FLU 和 PHEN.

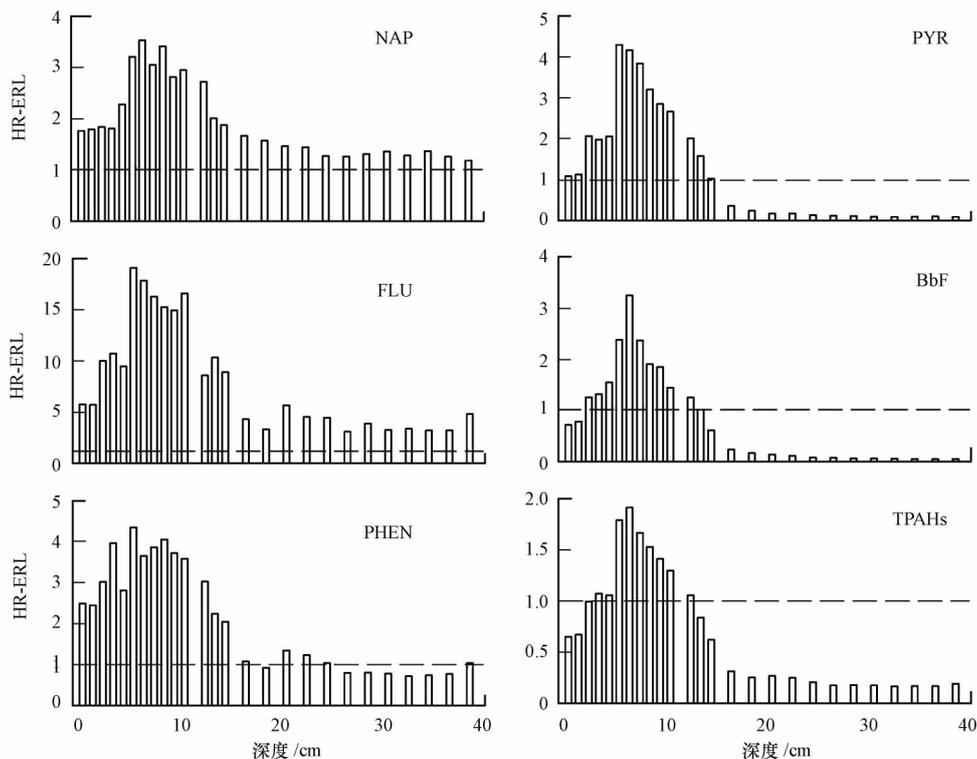


图 6 沉积柱中 PAHs 的生态风险评估

Fig. 6 Ecological risk assessment of PAHs in sediment core

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还不足以全面了解其在环境

中导致的生态风险. 因此, 本文引入毒性当量(Toxic Equivalency Quotients, TEQs) 的概念对沉积物中

PAHs 的生态风险做了进一步的评估. 这里毒性当量因子(Toxic Equivalency Factors , TEFs) 主要采用美国 EPA 的数据(Law *et al.* , 2002) ,其余 TEFs 则来自文献中(Nisbet *et al.* , 1992) 的数据. TEQs 按公式: $TEQ_i = C_i \times TEF_i$ 来进行计算, 其中 C_i 为污染物的含量($ng \cdot g^{-1}$) , TEQ_i 和 TEF_i 分别为相应的毒性当量($ng \cdot g^{-1}$) 和毒性当量因子. 根据计算结果(图 7) , 滇池中上层沉积物中 PAHs 的总 TEQs(ΣTEQ_s) 明显高于底层沉积物. 从不同 PAHs 来看, 沉积物中 PAHs 的 TEQs 主要来自中高环的 PAHs , 尤其是 BaP、BbF 和 DBA , 这三者占 ΣTEQ_s 的 $80.0\% \pm 2.4\%$. 因此, 从毒性当量的角度来看, 沉积物中 PAHs 的生态风险也主要存在于中上层的沉积物, 其中 BaP、BbF 和 DBA 是沉积物中 PAHs 生态风险的主要来源.

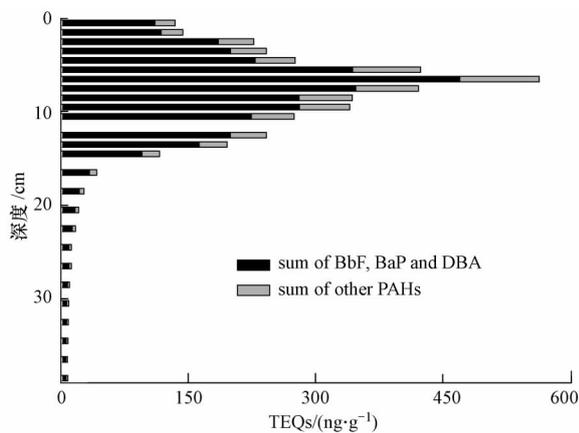


图 7 沉积柱中 PAHs 的毒性当量
Fig. 7 TEQs of PAHs in sediment core

4 结论(Conclusions)

滇池沉积物中 16 种美国 EPA 优控的 PAHs 含量范围为 $558 \sim 6418 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,并在 20 世纪 90 年代初达到峰值, 随后呈明显下降的趋势. 这与我国其他城市湖泊中 PAHs 的沉积记录有着类似的特征, 但明显不同于发达国家, 也有别于我国沿海地区和我国偏远湖泊中 PAHs 的沉积记录. 滇池沉积物中的 PAHs 主要来自当地的污染源, 而这些 PAHs 的组成以低环数的 PAHs 为主, 主要来自家庭燃煤和生物秸秆等的低温燃烧过程. 然而, 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. 生态风险评估的结果显示, 滇池中上层沉积物中的 PAHs 可能存在潜在的生态风险, 而这些生态风险主要来自低环数的

NAP、FLU、PHEN 和高环数的 BbF、BaP、DBA 等.

责任作者简介: 郭建阳, 男, 博士, 副研究员, 专业方向为环境地球化学, 主要从事环境中持久性有机污染物方面的研究工作. E-mail: guojianyang@mails.gyig.ac.cn.

参考文献(References):

- Christensen E R , Arora S. 2007. Source apportionment of PAHs in sediments using factor analysis by time records: Application to Lake Michigan , USA [J]. *Water Research* , 41(1) : 168-176
- Du L N , Li Y , Chen X Y , Yang J X. 2011. Effect of eutrophication on molluscan community composition in the Lake Dianchi (China , Yunnan) [J]. *Limnologia-Ecology and Management of Inland Waters* , 41(1) : 213-219
- Fernández P , Vilanova R M , Martínez C , *et al.* 2000. The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote Mountain lakes [J] *Environmental Science and Technology* , 34(10) : 1906-1913
- Gu S H , Kralovec A C , Christensen E R , *et al.* 2003. Source apportionment of PAHs in dated sediments from the Black River , Ohio [J]. *Water Research* , 37(9) : 2149-2161
- Guan Y F , Sun J L , Ni H G , *et al.* 2012. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from a maar lake , Northeast China: evidence in historical atmospheric deposition [J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 14(9) : 2475-2481
- 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 [J]. *生态学杂志* , 30(7) : 1467-1472
- Guo J Y , Wu F C , Liao H Q , *et al.* 2013. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons and DDTs in Dianchi Lake , an urban lake in Southwest China [J]. *Environmental Science and Pollution Research* , 20(8) : 5471-5480
- Guo J Y , Wu F C , Zhang L , *et al.* 2011a. Screening level of PAHs in sediment core from Lake Hongfeng , Southwest China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* , 60(4) : 590-596
- Guo J Y , Wu F C , Luo X J , *et al.* 2010. Anthropogenic input of polycyclic aromatic hydrocarbons into five lakes in Western China [J]. *Environmental Pollution* , 158(6) : 2175-2180
- Guo J Y , Zhang L , Liao H Q , *et al.* 2011b. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Erhai , Southwest China [J]. *Journal of Environmental Sciences* , 23(8) : 1308-1315
- 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 [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 187(1/3) : 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 [J]. *Environmental Science and Technology* , 40(17) : 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 [J]. *Science of the total Environment* , 386

- (1/3): 33-41
- Harrison R M , Smith D J T , Luhana L. 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham , U. K. [J]. *Environmental Science and Technology* , 30(3) : 825-832
- 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. [J]. *Organic Geochemistry* , 42 (10) : 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 [J]. *Environmental Geology* , 52(1) : 123-129
- Kannan K , Johnson-Restrepo B , Yohn S S , *et al.* 2005. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Michigan inland lakes [J]. *Environmental Science and Technology* , 39(13) : 4700-4706
- Katsoyiannis A , Terzi E , Cai Q Y. 2007. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources: is this use appropriate? [J]. *Chemosphere* , 69(8) : 1337-1339
- Law R J , Kelly C , Baker K , *et al.* 2002. Toxic equivalency factors for PAH and their applicability in shellfish pollution monitoring studies [J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 4(3) : 383-388
- 廖海清. 2008. 放射性 Pu 和 Se 在湖泊中时空分布特性及近期沉积年代学应用[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所
- Lima A L C , Eglinton T I , Reddy C M. 2003. High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century [J]. *Environmental Science and Technology* , 37(1) : 53-61
- Liu G Q , Zhang G , Li X D , Li J , *et al.* 2005. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from the Pearl River Estuary , South China [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 51(8 / 12) : 912-921
- Long E R , MacDonald D D , Smith S L , *et al.* 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management* , 19(1) : 81-97
- MacDonald D D , Ingersoll C G , Berger T A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* , 39(1) : 20-31
- Mai B X , Qi S H , Zeng E Y , *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 [J]. *Environmental Science and Technology* , 37(21) : 4855-4863
- Miguel A H , Pereira P A P. 1989. Benzo[k]fluoranthene , Benzo-[ghi]perylene , and Indeno[1 , 2 , 3-cd]pyrene: new tracers of automotive emissions in receptor modeling [J]. *Aerosol Science and Technology* , 10(2) : 292-295
- Nisbet I C T , LaGoy P K. 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* , 16(3) : 290-300
- Simcik M F , Eisenreich S J , Lioy P J. 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan [J]. *Atmospheric Environment* , 33 (30) : 5071-5079
- Tolosa I , Bayona J M , Albaigés J. 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability , fluxes , and budgets [J]. *Environmental Science and Technology* , 30(8) : 2495-2503
- Xu S , Liu W , Tao S. 2006. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. *Environmental Science and Technology* , 40(3) : 702-708
- Yim U H , Hong S H , Shim W J , *et al.* 2005. Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay , Korea [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 50(3) : 319-326
- Yunker M B , Macdonald R W , Vingarzan R , *et al.* 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. *Organic Geochemistry* , 33(4) : 489-515
- 于银亭, 李培泉, 吴润, 等. 1996. 昆明滇池沉积速率的测定 [J]. *海洋与湖沼* 27(1) : 41-45
- 王小雷. 2011. 云南高原湖泊近现代沉积环境变化研究——以抚仙湖和滇池为例 [D]. 南京: 南京师范大学