

锦州湾表层沉积物中多环芳烃测定与生态风险评价^{*}

徐绍箐^{**} 马启敏 李泽利 程海鸥

(中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛, 266100)

摘要 通过测定锦州湾表层沉积物样品中 16 种美国 EPA 优控多环芳烃(PAHs)的污染水平,分析其组成、空间分布特征及来源,并进行了生态风险评价. 结果表明,锦州湾表层沉积物中 PAHs 总量分布范围为 133.44—593.91 ng·g⁻¹,近岸地区浓度较高,外海海区浓度逐渐降低. 就其组成特征而言,以 4—6 环 PAHs 为主,占总量的 52.35%—64.93%,2—3 环 PAHs 相对较少(35.07%—47.65%). 通过特征参数分析发现,生物质和化石燃料的燃烧是锦州湾近岸 PAHs 的主要污染来源. 风险评价的结果显示,严重的多环芳烃生态风险在锦州湾沉积物中不存在,但是茚化合物超过了风险评价低值,并且存在苯并[b]荧蒽和苯并[k]荧蒽、茚并[1,2,3]芘、苯并[g,h,i]芘这些没有最低安全值的 PAHs 化合物,可能具有不利的生态效应.

关键词 锦州湾, 表层沉积物, 多环芳烃, 生态风险评价.

多环芳烃是一类广泛分布于环境中的持久性有机污染物(POPs),主要来源于人类活动和能源利用过程,如石油、煤、木材等的燃烧及石油、石化产品的生产过程^[1]. 其疏水性强,易吸附在水中悬浮颗粒物和沉积物上,使沉积物成为 PAHs 在水环境中的蓄积库. 大部分 PAHs 具有较强的毒性、致癌性、致突变性和难降解性,因此,其引起的环境和生态污染的持久性问题已受到广泛的关注.

锦州湾(120°55'—121°14'E,40°42'—40°52'N)位于渤海西北部,面积约为 151.5 km²,平均水深为 3.5 m,是一个三面靠陆一面临海的浅水海湾,有五里河等 7 条季节性河流注入. 沿岸城市葫芦岛,锦州是国家重要的老工业基地,污染十分严重. 过去对于这一区域的研究多集中在重金属(Cd、Zn、Cu)的化学形态及分布特征上^[2-3],对难降解的持久性有机物的污染报道较少. 林秀梅^[4]于 2005 年测定渤海表层沉积物中的多环芳烃含量涉及了辽东锦州湾附近海域,但由于评价范围较大,在锦州湾布点较少,难以完全反映锦州湾其它区域的污染情况,并且随着国家振兴东北老工业基地政策的进一步实施,工业发展迅速,人口密度增加,大量工程项目的兴建,污染源可能发生变化.

本研究对锦州湾表层沉积物中的 PAHs 进行了现场调查,以期了解锦州湾 PAHs 分布现状,并对该区域当前的生态风险做出初步评估,为锦州湾持久性有机污染物的综合治理提供理论基础和科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2009 年 8 月在锦州湾近岸海域布设 18 个调查站位(图 1),用抓泥斗抓取表层约 5cm 的沉积物样品,放入棕色玻璃瓶中用冰块冷藏运回实验室,在分析之前于 -20 ℃ 冷冻保存.

1.2 样品预处理

样品置于实验室风干、研磨、过 100 目筛,称取约 20.0 g 样品,加入回收率指示物,用抽提过的滤纸包好后置于索氏提取器中,加入 150 mL 正己烷/二氯甲烷(体积比,1:1)混合溶剂索氏提取 24 h(水浴锅温度 72 ℃,保证每小时回流 5—6 次),提取后加入 0.5 g 铜粉,静置过夜脱硫. 提取物经无水硫酸钠过滤后,旋转蒸发浓缩至 2 mL 左右. 用玻璃吸管将浓缩液全部转移到到硅胶/氧化铝层析柱中(层析柱从下往上依次为玻璃纤维,1 cm 无水硫酸钠,12 cm 活化硅胶,6 cm 活化氧化铝和 1 cm 无水硫酸钠). PAHs 组分用 30 mL 正己烷/二氯甲烷(体积比,3:7)的混合液淋洗,淋洗液旋转蒸发至近干,用正己烷作

2011 年 1 月 6 日收稿.

^{*} 国家海洋局 908 专项(908-02-02-03); 国家水专项课题(2009ZX07106-003)资助.

^{**} 通讯联系人, Tel:15264283565; E-mail:xushaoqing0529@126.com

溶剂转移出来,氮吹浓缩至 1 mL,转移至样品瓶中待测.

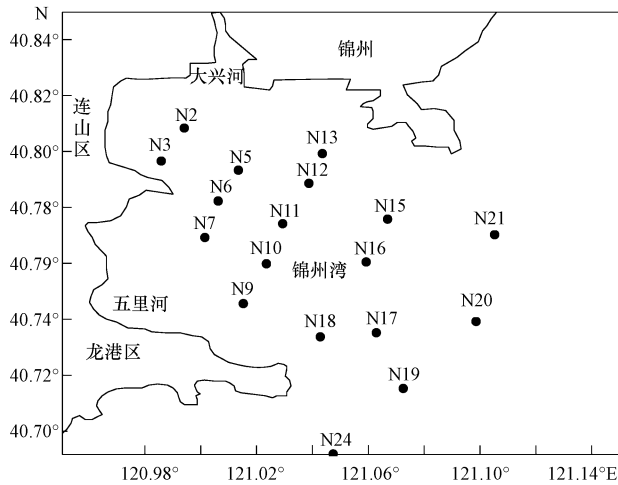


图 1 锦州湾采样站位图

Fig.1 The sketch map of surface sediment sampling sites in Jinzhou Bay

称取 0.1—0.5 g 风干沉积物样品,采用中华人民共和国国家标准(GB17387.5—2007)中的重铬酸钾氧化-还原容量法进行总有机碳(TOC)测定.

1.3 GC-MS 分析条件

采用 Agilent 气相色谱-质谱联用仪 HP6890GC-HP5975MSD,HP-5 毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm). 色谱条件:初始温度 50 ℃保持 2 min,再以 6 ℃·min⁻¹升到 300 ℃,保持 16 min;载气为高纯 He,流速 1.6 mL·min⁻¹;进样量为 1 μL,柱头压 13.77 psi,进口温度为 250 ℃,不分流进样,恒流进样模式. 质谱条件:接口温度 250 ℃,离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃,电离能 70 eV,溶剂延迟 3 min,扫描模式为 SIM;扫描范围 50.00—500.00 amu.

1.4 质量保证与质量控制

实验过程通过做方法空白、样品平行样以及添加回收率指示物来进行质量保证与质量控制. 空白样品有少量低环数多环芳烃组分检出,计算时给予扣除;精密度实验所得保留时间 RSD 在 0.010%—0.194%之间,均小于 0.5%;方法检出限在 0.62—5.02 ng·g⁻¹之间;样品回收率范围为 70.3%—119.8%,符合 US EPA 标准(70%—120%)的要求,各目标化合物的定量结果未经回收率校正.

2 结果与讨论

2.1 PHAs 的分布特征

锦州湾近岸 18 个站位表层沉积物中 16 种 EPA 优控 PAHs 的调查结果如图 2 所示. 除二苯并[a]蒎在个别站位未检出外,其余物质均有较好地检出,PAHs 总量在 133.44—593.91 ng·g⁻¹范围之间,平均值为 262.15 ng·g⁻¹. 从区域分布看,ΣPAHs 呈现由近岸地区向外海递减的趋势(图 3A). 最高值出现在五里河口附近的 N9 号站位,陆源污染物排放可能是该区域 PAHs 高含量的主要原因;此外,N2 号和 N7 号站位 ΣPAHs 浓度也较大,分别为 413.07 ng·g⁻¹和 374.89 ng·g⁻¹;位于南部海区的 N24 号站位浓度最低. PAHs 的分布一方面受到近岸人类生活、生产活动的影响,也与锦州湾的水动力条件密切相关. 锦州湾海岸绝大部分为淤泥质,每年由河流输入和外海进入湾内的泥沙总量约为 33.89 万吨^[5],加上半封闭的地球化学特征,有利于 PAHs 在潮滩沉积物中积累. 而在锦州湾外海域(N24)总体以冲刷环境为主,海水交换条件较好,因而 PAHs 含量相对较低. 从各站位多环芳烃的组成来看,主要以高环组分(4、5、6 环)多环芳烃为主,占 ΣPAHs 的 52.35%—64.93%,低环数(2 环和 3 环)含量相对较少,占 ΣPAHs 的 35.07%—47.65%. 其中,4 环(荧蒹、芘、苯并[a]蒎、蒽)PAHs 含量最为丰富(27.60%—39.47%);3 环(苊、二氢苊、芴、菲、蒎)PAHs 含量(26.96%—33.61%)次之;致癌风险最大的 5 环(苯并[b]荧蒹、苯并

[k] 荧蒽、苯并[a] 芘、二苯并[a] 蒽) 占总量 11.16%—22.86%; 2 环萘含量占 Σ PAHs 的 7.66%—15.49%; 6 环(茚并[1,2,3] 芘、苯并[g,h,i] 芘) 含量最低, 仅占总量的 5.41%—11.16%. 这些站位 PAHs 组成接近, 说明污染来源比较一致.

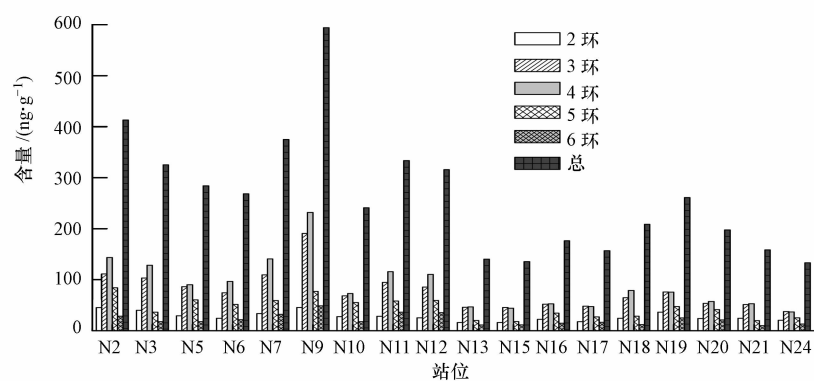


图 2 锦州湾沉积物中 PAHs 含量

Fig. 2 Concentration of PAHs in the surface sediments of Jinzhou Bay

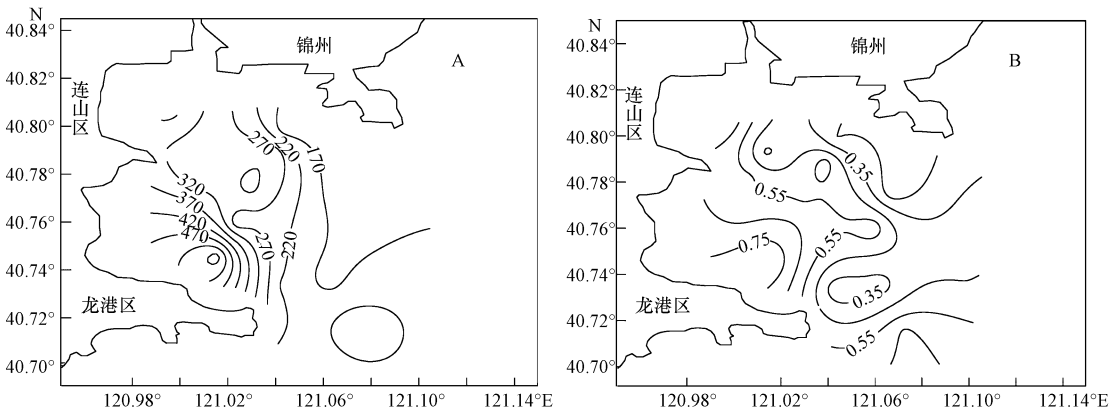


图 3 锦州湾沉积物中 PAHs 含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和 TOC 含量(%) 平面分布

Fig. 3 Horizontal distribution of PAHs($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) and TOC(%) in the surface sediments of Jinzhou Bay

锦州湾沉积物中 TOC 含量范围在 0.19%—0.85%, 平均值为 0.52%, 整体含量较低, 其空间分布规律(图 3B)与 PAHs(图 3A)有较好的吻合性. 用 SPSS 软件对 TOC 数据和 Σ PAHs 浓度进行了相关性检验分析, 结果(图 4)表明, TOC 与 Σ PAHs 显著相关($r=0.687, P<0.01$)说明 TOC 对沉积物中 PAHs 的空间分布起着重要的作用.

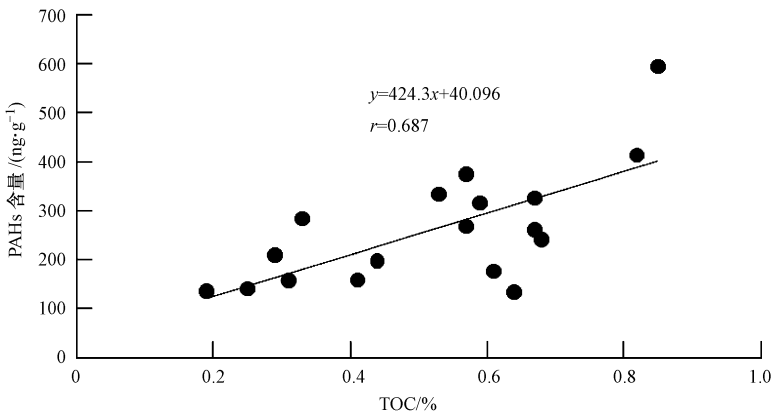


图 4 锦州湾沉积物中 PAHs 与 TOC 的关系

Fig. 4 Relationship between the total PAHs concentration and TOC in surface sediments of Jinzhou Bay

2.2 与国内外其它地区表层沉积物中的ΣPAHs 比较

国内外部分地区海湾及河口表层沉积物中ΣPAHs 含量见表 1,锦州湾 PAHs 污染水平同美国阿拉斯加州波弗特海接近,高于黑海以及里海俄罗斯区域,但明显低于一些人口密集和工业化程度较高的河口滨岸带,如意大利的波尔图港,澳大利亚的悉尼港,美国的巴尔的摩港,在国内要低于厦门港,大亚湾和黄海近岸日照段. 总体而言,锦州湾 PAHs 污染程度不高,但周边城市经济的发展过程以及人类活动已对锦州湾造成一定的负面影响,应引起相关管理部门的足够重视.

表 1 国内外其它海湾及河口表层沉积物多环芳烃含量
Table 1 Concentrations for sedimentary PAH compounds in other areas

位置	N*	范围/(ng·g ⁻¹)	平均值/(ng·g ⁻¹)	参考文献
Black Sea	17	7—638	146. 44	Readman et al. (2002) ^[6]
Beaufort Sea, Alaska		159—1092	275	Silver et al. (1999) ^[7]
Caspian Sea, Russia	26	6—345	67. 86	Tolosa et al. (2004) ^[8]
Porto Torres Harbor, Italy	16	70—1210	650	Luca et al. (2004) ^[9]
Sydney Harbor, Australia	16	<100—38000		McCready et al. (2000) ^[10]
Xiamen Bay, China	16	203. 7—1590. 5	670	Li et al. (2010) ^[11]
Baltimore Harbor, USA		89—46200	10030	Ashley and Baker (1995) ^[12]
Daya Bay, China	16	115—1134	481	Zhou and Maskaoui (2003) ^[13]
黄海近岸日照段	16	76. 38—27512. 02	2622. 58	刘爱霞 等(2008) ^[14]
锦州湾	16	133. 44—593. 91	262. 15	本研究

* :分析的 PAHs 的种类.

2.3 PAHs 的来源分析

环境中 PAHs 的来源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. 不同成因的 PAHs 具有结构和组分差异,并且在迁移和沉积过程中保持相对稳定,因此,通常用 PAHs 的组分特征作为区分污染来源的依据. 常用的异构体比值包括蒽/(蒽 + 菲) [Ant/(Ant + Phe)]、荧蒹/(荧蒹 + 芘) [Flu/(Flu + Pyr)]、苯并[a]蒽/(苯并[a]蒽 + 䓛) [BaA/(BaA + Chr)]和茚并[1,2,3]芘/(茚并[1,2,3]芘 + 苯并[g,h,i]芘) [InP/(InP + BgP)]等. 其中,分子量为 276 的 PAHs(茚并芘和苯并芘)最稳定,其次是分子量为 202 的 PAHs(荧蒹和芘)^[15]. Flu/(Flu + Pyr) ≤0. 4,则源于石油污染,Flu/(Flu + Pyr) ≥0. 5,则主要源于木柴、煤燃烧,在 0. 4 与 0. 5 之间则表示石油及其精炼产品的燃烧来源. InP/(InP + BgP) ≤0. 2,表明主要是石油排放污染,InP/(InP + BgP) ≥0. 5 则主要是木柴、煤燃烧污染,在此间为油料燃烧污染^[16]. Flu/Pyr >1 时,表示来自化石燃料燃烧,Flu/Pyr <1 表示油类产品输入. 芘/苯并[a]芘 [Pyr/BaP]常用来区分汽油燃烧与煤燃烧:当 Pyr/BaP <1 时,表示燃煤排放;介于 1 到 6 表示尾气排放^[17]. 用 Flu/(Flu + Pyr) 和 InP/(InP + BgP) 对锦州湾 PAHs 来源进行分析(图 5A),从图中可以看出特征比值大多在 0. 5 附近,说明生物质、煤以及油燃料的燃烧是锦州湾 PAHs 的主要来源. 图 5B 中,除少数站位 Flu/Pyr 值小于 1 外,大部分站位值大于 1,表示 PAHs 以化石燃料燃烧来源为主. 18 个站位的 Pyr/BaP 值在 1. 8 至 3. 9 之间,证明汽车尾气对 PAHs 的贡献. 综上所述,锦州湾表层沉积物多环芳烃表现为化石燃料和生物质不完全燃烧两种混合来源的特征,港口船舶以及周边城市机动车辆的燃油尾气排放应该是 PAHs 的主要来源,北方木柴及煤的燃烧输入对其也有较大贡献.

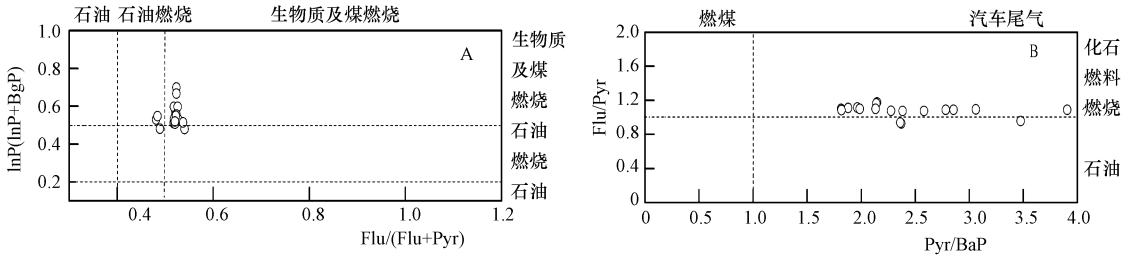


图 5 锦州湾沉积物 PAHs 特征异构体比值

Fig.5 Isomer ratio of PAHs in sediments of Jinzhou bay

2.4 生态风险评价

通常低环数的多环芳烃可呈现显著的急性毒性,而某些高环数的多环芳烃则具有潜在的致癌性. 因此,PAHs 对环境的生态风险效应也受到广泛的关注. Long 等^[18] 对于海洋与河口沉积物中 PAHs 潜在的生态风险提出了一个风险效应低值(effects range low, ERL) 和一个风险效应中值(effects range median, ERM). 若 PAHs 的浓度小于 ERL,则产生负面生态效应的可能性不大;若 PAHs 的浓度在两者之间,则具有潜在的生态风险;若 PAHs 的浓度大于 ERM,则可能产生严重的生态风险. 本研究借助 ERL 和 ERM 对锦州湾的多环芳烃的潜在生态风险进行简单评估,结果见表 2,各站位中多环芳烃浓度远远低于 ERM,说明严重的生态风险不存在,但 N9 号站位中芴超过 ERL,此外,对于苯并[b]荧蒹(BbF)、苯并[k]荧蒹(BkF)、茚并芘、苯并[g,h,i]芘这类没有最低安全值的 PAH 化合物来说,只要在环境中存在就会对生物产生不利影响^[19], 这些信息都显示锦州湾区域还是存在潜在生态风险,随着岸带人类活动的增强,PAHs 污染将日益严重,进而影响近岸生态环境、危害人类健康,因此有必要加强对 PAHs 的监测与研究.

表 2 多环芳烃生态风险评价表(ng·g⁻¹)
Table 2 Risk assessment of PAHs in surface sediments

化合物	ERL	ERM	最大值	最小值	平均值	超标站位/个
萘	160	2100	45.50	16.16	27.76	—
苊	44	640	18.36	3.79	7.21	—
二氢苊	16	500	10.23	3.43	5.35	—
芴	19	540	28.83	5.41	12.12	1
菲	240	1500	107.20	22.06	45.88	—
蒽	853	1100	25.88	2.35	7.55	—
荧蒽	600	5100	68.76	10.76	27.86	—
芘	665	2600	71.81	9.92	26.08	—
苯并[a]蒽	261	1600	59.08	11.58	24.56	—
蒎	384	2800	32.30	4.58	13.16	—
苯并[b]荧蒽	NA	NA	46.96	8.21	24.98	
苯并[k]荧蒽	NA	NA	11.84	4.25	7.51	
苯并[a]芘	430	1600	20.67	5.31	10.49	—
茚并[1,2,3]芘	NA	NA	23.46	5.06	12.65	
二苯并[a]蒽	63.4	260	6.96	ND	5.67	—
苯并[g,h,i]芘	NA	NA	25.27	4.90	10.51	
Σ PAHs	4022	44792	593.91	133.44	262.15	—

注: NA 表示没有最低安全值; ND 表示未检出.

3 结论

- (1) 锦州湾近岸表层沉积物中 PAHs 总量为 133.44—593.91 ng·g⁻¹, 平均值为 262.15 ng·g⁻¹, 其组成以 4—6 环 PAHs 为主, 2—3 环含量相对较少.
- (2) 特征异构体比值反映锦州湾表层沉积物多环芳烃主要来自化石燃料和生物质的燃烧.
- (3) 锦州湾各站位表层沉积物中 PAH 化合物均未超过 ERM 值, 但 N9 号站位芴超过 ERL 值, 并且存在苯并[b]荧蒽和苯并[k]荧蒽等没有最低安全值的 PAHs 化合物, 已具备不利生物影响效应.

参 考 文 献

[1] 李恭臣, 夏星辉, 王然, 等. 黄河中下游水体中多环芳烃的分布及来源[J]. 环境科学, 2006, 27(9): 1738-1743

[2] 范文宏, 张博, 陈静生, 等. 锦州湾沉积物中重金属污染的潜在生物毒性风险评价[J]. 环境科学学报, 2006, 26(6): 1000-1005

[3] 马嘉蕊, 邵秘华. 锦州湾沉积物芯样中重金属污染及变化动态[J]. 中国环境科学, 1994, 14 (1): 23-29

[4] 林秀梅, 刘文新, 陈江麟, 等. 渤海表层沉积物中多环芳烃的分布与生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2005, 25 (1): 70-75

[5] 符文侠, 刘国贤. 锦州湾泥沙来源、淤积状况与建港条件分析[J]. 沉积学报, 1996, 14(3): 150-156

[6] Readman J W, Fillmann G, Tolosa I, et al. Petroleum and PAHs contamination of the Black Sea[J]. Marine pollution bulletin, 2002, 44:

48-62

- [7] Valette-Silver N, Hameedi M J, Efurd D W, et al. Status of the contamination in sediments and biota from the western Beaufort Sea (Alaska) [J]. Marine pollution bulletin, 1999, 38(8): 702-716
- [8] Tolosa I, Morea S D, Sheikholeslami M R, et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48: 44-60
- [9] Luca G D, Furesi A, Leardi R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy) [J]. Marine Chemistry, 2004, 86: 15-32
- [10] McCready S, Slee D J, Birch G F, et al. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(11): 999-1006
- [11] Li Q Z, Zhang X, Yan C Z. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination of recent sediments and marine organisms from Xiamen Bay, China [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2010, 58: 711-721
- [12] Ashley J T F, Baker J E. Hydrophobic organic contaminants in surficial sediments of Baltimore Harbor: inventories and sources [J]. Environ Toxicol Chem, 1999, 18: 839-49
- [13] Zhou J L, Maskaoui K. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China [J]. Environmental Pollution, 2003, 121: 269-281
- [14] 刘爱霞, 郎印海, 薛荔栋, 等. 日照近岸海域表层沉积物中多环芳烃的生态风险分析 [J]. 环境化学, 2008, 27(6): 805-808
- [15] Wang Z D, Fingas M, Shu Y Y, et al. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs—the 1994 mobile burn study [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(18): 3100-3109
- [16] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(4): 489-515
- [17] 朱先磊, 刘维立, 卢妍妍, 等. 燃煤烟尘多环芳烃成分谱特征的研究 [J]. 环境科学研究, 2001, 14(5): 4-8
- [18] Long E R, MacDonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. Environmental Management, 1995, 19(1): 81-97
- [19] 朱文锋. 广东省沿海表层沉积物中多环芳烃研究 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所博士学位论文, 2007: 40-47

DETERMINATION AND RISK ASSESSMENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SURFACE SEDIMENT FROM JINZHOU BAY, CHINA

XU Shaoqing MA Qimin LI Zeli CHENG Haiou

(College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China)

ABSTRACT

Pollution levels, spatial distributions and main sources of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Jinzhou Bay were analyzed. The results showed that total PAHs in the sediments ranged from $133.44 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ to $593.91 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. The contents of PAHs in coastal area were higher than outer sea. Concerning its characteristic, it was mainly composed of 4—6 ring PAHs, accounting for 52.35%—64.93% of $\sum$ PAHs, PAHs with 2—3 rings were relatively low (35.07%—47.65%). The isomeric ratios suggested that combustion of fossil fuels and biomass were the main sources of PAHs pollution. As for risk assessment results, high potential ecological risk of PAHs was not found in the sediments of Jinzhou Bay, but Fle compound was present in excess of the lower ERL. In addition, the existence of BbF, BkF, InP and BgP, which had no minimum safety value, indicated that there existed potential negative ecological impact in the area.

Keywords: Jinzhou Bay, surface sediments, PAHs, ecological risk assessment.