

冯承莲, 夏星辉, 周追, 等. 2007. 长江武汉段水体中多环芳烃的分布及来源分析 [J]. 环境科学学报, 27(11):1900 - 1908
Feng C L, Xia X H, Zhou Z, et al. 2007. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Wuhan section of the Yangtze River [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27(11):1900 - 1908

长江武汉段水体中多环芳烃的分布及来源分析

冯承莲, 夏星辉*, 周追, 呼丽娟

北京师范大学环境学院, 水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875

收稿日期: 2006-07-07 修回日期: 2007-10-08 录用日期: 2007-11-21

摘要: 对长江武汉段干流 7 个站点、支流和湖泊 23 个站点的水相、悬浮颗粒相和沉积相样品中的多环芳烃进行了分析测定。结果表明, 水相中多环芳烃总量的变化范围为 $0.242 \sim 6.235 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 沉积相中的变化范围为 $31 \sim 4812 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 悬浮颗粒相中多环芳烃含量的平均值为 $4677 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 含量高于沉积物。长江武汉段与国内其它河流多环芳烃污染水平相当, 比国外一些河流多环芳烃的污染水平要高。沉积相中多环芳烃的含量与颗粒物中总有机碳 (TOC) 含量呈显著正相关。污染来源分析表明, 多环芳烃主要由化石燃料、木材等的燃烧所引起, 污染来源为燃烧源。在干流白沙洲和支流墨水湖的水相中检出了苯并(a)芘, 且含量超出了国家饮用水标准。沉积物中 PAHs 对周围生物存在潜在的毒性效应, 但不会引起急性毒性效应。

关键词: 多环芳烃 (PAHs); 水相; 悬浮颗粒物; 沉积物; 苯并(a)芘; 长江

文章编号: 0253-2468(2007)11-1900-09 中图分类号: X131.2 文献标识码: A

Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Wuhan section of the Yangtze River

FENG Chenglian, XIA Xinghui*, ZHOU Zhui, HU Lijuan

State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875

Received 7 July 2006; received in revised form 8 October 2007; accepted 21 November 2007

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water, suspended particulate matter (SPM) and sediment samples were analyzed from 7 main river sites and 23 tributary and lake sites of the Yangtze River (Wuhan section). The results showed that the total concentrations of PAHs in the studied area ranged from 0.242 to $6.235 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ in waters and from 31 to $4812 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ in sediments. The average concentration of PAHs in SPM was $4677 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, which was higher than the sediments. The PAHs pollution level of the Yangtze River is similar to that of some other rivers in China but higher than rivers in foreign countries. There was a positive relationship between the concentrations of PAHs and the TOC contents in sediments. The ratio of specific PAHs indicated that PAHs mainly came from combustion processes, such as coal burning and wood burning. Benzo(a)pyrene was detected only at Baishazhou of the mainstream and Moshuihu of the tributaries, and the concentrations were above drinking water standards. We conclude that PAHs may cause toxic effects but will not cause acute biological effects in the sediments of the Wuhan section of the Yangtze River.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); waters; suspended particulate matters (SPM); sediment; Benzo(a)pyrene; Yangtze River

1 引言 (Introduction)

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是一类广泛存在于环境中的污染物。由于其具有溶解度低及辛醇 - 水分配系数高的特点, 因而能够强烈地被沉积物吸附。PAHs 具有潜在的致癌、致畸、致突变效应, 对人体健康威胁很大, 美国环保

局已经将 16 种不带支链的 PAHs 列为土壤和水体中优先控制的污染物。有关自然水体中 PAHs 的浓度分布及污染来源也成为世界范围内的研究热点, 国内外学者开展了广泛的研究 (Notar et al., 2001; Soclo et al., 2000; Zhu et al., 2004; Shi et al., 2005; Li et al., 2006; Zhang et al., 2004)。

长江是我国的第一大河流, 也是世界第三大河

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2003CB415204); 国家自然科学基金资助项目(No. 40571138)

Supported by the National Basic Research Program of China (2003CB415204) and the National Natural foundation of China (No. 40571138)

作者简介: 冯承莲(1981—), 女, 硕士研究生, E-mail:fengchenglian@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: xiaxh@bnu.edu.cn

Biography: FENG Chenglian(1981—), female, E-mail:fengchenglian@163.com; * Corresponding author, E-mail: xiaxh@bnu.edu.cn

流。但近年来随着工业的发展,水污染问题越来越突出,尤其是有机物的污染越来越严重。据报道,有机氯农药、多氯联苯在长江口、长冮南京段均不同程度地被检出,且悬浮颗粒相的浓度大于表层沉积物浓度(蒋新等,2000;刘华林等,2005)。关于PAHs的污染情况,在长江的某些江段也开展过一些研究,如许士奋等(2000)对比研究了长冮南京段和辽河新民段沉积物中PAHs的含量和分布;刘敏等(2001)研究了长江口潮滩沉积物中PAHs的分布特征。但大多数研究都仅仅局限于单一介质中污染物的浓度,或者研究污染物在水和沉积物两相中的分布,对长江流域来说,目前还未见关于PAHs在水相、悬浮颗粒相和沉积相三相中的分布规律的研究报道。

长江武汉段是武汉地区工农业生产人民生活用水的主要来源,也是整个长江干流重要的城市之一,在长江的航运、经济发展方面都起到了很重要的作用,但目前对于武汉段PAHs的污染情况还不清楚。为此,本研究采集了长江武汉段干流以及重要支流的水、悬浮颗粒物以及沉积物样品,研究了PAHs在三相中的分布规律,并对其污染来源和生态风险进行了分析,以期为PAHs的污染治理提供重要的科学依据。

2 实验材料与方法(Materials and methods)

2.1 采样站点

以长江武汉段为研究对象,考虑到重要的支流或者周围湖泊的汇入,从上游到下游共设置了30个采样点(图1)。所选的干流采样站点中,金口是长江流入武汉段的站点,反映了长江武汉段上游来水的水质情况,武汉关以及余家头等断面反映了长江的最大支流汉江汇入并充分混合后的污染状况,阳逻断面反映了长江流出武汉市的水质情况。支流站点主要分布在金水河、东荆河、巡司河、汉江、府河、倒水河,湖泊站点主要分布在汤逊湖、后官湖、东湖、严西湖等。

2.2 样品的采集

分别在2005年7月(丰水期)和2005年12月(枯水期)对长江武汉段干、支流以及湖泊的水相、悬浮颗粒相、沉积相进行采样。所有的器皿均为玻璃或者金属容器,在使用前都经过环己烷润洗3次,采样时再用当地的河水荡洗3次,以避免器皿带来的污染。水样使用铝制采水器采集;悬浮颗粒物使

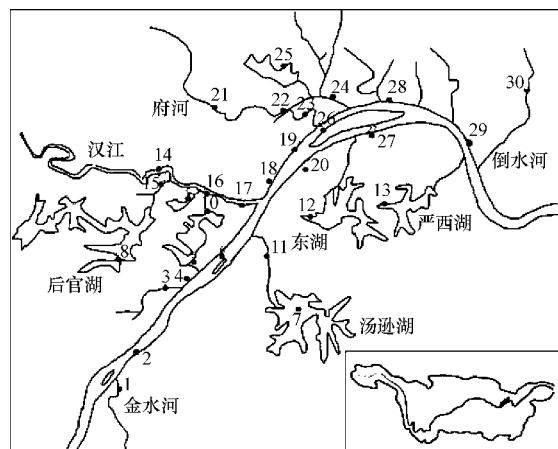


图1 长江武汉段的采样位置示意图 (1. 金水河, 2. 金口, 3. 东荆河, 4. 沔口, 5. 东风闸, 6. 白沙洲, 7. 汤逊湖, 8. 后官湖, 9. 龙阳湖, 10. 墨水湖, 11. 巡司河, 12. 东湖, 13. 严西湖, 14. 长风桥, 15. 琴断河, 16. 郭茨口, 17. 集家嘴, 18. 武汉关, 19. 余家头, 20. 罗家墩, 21. 李家墩, 22. 府河, 23. 朱家河, 24. 肖湾, 25. 后湖, 26. 天兴洲, 27. 青山港, 28. 武湖, 29. 阳逻, 30. 倒水河)

Fig. 1 Map of sampling sites in the Wuhan section of the Yangtze River (1. Jinshui River, 2. Jinkou, 3. Dongjing River, 4. Zhuankou, 5. Dongfengzha, 6. Baishazhou, 7. Tangxun River, 8. Houguan Lake, 9. Longyang Lake, 10. Moshui Lake, 11. Xunsi River, 12. Dong Lake, 13. Yanxi Lake, 14. Changfengqiao, 15. Qinduan River, 16. Guocikou, 17. Jijiazui, 18. Wuhanguan, 19. Yujiatou, 20. Luojiadun, 21. Lijiadun, 22. Fu River, 23. Zhujia River, 24. Xiaobay, 25. Hou Lake, 26. Tianxingzhou, 27. Qingshangang, 28. Wuhu, 29. Yangluo, 30. Daoshui River)

用板筐压滤机,用0.8 μm玻璃纤维滤膜采集;表层沉积物使用抓斗式采样器采集,装于铝制容器。所有的样品在12h内运回实验室,于4℃下冰箱中保存,待测。

2.3 实验材料与仪器

丙酮、石油醚、正己烷、二氯甲烷均为分析纯,甲醇为色谱纯(德国Merck公司),无水硫酸钠为分析纯试剂,于450℃灼烧6h纯化,硅胶(200目),130℃下活化16h,PAH混标(Dr. Ehrenstorfer GmbH PAH-Mix9)购于国家标准物质中心。

RE-52型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);层析柱(300mm×10mm玻璃柱):下端填充经硅烷化处理的玻璃棉;supelco C18-SPE固相吸附柱;不锈钢多功能板框压滤机(200mm,浙江省海宁市郭店繁荣过滤设备厂);多磁头磁力搅拌器;Varian

ChromSper5 PAHs (250mm×4.6mm)专用柱;Waters 高效液相色谱仪;荧光检测器(Waters 474);紫外检测器(waters2487);TOC 测定仪(Elementar, Germany).

2.4 样品的前处理

水相:将2L水样用0.45μm滤膜过滤后,清液过固相萃取小柱。分析时,用3mL纯化后的二氯甲烷洗脱吸附在小柱上的PAHs,洗脱液用氮气浓缩到0.5mL,取20μL浓缩进样分析。

颗粒物样品参考ISO13877方法提取PAHs。样品采集后经冻干、研碎、混匀、过筛(100目),置于棕色瓶中低温保存(4℃)。分析时取10g颗粒物加50mL丙酮振荡30min,添加35mL石油醚,继续振荡30min,静置澄清,倒出上层清液置于分液漏斗,重复萃取3次,并将上层清液合并。然后向漏斗中分3次添加300mL蒸馏水振荡,静置弃去水相。将颗粒物的萃取液经无水硫酸钠脱水后,旋转蒸发,用2mL环己烷溶剂替换,过层析柱,浓缩并用甲醇替换溶剂,氮气吹脱到1mL(Li et al., 2006)。

层析柱净化:将7g活化的硅胶用二氯甲烷湿法装柱,上覆1~2cm无水硫酸钠,加30mL正己烷预淋洗,将以环己烷为溶剂的PAHs样品转入硅胶层析柱,加20mL正己烷淋洗柱,弃去淋洗液,然后用25mL二氯甲烷:正己烷(体积比为2:3)洗脱柱,接取洗脱液。

2.5 样品检测

应用Waters高效液相色谱仪、荧光检测器(Waters 474)对样品进行检测,采用外标法对16种

PAHs 萍(Nap)、二氢苊(Acy)、苊(Ace)、芴(Fle)、菲(Phe)、蒽(An)、荧蒽(Flu)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、䓛(Chr)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、二苯并(ah)蒽(DahA)、苯并(ghi)芘(BghiP)、茚并(1,2,3cd)芘(InD)进行定量分析。根据流动相极性理论,采用梯度淋洗-检测器编程的方法进行PAHs的含量检测。

色谱条件:在室温下,以甲醇/水作为流动相,采用梯度淋洗(甲醇的体积百分含量从75%逐渐变到100%),使各种PAHs能够很好地分离。对检测器进行编程,使每种组分能在相应的波长下出峰。

2.6 质量控制

PAHs标准曲线的可决系数在0.99以上。空白实验中没有PAHs测出,说明整个实验流程对目标化合物没有人为因素的影响。加标回收率实验结果显示,除挥发性较强的萘回收率较低以外(64.4%),其它PAHs回收率范围为70.4%~94.8%,符合美国EPA标准。

3 结果(Results)

3.1 长江武汉段水相中PAHs的分布

丰水期水样的分析结果如表1所示。干流PAHs总量变化范围为0.322~6.235μg·L⁻¹,平均含量为2.095μg·L⁻¹;支流PAHs总量的变化范围为0.242~1.379μg·L⁻¹,平均含量0.681μg·L⁻¹。干支流水相中PAHs浓度除武汉关较高之外,其它站点的PAHs浓度都较低,且变化范围不大。

表1 长江武汉段水相中PAHs浓度

Table 1 PAHs concentrations in water samples of the Yangtze River

| 断面 | | Nap | Acy | Ace | Fle | Phe | An | Flu | Pyr | BaA | Chr | BaP | ΣPAHs |
|----|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 干流 | 沌口 | nd | 0.297 | nd | 0.603 | 0.122 | 0.159 | 0.354 | 0.023 | 0.125 | nd | nd | 1.684 |
| | 白沙洲 | 0.065 | nd | nd | nd | 0.399 | 0.194 | nd | nd | nd | nd | 0.214 | 0.874 |
| | 武汉关左 | 0.109 | 0.263 | 1.696 | 0.492 | 0.193 | nd | nd | nd | 0.214 | 0.120 | nd | 3.087 |
| | 武汉关右 | 0.109 | 0.262 | 0.696 | nd | 0.193 | nd | 2.611 | 1.029 | 0.215 | 0.120 | nd | 6.235 |
| | 余家头左 | nd | nd | nd | nd | 0.122 | nd | 0.248 | nd | nd | nd | nd | 0.370 |
| | 余家头右 | 0.322 | nd | 0.322 |
| 支流 | 东风闸 | 0.470 | nd | 0.470 |
| | 集家嘴 | 0.046 | 0.104 | nd | 0.201 | 0.104 | nd | 0.162 | nd | 0.012 | nd | nd | 0.629 |
| | 墨水湖 | nd | nd | nd | nd | 0.397 | nd | nd | 0.703 | nd | nd | 0.279 | 1.379 |
| | 东湖 | 0.080 | nd | nd | nd | 0.116 | nd | nd | 0.046 | nd | nd | nd | 0.242 |
| | 严西湖 | 0.053 | 0.195 | nd | nd | 0.115 | 0.108 | 0.215 | nd | nd | nd | nd | 0.686 |

注:nd为未检出

在所研究的11个站点中,沌口、武汉关、集家嘴、严西湖检出的PAHs种类较多,白沙洲、余家头、

东风闸、墨水湖和东湖检出的PAHs种类较少。总体来说,水相检出的主要是一~4环的PAHs,5环以上的PAHs很少被检出。其中菲的检出率为81.8%,其次为萘72.7%,荧蒽45.5%。可见,菲是水相中的代表性物质,萘的检出率虽然很高,但是平均含量不高,只有 $0.157\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。高环的PAHs检出率很低,只在白沙洲和墨水湖两个站点检出了苯并(a)芘,含量分别为 $0.214\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.279\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,均超过国家饮用水标准($2.8\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。世界卫生组织拟定了饮用水中6种特定PAHs(荧蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、苯并(ghi)芘、

茚并(1,2,3-cd)芘)的最高可接收水平为 $0.2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (GB13198-91),对长江武汉段各站点所测得的这6种PAHs的总浓度进行分析发现,干流站点中沌口、武汉关右岸、白沙洲、余家头左岸存在超标现象;支流只有墨水湖和严西湖超标。

与国内的一些河流相比,长江武汉段水相中PAHs的浓度比黄河、北京通惠河和台湾高平河的浓度要高,比九龙河口的浓度要低。与国外的一些河流相比,长江武汉段水相中PAHs浓度明显高于塞纳河和密西西比河(表2),说明长江水体的PAHs污染已较为严重。

表2 水相和沉积相中PAHs总浓度与其它河流的对比

Table 2 Total PAHs concentrations in waters and sediments from various global sites

| 介质 | 河流 | 样品个数 | PAHs总浓度 | | 参考文献 |
|-----|-------------------|------|--------------|-------------------|----------------------------|
| | | | 范围 | 平均值±标准偏差 | |
| 水相 | 赛纳河,法国 | 6 | 4~36 | 20 ± 13 | Fernandes et al., 1997 |
| | 密西西比河,美国 | 4 | 5.6~68.9 | 40.8 ± 32.9 | Mitra et al., 2003 |
| | 黄河 | 12 | 179~369 | 248 ± 78 | Li et al., 2006 |
| | 通惠河 | 16 | 192.9~2651 | 762.3 ± 777.4 | Zhang et al., 2004 |
| | 高平河 | 48 | 10~940 | 430 | Doong et al., 2004 |
| | 九龙河口 | 19 | 6960~26920 | 17050 ± 5280 | Maskaoui et al., 2002 |
| | 长江武汉段 | 11 | 321.8~6234.9 | 2095.2 ± 2276.2 | 本研究 |
| 沉积相 | Chesapeake湾,美国 | 8 | 0.56~180 | 52 | Forster and Wright, 1988 |
| | Kitimat港,加拿大 | 25 | 310~528000 | 66700 ± 140000 | Simpson et al., 1996 |
| | Todos Santos湾,墨西哥 | 32 | 7.6~813 | 96 | Macias-Zamora et al., 2002 |
| | 维多利亚港,香港 | 12 | 700~26100 | 5277 ± 7904 | Hong et al., 1995 |
| | 黄河 | 13 | 31~133 | 76.7 ± 42.3 | Li et al., 2006 |
| | 珠江三角洲 | 17 | 156~10811 | 2057 ± 3063 | Mai et al., 2002 |
| | 长江口 | 14 | 263~6372 | 1661 ± 1915 | 刘敏等, 2001 |
| | 九龙河口 | 19 | 59~1177 | 334 ± 337 | Maskaoui et al., 2002 |
| | 通惠河 | 16 | 127.1~927.7 | 540.4 ± 291.8 | Zhang et al., 2004 |
| | 长江南京段 | 4 | 213.8~550.3 | | 许士奋等, 2000 |
| | 长江武汉段 | 30 | 72.4~3995.2 | 1334.5 ± 1215.1 | 本研究 |

注:表中水相和沉积相中PAHs总浓度的单位分别是 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

3.2 长江武汉段沉积相中PAHs的分布

在丰水期,干支流沉积物中PAHs的总含量变化范围是 $303.3\sim4262.1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平均含量为 $2097.6\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从分析结果来看,2环的萘基本没有检出,只在余家头有少量检出,浓度为 $27.5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。4环以上的PAHs检出率较高。其中,二苯并(a,h)蒽和苯并(ghi)芘的检出率均为66.7%,其次为菲和荧蒽55.6%,这也进一步说明了环数较大的PAHs更容易沉降和被沉积物吸附,而环数较少的PAHs更容易挥发和随水相迁移,不容易沉到底部。在枯水期,干支流沉积物中PAHs总含量的变化范围是 $31.1\sim4813.2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平均含量 $933.5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,枯水期各站点检出的PAHs种类也不尽相

同,检出率由高到低分别为苯并(a)蒽90.9%,芴81.8%,茚并(1,2,3-cd)芘77.3%。总体来说,丰水期PAHs含量稍高于枯水期,这主要是由沉积物样品中总有机碳(TOC)含量存在的差异所引起。分析结果表明,丰水期沉积物中TOC的含量高于枯水期,有机污染物从水相到沉积相的转移主要是通过分配作用进行的,所以PAHs浓度也出现了与TOC含量一致的变化。

对丰水期和枯水期所有沉积物样品数据按干流和支流进行归纳后发现,干流站点中余家头断面的PAHs含量最高,达到 $3995.2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,其次为沌口 $1728.1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,金口 $1206.4\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。支流站点中琴断河、龙阳湖、倒水河的PAHs含量较高,浓度分

别为 $4812.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4262.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3726.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。支流 PAHs 的浓度变化幅度较大, 平均含量也比干

流稍高(如表 3)。这一方面与沉积物的 TOC 含量有关, 另一方面还与有机污染物的来源有关。

表 3 长江武汉段干、支流沉积物中 PAHs 含量范围

Table 3 Concentration ranges of PAHs in sediment phase of the mainstream and tributaries of the Yangtze River

| PAHs | 干流 PAHs 含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | | 支流 PAHs 含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | | |
|---------|-------------------------------------------------|---------------|-----------------|-------------------------------------------------|---------------|-----------------|
| | 样品数 | 含量范围 | 平均值 ± 标准偏差 | 样品数 | 含量范围 | 平均值 ± 标准偏差 |
| Nap | 11 | nd | nd | 19 | 16.9 ~ 113.7 | 43.6 ± 61.3 |
| Acy | 11 | 9.4 ~ 595.3 | 146.5 ± 222.7 | 19 | 31.2 ~ 336.6 | 133.0 ± 117.5 |
| Ace | 11 | 3.0 ~ 567.6 | 173.6 ± 228.3 | 19 | 0.5 ~ 728.7 | 108.4 ± 222.0 |
| Fle | 11 | 18.1 ~ 671.8 | 360.8 ± 317.8 | 19 | 16.8 ~ 217.7 | 59.8 ± 53.8 |
| Phe | 11 | 42.2 ~ 146.3 | 103.0 ± 42.8 | 19 | 0.4 ~ 130.0 | 62.4 ± 59.0 |
| An | 11 | 15.6 ~ 506.6 | 302.4 ± 185.4 | 19 | 41.6 ~ 434.7 | 205.1 ± 178.8 |
| Flu | 11 | 17.0 ~ 1852.8 | 828.0 ± 695.3 | 19 | 3.5 ~ 1242.9 | 289.4 ± 451.6 |
| Pyr | 11 | 18.9 ~ 185.1 | 136.4 ± 79.0 | 19 | 4.1 ~ 189.7 | 69.5 ± 71.6 |
| BaA | 11 | 5.4 ~ 132.3 | 39.2 ± 42.6 | 19 | 5.7 ~ 409.5 | 108.3 ± 126.2 |
| Chr | 11 | 8.2 ~ 66.7 | 45.6 ± 24.4 | 19 | 19.5 ~ 247.5 | 125.7 ± 112.0 |
| BbF | 11 | 7.0 ~ 1115.1 | 259.1 ± 479.9 | 19 | 8.8 ~ 748.7 | 207.0 ± 226.7 |
| BkF | 11 | 46.7 ~ 62.0 | 52.5 ± 8.3 | 19 | 5.9 ~ 231.2 | 60.6 ± 78.4 |
| BaP | 11 | 0.7 ~ 95.4 | 49.5 ± 44.1 | 19 | 1.8 ~ 559.6 | 93.8 ± 160.6 |
| DahA | 11 | 31.2 ~ 316.8 | 146.2 ± 115.4 | 19 | 24.4 ~ 2796.9 | 655.8 ± 965.7 |
| BghiP | 11 | 7.2 ~ 369.3 | 102.2 ± 150.8 | 19 | 0.9 ~ 1934.6 | 319.0 ± 661.2 |
| InD | 11 | 4.9 ~ 328.1 | 104.1 ± 124.4 | 19 | 7.4 ~ 991.4 | 164.2 ± 266.7 |
| PAHs 总量 | 11 | 72.4 ~ 3995.2 | 1334.5 ± 1215.1 | 19 | 31.1 ~ 4812.6 | 1294.6 ± 1543.1 |

注: nd 为未检出

为了分析比较长江武汉段干流流入武汉河段、流经城区河段和流出武汉河段各个站点 PAHs 的含量变化, 对比了沿程各站点沉积物中 PAHs 含量的变化趋势。其中, 干流共 6 个采样点: 金口、沌口、武汉关、余家头、武湖、阳逻, 其中金口和沌口代表武汉段上游河段, 武汉关、余家头代表流经城区之后

的中游河段, 武湖和阳逻代表流出武汉河段的情况(图 2)。图中可以看出, 支流和湖泊中 PAH 的含量相对较高; 众多支流汇入后, 干流武汉关、余家头沉积物中 PAHs 的含量有增加的趋势; 流出武汉段的武湖、阳逻站点 PAHs 含量有所降低。

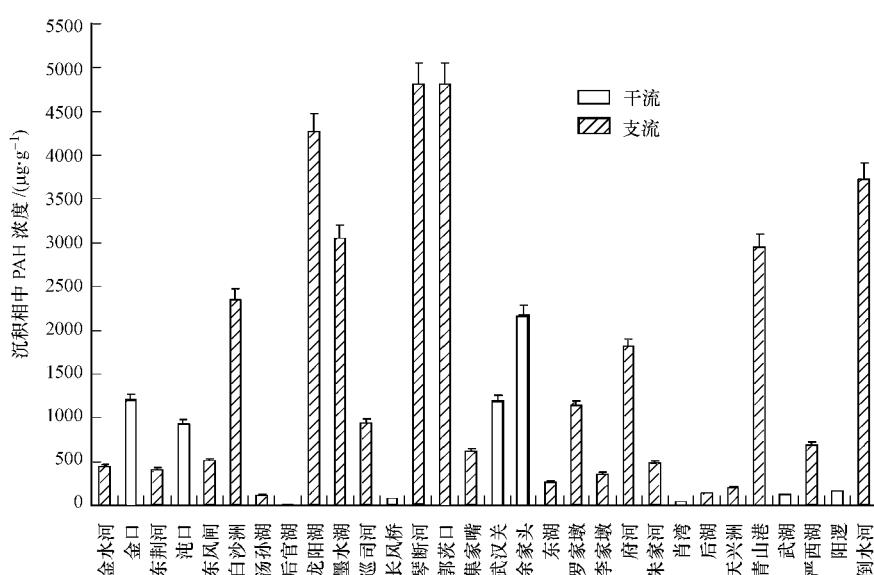


图 2 沿程各站点沉积物中 PAH 含量变化趋势

Fig. 2 Concentration trend of PAHs in sediments at different stations along the Yangtze River

与长江其它站点以及国内的其它河流一些江段沉积物中的PAHs含量相比,长江武汉段PAHs含量比黄河、通惠河、九龙河、长江南京段PAHs浓度要高,低于维多利亚港、珠江三角洲以及长江口。与国外的一些河流对比可以发现,长江中的PAHs污染物明显高于美国Chesapeake湾、墨西哥Todos Santos湾,而比加拿大Kitimat港含量低(表2)。

3.3 长江武汉段悬浮颗粒相中PAHs的分布

表4所示为干支流悬浮颗粒相中PAHs的含量分布,从测得的PAHs种类来看,从低环的萘到高环

的苯并(ghi)菲均有检出,并且悬浮颗粒相中PAHs的平均含量比沉积物中的要高。在丰水期,干流断面上3个典型站点(沌口、武汉关和余家头)悬浮颗粒相中PAHs的平均含量为 $4532\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其中,苊和荧蒽的含量较大,它们在PAHs总量中所占的百分比分别为:苊37.95%、荧蒽35.11%。在枯水期,对于干支流6个站点(沌口、武汉关、朱家河、集家嘴、巡司河、长丰桥)悬浮颗粒相PAHs进行分析表明,样品中PAHs的平均含量为 $4822\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,其中苊、芴、苯并(a)蒽的检出率均较高。

表4 长江武汉段各站点悬浮物中PAHs含量

Table 4 Distribution of PAHs in suspended particulate matter

| PAHs | 丰水期悬浮物PAHs含量 | | | 枯水期悬浮物PAHs含量 | | | | | | 丰、枯水期悬浮物含量 | |
|-------|--------------|--------|--------|--------------|------|--------|-------|--------|-------|--------------|---------------------|
| | 沌口 | 武汉关 | 余家头 | 沌口 | 武汉关 | 朱家河 | 集家嘴 | 巡司河 | 长丰桥 | 含量范围 | 平均值±标准偏差 |
| Nap | 12.3 | 149.5 | nd | 13.8 | nd | nd | 124.9 | nd | nd | 12.3~149.5 | 75.1 ± 72.4 |
| Acy | nd | nd | nd | 613.1 | nd | 3161.5 | nd | 2284.9 | 192.5 | 192.5~3161.5 | 1563.0 ± 1397.2 |
| Ace | 1648.7 | 2048.7 | 1482.6 | 196.8 | 14.7 | 109.9 | 536.1 | 2723.7 | 42.6 | 14.7~2723.7 | 978.2 ± 1016.2 |
| Fle | 476.2 | 515.3 | nd | 179.8 | 80.6 | 837.1 | nd | 727.9 | 86.7 | 80.6~837.1 | 363.0 ± 319.7 |
| Phe | 178.0 | 168.4 | 127.2 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 127.3~178.0 | 157.9 ± 27.0 |
| An | 192.7 | 300.2 | 169.3 | nd | nd | nd | nd | nd | 278.9 | 169.4~300.2 | 235.3 ± 64.0 |
| Flu | 1178.5 | 1365.7 | 2175.6 | nd | nd | 198.4 | nd | nd | nd | 198.4~2175.6 | 1229.6 ± 812.3 |
| Pyr | 288.2 | 305.2 | 259.4 | nd | nd | 114.7 | nd | nd | nd | 114.7~305.2 | 241.9 ± 86.9 |
| BaA | nd | nd | nd | 55.8 | nd | 367.4 | 24.27 | 699.5 | 12.7 | 12.7~699.5 | 231.9 ± 299.7 |
| Chr | nd | nd | nd | 25.3 | nd | nd | nd | nd | 31.9 | 25.3~31.9 | 28.6 ± 4.6 |
| BbF | nd | nd | nd | nd | nd | 1735.6 | 69.5 | 2362.1 | 52.1 | 52.1~2362.1 | 1054.8 ± 1176.0 |
| BaP | 311.9 | 140.3 | 89.9 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 89.9~311.9 | 180.8 ± 116.4 |
| BghiP | 1.0 | 7.7 | 2.1 | nd | nd | 454.1 | nd | nd | nd | 1.0~454.1 | 116.2 ± 225.3 |
| 总量 | 4287.7 | 5001.5 | 4306.5 | 1084.6 | 95.3 | 6978.7 | 754.7 | 8798.1 | 697.3 | 95.3~8798.1 | 3556.1 ± 3092.0 |

注:nd-未检出

悬浮颗粒相是整个水体中最活跃的因素,由于其组成较为复杂,既可以对水体中的有机污染物进行吸附,使污染物得以富集,并通过沉降过程将污染物转移到沉积物中;同时,沉积物的再悬浮作用形成的悬浮颗粒物,能促进沉积物中的污染物向水相的释放。因此,悬浮颗粒相在水体PAHs的迁移转化过程中起着很重要的媒介作用。通过比较水相和颗粒相中PAHs的浓度分布,结合颗粒物的有机质含量,计算了水相和沉积相对应的沌口、武汉关、白沙洲、余家头、集家嘴等站点PAHs的分配系数(K_p)和标准化分配系数(K_{oo}),结果表明,除了沌口站点荧蒽和苯并(a)蒽的实际 K_{oo} 略小于理论 K_{oo} 之外,其它站点所有检出的PAHs实际的 K_{oo} 均大于理

论 K_{oo} ,说明水体中的PAHs有从沉积相向水相迁移的趋势。且沉积物的再悬浮过程可以促进悬浮颗粒物中PAHs向水相的释放,从而增加水相PAHs的浓度。

3.4 沉积物中PAHs的含量分布与颗粒物理化性质之间的关系

对干支流沉积物样品理化性质的分析表明,支流沉积物中TOC的含量变化范围是0.22%~8.98%,平均含量2.92%;干流沉积物中TOC变化范围0.16%~2.09%,平均含量1.18%(表5),支流沉积物中TOC的含量比干流要高。从粒径组成来看,支流沉积物中粒径小于 $50\mu\text{m}$ 的颗粒物占的比例也较干流大。

表 5 长江干流沉积物理化性质分析

Table 5 Physicochemical properties of sediments in the mainstream of the Yangtze River

| 时段 | 采样点 | pH | TOC | 机械组成 | | | |
|-----|------|------|-------|---------|------------|-------------|----------|
| | | | | < 10 μm | 10 ~ 50 μm | 50 ~ 250 μm | > 250 μm |
| 丰水期 | 沌口 | 7.99 | 2.09% | 33.4% | 32.3% | 34.3% | 0.01% |
| | 武汉关左 | 7.84 | 1.82% | 34.9% | 34.7% | 30.4% | 0.01 |
| | 武汉关右 | 7.88 | 2.02% | 38.8% | 35.6% | 25.6% | 0 |
| | 余家头左 | 8.02 | 0.66% | 14.1% | 19.2% | 66.4% | 0.35% |
| | 余家头右 | 7.65 | 1.16% | 46.1% | 35.9% | 18.0% | 0 |
| 枯水期 | 金口 | 7.89 | 1.06% | 44.8% | 37.8% | 17.4% | 0 |
| | 沌口 | 7.73 | 1.90% | 30.7% | 33.2% | 36.1% | 0.02% |
| | 武汉关 | 8.10 | 0.16% | 7.3% | 14.1% | 72.6% | 5.97% |
| | 武湖 | 7.93 | 0.47% | 9.4% | 19.1% | 71.2% | 0.34% |
| | 阳逻 | 7.86 | 0.49% | 25.0% | 25.2% | 49.5% | 0.29% |

运用 SPSS 统计软件,对沉积物中 PAHs 含量和 TOC 含量进行了相关性分析,结果显示,PAHs 总含量与 TOC 含量进行相关性分析时,计算出的检验统计量的相伴概率为 0.76,说明二者不存在相关性;单一代表性 PAHs 的含量与 TOC 含量进行相关性分析时,当显著性水平 α 取 0.01 时,计算出的检验统计量的相伴概率均远远低于 0.01,说明单一代表性 PAHs 的含量与 TOC 含量存在显著相关性。对于丰水期,二者之间的 Pearson 相关系数分别为二苯并(a,h)蒽 0.98、苯并(ghi)芘 0.88;对于枯水期,二者之间的 Pearson 相关系数分别为苯并(a)蒽 0.93、芴 0.88、茚并(1,2,3-cd)芘 0.90、苯并(b)荧蒽 0.92、苯并(a)芘 0.90、二氢苊 0.93、苊 0.81。对单一 PAHs 含量值和 TOC 含量水平分别进行正态分布的 K-S 检验,显著性概率结果如下:二苯并(a,h)蒽 0.22、苯并(ghi)芘 0.98、苯并(a)蒽 0.17、芴 0.56、茚并(1,2,3-cd)芘 0.44、苯并(b)荧蒽 0.41、苯并(a)芘 0.64、二氢苊 0.45、苊 0.27;TOC 含量的显著性概率为 0.25。这些显著性水平均大于 0.05,可认为多环芳烃的浓度分布和 TOC 含量均服从标准正态分布的假设。对沉积物中 PAHs 含量与颗粒物的粒径组成范围进行相关性分析,发现不论是 PAHs 的总含量还是单一种 PAHs 的含量与粒径组成之间均没有显著的相关性。说明颗粒物的粒径对其所吸附的 PAHs 含量影响较小。

3.5 长江武汉段沉积物中 PAHs 的来源分析

PAHs 除了自然成因外,主要来自人类活动以及能源的利用过程,煤、石油的不完全燃烧产物为 PAHs 的主要来源。关于 PAHs 的来源,国内外的一些学者也运用不同的指标对其进行分析(Doong

et al., 2004; Mai et al., 2002; Mohamad 2002; Yunker et al., 2002)。这里采用相同分子量的菲和蒽,以及荧蒽和芘两组指标来分析沉积物中 PAH 的来源。对分子量均为 178 的菲和蒽来说,比值蒽/(蒽+菲) < 0.1 被认为是石油源的标志,比值蒽/(蒽+菲) > 0.1 则是燃烧源为主;对于分子量较大的荧蒽和芘(分子量为 202),比值荧蒽/(荧蒽+芘) > 0.5 被认为是草木、煤等的燃烧标志,0.4 < 荧蒽/(荧蒽+芘) < 0.5 被认为是石油类物质的燃烧,当比值小于 0.4 时被认为是石油源。

对长江武汉段干支流各站点沉积物的 PAHs 含量比值进行分析发现,用菲和蒽的比值进行计算,各沉积物中蒽/(蒽+菲)的比值范围在 0.27 ~ 0.91 之间;用荧蒽和芘的指标进行计算发现,各沉积物中荧蒽/(荧蒽+芘)的比值范围在 0.47 ~ 0.92 之间。由此可以说明,长江武汉段 PAHs 的污染主要是燃烧源,其中包括化石燃料、煤以及木材的燃烧。

3.6 沉积物中 PAHs 污染的生态风险评价

沉积物中污染物的生态毒性,应用最多的是 Long 和 Macdonald 等的研究方法(Long et al., 1995; Macdonald et al., 1996)。根据 Long 等(1995)的研究,环境中 PAHs 的浓度若低于生物影响范围低值(Effects Range-Low, ER-L),对生物的毒性副作用不明显;PAHs 的浓度若高于生物影响范围中值(Effects Range-Median, ER-M),对生物会产生毒性副作用。国内外的一些学者也运用这种方法分别对不同水体的沉积物进行了生态毒性评价(Kim et al., 1999; Mai et al., 2002)。分析长江武汉段沉积物样品的 PAH 浓度可以看出,干流沉积物中 PAH 总浓度均低于 ER-L,支流以及湖泊中只有龙阳湖和

琴断河的PAHs总浓度超出了ER-L,但远远低于ER-M。对于单一的PAHs,干支流沉积物中只有苊、二氢苊、芴、蒽、二苯并(ah)蒽的平均值超出了ER-L,但远低于ER-M(表6)。另外,根据Long等的研究(1995),苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽等没有最低安全值,也就是说,这几种PAHs在环境中只要存在就会对生物有毒性作用。这几种高分子量的PAHs在长江武汉段很多站点均不同程度地被检出。由此说明,长江武汉段沉积物中PAHs会对周围生物具有潜在的毒性作用,但不会导致急性毒性效应。

表6 长江武汉段沉积物中PAHs的含量与沉积物中PAHs的毒性标准

Table 6 Concentration of PAH compounds in sediments of the Wuhan section and toxicity guidelines

| PAHs | ER-L | ER-M | 沉积物中PAHs 平均含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) |
|-------|------|------|-------------------------------------------------------|
| Nap | 160 | 2100 | 52.8 |
| Acy | 44 | 640 | 139.8* |
| Ace | 16 | 500 | 134.5* |
| Fle | 19 | 540 | 133.5* |
| Phe | 240 | 1500 | 91.8 |
| An | 85.3 | 1100 | 253.8* |
| Flu | 600 | 5100 | 474.4 |
| Pyr | 665 | 2600 | 93.9 |
| BaA | 261 | 1600 | 88.2 |
| Chr | 384 | 2800 | 80.3 |
| BbF | | | 211.6 |
| BkF | | | 58.6 |
| BaP | 430 | 1600 | 75.4 |
| DahA | 63.4 | 2600 | 464.7* |
| BghiP | | | 235.6 |
| InD | | | 141.5 |

注: * 表示实际含量高于“ER-L”值

4 结论(Conclusions)

1) PAHs在长江武汉段的水相、沉积相和悬浮颗粒相中的浓度分布不均匀,水相测得的PAHs主要是2~4环,菲是水相代表物质,悬浮颗粒相中PAHs从低环到高环均有检出,其中苊和荧蒽含量较高,沉积相中3环以上的PAHs检出率较高,其中苯并(a)蒽是主要污染物。悬浮颗粒相中PAHs的浓度大于沉积相。支流以及湖泊中沉积相及悬浮颗粒相PAHs的平均含量比干流要高;枯水期和丰水期相比,沉积相及悬浮颗粒相PAHs含量较低。

2) 与国内的其它一些大河以及国外的河流相比,长江武汉段的PAHs污染较为严重。

3) 沉积物中几种典型PAHs的含量与其TOC百分含量之间呈显著的正相关,与颗粒物的粒径组成之间相关性不显著。

4) 对长江武汉段沉积物的PAHs污染来源分析发现,PAHs的主要来源为燃烧源,包括化石燃料以及木材等燃烧。

5) 长江武汉段沉积物中PAHs对周围生物有潜在的毒性作用,但不会造成严重的毒性作用。

责任编辑简介:夏星辉(1971—),女,教授,博士生导师。主要从事河流水化学和污染物的迁移转化机理研究。E-mail:xiaxh@bnu.edu.cn。

References:

- Doong R, Lin Y T. 2004. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan [J]. Water Research, 38: 1733—1744
- Fernandes M B, Sicre, M A, Boireau A, et al. 1997. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary [J]. Marine Pollution Bulletin, 34:857—867
- Forster G D, Wright D A. 1988. Unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, clams, and clam worms from Chesapeake Bay[J]. Marine Pollution Bulletin, 19:459—465
- Hong H, Xu L, Zhang L, et al. 1995. Environmental fate chemistry of organic pollutions in the sediment of Xiamen and Victoria Harbours [J]. Marian Pollution Bulletin, 31:229—236
- Jiang X, Xu S F, Martens D, et al. 2000. Polychlorinated organic contaminants in waters, suspended solids and sediments of the Nanjing section, Yangtze River[J]. China Environmental Science, 20(3):193—197(in Chinese)
- Kim G B, Maruya K A, Lee K A, et al. 1999. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from Kyeonggi Bay, Korea[J]. Marine Pollution Bulletin, 38: 7—15
- Li G C, Xia X H, Yang Z F. 2006. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China[J]. Environmental Pollution, 144:985—993
- Liu H L, Liu M, Cheng S B, et al. 2005. Occurrence of organochlorine pesticides (OCPs) in suspended particle matters (SPMs) and surface sediments of the south bank of the Yangtze estuary [J]. China Environmental Science 25(5): 622—626(in Chinese)
- Liu M, Hou L J, Zou X, et al. 2001. Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of tidal flats of the Yangtze Estuary[J]. China Environmental Science, 21(4):343—346(in Chinese)
- Long E R, MacDonald D D, Smith S L, et al. 1995. Incidence of adverse biological effects within range of chemical concentrations in marine and estuary sediment[J]. Environmental Management, 19:

- 81—97
- MacDonald D D, Carr R S, Calder F D, et al. 1996. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters [J]. Environmental Management, 19:81—87
- Macias-Zamora J V, Mendoza-Vega E, Villaescusa-Celaya, J A. 2002. PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, BC, Mexico [J]. Chemosphere, 46: 459—468
- Mai B X, Fu J M, Sheng G Y, et al. 2002. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China[J]. Environmental Pollution, 117:457—474
- Maskaoui K, Zhoub J L, Hong H S, et al. 2002. Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China[J]. Environmental Pollution, 118: 109—122
- Mitra S, Bianchi T S A. 2003. Preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico[J]. Marine Chemistry, 82:273—288
- Mohamad P Z, Hideshige T, Shinobu T, et al. 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in malaysian: A widespread input of petrogenic PAHs [J]. Environ Sci Technol, 36:1907—1918
- Notar M, Leskovsek H, Faganelli J. 2001. Composition, Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 42(1):36—44
- Shi Z, Tao S, Pan B, et al. 2005. Contamination of rivers in Tianjin, China by Polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Pollution, 134:97—111
- Simpson C D, Mosi A A, Cullen W R, et al. 1996. Composition and distribution of polycyclic in surficial marine sediments from Kitimat Harbour, Canada [J]. Science of The Total Environment, 181: 265—278
- Soalo H H, Garrigues P H, Ewald M. 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas [J]. Marine Pollution Bulletin, 40(5):387—396
- Tu J Y. 1991. GB13198-91: Water quality-determination of specified six polynuclear aromatic hydrocarbons-High performance liquid chromatography[S]. Beijing:State Environmental Protection Agency (in Chinese)
- Xu S F, Jiang X, Wang L S, et al. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) pollutants in sediments of the Yangtze River and the Liao River[J]. China Environmental Science, 20 (2): 128—131 (in Chinese)
- 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: 489—515
- Zhang Z L, Huang J, Yu G, et al. 2004. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China [J]. Environmental Pollution, 130:249—261
- Zhu L Z, Chen B L, Wang J. 2004. Pollution survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Hangzhou, China[J]. Chemosphere, 56:1085—1095
- 中文参考文献:**
- 蒋新,许士奋,Martens D,等. 2000. 长江南京段水、悬浮物及沉积物中多氯有毒有机污染物[J]. 中国环境科学, 20(3):193—197
- 刘华林,刘敏,程书波,等. 2005. 长江口南岸水体 SPM 和表层沉积物中 OCPs 的赋存[J]. 中国环境科学, 25(5):622—626
- 刘敏,侯立军,邹惠仙,等. 2001. 长江口潮流表层沉积物中多环芳烃分布特征[J]. 中国环境科学, 21(4):343—346
- 涂洁莹. 1991. GB13198-91. 水质-六种特定多环芳烃的测定高效液相色谱法[S]. 北京:国家环境保护局
- 许士奋,蒋新,王连生,等. 2000. 长江和辽河沉积物中的多环芳烃类污染物[J]. 中国环境科学, 20(2):128—131