

滇池沉积物中多环芳烃赋存状态及其再分配的初步研究

郭建阳¹, 王 静¹, 朱元荣², 张瑞卿²

(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. 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)

摘要:利用索氏抽提、Tenax 部分萃取和沉积物的粒度和密度分离等方法对滇池沉积物中多环芳烃(PAHs)的赋存状态及其再分配进行了研究。研究表明,滇池沉积物中 PAHs 主要存在于小粒度和低密度的组分中;尽管 PAHs 在粒度分布上存在一定的差异,但沉积物中碳质吸附剂的组成和含量才是决定 PAHs 在沉积物中赋存状态的主要因素;由于 PAHs 与沉积物中不同吸附剂相互作用的差异,随着时间的推移,沉积物中的 PAHs 存在一个再分配过程,吸附在无定形有机质和无机矿物等弱吸附剂上的 PAHs 逐渐向黑炭、焦炭等碳质吸附剂上转移,导致沉积物中的 PAHs 慢慢被锁定,因而其生物有效性也逐渐下降。

关键词:沉积物;多环芳烃;赋存状态;再分配;滇池

中图分类号: X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2014)01-0011-06

沉积物是疏水性有机污染物重要的汇,其中含有许多不同类型的地质吸附剂,如黑炭、焦炭、矿物粘土、腐殖质等^[1]。许多研究表明:沉积物中不同吸附剂与有机污染物之间的相互作用是决定污染物在沉积物中的赋存状态、迁移能力及其生物有效性的重要因素^[2,3]。因而,不同沉积物由于其组成和结构上的差异,其中污染物的赋存状态和生物有效性也可能存在很大的差异。此外,由于不同吸附剂与有机污染物之间相互作用的差别很大^[4,5],有机污染物进入沉积物以后,有机污染物在不同吸附剂之间应该存在一个再分配过程。因此,随着时间的推移,有机污染物在沉积物中的赋存状态和迁移能力也可能发生明显的变化。

滇池是我国污染最严重的湖泊之一。近年来由于富营养化导致滇池水质恶化已经引起了政府和社会的广泛关注,但滇池有机污染物的污染状况却很少引起关注。然而,最近的一些相关研究表明,滇池有机污染物的污染状况也不容忽视。如:滇池北部和中部沉积柱中多环芳烃(PAHs)的总量

高达 6418 ng/g 和 4561 ng/g^[6],可能对湖泊生态系统产生负面的影响。因此,有必要对滇池沉积物中 PAHs 的生态风险做进一步评估。为此,我们在滇池进行了表层沉积物和沉积柱的采集,对表层沉积物进行了详细的粒度和密度分级,并对其中 PAHs 的赋存状态进行分析,同时测定了沉积柱样品中吸附态的 PAHs,了解沉积物中 PAHs 的再分配过程,以期对滇池沉积物中 PAHs 生态风险的评估和制定相应的管理措施提供重要的理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

表层沉积物(取表层 1~3 cm)和沉积柱样品于 2009 年 10 月用自重力式采样器进行采集。沉积柱则在现场用不锈钢刀按每 1cm 进行切割。表层沉积物和沉积柱样品先用锡纸包好,装入密封袋后用冰袋保存,然后带尽快回实验室于 -20℃ 保存。

1.2 试剂和仪器

EL-III 型元素分析仪(Vario, 德国)用于沉积物

收稿日期:2013-05-02;改回日期:2013-08-21

基金项目:国家自然科学基金项目(40973087),环境地球化学国家重点实验室科研专项(SKLEG2013601),国家科技重大专项(2012ZX07503003001)。

第一作者简介:郭建阳(1972-),男,博士,副研究员,E-mail: guojianyang@vip.skleg.cn.

总有机碳(TOC)的测定, Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪(Malvern, 英国)用于沉积物粒度的测定, 而 PAHs 的测定在气相色谱-质谱联用仪(Agilent 6890-5973 GC-MSD, 美国)上完成的。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 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)、蒽(AC)、蒽烯(ACE)、芴(FLU)、菲(PHEN)、葱(ANT)、荧蒽(FLUO)、芘(PYR)、苯并[a]葱(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]葱(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。无机试剂氯化汞、多聚钨酸钠重液和盐酸均为分析纯。Tenax TA 树脂经甲醇纯化后使用。

1.3 样品预处理

1.3.1 表层沉积物样品的粒度和密度分离

样品用湿筛分的方法^[3]把沉积物分成 $>150\ \mu\text{m}$ 、 $75\sim150\ \mu\text{m}$ 、 $60\sim75\ \mu\text{m}$ 、 $20\sim60\ \mu\text{m}$ 和 $<20\ \mu\text{m}$ 等五个组分。密度分离则用多聚钨酸钠重液调节比重分别为 $2.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 将沉积物分成 $<1.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.8\sim2.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ 和 $>2.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ 等三个组分。

1.3.2 沉积物及其不同组分中多环芳烃的测定

沉积物及其不同组分的样品经冷冻干燥、研磨、过筛后装入密封袋中, 于 4°C 冰箱中保存备用。准确称取 $\sim 3\ \text{g}$ 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-*d*₁₄ 后进行仪器分析。

1.3.3 沉积柱中生物有效的 PAHs 的测定

1 g 沉积物和 100 mL 去离子水放入 150 mL 备有 Teflon 塞子的玻璃分液漏斗。然后加入 0.5 g Tenax TA 树脂在振荡器上振荡 6 h 后取出^[7]。取出的 Tenax TA 树脂用分别用 20 mL 去离子水淋

洗三次, 然后用分别 10 mL 的正己烷/丙酮(体积比为 1:1)的混合液萃取三次, 每次约 5 min。萃取液合并后进行浓缩, 再用氧化铝/硅胶层析柱纯化, 淋洗液为 70 mL 二氯甲烷/正己烷(3:7 体积比)的混合溶剂。最后将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-*d*₁₄ 后进行仪器分析。

1.4 PAHs 的仪器分析条件

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-5ms(60 m \times 250 μm \times 0.25 μm), 升温程序: 80°C 保持 1 min, 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 180°C , $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 220°C , 最后以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 290°C , 保持 30 min。进样口温度为 280°C ; 载气为高纯氮气, 流量为 1.5 mL/min; 采用分流进样, 进样量为 1 μL 。

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-*d*₈: $51.5\pm 10.0\%$ 、ACE-*d*₁₀: $87.2\pm 10.6\%$ 、PHEN-*d*₁₀: $88.3\pm 6.1\%$ 、CHRY-*d*₁₂: $89.4\pm 4.1\%$ 和 PERY-*d*₁₂: $67.2\pm 5.4\%$ 。仪器检测限定义为信噪比的 3 倍, 基于 3g 沉积物(定容为 200 μL), 16 种 PAHs 的检测限为 $0.01\sim 0.02\ \text{ng}/\text{g}$ (干重含量, 以下均以干重计), 最后结果经空白扣除和回收率校正。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中 PAHs 的粒度和密度分布

任意选取了三个滇池表层沉积物样品(DC-4、DC-10 和 DC-13), 对其进行了粒度和密度的分离。粒度分离和粒度测定的结果如表 1 所示。 $>150\ \mu\text{m}$ 部分的沉积物因含量极少没有进行粒度的测定, 而其他四个部分的沉积物平均粒度分别为 $117\pm 14.2\ \mu\text{m}$ 、 $44.4\pm 11.0\ \mu\text{m}$ 、 $32.7\pm 1.4\ \mu\text{m}$ 和 $17.7\pm 4.0\ \mu\text{m}$ 。以上结果说明湿筛分的方法基本上满足粒度分离的要求。

从不同粒度沉积物中 PAHs 测定的结果可以看出, PAHs 在小粒径($<20\ \mu\text{m}$ 和 $20\sim 60\ \mu\text{m}$)的

表 1 滇池沉积物的粒度分布

Table 1 Size distribution of sediments from the Dianchi Lake

按操作分级(μm)	质量分数(%)	粒度(μm)	TOC 含量(%)
75~150	0.6±0.1	117±14.2	1.46±0.1
60~75	10.1±2.1	44.4±11.0	1.72±0.3
20~60	27.9±2.9	32.7±1.4	6.80±1.3
<20	61.3±2.5	17.7±4.0	7.77±1.0

沉积物中的含量分别为 $1076 \pm 66.8 \text{ ng/g}$ 和 $1324 \pm 136 \text{ ng/g}$,而在较大粒径的沉积物($60 \sim 75 \mu\text{m}$ 和 $75 \sim 150 \mu\text{m}$)中的含量分别为 $630 \pm 65.1 \text{ ng/g}$ 和 $608 \pm 45.1 \text{ ng/g}$ 。因此沉积物中 PAHs 主要分布在小粒径的部分,而较大粒径沉积物中 PAHs 的含量相对较小,只有小粒径沉积物中 PAHs 含量的一半左右(图 1)。而且,PAHs 的含量在粒度为 $<20 \mu\text{m}$ 与 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 的组分和粒度为 $60 \sim 75 \mu\text{m}$ 与 $75 \sim 150 \mu\text{m}$ 的组分之间没有显著的差异。同时我们又对两个相对含量最大且分别代表低环数 PAHs 和高环数 PAHs 的两个单体,即 PHEN 和 BbF 进行作图(图 2)时发现,除 PHEN 在 DC-10 样品 $75 \sim 150 \mu\text{m}$ 组分中的相对含量较高之外,不同组分中 PHEN 和 BbF 的分布和 PAHs 总量的分布状况大致类似,因此,尽管 PAHs 在不同粒径的沉积物中分布有一定的差别,但粒度并不是决定 PAHs 在沉积物中分布的直接因素。结合每个组分中 TOC 的含量来看(表 1),小粒径的沉积物 TOC 含量较高,其中 PAHs 的含量也较高,而大粒径组分 TOC 含量较低,其中 PAHs 的含量也较低。因此,TOC 的含量是决定 PAHs 在不同粒径沉积物中分布的主

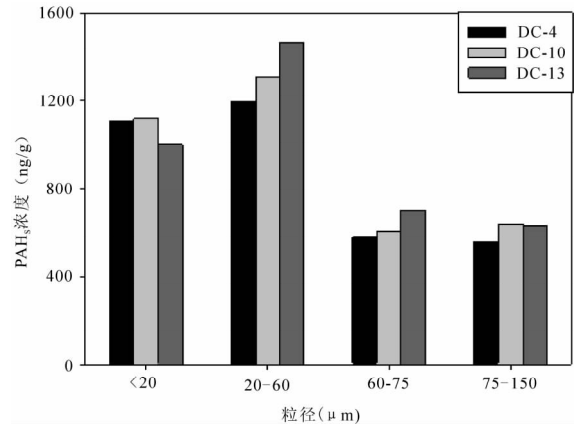


图 1 滇池沉积物中多环芳烃的粒度分布

Fig. 1 Size distribution of PAHs in sediments from the Dianchi Lake

要因素。

当沉积物按粒度分离时,不同组分中地质吸附剂的组成上有一定交叉。考虑到沉积物中不同吸附剂的密度差异明显,其中碳质吸附剂(包括木炭、焦炭和黑炭等)的密度明显小于矿物吸附剂(包括石英、长石和粘土等)^[1],为更好地将不同类型的地质吸附剂分离,我们又对沉积物进行密度的了的分

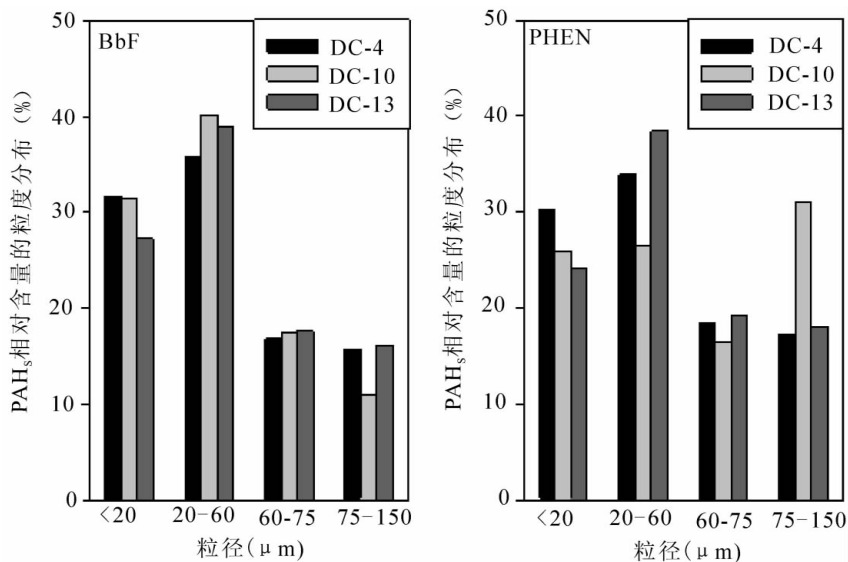


图 2 滇池沉积物中 BbF(左)和 PHEN(右)的粒度分布

Fig. 2 Size distribution of BbF (left) and PHEN (right) in sediments from the Dianchi Lake

离。按密度将沉积物分离成三个组分:轻组分($\rho < 1.8 \text{ g/cm}^3$)、中组分($\rho = 1.8 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$)和重组分($\rho > 2.2 \text{ g/cm}^3$),然后对其中 PAHs 的含量分别进行测定,其结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,沉积物中 PAHs 主要分布在小密度的轻组分中,其中轻组分中 PAHs 的含量远远大于中组分和重组分中 PAHs 的含量。轻组分的组成以是碳质吸附剂为主^[1],这部分只占沉积物总量的 10.1%,但却吸附了沉积物中 PAHs 总量的 $79.6 \pm 4.6\%$ 。中组分和重组分主要以矿物和粘土为主^[1],其质量分数分别为 29.2%和 60.7%,但其

表 2 滇池沉积物中多环芳烃的密度分布

Table 2 Density distribution of PAHs in sediments from the Dianchi Lake

指标	<1.8 (g/cm ³)	1.8~2.2 (g/cm ³)	>2.2 (g/cm ³)
NAP	517.6	79.0	113.5
AC	22.7	3.4	2.0
ACE	28.8	5.9	3.6
FLU	177.6	38.3	22.7
PHEN	568.2	103.8	59.7
ANT	99.7	15.6	7.6
FLUO	740.4	97.7	43.5
PYR	590.1	75.4	33.7
BaA	309.4	36.9	18.4
CHRY	435.6	35.1	27.6
BbF	462.0	80.9	39.2
BkF	143.2	24.1	14.5
BaP	252.1	29.3	15.0
INP	279.1	60.3	38.0
DBA	157.1	29.5	21.0
BghiP	330.8	61.8	36.4

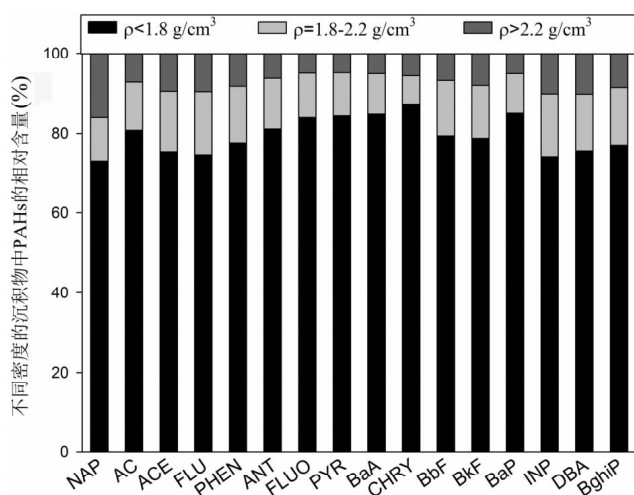


图 3 沉积物中多环芳烃的密度分布

Fig. 3 Density distribution of PAHs in sediments from the Dianchi Lake

中 PAHs 的含量却只占沉积物中 PAHs 总量的 $12.6 \pm 2.5\%$ 和 $7.8 \pm 2.9\%$ (图 3)。因此沉积物中 PAHs 主要吸附在碳质吸附剂上,沉积物中碳质吸附剂的组成和含量是决定沉积物中 PAHs 赋存状态的主要因素。

2.2 沉积物中多环芳烃的再分配及其意义

由于不同吸附剂与 PAHs 之间相互作用的差别很大,PAHs 进入沉积物以后,PAHs 在不同吸附剂之间应该存在一个再分配过程。为了解 PAHs 在沉积物中的再分配过程,我们提出一个假设(如图 4 所示):沉积物中 PAHs 的赋存状态大致分为三类,即溶解态、吸附态和锁定态。其中吸附态为与无定形有机质和无机矿物结合的 PAHs,而锁定态为与凝聚有机质结合的 PAHs^[5,8,9]。与凝聚有机质结合的这部分 PAHs 不易被生物体利用,就像被锁定在沉积物中一样,故称为锁定态(sequestered),而吸附态的 PAHs 容易从沉积物中释放出来,易被生物体吸收,故亦称为生物有效的 PAHs。这部分 PAHs 可以用许多技术手段测定出来,目前这方面已经有了大量的工作^[10-13]。根据 Cornelissen 等^[7,11]的工作,我们设计了一个实验(见 1.3.3),测定沉积物中吸附态 PAHs 的含量,从而了解 PAHs 在沉积物中的再分配过程。

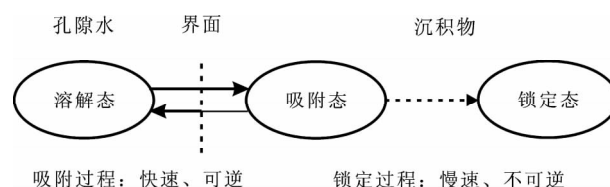


图 4 沉积物中多环芳烃赋存状态三相模型

Fig. 4 Three-phase model of PAHs occurrence in sediment

从测定结果可以看出(表 3),滇池沉积物中吸附态 PAHs 占沉积物 PAHs 总量的比例有着明显的规律:随着沉积时间的增加,沉积物中吸附态 PAHs 所占的比例均明显地下降。在 4~5 cm 这个深度的滇池沉积物中,不同吸附态 PAHs 所占的比例均在 60%左右,随后随着深度的增加,沉积物中吸附态 PAHs 的比例明显下降。这说明沉积物中的 PAHs 随着时间的推移,它们在沉积物中的赋存状态确实存在一个再分配的过程:由于沉积物中 PAHs 与不同吸附剂相互作用的差异,随着时间的推移,吸附在无定形有机质和无机矿物等弱吸附剂上的 PAHs 存在一个逐渐向黑炭、焦炭等碳质吸附剂上转移的趋势。因此,沉积物中的 PAHs 存在一

表 3 滇池沉积物中不同多环芳烃的萃取比例及其与深度和 TOC 的关系

Table 3 Size distribution of sediments from the Dianchi Lake

深度(cm)	NAP(%)	FLU(%)	PHEN(%)	ANT(%)	TOC(%)
4~5	63.8	58.1	61.8	59.5	6.97
7~8	46.4	25.8	53.6	25.7	4.87
9~10	30.9	23.5	29.6	24.2	3.68
15~16	23.0	12.8	16.5	26.9	0.98
28~29	12.4	16.7	16.0	24.1	0.80

个慢慢被锁定的过程,使其生物有效性明显下降。了解这一点对于我们正确认识和评估滇池沉积物中 PAHs 的生态风险和制定相应的管理措施具有非常重要的意义。

根据我们目前的工作,滇池 PAHs 污染最严重的沉积物主要是上世纪 90 年代前后的沉积物,而上层沉积物中 PAHs 已经有一个明显的下降趋势^[6]。对于那些污染严重且有可能导致生态风险的沉积物,随着时间的推移,其中 PAHs 的生物有效性逐渐下降,其导致的生态风险也可能逐渐下降。因此,对于滇池 PAHs 的污染,虽然有必要保持一定的警惕性,但也没有必要反应过度或采取一些过激的环境管理措施,如清淤等。

3 结论

1)滇池沉积物中的 PAHs 在粒度分布上存在

一定的差异,其中小粒度的沉积物组分中 PAHs 的含量明显高于大粒度的沉积物组分,但粒度并不是决定其中 PAHs 赋存状态的直接因素。而不同组分中 TOC 的含量,尤其是碳质吸附剂的组成和含量才是决定 PAHs 在沉积物中赋存状态的主要因素。

2)随着时间的推移,沉积物中的 PAHs 存在一个再分配过程:吸附在无定形有机质和无机矿物等弱吸附剂上的 PAHs 存在一个逐渐向黑炭、焦炭等碳质吸附剂上转移的趋势。即沉积物中的 PAHs 存在一个慢慢被锁定的过程,因而其生物有效性也逐渐下降。

参 考 文 献

- [1] 吴启航, 麦碧娴, 杨清书, 等. 珠江广州河段重污染沉积物中多环芳烃赋存状态初步研究[J]. 地球化学, 2004, 33: 37-45.
- [2] Ghosh U, Gillette J S, Luthy R G, *et al.* Microscale location, characterization, and association of polycyclic aromatic hydrocarbons on harbor sediment particles [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 1729-1736.
- [3] Rockne K J, Shor L M, Young L Y, *et al.* Distributed sequestration and release of PAHs in weathered sediment: The role of sediment structure and organic carbon properties [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 2636-2644.
- [4] Cornelissen G, Breedveld G D, Naes K, *et al.* Bioaccumulation of native polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment by a polychaete and a gastropod: Freely dissolved concentrations and activated carbon amendment [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25: 2349-2355.
- [5] Huang W, Peng P, Yu Z, *et al.* Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments [J]. Applied Geochemistry, 2003, 18: 955-972.
- [6] Guo J, Wu F, Liao H, *et al.* Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons and DDTs in Dianchi Lake, an urban lake in Southwest China [J]. Environmental Science and Pollution Research; in press.
- [7] Cornelissen G, van Noort P C M, Govers H A J. Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls; sediment extraction with Tenax and effects of contact time and solute hydrophobicity [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1997, 16: 1351-1357.

- [8] Cornelissen G, Gustafsson ö, Bucheli T D, *et al.* Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 6881–6895.
- [9] Huang W, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 2562–2569.
- [10] Barthe M, Pelletier É, Breedveld G D, *et al.* Passive samplers versus surfactant extraction for the evaluation of PAH availability in sediments with variable levels of contamination [J]. *Chemosphere*, 2008, 71: 1486–1493.
- [11] Cornelissen G, Rigterink H, ten Hulscher D E M, *et al.* A simple Tenax® extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, 20: 706–711.
- [12] Swindell A L, Reid B J. Comparison of selected non-exhaustive extraction techniques to assess PAH availability in dissimilar soils [J]. *Chemosphere*, 2006, 62: 1126–1134.
- [13] Verweij F, Booij K, Satumalay K, *et al.* Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp [J]. *Chemosphere*, 2004, 54: 1675–1689.

A Primary Investigation on the Occurrence and Redistribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from Dianchi Lake, Southwest China

GUO Jian-yang¹, WANG Jing¹, ZHU Yuan-rong², ZHANG Rui-qing²

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Research Center of Lake Eco-Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The Soxhlet and Tenax extraction methods, together with the size and density separation of lake sediments, were used for investigations on the occurrence and redistribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from the Dianchi Lake, Southwest China. The results suggested that PAHs in sediments from the Dianchi Lake primarily occurred in the fractions which are small in particle size and low in density. Although there exists some difference in size distribution of PAHs in sediments, the composition and content of carbonaceous sorbents are the main causes influencing the occurrence of PAHs in sediments. Due to the different interactions of PAHs with different geosorbents, PAHs in sediments would be redistributed as the depositional time increased. That is, PAHs adsorbed on weak sorbents, such as amorphous organic matter and/or inorganic minerals, would be gradually transferred to carbonaceous sorbents, such as black carbon and coke. Therefore, PAHs in sediments would be sequestered slowly and their bioavailability could decrease gradually.

Key words: sediment; polycyclic aromatic hydrocarbon; occurrence; redistribution; Dianchi Lake