

芜湖市景观水体多环芳烃的含量特征、来源与生态风险评价

徐红, 汪青, 华德武, 董晓宁, 苏晨

(安徽自然灾害过程与防控研究省级重点实验室, 安徽师范大学国土资源与旅游学院, 安徽 芜湖 241003)

摘要: 通过试验研究了芜湖市景观水体多环芳烃(PAHs)的污染状况。采集芜湖市主城区29个景观水体沉积相、水相和悬浮颗粒相样品, 运用气相色谱—质谱联用仪(GC—MS)测定样品中16种PAHs的浓度, 分析PAHs的含量分布特征及其与有机碳、黑碳的相关性, 利用特征比值法、正定矩阵因子分解法(PMF)对样品中PAHs进行来源解析, 并通过效应区间值法和风险熵值法进行生态风险评价。结果表明: PAHs的浓度范围在沉积相中为43.48~6388.40 ng/g, 水相中为0.08~52.23 ng/L, 悬浮颗粒相中为2.46~60.46 ng/L, 平均含量分别为1307.47 ng/g, 8.60, 13.71 ng/L。样品中PAHs与有机碳(TOC)、黑碳(BC)的相关性明显, 尤其是中高环PAHs, 且与湿化学氧化法(BC_{Cr})的相关性最为显著。来源解析表明芜湖市景观水体PAHs主要来源于木材等生物质燃烧和煤炭燃烧, 部分来源于石油类物质燃烧, 其中PMF表明生物质燃烧贡献率为50.66%(沉积相)和52.51%(悬浮颗粒相加水相)。生态风险评价结果显示芜湖市景观水体整体处于中等污染水平, 研究结果可为城市水体污染的治理提供科学依据。

关键词: 多环芳烃; 水体; 源解析; 生态风险; 黑碳

中图分类号: X524

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2018)02-0321-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2018.02.047

The Concentration Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Its Ecological Risk Assessment in Landscape Water of Wuhu, China

XU Hong, WANG Qing, HUA Dewu, DONG Xiaoning, SU Chen

(Key Laboratory of Natural Disaster Process and Prevention and Control Research in Anhui, College of Territorial Resources and Tourism, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241003)

Abstract: The pollution of PAHs in landscape waters in Wuhu was studied through experiment. The sedimentary, aqueous phase and suspended particles were collected from 29 landscape waters in the main urban area of Wuhu. The concentrations of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the samples were measured. The concentration distribution characteristics of PAHs and the correlation with organic carbon (TOC) and black carbon (BC) were also studied. The characteristic ratio method and PMF were used to analyze the source of PAHs in the samples. Effect internal method and risk entropy method were applied to evaluate the ecological risk. The results showed that the PAHs concentrations in sedimentary, aqueous phase and suspended particles, ranged from 43.48 to 6388.40 ng/g, from 0.08 to 52.23 ng/L, and from 2.46 to 60.46 ng/L, respectively, with the average concentration of 1307.47 ng/g, 8.60 ng/L, 13.71 ng/L respectively. The correlations between PAHs and TOC and BC were evident, especially in middle and high molecular homologues, and the correlation with BC_{Cr} was the most significant. The PAHs of landscape water in Wuhu came mainly from biomass and coal combustion, and partly from the combustion of petroleum substances and oil pollution. The PMF revealed that biomass combustion reached up to 50.66% for sedimentary and 52.51% for suspended particles and aqueous phase. The ecological risk assessment showed that the landscape water in Wuhu was in the middle pollution level, which should be taken seriously. These findings provided the scientific basis for the management of urban water pollution.

Keywords: PAHs; water; source analysis; ecological risk; black carbon

持久性有机污染物(POPs)是指一类能够在环境各
介质中长期储存并能进行远距离迁移, 进而对生态环境

和人类健康产生严重影响的有机污染物^[1]。多环芳烃
(PAHs)是一类典型的持久性有机污染物^[2], 具有致癌、

收稿日期: 2017-10-13

资助项目: 国家自然科学基金项目(41101502); 安徽省自然科学基金项目(1608085QD84)

第一作者: 徐红(1994—), 女, 在读硕士研究生, 主要从事地表系统有机污染物(多环芳烃)多界面环境过程研究。E-mail: 654403742@qq.com

通信作者: 汪青(1982—), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事地表系统有机污染物(多环芳烃)多界面环境过程研究。E-mail: ahnuwq@mail.

ahnu.edu.cn

致畸、致突变等“三致”特性^[3-4]和内分泌干扰^[5-7]作用。因此,PAHs 被联合环境规划署列入持久性有毒有机污染物的名单当中,其中 16 种化合物被美国环保署(EPA)列入优先控制污染物名单^[2]。目前,随着工农业生产生活过程中化石燃料以及石化产品的大量使用,人类生活垃圾处理和交通过程中燃烧产生的有机污染物,使得环境中 PAHs 的含量不断增高。黑碳(BC)是由生物质或化石燃料的不完全燃烧产生的一系列富碳物质,包括生物质、炭化物质、木炭、烟炱等^[8]。研究表明,BC 具有很强的吸附性能,尤其对与它具有同源性和共生性的 PAHs 来说其吸附作用更为明显^[9-10],因此是 PAHs 相关研究的关注重点^[11-12]。

城市水体是城市环境的一个重要组成部分,是城市工农业生产生活和人类活动不可或缺的要害。因此,城市水环境状况是当前研究所关注的热点。目前,国内外学者对于水体 PAHs 的研究主要侧重于分析沉积相中 PAHs 的浓度来评价水环境的污染状况、变化特征和潜在的生态风险^[13],对同时考虑到沉积相、水相和悬浮颗粒相这 3 种介质中 PAHs 的特征关系^[14]鲜有研究。本文以芜湖市区为研究区,研究其主城区景观水体三相介质中 PAHs 的含量特征、来源以及生态风险评价,并同时考虑沉积相和悬浮颗粒相中不同形态 BC 与 PAHs 的定量关系,以期说明水体沉积相和悬浮颗粒相在累积 PAHs 中的作用,为城市水体污染的治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

芜湖市位于安徽省东南部,地处长江中下游平原地区。全市面积约 3 317 km²,人口约 230 万。芜湖市工业发展历史悠久,经济较为发达,是东部沿海地区与西部内陆地区的结合部。近年来,随着主城区商业不断繁荣,交通拥挤,人口稠密,水环境压力不断增大。

1.2 样品的采集

于 2017 年 2 月在芜湖市主城区景观水体进行样品采集,主要包括花津河、青弋江、扁担河、保兴埠、镜湖、银湖、九莲塘、莲塘、汀棠、凤鸣湖等共 29 个采样点(图 1)。采集的水样及时用 GF/F 滤膜过滤,将过滤出的悬浮颗粒物冷冻保存,滤出水样及时进行前处理。采集的沉积物密封避光运回实验室,风干、研磨后冷冻保存。每个采样点采集 4 个水样/沉积物,混合成 1 个样品。

1.3 PAHs 分析测定

沉积相和悬浮颗粒相样品前处理:称取约 2 g 沉积物或 1/2 滤膜放入已经折叠好的滤纸槽中,加入适量的铜粉和无水硫酸钠,放入索氏提取管中;用 70 mL 二氯

甲烷:丙酮(V:V 为 1:1)的混合溶液在 65 ℃下提取 20 h;将索氏提取后的收集液转移到圆底烧瓶中,打入 20 μL 回收率指示物氘代三联苯;用旋转蒸发器将收集液浓缩至 2~3 mL;然后加入正己烷进行溶剂置换、浓缩,过硅胶-中性氧化铝层析柱,用正己烷淋洗烷烃组分,去除滤液;再加入二氯甲烷和正己烷的混合溶液(V:V 为 3:7),将芳烃组分洗脱出来接入圆底烧瓶中;旋转蒸发器浓缩、溶剂置换,再浓缩转移到 2 mL 棕色样品瓶中,之后氮吹定容至 1 mL;最后加入 20 μL 5 种氘代内标混合液,上机检测。

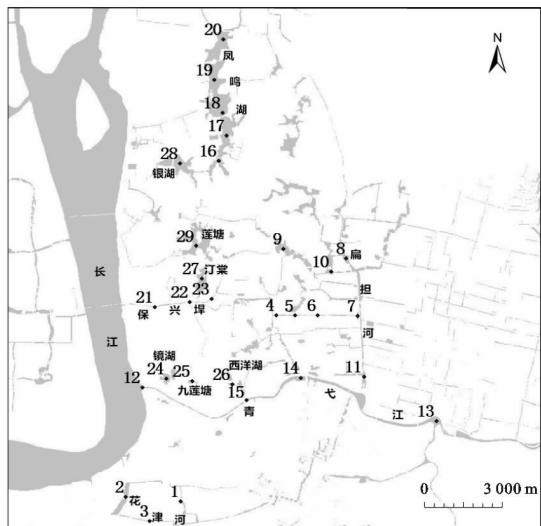


图 1 芜湖市采样点分布

水相样品前处理:滤后的水样,用 C18 固相 SPE 小柱吸附水样中的芳香烃;然后用二氯甲烷:正己烷(V:V 为 3:7)淋洗出芳香烃,用圆底烧瓶收集液,打入替标 20 μL,旋转蒸发提取浓缩液,溶剂置换并浓缩至 2 mL 于样品瓶中,氮吹定容至 1 mL;最后加入 20 μL 5 种氘代内标混合液,上机检测。

1.4 BC 分析测定

称约 3 g 磨碎过 100 目筛的沉积物,放入离心管,加入 15 mL 0.1 mol/L 的盐酸,超声振荡仪振荡 15 min,加入 15 mL 的超纯水,离心 10 min,去除上清液。此步骤重复 3 次,加入 30 mL 的超纯水,离心 10 min,去除上清液,此步骤重复 3 次。最后 60 ℃烘箱下烘干 24 h,称重、碾磨,过 100 目筛待用。

运用化学热氧化法和湿化学氧化法 2 种方式获得 BC,分别记为 BC_{CTO} 和 BC_{Cr}。BC_{CTO}:称取约 1 g 待用样品置瓷坩埚中,放入马弗炉中 375 ℃下加热 24 h。BC_{Cr}:称取约 2 g 待用样品置离心管中,加入 15 mL 1 mol/L K₂Cr₂O₇:2 mol/L H₂SO₄(V:V 为 1:1)的混合溶液,超声振荡 15 min,55 ℃水浴锅中加热 60 h,期间加入上述混合溶液至少 2 次。去除上清液,加入 30 mL 超纯水,离心 10 min 去除上清

液,重复 3 次后烘干。2 种方式获得的样品用重铬酸钾氧化法测定有机碳含量,来计算 BC 浓度。

1.5 GC-MS 分析

气相色谱-质谱联用仪(GC/MS, Agilent 7890A/5977B)配备自动进样器、HP-5ms 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。色谱柱升温程序为:柱初始温度 55 ℃,保持 2 min,以 20 ℃/min 程序升温到 280 ℃,再以 10 ℃/min 升温到 300 ℃,保持 4 min。载气:高纯 He,流速 1 mL/min,使用 SCAN 模式定性, SIM 模式定量。用内标法计算 PAHs 浓度。

1.6 质量控制与质量保证

按照 US EPA 方法,通过测定样品平行样、空白样、基质加标样,对试验过程进行质量保证与控制。对每个样品都加入替标,以控制整个试验分析过程中的回收率。沉积相的回收率为 76.34%~120.14%,水相的回收率为 75.81%~118.53%,悬浮颗粒相的回收率为 72.39%~118.89%。结果进行空白和回收率校正。

2 结果与分析

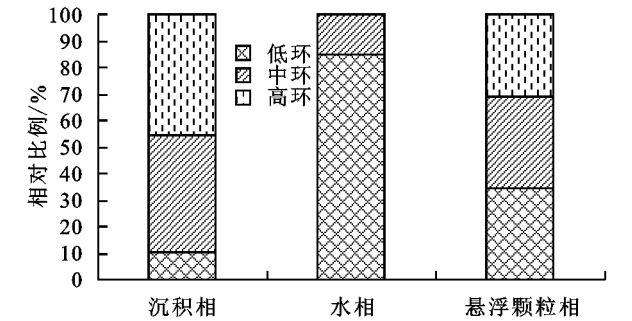
2.1 芜湖市景观水体中多环芳烃含量与组分特征

芜湖市景观水体沉积相中 Σ_{16} PAHs 质量浓度为 43.48~6 388.40 ng/g,平均质量浓度为 1 307.47 ng/g,水相中 Σ_{16} PAHs 的质量浓度为 0.08~52.23 ng/L,平均质量浓度为 8.60 ng/L,悬浮颗粒相中 Σ_{16} PAHs 的质量浓度为 2.46~60.46 ng/L,平均质量浓度为 13.71 ng/L(表 1)。沉积相中低环(2,3 环)所占比重为 10.27%,中环(4 环)所占比重为 44.23%,高环(5,6 环)所占比重为 45.49%;水相中低环占 84.94%,中环占 15.06%;悬浮颗粒相中低环占 34.41%,中环占 34.4%,高环占 31.19%(图 2)。总体来说,低环组分主要分布在水相中,中高环组分主要分布在沉积相中。单体 PAH 而言,沉积相中 Fla 含量最高,水相中 Nap 浓度最高,悬浮颗粒相中 Phe 浓度最高,这主要是由于 PAHs 的特性所致,随着苯环数的增多,PAHs 的亲脂性和疏水性相应增强。

表 1 芜湖市景观水体不同介质 PAHs 的浓度范围

物质	环数	沉积相			水相			悬浮颗粒相		
		含量范围/ (ng·g ⁻¹)	平均值/ (ng·g ⁻¹)	检出率/ %	含量范围/ (ng·g ⁻¹)	平均值/ (ng·g ⁻¹)	检出率/ %	含量范围/ (ng·g ⁻¹)	平均值/ (ng·g ⁻¹)	检出率/ %
萘(NaP)	2	Nd~653.51	28.25	48	Nd~23.71	11.86	86	Nd~4.38	2.19	83
蒽(Acy)	3	Nd~34.85	5.72	83	0.07~5.87	2.97	100	Nd~0.28	0.14	41
二氢蒽(Ace)	3	Nd~11.48	2.45	83	Nd~9.98	4.99	66	Nd~0.63	0.32	79
芴(Flu)	3	Nd~53.27	9.63	87	Nd~12.10	6.05	55	Nd~1.40	0.70	76
菲(Phe)	3	Nd~412.20	64.37	87	Nd~12.10	6.05	10	Nd~9.33	4.67	83
蒽(Ant)	3	Nd~142.18	19.89	97	Nd~1.39	0.70	14	Nd~0.97	0.49	70
荧蒽(Fla)	4	0.41~937.51	180.96	100	Nd~1.33	0.67	3	Nd~7.52	3.76	93
芘(Pyr)	4	Nd~771.44	147.24	97	Nd~6.29	3.15	10	Nd~5.33	2.67	90
苯并[a]蒽(BaA)	4	0.86~619.26	108.08	100	Nd~10.61	5.31	3	Nd~6.28	3.14	69
䓛(Chr)	4	2.81~565.57	124.75	100	Nd~14.82	7.41	24	Nd~6.06	3.03	86
苯并[b]荧蒽(BbF)	5	2.16~682.59	134.54	100	Nd~0.48	0.24	10	0.05~8.54	4.30	100
苯并[k]荧蒽(BkF)	5	2.03~499.95	94.87	100	Nd	0	0	Nd~3.06	1.53	66
苯并[a]芘(BaP)	5	0.85~657.62	114.39	100	Nd	0	0	Nd~3.04	1.52	72
茚并[1,2,3,cd]芘(Inp)	6	2.87~555.42	104.40	100	Nd	0	0	Nd~4.94	2.47	86
二苯并[ah]蒽(DBA)	5	0.33~120.01	22.06	100	Nd	0	0	Nd~1.09	0.55	45
苯并[a]芘(Bghip)	6	2.07~518.38	106.77	100	Nd	0	0	Nd~4.55	2.28	90
TPAHs	—	43.48~6388.40	1307.47	—	0.08~52.23	8.60	—	2.46~60.46	13.71	—

注:Nd 表示未检出。



为了更好地了解本研究区的污染程度,选择一些河流、湖泊的 PAHs 浓度进行比较。从表 2 可以看出:(1)本研究中沉积相 PAHs 浓度大于杭埠—丰乐河、大冶湖等地,这可能与研究区位于主城区有关,主城区人类生活、交通、工农业生产等都会排放大量 PAHs 污染物;(2)本研究中沉积相 PAHs 浓度远低于太湖,主要由于太湖周围城市众多,人口密集排放大量污染物,同时太湖水产养殖也会造成 PAHs 污染;(3)本研究中沉积相 PAHs 浓度与珠三角、巢湖

图 2 芜湖市景观水体中各介质不同环数 PAHs 的相对比例

等地浓度相当。悬浮颗粒相和水相 PAHs 污染浓度与其他地区比较均处于较低水平。因此从比较结果来看,芜湖市水体污染总体上处于低到中等水平。

2.2 芜湖市景观水体中多环芳烃在不同功能区的分布特征

由于每个城市内部地域结构不同,人口、交通、工商业布局差异,导致 PAHs 浓度分布存在差异。本研究结果表明 PAHs 污染呈现的规律为老工业区>商业区>住宅区>文教区。21,22,23 号样点均分布在保兴埠,属于芜湖市老工业区。上世纪 80 年代以

来保兴埠流域工厂企业迅速发展,造纸厂、印染厂等重污染企业污水直接排放到保兴埠,同时两岸违法建设现象严重,生活垃圾、建筑垃圾也不断加重保兴埠流域污染。24 号样点位于镜湖,属于商业区的代表,污染严重,主要是由于市区商业中心人口、交通等十分稠密,向镜湖大量排放污染物。住宅区除 27 号样点汀棠公园以外 PAHs 污染均适中。经实地考察发现最近几年汀棠公园四周在修路可能会带来大量的 PAHs 污染。文教区包括公园、绿地、学校等由于远离污染排放源,PAHs 污染程度最轻。

表 2 国内外不同地区水体 PAHs 污染对比

沉积相			悬浮颗粒相			水相		
区域	浓度范围/ (ng·g ⁻¹)	平均值/ (ng·g ⁻¹)	区域	浓度范围/ (ng·g ⁻¹)	平均值/ (ng·g ⁻¹)	区域	浓度范围/ (ng·g ⁻¹)	平均值/ (ng·g ⁻¹)
珠江三角洲 ^[7]	217.00~2680.00	1028.00	Macao water column ^[18]	92.46~256.03	—	钱塘江 ^[20]	2436.00~9663.00	5538.50
杭埠—丰乐河 ^[15]	71.30~3372.00	938.00	Baitertang water column ^[18]	163.63~431.35	—	太湖 ^[14]	63.50~393.90	161.30
大冶湖 ^[16]	35.94~2032.73	940.61	太湖 ^[14]	167.00~4358.20	1154.7	大冶湖 ^[16]	27.94~242.95	107.77
巢湖 ^[17]	109.70~6245.80	908.51	东海 ^[19]	701.00~392.00	—	巢湖 ^[17]	95.60~370.10	170.71
太湖 ^[14]	940.80~7398.30	3659.30	本研究	2.46~50.69	12.58	本研究	0.08~52.20	8.67
本研究	14.40~6346.50	1307.50						

2.3 芜湖市景观水体中多环芳烃与 TOC 和 BC 的相关性

水体沉积物和悬浮颗粒物的性质会使其所吸附的有机污染物受到影响。有机质和 BC 能够大量吸附有机污染物,有研究表明 BC 的吸附性能要大于一般有机质的吸附能力^[11]。本研究对芜湖市景观水体沉积相和悬浮颗粒相的 PAHs 与 TOC 以及不同形态的 BC 进行了相关分析,结果见表 3 和表 4。结果表明,沉积相中 TOC 与 PAHs 的相关性显著,尤其

是与高环 PAHs 的相关性。沉积物中有机质含量较高,PAHs 属于一类非极性、疏水性物质,随着苯环数的增加,PAHs 的辛醇—水分配系数会提高,导致高环 PAHs 偏向于吸附在沉积物有机质中。低环 PAHs 与 TOC 的相关性较差尤其是 Nap,Nap 是由 2 个苯环所构成的有机污染物,其化学性质较其他环数 PAHs 活泼,吸附性能较差,而且 Nap 的疏水性较弱,这些都可能导致沉积相中 Nap 含量较低。

表 3 芜湖市景观水体中沉积相和悬浮颗粒相 TOC、BC_{Gr} 和 BC_{CTO} 的浓度

样品	TOC/%	BC _{Gr} /(g·kg ⁻¹)	BC _{Gr} /TOC	BC _{CTO} /(g·kg ⁻¹)	BC _{CTO} /TOC
沉积相	23.69±14.02	7.63±5.87	0.31±0.11	2.74±1.25	0.15±0.14
悬浮颗粒相	1.91±1.03			0.11±0.06	0.07±0.06

注:表中数据为平均值±标准差。

表 4 芜湖市景观水体中沉积相和悬浮颗粒相 PAHs 与 TOC、BC 之间的相关性

样品	项目	2-Ring	3-Ring	4-Ring	5-Ring	6-Ring	LMW	HMW	∑ ₁₆ PAHs
沉积相	BC _{CTO}	-0.069	0.506**	0.478**	0.488**	0.491**	0.457*	0.490**	0.474**
	BC _{Gr}	0.206	0.750**	0.719**	0.702**	0.695**	0.726**	0.701**	0.719**
	TOC	0.230	0.596**	0.575**	0.568**	0.564**	0.589**	0.568**	0.582**
悬浮颗粒相	BC _{CTO}	0.162	0.370*	-0.116	-0.247	-0.159	0.295	-0.215	-0.052
	TOC	0.189	0.259	0.218	0.108	0.129	0.071	0.117	0.238

注:*表示显著相关(P<0.05);**表示极显著相关(P<0.01)。

沉积相中 BC 与高环 PAHs 的相关性优于与低环 PAHs 的相关性,这主要是由于 BC 比表面积大,吸附能力强,特别是对环数较高、极性较强的 PAHs 吸附作用更明显。此外,BC 具有复杂的孔隙结构会吸附大量 PAHs,甚至将其锢囚在孔隙内部而难解吸,也会增加 BC 与 PAHs 的相关性。研究表明,湿化学氧化法(BC_{Gr})

测定的 BC 主要是木炭和烟炱,而化学热氧化法(BC_{CTO})测定的 BC 主要是烟炱。本研究中 PAHs 与 BC_{Gr} 的相关性优于与 BC_{CTO} 的相关性,表明并不是所有的 PAHs 都是由烟炱携带的,木炭和其他有机碳也会携带大量 PAHs。木炭由于其具有较多的孔隙结构和较大的比表面积,可以吸附更多的 PAHs^[8],因此在考虑 PAHs 与

BC 的吸附解吸关系时有必要考虑木炭。悬浮颗粒相 PAHs 与 TOC、BC_{TCO} 之间没有明显的相关性。

3 芜湖市景观水体中多环芳烃的源解析

由于水相和悬浮颗粒相 PAHs 之间存在二次分配,在来源解析时将水相和悬浮颗粒相 PAHs 浓度相加进行分析。同时 PAHs 易受光降解,导致判源信息产生误差。因此,在源解析前对 PAHs 浓度进行光解校正,其原理为:

$$y_t = y_0 \exp(-\lambda \times t) \tag{1}$$

式中: y_0 为初始浓度 (ng/g, ng/L); y_t 为 t 时刻的浓度 (ng/g); λ 为光解速率常数。公式 (1) 可改写为:

$$y_0 = y_t \exp(\lambda \times t) \tag{2}$$

由公式 (2) 可以推出:

$$C'_i = C_i \exp(\lambda_i \times t) \tag{3}$$

式中: C'_i 为校正后浓度 (ng/g, ng/L); C_i 为观测浓度 (ng/g, ng/L); λ_i 为单体 PAH 化合物 i 的光解速率常数 (h^{-1}); t 为光解暴露时间,取值 3 d,平均每天照光 12 h。

3.1 特征比值法 (MOR)

MOR 法被广泛运用于 PAHs 的来源解析。通常用 PAHs 的同分异构体的比值来判断 PAHs 的来源,如: $\text{Inp}/(\text{Inp} + \text{Bghip})$ 、 $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 、 $\text{Fla}/$

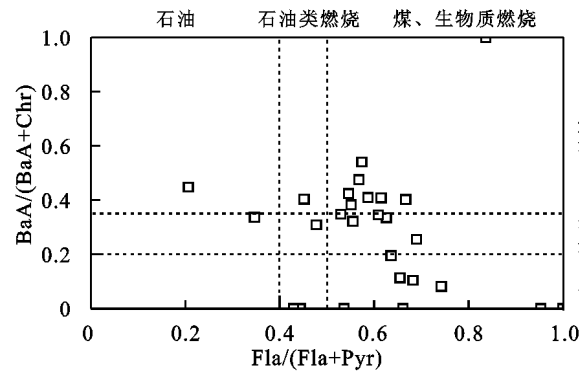


图 3 芜湖市景观水体中悬浮颗粒相加水相 PAHs 的来源特征比值

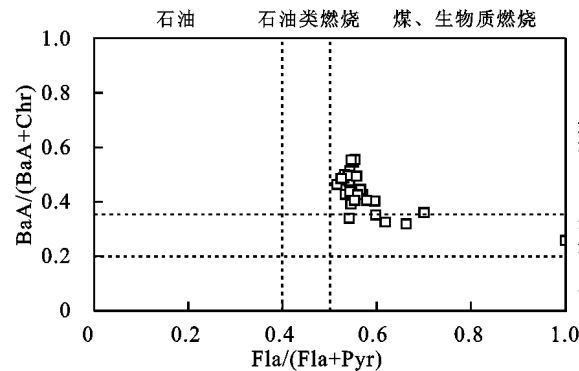


图 4 芜湖市景观水体沉积相 PAHs 的来源特征比值

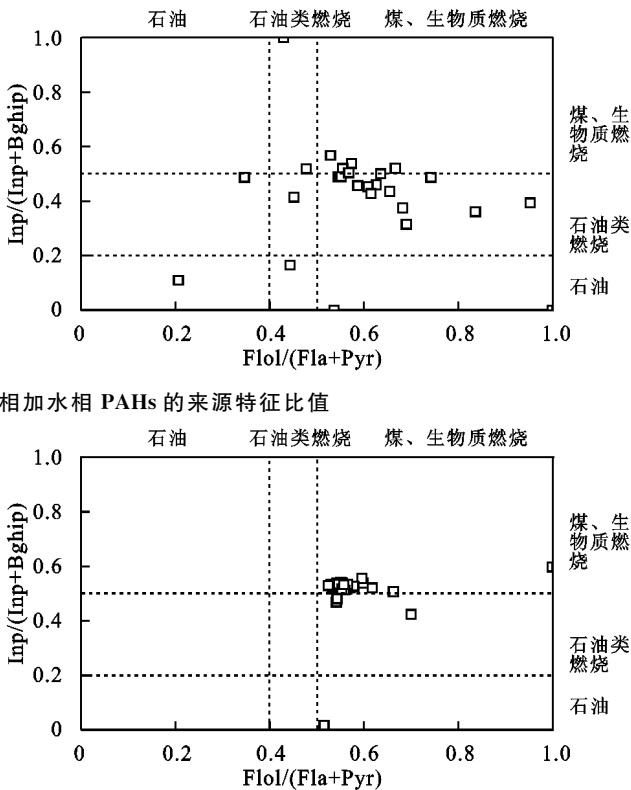
3.2 正定矩阵因子分解法 (PMF)

采用美国环保署推出的 PMF 5.0 模型对芜湖市景观水体 PAHs 进行来源解析。PMF 模型可视为 $i \times j$ 维的矩阵 X , 方程式为:

$(\text{Fla} + \text{Pyr})^{[21]}$ 。判断方法为: $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) < 0.4$ 表示石油泄漏等石油源; $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 介于 $0.4 \sim 0.5$ 之间表示石油等液化化石燃料燃烧源; $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) > 0.5$ 表示煤炭、木材等生物质燃烧来源。 $\text{Inp}/(\text{Inp} + \text{Bghip})$ 主要用来区分燃煤源和燃油源, $\text{Inp}/(\text{Inp} + \text{Bghip}) \leq 0.5$ 表示石油燃烧源; $\text{Inp}/(\text{Inp} + \text{Bghip}) > 0.5$ 表示燃煤源。 $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 主要用来区分石油源和燃烧源, $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr}) < 0.2$ 表示石油及相关产品的泄漏; $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 介于 $0.2 \sim 0.35$ 之间表示石油类泄漏和燃烧混合来源; $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr}) > 0.35$ 表示燃烧源。

从图 3 可以看出, $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 结果表明悬浮颗粒相加水相 PAHs 主要来源于燃烧来源及混合来源; $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 结果表明主要来源于煤、生物质燃烧; $\text{Inp}/(\text{Inp} + \text{Bghip})$ 比值结果表明主要来源于石油类燃烧及煤、生物质燃烧。

从图 4 可知, $\text{Inp}/(\text{Inp} + \text{Bghip})$ 、 $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 、 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 比值均表明沉积相 PAHs 主要来源于煤、木材等生物质燃烧,部分采样点属于混合来源,这主要由于主城区人口稠密,居民生活燃煤以及工农业生产会产生大量 PAHs。



$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \tag{4}$$

式中: i 为样品数; j 为测定的污染物种类; p 为 PMF 模型找到的合适的因子数; f 为每个源的成分矩阵; g 为样品中每种污染物的贡献矩阵; e_{ij} 为每个样品/污

染物种类的残差。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (5)$$

式中: Q 为累积残差, PMF 模型运算的结果求最优解即求 Q 最小; u_{ij} 为每个样品/污染物种类的不确定性, 计算公式为:

$$u_{ij} = \begin{cases} \frac{5}{6} \times \text{MDL}_j & X_{ij} \leq \text{MDL}_j \\ \sqrt{(E_j \times X_{ij})^2 + (\text{MDL}_j)^2} & X_{ij} > \text{MDL}_j \end{cases} \quad (6)$$

式中: MDL_j 是方法检出限(ng/g); E_j 是测定的不确定百分数; X_{ij} 是每个样品/污染物的浓度(ng/g , ng/L)。

对每个 PMF 模型都运行 20 次, 选择因子数 p , 从 3~7 不断尝试并检查累积残差值 Q 的大小。选择最优结果并分析 PAHs 的来源, 与 PAHs 浓度进行多元线性回归计算其不同来源的贡献率, 结果见图 5 和表 5。

对于沉积相 PAHs 来说, 因子 1 主要以低环 PAHs 为主, 包括 Nap、Ace、Flu 等, 表明主要来源于石油泄漏与挥发, 贡献率为 22.62%; 因子 2 以 Acy、Phe、Ant、Fla、Pyr、BaA、Chr 等化合物为主, 表明主要来源于煤、生物质燃烧等, 贡献率为 50.66%; 因子 3 以高环 PAHs 为主, 表明主要来源于油类燃烧, 贡献率达 26.72%。对于悬浮颗粒相加水相 PAHs 来说, 因子 1 以高环 PAHs 为主, 表明主要来源于石油、化石燃料及其相关产品的燃烧, 贡献率达 9.36%; 因子 2 以 Nap、Ace、Flu、Phe、Ant 等化合物为主, 表明主要来源于生物质燃烧, 贡献率为 52.51%; 因子 3 以 Fla、Pyr、Bap 为主, 表明主要来源于煤、石油类燃烧, 贡献率达 38.13%。与特征比值法计算的结果较为相似, 均表明芜湖市景观水体 PAHs 主要来源于煤、木材等生物质燃烧以及少量的石油、化石燃料的燃烧污染。

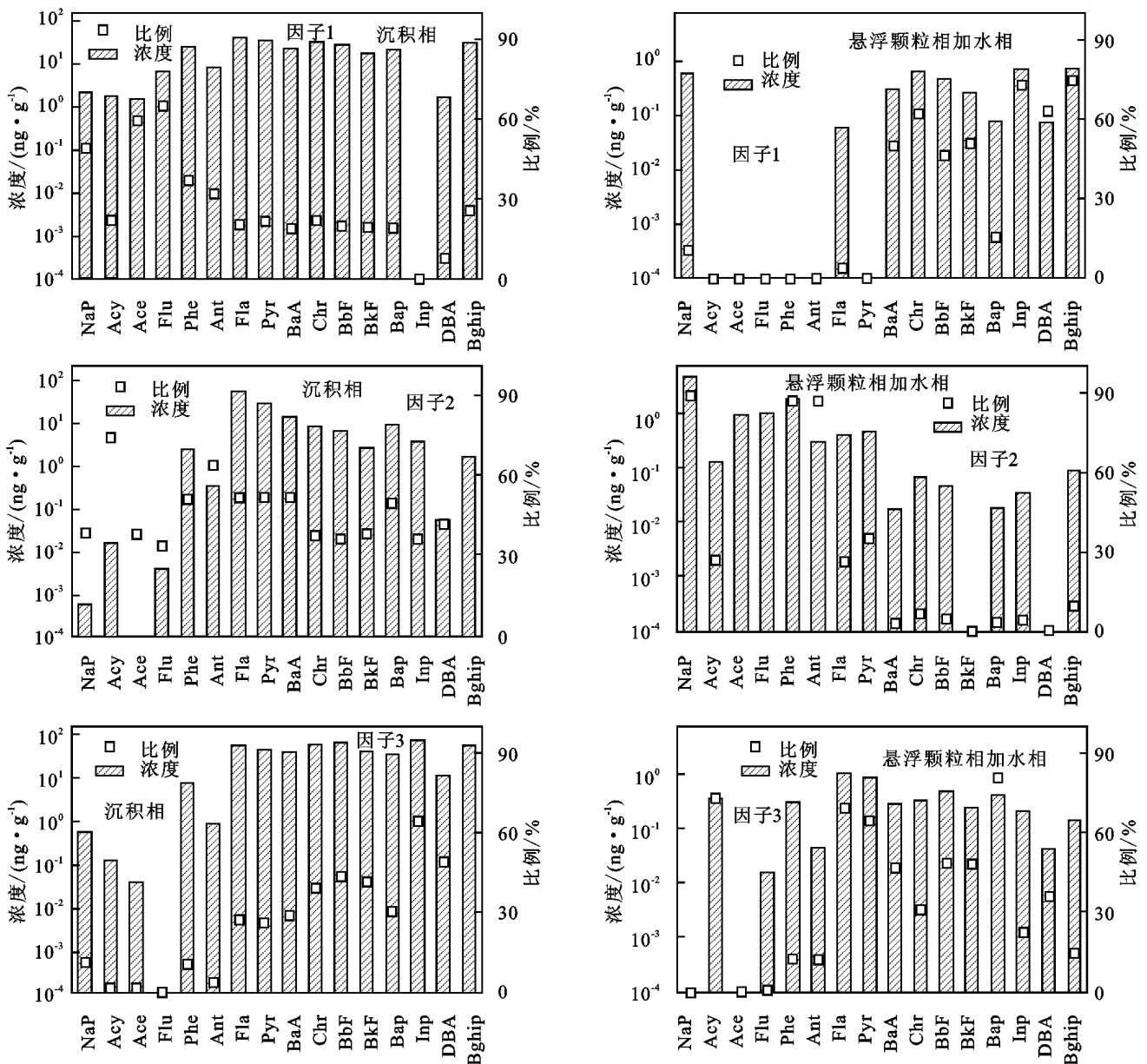


图 5 PMF 解析沉积相和悬浮颗粒相加水相 PAHs 来源的成分谱图

表 5 PMF 解析的 3 种 PAHs 来源的相对贡献率

单位：%

样品	石油挥发 与泄漏	生物质 燃烧	煤、石油 燃烧
沉积相	22.62	50.66	26.72
悬浮颗粒相加水相	9.36	52.51	38.13

4 芜湖市景观水体中多环芳烃的生态风险评价

4.1 基于效应区间值进行生态风险评价

沉积相 PAHs 的生态风险评价采用的是 Long 等^[22]提出的用于河口和海洋沉积物中有机污染物潜在生态风险的效应区间低值(ERL)和效应区间中值(ERM)。由于高环的 BbF、BkF、Inp、Bghip 毒性较强,存在于环境中会产生一定的副作用,所以没有最低安全

表 6 芜湖市景观水体沉积相中 PAHs 的质量基准评价

单位:ng/g

化合物	效应区间 低值 ERL	效应区间 中值 ERM	最大值 MAX	平均值 AVE	超过 ERL 值点位	超 ERM 值点位
Nap	160	2100	653.5	28.25	扁担河 6	—
Acy	16	500	34.85	5.72	保兴埠 21,22,镜湖 24,汀棠 27	—
Ace	44	640	11.48	2.45	—	—
Flu	19	540	53.27	9.63	扁担河 6,保兴埠 21,22,23,镜湖 24,汀棠 27	—
Phe	240	1500	412.2	64.37	汀棠 27	—
Ant	85.3	1100	142.2	19.89	—	—
Fla	600	5100	937.5	180.90	保兴埠 21,镜湖 24,汀棠 27	—
Pyr	665	2600	771.4	147.20	镜湖 24,汀棠 27	—
BaA	261	1600	619.3	108.10	扁担河 6,保兴埠 21,镜湖 24,汀棠 27	—
Chr	384	2800	565.6	124.70	镜湖 24,汀棠 27	—
Bap	430	1600	682.6	135.50	镜湖 24,汀棠 27	—
DBA	63.4	260	120.0	22.06	保兴埠 21,镜湖 24,汀棠 27	—

4.2 基于风险熵值进行生态风险评价

本研究中水相和悬浮颗粒相 PAHs 的生态风险评价采用风险熵值法,此方法是基于 Long 等^[22]提出的风险效应区间值和 Kalf^[23]提出的风险熵值(RQ),Cao^[24]将 PAHs 的毒性当量因子与 Kalf^[23]的风险熵值相结合并优化而建立的,成功运用于水体 PAHs 生态风险评价。公式为:

$$RQ=C_{PAHs}/C_{QV}$$

(7)

式中: C_{PAHs} 为介质中 PAHs 浓度(ng/g,ng/L); C_{QV} 为相应介质中 PAHs 风险标准值^[23],采用 Cao^[24]经过毒性当量系数改进后的最低风险浓度值(NCs)和最高风险浓度值(MPCs)。公式(7)则改写为:

$$RQ_{NCs}=C_{PAHs}/C_{QV(NCs)}$$

(8)

$$RQ_{MPCs}=C_{PAHs}/C_{QV(MPCs)}$$

(9)

式中: RQ_{NCs} 代表低风险熵值; RQ_{MPCs} 表示高风险熵值; $C_{QV(NCs)}$ 表示相应介质中 PAHs 的低风险浓度值; $C_{QV(MPCs)}$ 表示相应介质中 PAHs 的高风险浓度值。

16 种 PAHs 的总风险熵值公式为:

值。表 6 列出了除此以外的 12 种 PAHs 的 ERL 和 ERM。当污染物浓度低于 ERL 时表明生态风险程度较低;当污染物浓度介于 ERL 和 ERM 之间时表明具有一定程度的生态风险性,即偶尔会产生负面效应;当污染物浓度高于 ERM 时表明生态风险程度较高,负面效应明显。从表 6 可以看出,所有的点位 PAHs 浓度都没有超过 ERM 值,表明芜湖市景观水体沉积物没有达到严重污染水平。但是,其中 6,21,22,23,24,27 号点位有多种化合物浓度超过 ERL,可能存在潜在的生态风险。尤其是 24,27 号点位除 Nap、Ace、Ant 以外的化合物都超过 ERL,生态风险性较大,对生物会产生一定的毒副作用。BbF、BkF、Inp、Bghip 等没有最低安全值的化合物均在沉积物样品中检出。因此,芜湖市景观水体生态风险问题较为严重,因加以重视。

$$RQ_{\sum PAHs(NCs)}=\sum_i^{16}RQ_{i(NCs)}$$

$$(RQ_{i(NCs)}\geq 1)$$

(10)

$$RQ_{\sum PAHs(MPCs)}=\sum_i^{16}RQ_{i(MPCs)}$$

$$(RQ_{i(MPCs)}\geq 1)$$

(11)

生态风险等级划分标准为: $RQ_{NCs}<1$ 表示研究区 PAHs 处于低污染水平; $RQ_{NCs}>1$ 且 $RQ_{MPCs}<1$ 表示研究区 PAHs 处于中等污染水平; $RQ_{NCs}>1$ 且 $RQ_{MPCs}>1$ 表示研究区 PAHs 处于严重污染程度。从表 7 可以看出,16 种单体 PAHs 的低风险熵值均大于 1,处于中等污染水平,具有一定的生态风险。悬浮颗粒相 PAHs 的 $RQ_{\sum PAHs(NCs)}$ 介于 1.60~330.37, $RQ_{\sum PAHs(MPCs)}$ 介于 0.02~3.30,其中 BaA 和 BbF 的高风险熵值也大于 1,在芜湖市水体中污染程度十分严重,亟需采取相关措施。水相 PAHs 除去未检测到的化合物其 $RQ_{\sum PAHs(NCs)}$ 位于 1.90~106.83, $RQ_{\sum PAHs(MPCs)}$ 位于 0.02~1.07。高于长江流域表层水体^[25],但低于草海部分水域水体^[13]PAHs 污染浓度。总体来说,芜湖市景观水体 PAHs 处于中等污染水平。

表 7 各单体 PAHs 的最低和最高风险熵

PAHs	NCs	MPCs	悬浮颗粒相		水相	
			RQ_{NCs}	RQ_{MPCs}	RQ_{NCs}	RQ_{MPCs}
萘(NaP)	12.0	1200	3.56	0.04	11.09	0.11
芴(Acy)	0.7	70	1.60	0.02	21.50	0.22
二氢芴(Ace)	0.7	70	5.77	0.06	31.10	0.31
芴(Flu)	3.0	300	3.99	0.04	7.37	0.07
菲(Phe)	3.0	300	20.15	0.20	5.89	0.06
蒽(Ant)	0.7	70	7.56	0.08	3.19	0.03
荧蒽(Fla)	0.7	70	66.47	0.66	1.90	0.02
芘(Pyr)	0.7	70	52.19	0.52	9.68	0.10
苯并[a]蒽(BaA)	0.1	10	162.55	1.63	106.83	1.07
䟽蒽(Chr)	3.4	340	7.72	0.08	5.52	0.06
苯并[b]荧蒽(BbF)	0.1	10	330.37	3.30	0	0
苯并[k]荧蒽(BkF)	0.4	40	36.43	0.36	0	0
苯并芘(BaP)	0.5	50	27.82	0.28	0	0
茚并[1,2,3,cd]芘(Inp)	0.4	40	59.46	0.59	0	0
二苯并[ah]蒽(DBA)	0.5	50	4.93	0.05	0	0
苯并花(Bghip)	0.3	30	86.86	0.87	0	0
$RQ\Sigma$ PAHs(NCs)	—	—	877.41	—	204.07	—
$RQ\Sigma$ PAHs(MPCs)	—	—	—	8.77	—	2.04

5 结 论

(1)芜湖市景观水体中沉积相 PAHs 以中高环为主,其中 Fla 的含量最高;水相 PAHs 以低环为主, Nap 的浓度最高;悬浮颗粒相中 Phe 的含量最高。

(2)PAHs 与 TOC、BC 均有明显相关性,尤其是高环 PAHs 与 BC_c 的相关性显著。

(3)同分异构体比值、PMF 结果表明芜湖市水体 PAHs 主要来源于木材、煤炭的燃烧排放以及少量的石油燃烧源。PMF 结果表明主要来源为生物质燃烧,其贡献率在沉积相为 50.66%,悬浮颗粒相加水相为 52.51%。

(4)生态风险评价显示芜湖市景观水体不同介质 PAHs 均处于中等污染水平,对当地的生物毒性具有潜在的风险。

参考文献:

[1] 朱青青,张宪,董姝君,等. 大气中持久性有机污染物在气相和颗粒相中的分配特征研究进展[J]. 环境化学, 2014,33(10):1629-1636.

[2] Lauenstein G G, Kimbroth K L. Chemical contamination of the Hudson-Raritan Estuary as a result of the attack on the World Trade Center: Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in mussels and sediment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2007,54(54):284-294.

[3] Li G, Lang Y, Wei Y, et al. Source contributions of PAHs and toxicity in reed wetland soils of Liaohu estuary using a CMB-TEQ method[J]. Science of the Total Environment, 2014,490:199-204.

[4] Adeleye A O, Jin H Y, Di Y, et al. Distribution and

ecological risk of organic pollutants in the sediments and seafood of Yangtze Estuary and Hangzhou Bay, East China Sea[J]. Science of the Total Environment, 2016, 541(1):1540-1548.

[5] Hawliczek A. Developmental toxicity and endocrine disrupting potency of 4 - azapyrene, benzo[b]fluorine and retene in the zebrafish Danio rerio [J]. Reproductive Toxicology, 2012,33(2):213-223.

[6] Zakaria M P, Takada H, Tsutsumi S, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs[J]. Environmental Science and Technology, 2002,36(9): 1907-1918.

[7] Santodonato J. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: Relationship to carcinogenicity[J]. Chemosphere, 1997, 34(4):835-848.

[8] 汪青. 土壤和沉积物中黑碳的环境行为及效应研究进展[J]. 生态学报, 2012,32(1):293-310.

[9] 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(5):955-972.

[10] Jonker M T O, Hawthorne S B, Koelmans A A. Extremely slowly desorbing polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and soot-like materials: Evidence by supercritical extraction[J]. Environmental Science and Technology, 2005,39(20):7889-7895.

[11] Yang Y, Liu M, Wang L L, et al. Sorption behavior of phenanthrene in Yangtze estuarine sediments: Sequential separation[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(5):1025-1031.