

黄河三角洲南部湿地表层土壤中多环芳烃的分布特征及生态风险评价

袁红明, 叶思源, 高茂生, 贺行良

(国土资源部海洋油气资源和环境地质重点实验室, 青岛 266071; 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071)

摘要: 对黄河三角洲南部湿地的表层土壤样品中的 16 种 EPA 优控的多环芳烃(PAHs)进行了定量分析, 结果表明表层土壤中 PAHs 总量范围为 70.58~1 826.12 ng/g (干重), 为低污染等级, 空间分布呈现出黄河现行流路南岸略高于北岸的特征。PAHs 含量与有机碳(TOC)存在线性正相关, 表层土壤样品中 PAHs 石油来源所占比重较大, 表现出以石油来源为主的混合源污染特征。该研究区 PAHs 尚未对生物造成显著负面影响, 潜在生态风险水平较低。

关键词: 黄河三角洲; 湿地; PAHs; 土壤; 生态风险

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A

黄河三角洲是中国暖温带最年轻、增长最快、景观变化最剧烈的湿地, 开发程度较低、发展潜力大。它不仅是鸟类迁徙的重要中转站, 还为多种生物提供食物、栖息和孵化场所, 它的发展、演化直接影响黄河三角洲地区生态环境的变化, 也会影响该地区的社会经济发展。

近年来, 国内学者已经对黄河及其三角洲的多环芳烃(PAHs)作了不少研究^[1-3], 但是, 针对黄河三角洲湿地的多环芳烃污染方面的研究还比较缺乏。本文对黄河三角洲南部湿地表层土壤中的多环芳烃进行了定量分析, 研究了多环芳烃的空间分布特征, 初步探讨了多环芳烃的来源及其生态风险水平, 可为黄河三角洲湿地生态系统环境质量评价和保护、治理提供基础数据。

收稿日期: 2010-12-01

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项滨海湿地生态系统的固碳能力探测与评价(2011111023); 国家自然科学基金资助(40872167); 国土资源部海洋油气资源和环境地质重点实验室开放基金资助(MRE200920)

作者简介: 袁红明(1973—), 男, 在读博士, 助理研究员, 主要从事有机地球化学、沉积学和古海洋学的研究工作。Email: hongming.yuan@hotmail.com

1 样品采集与测试

1.1 样品采集

2007 年 5 月, 在黄河三角洲南部湿地研究区(图 1)于野外采集表层 0~20 cm 土壤样品 11 个, 样品当天带回室内后冷冻保存(-20℃)至分析, 测试美国 EPA 优控的 16 项多环芳烃, 测试单位为中国地质调查局海洋地质试验检测中心。

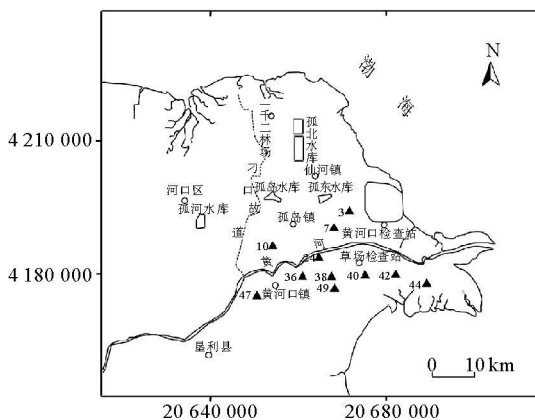


图 1 野外取样站位

Fig. 1 The study area and sampling locations

1.2 样品多环芳烃的测试

室内土壤样品经冷冻干燥后研磨、过筛。称取 20 g 样品包于抽提干净的滤纸中,加入回收率指示物,用 CH₂Cl₂ 索氏抽提 48 h,加活化铜片除 S。抽提液在旋转蒸发仪上浓缩,用正己烷进行溶剂交换,浓缩为约 1 mL。将浓缩液转移至硅胶-Al₂O₃ 净化柱(从下到上依次加入 6 cm 的 3% 去活化 Al₂O₃、12 cm 的 3% 去活化硅胶、1 cm 无水 Na₂SO₄) 中净化,分别用 10 mL C₆H₁₄、30 mL C₆H₁₄和 CH₂Cl₂ 的混合液(体积比 1 : 1)淋洗。将第 2 组分淋洗液分取一半浓缩为约 1 mL,在柔和高纯 N₂ 下,将样品转移至细胞瓶并定容为约 1.0 mL,用作测定多环芳烃。

在 Finnigan Trace DSQ2003 气相色谱-质谱联用仪上以选择离子扫描模式(SIM)进行测定。色谱柱为 J & W DB-5 石英毛细色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度 280 °C;升温程序:70 °C 保持 2 min,以 10 °C/min 升至 240 °C,再以 3 °C/min 程序升温至 290 °C,保留 5 min;载气(高纯 He),流速 1.0 mL/min,进样量 1 μL;不分流进样。质谱条件:电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;传输线温度 280 °C;离子源温度 250 °C;溶剂延迟 4 min;质量扫描范围 50~650 m/z,1 s/每次扫描;定量分析采用选择离子流模式(SIM),内标法定量。

1.3 样品有机碳(TOC)的测试

称取表层土壤样品 1 g,用 10%的盐酸浸泡 24 h,蒸馏水洗净至中性。在 60 °C 下烘干,于干燥器中平衡至恒重,取 10 mg 样品上元素分析仪测定 TOC 含量。

2 结果与讨论

2.1 多环芳烃含量与空间分布特征

表层土壤样品测试结果见表 1, EPA 优控的 16 种多环芳烃在研究区表层土壤中均有不同程度的检出, ΣPAHs 含量范围为 70.58~1 826.12 ng/g, 平均值为 432.01 ng/g, 按土壤 PAHs 污染分级(表 2)^[4]: 第 3、36、40、49 站位为未污染;第

7、10、24、38、44、47 站位为低污染;只有 42 站位为中等污染;没有高污染站位;该区 PAHs 总体污染水平较低。

表 1 研究区表层土壤多环芳烃和有机碳含量测试数据
Table 1 Concentrations of PAHs & TOC
in surface sediments

站位	采样地点	ΣPAHs	(2+3) 环	TOC
		/(ng/g)	PAHs/%	/%
07	垦利林场	313.78	77.4	0.34
10	军马场二分场	679.19	95.6	0.60
24	孤岛采油 23 队	301.15	81.8	0.17
42	南岸鸟岛东	1826.12	90.0	1.15
44	现行河道南侧	342.18	67.2	0.31
49	黄河农场畜牧 5 队	86.76	83.7	0.15
03	孤南 131 注水站	90.68	55.7	0.13
36	垦利联站	70.58	82.2	0.85
38	黄河农场第 3 分场	721.53	90.0	0.56
40	大汶流管理站	74.47	83.5	0.17
47	黄河口镇	245.62	84.7	0.11

表 2 土壤中多环芳烃污染程度分级
Table 2 Pollution degree of PAHs in soil

项目	土壤污染分级			
$\Sigma 16\text{PAHs}/(\text{ng/g})$	$0 \sim 10^2$	$10^2 \sim 10^3$	$10^3 \sim 10^4$	$> 10^4$
污染级别	未污染	低污染	中等污染	高污染

从空间分布上看, PAHs 总量最大值出现在 42 站位, 位于黄河现行流路南岸鸟岛附近, 站位附近的采油机可能是导致局部含量较高的原因, 属点源污染; 站位 7、10 及 47 处在人口较为密集的孤岛镇和黄河口镇附近, 含量偏高可能是人类活动影响所致, 黄河南岸和北岸的 PAHs 平均含量分别为 458.5 ng/g 和 361.2 ng/g, PAHs 总体空间分布表现为南岸略高于北岸。

2.2 表层土壤中多环芳烃与有机碳的关系

PAHs 进入土壤表面后, 可通过分配(土-气交换作用)、降解(生物降解、光降解)、迁移(渗漏)等过程最终影响到它们在土壤里的含量。PAHs 是一种非极性疏水物质, 极易吸附在土壤的有机

质中。研究指出,土壤 TOC 的含量是影响 PAHs 含量的主要因素,土壤 TOC 含量越高,PAHs 的含量也越高。Jones 等的研究显示,土壤 TOC 与 PAHs 含量之间有很好的相关性^[5]。

南部湿地黄河现行流路南岸的 TOC 含量为 0.11%~1.15% (表 1),其总体分布特征与 PAHs 总量基本一致,本文对 PAHs 总量和 TOC 进行了线性回归分析(图 2),发现 PAHs 含量和 TOC 含量呈正相关($R^2=0.58$),表明表层土壤中的有机物质在控制 PAHs 归宿上起了一定作用。

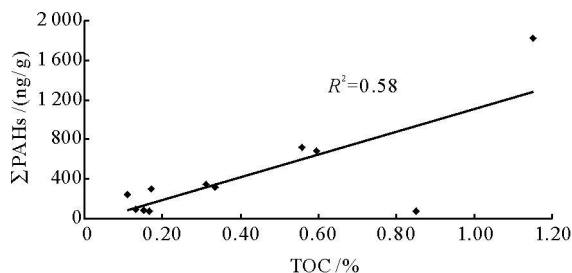


图 2 表层土壤中多环芳烃与有机碳的关系

Fig. 2 Correlation of PAHs and TOC in surface soil

2.3 表层土壤中多环芳烃的来源

除自然成因外,PAHs 主要来自人类活动及能源利用过程。通常用 PAHs 的 2~3 环和 4 环以上环数的相对丰度来估测该区的多环芳烃的来源,4 环及其以上的具有高分子量的 PAHs 主要来源于化石燃料高温燃烧,而低分子量(2~3 环)的则多来源于石油类污染^[6]。图 3 为表层土壤中不同分子量 PAHs 的相对分布,其中低分子量 PAHs 明显高于高分子量,可见,黄河三角洲南部湿地表层土壤中的 PAHs 主要来源石油类的污染,而热解来源 PAHs 所占比例相对较低。

PAHs 的来源可用 3~5 环的同分异构体化合物的分子量区分,将 PAHs 划分为 5 组:① M178 组表示分子量为 178 的菲、蒽组合;② M202 组表示分子量为 202 的荧蒽、芘组合;③ M228 组表示分子量为 228 的苯并[a]蒽、䓛组合;④ M252 组表示分子量为 252 的苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘组合;⑤ M276 组表示分子量为 276 的茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[ghi]花组合。这些化合物组合可以作为物质来源指示,当 3 环的菲系列化合物相对 4 环以上的化合

物呈优势分布时,则表明以石油源输入为主的来源特征^[7];当分子量为 202、228 和 252 的 PAHs 组合占优势时,PAHs 来源于汽油燃烧释放的生成物和烟道颗粒物;当分子量为 202 和 252 的 PAHs 组合占优势时,PAHs 来源于炉煤灰;分子量为 178 的 PAHs 组合占优势时,PAHs 来源于燃料油^[8]。

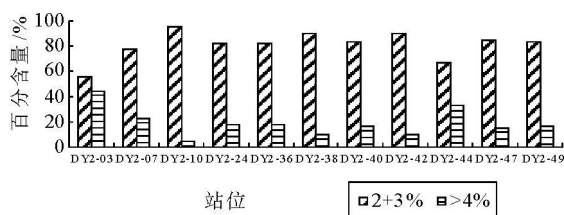


图 3 表层土壤中不同环数的多环芳烃的分布

Fig. 3 Distribution of different ringed PAHs in surface Soil

如图 4 所示,各站位以 M178 组为主,且占各站位 PAHs 总量的 50% 以上,说明研究区 PAHs 污染主要来源于石油类污染,这是由于该地区有中国第 2 大油田胜利油田,采油机分布广泛,不可避免地在开采和运输过程中发生泄漏造成污染;另外本区人口较密集地区只有孤岛镇和黄河口镇,其他大部分地区多为棉田或芦苇地,故燃烧来源 PAHs 污染较少。总之,本区 PAHs 污染是以石油源为主的混合源污染。

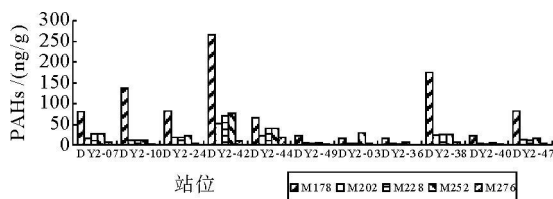


图 4 表层土壤中不同分子量组多环芳烃的分布特征

Fig. 4 Distributing characteristics of PAHs in different molecular weight in surface soil

2.4 多环芳烃污染的风险评价

Long 等^[9]在总结前期大量实地研究的基础上,提出用于确定海洋与河口沉积物中有机污染物的潜在生态风险的效应区间低值 (effects range low, ERL, 生物有害效应几率 < 10%) 和效

应区间中值(effects range median, ERM, 生物有害效应几率> 50%), 两者又被视为沉积物质量的生态风险标志水平(guidelines)。借助 ERL 和 ERM 可评估有机污染物的生态风险效应: 若污染物浓度< ERL, 则极少(rarely) 产生负面生态效应, 若污染物浓度在两者之间, 则偶而(occasionally) 发生负面生态效应; 若污染物浓度> ERM, 则经常(frequently) 会出现负面生态效应。结果表明(表 3), 黄河三角洲南部湿地表层土壤中了笏值稍高于 ERM 值, 可能对该区的生物产生负效应, 应予以高度重视; 其他 11 种 PAHs 及 PAHs 总量都远低于 ERL 值, 表明该区域内的 PAHs 尚未对生物造成不利的影响, 其潜在生态风险水平较低。

表 3 沉积物中有机污染物的风险评价指标			
Table 3 Risk assessment index of organic pollution in sediments			
/(ng/ g)			
PA Hs	评价指标		本文中的 PAHs
	ERL	ERM	
萘	160	2 100	6. 72~ 636. 45
苊烯	44	640	2. 9~ 78. 94
苊	16	500	3. 07~ 45. 92
菲	240	1 500	12. 44~ 236. 72
蒽	85. 5	1 100	3. 51~ 29. 18
芴	19	540	13. 6~ 592. 8
荧蒽	600	5 100	2. 8~ 28. 28
芘	665	2 600	0. 69~ 21. 73
苯并(a) 蒽	261	1 600	2. 19~ 71. 63
䟽	384	2 800	
苯并(a) 芘	430	1 600	4. 71~ 69. 2
二苯并(a, h) 蒽	63. 4	260	1. 36~ 4. 3
Σ PAHs	4 022	44 792	70. 58~ 1 826. 12

与国内外湿地及河口表层沉积物的相关研究(表 4) 对比, 本区 PAHs 总量高于香港米埔沼泽和黄河三角洲北部湿地, 低于长江口、珠江三角洲、胶州湾、美国南卡罗莱纳沼泽和伊丽莎白河湿地, 与伊拉克沼泽含量接近, 可见本地区 PAHs 污染水平相对较低。

3 结论

(1) 黄河三角洲南部湿地表层土壤 11 个样品中, PAHs 总量范围为 70. 58 ~ 1826. 12 ng/ g, 为低污染等级, 其空间分布表现为南岸略高于北岸;

表 4 国内外湿地多环芳烃污染水平比较	
Table 4 Comparison of organic pollution in sediments with other places	
	/(μg/ g)
研究区	PAHs 总量
伊拉克沼泽	0. 59~ 2. 07
美国南卡罗莱纳沼泽	0. 069~ 37
伊丽莎白河湿地	1. 2 ~ 22. 2
长江口	0. 263~ 6. 372
珠江三角洲	1. 17~ 21. 329
胶州湾	0. 082 ~ 4. 567
香港米埔沼泽	0. 18~ 0. 83
黄河三角洲北部湿地	0. 027~ 0. 129
本研究区	0. 071~ 1. 826

注: 数据来源于参考文献[10- 15]

(2) 回归分析显示 PAHs 含量和 TOC 含量呈线性正相关($R^2=0. 58$), 表明表层土壤中的有机物质在控制 PAHs 归宿上起了一定作用;

(3) 源分析表明表层土壤中 PAHs 是以石油来源为主的混合源污染;

(4) 生态风险评价显示: 11 种优控 PAHs 及总 PAHs 含量远低于 ERL 值, 表明该区域内的 PAHs 尚未对生物造成不利的影响, 其潜在生态风险水平较低; 只有芴含量高出 ERM 值, 会对该区的生物产生负效应, 应予以高度重视; 与国内外河口及湿地相关研究相比, 本区 PAHs 污染水平较低。

参考文献:

[1] 罗雪梅, 刘昌明, 何孟常. 黄河沉积物中多环芳烃的分布特征及来源分析[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2): 48- 65.
[2] 李任伟, 李 原, 张淑坤, 等. 黄河三角洲沉积物烃类污染及来源[J]. 中国环境科学, 2001, 21(4): 301- 305.
[3] 罗雪梅, 何孟常, 刘昌明. 黄河三角洲地区湿地土壤对多环芳烃的吸附特征[J]. 环境化学, 2007, 26(2): 125- 129.

- [4] 刘 颖. 上海市土壤和水体沉积物中多环芳烃的测定方法、分布特征和源解析[D]. 上海: 同济大学, 2008.
- [5] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S, et al. Organic contaminants in welsh soils: polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Science and Technology*, 1989, 23: 540-550.
- [6] Baumard P, Budzinski H, Michon O. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1998, 47: 77-90.
- [7] Wagrowski D M, Ronald A H. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban, and rural vegetation[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 279-282.
- [8] Mark B Y, Robie W M, 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.
- [9] 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 sediment[J]. *Environmental Management*, 1995, 19(1): 81-9
- [10] Kimbrough K L, Dickhut R M. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon input to urban wetlands in relation to adjacent land use[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, 52: 1355-1363.
- [11] 刘 敏, 侯立军, 邹惠仙, 等. 长江口潮滩表层沉积物中多环芳烃分布特征[J]. *中国环境科学*, 2001, 21(4): 343-346.
- [12] 麦碧娴, 林 峥, 张 干, 等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究——多环芳烃和有机氯农药的分布特征[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(2): 192-197.
- [13] 杨永亮, 麦碧娴, 潘 静, 等. 胶州湾表层沉积物中多环芳烃的分布及来源[J]. *海洋环境科学*, 2003, 22(4): 38-43.
- [14] Liang Y, Tse M F, Young L, et al. Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments and fish at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong[J]. *Water Research*, 2007, 41: 1303-1311.
- [15] 袁红明, 赵广明, 庞守吉, 等. 黄河三角洲北部湿地多环芳烃分布与来源的初步研究[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2008, 28(6): 57-62.

DISTRIBUTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE SURFACE SOIL OF SOUTHERN WETLAND OF THE YELLOW RIVER DELTA AND ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT

YUAN Hongming, YE Siyuan, GAO Maosheng, HE Xingliang

(Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology,

Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China; Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China)

Abstract: The compounds of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soil of southern wetland in the Yellow River Delta were analyzed quantitatively. The total concentration of PAHs ranging from 70.58 to 1826.12 ng/g (dry weight) is in a level of low pollution. The spatial distribution of PAHs shows that in the south bank of the River, PAHs are a little higher than those in the North bank. The PAHs content distribution shows a linear relation with organic carbon (TOC) content. PAHs of oil source occupy a relatively great proportion in the sample, indicating that the pollution is mainly caused by petroleum. The risk assessment shows that this area is at a level of low ecological risk. There is no immediate damage to the living organisms for the time being.

Key words: the Yellow River Delta; wetland; PAHs; soil; ecological risk