韩尔瑄,李小水,秦世斌,等.沉积物中 PAHs 不可萃取组分及其对源解析的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3916-3924.
Han E X, Li X S, Qin S B, et al. Study on non-extractable residues of PAHs in sediments and their effects on source analysis [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3916-3924.

沉积物中 PAHs 不可萃取组分及其对源解析的影响

韩尔瑄[1],李小水[1*],秦世斌[2],刘威杰[3],李 欢[3],叶子杨[1],祁士华[1,3] (1.中国地质大学(武汉)地质微生物与环境全国重点实验室,湖北 武汉 430074；2.广西科学院生态环境研究所,广西 南宁 530007；3.中国地质大学(武汉)环境学院,湖北 武汉 430074)

摘要：以洞庭湖表层沉积物为研究对象,通过硅烷化与酸化组合法分析了样品中多环芳烃(PAHs)的不可萃取组分浓度,探究其对 PAHs 污染及来源解析研究的影响.结果表明,PAHs 不可萃取组分的引入显著改变了样品中 PAHs 的浓度和组成特征,使 3 环 PAHs 的占比由可萃取组分中的(19.78%±8.80%)升高到总浓度中的(32.97%±11.16%).PAHs 不可萃取组分占比与有机碳和粒度未呈现显著强相关性,更多是受目标物总浓度和污染来源的影响.来源解析表明,考虑不可萃取组分后,主要污染来源由交通排放源(46.91%)转变为生物质和煤炭燃烧源(40.70%).不可萃取组分对 PAHs 来源解析具有重要作用.

关键词：沉积物；多环芳烃；不可萃取组分；污染特征；来源解析
中图分类号：X132 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3916-09

Study on non-extractable residues of PAHs in sediments and their effects on source analysis. HAN Er-xuan[1], LI Xiao-shui[1*], QIN Shi-bin[2], LIU Wei-jie[3], LI Huan[3], YE Zi-yang[1], QI Shi-hua[1,3] (1.State Key Laboratory of Geomicrobiology and Environmental Changes, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China；2.Institute of Eco-Environmental Research, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China；3.School of Environment, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3916~3924

Abstract：Surface sediments of Dongting Lake were selected as the research object and the concentrations of non-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the samples were analyzed using a combination of silanization and acidification methods. The study aims to investigate the impact of non-extractable residues on the pollution levels and source analysis of PAHs. The inclusion of non-extractable residues significantly altered the concentration and compositional characteristics of PAHs in the samples, raising the proportions of 3-ring PAHs from (19.78% ± 8.80%) in extractable fractions to (32.97% ± 11.16%) in total concentrations. The proportions of non-extractable PAHs did not exhibit a significant strong correlation with organic carbon or particle size, but were more affected by the total concentration of targets and pollution sources. Source apportionment results revealed that, after considering non-extractable residues, the main pollution sources shifted from traffic emissions (46.91%) to biomass and coal combustion sources (40.70%). The non-extractable residues play an important role in the source analysis of PAHs.

Key words：sediment；polycyclic aromatic hydrocarbons；non-extractable residues；pollution characteristics；source apportionment

多环芳烃(PAHs)具有三致效应、可长距离迁移性及高生物累积性等特点[1-3].PAHs 主要来源于人为活动,包括化石燃料燃烧、车辆排放、垃圾焚化炉、炼油和焦炭/沥青生产等;此外,火灾和火山爆发等自然来源也有贡献[1,4].PAHs 的广泛来源使其在大气、土壤或沉积物、水体、生物体等多种环境介质中普遍存在.由于其疏水亲脂特性,自然水体中的 PAHs 倾向于被悬浮颗粒物吸附,并最终在表层沉积物中富集,使得沉积物成为 PAHs 在水生系统中的最终汇[3-6].

针对沉积物中 PAHs 的研究主要采用传统的耗竭式溶剂提取方法以测定样品中目标物的可萃取组分浓度,如索氏提取法、超声萃取法、加速溶剂萃取法等[7-9].然而,在经过这些耗竭式溶剂萃取方法充分提取后,样品中仍残留有大量的不可萃取态 PAHs;该组分被固定于沉积物的有机质及微/介孔结构中,仅能通过进一步破坏固体基质结构的方式释放出

收稿日期：2024-12-15
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42477420)
* 责任作者, 副研究员, lixsh@cug.edu.cn

来[10-12].文献指出,PAHs 不可萃取组分的形成是其在土壤/沉积物环境中的重要归宿之一,超过三分之一的目标物最终会转化为这种较难分析的形式[10].此外,该组分的形成受老化时间、目标物性质和样品特征等多重因素影响[13].先前研究尝试利用酸化或碱水解的方法来破坏固体基质结构从而释放不可萃取态 PAHs[14-15];然而,本课题组最近研究结果表明,单一处理方法难以定量回收土壤基质中的不可萃取态 PAHs,而将硅烷化与酸化处理相结合则可以显著提高该组分的检测精度[13].

尽管不可萃取组分已被公认为是 PAHs 在沉积物中的主要赋存形式之一,但由于其生态风险相对较低且提取与分析过程繁琐,导致相关研究较少.研究表明,不可萃取态 PAHs 在总浓度中占比显著(33.78%~57.44%),且以 2~3 环组分为主,其与可萃取态的比值可作为表征老化程度的重要指标,并对 PAHs 的历史沉积重建及定性源识别具有潜在影响[10,14-15].然而,当前研究仍存在以下局限:不可萃取态占比的影响因素及其对基于可萃取态浓度的分布特征和来源解析的影响机制尚不明晰;不可萃取组分的形成如何影响定量源评估仍缺乏探讨.

本研究以洞庭湖表层沉积物为研究对象,通过硅烷化与酸化组合法分析 PAHs 不可萃取组分浓度,探讨 PAHs 不可萃取组分的引入对传统的以可萃取组分为基础的空间分布格局和组成特征的影响;分析 PAHs 不可萃取组分占比的影响因素;结合同分异构体比值法和正交矩阵因子分解模型(PMF)研究 PAHs 不可萃取组分对定性和定量源解析的影响,以期为湖泊的环境管理和污染防控提供参考.

1　材料与方法

1.1　化学品和试剂

标准物质六甲基苯(HMB)、苊烯(Acy)、苊(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、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[a,h]蒽(DahA)、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)、苯并[g,h,i]苝(BghiP)、Ace-D10、Phe-D10、Chr-D12 和苝-D12(Perylene-D12)等购自 o2si 公司(美国)和 Supelco 公司(美国).正己烷和丙酮纯度均为农残级,购自赛默飞世尔(美国).无水硫酸钠购自国药集团,经马弗炉 450°C 烘烧 4h 后备用.分析级试剂过氧化氢(H_2O_2)、盐酸(HCl)、氢氟酸(HF)、六偏磷酸钠、二甲基亚砜、三甲基氯硅烷和吡啶等购自国药集团化学试剂有限公司.超纯水由 Heal Force(上海)净水系统生产.

1.2　样品采集及性质表征

洞庭湖由东、南、西 3 部分湖区组成,各湖区在水文条件、生态环境以及人类活动影响等方面存在显著差异.因此,将洞庭湖细分为东洞庭、南洞庭和西洞庭 3 个湖区进行针对性采样与分析.于 2024 年 3 月采集了 19 个表层沉积物样品(0~15cm),包含东洞庭湖区 7 个,南洞庭湖区 8 个,西洞庭湖区 3 个(图 1).所采集的沉积物样品用铝箔包裹后装入干净的聚乙烯密实袋内,以防止样品在运输过程中受到污染或发生性质变化.随后,样品被运回实验室并低温保存.

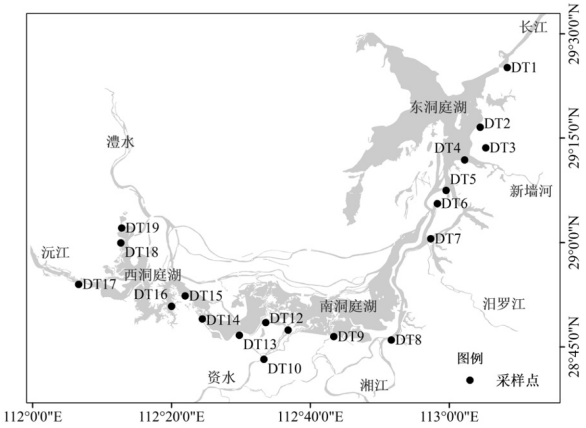


图 1　洞庭湖采样点位

Fig.1　Sampling sites of Dongting Lake

样品的粒度分布测定过程如下:在 0.30g 沉积物样品中加入 10mL 30% H_2O_2 溶液,于 70°C 条件下加热促使样品中的有机质充分反应;反应结束后静置 8h 以上,去除上清液;在剩余悬浊液内加入 10mL 0.05mol/L 的六偏磷酸钠溶液,超声 10min 后,将悬浊液置于激光粒度仪(Malvern Mastersizer 3000)中进行测定.沉积物样品的总有机碳(TOC)测定方式如下:在 0.30g 沉积物样品中缓慢加入 1mol/L 的盐酸溶液,直至溶液与样品充分接触无气泡产生,放入烘箱(60°C)烘干;使用德国 Elementar vario TOC cube 总有机碳分析仪定量分析.

1.3　样品提取与分析

1.3.1 样品提取 将沉积物样品自然风干后剔除贝壳、石子和水草等杂质,研磨并过筛(100 目,0.150mm).样品中PAHs可萃取组分和不可萃取组分的提取步骤参考本课题组之前的研究[13],简要步骤如下:在 1.0g 沉积物中加入 12mL 丙酮/正己烷混合液(7:5,*V*:*V*)超声萃取 15min.离心收集萃取液后,加入新的萃取液重复上述过程 2 次.合并 3 次萃取液并添加回收率指示剂,对样品进行净化和浓缩后,加入内标并采用气相色谱串联三重四级杆质谱(GC-MS/MS)进行分析,所测得目标物含量即为其可萃取组分浓度.经过上述有机试剂提取的沉积物,依次用硅烷化和酸化处理方法破坏有机和无机组分以释放目标物不可萃取组分.硅烷化方法的处理过程为:在干燥的沉积物中加入 2mL 二甲亚砜、200μL 三甲基氯硅烷和 10μL 吡啶,避光震荡 12h 后,3500r/min 离心分离上清液和沉积物颗粒.在上清液中加入 7mL 丙酮和 21mL 去离子水,并添加回收率指示剂以及 50mg 聚二乙烯基苯磁性颗粒以吸附溶液中的PAHs.吸附完成后,通过外加磁场收集磁性颗粒并采用丙酮/正己烷混合溶液(1:1,*V*:*V*)进行目标物的解吸.剩余沉积物颗粒干燥后,继续采用 HCl/HF 混合液(6mol/L)水浴震荡处理 4h(100r/min,60°C).去除酸溶液并将沉积物颗粒干燥后,加入回收率指示剂并用丙酮/正己烷混合液(1:1,*V*:*V*)超声萃取两次,离心收集萃取液.上述过程收集的萃取液经过净化、脱水和浓缩后,加入内标并采用 GC-MS/MS 进行分析.经硅烷化和酸化处理后,萃取分析所测得目标物含量的总和即为其不可萃取组分浓度.

1.3.2 样品分析 采用 GC-MS/MS 分析样品中的PAHs,目标物包含 Acy、Ace、Flu、Phe、Ant、Fla、Pyr、BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、DahA、IcdP、BghiP 等 15 种 PAHs.仪器采用毛细管柱(DB-5ms,30m×250μm×0.25μm, Agilent Technologies)进行目标物分离,载气为纯度≥99.999%的氦气,稳定流速 1.1mL/min.柱箱升温程序为:初始温度 80°C,保持 2min;然后以 20°C/min 的速度上升到 180°C,保持 5min;接着,以 10°C/min 的速度升高到 300°C,保持 5min.进样量为 1.0μL,进样方式为脉冲不分流模式.采用多重反应监测模式进行分析物检测,目标物定量离子对分别为: Acy, *m/z* 152>151; Ace, *m/z* 153>152; Flu, *m/z* 166>165; Phe, *m/z* 178>152; Ant, *m/z* 178>152; Fla, *m/z* 202>200; Pyr, *m/z* 202>200; BaA, *m/z* 228>226; Chr, *m/z* 228>226; BbF, *m/z* 252>250; BkF, *m/z* 252>250; BaP, *m/z* 252>250; IcdP, *m/z* 276>274; DahA, *m/z* 278>276; BghiP, *m/z* 276>274.

1.3.3 质量保证与质量控制 采用 Ace-D10、Phe-D10、Chr-D12 和 Perylene-D12 作为回收率指示剂,HMB 和 BghiP-D12 作为内标.采用回收率指示物、平行样品和空白样品控制样品前处理质量.每批次预处理实验包括 10 个沉积物样品,1 个平行样品和 2 个空白样品,平行实验的误差控制在±15%以内,空白样品的检出低于样品的 3%.在可萃取组分的测定中,PAHs 氘代物 Ace-D10、Phe-D10、Chr-D12 和 Perylene-D12 的回收率范围为 70.50%~107.50%.硅烷化处理中,磁固相萃取过程的回收率为 52.28%~78.72%;酸化处理过程的回收率为 80.72%~106.48%.PAHs 浓度均经过回收率校正.

1.4 数据处理

采用正交矩阵因子分解模型(PMF)对目标物污染来源进行解析.计算公式如式(1)所示:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^{p} G_{ik} \cdot F_{kj} + E_{ij} \quad (1)$$

式中:X_{ij}是样品 i 上测量的物质 j 的浓度, ng/g; p 是对样品有贡献的因子的数量; G_{ik}是因子 k 对样品 i 的相关贡献, ng/g; F_{kj}是来源 k 中物质 j 的组成比例; E_{ij}是样品 i 中测量的物质 j 的误差, ng/g.

通过方法检出限(MDL)计算每个物质的不确定度,当质量浓度<方法检出限时,根据式(2)计算不确定度,否则采用式(3).

$$U_{ij} = \frac{5}{6} \times \mathrm{MDL} \quad (2)$$

$$U_{ij} = \sqrt{(\mathrm{EF} \cdot C)^2 + (0.5 \times \mathrm{MDL})^2} \quad (3)$$

式中: U_{ij}代表不确定度; EF 为标准偏差; C 为目标物浓度, ng/g; MDL 为方法检出限.

1.5 数据分析

采用 Excel 软件统计实验数据,ArcGis 10.2 用于空间分析,源解析采用 PMF5.0,使用 OriginPro 2024 进行绘图.

2 结果与讨论

2.1 表层沉积物中 PAHs 的浓度特征

关于沉积物中 PAHs 的研究通常只基于可萃取组分浓度,洞庭湖表层沉积物中 15 种 PAHs(Σ15PAHs)的可萃取组分平均浓度为(159.11±126.25) ng/g,不同点位含量差异较大,最小和最大浓度值分别为 20.33 和 448.71ng/g(图 2).该浓度水平低于国内的鄱阳湖(806.1~924.1ng/g)[16]、巢湖(48.5~1597.2ng/g)[17]、呼伦湖(282.9~1056.9ng/g)[18]、滇池(92.31~1546.78ng/g)[19]和美国的密歇根湖(213~1291ng/g)[20],略低于太湖(124~592ng/g)[4]、洱海(32.42~558.53ng/g)[21],高于青海湖(30.4~125.2ng/g)[22],均值与博斯腾湖(189.28ng/g)[23]、抚仙湖(143.3ng/g)[24]和青藏高原湖区的纳木错、错那、错鄂、佩枯错、可鲁克湖(176ng/g)[25]等的 PAHs 浓度相近.2015 年杨海君等[26]测定了洞庭湖区沉积物 PAHs 浓度为 78.32~565.7ng/g,2018 年万宏滨等[16]测定的 PAHs 浓度为 572.7~936.8ng/g,再到本研究测定的 20.33~448.71ng/g,洞庭湖沉积物 PAHs 浓度在 2015~2024 年间呈现先上升后下降的趋势.综上所述,洞庭湖沉积物可萃取组分浓度与国内外湖泊相比处于中低水平,与近年来洞庭湖的测定结果相比处于降低趋势,这可能与洞庭湖的污染治理措施有关.

为了尽可能地萃取并检测沉积物样品中 PAHs 的不可萃取组分,本研究采用硅烷化和酸化的组合方法对其进行分析.洞庭湖沉积物中Σ15PAHs 不可萃取组分平均浓度为(88.06±41.82) ng/g,最小和最大浓度值分别为 34.32,180.10ng/g(图 2).大部分沉积物以可萃取组分为主,占比为 22.90%~80.99%;而不可萃取组分占比为 19.01%~77.10%,部分点位占比达到 50.40%~77.10%(DT2、DT3、DT6、DT7、DT10).此外,在 PAHs 可萃取组分浓度高的位点,不可萃取组分的浓度通常也较高.将可萃取和不可萃取组分合并后,总浓度为(247.16±161.03) ng/g,最小和最大浓度值分别为 63.58,606.03ng/g(图 2).由于不可萃取组分的高占比,总浓度相对于可萃取组分浓度具有较大幅度的提高.Baumard 等[27]对沉积物 PAHs 的污染程度进行了分级:0~100ng/g,轻度污染;100~1000ng/g,中度污染; 1000~5000ng/g,重度污染;>5000ng/g,严重污染.基于可萃取组分浓度进行评价时,42.10%的点位属于轻度污染,其余属于中度污染水平;而基于总浓度时,整体污染水平属于中度污染水平,仅有 4 个点位为轻度污染且浓度接近临界值(100ng/g).

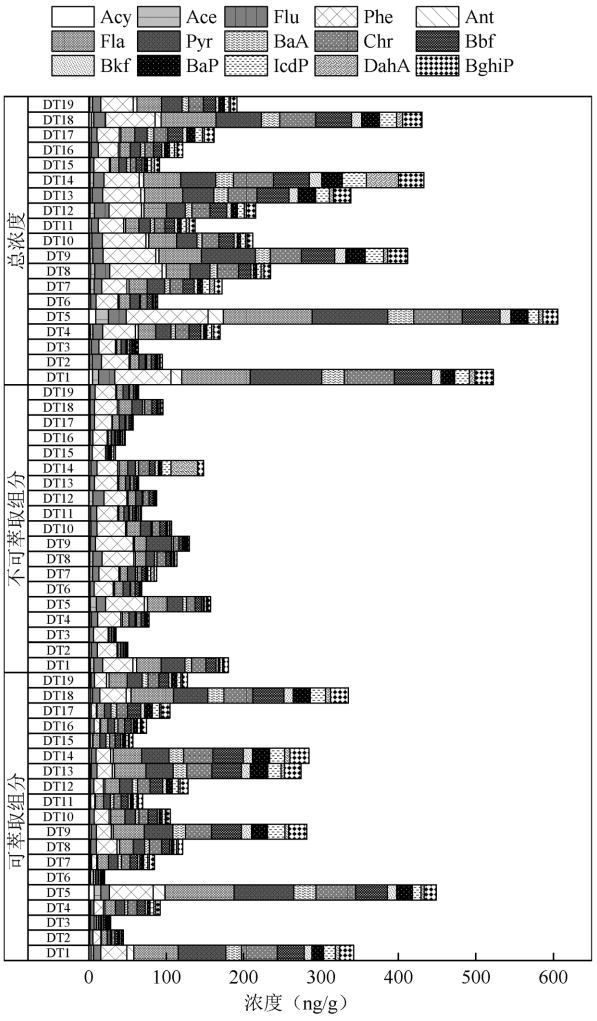


图 2　洞庭湖沉积物样品中 15 种 PAHs 浓度

Fig.2　Concentrations of 15 PAHs in the sediments of Dongting Lake

2.2　沉积物中不可萃取组分的空间分布及其对 PAHs 组成特征的影响

不同点位的洞庭湖沉积物中 PAHs 的可萃取组分和不可萃取组分含量差异较大,表明洞庭湖 PAHs 浓度的空间分布差异显著.如图 3 所示,按不同湖区分析,东洞庭湖、南洞庭湖和西洞庭湖的 PAHs 可萃取组分浓度分别为(151.51±171.53),(155.06±96.72) ,(188.97±127.05) ng/g;当考虑不可萃取组分后,各湖区的总浓度大小依次变为(245.27±222.92), (243.92±124.71),(261.32±147.38) ng/g.各湖区不可萃取组分的占比呈现东洞庭湖(48.95%±16.35%)>南洞庭湖(38.89%±10.04%)>西洞庭湖(30.37%±7.16%).不同湖区污染来源及其污染程度的差异可能是导致

PAHs 浓度及赋存状态差异的主要原因之一.与另外两个湖区相比,东洞庭湖采样点主要分布于城陵矶港口和陡沙坡入湖口,受航运和工业废水的影响较为显著;西洞庭湖靠近常德市,有沅江等河流汇入,周边分布有较多化工企业,工业废水的排放可能是该湖区 PAHs 浓度高的潜在原因;而南洞庭湖点位集中于湘江、资水入湖三角洲,受农业径流和旅游活动的影响,进一步影响了 PAHs 的赋存状态及浓度分布.

从不同环境区域分析,DT1(城陵矶港口)、DT4(新墙河入湖口)、DT5(六门闸出口)、DT8、DT9(湘江支流入湖口)、DT10(资水入湖口)、DT17(沅江支流入湖口)和 DT18(新港河支流交汇处)属于入湖河口区,其 PAHs 总浓度((343.56±171.34) ng/g)显著高于其他湖区点位((177.06±115.26) ng/g) (P<0.05);该结果表明,外源输入(如河流携带的污染物)是该区域 PAHs 污染的主要途径.在河流入湖过程中,复杂的水动力条件导致细颗粒沉积物在交汇处大量淤积,这可能是 PAHs 高富集的主要原因.康杰等的研究也表明,入湖河流引入的污染物是太湖 PAHs 污染的重要来源之一[28].此外,入湖河口区不可萃取组分占比(36.78%±10.46%)低于其他采样区(44.50%±15.14%),这可能是由于河口区径流携带大量悬浮颗粒物,沉积速率较高,导致污染物尚未充分与沉积物中的有机质或黏土矿物发生长期结合,仍以可萃取组分为主.进一步分析发现,人为活动强度较高的区域(如 DT1、DT5、DT14)不可萃取组分占比 (31.57%±4.86%) 显著低于自然湖区 (43.07%±14.03%).高强度人为活动区受船舶燃油泄漏、工业废水排放等因素影响,PAHs 浓度较高,而沉积物中的吸附点位有限,污染物倾向于以游离态或弱结合态存在,因此相较于自然湖区,其不可萃取态占比较低.

由图 2 可见,可萃取组分中污染较高的单体为 Pyr 和 Fla,而不可萃取组分中污染较高的单体则为 Phe.该结果的可能原因是 Phe 等小分子尺寸化合物易通过扩散进入到沉积物的有机质和矿物质微孔/介孔等孔隙中,并且沉积物较高比例的粉黏粒引起了更强的吸附保留作用.为进一步探讨不可萃取组分生成对各 PAH 相对含量的影响,根据分子结构将 PAHs 分为 3 环(Acy、Ace、Flu、Phe 和 Ant)、4 环(Fla、Pyr、BaA 和 Chr)、5 环(BbF、BkF、BaP 和 DahA)和 6 环(IcdP 和 BghiP)化合物,如图 4 所示,可萃取组分以 4 环为主,占 Σ15PAH 的 33.90%~54.99%;而大部分点位的不可萃取组分表现为 3 环>4 环>5 环>6 环的特征,其中部分点位 3 环占比高达 75%.该结果进一步表明小分子尺寸化合物更容易形成不可萃取组分;在引入不可萃取组分后,3 环 PAHs 的占比由可萃取组分中的(19.78%±8.80%)升高到总浓度中的(32.97%±11.16%),而 5 环 PAHs 的占比由可萃取组分中的(22.19%±5.06%)下降到总浓度中的(17.53%±5.26%).由此可见,不可萃取组分的分析检测会改变对沉积物中 PAHs 组成特征的认识.

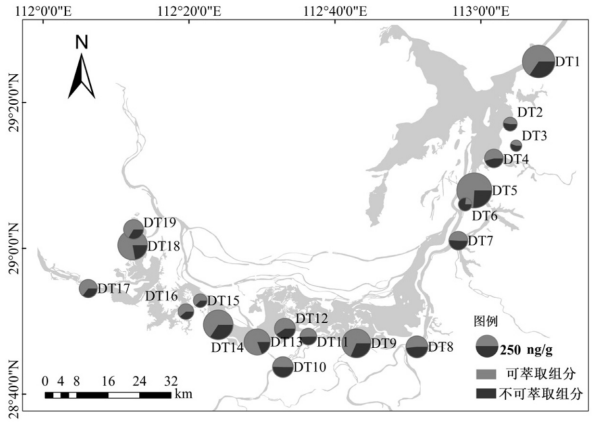


图 3 洞庭湖沉积物样品中 PAHs 的空间分布

Fig.3 Spatial distribution of PAHs in the sediments of Dongting Lake

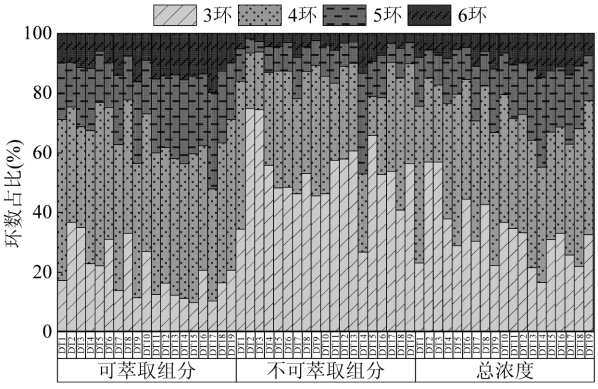


图 4 洞庭湖沉积物中 PAHs 不同赋存状态的组成特征

Fig.4 Composition characteristics of PAHs in different occurrence states in the sediments of Dongting Lake

2.3 沉积物中 PAHs 不可萃取组分占比及其影响因素

土壤/沉积物中的有机质在疏水性有机物不可

萃取组分的固存中起着重要作用[10,13].在 TOC 含量超过 0.1%的土壤中,PAHs 主要倾向于分配到土壤有机质中[29].较高的 TOC 含量可通过更强的吸附作用促进不可萃取组分的形成[13].而在本研究中,不可萃取组分的占比与 TOC 之间呈弱负相关,这可能是由于 PAHs 不可萃取组分占比与总浓度呈显著负相关关系,而总浓度与 TOC 则呈显著正相关关系(图 5).不可萃取组分的形成机制主要涉及化合物从可逆吸附位点向不可逆吸附位点的转变,及其通过或沿着微/纳米孔道迁移[15,30].由于本研究中沉积物 TOC 含量相对较低(0.11%~1.86%),可提供的吸附位点有限;而 TOC 含量较高的样品,PAHs 总浓度也相对较高,在这些样品中,目标物对不可逆位点的竞争更为激烈,从而影响了不可萃取组分的形成,并导致了高 TOC 含量的样品中不可萃取组分的比例与有机质含量呈弱负相关.

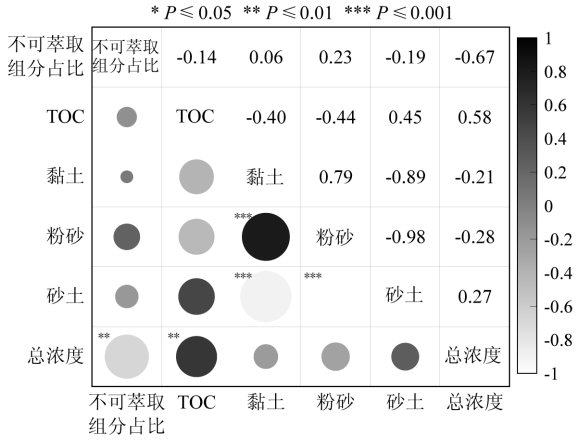


图 5　不可萃取组分占比与环境变量之间的相关性结果

Fig.5　Correlation results between the proportions of non-extractable residues and environmental variables

除了有机质,具有丰富孔隙的矿物相对 PAHs 不可萃取组分的固存也起着至关重要的作用[15,31].疏水性孔道能够促进目标物扩散到矿物相内,使其难以解吸并最终形成不可萃取组分.有研究表明,PAHs 的老化主要与细粉砂和黏土颗粒有关,小粒径颗粒具有较大的比表面积和较强的吸附聚合能力,能与 PAHs 产生较强的作用力从而促进不可萃取组分的形成[13,32].此外,湖泊的物源输入和水动力条件对粒度具有重要影响,同时也是控制 PAHs 迁移的重要因素[33].先前研究表明,物源输入的差异会影响 PAHs 的分配和老化,强烈的物源输入可破坏湖泊沉积物中 PAHs 的自然老化过程[34].在本研究中,PAHs 不可萃取组分占比与黏土和粉砂呈弱正相关,与砂土呈弱负相关,但其相关性均不显著(P>0.05)(图 5),这可能是因为湖泊水动力场的复杂性,结合频繁的物源输入进而影响了 PAHs 的老化动力学过程.PAHs 不可萃取组分占比与粒度的弱相关性说明了研究区域沉积物中 PAHs 的累积以外源输入为主,自然老化过程不显著.综上,本研究中 PAHs 不可萃取组分占比与 TOC 和粒度均未观察到显著强相关性,不同程度的占比可能是多种因素,如 PAHs 性质、沉积物特征、污染来源等综合作用的结果.

2.4　沉积物中 PAHs 不可萃取组分对污染源解析的影响

2.4.1　同分异构体比值法　采用 Fla/(Fla+Pyr)和 IcdP/(IcdP+BghiP) 2 组特征比值,分别基于可萃取组分和总浓度初步定性判断洞庭湖沉积物中的 PAHs 来源.当 Fla/(Fla+Pyr)<0.4,说明为石油源;若 Fla/(Fla+Pyr)>0.5,说明来源于煤、木材等生物质的燃烧;否则为石油燃烧源.IcdP/(IcdP+BghiP)的比值在<0.2、0.2~0.5、>0.5 分别代表石油源、石油燃烧源和煤、木材等生物质燃烧源[35].由图 6 可知,可萃取组分和总浓度的 Fla/(Fla+Pyr)和 IcdP/(IcdP+BghiP)比值分布相似.可萃取组分和总浓度的 Fla/(Fla+Pyr)比值范围分别为 0.48~0.62 和 0.48~0.56,均有 84.21%点位的比值大于 0.5;二者所有点位的 IcdP/(IcdP+BghiP)比值范围为 0.2~0.5,表明基于可萃取组分和总浓度的源解析结果均显示主要污染来源为石油燃烧源和生物质燃烧源,不可萃取组分的引入没有改变同分异构体比值法的源解析结果.因此,需综合应用多元受体模型,系统解析可萃取与不可萃取组分的特征差异,从而精确评估不可萃取组分对源解析定量结果的贡献程度.

2.4.2　PMF 源解析　采用 PMF 模型,分别基于可萃取组分浓度和总浓度揭示洞庭湖沉积物中各污染源的贡献率变化.当因子数为 3 时,基于可萃取组分浓度和总浓度结果的 Q_{robust} 和 Q_{Ture} 的收敛性均满足标准.可萃取组分的实测浓度和预测浓度拟合曲线 R^2 为 0.86~0.99,总浓度实测值和预测值的 R^2 为 0.88~0.99,拟合效果较好.因此对于可萃取组分浓度和总浓度,该模拟的 3 因子结果可用于研究区表层沉积物中 PAHs 的来源分析,结果如图 7 所示.

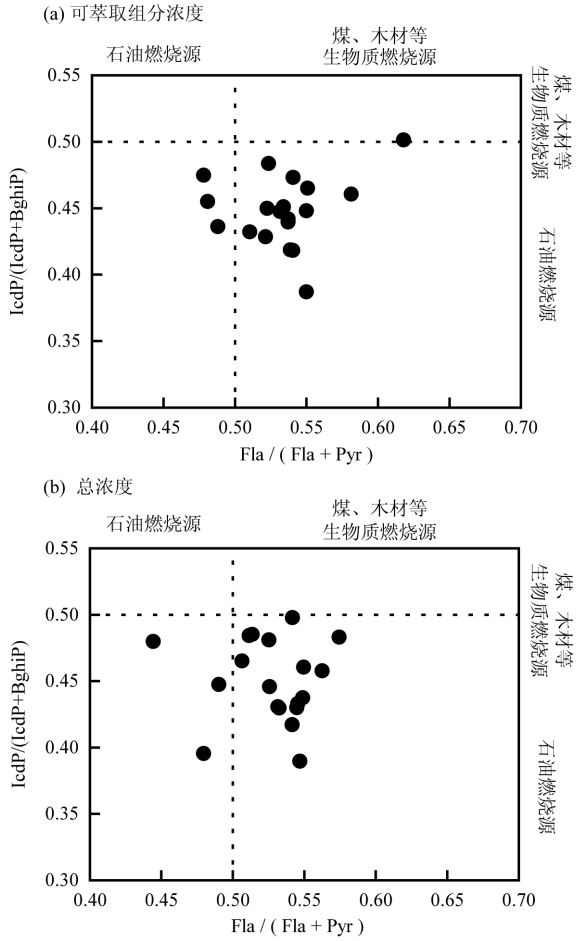


图 6 洞庭湖沉积物中基于 PAHs 可萃取组分和总浓度的特征比值法来源解析结果

Fig.6 Source identification results based on characteristic ratios of extractable fractions and total concentrations of PAHs in sediments of Dongting Lake

因子 1 中载荷较高的物质为 Ant、Fla 和 Pyr,对可萃取组分浓度和总浓度的贡献值分别为 36.71%~58.73%和 57.06%~63.65%;Ant 和 Fla 指示生物质燃烧源[36],Pyr 是工业锅炉和热电厂等燃烧煤炭产生的污染物[37],因此因子 1 代表生物质与煤炭燃烧源.因子 2 中 Acy、Ace、Flu 和 Phe 对可萃取组分浓度和总浓度的贡献值分别为 44.86%~86.50%和 48.19%~63.20%;Flu 和 Phe 是焦炉源的典型指示物[38],Acy 来自于低温燃烧或石油泄露等活动[39],因此因子 2 判断为石油泄漏和焦炉源.因子 3 以 BkF、BaP、DahA、IcdP 和 BghiP 为主,其中 BaP 和 BkF 主要来源于车辆排放物[40],并且 DahA 是石油化工燃料燃烧的标志物[41-42],BghiP 和 IcdP 是汽油发动机的典型示踪剂[38],因此因子 3 指示交通排放源,可能来自于湖上船只燃烧释放的柴油和汽油以及湖边道路上的交通排放.上述结果表明,将不可萃取组分引入源解析分析不会改变定性源解析结果.

如表 1 所示,当基于可萃取组分浓度时,生物质和煤炭燃烧源、石油泄漏和焦炉源、交通排放源 3 种污染源的贡献率分别为 22.63%、30.46%、46.91%.然而,基于总浓度进行解析时,主要污染来源由交通排放源变为生物质和煤炭燃烧源,占比提升到 40.70%;石油泄漏和焦炉源、交通排放源的占比分别下降到 25.5%和 34.25%.这可能是因为不可萃取组分中 3 环占比较高(图 3),而 3 环主要是生物质和煤炭燃烧的指示物[36-37].综上,不可萃取组分的生成显著影响源解析的定量结果,改变污染源的贡献占比.

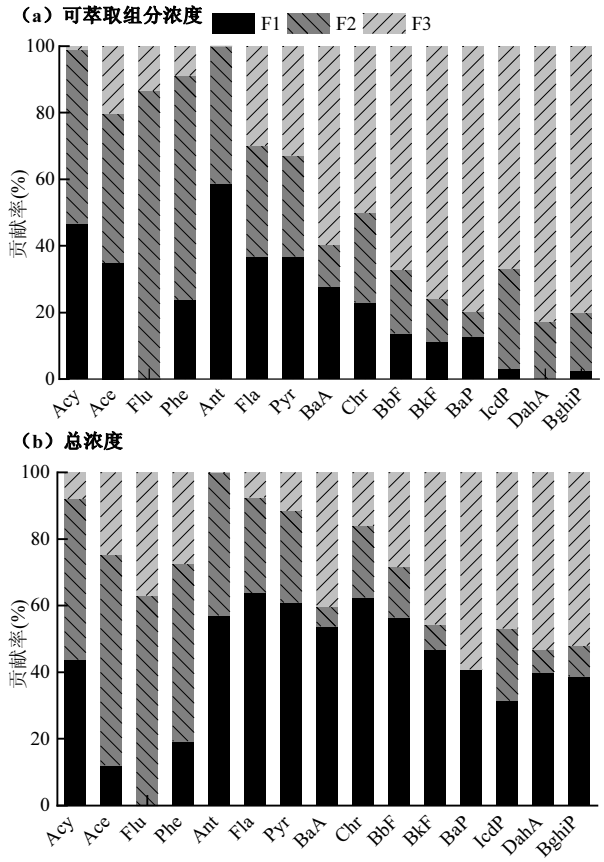


图 7 PMF 模型中不同 PAHs 污染来源对可萃取组分和总浓度的贡献率

Fig.7 Contribution rates of different sources to extractable fractions and total concentrations of PAHs identified by PMF model

根据 3 种污染源的贡献率计算不同源对 PAHs 的浓度贡献(表 1).对比基于可萃取组分和总浓度的源解析结果,生物质和煤炭燃烧源、石油泄漏和焦炉源、交通排放源 3 种污染源对不可萃取组分的贡献

浓度分别为62.50,12.66,9.08ng/g.该结果表明对于排放进入湖泊沉积物的总 PAHs,来自生物质和煤炭燃烧源的目标物有 63.91%是以不可萃取态形式赋存,其经排放进入自然环境后所引发的环境效应较低.相比之下,交通污染源排放的总 PAHs 中高达88.97%是以可萃取组分的形式赋存,该赋存形式相对于不可萃取组分具有较高的环境风险和更强的二次溶解释放潜力.因此,针对洞庭湖沉积物中PAHs污染源的管理策略和治理,优先管控次序为交通排放源、石油泄漏和焦炉源、生物质和煤炭燃烧源.

表 1　PMF 模型中 PAHs 各来源的贡献浓度及占比

Table 1　Contribution concentrations and percentage of PAHs from various sources identified by PMF model

赋存状态	生物质和煤炭燃烧源		石油泄漏和焦炉源		交通排放源	
	浓度 (ng/g)	占比 (%)	浓度 (ng/g)	占比 (%)	浓度 (ng/g)	占比 (%)
可萃取组分	35.31	22.63	47.53	30.46	73.20	46.91
总浓度	97.80	40.70	60.19	25.05	82.28	34.25
差值-不可萃取组分	62.50		12.66		9.08	

3　结论

3.1　不可萃取组分的引入显著改变了洞庭湖区沉积物中 PAHs 的浓度.洞庭湖表层沉积物中 15 种 PAHs 的可萃取组分平均浓度为(159.11±126.25) ng/g,不可萃取组分平均浓度为(88.06±41.82) ng/g,总组分平均浓度为(247.16±161.03) ng/g.

3.2　洞庭湖区沉积物中PAHs不可萃取组分的空间分布特征与污染来源和污染程度密切相关,入湖河口区和高强度人为活动区的不可萃取组分占比显著低于自然湖区.不可萃取组分的引入改变了 PAHs 的组成特征,3 环 PAHs 的占比由可萃取组分中的(19.78%±8.80%)升高到总浓度中的(32.97%±11.16%),而 5 环 PAHs 的占比由可萃取组分中的(22.19%±5.06%)下降到总浓度中的(17.53%±5.26%).

3.3　不可萃取组分的占比与有机碳和粒度未呈现显著强相关性,表明洞庭湖沉积物中 PAHs 的累积以外源输入为主,自然老化过程不显著.

3.4　不可萃取组分的引入显著改变了污染源的定量贡献.考虑不可萃取组分后,主要污染来源由交通排放源(46.91%)转变为生物质和煤炭燃烧源(40.70%).

参考文献：

[1] Meng Y, Liu X, Lu S, et al. A review on occurrence and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lakes of China [J]. Science of The Total Environment, 2019,651:2497−2506.

[2] Dat N D, Chang M B. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies [J]. Science of the Total Environment, 2017,609:682−693.

[3] Han J, Liang Y, Zhao B, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) geographical distribution in China and their source, risk assessment analysis [J]. Environmental Pollution, 2019,251:312−327.

[4] 温佳乐,李　岩,李　晔,等.太湖表层沉积物多环芳烃的空间分布、来源及其风险 [J]. 湖泊科学, 2024,36(4):1082−1097.
Wen J L, Li Y, Li Y, et al. The spatial distribution,source and risk of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface sediments of Lake Taihu [J]. Journal of Lake Science, 2024,36(4):1082−1097.

[5] Lin K, Wang R, Tan L, et al. Assessing the potential risks, sources and the relationship between the dissolved and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the typical semi−enclosed bay, Bohai Bay of China [J]. Marine Environmental Research, 2023,192: 106192.

[6] Qian Y, Zheng H, Ouyang X, et al. Distinct anthropogenic signatures: A comparative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from two southeastern Chinese bays [J]. Marine Pollution Bulletin, 2024,203:116489.

[7] Chen Y F, Kao C L, Yang J F, et al. A Simple extraction method for determination of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments by gas chromatography–mass spectrometry [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2015,62(9):766−771.

[8] Santos M D, Cerqueira M R, De Oliveira M A, et al. Box–Behnken design applied to ultrasound−assisted extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments by gas chromatography/mass spectrometry [J]. Analytical Methods, 2014,6(6): 1650−1656.

[9] Choi M, Kim Y J, Lee I S, et al. Development of a one−step integrated pressurized liquid extraction and cleanup method for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments [J]. Journal of Chromatography A, 2014,1340:8−14.

[10] He L, Song J. Characterization of extractable and non−extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments from the Pearl River Delta, China [J]. Environmental Pollution, 2008,156(3): 769−774.

[11] Schäffer A, Kästner M, Trapp S. A unified approach for including non−extractable residues (NER) of chemicals and pesticides in the assessment of persistence [J]. Environmental Sciences Europe, 2018, 30:1−14.

[12] 丁　洋,张　原,黄焕芳,等.土壤中持久性有机污染物不可提取态残留的测试方法、生成特征与环境风险研究进展 [J]. 环境化学, 2023,42(1):199−212.
Ding Y, Zhang Y, Huang H F, et al. Determination, formation, and environmental risk of non−extractable residue (NER) of persistent organic pollutants (POPs) in soil: A review [J]. Environmental Chemistry, 2023,42(1):199−212.

[13] Qin S B, Li X S, Han E X, et al. Strategies and mechanisms for improving the detection accuracy of nonextractable residues of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils [J]. Science of The Total Environment, 2024,943:173908.

[14] Li J, Chang R, Ban X, et al. Aged polycyclic aromatic hydrocarbons as stratigraphic marker in the anthropocene: evidence from Tibetan Lake

sediments [J]. Water Research, 2023,245:120652.
[15] Guo J Y, Chen J A, Wang J F, et al. Bound PAHs in sediment and related environmental significance [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2017,72:530−539.
[16] 万宏滨,周 娟,罗 端,等.长江中游湖泊表层沉积物多环芳烃的分布、来源特征及其生态风险评价 [J]. 湖泊科学, 2020,32(6):1632−1645.
Wan H B, Zhou J, Luo D, et al. Distribution, source characteristics and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of lakes along the middle reaches of the Yangtze River [J]. Journal of Lake Science, 2020,32(6):1632−1645.
[17] Tian H R, Zhang X T, Zhao L L, et al. Variations in the concentration, inventory, source, and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Lake Chaohu [J]. Marine Pollution Bulletin, 2024,201:116188.
[18] 张 科.呼伦湖和查干湖沉积物多环芳烃污染历史与来源分析 [D]. 哈尔滨:哈尔滨师范大学, 2019.
Zhang K. Pollution history and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Hulun Lake and Chagan Lake [D]. Harbin: Harbin Normal University, 2019.
[19] 胡昕怡,高冰丽,陈 坦,等.截污调水后滇池表层沉积物中 16 种 PAHs 的分布特征 [J]. 环境科学, 2019,40(8):3501−3508.
Hu X Y, Gao B L, Chen T, et al. Distribution of 16polycyclic aromatic hydrocarbons in Dianchi Lake surface sediments after the integrated water environment control project [J]. Environmental Science, 2019,40(8):3501−3508.
[20] Huang L, Chernyak S M, Batterman S A. PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro−PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA [J]. Science of the Total Environment, 2014,487:173−186.
[21] Yuan H Z, Zhang E L, Lin Q, et al. Sources appointment and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Erhai Lake, a low−latitude and high−altitude lake in southwest China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016,23:4430−4441.
[22] Cao Y, Lin C, Zhang X, et al. Distribution, source, and ecological risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Qinghai, China [J]. Environmental Pollution, 2020,266:115401.
[23] 宋世杰,黄 韬,周 胜,等.博斯腾湖流域沉积物中多环芳烃的时空分布、来源及生态风险评价 [J]. 环境科学学报, 2019,39(8):2780−2790.
Song S J, Huang T, Zhou S et al. Spatial and temporal distribution, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Bosten Lake watershed [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019,39(8):2780−2790.
[24] Tao Y, Xue B, Feng M. Spatial and historical occurrence, sources, and potential toxicological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the largest Chinese deep lake [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2019,77:501−513.
[25] Yang R, Xie T, Li A, et al. Sedimentary records of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote lakes across the Tibetan Plateau [J]. Environmental Pollution, 2016,214:1−7.
[26] 杨海君,张海涛,刘亚宾,等.洞庭湖沉积物中持久性有机有毒物质的分布、评价与源解析 [J]. 中国环境科学, 2017,37(4):1530−1539.
Yang H J, Zhang H T, Liu Y B, et al. Distribution, assessment and sources analysis of persistent organic toxic chemicals in sediments of Dongting Lake [J]. China Environmental Science, 2017,37(4):1530−1539.
[27] Baumard P, Budzinski H, Garrigues P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea [J]. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, 1998,17(5):765−776.
[28] 康 杰,胡 健,朱兆洲,等.太湖及周边河流表层沉积物中 PAHs 的分布、来源与风险评价 [J]. 中国环境科学, 2017,37(3):1162−1170.
Kang J, Hu J, Zhu Z Z, et al. Distribution, source and risk assessment of PAHs in surface sediments from Taihu Lake and its surrounding rivers [J]. China Environmental Science, 2017,37(3):1162−1170.
[29] Macleod C J, Semple K T. Sequential extraction of low concentrations of pyrene and formation of non−extractable residues in sterile and non−sterile soils [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2003,35(11):1443−1450.
[30] Umeh A C, Duan L, Naidu R, et al. Comparison of single−and sequential−solvent extractions of total extractable benzo [a] pyrene fractions in contrasting soils [J]. Analytical chemistry, 2018,90(19):11703−11709.
[31] Farrell J, Grassian D, Jones M. Investigation of mechanisms contributing to slow desorption of hydrophobic organic compounds from mineral solids [J]. Environmental Science & Technology, 1999,33(8):1237−1243.
[32] Cheng H, Hu E, Hu Y. Impact of mineral micropores on transport and fate of organic contaminants: A review [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2012,129:80−90.
[33] Sun L, Zang S. Relationship between polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and particle size in dated core sediments in Lake Lianhuan, Northeast China [J]. Science of the Total Environment, 2013,461:180−187.
[34] Thorsen W A, Cope W G, Shea D. Bioavailability of PAHs: Effects of soot carbon and PAH source [J]. Environmental Science & Technology, 2004,38(7):2029−2037.
[35] Zheng H, Qu C, Zhang J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils from Ningde, China: levels, sources, and human health risk assessment [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2019,41:907−919.
[36] Yu W, Liu R, Wang J, et al. Source apportionment of PAHs in surface sediments using positive matrix factorization combined with GIS for the estuarine area of the Yangtze River, China [J]. Chemosphere, 2015,134:263−271.
[37] Zhou S, Wang X, Yang Y, et al. Distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with PCA−MLR and PMF methods in the topsoil of Chengdu at SW, China [J]. Science of The Total Environment, 2024,908:168263.
[38] Simcik M F, Eisenreich S J, Lioy P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan [J]. Atmospheric Environment, 1999,33(30):5071−5079.
[39] Deng X, Mao L, Peng M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal rivers in Jiangsu Province, China: Spatial distribution, source apportionment and human impacts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,466:133576.
[40] Nielsen T. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city [J]. Atmospheric Environment, 1996,30(20):3481−3490.
[41] Aghadadashi V, Mehdinia A, Bakhtiari A R, et al. Source, spatial distribution, and toxicity potential of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Iran's environmentally hot zones, the Persian Gulf [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019,173:514−525.
[42] Biache C, Mansuy−Huault L, Faure P. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014,267:31−39.

作者简介：韩尔瑄(2000−),女,山西临汾人,中国地质大学(武汉)硕士研究生,主要从事有机污染物环境地球化学方向研究.发表论文 1 篇. Han_erxuan@163.com.