

贾立明,赵然,陈鑫,等.松花江干流鱼体中的多环芳烃分布特征与营养级转移评估[J].环境化学,2015,34(3):599-601



松花江干流鱼体中的多环芳烃分布特征与营养级转移评估*

贾立明¹ 赵然^{1**} 陈鑫² 姜波¹ 赵伟¹

(1. 黑龙江省环境监测中心站, 哈尔滨 150056; 2. 中国环境监测总站, 北京, 100012)

摘要 采集松花江干流4个断面2种鱼类共30个鱼体样品,分析测定了沿江地区居民经常食用的鲫鱼和鲤鱼中多环芳烃(PAHs)的含量与分布特征.同时,分析了鱼体中PAHs的暴露水平与来源.结果表明,松花江干流水质中鱼体PAHs的平均浓度范围是0.008—2.337 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 脂重,其中菲是主要的污染物,鲫鱼和鲤体内检出率分别为43.6%、41.4%.研究了PAHs的营养级转移,研究发现PAHs的生物放大因子范围分别是0.91—1.9和0.83—2.49,结果表明大部分污染物在食物链中出现了生物放大现象.

关键词 多环芳烃, 分布特征, 营养级转移.

多环芳烃(PAHs)为持久性有机污染物中的一类,因其具有致癌、致畸、致突变的性质而受到广泛关注.多环芳烃主要来源于人类活动,如化石燃料不完全燃烧和生物质燃烧,石油渗漏等.美国环保总署在1987年将其中16种多环芳烃列入重点监控名单.水体中的多环芳烃可以通过多种途径被鱼体吸收,并在鱼体内累积.由于水环境中的背景浓度与多环芳烃在鱼体内累积程度相一致,因此鱼类也被认为是相关污染监测的重要指示物种.

本文采集了松花江干流松林等国控断面的2种主要食用鱼类样品,对其多环芳烃的暴露水平、分布特征和污染物的营养级转移进行了研究,以初步了解松花江干流食用鱼的食用安全性,并为相关部门制定法律和法规提供参考和依据.

1 实验部分

1.1 样品采集与处理

2014年4月在松花江松林、大顶子山、佳木斯上等3个断面的6个采样点,采集了2种鱼类,共49个样品.捕捞方法因当地的捕捞条件而异,通常选择渔网捕捞,保持鱼类样本的鲜活.收集和运输过程要保证低温保鲜,并尽快制样,采集的样品冰冻运回实验室,冷冻保存待处理.在对鱼体进行处理之前,对每条鱼进行编号,称量其长度和重量,并采集图片信息,详细记录鱼体的基本信息.样品处理采集鱼体侧线上方的背部肌肉,去掉鱼皮,剔除大刺制成样本,并在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻保存.

1.2 实验仪器及试剂

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS QP2010 Plus,岛津,日本).分析纯的正己烷、二氯甲烷和丙酮购自上海国药集团,并经玻璃系统重蒸后使用;ClaricepTM Flash(CM)脱活性炭硅胶净化柱(500 mg/6 mL)、Claricep Flash Alumina Neutral中性氧化铝净化柱(500 mg/6 mL)购于博纳艾杰尔公司;色谱柱为DA-5MS($30\text{ m}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)购于博纳艾杰尔公司.

GC-MS参数:进样口温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1\text{ }\mu\text{L}$ 无分流进样,选择离子模式(SIM);柱流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温程序为:柱温初始为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持2 min),以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持20 min),最后 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下运行15 min.

1.3 样品前处理

精确称取4 g冷冻干燥样品,加入回收率指示物萘- d_8 、二氢萘- d_{10} 、菲- d_{10} ,用正己烷/丙酮($V/V=1:1$)索氏抽提72 h.浓缩定容后过凝胶渗透色谱柱(GPC,填料为200—400目S-X3生物珠)去除脂肪,GPC柱用正己烷/二氯甲烷($V/V=1:1$)混合溶剂进行淋洗,弃去前110 mL,收集110—270 mL之间的组分.将收集的组分浓缩为1 mL,用硅胶-氧化铝净化柱串联进行净化.先用10 mL正己烷进行淋洗,再用75 mL的正己烷/二氯甲烷($V/V=7:3$)混合溶液淋洗,并收集该组分.旋蒸浓缩后,转移到2 mL的棕色样品瓶,用微弱的氮气吹干,加入内标HMB(六甲基苯)和PCNB(五氯硝基苯),定容至50 μL ,样品放于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱待分析.

* 国家环境监测与信息(2111101)资助.

** 通讯联系人: E-mail: 13206677890@163.com

1.4 质量保证和质量控制

在进行样品分析的同时,进行方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样及样品平行样分析.内标法定量.本文采用约为5倍信噪比浓度的标样,平行分析6次取其标准偏差,以4g干燥试样,样品处理最后定容体积为50 μ L为基准,PAHs的方法检出限(MDL)为1.4—36.0 μ g \cdot g $^{-1}$.

1.5 生物放大因子的确定

生物放大因子(TMFS)可以用来表征PAHs和OCPs(有机氯农药)同系物在食物链中生物放大的潜力,其计算公式如下:

$$TMF = e^k \text{ 和 } \ln C_L = k \times TL + b \quad (1)$$

式中, k 和 b 是经验斜率; C_L 是PAHs或OCPs同系物个体脂肪归一化的浓度;TL是生物在食物网中营养级.

2 结果与讨论

2.1 鱼体中PAHs的暴露水平与分布特征

在所有样品中均检测到10种优控PAHs,鲤鱼和鲫鱼的鱼体中PAHs的浓度见表1.PAHs的平均浓度范围是0.008—2.337 μ g \cdot kg $^{-1}$ 脂重,低于吴文婧等^[1]测定的太湖水域中鲫鱼 Σ PAHs的浓度49.5 μ g \cdot kg $^{-1}$ 湿重.与我国其它地区的淡水鱼相比,本研究中PAHs的浓度低于与珠江三角洲^[2]、白洋淀湖^[3]、渤海湾^[4]的浓度,表明与中国其它地区相比,松花江鱼体中PAHs浓度处于较低污染水平.

表1 鱼体中PAHs的浓度

项目名称	鲤鱼单样($n=30$)				项目名称	鲫鱼混样($n=19$)			
	浓度范围/ (μ g \cdot kg $^{-1}$)	均值/ (μ g \cdot kg $^{-1}$)	检出率	检出限/ (μ g \cdot kg $^{-1}$)		浓度范围/ (μ g \cdot kg $^{-1}$)	均值/ (μ g \cdot kg $^{-1}$)	检出率	检出限/ (μ g \cdot kg $^{-1}$)
萘(NAP)	ND	ND	0.00%	4.281	萘(NAP)	ND	ND	0.00%	4.281
芘(ANY)	ND—0.201	0.051	16.67%	0.054	芘(ANY)	ND—0.261	0.057	15.79%	0.054
芘(ANA)	ND—0.458	0.178	36.67%	0.093	芘(ANA)	ND—1.096	0.167	15.79%	0.093
芘(FLU)	ND—1.695	0.615	36.67%	0.326	芘(FLU)	ND—3.419	0.561	15.79%	0.326
菲(PHE)	ND—2.141	0.792	33.33%	0.389	菲(PHE)	ND—3.425	0.759	31.58%	0.389
蒽(ANT)	0.012—0.333	0.099	100%	0.005	蒽(ANT)	ND—0.355	0.073	84.21%	0.005
荧蒽(FLT)	ND—0.216	0.072	66.67%	0.013	荧蒽(FLT)	ND—0.388	0.061	31.58%	0.013
芘(PYR)	ND—0.107	0.045	96.67%	0.016	芘(PYR)	ND—0.074	0.038	84.21%	0.016
苯并(a)蒽(BaA)	ND—0.020	0.009	70.00%	0.003	苯并(a)蒽(BaA)	ND—0.027	0.009	36.84%	0.003
蒽(CHR)	ND—0.178	0.050	80.00%	0.004	蒽(CHR)	ND—0.050	0.017	57.89%	0.004

注:“ND”代表未检出或低于检出限.

2.2 PAHs的组成特征

从表1中可以看出,在本研究所测得除萘外的9种优先控制的PAHs中,蒽和芘是主要的同系物,鲤鱼和鲫鱼体内检出率分别为100%和96.6%、84.21%和84.21%.而高分子量的PAHs,如苯并[a]芘、芘并[1,2,3-cd]芘和苯并[ghi]芘等均未检出. Σ PAHs主要由低分子量的3环PAHs,如菲、芘、荧蒽和芘等组成.本文所得到的PAHs组成及分布特征,与许多国家报道的鱼类中所得出的结论一致^[5-6].

2.3 PAHs的来源解析

对于PAHs来源的研究,较广泛应用的有PAHs烷基化指数法、PAHs环数的相对丰度法和多环芳烃异构体比值法等.目前国内外研究人员常用比值法定性解析环境样品中PAHs的来源^[7-9].在本研究中An/An+Phe、Fla/Fla+Py、IcdP/IcdP+BghiP和BaA/BaA+Chry比值结果如图1所示.

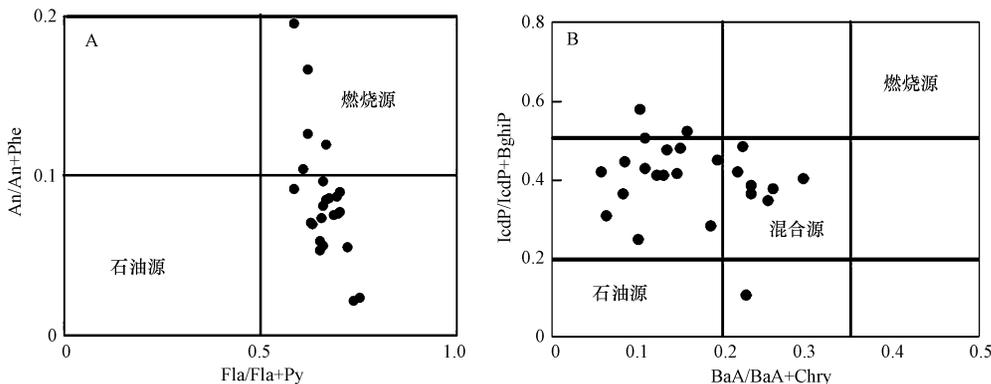


图1 PAHs来源分析

图 1A 为 An/An+Phe 和 Fla/Fla+Py 比值之间的关系图,图 1B 为 IcdP/IcdP+BghiP 和 BaA/BaA+Chry 比值之间的关系图.由图 1A An/An+Phe 的比值在大多数鱼类中小于 0.1 而 Fla/Fla+Py 的比值均大于 0.5,表明 PAHs 的来源主要是石油产品的燃烧;由图 1B IcdP/IcdP+BghiP 的比值大部分在 0.1~0.5 之间,表明 PAHs 的来源主要由混合源产生,BaA/BaA+Chry 比值均小于 0.35,大部分小于 0.2,表明了鱼体中 PAHs 的来源主要为石油源和混合源.综上,由图 1 可知鱼类中 PAHs 来源为石油及木材、煤的燃烧.

2.4 污染物的营养级转移

根据公式(1)计算出 PAHs 的 TMFs 值.通常,TMFs 值大于 1 时,表明化合物通过食物链出现了生物放大.PAHs 的生物放大因子见表 2.在本研究的松花江食物链中,大部分 PAHs 出现了明显的生物放大现象.通过生物放大作用,高营养级的鱼体中会富集更多的 PAHs 进而对食用这些鱼体的人群产生更大的危害.

表 2 PAHs 的生物放大因子

PAHs	<i>k</i>	R^2	TMF	ρ 值
萘	0.299	0.041	1.35	0.301
苊	0.002	<0.001	1.00	0.907
芴	0.243	0.058	1.28	0.247
菲	0.238	0.046	1.27	0.317
蒽	0.299	0.037	1.35	0.371
荧蒽	0.179	0.015	1.20	0.565
芘	0.118	0.006	1.12	0.715
苯并(a)蒽	0.084	0.003	1.09	0.707
蒾	0.102	0.006	1.11	0.699

3 结论

松花江鱼体中 Σ PAHs 的平均浓度范围分别为 0.008—2.337 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 脂重.在 PAHs 组成中,菲是主要的同系物,占 Σ PAHs 总量的 45.8%,其次为荧蒽、芘、芴等.3 环 PAHs 占到总 PAHs 的 63.0%,4 环 PAHs 占到总 PAHs 的 36.5%,而 6 环 PAHs 仅占总 PAHs 的 0.19%.松花江鱼体中的 PAHs 可能主要来源于石油的不完全燃烧和煤的燃烧.PAHs 的生物放大因子计算结果,表明大部分污染物在食物链中出现了生物放大现象.

参 考 文 献

- [1] Kong K Y, Cheung K C, Wong C K C, et al. The residual dynamic of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in fishponds of the Pearl River delta, South China[J]. Water Res, 2005,39: 18313-1843
- [2] Xu F L, Wu, W J, Wang J J, et al. Residual levels and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in freshwater fishes from Lake Small Bai-Yang-Dian, Northern China[J]. Ecol Modell, 2011,222:275-286
- [3] Wan Y, Jin X H, Hu JY, et al. Trophic dilution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a marine food web from Bohai Bay, North China. Environ[J]. Sci Technol, 2007,41:31093-3114
- [4] Loutfy N, Fuerhacker M, Tundo P, et al. Monitoring of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like PCBs and polycyclic aromatic hydrocarbons in food and feed samples from Ismailia city, Egypt[J]. Chemosphere, 2007,66: 1962-1970
- [5] Moon H B, Kim H S, Choi M, et al. Intake and potential health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with seafood consumption in Korea from 2005 to 2007[J]. Arch Environ Con Toxicol, 2010,58: 214-221
- [6] Wu J P, Luo X J, Zhang Y, et al. Residues of polybrominated diphenyl ethers in frogs (*Rana limnocharis*) from a contaminated site, South China; tissue distribution, biomagnification, and maternal transfer[J]. Environ Sci Technol, 2009,43:5212-5217
- [7] Lorenzi D, Entwistle J A, Cave M, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust; Implications for human health. Chemosphere, 2011, 83: 970-977
- [8] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. Org Geochem, 2002, 33: 489-515
- [9] Khairy M A, Kolb M, Mostafa A R, et al. Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Mediterranean semi-enclosed basin affected by human activities (Abu Qir Bay, Egypt). J Hazard Mater, 2009, 170: 389-397