

# 东太湖沉积物中多环芳烃—菲系列化合物的来源探讨<sup>\*</sup>

瞿文川<sup>1</sup> 王苏民<sup>1</sup> 吴瑞金<sup>1</sup> 张平中<sup>2</sup> 崔明中<sup>2</sup>

(1:中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008; 2:中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

**提 要** 本文用索氏抽取法提取了东太湖的沉积物和水生植物中的可溶性有机质, 用不同极性溶剂在硅胶/氧化铝柱上分离了饱和烃、芳烃、酮馏分, 利用 GC-MS 对芳烃组分进行了鉴定分析, 并对其中重要多环芳烃—菲系列化合物的来源进行了探讨。

**关键词** 太湖 沉积物 多环芳烃 菲 来源识别

**分类号** P512.3

湖泊沉积物是研究现代环境和历史气候变化的有效手段<sup>[1]</sup>, 通过对沉积物中各类有机化合物如酮、脂肪酸、芳烃、饱和烃等的分析及成因的研究, 可以提供重要的有机地球化学信息<sup>[2-4]</sup>。多环芳烃(PAH)是人类活动如工业生产、燃煤、汽车尾气的产物, 也可能来自生物合成。其中大部分具有致癌性, 并可以通过生物的富集作用, 对水生生物造成不利影响。另一方面, 研究表明多环芳烃一般也有较强的疏水性, 故它们容易被水中悬浮颗粒和沉积物吸附, 水体沉积物中此类污染物的含量远大于水体中的含量, 所以研究湖泊沉积物中 PAH 的性质、来源等对探索湖泊水体污染有重要意义<sup>[5]</sup>。但是目前绝大部分研究是探讨人类活动引起的 PAH, 而对自然形成的 PAH 报道较少。

太湖(31°30'N, 120°30'E)位于长江中、下游, 处于国内人口分布较为集中、经济较发达的长江三角洲地区, 是我国五大淡水湖泊之一。湖泊面积 2428 km<sup>2</sup>, 平均水深 1.89 m, 为典型的平原浅水型湖泊<sup>[6]</sup>。由于其特殊的地理位置, 也是湖泊学研究的一个热点<sup>[7, 8]</sup>。其中东太湖水生植被发育, 且受工业和生活污水影响较小。继从太湖沉积物中检出长链脂肪酸甲酯化合物<sup>[9]</sup>之后, 作者又从太湖沉积物中提取、分离了芳烃组分, 运用 GC-MS 方法对此类化合物进行了鉴定并发现了生物成因的非系列化合物。

## 1 实验和方法

### 1.1 样品采集

1995 年 11 月, 作者采用重力采样器在东太湖湖心(图 1)采集了沉积物柱样(246 cm)。本文仅讨论表层 0~4 cm。同时采集了湖区主要水生植物。样品于 4℃ 以下保存。

### 1.2 试剂

二氯甲烷(分析纯), 甲醇(分析纯), 铜片(分析纯), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(分析纯), 石油醚(分析纯), SiO<sub>2</sub>

• 中国科学院重大项目(KZ951-B1-205, KZ951-A1-402)和南京地理与湖泊研究所所长基金联合资助。

收稿日期: 2000-02-24; 收到修改稿日期: 2000-10-15。瞿文川, 男, 1967年生, 副研究员。

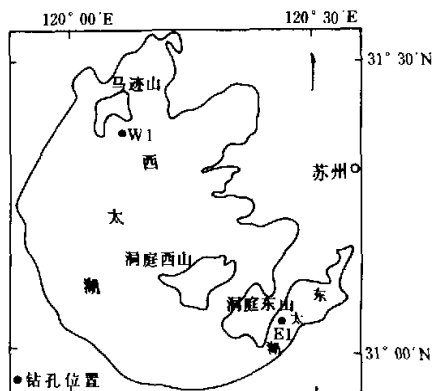


图 1 太湖取样点位图

Fig. 1 Sampling site in Taihu Lake

(分析纯, 80-100 目), 乙酸乙酯(分析纯), 正己烷(分析纯), 苯(分析纯)。

### 1.3 提取分离方法

样品风干后磨碎至 100 目, 采用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{CH}_3\text{OH}$ (2:1, V/V) 溶剂进行索氏抽提 72h。用纯铜片进行脱硫。去掉沥青质的抽提物用不同极性溶剂在  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  柱上进行分离, 其中用石油醚分离饱和烃馏分; 用苯分离芳烃馏分, 用正己烷: 乙酸乙酯(9:1)分离酮馏分<sup>[10]</sup>。

### 1.4 分析仪器及色谱条件

分析仪器: 用色谱-质谱联用仪即 Hp5890 毛细管色谱-Hp5989A 四极杆质谱仪(美国惠普公司)。色谱条件: SE-54 型毛细管柱(30m×0.25mm), 载气为 He, 程序升温 70→300℃, 升温速率为 4℃/min, 离子源温度 250℃, 电离电压为 70eV。

## 2 结果和讨论

从东太湖钻孔的表层沉积物中检出了芳烃化合物, 运用 GC-MS 进行了质量色谱分析。太湖沉积物中芳烃化合物包括菲系列(M/Z178-220)、芴系列(M/Z166-208)、荧蒹和芘系列(M/Z202-216)、屈系列(M/Z228-242)、蔡系列(M/Z128-184)、苯并蔡并噻吩系列(M/Z234-276)、苯并荧蒹及苯并芘系列(M/Z252-294)等。本文重点研究样品中丰度较高的三环芳烃化合物, 主要为菲系列化合物, 包括菲(M/Z178); 甲基菲化合物(M/Z192): 1-甲基菲(1-MP)、2-甲基菲(2-MP)、3-甲基菲(3-MP)、9-甲基菲(9-MP); 二甲基菲化合物(M/Z206, DMP): 1,7-二甲基菲、2,3-二甲基菲、1,3-二甲基菲、1,9-二甲基菲、1,8-二甲基菲; 以及三甲基菲化合物(M/Z220, TMP)等(图 2)。

以菲( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ,  $M=178$ )为例运用质谱标准图谱库检索及其相对保留时间对其进行了鉴定(图 3)。检出了丰度很高的分子离子峰 M/Z178, 发现其与菲的标准图谱有很好的匹配度(90%)。同理可以鉴定甲基菲(MP), 二甲基菲(DMP)和三甲基菲(TMP)化合物。并注意到菲的丰度很高, 而四个甲基菲的丰度均不到菲的一半。甲基菲指数 I 为  $0.50(\text{MPI}_1 = 1.5(3\text{-MP} + 2\text{-MP})/(9\text{-MP} + 1\text{-MP}))$ 。表明其成熟度低, 石油污染来源的烃类很少, 其芳烃可能主要是现代生物来源<sup>[11, 12]</sup>。

作者分析了东太湖主要水生植物(沉水和挺水植物)中芳烃组分, 同样也检测出菲系列化合物(图 4), 且和沉积物中菲系列有相似的组成特征, 只是丰度低于湖泊沉积物。这正如 Blumer 指出的, 在水环境中多环芳烃在沉积物中浓度最高, 生物体中次之, 而在水体中最低<sup>[13]</sup>。

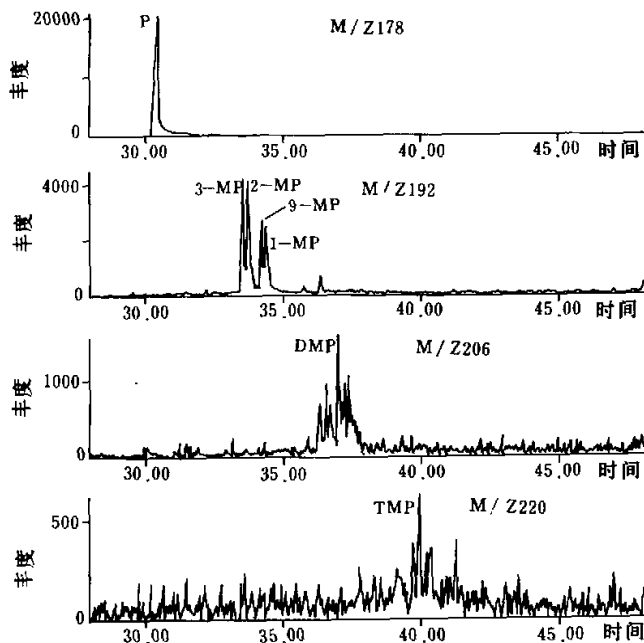


图2 太湖沉积物菲系列质量色谱图(M/Z 178-220)

Fig. 2 Mass chromatograms (M/Z 178-220) of phenanthrene series in the sediment of Taihu Lake

### 3 结论

一般来说,多环芳烃的形成有三种途径:(1)有机物在高温下的热解作用;(2)沉积的有机物在低温下经过几百万年的成岩作用并最后形成化石燃料;(3)微生物和植物的生物合成<sup>[5,12]</sup>。东太湖沉积物中有机物较低的成熟度表明其中的PAH不太可能来自石油污染或成岩作用;而高温燃烧过程产生的可能性也基本可以排除,这是因为由此过程产生的其它多环芳烃如荧蒽在样品中其丰度明显低于菲系列,而且东太湖远离主要集中在太湖北部的工业和生活污染源,但PAH通过大气干湿沉降颗粒物或气溶胶的长距离搬运的输入及贡献不能完全排除,作者下一步拟对此作深入研究。另一方面,在东太湖沉积物和水生植物中检测出组成相似而丰度不同的菲系列化合物,加上东太湖的水生植被丰富,属典型草型湖泊<sup>[14]</sup>。对东太湖沉积物样品中饱和烃的分析显示其碳数分布范围为 $C_{16}-C_{33}$ ,主峰碳位置为 $C_{29}$ ,短长链比(L/H)为0.63,奇偶优势指数OEP为3.38, $C_{31}/C_{17}$ 为0.95<sup>[4]</sup>,结果表明东太湖湖泊沉积物中有机物主要来自于水生植物,这进一步证实作者的观点,即东太湖沉积物中存在的多环芳烃-菲系列化合物主要为生物成因,而非工业生产、燃煤等人为活动产物。

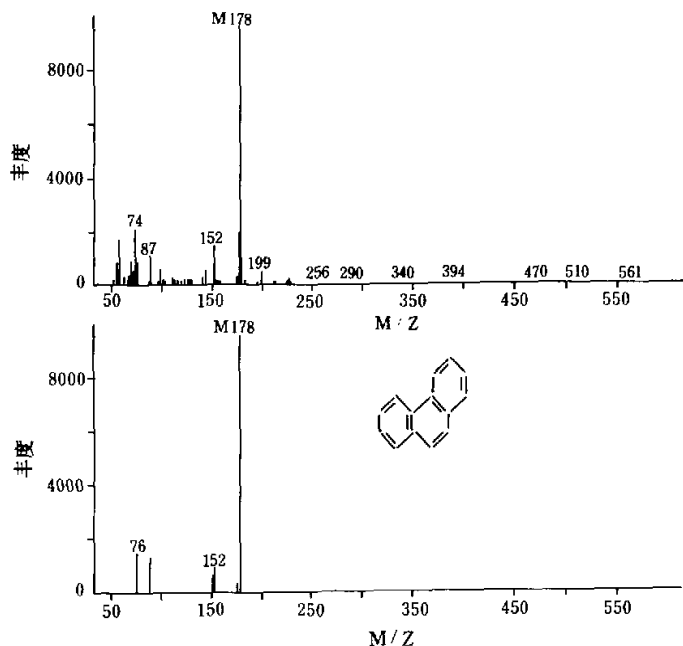


图3 太湖沉积物中菲的质谱图及标准图谱

Fig. 3 Mass-spectrogram of phenanthrene in the sediment of Taihu Lake and its standard mass-spectrogram

**致谢** 本研究工作在采样过程中得到中科院南京地理与湖泊研究所夏威岚高级工程师的大力帮助;在样品处理、分析过程中得到中科院兰州地质研究所的丁万仁的大力帮助.在此一并表示感谢!

### 参 考 文 献

- 1 霍坎松 L, 扬松 M 著. 湖泊沉积学原理. 北京: 科学出版社, 1992
- 2 傅家谟, 盛国英. 利用生物标记化合物判识古沉积环境. 地球化学, 1991, 3(1)
- 3 Grimalt T O, Albaiges J. Characterization of the deposition environments of the Ebro Delta (Western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid markers. *Marine Geology*, 1990, 25:207
- 4 Qu Wenchuan, M. Dickman, Wang Sumin, *et al.* Lake typology based on the use of lake sediment alkanes in the east and west basins of Taihu Lake, China. *Hydrobiologia*, 1998, 364:219-223
- 5 Neff J M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment (sources, fates and biological Effects). London: Applied Science Publishers Ltd, 1979
- 6 孙顺才, 黄漪平等. 太湖. 北京: 海洋出版社, 1993
- 7 濮培民, 颜京松. 太湖——中国东部平原的一个大型浅水湖泊. 湖泊科学, 1998, 10(增刊):1-12

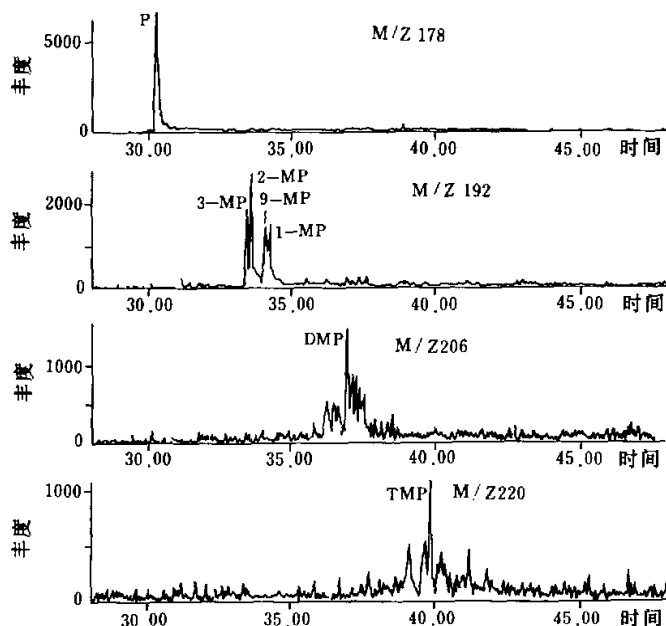


图4 太湖水生植物中非系列的质量色谱图(M/Z 178 - 220)

Fig.4 Mass chromatograms (M/Z 178 - 220) of phenanthrene series  
in the aquatic plants of Taihu Lake

- 8 秦伯强. 太湖水环境面临的主要问题、研究动态与初步进展. 湖泊科学, 1998, 10(4): 1-9
- 9 瞿文川, 王苏民, 张平等. 太湖沉积物中长链脂肪酸甲酯化合物的检出及意义. 湖泊科学, 1999, 11(3): 245-250
- 10 Qu Wenchuan, M. Dickman, Wang Sumin, et al. Evidence for an aquatic origin of ketones found in Taihu Lake sediments. *Hydrobiologia*, 1999, 397: 149-154
- 11 王新民, 盛国英, 傅家谟等. 广州感潮河段底泥有机质特征. 沉积学报, 1997, 15(2): 232-235
- 12 Grimmer G, Bohnke H. Investigation of drilling cores of sediment of Lake Constance (I): Profiles of the polycyclic aromatic hydrocarbons. *A Naturforsch*, 1977, 32: 703-711
- 13 Blumer M. Polycyclic aromatic compounds in nature. *Sci Amer*, 1976, 234(3): 34-45
- 14 施炜纲, 王 博, 周 昕. 蟹、鱼网围混养对草型湖泊氮、磷平衡的影响. 湖泊科学, 1999, 11(4): 363-368

## Determination and Sources Recognition of Phenanthrene Series in the Sediments of East Taihu Lake, China

QU Wenchuan<sup>1</sup>   WANG Sumin<sup>1</sup>   WU Ruijin<sup>1</sup>   ZHANG Pingzhong<sup>2</sup>   CUI Mingzhong<sup>2</sup>

(1; *Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P. R. China;*

2; *Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, P. R. China*)

### Abstract

There has been a growing concern in recent years regarding possible harmful effects to man and other living organisms of pollutant organic chemicals released into the environment as a consequence of human activities. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are one of the more significant classes of pollutants, which give rise to this concern. This concern arises primarily from the fact that some PAHs generated and released to the environment by human activities have shown to be carcinogenic to mammals. Many researches have been done about the properties of PAHs. PAHs of different molecular weights or structures vary substantially in their behavior and distribution in the environment and their effects on biological systems. PAHs can be formed mainly in three ways: high temperature pyrolysis of organic materials, low to moderate temperature diagenesis of sedimentary organic material to form fossil fuels, and direct biogenesis by microbes and plants.

In this paper, the extractable lipids were isolated using Soxhlet extraction method in the East Taihu Lake sediment, the extracts were fractionated on an activated  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  column. The aromatic compounds were washed in benzene. Phenanthrene series, one group of important polycyclic aromatic hydrocarbons were analyzed and identified by the GC - MS instrument. The sources of Phenanthrene in Taihu Lake sediment were discussed. Phenanthrene series were also found from the aquatic plants with similar composition pattern with that in the East Taihu Lake sediment. This is the first time that aquatic plants have been singled out as the major source of phenanthrene series in the East Taihu Lake sediments.

**Key Words** Taihu Lake, sediment, PAH, phenanthrene, sources recognition