

# 多环芳烃在渤海海峡柱状沉积物中的分布

吴莹<sup>1</sup>, 张经<sup>1, 2</sup> (1. 华东师范大学河口海岸国家重点实验室, 上海 200062; 2. 青岛海洋大学化学化工学院, 青岛 266003)

**摘要:**在渤海海峡(S44和T4站位)柱状沉积物中运用气相色谱法定量地检出13种多环芳烃化合物,并对其含量分布及来源进行了分析.多环芳烃浓度总和为60.3 ng/g~2076.5 ng/g,尚不属严重污染状况,但是苯并芘等强致癌性化合物均有不同程度检出.利用多环芳烃的一些参数(菲/葱、荧葱/芘、2~3环化合物总量和4环以上化合物总量等比值及不同分子量的相对浓度)估测了该区的多环芳烃的来源,S44站位的多环芳烃主要来源于化石燃料的不完全燃烧过程;而在T4显示的是石油源和不完全燃烧源的混合特征,这应与研究海区的石油开发或航运等事件有关.同时研究表明多环芳烃在柱样中的分布可提示人文活动强度的影响.

**关键词:**多环芳烃;渤海海峡;柱状沉积物;分布

中图分类号:X131.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)03-04-0074

## Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Core Sediments of the Bohai Strait

Wu Ying<sup>1</sup>, Zhang Jing<sup>1, 2</sup> (1. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, ECNU, Shanghai 200062, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003, China)

**Abstract:** Thirteen compounds of PAHs were identified by GC in the core sediments of Bohai Strait (S44 and T4 Stations). The distribution and source identification were studied with the two core sediments. The total concentrations changed from 60.3 ng/g to 2076.5 ng/g. Though the contamination of PAHs in the study area is quite modest, some carcinogenic compounds were detected in most samples. From the indicators such as *Ben/Anth* and *Fluor/Pyr* etc. the dominated origin of PAHs in S44 Station is pyrolytic origins. However, in T4 Station, a mixture of pyrolysis and petroleum origin is suggested in this area. The distribution of PAHs in the core sediments also could be a good indicative of the contribution of human activity.

**Keywords:** polycyclic aromatic hydrocarbon; the Bohai Strait; Core sediment; distribution

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAHs),作为优先控制污染物在海洋环境中,尤其在位于大城市与工业地带附近的河口、内湾及沿岸海域的水体、生物体和沉积物中都有不同程度的检出<sup>[1-3]</sup>.其来源主要是人文活动的结果,如海上交通、石油运输、不完全燃烧和城市及工业废水排放等.运用多环芳烃系列化合物的一些参数和指标可用以指征不同来源的贡献<sup>[4,5]</sup>.渤海海峡作为我国渤、黄海的重要水域,且周边城市工业发达(如大连),对该区柱状沉积物中的多环芳烃进行调查,并对其含量分布及来源进行分析,将有助于了解多环芳烃在该区的累积现状和评估人文活动的影响强

度.

### 1 样品的采集与分析

#### 1.1 样品的采集

采样工作在1998-09进行.采样点位于渤海海峡(S44站:122°12'E,38°26.5'N,柱长192cm;T4:122°48'E,37°52.5'N,柱长274cm,见图1).柱状样用重力采样管直接获取.样品采集后迅速分割冷冻保存,直至实验室分析.

基金项目:国家重点基础研究专项经费资助项目(GI9990437);中国科学院重点课题(49876018)

作者简介:吴莹(1971~),女,浙江宁波人,博士后,主要研究方向为海洋生物地球化学.

收稿日期:2000-08-28

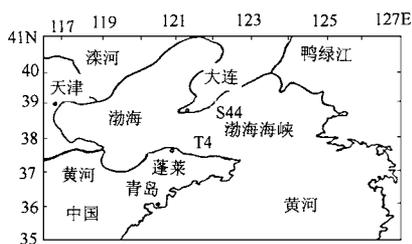


图 1 渤海海峡柱样采样分布示意图

Fig.1 Distribution of sampling site at the Bohai Strait

## 1.2 多环芳烃的分析测定

样品经粉碎过筛后,索氏抽提 48h,然后铜粉脱硫,浓缩经柱层析分离,其中多环芳烃部分用苯/正己烷洗脱获得,分离组分浓缩至 100 $\mu$ l 进样,GC-FID 测定分析多环芳烃。

仪器设置参数:色谱柱:HP-5 型熔融石英毛细管柱;柱规格:30m  $\times$  0.32mm id.;载气:氮气,氮气流量:1.3ml/min;进样口温度:280 $^{\circ}$ C;FID 检测器温度:300 $^{\circ}$ C;程序控温:初温 100 $^{\circ}$ C,最高温度 290 $^{\circ}$ C,以 6 $^{\circ}$ C/min 梯度升温。定性方法:用已有的标样标定;或保留指数定性;或与已有的参考文献中的结果比较认识。定量方法:多环芳烃以 Supelco 公司提供的混合标样为外标测定,系列化合物回收率为 88.0%~96.0%,标准偏差平均为 10.2%。

## 1.3 其它参数的测定

总有机碳在样品酸化处理后经 Carlo-Erba 元素分析仪测得;沉积物中的重金属经 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF 体系消化后,上 ICP-AES 分析测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多环芳烃在柱样中的含量分布

在渤海海峡柱状沉积物中定量地共检出 13 种多环芳烃化合物,包括菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-(d)]芘、二苯并[a,b]蒽、苯并[ghi]芘和䓑。其中苯并[a]芘、荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、茚并[1,2,3-(d)]芘、苯并[ghi]芘 6 种化合物被世界卫生组织(WHO)癌预防委员会认为是环境总 PAHs 的代表物<sup>[1]</sup>。

图 2 中显示了渤海海峡 2 个柱样中多环芳烃总量的比较,同时也列出了柱样中重金属元素的含量分布。考虑到多环芳烃对颗粒物具有较强的亲和力,不同粒度的沉积物组分对其的吸附存在差异,故用总有机碳进行了校正(TPAH'),而重金属元素用 Al 含量进行了粒度效应的校正。同时发现总有机碳和铝含量在该海区有着较好的相关性( $r = 0.89$ ),因而多环芳烃和重金属元素之间具有一定的可比性。

在 S44 站,经总有机碳校正过的 TPAH' 在柱样中由上而下逐渐减少,表层的相对浓度最高,而 T4 站分别在表层、30~35cm 和 180~185cm 左右有高值分布,在整个柱样中分布曲线波动很明显。另外 S44 站的上半柱样的相对浓度明显高于 T4 站的样品,而下半段则两者近似。重金属元素如 Pb、Zn 和 Cu 的分布规律是:在 2 个柱样中,Zn 和 Cu 的校正值分布趋势类似,在柱样中起伏不大,而且两者的相对浓度也十分接近。Pb 的行为在 2 个柱样中存在一定差异,S44 站的 Pb 基本上是表层高和底层低的分布趋势,而 T4 站 Pb 的分布是上下高中间低型的。将 TPAH' 的相对分布与这 4 种重金属的分布比较,尚难发现两者有紧密的相关性,推测两者的来源途径存在较大的差异。

### 2.2 多环芳烃的来源分析

多环芳烃的组分是复杂难辨的,其环结构数分布可从 2 环到 7 环。为了讨论方便,有时将其其中 3 环到 5 环的化合物依分子量区分,划分成几个组分: M178 = 蒽 + 菲; M202 = 芘 + 荧蒽; M228 = 苯并[a]蒽 + 蒹、M252 = 苯并[b]荧蒽 + 苯并[k]荧蒽 + 苯并[a]芘、M276 = 茚并[1,2,3-(d)]芘 + 苯并[ghi]芘。这些化合物组合被认为是有效的物质来源指示,因为菲系列化合物(即 3 环化合物)呈相对优势分布(相对 4 环以上的化合物)时,则表明了以石油源的输入为主的物源特征<sup>[5,6]</sup>。据文献报道,汽油燃烧释放的生成物和烟道颗粒物中,分子量为 202 和 228-252 的 PAHs 组分占优势;炉煤灰中,分子量为 202 和 252 的 PAHs 组分占优势;燃料油中,则以分子量为 178 的 PAHs 组分占优势<sup>[7]</sup>。

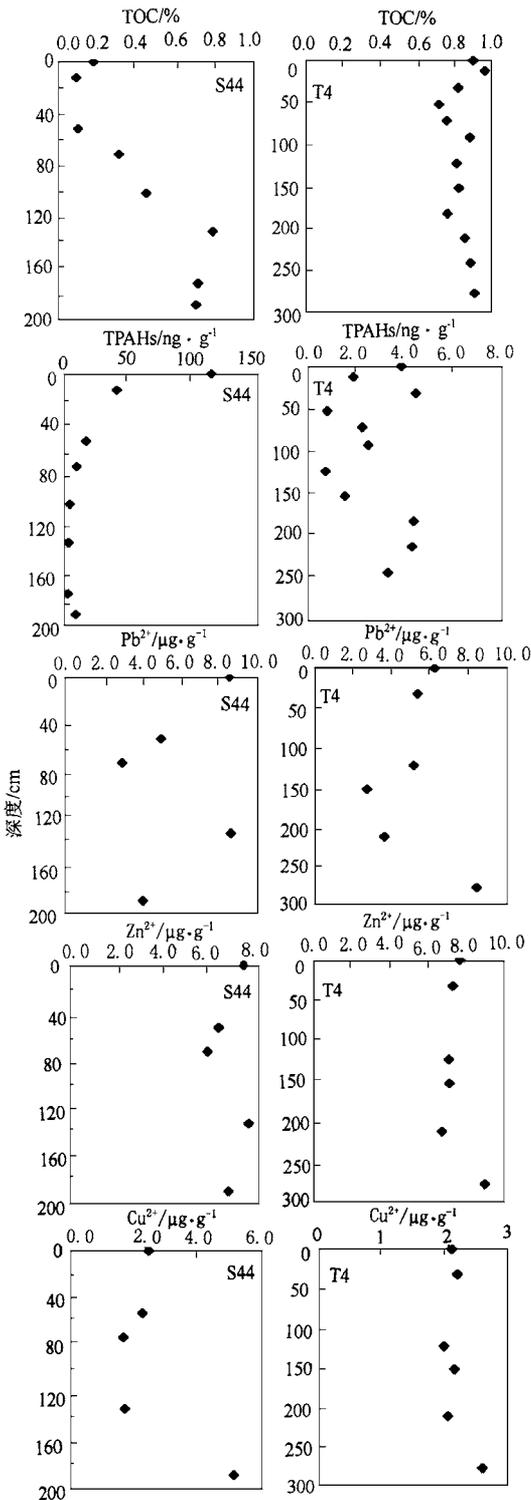


图2 渤海海峡柱样中 PAHs 和  
重金属随深度变化曲线

Fig.2 Variation of PAHs and heavy metals with depth

在本研究中,2 个柱样中 PAHs 主要来源于化石燃料的不完全燃烧过程.同时,T4 站的柱样中 178 分子量组分的相对含量也比较高,显示的是石油源和不完全燃烧源的混合特征.

在表 1 中还列出了 S44 和 T4 站的其他相关参数,其中菲/蒽、荧蒹/芘、2~3 环化合物总量和 4 环以上化合物总量等比值也是用来估测该区的多环芳烃的来源的.当菲/蒽 > 15、荧蒹/芘 < 1、2~3 环化合物总量和 4 环以上化合物总量比值比较高时,往往指示着石油源的输入,而菲/蒽 < 10、荧蒹/芘 > 1、2~3 环化合物总量和 4 环以上化合物总量比值比较低时,则体现了不完全燃烧过程的贡献<sup>[8,9]</sup>.根据这个认识,在渤海海峡观测的 2 个柱样中的多环芳烃多来源于不完全燃烧过程,或经过大气传输,或经河流运输,到达该区域.其中菲/蒽比值在一些位置缺失,是因为蒽的易挥发性及长途运输中易发生光氧化等过程,而在沉积物中含量很低所致<sup>[10]</sup>.

考虑到 2 个柱样所处的地理位置,S44 站位附近无明显的河流输入,该站位于辽东半岛的南岸,估计该区强烈的人文活动(不完全燃烧过程)的产物经大气传输影响该区的可能性较高.而 T4 站位于渤海海峡的南面,受山东半岛和黄河入海物质的影响,因此黄河年径流量和输沙量的变化都很可能影响多环芳烃物质在该区的沉积,而波动的分布曲线也可能说明了这个情况.

将渤海海峡柱样的总多环芳烃浓度与世界其他一些浅海或海湾系统相比,例如与东京湾和地中海的沉积物中的浓度比较,其中东京湾浓度分布在 225 μg/g ~ 5967 μg/g,地中海的分布范围是 50 ng/g ~ 1798 ng/g,本次研究海区的多环芳烃的含量尚不算严重污染状况<sup>[11,12]</sup>.但是,鉴于人文活动的进一步剧烈化,将把更多的多环芳烃通过各种途径带入黄、渤海,因此人们应该重视类似多环芳烃的环境优先污染物在黄、渤海的累积及其潜在的危害.

### 3 结论

渤海海峡 2 个柱样中多环芳烃的总浓度分

布在60.3 ng/g ~ 2076.5 ng/g,但是,一些强致癌

表 1 渤海海峡柱样中多环芳烃含量及其参数的分布/ng·g<sup>-1</sup>

Table 1 Distribution of PHAs content and its Parameters from sediment samples of the Bohai Strait

采样点	深度/cm	总 PAHs	M178	M202	M228	M252	M276	菲/蒽	荧蒽/芘	2~3 环 /4 环以上
S44	0~1	2076.5	163.6	110.3	1277.5	262.4	208.5	4.4	2.6	0.1
	10~15	378.6	41.8	29.2	178.8	110.4	12.9	4.6	0.6	0.1
	50~55	178.5	18.3	13.0	84.0	49.5	11.2	4.5	0.6	0.1
	70~75	321.5	108.0	27.4	53.5	115.5	8.1	23.1	1.5	0.5
	100~105	200.9	5.6	5.3	172.4	16.8	0.0		2.9	0.0
	130~135	245.2	56.6	24.9	89.3	67.9	0.0	3.5	1.0	0.3
	170~175	308.7	42.1	34.6	143.6	88.5	0.0	3.4	0.8	0.2
	186~192	538.8	19.0	22.2	476.9	20.1	0.0	0.5	1.3	0.0
T4	0~1	349.3	96.4	82.8	20.9	113.8	25.1	1.2	2.0	0.4
	10~15	183.6	36.8	73.5	27.4	19.6	12.3		1.9	0.3
	30~35	365.0	67.0	64.0	56.8	127.0	42.4	1.3	2.4	0.2
	50~55	60.3	16.2	29.7	7.1	4.3	2.5		1.9	0.4
	70~74	171.6	46.5	77.7	23.1	7.4	14.0		1.6	0.4
	90~95	220.9	10.6	27.3	84.4	69.5	19.8		1.7	0.1
	121~125	60.7	15.2	17.0	4.7	8.8	11.5		1.3	0.3
	150~154	125.7	6.6	22.3	51.8	44.9	0.0		2.4	0.1
	180~185	328.9	17.1	53.6	153.3	91.9	0.0		1.2	0.1
	210~214	362.2	52.2	23.1	180.0	106.9	0.0	32.6	4.8	0.2
	240~244	288.3	40.0	35.9	135.6	63.6	0.0	2.4	1.2	0.2

性的化合物如苯并[a]芘、荧蒽、苯并[b]荧蒽等都有不同程度地检出。利用多环芳烃的组分分析和一些参数比较,发现该海区的多环芳烃多来自不完全燃烧过程,其中 T4 站位还混着石油源的贡献。位于辽东湾南岸的 S44 柱样中多环芳烃的含量由柱样下方至表层表现为显著递增,表明了人文活动在柱样中的清晰记录;而 T4 站的多环芳烃分布的波动性体现了山东半岛和黄河入海物质对该区的影响。

致谢:感谢中科院海洋研究所的高抒研究员协助采样并慷慨允许样品共享。

#### 参考文献:

- 1 冯克亮.概述多环芳烃在自然环境中的分布与监测.海洋研究科学,1991,10(4):74~76.
- 2 Kayal S I, Connell D W. Occurrence and distribution of PAHs in surface sediments and water from the Brisbane River Estuary, Australia. Estuarine Coastal and Shelf Science, 1989,29:473~487.
- 3 Brown G, Maher W. The occurrence, distribution and sources of PAHs in the sediments of the Georges River estuary, Australia. Org. Geochem., 1992,18(5):657~668.
- 4 Leeming R, Maher W. Sources of PAHs in lake Burley Griffin,

- Australia. Org. Geochem., 1992,18(5):647~655.
- 5 Colombo J C, Pelletier E, Brochu C et al. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and PAHs distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. Environ. Sci. Technol., 1989,23:888~894.
- 6 Wagrowski D M, Ronald A Hites. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, Suburban, and rural vegetation. Environ. Sci. Technol., 1997,31:279~282.
- 7 Sicre M A, Marty J C, Saliot A. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean sea: occurrence and origin. Atmosphere Environment, 1987,21:2247~2259.
- 8 O' Connor T P. Trends in chemical concentrations in mussels and oysters collected along the US coasts from 1986 to 1993. Marine Environmental Research, 1996,41:183~200.
- 9 Garrigues P, Soclo H, Marniesse M P. Origin of PAHs in recent sediments from the continental shelf of the Golfe de Gascogne and in the Gironde estuary. J. of Environmental and Analytical Chemistry, 1987,28:121~131.
- 10 Younglood W W, Blumer M. PAHs in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 1975,39:1303~1314.
- 11 余顺.东京湾及河口表层沉积物中污染物行为的研究.海洋环境科学,1988,7(4):10~16.
- 12 Bouloubassi I, Saliot A. Source and transport of hydrocarbons in the Rhone delta sediments (Northwestern Mediterranean). Fresenius J. Anal. Chem., 1991,339:765~771.