

多环芳烃在珠江口的百年沉积记录

刘国卿¹, 张干^{1*}, 李军¹, 李可昌¹, 郭玲利¹, 刘向¹, 池继松², 彭先芝¹, 祁士华³

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院南海海洋研究所, 广州 510301; 3. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074)

摘要:伶仃洋西滩为珠江口的重要沉积区之一. 本文分析了采自伶仃洋西滩沉积钻孔(Core 25)中多环芳烃的垂直分布和含量特征, 结合²¹⁰Pb定年, 重现了该地区近百年来多环芳烃(PAH)的沉积历史. 多环芳烃在整个沉积剖面(0~62cm)的含量介于59~330 ng·g⁻¹(干重). 从19世纪60年代开始, PAH沉积通量逐渐上升, 在20世纪50年代达到第一个高峰值. PAH含量在20世纪60~70年代有所降低. 20世纪80年代后, PAH含量急剧上升, 并在90年代达到最高值. 珠江口沉积柱中的多环芳烃主要为热成因来源, 其通量变化与周边人类活动(国内生产总值, 机动车数量, 能源消耗)呈正相关. 大气干湿沉降及地表的冲刷作用是PAH进入水体沉积物的主要途径.

关键词:多环芳烃; 沉积钻孔; 珠江口; 沉积通量; 垂直变化

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0141-05

Over One Hundred Year Sedimentary Record of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Pearl River Estuary, South China

LIU Guoqing¹, ZHANG Gan¹, LI Jun¹, LI Kechang¹, GUO Lingli¹, LIU Xiang¹, CHI Jiesong², PENG Xianzhi¹, QI Shihua³

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 3. School of Environment Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The western shoal of the Lingding Bay is known to be an important deposition zone of terrestrial substance in the Pearl River Estuary (PRE). In this study, the vertical variations of concentration and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) are investigated in a core from the west shoal of Lingding Bay. In combining with ²¹⁰Pb dating, the PAHs sedimentary record in the last 100 years is reconstructed. The ΣPAH concentration ranged from 59 ng·g⁻¹ to 330 ng·g⁻¹ throughout the core with two distinct peaks. An initial increase in ΣPAH concentration was found around the 1860s, followed with the first maximum in the 1950s. There was a decrease in total PAHs concentration and flux in 1960s and 1970s. A sharp increase in PAHs levels was observed from 1980s and a maximum was found in the 1990s. PAHs diagnostic ratios indicate that PAH in the sediment core are mainly of pyrolytic origin. PAHs concentrations are found to correlate positively with the Gross Domestic Production, vehicle numbers and power generation in the surrounding regions, indicating that the PAHs in the sediment core are mainly anthropogenic. Atmospheric deposition and land runoff may serve as the important pathway of PAHs input to the sediment.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbon; sediment core; Pearl River Estuary; depositional fluxes; vertical variation

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) 是一类广泛存在于环境中的毒害持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs), 主要来源于人类活动的产生. 江河、湖泊是疏水性有机污染物的最终受体, 研究高分辨的沉积记录有助于反演污染物在环境中的演变过程. 追溯污染历史^[1]. 在欧美地区, 沉积钻孔中 PAH 的含量变化很好的记录了家庭燃料来源从煤炭到石油和天然气的转变过程^[2, 3]. 近期, 由于机动车数量的迅速增加和快速的都市化进程影响, 沉积物中 PAHs 的含量在 90 年代后呈不断增加的趋势^[2, 3].

近几年来, 以珠江口为靶区的污染研究已相继开展^[4]. 由于特定的水文沉积特点(科氏力作用的

西南潮流), 伶仃洋西岸是珠三角地区 POPs 的高沉积地带^[5]. 本研究旨在利用高分辨的沉积记录, 恢复该地区多环芳烃的污染历史, 同时对其污染来源、迁移途径以及人类活动对生态环境施加的影响进行探讨.

1 实验部分

1.1 样品采集

沉积柱(Core 25)于2000年6月采自伶仃洋西岸(图1). 用非扰动沉积物采样器钻取水底沉积物,

收稿日期: 2004-06-20; 修订日期: 2004-11-01

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415002); 中国科学院基金项目(ZKCX-2-212)

作者简介: 刘国卿(1977~), 男, 博士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: zhanggan@gig.ac.cn

柱芯长 1.8 m,以 2 cm 间隔切割分样(50 cm 后以 4 cm 间隔切割),样品 - 20 °C 冷冻保存至分析.

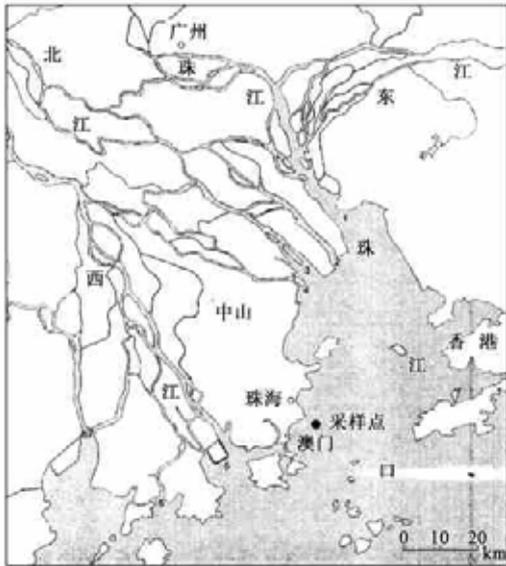


图 1 沉积柱采样点位

Fig.1 Map of the sampling site

1.2 沉积柱定年

天然放射性同位素示踪是确定河口、港湾泥沙沉积速率最科学的方法.本文采用²¹⁰Pb 柱样稳恒放射性通量模式^[6](CF 模式)测得柱样沉积年龄,柱深 0~62cm 范围内,对应沉积年龄为 2000~1863a.以稳恒放射性模式(CA 模式)计算的柱样年平均沉积速率为 0.60 cm·a⁻¹(图 2).

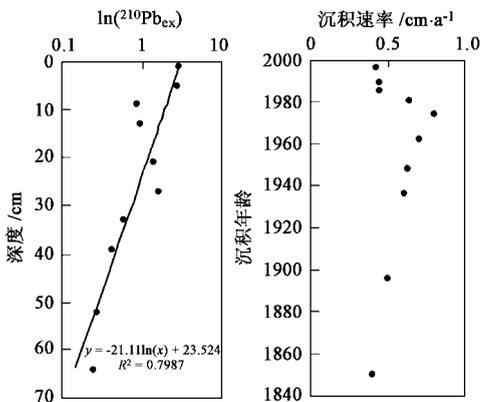


图 2 沉积柱中过剩²¹⁰Pb 以及沉积速率

Fig.2 Distribution of the ²¹⁰Pb ex and sediment rate

1.3 有机分析

样品分析前经冷冻干燥,研磨过筛(80 目).称取约 10g 左右样品,加入 5 种氘代多环芳烃(萘-d8,

二氢芘-d10,菲-d10,蒽-d12 和芘-12)为回收率指示物.加速溶剂萃取(ASE300)样品有机物.萃取条件为:二氯甲烷作溶剂,萃取温度和压力分别为 100 °C 和 1 500 Psi,平衡和萃取各 5 min.接收瓶中事先加入一定量的活化铜片以去除样品中的硫.提取液经浓缩.转换溶剂,用硅胶/氧化铝层析柱分离净化.依次用 60 mL 正己烷和二氯甲烷的混合液(体积比 1:1)和 30 mL 甲醇溶液洗脱样品中的多环芳烃和极性组分.实验过程中的质量控制/质量保证(QA/QC)体系参照 USEPA 方法.每 5 个样品进行一次重复性试验,并用标准参考物质(NIST1941)确立方法的检测限和标准偏差.多环芳烃的 GC/MS 分析以及详细的 QA/QC 措施参见文献[7].本实验对 16 种优控 PAH 以及沉积物中富含的芘和苯并[e]芘进行了分析,总 PAH(Σ PAH)含量定义为所有化合物的总和(不包括化合物萘和芘).

2 结果讨论

2.1 PAH 含量的垂直分布及通量变化

沉积柱中多环芳烃的浓度分布如图 3 所示.整个沉积剖面(0~62 cm),总多环芳烃含量介于 59~330 ng·g⁻¹之间.相比于珠江口其它水域(Mai Po 和 Deep Bay,180~960 ng·g⁻¹; Zheng 等^[8]),PAHs 含量水平相近,但远低于日、美等发达国家/地区的相关报道^[2,9].自 19 世纪 60 年代起,PAHs 含量逐步增加.在 1896~1933 年期间,PAHs 总量基本保持不变(平均 78 ng·g⁻¹).PAHs 含量在 20 世纪 30 年代中期后持续增加,并在 50 年代达到第一个峰值(120 ng·g⁻¹).20 世纪 60~70 年代,PAH 含量有所降低(平均 100 ng·g⁻¹),从 80 年代开始,PAHs 含量急剧增加,并在 1993 年达到最高值(330 ng·g⁻¹).所分析的 18 种多环芳烃中,芘的含量最高,约占多环芳烃总量的 20%~40%.

沉积物中污染物的含量虽能映射当时水体中污染物的浓度,但受当时的水动力条件以及沉积速率等因素的影响.使用沉积通量更能反映当时水体 PAH 污染的真实情况.本实验中,根据²¹⁰Pb 的 CF 模式,可以计算得到钻孔沉积速率及其随时间的变化,进一步计算获得沉积钻孔中多环芳烃的沉积通量(图 3).由图 3 可见,多环芳烃沉积通量与含量变化趋势基本一致,除开化合物芘外,单个化合物的沉积通量变化趋势基本相似.从 20 世纪初开始,PAH 沉积通量逐渐增加,第一个峰值[63 ng·(cm²·a)⁻¹]出现在 20 世纪 50 年代中期;20 世纪 60~70 年

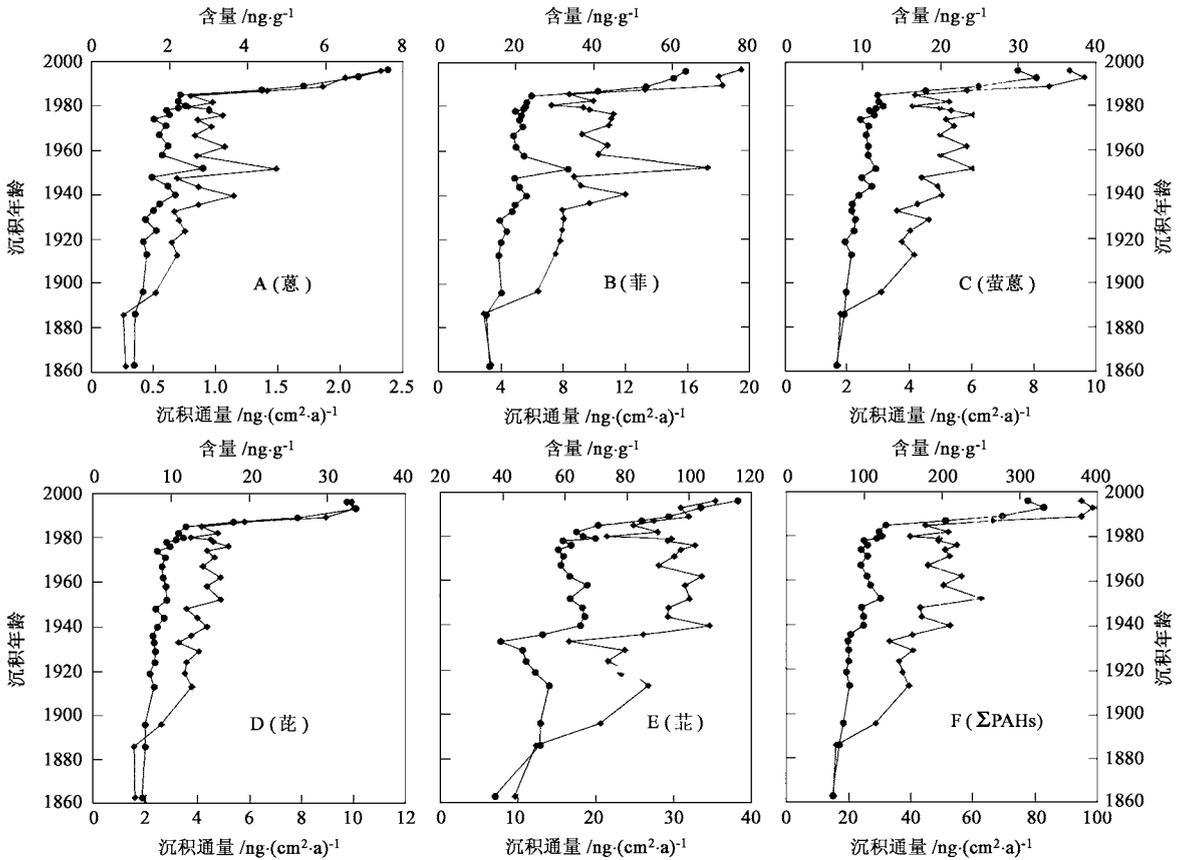


图3 沉积柱钻孔中多环芳烃通量(◆)和含量(⊙)的垂直变化

Fig. 3 Vertical variations of PAH flux (◆) and concentration (⊙) in the sediment core

代沉积通量有所降低,在 20 世纪 80 年代后急剧增加,并在 1993 年达到最高值 $[98 \text{ ng} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}]$ 。芘是一种具有 5 个苯环的芳香类化合物,已有的研究认为芘是一个很好的地球化学指标,它的检出代表了陆源有机质的快速堆积^[10]。芘的沉积通量从 62cm(对应的沉积年代为 1863 年)向上迅速增加,可能反映了从这个时候起,陆源有机质输入的剧增。相异于其它单个化合物,芘的沉积通量在上世纪 40 年代后趋于稳定,可能的解释是其主要来源于海底有机质的成岩过程,而来自地表污染物的贡献较少。

2.2 PAH 与社会经济发展的相关性

环境中的多环芳烃主要由人类活动产生(木材和化石燃料的不完全燃烧)。研究表明,多环芳烃是人类活动的良好指示物,其含量变化与区域能源消耗、工业化水平以及城市化进程有着很好的相关性^[2,3]。本研究将区域经济发展指数(国民生产总值(GDP)、机动车数量以及发电量)与沉积钻孔中 PAH 的含量相结合,以了解人类活动对自然环境施加的影响。由图 4 可见,PAHs 含量与 GDP 之间有

很好的相关性,表明沉积柱中的 PAHs 主要是人类活动产生;另外,PAHs 与机动车数量以及发电量之间亦有很好的相关性。珠三角的电力资源主要由火力发电提供(煤和重油为主要能源),可以认为,火力发电以及机动车尾气是环境中 PAHs 的重要来源。总体来说,珠江口多环芳烃的沉积记录很好地反映了周边地区社会经济的发展变化。相比于其它发达国家或地区,珠江三角洲更代表了发展中国家的经济发展模式。19 世纪中叶至 20 世纪初,与历史上欧美国家的第二次工业革命相比,中国的经济发展缓慢,沉积柱中 PAHs 的含量在这一时期缓慢增长。沉积柱中的 PAHs 在 20 世纪 50 年代达到第一个峰值,时值新中国成立不久,百业待兴,工农业蓬勃发展的时期。60、70 年代 PAHs 含量的降低,恰逢中国的文革时期,各种生产、行业停滞不前。20 世纪 80 年代后,沉积物中 PAHs 含量急速上升,源于该地区快速的经济发展和城市化进程。机动车数量的直线上升以及能源消耗的快速增加加剧了燃烧成因 PAHs 的沉积。

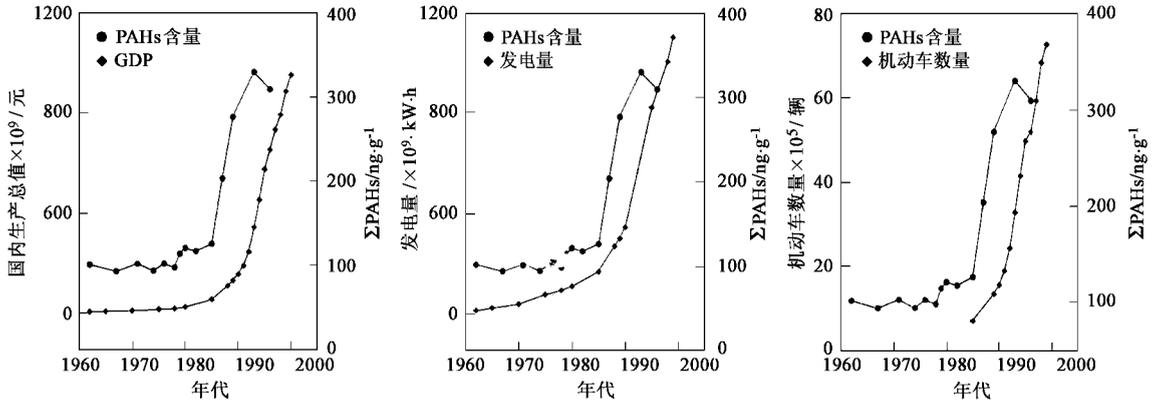


图 4 沉积柱中多环芳烃的含量与社会经济发展指数的相关性

Fig.4 The relationship between Σ PAH and socioeconomic indexes

2.3 PAH 的来源与迁移途径

2.3.1 PAH 来源

化石燃料(煤、石油、木材等)的不完全燃烧以及石油泄漏是沉积物中 PAHs 的主要来源,此外生物成因和有机质成岩过程中产生的多环芳烃也有一定的贡献。甲基菲与菲的比值(MPh/Ph)常用于区分油成因(petrogenic)与热成因(pyrogenic)来源的多环芳烃^[11, 12]。热成因 PAHs 主要以母核多环芳烃为主(MPh/Ph 小于 1),而油成因的 PAHs 烷基化程度较高,其 MPh/Ph 值通常在 2~6 之间。珠江口沉积柱中多环芳烃的 MPh/Ph 值主要落在 0.9~1.3 之间,说明热成因来源的多环芳烃占主导。

Baumard 等^[13]将菲/葱(Ph/An)以及葱/芘(FL/PY)指数相结合用于 PAHs 来源的判定。通常热成因来源的多环芳烃 Ph/An 比小于 10 而 FL/PY 大于 1。珠江口沉积钻孔中多环芳烃的 Ph/An = 8.4~12.9, FL/PY = 0.9~1.2。由图 5 可见, FL/PY 比多大于 1,说明热成因来源 PAHs 占主导。另外 Ph/An 值的高走势可能与葱易降解有关,如 Gschwend 和 Hites 等^[14]发现偏远地区相比于城市样品有更高的 Ph/An 值。珠江口沉积物中的 PAHs 可能经历过较远的大气迁移过程或者是来自于地表已经“风化”PAHs 的冲刷累积(如城市地表暴雨冲刷,土壤流失等)。

2.3.2 PAHs 的迁移途径

大气干湿沉降、污水排放以及陆地的冲刷作用是海底有机污染物来源的主要途径。已有研究表明澳门河口中高环数 PAHs 主要来自于大气的干湿沉降传输^[4]。图 6 比较了珠三角土壤、大气气溶胶、大气干湿沉降以及沉积钻孔中 PAHs 的组成特点(土壤、气溶胶和沉降数据源自文献^[15]和^[16])。相比

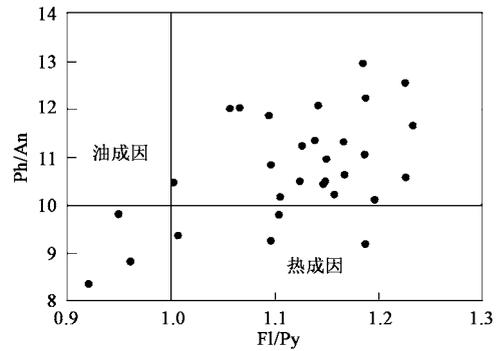


图 5 沉积柱中菲/葱(Ph/An)比与葱/芘(Fl/Py)的对应关系

Fig.5 Plot of Ph/An ratios against Fl/Py ratios in the sediment

于其它样品,气溶胶中的 PAHs 高环比重较高(平均 57.9%);而土壤、大气沉降和沉积柱样品具有相似的 PAHs 组成,尤其土壤和沉积柱样品组成恰好落在大气干沉降(冬季)与湿沉降(夏季)之间,表明大气干湿沉降以及地表冲刷作用是沉积柱中 PAHs 来源的主要途径。

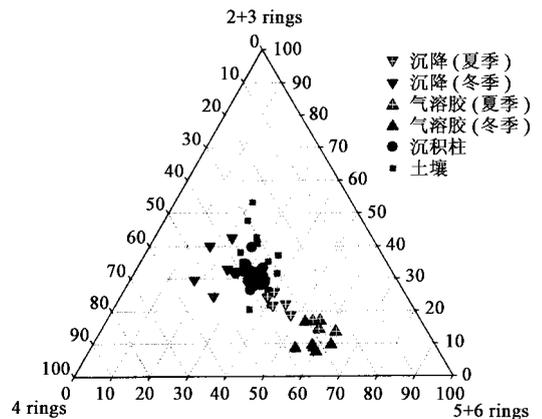


图 6 珠三角地区不同类型样品 PAHs 组成三角图

Fig.6 Triangular diagram of PAHs distributions in different samples from the Pearl River Delta

3 结 论

通过分析珠江口沉积柱中多环芳烃的垂直分布和含量特征,重现了该地区近百年来多环芳烃的沉积历史.PAH 含量和沉积通量从 19 世纪 60 年代开始逐渐上升,第一个高峰期出现在 20 世纪 50 年代.从 20 世纪 80 年代起,PAH 含量急剧上升,并在 90 年代达到最高值.珠江口沉积柱中的多环芳烃主要由人类活动产生,机动车尾气排放和燃煤是多环芳烃的主要来源.大气干湿沉降以及地表的冲刷作用是 PAH 进入水体沉积物的主要途径.

参考文献:

- [1] Hites R A, Laflamme R E, Farrington J W. Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: The historical record [J]. *Science*, 1977, **198**: 829 ~ 831 .
- [2] Van Meter P C, Mahler B J, Furlong E T. Urban sprawl leaves its PAH signature [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**: 4064 ~ 4070 .
- [3] Lima A L C, Eglinton T I, Reddy C M. High-Resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 53 ~ 61 .
- [4] Fu J M, Mai B X, Sheng G Y, *et al.* Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**: 1411 ~ 1422 .
- [5] Mai B X, Qi S H, Zeng E Y, *et al.* Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Coastal Region off Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 4855 ~ 4863 .
- [6] 林瑞芬, 闵育顺, 卫克勤, 等. 珠江口沉积柱样²¹⁰Pb 法年龄测定结果及其环境地球化学意义 [J]. *地球化学*, 1998, **27**: 401 ~ 411 .
- [7] 林峥, 麦碧娴, 张干, 等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制 [J]. *环境化学*, 1999, **18**: 115 ~ 121 .
- [8] Zheng G J, Man B K W, Lam J C W, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a subtropical coastal wetland [J]. *Water Res*, 2002, **36**: 1457 ~ 1468 .
- [9] Okuda T, Kumata H, Naraoka H, *et al.* Vertical distributions and $\delta^{13}\text{C}$ isotopic compositions of PAHs in Chidorigafuchi Moat sediment, Japan [J]. *Org. Geochem*, 2002, **33**: 843 ~ 848 .
- [10] 李任伟. 沉积物污染和环境沉积学 [J]. *地球科学进展*, 1998, **4**: 398 ~ 402 .
- [11] 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 [J]. *Org. Geochem.*, 2002, **33**: 489 ~ 515 .
- [12] Larsen R K, Baker, J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 1873 ~ 1881 .
- [13] Baumard P, Budzinski H, Garrigue P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea [J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1998, **17**: 765 ~ 776 .
- [14] Gschwend P M, Hites R A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1981, **45**: 2359 ~ 2367 .
- [15] 李军, 张干, 祁士华, 等. 广州市大气中多环芳烃分布特征、季节变化及其影响因素 [J]. *环境科学*, 2004, **25**(3): 387 ~ 394 .
- [16] 张干, 李军, 祁士华, 等. 珠江三角洲季风条件下大气多环芳烃(PAHs)的干湿沉降[A]. 见: 俞学曾. 第十届全国大气环境学术会议论文集[C]. 北京: 中国环境科学学会大气环境分会, 2003. 387 ~ 394 .