

马来西亚海域安达曼海多环芳烃的百年沉积记录

吴玉玲¹, 王新红^{1*}, 李永玉¹, 洪华生¹, 李和阳², 尹明端²

(1. 厦门大学环境科学研究中心, 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361005; 2. 国家海洋局第三海洋研究所, 厦门 361005)

摘要:采用 GC/MS 分析研究了马来西亚海域安达曼海兰卡威岛邻近海域沉积物柱样(WC02)中多环芳烃(PAHs)组成与含量的垂直分布特征, 结合²¹⁰Pb定年, 重现了该海域近百年来 PAHs 的沉积历史(1898 ~ 2004 年). 研究表明, PAHs 在整个沉积剖面(0 ~ 56 cm)的含量介于 13.2 ~ 60.1 ng·g⁻¹之间(平均值 28.4 ng·g⁻¹), 所分析的 PAHs 中以菲、萘、芘等化合物为主, 与当地周边海域相比污染程度较轻. 在 20 世纪 20 年代以前, 沉积物中多环芳烃含量较低, 基本代表当地环境的本底值, 即多环芳烃主要来源于天然物质的输入; 20 年代以后 PAHs 的总量有所上升, 并在 20 世纪 60 年代和 80 年代出现了 2 个峰值, 表明这段时间内多环芳烃的陆源输入特征比较明显, 也反映了人类活动在 20 世纪 20 年代后开始对该海域产生一定的影响. 采用母体、高低环 PAH 比值对沉积物柱样中 PAHs 的来源进行分析, 表明该海域沉积物受到燃料不完全燃烧产物污染为主、并伴有石油类污染, 这与马来西亚西海域周边地区的人类活动(工农业生产、进出口、海上活动等)密切相关, 同时也受到马六甲海峡繁忙的海上交通运输影响. 对沉积物柱样污染历史进行分析, 表明 PAHs 含量的阶段性变化与该地区不同时期的人文活动和社会经济(国内生产总值)的发展状况密切相关, 较好地反映了人类活动对环境的影响.

关键词:多环芳烃; 沉积物柱状样; 安达曼海; 沉积记录; 马来西亚

中图分类号: X53; X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2512-08

Over One Hundred Year Sedimentary Record of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Andaman Sea, Malaysia

WU Yu-ling¹, WANG Xin-hong¹, LI Yong-yu¹, HONG Hua-sheng¹, LI He-yang², YIN Ming-duan²

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Xiamen 361005, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a sediment core collected from Langkawi Island of the Andaman Sea, Malaysia were determined by GC/MS, the vertical variations of concentration and distributions of PAHs were investigated. In combining with ²¹⁰Pb-dating, the PAHs sedimentary record in the last 100 years was reconstructed and their possible sources were also discussed. The $\sum$ PAH concentration ranged from 13.2-60.1 ng·g⁻¹ in the whole sedimentary section (0-56 cm) with the dominant compounds of phenanthrene, naphthalene and perylene. The sediments contaminated to a lesser extent comparing with the surrounding waters. Before the 1920s, the concentrations of PAHs were considered to be the background level, which was implied from the natural inputs. The historical records of PAHs in the core showed that two distinct peaks which represented the input time of 1960s and 1980s, respectively, inferred that there were some relatively dramatically land-based inputs, and human activities led a clear impact to these waters during these periods. Furthermore, PAHs diagnostic ratios indicated that PAHs in the core sediments were mainly of pyrolytic origin (combustion), accompanied with minor petroleum origin. These were related with agriculture, industry, ocean import and export, and shipping activities in the surrounding regions. Meanwhile as the vital communication line, the marine transportation of the Strait of Malacca had influenced the environmental quality of the Andaman Sea. Meanwhile, based on the sedimentary record, PAHs concentrations were found to correlate positively with humanism activities and socioeconomic development (Gross Domestic Production) in the surrounding regions.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs); sediment core; Andaman Sea; sedimentary record; Malaysia

多环芳烃(PAHs)是一类含 2 个或 2 个以上苯环以稠环的形式连接形成的、广泛存在于环境中的、多来源的持久性有机污染物. 由于其在环境中具有潜在的危害性(致癌性和致突变性), 因此引起广泛的关注和重视^[1~3]. PAHs 在环境中的分布特征可作为物质来源的指示剂, 已经成为有机地球化学研究中一种重要且有效的工具, 其不仅能指示天然物质输入, 而且能反映人文活动的影响^[4]. 因此, 通过分

析沉积环境中的多环芳烃的指纹变化特征, 结合同位素定年, 利用沉积记录研究 PAHs 在海洋环境中的污染特征和演变过程, 即可对区域多环芳烃的污染史进行重建^[5~7].

收稿日期: 2008-12-02; 修订日期: 2009-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(20777060); 国家海洋局海洋三所科技项目(海三科 2007021)

作者简介: 吴玉玲(1985 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋有机污染物的生物地球化学, E-mail: wuyuling026@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: xhwang@xmu.edu.cn

马来西亚西马半岛是马来西亚经济发展最为活跃的地域,而西马西海岸大型的国际型港口众多(如槟城港、巴生港等),进出口贸易、旅游等人类活动频繁.西海岸位于马六甲海峡和安达曼海之间,安达曼海连通着马六甲海峡和孟加拉海湾.马六甲海峡是海上交通要道,是世界上最繁忙的航运要道之一,受人类活动影响显著^[8].特殊的地理位置,使西海岸安达曼海、马六甲海峡成为有机污染研究的代表性区域.近年来,以马来西亚西马半岛西海岸为靶区的污染研究也已相继开展^[9,10].本实验旨在研究马来西亚海域安达曼海沉积物柱状样中多环芳烃高分辨率沉积记录,利用放射性同位素²¹⁰Pb测定沉积物的年龄,通过该柱样中多环芳烃的垂直(时间)分布特征,重现近百年来该地区人类活动与有机污染的历史,同时探讨多环芳烃的污染来源以及人类活动对环境的影响,以期为进一步有效地控制该海域的有机污染提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

沉积物柱样由国际原子能机构下属马来西亚政府机构提供,样品采集地点为马来西亚海域安达曼海,采集时间为 2004 年 2 月,地理位置为 $N5^{\circ}56.7'$, $E99^{\circ}29.8'$ (图 1).柱状沉积物样品长度为 56 cm,以厚度 2 cm 进行切割分样,共分成 28 个样品.每个样品分为 2 份,一份用于有机污染物分析,一份用于沉积年龄测定,并于 -20°C 冷冻保存至分析.

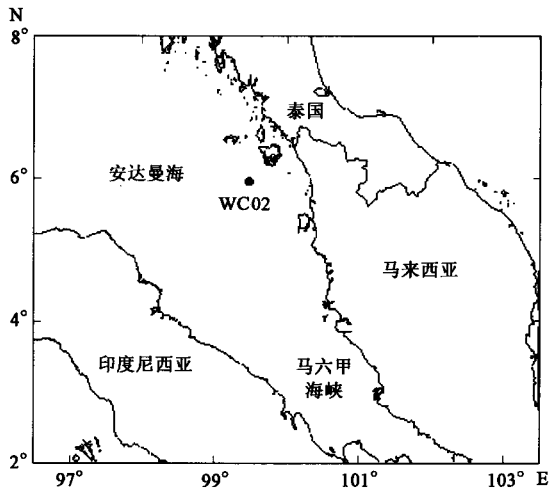


图 1 沉积物柱样采样点(WC02)

Fig.1 Sampling site for sediment core

1.2 沉积物柱样定年

天然放射性同位素示踪是确定泥沙沉积速率最

科学的方法^[11,12].本研究采用²¹⁰Pb 同位素定年法,以稳恒放射性模式(CA 模式)测定安达曼海域沉积物柱样的沉积速率、沉积年龄^[13].柱深 0~56 cm 范围内,平均沉积速率为 0.51 cm·a⁻¹,对应沉积年龄为 1898~2004 年,历时近 110 年.

1.3 化学药品和仪器

所用试剂甲醇、二氯甲烷、正己烷均为色谱纯,无水硫酸钠为分析纯.硅胶(80~100目)、氧化铝(100~200目)、无水硫酸钠在450℃下灼烧4 h,冷却至室温时,硅胶、氧化铝分别有加入其质量5%、1%的 MilliQ 水去活化,达到平衡后,储于干燥器中密封保存.

多环芳烃标准物质: 16 种 PAHs 混合标样(蔡、苾烯、苾、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒾、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽和苯并[ghi]芘)以及单标芘和苯并[e]芘均购自美国 Supelco 公司. 多环芳烃内标: 由蔡-D₈、苾-D₁₀、菲-D₁₀、蒾-D₁₂ 和 芘-D₁₂ 组成的氘代 PAHs 混合标准物质 (Ultra Scientific Inc. 公司, USA), 用于样品中 PAHs 的定性与定量.

冷冻干燥仪: Free zone 4.5, Labconco Co. (德国); 气相色谱-质谱联用仪: Aglient 6890GC-5973MSD (HP 公司).

1.4 样品的有机分析

样品经冷冻干燥,研磨过筛(100 目),称取约 1 g 左右干燥沉积物样品,加入 5 种氘代 PAHs,再加入 1 g 左右活化铜粉以去除样品中的硫.分别用 35 mL 二氯甲烷/甲醇(2:1,体积比)混合溶液超声萃取(30 min/次,中间平衡 5 min)、离心(10 min)2 次,吸取上清液,合并萃取液.再向沉积物中分别加入 35 mL 二氯甲烷/甲醇(1:2,体积比)混合溶液,超声萃取、离心,重复上次操作,混合 4 次萃取液.用量筒准确量取混合萃取液的体积,按甲醇:二氯甲烷:MilliQ 水 = 1:1:0.9 的比例,向萃取液中加入 MilliQ 水于分液漏斗中,振摇、分液,取二氯甲烷相(下层),旋转蒸发至 1 mL.用硅胶/氧化铝/无水硫酸钠(3:2:1,体积比)层析柱分离净化(柱体积 5 mL).依次用 7 mL 正己烷、10 mL 正己烷/二氯甲烷(1:1,体积比)、10 mL 二氯甲烷淋洗出饱和烃、多环芳烃和中极性组分^[14].PAHs 组分洗脱液真空浓缩、柔和氮吹至 100 μ L,用 GC/MS 检测分析.

1.5 分析条件

在 GC-MSD 上以选择性离子扫描模式(SIM)和全扫描(SCAN)进行测定, HP-5MS 柱(30 m × 0.25

mm×0.25 μm)),以 He 作载气,流速 1 mL/min;进样口温度 250℃;程序升温:初始温度 60℃,以 5℃/min 升温至 300℃,保留 20 min;进样量 1 μL(不分流);MS 条件:EI 电离源(70 eV),离子源温度 280℃;扫描范围 m/z :50~550 u,运行时间 64 min.样品的定性:利用标准样品中 18 种 PAHs 的质谱图,根据特征离子、保留时间及 NIST2000 谱库对样品中的 PAHs 进行定性分析;样品的定量:选择各 PAHs 的特征分子离子峰,采用 5 种氘代多环芳烃作内标,用内标法对 PAHs 进行定量分析,定量结果经全程回收率校正.

实验中详细的 QA/QC 措施参见文献[14,15],本方法对沉积物中 16 种多环芳烃的加标回收率为 80%~110%.实验过程中,每 10 个样做 1 个样品平行样,采用了方法空白、加标空白、加标空白平行等多种控制手段.平行样中 PAHs 总量的相对标准偏差的范围为 3%~17%(除萘外).空白实验结果显示实验过程中存在微量污染,但对结果的分析 and 定

量研究不影响.

2 结果与讨论

2.1 马来西亚安达曼海域沉积柱样中多环芳烃的含量、垂直(时间)分布特征

2.1.1 柱样中多环芳烃的组成与含量分布特征

本实验对 16 种优控 PAHs 以及沉积物中富含的芘和苯并[e]芘进行了分析,总 PAH($\sum$ PAH)含量定义为所有分析的 18 种化合物的总和,结果显示,除了二苯并[a,h]蒽未被检测出,其余 17 种均有检测出(除 50~52 cm 样中,苯并[a]蒽、蒽未检测出;50~52 cm、54~56 cm 中芘未检测出).表 1 中列出了安达曼海沉积物柱样中 17 种 PAHs 的含量(除二苯并[a,h]蒽外),整个沉积剖面(0~56 cm), $\sum$ PAH 含量介于 13.2~60.1 ng·g⁻¹(平均值 28.4 ng·g⁻¹)之间,表层含量为 37.8 ng·g⁻¹;16 种优控

表 1 安达曼海沉积物柱样中多环芳烃的垂直含量分布表¹⁾/ng·g⁻¹
Table 1 Vertical concentration distribution of PAH in sediment core/ng·g⁻¹

深度 /cm	时间 /年-月	化合物名称																	$\sum$ PAHs
		Na	Ace	Acen	Flu	Phen	An	Fluo	Py	BaA	Chry	BbF	BkF	B(e)P	B(a)P	Pery	IP	B(ghi)P	
0~2	2004-02	2.76	0.42	0.11	1.06	12.3	1.15	3.95	4.12	1.75	2.10	1.13	0.50	1.00	0.63	2.98	0.89	0.89	37.8
2~4	2000-03	2.68	0.40	0.15	0.69	8.05	0.70	1.69	1.86	0.61	1.12	0.85	0.33	0.70	0.38	2.92	0.83	0.76	24.7
4~6	1996-04	2.52	0.46	0.15	0.67	8.61	0.76	2.24	2.16	0.77	1.22	1.23	0.40	0.99	0.61	3.05	1.03	0.92	27.8
6~8	1992-05	2.64	0.42	0.06	0.33	6.00	0.54	2.08	2.39	0.98	2.13	1.10	0.56	1.07	0.60	3.25	1.02	0.86	26.0
8~10	1988-06	4.46	0.54	0.53	2.97	18.4	1.99	5.34	5.51	2.76	4.69	1.96	0.97	2.14	1.24	3.62	1.32	1.16	59.6
10~12	1984-07	3.88	0.50	0.16	1.20	11.9	1.35	3.61	3.66	1.59	2.69	1.61	0.83	1.77	1.00	3.39	1.16	0.99	41.3
12~14	1980-08	3.88	0.41	0.06	0.28	2.71	0.19	0.70	0.73	0.31	0.27	0.53	0.20	0.33	0.22	2.92	0.66	0.52	14.9
14~16	1976-09	2.89	0.40	0.06	0.32	3.26	0.26	0.76	0.75	0.28	0.44	0.53	0.20	0.39	0.19	2.57	0.65	0.50	14.5
16~18	1972-10	2.84	0.42	0.12	0.70	7.96	0.75	2.83	2.98	1.37	2.55	1.23	0.46	1.08	0.50	2.60	0.79	0.59	29.8
18~20	1968-11	4.41	0.56	0.16	1.12	12.2	1.35	3.36	3.59	1.59	2.66	1.52	0.61	1.41	0.79	3.72	1.13	0.83	41.0
20~22	1964-12	3.06	0.47	0.23	1.64	19.6	1.95	5.34	5.42	2.90	4.73	2.53	1.13	2.91	1.20	4.31	1.47	1.20	60.1
22~24	1961-01	2.57	0.46	0.12	0.70	7.34	0.71	2.09	2.45	1.48	3.12	1.36	0.56	1.30	0.71	3.36	0.86	0.68	29.9
24~26	1957-02	2.59	0.41	0.14	0.94	10.7	0.99	2.01	2.00	0.93	1.73	1.07	0.36	0.80	0.43	3.06	0.80	0.60	29.5
26~28	1953-02	2.63	0.45	0.14	0.69	7.29	0.77	2.50	2.68	1.36	2.18	1.18	0.44	1.03	0.62	3.56	1.03	0.76	29.3
28~30	1949-03	4.40	0.46	0.12	0.94	7.04	1.05	1.43	1.54	0.36	0.78	0.44	0.29	0.37	0.17	2.87	0.36	0.27	22.9
30~32	1945-04	2.52	0.44	0.12	0.79	8.01	0.68	1.41	1.54	0.70	1.30	0.86	0.31	0.57	0.30	3.01	0.65	0.48	23.7
32~34	1941-05	5.06	0.53	0.32	2.26	17.3	2.12	4.26	4.67	2.77	3.03	1.53	0.89	1.35	0.86	4.25	0.92	0.75	52.9
34~36	1937-06	2.89	0.35	0.07	0.43	3.89	0.33	0.52	0.58	0.32	0.54	0.55	0.22	0.34	0.17	3.16	0.52	0.41	15.3
36~38	1933-07	3.15	0.58	0.32	1.84	14.7	1.76	3.02	3.35	1.65	2.56	1.21	0.68	1.11	0.67	4.01	1.03	0.72	42.3
38~40	1929-08	5.56	0.52	0.23	2.04	12.9	1.43	2.18	2.10	0.88	1.66	0.94	0.46	0.81	0.41	3.87	0.69	0.57	37.3
40~42	1925-09	2.69	1.00	0.19	2.24	3.41	0.32	0.94	2.36	0.25	0.31	0.91	0.44	0.69	0.72	2.78	1.15	0.84	21.2
42~44	1921-10	2.78	0.75	0.17	1.45	2.80	0.13	0.68	0.86	0.22	0.19	0.46	0.17	0.24	0.15	2.53	0.58	0.43	14.6
44~46	1917-11	2.63	0.58	0.14	1.19	2.46	0.17	0.50	0.95	0.22	0.19	0.37	0.14	0.22	0.12	2.72	0.40	0.33	13.3
46~48	1913-12	2.37	1.23	0.31	3.14	2.50	0.16	0.66	0.89	0.20	0.17	0.45	0.16	0.27	0.18	2.55	0.58	0.40	16.2
48~50	1910-01	2.88	1.51	0.41	5.57	2.93	0.25	1.45	1.03	0.28	0.25	0.37	0.19	0.24	0.14	2.53	0.44	0.32	20.8
50~52	1906-02	2.78	0.34	nd	0.24	5.48	0.38	0.39	0.26	nd	nd	0.66	0.29	0.47	0.28	2.23	3.53	2.73	20.0
52~54	1902-03	2.75	0.46	0.22	1.27	2.99	0.22	0.49	0.65	0.22	0.22	0.28	0.18	0.22	0.11	2.38	0.33	0.26	13.2
54~56	1898-04	2.25	0.46	nd	0.80	3.57	0.32	1.37	1.33	0.29	0.27	0.39	0.25	0.26	0.19	2.41	0.50	0.32	15.0

1)Na:萘;Ace:苊烯;Acen:苊;Flu:芴;Phen:菲;An:蒽;Fluo:荧蒽;Py:芘;BaA:苯并[a]蒽;Chry:蒽;BbF:苯并[b]荧蒽;BkF:苯并[k]荧蒽;BeP:苯并[e]芘;BaP:苯并[a]芘;Pery:苝;IP:茚并[1,2,3-cd]芘;B(ghi)P:苯并[ghi]芘;nd:表示未检出(<0.05 ng·g⁻¹)

PAHs 的含量为: $10.5 \sim 54.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值 $24.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 表层含量为 $34.2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 在所分析的 PAHs 中, 较高检出量的 PAH 依次为菲、萘、芘(图 2), 含量分别为 $2.46 \sim 19.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值 $8.09 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $2.25 \sim 5.56 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值 $3.16 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $2.23 \sim 4.31 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值 $3.09 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$); 分别约占多环芳烃总含量的 $14\% \sim 36\%$ 、 $5\% \sim 26\%$ 、 $6\% \sim 21\%$.

已有研究发现, 马来西亚西海域(马六甲海峡、巴生海岸)含量为 $4 \sim 73 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 海港及河口含量 $19 \sim 924 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 较高检测出的为萘^[9]; 泰国西海域沉积物中 PAHs 的含量为 $21 \sim 228 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 高检出的为菲、荧蒽和芘^[16]. 相比于马来西亚西海域周边地区沉积物中 PAHs 的含量, 本研究沉积物中 PAHs 的含量较低. 与中国部分海域相比, 本研究表层沉积物中的 PAHs 含量比南海北部 ($75 \sim 219 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和北黄海 ($221.2 \sim 776.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 高检出的为菲、荧蒽、芘) 的含量也低^[17,18]; 且远低于日、美等发达国家/地区的相关报道^[19,20], 但与俄罗斯的白令海 ($61 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \pm 34 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 等人为活动较弱地区的污染水平相当^[21]. 说明研究区域离陆地相对较远, 人为活动较弱, 沉积物柱样受多环芳烃的污染程度相对较轻.

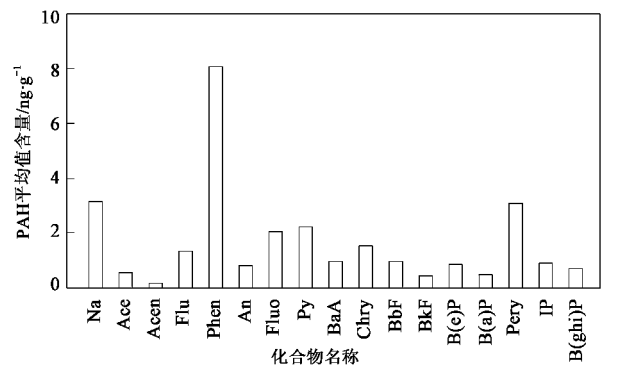


图 2 沉积物柱样中 PAH 平均含量分布
Fig.2 Distribution of the average concentrations of PAH in sediment core

2.1.2 柱样中多环芳烃的垂直分布特征

图 3 列出了沉积物柱状样品中 $\sum$ PAH、芘、相对易降解的低环(2~3 环, $\sum$ LMW)PAHs 以及相对难降解的高环(4~6 环, $\sum$ HMW)PAHs 的含量随沉积年代变化曲线. 从垂直分布曲线看, 从顶部至底部 PAH 表现出了一个渐变过程, PAHs 总量与高低环 PAHs 含量变化曲线均有良好的一致性. 自 19 世纪 90 年代起, 沉积物柱样 PAHs 含量呈阶段性变化, $\sum$ PAHs 含量在柱样的 20~22 cm(即 1965 年)

处达到最高值. 其变化大致可以分为 3 个阶段: ① 1898~1920 年低含量小幅度变化阶段, PAHs 的污染程度很小, 基本可代表研究区域 PAHs 的环境本底值, 即代表物源以天然物质输入为主. ② 1920~1960 年快速小幅幅度波动上升阶段, PAHs 含量在 20 世纪 20 年代开始持续增加, 在此阶段出现 2 个峰值. 第 1 峰值在 20 世纪 30 年代初($42.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 1933 年), 30 年代初中期出现低值; 第 2 峰值在 30 年代中期~40 年代($52.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 1941 年), 在 40 年代末~50 年代 PAHs 含量有所降低. ③ 1960~2004 年, 从 60 年代快速大幅度波动上升阶段, 在 60 年代初达到第 1 个峰值、也是最高值($60.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 1965 年), 70 年代末、80 年代初, PAHs 含量又有所降低; 从 80 年代开始, PAHs 含量急剧增加, 并在 80 年末达到 2 个峰值($59.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 1988 年), 这种增长变化模式说明此阶段来源不稳定和程度不同的 PAHs 的富集污染.

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^[22]. 一般认为芘与五环多环芳烃的比值 $> 10\%$, 则表明主要来源于陆源有机质的成岩过程^[23]. 研究样中芘与五环多环芳烃的比值范围为 $35.7\% \sim 76.0\%$. 芘的含量从 42 cm (对应的沉积年代为 1921 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. 从图 3 中可以看出, 芘的垂直变化与多环芳烃总量变化有较好的匹配度.

2.2 马来西亚安达曼海域沉积柱样中多环芳烃的来源分析

海洋环境中的有机物包括天然和人为两大来源, 前者主要由海水真光层的藻类光合作用和海洋中某些厌氧细菌的合成作用产生, 后者则主要通过地表径流和大气干湿沉降进入海洋^[24]. 而化石燃料(煤、石油、木材等)的不完全燃烧以及石油泄漏则是海洋沉积物中 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^[10,11]. 已有研究表明沉积物中某些 PAHs 单体、母体的比值可用以追踪 PAHs 的可能来源^[25,26]. 采用 PAHs 母体化合物比值来探讨沉积物柱样中多环芳烃的可能污染来源有: 蒽/(蒽+菲) 比值即 $An/(An + Phen)$ 、苯并[a]蒽/(苯并[a]蒽+) 比值即 $BaA/(BaA + Chry)$ 、荧蒽/(荧蒽+芘) 比值即 $Fluo/(Fluo + Py)$ 和茚并[1,2,3-cd]芘/(茚并[1,2,3-cd]芘+苯并[ghi]芘) 比值即 $IP/[IP + B(ghi)P]$ 4 组化合物比值.

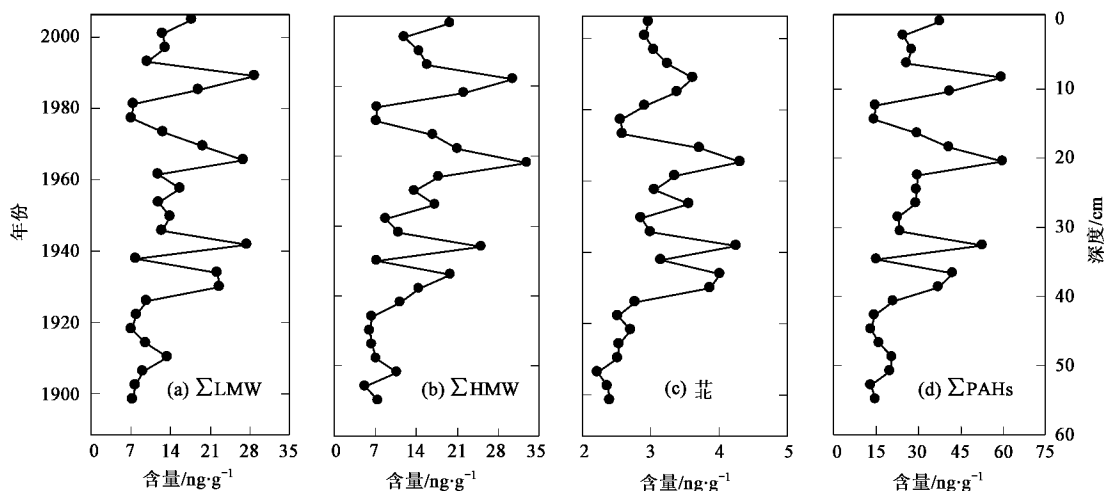


图3 沉积物柱样中多环芳烃含量的垂直变化

Fig.3 Vertical variations of PAHs concentrations in sediment core

但是由于 $An/(An + Phen)$ 和 $BaA/(BaA + Chry)$ 中的蒽和苯并[a]蒽易挥发性及长途运输中易发生光氧化降解作用,使得源信息发生改变,因此这2个比值一般只用于近污染源的样品,通常它们是指用于指示 PAHs 的迁移距离^[3,24]. 而 $Fluo/(Fluo + Py)$ 与 $IP/[IP + B(ghi)P]$ 这2个比值能较好地保存原始信息^[17,24],因此本研究用这2个比值推导 PAHs 的来源,将比值对深度和沉积年代作图(图4). 基于相关报道^[25],即: 荧蒽/(荧蒽 + 芘) 比值 < 0.4 时主要是石油类污染, $0.4 \sim 0.5$ 时为石油不完全燃烧产物, > 0.5 时为燃煤、木材燃烧产物; 茚并[1,2,3-cd]芘/(茚并[1,2,3-cd]芘 + 苯并[ghi]芘) 比值 < 0.2 时主要是石油类污染, $0.2 \sim 0.5$ 时为石油不完全燃烧产物, > 0.5 时为燃煤、木材燃烧产物.

基于该柱样柱深 40 cm 以下的 PAHs 为环境本底值,所以来源分析主要考虑 40 cm 以上的比值变化. 从图4中可以看到,安达曼海沉积物柱状沉积物中热成因(燃烧源)来源的 PAHs 占主导,特别是以石油类不完全燃烧产物为主. 即 $Fluo/(Fluo + Py)$ 比值多 > 0.4 , 且多处于 $0.4 \sim 0.5$ 之间,表明为油类不完全燃烧产物污染; $Fluo/(Fluo + Py)$ 与 $IP/[IP + B(ghi)P]$ 比值均 > 0.5 , 表明为燃煤、木材燃烧产物污染,但在整个沉积柱 $Fluo/(Fluo + Py)$ 与 $IP/[IP + B(ghi)P]$ 比值有明显的减少趋势,这反映了燃油来源的增加. 另外,还可以根据 PAHs 环数的相对丰度来判断为 PAHs 多环芳烃的来源,对于 PAHs 单体来讲,一般认为,低分子量(2+3 环)的 PAHs 主要来源于石油类污染,4 环及以上 PAHs 主要由于化石燃料高温不完全燃烧,当 $\sum HMW / \sum LMW < 1$ 时,表

明主要是石油类污染, > 1 时以不完全燃烧为主^[27]. 安达曼海沉积物柱样中 2+3 环、4+5+6 环 PAHs 的相对丰度分别为: $38.4\% \sim 65.2\%$ (平均值 50.6%)、 $34.8\% \sim 61.6\%$ (平均值 49.4%),可以看出,沉积物中低环 PAHs 与高环 PAHs 所占比重总体上基本相当. 用 2+3 环化合物总量和 4 环以上化合物总量的比值来估测 PAHs 的来源,图4中 $\sum HMW / \sum LMW$ 的比值同样表明,沉积物主要受不完全燃烧产物的污染,伴有石油污染. 但整个沉积柱 HMW/LMW 比值是呈上升的,说明燃烧来源的贡献逐渐增加.

综上所述,以上比值说明安达曼海沉积物中 PAHs 的来源的分布不均匀,但以热成因的燃料燃烧源为主、且燃油来源的比重逐年上升,同时伴有少量的石油类污染. 这种来源说明马来西亚西马海域周边地区人类的生产活动对研究海域的污染占主导地位.

2.3 马来西亚安达曼海域沉积柱样中多环芳烃的污染历史分析

环境中的多环芳烃要由人类活动产生(木材燃烧和化石燃料的不完全燃烧). 研究表明,多环芳烃是人类活动良好的指示物,其含量变化与区域能源消耗、工业化水平及城市化进程有着很好的相关性^[25]. 本研究将马来西亚的国内生产总值(GDP)与沉积柱中 PAH 的含量相结合,以期了解人类活动(尤其是社会经济活动)对自然环境所造成的影响. 从图5可看出,PAH 的含量(菲、 $\sum PAHs$)与 GDP 之间有一定的相关性,尤其是 20 世纪 90 年代开始,但是 90 年代以前相关性不显著. 并不同于我国珠江

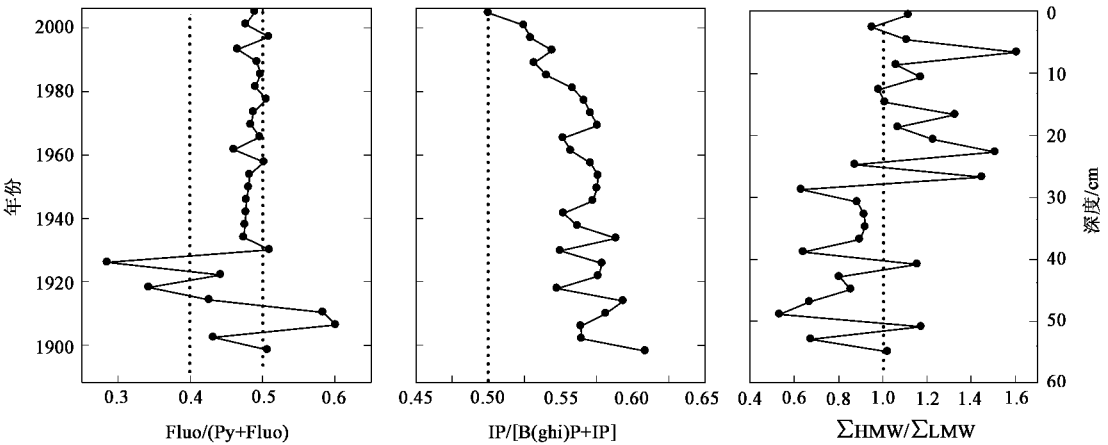
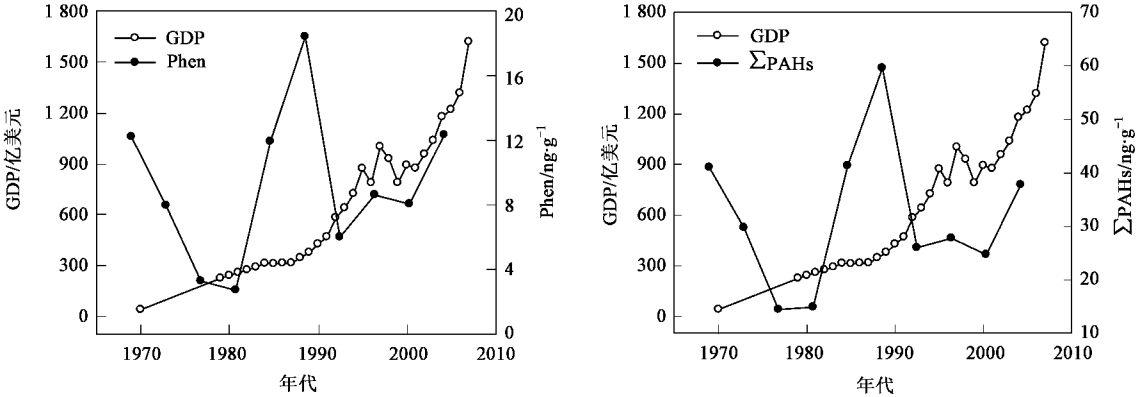


图 4 沉积物柱样中多环芳烃来源判别曲线
Fig.4 Vertical distribution of PAHs diagnostic ratios

口沉积物柱样中 PAHs 与 GDP 近 40 年之间有很好的相关性^[11], 这是由马来西亚的社会经济产业结构以及 GDP 所代表的区域范围所决定的 (GDP 数据为马来西亚全国的 GDP 产值、并非马来西亚海域安达曼海区域的 GDP 产值). 马来西亚曾是一个典型的农业国家, 1824 年开始受英国殖民统治, 社会生产力水平低下, 经济畸形发展, 以农业种植业为主, 工业极其落后, 发展缓慢. 第二次世界大战期间 (20 世纪 30~40 年代), 马来西亚土地利用加强, 由于大面积的砍伐、焚烧森林, 沉积柱中 PAHs 含量有所升高. 二战以后, 马来西亚开始逐渐摆脱英国的殖民统治, 经历一段时间的内战之后, 于 1957 年独立. 独立时, 农业占 GDP 的比重高达 40% 左右. 20 世纪 60 年代前, 社会经济生产以农业为主, 工业相对薄弱, 城市化进程缓慢, 依赖初级产品出口, 主要出口棕油、橡胶等, 沉积柱中 PAHs 含量在这一时期缓慢增长. 20 世纪 60 年代以来不断调整产业结构, 大力推行

农业多元化政策和出口导向型经济, 电子业、制造业、建筑业和服务业发展迅速, 扩大了内需和出口, 经济取得较快增长, 沉积柱中 PAHs 含量在 20 世纪 60 年代达到峰值. 20 世纪 70 年代马来西亚经济结构已处在由农、矿产品为主向工业化发展的阶段. 到 70 年代末 80 年代初, 各种来源输入的有机物的入海量急剧增加^[28], 而进入 80 年代后, 马来西亚社会发展面临瓶颈, 经济增长开始减速, 到 1985 年, 经济全面陷入困境, 80 年代中期发达资本主义国家的经济危机对其也有一定的影响, 这一时期 PAHs 含量有所降低. 但随着对外贸易的进一步发展和私人消费的增长推动着经济发展, 1988 年国民经济走向全面复苏, 因而出现了沉积物中 PAHs 含量短暂减低后又快速增加从而又达到一个污染峰值, 但此时 GDP 的增长趋势并不如 PAHs 含量增长趋势显著 (图 5). 而在 1997 年的亚洲金融风暴的巨大冲击下, 马来西亚遭受严重打击, 首次出现自 1986 年以来



GDP 数据来源: 中国国家统计局、亚洲开发银行
图 5 沉积柱中多环芳烃的含量与马来西亚国内生产总值的相关性
Fig.5 Relationship between ΣPAHs and Malaysian GDP

GDP 的负增长,经济萧条,沉积物种 PAHs 含量有所下降,但随着经济的复苏、产业结构的优化,PAHs 含量开始缓慢上升.总体来说,安达曼多环芳烃的沉积记录比较好地反映马来西亚西马半岛的经济发展变化,同时也从侧面反映了人类活动对自然环境的影响.

总体而言,由于马来西亚的社会经济生产以农业为主,发展旅游业,工业相对薄弱;并且此次研究点距离马来西亚西马西海域陆地相对较远,与之较近的兰卡威岛发展旅游业、吉打地区发展农业;而马六甲海峡虽然是海上石油运输要道,石油泄漏事件时有发生,但其距离此次研究点也较远,其海上活动对研究区域的影响不明显.所以虽然马来西亚安达曼海域主要受化石燃料不完全燃烧产物污染、伴有少量石油输入,但污染程度较轻.尽管安达曼海柱状沉积物中的多环芳烃污染程度相对较轻,但是在新经济政策下,马来西亚已从原料出口国转换为新兴的多元经济工业区,随着马来西亚及周围地区经济持续的快速发展和人类活动的进一步加强,将把更多的有机污染物通过各种途径带入马六甲海峡和安达曼海,这是否会加剧多环芳烃在该海域的污染程度仍然值得关注.

3 结论

(1) 通过分析马来西亚海域安达曼海沉积柱中多环芳烃组成和含量的垂直分布特征,重现了该地区百年来多环芳烃的沉积历史,安达曼海沉积柱中的 PAHs 主要由人类活动产生,以燃料不完全燃烧产物污染为主,伴有少量石油类污染.这种污染主要来源于马来西亚工农业生产、进出口、海上活动等.

(2) 安达曼海沉积物柱样品中检出了以萘、菲、芘等等为主的多环芳烃,分析的 18 种 PAHs 总含量为 $13.2 \sim 60.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 含量较低,说明沉积物中 PAHs 的污染程度较轻.

(3) 自 1894 年以来,沉积柱样中多环芳烃的含量呈阶段性上升.高分辨率沉积记录表明,在 20 世纪 60 年代中期、80 年代末期分别曾经出现过 2 个相对高的污染峰值.PAHs 含量的阶段性变化与该地区不同时期的人文活动和社会经济的发展状况密切相关,比较好地反映了人类活动对环境的影响.

参考文献:

[1] Maher W A, Aislabie J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in near shore marine sediment of Australia [J]. *Sci Total Environ*, 1992,

112: 143-164.

- [2] Guo Z G, Lin T, Zhang G, *et al.* The sedimentary fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Estuary coastal sea for the past century [J]. *Sci Total Environ*, 2007, **386**: 33-41.
- [3] Mai B X, Qi S H, Eddy Y Z, *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.
- [4] 陈建芳,周怀阳,张海生.工业化以来海洋污染历史的分子(元素)地层学记录[J].*东海海洋*, 1998, **16**(3): 64-69.
- [5] Hites R A, Laflamme R E, Farrington J W. Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: The historical record [J]. *Science*, 1977, **198**: 829-831.
- [6] Hites R A, Laflamme R E, Windsor J G J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, USA) [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, **44**: 873-878.
- [7] Latimer J S, Quinn J G. Historical trends and current inputs of hydrophobic organic compounds in an Urban Estuary: The sedimentary record [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**(2): 623-633.
- [8] Elias M S, Wood A K, Hashim Z, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in the sediment of East Coast Peninsular Malaysia [J]. *Malay J Anal Sci*, 2007, **11**(1): 70-75.
- [9] Zakaria M P, Takada H, Tsutsumi S, *et al.* Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) in Rivers and Estuaries in Malaysia: A Widespread Input of Petrogenic PAHs [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**: 1907-1918.
- [10] Zakaria M P, Okuda T, Takada H. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) and hopanes in stranded tar-balls on the coasts of Peninsular Malaysia: applications of biomarkers for indentifying sources of oil pollution [J]. *Mar Pollut Bull*, 2001, **42**(12): 1357-1366.
- [11] 刘国卿,张干,李军,等.多环芳烃在珠江口的百年沉积记录[J].*环境科学*, 2005, **26**(3): 141-145.
- [12] Liu G Q, Zhang G, Li X D, *et al.* Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from the Pearl River Estuary, South China [J]. *Mar Pollut Bull*, 2005, **51**: 912-913.
- [13] 林瑞芬,闵育顺,卫克勤,等.珠江口沉积柱样 ^{210}Pb 法年龄测定结果及其环境地球化学意义[J].*地球化学*, 1998, **27**(5): 401-411.
- [14] Wang X H, XU Li, Chen W Q, *et al.* The vertical distribution and sources of PAHs in sediment of Xiamen Bay [J]. *Chin J Oceanol Limnol*, 1999, **17**(3): 247-251.
- [15] Tam N F Y, Ke L, Wang X H, *et al.* Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps [J]. *Environ Pollut*, 2001, **114**: 255-263.
- [16] Boonyatumanond R, Wattayakorn G, Aada H. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand [J]. *Mar Pollut Bull*, 2006, **52**: 942-956.
- [17] 罗孝俊,陈社军,麦碧娴,等.珠江及南海北部海域表层沉积物

中多环芳烃分布及来源[J]. 环境科学, 2005, **26**(4): 129-134.

[18] 李斌, 吴莹, 张经. 北黄海表层沉积物中多环芳烃的分布及其来源[J]. 中国环境科学, 2002, **22**(5): 429-432.

[19] Van Meter P C, Mahler B J, Furlong E T. Urban sprawl leaves its PAH signature [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**: 4064-4070.

[20] 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.

[21] Savinov V M, Savinova T N, Carroll J, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of the White Sea, Russia [J]. Mar Pollut Bull, 2000, **40**(10): 807-818.

[22] 刘建华, 祁士华, 张干, 等. 湖北梁子湖沉积物正构烷烃与多环芳烃对环境变迁的记录[J]. 地球化学, 2004, **33**(5): 501-506.

[23] 刘国卿, 张干, 金章东, 等. 太湖多环芳烃的历史沉积记录[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(6): 981-986.

[24] 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, **37**: 1873-1881.

[25] 康跃惠, 盛国英, 李芳柏, 等. 珠江口现代沉积物柱芯样多环芳烃高分辨沉积记录研究[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(1): 45-51.

[26] 郭伟, 何孟常, 杨志峰, 等. 大辽河水系表层沉积物中石油烃和多环芳烃的分布及来源[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(5): 824-830.

[27] 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.

[28] Abdullah A R. Environmental pollution in Malaysia: trends and prospects [J]. Trends Anal Chem, 1995, **14**(5): 191-198.