

利用 K_{OC}^* 值判别杭州市地面水中多环芳烃污染来源

陈宝梁, 朱利中*, 王静, 高彦征, 杨坤, 沈红心

(浙江大学环境科学系, 杭州 310028)

摘要: 测定了 2002 年 12 月杭州市钱塘江和运河杭州段地面水、底泥和土壤中 10 种多环芳烃的含量, 计算了底泥和土壤中 PAHs 富集倍数 K 和有机碳标化表观分配系数 K_{OC}^* 。结果表明, 地面水中 PAHs 总浓度范围为 $1.104 \sim 9.663 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 底泥中为 $132.7 \sim 7343 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (干重), 土壤为 $59.71 \sim 219.5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (干重), 污染较为严重。钱塘江底泥 PAHs 的 K 值随水流而降低, 而运河杭州段则增大。钱塘江底泥和土壤的 K_{OC}^* 比值接近 1, PAHs 主要来自土壤淋溶输入, 污染历史不长。运河在城区(如拱宸桥和卖鱼桥)的 K_{OC}^* 比值远大于 1, 地面径流输入少, 而工业排放输入多, 且污染历史较长。

关键词: 地面水; 多环芳烃; 污染源判别; 有机碳标化表观分配系数 K_{OC}^*

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)01-0107-04

Survey Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water of Hangzhou by K_{OC}^* Values

CHEN Bao-liang, ZHU Li-zhong*, WANG Jing, GAO Yan-zheng, YANG Kun, SHEN Hong-xin

(Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: Ten polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were simultaneously measured in 9 surface water samples of Qiantang River and Hangzhou Canal in Hangzhou, China, in December of 2002. It was observed that the sum of PAHs concentrations ranged from 1.104 to $9.663 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ in surface water, from 132.7 to $7343 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ dry sediments, and from 59.71 to $219.5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ dry soils. The accumulative coefficients of PAHs in sediments and soils (K) and apparent partition coefficients normalized by solid organic carbon contents (K_{OC}^*) were calculated. In Hangzhou Canal, K and K_{OC}^* values in sediments increased with downstream, and ratio of K_{OC}^* on sediment to K_{OC}^* on soil were much larger than 1. Those indicated that Hangzhou Canal was heavily polluted by PAHs released from factory wastewater and PAHs in sediment were mainly sources of PAHs in surface water. In Qiantang River, K and K_{OC}^* values in sediments decreased with the downstream, and the ratio of K_{OC}^* on sediment to K_{OC}^* on soil near 1, and ratio f_{OC} of sediment to f_{OC} of soil approximate to 1, which showed that PAHs in Qiantang River were attributed to soil runoff.

Key words: surface water; PAHs; sources survey; organic carbon normalized apparent partition coefficient

多环芳烃(PAHs)是环境中广泛存在的一类典型的持久性有机污染物^[1]。城市地面水中 PAHs 来源主要包括工业废水、农业面源、工业废弃物、大气干湿沉降、土壤淋溶、城市地面径流、水上交通运输和底泥释放等^[1~3]。源排放的 PAHs 大部分首先进入空气, 可以通过长短距离输送, 在多介质环境中发生迁移转化^[2]。PAHs 在水/沉积物或土壤界面间的分配行为进行了大量研究^[4~7], 为探讨水体环境中 PAHs 迁移、转化和来源奠定了理论基础。欧美对 PAHs 在水/沉积物自然环境中的分布研究较多, 国内对一些海湾和近海海域的情况研究较多, 对内陆水系研究较少^[8,9]。Chiou 等^[7]研究发现 PAHs 在底泥上的有机碳标化分配系数 K_{OC} 约为土壤上的 2 倍, 据此可以判断河流中悬浮颗粒物中 PAHs 的来源; 即当 PAHs 在悬浮颗粒物的 K_{OC} 与土壤接近, 说明来自土壤淋溶; 当与底泥接近则为来自底泥释放。但至今仍未见利用有机碳标化的表观分配系数

K_{OC}^* 判别实际水环境中 PAHs 来源的报道。

针对上述情况, 本文以内陆水系杭州市地面水为研究对象, 测定地面水、土壤、底泥中 10 种 PAHs 含量, 计算了底泥和土壤中 PAHs 富集倍数 K 和 K_{OC}^* 值, 并利用 K_{OC}^* 值判别了杭州市水环境中 PAHs 的来源。

1 实验部分

1.1 采样点

根据杭州市地面水不同功能水系, 选择钱塘江(饮用水源)、运河杭州段(污染严重)为调查对象。按

收稿日期: 2003-02-12; 修订日期: 2003-04-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40031010)、浙江省科技计划项目(001103156); 浙江省自然科学基金人才项目(RC99032)

作者简介: 陈宝梁(1973~), 男, 博士生, 讲师, 主要从事污染控制化学研究。

* 通讯联系人 E-mail: lzzhu@mail.hz.zj.cn

不同水体的国控断面或省控断面,布置了 9 个监测断面,即钱塘江的袁浦、闸口、七堡、猪头角 4 个断面,运河杭州段的卖鱼桥、拱宸桥、义桥、庆丰桥、塘西大桥 5 个断面。

2 个土壤采样点:袁浦(钱塘江)、义桥(京杭运河),作为同一流域土壤的代表。5 个底泥采样点:袁浦、闸口(钱塘江)、卖鱼桥、拱宸桥、塘栖大桥(京杭运河)。采样时间为 2002-12-10。土壤和底泥样品测得的有机碳含量见表 1。

表 1 底泥和土壤中有有机碳含量/ %

Table 1 Organic carbon contents of soils and sediments/ %			
样品	有机碳含量	样品	有机碳含量
袁浦底泥	0.30	塘栖大桥底泥	6.37
闸口底泥	0.37	义桥土壤	0.90
卖鱼桥底泥	2.28	袁浦土壤	0.31
拱宸桥底泥	2.61		

1.2 水样前处理方法

在碘量瓶中加入 250 mL 水样,加入 250 mL 重蒸过的二氯甲烷,控制温度,超声萃取 30 min,静置 20 min,吸取下层二氯甲烷液体 200 mL 于圆底烧瓶中,旋转蒸干,加入 2 mL HPLC 纯甲醇,溶解 PAHs;用 0.22 μm 滤膜滤入进样瓶;HPLC/UV 分析。

1.3 底泥和土壤前处理方法

准确称取 10 g 土壤或底泥样品,加入 20 mL 1:1 丙酮:正己烷溶液,超声萃取 1 h 后,在 4000 r/min 离心 20 min,取上清液 5 mL 过 10 g 无水硫酸钠柱,并用 5 mL 1:1 丙酮:正己烷溶液淋洗,合并洗脱液于蒸

发瓶中;30 ℃下旋转蒸发至干后,用 2 mL 正己烷润洗定容,然后取 1.5 mL 过 2g 硅胶柱,并用 11 mL 1:1 二氯甲烷:正己烷溶液淋洗,合并洗脱液后旋转蒸干,用 2 mL 甲醇定容,过 0.22 μm 有机相过滤膜后,用 HPLC/UV 分析。

1.4 PAHs 分析方法

测定指标为:苄(Fluor)、菲(Phen)、蒽(An)、荧蒽(Flur)、芘(Py)、苯并[a]蒽(BaA)、䟽䟽(Chry)、苯并[e]䟽(BeP)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]䟽(BaP) 等 10 种多环芳烃。

色谱条件:Wakosil 5C-18 AR 色谱柱,内径:4.6 mm,长:250 mm,柱温:40 ℃,流动相:甲醇-水二元梯度,流速:1.0 mL/min,进样量:100 μL,检测器:程序可变波长紫外检测器。通过加标回收实验,水样中 PAHs 的加标回收率为 90.1 % ~ 98.6 %,方法检测限(ng·L⁻¹) 为 Fluor 42.25、Phen 17.14、An 11.65、Flur 22.39、Py 24.29、BaA 15.46、Chry10.66、BeP 76.05、BkF 26.43、BaP 33.52。土壤和底泥样品中 PAHs 回收率为 74 % ~ 110 %,方法检测限(ng·g⁻¹) 为 Fluor 4.507、Phen 1.829、An 1.243、Flur 2.388、Py 2.591、BaA 1.649、Chry 1.137、BeP 8.112、BkF 2.819、BaP 3.575。

2 结果与讨论

2.1 地面水、底泥和土壤中 PAHs 浓度

2002 年 12 月,监测了杭州市钱塘江和运河杭州段地面水、底泥和土壤环境中 10 种多环芳烃含量,结果见表 2。

表 2 杭州市地面水、底泥和土壤中 PAHs 含量¹⁾

Table 2 Polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations of surface waters , sediments and soils in Hangzhou										
PAHs	钱塘江					运河杭州段				
	地面水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		底泥/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		土壤/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	地面水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		底泥/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		土壤/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
	范围	均值	范围	均值		范围	均值	范围	均值	
Fluor	2.113 ~ 2.261	2.197	83.55 ~ 87.48	85.52	17.83	0.824 ~ 2.535	1.965	36.78 ~ 356.5	144.4	46.96
Phen	0.044 ~ 3.154	1.207	16.95 ~ 88.72	52.84	16.33	0.064 ~ 1.766	0.652	282.2 ~ 563.0	433.9	33.34
An	ND ~ 0.495	0.274	1.772 ~ 18.09	9.931	1.982	ND ~ 0.320	0.120	76.91 ~ 165.0	127.4	6.635
Flur	0.026 ~ 0.896	0.522	14.98 ~ 29.80	22.39	13.10	0.036 ~ 0.381	0.178	429.9 ~ 1745	947.1	37.32
Py	0.089 ~ 1.348	0.678	9.053 ~ 37.72	23.39	6.778	ND ~ 0.862	0.335	393.6 ~ 1526	817.9	27.00
BaA	ND ~ 0.355	0.147	2.705 ~ 6.632	4.668	1.579	ND ~ 0.085	0.028	118.7 ~ 768.6	362.5	9.130
Chry	ND ~ 0.522	0.224	3.647 ~ 7.801	5.724	2.103	ND ~ 0.197	0.065	111.1 ~ 597.1	300.6	ND
BeP	ND ~ 0.361	0.180	ND ~ 19.68	11.87	ND	ND ~ 0.323	0.145	391.2 ~ 1005	655.2	38.03
BkF	ND ~ 0.145	0.067	ND ~ 4.690	3.050	ND	ND ~ 0.095	0.036	13.28 ~ 278.2	134.9	4.590
BaP	ND ~ 0.168	0.082	ND ~ 7.435	4.611	ND	ND ~ 0.090	0.042	14.30 ~ 657.9	297.8	16.53
$\sum$ PAHs	2.436 ~ 9.663	5.538	132.7 ~ 308.0	220.4	59.71	1.104 ~ 6.100	3.515	2342 ~ 7343	4222	219.5

1) ND 表示未检出

由表 2 可知,钱塘江和运河杭州段地面水中 PAHs 浓度范围分别为 2.436 ~ 9.663 μg·L⁻¹、1.104 ~ 6.100 μg·L⁻¹,各种 PAHs 浓度和其总量均

值为:钱塘江大于运河杭州段,其中总量均值约大 1.5 倍,可见作为饮用水源的钱塘江 PAHs 污染程度大于污染较重的运河杭州段。钱塘江和运河杭州

段底泥 PAHs 浓度范围分别为 :132.7 ~ 308.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、2342 ~ 7343 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,各种 PAHs 浓度和总量均值分别为 :运河杭州段远大于钱塘江,其中总量均值约大 20 倍.钱塘江和运河杭州段流域土壤中 PAHs 浓度平均值分别为 58.71、219.5 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.地面水中单个 PAHs 浓度已超过 0.05 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ [2],杭州市地面水已受到 PAHs 污染;底泥中的 PAHs 总浓度在卖鱼桥已超过 4000 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,单个 PAH 已超过最低效应剂量[8],底泥 PAHs 污染较严重.

2.2 PAHs 在底泥和土壤上的 K 和 K_{OC}^*

PAHs 在底泥和地面水中浓度之比,则得 PAHs 在底泥上的富集倍数 K 值:

表 3 底泥和土壤中 PAHs 的富集倍数 K

采样点	Fluor	Phen	An	Flur	Py	Ba A	Chry	Be P	Bk F	Ba P
袁浦底泥	39	1454		1146	424					
闸口底泥	38	5	4	17	7	8	7			
卖鱼桥底泥	45	4364		30614	21800					27413
拱宸桥底泥	21	4409	5916	7542						
塘栖大桥底泥	162	259	438	1749	620	3709	992	1763	289	238
袁浦土壤	8	268		504	76					
义桥土壤	19	27	26	104	41	107		132	48	184

泥富集了大量 PAHs;不同水体 K 值大小顺序为 :运河 > 钱塘江;土壤的 K 值也较大,比地面水中 PAHs 大 2 ~ 3 个数量级,不同流域土壤的 K 值大小顺序为 :钱塘江 > 运河.比较同一水系中不同断面底泥的 K 值可知,运河由塘栖大桥流入杭州段时底泥中 PAHs 浓度比地面水高 2 ~ 3 个数量级,当流经拱宸桥时底泥 PAHs 比地面水高 3 个数量级,再流至卖鱼桥时则增至 4 个数量级.而钱塘江在袁浦断面流入杭州时底泥中 PAHs 浓度比地面水大 2 ~ 3 个数量级,而流经闸口时则降至 1 个数量级.

表 4 PAHs 在底泥和土壤中的 K_{OC}^* 和 K_{OC}

采样点	Fluor	Phen	An	Flur	Py	Ba A	Chry	Be P	Bk F	Ba P
袁浦底泥	12897	484809		382051	141273					
闸口底泥	10181	1452	968	4519	1815	2059	1888			
卖鱼桥底泥	1958	191418		1342721	956140					1202303
拱宸桥底泥	803	168942	226673	288970						
塘栖大桥底泥	2547	4059	6883	27458	9729	58232	15572	27679	4532	3741
袁浦土壤	2544	86356		162531	24567					
义桥土壤	2058	3002	2880	11583	4573	11935		14621	5368	20407
$K_{OC}^{(1)}$	3900	14000	14000	38000	38000	200000	200000		550000	5500000

1) K_{OC} 表示在平衡状态下 PAH 在底泥(土壤)上的有机碳标化的分配系数[10]

根据定义,PAH 的 K_{OC}^* 值与底泥(土壤)的 f_{OC} 值无关,只与污染程度有关.由表 4 可知,PAHs 在

$$K = \frac{c_s}{c_w}$$

(1)

式中, c_s 为底泥中 PAHs 浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_w 为相应水中 PAHs 浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.PAHs 在底泥/地面水面间的作用力为分配作用,但不一定达到热力学平衡,根据 K 值定义,其又可称为表观分配系数.土壤与地面水虽未直接接触,但其经降水淋溶作用而冲刷进入河道,通过沉积、腐殖化而成为底泥,为便于探讨地面水 PAHs 的来源,通过(1)式,计算了 PAHs 在土壤上的富集系数.土壤和底泥中 PAHs 的 K 值见表 3.

由表 3 可知,水体中底泥的 K 值较大,说明底

泥富集了大量 PAHs;不同水体 K 值大小顺序为 :运河 > 钱塘江;土壤的 K 值也较大,比地面水中 PAHs 大 2 ~ 3 个数量级,不同流域土壤的 K 值大小顺序为 :钱塘江 > 运河.比较同一水系中不同断面底泥的 K 值可知,运河由塘栖大桥流入杭州段时底泥中 PAHs 浓度比地面水高 2 ~ 3 个数量级,当流经拱宸桥时底泥 PAHs 比地面水高 3 个数量级,再流至卖鱼桥时则增至 4 个数量级.而钱塘江在袁浦断面流入杭州时底泥中 PAHs 浓度比地面水大 2 ~ 3 个数量级,而流经闸口时则降至 1 个数量级.

PAHs 在底泥(土壤)中的富集倍数 K 与底泥(土壤)本身的吸附能力有关,还与水体 PAHs 的污染程度有关.其中吸附能力大小与底泥(土壤)本身有机碳含量成正比.用底泥(土壤)有机碳含量标化 K 值,则得有机碳标化的表观分配系数(K_{OC}^*).

$$K_{OC}^* = \frac{K}{f_{OC}}$$

(2)

式中, f_{OC} 为底泥(土壤)的有机碳含量,%.计算得到的 K_{OC}^* 值见表 4.平衡状态下,PAHs 在底泥(土壤)上的有机碳标化的分配系数 $K_{OC}^{[10]}$ 也列于表 4.

底泥上的 K_{OC}^* 值大小为 :运河 > 钱塘江,说明运河底泥 PAHs 污染程度大于钱塘江的底泥;钱塘江中

的 K_{OC}^* 值随水流而减小,而在运河杭州段则增大; K_{OC}^* 与平衡状态下的 K_{OC} 比较可得,在袁浦、拱宸桥、卖鱼桥底泥中 PAHs 浓度处于过饱和状态. PAHs 在土壤上的 K_{OC}^* 为:钱塘江 > 运河,说明钱塘江流域的土壤 PAHs 污染程度大于运河流域.

2.3 污染源判别

河道中 PAHs 来源主要有土壤径流淋溶等面源和工厂废水直接排放等点源.土壤经淋溶冲刷作用

进入河道,通过沉积、腐殖化而成为底泥.当土壤成为底泥历史不长,且没有其它 PAHs 污染点源输入时,底泥的 K_{OC}^* 值与土壤的 K_{OC}^* 值应该基本相同.当有其它 PAHs 污染点源输入(如焦化废水直接排放),且污染历史较长时,底泥的 K_{OC}^* 值将会远大于土壤的 K_{OC}^* 值.以袁浦土壤和义桥土壤分别作为钱塘江和运河流域土壤的代表,计算了 PAHs 在运河(钱塘江)的底泥上与土壤上的 K_{OC}^* 比值(见表 5).

表 5 PAHs 在底泥和土壤上的 K_{OC}^* 比值

Table 5 K_{OC}^* Ratio for PAHs on sediment to on soil

采样点	Fluor	Phen	An	Flur	Py	BaA	Chry	BeP	BkF	BaP
袁浦	5.07	5.61		2.35	5.75					
闸口	4.00	0.02		0.03	0.07					
卖鱼桥	0.95	63.76		115.92	209.08					58.92
拱宸桥	0.39	56.28	78.71	24.95						
塘栖大桥	1.24	1.35	2.39	2.37	2.13	4.88		1.89	0.84	0.18

由表 5 可知,钱塘江的 K_{OC}^* 比值接近于 1,且钱塘江的底泥和土壤中的有机碳含量较为相近,钱塘江径流量大,说明钱塘江中的 PAHs 主要来自土壤淋溶输入,且 PAHs 污染历史不长.运河的 K_{OC}^* 比值在塘栖大桥处接近于 1,说明运河入杭州段前 PAHs 较多为地面径流输入;在城区(如拱宸桥和卖鱼桥) K_{OC}^* 比值远大于 1,且运河为缓流水体,表明地面径流输入少,而工业排放输入多,且污染历史较长.

3 小结

地面水中 PAHs 总浓度范围为 $1.104 \sim 9.663 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,底泥中为 $132.7 \sim 7343 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (干重),土壤为 $59.71 \sim 219.5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (干重),污染较为严重.钱塘江底泥富集倍数 K 随水流而降低,而运河杭州段则增大.钱塘江流域底泥和土壤上 PAHs 的 K_{OC}^* 比值接近 1,且有机碳含量较为相近,钱塘江径流量大,说明 PAHs 主要来自土壤淋溶输入,且污染历史不长.运河流域底泥和土壤上 PAHs 的 K_{OC}^* 比值在城区(如拱宸桥和卖鱼桥)处远大于 1,且运河为缓流水体,表明地面径流输入少,而工业排放输入多,污染历史较长.

参考文献:

[1] Samara C, Manoli E. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis[J]. Trends in Analytical Chemistry, 1999, 18(6): 417 ~ 428 .

[2] WHO. Polynuclear aromatic hydrocarbons. Guidelines for drinking water quality, 2nd ed. Addendum to Vol.2 Health criteria and other supporting information[M]. Geneva: World Health Organization, 1998. 123 ~ 152 .

[3] Walker W J, McNutt R P, Malsandka C K. The potential contribution of urban runoff to surface sediments of the passaic river: sources and chemical characteristics[J]. Chemosphere, 1999, 38(2): 363 ~ 377 .

[4] Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments[J]. Water Research, 1979, 13: 241 ~ 250 .

[5] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds[J]. Science, 1979, 206: 831 ~ 832 .

[6] Means J C, Wood S G, Hassett J J, Banwart W L. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils[J]. Environ. Sci. Technol., 1980, 14: 1524 ~ 1529 .

[7] Chiou C T, McGroddy S E, Kile D E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 264 ~ 269 .

[8] Kim G B, Maruya K A, Lee R F, Lee J-H, Koh C-H, Tanabe S. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea[J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38: 7 ~ 15 .

[9] Zhou J L, Maskaoui K. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China[J]. Environ Pollut., 2003, 121: 269 ~ 281 .

[10] Yaws C L. Chemical Properties Handbook[M]. Beijing: McGraw-Hill Book Co, 1999 .