

多环芳烃在西江高要段水体中的分布与分配

邓红梅^{1,2}, 陈永亨^{1*}, 常向阳^{1,2}

(1. 广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 广州大学广州市污染控制与同位素应用重点实验室, 广州 510006)

摘要: 为了解西江流域水体中多环芳烃(PAHs)的深度和季节分布及其在溶解相和颗粒相的分配以及控制因素, 分别在洪水期(2003 年 8 月和 2004 年 7 月)和枯水期(2003 年 11 月和 2004 年 3 月)采集了西江高要段水柱. 结果表明, 溶解相和颗粒相中 PAHs 的浓度分别为 21.7 ~ 138 ng/L 和 40.9 ~ 664.8 $\mu\text{g/kg}$; 水体中 PAHs 的总含量(颗粒相及溶解相), 洪水期大于枯水期. 在溶解相中, PAHs 的浓度随深度无明显规律; 而在颗粒物中, PAHs 的浓度都表现出相同的变化趋势, 即中层水 PAHs 含量最高, 表层水 PAHs 含量最低. 溶解相和颗粒相中 PAHs 的浓度都随悬浮颗粒物的含量增加而增加. 从 PAHs 组成特点来看, 溶解相以 3 环的 PAHs 为主, 而颗粒相以 3 ~ 4 环的 PAHs 为主. PAHs 在颗粒相及溶解相中的分配系数(K_p)不受颗粒有机碳浓度控制(R^2 为 0.000 1 ~ 0.2), 而受颗粒物浓度、及溶解有机碳浓度的共同影响(R^2 为 0.15 ~ 0.36), 尤其是溶解态的细小碳黑有机质的影响. 西江高要段水体 PAHs 在不同季节的 $\lg K_{oc}$ 值大部分超过经典平衡分配模型的上限. 除了 2003 年 11 月(R^2 为 0.000 4 ~ 0.12, $p < 0.001$)之外, 其它 3 个季节 PAHs 的 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 均有较强的相关性(R^2 为 0.29 ~ 0.91, $p < 0.05$). 洪水期颗粒物的亲脂性强于枯水期.

关键词: 多环芳烃; 西江; 溶解相; 颗粒相; 分配; 分配系数

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3276-07

Distribution and Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Gaoyao Section of Xijiang River

DENG Hong-mei^{1,2}, CHEN Yong-heng¹, CHANG Xiang-yang^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Guangzhou Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Isotope Application, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To obtain the seasonal and vertical distribution and partition of PAHs between dissolved phase and particle phase in Xijiang River basin, water columns were collected during flood seasons (August, 2003 and July, 2004) and dry seasons (November, 2003 and Mar, 2004) from Gaoyao section of Xijiang River. The average PAHs concentrations in dissolved phase and particle phase were 21.7-138 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 40.9-664.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. Total PAHs concentrations (both particle phase and dissolved phase) were higher in flood seasons than that in dry seasons. No variation was found for dissolved PAHs in vertical distribution. However, a same trend of vertical distribution was observed for particle PAHs with the maximum concentration in middle layer and minimum in surface layer of water column. With increasing of content of suspended particle matter (SPM), both dissolved and particle PAHs concentration increased. In the dissolved phase, the predominant PAHs were 3 ring PAHs. While in the particle phase, 3-4 ring PAHs were the dominant PAHs. The partition coefficient (K_p) had no correlation with the particle organic carbon content of SPM (R^2 0.000 1-0.2), but influenced by concentrations of suspended particle matters and dissolved organic carbon, especially black carbon in dissolved phase (R^2 0.15 -0.36). A majority of values of $\lg K_{oc}$ in different seasons exceeded upper limit based on typical model of equilibrium distribution. Except the season of November 2003 (R^2 0.000 4-0.12, $p < 0.001$), the organic carbon normalized distribution coefficients (K_{oc}) computed for the PAHs were correlated well with their octanol-water partition coefficient (K_{ow}) (R^2 0.29-0.91, $p < 0.05$). The lipophilic ability of SPM was stronger in flood seasons than that in dry seasons.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Xijiang River; dissolved phase; particle phase; partition; partition coefficient

多环芳烃(PAHs)是一类环境中广泛分布的毒害性有机污染物, 是美国环保局制定的 129 种优先控制污染物之一, 具有很强的致癌、致畸、致突变性. 有机物在颗粒相与溶解相中的分配行为是决定水体中有机污染物命运的重要过程; 此外, 溶解态的有机污染物可进入水生生物体内富集, 并有可能通过食物链的传递与放大作用而危害人体健康. 因此研究 PAHs 在水体中的分布及其分配行为有着十分重要的意义.

珠江是中国第 3 大河流, 其入海径流量居全国第 2 位. 西江是珠江的主干流, 依次流经云南、贵州、广西、广东, 由南盘江、红水河、黔江、浔江及西江等河段所组成(图 1). 西江流域面积 35.5 万 km^2 , 年径

收稿日期: 2008-12-02; 修订日期: 2009-05-31

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(40803026); 广东省博士启动基金项目(8451009101001023); NSFC-广东省联合基金重点项目(U0633001); 广州大学新苗计划项目(DHM1-1002)

作者简介: 邓红梅(1978 ~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为水体痕量毒害污染物, E-mail: denghongmei51@126.com

* 通讯联系人, E-mail: chenhyong_heng@163.com

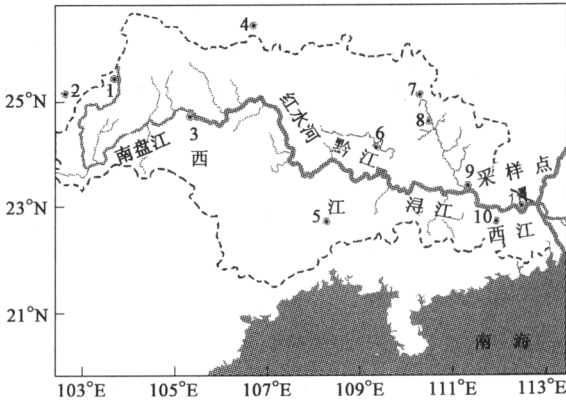
流总量 $2.3 \times 10^{11} \text{ m}^3$, 流域面积和径流总量分别占珠江水系的 77.8% 和 65.8%。每年 4~9 月为汛期, 降水量约占全年总水量的 72%~88%。西江沿江有 12 个地级市, 周边生活 8 000 多万人。西江是沿岸城镇居民的重要饮用水源和沿江农业灌溉用水水源。

有关多环芳烃在珠江三角洲水体中的分布及分配的研究已有了较多的报道^[1-6], 但关于西江流域内 PAHs 的研究还很少, 且较少有野外研究探讨颗粒物性质、组成等对 PAHs 在水体中分配的影响。因此本研究从 2003 年 8 月~2004 年 7 月按照季度为 期 1 a 进行采样, 通过对西江高要段水体中 PAHs 的组成、分布和分配进行分析, 并初步探讨控制 PAHs 在溶解相和颗粒相分配的主要因素, 以期为本地区有机污染物的控制和管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究采样点设在西江高要水文站(图 1)。以该站点水柱断面为垂线, 分别在丰水期(2003 年 8 月和 2004 年 7 月)和枯水期(2003 年 11 月和 2004 年 3 月)进行 4 次采样。按照水文规范, 用不锈钢潜水泵分别采集上层(离河面 0.5 m)、中层(0.5 H, H 为



1. 曲靖; 2. 昆明; 3. 攀枝花; 4. 贵阳; 5. 南宁; 6. 柳州; 7. 桂林; 8. 阳朔; 9. 梧州; 10. 云浮; 11. 高要

图 1 采样位置示意

Fig.1 Study area and the sampling location

采样时实测水深)和下层(离河床 0.5 m)水样。每个水样体积为 1 000 L, 用 25 L 的干净棕色玻璃瓶盛装, 同时添加叠氮化钠(100 mg/L)以抑制微生物生长。另取 500 mL 水样用于悬浮颗粒物(SPM)、颗粒有机碳(POC)和溶解有机碳(DOC)含量分析。样品情况见表 1。

表 1 样品基本情况表¹⁾

Table 1 Summary of water sampling information

采样时间	水层	深度/m	体积/L	pH	浊度	温度/℃	溶解有机碳含量/mg·L ⁻¹	颗粒物含量/mg·L ⁻¹	颗粒有机碳含量/%
2003-08-23	A	0.5	500	8.1	9	30	1.7	69	4.4
	B	8.2	500	8.1	9	30	1.7	46	4.9
	C	14.0	500	8.1	9	30	2.7	72	4.8
2003-11-24	A	0.5	1 000	8.0	3	22	0.3	17	6.5
	B	6.0	1 000	8.0	3	22	1.2	17	5.6
	C	11.0	1 000	8.0	3	22	2.5	20	9.2
2004-04-03	A	0.3	1 000	8.0	2	17	1.4	3	7.6
	B	5.6	1 000	8.0	2	17	2.3	3	8.3
	C	9.8	1 000	8.0	2	17	1.7	4	6.3
2004-07-09	A	0.5	750	8.1	9	29	0.75	88	3.4
	B	8.5	750	8.1	9	29	0.83	94	3.2
	C	14.0	750	8.1	9	29	0.6	98	3.0

1) A:上层水;B:中层水;C:下层水,下同

1.2 试剂与仪器

正己烷、二氯甲烷、甲醇,分析纯,经全玻璃系统重蒸后使用。16 种 PAHs 标准物质:萘(NaP)、蒽(Ace)、二氢蒽(Acy)、芴(Fl)、菲(Phe)、蒎(An)、芘(Pyr)、蒎(Chr)、荧蒎(Flu)、苯并[a]蒎(BaA)、苯并[b]荧蒎(BbF)、苯并[k]荧蒎(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒎(DahA)、茚并[1,2,3-cd]芘

(IcdP)、和二苯并[g,h,i]芘(BghiP)。PAHs 回收率指示物:萘-d₈、二氢蒎-d₁₀、菲-d₁₀、蒎-d₁₂、芘-d₁₂,购自 Ultra Scientific inc,内标物为六甲基苯购自 Aldrich 公司,分析纯。

仪器:日本岛津 TOC 仪(Shimadzu TOC-VCPH);美国 sunset EC/OC 仪;HP5890GC/5972A MSD 型气相色谱-质谱联用仪。

1.3 样品分析

样品的详细分析流程同文献[6],简要介绍如下. 水样经玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F, 孔径 0.7 μm)过滤分离出溶解相和颗粒相. 溶解相经 XAD-2 和 XAD-4 的混合树脂柱(质量比 1:1)吸附有机质,依次用 50 mL 甲醇和二氯甲烷淋洗,淋洗后的混合树脂用二氯甲烷和甲醇(体积比 2:1)的混合溶液超声萃取 3 次,每次 100 mL. 将超声液和淋洗液合并,加入与甲醇等量的饱和氯化钠溶液,用 50 mL 二氯甲烷反相萃取 3 次. 萃取液过无水硫酸钠小柱除去水分后旋转蒸发并置换溶剂为正己烷,浓缩约为 1 mL;颗粒物经冷冻干燥后,二氯甲烷索氏抽提,抽提液经旋转蒸发并溶剂置换为正己烷后,浓缩约为 1mL. 溶解相和颗粒相提取浓缩液转移至硅胶氧化铝色谱柱,分别用 15 mL 正己烷、70 mL 正己烷和二氯甲烷(体积比 7:3)混合液淋洗. 取第 2 个淋洗液浓缩定容至约 0.2 mL,加入内标,进行仪器分析. 仪器分析及定性定量方法参见文献[6]. SPM 含量由过滤前后滤膜重量差测定,滤液用于 DOC 测定. DOC 的测定用岛津 TOC 仪测定,取 3 次测量平均值为样品 DOC 含量. SPM 用 10% HCl 浸润滤膜,反复 3 次,去除碳酸盐,洗至中性,烘干恒重,截取 1.5 cm^2 滤膜,进 OC/EC 元素分析仪测定有机碳含量,取 3 次测量平均值为样品 POC 含量. 结果见表 1.

分析过程用氘代回收率指示物控制整个流程的回收率,同时进行方法空白、野外空白、加标空白,基质加标进行质量控制. 回收率指示物回收率见表 2,由于萘的回收率较低,本研究只报道了除萘以外的 15 种 PAHs.

表 2 PAHs 回收标样的回收率/%
Table 2 Ratios of PAHs surrogate standards/ %

PAHs 回收标样名称	回收率	
	溶解相	颗粒相
萘-d ₈	32 ± 6.5	35 ± 4.5
苊-d ₁₀	45.5 ± 7.2	55.6 ± 10
菲-d ₁₀	81 ± 13	88 ± 13
蒽-d ₁₂	90 ± 12	95 ± 11
芘-d ₁₂	110 ± 9.0	106 ± 7.0

2 结果与讨论

2.1 溶解相中 PAHs 的分布

溶解相中 PAHs 的含量列于表 3, 15 种 PAHs 的浓度和分布随深度和季节有较大的变化. 在洪水季节,PAHs 的含量分别为 40.1 ~ 138 ng/L (2003 年 8 月)和 77.4 ~ 96.1 ng/L (2004 年 7 月),是枯水季节

PAHs 含量(2003 年 11 月,21.7 ~ 31.9 ng/L; 2004 年 3 月,22.6 ~ 30.6 ng/L)的 3 倍多. 洪水季节增加的大气干湿沉降通量和地表径流量可能是导致水体中 PAHs 含量增加的主要原因^[7,8]. 此外,夏季温度升高 PAHs 从底泥和悬浮颗粒物上解吸附作用增强也是导致水中 PAHs 浓度升高的原因之一. 这种季节变化与海水中的观察结果完全不同. Witt^[9,10]对波罗的海 PAHs 的研究发现海水中 PAH 的浓度在夏季最低. 他们认为这可能要归功于 PAHs 光降解速率和大气-水边界的质量迁移^[11].

3 环 PAHs(苊、二氢苊、芴、菲和蒽)含量最高,平均占西江水体溶解相 PAHs 含量的 80%. 另外,4 环的 PAHs(荧蒽、芘、苯并[a]蒽和蒽)含量较高,平均占溶解相 PAHs 含量的 20%. 而憎水性最强的 5 环和 6 环的 PAHs(苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽,苯并[k]荧蒽、二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[g,h,i]芘),在大部分水样中无检出.

2.2 颗粒相中 PAHs 的分布

颗粒相中 PAHs 的含量列于表 3,与溶解相中 PAHs 的季节变化相反,枯水期要高于洪水期,例如在洪水期(2003 年 8 月),颗粒物中 PAHs 的浓度为 40.9 ~ 221.8 $\mu\text{g/kg}$,而枯水期(2003 年 11 月)颗粒物中 PAHs 的浓度为 61.1 ~ 664.6 $\mu\text{g/kg}$. 颗粒相中 PAHs 的深度变化较为一致,除 2004 年 7 月之外,其余 3 个季节(2003 年 8 月、2003 年 11 月和 2004 年 3 月)PAHs 的浓度都表现出相同的垂向变化趋势,即中层水 PAHs 含量最高,表层水 PAHs 含量最低. 溶解相和颗粒相中 PAHs 的含量都与悬浮颗粒物的含量成线性关系,即随悬浮颗粒物的含量增加而增加.

15 种 PAHs 在所有的颗粒物中几乎都能检测到. 与溶解相 PAHs 的组成相同,3 环和 4 环的 PAHs 也是颗粒物中的重要组分,分别占颗粒相中 PAHs 含量的 48% 和 41%. 其中菲、荧蒽和芘的平均含量占颗粒相 PAHs 含量的 65%. 5 环和 6 环的 PAHs 约占颗粒相 PAHs 含量的 11%.

与国内外已有研究报道的结果比较,本区域颗粒相中 PAHs 的含量比东地中海的爱琴海、波罗的海和多瑙河等海洋水体中多环芳烃高几个数量级^[12,13];比受到污染威胁的法国塞纳河和美国切斯克河^[13,14]含量稍高. 但与一些河流水体,如美国的 York River of the VA Estuary^[15]、我国的珠江和澳门内港^[6],则西江水体 PAHs 含量低 2 ~ 7 倍. 西江较低的 PAHs 含量主要是因为它沿途流经的区域例如肇庆、梧州、柳州和南宁等都是工业不发达城市和城镇.

表 3 西江高要段溶解相和颗粒相中 PAHs 的含量
Table 3 PAH concentrations in water and SPM from Gaoyao section of Xijiang River

采样时间	水层	介质	Acy 4.03 ¹⁾	Ace 3.96	Fl 4.17	Phe 4.55	Ant 4.47	Flu 5.08	Pyr 5.00	BaA 5.68	Chr 5.74	BbF 6.2	BkF 6.19	BaP 6.13	DahA 6.91	IcdP 6.55	BghiP 6.51
2003-08	A	溶解相	nd ²⁾	nd	nd	18	17	3.2	1.8	0.1	0.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		颗粒相	0.3	0.1	1.7	16	1.3	6.9	7.4	0.8	2.2	1.5	0.4	0.7	0.6	0.2	1
		lg K _{oc}	5.08	5.08		4.30	3.23	4.69	4.96	5.38	5.26						
	B	溶解相	29	nd	35	25	43	4	2.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		颗粒相	3	1	8.5	69	7.4	37	38	7.3	14	15	2.8	6.3	5.2	1.8	6.2
		lg K _{oc}	3.32		3.70	4.76	3.54	5.28	5.52								
	C	溶解相	32	3.5	28	22	8.6	7.9	4.2	0.7	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		颗粒相	1.7	0.5	4.1	47	4.1	21	22	3.6	7	5	0.9	2.5	1.9	0.6	2.6
		lg K _{oc}	3.04	3.43	3.48	4.65	4.00	4.74	5.04	5.04	5.18						
2003-11	A	溶解相	0.5	1.1	0.40	10	2	4.7	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		颗粒相	3.2	2	14	78	5.6	29	31	5.2	15	5.2	2	3.3	2.4	nd	3.4
		lg K _{oc}	4.96	4.45	5.74	5.08	4.62	4.98	5.20								
	B	溶解相	0.7	0.9	0.6	14	3.2	5.6	3.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		颗粒相	4.8	2	145	78	7.4	38	38	7.7	22	8.2	3	5.2	4.1	nd	5.7
		lg K _{oc}	5.11	4.58	5.66	5.00	4.62	5.08	5.30								
	C	溶解相	0.8	1.4	0.7	9.6	1.9	11	7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		颗粒相	2	1.1	8.3	31	3.4	18	17	4	10.9	3.8	1.5	2.5	1.8	0.6	2.6
		lg K _{oc}	4.43	3.94	5.11	4.53	4.28	4.28	4.41								
2004-03	A	溶解相	5.5	nd	12	4	nd	0.8	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		颗粒相	nd	nd	17	16	1.1	7	5.5	1.7	4.8	3.3	0.8	1.1	1.2	nd	1.8
		lg K _{oc}			4.26	4.72		5.04	5.23								
	B	溶解相	9.1	0.4	10	7.4	nd	2	1.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		颗粒相	15	7.5	143	262	46	31	66	15	27	12	3.1	8.6	9.3	4.1	14
		lg K _{oc}	4.30	5.38	5.23	5.63		5.28	5.76								
	C	溶解相	5.4	0.8	7.1	6.3	nd	2.2	2.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		颗粒相	13	2.7	45	142	20	16	37	9	17	7.5	2.3	4.6	5.7	3	9.2
		lg K _{oc}	4.59	4.76	5.00	5.56		5.08	5.40								
2004-07	A	溶解相	21	5.5	14.7	36.2	3.6	8.1	5.6	0.3	0.7	0.2	0.1	0.2	nd	nd	nd
		颗粒相	15	4	29	178	26	135	130	34	49	21	5.1	11	9.1	2.1	12.3
		lg K _{oc}	4.32	4.34	4.76	5.15	5.32	5.69	5.83	6.60	6.32	6.62	6.40	6.18			
	B	溶解相	21	4.7	14	34	3.6	6.9	6.7	0.3	0.7	0.2	0.1	0.6	0.2	nd	1.9
		颗粒相	11	3	24	143	22	107	104	28	54	17	4.2	9	8.1	1.9	10
		lg K _{oc}	4.20	4.30	4.72	5.11	5.28	5.68	5.68	6.51	6.40	6.41	6.08	5.70	6.00		5.23
	C	溶解相	17	4.6	12	29	2.7	6.5	4.7	0.2	0.5	0.1	nd	0.2	nd	nd	0.1
		颗粒相	14	5.7	26	157	24	117	113	31	48	19	4.8	10	8.8	2.2	12
		lg K _{oc}	4.43	4.61	4.86	5.26	5.46	5.77	5.90	6.79	6.53	6.78	6.51	6.32			6.85

1) 正辛醇-水分配系数,此行数值为 lg K_{ow},来源文献[16~18]; 2) nd 表示低于检测限

2.3 PAHs 在两相中的分配及控制因素

颗粒相/溶解相间的分配是控制疏水性有机化合物在水环境中的分布和归趋的重要因素. 多环芳烃在颗粒相和溶解相间的分布被认为是一个吸附和解吸附的动力过程,它主要受 POC、DOC 的控制以及其它迁移和物质转换过程的影响. 为了深入研究控制西江多环芳烃迁移和归宿的相分配过程,本研究计算了颗粒相和溶解相中多环芳烃的有机碳归一化分配系数 K_{oc}(K_{oc} = K_p/f_{oc}, f_{oc} 颗粒有机碳含量). 其中的固液分配系数 K_p 如下式:

$$K_p = c_{\text{SPM}}/c_{\text{water}}$$

c_{SPM} 为颗粒相中多环芳烃浓度, c_{water} 为溶解相中多环芳烃含量. K_{oc} 值既可实地测定, 也可由有机物的正辛醇-水分配系数(K_{ow}) 利用线性自由能关系计算. 实测 K_{oc} 是众多环境因素共同作用的结果, 同一化合物的 K_p 或 K_{oc} 值在不同地区、不同时间常常不同, 并与理论计算值之间也存在较大差别. 本研究实测了西江多种 PAH 化合物的 K_{oc}(表 3), 并对其影响因素进行了初步探讨.

图 2 表示的是 PAHs 在不同季节所测定的分配系数与 SPM、POC 和 DOC 之间的关系. 从图 2(a)中可以看出在 SPM 浓度 < 80 mg/L 时, 颗粒物浓度增

加,分配系数随之降低;但是当 SPM 浓度 $> 80 \text{ mg/L}$ 时, K_p 值有所增加,这与所对应的 2004 年 7 月份样品的溶解有机碳浓度偏低有关(表 1). 无论是实验室的研究还是野外的实地测定,都发现 PAHs 的分配受颗粒物浓度的影响. Zhou 等^[19]研究也发现,不论是分配系数还是有机碳归一化的分配系数,都随悬浮颗粒物的含量增加而呈指数形式下降. Schrap 等^[20]将之归因于颗粒物浓度的增加,胶体形式存在的有机质含量增加,从而使溶解态的 PAHs 增加. 从图 2(b)可知,4 环以下的 PAHs 的 K_p 与 POC 之间没有相关性或相关性较弱(R^2 为 $0.0001 \sim 0.2$, $p < 0.001$),而 5 环以上的 K_p 与 POC 有较强的相关性(R^2 为 0.98 , $p < 0.05$),主要原因是高环数的 PAHs 数据点过少. 这与罗孝俊等^[5]、Karickhoff 等^[21]和

Means 等^[18]报道的土壤和沉积物中测得的 K_p 与 POC 之间强相关性存在较大差异. 造成本研究区域 K_p 与 POC 之间的弱相关性可能是由于本研究的采样集中在一个点上,每次采样颗粒有机碳的含量变化都在一个较小的范围内(表 1),而所有的 12 个数据点是来自 4 个不同的季节,季节的差异性也可能掩盖了 K_p 与 POC 之间真正存在的相关性. 从图 2(c)可知, K_p 与 DOC 有一定的相关性(R^2 为 $0.15 \sim 0.36$, $p < 0.05$),随着 DOC 浓度升高,PAHs 的 K_p 值呈下降趋势,这更好地解释了 POC 与 K_p 的关系,更与前面 PAHs 的相态分布相吻合.

图 3 为不同季节 PAHs 的 $\lg K_{OC}$ 与 $\lg K_{OW}$ 之间的线性相关分析图. 从图 3 可知,除了 2003 年 11 月水样 PAHs 的 $\lg K_{OC}$ 与 $\lg K_{OW}$ 之间没有相关性或相

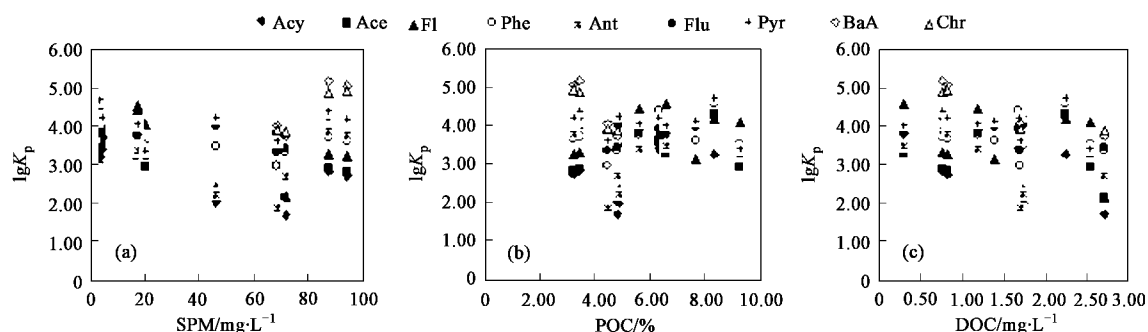


图 2 多环芳烃分配系数与悬浮颗粒物、颗粒有机碳含量和溶解有机碳之间的关系

Fig. 2 Relationship between SPM, POC%, DOC and $\lg K_p$ of PAH

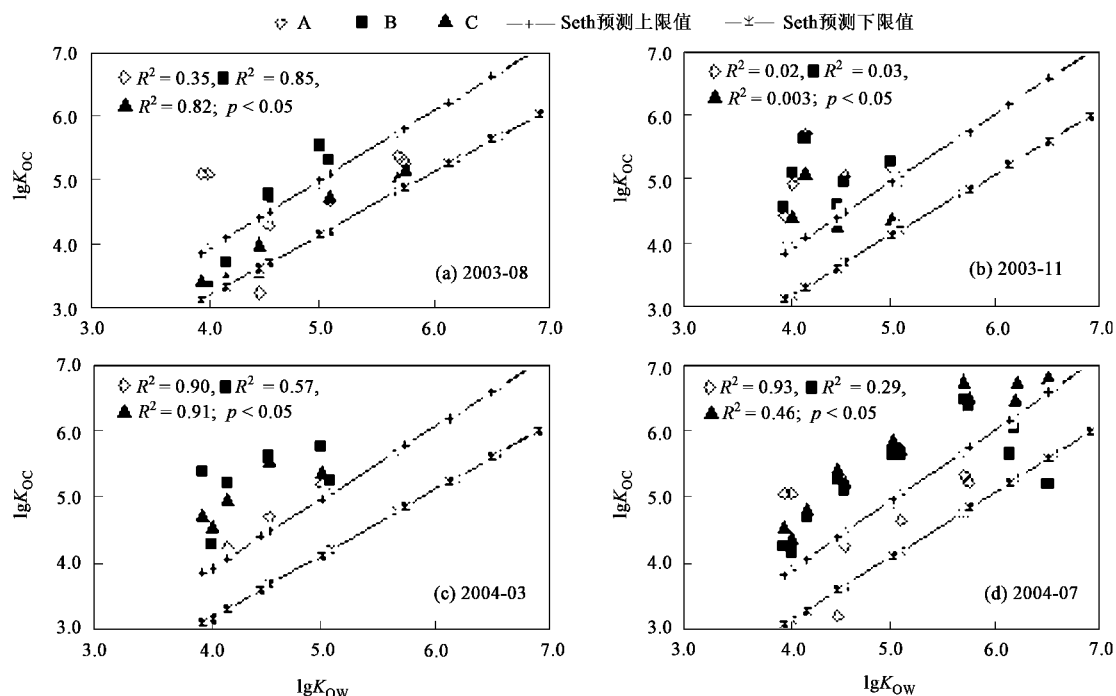


图 3 不同季节溶解相和颗粒相中多环芳烃的正辛醇水分配系数与有机碳归一化系数之间的关系

Fig. 3 Relationship between $\lg K_{OW}$ and $\lg K_{OC}$ for PAHs at the SPM / water in different seasons

关性较弱(R^2 为 0.000 4 ~ 0.12, $p < 0.001$)之外, 其它季节 PAHs 的 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 之间有较强的相关性 (R^2 为 0.29 ~ 0.91, $p < 0.05$). 2004 年 3 月 PAHs 的 $\lg K_{oc}$ 值高于 Seth 等^[22] 预测的 $\lg K_{oc}$ 上限(上限: $\lg K_{oc} = 1.08 \lg K_{ow} - 0.41$; 下限: $\lg K_{oc} = 0.99 \lg K_{ow} - 0.81$); 2003 年 8 月、11 月和 2004 年 7 月 PAHs 的 $\lg K_{oc}$ 值既有分布在预测值范围内的, 也有超过预测值上限的. 这与欧冬妮等^[23] 报道的多环芳烃在长江口滨岸 $\lg K_{oc}$ 的分布结果一致, PAHs 值高于预测值上限, 说明多环芳烃强烈吸附在颗粒物上; 而低于预测值下限则说明多环芳烃的分配与溶解态有机质有关. 线性自由能方程的斜率可用来表征颗粒物的亲脂性, 斜率为 1 时认为颗粒物具有与正辛醇一致的亲脂性. 从图 3 可知, 2004 年 7 月颗粒物的亲脂性最强, 2003 年 11 月颗粒物的亲脂性最差, 整体的趋势是洪水期颗粒物的亲脂性强于枯水期,

这同表 1 中 SPM 浓度变化一致.

为了与先前的研究更好地比较, 作者将 4 个季节的 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 关系拟合得到线性自由能方程(表 4). 本研究得到的方程斜率较 Karickhoff 等^[21] 研究的美国沉积物和 Bouloubassi 等^[24] 研究的 Rhone 河悬浮颗粒物要低, 比罗孝俊等^[5,6] 研究的珠江口及澳门港悬浮颗粒物和 Fernands 等^[13] 研究的塞纳河悬浮颗粒物的要高, 说明本区域的颗粒物的亲脂性介于它们之间, 颗粒物对 PAHs 的吸附能力也介于它们之间. Bouloubassi 等^[24] 报道 Rhone 河悬浮颗粒物的 Phe、Flu、Pyr 和 Chr 的 $\lg K_{oc}$ 值分别是 5.42、6.02、6.08 和 6.52, 与本研究结果较相近. Fernandes 等^[13] 报道法国塞纳河悬浮颗粒物的 Phe、Flu、Pyr 和 Chr 的 $\lg K_{oc}$ 值分别是 5.87、6.51、6.40 和 6.90, 比本研究结果高 9 ~ 21 倍. 这可能是不同水域的悬浮颗粒物性质差异造成的. 例如, 在特定体系中, 溶解

表 4 测量到的 PAHs 的 $\lg K_{oc}$ 的比较/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Table 4 Comparison of $\lg K_{oc}$ measured for selected PAHs/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Phe	Flu	Pyr	Chr	吸附剂	采样地点	方程式	文献
4.98	5.13	5.35	5.93	悬浮物	西江, 中国	$\lg K_{oc} = 0.71 \lg K_{ow} + 1.68$ ($R^2 = 0.85$, 4 个季节平均拟合值)	本研究
5.87	6.51	6.40	6.90	悬浮物	塞纳河, 法国	$\lg K_{oc} = 0.70 \lg K_{ow} + 2.75$ ($R^2 = 0.95$)	[13]
5.42	6.02	6.08	6.52	悬浮物	Rhone Delta (西北地中海)	$\lg K_{oc} = 0.84 \lg K_{ow} + 1.65$ ($R^2 = 0.96$)	[24]
4.42	5.01	5.01	5.7	沉积物	North Georgia, 美国	$\lg K_{oc} = 1.00 \lg K_{ow} - 0.21$ ($R^2 = 1.00$)	[21]
6.13	6.45	6.39	6.87	悬浮物	珠江口, 中国	$\lg K_{oc} = 0.58 \lg K_{ow} + 3.41$ ($R^2 = 0.98$)	[6]

态的 PAHs 由于干湿沉降带来的细小碳黑颗粒有机质的影响其 K_p 和 K_{oc} 值显著增加^[25~27].

3 结论

(1) 西江高要段水体溶解相和颗粒相中 PAHs 的浓度分别为 21.7 ~ 138 ng/L 和 40.9 ~ 664.6 $\mu\text{g/kg}$; 水体中 PAHs 的总含量, 洪水期要高于枯水期. 从 PAHs 组成特点来看, 溶解相中以 3 环 PAHs 为主, 颗粒物中以 3 ~ 4 环的 PAHs 为主.

(2) PAHs 在颗粒相及溶解相中的分配系数 (K_p) 不受颗粒有机碳浓度控制 (R^2 为 0.000 1 ~ 0.2), 而受颗粒物浓度及溶解有机碳浓度的共同影响 (R^2 为 0.15 ~ 0.36), 尤其是溶解相中的细小碳黑有机质的影响.

(3) 西江高要段水体 PAHs 在不同季节的 $\lg K_{oc}$ 值大部分超过经典平衡分配模型的上限. 除了 2003 年 11 月之外, 其它 3 个季节 PAHs 的 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 均有较强的相关性.

致谢: 在实验和写作过程中得到了中国科学院广州地球化学研究所彭平安研究员的悉心指导, 在此表示感谢.

参考文献:

[1] 杨清书, 麦碧娴, 罗孝俊, 等. 珠江澳门水域水柱多环芳烃初步研究[J]. 环境科学研究, 2004, 17(3): 28-33.

[2] 丘耀文, 张干, 郭玲利, 等. 深圳湾生态系统多环芳烃(PAHs)特征及其生态危害[J]. 环境科学, 2007, 28(5): 1056-1061.

[3] 麦碧娴, 林峥, 张于, 等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究——多环芳烃和有机氯农药的分布及特征[J]. 环境科学学报, 2000, 20(2): 192-197.

[4] 杨清书, 雷亚平, 欧素英, 等. 珠江广州河段水环境中多环芳烃的组成及其垂直分布特征[J]. 海洋通报, 2008, 27(6): 34-43.

[5] 罗孝俊, 陈社军, 余梅, 等. 多环芳烃在珠江口表层水体中的分布与分配[J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2385-2391.

[6] Luo X J, Mai B X, Yang Q S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China [J]. Mar Pollut Bullet, 2004, 48(11-12): 1102-1115.

- [7] Zhu L Z, Chen B L, Wang J, *et al.* Pollution survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Hangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2004, **56**(11): 1085-1095.
- [8] Gigliotti C L, Totten L A, Offenberg J H, *et al.* Atmospheric concentrations and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Mid-Atlantic East Coast Region [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(15): 5550-5559.
- [9] Witt G. Occurrence and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water body of the Baltic Sea [J]. *Mar Chem*, 2002, **79**(2): 49-66.
- [10] Witt G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea [J]. *Mar Pollut Bullet*, 1995, **31**(4-12): 237-248.
- [11] Readman J W, Mantoura R F C. Distribution, composition and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Tamar River catchment area and estuary, UK [M]. In: Parket W R, Kinsman D J J. (Eds.). *Transfer Processes in Cohesive Sediment Systems* [C]. 1984. 155-170.
- [12] Maldonado C, Bayona J M, Bodineau L. Sources, distribution, and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the northwestern Black Sea water [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(16): 2693-2702.
- [13] Fernandes M B, Sicre A, Boireau J, *et al.* Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary [J]. *Mar Pollut Bullet*, 1997, **34**(11): 857-867.
- [14] Gustafson K E, Dickhut R M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Southern Chesapeake Bay surface water: evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentrations [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1997, **16**(3): 452-461.
- [15] Countway R E, Dickhut R M, Canuel E A. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and association with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary [J]. *Org Geochem*, 2003, **34**(2): 209-224.
- [16] Banerjee S, Baughman G L. Bioconcentration factors and lipid solubility [J]. *Environ Sci Technol*, 1991, **25**(3): 536-539.
- [17] Mackay D. Correlation of bioconcentration factors [J]. *Environ Sci Technol*, 1982, **16**(5): 274-278.
- [18] Means J C, Wood S G, Hassett J J, *et al.* Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils [J]. *Environ Sci Technol*, 1980, **14**(12): 1524-1528.
- [19] Zhou J L, Fileman T W, Evans S, *et al.* Seasonal distribution of dissolved pesticides and polynuclear aromatic hydrocarbons in the Humber Estuary and Humber Coastal Zone [J]. *Mar Pollut Bullet*, 1996, **32**(8-9): 599-608.
- [20] Schrap S M, Haller M, Opperhuizen A. Investigating the influence of incomplete separation of sediments and water in experimental sorption coefficients of chlorinated benzenes [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1995, **14**(2): 219-228.
- [21] Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of Hydrophobic Pollutants in Natural Sediments [J]. *Water Res*, 1979, **13**(3): 241-248.
- [22] Seth R, Mackay D, Muncke J. Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(17): 2390-2394.
- [23] 欧冬妮, 刘敏, 许世远, 等. 多环芳烃在长江口滨岸颗粒物-水相间的分配 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 1126-1132.
- [24] Bouloubassi I, Saliot A. Composition and source of dissolved and particulate PAH in surface waters from the Rhone Delta (NW Mediterranean) [J]. *Mar Pollut Bullet*, 1991, **22**(12): 588-594.
- [25] Naes K, Axelman J, Näf C, *et al.* D. Role of soot carbon and other carbon matrices in the distribution of PAHs among particles, DOC, and the dissolved phase in the effluent and recipient waters of an aluminum reduction plant [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(12): 1786-1792.
- [26] Benhabib K, Simonnot M, Sardin M. PAHs and organic matter partitioning and mass transfer from coal tar particles to water [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(19): 6038-6043.
- [27] Xiao B H, Yu Z Q, Huang W L, *et al.* Black carbon and kerogen in soils and sediments. 2. Their roles in equilibrium sorption of less-polar organic pollutants [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(22): 5842-5852.