

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第3期

Vol.33 No.3

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

典型排放源黑碳的稳定碳同位素组成研究	陈颖军,蔡伟伟,黄国培,李军,张干(673)
天山典型冰川区雪冰中碳质气溶胶浓度特征研究	王圣杰,张明军,王飞腾,李忠勤(679)
兰州市夏秋季颗粒物谱分布特征研究	赵素平,余晔,陈晋北,刘娜,何建军(687)
不同交通状况下道路边大气颗粒物数浓度粒径分布特征	杨柳,吴焯,宋少洁,郝吉明(694)
南京市夏季大气气溶胶新粒子生成事件分析	王红磊,朱彬,沈利娟,康汉青,刁一伟(701)
西北干旱区降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 变化特征及其水汽输送	李小飞,张明军,李亚举,王圣杰,黄小燕,马潜,马雪宁(711)
海南东部河口和近岸海域总溶解态无机砷的分布及季节变化	曹秀红,任景玲,张桂玲,张金娥,杜金洲,朱德弟(720)
大辽河口痕量元素砷的河口混合行为	简慧敏,姚庆祯,于立霞,田琳(727)
渤海湾表层沉积物各形态重金属的分布特征与生态风险评价	徐亚岩,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁(732)
青岛近岸表层海水中 PAHs 的分布特征及物源初步解析	李先国,邓伟,周晓,唐旭利,魏新运,王岩(741)
广西乐业大石围天坑群多环芳烃的干湿沉降	孔祥胜,祁士华,黄保健,张原,李杰(746)
上海宝山区城市土壤铅污染来源的同位素判别	董辰寅,张卫国,王冠,马鸿磊,刘圆,刘莹,叶雷平,俞立中(754)
溶质迁移模型在地下水有机污染源识别中的应用	王树芳,王丽亚,王晓红,林沛,刘久荣,辛宝东,贺国平(760)
地下水污染风险评价中特征污染物量化方法探讨	王俊杰,何江涛,陆燕,刘丽雅,张小亮(771)
用于地下水回灌的再生水预处理工艺研究	高清端,张薛,赵璇,赵刚(777)
菲律宾蛤仔养殖对胶州湾沉积物-水界面生源要素迁移的影响	邓可,刘素美,张桂玲,陆小兰,张经(782)
南京市九乡河流域景观格局空间分异对河流水质的影响	胡和兵,刘红玉,郝敬峰,安静(794)
上海都市农业村域地表水非点源氮素的时空分异特征	王楠,毛亮,黄海波,张进忠,周培(802)
不同粒径地表街尘中重金属在径流冲刷中的迁移转化	何小艳,赵洪涛,李叙勇,连宾,王小梅(810)
新型人工湿地对工业区降雨径流的净化研究	何丽君,马邕文,王金泉,李东亚,王艳(817)
改性膨润土应急截留液态有机物的性能及机制	李宇,刘贤君,张兴旺,雷乐成(825)
卵圆卡盾藻香港株过氧化氢产生的影响因素研究	江涛,吴霓,钟艳,江天久(832)
芽孢杆菌 B1 胞外活性物质对球形棕囊藻的溶藻特性研究	李蕾,赵玲,尹平河(838)
底泥对洋河水库微囊藻和鱼腥藻生长影响的研究	储昭升,张玉宝,金相灿,徐颖,杨红君(844)
新型无极准分子光源深度处理水相中含 N-杂环化合物	叶招莲,汪斌,路娟娟,李峰,张仁熙(849)
La/Ce 掺杂钛基二氧化铅电极的制备及电催化性能研究	郑辉,戴启洲,王家德,陈建孟(857)
DTT 对三苯基甲染料脱色的研究	潘涛,刘大伟,任随周,郭俊,孙国萍(866)
pH 及络合剂对亚铁活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化去除活性艳蓝的影响研究	张成,王金泉,马邕文,王艳,黄明智,兰明(871)
臭氧降解高浓度腐殖酸动力学	郑可,周少奇,杨梅梅(879)
采用体积信息熵表征颗粒污泥系统稳定性及其稳定机制	李志华,姬晓琴,李胜,谢磊,赵海龙,王晓昌(885)
活性污泥的理化性质与絮凝调理投药量的关系	李婷,王毅力,冯晶,徐萌(889)
不同颗粒龄的好氧颗粒污泥性能的研究	周曼,杨昌柱,濮文虹,罗应东,龚建宇(896)
颗粒粒径与数量对硝化与反硝化过程的影响	李志华,曾金锋,李胜,姬晓琴,王晓昌(903)
氧化沟不同曝气模式对氮磷去除性能的优化与比较	郭昌梓,彭党聪,陈雪梅,王丹(910)
生物沥浸的酸化效应对城市污泥脱水性能的影响	朱海风,周立祥,王电站(916)
2 种不同生物接触氧化工艺性能差异的微生物生态研究	钱殷,全向春,裴元生,马景赞,陶锟(922)
微生物群落对土壤微生物呼吸速率及其温度敏感性的影响	范分良,黄平容,唐勇军,李兆君,梁永超(932)
干旱沙区人工固沙植被演变过程中土壤有机碳氮储量及其分布特征	贾晓红,李新荣,周玉燕,李元寿(938)
密云水库上游流域土壤有机碳和全氮密度影响因素研究	王淑芳,王效科,欧阳志云(946)
外加营养源作用下微生物黏结剂对土壤团聚体的影响	莫艳华,汤佳,张仁铎,李方舟(952)
低分子量腐殖酸改性蒙脱土对黄曲霉素的吸附作用	姚佳佳,康福星,高彦征(958)
液固比对土壤洗涤去除多环芳烃效果的影响	吴威,姜林,陈家军,彭胜(965)
基于 PPI 的土地利用优化研究	武晓峰,李婷(971)
若尔盖高原湿地藻类多样性研究	陈曦,刘如钢,王艳芬,张洪勋(979)
3 种杀真菌剂对 AM 真菌侵染和黄芩生长的影响	贺学礼,王平,马丽,孟静静(987)
崇明东滩夏季沉积物厌氧氨氧化菌群落结构与空间分布特征	郑艳玲,侯立军,陆敏,谢冰,刘敏,李勇,赵慧(992)
厌氧条件下 2,2',4,4'-四溴联苯醚的微生物降解	卢晓霞,陈超琪,张姝,欧阳,尹力,吴蔚(1000)
重金属对白腐菌降解十溴联苯醚的影响	熊士昌,尹华,彭辉,何宝燕,龙焰,叶锦韶,张娜,彭素芬(1008)
有机农药滴滴涕和毒死蜱生物降解机制的分子模拟研究	林玉珍,曾光明,张斌,陈明,蒋敏,张嘉超,鲁伦慧,刘利锋(1015)
高效木薯渣分解复合菌群 RXS 的构建及其发酵特性研究	何江,毛忠贵,张庆华,张建华,唐蕾,张宏建(1020)
四环素类抗生素污染畜禽粪便的厌氧消化特征	童子林,刘元璐,胡真虎,袁守军(1028)
上推流厌氧反应器连续干发酵猪粪产沼气试验研究	陈闯,邓良伟,信欣,郑丹,刘刈,孔垂雪(1033)
《环境科学》征稿简则(878) 《环境科学》征订启事(1007) 信息(759, 770, 870, 1027)	

青岛近岸表层海水中 PAHs 的分布特征及物源初步解析

李先国¹, 邓伟¹, 周晓^{1,2}, 唐旭利¹, 虢新运¹, 王岩¹

(1. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 国家质量监督检验检疫总局, 北京 100088)

摘要: 采用固相萃取-高效液相色谱-荧光检测法分析了青岛近岸海水中 15 种 PAHs 的质量浓度. 结果表明, 海水中 PAHs 的总量变化范围为 8.23 ~ 272.02 ng·L⁻¹, 河口区质量浓度最高, 远离城区的清洁区质量浓度最低. 就组成特征而言, 2~3 环 PAHs 是其主要组分, 占总量的质量分数为 52.2% ~ 93.8%, 4~6 环 PAHs 占总量的质量分数为 6.2% ~ 47.8%. 表层海水中 PAHs 总浓度和 DOC 浓度之间有良好的相关性, 相关系数为 0.944 3. 青岛湾表层海水中 PAHs 浓度组成相对稳定. 利用 FL/(FL + Py) 和 An/(An + Ph) 分析表层海水中 PAHs 的来源, 结果表明除清洁区表层海水中 PAHs 主要来源于煤和木材燃烧外, 青岛近岸海水中的 PAHs 主要来源于石油制品和石油燃烧.

关键词: 多环芳烃; 固相萃取; 分布; 物源解析; 表层海水; 青岛近海

中图分类号: X145; X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)03-0741-05

Distribution of PAHs in Surface Seawater of Qingdao Coast Area and Their Preliminary Apportionment

LI Xian-guo¹, DENG Wei¹, ZHOU Xiao^{1,2}, TANG Xu-li¹, GUO Xin-yun¹, WANG Yan¹

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Beijing 100088, China)

Abstract: The 15 parent PAHs in surface seawater from Qingdao coastal areas have been quantified by solid phase extraction-high performance liquid chromatography with fluorescent detection. The results showed that the concentration of total PAHs ranged from 8.23 ng·L⁻¹ to 272.02 ng·L⁻¹, with highest concentration near estuary and lowest at rural location. As for PAHs composition, 2, 3 ring PAHs were dominant, with percentage ranged from 52.2% to 93.8%, while the remaining were 4 to 6 ring PAHs which were ranged from 6.2% to 47.8%. The concentration of total PAHs correlates strongly with dissolved organic carbon ($R = 0.9447$) in surface seawater. There was no significant fluctuation in the concentration and composition of PAHs in surface seawater from Qingdao bay area in a one-month period. The two ratios of paired PAH isomeric compounds, fluoranthene to fluoranthene plus pyrene [FL/(FL + Py)] and anthracene to phenanthrene plus anthracene [An/(An + Ph)], for source apportionment suggested that various petroleum related sources, such as oil spill and petroleum combustion, were the major origin at most sampling sites, except in clean areas where PAHs were predominantly derived from coal and wood combustion.

Key words: PAHs; solid phase extraction; distribution; apportionment; surface seawater; Qingdao coastal areas

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类广泛存在于环境中, 具有“三致作用” (致癌、致畸、致基因突变) 的持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs), 受到大众和国际科学界的广泛关注^[1]. PAHs 主要来源于人类活动和能源利用过程, 如石油、煤、木材等的不完全燃烧、石油及石油化工产品的生产过程和泄漏事故^[2]. 美国环保署 (EPA) 制定的优先控制污染物中有 16 种 PAHs, 也是世界各国最常用的衡量环境中 PAHs 污染程度的指标^[3]. PAHs 主要通过地表径流、污水排放、海洋倾废及大气飘尘的沉降进入海洋环境中^[4].

青岛市地处山东半岛东南部, 东、南濒临黄海.

随着胶州半岛经济的快速发展, 大量的污染物也被排放进入环境, 最终通过地表径流、干湿沉降进入附近海域, 对近岸海洋生态系统构成威胁. 近年来, 已有学者开展了评价青岛地区空气^[5]、胶州湾海水^[6]和沉积物^[7,8]中 PAHs 水平的研究工作. 2004 年青岛市近岸海域环境质量监测结果表明, 总体状况良好, 但也有部分海域水质受到不同程度的污染, 而且污染海域面积正在增加, 其中胶州湾海域污染依然最为严重. 针对于此, 本研究测定了青岛近岸 25 个站点表层海水中的 PAHs 浓度, 并对 PAHs 的分布和

收稿日期: 2011-04-12; 修订日期: 2011-07-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20775074)

作者简介: 李先国 (1965 ~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋污染生态化学, E-mail: lixg@ouc.edu.cn

来源进行了初步探讨。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

Supelco 47940-U PAHs 混合标准; 包括萘 (Nap)、蒽 (Acy)、二氢蒽 (Ace)、苊 (Flu)、菲 (Ph)、蒽 (An)、荧蒽 (Fl)、芘 (Py)、苯并 (a) 蒽 (BaA)、䓛 (Chr)、苯并 (b) 荧蒽 (BbF)、苯并 (k) 荧蒽 (BkF)、苯并 (a) 芘 (BaP)、二苯并 (a, h) 蒽 (Dib)、苯并 (ghi) 花 (Bghi)、茚并 (1,2,3-cd) 芘 (InP), 均为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 溶剂为乙腈、甲醇 (色谱纯); 二氯甲烷、异丙醇、丙酮均为分析纯, 使用前经全玻璃系统重蒸提纯。实验用水为 Milli-Q 超纯水。

1.2 主要仪器及分析条件

高效液相色谱仪 (Agilent 1100, 美国), 带 G1328B 荧光检测器, Zorbax XDB-C18 色谱柱 ($250 \times 3.0 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$); 全自动固相萃取工作站 (Caliper AutoTrace SPE, 美国); 旋转蒸发器 (Heidolph Laborota 4 000), 配东京理化 (EYELA) Cool Ace CA-1111 循环冷却装置; 总有机碳分析仪 (Shimadzu TOC-V_{CN}, 日本)。

液相色谱分析以甲醇和水为流动相梯度洗脱, 荧光检测器波长编程检测, 具体方法详见文献[9]; 流动相流速为 $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温 35°C 。

1.3 样品采集与分析

1.3.1 样品采集

参照功能区 and 地理位置, 在青岛沿岸布设 25 个站位, 如图 1 所示。采集的海水样品盛于 1 L 的棕色瓶内, 密封避光、低温 (蓝冰) 保存运回实验室, 4°C 贮存。样品采集后 2 个月内完成分析。

1.3.2 样品预处理及分析

采用 SPE 法富集海水中的 PAHs。300 mL 水样加入 10% 的异丙醇作修饰剂混合均匀后, 以 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速经 Agela Cleanert C18 SPE 柱萃取。用 10 mL DCM 分 2 次淋洗 SPE 柱, 再用氮气吹扫。淋洗液经浓缩定容后用外标法分析, 以 2 倍仪器噪声表示的方法检出限为 $0.72 \sim 14.10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。详细步骤及条件见文献[9]。

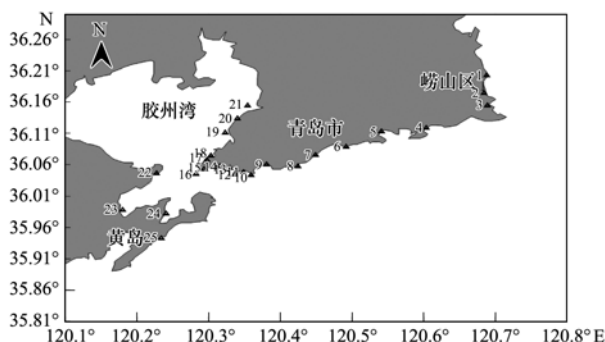
1.4 海水基本化学参数测定

采样时用多功能水质监测仪现场测定海水 pH 和盐度。25 个采样点海水 pH 在 $7.90 \sim 8.07$, 盐度在 $2.8\% \sim 3.1\%$ 范围内; 由于受陆源水和人类生产、生活排放的影响, 近岸海水 pH 和盐度都比大洋海水略低。

溶解有机碳 (DOC) 利用高温氧化法测定。海水经 Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜过滤后用 Shimadzu TOC-V_{CN} 测定 DOC 浓度。仪器量程为 $4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \sim 25000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 多次测量变动系数 $\text{CV} < 1.5\%$ 。25 个站位海水 DOC 在 $2.09 \sim 5.61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内。

1.5 质量控制/质量保证 (QA/QC)

以 Milli-Q 水为空白进行空白实验和空白加标回收实验, 作为 QA/QC 的主要手段。详见文献[9]。5 次平行测定的加标回收率在 $64.5\% \sim 88.7\%$ 之间, RSD 为 $4.9\% \sim 11.1\%$ 。



1. 返岭后; 2. 黄山; 3. 青山; 4. 流清河; 5. 沙子口; 6. 石老人;
7. 雕塑园; 8. 麦岛; 9. 浮山湾; 10. 太平角; 11. 太平湾; 12. 汇泉角;
13. 汇泉湾; 14. 青岛湾; 15. 团岛湾; 16. 团岛; 17. 青岛轮渡;
18. 小港; 19. 海泊河; 20. 胶州湾; 21. 李村河; 22. 黄岛轮渡;
23. 前湾港; 24. 轮渡码头; 25. 金沙滩

图 1 采样站位示意

Fig. 1 Sampling sites in Qingdao coast area

2 结果与讨论

2.1 近岸海水中 PAHs 的分布特征

青岛近岸海域按地理位置和利用特点不同可以划分为清洁区、养殖区、旅游区、生活区、港口区、河口区。各站点的总 PAHs 浓度 (图 2) 和每个功能区的 PAHs 平均浓度 (表 1) 显示: 胶州湾东北部沿岸 (即河口区) PAHs 浓度为 $75.70 \sim 272.02 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 $150.33 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。韩彬等^[6]在 2004 年 5 月和 2005 年 5 月 2 次测定胶州湾东北部海域海水多环芳烃平均值是 $53.79 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。近岸海水中 PAHs 的浓度比离岸海水高出近 3 倍, 主要由于海泊河、李村河等地表径流的水体接受大量的工业和生活污水, 其输入致使河口区表层海水受到一定程度污染。连续多年的监测数据显示, 李村河入海口表层水化学需氧量 (COD) 严重超过 GB 3838-2002 所规定的五类水质标准, 属于劣类水体^[10]。本研究也表明, 李村河口 PAHs 污染也较严重, 总 PAHs 达到 $272.02 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其次, 港口区 PAHs 浓度在 $58.50 \sim 218.60$

ng·L⁻¹之间,均值为 100.72 ng·L⁻¹;特别是小港附近表层海水中 TPAHs 高达 218.60 ng·L⁻¹,污染也较为严重. 港口区主要是受到船运,尤其是石油类产品运输的影响. 小港是青岛市的重要渔港,大量的船只活动产生的含油废水等增加了该区域海水中的 PAHs 浓度. 生活区表层海水 PAHs 的浓度为 40.76 ~ 59.27 ng·L⁻¹,均值为 49.26 ng·L⁻¹,各站点的浓度均非常接近,主要受生活污水的影响. 养殖区 PAHs 的浓度为 40.42 ~ 49.85 ng·L⁻¹,均值为 45.13 ng·L⁻¹,可能受到养殖饲料的投放、养殖体排泄物等的影响. 青岛浅海旅游区 PAHs 的浓度为 33.03 ~ 55.97 ng·L⁻¹,平均值为 40.87 ng·L⁻¹,从西至东各站点 PAHs 总浓度差别不大. 返岭后站点为清洁区,PAHs 的浓度为 8.23 ng·L⁻¹,其中 Ace + Flu、Chr、BaA、BbF、BkF、BaP、DbA、BgHi + InP 均未检出,水质优良. 需要指出的是青岛近岸海水已受到一定程度PAHs污染. 根据我国海水水质标准^[11]的

规定,海水中强烈致癌物质 BaP 的浓度不得高于 2.50 ng·L⁻¹. 此次调查共有 11 个站点检出强烈致癌物质 BaP,其中李村河与前湾港表层海水中的 BaP 浓度均高于标准,分别为 2.59 ng·L⁻¹和 4.13 ng·L⁻¹.

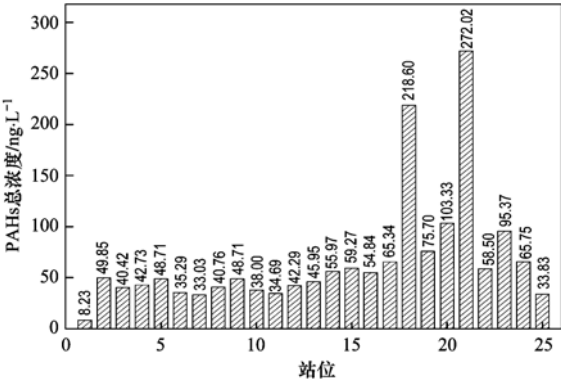


图2 青岛近岸各调查站点表层海水总 PAHs 浓度

Fig. 2 Concentration of total PAHs in surface seawater at the survey stations in Qingdao coastal area

表1 各功能区表层海水中 PAHs 的平均浓度/ng·L⁻¹

Table 1 Mean concentration of PAHs in surface seawater in different function areas/ng·L⁻¹

功能区 ¹⁾	PAHs ²⁾													
	Nap	Ace + Flu	Ph	An	Fl	Py	Chr	BaA	BbF	BkF	BaP	Dib	Bghi + Ind	TPAHs
河口区	100.87	10.03	15.13	2.12	5.17	7.53	0.84	1.53	0.72	0.72	0.86	1.93	2.88	150.33
港口区	51.65	6.56	16.81	2.39	5.90	7.78	1.78	1.33	1.19	1.10	0.89	1.42	1.92	100.72
生活区	18.94	6.70	11.62	1.09	2.85	3.92	0.60	1.00	0.21	0.08	0.05	1.23	0.98	49.26
养殖区	17.21	nd	18.12	1.23	1.86	3.53	0.16	0.11	nd	nd	nd	1.39	1.52	45.13
旅游区	16.92	3.57	9.47	1.12	2.73	3.54	0.57	0.82	0.30	0.11	0.11	1.10	0.51	40.87
清洁区	4.89	nd	2.11	0.73	0.43	0.08	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8.23

1) 清洁区:1. 返岭后; 养殖区:2. 黄山, 3. 青山; 生活区:4. 流清河, 5. 沙子口, 8. 麦岛, 15. 团岛湾, 16. 团岛; 旅游区:6. 石老人, 7. 雕塑园, 9. 浮山湾, 10. 太平角, 11. 太平湾, 12. 汇泉角, 13. 汇泉湾, 14. 青岛湾, 25. 金沙滩; 港口区:17. 青岛轮渡, 18. 小港, 22. 黄岛轮渡, 23. 前湾港, 24. 轮渡码头; 河口区:19. 海泊河, 20. 胶州湾, 21. 李村河; 2) 因萘烯没有荧光现象,故只有 15 种化合物的数值; 因 Ace 和 Flu、BgHi 和 InP 未能完全分离,将 Ace + Flu 和 BgHi + InP 合并作为一种组分

2.2 PAHs 与 DOC 的关系

水体中的 PAHs 一般以 3 种状态存在:吸附于颗粒物的吸附态、溶解态和乳化态. 由于其低水溶性、高辛醇-水和沉积物-水分配系数,以及较低的蒸气压,水体中的 PAHs 主要以吸附态形式存在并最终归于沉积物中^[13],海水中有有机碳(DOC)是影响 PAHs 分布的一个主要因素. 本研究中海水 PAHs 浓度和 DOC 浓度的相关性(图 3)分析结果表明:表层海水 TPAHs 浓度和 DOC 具有很好的正相关性($R = 0.944\ 3$, $P < 0.000\ 1$). 表明青岛近岸海水中的 DOC 是控制 PAHs 分布的一个重要因素,可以通过测定海水中 DOC 的浓度间接反映 PAHs 的总量高低.

2.3 PAHs 的组成特征

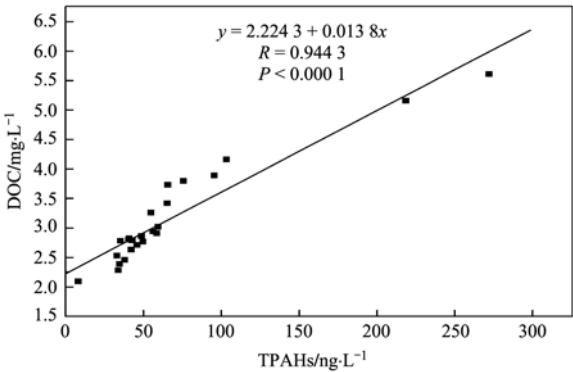


图3 PAHs 总量与 DOC 相关性

Fig. 3 Relationship between the total concentrations of PAHs and DOC content

从 PAHs 种类上看, 2 环的 Nap 浓度最高, 其次为 3 环的 Ph; 4 环的 Py 和 Fl 的浓度也较高. Nap 和 Ph 是青岛近岸表层海水中最主要的 PAHs 组分(表 1), 两者总量占 TPAHs 质量分数的 44.1% ~ 85.0%; 2、3 环 PAHs 占 TPAHs 质量分数的 52.2% ~ 93.8%; 4~6 环 PAHs 占 TPAHs 质量分数的 6.2% ~ 47.8%. 随着 PAHs 环数的增多, 分子量增大, 在海水中的浓度降低(图 4). 1 号站(返岭后)只含有 2~4 环 PAHs, 9 号站(浮山湾)未检出 6 环 PAHs.

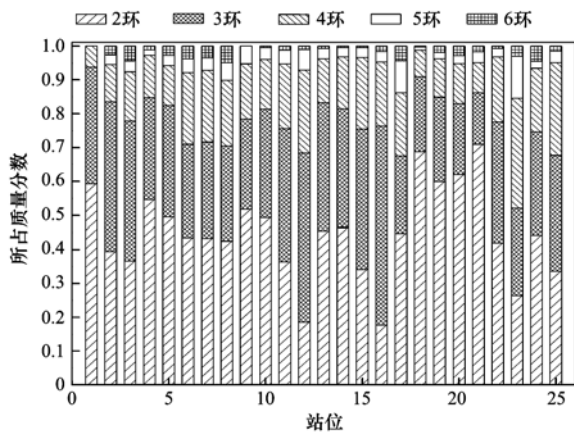


图 4 各站点 PAHs 组成

Fig. 4 Composition of PAHs in surface seawater of Qingdao coast area

PAHs 在海水中的分布与其化学性质相关. Witt 等^[13]研究发现, <3 环的 PAHs 几乎能在 2 d 内从水中消失, 而 4 环以上 PAHs 则在水体中的最长存留时间达 9 d, 最后有 10% ~ 94% 的 PAHs 沉于水底并被沉积物所吸附, 但分散剂的存在使其在水体中的滞留时间增长. 课题组对青岛湾站点进行连续监测, 每隔 7d, 高潮位时在同一地点采样, 连续测定 1 个月内 PAHs 的浓度(图 5). 15 种(除萘烯外)PAHs 均有检出, Nap 的浓度最高, 其次是 Ph, 浓度最低的是 BaP; 除 Ph 的浓度在第 2、3 周内增加了近 45% 外, 青岛湾 PAHs 其它组分浓度的连续变化不明显, 说明青岛湾附近海水中的多环芳烃来源稳定. 由后面的 PAHs 来源分析可知, 青岛湾海水中 PAHs 来源主要为燃煤和机动车尾气排放混合源, 而采样期内附近的车流量和燃煤量相对稳定, 排放总量变化不大, 因而海水中 PAHs 浓度变化不大. 引起 Ph 浓度增加的原因目前尚不清楚.

3 多环芳烃来源初步解析

PAHs 在环境中的组成分布取决于其来源和传

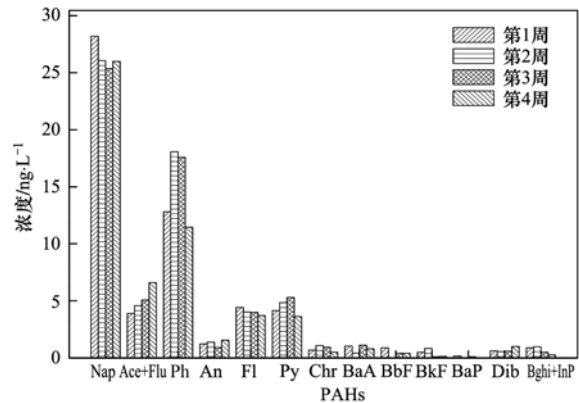


图 5 青岛湾 PAHs 连续变化

Fig. 5 Monthly variation of PAHs concentration in Qingdao Bay

输过程, 因此可运用 PAHs 特征组分的丰度来判断其来源——高温燃烧源或石油来源. 在区分污染源时常用到以下几种比值: BaA/Chr、BaP/BeP、An/(An + Ph)、Fl/(Fl + Py)、InP/Bghi、BbF/BkF 等^[14]. 本研究选 An/(An + Ph) 和 Fl/(Fl + Py) 这 2 个常用指标来初步判别青岛近岸海水中 PAHs 的来源. 根据 Yunker 等^[2]归纳的结果, An/(An + Ph) < 0.1 通常意味着石油类排放来源; > 0.1 则主要是燃烧来源. Fl/(Fl + Py) < 0.4 意味着石油类排放来源, > 0.5 主要是木材、煤燃烧来源, 位于 0.4 ~ 0.5 之间则表明 PAHs 主要来源于石油及其精炼产品的不完全燃烧.

分别计算 An/(An + Ph) 和 Fl/(Fl + Py) 的比值. 以 An/(An + Ph) 为横坐标, Fl/(Fl + Py) 为纵坐标作青岛近岸海水中 PAHs 来源诊断图(图 6). 可以看出, 除 1 号站(返岭后)外, 其它站点的 PAHs 主要与石油利用有关. 返岭后位于崂山风景区, 离市区较远, PAHs 来源指示为木材、煤燃烧, 这主要受当地居民生活用热的影响. 14 号站青岛湾的比值处于

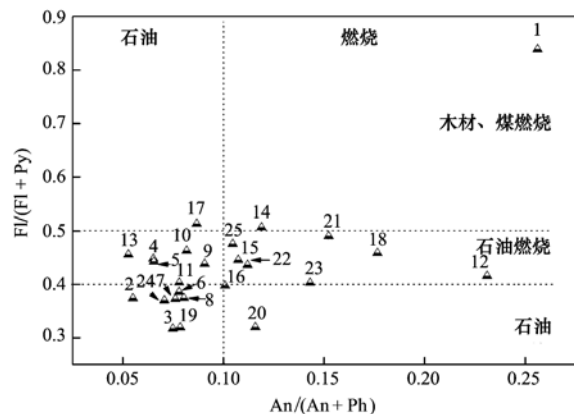


图 6 海水中 PAHs 来源诊断

Fig. 6 Diagnostic ratios of PAHs in seawater

油类燃烧和木材、煤燃烧的交线上(≈ 0.5)。该点地处海水浴场,临近火车站,附近交通繁忙,周边居民使用煤炭柴薪取暖。受多种因素的共同影响,PAHs 来源为燃煤和机动车尾气排放混合源。17 号站青岛轮渡的 PAHs 来源指示为石油和木材、煤的燃烧,来往船只产生的含油废水和附近工厂的燃煤是此处海水中 PAHs 的主要来源。

4 结论

(1) 青岛近岸海水已经受到一定程度的 PAHs 污染,各功能区污染状况为:清洁区 < 旅游区 < 养殖区 < 生活区 < 港口区 < 河口区。李村河口、小港和胶州湾 PAHs 浓度较高,污染较严重。

(2) Nap 和 Ph 等低环(2~3 环)PAHs 是青岛近岸海水中的优势组分。海水中 PAHs 总量和 DOC 浓度之间具有很好的相关性,说明 DOC 是控制 PAHs 分布的重要因素。

(3) 青岛湾 PAHs 的组成和浓度比较稳定,连续变化不明显,说明海水中的 PAHs 来源稳定。通过 $An/(An + Ph)$ 和 $Fl/(Fl + Py)$ 2 个指标判定,青岛近岸海水中 PAHs 的主要来源是石油源和石油燃烧,这与本地的工业发展、交通运输、海上航运等人类活动密切相关。

参考文献:

- [1] Sun P, Weavers L K, Taerakul P, *et al.* Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on lime spray dryer (LSD) ash using different extraction methods [J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(2): 365-274.
- [2] 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]. *Organic Geochemistry*, 2002, **33**(4): 489-515.
- [3] Manoli E, Samara C, Konstantinou I, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece [J]. *Chemosphere*, 2000, **41**(12): 1845-1855.
- [4] 田蕴, 郑天凌, 王新红. 厦门西港表层海水中多环芳烃 (PAHs) 的含量、组成及来源 [J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(1): 50-55.
- [5] 张延青, 孙英兰, 王燕, 等. 青岛市近岸大气气溶胶中多环芳烃的分布及其相关分析 [J]. *中国海洋大学学报 (自然科学版)*, 2007, **37**(3): 475-480.
- [6] 韩彬, 辛明, 陈发荣, 等. 胶州湾东北部海域生态环境污染状况研究 [J]. *岩矿测试*, 2009, **28**(6): 524-528.
- [7] 杨永亮, 麦碧娴, 潘静, 等. 胶州湾表层沉积物中多环芳烃的分布及来源 [J]. *海洋环境科学*, 2003, **22**(4): 38-43.
- [8] 王江涛, 谭丽菊, 张文浩, 等. 青岛近海沉积物中多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药的含量和分布特征 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(11): 2713-2722.
- [9] 李先国, 阎国芳, 周晓, 等. 固相萃取-高效液相色谱-荧光检测法测定海水中的多环芳烃 [J]. *中国海洋大学学报 (自然科学版)*, 2009, **39**(5): 1087-1092.
- [10] 牛青山, 亓靓. 影响胶州湾海域海水水质的主要污染源分析——李村河及其主要支流流域水质现状评价 [J]. *海岸工程*, 2006, **25**(3): 50-59.
- [11] GB 3097-1997, 海水水质标准 [S].
- [12] 郭伟锋, 戴树桂. 水环境多环芳烃源解析研究进展 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, **6**(10): 8-12.
- [13] Witt G, Leipe T, Emeis K C. Using fluffy layer material to study the fate of particle-bound organic pollutants in the southern Baltic Sea [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(8): 1567-1573.
- [14] 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]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(21): 4855-4863.

CONTENTS

Stable Carbon Isotope of Black Carbon from Typical Emission Sources in China	CHEN Ying-jun, CAI Wei-wei, HUANG Guo-pei, <i>et al.</i> (673)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Concentration in Snow and Ice of Glaciers in Tianshan Mountains	WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, WANG Fei-teng, <i>et al.</i> (679)
Size Distribution Properties of Atmospheric Aerosol Particles During Summer and Autumn in Lanzhou	ZHAO Su-ping, YU Ye, CHEN Jin-bei, <i>et al.</i> (687)
Particle Number Size Distribution near a Major Road with Different Traffic Conditions	YANG Liu, WU Ye, SONG Shao-jie, <i>et al.</i> (694)
Atmospheric Particle Formation Events in Nanjing During Summer 2010	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (701)
Characteristics of $\delta^{18}\text{O}$ in Precipitation and Moisture Transports over the Arid Region in Northwest China	LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, LI Ya-ju, <i>et al.</i> (711)
Distributions and Seasonal Variations of Total Dissolved Inorganic Arsenic in the Estuaries and Coastal Area of Eastern Hainan	CAO Xiu-hong, REN Jing-ling, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (720)
Mixing Behavior of Arsenic in the Daliaohe Estuary	JIAN Hui-min, YAO Qing-zheng, YU Li-xia, <i>et al.</i> (727)
Variation Characteristics and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of Bohai Bay	XU Ya-yan, SONG Jin-ming, LI Xue-gang, <i>et al.</i> (732)
Distribution of PAHs in Surface Seawater of Qingdao Coast Area and Their Preliminary Apportionment	LI Xian-guo, DENG Wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (741)
Atmospheric Deposition of PAHs in Dashiwei Karst Tiankeng Group in Leye, Guangxi	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, HUANG Bao-jian, <i>et al.</i> (746)
Lead Isotope Signatures and Source Identification in Urban Soil of Baoshan District, Shanghai	DONG Chen-yin, ZHANG Wei-guo, WANG Guan, <i>et al.</i> (754)
Solute Transport Modeling Application in Groundwater Organic Contaminant Source Identification	WANG Shu-fang, WANG Li-ya, WANG Xiao-hong, <i>et al.</i> (760)
Quantitative Method of Representative Contaminants in Groundwater Pollution Risk Assessment	WANG Jun-jie, HE Jiang-tao, LU Yan, <i>et al.</i> (771)
Study on the Advanced Pre-treatments of Reclaimed Water Used for Groundwater Recharge	GAO Yu-tuan, ZHANG Xue, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (777)
Influence of <i>Ruditapes philippinarum</i> Aquaculture on Benthic Fluxes of Biogenic Elements in Jiaozhou Bay	DENG Ke, LIU Su-mei, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (782)
Influence of Spatial Difference on Water Quality in Jiuxiang River Watershed, Nanjing	HU He-bing, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (794)
Temporal and Spatial Variation of Non-Point Source Nitrogen in Surface Water in Urban Agricultural Region of Shanghai	WANG Nan, MAO Liang, HUANG Hai-bo, <i>et al.</i> (802)
Migration and Transformation of Heavy Metals in Street Dusts with Different Particle Sizes During Urban Runoff	HE Xiao-yan, ZHAO Hong-tao, LI Xu-yong, <i>et al.</i> (810)
Treatment Studies of Industrial Rainoff With a New Type of Constructed Wetland	HE Li-jun, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (817)
Emergent Retention of Organic Liquid by Modified Bentonites: Property and Mechanism	LI Yu, LIU Xian-jun, ZHANG Xing-wang, <i>et al.</i> (825)
Production of Peroxide Hydrogen in <i>Chattonella ovata</i> Hong Kong Strain	JIANG Tao, WU Ni, ZHONG Yan, <i>et al.</i> (832)
Characteristics Study of Extracellular Active Substance of <i>Bacillus</i> sp. B1 on <i>Phaeocystis globosa</i>	LI Qiang, ZHAO Ling, YIN Ping-he (838)
Effects of Sediment on the Growth of <i>Microcystis</i> and <i>Anabaena</i> in Yanghe Reservoir	CHU Zhao-sheng, ZHANG Yu-bao, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (844)
New-Type Electroless Excilamp for Advanced Treatment on Nitrogen-Heterocyclic Compounds (NHCs) in Aqueous Solution	YE Zhao-lian, WANG Bin, LU Juan-juan, <i>et al.</i> (849)
Preparation and Electro-catalytic Characterization on La/Ce Doped Ti-base Lead Dioxide Electrodes	ZHENG Hui, DAI Qi-zhou, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (857)
Study on Decolorization of Triphenylmethane Dyes by DTT	PAN Tao, LIU Da-wei, REN Sui-zhou, <i>et al.</i> (866)
Influences of pH and Complexing Agents on Degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by Ferrous Activated Persulfate	ZHANG Cheng, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (871)
Degradation Kinetics of Ozone Oxidation on High Concentration of Humic Substances	ZHENG Ke, ZHOU Shao-qi, YANG Mei-mei (879)
Index of Stability and Its Mechanisms of Aerobic Granular System Using Volume-based Information Entropy	LI Zhi-hua, JI Xiao-qin, LI Sheng, <i>et al.</i> (885)
Relationship Between Physicochemical Characteristics of Activated Sludge and Polymer Conditioning Dosage	LI Ting, WANG Yi-li, FENG Jing, <i>et al.</i> (889)
Research of Aerobic Granule Characteristics with Different Granule Age	ZHOU Man, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (896)
Effect of Size and Number of Aerobic Granules on Nitrification and Denitrification	LI Zhi-hua, ZENG Jin-feng, LI Sheng, <i>et al.</i> (903)
Optimization and Comparison of Nitrogen and Phosphorus Removal by Different Aeration Modes in Oxidation Ditch	GUO Chang-zi, PENG Dang-cong, CHENG Xue-mei, <i>et al.</i> (910)
Effect of Acidification on the Dewaterability of Sewage Sludge in Bioleaching	ZHU Hai-feng, ZHOU Li-xiang, WANG Dian-zhan (916)
Microbial Ecology Analysis of the Biofilm from Two Biological Contact Oxidation Processes with Different Performance	QIAN Yin, QUAN Xiang-chun, PEI Yuan-sheng, <i>et al.</i> (922)
Altered Microbial Communities Change Soil Respiration Rates and Their Temperature Sensitivity	FAN Fen-liang, HUANG Ping-rong, TANG Yong-jun, <i>et al.</i> (932)
Storages and Distributed Patterns of Soil Organic Carbon and Total Nitrogen During the Succession of Artificial Sand-Binding Vegetation in Arid Desert Ecosystem	JIA Xiao-hong, LI Xin-rong, ZHOU Yu-yan, <i>et al.</i> (938)
Factors Controlling Soil Organic Carbon and Total Nitrogen Densities in the Upstream Watershed of Miyun Reservoir, North China	WANG Shu-fang, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun (946)
Impact of Microbial Aggregating Agents on Soil Aggregate Stability Under Addition of Exogenous Nutrients	MO Yan-hua, TANG Jia, ZHANG Ren-duo, <i>et al.</i> (952)
Adsorption of Aflatoxin on Montmorillonite Modified by Low-Molecular-Weight Humic Acids	YAO Jia-jia, KANG Fu-xing, GAO Yan-zheng (958)
Influence of Operating Parameters on Surfactant-enhanced Washing to Remedy PAHs Contaminated Soil	WU Wei, JIANG Lin, CHEN Jia-jun, <i>et al.</i> (965)
Study on the Land Use Optimization Based on PPI	WU Xiao-feng, LI Ting (971)
Research on Algal Diversity in Zoige Alpine Wetland	CHEN Xi, LIU Ru-yin, WANG Yan-fen, <i>et al.</i> (979)
Effects of Three Fungicides on Arbuscular Mycorrhizal Fungal Infection and Growth of <i>Scutellaria baicalensis</i> Georgi	HE Xue-li, WANG Ping, MA Li, <i>et al.</i> (987)
Community Structure and Spatial Distribution of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria in the Sediments of Chongming Eastern Tidal Flat in Summer	ZHENG Yan-ling, HOU Li-jun, LU Min, <i>et al.</i> (992)
Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether Under Anaerobic Condition	LU Xiao-xia, CHEN Chao-qi, ZHANG Shu, <i>et al.</i> (1000)
Effect of Heavy Metals on Degradation of BDE-209 by White-rot Fungus	XIONG Shi-chang, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (1008)
Biodegradation Mechanism of DDT and Chlorpyrifos Using Molecular Simulation	LIN Yu-zhen, ZENG Guang-ming, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (1015)
Construction of a Microbial Consortium RXS with High Degradation Ability for Cassava Residues and Studies on Its Fermentative Characteristics	HE Jiang, MAO Zhong-gui, ZHANG Qing-hua, <i>et al.</i> (1020)
Anaerobic Digestion of Animal Manure Contaminated by Tetracyclines	TONG Zi-lin, LIU Yuan-lu, HU Zhen-hu, <i>et al.</i> (1028)
Continuous Dry Fermentation of Pig Manure Using Up Plug-Flow Type Anaerobic Reactor	CHEN Chuang, DENG Liang-wei, XIN Xin, <i>et al.</i> (1033)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年3月15日 33卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 3 Mar. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人