

莱州湾海岸带表层沉积物的黑碳 及其与 POPs 的相关性研究

方 引^{1,2}, 陈颖军^{1*}, 林 田³, 潘晓辉¹, 田崇国¹,
唐建辉¹, 李 军⁴, 张 干⁴

(1. 中国科学院 烟台海岸带研究所 海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 4. 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, 广东 广州 510640)

摘 要: 在莱州湾海岸带采集了 62 个表层沉积物样品, 对黑碳(BC)的含量及其空间分布特征进行了研究, 同时探讨了 BC 与持久性有机污染物(POPs)的关系。结果表明: (1) 莱州湾海岸带表层沉积物中 BC 的含量范围为 0.02~9.35 mg/g, 平均为 0.98 mg/g, 低于欧美和我国其他海岸带区域; (2) 河流沉积物中的 BC 含量呈现出明显的空间差异, 主要是受点源排放、河流本身的特征和沉积物粒度等因素的影响; 海洋沉积物中的 BC 分布不仅受到沉积物粒度的影响, 河流输入和沉积速率也是其重要的影响因素; (3) 由于 POPs 的来源和理化性质差异, POPs 与 BC 和总有机碳(TOC)的相关性也存在一定程度的差异, 其中六氯苯(HCB)与 BC、TOC 的相关性最好。就河流和海洋分区而言, 海洋沉积物中 POPs 与 BC、TOC 的相关性明显好于河流沉积物, 但都没有表现出 POPs 与 BC 的相关性优于 POPs 与 TOC 的相关性的现象。

关键词: 表层沉积物; 黑碳; 总有机碳; 粒度; 持久性有机污染物; 莱州湾

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)04-0329-09

Distribution of black carbon and its correlation with persistent organic pollutants (POPs) in the surface sediments of coastal zone, Laizhou Bay

FANG Yin^{1,2}, CHEN Ying-jun^{1*}, LIN Tian³, PAN Xiao-hui¹, TIAN Chong-guo¹,
TANG Jian-hui¹, LI Jun⁴ and ZHANG Gan⁴

1. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

4. State key laboratory of organic geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: The concentrations and spatial distribution of black carbon (BC) were investigated, based on sixty-two surface sediments sampled from the coastal zone of Laizhou Bay. The correlations between BC and persistent organic pollutants (POPs) were also discussed. The results showed that, (1) BC concentrations ranged from 0.02 to 9.35 mg/g with an average of 0.98 mg/g (lower than the other coastal areas of Europe and America as well as China); (2) BC concentrations in riverine sediments had a distinct spatial distribution, which was mainly influenced by emission from point sources, nature of rivers and grain size of sediments. But for marine sediments, apart from sediment grain size, riverine input and sedimentation rate were also important factors influencing the distribution of BC; (3) Correlations of POPs with BC and total organic carbon (TOC) were associated with the POPs' sources and physicochemical properties. Among the POPs discussed here, hexachlorobenzene (HCB)

收稿日期(Received): 2013-12-17; 改回日期(Revised): 2014-03-12; 接受日期(Accepted): 2014-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(41073064, 41273135); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-QN210)

作者简介: 方引(1988-), 男, 博士研究生, 主要从事海岸带黑碳地球化学研究。E-mail: yfang@yic.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): CHEN Ying-jun, E-mail: yjchen@yic.ac.cn, Tel: +86-535-2109020

FANG Yin et al.: Distribution of black carbon in coastal surface sediments from Laizhou Bay

correlated the best with BC and TOC. For riverine and marine sediments, better correlations of POPs with BC and TOC were observed in marine sediments than in riverine sediments, but it was not found that the correlation between POPs and BC is better than that between POPs and TOC.

Key words: surface sediment; black carbon; total organic carbon (TOC); grain size; persistent organic pollutants (POPs); Laizhou Bay

0 引言

黑碳 (Black Carbon, BC; 也称为元素碳, Elemental Carbon, EC) 是生物质和化石燃料在不完全燃烧条件下排放的高度芳香性碳质产物, 广泛存在于大气、水体、土壤、沉积物和冰川等环境介质中^[1-2]。BC 具有孔径小 (<10 nm)、比表面积大 (2~776 m²/g) 等特点^[3], 可作为一些污染物 (如持久性有机污染物 POPs 和重金属等) 的吸附载体, 影响环境介质中污染物的环境归趋和生态毒理效应^[4]。如 Sánchez-García *et al.*^[5] 对瑞典大陆架表层沉积物的研究表明, BC 是影响该区域多环芳烃 (PAHs) 空间分布的重要因素。Sundelin *et al.*^[6] 和 Rust *et al.*^[7] 则发现 BC 可明显降低 PAHs 在动物体内的蓄积能力, 进而对其潜在的毒性产生影响。

莱州湾位于我国北方, 其周边地区是我国重要的工农业生产基地。大量 POPs 的排放对该区域生态环境质量造成了一定的影响, 因而受到了科研工作者的普遍关注^[8-10]。在先前的研究工作中, 我们对该区域溴系阻燃剂十溴联苯醚 (BDE209) 和有机氯农药 (OCPs, 包括滴滴涕 DDTs、六六六 HCHs 和六氯苯 HCB) 的含量和空间分布进行了报道, 同时关注了这些 POPs 与沉积型有机质 (或总有机碳 TOC) 之间的联系。结果显示, 海洋沉积物中 TOC 对这些 POPs 的分布都具有显著的控制作用; 而河流沉积物中 TOC 只对 HCB 和 HCHs 的分布有一定的影响, 其他 POPs 的分布则几乎不受 TOC 的控制^[9-10]。然而研究表明, BC 作为沉积型有机质的重要组成部分, 其对 POPs 等疏水性有机污染物 (HOCs) 的吸附能力是其他类型有机质的 10~1000 倍, 被认为是影响 POPs 在环境中迁移、转化和归宿的重要因素^[11-12]。可见, 现有的研究缺乏 BC 对该区域 POPs 分布影响大小的认识, 存在一定程度的局限性。因此在本研究中, 我们对已进行 POPs 分析的沉积物样品中的 BC 含量进行测定, 一方面以期了解该区域 BC 的空间分布特征; 但更为重要的是, 通过对比各类 POPs 与 BC 和 TOC 的相关性, 可以更加全面地了解该区域 POPs 分布

的控制因素, 为深入评估 POPs 的环境行为提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2009年9月至10月, 在莱州湾海岸带共采集62个表层沉积物样品 (0~10 cm), 采样点使用GPS定位 (图1)。其中海洋沉积物样品27个, 采样站点均匀覆盖整个莱州湾海域; 入海河流样品35个, 包括黄河 (HH)、溢洪河 (YHH)、广利河 (GLH)、缙脉沟 (ZMG)、小清河 (XQH)、弥河 (MH)、白浪河 (BLH)、虞河 (YH)、堤河 (DH)、潍河 (WH)、胶莱河 (JLH) 和 大家洼污水渠 (DJW)。采样工具为不锈钢抓斗式沉积物采样器, 样品采集后立即装入洁净的聚乙烯塑料袋中, 于-20℃下冷冻保存, 直至分析。

1.2 黑碳和总有机碳分析

1.2.1 分析流程

沉积物样品的 BC 分析采用湿化学预处理结合热光反射法进行检测 (简称 TOR 法)^[13-14]。其中, 湿化学预处理操作步骤简述如下: 称取 0.20~0.25 g 已冷冻干燥、研磨均匀、过 80 目筛的沉积物样品于洁净聚乙烯塑料管中, 加入 5 mL 盐酸 (0.5 mol/L), 去除无机碳酸盐和金属氧化物; 再加入 5 mL 氢氟酸 (48%) 和盐酸 (6 mol/L) 混合液 (体积比为 2:1), 去除硅酸盐和残余金属氧化物等; 最后加入 5 mL 盐酸 (4 mol/L), 去除上述过程中产生的次生氟化物。湿化学预处理在 60℃ 水浴中进行, 每步反应时间均为 24 h, 反应完毕用去离子水洗净。将处理后的样品稀释至约 400 mL, 然后过滤加载到直径为 47 mm 的石英纤维滤膜上 (Whatman, 850℃ 灼烧 3 h)。将加载样品的石英纤维滤膜放置于恒温恒湿箱中, 待干燥后密封保存。BC 含量采用 DRI Model 2001A 型有机碳/元素碳 (OC/EC) 分析仪测定。将 0.544 cm² 滤膜样品置于石英舟中, 以 100% He 为载气, 温度阶段性上 升至 140℃、280℃、480℃ 和 580℃, 生成 4 个有机碳组分 OC1、OC2、OC3 和 OC4; 然后通入 2%

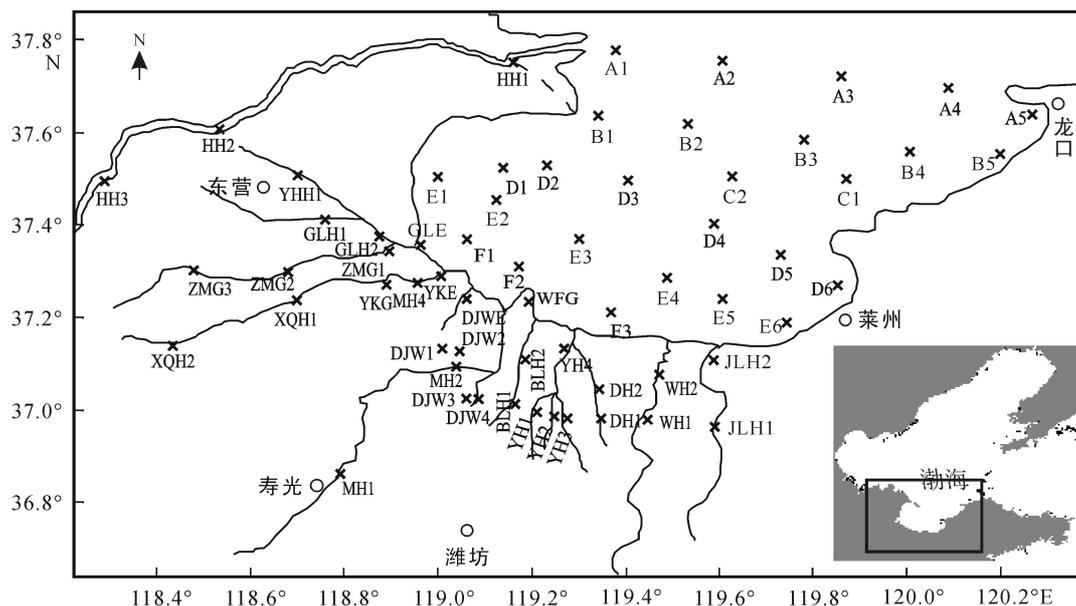


图1 研究区域及采样点位置

Fig.1 Location map of the study area and sampling sites

O₂和98% He的混合气体, 温度阶段性上升至580 °C、740 °C和840 °C, 生成3个黑碳组分 EC1、EC2和EC3。由于纯氦气氛下加热会造成有机质的焦化, 使得部分OC转变为BC, 这部分焦化的有机碳被称为裂解碳(POC)。为了扣除POC对BC分析结果的影响, 用波长为633 nm的He-Ne激光全程照射样品, 当反射光回到起始值时, 定义这一点为OC和BC的分界点。根据IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environment)协议, 定义BC为EC1 + EC2 + EC3 - POC。Han *et al.*^[15]将该检测方法应用于多组焦炭(Char)和烟炱(Soot)标准样品的分析, 结果显示Char在EC1阶段氧化, 而Soot在EC2和EC3阶段氧化, 从而有效地分离了Char和Soot这两种理化性质差异的BC组分, 并由此定义Char为EC1-POC, Soot为EC2 + EC3。

TOC分析采用酸洗去碳酸盐法^[16]: 称取约1 g研磨均匀、过筛的沉积物样品, 加入足量盐酸(0.5 mol/L)浸泡24 h, 反应期间每6 h振荡一次, 直至不再产生气泡。离心弃去上清液, 水洗至中性, 于60 °C下烘干过夜, 放入恒温恒湿箱中平衡至恒重。再次磨匀后, 称取20~40 mg进行碳元素含量分析(采用Elementar Vario Micro元素分析仪), 得到样品中TOC的含量。

1.2.2 质量保证和质量控制(QA/QC)

对湿化学预处理后的样品进行滤膜加载是运用TOR法分析沉积物中BC含量的关键步骤, 其均

匀性与否将直接影响BC含量测定结果的准确程度^[13-14, 17]。在本次研究中, 我们随机选择了10%的滤膜, 对同一滤膜不同位置样品中的BC含量进行分析, 测得相对平均偏差为4.9%±3.5% ($n = 7$), 表明样品在滤膜上分布均匀。同时, 在每批次约20个沉积物样品分析中, 加入2个海洋沉积物标准参考物(NIST SRM 1941b), 以检验样品处理流程的可靠性^[17]。其中, TOC的含量为(29.7±0.29) mg/g ($n = 6$, 以沉积物干重计, 下同), 与NIST给出的参考值(29.9±2.4) mg/g一致。BC的含量为(9.1±0.4) mg/g ($n = 6$), 与Hammes *et al.*^[17]和Han *et al.*^[13]的报道结果相近, 表明本研究BC和TOC分析结果同国际上同类研究数据具有良好的可比性。

1.3 持久性有机污染物分析

本研究中探讨的POPs包括BDE209、DDTs、HCHs和HCB, 这4种POPs的定性和定量方法参照文献^[9-10]。实验过程中通过监测目标化合物的回收率来对整个实验进行质量保证和质量控制; 同时在每批次样品分析中增加1个方法空白, 1个样品平行样。TCmX和PCBs的回收率分别为66%~87%和86%~102%, 平行样的相对标准偏差在20%以内, 所有监测结果均满足实验质量要求。

1.4 粒度分析

沉积物湿样经双氧水(5%)去除有机质、六偏磷酸钠(0.5 mol/L)分散后, 在Malvern Mastersizer 2000

型激光粒度仪上进行粒度测定(测量范围 0.02~2000 μm , 分辨率 0.01 Φ , 分析误差 $\pm 2\%$)。根据各粒级的质量分数, 计算样品中粘土($< 4 \mu\text{m}$)、粉砂(4~63 μm)和砂($> 63 \mu\text{m}$)的质量百分含量。最后在谢帕德沉积物粒度三角图中进行投点和命名, 得到各站位样品所属沉积物类型^[18]。

2 结果和讨论

2.1 表层沉积物中黑碳的含量与空间分布特征

全部表层沉积物样品的 BC、Char 和 Soot 分析结果如图 2 和表 1 所示。可以看出, 整个研究区域 BC、Char 和 Soot 含量都具有较大的变化范围。其中, BC 的含量从 0.02 mg/g 到 9.35 mg/g, 平均为 0.98 mg/g; Char 的含量范围为 0.02~6.37 mg/g, 平均为 0.74 mg/g, 占 BC 平均含量的 75%; 而 Soot 的含量范围较 Char 小, 为 0.00~3.51 mg/g, 平均为 0.24 mg/g, 仅为 BC 平均含量的 25%。

对于河流样品, 其 BC 含量范围为 0.03~9.35 mg/g, 平均为 1.42 mg/g, BC 含量呈现明显的高值点和低值点。高值点出现在 DJW1、DJW2、XQH2 和 DH2 这 4 个站点, BC 含量达 6~10 mg/g。采样时观察到这些站位附近都广泛分布着化工、热电和炼油等工业企业^[8], 煤炭和石油等化石燃料燃烧排放是其周围环境中 BC 含量呈现高值的根本原因。BC 含量低值则主要分布于黄河和胶莱河的所有站点以及虞河、淮河的部分站点, BC 含量低于 0.20 mg/g。黄河沉积物中较低的 BC 含量, 可能与其独特的环境特征有关: 一方面, 黄河泥沙 90%来源于中游黄土高原, 黄土中 BC 的含量相对较低。如 Han *et al.*^[13]报道灵台区域黄土中 BC 含量为 0.10~0.16 mg/g, 与本研究得到的黄河沉积物中 BC 含量 0.03~0.11 mg/g 基本相当; 另一方面, 黄河下游属于地上河, 周围河流和地表径流输入的 BC 相对较少。而胶莱河所有站点和虞河、淮河部分站点的低 BC 含量, 可能是受沉积物粒度的影响。从沉积物粒度分析结果看, 上述站

位沉积物样品属于砂和粉砂质砂等粗粒组分, 不利于 BC 的富集。

而对于海洋样品, 其 BC 含量范围为 0.02~1.29 mg/g, 平均为 0.40 mg/g, 仅为河流样品 BC 平均含量的四分之一。基于 BC 的陆源排放和高度稳定特性^[1,19], 海洋样品的 BC 含量显著低于河流样品的 BC 含量, 表明河流输入可能是莱州湾海洋沉积物中 BC 的主要来源。同河流类似, 海洋站点的 BC 含量也表现出较为明显的空间分布特征。高值出现在沿小清河直指莱州湾海域方向, 可能是由于流经城区的小清河 BC 输入(小清河样品的 BC 含量较高)和黄河泥沙中细粒组分在该区域大量沉积^[20]共同作用的结果。而低值分布于黄河口附近和莱州湾东南海区: 黄河口附近是黄河泥沙中粗粒组分(粒径大于 32 μm)的堆积中心^[20], 不但不利于 BC 的富集, 反而由于高的沉积速率(1~9 cm/a)^[21]对 BC 含量具有强烈的稀释作用^[5]; 而莱州湾东南海区由于入海泥沙量减少和风暴潮等多种因素导致的海底侵蚀^[20], 使得沉积物粒度“粗化”, 主要以粉砂质砂和砂质粉砂等粗粒组分为主, 沉积环境不利于 BC 的富集, 直接导致其较低的 BC 含量。

对比图 2a 至图 2c 中 BC、Char 和 Soot 三者含量的空间分布, 可以看出, Char 和 BC 的分布特征保持高度一致, Soot 和 BC 也基本保持一致, 但一致性程度略低于 Char 和 BC。从研究区域 Char、Soot 和 BC 之间较好的线性相关性也很好说明了这一点(图 3, 剔除河流 4 个受点源 BC 排放影响的站位)。造成这种现象的可能原因有: (1) 表 1 显示 Char 占据 BC 的绝大部分(约 75%), 这将直接使得 Char 和 BC 之间存在“共变”关系, 类似的现象在巢湖柱状沉积物中也得到了很好地印证^[14]; (2) 相对于粒径大小为 1~100 μm 的 Char, Soot 的粒径更小(一般为亚微米级), 在水动力条件作用下, 两者在环境中的归趋存在一定程度的分异。

2.2 研究区 Soot 含量同文献报道值的比较

研究证实, 运用不同定量方法对同一样品的黑

表 1 莱州湾海岸带表层沉积物中 BC、Char 和 Soot 的含量及 Char 在 BC 中所占的比重
Table 1 BC, Char and Soot concentrations as well as the percentage of Char in BC in the surface sediments of coastal zone, Laizhou Bay

研究区域(个)	BC (mg/g)	Char (mg/g)	Soot (mg/g)	Char/BC (%)
河流($n = 35$)	0.03~9.35 (1.42)	0.03~6.37 (1.07)	0.01~3.51 (0.36)	54~91 (76)
海洋($n = 27$)	0.02~1.29 (0.40)	0.02~1.13 (0.31)	0.00~0.17 (0.09)	52~100 (75)
全部($n = 62$)	0.02~9.35 (0.98)	0.02~6.37 (0.74)	0.00~3.51 (0.24)	52~100 (75)

注: 括号中为平均值。

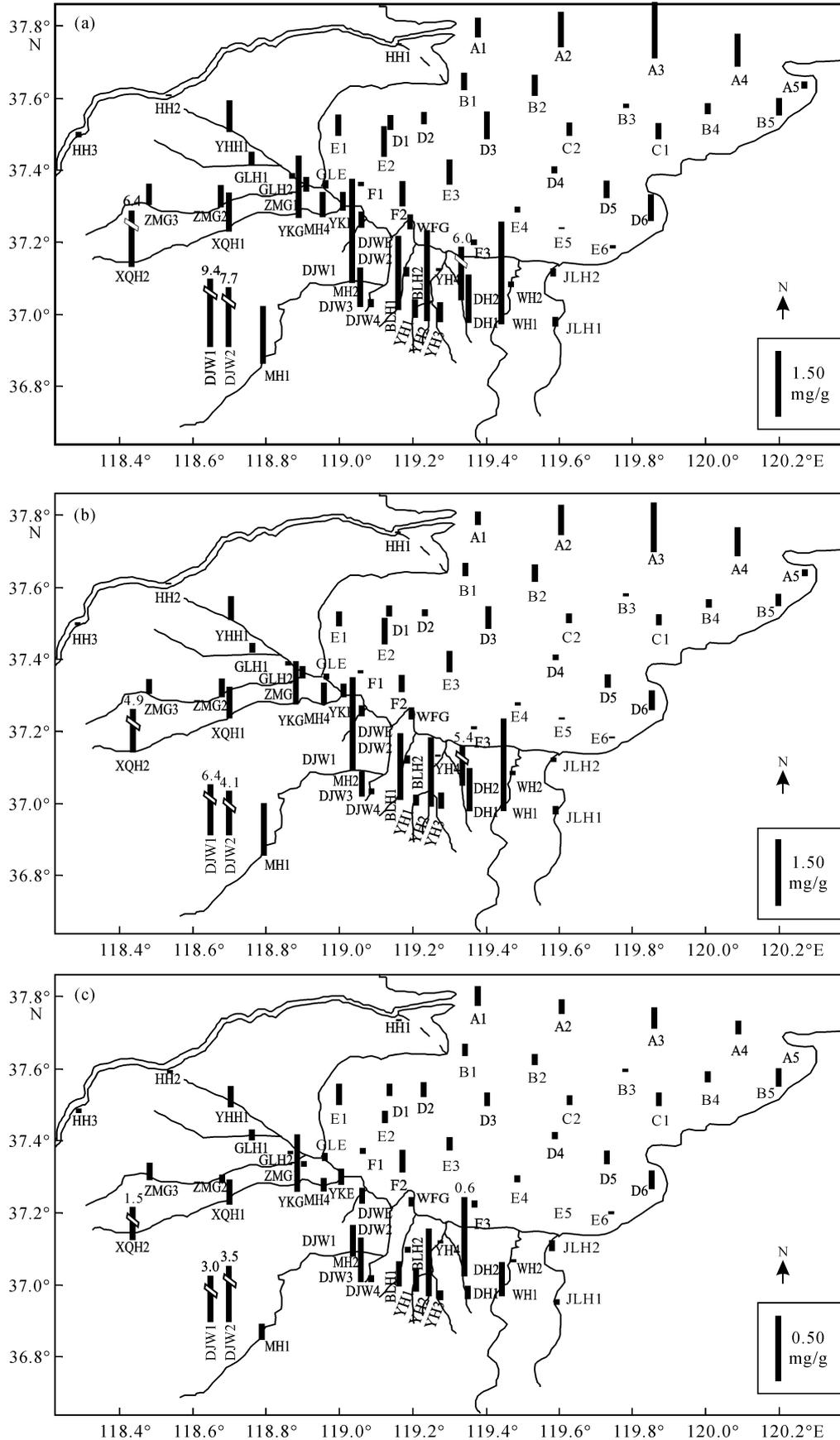


图 2 莱州湾海岸带表层沉积物中 BC (a)、Char (b)和 Soot (c)含量的空间分布

Fig.2 The spatial distribution of BC (a), Char (b) and Soot (c) concentrations in the surface sediments of coastal zone, Laizhou Bay

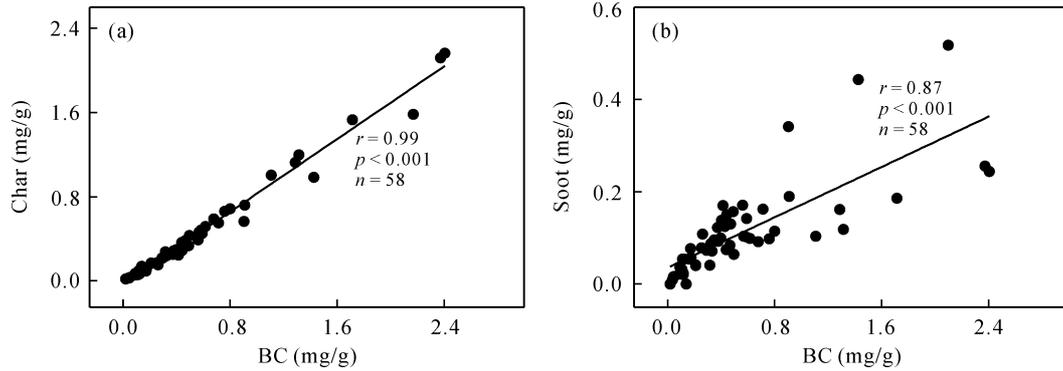


图3 莱州湾表层沉积物中 Char、Soot 和 BC 含量之间的 Spearman 相关性

Fig.3 The Spearman correlation between Char, Soot and BC concentrations in the surface sediments of coastal zone, Laizhou Bay

碳含量进行分析, 所得的结果差别较大^[17,22]。因此在对不同区域黑碳含量进行比较时, 应注意所选方法的一致性。而研究显示化学热氧化法(CTO-375)测定的是黑碳燃烧统一体中具有高度难熔特性的 Soot 组分^[17,23], 因而 CTO-375 法得到的黑碳含量同本研究采用 TOR 法分离得到的 Soot 含量之间具有一定的可比性。所以本研究将 TOR 法分离得到的莱州湾海洋和河流分区样品的 Soot 含量同 CTO-375 法得到的国内外不同海域和河流沉积物中的黑碳含量(即 Soot 含量)进行比较, 列于表 2。

可以看出, 莱州湾河流沉积物中 Soot 含量(0.36 mg/g)约为渤海湾河流(1.88 mg/g)^[24]、澳门十字门水道(1.44 mg/g)^[25]、千山水道(1.42 mg/g)^[25]、台湾淡水河(0.80 mg/g)^[26]以及美国 Buffalo 河流(1.93 mg/g)^[27]Soot 含量的 20%~50%。类似地, 莱州

湾海洋沉积物中 Soot 含量(0.09 mg/g)也远低于我国和世界其他海区, 如渤海湾近海(0.84 mg/g)^[24]、东海内陆架(0.42 mg/g)^[12]、胶州湾(0.42 mg/g)^[28]、瑞典大陆架(2.40 mg/g)^[5]和美国 Baltimore 港湾(5.10 mg/g)^[17]。可见, 相比于欧美或我国其他地区, 莱州湾海岸带表层沉积物中 Soot 含量处于相对较低水平。

2.3 持久性有机污染物与黑碳、总有机碳的相关性

在本研究中, 我们将 POPs 与 BC、TOC、Char 和 Soot 的 Spearman 相关性进行了对比(图 4a 至图 4d)。比较图 4a 和图 4b 可以看出, 不同类型的 POPs 与 BC、TOC 之间的相关性存在一定程度的差异, 这可能和不同类型 POPs 的来源和物理化学性质差异有关。但是我们注意到, 不同于河流沉积物中 POPs 与 BC、TOC 之间的相关性结果, 海洋沉积物中不同

表 2 国内外不同海域和河流表层沉积物中 Soot 含量比较

Table 2 Comparison of Soot concentration in surface sediments from different seas and rivers at home and abroad

研究区域	样品数	Soot 含量 (mg/g)	定量方法	参考文献
莱州湾河流	35	0.01~3.51 (0.36)	TOR	本研究
渤海湾河流	17	1.06~4.62 (1.88)	CTO-375	[24]
澳门十字门水道	3	1.29~1.72 (1.44)	CTO-375	[25]
澳门千山水道	10	0.62~2.10 (1.42)	CTO-375	[25]
台湾淡水河	5	0.50~1.20 (0.80)	CTO-375	[26]
Buffalo 河流	1	1.93	CTO-375	[27]
莱州湾海域	27	0.00~0.17 (0.09)	TOR	本研究
渤海湾近海	27	0.26~2.01 (0.84)	CTO-375	[24]
东海内陆架	25	0.21~0.88 (0.42)	CTO-375	[12]
北黄海	11	0.10~0.93 (0.37)	CTO-375	[28]
胶州湾	10	0.10~0.97 (0.42)	CTO-375	[28]
台湾近海	19	0.40~1.90 (0.80)	CTO-375	[26]
Ibeian 近海	5	0.47~1.63 (1.00)	CTO-375	[29]
缅甸州海湾	10	0.10~1.70 (0.70)	CTO-375	[30]
瑞典大陆架	120	0.60~17.70 (2.40)	CTO-375	[5]
Baltimore 港湾	1	5.10	CTO-375	[17]

注: 括号中为平均值。

类型 POPs 与 BC、TOC 之间的相关性存在相对一致的规律, 即 $r_{(\text{HCB vs BC/TOC})} > r_{(\text{HCHs vs BC/TOC})} > r_{(\text{DDTs vs BC/TOC})} > r_{(\text{BDE209 vs BC/TOC})}$ (其中 BC/TOC 指代 BC 或 TOC), 表明海洋沉积物中 BC 和 TOC 含量对控制该区 POPs 含量分布具有一定的影响。在所探讨的 4 种 POPs 中, HCB 与 BC 的相关性最好。HCB 除了作为 OCPs 使用外, 含氯有机物的燃烧(如煤的燃烧和垃圾焚烧等)也是产生 HCB 的重要来源^[31], 因此 HCB 和 BC 的同源性是导致它们相关性好的重要影响因素。Lin *et al.*^[12]发现东海内陆架黑碳和热解燃烧来源的 4 环多环芳烃(PAHs)之间存在一定的相关性, 而与油料污染的 2~3 环 PAHs 的相关性较差, 同样证实了 POPs 的来源对其与 BC 相关性的重要影响。

虽然研究证实黑碳对污染物的吸附能力比其他类型有机质高 1~3 个量级^[11], 但本研究海洋和河流分区样品均没有表现出 POPs 与 BC 的相关性好于 POPs 与 TOC 的现象。对于海洋沉积物而言, BC 和 TOC 都与沉积物粒度参数中值粒径($d(0.5)$)呈现出显著的负相关关系, Spearman 相关系数分别为 -0.53 ($p < 0.01$) 和 -0.64 ($p < 0.01$); 同时, 图 4e 显示各种 POPs 与中值粒径也呈现出显著的负相关关系。因此, 水动力环境特征(如风暴潮等)造成的沉积物粒度和水力分选可能是控制莱州湾海域 POPs、TOC 和 BC 三者分布的共同因素。而对于河流沉积物, 虽然我们

前期的研究工作同样显示出粒度效应对 POPs 含量分布的影响^[9-10], 但没有海洋沉积物显著。更为重要地, 相比于海洋站点, 河流站点更接近于 BC、TOC 和 POPs 的排放源, BC 和 TOC 对 POPs 的吸附不能及时达到有效平衡状态, BC 对 POPs 的强吸附效应可能没有及时得以表现出来。Hung *et al.*^[32]对台湾淡水河及其邻近海岸带区域表层沉积物中 BC、TOC 和 OCPs 之间的关系进行了探究, 同样没有发现 OCPs 与 BC 的相关性好于 OCPs 与 TOC 的相关性的现象, 本研究结果与其保持一致。

对比图 4a 和图 4b 还可以看出, 海洋沉积物中 POPs 与 BC、TOC 的相关性明显好于河流沉积物。从本研究和我们前期研究^[9-10]结果来看, 河流输入是 BC、TOC 和 POPs 进入海洋环境的主要途径。POPs 在进入海洋环境的过程中, 不断地与 BC、TOC 之间发生吸附和分配等作用, POPs 在海洋沉积物中更趋于相对平衡稳态分布, 这将直接导致海洋沉积物中 POPs 与 BC、TOC 之间较好的相关性。

基于本研究所采用的 TOR 法可以有效分离 Char 和 Soot 这两类理化性质差异较大类型的黑碳, 我们对 POPs 与 Char、Soot 的相关性作进一步探讨, 分别如图 4c 和图 4d 所示。可以看出, POPs 与 Char 的相关性(图 4c)和 POPs 与 BC 的相关性(图 4a)完全一致, 可能的原因是 Char 占据了 BC 的绝大部分

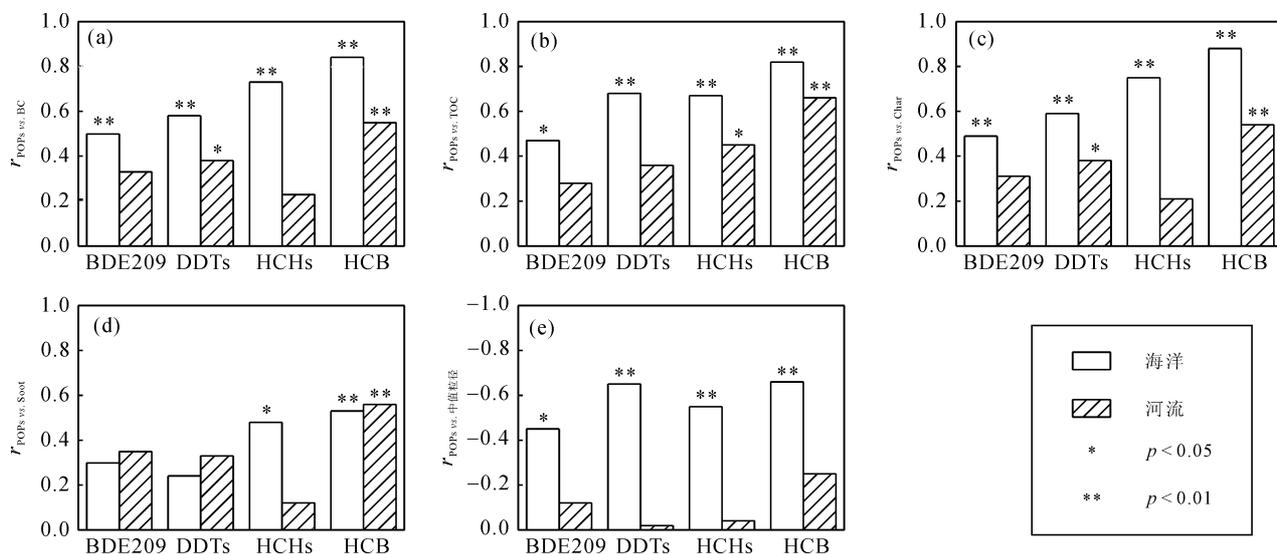


图 4 莱州湾海岸带表层沉积物中 POPs 的含量与 BC (a)、TOC (b)、Char (c) 和 Soot (d) 含量以及中值粒径 (e) 的 Spearman 相关性

Fig. 4 The Spearman correlation between POPs contents and BC (a), TOC (b), Char (c), Soot (d) concentrations as well as the media diameter (e) in the surface sediments of coastal zone, Laizhou Bay

(1) 对于河流沉积物, 剔除 4 个受点源 BC 排放影响的站点; (2) 横坐标表示化合物类型, 纵坐标表示 POPs 与 BC、TOC、Char 和 Soot 以及中值粒径的 Spearman 相关系数。

(75%)。而对于 POPs 与 Soot, 仅 HCB 与 Soot 表现出显著的正相关($p < 0.01$), 其他 POPs 与 Soot 的相关性不显著, 可能是受 POPs 来源差异的影响。POPs 与 Char、Soot 的相关性结果差异, 也从侧面反映出对环境样品中不同类型黑碳进行有效区分的必要性, 从而可以更加深入地了解不同类型的黑碳对 POPs 在环境中分布和行为的影响。

3 结 论

(1) 莱州湾海岸带表层沉积物中 BC 的含量范围为 0.02~9.35 mg/g, 平均为 0.98 mg/g。其中, 河流和海洋沉积物中 BC 的平均含量分别为 1.42 mg/g 和 0.40 mg/g。Char 占 BC 含量的 75%, 是 Soot 含量的 3 倍, 且与 BC 的空间分布特征保持高度一致。与欧美和我国其他地区相比, 莱州湾海岸带表层沉积物中黑碳含量处于较低水平。

(2) 对于河流沉积物, 小清河、大家洼和堤河明显受到点源 BC 排放的影响, BC 含量高达 6~10 mg/g; 而黄河和胶莱河的所有站点以及虞河、淮河的部分站点沉积物中的 BC 含量低于 0.20 mg/g, 其中黄河沉积物中较低的 BC 含量主要是由于黄河沉积物的来源和黄河属于地上河这两个因素所致, 而胶莱河和虞河、淮河的低 BC 含量主要受沉积物粒度控制。对于海洋沉积物, BC 含量高值出现在沿小清河直指莱州湾海域方向, 可能是由于流经城区的小清河 BC 输入和黄河泥沙中细粒组分在该区域大量沉积共同作用的结果; BC 含量低值则分布于黄河口附近和莱州湾东南海区, 分别与高沉积速率的稀释作用和沉积物粒度“粗化”有关。

(3) 莱州湾海岸带表层沉积物中不同类型的 POPs 与 BC、TOC 之间的相关性存在一定程度的差异, 其中 HCB 与 BC、TOC 的相关性最好, POPs 的来源和理化性质差异可能是影响 POPs 与 BC、TOC 相关性差异的主要原因。海洋沉积物中 POPs 与 BC、TOC 的相关性明显高于河流沉积物, 但都没有表现出 POPs 与 BC 的相关性好于 POPs 与 TOC 的现象。输入途径(主要为河流输入)和水动力环境特征(如沉积物粒度和水力分选)等都是影响该区域 POPs 空间分布的重要因素。

参考文献(References):

[1] Goldberg E D. Black Carbon in the Environment [M]. New York: John Wiley, 1985: 198p.

- [2] 曹军骥, 占长林. 黑碳在全球气候和环境系统中的作用及其在相关研究中的意义[J]. 地球科学与环境学报, 2011, 33(2): 177-184.
Cao Jun-ji, Zhan Chang-lin. Research significance and role of black carbon in the global climate and environmental systems [J]. J Earth Sci Environ, 2011, 33(2): 177-184. (in Chinese with English abstract).
- [3] Koelmans A A, Jonker M T O, Cornelissen G, Bucheli T D, Van Noort P C M, Gustafsson Ö. Black carbon: The reverse of its dark side [J]. Chemosphere, 2006, 63(3): 365-377.
- [4] Lohmann R, Macfarlane J K, Gschwend P M. Importance of black carbon to sorption of native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York Harbor sediments [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(1): 141-148.
- [5] Sánchez-García A L, Cato I, Gustafsson Ö. The sequestration sink of soot black carbon in the Northern European Shelf sediments [J]. Global Biogeochem Cycl, 2012, 26(1): GB1001, doi: 10.1029/2010GB003956.
- [6] Sundelin B, Wiklund A K E, Lithner G, Gustafsson Ö. Evaluation of the role of black carbon in attenuating bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons from field-contaminated sediments [J]. Environ Toxicol Chem, 2004, 23(11): 2611-2617.
- [7] Rust A J, Burgess R M, Mcelroy A E, Cantwell, Mark G, Brownawell B J. Influence of soot carbon on the bioaccumulation of sediment-bound polycyclic aromatic hydrocarbons by marine benthic invertebrates: An interspecies comparison [J]. Environ Toxicol Chem, 2004, 23(11): 2594-2603.
- [8] 潘晓辉. 莱州湾区域表层沉积物中多氯化萘、多溴联苯醚和氯化石蜡的研究[D]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2010.
Pan Xiao-hui. Polychlorinated naphthalenes, polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated paraffins in surface sediments of rivers and marine environment in the Laizhou Bay Area [D]. Yantai: Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, 2010 (in Chinese with English abstract).
- [9] Pan Xiaohui, Tang Jianhui, Li Jun, Zhong Guangcai, Chen Yingjun, Zhang Gan. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the riverine and marine sediments of the Laizhou Bay area, North China [J]. J Environ Monit, 2011, 13(4): 886-893.
- [10] Zhong Guangcai, Tang Jianhui, Zhao Zhen, Pan Xiaohui, Chen Yingjun, Li Jun, Zhang Gan. Organochlorine pesticides in sediments of Laizhou Bay and its adjacent rivers, North China [J]. Mar Pollut Bull, 2011, 62(11): 2543-2547.
- [11] 杨基峰, 应光国, 赵建亮, 杨小兵, 彭平安. 黑碳对污染物环境地球化学过程的影响[J]. 生态环境, 2008, 17(4): 1685-1689.
Yang Ji-feng, Ying Guang-guo, Zhao Jian-liang, Yang Xiao-bing, Peng Ping-an. Advance in research on the influence of black carbon on the environmental geochemistry processes of environmental contaminants [J]. Ecol Environ, 2008, 17(4): 1685-1689 (in Chinese with English abstract).
- [12] 林田, 方引, 陈颖军, 胡利民, 郭志刚, 张干. 东海内陆架沉积物中黑碳分布及其与持久性有机污染物的相关性研究

- [J]. 环境科学, 2012, 33(7): 191–196.]
Lin Tian, Fang Yin, Chen Ying-jun, Hu Li-min, Guo Zhi-gang, Zhang Gan. Distribution of black carbon in surface sediments of the East China Sea and their relationship with persistent organic pollutants [J]. Environ Sci, 2012, 33(7): 191–196 (in Chinese with English abstract).
- [13] Han Yongming, Cao Junji, An Zhisheng, Chow J C, Watson J G, Jin Zhangdong, Fung K, Liu Suixin. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for quantification of elemental carbon in sediments [J]. Chemosphere, 2007, 69(4): 526–533.
- [14] Han Yongming, Cao Junji, Yan Beizhan, Kenna T C, Jin Zhangdong, Chow J C, An Zhisheng. Comparison of elemental carbon in lake sediments measured by three different methods and 150-year pollution history in Eastern China [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(12): 5287–5293.
- [15] Han Yongming, Cao Junji, Chow J C, Watson J G, An Zhisheng, Jin Zhangdong, Fung K, Liu Suixin. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC [J]. Chemosphere, 2007, 69(4): 569–574.
- [16] Hu Limin, Guo Zhigang, Feng Jialiang, Yang Zuosheng, Fang Ming. Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China [J]. Mar Chem, 2009, 113(3/4): 197–211.
- [17] Hammes K, Schmidt M W I, Smernik R J, Currie L A, Ball W P, Nguyen T H, Louchouart P, Houel S, Gustafsson Ö, Elmquist M, Cornelissen G, Skjemstad J O, Masiello C A, Song Jianzhong, Peng Ping'an, Mitra S, Dunn J C, Hatcher P G, Hockaday W C, Smith D M, Hartkopf-Fröder C, Böhmer A, Luer B, Huebert B J, Amelung W, Brodowski S, Huang L, Zhang W, Gschwend P M, Flores-Cervantes D X, Largeau C, Rouzaud J-N, Rumpel C, Guggenberger G, Kaiser K, Rodionov A, Gonzalez-Vila F J, Gonzalez-Perez J A, de la Rosa J M, Manning D A C, López-Capel E, Ding Luyi. Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere [J]. Global Biogeochem Cycl, 2007, 21(3): GB3016, doi: 10.1029/2006GB002914.
- [18] GB/T 13909—1992. 海洋调查规范: 海洋地质地球物理调查方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992: 9–30.
GB/T 13909—1992. Specification for oceanographic survey: Marine geology and geophysics investigation [S]. Beijing: Standards Press of China, 1992: 9–30 (in Chinese).
- [19] Masiello C A. New directions in black carbon organic geochemistry [J]. Mar Chem, 2004, 92(1–4): 201–213.
- [20] 丰爱平, 夏东兴, 谷东起, 吴桑云, 李朝新. 莱州湾南岸海岸侵蚀过程与原因研究[J]. 海洋科学进展, 2006, 24(1): 83–90.
Feng Ai-ping, Xia Dong-xing, Gu Dong-qi, Wu Sang-yun, Li Chao-xin. Study on process and cause of the coastal erosion along the south coast of the Laizhou Bay [J]. Adv Mar Sci, 2006, 24(1): 83–90 (in Chinese with English abstract).
- [21] 李凤业, 高抒, 贾建军, 赵一阳. 黄、渤海泥质沉积区现代沉积速率[J]. 海洋与湖沼, 2002, 33(4): 364–369.
Li Feng-ye, Gao Shu, Jia Jian-jun, Zhao Yi-yang. Contemporary deposition rates of fine-grained sediment in the Bohai and Yellow seas [J]. Oceanol Limnol Sinica, 2002, 33(4): 364–369 (in Chinese with English abstract).
- [22] Schmidt M W I, Skjemstad J O, Czimczik C I, Glaser B, Prentice K M, Gelinás Y, Kuhlbusch T A J. Comparative analysis of black carbon in soils [J]. Global Biogeochem Cycl, 2001, 15(1): 163–167.
- [23] Gustafsson Ö, Haghseta F, Chan C, MacFarlane J, Gschwend P M. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(1): 203–209.
- [24] 姜晓华, 陈颖军, 唐建辉, 黄国培, 刘东艳, 李军, 张干. 渤海湾海岸带表层沉积物中黑碳的分布特征[J]. 生态环境学报, 2010, 19(7): 1617–1621.
Jiang Xiao-hua, Chen Ying-jun, Tang Jian-hui, Huang Guo-pei, Liu Dong-yan, Li Jun, Zhang Gan. The distribution of black carbon in the surface sediments of coastal zone, Bohai Bay [J]. Ecol Environ Sci, 2010, 19(7): 1617–1621 (in Chinese with English abstract).
- [25] Mai Bixian, Qi Shihua, Zeng E Y, Yang Qingshu, Zhang Gan, Fu Jiamo, Sheng Guoying, Peng Ping'an, Wang Zhishi. 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(21): 4855–4863.
- [26] Hung C-C, Gong G-C, Jiann K-T, Yeager K M, Santschi P H, Wade T L, Sericano J L, Hsieh H-L. Relationship between carbonaceous materials and polychlorinated biphenyls (PCBs) in the sediments of the Danshui River and adjacent coastal areas, Taiwan [J]. Chemosphere, 2006, 65(9): 1452–1461.
- [27] Gelinás Y, Prentice K M, Baldock J A, Hedges J I. An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediments and soils [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(17): 3519–3525.
- [28] Kang Yanju, Wang Xucheng, Dai Minghan, Feng Huan, Li Anchun, Song Qian. Black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of China's marginal seas [J]. Chinese J Oceanol Limnol, 2009, 27(2): 297–308.
- [29] Middelburg J J, Nieuwenhuize J, Van Breugel P. Black carbon in marine sediments [J]. Mar Chem, 1999, 65(3/4): 245–252.
- [30] Gustafsson Ö, Gschwend P M. The flux of black carbon to surface sediments on the New England Continental Shelf [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1998, 62(3): 465–472.
- [31] 林田. 中国近海海洋环境中有机氯农药染污输入特征[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2008.
Lin Tian. Input characteristic of organic chlorine Pesticides (OCPs) in Chinese coastal environment [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2008 (in Chinese with English abstract).
- [32] Hung C-C, Gong G-C, Chen H-Y, Hsieh H-L, Santschi P H, Wade T L, Sericano J L. Relationships between pesticides and organic carbon fractions in sediments of the Danshui River estuary and adjacent coastal areas of Taiwan [J]. Environ Pollut, 2007, 148(2): 546–554.