

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0633

李海燕, 段丹丹, 黄文, 等. 2014. 珠江三角洲表层水中多环芳烃的季节分布、来源和原位分配 [J]. 环境科学学报, 34(12): 2963–2972

Li H Y, Duan D D, Huang W, et al. 2014. Seasonal distribution, sources, and *in-situ* partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and suspended particulate matters from the Pearl River Delta [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(12): 2963–2972

珠江三角洲表层水中多环芳烃的季节分布、来源和原位分配

李海燕^{1,2}, 段丹丹^{1,2}, 黄文^{1,2}, 冉勇^{1,*}

1. 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, 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2014-01-18

修回日期: 2014-02-24

录用日期: 2014-02-24

摘要: 分别于 2011 年 4 月(春季)和 2011 年 9 月(夏季)采集珠江广州河段及东江东莞河段表层水体样品, 对该区域表层水体中优控多环芳烃 (PAHs) 的时空分布、固液分配及其来源进行了分析和讨论. 结果表明, 珠江广州河段及东江东莞河段表层水体中多环芳烃浓度春季高于夏季. 藻类有机碳是该水环境有机碳的主要成分. 溶解有机碳 (DOC)、颗粒态有机碳 (POC) 以及叶绿素 a (Chl a) 含量是控制水体 PAHs 浓度的主要因素, 说明水环境的富营养化程度可以通过增长的浮游生物量来影响多环芳烃的生物地球化学过程, 继而影响其环境行为和归宿. 多环芳烃在水/颗粒物间的有机碳归一化分配系数 ($\log K_{oc}$) 与辛醇/水分配系数 ($\log K_{ow}$) 间存在明显的线性关系, 其斜率是夏季大于春季, 可能与多环芳烃的非平衡吸附有关. 多环芳烃同系物比值法和主成分分析 (PCA) 的结果表明, 研究区域水体中 PAHs 主要来源于石化燃料、煤和生物质的混合燃烧, 并且 PAHs 的来源未体现出明显的季节变化. 通过本研究我们能够比较全面的了解该流域多环芳烃的时空分布状况、固液分配及其可能的来源, 并且为珠江广州河段及东江东莞河段多环芳烃污染的控制和生态风险评估提供科学依据.

关键词: 多环芳烃; 表层水; 分配系数; 来源

文章编号: 0253-2468(2014)12-2963-10

中图分类号: X522

文献标识码: A

Seasonal distribution, sources, and *in-situ* partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and suspended particulate matters from the Pearl River Delta

LI Haiyan^{1,2}, DUAN Dandan^{1,2}, HUANG Wen^{1,2}, RAN Yong^{1,*}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Received 18 January 2014;

received in revised form 24 February 2014;

accepted 24 February 2014

Abstract: Water samples were collected from the Pearl River and Dongjing River in April and September 2011. Spatial distribution, partitioning and source of PAHs in this area were examined. Total PAHs concentrations were higher in spring than in summer. Phytoplankton was one of the critical components of organic carbon in the study area. Dissolved organic carbon (DOC), particulate organic matter (POC), and chlorophyll a (Chl a) were critical factors on regulating the distribution of PAHs, suggesting that the eutrophication degree can influence the biogeochemical processes of PAHs by increasing phytoplankton biomass and the environmental behaviors and fate of PAHs. The organic carbon-normalized particle-water partitioning coefficients ($\log K_{oc}$, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) were significantly correlated to $\log K_{ow}$ for the samples collected in both spring and summer, and their correlation slope was higher in summer than in spring, possibly due to non-equilibrium sorption of PAHs. PAH isomer pair ratios and principal component analysis (PCA) indicated that main sources were petroleum combustion, coal and biomass combustion in the study region. No significant seasonal differences were found in the source of PAHs. This study provided a scientific basis for the control and ecological risk assessment of PAHs in the Pearl River Delta region.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; surface water; partition coefficient; source

基金项目: 国家自然科学基金团队项目 (No.41121063); 国家自然科学基金-广东省联合基金 (No.U1201235)

Supported by the "Team Project" of National Natural Science Foundation of China (No.41121063) and the Key Joint Project of National Natural Science Foundation of China and Guangdong Province (No.U1201235)

作者简介: 李海燕 (1985—) 女, E-mail: lailai_allan@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: ryan@gig.ac.cn

Biography: LI Haiyan (1985—) female, E-mail: lailai_allan@163.com; * Corresponding author, E-mail: ryan@gig.ac.cn

1 引言(Introduction)

多环芳烃(PAHs) 是一类有毒、有害、难降解的有机污染物质,以苯并[a]芘为代表的多环芳烃对生物和人类具有致畸、致癌、致突变等毒害作用.近几十年来,PAHs 的污染以及带来的生态效应已引起了国际社会的广泛关注.PAHs 主要经过工业废水、生活污水、大气沉降的输入进入水体环境.由于具有疏水亲脂的特性,PAHs 倾向于吸附在溶解相的有机质中,随水流迁移,同时也易于附着在悬浮颗粒物上,最终沉降到水底沉积物中,或被水生生物吸收而富集在体内,并有可能通过食物链传递最终危害人体健康.国外尤其是发达国家对 PAHs 的环境行为已经进行了大量的调查研究(Cailleaud *et al.*, 2007; Lammel *et al.*, 2009; Haftka *et al.*, 2010).

改革开放以来经济的快速发展,带来了日趋严重的环境污染问题,对区域生态环境和人体健康造成了不利的影响.工农业的迅猛发展和人口爆炸似的增长,大量工业废水、生活污水、废气未经有效处理直接排放,导致珠江三角洲的水环境污染日益恶化,其中珠江广州河段已成为毒害性有机污染物的高风险区.因此,系统地珠江三角洲河流中多环芳烃的污染状况进行研究是非常必要的.对于珠三角地区水体中 PAHs 的研究主要集中在珠江及其邻近的海域.罗孝俊等(2008) 研究了珠江河口及近海表层水体中 PAHs 时空分布及其在水体及颗粒相中的分配及其控制因素,结果发现该区域水体中多环芳烃浓度春季高于夏季,并且 PAHs 在颗粒相及水相中的分配系数(K_p) 随颗粒有机碳含量、水体盐度增加而增加,随悬浮颗粒物含量增加而减少;马晓轩等(2007) 测定了珠江上游的两条重要支流西江、北

江水体悬浮颗粒物中多环芳烃和有机氯农药的含量和来源,结果发现这两条河流中多环芳烃的来源主要为石化燃料的燃烧与排放.王继忠等(Wang *et al.*, 2008) 测定了珠江三角洲八大入海口多环芳烃的分布和分配,结果发现该区域水体中多环芳烃的浓度处于中等水平,并且对其来源分析发现珠江八大入海口水体中 PAHs 是成岩和燃烧两种不同情况下共同作用的结果.

虽然前人已经对珠江三角洲水体中有机污染物开展过一些研究工作,但是这些研究时间都较早,并且主要集中于珠江正干、西江与河口,对另外一个重要支流东江的研究较少,本研究通过对春夏两季珠江广州河段和东江东莞河段表层水体中的 PAHs 的分析,对该区域 PAHs 的时空分布、分配行为进行了研究,有助于我们对这两个河段水体中 PAHs 的污染状况有个重新定位;并且探讨了富营养化程度对 PAHs 在表层水体中固液分配的影响,珠江三角洲地区是我国富营养化程度较高的区域,是人类活动影响剧烈的典型水域,从不同的角度对其进行深入研究颇具代表性,也具有重要的实际意义.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 样品采集

采样点如图 1 所示.样品分别于 2011 年 4 月及 2011 年 9 月采自珠江广州河段及东江东莞河段.用潜水泵采集河流表层水(水深 0~0.5 m),置于干净的 10 L 棕色瓶中并加入适量的叠氮化钠(水样中浓度约 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 以防止 PAHs 降解,另外用 500 mL 棕色瓶取表层水并立刻加入 1% 的碳酸镁悬浊液,用于叶绿素 a 的测定.

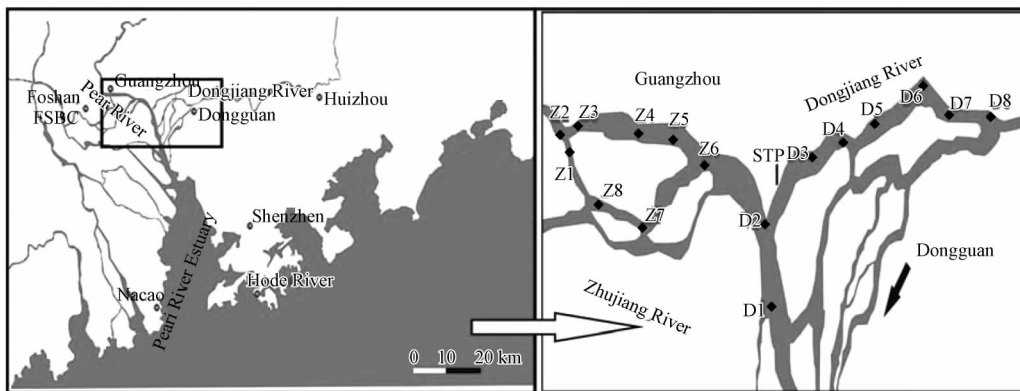


图 1 珠江三角洲表层水样采样点分布图(D1: 新沙港; D2: 广浚码头; D3: 广深高速; D4: 广深大道; D5: 白鹤洲; D6: 仙村; D7: 关海口; D8: 石龙; Z1: 鹤洞大桥; Z2: 白鹤潭; Z3: 江湾大桥; Z4: 广州大桥; Z5: 东浦大桥; Z6: 黄埔港; Z7: 番禺大桥; Z8: 洛溪大桥)

Fig. 1 Map of sampling locations in the Pearl River Delta

立即用电子 pH 计 (MP511, 上海) 在原位测定水样的盐度、电导率和 pH 等水化学数据; 水样经 Whatman 玻璃纤维滤膜过滤 (GF/G, 0.7 μm , $\Phi 47$

mm) 置于冷库 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存, 载有颗粒物的滤膜用铝箔纸包好, 密封后冷冻保存 (-20 $^{\circ}\text{C}$). 样品的基本情况列于表 1.

表 1 春夏两季珠江三角洲所采集水样的各项基本参数

Table 1 Major hydrochemical properties of water samples collected from the Pearl River Delta

采样点	日期	pH	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	盐度/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	DOC/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	POC	叶绿素 a/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SPM/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Σ PAHs/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	
									溶解态	颗粒态
D1	2011-04	6.92	2280	0.62	3.71	4.74%	28.2	24.0	14.0	186
D2	2011-04	6.94	1244	0.61	4.01	6.86%	21.2	23.7	15.1	162
D3	2011-04	6.96	327	0.16	5.25	7.08%	21.7	22.3	83.1	176
D4	2011-04	6.90	255	0.12	5.38	9.65%	3.9	13.7	56.7	152
D5	2011-04	6.51	180	0.08	2.42	2.29%	3.3	14.7	14.0	289
D6	2011-04	6.76	167	0.08	3.00	1.64%	2.8	25.0	18.0	129
D7	2011-04	6.92	199	0.10	2.28	1.80%	2.8	34.2	14.6	164
D8	2011-04	7.03	177	0.08	2.63	1.59%	2.9	42.9	28.9	179
Z1	2011-04	7.23	867	0.43	4.79	8.87%	40.7	42.3	51.3	281
Z2	2011-04	7.16	814	0.37	4.88	14.60%	48.3	46.9	44.6	404
Z3	2011-04	7.32	660	0.32	4.41	7.36%	41.9	36.6	44.3	306
Z4	2011-04	7.26	696	0.33	3.60	4.05%	45.1	42.1	29.3	352
Z5	2011-04	7.20	649	0.32	3.02	4.24%	31.3	20.0	25.0	171
Z6	2011-04	7.08	957	0.48	2.81	5.00%	26.4	26.3	23.5	181
Z7	2011-04	7.24	618	0.30	2.62	4.51%	16.2	22.5	21.9	137
Z8	2011-04	7.21	492	0.25	2.63	4.82%	20.9	30.4	36.5	261
D1	2011-09	7.04	1190	0.58	3.23	7.71%	54.7	53.6	17.7	33.6
D2	2011-09	7.16	859	0.42	3.24	14.7%	58.7	24.3	11.0	18.0
D3	2011-09	7.33	283	0.13	2.89	17.1%	53.5	18.0	35.5	29.0
D4	2011-09	7.15	357	0.17	2.70	16.1%	20.7	16.1	42.3	21.0
D5	2011-09	7.06	284	0.13	1.66	7.97%	12.5	15.3	15.2	21.6
D6	2011-09	7.07	327	0.16	1.78	11.9%	17.3	12.1	27.6	98.1
D7	2011-09	7.00	206	0.10	2.07	6.36%	11.4	20.6	24.4	20.7
D8	2011-09	6.92	220	0.10	2.20	5.03%	7.9	18.9	26.9	8.8
Z1	2011-09	7.18	319	0.15	3.38	20.7%	80.3	14.6	26.4	19.5
Z2	2011-09	6.93	622	0.30	3.60	16.6%	81.8	30.6	31.6	43.8
Z3	2011-09	7.08	400	0.19	3.60	13.2%	82.7	55.7	26.1	70.5
Z4	2011-09	7.11	635	0.30	3.79	13.1%	133.0	59.1	48.1	71.9
Z5	2011-09	7.16	415	0.20	3.44	11.2%	129.0	76.5	34.8	81.3
Z6	2011-09	7.38	405	0.19	3.19	12.9%	92.9	43.3	15.4	40.2
Z7	2011-09	7.28	548	0.26	3.22	17.7%	68.3	24.4	17.6	42.6
Z8	2011-09	7.41	661	0.32	3.88	22.0%	98.0	23.3	19.7	21.2

2.2 材料与方法

2.2.1 试剂及材料 本实验所用的二氯甲烷及丙酮为国产分析纯, 经过全玻璃蒸馏系统的二次蒸馏后使用. 甲醇 (HPLC 级) 和正己烷 (HPLC 级) 购自 Merck 公司, 乙酸乙酯为 sigma 试剂, 实验用水为二次蒸馏水. 玻璃纤维滤膜购自 Whatman (GF/F, 0.7 μm), 使用前经 450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h, ENVI-C₁₈ SPE 柱

(500 mg, 6 mL) 购自 Supelco 公司. 硅胶 (80~100 目) 和中性氧化铝 (100~200 目) 用二氯甲烷索氏抽提 72h. 分析纯无水硫酸钠在 450 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 4 h 待用. 分析用玻璃器皿每次使用前用 5% 的铬酸洗液浸泡, 放置 4 h 后清洗, 再在 450 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 4 h 后使用.

用于定量的 16 种 PAHs 混合标样及 5 种氘代回收率指示物 (蔡-D₈, 二氢萘-D₁₀, 菲-D₁₀, 蒽-D₁₂ 和

花-D₁₂) 购自 UltraScientific 公司(North Kingston ,RI , USA) .

2.2.2 样品前处理 对水样采用 GF/F(Whatman , 0.7 μm) 玻璃纤维滤膜过滤收集悬浮颗粒物(颗粒相) ,并分离出溶解相.采用 Envi-C₁₈(500 mg ,6 mL) 固相萃取柱对 PAHs 进行富集.先依次用 5 mL 甲醇、5 mL 去离子水以及 5 mL 水-甲醇溶液(98:2) 活化 SPE 柱,然后将 4L 加了回收率指示物的水样以 8~10 mL·min⁻¹ 的流速通过 SPE 柱,再用 5 mL 去离子水洗柱.SPE 柱真空干燥 20~30 min 后依次用 5 mL 乙酸乙酯洗脱 3 次,洗脱液经无水 Na₂SO₄ 脱水后浓缩至 0.1 mL,进行气相色谱-质谱分析.

富集了颗粒物的滤膜冷冻干燥后称重,加入一定量的萘-d₈, 二氢苊-d₁₀, 菲-d₁₀, 蒽-d₁₂ 和花-d₁₂ 作回收率指示物,用二氯甲烷索氏提取 48 h.将抽提液旋转蒸发至 1 mL,加入 10 mL 正己烷进行溶剂置换,浓缩为约 1 mL.将浓缩液液经过由 6 cm 氧化铝和 12 cm 硅胶所组成的色谱柱进行净化.然后以溶剂淋洗,将淋洗液旋转蒸发至 1 mL,以柔和氮气定容至 0.1 mL,进行气相色谱-质谱分析.

2.2.3 色谱条件 在 HP-6890/5975 气相色谱质谱联用系统上以选择离子扫描方式对 PAHs 进行测定.色谱柱为 30 m 的 DB-5 石英毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm) ,质谱采用 70 eV 的电子轰击源(EI) .色谱升温条件如下:进样口温度为 280 °C,柱温 60 °C 开始,以 10 °C·min⁻¹ 的速度升温到 200 °C,然后以 2 °C·min⁻¹ 的速度升温到 214 °C,以 5 °C·min⁻¹ 的速度升温到 255 °C,并且保持 2 min,最后以 20 °C·min⁻¹ 的速度升温到 290 °C,并且保存 12 min.载气为高纯氮,流速 1 mL·min⁻¹.样品分析时进样 1 μL,无分流进样.

2.2.4 质量控制与质量保证 本实验以美国 EPA 的 QA/QC 控制样监控,并且每 10 个样品增加 1 个方法空白和一个标样.PAHs 回收率测定使用样品加标回收率,加标回收率为 50.9%~122.7%.方法空白总 PAHs 的检出率为 10 ng·L⁻¹.最后结果经回收率校正和空白扣除.

2.2.5 有机碳(OC) 和叶绿素 a 的分析 每个样品各取出 10 mL 滤液,调其 pH 至中性,利用 TOC-VCPH 分析仪(岛津) 测定其溶解性有机碳(DOC) 含量,每个样品测定 3 次,取其平均值.

富集了颗粒物的滤膜冷冻干燥后,用稀盐酸反复润湿滤膜除去碳酸盐,再用蒸馏水吸取盐酸,

60 °C 烘干保存于干燥器中.测定前将滤膜放置烘箱中 105 °C 恒温烘干至恒重,利用元素分析仪 CHNS (Vario EL III Elementar ,Germany) ,乙酰苯胺 Ace (C₈H₉NO) 外标法测定 TOC.每个样品重复测定两次,结果取其平均值.

采样后样品放在荫凉处,每升水样需加 1 mL 1% 碳酸镁悬浮液,以防止酸化引起色素溶解.回实验室后取约 500 mL 水样过 0.45 μm 的醋酸纤维滤膜,吸滤,过滤器内无水分后,继续抽吸几 min,然后将滤膜用 90% 的丙酮(体积比为 1 比 9 的水/丙酮溶液) 浸泡提取 24 小时.然后 4000 r·min⁻¹ 下离心 20min,分离,将上清液倒入比色管中,再加入少量 90% 丙酮,悬浮后再一次离心,两次离心液合并入比色管中.若滤膜的颜色未洗脱出来,可再加丙酮洗涤并离心,直到滤膜颜色全部洗脱出来为止.将上清液定容至 10 mL.以 90% 的丙酮为参比,测定 750 nm、663 nm、645 nm、630nm 下的吸光度值,根据文献中公式测定叶绿素 a 的浓度(Greenberg *et al.* , 1998) .

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 多环芳烃的浓度水平和分布

由于萘-d₈ 较低的回收率,本研究主要报道了 15 种优控多环芳烃.图 S1(见附录,详见《环境科学学报》网站 www.actasc.cn 或中国知网 www.cnki.net 下载 PDF 全文,下同) 显示了多环芳烃在珠江广州河段和东江东莞河段水体中的时空分布状况.

由图 S1 可见,本区域水体中多环芳烃总量在春夏两个季节存在一定的差异.春季所采集样品中,溶解态多环芳烃总浓度位于 14.0~83.1 ng·L⁻¹ 之间,平均值为 32.5 ng·L⁻¹,夏季样品溶解态多环芳烃总浓度位于 15.2~48.1 ng·L⁻¹ 之间,平均值为 26.3 ng·L⁻¹;而春季样品颗粒相中 PAHs 的浓度范围为 129~404 ng·L⁻¹,平均浓度为 221 ng·L⁻¹,夏季样品颗粒相中 PAHs 的浓度范围为 8.75~98.1 ng·L⁻¹,平均浓度为 40.1 ng·L⁻¹.在春季样品中溶解相和颗粒相多环芳烃的浓度高于在夏季样品中的浓度.春夏两季多环芳烃浓度的差异可能是由以下原因造成的,首先,由于春季水-气交换的结果(Park *et al.* , 2002) ,低环数 PAHs 具有较高的蒸汽压,由于春季温度较低,大气中呈气态形式存在的低环数 PAHs 以水-气交换方式大量进入水体,从而导致水体中 PAHs 含量较高;其次,夏季强烈的阳光照射可能造成多环芳烃光降解反应强烈,使其浓度降低;第三,

由于夏季雨水充沛,再悬浮作用增强,使得部分表层沉积物再次进入颗粒相中,同时在雨水的作用下,部分表层土壤被带入河流中形成悬浮颗粒物,这些新形成的悬浮颗粒物中 PAHs 含量一般要低于春季长期存在的悬浮颗粒物。

珠江广州河段自白鹅潭(Z2)以下分为前航道(Z3、Z4、Z5)和后航道(Z1、Z8、Z7),二者汇合进入黄埔航道(Z6)(图1)。由春季的结果来看,溶解态 PAHs 在前航道和后航道中含量相当,浓度范围分别为 $24.9 \sim 44.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $21.9 \sim 51.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 而颗粒态 PAHs 情况则不同,前航道含量普遍高于后航道,浓度范围分别为 $170.6 \sim 351.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $137.3 \sim 261.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。而从夏季的结果来看,溶解态 PAHs 含量在前航道略高于后航道,浓度范围分别为 $26.1 \sim 48.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $17.6 \sim 26.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 颗粒态 PAHs 与春季结果相同,前航道含量普遍高于后航道,浓度范围分别为 $70.5 \sim 81.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $19.5 \sim 42.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。分析其原因,可能是由于前航道横穿工业发达、人口稠密的广州市区,沿岸有众多排污口排放大量工业废水和生活污水;后航道流经工业发达而人口相对稀疏的芳村和番禺,接纳生活污水相对较少,从而导致颗粒态 PAHs 含量较前航道偏低。

东江东莞河段的样品自石龙(D8)采集自北干流(D3-D7),并且与珠江回合至狮子洋(D1、D2)。由图 S1 可以看出,在该河段的大多数采样点,多环芳烃的浓度随季节变化有同步的增减趋势。溶解态 PAHs 从上游到下游污染物浓度呈递减趋势,春夏两季溶解态的最高值出现在广深大道(D3)和广深高速(D4),这主要是由于 D3、D4 除了受麻涌的工业区影响外,还分别接纳来自广州南岗工业区和广州经济开发区的污水以及污水处理厂(图1, STP 为广州开发区污水处理厂的出水,由此可以将这两个区域视为点源污染,在后面相关性分析中,排除这两个区域(图2中圈出的点);而颗粒态 PAHs 的含量从上游到下游相差不大,分布比较均匀,这主要与两岸工业废水和生活污水无规则的排放以及新鲜河水的汇入有关,春夏两季颗粒态 PAHs 的最高值分别出现在 D5、D6 区域,可能由于增江在此汇入,带入了新的污染源。

与国内外一些水域的分析结果相对比(见附录中表 S1),珠江广州河段与东江东莞河段水体中多环芳烃的含量范围与美国 Chesapeake 湾(Gustafson and Dickhut, 1997)、西台湾海峡(Wu *et al.*, 2011)、

西江(Deng *et al.*, 2006)以及珠江三角洲水体(Wang *et al.*, 2007)中 PAHs 含量相近,明显高于西江和北江(马晓轩等 2007)、地中海(Guitart *et al.*, 2007)等地的含量,低于黄河三角洲(Wang *et al.*, 2009)以及沈阳市细河(Guo *et al.*, 2011)等地区的含量。

3.2 影响表层水中多环芳烃含量的因素

影响水体及颗粒物中 PAHs 含量的一个重要因素就是河水中水溶性有机碳(DOC)及悬浮颗粒态有机碳(POC)的含量。颗粒物中有机碳含量随站位地理位置的差异及季节的变化而不同,总体表现为夏季高于春季。夏季样品中,有机碳含量为 5.03% 到 22.01%,春季样品中有机碳含量范围为 1.59% 到 14.6%。有机碳含量的这种季节变动可能是由于珠江水环境中浮游动植物的含量不同所造成的。

已有大量研究表明,有机碳含量对多环芳烃的分布和归宿起着非常重要的作用(Guo *et al.*, 2009; Smith *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2012)。分别对春夏两季样品中 DOC、POC 与溶解态 PAHs、颗粒态 PAHs 进行回归分析(见附录中图 S2),可以发现春季样品中,有机碳与 PAHs 总量具有很好的正相关关系,而夏季样品中,DOC 与溶解态 PAHs 几乎没有相关性,说明 DOC 含量对于夏季溶解态 PAHs 总量的分布来说,并不是一个决定性因素。

另外无论是春季还是夏季,叶绿素 a 与 DOC 及 POC 均呈现显著的正相关关系(图 2),说明藻类有机碳在研究区域碳库组成中起到非常重要的作用。已有的研究表明,将叶绿素的浓度乘以系数 25,所得的值即为藻类来源的有机碳的浓度(Taipale *et al.*, 2007)。将其应用于本区域,结果表明,春季除个别采样点外,藻类有机碳含量占 POC 总量的 7.35%~40.00%,平均占 24.70%,夏季藻类有机碳占 POC 总量的 20.00%~66.70%,平均占 36.20%,由此可以发现,藻类有机碳确实是该区域有机碳的一个主要来源。

Chl a 的含量作为富营养化程度的一个重要指标,也表明富营养化可能对 PAHs 的分布起到重要作用。对两个季节样品中 Chl a 含量与溶解态 PAHs 及颗粒态 PAHs 含量分别进行回归分析,结果如图 2 所示。春季样品中,Chl a 含量与溶解态 PAHs 及颗粒态 PAHs 总含量均呈现出显著的相关性,说明藻类有机碳是水体中 PAHs 分布的决定性因素之一;而夏季样品中,Chl a 含量与颗粒态 PAHs 相关系数 $r = 0.76$,两者间还具有较好的相关性,而与溶解态

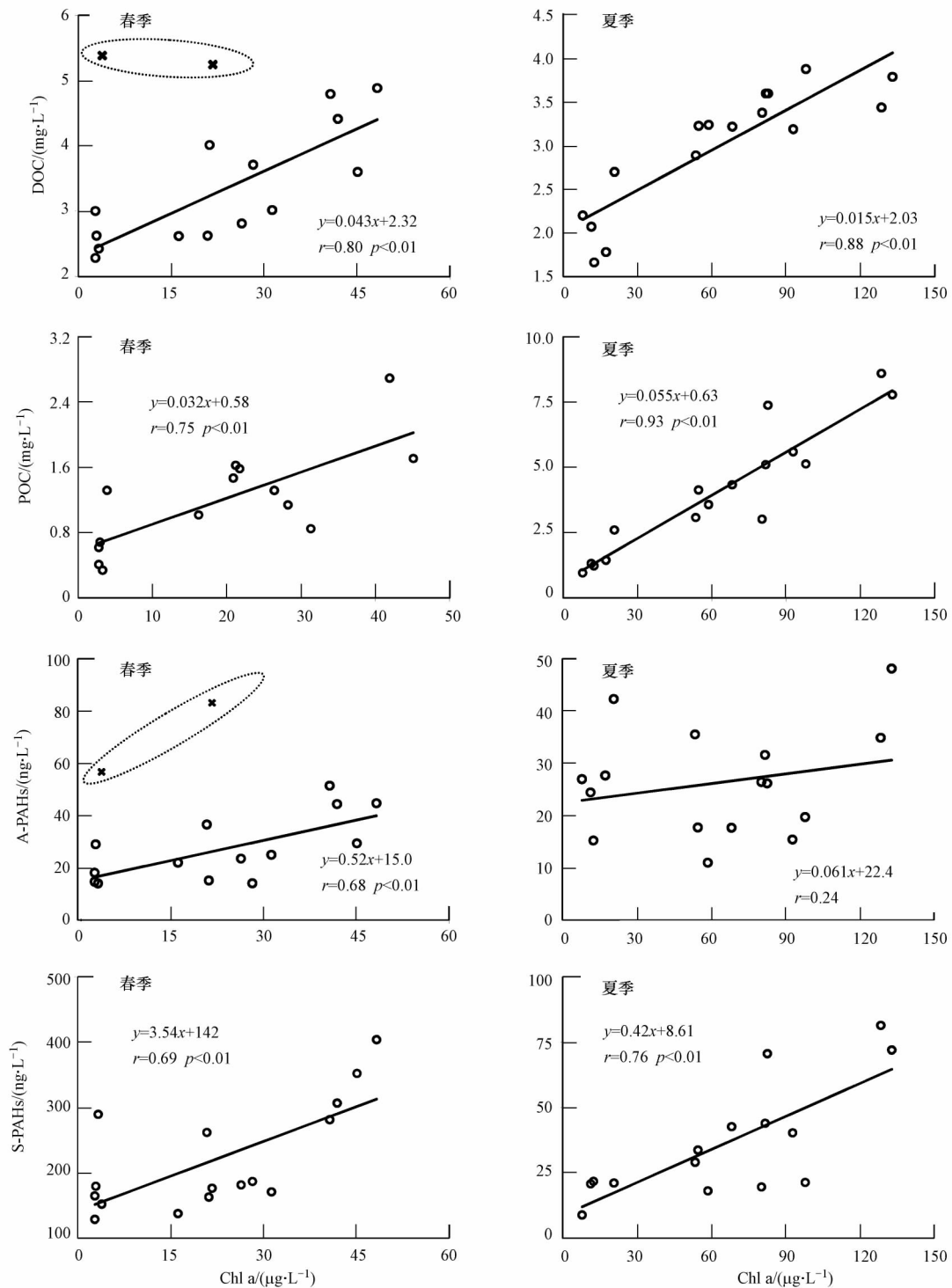


图2 珠江三角洲水样中叶绿素 a (Chl a) 分别与有机碳 (DOC 和 POC) 以及多环芳烃 (A-PAHs 和 S-PAHs) 含量之间的相关性(椭圆中圈出的点偏离程度超出浓度范围的一个标准差, 可以将其视为点源污染, 讨论相关性时未考虑在内)

Fig.2 Correlations of Chl a with DOC, POC, dissolved PAHs (A-PAHs), and particulate PAHs (S-PAHs) in the Pearl River Delta, respectively (The ellipse encloses the point-source samples not included in the correlation analysis)

PAHs 的相关系数 $r=0.24$, 已基本上不存在相关性了; 这一结果与以上论述的 DOC 和溶解态 PAHs 的相关关系相一致. 这说明当夏季浮游生物含量较

高并且生长迅速时, 藻类有机碳对溶解态 PAHs 的分布的影响不大, 其主要作用体现在对颗粒态 PAHs 的分布的影响上. 有研究表明 (Countway

et al., 2003) 水体中自养型浮游植物可能起到一个“生物泵”作用 将低环数多环芳烃泵入到表层颗粒物中. Chl a 含量与颗粒态 PAHs 总量的正相关性也表明该区域内浮游生物的生物泵作用对 PAHs 的分布起到了一定的贡献.

3.3 多环芳烃在颗粒相与水相中的分配

有机质对非水极性有机污染物的吸附是影响其分布、归宿、生物有效性、健康风险的最重要影响因素之一. 常用来表征该吸附作用的参数为有机碳分配系数 K_{oc} , 其公式表述如下: $K_{oc} = q_e / f_{oc} C_e$, 而 $\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b$, 由此可得到:

$$\log(q_e / f_{oc}) = a \log K_{ow} + b + \log C_e \quad (1)$$

其中 q_e / f_{oc} 为有机碳归一化浓度(线性回归曲线斜率) q_e ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 C_e ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$) 分别为平衡态固相和液相浓度.

由图 3 可以看出, 不论春季还是夏季 PAHs 总有机碳归一化浓度与它们的辛醇-水系数均呈现显著的正相关关系, 并且由图中方程可以发现该结果与之前研究所得珠江流域的分配相一致(Luo *et al.*,

2004; Deng *et al.*, 2006). 由此可见, 有机质对 PAHs 的吸附作用确实控制着其在水-颗粒相中的分配作用. 根据前人的研究发现(Voice *et al.*, 1983; Schrap *et al.*, 1995) 无论是室内的实验研究还是野外的实地测定, 多环芳烃的分配都受到颗粒物浓度的影响. 颗粒物浓度增加, 分配系数随之降低, 这主要是因为随着颗粒物浓度的增加, 胶体形式存在的有机质含量增加, 从而使溶解态多环芳烃增加.

PAHs 在水相和颗粒物中的分配被认为是一个吸附和解吸附的动力学过程. 由图 3 中线性自由能方程可以发现此处得到的方程斜率夏季高于春季, 这可能与多环芳烃的非平衡吸附有关. 春季藻类有机质及悬浮颗粒物含量较低, PAHs 需要一定的时间达到在颗粒物上的吸附平衡; 而夏季藻类生长旺盛, 藻类有机质和悬浮颗粒物含量均高于春季, 多环芳烃更倾向于吸附在颗粒态上, 并且经过长期固液分配, 多环芳烃在固液两相中的分配趋于平衡. 由此也可以推断珠江广州河段和东江东莞河段水体中 PAHs 在春夏两季是由水相向颗粒相中迁移.

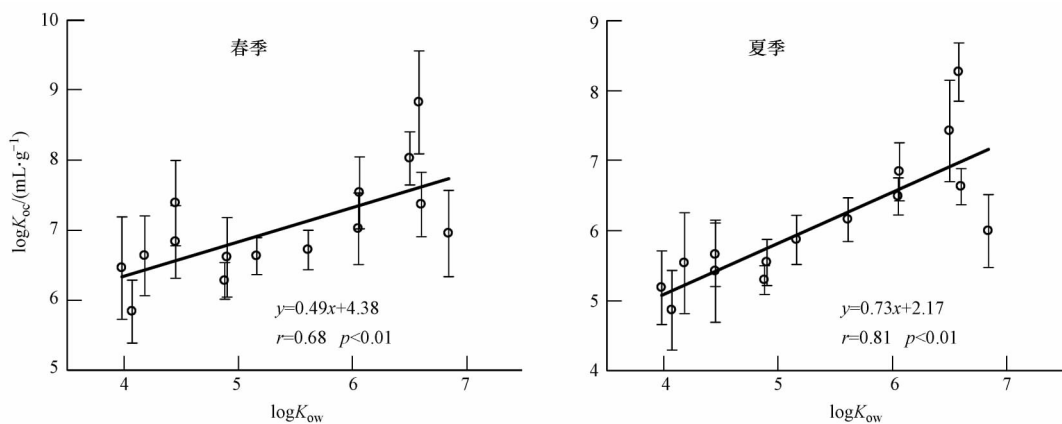


图 3 珠江三角洲不同季节水样中 $\log K_{ow}$ 与 $\log K_{oc}$ 的相关性

Fig.3 Correlations between $\log K_{ow}$ and $\log K_{oc}$ for PAHs in water samples from the Pearl River Delta

3.4 表层水中 PAHs 的来源分析

多环芳烃的同分异构体比值法被广泛地应用于诊断不同环境介质中 PAHs 的来源. 通常用于来源解析的多环芳烃异构体包括分子量为 178、202、228 及 276 的这几组化合物. 但是, 由于低分子量的同分异构体(如分子量为 178) 在环境中稳定性较差, 容易发生光降解, 用这类化合物来判断 PAHs 的来源可能误差较大(Zhang *et al.*, 2005). 因此, 本研究只采用了分子量为 202、228 和 276 这 3 类同分异构体化合物的比值来判断 PAHs 的来源. 即荧蒽/202(Flu/202), 苯并[a]蒽/228(BaA/228) 和茚并

芘/276(InP/276).

一般来说, Flu/202 的比值小于 0.4 则意味着石油污染源, 大于 0.5 则主要是煤和生物质燃烧来源, 介于两者之间则意味着液体燃料的燃烧来源(Budzinski *et al.*, 1997). BaA/228 的比值小于 0.2, 表明石油排放来源, 大于 0.35 则主要是燃烧来源, 而位于 0.2 与 0.35 之间则可能是石油污染与燃料燃烧的混合来源. InP/276 比值小于 0.2 表明主要是石油排放来源, 大于 0.5 则主要是煤和生物质燃烧来源, 介于两者之间为液体燃料燃烧来源(Yunker *et al.*, 2002).

由于水体样品以及悬浮物中的 PAHs 经过多次分配,如果分别计算溶解相及颗粒相中的不同化合物的比值,其比值往往改变较大,因此本研究中运用比值法来判断研究水体中 PAHs 来源时,用相应化合物在水相与颗粒相中的和(水相+颗粒相)来计算相应的比值(Wang *et al.*, 2007).根据上面的指示来源的指标,分别计算了不同季节珠江广州河段及东江东莞河段表层水体中各指标的值,作多环芳烃来源的诊断图,如图 4 所示.

从多环芳烃同系物比值来看(图 4),珠江三角洲表层水体中 PAHs 主要来源于液体燃料、煤和生物质燃烧,并且在春夏两季无明显差别.

为了在 PAHs 来源的定性分析的基础上取得量化的结果,这里进一步对水体中 PAHs 的浓度进行了主成分(PCA)分析,得到 3 个主因子,列于附录中表 S2.

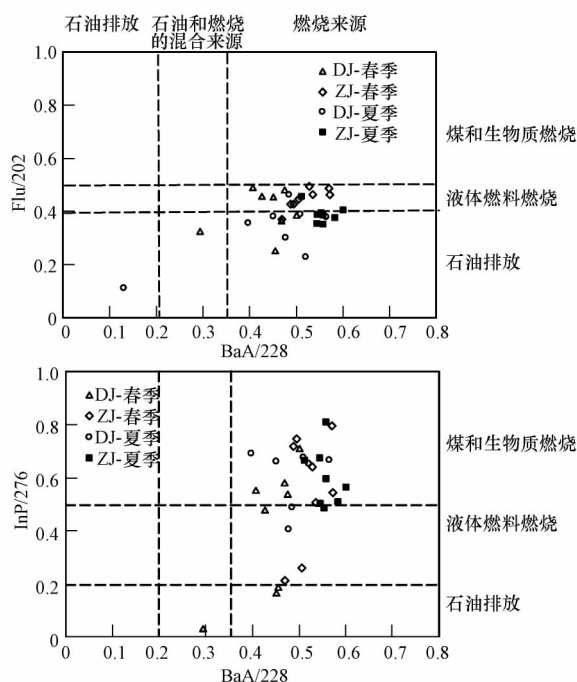


图 4 珠江三角洲不同季节水体中多环芳烃的来源诊断图

Fig.4 Plots of PAHs isomer pair ratios for source identification

附表 S2 中主成分 1 贡献 40.4% 的整体方差,在菲、蒽、荧蒽、芘及芘等化合物上有明显的高值,除芘外,这些成分主要是燃煤和植物燃烧来源的多环芳烃(Zhang *et al.*, 2012),因此主成分 1 主要指示燃煤和植物燃烧来源.主成分 2 贡献 30.7% 的整体方差,在苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、芘并[1.2.3]芘、二苯并[a,h]蒽上有显著的高值.苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽都是

炼焦来源的多环芳烃,而芘并[1.2.3]芘、二苯并[a,h]蒽可以用来指示汽车尾气来源(Harrison *et al.*, 1996),因此主成分 2 主要代表了炼焦及汽车尾气来源的多环芳烃.主成分 3 贡献 14.2% 的整体方差,在芘、芘烯、芘等低分子量多环芳烃上有显著的高值,这些成分主要是石油排放来源的多环芳烃(Grimmer *et al.*, 1983),因此主成分 3 可以用来指示石油排放来源.

将所得因子进行多元线性回归分析,得各因子对 PAHs 浓度的贡献,如图 5 所示.综合来看,PAHs 的主要来源——燃煤和植物燃烧来源、炼焦及汽车尾气来源、石油排放对所研究区域中 PAHs 的贡献比例分别为 40.4%、58.4% 和 2.2%,其中,燃烧来源的 PAHs 占整体的 98.8%,与前述 PAHs 来源的定性分析的结果一致.

综上所述,结合多环芳烃同系物比值法和主成分分析(PCA)的结果可以得出,珠江广州河段及东江东莞河段水体中 PAHs 主要来源于石化燃料、煤和生物质的混合燃烧,并且其来源没有明显的季节变化.

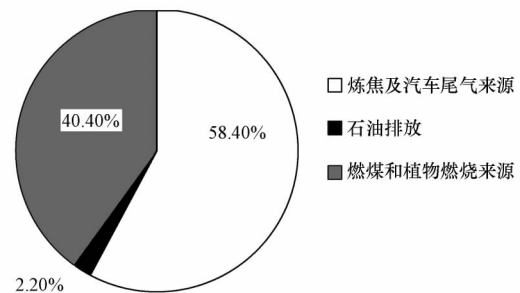


图 5 不同来源的 PAHs 对珠江三角洲水体中 PAHs 的贡献比例

Fig.5 Average contributions of different sources to the total loading of PAHs in surface water of the Pearl River Delta

4 结论(Conclusions)

珠江广州河段及东江东莞河段所采集的水样中,多环芳烃总量在春夏两个季节存在一定的差异;溶解相和颗粒相多环芳烃浓度在春季样品中高于夏季样品.有机质含量及富营养化程度对 PAHs 的分布具有重要作用.由多环芳烃在水/颗粒物间的有机碳归一化分配系数($\log K_{oc}$)与辛醇/水分配系数($\log K_{ow}$)间的线性自由能方程发现,春夏两季该区域 PAHs 在固液两相中的分配是一个由水相向颗粒相吸附的过程,并且夏季 PAHs 更趋于达到在颗

颗粒物上的吸附平衡. 多环芳烃来源分析的结果表明, 珠江广州河段及东江东莞河段水体中 PAHs 主要来源于石化燃料、煤和生物质的混合燃烧, 并且在春夏两季均无明显差别.

责任作者简介: 冉勇 (1963—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事水、陆环境中持久性有机污染物的来源、迁移、转化和归宿等研究. E-mail: yran@gig.ac.cn.

参考文献 (References):

- Budzinski H, Jones I, Bellocq J, *et al.* 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary [J]. *Marine Chemistry*, 58(1/2): 85–97
- Cailleaud K, Forget-Leray J, Souissi S, *et al.* 2007. Seasonal variations of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoida, copepoda) (Part 1: PCBs and PAHs) [J]. *Chemosphere*, 70(2): 270–280
- Countway R E, Dickhut R M, Canuel E A. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary [J]. *Organic Geochemistry*, 34(2): 209–224
- Deng H M, Peng P A, Huang W L, *et al.* 2006. Distribution and loadings of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xijiang River in Guangdong, South China [J]. *Chemosphere*, 64(8): 1401–1411
- Greenberg A E, Clescerl L S, Eaton A D 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th ed) [M]. Washington, DC: American Public Health Association
- Grimmer G, Jacob J, Naujack K W. 1983. Profile of the Polycyclic Aromatic-Compounds from Crude Oils 3. Inventory by Gcgc Ms-Pah in Environmental Materials [J]. *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, 314(1): 29–36
- Guitart C, Garcia-Flor N, Bayona J M, *et al.* 2007. Occurrence and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal surface microlayer [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 54(2): 186–194
- Guo W, He M C, Yang Z F, *et al.* 2009. Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Daliao River water system in dry season, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2/3): 1379–1385
- Guo W, He M C, Yang Z F, *et al.* 2011. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xihe River, an urban river in China's Shenyang City: Distribution and risk assessment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2/3): 1193–1199
- Gustafson K E, Dickhut R M. 1997. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in southern Chesapeake Bay surface water: Evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentrations [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(3): 452–461
- Haftka J J H, Govers H A J, Parsons J R. 2010. Influence of temperature and origin of dissolved organic matter on the partitioning behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(5): 1070–1079
- Harrison R M, Smith D J T, Luhana L. 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK [J]. *Environmental Science & Technology*, 30(3): 825–832
- Lammel G, Klanova J, Kohoutek J, *et al.* 2009. Observation and origin of organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in the free troposphere over central Europe [J]. *Environmental Pollution*, 157(12): 3264–3271
- Li H, Ran Y. 2012. Distribution and bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and fishes [J]. *The Scientific World Journal*, 2012: 632910, doi: 10.1100/2012/632910
- Luo X J, Mai B X, Yang Q S, *et al.* 2004. 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]. *Marine Pollution Bulletin*, 48(11/12): 1102–1115
- 罗孝俊, 陈社军, 麦碧娴, 等. 2008. 多环芳烃在珠江口表层水体中的分布与分配 [J]. *环境科学*, 29(9): 2385–2391
- 马晓轩, 冉勇, 孙可, 等. 2007. 珠江水系两条重要河流水体中悬浮颗粒物的有机污染物含量 [J]. *生态环境*, 16(2): 378–383
- Park J S, Wade T L, Sweet S T. 2002. Atmospheric deposition of PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides to Corpus Christi Bay, Texas [J]. *Atmospheric Environment*, 36(10): 1707–1720
- Schrap S M, Haller M, Kopperhuizen A. 1995. Investigating the influence of incomplete separation of sediment and water on experimental sorption coefficients of chlorinated benzenes [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14(2): 219–228
- Smith K E C, Thullner M, Wick L Y, *et al.* 2011. Dissolved organic carbon enhances the mass transfer of hydrophobic organic compounds from nonaqueous phase liquids (NAPLs) into the aqueous phase [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(20): 8741–8747
- Taipale S, Kankaala P, Jones R I. 2007. Contributions of different organic carbon sources to *Daphnia* in the pelagic foodweb of a small polyhumic lake: Results from mesocosm (DIC)-C-13-additions [J]. *Ecosystems*, 10(5): 757–772
- Voice T C, Rice C P, Weber W J. 1983. Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 17(9): 513–518
- Wang J Z, Guan Y F, Ni H G, *et al.* 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the pearl river delta (China):

- Concentrations , fluxes , and fate [J]. *Environmental Science & Technology* , 41(16) : 5614-5619
- Wang J Z , Nie Y F , Luo X L , *et al.* 2008. Occurrence and phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the Pearl River Delta , China [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 57(6/ 12) : 767-774
- Wang L L , Yang Z F , Niu J F , *et al.* 2009. Characterization , ecological risk assessment and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in water column of the Yellow River Delta , one of the most plenty biodiversity zones in the world [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 169(1/3) : 460-465
- Wu Y L , Wang X H , Li Y Y , *et al.* 2011. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait , China [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 63(5/12) : 459-463
- Yunker M B , Macdonald R W , Vingarzan R , *et al.* 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. *Organic Geochemistry* , 33(4) : 489-515
- Zhang K , Liang B , Wang J Z , *et al.* 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream riverine runoff of the Pearl River Delta , China: An assessment of regional input sources [J]. *Environmental Pollution* , 167: 78-84
- Zhang X L , Tao S , Liu W X , *et al.* 2005. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach [J]. *Environmental Science & Technology* , 39(23) : 9109-9114