第 24 卷第 1 期
2004 年 1 月

环 境 科 学 学 报
ACTA SCIENTIAE CIRCUMSTANTIAE

Vol. 24 ,No. 1
Jan. ,2004

文章编号:0253-2468(2004)01-0050-06　　中图分类号:X832　　文献标识码:A

厦门西港表层海水中多环芳烃(PAHs)的含量、组成及来源

田　蕴[1],郑天凌[1,2],王新红[2]　(1.厦门大学生命科学学院应用与环境微生物研究所,厦门　361005;2.厦门大学海洋环境科学国家教育部重点实验室,厦门　361005)

摘要:通过 3 个航次对厦门西港表层海水中 16 种优先监控的 PAHs 的污染状况进行不同季节的连续调查.结果表明:表层海水中 PAHs 的含量与组成具有明显的时间差异.在 4 月和 10 月的 PAHs 含量较 7 月高;PAHs 的组成在 4 月以 2 环的萘为优势组分,在 7 月以 3 环的苊烯为优势组分,10 月以 4 环的[illegible]为优势组分.分析 3 个航次的调查结果发现:厦门西港表层海水中的 PAHs 主要来源于石油类物质的输入.厦门西港表层海水中各种 PAHs 的含量与国际生物学组织或国家制定的评价水生生物暴露于水体的安全食用标准相比虽未超标,但个别组分如蒽、苯并[a]芘的含量已达到生态毒理评价标准.

关键词:多环芳烃;表层海水;厦门西港

Concentration, composition and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Xiamen Harbor

TIAN Yun[1], ZHENG Tianling[1], WANG Xinhong[2]　(1. School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen　361005; 2. Environmental Science Research Centre, Key Lab. of Mar. Environ. Sci. of M. E Xiamen University, Xiamen　361005)

Abstract: An investigation on levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water of Xiamen Harbor has been conducted on spring, summer and autumn cruises in 2001 and at six locations. The results showed that the concentration and composition of PAHs in the surface water were variable. The pollution levels of PAHs in April and October were higher than that in July concentrations of total. PAHs in the surface water were mainly dominated by naphthalene (2 rings) in April, acenaphthene (3 rings) in July and chrysene (4 rings) in the October. The concentrations of anthracene and benzo(a)pyrene in surface water was higher than the toxicity guidelines. The origin of PAH pollution in surface water of Xiamen Harbor was mostly petrogenic.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); surface water; Xiamen Harbor

多环芳烃(PAHs)是一类广泛分布于海洋环境中的含有 2 个苯环以上的有毒有害污染物,主要来源于人类活动和能源利用过程,如石油、煤、木材等的燃烧过程,石油及石油化工产品的生产过程,海上通过地面径流、污水排放及机动车辆等燃料不完全燃烧后的废气随大气颗粒的沉降进入海洋环境中[1].厦门西港号称"厦门人的生命线",集航运、旅游、养殖、纳污多功能为一体,随着海上运输业的蓬勃发展,厦门港以及博坦码头年吞吐量逐年增加,给海洋环境带来很大的压力,海域的油污染亦呈增加趋势.厦门已被评为东南亚海洋环境示范区之一,对其进行环境污染与治理的研究显得十分重要.本文通过 3 个航次对厦门西港海区表层海水中 16 种优先监控的 PAHs 的含量、组成进行调查研究,以探明 PAHs 在厦门西港表层海水中的污染水

收稿日期:2003-02-24;**修订日期**:2003-05-26

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 30070157);华东师范大学河口海岸动力沉积和动力地貌综合国家重点实验室开放课题基金(2002—2003)

作者简介:田　蕴(1967—),女,讲师(博士) tianyun_xmu@263.net

平及污染物的主要来源,旨在为近海海域有机污染的治理提供科学依据.

1　材料与方法

1.1　采样站位

采样站位如图 1 所示:S1 号站位靠近厦大白城浴场;S2 号站位靠近嵩屿电厂;S3 号站位靠近[illegible]湖排污口;S4 号站位靠近东渡码头;S5 站位靠近宝珠屿养殖区;S6 站位靠近马銮湾养殖区.

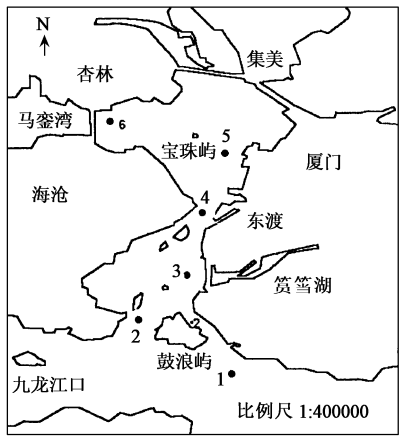


图 1　厦门西海域采样站位

Fig. 1　Illustration sampling stations

1.2　样品的采集

所有盛装样品的容器均在采样前经重铬酸钾浸泡—自来水—MilliQ 水—HPLC 级甲醇荡洗,封存.表层海水采用有机玻璃采水器采集 0.5 m 深海水.水样在采集后马上运回实验室,24 h 内进行前处理.3 个航次的采样时间分别为:2001-04-13、2001-07-10、2001-10-08.除第 3 个航次因为台风被耽搁 2 d 外,其余航次的采样时间均为当月的农历二十.

1.3　水样的前处理

水样的前处理采用液-液萃取法.取 1 L 水样倒入分液漏斗,加入 10 μL 的替代物(surrogate)及 100 mL 的二氯甲烷萃取一次,然后分别加入 50 mL 的二氯甲烷再萃取两次,合并萃取液,经无水硫酸钠干燥后浓缩上机[2,3].同时作一个加入替代物 surrogate 的全程空白实验和 1 个样品的平行样,以评价实验过程中存在的人为有机污染状况及分析方法的标准度.多环芳烃标样为 16 种 PAHs 的混标,购于 Supecotol 公司.

表 1　厦门西港表层海水中 PAHs 含量(ng/L)(2001 年 4 月)

Table 1　Concentration of PAHs in surface water (ng/L) of Xiamen HarHor (April, 2001)

PAHs	S1	S2	S3	S4	S5	S6
萘	62.5	1954.3	200.0	336.1	218.0	618.3
苊	ND	13.9	45.3	5.9	1.5	6.6
苊烯	ND	21.3	23.1	16.9	17.7	13.7
芴	3.3	129.8	139.7	4.5	13.0	2.7
菲	26.7	13.8	11.4	11.5	8.8	15.9
蒽	ND	2.1	1.7	0.8	ND	2.7
荧蒽	4.5	1.5	1.0	1.4	1.4	2.6
芘	3.2	1.4	0.9	1.3	0.9	1.7
苯并(a)蒽	ND	ND	ND	ND	ND	ND
[illegible]	ND	ND	ND	ND	ND	ND
苯并(b) 荧蒽	1.5	1.6	ND	ND	1.2	1.2
苯并(k) 荧蒽	0.7	0.9	ND	ND	0.4	0.6
苯并(a)芘	1.0	0.7	ND	ND	0.8	0.6
茚嘧芘	ND	ND	ND	ND	2.1	3.8
二苯并(a,h)蒽	ND	ND	ND	ND	1.7	3.7
苯并(ghi)[illegible]	ND	ND	ND	ND	2.0	2.9
16PAHs 总量	103.4	2141.1	423.0	378.4	269.6	676.9
2-3 环 PAHs 含量(%)	89.5	99.7	99.6	99.3	96.1	97.5

注:ND 表示未检出

1.4　仪器分析条件

PAHs 分析用 HP 6890 Plus 气相色谱仪,配以 HP5973 型质谱检测器(MSD).

色谱柱:30 m ×0.25 mm ×0.25 μm HP-5MS 低流失毛细管柱;程序升温:60 ℃保持 2 min,以 10 ℃/min 升至 120 ℃,再以 4 ℃/min 升至 300 ℃,保持 10 min;载气:高纯氦,流速 1 mL/min;扫描模式:SIM;扫描质量范围:30—550;进样量:HP7683 自动进样器,无分流进样 2 μL;数据的采集和处理:HP3365 化学工作站.

表 2 厦门西港表层海水中 PAHs 含量(ng/L)(2001 年 7 月)

Table 2 Concentration of PAHs in surface water (ng/L) of Xiamen Harbor (July, 2001)

PAHs	S1	S2	S3	S4	S5	S6
萘	4.2	20.1	7.5	5.0	1.4	2.0
苊	4.5	4.8	5.6	4.1	2.8	4.0
苊烯	27.9	383.8	96.1	124.8	105.8	35.4
芴	10.1	50.2	25.4	24.8	23.3	12.3
菲	4.2	25.1	24.0	7.6	3.2	13.6
蒽	ND	8.5	6.3	3.0	ND	ND
荧蒽	2.6	4.2	5.0	1.8	2.3	2.8
芘	2.8	4.7	6.2	2.0	2.6	3.0
苯并(a)蒽	31.3	ND	ND	10.8	ND	ND
[illegible]	20.5	20.6	52.7	19.7	32.2	17.9
苯并(b)荧蒽	4.8	3.3	2.3	2.5	1.3	1.1
苯并(k)荧蒽	5.6	5.0	1.8	3.3	0.9	0.4
苯并(a)芘	6.7	5.2	2.0	2.7	1.4	1.0
茚并芘	7.5	5.6	3.2	5.3	4.7	1.6
二苯并(a,h)蒽	8.5	5.9	3.3	7.0	2.4	2.1
苯并(ghi)[illegible]	3.7	4.3	1.8	4.2	2.3	1.7
16PAHs 总量	144.8	551.2	243.0	228.7	186.6	99.0
2-3 环 PAHs 含量(%)	35.2	89.4	67.9	74.0	73.2	67.9

注:ND 表示未检出

表 3 厦门西港表层海水中 PAHs 含量(ng/L)(2001 年 10 月)

Table 3 Concentration of PAHs in surface water (ng/L) of Xiamen Harbor (Oct., 2001)

PAHs	S1	S2	S3	S4	S5	S6
萘	29.4	38.6	52.5	5.2	38.3	39.1
苊	1.3	ND	2.1	ND	ND	ND
苊烯	7.2	18.3	28.3	22.0	13.4	9.9
芴	5.1	7.0	17.0	4.9	4.8	5.0
菲	21.1	37.2	3.0	21.7	24.3	24.4
蒽	1.4	ND	1.0	3.1	2.9	1.2
荧蒽	ND	ND	ND	ND	ND	ND
芘	29.9	14.2	26.7	7.6	10.6	10.5
苯并(a)蒽	4.6	4.8	11.0	3.9	6.1	6.1
[illegible]	60.3	80.2	133.1	72.9	94.4	84.2
苯并(b)荧蒽	6.1	12.3	21.7	9.8	12.2	10.0
苯并(k)荧蒽	1.6	6.6	11.6	5.8	5.8	5.4
苯并(a)芘	5.5	9.6	23.4	11.2	14.6	14.2
茚并芘	29.0	40.3	59.5	34.0	33.0	29.6
二苯并(a,h)蒽	18.1	29.5	34.0	25.3	22.6	18.7
苯并(ghi)[illegible]	21.2	35.0	53.8	31.7	29.5	26.7
16PAHs 总量	241.7	333.7	478.8	259.1	312.5	284.9
4-6 环 PAHs 含量(%)	68.8	69.7	72.3	78.0	73.2	72.1

ND 表示未检测到

2 结果与讨论

2.1 表层海水中 PAHs 的含量与分布

3 个航次调查所获得的厦门西港表层水中 16 种 PAHs 的含量列于表 1、表 2、表 3. 在 4 月表层海水中 PAHs 含量为 103.4—2141.1 ng/L,平均值为 665.4 ng/L,最高值出现在 S2 号站位;7 月表层海水中 PAHs 含量为 99.0—551.2 ng/L,平均值为 242.2 ng/L,最高值也是出现在 S2 号站,可能与该站位靠近嵩屿电厂并位于主航道有关. 10 月表层海水中 PAHs 含量为 241.7—478.8 ng/L,平均值为 318.45 ng/L,最高值出现在位于[illegible]湖排污口的 S3 号站位. 比较 3 个航次的调查结果可以看出,厦门西港表层海水中 PAHs 总量在 4 月和 10 月较高,7 月相对较低. 这可能与 7 月航次正处于福建沿海的休鱼期,海上船运减少有关. 另外,由于 7 月份与 4 月和 10 月相比,气温高光照强,低分子量 PAHs 易挥发和光降解,而可能使检测到的 PAHs 含量较低.

2.2 表层海水中 PAHs 的组成特征

研究表明,在一定海域内,PAHs 的含量会受到诸如水动力、溶解力、吸附力、颗粒大小及季节变化等因素的影响[4]. 比较不同航次各站位的组分分布可以看出,厦门西港表层海水中 16 种 PAHs 的组成存在明显的时间差异. 不同站位表层海水中 16 种 PAHs 的组成比例如图 2 所示,同时从 3 个航次的调查结果(表 1—表 3)可以看出,在 4 月厦门西港表层海水中能检测的 PAHs 以 2 环的萘为优势组分,在各站位的含量最高(62.5—1954.3 ng/L). 在 7 月的表层海水中检测到的 PAHs,除 S1 号站位外,其余的站位以 2—3 环的 PAHs 为主,占 PAHs 总量的 67.9%—89.4%. 但与 4 月不同的是,除 S1 站位外,各站位均以 3 环的苊烯

的含量最高(35.4—383.8 ng/L). S1 站位的表层海水中能检测到的 PAHs 以 4—6 环的为主,占 PAHs 总含量的 64.8 %,16 种 PAHs 中以苯并(a)蒽的含量最高,值为 31.3 ng/L. 另外,在各站位的表层海水中均检出[illegible],并且含量偏高为 19.7—52.7 ng/L,而在 4 月未检出. 在 10 月,厦门西港表层海水中检出的 PAHs 是以 4—6 环的为主,占 PAHs 总含量的 68.8 %—78.0 %,各站位均以 4 环的[illegible]为优势组分,含量为 60.3—133.1 ng/L.

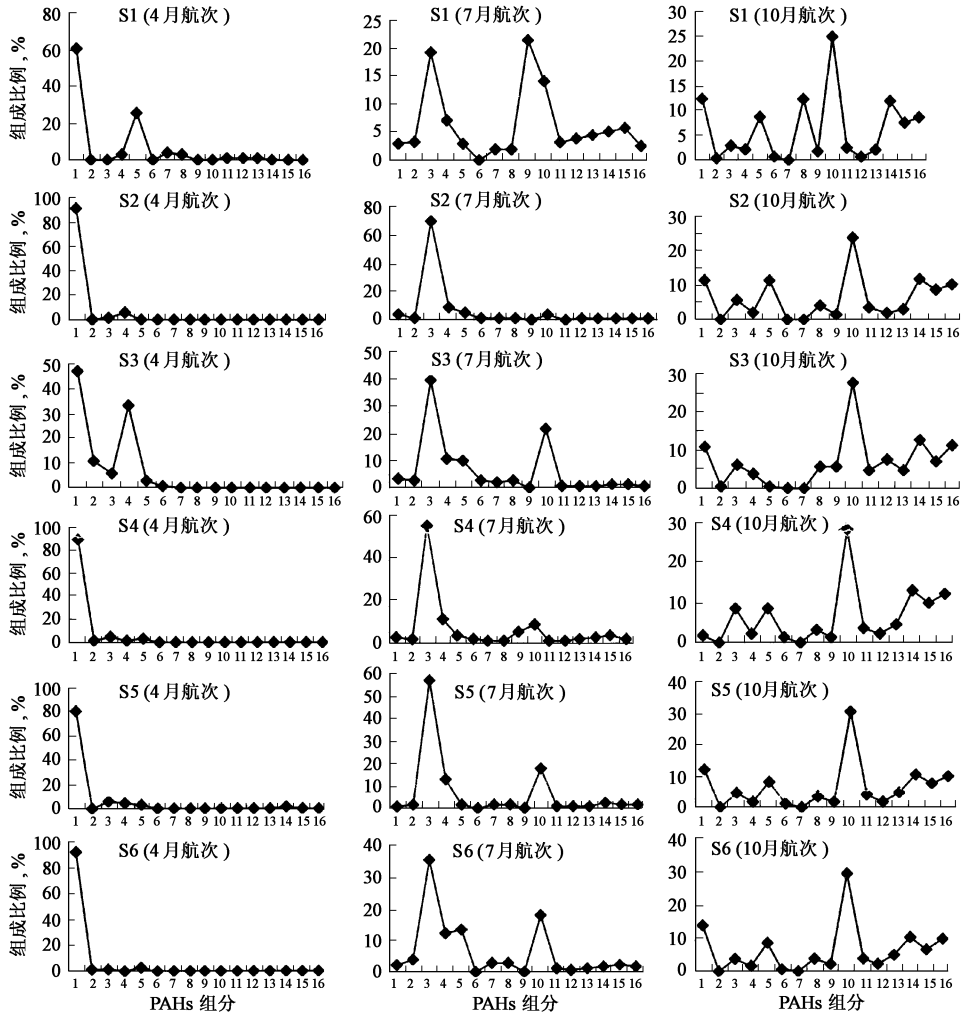


图 2　不同站位表层海水中 16 种多环芳烃的组成比例

(PAHs 组分分别为:1. 萘,2. 苊,3. 苊烯,4. 芴,5. 菲,6. 蒽,7. 荧蒽,8. 芘,9. 苯并(a)蒽,10.[illegible],11. 苯并(b)蒽,12. 苯并(k)蒽,13. 苯并(a)芘,14. 茚并芘,15. 二苯(a,h)并蒽,16. 苯并(ghi)[illegible])

Fig. 2　The composition of PAHs in surface water of Xiamen Harbor

这种不同时期 PAHs 组分分布的差异,预示着厦门西港表层海水中 PAHs 在不同时期存在不同的污染来源. 但是比较不同站位在同一航次的组分特征,可以发现在同一调查时间,各站位 16 种 PAHs 在表层海水中具有相似的分布特征,这也预示着在同一时期厦门西港表层海水中的 PAHs 存在着相似的污染来源.

2.3 表层海水中 PAHs 的来源分析

由于低分子量(LMW, 2—4 环 PAHs) PAHs 主要来源于石油及其产品,尤其是精练油产品,基本是低分子量 PAHs 及烷基化 PAHs 组成;而矿物燃料燃烧及工业活动等焦化过程是亲体 PAHs 及高分子量(HMW,5—6 环 PAHs) PAHs 的主要来源. 因此,可将低分子量与高分子量 PAHs 的比率(LMW/HMW)作为考察 PAHs 来源的指标[5-7]. LMW/HMW 的值 > 1,指示 PAHs 主要来源于石油污染;LMW/HMW 的值 < 1 指示 PAHs 主要来源于燃烧. 但是在表层海水中一些低分子量的 PAHs 如萘、苊、苊烯等具有相对高的挥发性,且易被光降解[8],因而在环境的含量很不稳定. 仅以 LMW/HMW 单一的指标并不能全面指示 PAHs 的来源. 菲(Phe)和蒽(An)互为同分异构体,由于它们的理化性质、在环境中的行为不同,而使二者的比值可以作为判断 PAHs 来源的信息[9]. 菲较蒽具有更高的热力学稳定性,Phe/An 比值高(> 10)表明 PAHs 来源于石油污染,Phe/An 比值低(< 10)表明 PAHs 来源于燃烧[10]. 本文中 LMW/HMW、Phe/An 比值列于表 4.

在 4 月 LMW/HMW 的值很高,7 月这两个比值比 4 月要低,但除 S1 站位外,其他站位的比值均大于 1. 因此可以推断 4 月厦门西港表层海水中的 PAHs 主要来源于石油类物质的输入,如:港口运作、机动船的含油废水排放、工业废水及市政污水所输入的石油类物质. 在 10 月各站位 LMW/HMW 的值均小于 1,Phe/An 的值为 3.0—20.3,表明 10 月厦门西港表层海水中的 PAHs 可能有多种来源. S3 站位靠近[illegible]湖排污口,PAHs 污染可能来自城市居民生活燃气和燃煤以及生活污水;S4 站位位于船运码头,PAHs 污染可能与该区燃料油的燃烧及泄漏有关;S5 站位一边靠近宝珠屿养殖区一边靠近油码头,该区 PAHs 污染可能来源机动船的含油废水排放及汽、柴油的燃烧.

表 4 LMW/HMW、Phe/An 比值

Table 4 Ratios of LMW/HMW and Phe/An

站位	S1			S2			S3			S4			S5			S6		
航次	4	7	10	4	7	10	4	7	10	4	7	10	4	7	10	4	7	10
LMW/HMW	31.3	0.62	0.77	668	10.1	0.53	NC	3.63	0.38	NC	3.11	0.33	31.8	3.13	0.43	51.8	2.82	0.23
Phe/An	NC	NC	15.1	6.6	2.95	NC	6.7	3.8	3	14.4	NC	7	NC	NC	8.38	5.89	NC	20.3

NC 表示由于没有检测到蒽或其他组分而使比值无法计算

2.4 厦门西港表层海水中 PAHs 的污染水平

水体中 PAHs 污染可导致鱼类及贝类的富集,进而影响食用者的身体健康. 国际生物学组织或国家因此制定了评价水生生物暴露于水体的安全食用标准[3]. 厦门西港表层海水中各种 PAHs 的含量与此相比虽未超标,但个别组分如蒽、苯并[a]芘的含量已达到生态毒理评价标准(表 5).

表 5 国际生物学组织或国家制定的评价水生生物暴露于水体的安全食用标准(μg/L)

Table 5 Safety guidelines of hydrophytic organisms exposure to PAHs as proposed by international biology organization

PAHs	爱尔兰	加拿大	美国	丹麦	奥斯罗和巴黎委员会	本研究		
	最大允许浓度	水质量评价标准	环境质量标准	水质量评价标准	生态毒理评价标准	4 月	7 月	10 月
蒽		0.12		0.01	0.005 - 0.05	0.001	0.005	0.003
苯并[a]蒽	0.2					ND	0.007	0.006
苯并[a]芘	0.1	0.008			0.01 - 0.1	0.0005	0.003	0.014

续表 5

PAHs	爱尔兰	加拿大	美国	丹麦	奥斯罗和巴黎委员会	本研究		
	最大允许浓度	水质量评价标准	环境质量标准	水质量评价标准	生态毒理评价标准	4 月	7 月	10 月
苯并[k]荧蒽	0.1					0.0004	0.003	0.005
苯并[ghi]北	0.02					0.0008	0.006	0.033
荧蒽	0.5				0.005 - 0.5	0.002	0.003	ND
萘		11.0		1.0	1.0 - 10.0	0.600	0.007	0.034
菲	2.0	0.8	4.6			0.020	0.013	0.022

ND 表示未检测到

3　小结

1) 厦门西港表层海水中 PAHs 的含量与组成具有明显的时间差异. 在 4 月和 10 月的 PAHs 含量较 7 月高;PAHs 的组成在 4 月以 2 环的萘为优势组分,在 7 月以 3 环的苊烯为优势组分,10 月以 4 环的[illegible]为优势组分.

2) 分析 3 个航次的调查结果发现:厦门西港表层海水中的 PAHs 主要来源于石油类物质的输入,但热解来源的 PAHs 不可忽视.

3) 厦门西港表层海水中各种 PAHs 的含量与国际生物学组织或国家制定的评价水生生物暴露于水体的安全食用标准相比虽未超标,但个别组分如蒽、苯并[a]芘的含量已达到生态毒理评价标准.

参考文献:

[1] Simpson C D, Mosi A A, Cullen W R. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial marine sediments from Kitimat Harbour, Canada[J]. The Science of the Total Environment, 1996, 181: 265—278

[2] Witt G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, 31: 237—248

[3] Law R J, Dawes V J, Woodhead R J, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in seawater around England Wales[J]. Marine Pollution Bulletin, 1997, 34(5),306—322

[4] Cerniglia C E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon: a review[J]. Biodegradation, 1992, 3: 351—368

[5] 袁东星,杨东宁,陈　猛,等. 厦门西港及闽江口表层沉积物中多环芳烃和有机氯污染物的含量及分布[J]. 环境科学学报,2001,21(1):107—112

[6] Sicre M A, Marty J C, Saliot A. Alphatic and aromatic hydrocarbons in the different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin[J]. Atmospheric Environment, 1987, 181: 265—278

[7] Wise S A, Benner B A, Byrd G D. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar standard reference material[J]. Analytical Chemistry, 1988, 60: 887—894

[8] Mill T, Mabey W R, Lan B Y. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water[J]. Chemosphere, 1981,10: 1281—1290

[9] Gschweng P M, Hites R A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States[J]. Gechimica et Cosmochimca Acta, 1981, 45: 2359—2367

[10] Soclo H H, Garrigues P H, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas[J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(5): 387—396