

【调查与研究】

# 九龙江河口区多环芳烃分布逸度模型和实测分析

柯宏伟<sup>1</sup>, 陈凯<sup>2</sup>, 赵雯璐<sup>1</sup>, 陈勉<sup>1</sup>, 林嫣<sup>1</sup>,  
刘萌阳<sup>1</sup>, 王俊<sup>1</sup>, 林静<sup>1,3</sup>, 蔡明刚<sup>1,2</sup>

(1. 厦门大学海洋与地球学院, 福建 厦门 361102; 2. 厦门大学海洋与海岸带发展研究院, 福建 厦门 361102; 3. 国家海洋局第三海洋研究所, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 于 2011 年 12 月(冬季)在厦门九龙江河口及西港采集 9 个表层海水水样,采用固相萃取—气质联用方法(SPE-GC-MS)分析其中 16 种多环芳烃含量。研究表明,总溶解态态  $\Sigma$ PAH 含量为 157.9 ~ 858.0 ng/L。在河口区,随着盐度升高,PAHs 含量逐渐降低。基于比值法分析,表明厦门九龙江及西港海域海水中的 PAHs 来源存在多种途径,呈现混合来源的态势。利用 LEVEL III 逸度模型研究菲、芘和苯并(a)芘在各介质间的分布以及水—气界面的交换通量。模拟结果与本文实测和文献中的实测值相吻合。在 16℃ 时,三种多环芳烃的大气沉降通量分别为 17.38、7.86 和 8.38  $\mu\text{g}/\text{day}/\text{m}^2$ 。其中菲在大气沉降中占主导地位,约三分之二。三种多环芳烃的大气沉降通量均随温度升高而减少。当温度高于 32℃ 时,苯并(a)芘开始从水体释放。

**关键词:** 多环芳烃; 溶解态; 分布; 来源; 九龙江河口; Level III 逸度模型

中图分类号: P734 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2016)02-0161-07

DOI:10.13634/j.cnki.mes.2016.02.001

## Distribution pattern of PAHs in Jiulong River Estuary by both measurement and simulation

KE Hong-wei<sup>1</sup>, CHEN Kai<sup>2</sup>, ZHAO Wen-lu<sup>1</sup>, CHEN Mian<sup>1</sup>, LIN Yan<sup>1</sup>,  
LIU Meng-yang<sup>1</sup>, WANG Jun<sup>1</sup>, LIN Jing<sup>1,3</sup>, CAI Ming-gang<sup>1,2</sup>

(1. College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. Coastal and Ocean Management Institute, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 3. Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The concentration of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of nine water samples, collected in the Jiulong River Estuary in December, 2011, were analyzed using the SPE-GC-MS method. The results showed that the concentration range of total dissolved PAHs ( $\Sigma$ PAHs) was from 157.9 to 858.0 ng/L. The horizontal distribution illustrated that the concentration of  $\Sigma$ PAHs decreased as salinity increased. Based on ratio analysis, PAHs have complicated sources. A Level III fugacity model was developed to simulate the multimedia fate of PAHs and to study the air-water exchange fluxes of three PAHs (phenanthrene, pyrene, benzo[a]pyrene) in the Jiulong River Estuary. The calculated concentration of PAHs was similar to that measured in this study or reported in earlier literature. At 16°C, the net atmosphere deposition fluxes of these PAHs were 17.38, 7.86 and 8.38  $\mu\text{g}/\text{day}/\text{m}^2$ . Phenanthrene was predominant in the atmospheric deposition. The net atmospheric deposition fluxes of these PAHs all decreased with tem-

收稿日期: 2015-10-18, 修订日期: 2015-12-24

基金项目: 国家自然科学基金(40776044); 福建省自然科学基金(2012J05078); 福建省杰出青年科学基金(2014J06014); 中央高校基  
本科研专项(20720140507)

作者简介: 柯宏伟(1978-) 男, 福建漳州人, 博士, 主要研究方向为污染物动力学, E-mail: Hongwei\_KE@xmu.edu.cn

通讯作者: 蔡明刚(1974-) 男, 教授, 主要从事海洋环境化学、海洋有机污染化学、海洋资源化学研究, E-mail: mgcai@xmu.edu.cn

perature. When the temperature was above 32.0°C, benzo[a]pyrene was released from the water into the air.

**Key words:** PAHs; dissolved phase; distribution; source; Jiulong River Estuary; Level III fugacity model

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) 是不完全燃烧过程的主要产物,由两环或者两环以上的苯环稠合而成。基于其性质和分子量,一般将其分为两类:一类是2~3环的芳烃,包括萘到蒽等一系列化合物,这些化合物沸点低,在水中的溶解度相对较高;另一类是4~6环的芳烃,包括荧蒽到茚并(1,2,3-c,d)芘等一系列化合物,这些化合物的沸点高,不易挥发<sup>[1]</sup>。PAHs作为一类非常重要的化学致癌和致突变物质,对人类健康和生态环境构成了巨大威胁,并且是持久性有机污染物 (persistent organic pollutant, POPs) 的研究热点之一<sup>[2-4]</sup>。

海洋中的 PAHs 主要来源于人为活动,包括化石燃料的不完全燃烧,城市废水和工业废水,石油裂解,农业径流,焦炭、炭黑和沥青的生产,煤的液化和气化过程,以及垃圾焚烧等<sup>[5-6]</sup>。因此,这些人为活动产生的 PAHs 可通过河流径流,大气降水,排污口和海上运输等途径进入海洋<sup>[7]</sup>。

在水生生态系统中,PAHs 可溶解于水中,也可吸附于水中的有机物 (dissolved organic matter, DOM) 和悬浮颗粒 (suspended particulate matter, SPM) 还可以埋藏在沉积物中<sup>[8]</sup>。由于 PAHs 有较低溶解度和蒸气压,部分 PAHs 很容易吸附与悬浮颗粒表面。从而随悬浮颗粒进入海水中,并沉降下来。所以,海洋生态系统成为 PAHs 一个非常重要的汇<sup>[9]</sup>。因此越来越多的研究关注海水中 PAHs 的分布和输运,以其获得人为活动对海洋环境变化的影响的重要信息。

逸度模型已广泛应用于多介质中有机物的归趋模拟。该模型主要由 Mackay 发展<sup>[10]</sup>,并已使用于 PAHs<sup>[11-12]</sup>。在中国,也已使用该模型模拟陆地及淡水系统下中 PAHs 的分布和输运<sup>[13-15]</sup>。但是,河口和沿岸地区 PAHs 的多介质归趋模拟仍较少<sup>[16]</sup>。

河口及港湾由于其特殊的地理位置和独特的水动力条件,成为 PAHs 等有机污染物的富集区<sup>[17-18]</sup>。厦门九龙江河口及西海域是福建省内受污染较为严重的海域,环境污染问题已引起诸多学者的重视<sup>[17,19-21]</sup>。本文以厦门九龙江河口及西海域为调查区域,对水体中 16 种 PAHs 的含

量、组成及来源等方面进行了研究,并利用 Level III 逸度模型模拟三种多环芳烃在水—气界面的交换通量。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样及前处理

基于九龙江河口的地貌及水文特征,本工作于 2011 年 12 月在厦门九龙江河口及西海域共布设 9 个采样点 (图 1)。该区域冬季水温约为 16°C,盐度约为 30。所有水样采集 4.0 L,装于事前洗净的棕色玻璃瓶内,在 4°C 冷冻存放,并运回实验室后 24 h 内进行样品前处理。

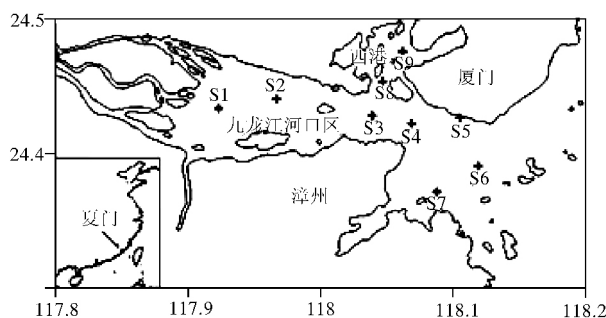


图 1 九龙江河口站位

Fig. 1 Sampling sites of Jiulong River Estuary

水样经 450°C 灼烧过的 GF/F 玻璃纤维滤膜 (GF/F, 0.75 μm, 142 mm) 过滤后,收集悬浮颗粒物即为颗粒相,滤后海水为溶解相。溶解相样品中加入一定量的 PAHs 回收率指示物标样 (内含 D<sub>8</sub>萘、D<sub>10</sub>蒽、D<sub>10</sub>菲、D<sub>12</sub>蒾、D<sub>12</sub>芘) 后,水相经固相萃取 (SPE) 装置以 6 mL/min 的速度通过已活化的 C18 萃取柱,用 20 mL 乙酸乙酯淋洗,并用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 除去其中水分。

乙酸乙酯、C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 等有机溶剂均为色谱纯 (TEDIA Inc., America); 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (分析纯,广东汕头市西陇化工厂) 使用前在马弗炉中 450°C 焙烤 5 h; PAHs 标准物质: 16 种优控 PAHs 标样 (内含萘、蒽、二氢蒽、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、蒾、二苯并(a,h)蒽、二苯并(a,h)芘、茚并(1,2,3-c,d)芘、二苯并(a,h)芘、二苯并(a,h)芘、二苯并(a,h)芘) 购自 Accustandards Inc. (New Heaven, CT, America); PAHs 回收率指示物标样 (内含 D<sub>8</sub>萘、D<sub>10</sub>蒽、D<sub>10</sub>菲、D<sub>12</sub>蒾、D<sub>12</sub>芘); PAHs 的

内标物: 六甲基苯, 均购于 Accustandards Inc. (New Heaven, CT, America)。

1.2 仪器分析

所有样品均用 Varian 3900/2100 T 型气质联用仪分析。

色谱柱: 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm HP-5 MS 低流失毛细管柱; 程序升温: 60℃ 保持 1 min, 以 10℃/min 升至 150℃, 保持 5 min, 再以 10℃/min 升至 280℃, 保持 15 min; 载气: 高纯氮, 柱流速为 1 mL/min; 扫描模式: SIM; 进样量: 进样 1 μL。

1.3 质量控制与质量保证(QA/QC)

整个分析过程通过方法空白来进行方法质量控制, 并用回收率指示物监测样品的制备和基质的影响。本研究溶解态样品中指示物的回收率分别为 D<sub>8</sub> 萘 (37 ± 5)%, D<sub>10</sub> 蒽 (49 ± 6)%, D<sub>10</sub> 菲 (51 ± 6)%, D<sub>12</sub> 蒾 (59 ± 5)%, D<sub>12</sub> 芘 (62 ± 2)%。

1.4 LEVEL III 逸度模型

采用 Level III 逸度模型来模拟九龙江河口多环芳烃多介质归趋。模型结构如图 2 所示, 所有过程均标注于图中。质量平衡方程如下:

$$\begin{aligned} \text{水相: } E_w + f_i(D_i + D_x) + f_A(D_V + D_Q + D_C + D_M) + f_S(D_R + D_T) \\ = f_W(D_V + D_W + D_J + D_Y + D_D + D_T) \end{aligned}$$

$$\text{沉积物相: } f_W(D_D + D_T) = f_S(D_R + D_T + D_S + D_B)$$

其中:  $f_i$  为水相输入的逸度  $f_A$   $f_W$   $f_S$  分别表示大气相, 水相和沉积物相的逸度;  $D_i$  表示主要运输过程的速率系数(见图 2)。各相的逸度容量  $Z_i$  和  $D_i$  值的计算方程(见表 1 和 2) 来源于 Mackay 的工作<sup>[10]</sup>。

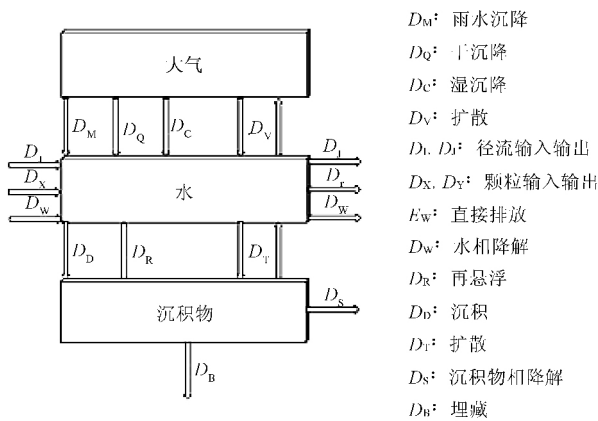


图 2 Level III 逸度模型框架

Fig. 2 Conceptual of Level III fugacity model

表 1 逸度容量  $Z_i$  计算方程

Tab. 1 Equations for fugacity capacities ( $Z_i$ ) (mol/m<sup>3</sup>Pa)

介质	方程
气相	$Z_{11} = 1/RT$
气溶胶相	$Z_{13} = 6 \times 10^6 (P^S RT) Z_1 = (1 - X_{13}) Z_{11} + X_{13} Z_{13}$
水相	$Z_{22} = 1/H$
水中悬浮颗粒相	$Z_{23} = O_{23} \rho_{23} K_{OC} / H \quad Z_2 = (1 - X_{23}) Z_{22} + X_{23} Z_{23}$
沉积物中间隙水相	$Z_{42} = 1/H$
沉积物相	$Z_{43} = O_{43} \rho_{43} K_{OC} / H \quad Z_4 = X_{42} Z_{42} + X_{43} Z_{43}$

表 2 传输速率系数  $D_i$  计算方程

Tab. 2 Equations for transfer rate coefficients ( $D_i$ )

传输过程	方程
气(1) - 水(2)	
扩散	$D_V = 1 / (1/k_{12}AZ_{11} + 1/k_{21}AZ_{22})$
干沉降	$D_Q = AU_Q v_Q Z_{13}$
湿沉降	$D_C = AU_R Q v_Q Z_{13}$
雨水	$D_M = AU_R Z_{22}$
水(2) - 沉积物(4)	
扩散	$D_T = 1 / (1/k_{24}AZ_{22} + L_4/B_4AZ_{22})$
沉积	$D_D = U_{DP}AZ_{23}$
再悬浮	$D_R = U_{RS}AZ_{43}$
埋藏	$D_B = U_{BS}AZ_{43}$
反应	
水相降解	$D_W = 0.693Ah_2Z_2/t_2$
沉积物降解	$D_S = 0.693Ah_4Z_4/t_4$
平流	
	$D_I = G_1Z_{22}$
	$D_X = G_1C_XZ_{23}$

模型参数包括化合物物理化学性质和环境参数, 具体见表 3 和 4。其中 Henry 系数, 蒸气压和溶解度数值为 25℃ 的值。而本文所研究区域的水温约为 16℃, 因此需对这些参数进行校正。温度校正采用 Paasivirta 方程<sup>[22]</sup>。并利用稳态近似来模拟 PAHs 的浓度及运输通量。本研究所获得的实测数据用于鉴定模型的可靠性。

表 3 菲、芘和苯并(a)芘的物理化学性质<sup>[10]</sup>

Tab. 3 Physical, chemical properties of phenanthrene, pyrene and benzo[a]pyrene<sup>[10]</sup>

	菲 PHE	芘 PYR	苯并(a)芘 BaP
分子式	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
分子量 ( $M_w$ )	178.2	202.3	252.3
熔点 ( $T_m$ )	101℃	156℃	175℃
蒸气压 (25℃) ( $P_s$ )	0.02 Pa	0.0006 Pa	$7 \times 10^{-7}$ Pa
溶解度 (25℃) ( $S$ )	1.1 g/m <sup>3</sup>	0.132 g/m <sup>3</sup>	0.0038 g/m <sup>3</sup>
水相降解半衰期 ( $t_2$ )	550 h	1700 h	1700 h
沉积物相降解半衰期 ( $t_4$ )	17000 h	55000 h	55000 h

表4 Level III 逸度模型的环境参数  
Tab.4 Parameters for Level III Fugacity Model

参数	单位	值	文献
界面面积 (A)	m <sup>2</sup>	1.54 × 10 <sup>8</sup>	[23]
水深 (h <sub>2</sub> )	m	6.1	[23]
沉积物厚度 (h <sub>4</sub> )	m	0.05	[10]
径流量 (G <sub>1</sub> )	m <sup>3</sup> /a	1.05 × 10 <sup>10</sup>	[24]
降雨量 (U <sub>R</sub> )	m <sup>3</sup> /a	1.33	[24]
沉降速率 (U <sub>DP</sub> )	g/m <sup>2</sup> /d	449.8	[25]
再悬浮速率 (U <sub>RS</sub> )	g/m <sup>2</sup> /d	6.03	[27]
埋藏速率 (U <sub>BS</sub> )	g/m <sup>2</sup> /d	12.96	[27]
水相中颗粒浓度 (C <sub>X</sub> )	mg/L	165	[25]
气溶胶浓度 (v <sub>Q</sub> )	μg/m <sup>3</sup>	161.31	[26]
水相固体密度 (ρ <sub>23</sub> )	kg/m <sup>3</sup>	0.090	[27]
沉积物相固体密度 (ρ <sub>43</sub> )	kg/m <sup>3</sup>	1.10 × 10 <sup>3</sup>	[27]
水相固体体积分数 (X <sub>23</sub> )		0.762	[28]
沉积物相固体体积分数 (X <sub>43</sub> )		0.0078	[29]
沉积物相化合物扩散距离 (L <sub>4</sub> )	m	5 × 10 <sup>-3</sup>	[10]
大气相水—气 MTC 系数 (k <sub>12</sub> )	m/h	1.00	[10]
水相水—气 MTC 系数 (k <sub>21</sub> )	m/h	0.01	[10]
水相水—沉积物 MTC 系数 (k <sub>24</sub> )	m/h	0.0004	[10]
干沉降速率 (U <sub>Q</sub> )	m/h	0.569	[10]
清楚率 (Q)		20000	[10]

表5 厦门九龙江河口区表层水体 PAHs 的含量

Tab.5 The concentrations of dissolved PAHs in the surface water of the Jiulong River Estuary, Xiamen

PAHs/ng · L <sup>-1</sup>	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
萘 (NAP)	52.0	60.9	120.8	78.0	29.7	122.4	30.0	83.2	80.3
芴 (ANY)	10.2	7.5	25.6	4.4	ND	74.6	22.8	29.1	1.1
二氢芴 (ANA)	82.7	55.6	58.3	34.1	28.5	69.1	38.4	20.1	1.8
芴 (FLU)	74.3	30.2	96.0	81.1	52.9	340.5	33.4	96.0	6.8
菲 (PHE)	70.4	45.1	60.4	53.1	30.0	158.8	41.7	65.1	25.2
蒽 (ANT)	10.1	9.6	8.1	8.7	5.0	18.6	ND	7.3	ND
荧蒽 (FLT)	27.3	22.8	19.7	4.3	12.5	23.2	21.2	23.6	11.9
芘 (PYR)	33.7	29.5	30.1	29.4	20.5	31.8	27.9	35.8	23.8
蒾 (CHR)	2.4	4.6	12.4	4.4	6.1	6.1	ND	ND	ND
苯并(a)蒽 (BaA)	9.2	10.0	11.1	9.4	7.7	12.9	7.4	65.1	7.0
苯并(b)荧蒽 (BbF)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.3	ND
苯并(k)荧蒽 (BkF)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23.6	ND
苯并(a)芘 (BaP)	ND	ND	ND	4.9	ND	ND	ND	35.8	ND
茚并(1,2,3-c,d)芘 (IPY)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
二苯并(a,h)蒽 (DBA)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
苯并(g,h,i)芘 (BPE)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
16 PAHs	372.2	275.7	442.4	311.6	192.8	858.0	222.7	374.4	157.9
2-3 rings PAHs (%)	80.5	75.8	83.5	83.2	75.8	91.4	74.6	80.3	72.9
4-6 rings PAHs (%)	19.5	24.2	16.5	16.8	24.2	8.6	25.4	19.7	27.1

注: ND 表示未检出

所有站位中,低环多环芳烃(lower-molecular-weight PAHs, LMW-PAHs)的含量均高于高环多环芳烃(higher-molecular-weight PAHs, HMW-PAHs)。而且 LMW-PAHs 的含量占总 PAHs 含量的 75% 以上。这是由于水体中悬浮颗粒吸附有机物, HMW-PAHs 疏水性大于 LMW-PAHs 大,易于吸附到颗粒上。因此,溶解态主要为 LMW-PAHs 而颗粒态中主要为 HMW-PAHs。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAHs 含量及分布

厦门九龙江河口及西海域溶解态样品中 PAHs 的含量如表 5 所示。表层水样溶解态 ΣPAH 含量变化范围为 157.9 ~ 858.0 ng/L。与国内外一些水域的分析结果相比,该研究海域的总态 ΣPAH 明显高于美国珍珠港(0.124 ~ 0.217 ng/L)<sup>[30]</sup>、波罗的海 Oder 河(2.0 ~ 3.4 ng/L)<sup>[31]</sup>、及胶州湾(0.1 ~ 3.5 ng/L)<sup>[32]</sup> 与北希腊(184 ~ 856 ng/L)<sup>[33]</sup> 相似,但低于同海域在 2001 年的报道值(6 960 ~ 26 900 ng/L)<sup>[19]</sup> 和枯季珠江虎门潮汐水道(11 360 ~ 34 338 ng/L)<sup>[34]</sup>。由此看来研究海域存在一定程度的 PAHs 污染。

### 2.2 表层水中 PAHs 的来源分析

采用菲/蒽(PHE/ANT)和荧蒽/芘(FLT/PYR)的比值对厦门九龙江及西海域水体中 PAHs 来源进行了分析。当 PHE/ANT > 10,说明 PAHs 为石油来源;PHE/ANT < 10 时,表明 PAHs 来源于化石燃料的不完全燃烧<sup>[35]</sup>。FLT/PYR > 1 时,PAHs 主要来源于高温热解过程,FLT/PYR < 1 时,则 PAHs 主要来源于石油输入<sup>[36-37]</sup>。由表 6

可以看出,除 7 号和 9 号站因没有检出蒽,无 PHE/ANT 值。其他站位的 PHE/ANT 均小于 10,说明是化石燃料的不完全燃烧。而所有站位

FLT/PYR 值均小于 1,说明是石油输入。说明厦门九龙江及西港海域海水中的 PAHs 来源存在多种途径,呈现混合来源的态势。

表 6 表层水中 PAHs 的 PHE/ANT 和 FLT/PYR 比值

Tab.6 The ratios of PHE/ANT and FLT/PYR in the surface water of the Jiulong River Estuary

比值	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
PHE/ANT	6.99	4.72	7.42	6.11	6.02	8.56	ND	8.93	ND
FLT/PYR	0.81	0.77	0.65	0.15	0.61	0.73	0.76	0.66	0.50

注: ND 表示无数据

### 2.3 模型结果

#### 2.3.1 含量分布

气相、水相和沉积物相中三种 PAHs(菲、芘、苯并(a)芘)的含量模拟结果见表 7。三种 PAHs 在气相、水相和沉积物相的含量均为沉积物相 > 水相 > 气相。这意味着沉积物是多环芳烃的最终归宿。在三种 PAHs 中菲的含量最高,这表明在环境中,LMW-PAHs 是 PAHs 的主要成分。这三种 PAHs 在气相、水相和沉积物相中的含量区别,主要是由于三者的物理化学性质不同,特别是 LMW-PAHs 相对于 HMW-PAHs 具有较大的挥发性和较小的疏水性。

#### 2.3.2 模型验证

模型的验证主要通过模拟结果与本研究 and 文献中的实测值进行比较。如表 7 所示,实测值和模拟结果有相似的分布比例。模拟结果均较小于实测浓度。这主要归结于模型忽略了某些过程及生物影响。例如,郭占荣等估算了九龙江河口区地下水输入为  $1.65 \times 10^8 \sim 1.83 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{d}$  [38]。因此 PAHs 可随地下水输入河口区,这是本模型所未考虑的。

水相中 PHE 的含量约占 52.7%,小于实测的 75%。这主要是因为大部分站位,高环 PAHs 的浓度低于检测限,并且实测值没有考虑颗粒态 PAHs 的影响。

表 7 16℃ 时菲、芘和苯并(a)芘的模拟结果

Tab.7 Calculated concentration and air-water exchange fluxes of phenanthrene, pyrene and benzo[a]pyrene at 16.0 °C

	PHE	PYR	BaP	
浓度	气相/ $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$	5.22 (0.10 ~ 13.31) <sup>a</sup>	0.15 (0.09 ~ 2.44)	0.16 (0.13 ~ 1.13)
	水相/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	74.09	35.45	30.98
	沉积物相/ $10^{-6}$	18.51 (4.48 ~ 34.91) <sup>b</sup>	9.32 (1.45 ~ 12.9)	2.3 (0.53 ~ 13.81)
通量	大气→水/ $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	17.39	7.86	0.42
	水→大气/ $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$1.81 \times 10^{-3}$	0	0
	净通量/ $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	17.38 (860) <sup>c</sup>	7.86 (780)	0.42

注: <sup>a</sup>数据来源于参考文献[39]; <sup>b</sup>数据来源于参考文献[26]; <sup>c</sup>数据来源于参考文献[40]

#### 2.3.3 水-气界面交换通量

水-气界面的交换决定了水体中 PAHs 的浓度和停留时间<sup>[41]</sup>。PAHs 交换通量的模拟结果也见表 7。三种 PAHs 的交换通量中,大气沉降均大于水体释放,净通量分别为 17.38, 7.86 和 0.42  $\mu\text{g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$ 。其中 PHE 占 67.7%,是沉降的主要成分。这是因为 PYR 和 BaP 的挥发性比 PHE 低,且溶解度也较 PHE 小,因此有更多的 PHE 进入水体中。

模拟结果小于采用 Whitman 双层模型的结果<sup>[40]</sup>。这主要是由于 Henry 系数的影响, Henry

系数随盐度的增加而增大,而本研究区域的盐度小于文献<sup>[42]</sup>中报道的盐度值。因此,Whitman 双层模型的结果可能高估了大气的沉降<sup>[43]</sup>。

温度也是一个影响 Henry 系数的主要参数<sup>[22]</sup>。本研究采用 Paasivirta 方程<sup>[22]</sup>对 Henry 系数进行了校正。温度和水-气界面交换净通量的关系见图 3。对于三种 PAHs,随温度增加均呈现指数下降的趋势。其中 PHE 和 BaP 的下降较为平缓,而 PYR 在温度小于 25℃ 时,迅速下降。特别指出,当温度高于 32℃ 时, BaP 的净通量变为负值,这表明此时 BaP 将从水体释放进入大气中。

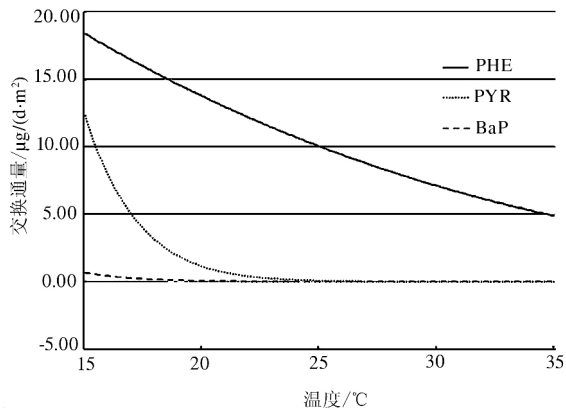


图3 菲、芘和苯并(a)芘的交换通量随温度变化(15~35°C)  
Fig. 3 The net atmosphere deposition fluxes for PHE, PYR and BaP in the temperature range from 15 to 35°C

本研究中,许多环境参数是多年的平均值,因此需要将环境参数的季节变化率考虑进去,从而获得交换通量随季节的变化情况。

### 3 结论

(1) 厦门九龙江河口及西海域水体中溶解态 $\Sigma$ PAH含量变化范围为157.93~857.97 ng/L。水平分布呈现出沿着冲淡水流向逐渐降低的趋势,即总体变化趋势表现为从河口向外海,PAHs含量随盐度的增加而逐渐降低的分布趋势。表明厦门九龙江是厦门沿岸海域PAHs主要输入途径之一。PAHs以2环、3环组分为主,溶解态约占 $\Sigma$ PAH的75%以上。

(2) 比值法分析结果表明多环芳烃来源于多种途径。而模型模拟结果在气相中PHE、PYR和BaP的浓度分别为5.1、0.15和0.16 ng/m<sup>3</sup>;水相中分别为74.09、35.45和30.98 ng/L,均落于本研究的实测结果范围内;沉积物中分别为18.51×10<sup>-6</sup>、9.32×10<sup>-6</sup>和2.3×10<sup>-6</sup>。水-气界面交换净通量分别为17.38、7.86和0.42 μg/(d·m<sup>2</sup>)。随着温度增加,交换通量均呈下降趋势。当温度大于32°C时,BaP开始从水体中释放进入大气。

### 参考文献:

[1] WITT G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 31(4): 237-248.  
[2] ALLSOPP M, JOHNSTON P. Unseen poisons in Asia: A review of persistent organic pollutant levels in South and Southeast Asia

and Oceania [M]. Exeter: University of Exeter, 2000: 9-42.

- [3] LOGANATHAN B G, KANNAN K. Global organochlorine contamination trends: an overview [J]. *Ambio*, 1994, 23(3): 187-191.  
[4] IWATE H, TANABE S, SAKAI N, et al. Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes [J]. *Environmental Pollution*, 1994, 85(1): 15-33.  
[5] MCVEETY B D, HITES R A. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: a mass balance approach [J]. *Atmospheric Environment*, 1988, 22(3): 511-536.  
[6] YIM U H, HONG S H, SHIM W J. Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the marine environment of Korea [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(1): 85-92.  
[7] GUO W, HE M, YANG Z, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(1): 93-104.  
[8] SHI Z, TAO S, PAN B, et al. Partitioning and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers in Tianjin, China [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 146(2): 492-500.  
[9] HAITZER M, HÖSS S, TRAUNSPURGER W, et al. Effects of dissolved organic matter (DOM) on the bioconcentration of organic chemicals in aquatic organisms—a review [J]. *Chemosphere*, 1998, 37(7): 1335-1362.  
[10] MACKAY D. Multimedia environmental models: the fugacity approach. New York: Lewis Publishers, 2001: 29-54, 145-184.  
[11] ARMITAGE J M, COUSINS I T, MARA H, et al. Empirical evaluation of spatial and non-spatial European-scale multimedia fate models: results and implications for chemical risk assessment [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, 9(6): 572-581.  
[12] HUANG L, BATTERMAN S A. Multimedia Model for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Nitro-PAHs in Lake Michigan [J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(23): 13817-13825.  
[13] TAO S, CAO H Y, LIU W X, et al. Fate modeling of phenanthrene with regional variation in Tianjin, China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(11): 2453-2459.  
[14] WANG C, FENG Y J, SUN Q F, et al. A multimedia fate model to evaluate the fate of PAHs in Songhua River, China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 164(1): 81-88.  
[15] XU F L, QIN N, ZHU Y, et al. Multimedia fate modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lake Small Baiyangdian, Northern China [J]. *Ecological Modelling*, 2013, 252: 246-257.  
[16] LIU S, LU Y L, WANG T Y, et al. Using gridded multimedia model to simulate spatial fate of Benzo[α]pyrene on regional scale [J]. *Environment International*, 2014, 63(1): 53-63.  
[17] 袁东星, 钟树明, 杨东宁, 等. 厦门西港和闽江口表层沉积

- 物中有机锡含量分布 [J]. 应用海洋学学报, 2001, 20(1): 91-95.
- [18] UENO D, IWATA H, TANABE S, et al. Specific accumulation of persistent organochlorines in bluefin tuna collected from Japanese coastal waters [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 45(1): 254-261.
- [19] MASKAOUI K, ZHOU J L, HONG H S, et al. Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China [J]. Environmental Pollution, 2002, 118(1): 109-122.
- [20] TIAN Y, LIU H J, ZHENG T L, et al. PAHs contamination and bacterial communities in mangrove surface sediments of the Jiulong River Estuary, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, 57(6): 707-715.
- [21] 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.
- [22] PAASIVIRTA J, SINKKONEN S, MIKKELSON P, et al. Estimation of vapor pressures, solubilities and Henry's law constants of selected persistent organic pollutants as functions of temperature [J]. Chemosphere, 1999, 39(5): 811-832.
- [23] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志(第八分册) [M]. 北京: 海洋出版社, 1993: 165-243.
- [24] 厦门市水利局. 厦门市 2011 年水资源公报 [EB/OL]. [http://sl.xm.gov.cn/slj\\_zfxxgk/slj\\_xxgkml/slj\\_tjxx1/slj\\_szygb/314860.htm](http://sl.xm.gov.cn/slj_zfxxgk/slj_xxgkml/slj_tjxx1/slj_szygb/314860.htm), 2012-08-25.
- [25] 方建勇, 陈坚, 张晓飞. 九龙江河口枯季沉降颗粒物及其地球化学组成研究 [J]. 沉积学报, 2011, 29(4): 761-766.
- [26] 刘佳, 祁士华, 李丰, 等. 九龙江流域土壤中多环芳烃分布、来源及风险评价 [J]. 中国科技论文, 2013(9): 896-901.
- [27] 洪清泉. 厦门湾海水-沉积物系统中 PCDD/Fs 的含量、多相分配及颗粒垂直通量研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2012: 112-120.
- [28] 蔡阿根, 李文权, 陈清花, 等. 厦门西港和九龙江口颗粒有机碳的研究 [J]. 海洋科学, 1998(5): 46-50.
- [29] 刘佳. 九龙江河口生态系统健康评价研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2008: 31-35.
- [30] LI K, WOODWARD L A, KARU A E, et al. Immunochemical detection of polycyclic aromatic hydrocarbons and 1-hydroxypyrene in water and sediment samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 419(1): 1-8.
- [31] WITT G, SIEGEL H. The consequences of the Oder flood in 1997 on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Oder River estuary [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(12): 1124-1131.
- [32] LI Q, XU X, LI X, et al. Determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstitial water by SPME-GC-MS [J]. Science in China B: Chemistry, 2006, 36(3): 202-210.
- [33] 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.
- [34] 杨清书, 欧素英, 谢萍, 等. 珠江虎门潮汐水道水体中多环芳烃的分布及季节变化 [J]. 海洋学报: 中文版, 2004, 26(6): 37-48.
- [35] SOCLO H H, GARRIGUES P, 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.
- [36] DOONG R-A, LIN Y-T. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan [J]. Water Research, 2004, 38(7): 1733-1744.
- [37] SICRE M A, MARTY J C, SALIOT A, et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin [J]. Atmospheric Environment, 1987, 21(10): 2247-2259.
- [38] 郭占荣, 黄磊, 袁晓婕, 等. 用镭同位素评价九龙江河口区的地下水输入 [J]. 水科学进展, 2011, 22(1): 118-125.
- [39] 叶翠杏, 王新红, 印红玲, 等. 厦门市不同功能区冬季 PM<sub>10</sub> 中多环芳烃的污染特征 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(9): 1532-1538.
- [40] 叶翠杏. 厦门海域海-气界面 PAHs 的变化特征研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2006: 56-59.
- [41] CHENG J O, KO F C, LEE C L, et al. Air-water exchange fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the tropical coast, Taiwan [J]. Chemosphere, 2013, 90(10): 2614-2622.
- [42] TSAPAKIS M, STEPHANOOU E G, KARAKASSIS I. Evaluation of atmospheric transport as a nonpoint source of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments of the Eastern Mediterranean [J]. Marine Chemistry, 2003, 80(4): 283-298.
- [43] NELSON E D, MCCONNELL L L, BAKER J E. Diffusive Exchange of Gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls across the Air-Water Interface of the Chesapeake Bay [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(7): 912-919.