

厦门西港表层沉积物中多环芳烃(PAHs)的含量、分布及来源 *

田 蕴 郑天凌[†] 王新红^{‡‡}

(厦门大学生命科学学院应用与环境微生物研究所 厦门 361005)

[†](厦门大学生命科学学院应用与环境微生物研究所;厦门大学海洋环境科学教育部重点实验室 厦门 361005)

^{‡‡}(厦门大学海洋环境科学教育部重点实验室 厦门 361005)

摘要 采用气相色谱与质谱联用(GC/MS)技术,通过3个航次对厦门西港沉积物中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,厦门西港沉积物中检出的PAHs均以4—6环的为主,其中荧蒽和芘在不同航次及不同站位均为优势组分。PAHs的总含量变化不明显,但高分子量的PAHs(5—6环)的含量却有升高的趋势。厦门西港沉积物中的PAHs主要来源于矿物的不完全燃烧,与1993年的调查结果相比,厦门西港沉积物中PAHs的含量有所减少,与国内外其他相似地区比较属中等水平。

关键词 多环芳烃(PAHs),表层沉积物,厦门西港

中图分类号 P734

多环芳烃(PAHs)作为海洋环境最严重的有机污染物,广泛分布于海洋环境中,由于其潜在的毒性、致癌性及致畸变作用(Stegeman *et al.*, 1991; Baird, 1995; 吴庆龙等, 1998),对人类健康和生态环境具有很大的潜在危害,已引起各国环境科学家的极大重视。港湾由于其特殊的地理位置,河流的输入、各种生活和工业废水的排入、空气中PAHs的沉降、海水的动力学作用引起的颗粒沉积,已成为PAHs主要的汇集地(Brown *et al.*, 1992; 郑天凌等, 2002)。因此研究污染物PAHs在河口、内湾海域中的含量分布、组成特征及来源,对掌握PAHs在滨岸带水环境中的行为,控制PAHs污染具有重大意义。本文以厦门西港为研究区域,在不同季节对该海区沉积物中16种优先监控的PAHs的含量、组成进行调查研究,以探明PAHs在厦门西港沉积物中的污染水平及污染物的主要来源,为建立生物修复策略提供重要的依据。

1 材料与方法

1.1 采样站位

根据厦门西港的主要污染源及水文地质等情况设计6个采样点(图1):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。

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。表层沉积物用抓斗采泥器采集。沉积物样品立即在-20℃下冷冻,分析前经冷冻干燥,研磨后过100目筛。

三个航次的采样时间为:第一个航次在2001年4月13日,第二个航次在2001年7月10日,第三个航次在2001年10月8日。

1.3 沉积物的前处理

称取沉积物样品20.0g,加入1g铜粉、20μl的替

* 国家自然科学基金资助项目,30070157号;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)资助。田 蕴,博士,讲师,E-mail:tianyun_xmu@263.net

1) 通讯作者,E-mail:wshwzh@jingxian.xmu.edu.cn

收稿日期:2003-02-16,收修改稿日期:2003-04-28



图 1 厦门西港采样站位

Fig. 1 Sampling stations in Xiamen Western Harbor

代物(surrogate)及100ml 2 1 (V/V)的二氯甲烷和甲醇,在50℃水浴恒温超声抽提30min,静置后吸出清液;再加入100ml 1 2 (V/V)的二氯甲烷和甲醇,恒温抽提30min静置,吸出清液。经净化-浓缩后过硅胶-氧化铝柱,再浓缩后上机。

1.4 仪器分析

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

色谱柱:30m×0.25mm×0.25μm HP-5MS低流失毛细管柱;程序升温:60℃保持2min,以10℃/min升至120℃,再以4℃/min升至300℃,保持10min;载气:高纯氦,流速1ml/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2μl;数据的采集和处理:HP3365化学工作站。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中PAHs的含量与分布

三个航次调查所获得的厦门西港沉积物中16种PAHs的检出浓度列于表1。在4月,沉积物中16种PAHs的总含量为105.3—5118.3ng/g,平均值为1318.1ng/g,最高值在S6站位;7月沉积物中PAHs的含量为683.6—2954.2ng/g,平均值为1261.5ng/g,最高值也是在S6站位;10月沉积物中PAHs的含量为564.1—2656.0ng/g,平均值为1103.6ng/g,最高值还是出现在S6站位。S6站位靠近厦门西港的马銮

湾养殖海区,该养殖区属于封闭式的养殖海域,三个航次的调查结果中,PAHs含量的最高值均出现在该站位,表明与其他站位相比靠近养殖区的沉积物中富集了更多的PAHs。

2.2 沉积物中PAHs的组成特征

三个航次的调查结果显示,厦门西港沉积物中能检出的PAHs均以4—6环的芳香物为主(表1)。在4月,各站位的沉积物中均以荧蒽的含量最高,浓度为26.0—2097.5ng/g;其次为芘,浓度为27.6—1888.7ng/g;并且这两个优势组分的最高值均出现在靠近马銮湾养殖海区的S6站位。在7月沉积物中检出的荧蒽和芘浓度还是很高,分别为138.1—1327.5ng/g和111.0—1060.1ng/g,最高值也是在S6站位,但PAHs的优势组分有所增加,如苯并(b)荧蒽(40.3—174.4ng/g)、苯并(a)芘(48.5—135.0ng/g)、苯并(ghi)芘(85.5—276.7ng/g)含量也都很高。这些高分子量的PAHs组分在4月份沉积物中有的并未检出。在10月,荧蒽和芘依然是16种PAHs中的优势组分,含量分别为141.7—939.0ng/g和120.7—866.9ng/g,最高值还是出现在S6站位。其他优势组分如苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘、苯并(ghi)芘的含量也很高,并且在一些站位吲哚芘的检出浓度很高,如在S6站位浓度为125.1ng/g,在S5站位为104.6ng/g,在S1站位为110.0ng/g。比较三个航次的调查结果发现,高分子量的PAHs(5—6环)的含量有升高的趋势。

2.3 沉积物中PAHs的来源分析

从化学结构来看,相同环数的PAHs的异构体中,呈直线型结构的PAHs分子凝聚程度小,有角度结构的PAHs分子凝聚程度大。有角度结构比直线型结构有较大的离域角,因而结构较稳定。可以根据同分异构体的比值,如菲/蒽、荧蒽/芘、苯并蒽/芘等来分析PAHs的来源(Budzinski *et al*, 1997; Sicre *et al*, 1987; Soclo *et al*, 2000)。Budzinski等(1997)的研究表明:沉积物中菲/蒽>10,指示多环芳烃的原油来源;菲/蒽<10指示多环芳烃的燃烧来源。Raoux等(1993)研究认为菲/蒽<10,荧蒽/芘>1指示PAHs的燃烧来源。Baumard等(1998)在研究中采用以菲/蒽(Phe/An)的比值对荧蒽/芘(Flu/Pyr)的比值作图,用两个标准参考值(SRM)来指示PAHs的来源。本研究中将三个航次不同站位检出的菲和蒽、荧蒽和芘的比值列于表2,发现除S4站位在7月荧蒽/芘=0.78,S5站位在7月菲/蒽=10.1以外,其他各点均在菲/蒽<10、荧蒽/芘>1的范围内。

表 1 厦门西港沉积物中 PAHs 浓度(ng/g 干重)(2001 年 4、7、10 月)

Tab. 1 Concentration of PAHs in sediments (ng/gDW) of Xiamen Western Harbor (April, July, Oct., 2001)

注: ND(not detected) 表示未检测到

可以推断厦门西港沉积物中 PAHs 主要来源于矿物的不完全燃烧,如柴油、汽油和煤的燃烧;认为位于

九龙江入海口的嵩屿电厂(60 万 kW)对厦门西港 PAHs 含量及分布特征的影响是不可忽视的。

表 2 菲和蒽、荧蒽和芘的比值

Tab. 2 Ratios of Phe/ An and Flu/ Py

站位 航次(月份)	S1			S2			S3			S4			S5			S6		
	4	7	10	4	7	10	4	7	10	4	7	10	4	7	10	4	7	10
Ph/ An	6.40	4.70	NC	4.27	NC	6.49	4.98	3.82	3.44	6.75	107	NC	NC	10.1	5.09	2.75	NC	3.89
Flu/ Py	1.38	1.35	1.11	1.14	1.24	1.22	1.08	1.11	1.05	1.16	0.78	1.19	0.94	1.13	1.15	1.11	1.25	1.08

注: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 厦门西港沉积物中 PAHs 的污染水平

表 3 列出了一些港口和内湾地区沉积物中 PAHs 的检出浓度。厦门西港沉积物中 PAHs 的含量分布在 105.3—5118.3ng/g(4 月)、683.6—2954.2ng/g(7 月)、564.1—2656.0ng/g(10 月),与 1993 年的调查结果:800—54000ng/g(张珞平等,1996)相比较,有所减少;与国内外其他类似地区相比,属中等水平。

表 3 PAHs 在世界各地沉积物中的含量 (ng/g)

Tab. 3 Concentrations of total PAHs (ng/g)
detected in sediments from the world

区域	PAHs 含量	参考文献
地中海罗纳三角区	1220—2430	Lipiatou <i>et al</i> , 1991
波罗地海芬兰湾	1220—3540	Kirso <i>et al</i> , 1990
东京湾及河口区	230—6000	余顺, 1998
San Francisco 湾	2944—29590	Pereira <i>et al</i> , 1996
墨西哥湾	5—15500	Maruy <i>et al</i> , 1997
美国 Boston 港	500—718000	Shiaris <i>et al</i> , 1986
法国 Ajaccio 港	20000	Baumard <i>et al</i> , 1998
香港维多利亚港	1200—14000	张珞平等, 1996
珠江口	408—10811	Mai <i>et al</i> , 2000
深圳湾	47—231	Connell <i>et al</i> , 1998
南中国海	25—275	Yang, 2000
厦门西港	800—54000	张珞平等, 1996
厦门西港	105.3—5118.3	本研究, 2001
	685.6—2954.2	
	564.1—2656.0	

根据 Long 等(1995)的研究,环境中 PAHs 的浓度若低于生物影响范围低值(Effects Range-Low, ER-

L) 4022ng/g, 对生物的毒副作用不明显;PAHs 的浓度若高于生物影响范围中值(Effects Range-Median, ER-M) 44792ng/g, 对生物会产生毒副作用。作者对厦门西港沉积物中 PAHs 污染水平的调查发现:虽然各站位中 PAHs 的含量低于美国国家环保局在 1993 年制定的关于荧蒽(3000ng/g)、苊(2400ng/g)和菲(2400ng/g)在沉积物中的质量标准(Tam *et al*, 2001),但在靠近马銮湾养殖海区的 S6 站位,荧蒽和苊的含量在三个航次的调查结果中均超出了生物影响低值(ER-L 为 600ng/g 和 665ng/g)(表 4),同时也超出了生物影响阈值(ISQV-low) (Chapman *et al*, 1999)。在 4 月,同样是在 S6 站位,苊、苊烯以及芴的含量也超出了 ER-L 值,说明具有不利的生物影响效应。

另外,根据 Long 等(1995)的研究,苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、䓛哚芘和苯并(ghi)芘没有最低安全值,也就是说,这几种 PAHs 在环境中只要存在就会对生物有毒副作用,而在作者的调查中发现这几种高分子量的 PAHs 在各站位均被不同程度地检出,并且在一些站位的含量有增加的趋势。如苯并(ghi)芘在各站位的检出浓度分别为:ND—115.8ng/g(4 月)、85.5—276.7ng/g(7 月)和 66.2—96.7ng/g(10 月);在 S6 站位的沉积物中,䓛哚芘在 4 月未检出,在 7 月其浓度为 10.3ng/g,而在 10 月检出浓度为 125.1ng/g。这表明这些存在于沉积物中的高分子量的 PAHs 对海洋生物具有潜在的毒副作用。厦门西港是一个半封闭的港湾,其西侧海域水流缓慢,水层中各种微小颗粒易于沉淀海底(林元烧等,2002),富集于沉积物表面的 PAHs 可以通过扩散、吸附、重悬浮等过程进入水体,因此,沉积物中的高分子量的 PAHs 会象“定时炸弹”一样,时刻威胁着水体安全,尤其在水产养殖区,成为养殖动物的食用安全隐患。

表4 厦门西港沉积物中PAHs的含量(ng/g干重)范围及中间值与沉积物中PAHs的毒性标准

Tab. 4 Concentration (ng/g DW) Range and Median of PAH compounds in sediments of Xiamen Western Harbor and toxicity guidelines

种类	毒性标准		中间值			范围		
	ER-L	ER-M	4月	7月	10月	4月	7月	10月
萘	160	2100	4.2	2.7	8.4	ND—21.4	0.9—10.8	2.0—27.2
苊	44	640	1.5	1.2	0.9	0.5—465.6	0.6—8.2	ND—3.2
苊烯	16	500	1.9	1.8	1.8	1.3—158.8	ND—2.2	ND—12.8
芴	19	540	6.4	3.4	7.2	4.6—202.3	ND—5.2	ND—24.2
菲	240	1500	103.1	83.4	95.5	ND—158.1	66.9—134.3	79.2—217.6
蒽	85	1100	15.3	17.5	17.9	2.2—57.5	ND—91.5	ND—56.0
荧蒽	600	5100	155.2	198.9	149.8	26.0—2097.5	138—1327.5	141.7—939.0
芘	665	2600	187.5	187.9	136.3	27.6—1888.7	110—1060.1	120.7—866.9
䓛	384	2800	7.0	1.9	2.2	ND—11.2	ND—88.2	ND—4.3
苯并(b)荧蒽		NA	7.0	114.2	153.4	3.0—14.8	40.3—165.1	ND—155.8
苯并(k)荧蒽		NA	4.4	ND	21.9	ND—10.3	ND	ND—43.8
苯并(a)芘	430	1600	10.6	96.6	60.4	4.8—19.4	52.7—141.9	44.8—87.3
吲哚芘		NA	3.6	58.8	93.7	ND—91.9	ND—12.9	ND—125.1
二苯并(a,h)蒽	63	260	5.1	10.7	22.7	ND—132.4	ND—31.7	ND—34.5
苯并(ghi)䓛		NA	15.6	112.0	89.4	ND—15.8	85.5—276.7	66.2—96.7
15PAHs	4022	44,792	528.4	891	861.5	105.3—5095	664.9—2925	564—2962.4

注:据Long等(1995)。ER-L为生物影响低值;ER-M为生物影响均值;NA为没有最低安全值;ND为未检出

3 结语

3.1 厦门西港沉积物中检出的PAHs均以4—6环的为主,其中荧蒽和芘在不同航次及不同站位均为优势组分。高分子量的PAHs(5—6环)含量有升高的趋势。

3.2 厦门西港沉积物中的PAHs主要来源于柴油、汽油和煤等矿物的不完全燃烧。

3.3 厦门西港沉积物中PAHs的含量与1993年的调查结果相比有所减少,与国内外其他相似地区相比属中等水平。

3.4 与其他站位相比,靠近马銮湾养殖区的S6站位受到PAHs污染较为明显,无论是16种PAHs总量还是优势PAH组分,在三个航次的调查中最高值都出现在该海区,并且荧蒽和芘在该海区沉积物中含量已超出生物影响低值,一些没有最低安全标准的高分子量PAHs也有检出。

参 考 文 献

- 吴庆龙,孔志明,陈开宁,1998.太湖主要入出湖河道非挥发性有机提取物致突变性分析.海洋与湖沼,29(5):514—519
余顺,1998.东京湾及河口区表层沉积物中的污染物行为的研究
.多环芳烃的行为及其来源.海洋环境科学,7(4):10—16
张培平,陈伟琪,林良牧,1996.厦门西港和香港维多利亚港表层沉

积物中多环芳烃的含量和来源分析.海洋学报,18(4):120—124

林元烧,曹文清,Sameer T等,2002.厦门西港甲藻孢囊种类和数量分布特征.海洋与湖沼,33(4):407—414

郑天凌,王斐,徐美珠等,2002.台湾海峡海域细菌产量、生物量及其在微食物环中的作用.海洋与湖沼,33(4):415—423

Baird C, 1995. Environmental Chemistry. New York: W H Freeman and Company, 276—278

Baumard P, Budzinski H, Garrigues P, 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of western Mediterranean Sea. Environment Toxicol Chem, 15: 765—776

Brown G, Maher W, 1992. The occurrence, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Georges River estuary. Australia Org Geochem, 18: 657—668

Budzinski H, Jones I, Bellocq J, 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gronde estuary. Mar Chem, 58: 85—97

Chapman P M, Allard P J, Vigers G, 1999. Development of sediment quality values for Hongkong Special Administration Region: A possible model for other jurisdictions. Mar Pollut Bull, 38(3): 161—169

Connell D W, Wu R S S, Richardson B J, 1998. Occurrence of persistent organic contaminants and related substances in Hongkong marine areas: an overview. Mar Pollut Bull, 36: 376—384

Kirso U, 1990. Accumulation of carcinogenic hydrocarbons at sediment-water interface. Mar Chem, 30: 337—341

Lipiatou E, Saliot A, 1991. Hydrocarbon contamination of the Rhone and western Mediterranean. Mar Pollut Bull, 22: 297—304

- Long E R , MacDonald D D , Smith S L *et al* , 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediment. *Environmental Management* , 19 : 81—97
- Mai B X , Lin Z , Zhang G , 2000. Organic contaminants in surface sediments from rivers of the Pearl River Delta and Estuary—the distributions and characteristics of PAHs and organochlorine pesticides. *J Environ Sci* , 20(2) : 192—187
- Maruya K A , Loganathan B G , Kannan K , 1997. Organic and organometallic compounds in estuarine sediment from the Gulf of Mexico. *Estuaries* , 20(4) : 700—709
- Pereira W E , Hostettler F D , Rapp J B , 1996. Distribution and fate of chlorinated insecticides , biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point source in San Francisco Bay. *Mar Environ Res* , 41 : 299—314
- Raous C Y , Garrigues P , 1993. Mechanism model of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination of marine coastal sediments from the Mediterranean sea. In: Proceedings of the 13th International Symposium on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Bordeaux , France : Gordon and Breach Publishers , 443—450
- Shiaris M P , Jambard-Sweet D , 1986. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Boston Harbour , MA , USA. *Mar Pollut Bull* , 17 : 469—472
- Sicre M A , Marty J C , Saliot A , 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the different sized aerosols over the Mediterranean Sea : occurrence and origin. *Atmospheric Environment* , 181 : 265—278
- Soclo H H , Garrigues P H , Ewald M , 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Mar Pollut Bull* , 40 : 387—396
- Stegeman J J , Lech J J , 1991. Cytochrome p-450 monooxygenase system in aquatic species: Carcinogen metabolism and biomarkers for carcinogen and pollutant exposure. *Environmental Health Perspectives* , 90 : 101—109
- Tam N F Y , Ke L , Wang X H , 2001. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution* , 114 : 255—263
- Yang G P , 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environmental Pollution* , 108 : 163—171

CONCENTRATION, DISTRIBUTION AND SOURCE OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SURFACE SEDIMENTS OF XIAMEN WESTERN HARBOR

TIAN Yun , ZHENG Tian-Ling[†] , WANG Xin-Hong^{††}

(Institute of Applied and Environmental Microbiology , School of Life Sciences , Xiamen University , Xiamen , 361005)

[†](Institute of Applied and Environmental Microbiology , School of Life Sciences , Xiamen University ; Ministry of Education , Marine Environmental Laboratory , Xiamen University , Xiamen , 361005)

^{††}(Ministr of Education , Marine Environmental Laboratory , Xiamen University , Xiamen , 361005)

Abstract The concentrations of sixteen individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments collected from six locations in Xiamen Western Harbor (24°29'N, 118°04'E) on spring , summer and autumn cruises in Apr. , July and Oct. , 2001 were analyzed by GC/MS. The total concentration of 16 PAHs varied from 105.3 to 5118.3ng/g dry weight in April , from 683.6 to 2954.2ng/g dry weight in July and from 564.1 to 2656.0ng/g dry weight in October. The values of the total concentration of 16 PAHs in sediments of Maluan Bay mariculture area were significantly higher than that of non-mariculture area , suggesting that more PAHs were accumulated in aquaculture area. The PAHs composition pattern in sediments suggest dominance by high molecular weight PAH components (4—6 rings) , fluoranthene and pyrene were the most dominant at different seasons and stations. The variation of total PAHs concentration was insignificant in different seasons , but the level of high molecular weight PAH compounds (5—6 rings) showed an increasing tendency. Ratios of specific PAH compounds such as phenanthrene/ anthracene and fluoranthene/ pyrene , were calculated to evaluate the possible source of PAH contamination in sediments , the ratios at different stations showed phenanthrene/ anthracene < 10 and fluoranthene/ pyrene > 1 indicate that the source of PAH pollution in sediments was mostly petrogenic. Comparing with the results obtained from Xiamen Western Harbor in 1993 , the pollution level of PAH in sediments has decreased , but some high molecular weight PAH compounds such as Benzo (b) fluoranthene , Diben (a ,h) anthracene and Benzo (ghi) perylene that their toxicity guidelines was not available were detected. This work was of a high interest for Xiamen City since PAHs are ubiquitous persistent environmental contaminants generated by natural combustion processes and human activities and are considered hazardous because of cytotoxic , mutagenic , and carcinogenic effects.

Key words Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) , Surface sediments , Xiamen Western Harbor