

文章编号: 0254-5357(2009)04-0325-04

## 南黄海中部海水中多环芳烃的分布特征

张新庆<sup>1</sup>, 杨佰娟<sup>1</sup>, 黎先春<sup>1</sup>, 王小如<sup>1, 2\*</sup>

(1 国家海洋局第一海洋研究所, 生态研究中心现代分析技术及中药标准化重点实验室, 山东 青岛 266061;

2 厦门大学化学与化工学院化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 2007年9月进行了2007南黄海海洋环境调查, 并采集各个调查站位的表层、中层、底层海水及表层沉积物。利用液-液萃取法对采集到的样品进行前处理, 并用气相色谱-质谱法检测海水中的多环芳烃。结果显示, 监测站位中表层海水中总多环芳烃的含量范围是15.76~233.39 ng/L, 南黄海中部海水中多环芳烃的组成以2环的萘为优势组分; 各种多环芳烃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, 但个别组分如荧蒽的含量已达到生态毒理评价标准。

**关键词:** 南黄海中部; 多环芳烃; 表层水

中图分类号: O625.1; P734.4 文献标识码: A

## Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seawater from the South Yellow Sea

ZHANG Xin-qing<sup>1</sup>, YANG Bai-juan<sup>1</sup>, LI Xian-chun<sup>1</sup>, WANG Xiao-ru<sup>1, 2\*</sup>

(1. Qingdao Key Laboratory on Analytical Technology Development and Standardization of Chinese Medicines, First Institute Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China

2. Key Laboratory of Analytical Science, Ministry of Education of China, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** Marine surface sediments and sea water samples from the surface, middle and bottom layers were collected from the South Yellow Sea of China. The samples were pretreated by liquid-liquid extraction and the 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the samples were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results show that the range of total PAHs is 15.76~233.39 ng/L in surface water and PAHs in the water samples from central South Yellow Sea are dominated by naphthalene (2 rings). Content of PAHs compounds don't exceed the safety guidelines proposed by International Biology Organization or governments, but the individual compound such as fluoranthene content has reached eco-toxicological evaluation criteria.

**Key words** central of South Yellow Sea; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); surface water

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是最早发现且数量最多的致癌物, 具有种类多、分布广, 对人类危害大的特点<sup>[1]</sup>, 它广泛分布

于海洋、大气、油、沉积物与生物体等环境中<sup>[2-6]</sup>。作为具有代表性的系列 PAHs 指标, 美国环保署 (EPA) 制定的 16 个 PAHs 标准是世界各国最常用

收稿日期: 2008-11-01; 修订日期: 2009-04-05

基金项目: 国家海洋局节能减排专项资助; 中国海监技术支撑项目资助; 海洋公益性项目资助 (200705011)

作者简介: 张新庆 (1982-), 男, 山东胶南市人, 硕士, 主要从事海洋环境监测技术研究。E-mail: Zhangxq@fin.org.cn

通讯作者: 王小如 (1949-), 女, 辽宁大连市人, 教授, 从事原子光谱、质谱及相关学科领域的研究。

E-mail: xwang@yahoo.com

的环境中 PAHs 污染程度的指标<sup>[7]</sup>。

PAHs 主要来源于人类活动和能源利用过程, 如石油、煤、木材等的不完全燃烧、石油及石油化工产品的生产过程。另外自然界中如森林大火等也可产生 PAHs。PAHs 在海洋环境的传播主要通过地面径流、污水排放、海洋倾废及大气飘尘的沉降进入海洋环境中<sup>[8]</sup>。PAHs 化学性质稳定, 不易降解, 且分布广泛, 有利于进行环境分析与监测。目前, 有关 PAHs 分布的研究多集中在我国的沿海地区以及大江大河流域 (如北黄海、大连湾、厦门港口、长江、黄河、珠江、闽江口、辽河等) 水体表层沉积物中, 近岸海水如南黄海的海水以及表层沉积物中 PAHs 的分布研究则较少<sup>[9-11]</sup>。作为本实验室对沿岸及近海污染等长期监控工作的一部分, 本文通过最新一个航次对南黄海中部海区 36 个站表层海水中 16 种优先监控的 PAHs 数据, 对该海域中 PAHs 的分布特征进行探讨。有关 PAHs 在沉积物中分布、污染源及海洋中船舶的研究则将另行发表。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及分析条件

Agilent 6890N 气相色谱仪 (美国 Agilent 公司), 5973N 气相色谱 - 质谱仪 (美国 Agilent 公司), HP-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。旋转蒸发器。

气相色谱分析条件: 汽化室温度 250℃, 传输线温度 280℃; 色谱柱温程序: 初温 70℃, 以 20℃/min 升温至 150℃, 再以 7℃/min 升温至 300℃, 保留 7 min, 进样方式为不分流进样。进样量 1 μL。

气相色谱 - 质谱分析条件: 电子轰击 (EI) 离子源, 倍增器电压 1200 V, 离子源温度 230℃, 四极杆温度 150℃, 选择离子监测 (SM) 方式检测, 所选择的离子见表 1。SM 用于 PAHs 的定量测定, 各组分的峰面积是从 SM 色谱图中提取质量色谱图后积分得到。

### 1.2 标准和主要试剂

16 种 PAHs 混合标准: 萘、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并 [a] 蒽、蒽、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、苯并 [a] 芘、苯并 [g, h, i] 芘: 均购自美国 Alfa 公司; 二氢苊 (美国 Supelco 公司); 二苯并 [a, h] 蒽 (美国 Aldrich 化学品公司); 茚并 [1, 2, 3-cd] 芘 (美国 Accustandard 公司)。这些试剂溶解在丙酮中配制成浓度为 84~200 mg/L 的标准储备溶液。

表 1 多环芳烃的保留时间及回归方程

Table 1 The retention time and regression equation of PAHs

PAHs	保留时间 $t_R$ / min	选择离子	相关系数 ( $R^2$ )	回收率 $R$ / %	检出限 $L_D$ / ( $ng \cdot g^{-1}$ )	RSD / %
萘	8.96	128 127	0.9996	99.4	0.31	16.2
二氢苊	14.32	152 151	0.9953	89.4	0.26	20.7
苊	14.83	153 154	0.9990	109.1	0.44	16.9
芴	16.26	166 165	0.9925	84.8	0.10	15.6
菲	18.70	178 176	0.9947	110.0	0.14	20.2
蒽	18.83	178 176	0.9945	111.3	0.10	12.5
荧蒽	21.63	200 202	0.9962	129.8	0.17	13.6
芘	22.15	200 202	0.9783	108.1	0.15	17.3
苯并 [a] 蒽	25.08	226 228	0.9960	86.7	0.36	12.7
蒽	25.16	226 228	0.9886	85.8	0.09	17.1
苯并 [b] 荧蒽	27.49	250 252	0.9981	125.3	0.35	15.2
苯并 [k] 荧蒽	27.55	250 252	0.9852	100.1	0.45	17.2
苯并 [a] 芘	28.16	250 252	0.9864	67.8	0.90	23.9
茚并 [1, 2, 3-cd] 芘	30.91	274 276	0.9955	113.6	1.34	14.6
二苯并 [a, h] 蒽	31.01	276 278	0.9962	107.8	0.93	14.0
苯并 [g, h, i] 芘	31.64	138 276	0.9896	109.2	0.79	13.2

## 1.3 样品采集与预处理

### 1.3.1 样品采集

采集样品时间为 2007 年 9 月 21—27 日, 共采集 36 个海水样品。取样地点如图 1 所示。盛装沉积物样品的玻璃器皿均在采样前经重铬酸钾浸泡, 自来水、MilliQ 水、HPLC 级丙酮振荡清洗。用有机玻璃采水器采集 0.5 m 表层海水、30 m 中层海水与底层海水。水样在采集后马上运回实验室, 24 h 内进行前处理。水样在储存过程中均呈现为清澈海水, 无沉淀发生, 也无可见悬浮粒子 (水样中 PAHs 应为溶液及以胶体粒子存在的 PAHs 的总和)。

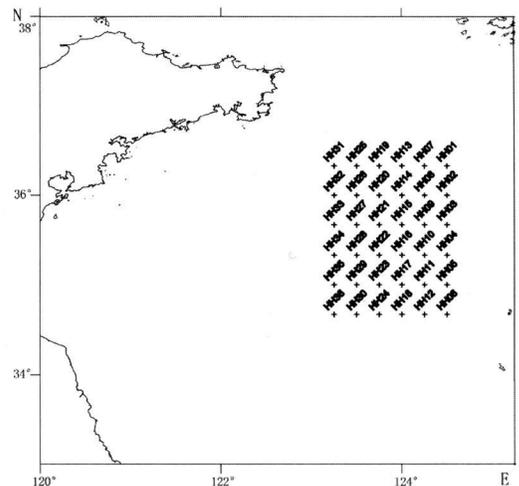


图 1 南黄海水样采样站点

Fig 1 Illustration of sampling sites

### 1.3.2 水样前处理

量取 1 L 水样倒入分液漏斗中, 再向分液漏斗中加入 100 mL 二氯甲烷。振摇分液漏斗, 放出气体, 然后将分液漏斗置于振荡机上, 振摇 5~10 min 取下分液漏斗, 静置 10~30 min 使两相分层, 取出二氯甲烷。水相共由 100 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 合并二氯甲烷萃取相, 用气相进样针加入 1  $\mu$ L 标准替代物, 用 K-D 浓缩器浓缩至 1 mL。

样品用硅胶柱净化。色谱层析用硅胶 160 $^{\circ}$ C 过夜活化, 活化后的硅胶加入 3% 的超纯水去活, 干法装柱。玻璃棉净化后填在柱底端, 再依次加入 6 g 硅胶、1 g 无水硫酸钠。浓缩后的提取液上柱, 然后用 25 mL 二氯甲烷洗脱。洗脱液氮气吹至 0.5 mL, 用 GC-MS 法进行检测。

### 1.4 质量控制与质量保证 (QA/QC)

所有样品在前处理开始都加入了标准替代物 D<sub>8</sub>-蒎, 用来监控样品分析全过程中待测物的损失情况, 从而提高了测定数据的可靠性。对一系列样品的测定结果进行分析, 结果表明经过复杂样品的前处理后, 标准替代物的回收率为 66%~122%。PAHs 采用内标法进行定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 海水中多环芳烃的组成特征

PAHs 大致可分为 2 环的萘, 3 环的芴、芘、菲和蒎, 4 环的荧蒎、芘、苯并 [a] 蒎和蒽, 5 环的苯并 (b) 荧蒎、苯并 (k) 荧蒎、苯并 (a) 芘、二苯并 (a,h) 蒎, 6 环的茚并 [1,2,3-cd] 芘、苯并 [g,h,i] 芘。PAHs 在环境中的组成分布取决于其来源和传输过程<sup>[9]</sup>, 因此可运用 PAHs 特征组分的丰度来判断其来源——高温燃烧源或石油来源。通常高分子量的 4 环及其以上的 PAHs 主要来源于化石燃料高温燃烧; 而低分子量 (2 环和 3 环) 的 PAHs 则来源于石油类污染。

南黄海海水 PAHs 的组成和环数分布特征见表 2 监测站位表层海水中总 PAHs 的含量范围是 15.76~233.39 ng/L。研究表明, 在一定海域内, PAHs 的含量会受到诸如水动力、溶解度、吸附力、颗粒大小、季节变化及海水中悬浮颗粒浓度的大小等因素影响。比较各采样点的组分分布 (表 3) 可以看出, 虽然 PAHs 来源较复杂, 但表层、中层和底层海水中 PAHs 含量大致类似, 没有太大差异, 表明海水中 PAHs 已经大致均匀混合。不同环数 PAHs 含量依次为 2 环 > 3 环 > 4 环 > 5 环, 5 环以上芳香烃未检出。这反映出

不同环数 PAHs 污染源的浓度差异, 可能与 PAHs 在水里的溶解度有关。因为环数越多, 溶解度越低。因 2、3 环 PAHs 含量高于 4 环及其以上的 PAHs, 故南黄海海水中的污染大部分来自石油类污染, 也有一部分来自化石燃料高温燃烧。

表 2 海水中多环芳烃的组成与分布特征<sup>①</sup>

Table 2 Composition of PAHs and their distribution characteristics in seawater  $\rho_B / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$

PAHs 环数	表层海水			中层海水			底层海水		
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
2环	97.5	12.5	45.7	112.2	ND	44.4	89.7	5.0	43.3
3环	83.5	18.7	37.2	96.1	16.9	33.3	49.1	10.7	34.8
4环	59.7	ND	23.5	43.3	ND	19.7	60.0	ND	22.3
5环	55.7	ND	3.1	ND	ND	ND	56.0	ND	1.8

① ND 为未检测到 (表层水中 4 环检测到的最小值为 8.8, 5 环检测到的最小值为 40.2, 中层水中 2 环检测到的最小值为 8.1, 4 环检测到的最小值为 8.9, 底层水中 4 环检测到的最小值为 8.8, 5 环检测到的最小值为 56.0)。

### 2.2 南黄海海域海水中多环芳烃的污染水平

#### 2.2.1 与国际标准比较

水体中 PAHs 污染可导致在鱼类及贝类的富集, 进而影响食用者的身体健康, 因此有些国际生物学组织或国家制定了评价水生生物暴露于水体的安全食用标准 (见表 4)<sup>[10]</sup>。目前中国没有专门制定出有关 PAHs 的污染标准, 而是沿用一些国际上的标准。本地区海水中, 只有荧蒎含量超过了奥斯罗和巴黎生态毒理评价标准规定的最小值。

#### 2.2.2 与其他地区横向比较

从表 5 可看到, 南黄海中部海水中 PAHs 的污染水平与厦门西港相比较低, 但是部分 PAHs 的污染水平仍然超过水体的安全食用标准, 表明可能附近有某种污染源。

## 3 结语

(1) 南黄海中部海域各采样点 16 种 PAHs 的总量为 15.76~233.39 ng/L, 各站点以 2 环和 3 环为优势组分。

(2) 南黄海海水环境中 PAHs 的含量大致为表层 > 底层 > 中层; 但各层海水中总 PAHs 含量相差很小, 可能因为 PAHs 是亲油性的化合物, 易吸附于悬浮颗粒物上, 通过海水的扰动悬浮颗粒物的上浮而上移至上层海水。

(3) 南黄海海水中各种 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, 但个别组分如荧蒎的含量已达到生态毒理评价标准。

表 3 多环芳烃在表层、中层、底层海水中的平均含量及其含量范围<sup>①</sup>

Table 3 Average concentration and concentration range of PAHs in seawater with different depths

层位	$\rho_B / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$											
	萘	二氫萘	芘	芴	菲	蒽	荧蒽	芘	苯并[a]蒽	蒽	苯并[b]荧蒽	苯并[k]荧蒽
表层海水	45.7 12.5~97.5	6.3 0~17.1	8.8 6.2~14.3	11.6 7.7~19.7	10.3 3.3~23.9	0.3 0~8.6	9.2 0~14.8	10.0 0~46.8	0.9 0~27	3.4 0~18	2.6 0~41.5	0.5 0~14.2
中层海水	44.4 0~112.2	3.8 0~13.1	7.6 0~13	11.7 8~27.3	10.2 4.7~55.8	0.0	9.8 0~15.6	8.0 0~14.3	0.0	2.0 0~13.4	0.0	0.0
底层海水	43.3 5~84	6.9 0~13.1	8.1 0~10	11.0 7.5~13.3	8.5 3.2~14.3	0.3 0~8.6	9.5 0~10.8	8.5 0~16.6	0.9 0~27.1	3.5 0~13.3	1.3 0~41.8	0.5 0~14.2

① 只检测到 12 种 PAHs

表 4 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<sup>[10]</sup>

Table 4 Safety guidelines of hydrophytic organisms exposure to PAHs proposed by International Biology Organization or governments

项目	$\rho_B / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$							
	蒽	苯并[a]蒽	苯并[a]芘	苯并[b]荧蒽	苯并[g,h,i]芘	荧蒽	萘	菲
爱尔兰最大允许浓度		200	100	100	20	500		2000
加拿大水质评价标准	120		8				11000	800
美国环境质量标准								4600
丹麦水质评价标准	10						1000	
奥斯罗和巴黎生态毒理评价标准	5~500		10~100			5~500	1000~10000	
本研究平均值	0.558	1.75	0.0	5.29	0.0	7.664	36.176	9.076
本研究最小值	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.161	3.215
本研究最大值	8.366	26.253	0.0	13.788	0.0	11.666	55.368	23.195

表 5 厦门西港表层与南黄海中部 PAHs 污染水平对比  
Table 5 Comparison of the PAHs contamination levels in the West Xiamen Harbour surface water and the central South Yellow Sea

地名(采样时间)	PAHs 种类数目	$\rho_B / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	参考文献
厦门西港表层海水 (1998年 7月)	10	30.6~3420.6	[11]
厦门西港表层海水 (2001年 4月 13日)	16	103.4~2141.1	[8]
厦门西港表层海水 (2001年 7月 10日)	16	99.0~551.2	[8]
厦门西港表层海水 (2001年 10月 8日)	16	241.7~478.8	[8]
南黄海海水	12	15.76~233.39	本文

#### 4 参考文献

[1] 徐科峰, 李忠, 何苑, 奚红霞, 赵月春. 持久性有机污染物 (POP<sub>s</sub>) 对人类的危害及其治理技术 [J]. 四川环境, 2003, 22(4): 30-34.

[2] Fernandes M B, Sicre M A, Boireau A, Tronczynski J. Polyanomatic hydrocarbon (PAH) distribution in the Seine river and its estuary [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34(11): 857-867.

[3] Countway R E, Dickhut R M, Canuel E A. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(2): 209-224.

[4] Chen B L, Xuan X D, Zhu L Z, Wang J, Gao Y Z, Yang K, Shen X Y, Lou B F. Distributions of

polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China [J]. *Water Research*, 2004, 38(16): 3558-3568.

[5] Stout S B A, Uhler A D, Ensbø-Mattingsly S D. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban water-ways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(11): 2987-2994.

[6] Cheollee B, Shimizu Y, Matsuda T, Matsui S. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in deposited road particles (DRPs) from lake Biwa area, Japan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7402-7409.

[7] Manoli E, Samara C, Konstantinou J, Albanis T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(12): 1845-1855.

[8] 田蕴, 郑天凌, 王新红, 肖清江, 张勇. 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.

[9] Neff J M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates and biological effects [M]. London: Applied Science Publishers Ltd, 1979: 262.

[10] Law R J, Daves V J, Woodhead R J, Matthessen P. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater around England and Wales [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34(5): 306-322.

[11] 刘岩, 张祖麟. 厦门西港表层海水中多环芳烃 (PAHs) 含量分布特征及来源分析 [J]. 海洋通报, 1999, 18(4): 38-43.