

长江口海域气溶胶中多环芳烃

杨展雄 唐运千

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州)

摘 要

本文对1986年1月和8月中法两国在长江口及邻近海域联合调查中所获得的气溶胶试样,进行了多环芳烃的研究,并就多环芳烃季节变化、来源和分布特征等影响因素作了一些探讨。结果表明,海洋上空气溶胶中含有一定量的多环芳烃化合物,它们的含量随着离岸距离的增加而逐渐减少,多环芳烃总量冬季明显高于夏季,它们的组分以低分子易挥发组分菲和萤蒎占优势,未检出芘存在。此外,还比较了有关站位的表层海水、悬浮颗粒和气溶胶中多环芳烃组分之间含量关系。

多环芳烃广泛存在于自然界中,它已成为人类健康的潜在危险物,其中一些化合物如芘、萤蒎、苯并(a)芘和苯并(e)芘以及芘的致癌性和诱变性已引起人们的重视^[1,2]。

海洋上空气溶胶中亦含有一定数量的多环芳烃化合物^[3]。它们主要来源于石油产品和燃料(石油、木材和煤)的不完全燃烧物排放到大气中,借助风的传送进入海洋上空,部分由雨水转移入海洋^[3];其次,由于石油和石油产品在海上的溢出、工农业废水及生活污水向海洋的排放、海上船舶的泄漏等,均能使多环芳烃进入海洋而滞留在表层海水中,在海-气交换过程中,多环芳烃由海水表面蒸发或溅射而进入气溶胶中。

我国虽然也相继开展了对大气、土壤、沉积物和海水中多环芳烃的分布特征的研究工作^[4-7],但关于海洋上空气溶胶中多环芳烃的研究尚未见报道。

本文根据1986年1月和8月中法两国在长江口及其邻近海域联合调查中采集的样品,用高效液相色谱仪分离和测定气溶胶中多环芳烃主要几个组分的含量,并与表层海水和悬浮颗粒中多环芳组分的关系作了一些讨论。

一、实验方法

(一) 试样的采集

样品采自长江口及其邻近海域上空(30°56'—31°55'N, 121°00'—124°00'E)(见图

1). 采样器为SH-1型大容量悬浮微粒捕集器, 将玻璃纤维滤纸(孔径小于 $0.2\mu\text{m}$, 上海红光造纸厂)安放在金属网上, 以流量计调节气体流速, 将此装置放于船头, 当船前进时启动泵进行采样, 船停时或风向改变时停泵。

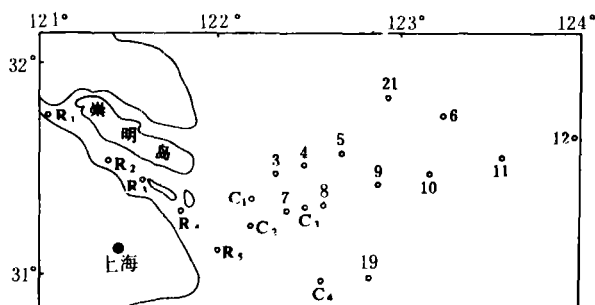


图1 采样站位图

(二) 分离与分析

将气溶胶样品于索氏萃取器中用二氯甲烷溶剂萃取。然后用铜片脱硫, 萃取物先经正己烷处理, 再在硅胶柱上进行层析, 洗提剂分别为正己烷、苯和甲醇。苯洗脱液为多环芳烃组分。

多环芳烃各组分的分离测定, 采用反相高效液相色谱, 色谱柱为MCH-5, ODS, 高效液相色谱仪由美国瓦瑞安公司制造, 北京分析仪器厂组装的5060型。流动相组分甲醇: 水 = 9: 1。检测器紫外波长为254nm和290nm^[8]。进样量为 $10\mu\text{l}$ 。多环芳烃组分的定性采用同一色谱条件下对照标样保留时间。定量用同一色谱条件下, 根据标样的量和峰面积, 用外标法直接由3390A数据处理机计算而获得。样品的色谱图见图2。

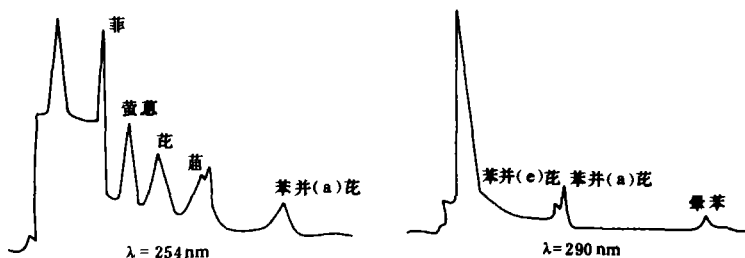


图2 多环芳烃的色谱图

二、结果和讨论

从长江口及邻近海域上空两个航次所采集的气溶胶样品分析结果表明, 从沿岸海

域 (C₂—12站) 中多环芳烃总量的浓度分布中可以看出, 随着离岸距离的增加而浓度渐趋减少 (图3)。它们主要分布在123° E以西海域上空。表1是冬夏两个航次几个站位样品分析结果。由表可见, 冬季航次气溶胶中多环芳烃的浓度高于夏季航次, 冬季河口区气溶胶中多环芳烃的浓度比口外高15—20倍; 而长江口外, 冬季航次比夏季航次高2—4倍, 夏季航次浓度低于检出限的站位比冬季多。

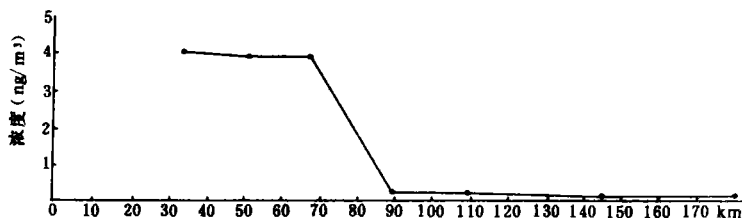


图3 多环芳烃总量与离岸距离的关系

表1 冬、夏季气溶胶中PAHs浓度范围

冬季长江口	30.2—101.5 ng/m ³
冬季长江口外	2.1—3.9 ng/m ³
夏季长江口外	0—1.0 ng/m ³

气溶胶中多环芳烃浓度与季节有关, 冬季盛行西北风, 雨量较少, 大陆上空多环芳烃易受西北风影响而进入沿岸海域上空; 夏季盛行东南风, 从陆地上空来的多环芳烃易受东南风影响, 使其进入海洋上空的量减少。加上夏季雨水多, 易将海洋上空的多环芳烃和尘埃淋洗入海水中。

另一个值得考虑的因素是光对多环芳烃的降解作用, 在紫外光照射下, 一些双环和三环化合物易转变成对生物有毒害作用的产物, 水中的溶解氧也能在光照下与苯并蒽、苯并芘等作用, 使其降解^[1]。B. Muel和S. Saguem将含有21个组分的多环芳烃在11月份的阳光照射一个月, 作回收率实验发现, 其中16个组分有不同程度的分解, 回收率在3%—94%之间, 其中芘仅0.9%, 苯并(a)芘、蒽、苯并芘、菲均为0%。而那些有荧光的有色组分更易受光的降解^[9]。夏季阳光照射强度大于冬季, 因而反映在夏季航次气溶胶中多环芳烃浓度明显低于冬季航次。只有在深层海水和沉积物中多环芳烃才不易受阳光照射而能较长时间不受破坏, 富集在沉积物中。

Dalsey等对北冰洋海滨Barrow站的气溶胶样品分析表明, 多环芳烃浓度在冬季高于夏季9倍^[10]。Jaklin和Krenmayr报道, 在奥地利European的上空多环芳烃浓度冬季比夏季高出2倍^[11]。Muel还报道了巴黎上空多环芳烃的量为0.1—40 ng/m³, 8月份浓度低于1月份14—250倍^[9]。表2列出了几个国家和地区上空多环芳烃浓度范围, 由表可见, 长江口上空多环芳烃的浓度与瑞典上空相近, 口外浓度近于象牙海岸。

1) 孔令仁, 多环芳烃在天然水中的光降解, 1986。

表 2 一些国家或地区上空多环芳烃浓度变化范围

国家或地区	多环芳烃浓度 (ng/m ³)	国家或地区	多环芳烃浓度 (ng/m ³)
挪威	1.0—52.7	瑞典	0.5—92.4
Ivory海岸森林	6.0	纽约	100
洛杉矶	5.0—26.0	长江河口	30.2—101.5
象牙海岸	0.5—1.1	长江口外	0.1—3.9

表 3 是长江口海域冬季航次几个主要站位所采集的样品中多环芳烃的几个主要组分。由表可见, 气溶胶中多环芳烃主要以低分子量 (<200), 易挥发组分萤蒎和非为主。如 R₁→R₂ 站萤蒎高达 67.4 ng/m³, 其次是苯并(a)蒎和蒎。其它组分均接近于检出限。同时还表明, 所采集的样品中未检出花, 这与它本身分子量较大, 容易存在于深层海水和沉积物中有关, 还与它主要是陆源入海物质标志有关, 这个结果与文献^[3]相一致。

表 3 冬季航次气溶胶中多环芳烃组分的浓度 (ng/m³)

站 位	总量	菲	萤蒎	蒎	蒎	苯并(e)蒎	苯并(a)蒎	晕苯	花
R ₁ →R ₂	101.5	18.0	67.4	0.2	15.0	0.0	0.9	0.0	0.0
R ₃ →R ₅	30.2	3.1	16.7	0.3	7.8	0.2	1.8	0.3	0.0
C ₁ →C ₃	2.1	0.8	0.9	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.0
8→7→3→4→5	3.9	2.5	1.1	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0

气溶胶中多环芳烃主要来源于陆地上工业废气和燃料不完全燃烧的产物, 以分子状态吸附在大气尘埃上或凝结成微小颗粒^[3]。借助于风力传送到海洋上空, 部分大颗粒降落于海水中, 部分又从海面蒸发到大气中。聚集在微层水膜上的多环芳烃, 在风浪和上升气泡作用下, 破碎而进入大气中, 富集了气溶胶中多环芳烃浓度^[3]。溶解度较大的组分溶解在海水中, 部分与悬浮颗粒相结合或被吸附, 大部分或大颗粒易沉降于沉积物中, 多环芳烃在海气界面进行着复杂的物理化学反应。

为了说明表层海水、悬浮颗粒和气溶胶中多环芳烃各组分百分含量的相互关系, 将冬季航次同一站位测定的结果²⁾示于图 5。由图可见, 气溶胶组分以易挥发、高蒸汽压的低分子量化合物萤蒎和非占优势。R₁→R₅ 站萤蒎占 64.3%, 非占 16.0%。C₁→C₃ 站分别为 43% 和 38%, 8→7→3→4→5 站分别为 28% 和 64%。这些站位中未检出花。表层海水中的多环芳烃组分以低分子量化合物萤蒎和非占优势, 这与它的溶解度有关, 而苯并蒎和蒎又以可溶性状态及胶体微粒形态存在于海水中。蒎在海水中还存在着富集的情况, 这大约与一些粘土矿物结合成吸附状况有关, 而悬浮颗粒中多环芳烃也以低分子量化合物萤蒎和非占优势。

为了进一步证明气溶胶中多环芳烃的来源, 我们将城市燃煤锅炉烟道气中多环芳烃组分含量示于图 5。由图可见, 烟道气中多环芳烃组分也以低分子量易挥发组分萤蒎最高, 并有一定量的菲、苯并(a)蒎、苯并(e)蒎和晕苯等。同样, 未检出花, 这个结果与我们测定的气溶胶中多环芳烃组分很相似。

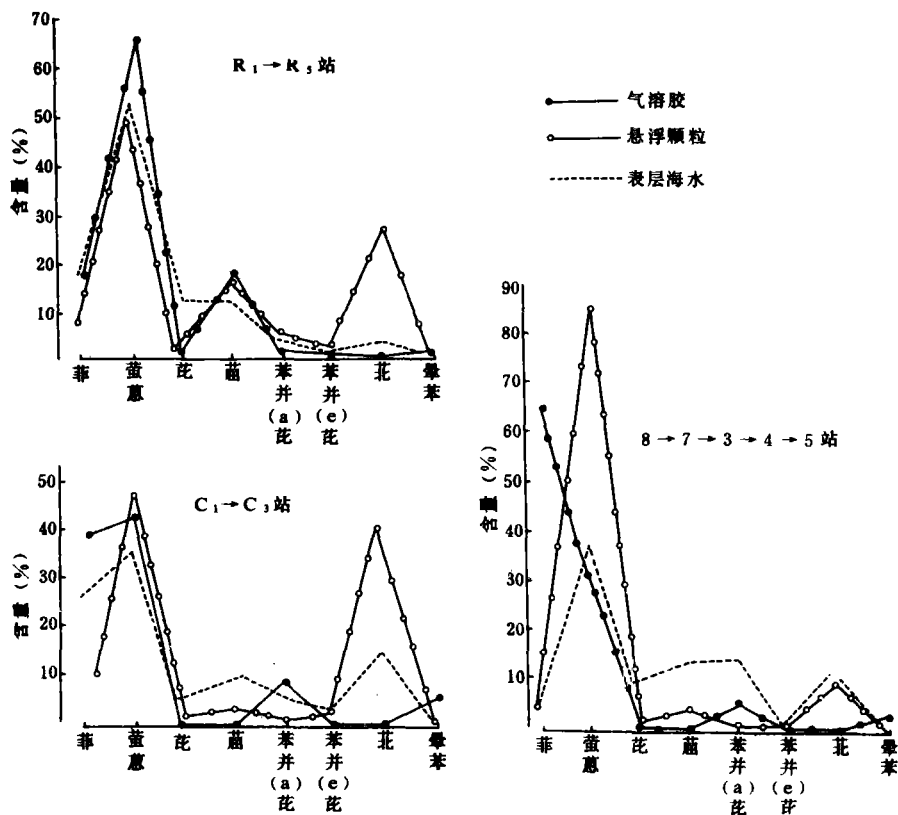


图4 表层海水、悬浮颗粒和气溶胶中多环芳烃组分含量

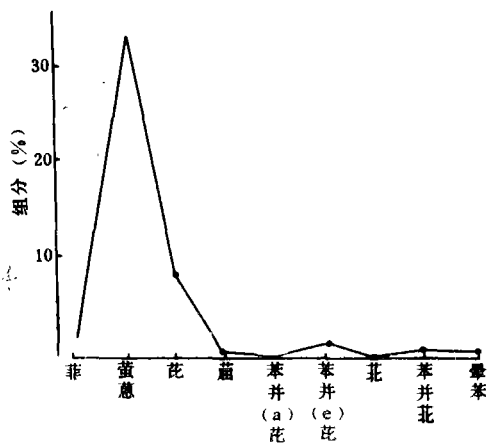


图5 锅炉烟道气中多环芳烃组分 (%)

三、结 语

1. 沿岸海域气溶胶中多环芳烃含量的分布随着离岸距离的增大而减少, 它们主要分布于 123°E 以西海域的上空。
2. 冬季气溶胶中多环芳烃浓度高于夏季。
3. 气溶胶中多环芳烃组分以易挥发的低分子量化合物萘蒽和非占优势, 未检出分子量较大的菲。

参 考 文 献

- [1] Athansion, K., Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbons analysis of ambient airborne particles collected in Athens, Greece. *The Science of The Total Environment*, **52** (1986), 201—209.
- [2] Fabacher, D. L. *et al.*, Chemical characterization and mutagenic properties of polycyclic aromatic compounds in sediment from tributaries of the Great Lake. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **7** (1988), 529—543.
- [3] Marty, J. C. *et al.*, Gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from the marine atmosphere, *Atmospheric Environment*, **18** (1984), 10: 2183—2189.
- [4] 唐运千、杨展雄等, 浙江近海沉积物中某些类脂物的分布特征, *海洋学报*, **9** (1987), 3: 386—390.
- [5] 钟晋贤等, 高速液相色谱分析大气飘尘中的多环芳烃, **1** (1980), 1: 1—5.
- [6] 戴敏英、周陈年, 渤海沉积物中的多环芳烃, *海洋科学*, 1984, 3: 34—45.
- [7] 戴敏英、周陈年, 渤海湾水中多环芳烃含量的分布, *海洋科学*, 1983, 4: 26—27.
- [8] 杨展雄、唐运千, 浙江沿岸沉积物中多环芳烃的测定, *东海海洋*, **4** (1986), 4: 98—94.
- [9] Muel, B. and S. Saguem, Determination of 23 polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter of the Paris area and photolysis by sunlight intern, *J. Environ. Anal. Chem.*, **19** (1985), 111—131.
- [10] Dalsey, J. M. *et al.*, Polycyclic aromatic hydrocarbons and total extractable particulate organic matter in the arctic aerosol, *Atmospheric Environment*, **15** (1981), 8: 1353—1363.
- [11] Jaklin, J. and P. Krenmayr, A routine method for the quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban air, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **21** (1985), 33—42.