

厦门西港和香港维多利亚港表层沉积物中 多环芳烃的含量分布和来源分析*

张珞平 陈伟琪 林良牧 洪华生

(海洋生态环境国家教委开放研究实验室, 厦门大学环境科学研究中心)

关键词 多环芳烃 沉积物 厦门西港 香港维多利亚港

前 言

多环芳烃(PAHs)主要存在于石油和燃料油以及煤中,通过地面径流、污水排放以及燃料不完全燃烧后的废气随大气颗粒的沉降而进入海洋环境。由于PAHs具有强烈的致癌性质,目前越来越引起人们的重视,被列为优先污染物。近年来,国内外研究者对海洋沉积物中PAHs的含量、分布、来源等进行了研究^[1-8],对PAHs的海洋生物地球化学过程有了初步了解。

本文对厦门西港和香港维多利亚港表层沉积物中PAHs进行了调查研究,并对其在两个港湾的含量、分布和来源进行了对比和分析。

1 采样和分析方法

采样站位见图1。厦门西港1号和9号站分别为湾口和河口,2号和3号站为市区排污口外侧,4号和8号站分别为港区和主航道,5~7号站为内港,采样时间为1993年11月26日。香港维多利亚港VS1至VS9为港内站位,VS10在荃湾工业区排污口外,VS14和VS16在两个避风船坞内,WM2为港外西部海区对照点,采样时间为1992年8月。采样按照IOC的方法^[9]进行,沉积物样品用抓斗采样器采集,取表层0~3cm样品冷藏,6h内送回实验室冷冻。

样品处理和分析方法参照IOC的方法^[10]。冷冻样品经冷冻干燥。取10.0g过80目筛的干燥样品用100cm³环己烷萃取5h。样品在萃取前分别加入内标I.S. 525(萘d₁₀,菲d₁₀,蒽d₁₀;美国SUPELCO公司)。萃取液经旋转蒸发浓缩至1cm³,用硅胶/氧化铝(2:1V/V,100%活化)和铜粉色谱柱分离净化。正己烷淋洗出烷烃类,苯淋洗出PAHs。洗脱液用氮气挥发浓缩至0.1cm³用于气相色谱分析。

本文于1994-12-08收到,修改稿于1995-09-12收到。

*国家自然科学基金资助项目(编号:49356001)。

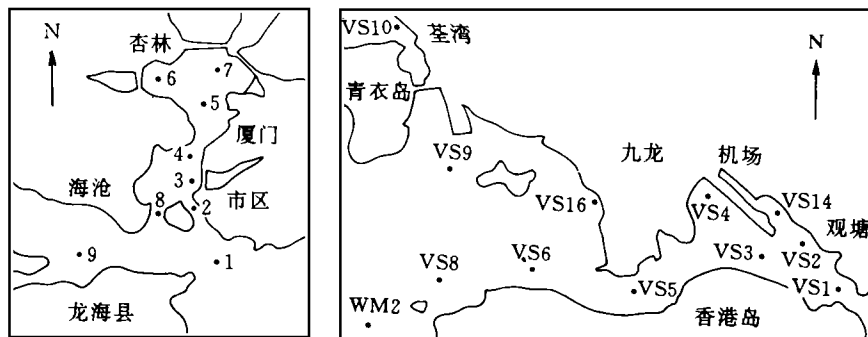


图1 厦门西港和香港维多利亚港沉积物采样站位图

气相色谱分析采用日本岛津 GC-9A 气相色谱仪, FID 检测器. $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$ HP-5 石英毛细管柱. 载气 H_2 80kPa, 补充气 N_2 $50\text{cm}^3/\text{min}$. 程序升温 $60 \sim 260^\circ\text{C}$. 色谱标准为 PAH Mix 610M (SUPELCO), 内标法定量. 无烷基支链的 PAHs (母体) 的含量用标准物质准确定量, 烷基取代的 PAHs 的含量用其母体的响应因子定量^[11], 定性分析用 Varian 3 400/ Finnigan Mat GC/MS 仪, 电子能量 70eV , 除载气用氮气外, 其余条件同上. GC/MS 结果表明, 烷基取代 PAHs 主要是一甲基萘、二甲基萘、一甲基菲或蒽及二甲基或乙基菲等, 高分子量 PAHs 带有烷基支链的化合物较少.

2 结果与讨论

2.1 沉积物中 PAHs 的含量分布

厦门西港和香港维多利亚港各站表层沉积物中 PAHs 的含量列于表 1. 厦门西港港内 (2~8 号站) 沉积物中 PAHs 总含量为 $2.9 \times 10^{-6} \sim 61 \times 10^{-6}$, 各站含量差异较大, 港区 (4 号) 和主航道 (8 号) 含量明显较高. 除 6 号站因附近有一座千吨级码头而含量稍高外, 内港含量相对较低. 河口区因常年有大量机动船捕捞作业, PAHs 含量相对较高. 由于港区和船舶是油污污染的主要来源, 因此厦门西港沉积物 PAHs 含量的平面分布与油污污染源的分布情况一致.

香港维多利亚港港内 (VS1 至 VS9) 表层沉积物中 PAHs 总含量为 $1.20 \times 10^{-6} \sim 14.0 \times 10^{-6}$, 各站含量分布较均匀, 港区东部的含量略高于西部. 由于水动力条件较差以及工业污水的排放, 荃湾工业区排污口附近的 VS10 站 PAHs 含量明显高于港内. 两个避风船坞内沉积物的 PAHs 含量很高, 其中启德机场内侧船坞的 VS14 站含量高达 454×10^{-6} .

与地中海西部开阔海域 Rhone 三角区沉积物的 PAHs 含量 ($1.22 \times 10^{-6} \sim 2.43 \times 10^{-6}$)^[1]、波罗的海 Finland 湾沉积物的含量 ($1.22 \times 10^{-6} \sim 3.54 \times 10^{-6}$)^[2]、东京湾及河口区的含量 ($0.23 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-6}$)^[4] 以及海湾战争后海湾中大量未受直接污染海区近岸沉积物的含量 ($1.9 \times 10^{-6} \sim 6.1 \times 10^{-6}$)^[3] 相比, 香港维多利亚港港内表层沉积物中的 PAHs 含量较接近, 东部港区含量略高一点. 厦门西港 4 号、8 号和 9 号站沉积物的 PAHs 含量明显高于以上海区, 但低于受海湾战争直接污染海区沉积物中的含量 ($16 \times 10^{-6} \sim 175 \times 10^{-6}$)^[3] 和我国渤

海湾沉积物中的含量 ($150 \times 10^{-6} \sim 330 \times 10^{-6}$)^[5], 也低于维多利亚港的 VS10、VS14和 VS16 站, 其余站位的含量与维多利亚港港内站位相似。

表1 厦门西港和香港维多利亚港表层沉积物 PAHs 含量 ($\times 10^{-6}$)

厦门西港 (站号)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
无烷基取代 PAHs	2.7	4.0	3.6	54	0.80	2.5	1.3	3.5	1.6
烷基取代 PAHs	0.86	9.3	6.5	7.1	2.1	12	5.8	45	19
PAHs 总含量	3.6	13.3	10.1	61	2.9	15	7.1	49	21

维多利亚港	WM2	VS1	VS2	VS3	VS4	VS5	VS6	VS8	VS9	VS10	VS14	VS16
无烷基取代 PAHs	3.1	1.4	2.3	2.5	3.7	1.6	1.3	0.72	0.72	18	52	19
烷基取代 PAHs	4.0	4.2	10.4	10.1	10.3	8.0	1.8	3.2	0.48	50	402	120
PAHs 总含量	7.1	5.6	12.7	12.6	14.0	9.6	3.1	3.9	1.20	68	454	139

香港维多利亚港是仅次于鹿特丹的世界第二大港, 港口年货物吞吐量比厦门西港大数十倍。香港对船舶油污染控制很严, 所有进港船只必需配备油水分离器, 并出具近期处理效率的检验报告。港内严禁船舶及陆源排油, 并备有一艘应急处理突发性溢油的船只。严格的控制措施可能是维多利亚港港内沉积物 PAHs 含量低于厦门西港的主要原因之一。厦门西港为半封闭港湾, 水体迁移能力较差, 水体半更新期为17天¹⁾; 维多利亚港属海峡类海湾, 水深流急, 迁移扩散能力极强, 水体更新期仅1.2天^[12]。由于水动力的因素, 使得厦门西港各站沉积物的 PAHs 含量波动较大, 与油污染源的分布紧密相关; 而维多利亚港水体迁移扩散能力强, 使沉积物中 PAHs 含量较低且分布均匀。

2.2 沉积物中 PAHs 的结构分布和来源分析

石油及燃料油含有较高丰度的烷基取代 PAHs, 经高温燃烧后的未完全燃烧组份中烷基化 PAHs 的丰度下降, 甚至基本消失^[6], 因此, 烷基化 PAHs 的总含量与其母体总含量之比, 可作为粗略判断 PAHs 来源于油污染或燃烧产物 (大气颗粒沉降等) 的一个参数。厦门西港和香港维多利亚港各站表层沉积物中烷基取代 PAHs 总含量与其母体总含量之比 (烷基化比) 列于表2。厦门西港沉积物 PAHs 的烷基化比除4号和1号站小于1以外, 3号站为1.8, 其余站位均大于2, 8号和9号站高达12。维多利亚港沉积物 PAHs 的烷基化比仅 VS9站小于1, WM2和 VS6为1.3~1.4, 其余站位均大于2。由烷基化比这个参数可看出, 两个港表层沉积物中的 PAHs 除厦门西港8号和9号站受油污染控制外, 其余均来源于油和燃烧产物的混合污染。其中厦门西港1号和4号站位主要来源于燃烧产物, 其余站位主要来源于石油类污染, 3号站燃烧产物较明显; 维多利亚港 VS9站以燃烧产物为主, 其余站位主要来源于油污染, 其中 VS14和 VS16站油污染比例较大, WM2和 VS6燃烧产物相对较明显。

Lee 等人在1977年测定了城市大气尘埃中的 PAHs, 发现几种热解来源的 PAHs 的典型特点是都含有4~6环的无烷基取代的 PAHs, 因此定义总的 PAHs 燃烧产物 (COMB) 为9个

1) 厦门港东渡二期工程环境影响报告书。厦门市环境科学学会, 1987。

单独化合物含量之和: 荧蒽、芘、苯并荧蒽、蒽、苯并荧蒽, 苯并(a)芘、苯并(e)芘、茚并芘和苯并芘^[7,8]. 厦门西港沉积物中COMB的总含量为 $0.07 \times 10^{-6} \sim 33 \times 10^{-6}$ (表2), 各站含量变化较大, 5号站含量最低, 而港区4号站含量异常高. 维多利亚港港内COMB含量为 $0.35 \times 10^{-6} \sim 3.54 \times 10^{-6}$, 含量分布较均匀, 避风坞内含量较高. 剔除厦门西港的4号和5号站位以及维多利亚港 VS10、VS14和 VS16站, 两个港湾的COMB总含量差别不大, 这说明从总体水平来说, 两地大气污染来源PAHs的水平差不多.

表2 厦门西港和香港维多利亚港沉积物中PAHs结构分布的有关参数

站号	烷基化比*	COMB** ($\times 10^{-6}$)									$\frac{\sum \text{COMB}}{\sum \text{PAHs}}$
		荧蒽	芘	苯并荧蒽	蒽	苯并荧蒽	苯并芘	茚并芘	苯并芘	$\sum \text{COMB}$	
1	0.32	0.001	0.009	0.18	0.024	0.61	1.8	—	0.025	2.65	0.74
2	2.3	0.033	0.032	—	—	3.8	0.008	0.05	0.008	3.92	0.29
3	1.8	0.016	0.017	—	—	1.76	1.7	0.004	0.016	3.54	0.35
4	0.13	0.010	0.016	—	—	1.5	30.8	0.001	0.38	33.0	0.54
5	2.6	0.012	0.012	—	—	—	—	0.010	0.007	0.07	0.03
6	4.8	0.012	0.018	—	—	0.21	2.16	0.020	0.012	2.43	0.16
7	4.5	0.012	0.009	—	—	0.50	0.64	0.006	0.005	1.17	0.16
8	13	0.013	0.018	—	—	—	3.33	0.094	—	3.45	0.07
9	12	0.011	0.008	—	0.068	0.001	1.32	0.14	—	1.55	0.07
WM2	1.3	0.15	0.52	0.04	0.10	0.68	0.26	—	1.2	1.75	0.25
VS1	3.0	—	0.16	—	—	0.54	—	—	0.63	1.33	0.24
VS2	4.5	0.11	0.52	0.01	0.09	0.16	—	—	1.31	2.19	0.17
VS3	4.0	—	—	—	—	0.24	—	—	2.10	2.34	0.18
VS4	2.8	0.24	1.6	0.08	0.11	0.19	0.60	0.06	0.66	3.54	0.25
VS5	5.0	0.08	0.20	—	—	0.14	—	—	1.14	1.56	0.16
VS6	1.4	0.04	0.19	—	0.18	0.37	—	—	0.61	1.29	0.42
SV8	4.5	0.02	0.22	—	0.04	0.16	—	—	0.26	0.70	0.18
VS9	0.67	0.02	0.04	0.04	0.06	0.22	—	—	0.32	0.70	0.58
VS10	3.8	0.04	0.22	0.20	0.12	1.66	1.46	1.0	1.44	5.02	0.07
VS14	7.7	1.74	5.8	6.8	0.08	4.0	1.0	0.08	6.0	26.1	0.06
VS16	6.3	0.28	0.22	0.46	0.12	14.4	—	0.76	0.56	16.8	0.12

* 烷基化比为烷基取代PAHs总含量与无烷基取代PAHs总含量之比.

** COMB为燃烧产物的典型代表, 包括9个化合物.

厦门西港的 COMB 中, 苯并芘含量最高(4号站异常高, 原因待查), 其次是苯并荧蒽, 其余组份含量较低, 苯并蒽和蒽多数未检出; 而维多利亚港的苯并芘和茚并芘多数未检出, 其余组份含量分布较均匀. 两个港湾的 COMB 组成有明显的差异, 这可能与燃烧燃料的种类以及污染排放处理的方式有关. 厦门原有的工业企业和民用燃料多为燃煤, 而香港分散燃煤较少, 主要使用液化石油气和煤气.

COMB 总含量与 PAHs 总含量之比是判断 PAHs 来源于油污染或燃烧产物的有效指标, 该指标(表2)表明其判断结果与烷基化比的判断结果基本相同. 厦门西港1号和4号站以及维多利亚港 VS9站的 COMB 含量占 PAHs 总含量50%以上, PAHs 以燃烧产物为主; 厦门西港3号站和维多利亚港 VS6站 COMB 含量大于35%; 其余站位小于30%, 其中厦门西港5号、8号和9号以及维多利亚港 VS10和 VS14小于10%, 基本上均来源于油污染.

3 结语

厦门西港表层沉积物的 PAHs 含量分布变化较大, 与油污染源的分布有关; 维多利亚港含量分布较均匀, 可能与油污染的控制和水动力条件有关.

两个港湾沉积物的 PAHs 均来源于油及燃烧产物的混合污染, 而燃烧产物 PAHs 的组成有明显差异, 厦门西港的苯并芘含量较高, 这可能与两地的燃料结构有关.

参考文献

- 1 Lipiatou E and A Saliot. Hydrocarbon contamination of the Rhone Delta and western Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.*, 1991, **22**, 297~304
- 2 Kirso U *et al.* Accumulation of carcinogenic hydrocarbons at the sediment-water interface. *Mar. Chem.*, 1990, **30**, 337~341
- 3 Fowler S W *et al.* Petroleum hydrocarbons and trace metals in nearshore gulf sediments and biota before and after the 1991 War; an assessment of temporal and spatial trends. *Mar. Pollut. Bull.*, 1993, **27**, 171~182
- 4 余顺. 东京湾及河口区表层沉积物中污染物行为的研究 I. 多环芳烃的行为及其来源. *海洋环境科学*, 1988, **7**(4): 10~16
- 5 戴敏英, 周陈年. 渤海湾沉积物中的多环芳烃. *海洋科学*, 1984, (3): 34~36
- 6 Ocean Science Board. *Oil in the Sea: Input, fate and effects*. National Academy Press, Washington D. C., 1985
- 7 Prahil F G and R Carpenter. Hydrocarbons in Washington coastal sediments. *Estur. Cstl. Shelf Sci.*, 1984, **18**, 703~720
- 8 Barrick R C and F G Prahil. Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound region II: polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Estur. Cstl. Shelf Sci.*, 1987, **25**, 175~191
- 9 IOC. *The determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Manuals and Guides, No. 11*, UNESCO, 1982
- 10 IOC/UNEP/IAEA. *Determination of petroleum hydrocarbons in sediment. Manual and Guides, No. 20*, IAEA, Monaco, 1991
- 11 Theodor C S *et al.* Hydrocarbons source identification and weathering characterization of intertidal and subtidal sediments along the Saudi Arabian coast after the Gulf War Oil Spill. *Mar. Pollut. Bull.*, 1993, **27**, 117~134
- 12 张璐平, 洪华生, 庄峙厦. 香港维多利亚港的环境状况评述. *海洋通报*, 1994, **13**(6): 75~79