

厦门马銮湾养殖海区多环芳烃的污染特征

田 蕴^{1,2}, 郑天凌¹, 王新红², 骆苑蓉¹

(1. 厦门大学 生命科学学院应用与环境微生物研究所, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 通过两个航次对厦门马銮湾养殖海区及厦门西海域非养殖区的表层海水及沉积物中的多环芳烃的含量、组成进行调查。结果发现: 马銮湾养殖区表层海水中多环芳烃的含量已达到生态毒理评价标准, 马銮湾养殖海区的表层海水中多环芳烃的含量及组成存在明显的时间差异; 马銮湾养殖海区沉积物中的多环芳烃含量明显高于非养殖区, 并且在养殖海区的沉积物中检测到苯并(b)荧蒽、吡咯蒽和苯并(ghi)芘等没有最低安全值的高分子量多环芳烃的存在, 直接威胁养殖水体的安全。此外, 还对马銮湾养殖海区中多环芳烃污染的来源进行了分析。

关键词: 养殖海区; 多环芳烃; 含量; 组成

中图分类号: X55 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2003)01-0029-05

Contamination characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in Maluan Bay mariculture area of Xiamen

TIAN Yun^{1,2}, ZHENG Tian-ling¹, WANG Xin-hong², LUO Yuan-rong¹

(1. School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Environmental Science Research Centre, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The concentrations and profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and sediment collected from Maluan Bay mariculture and ant-mariculture area in Xiamen were analysed. The concentration of PAHs in surface water of Maluan Bay mariculture was higher than the toxicity guidelines and has temporal change. The concentration of PAHs in sediment of Maluan Bay mariculture was higher than that of ant-mariculture and high molecular weight PAH compounds such as Benzo(b)fluoranthene, Diben(a,h)anthracene and Benzo(ghi)perylene that their toxicity guidelines were not available were detected. The sources of PAHs were analysed and discussed.

Key words: mariculture area; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); concentration; profile

厦门马銮湾养殖海区位于厦门西港的西侧, 属于封闭式的养殖海域。海水养殖的主要品种有对虾和经济鱼类, 如真鲷、鲈鱼、石斑鱼等的网箱养殖。近年来, 由于水产养殖业的无序、单一、高密度的养殖, 导致养殖海域自身有机污染严重、富营养化突出, 给水产养殖业造

成很大的损失^[1]。我们分别于 2001 年 7 月和 10 月对该养殖海区的表层水及沉积物中的多环芳烃(PAHs)含量进行调查, 并与厦门西海域非养殖区进行了比较。旨在为近海海域污染治理和水产养殖业的健康发展提供科学依据。

收稿日期: 2002-02-08, 修改稿收到日期: 2002-04-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30070157); 教育部科学技术研究重点基金资助项目(99180); 高等学校骨干教师资助计划资助

作者简介: 田 蕴(1967-), 女, 吉林省吉林市人, 讲师, 环境微生物在职博士生, 主要从事海洋有机污染生物修复的研究。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

在马銻湾养殖区鱼排外侧布设站位一个,非养殖区布设站位3个:站位1位于河海交互作用小、盐度相对较高的外海区;站位2靠近员当湖排污口;站位3靠近养殖区。

表层水用有机玻璃采水器采集;表层沉积物用抓斗采泥器采集。用于PAHs分析的水样在采集后24h内进行前处理,沉积物样品采集后马上冷冻。

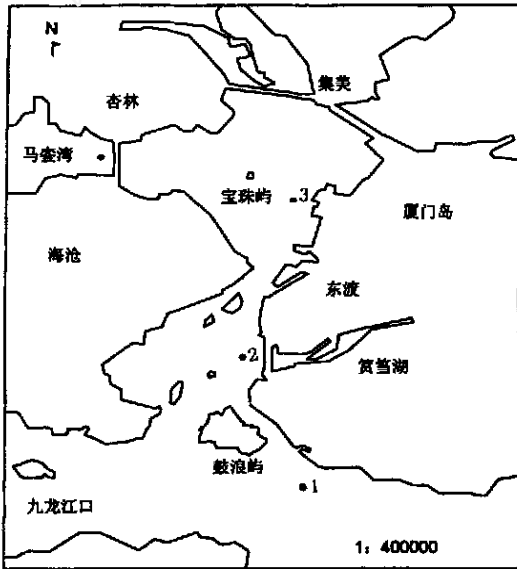


图1 厦门西海域采样站位

Fig. 1 Sampling stations of Xiamen Western Sea

1.2 PAHs 分析

所有玻璃器皿经自来水- Milli-Q 水洗涤后,在450℃的马弗炉中灼烧4h。

水样的前处理采用液-液萃取法。取1L水样倒入分液漏斗,加入一定量的内标及100mL的CH₂Cl₂萃取一次,然后分别加入50mL的CH₂Cl₂再萃取两次,合并萃取液,经无水Na₂SO₄干燥后浓缩上机^[2,3]。

沉积物样品经冷冻干燥后研磨过20目筛,称重后再过100目筛。称取沉积物样品20.0g,加入1g铜粉、20μL的替代物及100

mL体积分数为2:1的CH₂Cl₂和CH₃OH,50℃水浴恒温超声抽提30min,静置后吸出清液;再加入100mL体积分数为1:2的CH₂Cl₂和CH₃OH,恒温抽提30min,静置,吸出清液。将2次萃取液用量筒称量其体积,按量筒总长度×0.9/2加水,用分液漏斗萃取,接下层CH₂Cl₂相,用高纯N₂吹至1mL,经无水Na₂SO₄干燥后过硅胶、氧化铝柱,用CH₂Cl₂:C₆H₁₄=2:1(体积分数)淋洗出芳烃,用高纯N₂吹至50~100μL,上机。

1.3 仪器分析条件

PAHs分析用HP 6890 Plus气相色谱,配以HP 5973型质谱检测器(MSD)。色谱柱:30m×0.25mm×0.25μm HP-5MS低流失毛细管柱;最初炉温:60℃;样口温度:250℃;检测器温度:280℃;EI电子轰击:70eV;离子源温度:250℃;四极杆温度:200℃;光电倍增管电压:1380V;调协:自动;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He,流速1mL/min;扫描模式:SIM;扫描质量:30~550;进样量:HP 7683自动进样器,无分流进样2μL;数据的采集和处理:HP 3365化学工作站。

2 结果与讨论

2.1 养殖区表层海水中PAHs的含量

如表1所示,在7月份的调查中,鱼排养殖区海水中检测到的PAHs以2~4环的为主,占总PAHs的73.8%。其中以萘含量最高,浓度为35.4ng/L,其次是芴、菲和屈。而10月份养殖区表层海水中的PAHs以4~6环为主,其中屈的含量最高,浓度为84.2ng/L,其次是吡啶和苯并(ghi)芘,浓度分别为29.6ng/L和26.7ng/L。另外2环的萘含量也很高,浓度为39.1ng/L。

比较两个航次的调查结果,发现表层海水中PAHs的含量和组成存在明显的时间差异,表明PAHs含量很不稳定。但在同一时间的

不同位点, PAHs 的含量及组成却极为相似 (图 2)。如图 2 所示, 在 7 月的调查中非养殖区 3 个站位的表层水中 PAHs 的总含量与马銮湾养殖区中的很接近, 并且检测到的 PAHs 也是以 2~4 环的为主。在 10 月的调查中也发现非养殖区 3 个站位的 PAHs 含量和组成与马銮湾养殖区的没有明显的差异。表明由于潮汐等水动力作用, 养殖区表层海水中 PAHs 的含量在一定程度上代表厦门西海域表层海水中 PAHs 的分布

表 1 厦门马銮湾养殖区及非养殖区不同站位的表层水中 PAHs 的含量(ng/L)

Tab. 1 Concentration of PAHs in surface water of Maluan Bay mariculture and anti-mariculture area in Xiamen

PAHs	7 月				10 月			
	站点 1	站点 2	站点 3	马銮湾	站点 1	站点 2	站点 3	马銮湾
萘	4.2	7.5	1.4	2.0	29.4	52.5	38.3	39.1
芴	4.5	5.6	2.8	4.0	1.3	2.1	ND	ND
芴烯	27.9	96.1	105.8	35.4	7.2	28.3	13.4	9.9
芴	10.1	25.4	23.3	12.3	5.1	17.0	4.8	5.0
菲	4.2	24.0	3.2	13.6	21.1	3.0	24.3	24.4
蒽	ND	6.3	ND	ND	1.4	1.0	2.9	1.2
荧蒽	2.6	5.0	2.3	2.8	ND	ND	ND	ND
芘	2.8	6.2	2.6	3.0	29.9	26.7	10.6	10.5
苯并(a)蒽	31.3	ND	ND	ND	4.6	11.0	6.1	6.1
屈	20.5	52.7	32.2	17.9	60.3	133.1	94.4	84.2
苯并(b)荧蒽	4.8	2.3	1.3	1.1	6.1	21.7	12.2	10.0
苯并(k)荧蒽	5.6	1.8	0.9	0.4	1.6	11.6	5.8	5.4
苯并(a)芘	6.7	2.0	1.4	1.0	5.5	23.4	14.6	14.2
吡啶芘	7.5	3.2	4.7	1.6	29.0	59.5	33.0	29.6
二苯并(a,h)蒽	8.5	3.3	2.4	2.1	18.1	34.0	22.6	18.7
苯并(ghi)芘	3.7	1.8	2.3	1.7	21.2	53.8	29.5	26.7
16PAHs	144.8	243.0	186.6	99.0	241.7	478.8	312.5	284.9
2~4 环 PAH(%)	38.9	72.5	75.8	73.8	39.5	27.3	30.02	31.6
4~6 环 PAH(%)	74.8	32.1	26.8	32.1	72.9	78.3	73.2	72.3

ND 表示未检测到。

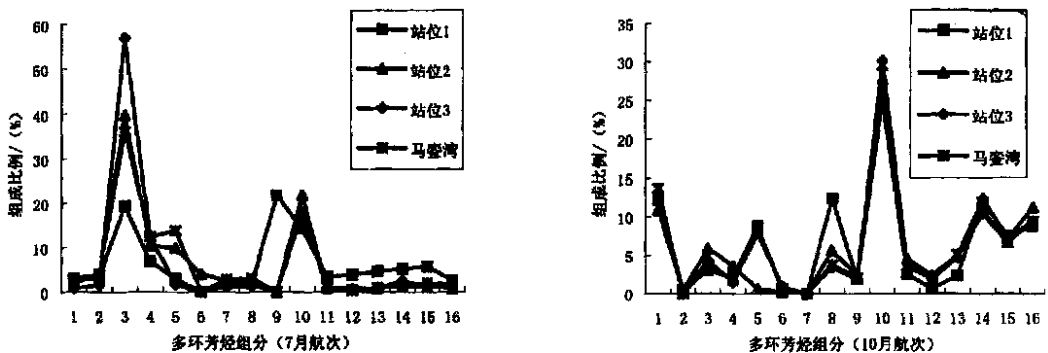


图 2 不同站位表层海水中 16 种 PAHs 的组成比例

Fig. 2 Composition pattern of PAHs in surface water from Maluan Bay

1. 萘, 2. 芴, 3. 芴烯, 4. 芴, 5. 菲, 6. 蒽, 7. 荧蒽, 8. 芘, 9. 苯并(a)蒽, 10. 屈, 11. 苯并(b)荧蒽, 12. 苯并(k)荧蒽, 13. 苯并(a)芘, 14. 吡啶芘, 15. 二苯(a,h)并蒽, 16. 苯并(ghi)芘

状况。

国际生物学组织或国家制定了评价水生生物暴露鱼水体的安全食用标准^[3],马銮湾养殖水体 PAHs 的含量与此相比虽未超标,但已达到生态毒理评价标准。

2.2 养殖区沉积物中 PAHs 的含量

养殖区沉积物中 PAHs 的含量高于表层海水中的 PAHs 且相对稳定。从两个航次的调查结果来看,养殖区沉积物中能检测的 PAHs 均以 4~6 环的为主(表 2)。

表 2 厦门马銮湾养殖区及非养殖区沉积物中 PAHs 含量 ($\times 10^{-9}$)

Tab. 2 Concentration of PAHs in sediment of Maluan Bay mariculture and anti-mariculture area in Xiamen

PAHs	7月				10月			
	站位 1	站位 2	站位 3	马銮湾	站位 1	站位 2	站位 3	马銮湾
萘	2.8	0.8	0.9	2.6	27.2	2.0	8.9	7.8
芴	1.2	0.6	0.8	8.1	1.9	0.9	ND	3.2
芴烯	1.9	1.3	1.9	2.1	12.8	1.3	ND	7.3
芴	ND	3.0	4.0	3.4	24.2	7.2	ND	9.1
菲	110.0	66.9	71.5	134.3	99.9	85.9	91.1	217.6
蒽	23.4	17.5	7.1	ND	ND	25.0	17.9	56.0
荧蒽	260.1	155.9	207.9	1327.5	141.7	151.1	148.5	939.0
芘	192.6	140.5	183.3	1 060.1	127.6	143.9	128.6	866.9
苯并(a)蒽	29.7	7.2	18.7	29.5	19.8	ND	25.1	26.6
屈	2.6	88.2	ND	1.7	2.2	ND	ND	4.3
苯并(b)荧蒽	135.2	113.1	40.3	77.6	151.0	ND	113.3	197.7
苯并(k)荧蒽	ND	ND	ND	ND	ND	ND	43.8	ND
苯并(a)芘	131.7	135.0	48.5	141.9	44.8	50.1	61.1	87.3
喹啉芘	73.3	21.8	ND	10.3	82.8	ND	104.6	125.1
二苯并(a,h)蒽	10.7	ND	ND	6.1	19.8	ND	22.7	27.4
苯并(ghi)芘	122.3	276.7	98.8	149.0	66.2	96.7	91.7	80.7
16PAHs	1 097.4	1 028.5	683.6	2 954.2	821.8	564.1	857.5	2 656.0
4~6环 PAH(%)	87.3	91.24	87.4	94.9	79.8	78.3	86.3	88.7

ND 表示未检测到。

比较不同站位沉积物中多环芳烃的含量和组成发现:虽然各站位的多环芳烃组成很相似(图 3),但含量却存在明显的差异。

2.3 马銮湾养殖海区 PAHs 来源

根据同分异构体的比值,可以判别 PAHs 的来源^[4~6]。由于菲与蒽相比具有相对高的热稳定性,在石油中菲的含量比蒽高,因此原油来源的 PAHs 中菲/蒽的值高;而燃烧来源的 PAHs 中,菲/蒽的值低^[5,7,8]。Budziniski^[5]等的研究表明:沉积物中菲/蒽 > 10 ,指示 PAHs 的原油来源;菲/蒽 < 10 指示 PAHs 的燃烧来源。在 7 月航次的调查中,马銮湾养殖区表层水和沉积物中均未检测到蒽,10 月调查中表层水和沉积物中菲/蒽的值分别为 20.3 和 3.9(表 3),表明表层水中 PAHs 主要以石

油泄漏来源,沉积物中的 PAHs 主要以燃烧来源。非养殖区表层水中菲/蒽的值,站位 1 在 10 月为 15.1,指示 PAHs 的石油来源与该站位位于主航道、船舶的泄油有关。而另外两个站位的表层水中菲/蒽的值均 < 10 ,指示 PAHs 为燃烧来源。非养殖区沉积物中菲/蒽的值在 7、10 月均 < 10 ,指示 PAHs 为燃烧来源。

3 小结

马銮湾养殖海区表层海水中 PAHs 的含量和组成很不稳定,存在明显的时间差异,并已达到生态毒理评价标准,但与非养殖区表层海水中 PAHs 的含量和组成没有明显的差异,表明内湾表层水中 PAHs 分布的空间差异不

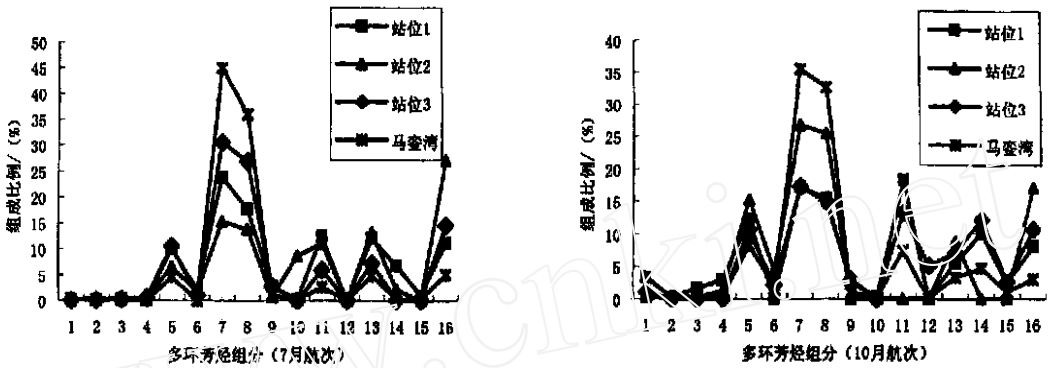


图 3 不同站位沉积物中 16 种 PAHs 的组成比例

Fig. 3 Composition pattern of PAHs in sediment from Xiamen Western sea

1. 萘, 2. 苊, 3. 苊烯, 4. 芴, 5. 菲, 6. 蒽, 7. 荧蒽, 8. 芘, 9. 苯并(a)蒽, 10. 屈, 11. 苯并(b)荧蒽, 12. 苯并(k)荧蒽, 13. 苯并(a)芘, 14. 吡咯芘, 15. 二苯(a,h)并蒽, 16. 苯并(ghi)芘

表 3 马銮湾养殖区及非养殖区表层海水和沉积物中不同 PAHs 成分比值

Tab. 3 Ratio of different PAHs compounds of Maluan Bay mariculture and ant-mariculture area in Xiamen

站位	表层海水	沉积物
	菲/蒽 (7~10月)	菲/蒽 (7~10月)
1	NC~15.1	4.7~NC
2	3.8~3.0	3.8~3.4
3	NC~8.4	9.1~5.1
马銮湾	NC~20.3	NC~3.9

NC 表示由于没有检测到菲或者蒽而使两者的比值无法计算。

明显。表层海水中的 PAHs 主要来源于石油的泄漏及轻型油的燃烧。

各站位沉积物中 PAHs 含量和组成没有明显时间差异,但养殖海区沉积物中 PAHs 的含量明显高于非养殖区的其他站位,污染来源主要是机动船的含油废水排放、汽油、柴油的燃烧及煤的污染。由于 PAHs 具有较低的水溶性和蒸气压,易以较高的富集倍数沉淀于底部沉积物,因此沉积物中 PAHs 的含量与组成更能反映该区域 PAHs 的污染特征。

参考文献:

[1] 暨卫东. 厦门马銮湾有机污染、富营养化状况下的生化关系. 海洋科学[J]. 1998, 20(1): 134-143.

[2] WITT G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, 31(4-12): 237-248.

[3] LAW R J, DAWES V J, WOODHEAD R J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Seawater around England Wales [J]. Marine Pollution Bulletin, 1993, 34(5): 306-322.

[4] SICRE M A, MARTY J C, SALIOT A. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin [J]. Atmospheric Environment, 1987, 181: 265-278.

[5] BUDZINSKI H, JONES I, BELLOCQ J. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary [J]. Marine Chemistry, 1997, 58: 85-97.

[6] SOULO H H, GARRIGUES P H, 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: 387-396.

[7] GSCHWEND P M, HITES R A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45: 2 359-2 367.

[8] YANG S Y N, CONNELL D W, HAWKER D W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway [J]. The Science of the Total Environment, 1991, 102: 229-240.