

# 北京燕山河沉积物中多环芳烃分布规律及来源分析

王 洁 (中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083; 长江大学地球化学系, 湖北 荆州 434023)

林壬子 (中国石油大学(北京)资源与信息学院, 北京 102249)

王占生 (中国石油天然气集团公司环境工程技术中心, 北京 100000)

**[摘要]** 采用 GC/MS 法分析了北京燕山河沉积物中多环芳烃的含量及其来源。结果显示: 在这些沉积物样中, 18 种多环芳烃的含量分布范围在 0.3476~4.4781mg/kg 之间, 平均为 2.6675mg/kg, 主要特征是在近排污口处含量最大, 远离排污口的源头含量较低。除了 SA 采样点沉积物中多环芳烃含量相对较低外, 其余采样点多环芳烃分布均匀且含量较高, 显著高于长江南京段、辽河及台湾高平等河流含量。对多环芳烃特征组分的比值(荧蒹/芘 (F/Py)、苯并(a)蒹/(苯并(a)蒹+芘) (BaA/(BaA+Cy))及甲基菲与菲的比值分析表明: 该河流表层沉积物的多环芳烃主要来源于原油污染。

**[关键词]** 多环芳烃; 河流; 沉积物; 分布特征; 来源分析

**[中图分类号]** X522; X132

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1673-1409 (2007) 02-N040-04

多环芳烃 (PAHs) 是一类分布广泛的环境污染物, 可通过多种途径进入河口及岸带环境中, 如城市生活和工业废水排放以及大气迁移<sup>[1,2]</sup>。另外, 有机质自然燃烧和自然渗漏及沉积物中有机质的成岩演化也是 PAHs 较重要的来源<sup>[3]</sup>。由于 PAHs 具有低溶解性和憎水性, 会强烈地分配到非水相中, 吸附于颗粒物上, 因此沉积物是其主要环境归宿之一。PAHs 在环境中具有潜在的危害性 (致癌和致突变性), 可通过食物链危害人体健康, 这类化合物已经引起了广泛关注。近年来, 对国内城市大气气溶胶中多环芳烃环境化学特征及污染源的研究取得较大进展, 但对于河流沉积物中多环芳烃污染情况, 除了对珠江三角洲地区<sup>[4]</sup>、长江部分污染严重的河段污染特征和污染源分析外<sup>[5]</sup>, 很多河流都没有调查。北京市工业发展迅速, 同时对该市的环境也提出了挑战, 以前鲜有对该地区的多环芳烃污染特征和来源分析。

## 1 研究区概况

研究区域为河流环境, 位于京郊某大型石油化工企业下游 (图 1)。小河源于图中 A 点, 此处为约 200m<sup>2</sup> 的小水潭, 水潭上游部分被改建成一个天然泳池, 池水清澈透明, 无异味。此点尽管距厂区很近, 但与厂区间有小山隔挡。在距 A 点下游约 2km 处另有一条流经厂区的支流汇入小河。据当地居民介绍, 该企业产生的废水直接或间接排入此河流, 可能的排污点有 2 个, 一是部分废水在工厂内经过处理后通过流经厂区的支流直接排入小河上游, 另有一部分废水未经处

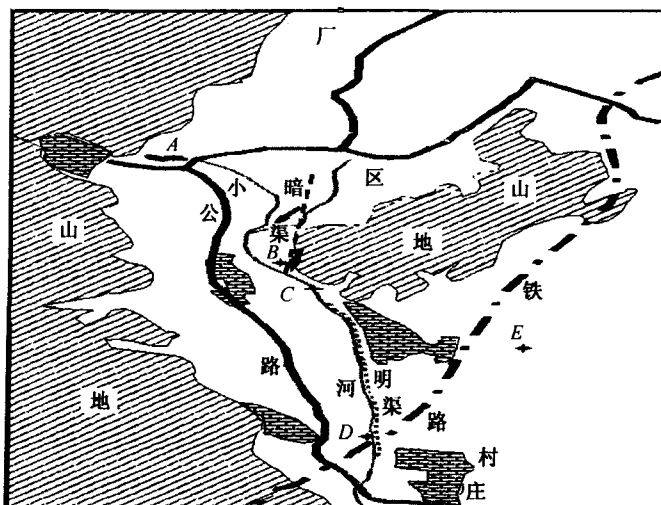


图 1 研究区域

**[收稿日期]** 2007-04-20

**[基金项目]** 国家重点基础研究发展规划项目 (G19990457-09)。

**[作者简介]** 王洁 (1978-), 女, 2001 年大学毕业, 助教, 博士生, 现主要从事环境地球化学方面的教学与研究工作。

理或未经深度处理由隐蔽的排污管道在距厂区 4km 的 C 处转入依河而建的排污明渠,并引入部分河水稀释后向下游排放;在 D 点排污明渠设有溢流口,部分污水在流量较大时通过溢流口排入河流。为了考察是否对小河造成了污染,笔者在小河上游、污水出口和小河下游约 8km 处分别采集了表层沉积物,目的是通过对相应地点沉积物中多环芳烃的剖析,分析多环芳烃的分布规律及来源,为研究区环境评价和烃类污染源的控制提供理论依据。

## 2 样品采集与分析

### 2.1 采样点

根据研究区河流的水文特征以及受工厂影响的程度,设计了如下的采样站位:SA 采样点采集 A 点沉积物,位于河流上游。SC 采样点采集 C 点沉积物,位于暗渠与河流汇合处,SD<sub>1</sub> 采样点位于明渠与河流汇合的 D 处,SD<sub>2</sub> 采样点位于明渠与河流汇合口处下游(见图 1)。于 2002 年 10 月在北京郊区河流的上述站位,采用抓斗采泥器采集了表层沉积物样。

### 2.2 样品分析

准确称取 10g 沉积物样品,置于索氏提取器中,加入 100ml 甲醇-二氯甲烷(体积比 1:2),在 65℃ 水浴中提取 8h,提取液在旋转蒸发器上减压浓缩至 5ml(水浴温度 30℃),并继续在高纯 N<sub>2</sub> 下吹至约 0.5 ml。然后加入装有活化硅胶的层析柱(填有无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)进一步纯化。先后用 25ml 正己烷和 25ml 二氯甲烷淋洗,收集二氯甲烷洗脱液,再用旋转蒸发器浓缩至 5ml,然后在高纯 N<sub>2</sub> 下吹至 0.5ml,避光于冰箱中保存。沉积物萃取液二氯甲烷洗脱液(PAHs 馏分)由 GC/MS 色谱质谱联用仪 HP6890/HP5973 分析,不分馏毛细管进样。GC/MS 条件:色谱柱为熔融毛细管柱(60m×0.32mm×0.25μm);载气为 He。柱初温 60℃,保持 1min,以 8℃/min 程序升温至 250℃,并保持 32min,气化室温度 250℃。质谱条件:电子轰击源,电离源 70eV;接口温度 280℃。PAHs 化合物的定性通过标准样品和化合物的质谱图进行,定量通过标准样品进行<sup>[6]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 表层沉积物中 PAHs 含量分布

检测到 18 个母体多环芳烃,其含量见表 1。从表 1 可以看出,PAHs(18 种)总含量分布在 0.3476 ~ 4.4781μg/g 之间,平均为 2.6675μg/g。最高值 4.4781μg/g 出现在明渠与河流汇合之处的 SD<sub>1</sub>,从高到低依次为,暗渠与河流汇合处的 SC,含量是 3.6180μg/g,明渠与河流汇合处下游 SD<sub>2</sub>,含量为 2.2265μg/g。最低含量出现在河流上游,含量为 0.3476μg/g。根据取样位置特征知道,SA 取自源头沉积物,受到污染较轻,多环芳烃含量相对较低,SC、SD<sub>1</sub>、SD<sub>2</sub> 几个采样点的沉积物中多环芳烃含量明显高于 SA 点沉积物中多环芳烃的含量。另外,与厦门西港(表层沉积物中 16 种 PAHs 的浓度为 0.057~1.177μg/g<sup>[7]</sup>)、中国南海(0.0247~0.2754μg/g)<sup>[8]</sup>、长江南京段(0.2138~0.55032 μg/g)<sup>[5]</sup>、辽河(0.02745~0.19826μg/g)<sup>[5]</sup>、俄国的白令海(总 PAHs 含量为 0.061±0.034μg/g)<sup>[9]</sup>、芬兰湾(1.22~3.54μg/g)<sup>[10]</sup>、台湾的高平河(0.008~0.356μg/g)<sup>[11]</sup> 相比,除源头外,其余点都比它们含量高。

表 1 研究区表层沉积物中 PAHs 含量

| 组 分               | 各采样点中 PAHs 含量/μg·g <sup>-1</sup> 干重 |        |                 |                 |
|-------------------|-------------------------------------|--------|-----------------|-----------------|
|                   | SA                                  | SC     | SD <sub>1</sub> | SD <sub>2</sub> |
| 萘 Na              | 0.1392                              | 0.1538 | 0.1008          | 0.1002          |
| 萘烯 Acl            | 0.0054                              | 0.0049 | 0.0176          | 0.0212          |
| 萘 Ace             | 0.0022                              | 0.0029 | 0.0097          | 0.0105          |
| 芴 Fl              | 0.0129                              | 0.0139 | 0.0241          | 0.0124          |
| 菲 P               | 0.0663                              | 0.0501 | 0.2565          | 0.0820          |
| 蒽 An              | 0.0050                              | 0.0387 | 0.0975          | 0.0308          |
| 萤蒽 F              | 0.0374                              | 0.0644 | 0.2034          | 0.0712          |
| 芘 Py              | 0.0366                              | 0.0831 | 0.7529          | 0.2299          |
| 苯并(a)蒽 BaAn       | 0.0041                              | 0.0981 | 0.2020          | 0.0535          |
| 蒽 Cy              | 0.0128                              | 1.1067 | 0.9575          | 0.4199          |
| 苯并(b)萤蒽 BbF       | 0.0079                              | 0.0663 | 0.2538          | 0.1263          |
| 苯并(k)萤蒽 BkF       | 0.0024                              | 0.0000 | 0.0562          | 0.0288          |
| 苯并(e)芘 BeP        | 0.0070                              | 1.2937 | 0.7904          | 0.5306          |
| 苯并(a)芘 BaP        | 0.0024                              | 0.0895 | 0.1832          | 0.1190          |
| 芘 Per             | 0.0007                              | 0.0630 | 0.0594          | 0.0404          |
| 茚并(1,2,3-cd)芘 IND | 0.0015                              | 0.0512 | 0.1045          | 0.0584          |
| 苯并(g,h,i)芘 BghiP  | 0.0035                              | 0.3423 | 0.3253          | 0.2156          |
| 二苯并(ah)蒽 DBAn     | 0.0004                              | 0.0955 | 0.0833          | 0.0758          |
| 总多环芳烃 ΣPAHs       | 0.3476                              | 3.6180 | 4.4781          | 2.2265          |

### 3.2 沉积物中多环芳烃的分布特征

沉积物部分 PAHs 分布特征图如图 2。由图 2 可知,萘、菲、芘、蒽、苯并[e]芘、苯并[g,h,i]芘等 6 种化合物相对含量的相对顺序是 BeP(2.62 $\mu\text{g/g}$ )>Cy(2.50 $\mu\text{g/g}$ )>Py(1.10 $\mu\text{g/g}$ )>BgHiP(0.89 $\mu\text{g/g}$ )>Na(0.49 $\mu\text{g/g}$ )>P(0.45 $\mu\text{g/g}$ )。另外,从多环芳烃的分布规律上看,SC、SD<sub>1</sub>、SD<sub>2</sub> 采样点沉积物中多环芳烃分布规律相近,且有相似的来源,与源头 SA 的来源有所不同。

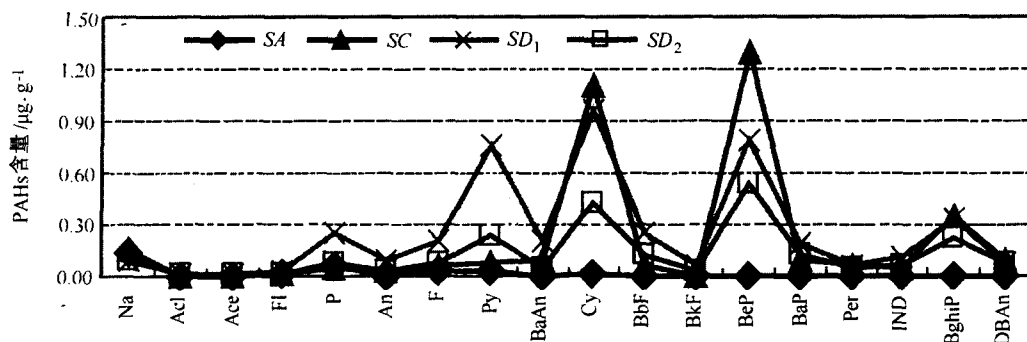


图 2 沉积物部分 PAHs 分布特征图

### 3.3 沉积物中多环芳烃的来源分析

多环芳烃在环境中的组成分布取决于其来源和传输过程<sup>[12]</sup>,因此,可以运用多环芳烃特征组分的分子指标来判断其来源是高温燃烧源或石油来源<sup>[13]</sup>。由于环境中 PAHs 可能来自多种污染源,从而造成其来源判别上的困难<sup>[14]</sup>;然而,通过特征 PAHs 的分析比较还是可对沉积物中 PAHs 的主要来源进行判断。

1) 应用烷基同系物参数判断沉积物 PAHs 的来源 一般来说,来自石油成因的 PAHs 相对于它们的母体化合物要富集烷基化的同系物,而化石燃料的燃烧产生的 PAHs 则通常缺失烷基化同系物<sup>[15]</sup>。总多环芳烃 (PAHs) 与甲基菲/菲 (MP/P) 的关系如图 3 所示。由图 3 可知,SA 点菲的烷基化程度较低,而 SC、SD<sub>1</sub>、SD<sub>2</sub> 点菲的烷基化程度较高,表明 SC、SD<sub>1</sub>、SD<sub>2</sub> 点的 PAHs 来源于原油。

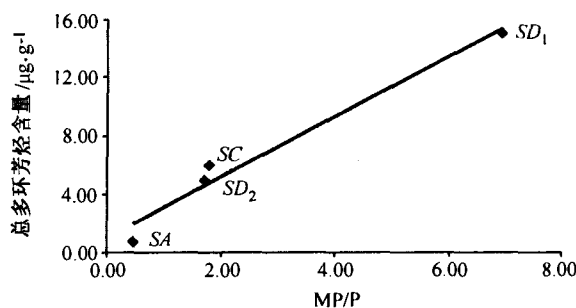


图 3 总多环芳烃 (PAHs) 与甲基菲/菲 (MP/P) 的关系

另外,甲基菲与菲的比值 (MP/P) 与总的多环芳烃含量存在着正比的关系,随着多环芳烃含量的增高,烷基化的程度也在升高,说明烷基化是判断污染源的有效方法。

2) 运用比值法判断污染源 ①运用荧蒽/芘比值来判断沉积物 PAHs 的来源。荧蒽/芘的比值可用来指示沉积物中 PAHs 的来源。在热力学上,芘比荧蒽更稳定。M. A. Sicre 等<sup>[16]</sup>建议:荧蒽/芘<1,指示样品的 PAHs 主要来源于石油源;荧蒽/芘>1,指示样品的 PAHs 来源于燃料的高温燃烧。煤和木材的燃烧,其荧蒽/芘的比值分别为 1.4 和 1。原油及汽油的荧蒽/芘的比值在 0.6~0.9 之间。由表 2 可知,荧蒽/芘在 SA 采样点的含量大于 1,沉积物中多环芳烃可能来自燃料高温燃烧,而其余 3 个采样点荧蒽/芘都小于 1,说明沉积物中的多环芳烃可能来自原油的直接排放。②苯并(a)蒽/(苯并(a)蒽+蒽)<0.2,指示石油来源;苯并(a)蒽/(苯并(a)蒽+蒽)>0.35,指示燃烧来源;0.2<苯并(a)蒽/(苯并(a)蒽+蒽)<0.35,指示石油和燃烧混合来源<sup>[17]</sup>。由表 2 可知,SA 处沉积物中多环芳烃可能是高温燃烧来源,也有部分石油源的混入,其余 3 个采样点的沉积物中多环芳烃主要是石油来源。

表 2 判断多环芳烃来源的分子指标

| 采样点             | 甲基菲/菲 | 荧蒽/芘 | 苯并(a)蒽/(苯并(a)蒽+蒽) |
|-----------------|-------|------|-------------------|
| SA              | 0.46  | 1.02 | 0.24              |
| SC              | 1.67  | 0.77 | 0.08              |
| SD <sub>1</sub> | 6.94  | 0.27 | 0.17              |
| SD <sub>2</sub> | 1.72  | 0.31 | 0.11              |

## 4 结 论

1) PAHs 总量在表层沉积物中总趋势是近排

污口处最大, 远离排污口的源头浓度较低。说明污水排放等对河流沉积物中 PAHs 污染物的输入具有重要的影响。

2) 与国内外一些河流沉积物中多环芳烃含量相比, 该河流中多环芳烃含量较高, 属于中高强度污染。

3) 综合利用荧蒽/芘 (F/Py)、苯并 (a) 蒽/ (苯并 (a) 蒽 + 屈) (BaA/ (BaA + Cy)) 比值及甲基菲与菲的比值分析表明: 除了源头 A 采样点外, 其余采样点的沉积物中 PAHs 以来源于石油 (排污及油漏等) 输入为主。

### [参考文献]

- [1] Bayona J M, Fernandez P, Albaiges J. Oxy-substituted PAHs in Urban atmospheric particulates and coastal marine sediments [A]. Garrigues P, Lamothe M. Polycyclic aromatic compounds [C]. Paris: Gordon and Breach, 1993. 371~378.
- [2] Lipiatou E, Albaiges J. Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea; composition with the Rhone river input [J]. Marine Chemistry, 1994, 46 (2): 153~164.
- [3] Baumard P, Budzinski H, Michon Q, *et al.* Origin and bioavailability of PAHs in the Meterranean Sea from mussel and sediment records [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1998, 47 (1): 77~90.
- [4] 麦碧娴, 林峰, 张干等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究: 多环芳烃和有机氯农药的分布特征 [J]. 环境科学学报, 2000, 20 (2): 192~197.
- [5] 许世芬, 蒋新, 王连生等. 长江和辽河沉积物中的多环芳烃类污染物 [J]. 中国环境科学, 2000, 20 (2): 128~131.
- [6] 刘敏, 许世远, 陈振楼. 上海南汇淤泥质潮滩表层沉积物中多环芳烃 [J]. 中国环境科学, 1998, 18 (3): 284~288.
- [7] Maskaoui K, Zhou J L, Hong H S, *et al.* Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China [J]. Environmental Pollution, 2002, 118 (1): 109~122.
- [8] Yang Gui-ping. Polyitic aromatic hydtoarbon in the sediments of the South China Sea [J]. Enviromental pollution, 2000, (108): 163~171.
- [9] Savinov V M, Savinova T N, Carroll J, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the White Sea, Russia [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40 (10): 807~818.
- [10] Kirso U, Paalmen L, Voll M, *et al.* Accumulation of carcinogenic hydrocarbons at the sediment-water interface [J]. Marine Chemistry, 1990, 30 (1): 337~341.
- [11] Ruey-an Doong, Yu-tinLin. Characterization and distribution of polyclic aromatic hydrocarbon contamination surface dimentand water from Gao-ping River, Taiwan [J]. Water Research, 2004, (38): 1733~1744.
- [12] Neff J M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, sources, fates, and biological effects [J]. Applied Science, London, Great Britain, 1979, 23 (2): 262~270.
- [13] Colombo J C, Pelletier E, Brochu C, *et al.* Determination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbon distribution indices [J]. Enviromental Science and Technology, 1989, 23 (6): 888~894.
- [14] Butler J D, Crossley F. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles [J]. Atmosphere Environment, 1982, 15 (3): 91~94.
- [15] Lake J L, Wood C, D, Mock K C, *et al.* Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments [J]. Geochim Cosmochima, 1979, 43 (4): 1847~1854.
- [16] Sicre M A, Marty J C, Saliot A, *et al.* Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea, occurrence and origin [J]. Atmospheric Environment, 1987, 21 (2): 2247~2259.
- [17] Readman J W, Fillmann G, Tolosa L, *et al.* Petroleum and PAHs contamination of the Black Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 44 (2): 48~62.

[编辑] 弘文