

# 多环芳烃在珠江口表层水体中的分布与分配

罗孝俊, 陈社军, 余梅, 麦碧娴\*, 盛国英, 傅家谟

(中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

**摘要:** 为了解河口海岸带水体中多环芳烃(PAHs)的时空分布及其在水体及颗粒相中的分配及其控制因素, 于 2003 年 4 月(春季)和 2002 年 7 月(夏季)采集了珠江河口及近海表层水体, 采用 GC-MS 分析了水体中 PAHs。结果表明, 珠江河口及近海表层水体中多环芳烃浓度春季(颗粒相: 4.0~39.1 ng/L; 溶解相: 15.9~182.4 ng/L)高于夏季(颗粒相: 2.6~26.6 ng/L, 溶解相: 13.0~28.3 ng/L)。河流径流、悬浮颗粒物含量及光降解程度是控制水体 PAHs 浓度的主要因素。水体中以 3 环 PAHs 为主, 伶仃洋内样品比珠江口外样品相对富集 5、6 环 PAHs。夏季样品较春季样品相对富集 3 环 PAHs。颗粒物的来源和组成是造成这种差别的主要原因。PAHs 在颗粒相及水相中的分配系数( $K_p$ )随颗粒有机碳含量、水体盐度增加而增加, 随悬浮颗粒物含量增加而减少。有机碳归一化分配系数( $\lg K_{OC}$ )与辛醇/水分配系数( $\lg K_{OW}$ )间存在明显的线性关系, 但高于线性自由能关系模拟值。

**关键词:** 多环芳烃(PAHs); 珠江口; 分配

中图分类号: X142; X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)09-2385-07

## Distribution and Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water from the Pearl River Estuary

LUO Xiao-jun, CHEN She-jun, YU Mei, MAI Bi-xian, SHENG Guo-ying, FU Jia-mo

(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** To obtain the temporal and spatial distribution and partition of PAH between water and particles in coastal area, water samples were collected from the Pearl River Estuary in July 2002 (summer) and April 2003 (spring) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were analysed with GC-MS in the present study. Total PAH concentrations in water samples were higher in spring ( $c_p$ : 4.0-39.1 ng/L;  $c_w$ : 15.9-184.2 ng/L) than in summer ( $c_p$ : 2.6-26.6 ng/L;  $c_w$ : 13.0-28.3 ng/L). Suspended particle matter (SPM) content, photogradation and riverine discharge were the major factors controlling the PAH concentrations in water. The 3-ring PAHs were the dominant PAHs in water samples. The 5 and 6 ring PAHs are more enriched in the inner estuary samples than in outside estuary samples, and the 3 ring PAHs are more enriched in summer samples than in spring samples. The differences in composition and source of SPM might be responsible for this observation. The partition coefficient ( $K_p$ ) increased with the particular organic carbon content of SPM and salinity of water and decreased with the SPM content of samples, which were consistent with the PAH partition theory. A linear correlation between  $\lg K_{OC}$  and  $\lg K_{OW}$  were found in two sampling periods. The observed values of  $\lg K_{OC}$  exceed their predicted values calculated from linear free energy relationship between  $\lg K_{OC}$  and  $\lg K_{OW}$ .

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Pearl River Estuary; partition

河口是陆-海相互作用耦合带, 是有机质产生物理、化学和生物作用最活跃的地带, 是陆源物质的主要接受体(“汇”), 也是海洋物质输出的“源”, 其在有机质的全球生物地球化学循环中起着重要作用。有机污染物作为陆源有机质的一个重要组成部分, 它们在河口海岸带的环境地球化学行为一直是环境科学领域研究的重点<sup>[1]</sup>。珠江口是珠江流域与南海北部重要的物质交换界面, 由珠江三角洲所排放的大部分污染物(80%以上)被带入伶仃洋珠江河口区<sup>[2]</sup>, 因此, 珠江口可作为研究有机污染物在河口海岸带迁移、混合、再悬浮及分配作用的一个良好平台。多环芳烃(PAHs)是环境中广泛分布的一类持久性有机化合物, 也是河口海岸带研究较多的一类

毒害有机污染物。珠江口及邻近南海表层沉积物中 PAHs 已有较多的报道<sup>[3~5]</sup>, 但少有关于珠江口水体中 PAHs 的报道。本试验通过对春夏 2 个季节珠江口及邻近南海表层水中 PAHs 的分析, 对 PAHs 在珠江口及邻近海域中的时空分布、分配行为进行了初步研究, 对影响 PAHs 在河口海岸带不同相中分配的控制因素进行了初步探讨。

收稿日期: 2007-09-10; 修订日期: 2007-10-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(40525012); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415002)

作者简介: 罗孝俊(1972~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为环境中的持久性有机污染物, E-mail: luoxiaoj@gig.ac.cn

\* 通讯联系人, E-mail: nancymai@gig.ac.cn

# 1 材料与方 法

## 1.1 样品采样

伶仃洋内设 6 个站点(1~6 号站), 珠江口外设 5 个站点(7~11 号站), 见图 1. 于 2002 年 7 月(夏季)及 2003 年 4 月(春季)随中国科学院南海海洋所考察船(实验 2 号)采集表层水样(0.5 m). 采样设备为不锈钢潜水泵. 采样体积为 50 L 或 100 L, 装于干净棕色玻璃瓶内. 同时用 500mL 的塑料瓶取水样做总悬浮颗粒物(SPM)和颗粒态有机碳(POC)分析. 采样同时进行盐度测定, 相关结果见表 1.

## 1.2 样品分析及质量控制与保证

样品过滤分离及前处理方法见文献[6], 这里仅做简要介绍. 水样经 0.7  $\mu\text{m}$  玻璃纤维滤纸过滤分离出溶解相和颗粒相, 溶解相经 XAD 树脂吸附有

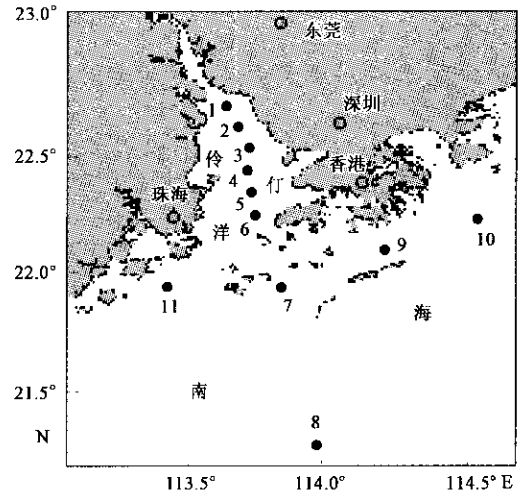


图 1 水体采样示意

Fig.1 Map of the sampling location

表 1 采样基本情况<sup>1)</sup>

Table 1 Information of sample

站点	经度(E)	纬度(N)	体积/L		盐度/‰		SPM 含量/mg·L <sup>-1</sup>		POC 含量/%	
			夏季	春季	夏季	春季	夏季	春季	夏季	春季
1	113°41.5'	22°40.5'	40.1	54.6	0	0	38.8	41.6	1.16	1.11
2	113°47.7'	22°36.0'	108.0	54.5	8	0	13.3	25.3	1.45	1.02
3	113°44.2'	22°32.3'	106.6	53.6	10	3	15.3	30.0	1.55	1.15
4	113°45.5'	22°25.0'	102.7	108.5	22	6	24.7	35.7	1.20	0.91
5	113°45.0'	22°29.0'	104.3	103.5	22	10	13.1	36.7	1.18	0.91
6	113°46.0	22°21.0'	101.4	97.7	24	14	16.6	31.8	0.98	0.90
7	113°50.4'	22°10.0'	95.6	108.3	28	35	9.40	4.90	3.80	1.34
8	114°04.5'	21°5.0'	106.2	109.3	30	32	4.80	9.00	1.09	0.72
9	114°15.0'	22°06.0'	54.6	108.2	28	36	9.80	5.80	4.45	1.73
10	114°34.0'	22°12.5'	108.8	108.9	30	32	5.90	5.90	2.47	1.40
11	113°27.6'	22°53.0'	110.1	/	29	/	6.50	/	2.60	/

1)夏季采样时间为 2002 年 7 月, 春季采样时间为 2003 年 4 月

机质, 用甲醇和二氯甲烷洗脱, 洗脱液加饱和食盐水后用二氯甲烷反相萃取, 溶剂转换为正己烷, 浓缩为 1 mL 左右; 颗粒物干燥后, 二氯甲烷索氏抽提, 抽提液经旋转蒸发并溶剂置换为正己烷后, 浓缩为 1 mL 左右. 溶解相和颗粒相提取浓缩液转移至硅胶氧化铝色谱柱, 用 70 mL 二氯甲烷/正己烷(3:7, 体积比)混合液淋洗, 淋洗液浓缩定容, 加入内标, 进行仪器分析. 仪器分析及定性定量方法见文献[7]. 分析过程用氘代回收率指示物控制整个流程的回收率, 并用方法空白、加标空白进行质量控制. 颗粒物中氘代回收率指示物的回收率分别为: 萘- $d_8$ : 41.9%  $\pm$  6%; 蒽- $d_{10}$ : 63%  $\pm$  7.1%; 菲- $d_{10}$ : 79.3%  $\pm$  4.9%; 蒾- $d_{12}$ : 84.8%  $\pm$  12.8%; 芘- $d_{12}$ : 90.0%  $\pm$  12.5%. 溶解相中回收率分别为: 萘- $d_8$ : 37%  $\pm$  15%; 蒽- $d_{10}$ : 57%  $\pm$  7.1%; 菲- $d_{10}$ : 70.3%  $\pm$  7.5%;

蒾- $d_{12}$ : 74.8%  $\pm$  7.9%; 芘- $d_{12}$ : 111%  $\pm$  21.5%. 由于萘的回收率偏低, 故样品中萘的浓度未做考虑. 方法空白中除萘有检出外, 无其它目标化合物. 加标空白除萘外, 回收率均高于 80%. 15 种(萘除外)优控 PAHs 被定量.

SPM 含量由过滤前后滤纸重量差测定. 测定 SPM 后, 用 10% HCl 浸润滤纸, 反复 3 次, 去除碳酸盐, 烘干, 截取小块面积(1.5  $\text{cm}^2$ )滤膜, 进热/光法 OC/EC 元素分析仪 (Thermal/Optical OCEC Analyzer, Sunset Laboratory Inc, Forest Grove, OR, USA)测定有机碳含量, 取 3 次测量平均值为样品 POC 含量. 结果见表 1.

## 2 结果与讨论

### 2.1 多环芳烃的分布特征

春季样品颗粒相中 PAHs 的浓度范围为 4.0 ~ 39.1 ng/L (445 ~ 1089 ng/g), 夏季样品中颗粒相 PAHs 的浓度为 2.6 ~ 26.6 ng/L (298 ~ 1337 ng/g). 2 个季节样品中, 伶仃洋(1~6 号站)颗粒相 PAHs 浓度显著高于伶仃洋外部(7~11 号站)样品, 从河口至外海(1~8 号站), PAHs 浓度呈下降趋势(图 2), 这是由于河流输入颗粒物在伶仃洋内不断沉降的结果. 从图 2 还可见到, 在伶仃洋内春季悬浮颗

粒物 PAHs 浓度要高于夏季样品浓度. 春季采样期间正逢珠三角第一场较大的雨水, 雨水使枯季沉降的 PAHs 等污染物随地表径流和河流流入伶仃洋, 该季样品具有高 SPM 含量和低盐度, 也表明伶仃洋内水体已受到较强的河流径流影响. 同时强的径流作用有可能使底部的沉积物发生再悬浮进入水体, 造成水体 PAHs 含量增加. 在伶仃洋外部, 2 个季节 PAHs 浓度间并无显著性差异.

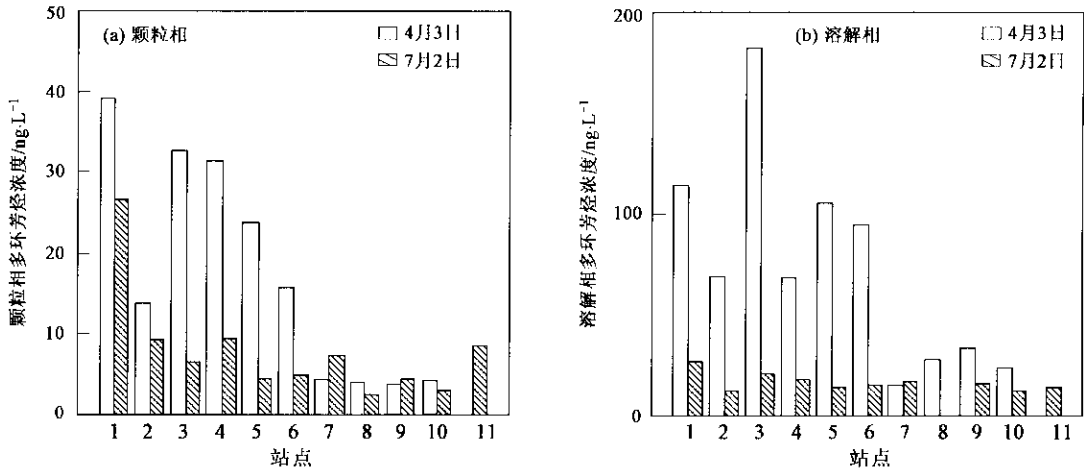


图 2 颗粒相及溶解相多环芳烃浓度

Fig. 2 PAH concentrations in particulate and dissolved phases

春季采样期间溶解相 PAHs 浓度(15.9 ~ 182.4 ng/L)明显高于夏季样品(13.0 ~ 28.3 ng/L). 其原因可能有以下 3 点: 第一, 不同采样时期水体性质的差异. 春季采样期间受雨水及河流径流作用影响, 珠江口水体以河流淡水为主, 水体盐度低, 夏季采样时正值涨潮, 珠江口水体以较高盐度的冲淡水为主, 相对清洁的海水冲淡了河流径流输入的淡水, 造成水体中 PAHs 的浓度低于春季样品. 2 个季节水相中 PAHs 浓度与盐度存在有显著负相关性(4 月:  $r = -0.79$ ,  $p < 0.01$ ; 7 月:  $r = -0.68$ ,  $p < 0.05$ )正表明了这种清洁海水对河流径流的稀释作用. 第二, 颗粒相与溶解相的不完全分离. 这里所指的“溶解态”PAHs 除真正的溶于水相中的 PAHs 外, 还包括吸附在可透过滤膜(GFF 滤膜的有效孔径为 0.7  $\mu\text{m}$ )的细颗粒物及胶体中的 PAHs, 随着 SPM 含量增加, 这部分 PAHs 的含量会增加, 从而造成水相中 PAHs 浓度的增加. 2 个季节样品水相中 PAHs 浓度与 SPM 含量均存在着显著正相关关系(4 月样品:  $r = 0.77$ ,  $p < 0.01$ ; 7 月样品:  $r = 0.86$ ,  $p < 0.01$ ), 这种相关性表明了 SPM 含量对溶解相 PAHs 浓度的重要影响. 由于春季样品 SPM 浓度明显高于夏季,

相应的溶解态 PAHs 浓度也较高; 第三, 夏季强烈的太阳光和高的水温使水体中 PAHs 的光降解程度增加. 这一点可从苯并[a]蒽/蒽(BaA/Chr)这一反映 PAHs 光降解程度的指标来体现<sup>[8]</sup>, 夏季样品中 BaA/Chr 比值(平均值: 0.29)明显低于春季样品(平均值: 0.38), 表明夏季光降解程度高于春季.

珠江河口水体 PAHs 浓度比波罗的海、爱琴海远海区、多瑙河口<sup>[9]</sup>、墨西哥湾<sup>[10]</sup>及欧洲一些偏远地区高山湖水<sup>[11]</sup>中 PAHs 高几个数量级(表 2). 离污染源的距離及 SPM 含量是造成这种巨大差异的主要原因. 本区域水体 PAHs 含量与美国的 Susquehanna River<sup>[12]</sup>、密西西比河<sup>[10]</sup>、纽约港<sup>[13]</sup>、法国塞纳河<sup>[14]</sup>及中国西江<sup>[15]</sup>中 PAHs 浓度大致相当. 但明显低于闽江口<sup>[16]</sup>、大亚湾<sup>[17]</sup>及杭州河<sup>[18]</sup>水体中 PAHs 的浓度.

## 2.2 多环芳烃的组成特征

溶解相中以 3 环 PAHs 为主, 春季样品 3 环 PAHs 占总 PAHs 含量的 53% ~ 94%, 夏季样品中占 82% ~ 94%, 2 个季节样品中 5 和 6 环 PAHs 占总 PAHs 比例低于 4%, 这主要与 PAHs 在水中的溶解性能有关. 颗粒相中 3 环 PAHs(萘、萘烯、菲、蒽)占

表 2 各地水体中多环芳烃(PAHs)浓度比较

Table 2 Total PAH concentrations in water for various estuary systems

地点	颗粒相浓度/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	溶解相浓度/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	$N^{1)}$	文献
珠江口	2.6 ~ 39.1	12.9 ~ 182.4	15	本研究
西江, 中国	0.17 ~ 58.2	21.7 ~ 138	15	[15]
Susquehanna River	22 ± 11	12 ~ 130	36	[12]
York River, VA Estuary, USA	2.09 ~ 123		20	[19]
密西西比河	27.3 ~ 166.6	12 ~ 430	18	[10]
墨西哥湾	2.1 ~ 5.04	0.07 ~ 85	18	[10]
Raritan Bay	4.68 ± 0.23	4.78 ± 0.55		[13]
纽约港	36.86 ± 2.02	37.89 ± 4.69		[13]
Lake Redó (Pyrenees)	0.41 ± 0.13	0.27 ± 0.19	22	[11]
Lake Gossenkölle (Alps)	0.57 ± 0.34	0.35 ± 0.19	22	[11]
Øver Neådalsvatn (Caledoniam)	0.50 ± 0.08	0.56 ± 0.06	22	[11]
多瑙河口	0.13 ~ 1.25	0.183 ~ 0.214	14	[9]
爱琴海	0.08 ~ 0.303	0.113 ~ 0.489	14	[9]
波罗的海	0.049 ~ 0.258	0.300 ~ 0.594	14	[9]
塞纳河及河口	2 ~ 687	4 ~ 36	11	[14]
大亚湾, 中国	4 228 ~ 29 325 (颗粒相与溶解相之和)		16	[17]
闽江口, 中国	9 900 ~ 474 000 (颗粒相与溶解相之和)		16	[16]
杭州河, 中国	989 ~ 9 663 (颗粒相与溶解相之和)		10	[18]

1)  $N$  指测定的 PAHs 数目

总 PAHs 的 44% ~ 80%, 其中菲是主要成分, 占总量的 34% ~ 64%; 4 环 PAHs (荧蒹、芘、苯并[a]蒹、蒽) 占总 PAHs 的 16% ~ 44%, 5 和 6 环 PAHs 占总量的 4% ~ 23%。颗粒相 PAHs 的组成随空间及时间的变化存在较大的差异, 伶仃洋内样品相对富集 5 和 6 环 PAHs 而相对亏损 3 环 PAHs; 春季样品相对富集 4 环 PAHs 而亏损 3 环 PAHs (图 3)。颗粒物来源及组成的差异是造成 PAHs 组成时空变化的主要原因, 伶仃洋内, SPM 主要为再悬浮的沉积物和河流径流输入的陆源颗粒物, 笔者早期研究表明珠三角地区河流沉积物中 PAHs 以 5、6 环 PAHs 为主<sup>[4]</sup>; 而外海区域, SPM 除由河口输出的陆源物质外, 浮游生物也是一个重要的组成, Countway 等<sup>[19]</sup>的研究发现, 海洋浮游植物具有“生物泵”的作用, 能将大气中的挥发性 PAHs (特别是菲) “泵”入到海洋的悬浮颗粒物中, 从而造成海洋颗粒物中低环数 PAHs 的含量增加。“生物泵”的作用也可解释夏季样品相对更富集 3 环 PAHs 这一现象, 蔡显明等<sup>[20]</sup>对珠江口叶绿素等的研究认为, 珠江口最大初级生产力主要出现在夏季, 本研究夏季样品相对高的 POC 含量也证实这一观点, 由于夏季水体存在更多的浮游生物, “生物泵”的作用会造成 3 环 PAHs 的比例相对增加。

### 2.3 多环芳烃在颗粒相与水相中的分配

颗粒物/水相间的分配是控制 PAHs 等疏水性有

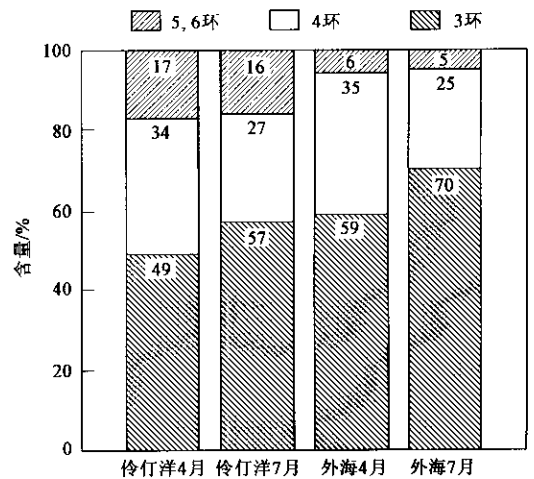


图 3 颗粒相中多环芳烃的组成

Fig. 3 Composition of PAHs in particles

机化合物在水体中环境行为和归宿的一个重要因素。颗粒相/水相分配系数  $K_p$  ( $K_p = c_p/c_1$ ,  $c_p$ : 固相浓度,  $c_1$ : 液相浓度) 和有机碳归一化分配系数  $K_{oc}$  ( $K_{oc} = K_p/f_{oc}$ ,  $f_{oc}$ : 有机碳百分含量) 是评价有机污染物在水环境中分布的最常用参数。 $K_{oc}$  值既可实地测定, 也可由有机物的辛醇/水分配系数 ( $K_{ow}$ ) 利用线性自由能关系计算。实测  $K_{oc}$  是众多环境因素共同作用的结果, 同一化合物的  $K_p$  或  $K_{oc}$  值在不同地区、不同时间常常不同, 并与理论计算值之间也存在较大差别。本研究实测了珠江口多种 PAH

化合物的  $K_p$  和  $K_{OC}$ , 并对其影响因素进行了初步探讨.

不同 PAH 化合物的  $K_p$  有相似的规律, 本研究选取芘作为代表性化合物, 讨论 POC 含量、盐度及 SPM 对  $K_p$  的影响. 从图 4 可见, 芘的分配系数 ( $\lg K_p$ ) 与 POC 含量 ( $\lg f_{OC}$ ) ( $r = 0.57, p = 0.009$ ) 及水体盐度 ( $r = 0.66, p = 0.001$ ) 之间存在着明显的正相关性, 这一结果与有机物的分配理论完全吻合, 也与 Zhou 等<sup>[17]</sup> 对大亚湾表层水中 PAHs 的研究结果及实验室内的分配实验结果<sup>[21]</sup> 相吻合, 这表明有机碳含量、盐度是控制 PAHs 在珠江口水体中分配行为的重要因素. 但不同的野外测定结果也有报道, 如 Zhou 等<sup>[22]</sup> 对英国 Humber 河口的研究结果发现, 菲、芘在水相与颗粒相间的分配与 POC 含量、盐度之间不存在着相关性; Brunk 等<sup>[23]</sup> 的研究也表明河口区盐度对 PAHs 的分配并没有明显的影响, 这些结果表明影响 PAHs 分配的因素在不同地区有可能存在较大差异, 应具体分析.

无论是实验室内的研究还是野外的大部分实地测量结果都表明, 随着 SPM 浓度的增加, 有机物的  $K_p$  值随之下降. 这一现象被称为“颗粒物浓度效应”<sup>[24, 25]</sup>. 从图 4(c) 可以看出, 在珠江河口, PAHs 的分配也表现出明显的“颗粒物浓度效应”, 即随着 SPM 含量的增加, 其  $K_p$  值明显降低, 这一结果与 Zhou 等<sup>[22]</sup> 对英国 Humber 河口的研究一致. 对“颗粒物浓度效应”机制主要有 2 种解释, 一种认为与固液两相的不完全分离有关<sup>[24, 25]</sup>, 极细颗粒在分离时仍能通过滤膜, 而被视为可溶解部分, 随着颗粒物浓度增加, 这部分可滤过的细颗粒物也随之增加, 从而造成分配系数下降. 另一解释则是基于颗粒间的相互作用<sup>[26]</sup>, 当胶体粒子与微小悬浮颗粒物的表面电荷被水中离子中和时, 彼此会相互碰撞而聚合, 当颗粒物浓度增加时, 通过碰撞而聚合的细颗粒物增加, 从而减少了颗粒物对有机物质的吸附比表面积, 从而造成分配系数的降低. 本研究中这种分配系数的降低可能与颗粒物组成的关系更为密切一些, 当 SPM 浓度较低时, 颗粒物主要由细的永久悬浮的颗粒物组成, 这些细颗粒物一般具有较高的有机碳含量和高的有机污染物浓度, 因此, 分配系数较高. 随着 SPM 浓度增加, 更多粗颗粒物存在于悬浮颗粒物中, 这些粗颗粒物以无机矿物为其主要成分, 具有较低的有机污染物浓度, 从而稀释了细颗粒物中有机污染物浓度, 造成分配系数降低.

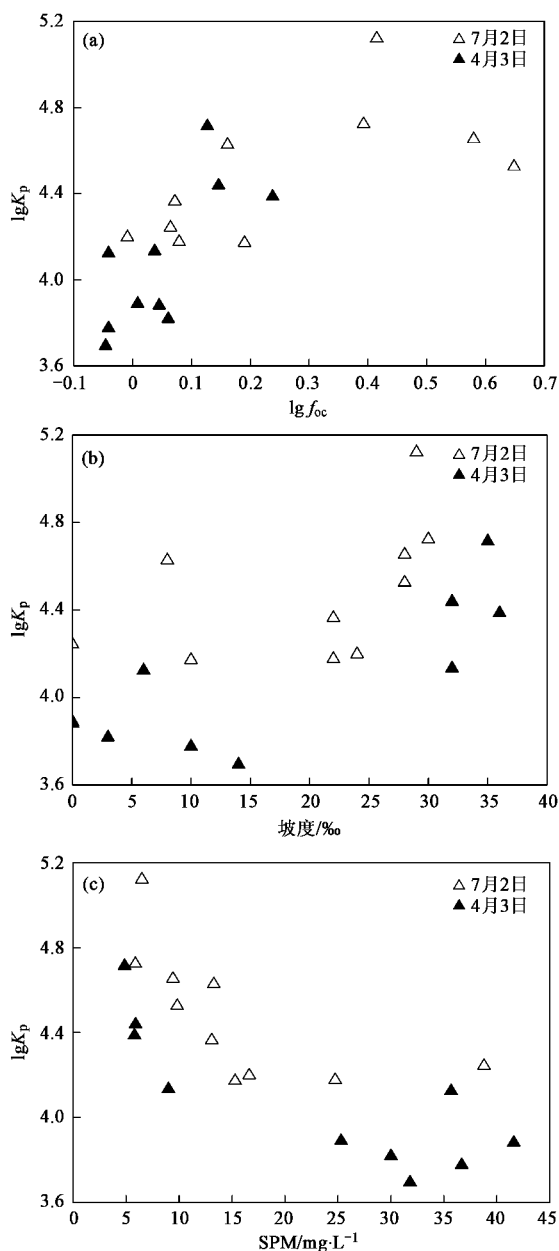


图 4 分配系数与颗粒有机碳含量 ( $\lg f_{OC}$ )、盐度及总悬浮颗粒物 (SPM) 间的关系

Fig. 4 Correlation between distribution coefficient ( $\lg K_p$ ) and particle organic content ( $\lg f_{OC}$ ), salinity, and total suspended particle matter (SPM)

由图 5 可见, 2 个季节样品中 PAHs 的  $\lg K_{OC}$  与  $\lg K_{OW}$ <sup>[27]</sup> 之间都存在着明显的线性关系, 夏季样品其  $K_{OC}$  值高于春季样品, 如前所述, 低的溶解相浓度是主要原因. 样品中实测  $K_{OC}$  值均高于由线性自由能关系式<sup>[28]</sup> 的计算值, 同样的现象在很多水体中都有发现, 颗粒相中黑碳类等聚合态有机质的强吸附及溶解相中 PAHs 的低浓度被认为是造成这种现象的主要原因<sup>[29]</sup>. 回归方程的斜率可用来评判颗粒

物的亲脂性,斜率为1时认为颗粒物具有与辛醇一致的亲脂性<sup>[14]</sup>,本区域所测的斜率与塞纳河(0.71)<sup>[14]</sup>、西江(0.70)<sup>[15]</sup>相当,低于Rhône河(0.84)<sup>[30]</sup>。春季样品(0.62)颗粒物的亲脂性能低于夏季样品(0.73),这可能与春季采样期间由雨水冲刷带来较多的粗颗粒物有关,进一步的粒径分析及有机质组成成分的剖析将有助于给出更为详细的解释。

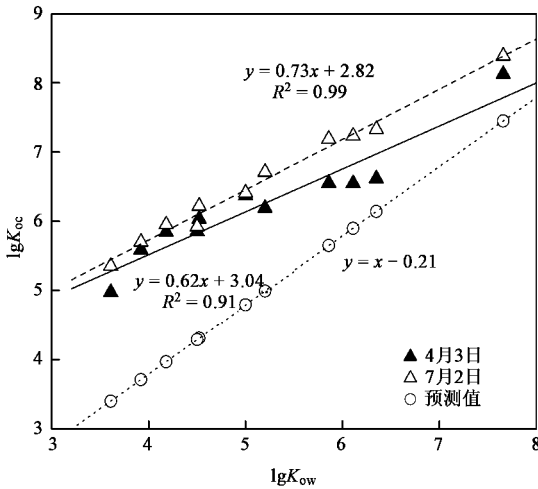


图5 多环芳烃有机碳归一化分配系数( $\lg K_{OC}$ )与辛醇/水分配系数( $\lg K_{OW}$ )关系

Fig.5 Correlation between  $\lg K_{OC}$  and  $\lg K_{OW}$  for PAHs

### 3 结论

(1)本研究采样期间,珠江口春季水体中PAHs浓度高于夏季,颗粒物含量、光降解程度及河流径流是控制水体PAHs浓度的主要因素。

(2)水体以低环PAH(3环)为主,PAHs的组成主要取决于颗粒物的来源和组成。夏季样品由于浮游生物的“生物泵”作用,更加富集低环的挥发性PAHs。伶仃洋内由于受河流径流及底部沉积物再悬浮作用的影响,高环数PAHs的相对含量增加。

(3)河口区PAHs在颗粒相与水相间的分配受水体盐度、颗粒有机碳含量及总悬浮颗粒物浓度的共同影响。河水与海水混合导致的悬浮颗粒物沉降、水体性质的变化是决定PAHs等疏水性有机污染物在各相中分配的主要因素。

### 参考文献:

[1] Yunker M B, Macdonald R W, Cretney W, *et al.* Alkane, terpene, and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie shelf: Riverine contributions to Beaufort Sea

coastal sediment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, **57** (13): 3041-3061.

- [2] 罗宪林, 杨清书, 贾良文, 等. 珠江三角洲网河河床演变[M]. 广州: 中山大学出版社, 2002.
- [3] 麦碧娴, 林峥, 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及特征[J]. *环境科学学报*, 2000, **20**(2): 192-197.
- [4] 罗孝俊, 陈社军, 麦碧娴, 等. 珠江及南海北部海域表层沉积物中多环芳烃分布及来源[J]. *环境科学*, 2005, **26**(4): 129-134.
- [5] 罗孝俊, 麦碧娴, 陈社军, 等. 珠江三角洲地区水体表层沉积物中多环芳烃的来源、迁移及生态风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2006, **1**(1): 17-24.
- [6] 杨清书, 麦碧娴, 罗孝俊, 等. 珠江澳门水域水柱多环芳烃初步研究[J]. *环境科学研究*, 2004, **17**(3): 28-33.
- [7] 林峥, 麦碧娴, 张干, 等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J]. *环境化学*, 1999, **18**(2): 115-121.
- [8] Gogou A, Stratigakis N, Kanakidou M, *et al.* Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories [J]. *Organic Geochemistry*, 1996, **25**(1): 79-96.
- [9] Maldonado C, Bayona J M, Bodineau L. Sources, distribution, and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the northwestern Black Sea water [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(16): 2693-2702.
- [10] Mitra S, Bianchi T S. A preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico [J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(3-4): 273-288.
- [11] Vilanov R M, Fernández P, Martínez C, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon in remote mountain lake waters [J]. *Water Research*, 2001, **35**(16): 3916-3926.
- [12] Ko F C, Baker J E. Seasonal and annual loads of hydrophobic organic contaminants from the Susquehanna River Basin to the Chesapeake Bay [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **48**(9-10): 840-851.
- [13] Gigliotti C L, Brunciak P A, Dachs J, *et al.* Air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in the New York Jersey Harbors estuary, USA [J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 2002, **21**(2): 235-244.
- [14] Fernandes M B, Sicre M A, Boireau A, *et al.* Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its Estuary [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, **34**(11): 857-867.
- [15] Deng H M, Peng P A, Huang W L, *et al.* Distribution and loading of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xijiang River in Guangdong, South China [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(8): 1401-1411.
- [16] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, *et al.* Phase association of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Minjiang River Estuary, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **323**(1-3): 71-86.
- [17] Zhou J L, Maskaoui K. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China

- [ J ]. *Environmental Pollution* , 2003 , **121**( 2 ): 269-281 .
- [ 18 ] Chen B L , Xuan X D , Zhu L Z , *et al.* Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters , sediments and soils of Hangzhou City , China [ J ]. *Water Research* , 2004 , **38**( 16 ): 3558-3568 .
- [ 19 ] 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 .
- [ 20 ] 蔡昱明 , 宁修仁 , 刘子琳 . 珠江口初级生产力和新生产力研究 [ J ]. *海洋学报* , 2002 , **24**( 3 ): 101-111 .
- [ 21 ] Means J C , Wood S G , Hassett J J , *et al.* Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by sediments and soils [ J ]. *Environmental Science and Technology* , 1980 , **14**( 12 ): 1524-1529 .
- [ 22 ] Zhou J L , Fileman T W , Evans S , *et al.* The partition of fluoranthene and pyrene between suspended particles and dissolved phase in the Humber Estuary : a study of the controlling factors [ J ]. *Science of the Total Environment* , 1999 , **243/244** : 305-321 .
- [ 23 ] Brunk B K , Jirka G H , Lion L W . Effects of salinity changes and the formation of dissolved organic matter coatings on the sorption of Phenanthrene : implications for pollutant trapping in estuaries [ J ]. *Environmental Science and Technology* , 1997 , **31**( 1 ): 119-125 .
- [ 24 ] Voice T C , Rice C P , Weber Jr W J . Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems [ J ]. *Environmental Science and Technology* , 1983 , **17**( 9 ): 513-518 .
- [ 25 ] Schrap S M , Haller M , Opperhuizen A . Investigating the influence of incomplete separation of sediments and water on experimental sorption coefficients of chlorinated benzenes [ J ]. *Environmental Toxicology and Chemistry* , 1995 , **14**( 2 ): 219-228 .
- [ 26 ] Servos M R , Muir D G . Effect of suspended sediment concentration on sediment to water partition coefficient for 1 , 3 , 6 , 8-tetrachlorodibenzo-P-dioxin [ J ]. *Environmental Science and Technology* , 1989 , **23**( 10 ): 1302-1306 .
- [ 27 ] <http://logkow.cisti.nrc.ca/logkow/> .
- [ 28 ] Karickhoff S W , Brown D S , Scott T A . Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments [ J ]. *Water Research* , 1979 , **13**( 3 ): 241-248 .
- [ 29 ] Booij K , Hoedemaker J R , Bakker J F . Dissolved PCBs , PAHs , and HCB in pore waters and overlying waters of contaminated Harbor sediments [ J ]. *Environmental Science and Technology* , 2003 , **37**( 18 ): 4213-4220 .
- [ 30 ] Bouloubassi I , Salot A . Composition and source of dissolved and particulate PAH in surface waters from the Rhône Delta ( NW Mediterranean ) [ J ]. *Marine Pollution Bulletin* , 1991 , **22**( 12 ): 588-594 .