

汕头红树林湿地沉积物多环芳烃垂直分布特征^{*}

伍卡兰^{1,2} 曹启民^{1,2} 陈桂珠^{1,2,*}

(¹ 中山大学环境科学与工程学院广东省污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510275 ; ² 中山大学湿地研究中心, 广州 510275)

摘 要 采集了汕头国际湿地核心区红树林表层沉积物上层(0 ~ 10 cm)和下层(10 ~ 20 cm)样品 ,用超声溶剂萃取和 GC-MS 法分析了沉积物中的多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons , PAHs)、有机碳、黑碳和粒径的组成。结果显示 ,沉积物上、下层均以 4 环 PAHs 的含量最高 ,不同环数 PAHs 表现为中环数含量较高 ,低环和高环含量较低 ;上层 Σ PAHs 含量明显大于下层 ,同时沉积物上层 Σ PAHs 含量、有机碳和黑碳及粘粒、粉砂的质量分数均高于下层 ,pH 没有变化。相关性分析显示 ,沉积物上、下层中的有机碳与 Σ PAHs 含量无相关关系 ,黑碳、 Σ PAHs 含量和粉砂表现为两两显著相关 ,表明沉积物中粉砂是影响 PAHs 在沉积物中行为和归宿的重要因素 ,而黑碳是形成分层效应的根本影响因素。

关键词 红树林 ; 有机碳 ; 黑碳 ; 粒径

中图分类号 X171 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2009)12-2553-08

Vertical distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons in Shantou mangrove wetland sediments. WU Ka-lan^{1,2} , CAO Qi-min^{1,2} , CHEN Gui-zhu^{1,2} (¹ Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology , School of Environmental Science and Engineering , Sun Yat-Sen University , Guangzhou 510275 , China ; ² Wetland Research Center , Sun Yat-Sen University , Guangzhou 510275 , China). *Chinese Journal of Ecology* 2009 28(12) 2553-2560.

Abstract : Sediment samples at 0-10 cm and 10-20 cm depths were collected from Shantou mangrove wetland , and their particle sizes and the contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) , organic carbon , and black carbon were determined by the methods of ultrasonic solvent extraction and GC-MS. The two sediment layers were dominated by 4-ring PAHs , followed by moderate molecular weight PAHs , and lower or molecular weight PAHs. The contents of PAHs , organic carbon , and black carbon , and the percentages of silt and clay were higher in 0-10 cm than in 10-20 cm layer , but the pH value had no difference between the two layers. Correlation analysis showed that in the two layers , PAHs content had no correlation with organic carbon content but significantly correlated with black carbon content ($P < 0.01$) , and significant correlations were observed among the contents of silt , black carbon , and PAHs ($P < 0.05$) , suggesting that silt content was the main factor affecting the PAHs distribution in Shantou mangrove sediments , and black carbon could be the essential factor for the stratification of PAHs in different sediment layers.

Key words : mangrove ; organic carbon ; black carbon ; particle size.

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon , PAHs)是由 2 个以上苯环以稠环形式相连的化合物 ,是广泛存在于环境中的持久性有机污染物 ,具有

难降解性、持久性和富集性。在联合国环境规划署(UNEP)和全球环境基金(GEF)组织的持久性有毒污染物(PTS)区域评价计划中 ,PAHs 列第四位。PAHs 可通过地球化学循环进入水体和大气中造成二次污染并通过食物链传递给人体(余刚等 , 2005)。

国内外对沉积物中 PAHs 的浓度水平、分布、来

^{*} 联合国环境规划署/全球环境基金项目(GF13010-07-03)、国家“ 863 ”计划资助项目(2003AA627030)。

^{**} 通讯作者 E-mail : chenguizhu@yeah.net

收稿日期 : 2009-04-07 接受日期 : 2009-07-29

源、环境行为以及毒性风险评价指标等方面有大量的报道(王震,2007;陈宇云,2008),研究工作多集中于一些海港和近海海域。而相对于其他介质来说,红树林湿地 PAHs 污染的研究并不多见且起步较晚。国外对 PAHs 污染仅有零星的报道,主要涉及 PAHs 的分布(Klekowski *et al.*,1994),源解析(Bernard *et al.*,1996),不同环数 PAH 化合物的特征的研究(Mackey & Hodgkinson,1996)。

中国香港先后有研究者对米埔-内后海湾拉姆尔国际重要湿地等开展 PAHs 污染的研究(Zheng *et al.*,2000,2002;Ke *et al.*,2005;Liang *et al.*,2007),中国内地对红树林湿地 PAHs 污染的研究区域主要局限在福建九龙江口红树林湿地(陆志强,2002;张军等,2003;Tian *et al.*,2008a),深圳福田红树林湿地(Zhang *et al.*,2007),厦门风林红树林湿地(Tian *et al.*,2008b)。从沉积物 PAHs 浓度分布、不同环数 PAHs 化合物的特征、与沉积物的理化性质的关系、与其他红树林湿地和不同环境介质中 PAHs 浓度的对比、毒性风险评价指标以及源解析等方面对沉积物中的 PAHs 污染进行研究,其中对中国香港的研究较为详细和全面,而内地的研究都只是零星的初步探索。

汕头湿地因其丰富的物种多样性对南中国海区域具有重要的生态价值。2004年,被联合国环境署/全球环境基金(UNEP/GEF)列为中国首个国际湿地示范区(陈桂珠等,2005)。然而,关于该地区 PAHs 分布特征的研究极少,而对 PAHs 具有很强亲和力的黑碳(black carbon,BC)对红树林湿地 PAHs 分布的影响更是未见报道。为了研究该区域 PAHs 对整个湿地生态系统的风险,有必要研究其在该区域中的垂直分布特征,尤其是对影响 PAHs 分布因素的探讨。本研究选取汕头苏埃湾、外沙河口和义丰溪口3处红树林湿地取样。研究了美国环境保护局优控的16种 PAHs 在上层(0~10 cm)和下层(10~20 cm)沉积物中的分布特征及其与沉积物上、下层中有机碳(organic carbon,OC)、黑碳(black carbon,BC)以及沉积物粘粒(clay)、粉砂(silt)的百分含量的相关关系,旨在探讨 PAHs 的空间迁移能力以及其影响因素,为汕头经济发展中的环境规划、管理和保护工作提供基础数据和实践参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

选取汕头苏埃湾、外沙河口和义丰溪口3处红树林湿地(图1):1)苏埃湾桐花树群落湿地位于汕头市濠江区,该地区天然红树林的面积约10.7 hm²,同时分布着少量秋茄(*Kandelia candel*)、老鼠簕(*Acanthus ilicifolius*)等红树植物。由于该湿地临近汕头港,红树林面临港口船运、海上作业、化石燃料燃烧等人类生产生活带来的环境压力。2)外沙河口为韩江支流,是重要的河流入海口,于河口处分布人工种植红树林,紧靠滩涂,是研究陆源污染和海上污染对红树林影响的理想场所。3)义丰溪口湿地位于澄海区即汕头市东北部韩江下游,区内河流众多,韩江的4条支流东里河、莲阳河、外砂河和新津河自北往南-东南方向呈扇形流经全区,自南往北经韩江的各个口门:新津河口、外砂河口(南港口)、莲阳溪口(北港口)、黄厝草溪口、义丰溪(东里河)口,以及多个韩江支流、灌溉渠道的出海口注入南海。该湿地是近年来进行红树林恢复推广面积较大的地区,主要种植外来树种无瓣海桑(*Sonneratia apetala*)、辅以海桑(*S. caseolaris*)、秋茄、红海榄(*Rhizophora stylosa*)等,连片分布。

1.2 样品采集及处理

2007年7月,选取汕头国际湿地示范区具有代表性的3种红树林湿地即苏埃湾桐花树林(*Aegiceras corniculatum*)湿地(23°18'N,116°43'E)、外沙河口海桑与无瓣海桑混交林湿地(23°22'N,116°48'E)、义丰溪口无瓣海桑林湿地(23°33'N,116°53'E)为采样区域。苏埃湾设4个站位,分别是林内(S)、桐花树林1(S1)、桐花树林2(S2)和林外(SCK)桐花树林边缘(S3)和邻近的低潮位光滩(S4);外沙河口设5个站位,分别是林内(WW)海桑林中央(W1)、海桑林与无瓣海桑林相交边缘(W2)、无瓣海桑林中央(W3)和林外(WH)无瓣海桑林边缘(W4)和邻近低潮位光滩(W5);义丰溪口设5个站位,分别是林内(Y1)高潮位林边(Y1)、林中央1(Y2)、林中央2(Y3)和林外(YCK)低潮位林边缘(Y4)和邻近低潮位光滩(Y5)。站位以林中央为核心向低潮带边缘、光滩辐射,混合采样(图1)。退潮后,采用柱形土壤采样器采集0~10 cm(a)和10~20 cm(b)处的沉积物,每个站位在10 m²的范围内随机采集3个样品,除去表层1 cm后,混合为1个

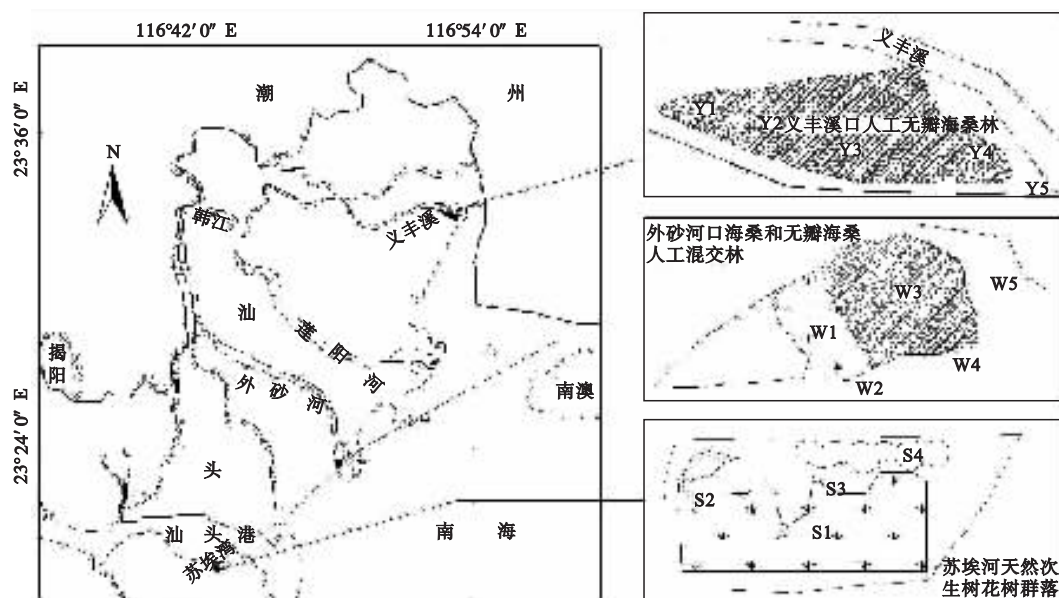


图1 3种红树林湿地表层沉积物采样点示意图

Fig. 1 Sample stations of sediment from the three mangroves

样品。用铝箔包好放入封口袋。所有样品现场用冰块保存,运回实验室 -20°C 冷冻保存。

1.3 材料和仪器

二氯甲烷、正己烷和丙酮(均为农残级, Sigma-aldrich, Germany)。100~200目硅胶(超纯, Silicycle, Canada)。萘-Nap(2环), 二氢苊-Acy、苊-Ace、芴-Fle、菲-Phe、蒽-An(3环), 荧蒽-Fla、芘-Pyr、苯并[a]蒽-BaA、屈-Ch(4环), 苯并(b)荧蒽-BbF、苯并(k)荧蒽-BkF、苯并(a)芘-BaP、二苯并[a,h]蒽-DaA(5环), 茚芘[1,2,3]芘-Ilp、苯并[ghi]芘-BgP(6环)16种PAHs混合标准样品($2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Supelco, USA)。5种回收率指示物标样(Surrogates)和内标标样m-三联苯(Supelco, USA)等。

1.4 PAHs提取和检测

1.4.1 PAHs提取 沉积物经过冻干机干燥后, 研磨过80目筛。称取5g(精确到0.001g)沉积物样品和1g活化后的铜粉(除硫), 加入100ml锥形瓶内, 再加入一定量的Surrogates。在漩涡混合器上将样品充分混合均匀, 避光静置过夜平衡后, 按梯度分3次加入共80ml提取剂(二氯甲烷: 丙酮=1:1, 体积比), 水浴 40°C 下超声萃取3次, 每次30min。取萃取液经无水硫酸钠漏斗后合并。将萃取液旋蒸到约1ml, 加入10ml正己烷, 再旋蒸到约1ml。将约1ml样品全部转移到层析柱中, 湿法装柱, 从上到下依次为1cm无水硫酸钠(550°C 灼烧4h)、6cm

氧化铝(180°C 活化12h)和12cm硅胶(120°C 活化12h), 平衡10min。以15ml正己烷淋洗出烷烃(F1), 再以70ml淋洗液(二氯甲烷: 正己烷=3:7, 体积比)淋洗出PAHs(F2)。将收集到的F2旋蒸到约1ml, 转移到2ml小瓶, 准确加入一定量内标, 用高纯氮吹至近干, 以正己烷定容到0.1ml, 上机待测。

1.4.2 PAHs的仪器分析 利用气相色谱-质谱联用仪(Thermo-Ultra Trace GC-DSQ, GC/MS), 配备自动进样器、TR-5ms毛细管色谱柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)和Thermo化学工作站(X-calibur)分析PAHs含量。检测条件为: GC-MS初温设定为 35°C , 保持1min, 以 $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升到 150°C , 再以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升到 290°C , 保持15min。离子源、气-质传输线温度、进样口和检测器温度分别设定为 230°C 、 280°C 、 250°C 、 300°C 。高纯He载气流速为 $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 无分流自动进样 $1\text{ }\mu\text{l}$ 。

1.4.3 质量保证与质量控制(QA/QC) 对每个分析样品(包括样品、方法空白、加标空白、基质加标)均添加Surrogates标样, 以控制整个分析流程的回收率。Surrogates的回收率平均值分别是Naphthalene-d8 67.61%, Acenaphthene-d10 106.55%, Phenanthrene-d10 130.86%, Chrysene-d12 124.68%和Perylene-d12 94.78%。基质加标的回收率范围是61.85%~114.69%。空白中检出目标污染物, 但不

影响实验的结果。

以信噪比(S/N)=3 时注入色谱柱最小物质量的 PAHs $1\text{ }\mu\text{l}$, 计算出 PAHs 仪器检出限(IDL)为 $0.2\sim2.5\text{ pg}$ 。重复分析 5 个基质加标样, 加标浓度为 3 倍 IDL, 取得其标准偏差(s), 检出限(MDL)按照式(1)计算。计算结果 PAHs 的 MDL 为 $0.021\sim0.197\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

$$MDL = t(n-1, \alpha=0.99) s \tag{1}$$

式中 $t(n-1, \alpha=0.99)$ 为置信度 99% 的 t 分布, s 为标准偏差。

1.5 其他项目分析

1.5.1 OC 测定 取适量冻干后的沉积物样品, 以 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸酸化处理, 直到不再冒出气泡为止, 去除碳酸盐。将处理后样品烘干待用, 以 CHN 元素分析仪测定 OC 含量(Arfsten *et al.*, 1996)。

1.5.2 BC 分析 土壤沉积物中黑碳含量的测定采用 Song 等(2002)的方法: ①称取 5 g 左右过 100 目筛的冻干土样; ②加入 25 ml 浓度为 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 反应 24 h 除去碳酸盐; ③加入 25 ml 浓度为 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HF : $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 反应 24 h 除去硅酸盐; ④加入 25 ml 浓度为 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 反应 24 h 除去可能生成的 CaF_2 ; ⑤加入 25 ml $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , 在 $(55\pm1)\text{ }^\circ\text{C}$ 下除

去有机碳, 反应 72 h; ⑥得到的剩余物即为黑碳样品, 离心、烘干后直接用 CHN 元素分析仪测定黑碳含量。

1.5.3 粒径分析 沉积物原样充分混合均匀后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干, 取干样 1 g 左右, 用蒸馏水浸泡并滴加 $0.005\text{ mol}(\text{NaPO})_6$, 在烧杯中静置 24 h, 并用超声波振荡仪振荡 15 min, 然后上机测试。每个样品测试 3 次, 测试结果取平均值。测试仪器为英国马尔文公司 Mastersizer 2000G 型激光衍射粒度分析仪, 测量范围 $0.02\sim2000\text{ }\mu\text{m}$, 相对误差 $<2\%$ 。

1.6 数据处理

采样区图片采用 Photoshop 7.0 绘制, 数据处理采用 SPSS 16.0。

2 结果与分析

2.1 PAHs 的分层分布特征

由图 2 可知, 各层均以 4 环的含量最高, 接近 PAHs 总含量的 $1/2$, 3 环 PAHs 和 5 环 PAHs 次之, 除 SCKb 2 环 PAHs 含量较高外, 其他各层高环的 5 和 6 环 PAHs 以及低环的 2 和 3 环 PAHs 含量较低。而且 ΣPAHs 在各站位均表现为上层大于下层, 根据环数分类, 2 环的萘和 6 环的芘在各点位上、下层中不具有明显的变化, 3 环 PAHs 在 WH 点体现

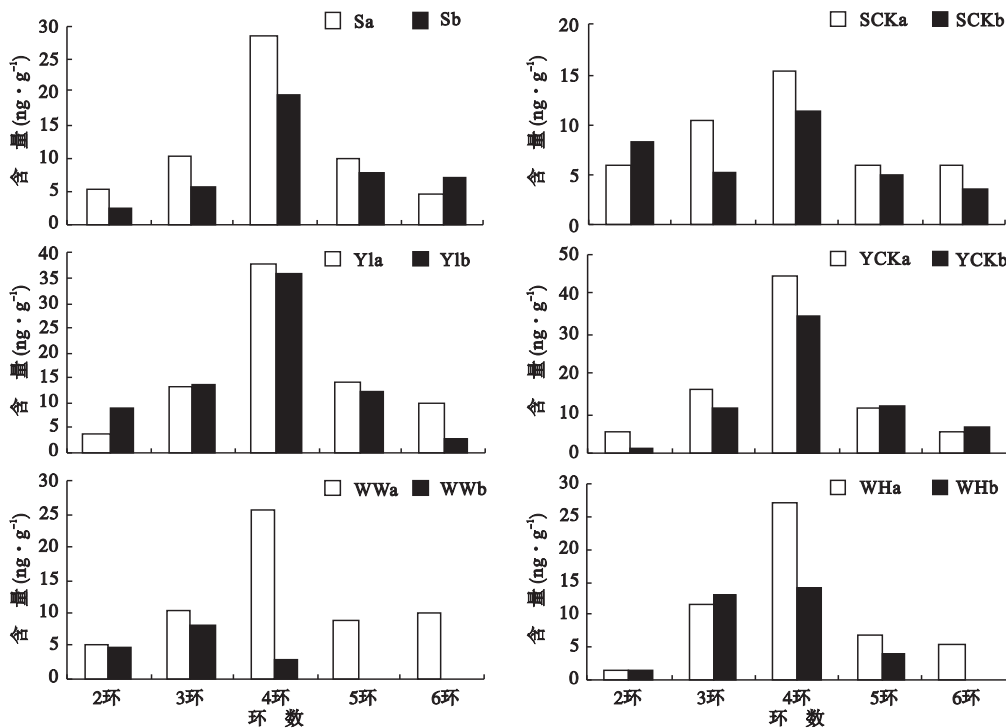


图 2 不同环数 PAHs 在上、下层中的含量
Fig. 2 Different rings PAHs content in sediment up and down layers

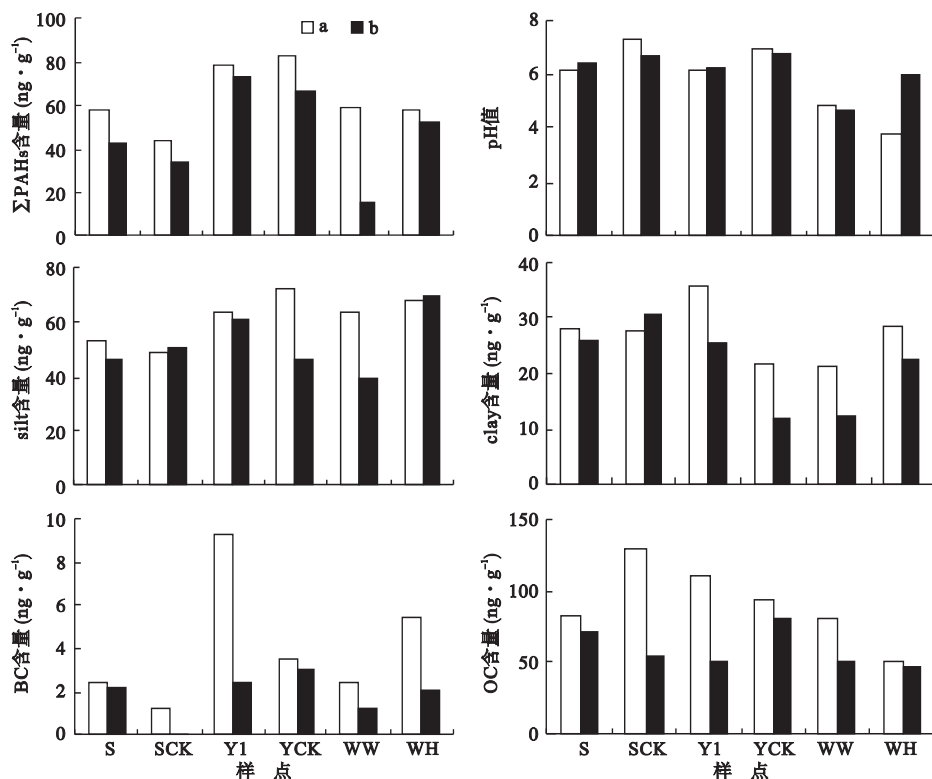


图3 沉积物上、下层中ΣPAHs、OC、BC和粒径含量

Fig.3 Contents of ΣPAHs, OC, BC, clay and silt in sediment up and down layers

为上层小于下层,其余点都有与总体一致的分布。4环和5环PAHs在各点位都与总体分层现象一致。

PAHs在沉积物中主要以2种方式迁移,一种是以与沉积物有机质胶体结合的形式发生迁移,另一种是以溶解态形式发生迁移。陈静等(2005)认为高环PAHs主要以与沉积物有机质胶体结合的形式发生迁移,不易迁移到沉积物剖面的深部,而低环PAHs则主要是以溶解态形式发生迁移。高分子的PAHs水溶性很弱,主要与沉积物有机质胶体结合,污染源中PAHs主要以高分子的4环PAHs为主,难以向下迁移,偏向于与沉积物有机质胶体结合,进入沉积物上表层后,被截留而削弱了其迁移到下层的能力。

2.2 OC、BC和粒径的组成特征

由图3可见,沉积物上层OC和BC的含量大于下层,与PAHs分布一致。沉积物上层粘粒和粉砂的含量高于下层,除SCK处下层稍高于上层。PAHs在沉积物中的分布与颗粒物粒径大小有关,沉积物的颗粒越大、有机质的含量越低,PAHs吸附量越小(Weber & Huang, 1996; Huang *et al.*, 1997)。

pH升高,腐殖物质的极性增强,对疏水有机化合物亲和力减弱(平立凤和骆永明, 2005),沉积物

pH是影响PAHs在沉积物中的吸附、迁移和转化的一个因素。本研究中沉积物的pH在上、下层中变化不大,与PAHs分布不一致,说明pH不是影响汕头红树林沉积物中PAHs迁移的主要因素。

PAHs主要通过大气干湿沉降、河流上游来水与涨潮海水进入红树林沉积物,经由沉积物的物理、化学、生物作用向下层沉积物迁移并且发生转化。红树林湿地OC的含量很高(王文卿和王瑁, 2007),红树植物残落物为沉积物提供了丰富的OC来源,根系分泌物及大量细根的周转也是土壤OC的重要来源。由于缺氧,有机物分解速度慢,处于半分解状态,所以红树林土壤OC储量通常较高,多数在20 mg · g⁻¹以上。Wilcke等(1996)的研究结果认为环状的有机物更倾向于积累在含有有机物的圈层中,可能阻碍了土壤中PAHs的垂直迁移。近年来,沉积物BC作为有机碳中的一种,其研究受到极大的关注,因为它们对PAHs具有极强的吸附能力。大量研究表明,沉积物中的BC较OC在吸附PAHs中扮演着更重要的角色(Cornelissen *et al.*, 2004; Oen *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2008)。

OC在沉积物中的含量也同时会影响到沉积物的粒径分布。不同类型、结构的OC组成不同粒径

的沉积物,植物残体、碎屑以及木炭组成的沉积物粒径 > 200 μm(Mcgroddy & Farrington ,1995 ;Gustafsson & Gschwend ,1997) ;OC 为煤屑以及焦炭的沉积物粒径为 200 ~ 63 μm ;焦炭、炭黑以及无定形 OC (腐殖质等) 的沉积物粒径在 63 μm 以下 ,植物碎屑、残体、焦炭、炭黑类 OC 对 PAHs 的富集能力比无定形有机质高一两个数量级(吴启航等 ,2004) ,这些 OC 中不同组分与不同性质 PAHs 之间亲和力不同 ,可能也是影响 PAHs 分配、沉降、迁移、生物降解的重要因素之一。

2.3 PAHs 总含量与 OC 含量的关系

为了进一步探明影响 PAHs 在沉积物上、下层中分布的因素 ,对 PAHs 含量与 OC 进行非参数相关性分析(Spearman 秩相关系数 χ 表 1)。PAHs 含量与 OC 不存在相关关系。Jones 等(1989)的研究认为沉积物有机碳含量与 PAHs 组分浓度间呈显著相关性。有机碳可能是 PAHs 在土壤剖面中向下迁移的一个重要载体 ,疏水性 PAHs 本身迁移能力较弱 ,它们主要是以与有机物颗粒和胶体结合的形式发生迁移(Bogan & Sullivan ,2003 ;Moon *et al.* ,2003)。研究表明 ,红树林湿地沉积物中 PAHs 含量与有机质含量呈正相关(Ke *et al.* ,2005 ;Liang *et al.* ,2007)。本研究 6 环 PAHs 与 OC 显著相关($P < 0.05$) ,由于来源于污染源的 6 环 PAHs 的含量很低 ,对 PAHs 总量的贡献较小 ,PAHs 总量与 OC 不存在显著关系 ,汕头红树林湿地各层沉积物的 OC 对 PAHs 无明显地阻滞和截留作用 ,这一结果可能为 BC 是主要吸附剂提供依据。

2.4 PAHs 总量与 BC 含量的关系

本研究表明 ,沉积物上、下层中 PAHs 总量与 BC 极显著相关 ,3 ~ 6 环 PAHs 与 BC 也显著相关 ,其中 4、5 环极显著相关 ,3、6 环显著相关。BC 不仅与含量很高的 4 环 PAHs 显著相关 ,还与组分中含量相对较低的 3 环和 6 环的 PAHs 显著相关。BC 主要是植物、木材和化石燃料等含碳物质不完全燃烧而产生的 ,也可能是工业过程的副产品 ,在环境中分布很广(张旭东等 ,2003)。它具有较高的比表面 ,能使极性或非极性有机化合物线性吸附发生偏离(Chiou & Kile ,1998 ;Chiou *et al.* ,2000)。BC 和 PAHs 都源于燃料的不完全燃烧、都具有高度芳香化结构和较强的稳定性 ,这种相似可能使得其具有很强的亲合力。Cornelissen 和 Gustafsson(2004)将沉积物在 375 ℃ 燃烧制成只含有 BC 而没有其他有机碳的沉积物 ,用于研究 BC 对菲的吸附 ,表明 BC 是更重要的地球吸附剂组分 ,尤其在菲浓度较低时 ,BC 吸附占主导地位。本研究也证明了 BC 不仅对高含量的 PAHs 具有很强的吸附作用 ,而对低含量的 PAHs 也同样具有强吸附作用。PAHs 在土壤中的滞留通常认为是由于其分配进入土壤颗粒有机质中或土壤微孔隙分子中 ,因此影响了 PAHs 的归宿 ,而 BC 的结构可能较 OC 易于 PAHs 的进入 ,其机理有待进一步深入研究。有机质含量高的沉积物对 PAHs 的吸附量和吸附强度均较高 ,有机质吸附降低 PAHs 的生物有效性(沈德中 ,1998) ,限制了土壤中 PAHs 的降解(Weissenfels *et al.* ,1992)。进入沉积物中的 PAHs 几乎不能被生物降解 ,向下迁移的过程受到环境中 BC 的限制 ,上层 PAHs 的浓度大于下层。

表 1 沉积物 PAHs 含量和理化参数 Spearman 秩相关系数
Tab.1 Spearman rank correlation coefficients among PAHs concentration and physicochemical properties

项目	OC	BC	clay	silt	PH	2 环	3 环	4 环	5 环	6 环	Σ PAHs
OC	1	0.319	0.636 *	0.238	0.476	0.239	0.007	0.371	0.385	0.669 *	0.329
BC		1	0.119	0.732 **	0.21	-0.226	0.658 *	0.809 **	0.792 **	0.604 *	0.841 **
clay			1	0.252	0.594 *	0.479	0.014	0.434	0.469	0.319	0.301
silt				1	0.084	-0.176	0.545	0.762 **	0.671 *	0.466	0.734 **
Ph					1	0.394	-0.056	0.217	0.021	0.119	0.084
2 环						1	-0.012	0.028	0.106	-0.176	0.021
3 环							1	0.783 **	0.636 *	0.035	0.881 **
4 环								1	0.930 **	0.413	0.951 **
5 环									1	0.515	0.881 **
6 环										1	0.385
Σ PAHs											1

* * $P < 0.01$, * $P < 0.05$ 。

2.5 PAHs 总量与粒径的关系

汕头红树林湿地表层沉积物粘粒与 OC、粉砂与 BC 显著相关,OC 含量越高的沉积物粘土的含量越高,BC 含量高的沉积物粉砂的含量越高。各层沉积物 PAHs 与粒径较大的粉砂具有显著相关性,而 4 环 PAHs 与粉砂极显著相关,5 环 PAHs 与粉砂显著相关,且无论总体还是不同环数 PAHs 与粘粒不存在相关性(表 1)。有机物质本身吸附和富集 PAHs,同时不同类型、结构的有机质组成还会影响到土壤的粒径(Mcgroddy & Farrington, 1995; Gustafsson & Gschwend, 1997)。粒径反作用于 PAHs,影响其在土壤中的归宿。本研究结论与 Simpson 等(1998)和 Wang 等(2001)的结论一致,富含有机质的大粒径沉积物中 PAHs 浓度高。本研究更进一步说明富含 BC 的大粒径沉积物中 PAHs 浓度高。汕头红树林沉积物 PAHs 体现为与粉砂的含量呈显著的相关性,进一步说明了 BC 是影响汕头红树林沉积物 PAHs 迁移、转化能力的主导因素。

一般而言,粗砂质土壤颗粒较大,可供 PAHs 吸附的比表面积小,所以捕获 PAHs 的能力较弱(Benlahcen *et al.*, 1997)。沉积物颗粒的粒级越粗,比表面积越小,提供的可供吸附的点位也少(Amellal *et al.*, 2001),但吸附在这些较粗颗粒上的 PAHs 因颗粒随土壤扰动或水流迁移而迁移的可能性也小。依据汕头红树林湿地沉积物 PAHs 污染物本身的特征,其在环境中主要以与沉积物有机质胶体结合的形式发生迁移,粗砂质沉积物虽然吸附量相对而言较低,但其随沉积物扰动或水流迁移而带走 PAHs 量也很低。因此汕头红树林湿地的粉砂含量高更不利于 PAHs 由上层向下的迁移,造成进入沉积物表层的 PAHs 污染物的量大于其向下层迁移的量。这种表层蓄积对底栖动物群落构成威胁,进而随食物链进入到更高的营养级以致危害人类健康。

PAHs 通过吸附作用进入沉积物微孔隙,这种作用主要受其分子大小和结构的影响,环数越少结构越简单的 PAHs 组分,越容易分配进入更小粒径的沉积物组分上。汕头红树林湿地各表层沉积物以 4 环 PAHs 居多,这种特征可能使其不易于进入小粒径的粘粒沉积物中,从而未能体现出与粘粒的相关性。

3 结 论

汕头红树林表层沉积物以 4 环 PAHs 的含量最

高,不同环数 PAHs 体现为中间高两端低的特点。沉积物上层 PAHs、OC、BC、粘粒和粉砂的含量明显大于下层。

沉积物中的 OC 与 PAHs 无显著相关,BC 和 PAHs 显著相关。沉积物中的粉砂和 BC 显著相关,而且粉砂还与 PAHs 显著相关。沉积物中粉砂是影响 PAHs 分布的重要因素,而 BC 是决定性因素。

致谢 衷心感谢汕头林业局林金灶局长和彭盛华先生在采样中给予的帮助,以及彭逸生、周炎武、赵波、郑康震、陈耿和李旭林在论文的撰写和修改过程中给予的帮助。

参考文献

- 陈 静,王学军,陶 澍. 2005. 天津地区土壤有机碳和粘粒对 PAHs 纵向分布的影响. 环境科学研究, **18**(4): 79-83.
- 陈桂珠,兰竹红,邓培雁. 2005. 中国湿地专题报告. 广州: 中山大学出版社.
- 陈宇云. 2008. 钱塘江水体中多环芳烃的时空分布、污染源及生物有效性(博士学位论文). 浙江: 浙江大学.
- 陆志强. 2002. 多环芳烃对秋茄幼苗的生理生态效应及其在九江口红树林湿地的含量与分布(博士学位论文). 厦门: 厦门大学.
- 平立凤,骆永明. 2005. 有机质对多环芳烃环境行为影响的研究进展. 土壤, **37**(4): 362-369.
- 沈德中. 1998. 污染土壤的植物修复. 生态学杂志, **17**(2): 59-64.
- 王 震. 2007. 辽宁地区土壤中多环芳烃的污染特征、来源及致癌风险(博士学位论文). 大连: 大连理工大学.
- 王文卿,王 瑁. 2007. 中国红树林. 北京: 科学出版社.
- 吴启航,麦碧娴,杨清书,等. 2004. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药赋存状态. 中国环境科学, **24**(1): 89-93.
- 余 刚,牛军峰,黄 俊,等. 2005. 持久性有机污染物——新的全球性环境问题. 北京: 科学出版社.
- 张 军,袁东星,陆志强,等. 2003. 九龙江口红树林区表层沉积物中多环芳烃含量与来源. 厦门大学学报(自然科学版), **42**: 499-503.
- 张旭东,梁 超,诸葛玉平,等. 2003. 黑碳在土壤有机碳生物地球化学循环中的作用. 土壤通报, **34**(4): 349-355.
- Amellal N, Portal JM, Berthelin J. 2001. Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil. *Applied Geochemistry*, **16**: 1611-1619.
- Arfsten DP, Schaefer DJ, Mulveny DC, *et al.* 1996. The effects of near ultraviolet radiation of the toxic effects of polycyclic aromatic hydrocarbons in animals and plants: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **33**: 1-24.
- Benlahcen KT, Chaoui A, Budzinski H, *et al.* 1997. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, **34**: 298-305.
- Bernard D, Pascaline H, Jeremie J. 1996. Distribution and origin of hydrocarbons in sediments from lagoons with fringing

- mangrove communities. *Marine Pollution Bulletin*, **32**: 734–739.
- Bogan BW, Sullivan WR. 2003. Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Chemosphere*, **52**: 1717–1726.
- Chiou CT, Kile DE, Rutheford DW. 2000. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: Potential sources of the Sorption non linearity. *Environmental Science & Technology*, **34**: 1254–1258.
- Chiou CT, Kile DE. 1998. Deviation from sorption linearity on relative concentrations. *Environmental Science & Technology*, **32**: 338–344.
- Cornelissen G, Gustafsson Ö. 2004. Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates. *Environmental Science & Technology*, **38**: 148–155.
- Cornelissen G, Kukulska Z, Christanis K, et al. 2004. Relations between environmental black carbon sorption and geochemical sorbent characteristics. *Environmental Science & Technology*, **38**: 3632–3640.
- Gustafsson O, Gschwend PM. 1997. Soot as a strong partition medium for polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic systems// Eganhouse RP, ed. *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. Washington, DC: American Chemical Society: 65–381.
- Huang W, Young T, Schlautman MA, et al. 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model. *Environmental Science & Technology*, **31**: 1703–1710.
- Jones KC, Straford JA, Waterhouse KS, et al. 1989. Organic contaminants in Welsh soil: Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, **23**: 540–550.
- Ke L, Yu KSH, Wong YS, et al. 2005. Spatial and vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments. *Science of the Total Environment*, **340**: 177–187.
- Kleowski Jr EJ, Corredor JE, Morell JM, et al. 1994. Petroleum pollution and mutation in mangroves. *Marine Pollution Bulletin*, **28**: 166–169.
- Liang Y, Tse MF, Young L, et al. 2007. Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments and fish at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong. *Water Research*, **41**: 1303–1311.
- Mackey AP, Hodgkinson M. 1996. Assessment of the impact of naphthalene contamination on mangrove fauna using behavioral bioassays. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **56**: 279–286.
- Mcgroddy SE, Farrington JW. 1995. Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environmental Science & Technology*, **29**: 1542–1550.
- Moon JW, Goltz MN, Ahn KH, et al. 2003. Dissolved organic matter effects on the performance of a barrier to polycyclic aromatic hydrocarbon transport by groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, **60**: 307–326.
- Oen AMP, Cornelissen G, Breedveld GD. 2006. Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments. *Environmental Pollution*, **141**: 370–380.
- Simpson CD, Harrington CF, Cullen WR. 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in marine sediments near Kitimat, British Columbia. *Environmental Science & Technology*, **32**: 3266–3272.
- Song JZ, Peng PA, Huang WL. 2002. Black carbon and kerosene in soils and sediments. 1. Quantification and characterization. *Environmental Science & Technology*, **36**: 3960–3967.
- Tian Y, Liu HJ, Zheng TL, et al. 2008a. PAHs contamination and bacterial communities in mangrove surface sediments of the Jiulong River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, **57**: 707–715.
- Tian Y, Luo YR, Zheng TL, et al. 2008b. Contamination and potential biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments of Xiamen, China. *Marine Pollution Bulletin*, **56**: 1184–1191.
- Wang XC, Zhang YX, Chen RF. 2001. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin*, **42**: 1139–1149.
- Weber WJ Jr, Huang W. 1996. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environmental Science & Technology*, **30**: 881–888.
- Weissenfels WD, Klewer HJ, Langhoff J. 1992. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: Influence on biodegradability and biotoxicity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **36**: 689–696.
- Wilcke W, Zech W, Kobza J. 1996. PAH Pools in soils along a deposition gradient. *Environmental Pollution*, **92**: 307–313.
- Yang Y, Ligouis B, Pies C. 2008. Identification of carbonaceous geosorbents for PAHs by organic petrography in river floodplain soils. *Chemosphere*, **71**: 2158–2167.
- Zhang YX, Tao S, Cao J, et al. 2007. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China by county. *Environmental Science & Technology*, **41**: 683–687.
- Zheng GJ, Lam MHW, Lam PKS, et al. 2000. Concentration of persistent organic pollutants in surface sediments of the mudflat and mangroves at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, **40**: 1210–1214.
- Zheng GJ, Man BKW, Lam JCW, et al. 2002. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub-tropical coastal wetland. *Water Research*, **36**: 1457–1468.

作者简介 伍卡兰,女,1985年生,硕士研究生,主要从事环境生物学研究。E-mail: wukalan210@yahoo.com.cn
责任编辑 魏中青