

(青岛海洋大学化学化工学院 266003)

赵学坤 杨桂朋:

海洋沉积物中稠环芳烃的研究进展

STUDIES ON POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN MARINE SEDIMENTS: A REVIEW

稠环芳烃 (PAHs) 广泛存在于自然界中, 具有致癌性和诱变性, 是人类健康的潜在危险物。近二三十年来, 人们从河流、内湾及沿岸海域水体和沉积物中检测出各种 PAHs。全世界每年约有 23 000 t PAHs 进入海洋环境中, PAHs 在海洋环境中普遍存在已引起人们的高度重视。环境中 PAHs 含量一般在 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 级水平。PAHs 分析属微量或超微量分析, 分析方法、仪器设备要求严格。70 年代前, 由于分析手段的限制对 PAHs 研究较少。80 年代后, 由于工业发展和人们对健康的关注, 国内外对 PAHs 的研究逐渐成为热点, 逐步展开了对大气、土壤、沉积物、海水和海洋上空气溶胶中稠环芳烃的研究, 并取得了许多有价值的成果。本文着重对海洋沉积物中稠环芳烃的研究状况作一概述。

1 海洋沉积物中 PAHs 来源

1.1 人为源

环境中 PAHs 主要来源于石油和煤的不完全燃烧 (即热解来源)。但后来发现天然气充分燃烧时, 亦能产生 PAHs, 有些学者提出了 PAHs 的高温聚合学说, 即含 O, S, N 的杂环烃, 在 700 °C 以上高温

聚合成 PAHs。

由燃烧而来的 PAHs 主要通过大气和河流两种途径输入海洋。不完全燃烧排放物进入到海洋上空, 经雨水和颗粒物沉降转移到海洋中; 其次, 石油开采, 工农业废水及生活污水向海洋排放, 海上船舶泄漏等, 均能使 PAHs 进入海洋环境中。进入到海洋中含有 PAHs 的颗粒物直接沉降到海底, 进入沉积物中。海水中 PAHs 由于强吸附性和憎水性, 吸附在颗粒物上, 经沉降最终也进入海底沉积物。另外, 浮游动物的粪便颗粒对 PAHs 的转移起重要作用。浮游动物摄食含有 PAHs 的颗粒物, 消化后使 PAHs 富集, 尔后排出体外, 粪便颗粒很快沉入海底, 随之进入沉积物。

总之, 来源于人为源的 PAHs 经物理化学和生物调节过程, 与海洋中固有物质相混合, 最终沉积于海底。

1.2 天然源

另外, PAHs 还有少部分来源于森林火灾、火山喷发等天然源。部分 PAHs 来自天然物, 如细菌类脂物 (藿烷系)、陆源高等植物 (香树精系) 的芳烃衍生物。早期认为, 一些生物能合成稠环芳烃。一些学者认为生物富集可能占主导地位, 如细菌、真菌和藻类在很短时间内

可转化合成某些稠环芳烃。

PAHs 中的蒽、芘系列化合物来自自然源很有代表性。我国南海沉积物中含有蒽系列化合物, 表明沉积物有机质来自陆源高等植物。高等植物中蜡的主要成分为 α - 香树精和 β - 香树精的五环三萜化合物, 它们经生物降解形成蒽化合物。在亚马逊河、Rhône 三角洲水域和卡里亚科海沟的现代沉积物中亦发现有蒽化合物。芘的分布较为普遍, 它们不是直接来自现代生物, 而是成岩过程中的色素转化物: 如在还原环境下, 红芽色素和 4,9-二羟芘-3,10 醌转化成芘。

菲和烷基菲可能是甾烷和萜烷化合物的热解产物, 亦可能是来自甲醛根与非烃化合物的热解物。海洋中蓝藻等浮游生物和细菌富含甾烷、萜烷等生物化学组分。在有机质浅埋初期的早期成岩作用阶段, 芳烃组分以环烷芳烃为主。随有机质演化程度增加, 甾烷和萜烷化合物减少, 而烷基化稠环芳烃含量逐渐增加。

此外, 南海沉积物和 Rhône 三角洲沉积物中含有少量 1- 甲基-7- 异丙基菲, 进一步证实沉积物中含

收稿日期: 1999-11-11;

修回日期: 2000-03-01

有树脂植物(如针叶松)的陆源成分。天然产物松香二烯经芳构化反应和还原作用生成萜烯化合物。松香酸的芳构化反应和脱羧基作用,亦生成萜烯。芴系列化合物中三芴化合物组成变化与其先驱物化学结构有密切关系。高等植物和某些藻类中赤霉素经水解作用和脱氢反应,可形成二甲基芴化合物。

总之,自然界中 PAHs 主要来源于人类活动。煤、石油燃烧的废气,包括各种车辆排放的尾气,煤化工、石油化工生成排放的“三废”等都是 PAHs 的主要来源。自然源相对于人为源而言,对 PAHs 的贡献要小得多,但不可忽视。在人为活动多和离河口大陆(特别是城市)近的海洋沉积物中的 PAHs 绝大部分来源于人为源;在开阔深海沉积物中,来源于人为源的 PAHs 占大部分,但来源于天然源的 PAHs 也占相当比例。事实上,区别沉积物中 PAHs 的来源是人为源还是天然源,是一项比较困难的工作,在这一研究领域有很多争论。

2 PAHs 的组成

沉积物中含有各种 PAHs,其中有二环的萘;三环的菲系列和芴及硫芴;四环的蒽、茈和萤蒽;五环的苯并茈、苯并萤蒽。我们就这些化合物在沉积物中的分布加以比较,进行分类。

2.1 萘系列化合物

烷基萘化合物存在于原油和生油岩中,其中一些异构化合物的变化可提示有机质的成熟情形。对海洋沉积物来说,偏重于三环以上的化合物,而忽略了烷基萘化合物。据唐运千等 1994 年报道,南海柱状样经气相色谱检定出 20 余种

萘化合物,其中包括乙基萘、二甲基萘、丙基萘、甲基乙基萘、三甲基萘、四甲基萘和丁基萘等化合物。

2.2 菲系列化合物

菲系列在芳烃组份中,含量最高(26.6%~42.0%),且其异构化合物亦多,其中有甲基菲和二甲基菲异构体、三甲基菲、四甲基菲、甲基萘菲、三甲萘菲、苯并菲、甲基苯并菲、9,10-二甲基-3-乙基菲和 9,10-二乙基菲等。菲易发生氧化、加成和取代反应,尤其是在 9,10 位最活泼。菲环上烷基取代位置不同,稳定性不同。如甲基异构物中 2-甲基菲和 3-甲基菲,其中处于 β 位置比较稳定,而处于 α 位的 1-甲基菲比较活跃,中位的 9-甲基菲更活跃。在热演化过程中甲基从中位或 α 位向 β 位转移。通过 3 种异构体的百分含量比较,可以说明有机质的成熟度。

南海及东海沉积物中甲基菲化合物拥有众多 1-甲基菲和 9-甲基菲化合物,当有机质从低成熟向高成熟阶段演化时,甲基菲异构体与菲的比值差异较大。而 1-甲基菲和 9-甲基菲与菲的比值则逐步减小,表明随成熟度增加,发生脱烷基和缩合作用。

二甲基菲异构化合物有:属于稳定的 $\beta\beta$ 型化合物为 3,6-二甲基菲,2,7-二甲基菲,3,7-二甲基菲和 2,6-二甲基菲;1,6-二甲基菲和 1,7-二甲基菲系 $\alpha\beta$ 型;1,8-二甲基菲则是 $\alpha\alpha$ 型。二甲基菲的演化顺序是 $\alpha\alpha$ 型 \rightarrow $\alpha\beta$ 型 \rightarrow $\beta\beta$ 型。

2.3 芴系列化合物

芴是两个苯环稠合一个五员环的三环化合物,其系列化合物包括芴和各类取代物,如氧芴(二苯并呋喃和其取代物),硫芴(二苯并

噻吩和其取代物)等。杨桂朋等^[21]对南中国海近 30 个站位沉积物中的 PAHs 进行了分析,发现所有站位的沉积物都含有硫芴。海水沉积物除上述化合物外,尚含有苯并芴酮、氮芴(苯并呋唑)等。

稠环芳烃中的三芴化合物可能来源于相同先驱物,其基本骨架相似,都有一个五员环,它们的芳香性较差,9 位碳为 α -碳原子,比其他碳原子活泼,易发生取代反应。在弱氧化或弱还原环境中以氧化为特征,氧芴含量较高;在正常还原环境中, α -碳原子氢饱和,形成芴化合物;在强还原环境中则被还原成含硫化合物,硫芴占优势。

2.4 其他

另外,沉积物中还含有蒽、萤蒽、茈和蒽等化合物。这些化合物在总 PAHs 中占很少部分。

3 PAHs 在沉积物中的时空分布特征

3.1 总 PAHs 的空间分布特征

由于 PAHs 对颗粒物具有强亲和力和,水体中的 PAHs 容易附着在颗粒物上^[21],最终沉积于海底。PAHs 憎水性 ($\log K_{ow} = 3 \sim 8$) 很强,随分子量增加,溶解度减小,因而水体中浓度很低,海洋中 PAHs 一般在 10^{-9} 级水平,同时由于微生物降解、光化学氧化致使 PAHs 分解。但在底质中不易降解和扩散,因而监测不同层次底质 PAHs 含量,可以了解近期该水域 PAHs 污染情况和推断该区域 PAHs 污染历史。

从表 1 可以看出 PAHs 在海洋沉积物中的空间分布与沉积物类型、当地污染程度、污染源及调查区域离河口远近有关。研究表明沉

表 1 世界各地有代表性海洋沉积物中 PAHs 的浓度 ($\times 10^{-9}$ 干重)

Flu	Pyr	B(a)A	Chry	B(k)F	B(a)P	B(ghi)P	备注	作者
n.d.	630	230	n.d.	250	320	270	两个站点	Obana 等
n.d.	240	48	n.d.	110	130	130		
110	100	41	40	n.d.	75	76	两个站点	Macleod 等
760	960	330	240	n.d.	370	280		
1 400	4 500	1 700	1 500	200	2 600	1 500	重度污染	Smith 等
8.6	7.1	0.3	1.4	0.1	1.0	0.3	轻度污染	
<0.1	<0.05	<0.04	<0.2	<0.01	<0.01	<0.02	没有污染	
153.43	72.42	61.03	55.10	90.46	121.32	137.28	泥性沉积物	Witt
30.16	18.91	12.90	10.81	12.57	18.90	23.88	沙性沉积物	
120	100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	离城市近	Windsor 等
11	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	离城市远	
2~56	1~24	1~16	1~35	n.d.	1~16	n.d.	南沙海区	Yang ^[2]

积物种类不同, PAHs 分布也不同。Baltic 海和 Arkona 内湾是从沙性沉积物到泥性沉积物连续过渡。PAHs 在沙性沉积物中浓度小 ($9 \times 10^{-9} \sim 29 \times 10^{-9}$ 干重), 泥性沉积物浓度高 ($800 \times 10^{-9} \sim 900 \times 10^{-9}$ 干重), 这是由于 PAHs 对沙性沉积物有弱吸附性, 对泥性沉积物有强吸附性所致^[5]。杨桂朋^[3]发现 PAHs 与沉积物中总有机碳 (TOC) 含量存在一定关系, TOC 含量高, PAHs 浓度也高。TOC 含量高的污染源中 PAHs 含量高, 受这种污染源影响的沉积物中 PAHs 浓度高。另外, Witt 1995 年认为在沉积物中, 较高分子量的 PAHs 由于高亲脂性和憎水性, 而占主导地位, 这由于其高度稳定所致, 更容易被颗粒物吸附而沉降到沉积物中。此外, PAHs 在沉积物中浓度高出水体中 $10^5 \sim 10^6$ 倍。低分子量 PAHs 在水中占优势, 高分子量 PAHs 在沉积物中占优势。Adriatic 海域开阔海面上调查点 PAHs 浓度低 (0.13×10^{-6} 干重), 而离大陆近的调查点 PAHs 浓度高 (0.87×10^{-6} 干重), 存在一个浓度梯度。这说明 PAHs 在沉积物中的浓度与离污染源远近有关。河口区域一般是工业

发达地区, 由于大量燃烧石油和各种有机化学工业, 使河口区域 PAHs 种类和浓度在过去几十年里急剧增加, 超过开阔海洋沉积物中 PAHs 几倍到几百倍。

总之, PAHs 的空间分布受很多因素的制约, PAHs 的物理性质 (例如水溶性)、沉积物的组成 (例如颗粒粒径、有机碳含量) 和沉积环境特征 (例如水深、颗粒物运载和海流、潮汐、涡流等各种水体运动) 均可影响 PAHs 在沉积物中的分布。另外, PAHs 各种化学性质 (例如光化学降解) 和生物活动亦可影响 PAHs 在海洋沉积物中的分布。

3.2 总 PAHs 时间分布特征

总 PAHs 在世界各地海洋沉积物中浓度分布遵循同一趋势。1900 年前, 沉积物中 PAHs 浓度很低 (低于 500×10^{-9}), 1920~1930 年, 这 10 a 里, PAHs 浓度急剧增加, 但 PAHs 在近期沉积物中浓度明显降低 (从 1976 年)。作者还做了各个 PAH 的时间剖面图, 各个 PAH 时间分布与总 PAHs 一样, 但菲除外。各 PAH 在过去 70 a 里显著增加, 这说明大多沉积物中 PAHs 来

源相似。

Venice 海峡沉积物中各 PAH 从表层到底层 (反映时间变化) 逐渐变小。根据具体 PAH 占优势和个别 PAH 的相对丰度, 说明燃烧是 PAHs 的主要来源。在底层, 由自然而来的 PAHs 可忽略, 各 PAH 除菲外都遵循同一趋势, 在 10 cm 深即 1953~1964 年期间, 出现最大值。PAHs 近期浓度减小, 反映了人们取暖燃料由煤到石油、天然气的转变, 因为燃煤比别的燃料更易产生 PAHs。但也有例外, 东京湾沉积物中 PAHs 减少是由于石油危机致使石油消耗减少和法律禁止工业排放与交通工具尾气排放。

另外, PAHs 在沉积物中的浓度与沉积物形成速度有关。PAHs 在 Puget 海湾表层沉积物中的富集速率为 $11 \sim 660 \text{ ng}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$ 。这一数据比 PAHs 在 Washington 沿岸沉积物中的富集速率 ($7 \sim 210 \text{ ng}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$) 和 Washington 湖中的富集速率 ($220 \text{ ng}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$) 都大。

3.3 单一 PAH 在海洋沉积物中的分布特征

单一 PAH 分布状况与总 PAHs 基本一样。但由于来源、调查

区域的地质特征不同,又有所差别。

一些学者指出二甲基萘的异构体 2,7-,2,6-,1,7- 和 1,6- 二甲基萘与 1,8- 二甲基萘的比值随埋藏深度变化。我国南海沉积物 0~400 cm 段层中仅含有少量的二甲基萘或三甲基萘异构化合物,400~500 cm 和 700~800 cm 层段中两类化合物种类比较全。根据二甲基萘对生物降解的顺序,愈是生物降解速度快的异构体,愈大量地出现在沉积物深层,随沉积物深度从上至下,呈现一个有规律分布。

萘的 10 个碳原子同属一个共轭体系,由于不同碳位电子云密度不同,取代位置相异的烷基萘稳定性不同。以二甲基萘为例,萘分子中因取代基不同,其活泼亦有差别,如 α 构型比较活泼,随成熟度增加, α 型向 β 型转化。在南海沉积物柱状样中,未发现 α - 或 β - 甲基萘,仅有乙基萘两个异构体,并且只存在于 400~500 cm 和 700~800 cm 两个层段中。南海沉积物的三段中蒽和萤蒽化合物分别占 1.1%~1.7% 和 0.3%~1.1%,芘和蒹化合物相应占 3.0%~3.4% 和 0.1%~1.3%。其致癌物质甲基蒽仅存在于 400~500 cm 层。

PAHs 先驱物在沉积物 Rhone 三角洲中没有被发现或处于痕量水平,说明来源于自然源的 PAHs 主要产生于沉积之前。萘烯和四氢蒽浓度范围分别为 12.92×10^{-9} ~ 52.86×10^{-9} 和 16.56×10^{-9} ~ 162.68×10^{-9} , 分布不同于人为源而形成的 PAH 分布,萘烯和四氢蒽来源一样,分布不同,说明两者遵循不同迁移路径,由不同颗粒物所致,携带自然源 PAH 颗粒物较人为源颗粒物运行速度快,且粗糙。萘

烯主要来自自然源。在这个海域沉积物中,4- 甲基萘没有被发现或处于痕量水平,进一步说明萘烯和甲基萘来源不同(后者来源于石油化工)。萘烯浓度较 Liou 海湾、Washington 湖、Woods 湖、Saga more 湖、Puget 海峡沉积物中低,而 Swiss 湖沉积物中没有萘烯。萘烯浓度差异说明这些地域的地貌特征和植被及沉积方式不同。

另外, β - 香树精/ α - 香树精之比从河口到开阔海面,呈增大趋势,说明陆生先驱物并非在沉积之前完成转化,或许在沉积物中连续进行。萘烯与四氢蒽从河口到开阔海面浓度减少。这说明陆生源被河流输入海洋,自然产生的 PAH 分布与人为源产生的 PAH 不同,因为自然源 PAH 分布从河口到开阔海面基本一致,而人为源 PAH 则减少。同时,人为源 PAH 冬季浓度高于夏季,而自然源萘烯夏季高于冬季,自然源四氢蒽则比较一致。

PAHs 在海洋沉积物中滞留时间长短与其分子量大小存在一定关系。低分子量的 PAHs 易于微生物降解和挥发,因而滞留时间短;高分子量的 PAHs 具有高颗粒亲和性和低微生物降解性,在沉积物中易于富集,滞留时间长。在世界范围内,大多沉积物中都有大分子量的 PAHs 存在;但个别小分子量的 PAHs 未必存在。

4 研究沉积物中 PAHs 的地球化学意义

研究沉积物中 PAHs 有很多应用。如可以推断沉积物中有机质的成熟度,推断不同时期海洋污染情况。海松烯和萘烯等松香烷芳烃化合物,是研究沉积环境的较为理想的标记化合物,对研究深海柱状样

中烷基取代化合物的分布,将有深远意义。另外,研究 PAHs 在海洋环境中的分布和来源,对评价生态影响也具有重要意义。

4.1 甲基萘和二甲基萘指数作为有机质成熟度的指标

当沉积有机质从低成熟阶段向高成熟演化时,甲基萘和二甲基萘指数逐渐增大。此外,二甲基萘构型的分布情形,随采样深度逐渐增加, $\alpha\alpha$ 型逐渐减少, $\beta\beta$ 型增加。另外,三萘系列在成因上,除来自前身物外,环境的迁移导致产物上的差别,在低、中成熟度样中,萘和其衍生物中二甲基萘占优势,随 R 值增大,二甲基萘减少,而萘和甲基萘量增加,高成熟度样中以萘为主。氧萘和硫萘化合物亦具有类似规律。

4.2 作为污染指数判断污染程度

学者们在研究 PAHs 同时,提出许多有意义的指数。Pavoni 提出用总 PAHs/ 最底层总 PAHs 这一指数来估计某海域各时期污染程度,比值大说明某时期污染严重;Lake 等提出用萘与蒽之比及萤蒽与芘之比来判断 PAHs 来源;Paul 提出用 Σ PAH/ TOC 等参数作为依据,来检测 PAH 的时间变化及来源,还可为海上勘探石油提供依据;Sponstphi 等提出用萘来检测 PAHs 的来源,芘和萤蒽在燃烧污染源中普遍存在,比较它们的烷基取代物百分含量也可用来检测 PAHs 的来源。类似指数很多,但单一指数,无法得到可靠结果。综合各项指数,加以比较,可以为环境保护等方面工作提供有效依据。

4.3 确定沉积环境

不同 PAHs 反映了原始有机质的来源、成岩和演化环境。在成

岩阶段,由于细菌的作用,生物体中环状物芳构化形成各种 PAHs,如来源于高等植物的树脂组分在成岩过程中会形成萘和菲和芴系列化合物,五环三萜类物经芳构化形成烷基蒾化合物。沉积物中 PAHs 浓度不同,可反映各海域所处地理环境和沉积历史不同。海洋沉积物中 PAHs 的来源、组成和分布还反映水深、颗粒物运载和潮汐、涡流等水体运动,对确定沉积

环境具有重要意义。

5 小结

从国内外资料文献可看出,迄今为止,对沉积物中 PAHs 的研究主要集中于分布、来源,但对其在沉积物中的反应行为及成岩过程的演变研究较少,PAHs 对海洋生物的影响的研究几乎没有见到,很多研究只是处于描述阶段,形成理论性的东西少,因此对海洋沉积物

中 PAHs 的研究可大有作为。☀

参考文献

- 1 Yang Guipeng. *Environmental Pollution*, 1998, 101: 405 ~ 414
- 2 Yang Guipeng. *Environmental Pollution*, 2000, 108: 163 ~ 171
- 3 Yang Guipeng. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 192: 398 ~ 407
- 4 Budzinski H. *Mir. Chem.*, 1997, 58: 85 ~ 97

(本文编辑:张培新)