

河口海岸环境中有机污染标志物的研究意义*

SIGNIFICANCE OF MOLECULE MARKERS IN STUDY THE POLLUTION IN THE ESTUARINE AND COASTAL ENVIRONMENTS

黄清辉 沈涣庭

(华东师范大学河口海岸国家重点实验室 上海 200062)

河口是海岸带陆海相互作用 (LOICZ) 显著的区域, 各种化学物质通过地表径流、潮汐潮流、排污和大气干湿沉降等途径进入河口环境。在有机地球化学研究中, 可以通过一些生物标志化合物指示出其物质来源。例如, 高碳数的正构烷烃 (呈奇优势)、脂肪酸 (呈偶优势) 及 C_{25} 甾醇等表明来源于陆源高等植物; 低碳数的正构烷烃 (呈奇优势, 主峰碳为 C_{17})、多不饱和 C_{18} , C_{20} , C_{22} 的脂肪酸, $C_{27} \sim C_{28}$ 甾醇及正链烯等表明来源于藻类等海洋生物; 支链的异构和反异构脂肪酸等表明来源于细菌等微生物。多环芳烃 (PAHs) 在自然界分布广泛, 主要有以下几种来源: 燃烧或热解产生 (分子量较高) 和化石燃料的输入 (分子量较低, 包括石油排放和沥青沉积物渗漏过程), 还有就是生物来源 (主要是来源于陆源高等植物的萜和萜烯等)。

由于人类活动对河口地区影响较为剧烈, 往往许多物质来源于人类活动, 而不是陆源高等植物、海洋生物或微生物等, 因此在河口研究某些能够指征环境污染的标志化合物 (如 UCM, PAH 及粪甾醇等) 往往具有特殊的意义。

1 环境污染指示

由于某些生物标志化合物是人类活动产生的有机质, 因而可利用它们来评价人类活动

对河口环境造成的影响或者指示该河口环境污染状况。Singh 等人在 1993 年运用一种源接收器的方法测定了 Milwaukee Harbor 河口的 PAHs 的非点源污染源。Quecener 和 Marty 于 1992 年在法国 Morlaix 河口以污水中脂肪酸及甾醇的分布模式来估算人文影响的物质输入通量及其作为河口有机质成分的行为的研究。

1.1 石油污染

石油来源的正构烷烃为连续的 $n C_{14} \sim n C_{33}$, PAH 为大量的烷基化同系物。来源于高等植物蜡的高碳数正构烷烃具有明显的奇偶优势, 通常可用 $2 C_{29} / (C_{28} + C_{30})$ 来衡量奇偶优势的强弱, 当其值接近于 1, 甚至小于 1 时即其奇偶优势减弱, 甚至为微弱的偶优势, 说明受到石油烃的污染, 它掩盖了高等植物源的特征。王新红等^[14]研究了厦门港湾两个柱状样中 16 种多环芳烃, 发现其主要来源于排污和石油污染, 其浓度垂向变化不大。

1.2 燃烧或热解活动

汽油燃烧释放的生成物及烟道颗粒物中分子量为 202 的 PAH 组分占优势, 炉煤灰中分子量为 202 和 252 的组分占优势, 燃料油中分子量为 178 的占优势。通过菲/蒽, 萤蒽/芘, 甲基菲/菲等几个参数可区分石油源与不完全燃烧源的贡献。例如, 甲基菲/菲 > 2.0 表

明为石油排放等非燃烧过程产生, 甲基菲/菲 < 1.0 则反映了燃烧过程产生的 PAHs。Bouloubassi 和 Saliot 1991 年对 Rhone 河口沉积物中烃的来源与迁移研究发现, 冬季不完全燃烧产物输入偏高, 而其他输入 (石油污染和自然源) 则在夏季后期有所增加。

在长江口和吉伦特 (Gironde) 河口沉积物中菲/PAHs 比值普遍较高, 可达 80% ~ 90%, 反映了生物来源比例较高^[15, 71]。几个发达地区的河口 (如法国 Seine 河口、澳大利亚 Georges 和 Brisbane 河口、阿根廷 Rio de La Plata 河口、美国弗吉尼亚河口和华盛顿河口以及加拿大的 Mackenzie 河口等) 通常表现为人文活动影响剧烈, 生物来源的 PAHs 很少, 多为来源于不完全燃烧产物或船舶引起的石油污染, 或者两者的混合来源^[81]。船舶活动较少的往往又以不完全燃烧产物来源为主 (如 Carter Creek)。

1.3 污水排放

排放到河口的污水主要有生活污水 (含人类和动物的排泄物) 和工业污水, 但两者通常是一起排入到河口中的。由于粪甾醇产生于

* 国家自然科学基金重点项目资助 49736220 号。

收稿日期: 2000-11-11;

修回日期: 2000-12-19

哺乳或暖血动物的肠道中^[11], 因此可以通过粪甾醇^[12]和 5 β -cholestan-3 β -ol 来指示出生活污水排放的情况。有些河口存在某些特殊的工厂如糖厂、纸浆厂等排放, 糖厂排放的污水中测定的正构烷烃碳数可高达 44, 而纸浆厂的污水中类脂物来源于纸浆纤维^[9]。当然, 要更细致地定量地区分出是人类源还是非人类源还是有一定的难度。

1.4 农药污染

长期以来, 流域农业生产使用的许多农药如有机氯农药 DDT、多氯联苯 PCB 等, 尽管早已禁止生产和使用, 但是由于其难以降解, 通过多种途径转移到河口海岸环境中, 给那里的环境和生态造成严重的威胁。由于这些都是人工合成的化合物, 所以能够较好地反映出流域农业生产对河口环境造成的影响。麦碧娴等^[4]对珠江口表层沉积物中有机污染物进行了研究, 在一些河段发现较高浓度的多环芳烃和有机氯农药, 表明受到石油污染或大气沉降的燃烧产物污染以及农药污染。

1.5 水体营养状况指示

当大量营养物质浮到河口水表面, 而阳光又极为有利于光合作用时, 浮游生物就会大量繁殖, 造成富营养化现象。浮游生物含有低碳数烷烃, C₂₇~C₂₈甾醇, 不饱和脂肪酸等特征, 且指向性较好。

在阿根廷 Bahia Blanca 河口^[10]发现在浮游植物“水华”期, 含有高浓度的来源于硅藻的脂肪酸 (14: 0, 16: 1, 16: 4, 20: 5), 而在“水华”期后, 该河口浮游植物量显著下降, 而颗粒有机质 (POM) 中有了相对较高的碎屑和陆源植物的输入。在加拿大 Trinity 湾^[10]开花前和开花期间都以硅藻来源占优势, 开花期后则含较高量的甲藻来源的脂肪酸 (18: 0, 18: 1, 18: 4)。崔淑芬等^[3]研究了大亚湾颗粒物中脂肪

酸的分布, 以此作为评价大亚湾水产资源保护区 POM 营养价值的重要依据。发现该湾颗粒物中脂肪酸多来源于浮游生物, 多不饱和一元脂肪酸和饱和一元脂肪酸 C₁₄~C₁₈占了总脂肪酸的很大部分。 $\Sigma C_{16}/\Sigma C_{18}$ 比值较高, 表明来源于硅藻的居多。Qu 等 1991 年发现夏季长江口的悬浮颗粒物中正构烷烃有 C₁₇ 优势, 排除石油烃污染, 则可能与富营养化有关。而 Sire 等 1994 年研究了长江口悬浮物中甾醇分布, 结合叶绿素 a, POC、总悬浮物浓度和表面荧光量等几个参数, 结果表明在盐度大于 30 的近岸水体中大量营养盐消耗之后, 甾醇浓度接近贫营养的水体。

2 微量有机污染标志物的迁移机制研究

河口通常被认为有机微量污染物的汇, 而吸附则通常被看作是污染物捕集的一个重要机理。Brunk 等人^[6]模拟和测量了菲在“盐效应”和溶解有机质 (DOM) 膜层产生的吸附增强过程, 发现随离子强度增加, 总的吸附系数 (K_d) 相对于淡水值增加了 55%, 而溶解有机质膜层的存在使得在所有盐度下 K_d 增加了 9%, 实验结果表明菲的平衡吸附不能充分解释河口中污染物的捕集效应。Means 于 1995 年研究了河口海岸环境盐度对沉积物-水界面芳烃的分布的影响, 发现吸附/解吸常数随盐度增加而显著增加。

Tian 等 1992 年在长江口原地生物生产力较高的区域, 悬浮物与沉积物中甾醇的含量差别很大, 表明了沉积过程中或沉积物-水界面发生了甾醇的迁移; 而在靠近口门处和最大浑浊带区域, 悬浮物与沉积物中的甾醇分布很相似, 可能与再悬浮的作用及此处原地生物生产力较低有关。

Bouloubassi 和 Salot 1994 年研

究了弱潮型河口 Rhone 河口的非芳烃和多环芳烃的来源及迁移转化, 发现水底雾状层 (Benthic nepheloid layer) 中的对流过程是烃类化合物特别是 PAHs 的重要迁移途径。该层对与 PAHs 相关的化石燃料优先富集, 对正构烷烃则富集较少, 而热解输入在表层中就基本上完成了迁移。研究还发现, 絮凝、团聚及不同相之间的相互作用等过程是该雾状层 (BNL) 形成的主要机理。从 BNL 层与其下方的表层沉积物中烃的分布来看, 沉积物再悬浮对 BNL 贡献并不大。这与 Feely 等 1975 年研究结果相符合, 他们在墨西哥湾观测到的海底雾状层中颗粒有机质浓度 (30%) 远大于沉积物中 POM 浓度 (<1%), 表明 BNL 中的 POM 并不完全是由沉积物再悬浮形成, 或许是最新沉积的再悬浮物。

3 有机污染史的地层学记录研究

河口及近岸沉积物是人类活动产生的污染物的重要归宿。近年来, 在城市化和工业化程度较高的河口进行了微量有机污染物的分子地层学记录研究^[1, 2], 对恢复该地区有机污染的历史有重要的意义。但是河口区复杂的冲淤演变过程, 造成沉积物垂向沉序可能发生复杂变化, 从而影响了污染历史恢复的精度。

4 存在的问题与启示

由于缺乏河口现场特定的吸附/解吸资料以及水力学的和沉积、迁移方面的参数, 对河口微量有机污染物迁移和停留机制的研究很大程度上处于假说阶段^[13], 但今后必然会有重大突破。某些标志化合物如多环芳烃系列中一些化合物本身就是美国环境保护署 (USEPA) 颁布的优先控制污染物, 因此, 这些



化合物对环境污染的指示作用必然使之在今后的追踪河口海岸环境污染源及恢复有机污染历史的研究中起到重要的作用。

参考文献

- 1 陈建芳等. 东海海洋, 1998, **16**(3): 64 ~ 69
- 2 陈建芳等. 中国环境科学, 1999, **19**(3): 206 ~ 210
- 3 崔淑芬等. 海洋通报, 1999, **18**(2): 44 ~ 51
- 4 麦碧娴、林 峥、张 干等. 环境科学学报, 2000, **20**(2): 192 ~ 198
- 5 唐运千、卢 冰. 长江口有机物质

的生物地球化学特征。见: 张经主编. 中国主要河口生物地球化学研究——化学物质的迁移与环境。北京: 海洋出版社, 1997。107 ~ 132

- 6 Brunk BK., Jirka GH., Lion LW.. *Environmental Science and Technology*, 1997, **31**(1): 119 ~ 125
- 7 Budzinski H. et al.. *Marine Chemistry*, 1997, **58**(1 - 2): 85 ~ 97
- 8 Fernandes M.B. et al.. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, **34**: 857 ~ 867
- 9 Lee ming R., Nichols PD.. *Marine & Freshwater Research*, 1998, **49**(1): 7 ~ 17
- 10 Napolitano GE. et al.. *Biochemical*

Systematics and Ecology, 1997, **25**(8): 739 ~ 755

- 11 Parveen S.. *Dissertation Abstracts International Part B: Science and Engineering*, 1998, **58**(7): 3 387
 - 12 Saiz Salinas JJ., Gonzales-Oreja JA.. *Oceanologica Acta*, 1998, **21**(2): 319 ~ 324
 - 13 Turner A. et al.. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1999, **49**(5): 733 ~ 746
 - 14 Wang Xinhong, Xu Li et al.. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 1999, **17**(3): 247 ~ 251
- (本文编辑: 李本川)