DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2020071401

潮滩环境沉积物吸附多环芳烃的粒径因素影响

杨达1,2,高抒1,李家彪2,邹欣庆1,盛辉3

海岸与海岛开发教育部重点实验室,南京大学地理与海洋科学学院,南京 210023
 海底科学重点实验室,自然资源部第二海洋研究所,杭州 310012
 河口海岸学国家重点实验室,华东师范大学海洋科学学院,上海 200241

摘要:为了研究粒径因素对于潮间带沉积物吸附多环芳烃(PAHs)的影响,基于索氏提取法、比值法、统计分析法和室内等温 吸附实验以及 0~31、32~64 µm 和大于 64 µm 这三种不同粒径的沉积物对于 16 种多环芳烃各自吸附参数的反演计算,研究盐 城潮滩沉积物 PAHs 赋存状态以及沉积物粒径对 PAHs 的吸附能力。结果表明,研究地点的潮滩沉积物中 PAHs 含量为 49.67~141.90 ng·g⁻¹,平均为 74.92 ng·g⁻¹。沉积物中的 PAHs 主要以 3 环、4 环和 5 环为主,其主要来源为高温燃烧源。在沉积 物有机质含量极低时,粒径对 PAHs 的吸附起主导作用。

关键词:沉积物;多环芳烃(PAHs);吸附能力;粒径;盐城潮滩

中图分类号: P76 文献标识码: A

Adsorption of PAHs by the sediments from the Yangcheng tidal flat: the influence of particle size

YANG Da1,2, GAO Shu1, LI Jia-biao2, ZOU Xin-qing1, SHENG Hui3

1. Key Laboratory of Coast and Island Development of Ministry of Education, School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, Nanjing 210023, China

2. Key Laboratory of Submarine Geosciences, Second Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, China

3. State Key Lab of Estuarine Coastal Research; School of Marine Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China

Abstract: In order to study the adsorption behavior of the intertidal sediment adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), we use the Soxhlet extraction method, characteristic ratio method, statistical analysis, isothermal adsorption experiment, together with sediment adsorption parameter modeling and inverse calculations for three different particle size groups (i.e., $0 \sim 31 \,\mu\text{m}$, $32 \sim 64 \,\mu\text{m}$, and $> 64 \,\mu\text{m}$) to identify the influence of particle size on the adsorption parameter. The results reveal that the contents of PAHs varied from $49.67 \sim 141.90 \,\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, with an average of 74.92 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. The PAHs were primarily trinuclear, tetracyclic or pentacyclic, and the surface sediment PAHs in the study area had a mixed origin of combustion. When the organic matter content in sediments is relatively low, particle size plays a major role in PAHs adsorption.

Key words: sediment; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); adsorption capacity; particle size; Yancheng tidal flat

1 研究背景

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一种具两个苯环或以上的疏水性芳烃化合物。这类有机污染物通常化学结构稳定,在自然条件下降解速率很慢,容易长期滞留于环境中,并通过食物链传递在生物体内不断累积放大,威胁人类健康^[1-2]。PAHs主要以大气干湿沉降、地表径流、化学工业、交通运输等方式进入环境中。水体环境 中的 PAHs 由于亲脂和疏水性,易通过分配和吸附 作用进入悬浮颗粒物和沉积物中,因而沉积物是 PAHs 十分重要的汇^[3-5]。潮滩上部以细粒沉积物为 特征,可能有利于 PAHs 的富集。

近年来,许多学者的实验研究表明,PAHs 在水体-沉积物中的分配主要受悬浮颗粒物、有机碳、 pH和水动力学等条件影响^[6-7],关于粒径因素对于 PAHs 的吸附影响仍存在争议,吸附能力最高的沉 积物粒径组成如何,研究报道的分歧较大^[8-11],且前 人研究大多仅采用相关性分析。因此,本文设计了

作者简介:杨达(1991—),男,硕士,主要从事海洋海岸环境方面的研究。E-mail: 849583923@qq.com

资助项目:海洋局专项计划"海岸带动力作用"(GASI-04-CEOGE-01);中央高校基本科研业务费项目(14380001)

通讯作者:高抒(1956—),教授,主要从事河口海洋沉积动力学和沉积地质学。E-mail: shugao@nju.edu.cn

收稿日期: 2020-07-14; 改回日期: 2020-10-27. 文凤英编辑

吸附试验,在排除有机碳的影响下研究不同粒径颗 粒对 PAHs 吸附能力的强弱。

盐城市拥有丰富的海岸滩涂资源,海岸带滩涂 总面积约为4533 km²,占江苏省海岸湿地面积的 59.76%,占全国海岸带湿地面积的13%^[12]。目前,离 岸辐射沙脊区沉积物粗化现象明显,水体悬沙浓度 降低,因此邻近区域潮滩淤涨速度减缓^[13],但滩涂 围垦的周期却在缩短。随着人类活动的加剧,污染 物排放增加,重金属、多环芳烃等污染物在潮滩环 境发生堆积,致使进入自然环境中的污染物累积量 又超过环境容量的趋势。

本文以盐城潮滩为研究区,采集了柱状沉积物,对16种PAHs的组成以及PAHs在水体-沉积物体系中的分配机理进行了初步调查分析,在排除有机碳影响的条件下,分离出粒径因素对水体-沉积物体系中PAHs的分配影响,旨在了解PAHs在潮滩环境中的行为,深入认识沉积物中PAHs的吸附行为。

2 材料与方法

2.1 样品采集

2019年4月在江苏盐城大丰港附近的潮滩采 集一个长度为60 cm 的沉积物柱状样,采样位置如 图1所示。柱状样采集管内径为90 mm,材料为惰 性 PVC 管。采样时将其直接打入地下,样品采集完 成后迅速转运至实验室在-20 ℃条件下低温保存。

2.2 实验方法

2.2.1 样品预处理

以1 cm 间隔对样品进行分样,将完成分样后的 样品在-40 ℃条件下真空冷冻干燥,冻干完成后置 于-20 ℃的冰箱中备用。

2.2.2 粒度测定

粒度测试方法参考《沉积物粒度分析及其应用》^[14]。取约1g样品置入小烧杯中加入适量水,再加入 30% 浓度的六偏磷酸钠溶液使之恰好浸没样品并静置 24 h,以保证样品得到充分离散,然后利用 MasterSizer2000 型激光粒度仪进行粒度测量。 2.2.3 总有机碳含量(TOC)测定

2.2.3 芯有机碳含重(IOC)则定

总有机碳(total organic carbon, TOC)测定采用 重铬酸钾外加热法^[15]。取研磨过 200 目筛后的 1 g 样品,放置于离心管中,然后用 10% 的盐酸与样品 充分反应,静置 48 h 除去无机碳后离心并洗到中性, 然后冻干、包样并利用元素分析仪(Flash 2000HT) 上机测试。

2.2.4 PAHs 测定

沉积物 PAHs 含量测定方法参考《HJ805-2016 国家标准沉积物中 16 种多环芳烃测定气相色谱-质 谱法》^[16]。将沉积物样品于-50 ℃下真空冷冻干 燥,研磨,过 80 目筛网,称取 5.0 g沉积物样品,索 提 48 h,加 Cu 片除硫(放置一夜)。旋蒸至 5 mL 待



图 1 采样区位置图 Fig.1 Sampling site for the tidal flat sediment cores

Florisil小柱净化。Florisil 柱先用 10 mL 正己烷淋洗,放入样品后用 20 mL 二氯甲烷/正己烷(1:1, V/V)洗脱,冲淋有机组分。多环芳烃组分洗脱液用正己烷进行溶剂置换,旋蒸浓缩至约 2 mL。经 N₂ 吹定容至 1 mL,转移至色谱瓶, GC-MS 待测上机分析。

水体 PAHs 含量测定方法参考《GB/T 26411-2010 海水中 16 种多环芳烃的测定气相色谱-质谱法》^[17]。C18 固相萃取柱分别用 10 mL 的正己烷、 二氯甲烷、甲醇、去离子水进行活化,然后放入水 样进行萃取。萃取完成后先后用 2 mL 丙酮、6 mL 二氯甲烷洗脱。洗脱液采用 Florisil 小柱净化,后续 操作方法同沉积物 PAHs 含量测定法。

2.2.5 质量控制

为了保证测试结果准确,每隔 12 个样品增加一 个平行样品。上机测试过程中每 11 个样品增加一 个空白样品,以防止实验过程中引入污染。所有待 测样品中均加入 5 种氘代多环芳烃(萘-d8、苊-d10、 菲-d10、菌-d12、花-d12)。上机后 5 种氘代多环芳 烃的平均检出率为 74.2%~112.3%,空白样中 PAHs 含量也有检出,但是含量低于样品浓度 2 个数量 级。目标化合物的定量采用外标法实现^[9]。标准曲 线采用 9 个浓度等级(1、10、50、100、250、400、 500、800 和 1000 μg/L), 16 种目标化合物的曲线拟 合相关系数均高于 0.995。

2.3 吸附实验

参考 Wang 的方法¹¹⁸¹设计吸附试验,并在其基础上加以改进。Wang 的方法中未考虑有机质对实验结果的影响,因此,本文首先将样品放入马弗炉中以550℃灼烧4h去除样品中的有机质。采用水筛法,将沉积物分为粒径0~31、32~64 µm 和大于64 µm 三类。筛选完成后各选取三种粒径沉积物2g 左右样品若干份,放置于30 mL 特氟龙管中,加入20 mL 稀释过的10~100 µg/L 不同浓度的16 种PAHs 混标溶液,并置于震荡机中以160 r/min 震荡24 h。置于水浴恒温箱中恒温25℃保存24 h 后,上离心机离心并测量液体中 PAHs 浓度。

采用差减法计算吸附量*Q_e*,吸附量计算使用 下式:

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \tag{1}$$

式中 C_0 为标准 PAHs 溶液浓度(μ g·mL⁻¹), C_e 为达到 平衡时溶液中 PAHs 的浓度(μ g·mL⁻¹), *m* 为吸附剂 质量(g), *V* 为 PAHs 溶液体积(mL)。

吸附能力计算采用 Freundlich 等温吸附公式计算^[19]:

$$Q_e = K C_e^{1/n} \tag{2}$$

式中 Q_e 为样品对 PAHs 的吸附量($\mu g \cdot g^{-1}$); C_e 为平衡 溶液中 PAHs 的浓度($\mu g \cdot mL^{-1}$); K、n 为经验常数, 其中 K 为 Freundlich 吸附能力参数, n 为与温度有关 的物理参数。n 代表了吸附剂对有机化合物的吸附 线性程度, n 越接近与 1 说明吸附曲线呈线性, n 若 > 1.2 则说明吸附曲线呈非线性, n 值越大, 非线性 越强; K 值代表了吸附剂对于有机化合物的吸附能 力, K 值越大, 则吸附能力越强。

3 结果与讨论

3.1 盐城潮滩柱状样的物质组成

图 2 展示了盐城潮滩柱状样的垂向物质分布特征。其中沉积物平均粒径变化范围为 19.55~ 67.11 µm,平均值为 43.19 µm,砂(1.9%~46.1%)的 平均含量为 24.0%,粉砂(53.8%~90.0%)为 70.9%, 黏土(1.8%~10.0%)为 5.1%,因此研究区潮滩沉积 物主要以粉砂和砂为主。TOC含量为 0.002%~ 0.16%,均值为 0.06%,有机质含量较低。相关性分 析表明,TOC和 PAHs含量间没有显著相关关系 (*p*>0.05); PAHs总量为 49.67~141.90 ng·g⁻¹,平均 含量为 74.92 ng·g⁻¹,整体变化幅度较小。根据 Baumard提出的方法^[20],沉积物中 PAHs 污染可划分 为 4 个等级:(1)0~100 ng·g⁻¹,低污染;(2)100~ 1000 ng·g⁻¹,中度污染;(3)1000~5000 ng·g⁻¹,高度 污染;(4)5000 ng·g⁻¹以上,重度污染。研究区潮滩 沉积物中 PAHs 污染处于低—中水平。

图 3 展示了盐城潮滩柱状沉积物中 2 环 PAHs





的含量,其值为 0.98~29.49 ng·g⁻¹,平均为 13.09 ng·g⁻¹; 3 环 PAHs 含量为 12.49~32.59 ng·g⁻¹,平均为 18.07 ng·g⁻¹; 4 环 PAHs 含量为 10.24~50.63 ng·g⁻¹, 平均为 17.60 ng·g⁻¹; 5 环 PAHs 含量为 10.99~ 26.69 ng·g⁻¹,平均为 14.85 ng·g⁻¹; 6 环 PAHs 含量为 7.97~21.43 ng·g⁻¹,平均为 11.31 ng·g⁻¹。不同环数 PAHs 对总浓度的贡献率大小为: 3 环 (24.55%) > 4 环 (23.06%) > 5 环 (20.34%) > 2 环 (16.62%) > 6 环 (15.43%),样品中 3—5 环 PAHs 对总浓度贡献 率较高, 2 环与 6 环贡献率相对较低。





3.2 盐城潮滩柱状样沉积物中 16 种 PAHs 的来源

环境中 PAHs 的来源主要有人为源与自然源^[21], 不同来源产生的 PAHs 种类与浓度均不相同, 对环 境的贡献率也不一样。比值法与主成分分析法是 常见的 PAHs 分析法^[22],本文分别采用上述两种方 法分析 PAHs 的来源。

3.2.1 比值法

互为异构体的 PAHs 化合物, 一般具有相似的 热力学分配系数和动力学质量转移系数, 因此 PAHs 单组分化合物的含量比值是一种用来确定环 境样品中 PAHs 最明显污染源的有效方法^[21-23]。目 前人们通常采用蒽/(蒽+菲)、荧蒽/(荧蒽+芘)、苯 并 [a] 蒽/(苯并 [a] 蒽+菌)、茚并芘/(茚并芘+苯并 花)这4种比值来解释 PAHs 的可能来源^[1,24]。但是 有研究指出菲和蔥的环境行为差异巨大, 在自然条 件下蔥比菲容易发生降解, 在使用特征因子比值法 时需要慎用蔥/(蔥+菲)^[25]。因此, 本研究只选取荧蔥/ (荧蔥+芘)、苯并 [a] 蔥/(苯并 [a] 蔥+菌)和茚并芘/ (茚并芘+苯并花)这3 组比值(表 1), 判断盐城潮滩 柱状样沉积物中 PAHs 的来源(表 2), 结果表明盐 城潮滩柱状沉积物中 PAHs 来源主要为石油、煤炭、草木等燃烧源。

表 1 PAHs 的比值法判断指标^[1,25-26]

 Table 1
 The method of PAHs source identification using isomeric ratios^[1, 25-26]

特征分子比	石油燃烧	煤炭燃烧	草木燃烧	石油源
	0.4~0.5	>0.5	>0.5	< 0.4
苯并[a]蒽/(苯并[a]蒽+䓛)	>0.35	>0.35	>0.35	< 0.2
茚并芘/(茚并芘+苯并苝)	0.2~0.5	>0.5	>0.5	< 0.2

表 2 沉积物中 PAHs 分子比值 Table 2 Isomeric ratios of PAHs in sediments

特征分子比	范围	平均值	指示意义
荧蒽/(荧蒽+芘)	0.44~0.55	0.51	燃烧源
苯并[a]蒽/(苯并[a]蒽+䓛)	0.27~0.49	0.41	燃烧源
茚并芘/(茚并芘+苯并苝)	0.41~0.53	0.49	石油燃烧源

3.2.2 主成分分析法

污染物来源为复杂的混合源时,主成分分析法 可以有效区分污染来源^[22]。本文采用 SPSS 对 16种 PAHs之间做相关性分析,将深度与 PAHs 含 量作为关系矩阵,归一化后用主成分分析法得到各 因子权重和各主成分解释的累积方差(表 3)。

主成分分析结果显示, PC1 占总方差的 84.696%, 两个主因子的累计方差贡献率达到了 92.468%, 这 两个因子足以表达各层位 PAHs 的绝大部分信息, 且 PC1 为主要贡献因子。PC1 中, 4 环以上 PAHs 除芘与苯并 [k] 荧蔥外, 其余在 PC1 上载荷均高于 95%, 因此第一主成分为 4 环以上的高环 PAHs (表 3)。PC2 中萘的因子载荷最高, 因此第二主成 分为萘(表 3)。一般来说, 4 环以上高分子量多环 芳烃多来源于化石燃料的高温燃烧, 萘代表石油泄 漏及天然成岩过程^[8,26-28]。

综上所述,研究区域内 PAHs 的主要来源为各 类燃烧源的混合来源,且以石油燃烧为主,这与使 用比值法得出的结果一致。

3.3 粒径对吸附作用的影响

利用 Freundlich 吸附实验得到不同粒径颗粒沉 积物对 PAHs 的吸附参数(表 4)。在 25 °C 下利用 Freundlich 模型对实际数据进行拟合,相关系数 $R^2 > 0.94$,拟合较好。苊烯、苊、芴、菲、蔥、荧蔥 等质量分数较低的 PAHs,其 n 值接近于 1,表明低 质量分数的 PAHs 在水体-沉积物的吸附过程为线

Table 3 The components I	oad of PAHs (PC	1) in sediment and
the variar	ice of PCA (PC2)	
PAHs组分	PC1	PC2
萘	0.484	0.743
苊烯	0.798	0.435
苊	0.902	0.375
芴	0.905	0.105
菲	0.946	-0.053
葱	0.955	-0.053
荧蒽	0.959	-0.227
芘	0.906	-0.301
苯并[a]蒽	0.986	-0.152
䓛	0.953	-0.278
苯并[b]荧蒽	0.957	-0.219
苯并[k]荧蒽	0.924	0.189
苯并[a]芘	0.983	-0.079
二苯并[a,h]蔥	0.946	0.104
茚并[1,2,3-cd]芘	0.969	-0.005
苯并[g,h,i]苝	0.967	-0.128
累积方差%	84.696	92.468

表 3 PAHs 组分在主成分上的因子载荷和累积方差

性吸附,而高质量分数的苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧 蒽、茚并 [1, 2, 3-cd] 芘、苯并 [g, h, i] 苝等 PAHs 的 吸附常数 n>1.2,表明为非线性吸附。随着水体中 PAHs 浓度的升高,高质量分数的 PAHs 的非线性 特征增强,相应的吸附能力减弱。自然界中水体的 PAHs 浓度一般都维持在较低的水平,因而沉积物 粒度特征对高分子量 PAHs 的赋存有较大的影响。

此外,在只考虑粒径因素的情况下,沉积物对 萘的吸附能力最小,对二苯并 [a, h] 蔥的吸附能力 最大(表 4),其可能的原因是萘的挥发性较高,水体 中的萘大多数挥发而难以被沉积物捕获所致。同 时,0~31 µm 的细颗粒沉积物的吸附能力 K 普遍高 于 32~64 µm 的中粒径颗粒和>64 µm 的粗粒径颗 粒(图 4)。3 种粒径沉积物对同种 PAHs 的吸附能 力相近,部分中粒径(32~64 µm)颗粒对于 PAHs 组 分的吸附能力低于粗粒径(>64 µm)颗粒,如芴、 蔥、荧蔥、䓛、苯并 [b] 荧蔥、苯并 [a] 芘、茚并 [1, 2,3-cd] 芘和苯并 [g, h, i] 苝等,其余部分则是中粒 径(32~64 µm)颗粒吸附能力高于粗粒径(>64 µm) 颗粒(表 4)。将 16 种 PAHs 按照环数分为低环、中 环、高环 3 类,并通过室内等温吸附试验研究发现,

表 4	Freundlich 模型下盐城潮滩三种粒径物质颗粒
	吸附能力参数

Table 4Freundlich sorption parameters of PAHs with different
sediment sizes from the Yancheng tidal flat

PAHs组分	粒径/µm	Κ	п	R^2
	0~31	8.09	1.22	0.96
萘	32~64	6.00	1.24	0.94
	>64	5.80	1.25	0.97
	0~31	25.87	1.02	0.94
苊烯	32~64	20.46	1.02	0.97
	>64	18.77	1.03	0.95
	0~31	27.07	1.00	0.96
苊	32~64	22.27	1.01	0.94
	>64	17.27	1.02	0.95
	0~31	16.73	1.04	0.94
芴	32~64	14.41	1.05	0.97
	>64	14.90	1.04	0.96
	0~31	22.38	1.07	0.95
菲	32~64	21.07	1.07	0.94
	>64	16.91	1.10	0.96
	0~31	29.12	1.07	0.96
茵	32~64	22.61	1.09	0.97
	>64	23.94	1.06	0.96
	0~31	26.29	1.06	0.94
荧蒽	32~64	21.04	1.10	0.95
	>64	24.32	1.09	0.96
	0~31	20.26	1.15	0.95
芘	32~64	19.47	1.15	0.95
	>64	16.81	1.15	0.95
	0~31	26.46	1.14	0.96
苯并[a]蒽	32~64	18.96	1.14	0.94
	>64	14.45	1.17	0.94
	0~31	27.28	1.10	0.95
䓛	32~64	21.23	1.08	0.97
	>64	23.33	1.06	0.96
	0~31	23.11	1.20	0.98
苯并[b]荧蒽	32~64	19.42	1.21	0.96
	>64	21.74	1.19	0.94
苯并[k]荧蒽	0~31	24.78	1.22	0.97
	32~64	21.27	1.23	0.98

<u> </u>	-		-	
PAHs组分	粒径/µm	K	n	R^2
	>64	18.23	1.24	0.98
	0~31	23.69	1.09	0.95
苯并[a]芘	32~64	16.57	1.08	0.96
	>64	14.63	1.11	0.96
二苯并[a,h]蒽	0~31	38.33	1.08	0.96
	32~64	33.05	1.10	0.95
	>64	28.15	1.09	0.95
	0~31	18.01	1.34	0.94
茚并[1,2,3-cd]芘	32~64	15.68	1.38	0.96
	>64	16.12	1.37	0.96
苯并[g,h,i]菲	0~31	10.25	1.20	0.96
	32~64	9.50	1.20	0.95
	>64	9.52	1.18	0.96





不同的粒径颗粒沉积物对于 PAHs 的吸附能力有所 差异,同等粒径颗粒沉积物对于不同环数 PAHs 的 吸附能力也有较大差异(图 5)。3 种粒径颗粒对不 同环数 PAHs 吸附能力为高环>低环>中环。一般 而言,高环数 PAHs 的正辛醇-水分配系数相对较 高,疏水性更强,因而更易被沉积物吸附。中环 PAHs 的累积吸附能力 K 在 3 种环数 PAHs 中最低, 这是由于 16 种标准 PAHs 溶液中,低环(2+3 环)与 高环(5+6 环) PAHs 各有 6 种,中环(4 环) PAHs 则 只有 4 种造成的。此外,相同环数 PAHs 的残留特 征也存在差别,如高环(5+6 环) PAHs 中,二苯并 [a, h] 蔥的吸附能力 K 明显高于其他高环数 PAHs





(表4),这可能与二苯并 [a,h] 蒽本身的物理化学性 质有关。

前人研究认为沉积物吸附 PAHs 的主要影响因 素有悬浮颗粒物、有机碳、pH、水动力学条件等[67]。 本研究中,随着粒径颗粒增大,其对 PAHs 吸附能力 也相应减弱(表3、图4),且TOC与PAHs含量间没 有明显相关关系,样品采集于同一地点,故盐度和 pH 值被假设为定值,不会对颗粒吸附 PAHs 的行为 产生差异化影响。因此,三种不同粒径对于 PAHs 的吸附能力不同主要为粒径因素的影响。粒径因 素又包含颗粒的比表面积与孔隙直径。一般而言, 不同粒径沉积物团聚的空隙结构存在显著差异,一 般粗粒径颗粒通过微团聚体黏合而成,其中微团聚 体呈单粒排列,因此粗粒径沉积物中的孔隙直径比 细粒径沉积物更大^[11]。本研究中,细粒径颗粒对于 PAHs 有着最大的吸附能力(图 4), 表明比表面积 对 PAHs 的吸附起着主导作用。更大的比表面积, 提供了更多的吸附点位,使得 PAHs 可以相对更多 地暴露于沉积物表面,使得水体中的 PAHs 被大量 吸附。相比而言,孔隙直径因素对 PAHs 的吸附起 次要作用。更大的孔隙直径,使得 PAHs 分子更容 易进入沉积物内部并被沉积物内部的吸附点位所 吸附,因此部分粗粒径的沉积物颗粒对 PAHs 的吸 附能力超过了中粒径颗粒(表3)。

总而言之,单一粒径因素对于 PAHs 的吸附作 用存在影响,且粒径对于 PAHs 的吸附能力影响主 要是由沉积物颗粒的比表面积所决定的,孔隙直径 因素起次要作用。

3.4 Freundlich 吸附实验反演

上文的模拟实验得到 Freundlich 等温式的参数

n、K,通过达到平衡时水体中 PAHs 的浓度,就可以 用来反演达到平衡时单位沉积物内 PAHs 的吸附 量。然而由于研究区黄海近海表层水体中 PAHs 含 量未见报道,因此本文采用长江河口表层水体平均 的 PAHs 浓度值进行反演^[29],所得结果见图 6。反演 结果和实际测量结果在大部分深度有着较强的一 致性,而在某些深度差异明显,尤其是在 5 cm 深度 以及 30~40 cm 深度处。这可能是在 30~40 cm 深 度处样品的 TOC 含量相对较高(图 2),TOC 的芳香 性组分可能对 PAHs 产生相似相容原理,吸附了更 多的 PAHs^[30];而在上部 5 cm 则可能是由于生物的 扰动作用,致使实际结果相对反演结果偏高。



图 6 Freundlich 模型下沉积物对 PAHs 吸附和盐城潮滩沉积物实际吸附对比图



除以上3处以外,总体而言,Freundlich等温模型模拟结果和实测结果有着较好的一致性。说明在沉积物有机质含量较低时,粒径是其控制吸附 PAHs的主要影响因素。

4 结论

(1)盐城潮滩沉积物中 PAHs 的含量为 49.67~ 141.90 ng·g⁻¹,平均为 74.92 ng·g⁻¹。研究区潮滩沉积 物中 PAHs 污染处于低—中水平。

(2)不同环数 PAHs 对总浓度的贡献从大到小 分别为:3环(24.55%)>4环(23.06%)>5环 (20.34%)>2环(16.62%)>6环(15.43%),样品中 以3—5环 PAHs 对总浓度的贡献率较高,表明研究 区域 PAHs 主要来自高温燃烧源。运用分子比值法 及主成分分析法确定了研究区 PAHs 主要来源为各 类燃烧源的混合来源。

(3)在只考虑粒径因素的情况下,盐城沉积物 对萘的吸附能力最小,对二苯并 [a, h] 蒽的吸附能 力最大。同时,在沉积物中有机质含量很低时,粒 径为控制沉积物吸附 PAHs 的主要因素,并且粒径 对于 PAHs 的吸附能力影响主要是由沉积物颗粒的 比表面积所决定。

致谢:孙远见参与了野外调查与采样工作,评 审老师为文章修改提出宝贵意见,于志腾(自然资 源部第二海洋研究所)为文章修改提供帮助,谨致 谢忱。

参考文献 (References)

- [1] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33 (4): 489-515.
- [2] Zhang Y X, Tao S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004 [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43 (4): 812-819.
- [3] Kim G B, Maruya K A, Lee R F, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38 (1): 7-15.
- [4] Lin C, Liu J L, Wang R M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils of Kunming, China: concentrations, distribution, sources, and potential risk [J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2013, 22 (7): 753-766.
- [5] Gao S, Collins M B. Holocene sedimentary systems on continental shelves [J]. Marine Geology, 2014, 352: 268-294.
- [6] 毕丽姣,周岩梅,张林林,等.太子河中游河段有机污染物分布特征研究[J].环境科学与技术,2016,39(S1):164-168.[BI Lijiao,ZHOU Yanmei,ZHANG Linlin, et al. Distribution characteristics of organic contaminant in middle reaches of Taizihe river [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39(S1):164-168.]
- [7] 王喆, 卢丽. 南宁市清水泉地下河水中多环芳烃分布特征[J]. 环境 科学与技术, 2016, 39(4): 132-136. [WANG Zhe, LU Li. Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in water from Qingshuiquan underground river in Nanning [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39(4): 132-136.]

[8] Müller S, Wilcke W, Kanchanakool N, et al. Polycyclic aromatic

- [9] Wang B, Wang C, Huang Q Y, et al. Adsorption of PAHs on the sediments from the Yellow River delta as a function of particle size and salinity [J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2015, 24(2): 103-115.
- [10] Wang X C, Zhang Y X, Chen R F. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States [J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, 42 (11): 1139-1149.
- [11] 李锐龙, 刘贝贝, 朱亚先, 等. 芘在不同粒径红树林沉积物团聚体上的吸附/解吸行为[J]. 环境化学, 2014, 33(3): 423-431. [LI Ruilong, LIU Beibei, ZHU Yaxian, et al. Sorption/desorption behaviors of pyrene on mangrove sediment aggregates with different sizes [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(3): 423-431.]
- [12] 李杨帆,朱晓东,邹欣庆,等. 江苏盐城海岸湿地景观生态系统研究
 [J]. 海洋通报, 2005, 24 (4): 46-51. [LI Yangfan, ZHU Xiaodong, ZOU Xinqing, et al. Study on landscape ecosystem of coastal wetlands in Yancheng, Jiangsu Province [J]. Marine Science Bulletin, 2005, 24 (4): 46-51.]
- [13] Du J B, Shi B W, Li J S, et al. Muddy coast off Jiangsu, China: physical, ecological, and anthropogenic processes [M]//. Wang X H. Sediment Dynamics of Chinese Muddy Coasts and Estuaries. Boston: Academic Press, 2019.
- [14] 成都地质学院陕北队. 沉积岩(物)粒度分析及其应用[M]. 北京: 地质出版社, 1978. [North Shaanxi Team of Chengdu University of Geology. Analysis and application of grain size[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1978.]
- [15] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. [LU Rukun. Methods of soil agricultural chemistry analyses[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.]
- [16] 中华人民共和国环境保护局. HJ 805-2016, 土壤和沉积物多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2016.
 [Environmental Protection Bureau of the People's Republic of China.
 HJ 805-2016, Soil and sediment-determination of polycyclic aromatic hydrocarbon by gas chromatography-mass spectrometry method[S].
 Beijing: China Environmental Science Press, 2016.]
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理 委员会.GB/T 26411-2010,海水中16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法[S].北京:中国标准出版社,2011. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China GB/T 26411-2010, Determination of 16 polynuclear aromatic hydrocarbons in seawater by GC-MS[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.]
- [18] Wang Y, Shen C C, Shen Z Y, et al. Spatial variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the Yangtze Estuary, China [J]. Environmental Science: Processes &

Impacts, 2015, 17(7): 1340-1347.

杨达,等:潮滩环境沉积物吸附多环芳烃的粒径因素影响

- [19] Mead, J. A. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils [J]. Australian Journal of Soil Research, 1981, 19 (3): 333-342.
- [20] Baumard P, Budzinski H, Garrigues P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, 17(5): 765-776.
- [21] Bjørseth A, Ramdahl T. Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Volume 2, Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry[M]. New York: Marcel Dekker, 1985.
- [22] 郭俊丽,杨旸,高建华,等.浙闽沿岸泥质区南部表层沉积物中多环 芳烃的分布、来源及生态风险评价[J].海洋环境科学,2017, 36(6): 826-831. [GUO Junli, YANG Yang, GAO Jianhua, et al. The distribution, sources and ecological risk assessment of surficial sediment in the south coastal mud Area off Zhejiang-Fujian [J]. Marine Environmental Science, 2017, 36(6): 826-831.]
- [23] Wilcke W. Synopsis polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil—a review [J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2000, 163 (3): 229-248.
- [24] 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.
- [25] Yan B Z, Abrajano T A, Bopp R F, et al. Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (18): 7012-7019.
- [26] Sofowote U M, McCarry B E, Marvin C H. Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42 (16): 6007-6014.
- [27] Wang C H, Wu S H, Zhou S L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing: Concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk [J]. Science of the Total Environment, 2015, 527-528: 375-383.
- [28] Simoneit B R T. Biomass burning—a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion [J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(3): 129-162.
- [29] 范博, 王晓南, 黄云, 等. 我国七大流域水体多环芳烃的分布特征及风险评价[J]. 环境科学, 2019, 40 (5): 2101-2114. [FAN Bo, WANG Xiaonan, HUANG Yun, et al. Distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water bodies in seven basins of China [J]. Environmental Science, 2019, 40 (5): 2101-2114.]
- [30] 丁爱芳. 江苏省部分地区农田土壤中多环芳烃(PAHs)的分布与生态风险[D]. 南京农业大学博士学位论文, 2007. [DING Aifang. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in farm-land of parts of Jiangsu Province and its ecological risk[D]. Doctor Dissertation of Nanjing Agricultural University, 2007.]