

西江水体中多环芳烃的分布特征及来源

邓红梅^{1,2}, 陈永亨^{1*}

1. 广州大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 2. 广州市污染控制与同位素应用重点实验室, 广东 广州 510006

摘要: 为确定西江水体中多环芳烃 (PAHs) 的分布特征和来源, 分别在洪水期 (2003年8月) 和枯水期 (2003年11月) 对西江水体进行了两次水柱采样, 利用气相色谱-质谱 (GC-MS) 对样品中15种优控的PAHs进行定量分析, 并运用分子比值法探寻多环芳烃的来源。结果表明, 西江水体溶解相和颗粒相中PAHs的质量浓度分别为21.7~138 ng·L⁻¹, 和 40.9~238 μg·kg⁻¹。水体中PAHs的总质量浓度 (溶解相及颗粒相), 洪水季 (43.9~116.9 ng·L⁻¹) 大于枯水季 (25.2~34.1 ng·L⁻¹)。溶解相和颗粒相中PAHs质量浓度都表现相同的垂直变化即中层>下层>上层。从PAHs组成特点来看, 溶解相以3环的PAHs为主, 占总组分的80%; 而颗粒相以3环、4环的PAHs为主, 分别占总组分的48%和41%。西江水体PAHs的质量浓度, 与欧洲其他一些低污染水域相比相对较高; 而低于国内一些主要受污染河流。分子比值法表明, 西江水体PAHs主要来源于高温燃烧排放。

关键词: 多环芳烃; 溶解相; 颗粒相; 来源; 西江

中图分类号: X502

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0435-06

多环芳烃 (PAHs) 是一类环境中广泛分布的毒害性有机污染物, 是美国环保局制定的 129 种优先控制污染物之一, 具有很强的致癌、致畸、致突变性。PAHs 是亲脂憎水性化合物, 在水中易于被悬浮物吸附, 通过重力作用沉淀于沉积物中, 而沉积物也可通过再悬浮作用释放到水体造成二次污染。溶解态的有机污染物可进入水生生物体内富集, 并有可能通过食物链的传递与放大作用而危害人体健康。

珠江是中国第 3 大河流, 其入海径流量居全国第 2 位。西江是珠江的主干流, 依次流经云南、贵

州、广西、广东, 由南盘江、红水河、黔江、浔江及西江等河段所组成, 主要支流有北盘江、左江、右江、柳江、郁江、桂江及贺江等 (图 1)。西江流域面积 35.5 万 km², 年径流总量 2.3×10¹¹ m³, 流域面积和径流总量分别占珠江水系的 77.8% 和 65.8%。西江流域属于湿热多雨的热带、亚热带气候, 多年平均气温和降雨量分别为 14℃ 到 22℃ 和 1 200 mm 到 2 200 mm。每年 4—9 月为汛期, 降水量约占全年总水量的 72%~88%。

随着珠江三角洲地区工农业迅速发展, 城市化加速, 人口增加, 水污染问题尤其突出, 水质性缺

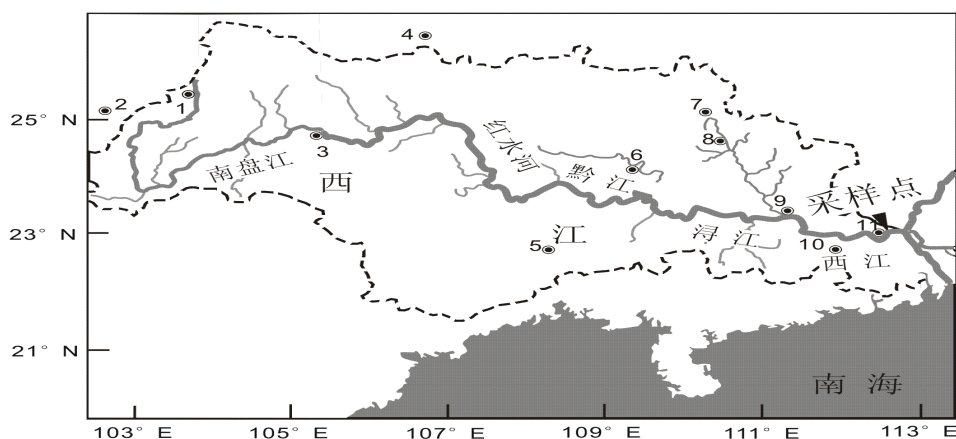


图 1 采样位置

Fig. 1 The study area and the sampling location

1 曲靖; 2 昆明; 3 攀枝花; 4 贵阳; 5 南宁; 6 柳州; 7 桂林; 8 阳朔; 9 梧州; 10 云浮; 11 高要; ► 采样点

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40803026); 广东省博士启动基金项目 (8451009101001023); NSFC-广东省联合基金重点项目 (U0633001)

作者简介: 邓红梅 (1978 年生), 女, 讲师, 博士, 从事水体痕量毒害污染物研究。E-mail: denghongmei51@126.com

*通讯作者, E-mail: chen Yong_heng@163.com

收稿日期: 2009-01-15

水, 水资源短缺已经严重影响珠三角地区的经济发展。已有研究表明, 珠江三角洲地表水体和沉积物中检出多种毒害有机物, 其中 PAHs 都有不同程度的超标^[1-4]; 值得重视的是在某些地方可能仍在使用已禁用多年的有机氯农药化学品^[3-5]。西江沿江有 12 个地级市, 周边生活 8 000 多万人, 西江是沿岸城镇居民的重要饮用水源和沿江农业灌溉用水水源。但是关于西江水体有机污染物的研究鲜有报道, 因此本文对西江水体中的 PAHs 的组成和分布特征进行研究, 并初步探讨西江水体中 PAHs 的来源, 以期为本地区有机污染物的控制和管理提供科学依据。

1 实验部分

1.1 样品采集

分别在丰水期(2003 年 8 月)和枯水期(2003 年 11 月), 进行水柱垂线采样, 样品情况见表 1, 西江水体水柱垂线采样点见图 1。水柱垂线分为 3 层, 按照水文调查规范进行, 即用不锈钢潜水泵采集上层(离河面 0.5 m), 中层(0.5 H, H 为采样时实测水深), 下层(离河床 0.5 m) 3 层水样。每个水样 1 000 L, 用 25 L 的干净棕色玻璃瓶盛装, 往内添加叠氮化钠(100 mg·L⁻¹)以抑制微生物生长。由于西江悬浮颗粒物质量浓度低, 尤其是秋冬季节, 为了满足实验分析的需要, 采样体积为 500~1 000 L。采样的同时, 以 500 mL 的玻璃瓶取水样用于总悬浮颗粒物(TSS)和颗粒态有机碳的分析(POC)。并用采样车迅速运回实验室冷藏保存待分析。

1.2 样品分析

样品前处理流程同[3, 6], 简述如下。水样用玻璃纤维滤膜(GFFs, 直径 142 cm, 有效孔径 0.7 μm, whatman 公司生产使用前在马夫炉中 450 °C 灼烧 4 h), 收集悬浮颗粒物(颗粒相), 分离出溶解相。采用 XAD 树脂(XAD-2/XAD-4, 1:1)富集溶解相中的有机质。富集了有机质的 XAD 树脂, 注入一定量的蔡-d₈、二氢苈-d₁₀、菲-d₁₀、屈-d₁₂、花-d₁₂作回收率指示物, 先用甲醇洗脱, 然后用甲醇/二氯甲烷(V:V, 1:1)超声未洗脱的残余有机质, 合

并洗脱液和萃取液, 加入一定量的饱和 NaCl 溶液, 用二氯甲烷液-液萃取 3 次, 收集二氯甲烷萃取液。滤膜颗粒物经冷冻干燥至恒质量后, 置于索氏抽提器中, 加入一定量的回收率指示物, 加入一定量的纯铜片以脱硫, 二氯甲烷索氏提取 72 h, 收集萃取液。将上述萃取液分别用无水硫酸钠去除水分, 经旋转蒸发浓缩约为 1 mL, 溶剂置换为正己烷后, 再经 2:1 的硅胶氧化铝柱去除杂质。分别用 15 mL 正己烷、70 mL 的正己烷/二氯甲烷(V:V, 3:7)混合溶剂淋洗分离柱。取第二个淋洗液旋转蒸发为约 1 mL, 在柔和氮气下转移至细胞瓶内定容为 0.2 mL, 再加入一定量的六甲基苯作内标, 进行 GC-MSD 分析。

取 500 mL 水样过 47 mm 直径玻璃纤维滤膜, SPM 质量浓度由过滤前后滤膜质量差测定, 滤液用于溶解有机碳测定(DOC)。取 10 mL 滤液用岛津 TOC 仪测定, 取 3 次测量平均值为样品 DOC 质量浓度。SPM 用 10% HCl 浸润滤膜, 反复 3 次, 去除碳酸盐, 洗至中性, 烘干至恒质量, 截取 1.5 cm² 滤膜, 进 OC/EC 元素分析仪测定有机碳质量浓度, 取 3 次测量平均值为样品 POC 质量浓度。结果见表 1。

为了监控整个实验过程, 同时做了方法空白、野外空白、加标空白和基质加标, 处理过程与样品分析流程一样。蔡-d₈、二氢苈-d₁₀、菲-d₁₀、屈-d₁₂、花-d₁₂, 在溶解相中的回收率分别为(32±6.5)%, (45.5±7.2)%, (81±13)%, (90±12)%和(110±9.0)%, 在颗粒相中的回收率分别为(35±4.5)%, (55.6±10)%, (88±13)%, (95±11)%和(106±7.0)%。由于蔡的回收率较低, 本文只报道了除蔡以外的 15 种 PAHs。

1.3 PAHs 的 GC-MSD 分析条件

仪器为美国惠普公司生产的 HP5890GC/5972A MSD 型气相色谱-质谱联用仪, 色谱柱为 CP SIL CB8-MS (50 m×0.32 mm×0.25 μm)。程序升温: 80 °C 起温, 保持 5 min, 以 3 °C·min⁻¹ 升温至 295 °C, 保持 40 min, 进样口温度 290 °C, 检测器温度 280

表 1 样品基本情况
Table 1 Summary of water sampling information

采样时间	水层	深度/m	体积/L	pH	浊度	温度/°C	溶解有机碳质量浓度/(mg·L ⁻¹)	颗粒物质量浓度/(mg·L ⁻¹)	颗粒有机碳质量浓度/%
2003-08-23	上	0.5	500	8.1	9	30	1.7	69	4.4
	中	8.2	500	8.1	9	30	1.7	46	4.9
	下	14	500	8.1	9	30	2.7	72	4.8
2003-11-24	上	0.5	1 000	8	3	22	0.3	17	6.5
	中	6	1 000	8	3	22	1.2	17	5.6
	下	11	1 000	8	3	22	2.5	20	9.2

℃, 手动进样, 进样体积 1 μL , 载气为氦气, 柱前压 10 psi。离子源为电子轰击源 (EI), 电子倍增器的电压 (EMV) 为 2200 eV。数据采集与处理系统均为 HP 化学工作站, 化合物的定量采用 5 点校正曲线和内标法进行。

PAHs 的校正曲线的线性回归系数 R^2 大于 0.99 以上, PAHs 的方法检测限为 0.01~1.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 溶解相中 PAHs 的质量浓度及分布

溶解相中 PAHs 的质量浓度分布 (见图 2), 15 种 PAHs 的质量浓度和分布表现出较大的随季节和 水体深度而变化。在洪水季, PAHs 的质量浓度为 40.1 ~ 138 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (2003 年 8 月), 比枯水季 (2.2 ~ 10.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 2003 年 11 月) 高出 14 ~ 20 倍。在洪水季和 枯水季, PAHs 的质量浓度随水柱深度变化都表现 为中层>下层>表层。正辛醇水分配系数较低 ($\log K_{\text{OW}}$) 的 3 环 PAHs (萘、二氢萘、菲和蒽) 质量浓度最 高, 平均占西江水体 PAHs 总量的 80%。另外, 正 辛醇水分配系数中等的 4 环 PAHs (荧蒽、芘、苯并 [a]蒽和屈) 质量浓度较高, 平均占 PAHs 总质量浓度 的 20%。而正辛醇水分配系数大于 5.5, 憎水性最 强的 5~6 环 PAHs (苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽, 苯并 [k]荧蒽、二苯并[a, h]蒽、茚并[1, 2, 3-cd]芘和苯 并[g, h, i]花), 在大部分水样中没有检测到。

大气沉降和地表径流是 PAHs 很重要的来源^[7]。 在洪水期, 随着水体径流量增大, 悬浮颗粒物质量 浓度和浊度增加 (表 1), 导致西江水体溶解相中多 环芳烃质量浓度增高。此外, 夏季温度升高 PAHs 从底泥和悬浮颗粒物上解吸附作用增强, 也是导致 水中 PAHs 质量浓度升高的原因之一。然而, 这种 季节变化与海水中的观察结果大不相同。Witt^[8-9,16]

报道, 与春秋季节相比, 波罗的海 PAHs 的质量浓 度在夏季是最低的, 他们认为这可能要归功于 PAHs 光降解速率和大气—水边界的质量迁移^[10]。

表 2 列出了国内外一些研究区域的文献报道数 据, 以期更好地评价本研究区域的污染状况。与国 外已有研究报道的水域表层水相比较, 本研究区域 水体中 PAHs 的质量浓度明显较高, 比少污染的爱 琴海近海岸和多瑙河河口的质量浓度高几个数量 级^[11], 比受到污染威胁的美国的切斯匹克河和法国 的塞纳河质量浓度高^[12-13]; 与国内水域相比, 本研 究区域 PAHs 的质量浓度相对较低。例如, 据报道 福建的闽江, 北京的同辉河, 浙江的杭州湾和广东 的大亚湾、珠江澳门港和珠江口^[2-3,14-16] PAHs 的 质量浓度都比较高。这是因为它们流经的区域, 已经 受到工业化、城市化严重的污染; 相反, 西江流域 流经崛起中的农村和中小城市, 例如柳州、梧州、 南宁和肇庆, 受到的污染相对较小。

2.2 颗粒物中的 PAHs 的质量浓度及分布

颗粒物中 PAHs 的质量浓度和分布 (见图 2), 颗粒物中 PAHs 的质量浓度为 40.9 ~ 223 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (或 者 2.2 ~ 10.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 平均质量浓度 155.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (或 者 5.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。与溶解相中 PAHs 的季节变化不同, 颗粒物中 PAHs 的质量浓度并无明显的季节变化 (图 2)。而深度变化与溶解相相同, 颗粒相中 PAHs 质量浓度都表现出相同的垂向变化趋势, 即中层水 PAHs 含量最高, 表层水 PAHs 含量最低。溶解相 和颗粒相中 PAHs 的浓度都与悬浮颗粒物的含量呈 线性关系, 即随悬浮颗粒物的含量增加而增加。3 环 和 4 环的 PAHs 也是颗粒物中的重要组分, 分别占 PAHs 总量的 48% 和 41%, 5~6 环的 PAHs 大约占 PAHs 总量的 11%。与水中 PAHs 不一样, 颗粒物

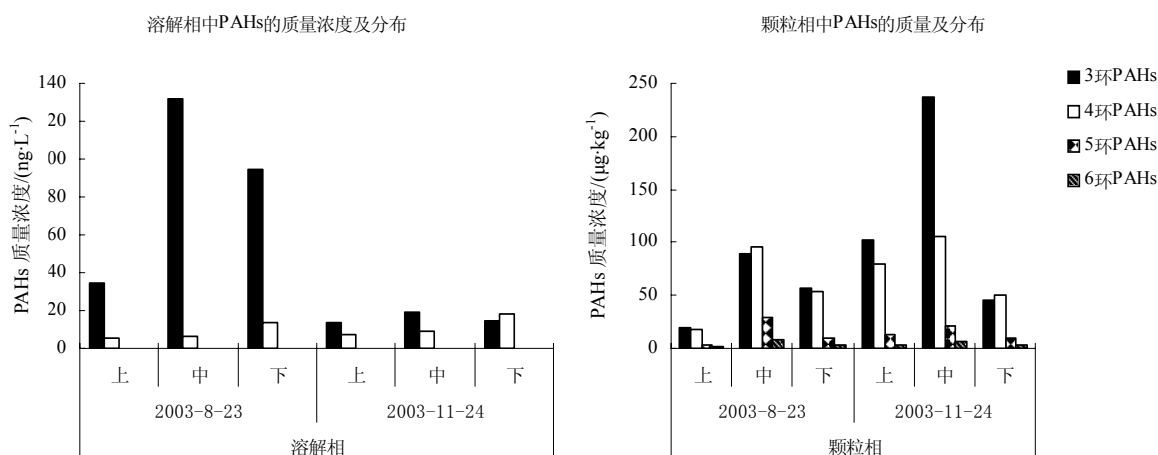


图 2 PAHs 在西江水体溶解相和颗粒相中的质量浓度分布

Fig. 2 Distribution and mass concentrations of PAHs in dissolved and SPM phases from Xijiang River

表 2 世界上不同地方水域水相和颗粒物中 PAHs 质量浓度
Table 2 PAHs mass concentrations (ng·L⁻¹) in water and SPM from different sites around the world

介质	地点	质量浓度范围/(ng·L ⁻¹)	检测的 PAHs 数	参考文献
水	西江, 中国	40.1 ~ 138	15	本研究
	爱琴海(东地中海)	0.113 ~ 0.489	14	[11]
	波罗的海	0.300 ~ 0.594	14	[11]
	多瑙河	0.183 ~ 0.214	14	[11]
	切斯匹克湾, 美国	20 ~ 65.7	17	[13]
	塞纳河, 法国	4 ~ 36	11	[12]
	北希腊	184 ~ 856	16	[2]
	环苏格兰和威尔士海	<1 ~ 24 821	15	[2]
	Susquehanna River	17 ~ 150	36	[2]
	大亚湾, 中国广东	4 228 ~ 29 325	16	[16]
	厦门门海, 中国厦门	106 ~ 945	16	[14]
	杭州湾, 中国杭州	989 ~ 9 663	10	[3]
	同辉河, 中国北京	193 ~ 2 651	16	[15]
	天津河, 中国天津	45.8 ~ 1 272	16	[2]
	闽江, 中国福建	9 900 ~ 474 000	16	[14]
	珠江和澳门港, 中国	691 ~ 6 457	16	[3]
	珠江口	12.9 ~ 182.4	15	[2]
悬浮物	西江, 中国	2.2 ~ 10.2	15	本研究
	爱琴海(东地中海)	0.08 ~ 0.303	14	[11]
	波罗的海	0.049 ~ 0.258	14	[11]
	多瑙河	0.13 ~ 1.25	14	[11]
	York River, VA Estuary., 美国	2.09 ~ 123	20	[2]
	珠江和澳门港, 中国	150 ~ 431	16	[3]
	珠江口	2.6 ~ 39.1	15	[2]

中 PAHs 的质量浓度并无明显的季节变化。

与国内外已有研究报道的结果比较,本研究区域颗粒物中 PAHs 的含量高 20~200 倍或低 3~43 倍(表 2)。将 PAHs 的含量以 ng·L⁻¹ 为单位计,与东地中海的爱琴海和波罗的海比较^[10],本研究结果比它们要高好几个数量级;与多瑙河的含量比较接近。然而与美国的 York River of the VA Estuary^[2]、珠江和澳门内港^[2-3]相比较,本研究结果比它们要低 3~43 倍。作者认为西江 PAHs 的较低是因为它沿途流经的区域是工业较不发达城市和城镇例如肇庆、梧州、柳州和南宁。当它到达广州与珠江汇合后,由于该区域高度工业化造成的严重污染,导致 PAHs 污染水平急剧上升。

2.3 PAHs 的来源

溶解相和颗粒相中 PAHs 的同分异构体的质量浓度比值类型可以指示其来源,结果见表 3。通常运用于来源解析的 PAHs 异构体包括分子量为 178(蒎 vs 菲), 202(荧蒎 vs 芘), 和 228(苯并[a]芘

vs 屈)的三组化合物。据文献报道,利用蒎/(蒎+菲)即蒎/178, 荧蒎/(荧蒎+芘)即荧蒎/202 和苯并[a]蒎/(苯并[a]蒎+屈)即 BaA/228 的比值,常用来判断 PAHs 来源于石油排放或高温燃烧或石油排放和燃烧来源的混合源^[3, 17-21]。例如,蒎/178 的比值小于 0.1 通常意味着 PAHs 主要是石油排放来源,大于 0.1 则主要是燃烧来源^[22];荧蒎/202 的比值小于 0.4 则意味着石油污染来源,大于 0.5 则主要是木柴、煤燃烧来源,位于 0.4 与 0.5 之间则意味着石油及其精炼产品的燃烧来源^[22];BaA/228 的比值小于 0.2 表明污染来源主要是石油排放,大于 0.35 则主要是燃烧来源,而位于 0.2 与 0.35 之间则可能是油污染与燃烧污染的混合^[21]。另外,同分异构体菲/蒎和荧蒎/芘的比值也常用来判断 PAHs 的来源^[20]。例如,菲/蒎的比值大于 10 通常意味着 PAHs 主要是石油排放来源,小于 10 则主要是燃烧来源^[22]。荧蒎/芘的比值大于 1 表明污染来源主要是燃烧来源,小于 1 则表示主要来源于石油排放^[21]。

表 3 表明西江 PAHs 主要来源于燃烧排放。2003 年 8 月和 11 月所采水柱,蒎/178 的比值大于 0.1, 苯并[a]芘/228 的比值介于 0.2 和 0.35 之间,荧蒎/202 的比值大于 0.5,表明 PAHs 主要来源于燃烧排放。另外,菲/蒎的比值小于 10 和荧蒎/芘的比值大于 1,更进一步证实 PAHs 主要源于高温燃烧排放。

表 3 PAHs 来源诊断参数

Table 3 The diagnostic parameters of PAH sources

采样时间	比值				
	蒎/178	苯并[a]蒎/228	荧蒎/202	菲/蒎	荧蒎/芘
2003 年 8 月	0.45	0.32	0.6	1.5	1.5
2003 年 11 月	0.17	0.26	0.6	5	1.5

3 结论

西江水体溶解相和颗粒相中 PAHs 的质量浓度分别为 $21.7 \sim 138 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, $40.9 \sim 238 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 水体中 PAHs 的总质量浓度, 洪水季要高于枯水季。在溶解相中, PAHs 的质量浓度洪水季要大于枯水季; 而在枯水季, PAHs 的质量浓度季节变化无明显规律。PAHs 在溶解相和颗粒相中都表现出相同的垂直变化, 即中层水 > 下层水 > 上层水。

从 PAHs 组成特点来看, 溶解相以 3 环 PAHs 为主, 颗粒物中以 3~4 环的 PAHs 为主。水相和颗粒物中 PAHs 的总质量浓度要远远高于欧洲一些低污染的水域, 而低于国内一些主要河流。

PAHs 的来源诊断指标(蒽/178 的比值大于 0.1, 苯并[a]芘/228 的比值介于 0.2 和 0.35 之间, 荧蒽/202 的比值大于 0.5), 证实西江 PAHs 主要来源于高温燃烧排放。

致谢: 本论文在实验和写作过程中得到中科院广州地球化学研究所彭平安研究员的悉心指导, 在此表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] 杨清书, 麦碧娴, 罗孝俊, 等. 珠江澳门水域水柱PAHs初步研究[J]. 环境科学研究, 2004, 17(3): 28-33.
YANG Qingshu, MAI Bixian, LUO Xiaojun, et al. Preliminary study of polycyclic aromatic hydrocarbons of water column in Macau coastal waters[J]. Research of Environmental Science, 2004, 17(3): 28-33.
- [2] 罗孝俊, 陈社军, 余梅, 等. PAHs在珠江口表层水体中的分布与分配[J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2385-2391.
LUO Xiaojun, CHEN Shejun, YU Mei, et al. Distribution and partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from the Pearl River Estuary[J]. Environmental Science, 2008, 29(9): 2385-2391.
- [3] LUO X J, MAI B X, YANG Q S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48: 1102-1115.
- [4] MAI B X, FU J M, SHENG G Y, et al. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China[J]. Environmental Pollution, 2002, 117: 457-474.
- [5] YANG Y H, SHENG G Y, FU J M, et al. Organochlorinated compound in waters of the Pear River Delta Region[J]. Environtal Monitoring and Assessment, 1997, 44: 569-575.
- [6] ZENG E Y, YU C C, TRAN K. In situ measurements of chlorinated hydrocarbons in the water column off the Palos Verdes Peninsula, California[J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33: 392-398.
- [7] LIPIATOU E, SALIOT A. Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea[J]. Marine Chemistry, 1991, 32: 51-71.
- [8] WITT G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, 31: 237-248.
- [9] WITT G. Occurrence and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water body of the Baltic Sea[J]. Marine Chemistry, 2002, 79: 49-66.
- [10] READMAN J W, MANTOURA R F C. Distribution, composition and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Tamar River catchment area and estuary, UK[C]//PARKET W R, KINSMAN D J J. Transfer Processes in Cohesive Sediment Systems. New York: Plenum Press, 1984: 155-170.
- [11] 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: 2693-2702.
- [12] FERNANDES M B, SICRE A, BOIREAU J, et al. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary[J]. Marine Pollution Bulletin, 1997, 34: 857-867.
- [13] GUSTAFSON K E, DICKHUT R M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Southern Chesapeake Bay water: evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentration[J]. Environmental Toxicity and Chemistry, 1997, 16: 452-461.
- [14] ZHANG Z L, HONG H S, ZHOU J L, et al. Phase association of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Minjiang River Estuary, China[J]. The Science of the Total Environment, 2004, 323: 71-86.
- [15] ZHANG Z L, HUANG J, YU G, et al. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China[J]. Environmental Pollution, 2004, 13: 249-261.
- [16] ZHOU J L, MASKAOUI K. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from the Daya Bay, China[J]. Environmental Pollution, 2003, 121: 269-281.
- [17] GSCHWEND P M, HITES R A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45: 2359-2367.
- [18] LIPIATOU E, SALIOT A. Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea[J]. Marine Chemistry, 1991, 32: 51-71.
- [19] SIMONEIT B R. Application of molecular marker analysis to vehicle exhaust for exhaust for source reconciliation[J]. Environmental Analytical Chemistry, 1995, 22: 203-233.
- [20] SOCLO H H, GARRIGUES P H, EWALD M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas[J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40: 387-96.
- [21] 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: 489-515.
- [22] BUDZINSKI H, JONES I, BELLOCQ J, et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary[J]. Marine Chemistry, 1997, 58: 85-97.

Distribution characters and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Xijiang River

Deng Hongmei^{1,2}, Chen Yongheng^{1*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangdong Guangzhou 510006, China;

2. Guangzhou Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Isotope Application, Guangdong Guangzhou 510006, China

Abstract: Two water columns were collected from the Xijiang River during flood season (August, 2003) and dry season (November, 2003). The mass concentrations of priority 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were quantitatively analyzed by GC-MS to determine the distribution and sources of PAHs in the dissolved and SPM phases. Molecular ratios were used to characterize their possible pollution sources. The average PAHs mass concentrations in the dissolved and particle phases were $21.7\sim 138\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, $40.9\sim 238\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. Clearly seasonal trends were observed, with higher mass concentrations of PAHs in flood season ($43.9\sim 116.9\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) than dry season ($25.2\sim 34.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) for the total PAHs (particle phase plus dissolved phase). With the depth of water columns of Xijiang River, PAHs mass concentrations in the dissolved and SPM phases showed the same vertical variation: middle layer > bottom layer > surface layer. In the dissolved phase, the predominant PAHs were 3 ring PAHs, which, on average, constituted 80 % of the total PAHs in the Xijiang River water. While in the particle phase, the predominant PAHs were 3–4 ring PAHs, which on average constituted 48 % and 41% of the total PAHs in the Xijiang River water, respectively. PAHs mass concentrations in Xijiang River were relatively lower than European water areas and higher than main polluted water areas in China. Ratios of specific PAH compounds including phenanthrene, anthracene (Ant/178), fluoranthene, pyrene (Fl/202), chrysene, benzo(a) anthracene (BaA/228), Phe/Ant, and Fl/Chr were calculated to evaluate the possible sources of PAH contamination. These ratios reflected a pattern of pyrolytic input of PAHs in Xijiang River.

Key words: PAHs; dissolved phase; particle phase; source; Xijiang River