

林田, 胡利民, 郭志刚. 东海表层水体中的多环芳烃及其沉积通量估算[J]. 海洋学报, 2014, 36(8): 12—18, doi: 10. 3969/j. issn. 0253-4193. 2014. 08. 002

Lin Tian, Hu Limin, Guo Zhigang. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface seawater of the East China Sea and application in depositional fluxes calculation [J]. Acta Oceanologica Sinica (in Chinese), 2014, 36 (8): 12—18, doi: 10. 3969/j. issn. 0253-4193. 2014. 08. 002

东海表层水体中的多环芳烃及其沉积通量估算

林田^{1,2}, 胡利民³, 郭志刚²

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 复旦大学 环境科学与工程系, 上海 200433; 3. 国家海洋局 第一海洋研究所 海洋沉积与环境地质国家海洋局重点实验室, 山东 青岛 266061)

摘要: 以东海陆架水体中溶解态多环芳烃(PAHs)含量为基础, 引入颗粒相-水相间的物质吸附系数(K_{oc})计算悬浮颗粒物中 PAHs 有机碳归一化含量, 结合陆架沉积物有机碳的年埋藏通量, 估算东海陆架沉积物中 PAHs 沉积通量。结果显示: 水体中溶解态的 15 种 PAHs 总含量为 (701 ± 392) ng/L, 变化范围为 412~1 032 ng/L, PAHs 组成以 3 环为主。计算得到的悬浮颗粒物中 15 种 PAHs 有机碳归一化含量为 20~28 $\mu\text{g/g}$, 对应的 PAHs 沉积通量为 150~210 t/a。估算结果与实测沉积物中 PAHs 含量和沉积通量结果基本吻合, 表明实验室模拟实验获取的化合物 K_{oc} 值适用于东海颗粒相-水相间的分配模型, 证实悬浮颗粒物有机碳含量在控制 PAHs 两相分布过程中起着重要作用。同时, 该方法为海洋沉积物中 PAHs 沉积通量的估算提供一种新途径。

关键词: 多环芳烃; 水体; 颗粒相-水相分配; 沉积通量; 东海

中图分类号: P734. 2⁺ 1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2014)08-0012-07

1 引言

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是环境中广泛存在的一类持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs), 主要由煤、石油、生物质和有机高分子化合物等不完全燃烧时产生^[1-2]。POPs 的环境行为、不同介质间的交换动力学过程和区域环境过程研究是当前国际 POPs 研究中的热点。然而, 迄今为止, 关于大区域尺度上 POPs 的排放源时空分布、源汇定量关系等基本科学问题尚缺乏系统认识。Zhang 和 Tao^[3] 估算出 2004 年 16 种美国环保署规定的优控多环芳烃全球排放量为 5.2

$\times 10^{11}$ g, 其中中国占 20%。对于这些大气排放 PAHs 的环境归趋, 尤其是输出通量, 仍缺乏定量认识。一般认为, 陆源排放的 PAHs 可以通过径流搬运和大气长距离迁移离开排放源区, 海洋沉积物被认为是陆源输出 PAHs 重要的存储地, 并受到长期关注。尽管全球重要河口和近海沉积物中 PAHs 埋藏通量已有一些报道^[4-6], 但全球范围内海洋沉积物中 PAHs 的沉积通量还尚未有统一的定量/半定量结果, 且如果完全依靠沉积物的实际监测研究则会面临诸多困难, 尤其是样品的获取。

水体中悬浮颗粒物在 PAHs 的吸附和运移过程中起着重要的作用^[7]。理论上可通过测定水体中颗

收稿日期: 2013-10-11; 修订日期: 2013-11-26。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (41103046); 国家自然科学基金面上项目 (41376051); 中国博士后科学基金特别资助项目 (2012T50596)。

作者简介: 林田 (1981—), 男, 浙江省丽水市人, 博士, 副研究员, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: lintian@vip. gyig. ac. cn

粒态 PAHs 和颗粒有机碳(POC)含量,再基于区域沉积有机碳(TOC)埋藏通量,对该区域沉积物中 PAHs 沉积通量进行定量估算。但是,开放海洋水体中(东海)总悬浮颗粒物浓度小于 20 mg/L ^[8],可获得的颗粒物样品质量太少,不仅不能满足 POPs 的常规分析要求,而且由于滤膜质量在采样前后的细微差异会造成较大的样品质量误差;一旦要求样品量大于 1 g ,则需要采集大量水体,使得采集水体中颗粒态 PAHs 的难度大大增加。水体中 POC 被认为是控制 PAHs 在颗粒相—水相分配和转移的重要因素^[9],因此或可基于水体中溶解态 PAHs 含量来估算颗粒态 PAHs 有机碳归一化含量,进而通过 TOC 埋藏通量估算沉积物中 PAHs 沉积通量。

近年来,东海陆架内围绕 PAHs 的环境地球化学特征和 TOC 埋藏通量等方面已开展广泛的研究并获得相关重要成果^[10-13];而且海洋水体中溶解态 PAHs 的收集和分析方法日益完善,并得到广泛使用,为本方案的设计和结果验证提供重要的实验基础^[14]。本研究选择东海陆架为研究区域,基于水体中溶解态 PAHs 含量及沉积物有机碳埋藏通量,估算结果对比实际测定的沉积物 PAHs 含量及相应沉积通量,考察这一方法的可行性。

2 材料与方法

海水样品采集于“科学三号”科学考察船,于 2012 年 10 月执行的东海航次期间。停船作业时,在前甲板用钢桶采集表层水(50 L)。水样首先通过 $0.45 \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤(Pall, USA),去除悬浮颗粒物以及胶体物质。过滤后的水样采用固相萃取法(XAD 树脂)进行浓缩富集,具体实施方法可参阅文献^[15-16]。固相萃取柱($15 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$)填料为 XAD-2 以及 XAD-4 混合物(质量比为 $1:1$,约 12 g)。固相萃取柱事先用 20 mL 正己烷(液相色谱纯)淋洗。过滤后的水样以 0.5 L/min 的流速过柱。萃取完毕后,将萃取柱置于冷冻干燥机中进行冷冻干燥去除萃取柱中残留的水分。干燥后的萃取柱用 100 mL 二氯甲烷(液相色谱纯)洗脱。洗脱液用旋转蒸发器(BU-CHI)旋蒸至 5 mL ,分 3 次加入 15 mL 正己烷进行溶剂转换,浓缩至 5 mL ,转移至 15 mL 样品瓶,在柔和的氮气下浓缩至 0.5 mL ,再转移至 1.5 mL 细胞瓶中,待测。

仪器分析使用 Agilent GC-MSD(6890/5975)以全扫描方式进行测定。色谱柱为 DB-SMS 毛细管柱

(柱长 30 m ,内径 0.25 mm ,液膜厚度 $0.25 \mu\text{m}$)。载气为高纯氦气,柱流量 1.0 mL/min ,进样量 $1 \mu\text{L}$,不分流进样,进样口温度 280°C ,检测器温度 300°C 。升温程序为:初始温度为 60°C ,保持 1 min ,再升温至 150°C ,升温速率为 8°C/min ,保持 1 min ;再以 3°C/min 升温至 300°C ,保持 2 min 。质谱电离源为 EI(工作电压 70 eV)。质谱扫描范围介于 $50 \sim 500 \text{ amu}$ 。色谱数据以 Agilent GC/MS 数据分析工作站进行处理。PAHs 的定性主要依据其特征离子和色谱保留时间,同时与标准物质的质谱图和质谱库内(NIST2005)标准质谱图进行对照。定量采用内标法和五点校正曲线进行。

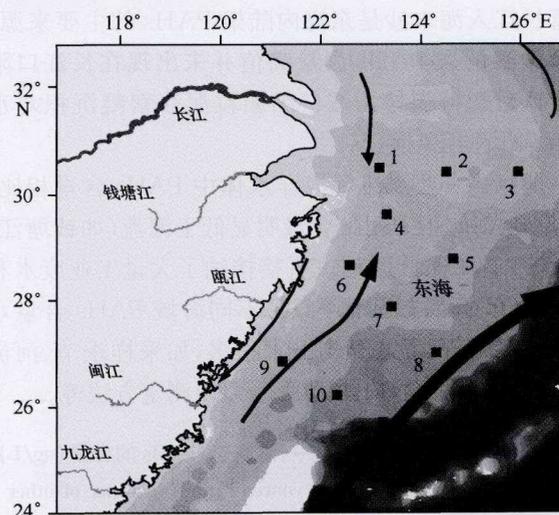


图1 东海水体样品采集站点
Fig. 1 Map of the sampling sites

水体中 16 种 PAHs 目标化合物为萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]花。空白实验做了两项内容:一是溶剂质量,二是实验流程。通过两项实验得出,实验过程中产生的污染不影响样品中 PAHs 的定量分析。样品回收率情况如下:氘代苊($55 \pm 9\%$),氘代菲($86 \pm 8\%$),氘代屈($71 \pm 12\%$),氘代芘($74 \pm 10\%$)。结果未进行回收率校正。

沉积物样品的采集和分析具体参阅 Lin 等^[12]和张宗雁等^[13]。

3 结果与讨论

3.1 东海陆架表层水体中 PAHs 的含量分布和组成
东海陆架 11 个表层海水样品中共检测到 14 种

美国环保署规定的优控 PAHs(除苯并[k]荧蒽和二苯并[a,h]蒽外),其中化合物萘作为唯一的 2 个苯环化合物,由于其显著不同于其他化合物的物理化学性质,在本研究中暂且不对进行讨论。溶解态 PAHs 总含量变化范围 412~1 032 ng/L,平均值(701±392)ng/L。含量高值出现在东海内陆架的中部(6#)和南部(9#)采样点,最低值出现在长江口外(2#和 3#)。可以看出,相对于研究区域内沉积物中 PAHs 含量变化(38~308 ng/g)^[12],水体中 PAHs 含量变化幅度较小。一方面,开放海洋环境中几乎没有明显的污染点源;另一方面 PAHs 在颗粒相-水相间平衡过程,以及水体良好的流动性也降低其含量空间差异。尽管长江入海水沙是东海内陆架 PAHs 的主要来源,水体中溶解态 PAHs 含量高值并未出现在长江口附近(1#),这可能与长江口细颗粒泥沙絮凝沉积对水体的净化作用有关^[17]。

与国内一些河流和海洋水体中 PAHs 含量相比,东海表层海水中 PAHs 含量明显低于河流(如钱塘江、珠江等)。一般来说,河流直接接纳了大量工业废水和生活污水,受污染程度严重。不同海域 PAHs 含量水平差异较大,含量差异的因素很多,如采样季节、河流和洋流的影响、水体有机碳含量以及测定方法等。

表 1 国内河流和近海水体中(溶解态)PAHs 的含量(ng/L)

Tab. 1 Comparison of PAH concentrations in water of other riverine/coastal areas in China (ng/L)

| 采样区域 | 样品数 | 含量 | 参考文献 |
|----------------------|-----|------------|-----------------------------|
| 黄河-河南段 ^a | 26 | 144~2 361 | Sun 等 ^[18] |
| 台湾高屏河 ^b | 48 | <MDL~9 400 | Doong 和 Lin ^[19] |
| 钱塘江 ^b | 180 | 70~1 844 | Chen 等 ^[20] |
| 厦门西港 ^b | 16 | 103~2 141 | 田蕴等 ^[21] |
| 长江-武汉段 ^a | 30 | 242~6 235 | 冯承莲等 ^[22] |
| 珠江-广州段 ^a | 4 | 622~2 132 | 吴兴让等 ^[23] |
| 珠江口-深水湾 ^a | 14 | 32~112 | Qiu 等 ^[24] |
| 珠江口 ^a | 8 | 10~323 | Wang 等 ^[25] |
| 渤海-辽东湾 ^a | 16 | 139~1 717 | Men 等 ^[26] |
| 东海 ^a | 10 | 412~1 032 | 本研究 |

注:^a表示所测 PAHs 结果仅为溶解相中含量,^b表示所测 PAHs 结果为溶解相和颗粒相之和。

从图 2 中可以看出,整体来说东海陆架水体中溶解态的 3 环 PAHs 占了绝对优势,而 5 环和 6 环 PAHs 的比重非常低。其中 3 环 PAHs 的含量范围分别为 386~1 012 ng/L,占总含量的 92%~97%。

单个化合物来说,含量水平由大到小依次为:萘、芴、菲,分别占总含量的 32%,31%和 28%。一般来说,不同类型的水体(地下水、雨水)中 PAHs 都具有相似的组成特征^[27-28]。PAHs 一般难溶于水,随着苯环数量的增加,PAHs 脂溶性越强,水溶性越小,越难溶解于水中,因此在水体中低环数溶解态 PAHs 比重显著大于高环数溶解态 PAHs,高环数溶解态 PAHs 比例非常低。这在一定程度上也反映出,在广阔的东海范围内,陆源输入的 PAHs 经过长时间长距离的迁移和扩散,源控制的组成特征逐渐减弱,由其本身物理化学性质控制的组成特征则成为主导。

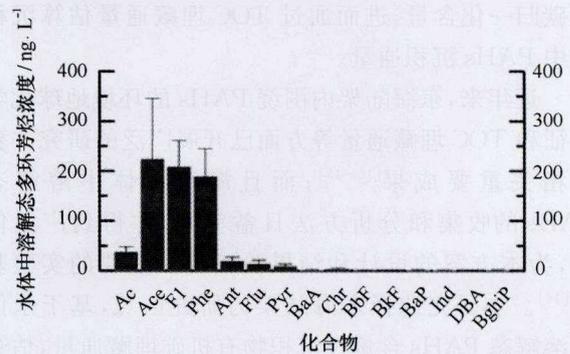


图 2 东海陆架水体中(溶解态)PAHs 含量

Fig. 2 Dissolved PAH concentrations in the water from the ECS

3.2 水体悬浮颗粒物中 PAHs 的含量估算

颗粒相-水相间的分配是水体环境中物质迁移和归趋的关键过程。分配系数(K_p)被定义为:颗粒态物质含量($C_s, w/w$)相对于溶解态物质含量($C_w, w/v$)的比值,

$$K_p = C_s / C_w \quad (1)$$

分配系数作为固有函数广泛应用于地球化学模型中,利用灵敏的放射性示踪剂进行实验室的模拟实验是获取 K_p 值的一种方法。同时发现,疏水性有机污染物吸附在颗粒物上主要受到颗粒物有机碳含量(f_{oc})的影响^[29]。因此, K_p 可以用有机碳归一化的形式来表达,

$$K_{oc} = K_p / f_{oc} \quad (2)$$

式中, K_{oc} (organic carbon adsorption coefficient) 为有机碳吸附系数。

公式(1)和公式(2)通过转换可以得到公式(3):

$$K_{oc} \cdot C_w = C_s / f_{oc} \quad (3)$$

换言之,基于实验室获取的吸附系数和实测水体中溶解态 PAHs 含量,可以获得水体悬浮颗粒物中

PAHs的有机碳归一化含量(C_s/f_{oc}),成为获取水体悬浮颗粒物中PAHs含量的一种途径。由于目前水体中悬浮颗粒物的采集和定量方法仍存在较大的不确定性,基于溶解态PAHs含量的推算结果,对于研究开放海洋水体颗粒态PAHs含量具有重要的参考价值。尽管研究发现,特定野外现场获取的 K_p 值与 $K_{oc} \cdot f_{oc}$ 模型的预测值会出现很大差别,如受到胶体有机质,溶解态有机质或黑碳等物质的影响^[30];此外,现场环境中生物多样性与复杂的水动力条件,也是影响 K_p 值与 $K_{oc} \cdot f_{oc}$ 差异的重要因素^[31-33]。然而,广阔的东海陆架内,在没有显著PAHs污染来源的情况下,由于水体本身特殊的物理化学性质(良好的物质扩散性和均一性),颗粒物/水之间不停地进行着化合物的吸附和解吸附,可以认为已经达到有机碳对PAHs吸附动力学平衡的理想状态。我们基于实际水体中溶解态PAHs含量和实验室模拟获取的 K_{oc} 值^[34-35],计算悬浮颗粒物中15种PAHs有机碳归一化含量为20~28 $\mu\text{g/g}$ (表2)。结果发现,相比较水体中溶解态PAHs含量,计算得到的颗粒态中PAHs有机碳归一化含量变化幅度不显著,一定程度上降低了海水中PAHs含量不确定性带来的误差。

表2 东海水体中溶解PAHs含量及计算得到的悬浮颗粒中有机碳归一化含量

Tab. 2 Dissolved PAH concentrations in the water from the ECS and estimated particulate-phase PAH concentration using the organic carbon adsorption coefficient (K_{oc})

| 化合物 | $\log K_{oc}$ | 含量 / $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ | 有机碳归一化含量 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |
|-------|---------------|---|---|
| Ac | 1.4 | 4~16 | <0.1 |
| Ace | 3.66 | 113~543 | 0.5~2.5 |
| Fl | 3.86 | 130~291 | 1.0~2.1 |
| Phe | 4.15 | 95~284 | 1.4~4.0 |
| Ant | 4.15 | 9~32 | 0.2~0.5 |
| Flu | 4.58 | 7~26 | 0.3~1.0 |
| Pyr | 4.58 | 5~15 | 0.2~0.6 |
| BaA | 5.3 | ~4 | ~1.0 |
| Chr | 5.3 | 1.6~7 | 0.4~1.4 |
| BbF | 5.74 | ~1.2 | ~2.0 |
| BkF | 5.74 | nd | nd |
| BaP | 6.74 | ~1.2 | ~7.0 |
| Ind | 6.2 | ~1.7 | ~3.0 |
| DBA | 6.52 | nd | nd |
| BghiP | 6.2 | ~1.8 | ~3.0 |

注:nd表示未检测出。

3.3 东海沉积物中PAHs沉积通量估算

研究发现,东海沉积物中PAHs主要富集在泥质区内,泥质区是东海现代陆架的细颗粒物堆积中心,也成为入海沉积物及其携带污染物的主要“沉积汇”。而东海大部分地区沉积物主要由陆架残留砂组成,缺失现代陆源细颗粒物沉积,不利于PAHs富集。张宗雁等发现东海泥质区表层沉积物中PAHs的含量由大到小依次为沿岸南部泥质区、沿岸北部泥质区、济州岛西南泥质区、台湾东北部泥质区^[13]。

东海陆架内,最大有机碳埋藏通量出现在长江口及邻近区域,大约在200 $\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ (TOC约为1%),主要来自长江有机物质输出。大约有47%的长江悬浮泥沙沉积在拦门沙海域及水下三角洲前缘,超过50%的悬浮泥沙摆脱河口的“束缚”进入杭州湾以及沿岸向南继续输运。此外,整个东海陆架内,还存在两个重要的有机碳“碳汇”,济州岛西南泥质区和台湾岛东北区,有机碳埋藏通量大约为10~50 $\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{a})$ (TOC大于0.6%)^[36]。大部分东海中陆架和外陆架沉积物主要由陆架残留砂组成,其有机碳含量小于0.1%。理论上认为沉积物中有机碳和PAHs两者之间的含量应具有显著相关性^[37-38],但是理论上得到的悬浮颗粒物中PAHs有机碳归一化含量20~28 $\mu\text{g/g}$,对比发现实际沉积物中测定结果[10~69 $\mu\text{g/g}$, (24±14) $\mu\text{g/g}$]出现明显波动^[12-13],反映出不同沉积区域悬浮颗粒物沉积和埋藏过程中,PAHs和有机碳在不同粒度沉积物中的富集或扩散结果;底层残留砂的混入,会进一步影响沉积物中PAHs和有机碳之间最初的平衡关系。

尽管底层沉积物表现出明显的空间差异,以及悬浮颗粒物中PAHs和有机碳在沉积和埋藏过程会发生不同程度的降解、水体中溶解态PAHs随深度发生变化等不确定因素,但是根据表层水体的计算结果,即悬浮颗粒物中15种PAHs有机碳归一化含量20~28 $\mu\text{g/g}$,结合整个东海陆架沉积物中有机碳的埋藏通量 $7.4 \times 10^6 \text{ t/a}$,给出东海海域内15种PAHs的沉积通量为150~210 t/a 。本方法中沉积通量的估算还可能引入其他不确定性,主要有:(1)水体中PAHs的测定结果误差;(2)东海水体中PAHs颗粒相—水相之间动态平衡的理论值与实际值的差异;(3)东海有机碳埋藏通量估算的误差。Lin等^[12]根据沉积物中实测的15种PAHs含量,估算出东海内陆架沉积物中PAHs沉积通量约为152 t/a ;其他的部分主要来自济州岛西南泥质区和台湾岛东北区的贡献,大约

在 28~58 t/a。两者之间的数量关系是吻合的,估算结果与实测结果基本一致,显示该估算是可行的。此外,在一定程度上表明实验室模拟实验获取的 K_{oc} 值适用于东海范围颗粒相-水相间的分配模型,也表明东海陆架内水体中 POC 在控制 PAHs 两相分布过程中起着重要作用。

4 结论

研究结果显示,基于水体中溶解态 PAHs 含量和

有机碳埋藏通量估算东海沉积物中 PAHs 沉积通量与实测结果基本吻合, K_{oc} 值的引入进一步确认东海陆架内水体中 POC 在控制 PAHs 两相分布过程中起重要作用。尽管不同沉积区域悬浮颗粒物沉积和埋藏过程中,PAHs 和有机碳在不同粒度沉积物中富集或扩散,但是基于水体中溶解态 PAHs 含量来估算悬浮颗粒物中 PAHs 有机碳归一化含量,或可成为获取开放海洋沉积物中 PAHs 沉积通量的可能途径。

参考文献:

- [1] Zhang Y X, Tao S, Cao J, et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China by county[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 41(3): 683-687.
- [2] 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.
- [3] Zhang Y X, Tao S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(4): 812-819.
- [4] Chen S J, Luo X J, Mai B X, et al. Distribution and mass inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments of the Pearl River Estuary and the northern South China Sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 709-714.
- [5] Tolosa I, Bayona J M, Albaigés J. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes, and budgets[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(8): 2495-2503.
- [6] Mitra S, Bianchi T S. A preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3/4): 273-288.
- [7] Dachs J, Bayona J M, Fowler S W, et al. Vertical fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds in the western Alboran Sea (southwestern Mediterranean)[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 52(1): 75-86.
- [8] 邵和宾. 长江口及其邻近海域秋季悬浮体组成、分布及其影响因素研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [9] Latimer J S, Davis W R, Keith D J. Mobilization of PAHs and PCBs from in-place contaminated marine sediments during simulated resuspension events[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1999, 49(4): 577-595.
- [10] Zhu C, Wang Z H, Xue B, et al. Characterizing the depositional settings for sedimentary organic matter distributions in the Lower Yangtze River—East China Sea Shelf System[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2011, 93(3): 182-191.
- [11] Su C C, Huh C A. ^{210}Pb , ^{137}Cs and $^{239, 240}\text{Pu}$ in East China Sea sediments: sources, pathways and budgets of sediments and radionuclides[J]. *Marine Geology*, 2002, 183(1/4): 163-178.
- [12] Lin T, Hu L M, Guo Z G, et al. Deposition fluxes and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River estuarine-inner shelf in the East China Sea[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2013, 27(1): 77-87.
- [13] 张宗雁, 郭志刚, 张干, 等. 东海泥质区表层沉积物中多环芳烃的分布特征及物源[J]. *地球化学*, 2005, 34(4): 379-386.
- [14] Muir D, Lohmann R. Water as a new matrix for global assessment of hydrophilic POPs[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 46: 162-172.
- [15] Qiu Y W, Zhang G, Liu G Q, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, 83(1): 60-66.
- [16] 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(11/12): 1102-1115.
- [17] 郭志刚, 杨作升, 范德江, 等. 长江口泥质区的季节性沉积效应[J]. *地理学报*, 2003, 58(4): 591-597.
- [18] Sun J H, Wang G L, Chai Y, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72(5): 1614-1624.
- [19] Doong R, Lin Y T. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gaoping River, Taiwan[J]. *Water Research*, 2004, 38(7): 1733-1744.
- [20] Chen Y Y, Zhu L Z, Zhou R B. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1): 148-155.
- [21] 田蕴, 郑天凌, 王新红. 厦门西港表层海水中多环芳烃(PAHs)的含量、组成及来源[J]. *环境科学学报*, 2004, 24(1): 50-55.

- [22] 冯承莲,夏星辉,周迨,等. 长江武汉段水体中多环芳烃的分布及来源分析[J]. 环境科学学报,2007,27(11): 1900—1908.
- [23] 吴兴让,尹平河,赵玲,等. 珠江广州段水体微表层与次表层中多环芳烃的分布与组成[J]. 环境科学学报,2010,30(4): 868—873.
- [24] Qiu Y W,Zhang G,Liu G Q,et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay,South China [J]. Estuarine,Coastal and Shelf Science,2009,83(1): 60—66.
- [25] Wang J Z,Guan Y F,Ni H G,et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the Pearl River Delta (China): Concentrations,fluxes, and fate[J]. Environmental Science & Technology,2007,41(16): 5614—5619.
- [26] Men B,He M C,Tan L,et al. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Daliao River Estuary of Liaodong Bay,Bohai Sea (China) [J]. Marine Pollution Bulletin,2009,58(6): 818—826.
- [27] 罗庆,孙丽娜,张耀华. 细河流域地下水中多环芳烃污染健康风险评价[J]. 农业环境科学学报,2011,30(5): 959—964.
- [28] 陈宇云,朱利中. 杭州市多环芳烃的干、湿沉降[J]. 生态环境学报,2010,19(7): 1720—1723.
- [29] Karickhoff S W,Brown D S,Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments[J]. Water Research,1979,13(3): 241—248.
- [30] Eadie B J,Morehead N R,Landrum P F. Three-phase partitioning of hydrophobic organic compounds in Great Lakes waters[J]. Chemosphere, 1990,20(1/2): 161—175.
- [31] Mitra S,Dickhut R M. Three-phase modeling of polycyclic aromatic hydrocarbon association with pore-water-dissolved organic carbon[J]. Environmental Toxicology and Chemistry,1999,18(6): 1144—1148.
- [32] McGroddy S E,Farrington J W. Sediment porewater partitioning of polycyclic Aromatic Hydrocarbons in three cores from Boston Harbor,Massachusetts[J]. Environmental Science and Technology,1995,29(6): 1542—1550.
- [33] McGroddy S E,Farrington J W,Gschwend P M. Comparison of the *in situ* and desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls[J]. Environmental Science and Technology,1996,30(1): 172—177.
- [34] Mabey W,Smith J,Podoll R. Aquatic fate process data for organic priority pollutants[R]. Washington,DC: US Environmental Protection Agency,Office of Water Regulations and Standards,1982.
- [35] IARC. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol. 32: Polynuclear aromatic compounds; Part1. Chemical,environmental and experimental data[R]. Lyons,France: World Health Organization,International Agency for Research on Cancer,1983: 155—161,225—231.
- [36] Deng B,Zhang J,Wu Y. Recent sediment accumulation and carbon burial in the East China Sea[J]. Global Biogeochemistry Cycles,2006,20(3): GB3014.
- [37] 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.
- [38] Boonyatumanond R,Wattayakorn G,Togo A,et al. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine,estuarine, and marine sediments in Thailand[J]. Marine Pollution Bulletin,2006,52(8): 942—956.

Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface seawater of the East China Sea and application in depositional fluxes calculation

Lin Tian^{1,2}, Hu Limin³, Guo Zhigang²

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China; 3. Key Laboratory of Marine Sedimentology and Environmental Geology, First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China)

Abstract: Eleven surface seawater samples collected over the East China Sea (ECS) were analyzed for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in dissolved phase. An estimation of particulate-phase PAH fluxes was performed by using the organic carbon adsorption coefficient (K_{oc}) from an experimental data and total organic carbon burial flux in the ECS. The measured concentrations of total 15 dissolved-phase PAHs in the water samples ranged from 412 to 1 032 ng/L, with the average value of (701 ± 392) ng/L, which were predominated by the three ring PAHs. It is estimated that the concentrations of 15 PAHs in particulate phase were from 20 to 28 $\mu\text{g/g}$ and the total deposition

flux of the ECS was from 150 to 210 t/a. The estimated results are consistent with measured concentrations and fluxes of PAHs in the sediments, suggesting feasibility of K_{oc} values-based method for rapid estimation of deposition fluxes of PAHs in this area. The design and implementation of the method is a new quantitative way attempt to estimate PAH fluxes in marine sediment.

Key words: PAHs; water; distribution between the dissolved and the particulate phase; depositional flux; East China Sea