广州麓湖水 – 气界面多环芳烃的通量分析*

陈灿云^{1,2}, 张 干², 李 军², 祁士华³, 彭先芝², 刘国卿², 张伟玲²

(1: 佛山市南海区环境保护监测站, 佛山 528200)

(2: 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

(3: 中国地质大学地球科学学院地球化学研究所, 武汉 430074)

摘 要:利用干湿沉降采样器、大流量采样器和半渗透膜装置对广州麓湖大气干湿沉降、大气中气态和颗粒态多环芳烃以及水体中溶解态多环芳烃进行了连续一年的采样监测,并在此数据基础上依据多环芳烃在大气和水体间的作用规律,计算了广州麓湖水 – 气界面上多环芳烃的交换通量.结果显示,每年大气将向麓湖中输送约 1300 g 的多环芳烃,主要以菲为主,占总量的 60% 以上.而湖水向大气挥发约 220 g 的多环芳烃,主要以萘为主,占总挥发的 95%.不同化合物在气水交换中的主要作用方式是不同的,2–3 环的化合物主要以气水界面交换为主,5–6 环的化合物以颗粒物沉降为主,而 4 环的化合物则以三种方式并存.不同季节,除了 4 环的化合物的各种作用方式所占比重有所变化外,其它化合物变化不大.

关键词:水/气交换;多环芳烃;通量;城市湖泊

Deposition and exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) across air-water interface in an urban lake: Lake Luhu, Guangzhou

CHEN Canyon^{1,2}, ZHANG Gan², LI Jun², QI Shihua³, PENG Xianzhi², LIU Guoqing² & ZHANG Weiling²

(1: Nanhai Environmental Monitoring Station, Foshan 528200, P. R. China)

(2: State Key Lab. of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, P. R. China)

(3: Institute of Geochemistry, Faculty of Geosciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, P. R. China)

Abstract: The wet and dry particle depositions, particle and gaseous phase PAHs in atmosphere, and dissolved phase PAHs in water were sampled by passive sampler, high-volume air sampler and semipermeable membrane device (SPMD) in Lake Luhu, respectively. According to the stagnant two-film model and Henry theory, the direction and magnitude of fluxes of PAHs across the air-water interface in Luhu Lake were calculated based on the analytical data. The result showed that the atmosphere deposited about 1300 g of PAHs to water and water volatilized about 220 g of PAHs to atmosphere. PAHs with different molecular weights have different predominant processes across the lake water-air interface.

Key words: Air/water exchange; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); flux; urban lakes

多环芳烃是一组高温不完全燃烧产生的半挥发性有机污染物,饱和蒸汽压跨度大(10^{-4} – 10^{-11} Pa),以气相和颗粒相的形态存在于大气中,主要通过大气传输与沉降作用沉降到离污染源远近不同的地表和水体^[1–3].依其沉降方式分为干沉降、湿沉降和界面间的交换,依其沉降形态则分为气相和颗粒相沉降^[4].不同环境介质,特别是各种水体受到大气沉降的影响深受关注.城市湖泊自我更新能力远较河流为差,且处在大气污染相对较严重的城市中,极易产生毒害有机污染物的累积,引起湖泊生态系统的退化.为此,我们以广州市的麓湖为研究靶区,依据多环芳烃在气 – 水界面上的作用规律,测定和估算了麓湖水气界面交换过程中多环芳烃的交换通量,这将有助于加深对城市湖泊 PAHs 污染的来源和环境过程的定量认识.

* 国家自然科学基金项目(40590391, 40073028)、中国科学院创新基地前沿项目联合资助. 2005–10–13 收稿;2006–02–20 收修改稿. 陈灿云,男,1969 年生,工程师.

1 样品采集与分析

2001 年 4 月至 2002 年 3 月,在广州麓湖^[5] (广州市内一个半封闭性的小型人工湖泊,面积为 0.213 km²,平均水深 2.40 m,最大水深 5.48 m,集水面积 2.83 km²) 分别利用有机污染物干湿沉降采样器采集了大气中干沉降和湿沉降中的颗粒物,采样时间为每月一次,共采集样品 12 件,利用半渗透膜装置 (SPMD, 美国南加州滨海环境研究所提供) 采集了湖水中呈溶解态的多环芳烃,共采集样品 12 件,用大流量采样器采集了大气中气态和颗粒态中的多环芳烃,共采集了 102 件大气中气态多环芳烃的样品. 并收集了采样期间各个气象参数,如温度、风、降雨和相对湿度等. 采样过程所使用的采样设备、采样方法以及样品分析方法与分析过程中质量保证和质量控制 (QA/QC) 参见文献^[6-10].

2 通量的计算方法

2.1 颗粒物干湿沉降

颗粒物干湿沉降为直接采样,利用采样装置所收集到的颗粒物总量,除以采样面积和采样时间,得出在单位时间内,单位面积颗粒物干湿沉降通量的大小^[8].

2.2 气态多环芳烃的湿沉降

气态多环芳烃的湿沉降是指通过降雨把大气中呈气态的多环芳烃冲洗到地表. 具体计算方法见文献^[4,11].

2.3 多环芳烃在气水界面的扩散交换

依据双膜理论计算多环芳烃在气水界面的扩散交换通量,有关方法据文献^[4]和^[9].

综合以上三部分的结果,即颗粒态多环芳烃的干湿沉降、气态 PAHs 的湿沉降和气态 PAHs 在气-水界面的交换,可定量估算多环芳烃在麓湖气-水界面上的总交换通量.

3 结果与讨论

在获得了各单个化合物在不同的作用方式下的年沉降或交换通量的前提下,分别计算了各个化合物在麓湖气-水界面上的总交换通量 (表 1). 从所研究的 16 种多环芳烃总交换通量之和来看,湖水是受体,每年大约有 1100 g 的多环芳烃通过气-水界面进入水体. 不同的化合物在总交换通量的大小和方向上差别明显. 轻组物质萘、苊和二氢苊是由湖水挥发进入大气,萘的总交换通量最高,占了从湖水挥发进入大气中多环芳烃总量的 97%,达到了 210 g/a. 其他三环及三环以上的化合物都是从大气向湖水中沉降,其中菲的总交换通量最高,达到了 1100 g/a,占了从大气向湖水沉降多环芳烃总量的 59%,其他化合物按总交换通量的大小排序,分别是荧蒽、芘、蒽、苊、蒾、苯并[a]蒽、以及五环和六环的化合物.

图 1 不同化合物在气水界面的作用方式

Fig. 1 Relative contribution of three processes to the total exchange fluxes across the air-water interface

对比各单个化合物不同作用方式下的交换通量,可见化合物的理化性质不同,其各作用方式下的通量在总交换通量中所占的比重不同 (图 1). 具较高挥发性的化合物,如萘、苊、二氢苊、苊、菲和蒽,主要以气-

水界面上的气体交换为主要作用方式,其交换通量占了总交换通量的 80% 以上. 挥发性较差的化合物,如在环境中主要以颗粒态或附着在颗粒物上的形式存在 5 环和 6 环的多环芳烃,主要是通过颗粒物的大气沉降进入水体,其颗粒态沉降通量基本上等于总交换通量. 中等挥发性的四环多环芳烃,其在环境中常以气态和颗粒态共存,故不同作用方式下的交换通量在总通量中都占有一定的比例,但不同化合物其各个比例也略有不同. 如:荧蒽和芘是以气-水界面交换通量为主,分别占了各自总交换通量的 73 % 和 78 %,其次为气态湿沉降通量,分别为 22 % 和 15 %,最少的为颗粒态沉降通量,分别为 4 % 和 7 %;苯并[a]蒽以气态湿沉降通量为主(55 %),其次是在气-水界面的交换通量(26 %)和颗粒态沉降通量(19 %);蒾的各交换通量对总量的贡献相差无几,分别为 38 %、38 % 和 24 %.

表 1 多环芳烃在麓湖水-水界面上的交换通量及不同方式对总量的贡献值¹⁾

Tab. 1 the total exchange fluxes of PAHs across the air/water interface in Lake LuHu and the relative contribution of three processes to the total exchange fluxes

	颗粒态干湿沉降总量		气态湿沉降总量		气-水交换总量		总量(g/a)
	质量(g/a)	贡献值(%)	质量(g/a)	贡献值(%)	质量(g/a)	贡献值(%)	
Nap	-9.1	4	-0.1	0	220	96	210
Ace *	-1.1	31	-0.1	1	3.5	68	2.4
Dih *	0.0	0	-0.1	3	4.2	97	4.0
Flu	-2.0	3	-2.9	4	-61	93	-66
Phe	-21	2	-110	9	-1000	89	-1100
Ant	-1.9	1	-24	15	-130	84	-160
Flua	-16	5	-75	22	-250	73	-340
Pyr	-11	7	-25	15	-130	78	-160
BaA	-3.0	19	-8.7	55	-4.0	26	-16
Chr	-11	38	-11	38	-6.7	24	-28
BbF *	-7.0	100	0.0	0	0	0	-6.5
BkF *	-5.2	98	0.0	0	0	2	-5.3
BaP *	-2.8	100	0.0	0	0.0	0	-2.8
Ind	-6.5	100	0.0	0	0.0	0	-6.5
Dib	-0.2	100	0.0	0	0.0	0	-0.2
BghiP	-8.1	100	0.0	0	0.0	0	-8.1
Total	-100	9	-250	22	-770	69	-1100

1) 通量中正号表示从湖面挥发到大气,负号表示从大气沉降到水体.“*”所标注的化合物由于在两相中的含量一般在检测限附近,故其交换通量值只作为参考值.

不同挥发性的多环芳烃的三种交换通量在总交换通量中所占比重的季节变化不同. 2 + 3 环与 5 + 6 环化合物的三种交换通量占总交换通量的相对比例变化不大,而 4 环化合物的交换通量相对含量表现出较为明显的季节变化. 图 2 显示了季节变化最为显著的蒾的各交换通量的月平均变化值. 由图可见,在广州独特的雨热同期、干冷咸至的气候影响下,总体上,在夏季(雨季)各种交换通量值都略高于冬季(干季). 夏季各交换通量的月平均值变化不大,主要受控于降雨量的大小,如:在降雨量最大的 7 月份,气态湿沉降通量占了总交换通量的约 60%. 在冬季,各交换通量的月平均值起伏较大,主要受到当月具体的气象条件(特别是温度与风速)的影响. 如在 1 月份平均温度最低(14.7℃)、平均风速最小(1.2 m/s)的条件下,颗粒态交换通量达到全年最高值,且占了月平均总交换通量的 80% (具体数据参考文献[3]);而在相邻的二月份,当风速增大(1.4 m/s)、温度升高(17.5℃)时,气象条件有利于多环芳烃在气-水界面交换,此时的界面交换通量占了总交换通量的 60%^[4].

图2 蒽的三种不同沉降方式下沉降通量的季节变化

Fig. 2 Seasonal variations of chrysene fluxes in three exchanging processes across the air/water interface

4 结论

对多环芳烃在麓湖水-水界面的交换进行了研究,并计算了三种主要作用方式下的交换通量,结果显示,不同的化合物在总交换通量的大小和方向上差别明显,以低环的萘、蒾和二氢蒾为主的化合物每年将从湖水向大气中挥发约 220 g,而以菲等 3 环以上的多环芳烃每年将从大气向湖水中沉降 1300 g;不同化合物在气水交换中的主要作用方式是不同的,2-3 环的化合物主要以气-水界面交换为主,5-6 环的化合物以颗粒物沉降为主,而 4 环的化合物则三种方式并存;不同多环芳烃的三种交换通量在总交换通量中所占比重的季节变化不同,2+3 环与 5+6 环化合物的三种交换通量占总交换通量的相对比例变化不大,而 4 环化合物的交换通量相对含量表现出较为明显的季节变化,主要受温度、风速和降雨量的影响。

5 参考文献

- [1] Garban B, Blanchoud H, Massei A M, *et al.* Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 5395-5403.
- [2] Ollivon D, Blanchoud H, Massei A M, *et al.* Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris (France). *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 2891-2900.
- [3] Gevaio J, Taylor H, Jones K C. PCBs and PAHs deposition to and exchange at the air-water interface of esthwaite water, a small lake in Cambria, UK. *Environment Pollution*, 1998, **102**: 63-75.
- [4] Wania F, Axelman J, Broman D. A review of processes involved in the exchange of persistent organic pollutants across the air-sea interface. *Environmental Pollution*, 1998, **102**: 3-23.
- [5] 金相灿等主编. 中国湖泊富营养化. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 539-552.
- [6] 李 军, 张 干, 祁士华. 广州市大气中多环芳烃的分布特征、季节变化及影响因素. *环境科学*, 2004, **25**(3): 7-13.
- [7] 李 军, 张 干, 祁士华. 麓湖中具生物有效性多环芳烃的特征和季节变化. *重庆环境科学*, 2003, **25**(11): 108-110.
- [8] 李 军, 张 干, 祁士华等. 广州麓湖大气多环芳烃的干湿沉降. *湖泊科学*, 2003, **15**(3): 193-199.
- [9] 李 军, 张 干, 祁士华等. 多环芳烃在城市湖泊气-水界面上的交换. *湖泊科学*, 2004, **16**(3): 238-244.
- [10] 林 峥, 麦碧娴, 张 干等. 沉积物中多环芳烃类有机氯农药定量分析的质量保证质量控制. *环境化学*, 1999, **18**(2): 115-121.
- [11] Dickhut R M, Gustafson K E. Atmospheric washout of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Southern Chesapeake Bay region. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**: 1518-1525.