

多环芳烃在城市湖泊气-水界面上的交换*

李 军¹ 张 干¹ 祁士华² 刘国卿¹

(1: 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;

2: 中国地质大学地球科学学院地球化学研究所, 武汉 430074)

提 要 利用大流量采样器和半渗透膜装置对广州麓湖大气中气态多环芳烃和水体中溶解态多环芳烃进行了连续一年的观测, 在此数据基础上, 依据国内外通用的双膜理论计算了多环芳烃在广州麓湖水面上的交换通量。结果显示: 萘、芘、二氢萘的交换通量方向是由湖水挥发进入大气, 其它主要化合物都是从大气进入水体; 在单个化合物的交换通量中, 以菲的通量值为最大, 平均达 $13137.1 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 最高达到 $21211.22 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 其次为萘、荧蒽、葱、苊、芴、二氢芘和芘等。各化合物交换通量的季节变化特点大部分都是在夏季达到最大值, 在冬季交换通量降到最小值, 但唯一例外的是芴, 其交换通量却是在夏季降到最低值。

关键词 城市湖泊 多环芳烃 广州市 交换通量

分类号 X524

大气中多环芳烃(PAHs)通过传输与沉降作用对周围环境介质产生不同程度的污染。作为半封闭性的小型城市湖泊, 湖水自我更新能力差, 受大气污染的影响最大, 极易产生毒害有机污染物的累积, 引起整个湖泊生态系统的退化。大气通过湖面对湖水的作用方式有颗粒物沉降(干沉降+湿沉降)、气态湿沉降和水-气界面气体交换。而气体在水-气界面交换是半挥发性有机物在自然环境中的一种重要行为方式, 此过程由两个完全相反的作用组成: 水体中多环芳烃的挥发作用和大气中多环芳烃被水体吸收作用。当挥发作用大于吸收作用时, 湖水将是大气污染源; 相反, 吸收作用强于挥发作用时, 大气将是湖水的污染源。

本文以国内外通用的双膜理论计算了多环芳烃在广州麓湖水面上的交换通量, 并讨论了其季节变化特征。

1 样品采集与分析

2001年4月至2002年3月, 在广州麓湖分别利用半渗透膜装置(SPMD)和大流量采样器采集了湖水中呈溶解态的和大气中气态的多环芳烃。半渗透膜(SPMD, semipermeable membrane devices)是由美国南加州滨海环境研究所提供的标准半渗透膜。标准的半渗透膜是由长约106cm、宽约2.5cm、厚度为75-90 μm 的双层聚乙烯(low-density polyethylene)薄膜, 内部均匀涂布并密封1mL的三油酸甘油酯(triolein)。采样原理是利用聚乙烯内部10 \AA 的瞬时空隙和疏水性毒害有机污染物与三油酸甘油酯的亲水性。当在水中呈溶解态也即可

* 国家自然科学基金项目(40073028)和中国科学院创新基地前沿项目联合资助。

2003-12-20 收稿; 2004-03-17 收修改稿。李军, 男, 1972年生, 在读博士; E-mail: junli@gig.ac.cn.

被生物吸收的、分子量小于 600 的亲脂性痕迹毒害有机物靠近 SPMD 时,可通过聚乙烯内部约 10Å 的瞬时空隙而穿过膜与三油酸甘油酯结合. 其富集浓度与所采集化合物本身辛醇-水分配系数(K_{ow})有关, K_{ow} 越大富集系数越大^[1,2]. 把密封好的带子固定在无有机污染的容器内,放入水中以采集水体中呈溶解态的多环芳烃. 每个样品连续采集 1 月,全年共采集了 12 件样品.

在滤膜下方串接 PUF 采集大气中气相多环芳烃. 每周一次,每个样品采集 12h(从上午 8:00 至次日上午 7:00 时,每隔 1h 采集 1h,采样时气体流速为 0.465m³/min),全年共采集了 51 件样品.

SPMD 从采样器中取出,经水洗、酸洗等清洗操作后,于正己烷中进行两次 24h 透析,透析液合并,无水硫酸钠脱水,旋转蒸发器浓缩,浓缩液加在硅胶-氧化铝层析柱(内径为 20mm 玻璃柱,依次加入 15g 的 6% 去活化氧化铝和 10g 的 3% 去活化硅胶)上,用 175mL 正己烷/二氯甲烷(1/1, V/V)混和液冲洗净化,冲洗液浓缩后再通过凝胶色谱柱(内径为 25mm 玻璃柱,加入 12g 提前用二氯甲烷浸泡过的 S-X3 biobeads)进一步分离净化,用 80mL 正己烷/二氯甲烷(1/1, V/V)混和液冲洗,前 33mL 滤出液丢弃,34-80mL 滤出液收集、浓缩、转移至 2mL 样品瓶,高纯氮气吹至 0.2mL,加入 5μL、200μg/mL 的六甲基苯(作为内标, I.S.),待分析. PUF 样品用二氯甲烷索氏萃取 48h,浓缩,将溶剂换为正己烷,经硅胶-氧化铝层析柱分离净化. 样品分析由 HP5890II 型 GC 配 HP5972 型质谱检测器(GC-MSD)完成.

分析过程中质量保证和质量控制(QA/QC)参见文献^[3].

2 交换通量计算方法

气-水界面之间半挥发性有机污染物交换的估算方法是以双膜理论为基础. Nelson、Hornbuckle 等人利用此理论对北美五大湖和 Chesapeake Bay 的气-水界面交换作了估算^[4-8]. 该理论基础源于 Fick 扩散定律,可用下式表示:

$$N = K \Delta c \quad (1)$$

式中, N 为通量(g/(cm²·s)); K 为 D/z [一级交换常数(cm/s)]; D 为化学品在膜中的分子扩散系数(cm²/s); z 为薄膜厚度(cm); Δc 为薄膜两边的浓度变化(g/cm³).

对于稳定态过程,方程式(1)可变为:

$$N = k_{l0l-A}(C_w \cdot K_{AW} - C_G) = k_{l0l-W}(C_w - C_G/K_{AW}) \quad (2)$$

式中, k_{l0l-W} 为在液相通过液膜的传质系数(m/h), C_w 为薄膜外缘液相浓度(mol/m³), C_G 为薄膜外缘的气相浓度(mol/m³), k_{l0l-A} 为在气相通过气膜的传质系数(m/h),其中 K_{AW} 可用下式表示:

$$K_{AW} = H/R \cdot T \quad (3)$$

式中, H 为亨利常数, R 为气体常数, T 为采样温度. 在(2)式中 k_{l0l-A} 和 k_{l0l-W} 可以用下式表示:

$$\frac{1}{k_{l0l-W}} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_A \cdot K_{AW}} \quad \text{或} \quad \frac{1}{k_{l0l-A}} = \frac{1}{k_A} + \frac{K_{AW}}{k_w} \quad (4)$$

式中, k_w 为液相传质系数, k_A 为气体迁移速率. 用(5)和(6)式来估算 k_A ,

$$k_{A, PAH}(\text{cm/s}) = k_{A, H_2O} [D_{A, PAH} / D_{A, H_2O}]^{0.61} \quad (5)$$

式中, k_{A, H_2O} 是水蒸气的气体迁移速率, $D_{A, PAH}$ (见表 1) 和 D_{A, H_2O} ($0.237 \text{ cm}^2/\text{s}$) 分别为多环芳烃和水在空气中的气体扩散系数, 在估算 k_{A, H_2O} 时 Schwarzenbach 给出了下式^[9]:

$$k_{A, H_2O} (\text{cm/s}) = 0.2 U_{10} + 0.3 \quad (6)$$

式中, U_{10} 为水面 10m 处的风速. 同理, 用(7)和(8)式来估算 K_w :

$$k_{w, PAH} (\text{cm/h}) = k_{w, CO_2} [S_{c, PAH} / S_{c, CO_2}]^{-0.5} \quad (7)$$

式中, k_{w, CO_2} 是 CO_2 通过液膜的质量转移系数, $S_{c, PAH}$ 和 S_{c, CO_2} 分别为 PAH 和 CO_2 的 Schmidt 数(水的粘度与通过水体化合物的扩散系数的比值), 在估算 k_{w, CO_2} 时公式如下^[10]:

$$k_{w, CO_2} (\text{cm/h}) = 0.45 U_{10}^{1.64} \quad (8)$$

在利用以上公式时, 许多参数都受到了温度的影响. 如在空气中的 D (扩散系数) 与 $T^{3/2}$ 成正比^[11], 以及粘度、亨利常数等都受到温度的影响, 因此, 每一个采样阶段所对应的参数都进行了温度校正. 其中粘度采用了文献^[12]提供的数据, 亨利常数(H)用式(9)来估算:

$$\ln H_T = \ln H_{298} + 26.39 - 7868/T \quad (9)$$

其中, H_T 和 H_{298} 是温度为 T 和 298K 时的亨利常数^[4].

依据以上公式和美国 EPA 所公布的多环芳烃物理常数, 可以得出不同温度下的传质系数(表 1).

表 1 多环芳烃在气-水界面总的物质转移系数(26℃, 风速 1.30 m/s)

Tab. 1 The total mass transfer coefficients of PAHs (26℃, wind speed 1.30 m/s)

化合物	lg H	$D_{w, PAHs}$ (cm^2/s)	$D_{A, PAHs}$ (cm^2/s)	K_w (m/d)	K_A (m/d)	K_{ot} (m/d)
萘 Nap	-3.317	8.92E-06	5.26E-02	0.104	178.6	0.101
蒽 Ace	-3.824	7.74E-06	4.24E-02	0.096	156.6	0.088
二氢蒽 Dih	-3.699	7.19E-06	4.21E-02	0.093	155.9	0.087
芴 Flu	-4.137	7.88E-06	3.63E-02	0.097	142.5	0.080
菲 Phe	-4.536	7.47E-06	3.33E-02	0.095	135.2	0.061
蒹 Ant	-4.407	7.74E-06	3.24E-02	0.096	132.9	0.067
荧蒹 Flua	-5.030	7.18E-06	2.75E-02	0.093	120.3	0.032
芘 Pyr	-4.910	7.14E-06	2.72E-02	0.093	119.5	0.038
苯并 a 蒹 BaA	-5.441	6.21E-06	2.47E-02	0.086	112.6	0.015
屈 Chr	-5.917	6.21E-06	2.48E-02	0.086	112.9	0.006
苯并 b 荧蒹 BbF	-5.209	5.49E-06	2.28E-02	0.081	107.3	0.021
苯并 k 荧蒹 BkF	-6.382	5.49E-06	2.28E-02	0.081	107.3	0.002
苯 a 芘 BaP	-6.078	5.85E-06	2.18E-02	0.084	104.4	0.004
茚并芘 Ind	-8.313	5.66E-06	1.90E-02	0.082	96.0	0.000
二苯并 ah 蒹 Dib	-7.951	6.01E-06	1.80E-02	0.085	92.9	0.000
苯并 ghi 花 BghiP	-7.530	6.01E-06	1.90E-02	0.085	96.0	0.000

由公式(2)可知, 多环芳烃在气-水界面的交换通量除了直接与化合物本身的物化性质有关外(H 和 k_{ot}), 还受气态与溶解态的浓度值的影响. 从 PAHs 的物质转移系数来看, 还受气象条件的影响, 如在夏季水温达到 26℃ 时, 大部分化合物可通过气-水界面进行交换, 甚至五环化合物(BaP)的转移系数也达到了 0.004m/d, 最高值为萘, 达到 0.1 m/d, 但与 Nel-

son 测得最高值 0.68 m/d 相比, 麓湖各化合物的转移系数偏低, 差别主要在风速上, 当时 Nelson 实测风速达到 $5 \text{ m/s}^{[4]}$. 在麓湖采样期间, 由于月平均风速变化不大, 表现在物质转移系数上也无较大的变化. 而化合物之间略有差别, 这种差别和化合物本身的摩尔质量数有关, 随着分子量的增大, 其传质系数相应减小.

3 结果与讨论

3.1 大气中气态与水体中溶解态多环芳烃的特征

大气中气态多环芳烃的总量要远远高于颗粒态, 占总浓度年平均值 (ΣPAHs) 的 92.5%. 夏季和冬季气态多环芳烃的总量相差较大, 在夏季, 气态多环芳烃占了总多环芳烃 (ΣPAHs) 97% 以上, 达到最高值 584.5 ng/m^3 ; 而在冬季则仅为 58%, 为 49.6 ng/m^3 . 在化合物组成上, 气态 PAHs 是由分子量低、易挥发的 2-4 环的化合物组成, 其中菲占了绝对优势, 高达 61%, 其它含量较高的化合物依次为荧蒽、蒽、芴和芘, 还有少量的蔡、二氢萘和苯并[a]蒽等.

水体中溶解态多环芳烃的浓度变化不大, 最高值在 4 月份 (89.4 ng/L), 最低值是 11 月份 (33.3 ng/L), 平均值 $49.8 \pm 17.4 \text{ ng/L}$. 溶解态多环芳烃的化合物组成与大气中气态多环芳烃的组成基本类似, 以 2-4 环的多环芳烃为主, 蔡的含量占了绝对优势 ($43.0 \pm 12.2\%$), 其次依次为菲 (16.2%)、芘 (11.9%)、荧蒽 (10.4%)、芴 (5.0%)、屈 (4.1%)、萘 (3.3%) 和少量的蒽、苯并[a]蒽等化合物.

在气态和溶解态多环芳烃中 6 环的化合物无检出, 5 环的化合物低于检测限.

3.2 气-水界面交换通量

因水体中溶解态多环芳烃的浓度值是以 SPMD 连续采样期间的平均值为准, 故把 SPMD 采样期间内几周大气浓度平均值作为相对应的气态 PAHs 的浓度值. 利用上述公式计算了多环芳烃在湖面上的交换通量. 表 2 和图 1 分别列出了每个月的多环芳烃月平均交换通量和全年平均交换通量 (表中 and 图中正的数值表示多环芳烃从湖水挥发进入大气, 负的数值表示多环芳烃从大气进入水体. 因 5-6 环多环芳烃低于检测限或无检出, 故未计算其交换通量).

由图 1 和表 2 可见, 在气-水界面交换中, 交换通量比较显著的是在气态和溶解态含量比较高的一些化合物. 其中蔡、萘和二氢萘全年由湖水挥发进入大气, 即湖水污染大气, 以蔡为代表, 交换通量达到 $2846.3 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; 其它 3 环以上的化合物都是由大气进入湖水, 即大气污染湖水, 以菲为代表, 交换通量达到 $13137.1 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 最高达 $21211.2 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. 以麓湖现有湖水面积 0.213 km^2 来计算, 在一年内, 麓湖将通过湖面挥发出约 225.9 g 的多环芳烃进入大气中, 而湖水将从大气中吸收约 1586.2 g 的多环芳烃.

图 2 显示了蔡和菲的交换通量与气态和溶解态的浓度值以及温度的关系. 从多环芳烃在气-水界面交换通量的大小来看, 多环芳烃在两相间的交换受温度和两相中多环芳烃的浓度的控制 (图 2). 在全年内, 蔡都是从湖水挥发进入大气, 通量最高值是在 4 月份和 7、8 月份, 主要由于在此期间水体中溶解态浓度达到最高值, 而大气中气态浓度值却降到最低值, 造成两相间的浓度梯度最大; 反之, 冬季的交换通量则为全年最低值. 菲的全年交换通

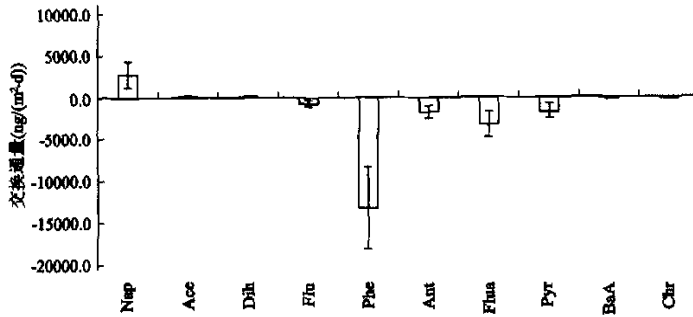


图1 多环芳烃在气-水界面平均交换通量

Fig. 1 The average gas exchange fluxes of PAHs across the air-water interface of Luhu Lake

表2 多环芳烃在麓湖水体表面气-水界面交换通量 单位: $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$

Tab. 2 The gas exchange fluxes of several PAHs across the air-water interface

通量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
Nap	5649.4	4045.3	1878.4	4786.6	4376.6	1867.6	2171.8	1240.6	2154.2	861.9	1512.5	3610.6
Ace	56.0	25.1	-46.4	133.1	158.1	122.3	134.4	62.2	140.1	-86.1	-92.4	-58.7
Dih	177.3	86.2	-10.9	-8.6	82.5	63.2	75.7	61.5	74.3	-30.4	22.4	56.1
Flu	-1407.9	-1089.8	-1128.3	-881.5	-331.1	-269.1	-371.7	-767.0	-626.5	-811.2	-1062.7	-871.7
Phe	-11964.2	-14424.9	-21211.2	-21207.1	-13154.5	-12434.9	-14368.0	-10402.3	-3614.9	-8169.9	-14513.5	-12179.3
Ant	-1728.4	-1980.6	-2945.9	-2893.1	-1459.8	-1899.8	-1811.9	-1309.5	-408.7	-967.6	-1816.1	-1585.4
Flua	-1492.6	-2828.2	-5109.5	-5663.9	-4334.6	-4176.9	-4132.6	-2342.9	-608.6	-1728.3	-3214.4	-2797.6
Pyr	-558.7	-1381.3	-2567.4	-2808.8	-2169.1	-2174.4	-2203.0	-1309.1	-320.6	-1061.8	-1854.9	-1643.7
BaA	-21.3	-46.5	-89.6	-123.2	-92.9	-71.5	-56.2	-29.5	0.5	-20.2	-39.2	-39.6
Chr	-26.2	-60.6	-114.1	-150.9	-132.4	-109.9	-92.1	-52.8	-14.9	-67.8	-121.7	-106.0

* 表中正数表示多环芳烃从水体到大气,负数表示从大气进入水体。

量方向都是从大气进入湖水,在气温达到最高值时,大气中气态 PAHs 的浓度也相应达到最高值,而湖水中溶解态的浓度却为最低值,形成最大的浓度梯度,从而进入湖水中菲达到最大通量;冬季则反之。蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、屈等较大分子的化合物交换通量的季节变化与非具相似的特征,在夏季交换通量达到最大值,冬季交换通量都相应地减小。唯独比较特殊的化合物是芴(表2),在夏季交换通量达到最小值,而在冬季达到最大值。这可能与其主要来源有关,大气中 PAHs 的来源问题将在另一篇文章中讨论。

与国外的气-水界面交换通量相比^[4-8],广州市麓湖完全是一个被动吸收大气中多环芳烃的受体。主要原因是麓湖为城市湖泊,而国外研究水体,如北美五大湖以及 Chesapeake Bay 周围的河流等,大多处在郊区或远离城市的地区,其周围大气中气态多环芳烃的浓度值与广州市大气中的浓度值相比,低了几倍,说明城市湖泊受城市大气污染的影响更大。

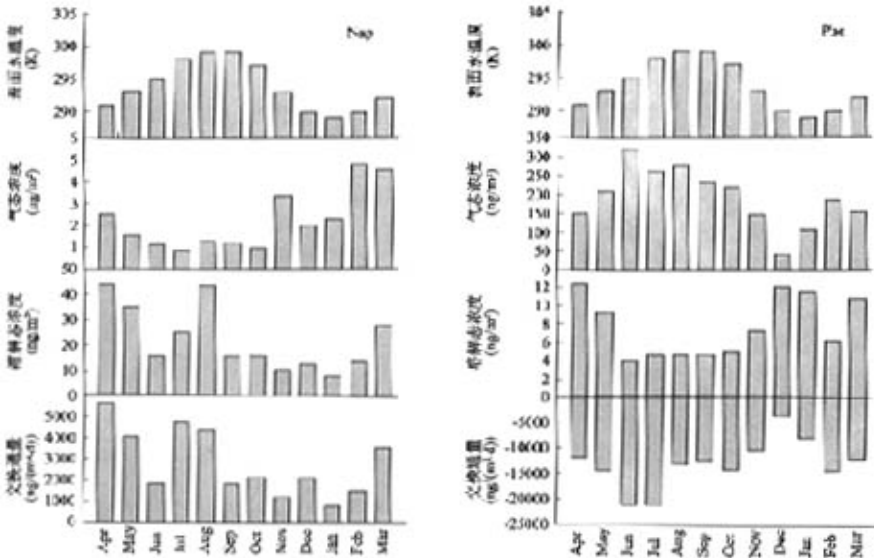


图 2 萘和菲的气态浓度、溶解态浓度、表面水温度以及气体交换通量

Fig. 2 Naphthalene and Phenanthrene concentrations in the air and water, surface water temperature and daily fluxes measured every month between Apr., 2001 and Mar., 2002

4 结论

通过国内外常用的双膜理论对麓湖水面上的气态多环芳烃在气-水界面交换通量进行了计算,结果表明,除了萘、苊、二氢苊的通量方向全年都是从湖水到大气外,其它主要化合物都是从大气进入水体. 各化合物交换通量的季节变化特点大部分都是在夏季达到最大值,在冬季交换通量降到最小值,但唯一例外的是芴,其交换通量却是在夏季降到最低值. 由于各化合物在气、水相中的含量差别,以及各个化合物的扩散能力大小的不同,从而各化合物在交换通量的量上也有差别,如最大通量值是非,其次为萘、芘、苊、芴、芴、二氢苊和苊等. 多环芳烃的进入水体的量不容忽视,如菲平均达到 $13137.1 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. 多环芳烃的交换通量除了受到化合物本身的理化参数的决定外,气象条件一定影响也至关重要,如风速的加大与温度的升高都将加大多环芳烃的交换通量.

参 考 文 献

- 1 Huckins J N, Tubergen M W, Manuweera C K. Semi-permeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere*, 1990, 20: 533 - 552

- 2 王毅, 刘季昂, 马梅. 半渗透膜采样技术监测城市污水处理流程中的难降解有毒有机污染物. 中国环境监测, 1999, 15(3), 1-4
- 3 林峥, 麦碧娟, 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和质量控制. 环境化学, 1999, 18(2): 115-121
- 4 Nelson E D, McConnell L L, Baker J E. Diffusive exchange of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of the Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology*, 1988, 22: 912-919
- 5 Hornbuckle K C, Jeremiason J D, Sweet C W, et al. Seasonal variations in air-water exchange of polychlorinated biphenyls in Lake Superior. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28: 1491-1501
- 6 Bamford H A, Offenberg J H, et al. Diffusive exchange of PAHs across the air-water interface of the Patuxent River, an urbanized sub estuary of the Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33: 2138-2144
- 7 Hornbuckle K C, Sweet C W, Pearson R F, et al. Assessing annual water-air fluxes of polychlorinated biphenyls in Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29: 869-877
- 8 Achman D R, Hornbuckle K C, Eisenreich S J. Vitalization of polychlorinated biphenyls from Green Bay, Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27: 75-84
- 9 Schwarzenbach R E, Gschwend P M, Imboden D M. *Environmental Organic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1993: 228-238
- 10 Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97: 7373-7382
- 11 修伍德 T K, 皮克福特 R L, 威尔基 C R 著. 传质学. 北京: 化学工业出版社, 1988: 8-59
- 12 印永嘉 主编. 物理化学简明手册. 北京: 高等教育出版社, 1988: 29

Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Across Air-Water Interface in Luhu Lake, Guangzhou

LI Jun¹, ZHANG Gan¹, QI Shihua² & LIU Guoqing¹

(1. State Key Lab of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, P. R China;

2. Institute of Geochemistry, Faculty of Geosciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, P. R China)

Abstract

The gaseous phase PAHs in atmosphere and dissolved phase PAHs in water were sampled by high-volume air sampler and semipermeable membrane device (SPMD) in Luhu Lake, respectively. According to the stagnant two-film model, the direction and magnitude of exchange fluxes of PAHs across air-water interface in Luhu Lake were calculated based on above data. The result showed that most PAHs were absorbed from atmosphere to water except naphthalene, acenaphthylene, and acenaphthene, which fluxes direction, was from water to atmosphere. Phenanthrene has highest magnitude of exchange flux (21211.22 ng/(m²·d)), and then naphthalene, fluoranthene, anthracene, pyrene, fluorene et al. the largest exchange flux of PAHs was calculated for summer except for fluorene, which largest exchange flux was in winter.

Keywords: Urban lake; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Guangzhou City; exchange fluxes