

研究报告

Research Report

伊拉克幼发拉底河的沉积物样本中的多环芳香烃(PAHs)

Hamid T. Al-Saad¹✉, Sliyah Mahdi¹, Abdelzahra A. Al-Hello¹, Shaimaa T. Abed Ali², and Bassim Y. AlKafaji²

¹ 巴士拉大学海洋科学中心海洋化学系, 伊拉克

² 济加尔大学科学学院生物学系, 伊拉克

✉ 通讯作者: htalsaad@yahoo.com

水生生物研究, 2016 年, 第 5 卷, 第 2 篇 doi: [10.5376/aor.cn.2016.05.0002](https://doi.org/10.5376/aor.cn.2016.05.0002)

本文首次以英文发表在 International Journal of Marine Science, 2016, Vol.6, No.2, 1-5 上。现依据版权所有人授权的许可协议, 采用 Creative Commons Attribution License 协议对其进行授权, 用中文再次发表与传播。只要对原作有恰当的引用, 版权所有人允许并同意第三方无条件的使用与传播。如果读者对中文含义理解有歧义, 请以英文原文为准。

引用格式:

Al-Saad H.T., Ali S.T., Mahdi S., AlKafaji B.Y., and Al-Hello.A., 2016, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediment Samples From Euphrates River, Iraq, International Journal of Marine Science, 6(2): 1-5 (doi: [10.5376/ijms.2016.06.0002](https://doi.org/10.5376/ijms.2016.06.0002))

摘要 在 2012 年夏季至 2013 年冬季, 从伊拉克南部 Al-Nassyira 城市附近的幼发拉底河四个选定地点收集沉积物样本。检测到了由 USEPA 列为优先污染物的 16 种多环芳香烃。多环芳烃的总数范围在夏季的站点 1 的 0.197 纳克/克干重至在冬季的站点 2 的 80.006 纳克/克干重。低分子量/高分子量, 荧蒽/芘和菲/蒽的比率表明多环芳烃的来源是致热的。而 BaA / (BaA + Chry) 比率表明多环芳烃的来源是致热的并且至少是致热的。TOC% 的最高值是 1.91%, 在冬季的站点 3, 最低值是 0.73%, 在夏季的站点 1。研究表明, 在主要为多环芳香烃的沉积物中, TOC% 和晶粒尺寸之间存在显著的相关性。本研究表明, 碳氢化合物存在于研究区域, 但其水平在可接受的范围内。

关键词 多环芳烃; 沉淀物; 幼发拉底河; 污染

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediment Samples From Euphrates River, Iraq

Hamid T. Al-Saad¹✉, Sliyah Mahdi¹, Abdelzahra A. Al-Hello¹, Shaimaa T. Abed Ali², and Bassim Y. AlKafaji²

¹ Department of Marine Chemistry, Marine Sciences Center University of Basrah, Iraq

² Department of Biology, College of Sciences, University of Thi-Qar, Iraq

✉ Corresponding author email: htalsaad@yahoo.com

Abstract Sediment samples were collected from four selected sites along the Euphrates river near Al-Nassyira city south of Iraq during summer 2012 to winter 2013. Sixteen PAHs listed by USEPA as priority pollutants were detected. The total of PAHs ranged from 0.197 ng/g dry weight in summer at station 1 to 80.006 ng/g dry weight in winter at station 3. The LMW/HMW, Fluoranthene/Pyrene and Phenanthrene/Anthracene ratio indicated that the source of PAHs was pyrogenic. Whereas BaA/(BaA+Chry) ratio indicated that the source of PAHs was pyrogenic and at least petrogenic. The highest value of TOC % was 1.91% at station 3 in winter while the lowest value was 0.73% at station 1 in summer. The study shows that there is a significant correlation between TOC% and grain size in the sediment with concentration of PAH. The present study indicates that hydrocarbons exist in the study area, but its levels are in acceptable range.

Keywords PAHs; Sediment; Euphrates River; Pollution

介绍

在沉积物中对一些多环芳烃(PAHs)化合物的监测提供了关于它们在水生系统中的浓度, 来源和分布的有益信息。具有 2-6 个环的多环芳烃(PAH)是一类有机污染物, 主要来源于有机物的不完全燃烧, 例如煤, 化石, 以及燃料(M.B. et al., 2012), 如菲, 氟, 苯并[a]芘, 其中芘存在于汽车尾气中, 而菲, 氟和苯比存在于柴油车辆尾气中(Azhai et al., 2011; Al-Hejuje et al., 2015)。这些化合物中有许多是潜在的致癌物(Al-saad, 1995)。研究不同海洋沉积物中烃化合物的成分可以提供关于其来源和成岩过程的大量信息, 并反映人类对环境的人为压力程度(Hostetter et al., 1999; Medeiros et al., 2005)。生物或成岩过程产生的碳氢化合物是生态系统的天然碳氢化合物基线(commendatore and esteves, 2004)。人类活动, 如航运和工业, 雨水和家庭排放可以被认为对水生沉积物, 特别是沿海地区的碳氢化合物产生有重要影响(Zheng and Richardson, 1999; Commendatore and Esteves, 2004)。低分子量/高分子量, 菲/蒽, 荧蒽/芘的比例和一些指数给出了关于水生环境中烃化合物来源的图像。

研究区域

研究区包括在 Al-Nassiryia 市幼发拉底河的 4 个站点, 第一个站点位于流向 Al-Nassiryia 市的河流入口, 第二个站点与第一个站点距离 10 公里, 位于从热电厂流出的热水与河流的集合(交汇点)区。第三个站点位于排放的废水与河流的汇聚区, 而第四站位于河流离开 Al-Nassiryia 市之前的区域, 与第三站距离 10 公里(图 1)。

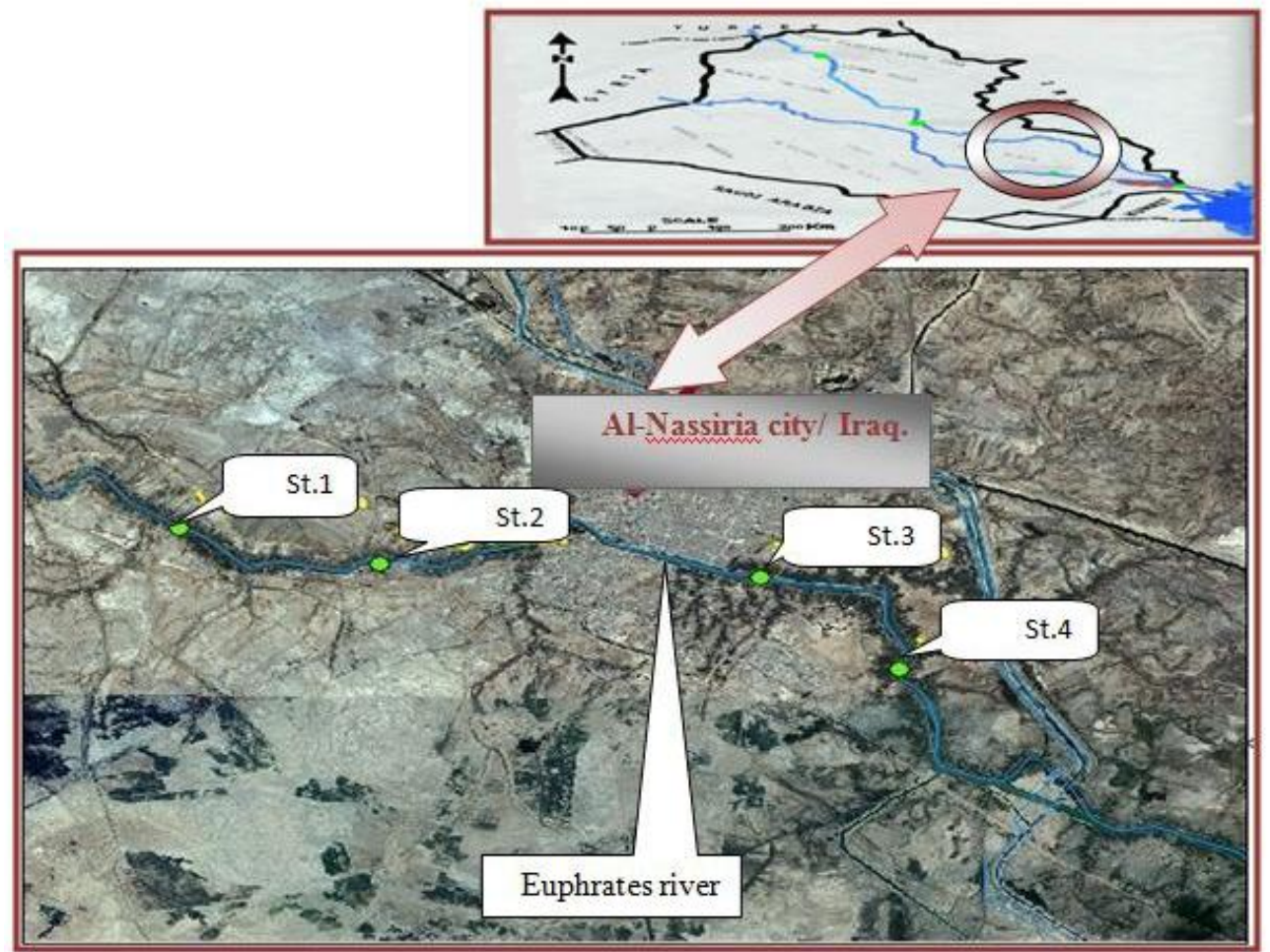


图 1 研究区域

Figure 1 Study Area

材料与方 法

在 2012 年夏季至 2013 年冬季期间从上述站点收集样本。通过 Van Veen grab 采样器收集沉淀物。将沉淀物样本在实验室中的冷冻干燥器中干燥, 然后在玛瑙研钵中精细研磨并通过 $63\ \mu\text{m}$ 网状金属筛筛分, 储存在玻璃容器中直至分析。将 50 克经过筛分的沉积物置于纤维素套管中, 并根据索氏提取法(Goutx and Saliot, 1980)提取, 然后坚韧的毛细管中用气相色谱分析法(GC)分析样品, 其中氦气用作载气, 线速度为 $1.5\ \text{ml}/\text{min}$ 。检测器和注射器的操作温度分别为 350°C 和 320°C 。石英毛细管柱在如下程序的初始, 最终和速率温度下操作: 初始温度为 60°C , 4 分钟, 而最终温度为 280°C , 30 分钟, 速率为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

根据燃烧法确定沉积物中总有机碳 TOC 浓度(Ball, 1964)。

将 2 克沉淀物干燥并(过筛 $< 63\ \mu\text{m}$)置于预先称重过的坩埚中, 在 550°C 下燃烧 48 小时。燃烧前后的坩埚和沉积物样本的质量差计算为 TOC。根据 Folk (1974)的方法使用干筛和移液管技术联合进行沉降物的平均粒度分析。粒度(泥沙, 沙和黏土)以沉积物的百分比确定。

结果与讨论

所有样本分析了 16 种 USEPA 优先考虑的多环芳烃, 包括萘(NaP), 蒎(Ace), 蒎烯(Any), 氟(Fl), 菲(Phe), 蒽(An), 荧蒽(Fla), 芘(Pyr), 苯并[a]蒽(BaA), 蒉(Chr), 苯并[b]荧蒽(BbF), 苯并[k]荧蒽(BkF), 苯并[a]芘(BaP), 茚并[1, 2, 3p-cd]芘(IcdP), 二苯并[a, h]蒽(dBA)和苯并[g, h, i]芘(BPe), 并且根据各自的峰面积测量和定量。水生沉积物中多环芳烃的来源包括燃烧过程产生的热源, 石油源的少量贡献, 以及通过径流和大气沉降加入沉积物(Chen, 2001)。在夏季记录苯并(g, h, i)芘的干重的最低值(0.001 ng / g), 而在冬季记录喹啉的干重的最高值(7.123 ng / g)(表 1, 表 2)。一些个体多环芳烃在不同站点之间显示出显著差异。研究发现, 多环芳烃站点间的浓度变化可能是由于额外的输入源(Meskaoui et al., 2002)和站点距离来源的接近度。记录的干重最高浓度在冬季(7.123 mg / g)获得, 而在夏季记录的干重最低浓度为 0.001 mg / g。这可能与伊拉克的气候条件以及光氧化、挥发和高温季节高降解的影响有关(Al-Saad, 1987; Al-Hamdi, 1989; and Al-Timari, 2000)。由于所处位置的河岸上的生活污水处理单元和电站排放的污水影响, 在站点 3 和站点 2 记录到了最高浓度。虽然沉积物中多环芳烃的浓度很高, 但它在可接受的范围内。在冬季, 站点 3 的总多环芳烃干重的最高浓度为 80.006 ng / g。在夏季, 1 号站点的总多环芳烃干重的最低浓度为 0.197 ng / g。冬季站点 3 的最高 TOC% 为 1.91%, 夏季站点 1 的最低值为 0.73% (表 3)。目前的研究结果中提到的沉积物 TOC% 和多环芳烃总量呈显著的正相关关系($r = 0.81, P < 0.01$), 这可能是由于多环芳烃的疏水性及其与有机材料的亲和性, 或是由于沉积物中存在小部分的 TOC (Al-Saad, 1983; Zakaria et al., 2002; Maskaoui et al., 2002)。沉积物的质地是混合的(砂, 粘土和粉砂), 其中在站点 1 处的值为(22.4%, 86.4%, 9.3%), 在站点 2 处的值为(6.58%, 80.2%, 10.2%), 在站点 3 的值为(5.71%, 77.03%, 17.25%)和在站点 4 的值为(2.33%, 26.05%, 71.61%)(图 2; 图 3; 图 4; 图 5)。

表 1 2013 年冬季所有站点内多环芳烃化合物浓度

Table 1 Concentration of PAHs compounds in stations during winter 2013

化合物 Compounds	冬季 Winter			
	站点 1	站点 2	站点 3	站点 4
	S1	S2	S3	S4
萘 Naphthalene	0.010	4.046	5.257	0.320
吲哚 Indole	0.040	3.210	4.220	0.260
蒎 Acenaphthylene	0.003	2.363	3.010	0.020
蒎烯 Acanaphthene	0.020	1.350	2.260	0.035
氟 fluorine	0.008	3.327	4.406	0.012
菲 Phenanthrene	0.028	2.674	3.546	0.036
蒽 Anthracene	0.043	2.093	5.586	0.053
荧蒽 Fluoranthene	0.043	4.231	4.140	0.350
芘 Pyrene	0.035	4.301	5.241	0.042
喹啉 Carbazol	0.039	5.563	7.123	0.041
苯并[a]蒽 Benz (a) anthracene	0.026	3.408	6.083	0.027
蒉 Chrysene	0.007	3.238	4.627	0.042
苯并[b]荧蒽 B (b) fluoranthene	0.004	2.298	4.547	0.040

Continue Table 1

化合物 Compounds	冬季 Winter			
	站点 1 S1	站点 2 S2	站点 3 S3	站点 4 S4
苯并[k]荧蒽 B (k) fluoranthene	0.031	2.825	3.547	0.033
苯并[a]芘 Benzo (a) pyrene	0.041	3.537	5.773	0.109
茚并[1, 2, 3-cd]芘 Indeno (1, 2, 3-cd) pyrene	0.003	2.652	3.039	0.110
二苯并[a, h]蒽 Dibenzo (a, h) anthracene	0.010	4.267	4.039	0.160
苯并(g, h, i)芘 Benzo (g, h, i) perylene	0.002	2.963	3.562	0.006
总共 Total	0.393	58.346	80.006	1.696
荧蒽/芘 Fluoranthene / pyrene	1.229	0.984	0.790	8.333
菲/蒽 Phen / Ant	0.651	1.278	0.635	0.679
多环芳烃-低分子量/多环芳烃-高分子量 LMW-PAHs / HMW-PAHs	0.631	0.485	0.547	0.767
蒽/(蒽+菲) An t / (Ant + Phen)	0.606	0.439	0.612	0.596
苯并[a]蒽/(苯并[a]蒽+蒽) BaA / (BaA + Chry)	0.854	0.522	0.555	0.722
荧蒽(荧蒽+芘) Flt / (Flt + py)	0.551	0.496	0.441	0.893
茚并[1, 2, 3-cd]芘/(茚并[1, 2, 3-cd]芘+苯并(g, h, i)芘) InP / (InP + BghiP)	0.231	0.383	0.429	0.407

表 2 2012 年夏季沉积物中多环芳烃的浓度

Table 2 Concentration of PAHs in sediment in summer 2012

化合物 Compounds	夏季 Summer			
	站点 1 S1	站点 2 S2	站点 3 S3	站点 4 S4
萘 Naphthalene	0.005	2.023	2.629	0.320
吲哚 Indole	0.020	1.605	2.110	0.260
芘 Acenaphthylene	0.002	1.182	1.505	0.020
芘烯 Acanaphthene	0.010	0.675	1.130	0.035
氟 fluorine	0.004	1.664	2.203	0.012
菲 Phenanthrene	0.014	1.337	1.773	0.036

Continue Table 2

化合物 Compounds	冬季 Winter			
	站点 1 S1	站点 2 S2	站点 3 S3	站点 4 S4
蒽 Anthracene	0.022	1.047	2.793	0.053
荧蒽 Fluoranthene	0.022	2.116	2.070	0.350
芘 Pyrene	0.018	2.151	2.621	0.160
咔唑 Carbazol	0.020	2.782	3.562	0.130
苯并[a]蒽 Benz (a) anthracene	0.013	1.704	3.042	0.010
蒎 Chrysene	0.004	1.619	2.314	0.018
苯并[b]荧蒽 B (b) fluoranthene	0.002	1.149	2.274	0.006
苯并[k]荧蒽 B (k) fluoranthene	0.016	1.413	1.774	0.018
苯并[a]芘 Benzo (a) pyrene	0.021	1.769	2.887	0.027
茚并[1, 2, 3-cd]芘 Indeno (1, 2, 3-cd) pyrene	0.002	1.326	1.520	0.175
二苯并[a, h]蒽 Dibenzo (a, h) anthracene	0.005	2.134	2.020	0.021
苯并(g, h, i)芘 Benzo (g, h, i) perylene	0.001	1.482	1.781	0.021
总共 Total	0.197	29.173	40.003	0.014
荧蒽/芘 Fluoranthen / pyren	1.229	0.984	0.790	0.021
菲/蒽 Phen / Ant	0.651	1.278	0.635	0.020
多环芳烃-低分子量/多环芳烃-高分子量 LMW-PAHs / HMW-PAHs	0.631	0.485	0.547	0.017
蒽/(蒽+菲) An t / (Ant + Phen)	0.606	0.439	0.612	0.055
苯并[a]蒽/(苯并[a]蒽+蒎) BaA / (BaA + Chry)	0.854	0.522	0.555	0.055
荧蒽(荧蒽+芘) Flt / (Flt + py)	0.551	0.496	0.441	0.080
茚并[1, 2, 3-cd]芘/(茚并[1, 2, 3-cd]芘+苯并(g, h, i)芘) InP / (InP + BghiP)	0.231	0.383	0.429	0.003

在本研究中, 菲/蒽, 氟/芘和多环芳烃-低分子量/多环芳烃-高分子量的平均比值可以为解释沉积物中多环芳烃的来源提供有用的信息。在站点 1, 2, 3, 4 处的菲/蒽的平均比值(0.651, 1.278, 0.635, 0.69)在冬季分别菲/蒽 < 10 的平均比率分别指在站 1, 4 处的热原性的氟/芘(1.229, 8.333) 氟/芘 > 1 代表致热原, 而在站 2, 3 处的(0.984, 0.790)分别指的是石油产品径流, 生活污水处理装置排出的废水和电力。结果表明多环芳烃的来源是致热的并且至少是致热的。作为结论, 荧蒽/芘, 菲/蒽, 苯并(a)芘/苯并(ghi)芘和多环芳烃-低分子量

/多环芳烃-高分子量的比率是指从不同的来源而来的来源, 包括热原, 石油和城市空气。总的更高浓度的多环芳烃出现在冬季的站点 3 和站点 2, 而最低浓度的多环芳烃在夏季的站点 1 和站点 4。由于对有机材料的亲和力, 记录了具有 TOC% 的沉积物中多环芳烃的强相关性。

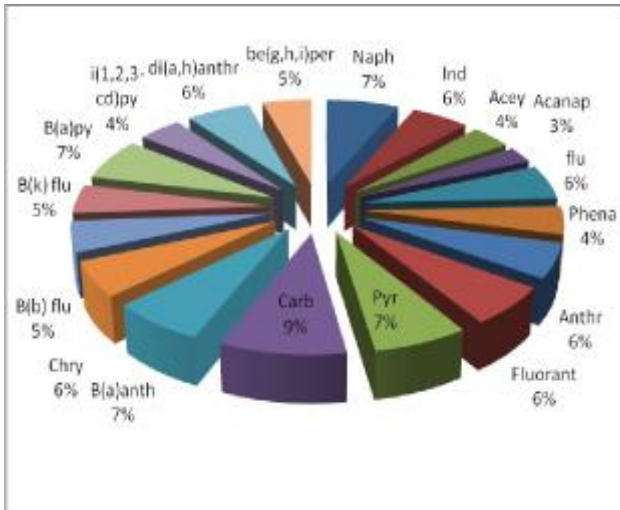


图 2 在研究期间, 多环芳烃化合物在沉积物样品中的百分比
Figure 2 The PAHs compounds percentage in sediments samples during the studied periods

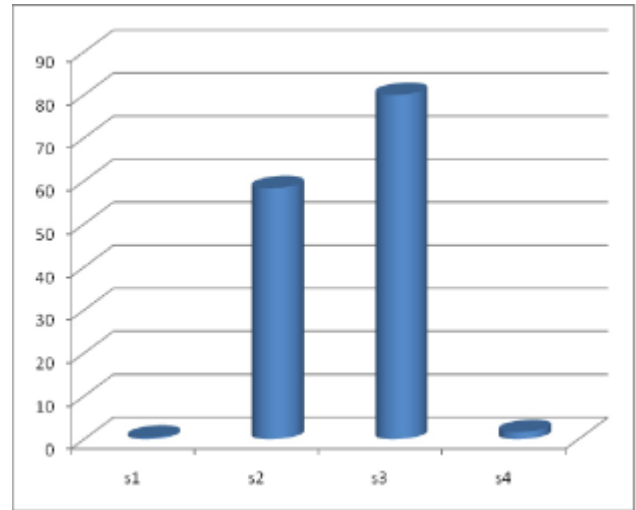


图 3 2013 年冬季站点的多环芳烃总量
Figure 3 Total of PAHs in stations during winter 2013

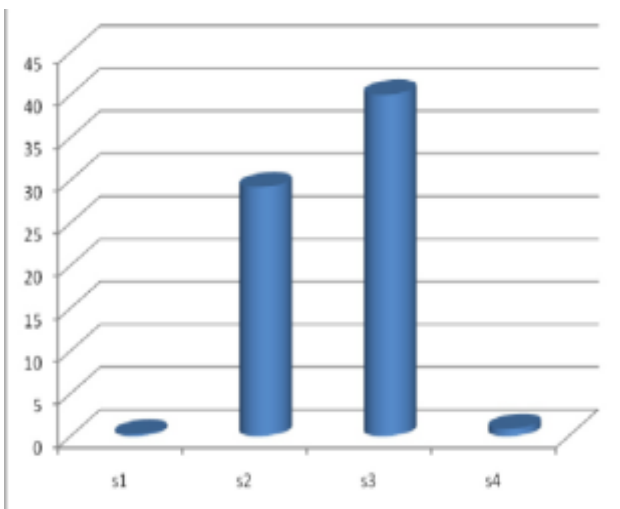


图 4 2012 年夏季站点的多环芳烃总量
Figure 4 Total of PAHs stations during summer 2012

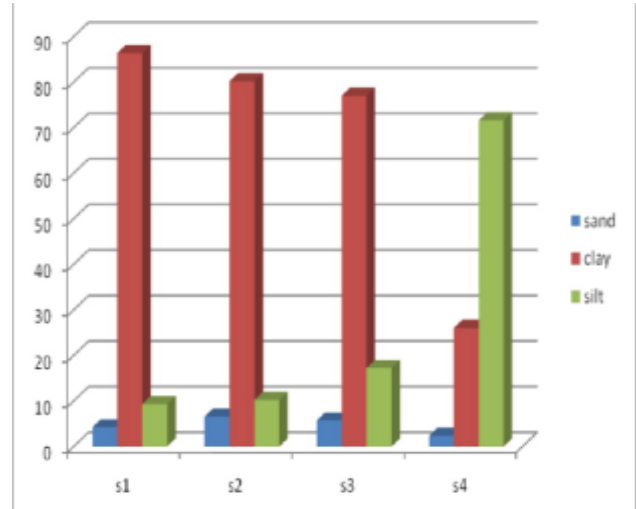


图 5 研究区域的泥沙质地百分比
Figure 5 Percentage of sediment texture in study area

参考文献

- Al-Hamdi M.M., 1989, Hydrocarbon sources and vertical, distribution in sediment from Khor Al-Zubair , N.W. Arabian Gulf. M.Sc. Thesis, Basrah Univ., 131p.
- Al-Hejuje M.M.; Al-Saad H.T and Hussain, N.A., 2015, Total Petroleum Hydrocarbons (TPH),n- alkanes and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments of Shatt Al-Arab River-part 2. Globul .Biol, Agricul, And Health Sci., 4(1):95-100.
- Al-Saad H.T., 1983, A baseline study on the petroleum hydrocarbons pollution in Shatt
- Al-Saad H.T., 1987, Distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surficial sediment from Shatt Al-Arab river and N.W. region of Arabian Gulf. Mar. Pollut. Bull. 18(5); 245 – 251.
[http://dx.doi.org/10.1016/0025-326X\(87\)90468-1](http://dx.doi.org/10.1016/0025-326X(87)90468-1)
- Al-Saad H.T., 1995, Distribution and sources of hydrocarbons in Shatt Al-Arab estuary and NW Arabian Gulf. Ph.D.thesis, Basrah University, 186 pp.
- Al-Timari A.A., 2000, N.W.Arabian Gulf. Third Scientific conference of General Company of Aquatic Transpot In Iraq. 1-15.
- Azhari A; Dalimin M. N and Wee S.T, 2011, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Vehicle Emission in vegetation of Highway Roadside in Johor, Malaysia .Inter J .Env. Sci. Devel. 2(6): 465-468.
<http://dx.doi.org/10.7763/IJESD.2011.V2.170>

- Ball F. D., 1964, Loss on ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non- calcareous soils. *J .Soil Sci.*, 15:84-92.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.1964.tb00247.x>
- Chen R., 2001, Assessment of PAHs in Detroit and Cuyahoga River sediment .University of Massachnsetts .Boston .Report.
- Commendatore M.G and Esteves J.L , 2004, Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediment from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Mar. Pollut. Bull* 48,910-918.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.11.015>
- Folk R. L.,1974, Petrology of sedimentary Rocks .Hemphill publishing Co.Austin ,Texas,USA, 182pp.
- Goutx M. and Saliot A.,1980, Relationship between dissolved and particulate fatty acid and hydrocarbons, chlorophll (a)and zooplankton biomass in Ville Franche Bay, Mediterranean Sea,.. *Mar.Chem.*, 8;299-318.
[http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90019-5](http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203(80)90019-5)
- Hostettler F.D., Pereira W.E., Kvenvolden, K.A., van Green A.,Luoma, S.N., Fuller C.C. and Amima, R., 1999,.A record of hydrocarbon imput to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment core .*Mar. Chem.*, 64:115-127.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00088-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00088-7)
- Maskaoui K.; Zhou, J.L.; Hong , H.S and Zhang , Z.L, 2002.Contamination by Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jialing River Estuary and Western Xiamen Sea, China, *Environ. Pollut.* 118(1):109- 22
[http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00208-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00208-1)
- Medeiros P.M.; Bi cego, M. C.; Castelao R.M.; Rosso C.D.,Fillmann G.and Zamboni A.J.,2005. Natual and anthropogenic hydrocarbon input to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment, Internation.l* 31:77-87.
- Yunker M.B. Perreault, A and Low C.J, 2012, Source apportionment of elevated PAH concentration in sediments near deep marine outfalls in Esquimalt and Victoria, BC,Canada:iscoal from an 1891 shipwreck the source. *Org. Geochem*, 46: 12-37.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.006>
- Zakaria M.P.; Takada H., Tutsumi S., Ohno, K., Yamada J. Kouno E and Kumata H, 2002, *Environmental Science &Technology*, 36:107-118
<http://dx.doi.org/10.1021/es011278>
- Zheng G.J, Richardson B.J., 1999, Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)in Hong Kong Maine sediments. *Chemosphere* 38:2625-2632.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00470-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00470-6)