

我国三大河口沉积多环芳烃及其衍生物的赋存特征

张 瑞¹, 付 瑜¹, 押森磊², 吴玉玲³

(1.南京理工大学 环境与生物工程学院, 江苏 南京 210094; 2.华东师范大学 河口海岸学国家重点实验室, 上海 200241; 3.南京信息工程大学 海洋科学学院, 江苏 南京 210044)

摘 要:多环芳烃 (polycyclic aromatic compounds, PAHs) 是河口环境中存在最为广泛的一类有机污染物, 目前针对 PAHs 环境地球化学的研究大都围绕少数优先控制 PAHs 展开, 这对于理解其环境行为和生态风险存在较大局限性和不确定性。为了全面探究我国河口环境中 PAHs 类有机污染物的赋存特征, 本研究以黄河口、长江口和珠江口三大典型河口表层沉积物为例, 基于全二维气相色谱-飞行时间质谱建立了包含 81 种母体 PAHs 及其衍生物 (包括 20 种未被取代的母体 PAHs、11 种含氧 PAHs、9 种氧杂环 PAHs、3 种硫杂环 PAHs 和 38 种烷基化 PAHs 等类别) 的监测清单。结果表明, 38 种烷基化 PAHs 是三大河口沉积物中最主要的组分, 在 81 种 PAHs 清单中的平均占比超过了 50%, 而 16 种母体 PAHs 所占的比例平均约为 10%。虽然三大河口之间 PAHs 及其衍生物的总含量并不存在统计学上的显著性差异, 但是不同类型的 PAHs 及其衍生物之间的相关关系并不一致, 这可能表明三大河口不同的 PAHs 来源和沉积特征。以 81 种 PAHs 作为清单的生态风险评估结果相较于 16 种优控母体 PAHs 高出 4 倍以上, 这表明基于扩大的 PAHs 及其衍生物的监测清单进行生态风险评估是非常有必要的。本研究思路有助于正确评估沉积物或其他水环境中芳香族有机污染物的生态风险。

关键词:多环芳烃及其衍生物; 监测清单; 黄河口; 长江口; 珠江口; 生态风险

中图分类号:P736; X142

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2024)04-0524-10

Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in the sediment of the three major estuaries in China

ZHANG Rui¹, FU Yu¹, YA Miaolei², WU Yuling³

(1.School of Environment and Bioengineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2.State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 3.College of Ocean Science, Nanjing University of Information Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are the most widespread organic pollutants in estuarine environment. Existing research on the environmental geochemistry of PAHs mostly focuses on a few priority controlled PAHs, which has significant limitations and uncertainties in understanding their environmental behavior and ecological risks. To comprehensively explore the occurrence characteristics of polycyclic aromatic compounds in estuarine environment in China, this study takes surface sediments of the three typical estuarine including Huanghe Estuary, Changjiang Estuary and Zhujiang Estuary as examples to establish a monitoring list of 81 PAHs and their derivatives (including 20 unsubstituted parent PAHs, 11 oxygen-containing PAHs, 9 oxygen-heterocyclic PAHs, 3 sulfur-heterocyclic PAHs and 38 alkylated PAHs) by using of two-dimensional

收稿日期:2023-12-31, 修订日期:2024-04-01

基金项目:国家自然科学基金项目(42007319, 42277389)

作者简介:张 瑞(1994—), 男, 江苏徐州人, 硕士, 主要研究方向为多环芳烃的海洋有机地球化学, E-mail: 1543011615@qq.com

通信作者:押森磊(1987—), 男, 河南许昌人, 研究员, 博士, 主要研究方向为海洋有机地球化学, E-mail: mly@sklec.ecnu.edu.cn

gas chromatograph coupled with time-of-flight mass spectrometry. The results show that 38 alkylated PAHs are the most important components in the three estuarine sediments, The average proportion in the list of 81 PAHs exceeds 50%, but the proportion of 16 priority controlled PAHs is only about 10% on average. Although there was no statistically significant difference in the total content of PAHs and their derivatives among the three estuaries, the correlation between the different types of PAHs and their derivatives was inconsistent, which may indicate the different characteristics of PAH sources and sedimentary in the three estuaries. The results of ecological risk assessment using 81 PAHs as a list are about 4 times higher than those of 16 priority controlled PAHs, which means that it is necessary to expand the monitoring list of PAHs and their derivatives for ecological risk assessment. This research approach helps to correctly assess the ecological risk of aromatic organic pollutants in sediments or other aquatic environments.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives; monitoring list; Huanghe Estuary; Changjiang Estuary; Zhujiang Estuary; ecological risk

河口是河流与海洋的交汇处,是流域内各种物质的归宿地之一^[1]。不同来源的营养输入提高了河口地区的生产力和生物多样性,使其成为全球生物地球化学循环的关键系统^[2]。作为连接陆地和海洋的缓冲地带,河口成为人类活动排放污染物(如重金属、过量营养物质和持久性有机污染物)的重要汇^[3]。河口及其邻近海域的环境污染日益成为全球环境保护和生态恢复关注的现实问题。大量研究表明,PAHs是河口-近海环境中最主要的一类有机污染物^[4]。高强度的人类活动(如工业活动、石油泄漏、生物质和化石燃料燃烧等)排放了大量的PAHs等芳香族有机污染物^[5],并通过地表冲刷、大气沉降等过程进入河口,最终随颗粒物沉降埋藏到沉积物中^[6]。因此,PAHs等芳香族有机污染物在河口沉积物中的赋存特征不仅可以反映沉积环境的变化,而且可以指示人类活动对河口环境的影响^[7]。

美国环境保护署于1976年提出的16种优先控制PAHs,已经被世界各国环保部门纳入了环境调查和研究的基准目标物清单^[8]中。科学家们围绕优控PAHs的环境监测、迁移转化过程、风险评估等开展了大量的研究^[9-12]。然而越来越多的研究发现,仅仅围绕优控清单中PAHs开展研究对于理解其环境行为和危害存在较大的局限性^[13-14],主要表现在以下几个方面:(1)几种或几类常见的具有高毒性的PAHs[如7H-苯并(c)芘、二苯并(a,l)芘及其3种同分异构体等]并不包含在清单中^[15];(2)尽管越来越多的证据表明烷基化衍生物的毒性可能超过其母体

化合物,但烷基化衍生物在清单中是缺失的^[16];(3)已知的具有高致癌性和致突变性^[17-18]、在环境中频繁检出的杂环PAHs(如氮杂芳烃、氧杂芳烃、硫杂芳烃等)以及硝基、氧基PAHs等^[19]并未获得关注;(4)基于优控PAHs数据集的受体模型解析PAHs来源,其结果通常具有不确定性^[20]。因此,在实际环境研究中应充分考虑更多种类的PAHs的污染特征,这对于正确认识PAHs的潜在环境危害和确定污染防治优先级具有重要的现实意义。

黄河口、长江口和珠江口是中国最典型的三大河口,其人口规模、经济结构以及PAHs排放存在一定的空间差异^[21]。近年来,黄河断流以及径流减少等历史事件使黄河口水动力不足,黄河运输携带的部分污染物在黄河口内停留并快速沉积,造成黄河口沉积环境中污染物含量持续增加。沉积物从长江到东海的运输受到潮流、浅海环流、长江口环流和风暴事件的控制^[22],在复杂的水动力条件下,河流排放的大量细颗粒向南输送,在长江口和杭州湾外形成泥浆沉积中心^[23]。径流水体、冲淡水 and 南海海水团等是珠江口的主要水体,珠江口通过多个不同的出海口连接着广阔的珠江网络和南海,并接收来自多个来源的污染物输入。相关研究表明,长江口及其邻近海域比废黄河口海域受PAHs的污染程度要高,这可能归咎于长江流域更强的人类活动,尤其是较为发达的工业活动向环境中输入了更多的PAHs^[24]。另外,华北沿海沉积物中煤炭燃烧和焦炭工业来源的PAHs的贡献率比华南

沿海沉积物要高^[21],这表明能源结构也是影响近海海洋环境 PAHs 赋存的主要因素之一。本研究采用具有较强分离鉴定能力的全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)对沉积物 PAHs 及其主要类别衍生物(主要包括烷基化 PAHs、氧基芳烃、含氧杂环芳烃和含硫杂环芳烃等)进行高通量识别和解析,构建和补充 PAHs 监测清单,并进一步探讨其在我国三大河口沉积环境中的赋存情况、综合生态风险及其区域差异,这将有助于正确评估我国主要河口区受芳香族有机污染物影响的程度。

1 材料与方法

1.1 沉积物样品的采集

本研究于 2022 年 4 月搭载中国水产科学研

究院黄海水产研究所“蓝海 101 号”科考船采集黄河口(Huanghe Estuary, HHE)表层沉积物 8 份,于 2022 年 7 月搭载中国水产科学研究院东海水产研究所“中渔科 211 号”科考船采集长江口(Changjiang Estuary, CJE)表层沉积物 8 份,于 2021 年 1 月搭载中国科学院南海海洋研究所承担基金委共享航次承租的“粤湛渔科 2 号”科考船采集珠江口(Zhujiang Estuary, ZJE)表层沉积物 8 份。具体采样信息见表 1。利用不锈钢箱式重力采泥器获取表层沉积物,用不锈钢铲子采集表层沉积物(0~2 cm)样品,样品用铝箔包装并用密实袋密封后于-20 ℃条件下储存。黄河口样品编号依次为 H1-H8,长江口样品编号依次为 C1-C8,珠江口样品编号依次为 Z1-Z8。

表 1 三大河口表层沉积物采样站位信息表

Tab.1 Information table of sampling stations for surface sediments in three major estuaries

黄河口			长江口			珠江口		
站位名称	经度(°E)	纬度(°N)	站位名称	经度(°E)	纬度(°N)	站位名称	经度(°E)	纬度(°N)
H1	118.97	39.00	C1	122.00	31.05	Z1	113.77	22.25
H2	118.97	38.67	C2	122.25	32.00	Z2	113.60	22.06
H3	119.00	38.32	C3	122.25	31.75	Z3	113.78	21.89
H4	119.40	38.03	C4	122.25	31.50	Z4	114.03	22.07
H5	119.75	38.01	C5	122.25	31.25	Z5	113.43	21.73
H6	120.12	37.99	C6	122.25	31.00	Z6	113.76	21.73
H7	119.16	38.47	C7	122.25	30.75	Z7	114.03	21.84
H8	119.44	38.32	C8	122.25	30.50	Z8	114.28	21.98

1.2 沉积物中 PAHs 的有机提取

冷冻干燥后的沉积物样品经球磨仪研磨后,利用 100 目(即 150 μm)标准筛过滤。准确称量 5.0 g 样品与 5.0 g 硅藻土混匀,自下而上依次将活化铜粉、无水硫酸钠、沉积物/硅藻土混合样品置于 34 mL 萃取池中,利用赛默飞 EXTREVA ASE 全自动快速溶剂萃取样品浓缩仪进行芳香族有机物的提取、浓缩和定容。萃取条件:萃取池温度设置为 100 ℃,采用丙酮和二氯甲烷混合溶剂(v:v=1:1)以 1 mL/min 的速率通过萃取池,并辅以 10 mL/min 的高纯氮气(99.999%)进行辅助萃取,萃取时间为 20 min。蒸发条件:蒸发温度为 40 ℃,蒸发压力为 6 psi,单通道氮气流

速为 50 mL/min,蒸发临近结束时采用 1.6 mL 正己烷自动清洗蒸发瓶内壁,以提高目标物的回收率,最终定容体积为 0.4 mL。

1.3 GC×GC-TOFMS 分析与数据处理

全二维气相色谱-飞行时间质谱仪(GC×GC-TOFMS)由自动进样器(Agilent 7693ALS, Agilent)、气相色谱仪(Agilent 7890A, Agilent)、调制器(KT-2001, ZOEX)和飞行时间质谱仪(Pegasus 4D, LECO)组成。GC×GC 气相条件:一维色谱柱为 30 m×0.25 mm×0.25 μm 的 Rxi-5SiMs 柱,串联的二维色谱柱为 1.8 m×0.15 mm×0.15 μm 的 Rxi-17SiMs 柱,载气为高纯氮气,流速为 1.2 mL/min,进样量 1 μL,不分流进样,进样口温度

为 250 ℃, 二维炉温补偿温度为 5 ℃, 调制器补偿温度为 15 ℃, 传输线温度为 300 ℃。GC 初始温度为 60 ℃, 保持 1 min, 以 6 ℃/min 升高到 300 ℃, 保持 20 min。GC×GC 调制周期设置为 5 s, 热喷和冷喷时间分别设置为 1 s 和 1.5 s。TOFMS 质谱条件: 溶剂延迟时间 10 min, 电离能量为 70 eV, 检测器电压为 1475 V, 离子源温度为 250 ℃, 传输线温度为 250 ℃。采用全扫描模式采集数据, 质量扫描范围为 50 ~ 600 u, 采集速率为每秒 100 张谱图。

数据的自动化处理: 采用 Chroma TOF 4.0 版本软件, 质谱数据库为 NIST 2.0 谱库。数据处理方法中参数包括一维峰宽(一般设为调制周期的 4 倍)、二维峰宽(一般为 0.1 s)和信噪比(设定为 100)等的设定。根据特征离子碎片、质谱图以及 PAHs 标准物质进行 PAHs 及其衍生物的精确定性和定量。由于 GC×GC 相较于一维色谱具有更高的色谱分离度, 进一步可根据 GC×GC 的“族分离”和“瓦片效应”^[25], 结合 NIST 谱库相似度(大于 800)和特征离子碎片对无标准物质的部分烷基化 PAHs 进行定性, 并采用具有相似结构的同系物进行半定量。

1.4 生态风险评估模型

河口海洋环境介质中的 PAHs 对海洋生物具有潜在的生物毒性效应^[26]。Long 和 Macdonald 首次将平均效应范围中值(*M-ERM-Q*)用于综合评估超过其生物影响范围中值(*ERM*)的多种有毒化学品的生态风险^[27], 这被认为是分析综合生态风险最有效的方法之一。*M-ERM-Q* 的表达式如下:

$$M-ERM-Q = \frac{\sum (C_i/EMR_i)}{n} \quad (1)$$

式中: C_i 为沉积物样品中第 i 个 PAH 的浓度 (ng/g); EMR_i 为第 i 个 PAH 的生物影响范围中值^[28]; n 为化合物的数量。*M-ERM-Q* 值范围为 <0.1、0.1 ~ 0.5、0.5 ~ 1.5 和 >1.5, 分别代表低、中低、中高、高风险^[29]。

苯并[a]芘(BaP)被认为是未被取代的母体 PAHs 中毒性最强的一种组分, 具有强的致癌性^[30]。据此发展的 BaP 等效风险(*BaPE*)模型是对 PAHs 生态风险进行定量评估的简易且直观的

指标^[31]。具体表示为: 将其他具有致癌性的 PAHs 浓度根据其毒性当量因子(*TEF*)换算为等效 BaP 毒性的浓度, 并对各个化合物换算后的浓度值进行加和。沉积物中 *BaPE*(ng/g)表达式如下:

$$BaPE = \sum_{i=1}^n C_i \times TEF_i \quad (2)$$

式中: C_i 为第 i 个 PAH 单体的浓度 (ng/g); TEF_i 为第 i 个 PAH 单体相对于 BaP 的毒性当量因子, 其参考值可从文献中获取^[32]。

1.5 质量控制与保证

所有样品的分析过程都经过了严格的质量控制程序。玻璃纤维和所有玻璃器皿、铝箔、氧化铝、硅胶和无水硫酸钠在使用前在 450 ℃ 马弗炉中烘烤 5 h。本研究利用外标法对 PAHs 及其衍生物进行定量, 标准曲线浓度范围为 10 μg/L 至 1000 μg/L。实验室空白被用来指示在实验室处理样本过程中的潜在污染。具体地, 以 450 ℃ 烘烤的硅藻土为基质进行 PAHs 的加标实验, 结果表明沉积物 PAHs 的加标回收率范围为 60.1% ~ 119.8%。将基质空白中 PAHs 的 3 倍标准偏差并经采样量计算后的值作为前处理过程的方法检出限。结果表明, 沉积物中 PAHs 的方法检出限为 0.01 ~ 1.04 ng/g (以 5 g 沉积物重量参与计算)。本文沉积物中 PAHs 及其衍生物的浓度均为干重。

1.6 PAHs 及其衍生物清单及分类

本研究建立的 PAHs 及其衍生物清单中共包含 81 种化合物, 根据其取代基及元素差异可以分为五大类, 分别为 16 种优控 PAHs; 苯并[ghi]荧蒽(BgF)、苯并[c]菲(BcP)、苯并[e]芘(BeP)、芘(Pery)等 4 种未被取代的 PAHs (共 20 种); 11 种氧基 PAHs (Oxy-PAHs); 9 种含氧杂环 PAHs (PAOH); 3 种含硫杂环 PAHs (PASH), 以及 38 种烷基化衍生物 (Alkyl-PAHs)。其中, 16 种优控 PAHs 分别为萘(Nap)、蒽(Ace)、蒽烯(Acen)、芴(Flu)、菲(Phen)、蒽(An)、荧蒽(Fluo)、芘(Py)、苯并[a]蒽(BaA)、蒎(Chry)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-c,d]芘(IP)、苯并[ghi]芘(BgP)、二苯并[a,h]蒽(DBA), 3 类含氧/硫 PAHs 衍生物的结构式、中英文名称、CAS

号等信息如图1所示。另外,根据母体化合物和取代基含碳个数,可以将38种烷基化PAHs分为16类,分别表示为:2,3-二甲基-1H-茚(2,3d-Inde)、4-甲基联苯(4m-Bip)、蒽烯(Ret)、甲基萘(C₁Nap)、二甲基萘(C₂Nap)、三甲基萘(C₃Nap)、甲基芴(C₁Flu)、甲基蒽(C₁An)、甲基菲(C₁Phen)、甲基荧蒽(C₁Fluo)、甲基芘(C₁Py)、甲基苯并[c]菲(C₁BcP)、二甲基苯并[c]菲(C₂BcP)、甲基基苯并[a]蒽&蒾(C₁BaA&Chry)、二甲基苯并[a]蒽&蒾(C₂BaA&Chry)、甲基芘(C₁Pery)。

16种优控PAHs和4种未被取代的PAHs、11种氧基PAHs、9种含氧杂环PAHs和3种含硫杂环PAHs的标准品信息上述清单中已经列出。16类烷基化PAHs的标准品分别为2,3-二甲基-1H-茚、4-甲基联苯、蒽烯、1-甲基萘、1,2-二甲基萘、1,4,5-三甲基萘、1-甲基芴、1-甲基蒽、1-甲基菲、2-甲基荧蒽、1-甲基芘、1-甲基苯并[c]菲、1,12-二甲基苯并[c]菲、1-甲基苯并[a]蒽&蒾、7,12-二甲基苯并[a]蒽&蒾、1-甲基芘,其余无标准的烷基化PAHs同系物以这16种为参照物进行半定量。

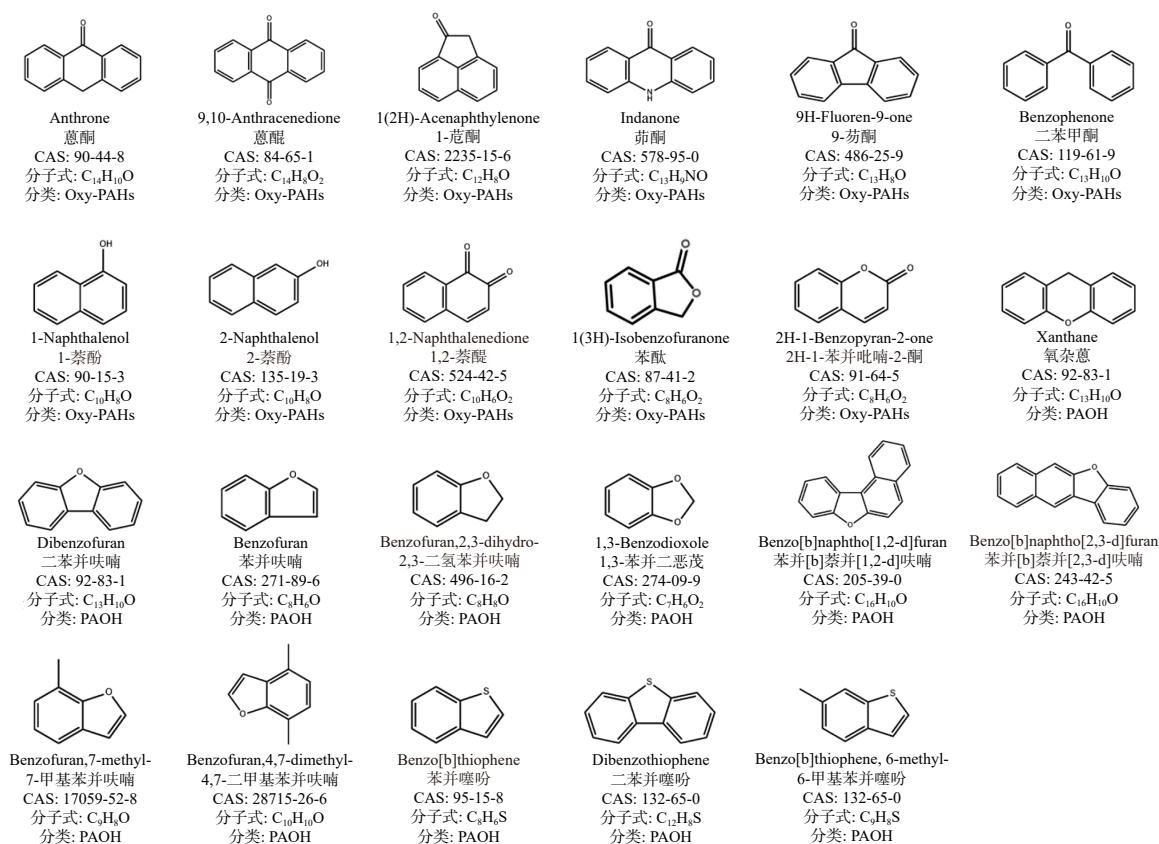


图1 含氧/硫PAHs衍生物的结构式、中英文名称、CAS号、分子式及其分类等

Fig. 1 Structural formulas, names, CAS numbers, molecular formula and classification of oxygen- and sulfur- contained PAH derivatives

2 结果与讨论

2.1 三大河口沉积物中不同类型PAHs及其衍生物的含量分析

我国黄河口、长江口和珠江口表层沉积物中81种PAHs的总含量($\sum_{81}$ TPAHs)分别为576~4543 ng/g(干重)、2167~10061 ng/g和471~

7727 ng/g, 平均含量分别为(2251±1527) ng/g、(4710±2880) ng/g和(2212±2775) ng/g(表2)。三大河口表层沉积物中受到广泛关注的16种优控PAHs平均含量分别为(300±266) ng/g、(463±412) ng/g和(236±259) ng/g, 其在本研究建立的81种PAHs清单中的平均占比仅为11%±3%。

与全球其他主要河口对比,我国三大河口 16 种优控 PAHs 含量高于亚马逊 Oyapock 河口(平均值为 37.9 ng/g)^[33],与意大利 Olbia 港口(平均值为 350 ng/g)^[34]相近,相对低于智利 Lenga 河口(平均值为 2025 ng/g)^[35]。与历史研究结果相

比,黄河口 16 种优控 PAHs 含量略高于 2011 年(平均值为 179 ng/g)^[36],长江口的 PAHs 含量高于 2015 年(平均值为 131 ng/g)^[37],珠江口 PAHs 含量与 2019 年(平均值为 200 ng/g)^[2]相当。

表 2 三大河口表层沉积物中不同类型 PAHs 的含量和组成

Tab.2 Concentrations (ng/g) and compositions (%) of different types of PAHs in three estuaries of China

化合物类型	黄河口			长江口			珠江口		
	范围	中值	平均值和偏差	范围	中值	平均值和偏差	范围	中值	平均值和偏差
$\Sigma_{16}\text{PAHs}$	77 ~ 885	199	300±266	123 ~ 1135	249	463±412	52 ~ 759	116	236±259
$\Sigma_{20}\text{PAHs}$	79 ~ 916	217	323±275	141 ~ 1552	366	625±524	103 ~ 1037	162	342±376
$\Sigma_{11}\text{Oxy-PAHs}$	12 ~ 608	41	127±199	56 ~ 439	165	191±119	2 ~ 590	18	99±202
含量/ng·g ⁻¹ $\Sigma_9\text{PAOH}$	179 ~ 916	300	467±316	493 ~ 2145	1101	1210±564	47 ~ 2433	125	470±820
$\Sigma_3\text{PASH}$	1 ~ 54	13	18±19	14 ~ 944	28	168±319	4 ~ 73	35	33±23
$\Sigma_{38}\text{Alkyl-PAHs}$	306 ~ 2936	1069	1315±871	693 ~ 7275	1505	2516±2237	278 ~ 3759	543	1267±1494
$\Sigma_{81}\text{TPAHs}$	576 ~ 4543	1611	2251±1527	2167 ~ 10061	3974	4710±2880	471 ~ 7727	858	2212±2775
$\Sigma_{16}\text{PAHs}$	9% ~ 21%	12%	9%±3%	5% ~ 13%	8%	13%±3%	9% ~ 17%	13%	13%±3%
$\Sigma_{20}\text{PAHs}$	11% ~ 21%	14%	12%±3%	7% ~ 17%	12%	14%±4%	13% ~ 22%	19%	18%±4%
相对比例/(%) $\Sigma_{11}\text{Oxy-PAHs}$	2% ~ 14%	3%	5%±4%	2% ~ 11%	3%	4%±3%	0% ~ 8%	2%	3%±2%
$\Sigma_9\text{PAOH}$	14% ~ 31%	21%	31%±5%	10% ~ 55%	24%	22%±16%	8% ~ 31%	14%	16%±8%
$\Sigma_3\text{PASH}$	0% ~ 1%	1%	4%±0%	0% ~ 24%	1%	1%±8%	1% ~ 5%	2%	3%±2%
$\Sigma_{38}\text{Alkyl-PAHs}$	42% ~ 70%	63%	48%±9%	32% ~ 72%	46%	60%±15%	47% ~ 69%	61%	61%±7%

与未被取代的母体 PAHs(16 种或 20 种 PAHs)、氧基 PAHs、含氧杂环 PAHs 以及含硫杂环 PAHs 相比,黄河口、长江口和珠江口表层沉积物中烷基化 PAHs 是 81 种 PAHs 中最主要的组分,其含量分别为 306 ~ 2936(1315±871)ng/g、693 ~ 7275(2516±2237)ng/g 和 278 ~ 3759(1267±1494)ng/g,平均占比分别为 48%±9%、60%±15% 和 61%±7%(表 2),这可能是因为三大河口区域城市化程度高,交通排放和化石燃料燃烧产生了大量的烷基化 PAHs^[38]。其中,二甲基萘是烷基化 PAHs 中含量最高的化合物。含氧杂环 PAHs 是三类含氧/硫新型 PAHs 中最主要的组分,其含量分别为 179 ~ 916(467±316)ng/g、493 ~ 2145(1210±564)ng/g 和 47 ~ 2433(470±820)ng/g,平均占比分别为 31%±5%、22%±16% 和 16%±8%,含氧杂环 PAHs 中含量最高的是 4,7-二甲基苯并呋喃。单因素方差分析结果表明,长江口表层沉积物中烷基化 PAHs 和含氧杂环 PAHs 的含量和

比例均显著高于其他两个河口($p<0.01$)。这表明,作为城市化发展程度最高、人为活动强度最大的地区,长江冲淡水携带了更多不同类型的芳香族有机污染物进入海洋并沉降在表层沉积物。

2.2 三大河口沉积物中不同类型 PAHs 及其衍生物的空间差异

不同类型的 PAHs 及其衍生物在三大河口区均呈现出显著的空间分布差异(图 2),这主要受控于河流输入强度、离岸距离、水动力条件以及不可预见的点源输入等多过程耦合作用^[24,39]。从整体上来看,位于珠江河口上游的 Z1 和 Z2 两个站位的所有类型 PAHs 均较其他站位高出 3 ~ 16 倍。另外,作为陆源有机物输入的典型生物标志物^[40],萘(Pery)在这两个站位的沉积物中含量分别为 244 ng/g 和 221 ng/g,也远高于其他站位(19.5 ~ 48.6 ng/g),这进一步说明了河流输入强度或离岸距离是影响珠江口表层沉积物芳香族有机污染物的最主要驱动因素。在长江口,

除了口内的 C1 站位以外, C5–C8 站位 (尤其是 C7) 沉积物中各个类型的 PAHs 相对北部站位较高, 这可能是由于南部站位更容易受到长江口以及杭州湾的共同沉积作用, 相较于其他河口较高的苯的含量也进一步验证了南部区域沉积物中 PAHs 受河流输入的影响相对更大。在黄河口, 苯的含量显著低于长江口和珠江口, 这在一定程度上表明黄河口的采样站位受到河流的影响相对较小, 不同站位各类型 PAHs 较大的空间异质性可能更大程度受到水团、水动力条件以及不可预见的点源输入的影响。

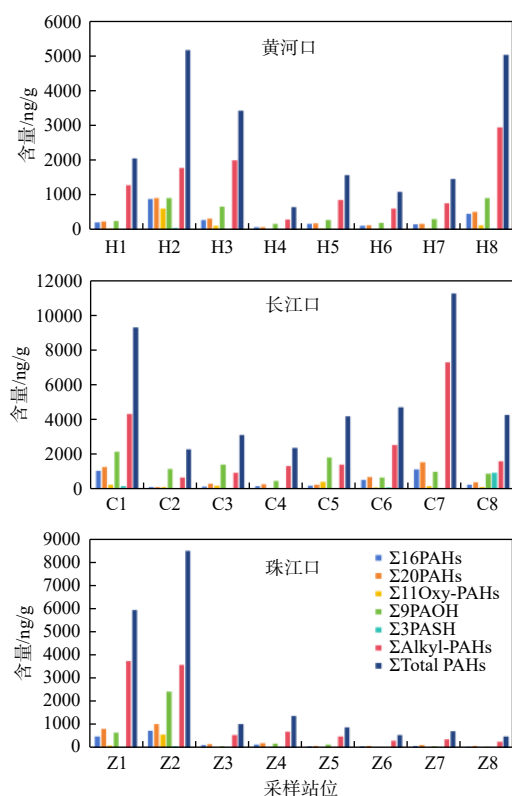


图2 黄河口、长江口和珠江口各采样站位中不同类型 PAHs 含量

Fig. 2 PAH concentrations in the different stations of three estuaries of China

对不同类型 PAHs 的含量进行相关性分析可以探讨 3 个河口沉积物中 PAHs 及其衍生物是否存在类似的来源和迁移转化过程。Spearman 相关性分析结果表明, 黄河口表层沉积物的各类型 PAHs 及其衍生物之间均存在显著的正相关关系 ($r=0.83-0.98, p<0.01$, 表 3), 这表明黄河口 PAHs 及其衍生物存在相对较为一致的

来源, 且在沉积之前具有类似的迁移转化过程。另外, 渤海湾作为半封闭的海湾, 通过地表径流、大气沉降、海上石油输入等途径进入水体中的芳香族有机污染物更容易在渤海湾近岸水团的作用下进行空间上的再分布。长江口表层沉积物中未被取代的母体 PAHs 与烷基化 PAHs 存在非常显著的正相关关系 ($r=1.00, p<0.01$), 却与其他含氧/硫 PAHs 无相关性 ($p>0.05$, 表 3), 这表明长江口表层沉积物中的未被取代的母体 PAHs 与烷基化 PAHs 的来源和迁移过程较为一致。长江口沉积物中的氧基 PAHs 和含氧杂环 PAHs 这两类含氧 PAHs 之间表现为显著的正相关关系 ($p<0.01$), 这表明这两类含量相对更高的含氧/硫 PAHs 可能存在较强的潜在的未知来源, 并且输入来源较为一致。在珠江口沉积物中, 与两类含氧 PAHs 相比, 未被取代的母体 PAHs 与含硫杂环 PAHs 和烷基化 PAHs 的相关关系更为显著 ($p<0.01$), 且含硫杂环 PAHs 与两类含氧 PAHs 并无相关关系 ($p>0.05$), 这表明珠江口芳香族有机污染物存在更为复杂的来源。综上所述, 黄河口、长江口和珠江口沉积物中不同类型 PAHs 之间的相关关系均表现出不同的特征, 这指示了 3 个河口具有显著差异的 PAHs 及其衍生物的来源和沉积特征, 可能与 3 个区域的能源结构和经济发展模式等人文因素以及地表径流和水文条件等自然因素的显著性差异有较大的关系。

2.3 基于 81 种 PAHs 清单的三大河口沉积物中 PAHs 生态风险评估

本研究中, 依据 16 种优控 PAHs 计算的黄河口、长江口和珠江口的 $M-ERM-Q$ 范围分别为 $0.01 \sim 0.08$ 、 $0.01 \sim 0.06$ 和 $0.01 \sim 0.06$, 均小于 0.1, 这表明三大河口沉积物 PAHs 的生态风险相对较低。然而最近的研究表明, 部分烷基化 PAHs、氧基 PAHs 及含氧杂环 PAHs 等 PAHs 衍生物具有与未被取代的母体 PAHs 相似或更高的生物毒性, 并表现出更大的潜在生态风险^[41-42]。因此, 在进行 PAHs 的生态风险评估时, 仅考虑 16 种优控 PAHs 可能难以正确评估芳香族有机污染物的综合生态风险。

本研究利用 $BaPE$ 模型对 3 个河口沉积物中

表 3 三大河口表层沉积物中不同类型 PAHs 的 Spearman 相关性分析
Tab.3 Spearman correlations of different types of PAHs in three estuaries of China

采样站位	化合物类型	$\sum_{16}\text{PAHs}$	$\sum_{20}\text{PAHs}$	$\sum_{11}\text{Oxy-PAHs}$	$\sum_9\text{PAOH}$	$\sum_3\text{PASH}$
黄河口	$\sum_{20}\text{PAHs}$	1.00**	-	-	-	-
	$\sum_{11}\text{Oxy-PAHs}$	0.98**	0.98**	-	-	-
	$\sum_9\text{PAOH}$	0.91**	0.91**	0.93**	-	-
	$\sum_3\text{PASH}$	0.99**	0.99**	0.97**	0.90**	-
	$\sum_{38}\text{Alkyl-PAHs}$	0.93**	0.93**	0.91**	0.83*	0.92**
长江口	$\sum_{20}\text{PAHs}$	0.91**	-	-	-	-
	$\sum_{11}\text{Oxy-PAHs}$	0.21	0.12	-	-	-
	$\sum_9\text{PAOH}$	0.02	0.00	0.91**	-	-
	$\sum_3\text{PASH}$	0.52	0.62	0.29	0.19	-
	$\sum_{38}\text{Alkyl-PAHs}$	1.00**	0.91**	0.21	0.02	0.52
珠江口	$\sum_{20}\text{PAHs}$	0.93**	-	-	-	-
	$\sum_{11}\text{Oxy-PAHs}$	0.60	0.78*	-	-	-
	$\sum_9\text{PAOH}$	0.79*	0.91**	0.90**	-	-
	$\sum_3\text{PASH}$	0.91**	0.83*	0.43	0.60	-
	$\sum_{38}\text{Alkyl-PAHs}$	0.91**	0.93**	0.79*	0.88**	0.76*

注: ** $p<0.01$, * $p<0.05$

不同类型 PAHs 以及总的 81 种 PAHs 及其衍生物进行风险评估(表 4)。结果表明,黄河口 16 种优控 PAHs 相对应的 $BaPE$ 值为 $1.0 \sim 21.1(9.0 \pm 6.0)$ ng/g, 烷基化 PAHs 相对应的 $BaPE$ 值为 $1.5 \sim 41.9(18.0 \pm 12.7)$ ng/g, 平均是 16 种优控 PAHs 的两倍;而 81 种 PAHs 的综合 $BaPE$ 值比母体 PAHs 平均高 3 倍,平均为 (35.4 ± 22.6) ng/g。同样地,如果扩大 PAHs 及其衍生物的关注清单,长江口和珠江口沉积物的 $BaPE$ 值也相较于 16 种优控 PAHs 表现出成倍数的增加。另外,23 种氧基 PAHs 及含氧/硫杂环 PAHs 等 PAHs 衍生物相对应的 $BaPE$ 值相对于母体和烷基化

PAHs 均较低,这与沉积物中较低的浓度以及清单中较少的化合物种类有关。进一步,通过对比 3 个河口之间的 $BaPE$ 值可知,长江口沉积物中由 81 种 PAHs 及其衍生物引起的生态风险显著高于黄河口和珠江口,这也与长江口相对更差的海水水质相一致^[21]。综上所述,在综合评估 PAHs 类污染物的生态风险时,仅仅依据 16 种优控 PAHs 的评估结果将大大低估其实际生态风险水平。因此,本研究建议未来的研究需要将更多的 PAHs 及其衍生物纳入 PAHs 污染物的监测清单中,以全面正确评估芳香族有机污染物引起的潜在生态风险。

表 4 三大河口表层沉积物中不同类型 PAHs 的 BaP 毒性当量浓度 (ng/g)

Tab.4 BaP toxic equivalent concentrations of different types of PAHs in surface sediments of three major estuaries (ng/g)

化合物类型	黄河口			长江口			珠江口		
	范围	中值	平均值和偏差	范围	中值	平均值和偏差	范围	中值	平均值和偏差
$\sum_{16}\text{PAHs}$	1.0 ~ 21.1	6.8	9.0 ± 6.0	1.7 ~ 44.8	5.9	14.3 ± 13.2	2.1 ~ 26.9	4.1	9.2 ± 8.8
$\sum_{20}\text{PAHs}$	1.7 ~ 28.5	12.2	14.4 ± 7.8	2.8 ~ 69.8	10.7	22.4 ± 18.5	2.7 ~ 47.3	7.1	16.3 ± 15.4
$\sum_{11}\text{Oxy-PAHs}$	0.1 ~ 4.1	0.5	1.1 ± 1.0	0.7 ~ 4.0	1.2	1.5 ± 0.6	0 ~ 6.7	0.2	1.1 ± 1.4
$\sum_9\text{PAOH} \& \sum_3\text{PASH}$	0.1 ~ 4.3	1.6	1.8 ± 1.2	0.6 ~ 8.5	2.4	3.8 ± 2.8	0.3 ~ 1.5	0.6	0.8 ± 0.3
$\sum_{38}\text{Alkyl-PAHs}$	1.5 ~ 41.9	12.1	18.0 ± 12.7	5.8 ~ 139.0	22.8	43.5 ± 34.8	3.7 ~ 72.4	7.1	22.0 ± 24.2
$\sum_{81}\text{TPAHs}$	3.5 ~ 70.0	26.0	35.4 ± 22.6	10.6 ~ 218.8	36.7	71.2 ± 55.3	6.8 ~ 123.2	15.2	40.2 ± 41.0

3 结论

(1) 黄河口、长江口和珠江口表层沉积物中 81 种 PAHs 的总浓度($\sum_{81}$ TPAHs)分别为 576 ~ 4543 ng/g、2167 ~ 10061 ng/g 和 471 ~ 7727 ng/g, 平均浓度分别为 (2251 ± 1527) ng/g、(4710 ± 2880) ng/g 和 (2212 ± 2775) ng/g。

(2) 作为城市化发展程度最高、人为活动强度最大的地区, 长江冲淡水携带了更多不同类型的芳香族有机污染物进入海洋并沉降在表层沉积物中。不同类型的 PAHs 及其衍生物在三大河口区均呈现出显著的空间分布差异, 这可能与不同河口 PAHs 输入源及迁移途径存在差异有关。

(3) 平均效应范围中值和 BaP 等效风险的结果均表明, 3 个河口 16 种优控 PAHs 引起的生态风险相对较低。然而, 本研究中的 38 种烷基化 PAHs 的风险相较于优控 PAHs 高 2 ~ 3 倍, 81 种 PAHs 及其衍生物的生态风险更是数倍于优控 PAHs。

参考文献:

- [1] 张 娇, 张龙军, 宫敏娜. 黄河口及近海表层沉积物中烃类化合物的组成和分布[J]. 海洋学报, 2010, 32(3): 23-30.
- [2] LI Y L, GUO N R, YUAN K, et al. Variations in the concentration, source and flux of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Pearl River Estuary: implications for anthropogenic impacts[J]. Science of the Total Environment, 2023, 862: 160870.
- [3] ZHU L, ZHANG H, GUO L C, et al. Estimation of riverine sediment fate and transport timescales in a wide estuary with multiple sources[J]. Journal of Marine Systems, 2021, 214: 103488.
- [4] PINTADO-HERRERA M G, WANG C C, LU J T, et al. Distribution, mass inventories, and ecological risk assessment of legacy and emerging contaminants in sediments from the Pearl River Estuary in China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 323: 128-138.
- [5] 胡宁静, 石学法, 刘季花, 等. 黄河口及邻近海域表层沉积物中多环芳烃的分布特征及来源[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2010, 29(2): 157-163.
- [6] HU L M, GUO Z G, SHI X F, et al. Temporal trends of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the Bohai Sea, China: evidence from the sedimentary record[J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(10): 1181-1193.
- [7] KANWISCHER M, BUNKE D, LEIPE T, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baltic Sea - Pre-industrial and industrial developments as well as current status[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 160: 111526.
- [8] KEITH L H. The source of U. S. EPA's sixteen PAH priority pollutants[J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2015, 35(2/3/4): 147-160.
- [9] LIU J L, JIA J L, GRATHWOHL P. Dilution of concentrations of PAHs from atmospheric particles, bulk deposition to soil: a review[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2022, 44(12): 4219-4234.
- [10] ZAKARIA M P, TAKADA H, TSUTSUMI S, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(9): 1907-1918.
- [11] SAHOO B M, KUMAR B V V R, BANIK B K, et al. Polyaromatic hydrocarbons (PAHs): structures, synthesis and their biological profile[J]. Current Organic Synthesis, 2020, 17(8): 625-640.
- [12] 张生银, 李双林, 董贺平, 等. 南黄海中部表层沉积物中多环芳烃分布特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2013, 33(7): 1263-1270.
- [13] ZHANG X, WANG X L, ZHAO X L, et al. Important but overlooked potential risks of substituted polycyclic aromatic hydrocarbon: looking below the tip of the iceberg[J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2022, 260(1): 18.
- [14] KRZYSZCZAK A, CZECH B. Occurrence and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives in environmental matrices[J]. Science of the Total Environment, 2021, 788: 147738.
- [15] ANDERSSON J T, ACHTEN C. Time to say goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date use of PACs for environmental purposes[J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2015, 35(2/3/4): 330-354.
- [16] JARIYASOPIT N, TUNG P, SU K, et al. Polycyclic aromatic compounds in urban air and associated inhalation cancer risks: a case study targeting distinct source sectors[J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 1882-1891.
- [17] SOUZA K F, CARVALHO L R F, ALLEN A G, et al. Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric particulate matter of a sugar cane burning region[J]. Atmospheric Environment, 2014, 83: 193-201.
- [18] DE RAINHO C R, CORRÊA S M, MAZZEI J L, et al. Genotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-derived in respirable airborne particulate matter collected from urban areas of Rio de Janeiro (Brazil)[J]. BioMed Research International, 2013, 2013: 765352.
- [19] WANG W T, JARIYASOPIT N, SCHRLAU J, et al. Concen-

- tration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of PM_{2.5} during the Beijing Olympic Games[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(16): 6887-6895.
- [20] YANG X N, YU L Q, CHEN Z F, et al. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and their potential application in eco-risk assessment and source apportionment in urban river sediment[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 23134.
- [21] DUAN X Y, LIU J Q, ZHANG D L, et al. An assessment of human influences on sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the estuarine and coastal sediments of China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 97(1/2): 309-318.
- [22] GAO S, WANG Y P, GAO J H. Sediment retention at the Changjiang sub-aqueous delta over a 57 year period, in response to catchment changes[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2011, 95(1): 29-38.
- [23] LIU J P, XU K H, LI A C, et al. Flux and fate of Yangtze River sediment delivered to the East China Sea[J]. *Geomorphology*, 2007, 85(3/4): 208-224.
- [24] 张晨晨, 高建华, 郭俊丽, 等. 长江口及废黄河口海域表层沉积物中多环芳烃分布特征和生态风险评价[J]. *海洋通报*, 2018, 37(1): 38-44.
- [25] 押森磊, 李昱茜, 王怡程, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC/TOFMS)对比研究不同燃料油中烷烃和芳烃的图谱特征[J]. *环境化学*, 2016, 35(5): 933-940.
- [26] DOS SANTOS RODRIGUES C C, GADELHA VIEIRA SANTOS L G, SANTOS E, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Amazon River Estuary (Amapá, Northern Brazil): Distribution, sources and potential ecological risk[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 135: 769-775.
- [27] LONG E R, MACDONALD D D. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems[J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 1998, 4(5): 1019-1039.
- [28] LONG E R, INGERSOLL C G, MACDONALD D D. Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(6): 1726-1736.
- [29] LI J F, DONG H, ZHANG D H, et al. Sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Bohai Sea and northern part of the Yellow Sea, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 96(1/2): 485-490.
- [30] PETERS C A, KNIGHTS C D, BROWN D G. Long-term composition dynamics of PAH-containing NAPLs and implications for risk assessment[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(24): 4499-4507.
- [31] 押森磊, 王新红, 吴玉玲, 等. 珠江下游至伶仃洋水体中多环芳烃的相态分布和传输特征[J]. *海洋环境科学*, 2014, 33(4): 525-530.
- [32] LI T Y, SU W Y, ZHONG L J, et al. An integrated workflow assisted by in silico predictions to expand the list of priority polycyclic aromatic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(49): 20854-20863.
- [33] PICHLER N, DE SOUZA F M, DOS SANTOS V F, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the amazon coast: evidence for localized sources in contrast to massive regional biomass burning[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115958.
- [34] DE LUCA G, FURESI A, MICERA G, et al. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(11): 1223-1232.
- [35] POZO K, PERRA G, MENCHI V, et al. Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Lenga Estuary, central Chile[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(7): 1572-1576.
- [36] QIN Y W, ZHENG B H, LEI K, et al. Distribution and mass inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the south Bohai Sea, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(2): 371-376.
- [37] 母清林, 方杰, 邵君波, 等. 长江口及浙江近岸海域表层沉积物中多环芳烃分布、来源与风险评价[J]. *环境科学*, 2015, 36(3): 839-846.
- [38] LI X L, ZHENG Y, GUAN C, et al. Effect of biodiesel on PAH, OPAH, and NPAH emissions from a direct injection diesel engine[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(34): 34131-34138.
- [39] ZHAO T G, GUO Z G, YAO P, et al. Deposition flux and mass inventory of polychlorinated biphenyls in sediments of the Yangtze River Estuary and inner shelf, East China Sea: implications for contributions of large-river input and e-waste dismantling[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 647: 1222-1229.
- [40] YA M L, WU Y L, XU L, et al. Compound-specific radiocarbon reveals sources and land-sea transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban estuary[J]. *Water Research*, 2021, 198: 117134.
- [41] GOLZADEH N, BARST B D, BAKER J M, et al. Alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons are the largest contributor to polycyclic aromatic compound concentrations in traditional foods of the Bigstone Cree Nation in Alberta, Canada[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 275: 116625.
- [42] ZHANG J M, YANG L X, MELLOUKI A, et al. Diurnal concentrations, sources, and cancer risk assessments of PM_{2.5}-bound PAHs, NPAHs, and OPAHs in urban, marine and mountain environments[J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 147-155.