

长江口-杭州湾沉积物中多环芳烃及其衍生物的赋存特征及来源解析

侯旭林¹, 姚文君², 张新欣¹, 王 瑶¹, 丁小璘³,
李文聪³, 张煜珩⁴, 马新东²

(1.大连工业大学 轻工与化学工程学院, 辽宁 大连 116034; 2.国家海洋环境监测中心 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室, 辽宁 大连 116023; 3.大连海事大学 环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116023; 4.上海海洋大学 海洋生态与环境学院 上海 200090)

摘 要:多环芳烃是一类典型的持久性有毒物质,而有关其衍生物的报道目前仍十分有限。该研究对长江口-杭州湾及其近岸海域表层沉积物中 16 种母体多环芳烃 (parent polycyclic aromatic hydrocarbons, P-PAHs)、12 种烷基多环芳烃 (alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons, A-PAHs) 以及 10 种硝基多环芳烃 (nitro polycyclic aromatic hydrocarbons, N-PAHs) 进行了定量分析。结果表明,表层沉积物中 16 种母体多环芳烃 ($\sum_{16}\text{P-PAHs}$)、12 种烷基多环芳烃 ($\sum_{12}\text{A-PAHs}$) 和 10 种硝基多环芳烃 ($\sum_{10}\text{N-PAHs}$) 的平均浓度分别为 108 ng/g (dw, 干重)、24.2 ng/g (dw) 和 7.02 ng/g (dw); 柱状沉积物三者的平均浓度范围分别为 28.9 ~ 252 ng/g (dw)、8.13 ~ 28.5 ng/g (dw) 和 2.94 ~ 13.5 ng/g (dw), 其中 $\sum_{16}\text{P-PAHs}$ 和 $\sum_{12}\text{A-PAHs}$ 随着年代增加整体呈现上升趋势。PAHs 及其衍生物的污染模式以及特征比值结果表明,长江口及近岸海域表层沉积物中的 PAHs 主要来自化石燃烧,但周边的港口和航运业务,一定程度上可能增加石油类物质泄漏所带来的环境风险。

关键词:多环芳烃; 烷基多环芳烃; 硝基多环芳烃; 长江口-杭州湾; 来源分析

中图分类号:P736; X142

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2024)04-0543-08

Multi-media distribution, pollution mode and source of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in the Yangtze Estuary and Hangzhou Bay

HOU Xulin¹, YAO Wenjun², ZHANG Xinxin¹, WANG Yao¹, DING Xiaolin³,
LI Wencong³, ZHANG Yuheng⁴, MA Xindong²

(1.College of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China; 2.State Environmental Protection Key Laboratory of Coastal Ecosystem, National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China; 3.School of Environmental Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116023, China; 4.College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai, 200090, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a typical class of persistent toxic substances, and the reports on their derivatives are still limited. In this study, 16 parent polycyclic aromatic hydrocarbons (P-PAHs), 12 alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons (A-PAHs) and 10 nitro polycyclic aromatic hydrocarbons

收稿日期:2023-11-12, 修订日期:2024-01-16

基金项目:国家重点研发计划青年科学家项目(2022YFC3105500); 国家自然科学基金面上项目(41201491)

作者简介:侯旭林(1995-), 女, 河北石家庄人, 硕士, 主要从事持久性有机污染物的环境行为研究, E-mail: hxl970913@163.com

通信作者:张新欣, E-mail: Zhangxx@dpu.edu.cn

马新东, E-mail: xdma@nmemc.org.cn

(N-PAHs) were observed in the surface sediments of the Yangtze River estuary-Hangzhou Bay and its coastal waters hydrocarbons (N-PAHs). The results showed that the average concentrations of 16 parent polycyclic aromatic hydrocarbons ($\sum_{16}\text{P-PAHs}$), 12 alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons ($\sum_{12}\text{A-PAHs}$) and 10 nitropolycyclic aromatic hydrocarbons ($\sum_{10}\text{N-PAHs}$) in the surface sediments were 108 ng/g (dw, dry weight), 24.2 ng/g (dw) and 7.02 ng/g (dw), respectively. The average concentrations of columnar sediments ranged from 28.9–252 ng/g (dw), 8.13–28.5 ng/g (dw) and 2.94–13.5 ng/g (dw), respectively, and the $\sum_{16}\text{P-PAHs}$ and $\sum_{12}\text{A-PAHs}$ showed an increasing trend with the increase of age. The pollution patterns and characteristic ratios of PAHs and their derivatives show that the PAHs in the surface sediments of the Yangtze River estuary and coastal waters mainly come from fossil combustion, but the surrounding ports and shipping operations may increase the environmental risk caused by petroleum leakage to a certain extent.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbon; alkyl-PAHs; nitro-PAHs; Yangtze River Estuary-Hangzhou Bay; source analysis

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类典型的半挥发性物质, 在环境中具有难降解、生物富集的特点, 并且具有致畸、致癌和致突变的“三致”效应^[1]。因此, PAHs 也被归类于持久性有毒物质 (persistent toxic substances, PTSs), 其中, 环境中检出浓度和检出率较高的 16 种多环芳烃单体已被美国环境总局 (USEPA) 列为优先控制污染物^[2]。除受火山喷发、森林大火等自然源影响外, 人类活动如车辆排放、化石燃烧、石油泄漏、工业排放等对环境中 PAHs 的赋存浓度影响也较为显著^[3]。母体多环芳烃 (parent polycyclic aromatic hydrocarbons, P-PAHs) 在光化学效应以及大气自由基的氧化效应下, 容易反应生成多环芳烃的衍生物^[4], 其中烷基多环芳烃 (alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons, A-PAHs) 和硝基多环芳烃 (nitro polycyclic aromatic hydrocarbons, N-PAHs) 是两类典型的多环芳烃衍生物, 并且由于其具有更强的毒性以及在生物体内同样具有富集性而逐渐被广泛关注^[5]。

截至目前, 河口及海洋环境中有关 P-PAHs 的研究报道较多, 而有关其衍生物的报道仍非常有限。欧冬妮^[6]报道长江口滨岸沉积物中 PAHs 的浓度达到 1807 ng/g(dw), 近陆源输入的特征非常明显; Wang 等^[7]报道的长江口表层沉积物中 PAHs 的浓度范围为 27.2 ~ 621.6 ng/g(dw), 并且从北向南呈现明显的增加趋势; 黄芳等^[8]报道的东海沉积物中 PAHs 的浓度范围为 8.2 ~ 180.2 ng/g(dw), 并且自西向东浓度出现递减的趋势。以上结果表明, 河口区域是 PAHs 向海输

出的主要通道之一。目前, 有关多环芳烃衍生物的报道较多地集中在大气方面, 并且发现衍生物可以随着颗粒的沉降进入水体和沉积物环境^[9]。丁家琪等^[9]对海洋多环芳烃及其衍生物的总结发现, P-PAHs 与 A-PAHs 在海洋中的浓度占比相当, 但 N-PAHs 的来源与 P-PAHs 和 A-PAHs 的差异比较显著。因为烷基基团和硝基基团的引用, 多环芳烃衍生物的理化性质与 P-PAHs 存在一定的差异^[10]。因此, 系统地研究 PAHs 及其衍生物在环境中的赋存状态可以更好地理解其在环境中的迁移行为及归趋。

长江口-杭州湾是长三角经济区的核心区域, 经济发展程度较高, 人口密度和人类活动强度较大, 受长江、钱塘江、甬江等河流入海污染的影响比较显著, 同时工业、养殖、市政等排污对海洋环境质量影响的压力不容乐观, 因此, 围绕该区域开展典型持久性有毒物质的陆海交接环境行为具有典型的代表性^[11]。本研究以长江口-杭州湾近岸海域为研究区域, 对表层沉积物和柱状沉积物中 16 种 P-PAHs、12 种 A-PAHs 以及 10 种 N-PAHs 的浓度水平、时空特征和来源进行深入探讨, 以期弄清长江口-杭州湾沉积环境中多环芳烃及其衍生物的赋存特征, 为进一步评估典型河口-海湾区域有机污染物的环境迁移与归趋提供基础数据和科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与保存

长江口-杭州湾区域不同类型样品的采样站

位如图1所示, 采样时间为2022年8月(丰水期)。其中, 表层沉积物样品30份, 柱状沉积物点位1个。表层沉积物样品采用表层采泥器采集(表层2 cm), 柱状沉积物样品采用重力采泥器采集(长度1.35 m, 按5 cm每层进行分样, 共计27层)。表层沉积物样品采用棕色广口瓶封装, 于-20℃条件下运输至实验室, 冷冻干燥后研磨过60目筛。柱状沉积物样品在船上切割, 其保存、干燥和研磨步骤与表层沉积物样品一致。

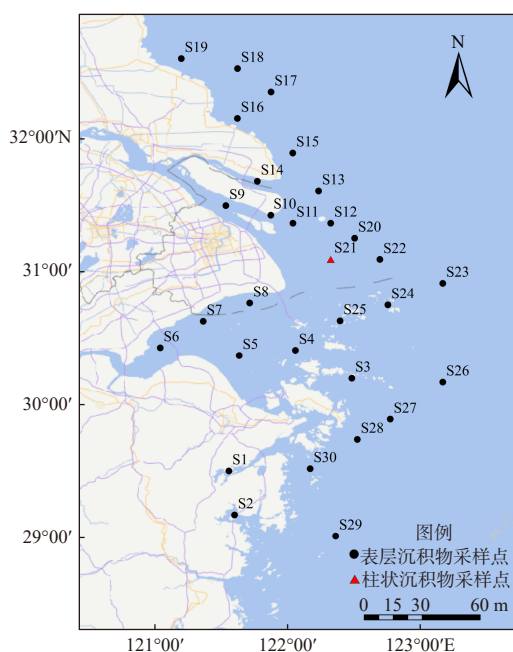


图1 采样站位

Fig. 1 Schematic diagram of sampling sites

1.2 仪器与试剂

多环芳烃及其衍生物采用气相色谱质谱法进行定量分析(Agilent 6890/5975B, 配EI源, 用于P-PAHs和A-PAHs定量; Agilent 7980A/5975C, 配CI源, 用于N-PAHs定量), 色谱程序升温及质谱参数参见实验室前期的研究基础^[12]。

实验用试剂(正己烷、二氯甲烷、丙酮)均为农残级(美国, TEDIA公司); 无水硫酸钠、硅胶(100~200目)、中性氧化铝(100~200目)均购自国药公司(中国, 上海), 硅胶和中性氧化铝使用前于450℃烘烤4 h。EPA16种组分PAHs混合标准溶液购自AccuStandard公司(美国); 12种A-PAHs标准溶液购自Dr. Ehrenstorfer公司(德国), 具体化合物包括: 2-甲基萘、1-甲基

萘、2,6-二甲基萘、1,3-二甲基萘、2,3,5-三甲基萘、2-甲基菲、2-甲基蒽、1-甲基菲、1-甲基蒽、1-甲基荧蒽、1-甲基芘和6-甲基蒽; 10种N-PAHs标准溶液购自AccuStandard公司(美国), 具体化合物包括: 1-硝基萘、2-硝基萘、1,5-二硝基萘、1,3-二硝基萘、1,8-二硝基萘、3-硝基二苯并呋喃、5-硝基菲、2-硝基菲、9-硝基菲和3-硝基菲; 替代内标(d_8 -萘、 d_{10} -二氢萘、 d_{10} -菲、 d_{12} -蒽、 d_{12} -芘)和进样内标(d_{14} -三联苯)购自Cambridge Isotope Laboratories公司(美国)。

1.3 样品处理与分析

称取10.0 g研磨的表层沉积物干样于离心管中, 加入10 μ L替代内标以及50 mL正己烷和丙酮的混合液($V:V=1:1$), 浸泡过夜后超声萃取30 min。相同步骤萃取两次, 离心后合并上清液转移至鸡心瓶中, 旋蒸至1~2 mL待净化。样品采用复合层析柱净化(内径1.0 cm, 长30 cm), 复合层析柱采用干法填装, 从下到上依次是2 g无水硫酸钠、8 g硅胶、5 g中性氧化铝、2 g无水硫酸钠。上样前用25 mL正己烷活化层析柱, 上样后用60 mL正己烷和二氯甲烷淋洗液($V:V=1:1$)淋洗, 收集淋洗液并浓缩至近干, 用柔和的氮气浓缩至50 μ L, 加入10 μ L进样内标, 涡旋震荡后冷藏保存, 待测。

柱状沉积物样品采用 ^{137}Cs 进行定年。称取约5 g干燥研磨后的样品, 采用 γ 谱仪(美国ORTEC公司生产的GMX30P-A高纯Ge同轴探测器)直接测量的方法测定 ^{137}Cs 含量, 来确定沉积物的沉积年代。

1.4 质量保证和质量控制

样品在采集与实验室分析过程中均采取严格的质量控制措施, 包括现场空白、溶剂空白以及实验室空白, 每批次10个样本设置一个程序空白样和一个平行样。质控定量结果表明, 除少量萘略高于方法检出限(比例低于总样品数量的5%), 其余目标化合物均低于方法检出限, 平行样的相对标准偏差小于15%。仪器的方法检出限采用空白实验背景信号的3倍标准偏差计算, 其中P-PAHs和A-PAHs的方法检出限均为0.01~0.04 ng/g(dw), N-PAHs的方法检出限为0.01~0.21 ng/g(dw)。所有样品和空白中标准

替代内标 d_8 -萘、 d_{10} -二氢萘、 d_{10} -菲、 d_{12} -蒽、 d_{12} -花 的回收率分别为 46.7%~73.2%(RSD : 17.3%)、65.2%~93.8%(RSD : 9.8%)、55.7%~93.5%(RSD : 9.6%)、72.1%~98.8%(RSD : 9.4%) 和 69.5%~95.3%(RSD : 7.4%)。文中给出的数据均已经过回收率校正。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 及其衍生物的浓度特征

长江口-杭州湾表层沉积物中 $\Sigma_{16}P$ -PAHs 的浓度为 13.1~300 ng/g(dw), 平均值为 108 ng/g(dw)。该结果与张晨晨等^[13]报道的长江口 $\Sigma_{16}PAHs$ 浓度相当(9.75~292 ng/g, dw), 略低于 Wu 等^[14]报道的杭州湾的浓度水平 [(343 ± 179) ng/g, dw] 以及 Stoichev 等^[15]报道的长江武汉段表层沉积物中 $\Sigma_{16}PAHs$ 的浓度水平(5.90~2.93×10³ ng/g, dw)。与国内外其他河口、海湾相比, 长江口-杭州湾表层沉积物中 PAHs 的浓度整体上处于中等水平^[16]。

表层沉积物中 $\Sigma_{12}A$ -PAHs 的浓度范围为 6.61~46.6 ng/g(dw), 平均值为 24.2 ng/g(dw), 该结果明显低于 Yuan 等^[17]报道的珠江口、大亚湾和南海北部表层沉积物中 $\Sigma_{29}A$ -PAHs 的浓度水平(分别为 115~766 ng/g, dw、127~354 ng/g, dw 和 200~272 ng/g, dw)以及 Wang 等^[18]报道的大连湾表层沉积物中 $\Sigma_{20}A$ -PAHs 的浓度水平(平均值 78.3 ng/g, dw), 但明显高于我国南黄海

表层沉积物 $\Sigma_{16}A$ -PAHs 的浓度水平(0.20~3.63 ng/g, dw)^[19]。

表层沉积物中 $\Sigma_{10}N$ -PAHs 的浓度范围为 2.26~13.8 ng/g(dw), 平均值为 7.02 ng/g(dw), 该结果低于 Kong 等^[20]报道的太湖表层沉积物中 $\Sigma_{15}N$ -PAHs 的浓度水平(54.5~188 ng/g, dw)以及太湖主要河流表层沉积物中的浓度水平(22.9~96.5 ng/g, dw)^[21]。目前, 尚未检索到该区域沉积物中有关 N-PAHs 的报道。

表层沉积物中 PAHs 及其衍生物总体上表现为 $\Sigma_{16}P$ -PAHs> $\Sigma_{12}A$ -PAHs> $\Sigma_{10}N$ -PAHs, 平均值的浓度比例为 14.8:3.3:1, 这与 Zhang 等^[10]报道的东海及南黄海水体中三者的浓度分布大致相当。从空间分布特征可以发现(图 2), 三者的浓度整体呈现从湾口到近岸海域逐渐稀释的趋势, 但 P-PAHs 和 A-PAHs 在湾口内的浓度梯度变化不明显, 这主要是由于杭州湾内相对较浅, 潮汐效应和再悬浮现象明显, 两类 PAHs 在颗粒物吸附机制下进行长时间的迁移, 进而导致浓度在空间上的趋同现象。N-PAHs 的空间分布特征与 P-PAHs 和 A-PAHs 略有不同, 浓度较高的区域主要分布在上海市东部和南部沿岸区域。大多数 N-PAHs 主要来自化石燃料的不完全燃烧和热解, 以及大气和光照反应形成的二级衍生物^[22], 上海是长三角经济和社会发展程度最高的城市, 燃油的消耗以及城镇污水的排放可能导致 N-PAHs 的增加^[23]。此外, 位于浙江外部海

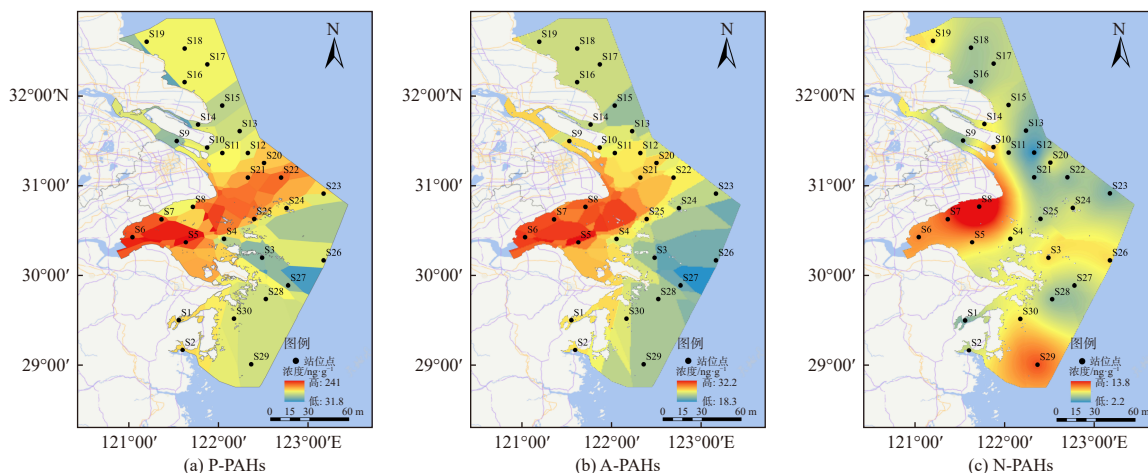


图2 表层沉积物中 PAHs 及其衍生物的空间分布

Fig. 2 Spatial distributions of PAHs and their derivatives in surficial sediments

域 S29 点位的 N-PAHs 浓度偏高, 可能是受洋流的影响上游沿岸及近岸的输入对该点位产生一定的影响。

为进一步研究 PAHs 及其衍生物三者之间的来源与传输途径, 分别对 3 类物质两两之间进行相关性分析。结果显示, P-PAHs 与 A-PAHs、A-PAHs 与 N-PAHs 之间表现出显著的正相关性 ($\Sigma_{16}\text{P-PAHs}$ vs $\Sigma_{12}\text{A-PAHs}$: $r = 0.78$, $p < 0.01$; $\Sigma_{12}\text{A-PAHs}$ vs $\Sigma_{25}\text{N-PAHs}$: $r = 0.57$, $p < 0.01$), 但 P-PAHs 与 N-PAHs 的相关性不显著 ($r = 0.17$, $p > 0.05$)。这主要是由于 P-PAHs 与 A-PAHs 往往具有相同的来源以及传输方式, 并且其环境行为具有很高的相似性, 而 N-PAHs 的来源相对 P-PAHs 和 A-PAHs 具有一定的局限性, 并且随着极性基团的引入, 化合物的理化性质变异较大, 从而导致其环境行为和空间分布特征存在差异^[10]。

2.2 PAHs 及其衍生物的沉积变化特征

柱状沉积物中 $\Sigma_{16}\text{P-PAHs}$ 的浓度范围为 28.9 ~ 252 ng/g(dw), 平均值为 53.8 ng/g(dw), 其浓度范围与陈志强等^[24]报道的湛江湾 $\Sigma_{16}\text{P-PAHs}$ 的浓度范围大致相当 (8.55 ~ 338 ng/g, dw), 略低于周俊丽等^[25]报道的长江河口的浓度范围 (25.4 ~ 567 ng/g, dw), 但显著高于高苑等^[26]报道的南海北部 $\Sigma_{16}\text{P-PAHs}$ 的浓度范围 (8.58 ~ 17.5 ng/g, dw)。此外, $\Sigma_{12}\text{A-PAHs}$ 和 $\Sigma_{10}\text{N-PAHs}$ 的浓度范围分别为 8.13 ~ 28.5 ng/g(dw) 和 2.94 ~ 13.5 ng/g(dw), 平均值分别为 12.9 ng/g(dw) 和 7.40 ng/g(dw)。需要指出的是, 截至目前, 国内外有关柱状沉积物中 A-PAHs 和 N-PAHs 的研究报道仍十分有限。

柱状沉积物中 3 类多环芳烃的垂向变化特征如图 3 所示, 其中, $\Sigma_{16}\text{P-PAHs}$ 和 $\Sigma_{12}\text{A-PAHs}$ 的浓度整体上呈现随深度降低而升高的趋势, 该结果与周俊丽等^[25]报道的长江河口柱状沉积物中 P-PAHs 的变化特征相似。长江口沉积速率的研究结果表明, 长江入海口不同区域和年份的沉积速率差异比较显著, 本研究的采样点位于南曹口的东南端、浑浊带的南侧, 受河流冲刷沉积的影响相对较小^[26]。因此, 本研究以具有显著时间影响的年代为区分点进行沉积速率的赋值, 其

中 2003 年以后以长江三峡蓄水为节点, 沉积速率为 1.0 cm/a, 其他年份与王安东等^[27]采用放射性核素 ^{137}Cs 方法的沉积速率研究结果相似。由图 3 可以看出, 20 世纪 80 年代以后, 随着改革开放的推进和经济社会的发展, 燃油和燃煤的活动加剧, 沉积物中 PAHs 的增加趋势相对比较明显, 而 2003 年以后, 随着三峡工程正式开始蓄水, 长江口悬浮泥沙入海量显著降低, 进而导致 PAHs 浓度降低^[27]。

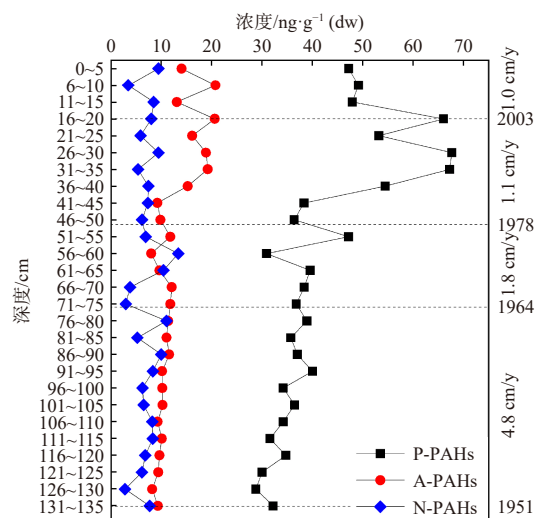


图3 PAHs 及其衍生物的垂向分布特征

Fig. 3 Vertical distribution characteristics of PAHs and their derivatives

2.3 PAHs 及其衍生物的污染模式

P-PAHs 和 A-PAHs 不同环数的三角分布特征如图 4 所示。其中, P-PAHs 低环的占比为 7% ~ 86%, 平均值为 45.1%, 五环以上的占比为 12% ~ 71%, 平均值为 45.9%, 该结果与黄芳等^[8]报道的东海表层沉积物中的占比基本一致 (低环平均 26%, 高环 49%), 但低环的占比略微偏高。2 环和 3 环 PAHs 主要来源于石油污染以及汽车尾气的排放, 5 环及 6 环高分子量的 PAHs 主要来自化石燃料的不完全燃烧, 长江口及近岸海域与东海近海海域高、低环占比的差异可能与 PAHs 的来源不同有关, 近岸的区域受陆源输入的影响更大, 因此低环和中环的占比在河流输入和海水交换作用的影响下相对偏高; 而离岸相对较远的近海海域, 大气颗粒物的沉降贡献相对明显, 因而高环的占比略微偏高。此外, 长江口及

杭州湾周边港口密集, 船只运输繁忙, 这在一定程度上可能增加石油类物质泄漏的概率, 进一步导致海水中低环和中环的相对占比偏高^[28]。

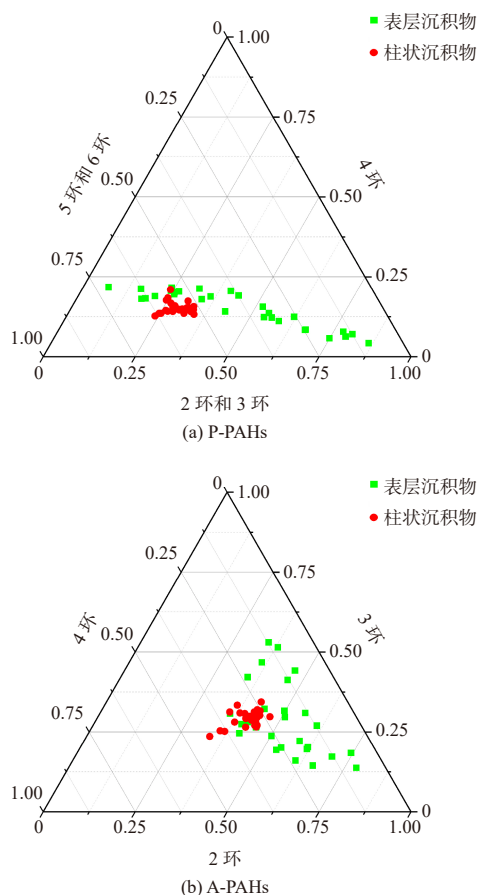


图4 多环芳烃及其衍生物的三相分布

Fig. 4 Triangular figure of PAHs and their derivatives

A-PAHs 主要集中在 2 ~ 4 环, N-PAHs 主要集中在 2 环和 3 环, 而截至目前, 有关沉积物中 N-PAHs 的报道仍非常有限, 因此, 本研究仅对 P-PAHs 和 A-PAHs 的污染模式进行对比研究。此外, 为便于比较 A-PAHs 的分布特征, 分别采用 2 环、3 环、4 环的单体进行三角分布研究。结果显示, A-PAHs 的 2 环占比为 63% ~ 74%, 3 环占比为 18% ~ 53%, 4 环占比为 9% ~ 47% (图 4b), 该结果与 Lian 等^[29] 报道的上海降尘中的 A-PAHs 的占比存在一定的差异, 这可能是因为降尘进入海洋以后出现了二次分配现象。此外, 甲基萘是 A-PAHs 中占比最高的单体 (平均占比达 49.6%), 这与石油源的排放特征相似, 说明该区域海水中可能存在石油源的输入^[30]。

2.4 PAHs 的来源解析

PAHs 主要来自化石燃料 (如煤和石油)、生物物质的不完全燃烧 (燃烧源) 以及石油产品的泄漏 (石油源) 等, 而特征比值法是定性判断多环芳烃来源的常用手段^[31]。FI/(FI+Pyr) 和 InP/(InP+BghiP) 绝大多数大于 0.5, 说明沉积物中 PAHs 主要来自化石燃烧, 结合区域的经济特征, 可以进一步推断主要来自煤炭的燃烧^[32]。长江口-杭州湾沉积物中特征单体的比值如图 5 所示, 除个别点位的比值小于 0.1 外, 大部分点位的 Ant/(Phe+Ant) 大于 0.1, 其中有 8 个点位的比值接近 0.1, 说明该区域燃烧源是主要的污染源, 但部分海域可能存在石油源的输入^[33]。

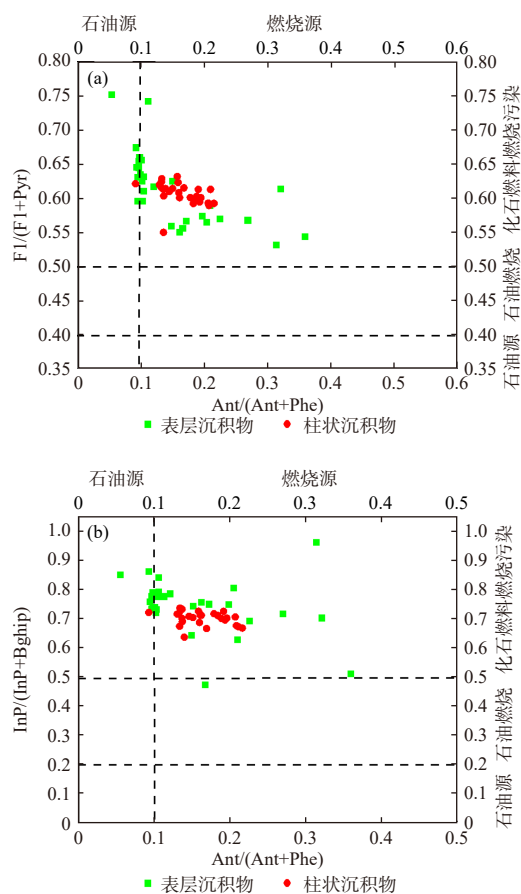


图5 特征化合物的双比值

Fig. 5 Double ratio plot of characteristic compounds

柱状沉积物中 82% 样品的 Ant/(Phe+Ant) 大于 0.1, 所有样品的 FI/(FI+Pyr) 均大于 0.5, 进一步说明该区域 PAHs 历史的污染主要来源于化石燃烧, 但需要说明的是, 两个比值随深度的增

加均未表现出明显的趋势特征,这也说明河口区域的沉积过程是一个复杂的过程。

3 结论

(1)长江口-杭州湾海域表层沉积物中 $\Sigma_{16}\text{P-PAHs}$ 、 $\Sigma_{12}\text{A-PAHs}$ 和 $\Sigma_{10}\text{N-PAHs}$ 浓度平均值分别为 108 ng/g(dw)、24.2 ng/g(dw)和 7.02 ng/g(dw),与国内外其他调查海区相比,P-PAHs、A-PAHs和N-PAHs的污染整体处于中等水平。

(2)柱状沉积物中目标物浓度的时间变化规律显示,自20世纪50年代至21世纪初,P-PAHs和A-PAHs的污染呈波动增长之势,之后显著降低,这可能与改革开放后长三角经济社会的快速发展及三峡大坝蓄水拦截相关。

(3)PAHs及其衍生物的污染模式以及来源解析表明,长江口-杭州湾海域表层沉积物中PAHs及其衍生物主要来自化石燃料燃烧,同时也可能受到周边船舶活动和石油类物质泄漏输入的影响。

参考文献:

- [1] DUDHAGARA D R, RAJPARA R K, BHATT J K, et al. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in historically contaminated surface sediments at Bhavnagar coast, Gujarat, India[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 213: 338-346.
- [2] RIBES A, GRIMALT J O, GARCÍA C J T, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in mountain soils of the subtropical Atlantic[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(3): 977-987.
- [3] LI W L, PARK R, ALEXANDROU N, et al. Multi-year analyses reveal different trends, sources, and implications for source-related human health risks of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in the canadian great lakes basin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(4): 2254-2264.
- [4] KRZYSZCZAK A, CZECH B. Occurrence and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives in environmental matrices[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 788: 147738.
- [5] COLLINS J F, BROWN J P, ALEXEEFF G V, et al. Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1998, 28(1): 45-54.
- [6] 欧冬妮. 长江口滨岸多环芳烃(PAHs)多相分布特征与源解析研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2007.
- [7] WANG C L, ZOU X Q, GAO J H, et al. Pollution status of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Yangtze River Estuary and its adjacent coastal zone[J]. *Chemosphere*, 2016, 162: 80-90.
- [8] 黄芳, 黄亮, 张国森. 东海表层沉积物中多环芳烃的分布特征及来源解析[J]. *地球与环境*, 2018, 46(1): 50-58.
- [9] 丁家琪, 罗丽娟, 栾天罡. 海洋多环芳烃及其衍生物的污染特征和来源分析[J]. *环境化学*, 2023, 42(3): 893-903.
- [10] ZHANG L H, MA Y X, CAI M H, et al. Chemodynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons and their alkylated and nitrated derivatives in the Yellow Sea and East China Sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(48): 20292-20303.
- [11] 陈耀辉, 刘守海, 何彦龙, 等. 近30年长江口海域生态系统健康状况及变化趋势研究[J]. *海洋学报*, 2020, 42(4): 55-65.
- [12] 康欣媛, 王国文, 丁小璘, 等. 莱州湾大气颗粒相中多环芳烃及其衍生物的赋存特征[J]. *海洋环境科学*, 2022, 41(1): 113-121.
- [13] 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.
- [14] WU Y Y, ZHANG Z M, HUANG W, et al. Environmental profile, potential sources, and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in a typical coastal bay and outer bay area[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(31): 77757-77770.
- [15] STOICHEV T, MUCHA A P, BERNABEU A, et al. Buried and surface oil degradation—Evaluating bioremediation to increase PAHs removal through linear mathematical models[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 189: 114727.
- [16] 马涛, 孔继婕, 韩孟书, 等. 环境中硝基多环芳烃的污染现状及其毒性效应研究进展[J]. *环境化学*, 2020, 39(9): 2430-2440.
- [17] YUAN K, WANG X W, LIN L, et al. Characterizing the parent and alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons in the Pearl River Estuary, Daya Bay and northern South China Sea: Influence of riverine input[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 199: 66-72.
- [18] WANG Y, LIU X, CONG Y, et al. Use of QSAR and SSD methods on deriving predicted no-effect concentrations in seawater and sediment for ten individual parent- and alkyl-PAHs and a case study on the assessment of their ecological risks from the Dalian Bay, China[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2020, 39(12): 95-105.
- [19] LIN Y X, DENG W, LI S Y, et al. Congener profiles, distribution, sources and ecological risk of parent and alkyl-PAHs in surface sediments of Southern Yellow Sea, China[J]. *Science*

- of the Total Environment, 2017, 580: 1309-1317.
- [20] KONG J J, HAN M S, CAO X Y, et al. Sedimentary spatial variation, source identification and ecological risk assessment of parent, nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in a large shallow lake in China[J]. Science of the Total Environment, 2023, 863: 160926.
- [21] KONG J J, MA T, CAO X Y, et al. Occurrence, partition behavior, source and ecological risk assessment of nitro-PAHs in the sediment and water of Taige Canal, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 124: 782-793.
- [22] TANG N, HATTORI T, TAGA R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(32): 5817-5826.
- [23] 王照虎. 长三角地区港口腹地范围演化及协调发展研究[D]. 南京: 南京财经大学, 2023.
- [24] 陈志强, 赵利容, 刘贝贝, 等. 湛江湾柱状沉积物n-alkanes和PAHs组合分子特征及其环境指示作用[J]. 海洋学报, 2016, 38(8): 115-123.
- [25] 周俊丽, 李 霁, 刘征涛. 长江河口沉积物柱状样中多环芳烃沉积记录分析[J]. 环境化学, 2013, 32(6): 1098-1099.
- [26] 高 苑, 夏 嘉, 司徒嘉杰, 等. 南海北部近海柱状沉积物多环芳烃组成及来源分析[J]. 广东海洋大学学报, 2021, 41(2): 111-116.
- [27] 王安东, 潘少明, 张永战, 等. 长江口水下三角洲现代沉积速率[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2010, 30(3): 1-6.
- [28] BUDZINSKI H, JONES I, BELLOCQ J, et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary[J]. Marine Chemistry, 1997, 58(1/2): 85-97.
- [29] LIAN J J, REN Y, CHEN J M, et al. Distribution and source of alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Shanghai, China: the effect on the coastal area[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2008, 11(1): 187-192.
- [30] 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.
- [31] BAUMARD P, BUDZINSKI H, MICHON Q, et al. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean sea from mussel and sediment records[J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 1998, 47(1): 77-90.
- [32] 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.
- [33] RAVINDRA K, WAUTERS E, VAN GRIEKEN R. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the trans-boundary movement of the air masses[J]. Science of the Total Environment, 2008, 396(2/3): 100-110.

(本文编辑: 胡莹莹)