

渤、黄海近海水体中芳香族有机化合物的 分子识别和风险评估

吴玉玲¹, 付瑜^{1,2}, 张瑞², 押森磊²

(1.南京信息工程大学 海洋科学学院, 江苏 南京 210044; 2.华东师范大学 河口海岸学国家重点实验室, 上海 200241)

摘要:传统上,有关芳香族有机化合物 (aromatic organic compounds, AOCs) 赋存特征、迁移传输行为和潜在生态风险评估的研究,往往关注美国环境保护署于 20 世纪提出的 16 种优先控制母体多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 然而越来越多的研究表明,包括 PAHs 衍生物在内的 AOCs 具有更强的毒性效应。鉴于环境介质中 AOCs 分子组成的复杂性,本文依托具有较强色谱分离能力的全二维气相色谱-飞行时间质谱 (comprehensive two-dimensional gas chromatography- time of flight mass spectrometry, GC×GC-TOFMS), 筛选并初步建立我国近海海水中 AOCs 分子组成高通量数据库,进而对渤、黄海近岸水体中 AOCs 的组成特征、空间分布、季节差异及其潜在水生生态风险进行初步研究。通过解析海水有机提取物的 GC×GC-TOFMS 谱图发现,渤、黄海近海表层水体中 AOCs 的分子数量占半挥发性有机化合物的 50% 以上。其中筛选出的 79 种 AOCs 表现出秋季最高、春季次之、夏季最低的季节差异特征,其平均总浓度分别为 (2238±86) ng/L、(1266±486) ng/L 和 (1064±826) ng/L。在空间分布上,渤海湾近海表层水体中 AOCs 的浓度高于黄海,陆源输入强度和海水环流驱动等因素调控海水 AOCs 的时空异质性。进一步运用危险熵值 (hazard quotients, HQs) 和苯并 [a] 芘等效风险 (BaP equivalent risk, BaPE) 两种模型分别评估了 AOCs 的潜在水生生态风险。评估结果表明,相较于母体 PAHs, 将 79 种 AOCs 全部纳入评估模型的水生生态风险显著增加。本研究建立的 AOCs 分子鉴定和高通量数据库对于正确认识人类活动排放 AOCs 对海洋生态的潜在影响具有参考意义。

关键词:芳香族有机污染物; 监测清单; 渤、黄海; 表层海水; 时空分布; 生态风险

中图分类号:X131

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2024)06-0898-11

Molecular identification and risk assessment of aromatic organic compounds in offshore waters of Bohai and Yellow Seas

WU Yuling¹, FU Yu^{1,2}, ZHANG Rui², YA Miaolei²

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

Abstract: Traditional studies on the occurrence, transport behavior and potential ecological risk of aromatic organic compounds (AOCs) often focus on the 16-priority controlled polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) proposed by the United States Environmental Protection Agency (EPA) in the last century. However, more and more studies have shown that AOCs have stronger toxic effects compared with priority-controlled PAHs. In view of the complexity of AOCs molecular composition in environmental media, this study relies on

收稿日期:2024-02-07, 修订日期:2024-04-24

基金项目:国家自然科学基金项目 (42277244, 42007319)

作者简介:吴玉玲 (1985—), 女, 湖北武汉人, 副教授, 博士, 主要研究方向为环境有机地球化学, E-mail: ylwu@nuist.edu.cn

comprehensive two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS) with stronger chromatographic separation capability to screen and initially establish a high-throughput database of AOCs molecular composition in offshore seawater in China. The composition characteristics, spatial distribution, potential aquatic ecological risks and their seasonal differences of AOCs in the Bohai Sea and the Yellow Sea were studied. By analyzing the GC×GC-TOFMS spectra of organic extracts from seawater, it was found that AOCs accounted for more than 50% of semi-volatile organic molecules in the surface water of the Bohai Sea and the Yellow Sea. The 79 AOCs showed the highest concentration in autumn, followed by spring, and the lowest concentration in summer. The average total concentration was (2238 ± 86) ng/L, (1266 ± 486) ng/L and (1064 ± 826) ng/L, respectively. In terms of spatial distribution, the concentrations of AOCs in the surface waters of Bohai Bay is significantly higher than that in the Yellow Sea. The spatial and temporal heterogeneity of AOCs is regulated by the intensity of land-based input and the drive of sea circulation. The potential aquatic ecological risk of AOCs was further evaluated based on hazard quotient (*HQs*) and Benzo[a]pyrene equivalent risk (BaPE) models respectively. The evaluation results showed that the aquatic ecological risk was significantly increased when 79 AOCs were included in the evaluation model compared to the parent PAHs. The molecular identification of AOCs and the high-throughput database established in this study are of reference significance for understanding the potential ecological impacts of AOCs emitted by human activities.

Key words: aromatic organic compounds; monitoring list; Bohai and Yellow Seas; surface seawater; spatial and temporal distribution; ecological risk

近海是水圈、生物圈和大气圈等圈层的典型交汇区域, 区域内各类活动剧烈、物质交换频繁^[1]。全球三分之二的特大城市位于近海地区^[2], 使得近海海域接纳了大量人类排放的各种污染物, 其中包括以多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)为代表的芳香族有机化合物(aromatic organic compounds, AOCs)。陆架近海是连接开阔大洋和大陆的重要中间区域, 是有机物在海洋和陆地间“源-汇”交换的重要缓冲地带^[3]。作为人类活动对生态环境影响最剧烈的区域, 近海成为人类排放污染物的重要“汇”, AOCs等污染物通过直接排放、河流输入和海-气交换等方式进入近海水体^[4]。这些污染物会迅速参与到“水体-颗粒物”的界面分配过程当中, 在水动力因素影响下, 一部分污染物随着颗粒物逐渐沉积埋藏^[5], 另一部分被生物吸收富集^[6], 或随水团传输至其他区域, 因此近海也间接成为污染物向开阔海洋传输的释放“源”^[7]。

渤、黄海是中国最早开展海洋有机污染调查的海域之一^[8]。渤海为半封闭陆架浅海, 平均水深为 18 m, 其水体自净能力和环境承载力相对较弱; 黄海是我国重要的西太平洋边缘海之一, 其沿岸经济较为发达。渤、黄海区域以石油泄

漏、工业排污和渔业捕捞为主的人类活动使得大量 AOCs 排入渤、黄海近海水体^[9-10]。随着石油化工和焦化等行业迅速发展, 化石和生物质等有机燃料(如石油、煤炭和木材等)的消耗量显著增加, 大量 AOCs 被排放到自然环境中, 给生态环境造成了巨大的压力^[11-12]。美国环境保护署于 20 世纪提出的 16 种优控母体 PAHs 作为 20 世纪 70 年代易检测、易量化和易评估的代表性污染物, 其分布、含量、分配规律和毒理效应得到了广泛研究^[13-15]。由于人类对生态环境的影响不断增加, 排放至环境中的芳烃类化合物种类也愈加复杂。随着科学研究的不断深入以及我国对海洋环境保护要求的不断提高^[16], 针对 AOCs 的研究已经不能局限于优控母体 PAHs 等传统污染物。然而, 针对其他含氮、硫、氧及烷基化 PAHs 等各类芳香族衍生物的环境赋存特征研究却十分匮乏^[17]。已有研究证实, 部分烷基化芳烃类物质的毒性要高于非烷基化同系物, 且烷基化芳烃易转化为羟基化衍生物^[18]。其他种类的 AOCs 也因具有更复杂的转化途径^[19-22]和更强的生态毒理效应^[23-24]迫切需要更加深入的研究。

由于环境样品的基质复杂性以及 AOCs 在环境中的转化途径具有多样性^[25], 对 AOCs 进

行分子识别和定量存在困难。常规的气相色谱质谱联用手段已经难以满足对复杂环境基质中 AOCs 的高通量识别^[26]。鉴于此,本研究利用具有高色谱分离能力的全二维气相色谱-飞行时间质谱(comprehensive two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry, GC×GC-TOFMS),大大提高了对 AOCs 的识别和鉴定能力,同时针对渤、黄海水体中 AOCs 的分子组成进行高通量筛查,建立了适用于渤、黄海水体的更加全面的 AOCs 监测清单;进一步研究渤、黄海近海表层水体中 AOCs 的空间变化及季节差异特征;并基于扩大的 AOCs 监测清单,全面评估渤、黄海水体中残留 AOCs 的潜在生态风险。本研究建立的 AOCs 分子鉴定和高通量数据库对于正确认识人类活动排放的 AOCs 对海洋生态的潜在影响具有参考意义。

1 材料与方法

1.1 海水的采集和有机提取

分别于 2022 年 4 月(春季)、8 月(夏季)和 10 月(秋季)搭载“蓝海 101”科考船在渤、黄海

沿岸采集表层海水,采样站位信息见表 1。利用 CTD 采水器采集表层海水(深度为 2 m)并转移至预清洗的 20 L Nalgene 聚四氟乙烯内涂层的高密度聚乙烯水桶中,每个站位采样体积为 8~20 L。利用直径 142 mm 的 Millipore 不锈钢过滤器和蠕动泵系统过滤海水,海水样品经 450 ℃ 预灼烧的玻璃纤维滤膜(GFF,滤膜孔径为 0.7 μm,直径 142 mm)过滤后,采用 2 套经 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化的 Agilent Bond Elut C18 固相萃取(SPE)小柱(填料 500 mg, 6 mL)进行有机物富集,蠕动泵控制流速约为 5 mL/min,最终将采样后的 GFF 滤膜和 SPE 小柱于-20 ℃ 条件下密闭保存。在实验室,将 SPE 小柱置于低速离心机(3000 r/min)中离心去除小柱内残留水分,然后在 SPE 装置中用 10 mL 体积比为 9:1 的甲醇/二氯甲烷混合溶剂淋洗小柱,以洗脱填料内富集的有机质组分,洗脱液置于 10 mL 洁净玻璃离心管中,并用干燥无水硫酸钠去除残留水分。使用超纯氮气(99.999%)对洗脱液进行氮吹浓缩,用正己烷复溶并转移至 2 mL 棕色样品小瓶中,定容至 600 μL,密封冷冻保存至上机分析。

表 1 渤、黄海沿岸表层海水采样站位信息
Tab.1 Sampling stations of surface seawater in Bohai and Yellow Sea of China

采样站位	经度	纬度	水深/m	采样体积/L			站位描述
				春季	夏季	秋季	
H1	122.30°E	37.71°N	23	12	9.4	20.4	山东半岛北部近岸
H2	121.19°E	37.92°N	18	12	9.1	19.9	山东半岛东北部近岸
H3	122.90°E	36.99°N	27	20	8.9	17.7	山东半岛东部近岸
H4	121.99°E	36.49°N	24	20	10.2	19.5	山东半岛东南部近岸
H5	121.00°E	35.99°N	25	20	9.3	19.1	山东半岛东南部近岸
B1	118.97°E	38.67°N	16	12	9.4	19.6	黄河口东北部
B2	119.40°E	38.08°N	23	12	9.5	19.2	黄河口东部
B3	120.74°E	38.35°N	25	21	9.4	19.3	渤海海峡中部

1.2 GC×GC-TOFMS 分析与数据处理

利用美国 LECO 公司的 GC×GC-TOFMS(型号为 Pegasus 4D)对样品中的芳香族有机化合物进行测定,优化后 GC×GC 气相条件为:一维色谱柱选用 30 m×0.25 mm×0.25 μm 的 Rxi-5SiMs 柱,二维色谱柱选用 1.8 m×0.15 mm×0.15 μm 的 Rxi-17SiMs 柱,载气为高纯氦气(99.999%),流速

为 1.2 mL/min,进样量为 1 μL,不分流进样,进样口温度为 280 ℃,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 280 ℃。GC 初始温度为 60 ℃,保持 2 min,以 4 ℃/min 升高到 300 ℃,保持 10 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:溶剂延迟时间为 5 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 ~ 750 u, 采集速率为每秒 150 张谱图。AOCs 谱图由 LECO Chroma TOF 4.0 版本软件解析, 质谱数据库为 NIST 2.0 谱库。数据处理方法中主要参数包括一维峰宽(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)。

结合 AOCs 混合标准、NIST 谱库相似度、全二维色谱图的瓦片效应和族分离等特征对 79 种 AOCs 进行定性, 利用 AOCs 混合标准内标法定量。AOCs 混标包括 8 种母体 PAHs (PPAHs)、3 种含硫杂环 PAHs (PASHs)、8 种含氧杂环 PAHs (PAOHs)、7 种含氮杂环 PAHs (PANHs)、17 种氧基 PAHs (OPAHs)、12 种氧基含氧杂环 PAHs (OPAOHs) 及 24 种烷基化 PAHs (APAHs), 详细清单见附表 1^①。AOCs 标准均为 AccuStandard 品牌, 购自百灵威公司, 纯度大于 95%, 均溶于甲苯。

1.3 质量控制与保证

现场采样、实验室样品预处理和数据分析遵循严格的质量控制流程。以 8 L 超纯水进行基质加标(氘代 PAHs 回收率指示物)实验, 设置 6 组平行, 经过与样品相同的处理和测试程序后得到加标回收率为 73.7% ~ 126.3%。将基质空白中 PAHs 的 3 倍标准偏差并经采样量(以 8 L 的海水体积参与计算)折算后的值作为前处理过程的方法检出限, 结果表明, 海水中 PAHs 的方法检出限为 0.014 ~ 0.064 ng/L。

2 结果与讨论

2.1 渤、黄海表层水体中 AOCs 分子组成高通量数据库的建立

2.1.1 半挥发性有机物的分子组成特征

海水有机提取物经过 GC×GC-TOFMS 检测后, 获取所有样品的全扫描谱图数据, 依托 Chroma TOF 4.0 解析软件, 针对信噪比、保留时间和谱库匹配度等条件, 对谱图信息进行逐步解析, 具体流程如图 1 所示。根据分子特征结构对

初步处理后的有机分子进行分类, 从整体上分析海水有机提取物半挥发性有机分子组成特征; 进一步依据谱库相似度(匹配度)对有机物分子进行分级, 确定不同匹配相似度中各类化合物的组成, 结合样品季节信息, 根据峰面积和峰数量等特征, 解析不同季节半挥发性有机分子的组成及浓度差异。除依据现有标准品确定 AOCs 的筛查清单外, 本研究筛选部分谱库相似度大于 800 的化合物列入补充清单, 通过对标准化合物确定性和定量, 以及补充化合物的半定性和半定量, 获取渤、黄海近海水体中的 AOCs 组成及浓度信息, 进而对渤、黄海近海水体 AOCs 进行时空赋存特征和潜在生态风险分析。

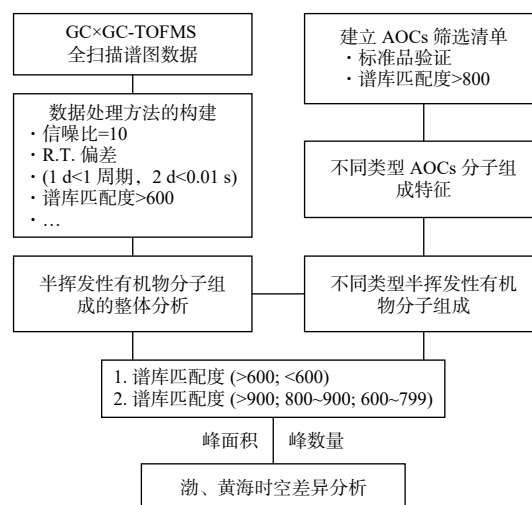


图 1 GC×GC-TOFMS 谱图中半挥发性有机物的分子组成解析流程

Fig. 1 Flow chart of molecular composition of semi-volatile organic compounds by GC×GC-TOFMS

本研究以位于黄河口的 B2 站位为例, 对 GC×GC-TOFMS 解析出的半挥发性有机物的分子组成特征及季节差异进行分析。如表 2 所示, 春季、夏季和秋季黄河口表层海水中谱库相似度大于 600(可以反映表层海水中化合物的种类丰富程度)的半挥发性有机物分子数量分别为 3127 个、1964 个和 3194 个, 在总半挥发性有机物分子数量中占比分别为 35%、26% 和 30%。在 3 个季节的黄河口海水中, 春季和秋季的化合物丰富程度相当, 而夏季的化合物数量远低于

① 数据资料登录本刊网站获取

春、秋两季(表 2)。峰面积之间的对比一定程度上可以反映季节间化合物相对浓度的差异。各个季节所有化合物峰面积加和后,秋季总峰面积最高,约为 3.46×10^9 ;春季次之;夏季化合物峰面积最低,约为秋季的 0.75 倍。谱库相似度大于 600 的化合物峰面积中,3 个季节的差异不明显,其中春季的化合物峰面积最高(2.83×10^9),在春季总化合物峰面积的占比为 90%;夏季的化合物峰面积约为春季的 0.8 倍;秋季的峰面积与春季相近。初步推测,春、秋两季的化合物丰富程度和浓度相当,而夏季的化合物丰富程度和浓度在 3 个季节中最低。

表 2 不同季节黄河口表层水体半挥发性有机物的分子数量、峰面积($\times 10^8$)及相对比例(%)

Tab.2 Molecular numbers, peak areas and proportions of semi-volatile organic compounds in the surface sea water of the Yellow River estuary in three seasons

季节	按照不同谱库相似度(大于600和小于600)进行划分			
	分子数量		峰面积/ $\times 10^8$	
	谱库相似度		谱库相似度	
	>600	<600	>600	<600
春季	3127(35%)	5786(65%)	28.3(90%)	3.1(10%)
夏季	1964(26%)	5526(74%)	21.4(85%)	3.7(15%)
秋季	3194(30%)	7310(70%)	28.0(81%)	6.6(19%)
季节	依据谱库相似度大于600的化合物类别(AOCs及其他)进行划分			
	分子数量		峰面积/ $\times 10^8$	
	AOCs	其他化合物	AOCs	其他化合物
春季	621(20%)	2506(80%)	4.9(17%)	23.4(83%)
夏季	502(26%)	1462(74%)	3.7(18%)	16.4(84%)
秋季	557(17%)	2639(83%)	4.0(14%)	24.0(86%)

除 AOCs 外,质谱解析出的半挥发性有机化合物还包括脂肪烃和单苯环类分子及衍生物等。各季节谱库相似度大于 600 的半挥发性有机化合物中,AOCs 的分子数量和峰面积占比都相对较低(表 2),春季、夏季和秋季的分子数量占比分别仅为 20%、26% 和 17%。3 个季节 AOCs 分子峰面积占比均不足总峰面积的 20%,其中春季和秋季 AOCs 分子数量和峰面积结构类似。夏季 AOCs 分子峰面积占比最高,为 18%,但夏

季 AOCs 分子峰面积偏低,初步推测夏季 AOCs 分子的平均浓度较春、秋两季更低。由于 AOCs 分子的数量和峰面积在谱图中的占比都非常低,这为谱图的解析增加了挑战性和不确定性。因此明确目标物清单,一方面依据标准保留时间和 NIST 谱库匹配,另一方面结合 GC $\times$ GC 特有的“瓦片效应”和“族分离”特性^[27],能够极大地提高化合物分子的识别准确度,实现目标化合物的精确定性、定量。

2.1.2 AOCs 筛选清单的建立

在质谱解析结果置信水平评价体系中,将目标分子与已知标准品的特征碎片、保留时间等信息比对确认的化合物信息有最高的置信水平,可以保证目标分子的准确定性、定量。在质谱解析过程中,除用标准品准确定性和定量的目标化合物,解析软件依据谱库匹配的其他谱库相似度较高的化合物仍包含大量的科学信息^[28]。因此,在已知标准品保留时间的条件下,在解谱过程中依据“瓦片效应”和“族分离”特性,能够为标准品的衍生物及相似结构化合物提供较为准确的定性结果。研究表明,对于无标准品的 AOCs 而言,参考与其保留时间接近且结构相似的标准化合物的质谱响应曲线,能够实现无标准品化合物的半定量化处理^[29-30]。本研究基于 GC $\times$ GC-TOFMS 筛查结果建立了包含 8 种 PPAHs、3 种 PASHs、8 种 PAOHs、7 种 PANHs、17 种 OPAHs、12 种 OPAOHs 及 24 种 APAHs 等共 7 类化合物清单。进一步对春季、夏季、秋季渤、黄海近海表层海水样品进行全组分扫描和鉴定,确定了包含 79 种化合物的 AOCs 在内的目标化合物识别清单,具体见附表 1^①。

2.2 渤、黄海近海表层水体中 AOCs 的赋存特征

春季、夏季和秋季渤、黄海近海表层水体中 79 种 AOCs 的总浓度($\sum_{79} \text{AOCs}$)分别为 512 ~ 1977 ng/L、355 ~ 2829 ng/L 和 2118 ~ 2369 ng/L,浓度平均值分别为 (1266 ± 486) ng/L、(1064 ± 826) ng/L 和 (2238 ± 86) ng/L(表 3)。不同季节渤、黄海近海表层海水中总 AOCs 浓度的显著性差异检验结果表明,渤、黄海表层海水中总

① 数据资料登录本刊网站获取

AOCs 浓度表现出显著的季节性差异($p<0.05$), 秋季总 AOCs 浓度较高, 春季次之, 夏季总 AOCs 浓度最低。渤海海域尤其是黄河口的 AOCs 浓度较高, 夏季黄河口的 AOCs 浓度最高, 为 2830 ng/L。根据《2022 年黄河水资源公报》, 2022 年 7 月—10 月为黄河汛期, 这一时期黄河水量和输沙量明显增加, 大量污染物随之排入近海水体^[31-32], 通过水-颗粒之间的分配进入海水中。

表 3 春季、夏季和秋季渤、黄海近海表层水体中不同类型 AOCs 的浓度(ng/L)和组成(%)
Tab.3 Concentrations (ng/L) and compositions (%) of different types of AOCs in the surface waters of Bohai Sea in spring, summer and autumn

化合物种类	春季			夏季			秋季			
	范围	中值	平均值±标准偏差	范围	中值	平均值±标准偏差	范围	中值	平均值±标准偏差	
浓度	Σ ₈ PPAHs	5.3 ~ 18.2	8.6	10.1±4.6	3.4 ~ 23.2	7.8	8.8±6.6	16.4 ~ 19.1	17.2	17.5±0.9
	Σ ₃ PASHs	2.3 ~ 38.5	5.5	14.6±14.9	2.4 ~ 66.8	6.6	16.4±21.7	32.4 ~ 76.2	50.9	51.8±15.4
	Σ ₈ PAOHs	55.1 ~ 301.2	189.8	192.4±79.2	69.1 ~ 382.8	108.1	161.4±106.0	353.8 ~ 396.4	370.5	372.7±18.9
	Σ ₇ PANHs	0.02 ~ 110.2	26.9	42.0±42.8	0.0 ~ 138.7	43.7	45.9±47.5	86.1 ~ 313.6	224.4	222.4±73.0
	Σ ₁₂ OPAOHs	132.4 ~ 463.3	233.7	262.3±128.4	34.1 ~ 655.6	141.1	221.4±211.6	288.1 ~ 563.0	471.2	447.1±95.2
	Σ ₁₇ OPAHs	109.7 ~ 454.7	274.1	277.0±118.2	63.4 ~ 756.3	146.6	248.5±236.5	395.2 ~ 537.7	481.3	476.1±52.1
	Σ ₂₄ APAHs	171.2 ~ 640.8	510.5	467.3±156.5	182.7 ~ 805.8	283.2	361.6±205.6	537.1 ~ 736.9	668.3	650.4±72.1
	Σ ₇₉ AOCs	512.4 ~ 1977.1	1255.2	1265.7±485.7	355.5 ~ 2829.8	713.1	1064.0±825.4	2118.3 ~ 2368.9	2228.5	2238.1±85.6
相对比例	Σ ₈ PPAHs	0.5% ~ 1.3%	0.90%	0.8%±0.2%	0.7% ~ 1.2%	0.80%	0.9%±0.2%	0.7% ~ 0.9%	0.80%	0.8%±0.1%
	Σ ₃ PASHs	0.4% ~ 2.2%	0.50%	1.0%±0.7%	0.3% ~ 2.4%	1.10%	1.2%±0.6%	1.5% ~ 3.2%	2.30%	2.3%±0.6%
	Σ ₈ PAOHs	10.8% ~ 17.2%	15.30%	14.9%±2.1%	13.57% ~ 19.4%	16.20%	16.4%±2.4%	15.3% ~ 17.6%	16.60%	16.7%±0.8%
	Σ ₇ PANHs	0.0% ~ 6.3%	2.90%	2.9%±2.15%	0.0% ~ 8.9%	3.90%	3.6%±3.2%	3.9% ~ 13.2%	10.50%	9.9%±3.2%
	Σ ₁₂ OPAOHs	12.3% ~ 30.7%	21.90%	20.8%±5.7%	9.6% ~ 25.1%	19.60%	18.1%±5.6%	13.1% ~ 25.7%	21.10%	19.9%±4.0%
	Σ ₁₇ OPAHs	16.0% ~ 27.6%	22.20%	21.87%±3.8%	13.1% ~ 26.8%	21.30%	21.1%±4.5%	18.3% ~ 24.5%	21.70%	21.3%±2.2%
	Σ ₂₄ APAHs	31.8% ~ 53.8%	35.80%	37.7%±7.4%	27.8% ~ 51.4%	38.60%	38.8%±8.6%	23.0% ~ 33.4%	30.00%	29.1%±3.6%

在不同类别 AOCs 的组成上, 普遍关注的优控 PPAHs 类化合物浓度仅占总 AOCs 浓度的 2% ~ 3%, 显著低于其他类型的 PAHs 衍生物(表 3)。由于极性多环芳烃(如 OPAHs 和 OPAOHs 等)与 PPAHs 相比具有更强的毒性、持久性、亲水性和迁移性^[33], 因此, 传统上仅依靠 PPAHs 来评价环境中 AOCs 的污染水平明显存在较大的误差和不确定性, 这使得有必要对不同 AOCs 的种类、浓度及其生态效应进行深入挖掘和评估。除 APAHs(平均占比约为 30%)以外, 渤、黄海近海表层海水中 AOCs 组分占比由高到低依次为 OPAHs(约 25%)、OPAOHs(20%)和 PAOHs(15%)等 3 类包含氧原子的 PAHs, 其浓度范围分别为 161.4 ~ 372.7 ng/L、221.4 ~ 447.1 ng/L 和 248.5 ~ 476.1 ng/L(表 3)。研究表明, 含氧 AOCs 的来源与 PPAHs 部分相似, 主要为化石燃料的不完全燃烧和汽车尾气的排放等来源, 复杂环境条件下 PPAHs 的光化学和生物转化也会促进含氧 AOCs 的产生^[13]。由于这类化合物具有高极性、高水溶性和低蒸气压的特点, 其在水、沉积物、大气等环境介质中的分布要比 PPAHs 更为广泛, 且具有更高的生物毒性^[34]。从季节上看, 秋季表层海水中这 3 类含氧 AOCs 浓度显著高于春季和夏季(表 3)。另外, PANHs 和 PASHs 在渤、黄海近海表层水体总 AOCs 中占比较低且来源相对独特, 除油品中含噻吩等 PASHs 外, PANHs 和 PASHs 的来源主要为化学合成, 在医疗、药物、染料和功能材料领域都占据着重要地位^[35]。本研究共检出 3 种 PASHs 和 7 种 PANHs, 其中 PANHs 的整体浓

度、检出率均较低(表 3)。

2.3 基于 AOCs 高通量筛查清单的渤、黄海近海表层水体中 AOCs 的生态风险评估

基于化学污染物的生态毒理数据的危险熵值(hazard quotients, HQs)生态风险评估模型已经较为广泛地应用于药物和其他痕量有机污染物对水生生物的生态风险评估^[36]。 HQs 定义为参与生态风险评价的不同类型化合物的浓度(C_{PAHs} , ng/L)与其相应的慢性毒性数据(chronic toxicity, C_T , mg/L)比值的加和;其中化合物的慢性毒性数据采用无效应浓度(non-observed effect concentrations, $NOEC$)或预测无效应浓度(predicted non-effect concentrations, $PNEC$)^[37-38]。通常情况下,所有目标化合物的 $NOEC$ 或 $PNEC$ 较难获得,因此,它们也可以用由标准生态毒理测试得到的半数效应浓度 EC_{50} 或半数致死浓度 LC_{50} 经过评估因子(assessment factor, AF)校正后的数值代替。因此, HQs 的表达式可以表示为公式(1):

$$HQs = \sum \frac{C_{PAHs} \times AF}{C_T \times 10^6} \quad (1)$$

式中:不同类型化合物间的校正因子不

同; EC_{50} 或 LC_{50} 数据可以由 U.S. EPA(U.S. Environmental Protection Agency)的生态结构活性关系(ecological structure activity relationships) 软件程序(http://cfpub.epa.gov/ecotox/advanced_query.htm)获取,部分化合物缺少相应的 $NOEC$ 、 LC_{50} 和 EC_{50} 数据,但其他化合物的高浓度使得其毒理效应不可被忽略,因此在引用 Sánchez-Avila 等^[38]已经确定的 PPAHs 评估因子的基础上,本文还参考 Sanderson 等^[39]和 Salvito 等^[40]对污染物毒理效应评价体系中较为保守的赋值策略(表 4)。选取海洋生态系统中 3 个代表不同营养级的生物作为对象,如藻类植物、浮游动物和鱼类,能够综合地评估 AOCs 对海洋生态系统存在的潜在生态风险。最终的 HQs 值所代表的生态风险依据如下:(1) $HQs < 1.0$ 表示该类污染物并无显著的生态风险;(2) $1.0 \leq HQs < 10$ 表示该类污染物对海洋生态系统可能产生较小的负面影响;(3) $10 \leq HQs < 100$ 表示该类污染物对海洋生态系统可能产生显著的负面影响。由以上模型可计算渤、黄海近海表层海水中 8 种 PPAHs 和 79 种 AOCs 对鱼类、藻类和水蚤的 HQs 值(表 5)。若仅考虑 8 种检出的优控

表 4 用于 HQs 模型评价的各 AOCs 的校正因子及不同水生生物(鱼类、藻类和甲壳类)的 EC_{50} 或 LC_{50} 数据
Tab.4 Correction factors for each AOCs and EC_{50} or LC_{50} data for different aquatic organisms (fish, algae and crustaceans) for HQs model evaluation

分类	化合物	鱼类			藻类			甲壳类			评估因子
		数据类别	生物名称	mg/L	数据类别	生物名称	mg/L	数据类别	生物名称	mg/L	
PPAHs	Naphthalene	LC_{50}	<i>Oncorhynchus kisutch</i>	3.22	LC_{50}	<i>Chlorella vulgaris</i>	33	LC_{50}	<i>Penaues aztecus</i>	2.5	50
APAHs	Anap	LC_{50}	<i>Oncorhynchus kisutch</i>	3.22	LC_{50}	<i>Chlorella vulgaris</i>	33	LC_{50}	<i>Penaues aztecus</i>	2.5	50
PPAHs	Acenaphthylene	LC_{50}	*	2.31	LC_{50}	*	1.92	LC_{50}	*	0.58	1000
PPAHs	Acenaphthene	$NOEC$	<i>Cyprinodon variegatus</i>	0.52	EC_{50}	<i>Skeletonema costatum</i>	0.5	LC_{50}	<i>Americamysis bahia</i>	0.19	50
PPAHs	Fluorene	LC_{50}	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	0.82	$NOEC$	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	1.67	LC_{50}	<i>Artemia salina</i>	3	50
APAHs	Aflu	LC_{50}	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	0.82	$NOEC$	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	1.67	LC_{50}	<i>Artemia salina</i>	3	50
PPAHs	Anthracene	$NOEC$	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	0.032	$NOEC$	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	2.74	LC_{50}	<i>Americamysis bahia</i>	0.003	50
PPAHs	Phenanthrene	LC_{50}	*	1.187	$NOEC$	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	0.003	LC_{50}	<i>Americamysis bahia</i>	0.535	100
APAHs	APhe	LC_{50}	*	1.187	$NOEC$	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	0.003	LC_{50}	<i>Americamysis bahia</i>	0.535	100
PPAHs	Fluoranthene	LC_{50}	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	0.091	$NOEC$	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	0.08	$NOEC$	<i>Americamysis bahia</i>	0.011	50

续表

分类	化合物	鱼类			藻类			甲壳类			评估因子
		数据类别	生物名称	mg/L	数据类别	生物名称	mg/L	数据类别	生物名称	mg/L	
PPAHs	Pyrene	NOEC	<i>Fundulus heteroclitus</i>	0.015	NOEC	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	1.44	LC ₅₀	<i>Americamysis bahia</i>	0.025	50
APAHs	APyr	NOEC	<i>Fundulus heteroclitus</i>	0.015	NOEC	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	1.44	LC ₅₀	<i>Americamysis bahia</i>	0.025	50
PASH	-	LC ₅₀	<i>Poecilia reticulata</i>	13.6	*	*	*	LC ₅₀	<i>Water Flea</i>	2.9	100
PAOH	-	LC ₅₀	<i>Pimephales promelas</i>	14	EC ₅₀	<i>green alga</i>	1.5	LC ₅₀	<i>Water Flea</i>	20.3	100
PANH	-	LC ₅₀	<i>Pimephales promelas</i>	77.8	EC ₅₀	<i>green alga</i>	100	LC ₅₀	<i>Water Flea</i>	42	100
OPAOH	-	LC ₅₀	<i>Carp</i>	51	*	*	*	LC ₅₀	<i>Water Flea</i>	40	1000
OPAH	-	LC ₅₀	<i>Oncorhynchus clarkii</i>	6	LC ₅₀	<i>green alga</i>	4	EC ₅₀	<i>Fairy Shrimp</i>	33	1000

注: *表示无数值

表 5 基于 8 种 PPAHs 和 79 种 AOCs 计算的渤、黄海近海表层水体中 *HQs* 值
Tab.5 Calculated *HQs* values of offshore surface water in Bohai and Yellow Seas based on 8 PPAHs and 79 AOCs

化合物	站位	鱼类			藻类			甲壳类		
		春季	夏季	秋季	春季	夏季	秋季	春季	夏季	秋季
8种 PAHs	B1	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.03	0.25	0.09	0.21
	B2	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.17	0.19	0.08
	B3	0.03	0.02	0.02	0.04	0.02	0.01	0.24	0.10	0.12
	H1	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.17	0.07	0.06
	H2	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.17	0.05	0.02
	H3	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.12	0.07	0.03
	H4	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.09	0.03	0.01
	H5	0.03	0.01	0.00	0.03	0.02	0.01	0.18	0.06	0.03
	平均值±标准偏差	0.03±0.00	0.02±0.01	0.01±0.01	0.03±0.01	0.02±0.01	0.01±0.01	0.17±0.05	0.08±0.05	0.07±0.07
79种 AOCs	B1	1.18	0.49	1.20	2.07	0.88	1.99	1.58	0.62	1.30
	B2	0.30	1.78	1.28	0.51	2.89	2.14	0.50	2.25	1.51
	B3	0.87	0.94	1.24	1.57	1.61	2.20	1.12	1.08	1.59
	H1	0.88	0.78	1.17	1.44	1.36	1.96	0.93	0.86	1.48
	H2	0.56	0.30	1.29	1.04	0.56	2.17	0.82	0.39	1.22
	H3	0.88	0.26	1.15	1.43	0.50	1.98	0.79	0.46	1.21
	H4	0.48	0.20	1.03	0.81	0.42	1.70	0.53	0.28	1.12
	H5	0.64	0.29	1.12	1.09	0.55	2.00	0.73	0.35	1.44
	平均值±标准偏差	0.72±0.28	0.63±0.53	1.19±0.09	1.24±0.49	1.10±0.85	2.02±0.16	0.87±0.35	0.79±0.65	1.36±0.17

PPAHs, 不同季节的渤、黄海近海表层海水站位均无显著的生态风险(*HQs*<1.0)。将 79 种 AOCs 纳入 *HQs* 生态风险评估模型后,各站位表层海水中藻类、浮游动物和鱼类的生态风险都提升了 1~2 个数量级。

BaP 是 PPAHs 中毒性最强的一种组分,具有强致癌性。而其他高分子量 PAHs, 如 BaA、BbF、BkF、IP 和 DBA 也具有较强的致癌性^[41]。据此发展了 BaP 等效风险 (BaP equivalent risk, *BaPE*)模型,这是对 PAHs 健康风险进行定量评

估的一个非常简易且直观的指标^[42-44]。*BaPE* 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 (toxic equivalency factors, *TEF*) 换算为等效 *BaP* 毒性的浓度^[45], 并对各个化合物换算后的浓度值进行加和。*BaPE*(ng/L) 可以用公式(2)表示:

$$BaPE = \sum_{i=1}^n TEF_i \tag{2}$$

结果表明, 仅考虑 8 种 PPAHs, 春季、夏季和秋季渤、黄海近海表层水体中 *BaPE* 的平均浓度分别为 (0.07±0.01) ng/L、(0.04±0.02) ng/L 和 (0.05±0.04) ng/L (表 6)。当将 79 种 AOCs 引入

BaP 等效风险模型后, 春季、夏季和秋季的 *BaPE* 均值分别为 (4.6±1.9) ng/L、(3.99±3.12) ng/L 和 (7.5±0.5) ng/L (表 6), 较 8 种 PPAHs 的 *BaPE* 高出约 2 个数量级, 该值与意大利中部台伯河河口水体的 *BaPE* 在同一数量级, 显著高于欧盟的环境质量标准 (2 ng/L)^[46]。大部分结果与 *HQs* 模型评价的生态风险结果一致, 表明渤、黄海近海表层水体中的 AOCs 能造成潜在的生态风险。因此, 扩充 AOCs 生态风险评价清单, 能够更真实地反映近海水体的实际污染情况及其对生态系统的潜在影响。

表 6 基于 8 种 PPAHs 和 79 种 AOCs 计算的渤海近海表层水体中 *BaPE* 值
Tab.6 Calculated *BaPE* values of offshore surface water in Bohai and Yellow Seas based on 8 PPAHs and 79 AOCs

季节	计算依据	B1	B2	B3	H1	H2	H3	H4	H5	平均值±标准偏差
春季	∑ ₈ PPAHs	0.07	0.06	0.09	0.08	0.06	0.05	0.06	0.08	0.07±0.01
	∑ ₇₉ AOCs	7.9	2.3	6.4	4.6	3.7	5.3	2.7	4.3	4.60±1.90
夏季	∑ ₈ PPAHs	0.03	0.08	0.05	0.06	0.05	0.03	0.01	0.01	0.04±0.02
	∑ ₇₉ AOCs	3.4	10.5	6	5.1	1.8	2	1.4	1.8	3.99±3.12
秋季	∑ ₈ PPAHs	0.11	0.07	0.1	0.04	0.02	0.02	0.02	0.01	0.05±0.04
	∑ ₇₉ AOCs	7.7	8.1	7.1	7.7	8	6.7	6.9	7.4	7.50±0.50

3 结论

(1) 基于 GC×GC-TOFMS 能够实现黄河口表层水体样品中约 30% 半挥发性有机化合物的初步定性, 而 AOCs 分子数量仅占初步识别化合物总数的 20%。

(2) 依据 GC×GC-TOFMS 谱图特征建立了包括 60 种标准化合物和 19 种补充化合物在内的目标化合物识别清单。进一步的定量结果表明, 渤、黄海近海水体中 ∑₇₉AOCs 的浓度均值为 (1523±745) ng/L。春季、夏季和秋季 ∑₇₉AOCs 的浓度均值分别为 (1266±486) ng/L、(1064±826) ng/L 和 (2238±86) ng/L。不同季节的外源输入特征和强度、水-气交换及生物化学作用等存在较大差异, 多因子的共同作用使得 AOCs 表现出明显的季节变化特征。

(3) 基于危险熵值和苯并 [a] 芘等效风险两种生态风险模型的评估结果显示, 渤、黄海近海水体优控母体 PAHs 并无显著的生态风险, 而将 79 种 AOCs 纳入评估模型后的结果表明, AOCs

的生态风险显著增加。本研究结果表明, 将包含含氮、含氧、含硫等新型 PAHs 衍生物纳入监测清单对于正确评估芳烃类有机污染物的环境行为和潜在生态风险是必要的。

参考文献:

[1] WANG Y H, YANG Y N, LIU X, et al. Interaction of microplastics with antibiotics in aquatic environment: distribution, adsorption, and toxicity[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(23): 15579-15595.

[2] LI H Q. Management of coastal mega-cities - a new challenge in the 21st century[J]. Marine Policy, 2003, 27(4): 333-337.

[3] LIU Z F, ZHAO Y L, COLIN C, et al. Source-to-sink transport processes of fluvial sediments in the South China Sea[J]. Earth-Science Reviews, 2016, 153: 238-273.

[4] SROGI K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2007, 5(4): 169-195.

[5] CAILLEAUD K, FORGET-LERAY J, SOUISSI S, et al. Seasonal variations of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoïda,

- copepoda). Part 1: PCBs and PAHs[J]. *Chemosphere*, 2007, 70(2): 270-280.
- [6] ADHIKARI P L, MAITI K, BOSU S, et al. ^{234}Th as a tracer of vertical transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in the northern Gulf of Mexico[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 107(1): 179-187.
- [7] LIN T, LI J, XU Y, et al. Organochlorine pesticides in seawater and the surrounding atmosphere of the marginal seas of China: Spatial distribution, sources and air-water exchange[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 435/436: 244-252.
- [8] 魏修华, 童钧安, 李永祺. 黄渤海海域污染状况及对生态的影响[J]. *黄渤海海洋*, 1993, 11(3): 76-82.
- [9] 宋佳宁. 对环渤海区域渤海生态环境治理的思考[J]. *中国发展*, 2017, 17(5): 7-12.
- [10] 王国光, 刘巧灵, 冯雨娟, 等. 黄海、东海及其邻近海域沉积物中的典型持久性有机污染物[J]. *中国科学: 化学*, 2017, 47(11): 1284-1297.
- [11] NAUDIN G, BASTIEN P, MEZZACHE S, et al. Human pollution exposure correlates with accelerated ultrastructural degradation of hair fibers[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(37): 18410-18415.
- [12] MAI L, HE H, BAO L J, et al. Plastics are an insignificant carrier of riverine organic pollutants to the coastal oceans[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(24): 15852-15860.
- [13] ANDERSSON J T, ACHTEN C. Time to say goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an up-to-date sse of PACs for environmental purposes[J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2015, 35(2/3/4): 330-354.
- [14] ZHANG X, ZHANG Z F, ZHANG X M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine atmosphere from the Western Pacific to the Southern Ocean: Spatial Variability, gas/particle partitioning, and source apportionment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(10): 6253-6261.
- [15] YU J J, LUO H L, YANG B, et al. Risk Control values and remediation goals for benzo[a]pyrene in contaminated sites: sectoral characteristics, temporal trends, and empirical implications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(5): 2064-2074.
- [16] BAO K S, ZACCONE C, TAO Y Q, et al. Source apportionment of priority PAHs in 11 lake sediment cores from Songnen Plain, Northeast China[J]. *Water Research*, 2020, 168: 115158.
- [17] PENG B, DONG Q L, LI F Z, et al. A systematic review of polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives: occurrences, levels, biotransformation, exposure biomarkers, and toxicity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(41): 15314-15335.
- [18] FALLAHTAFTI S, RANTANEN T, BROWN R S, et al. Toxicity of hydroxylated alkyl-phenanthrenes to the early life stages of Japanese medaka (*Oryzias latipes*)[J]. *Aquatic Toxicology*, 2012, 106/107: 56-64.
- [19] ABBAS I, BADRAN G, VERDIN A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 16(2): 439-475.
- [20] MARINO F, CECINATO A, SISKOS P A. Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(5): 533-537.
- [21] PERRINI G, TOMASELLO M, LIBRANDO V, et al. Nitratated polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: Formation, occurrences and analysis[J]. *Annali Di Chimica*, 2005, 95(7/8): 567-577.
- [22] LIES K H, HARTUNG A, POSTULKA A, et al. Composition of diesel exhaust with particular reference to particle bound organics including formation of artifacts[J]. *Developments in Toxicology and Environmental Science*, 1986, 13: 65-82.
- [23] XU C, GAO L R, ZHENG M H, et al. Nontarget screening of polycyclic aromatic compounds in atmospheric particulate matter using ultrahigh resolution mass spectrometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(1): 109-119.
- [24] SARMA S N, BLAIS J M, CHAN H M. Neurotoxicity of alkylated polycyclic aromatic compounds in human neuroblastoma cells[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part A: Current Issues*, 2017, 80(5): 285-300.
- [25] SONG Y, JIANG J, QIN W, et al. Enhanced transformation of organic pollutants by mild oxidants in the presence of synthetic or natural redox mediators: a review[J]. *Water Research*, 2021, 189: 116667.
- [26] DRABOVA L, PULKRABOVA J, KALACHOVA K, et al. Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tea using two-dimensional gas chromatography coupled with time of flight mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2012, 100: 207-216.
- [27] 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.
- [28] JEON J, KURTH D, HOLLENDER J. Biotransformation pathways of biocides and pharmaceuticals in freshwater crustaceans based on structure elucidation of metabolites using high resolution mass spectrometry[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2013, 26(3): 313-324.
- [29] 武姿辰, 朱超飞, 李晓秀, 等. 基于 GC-QTOF/MS 的大气中有机污染物的非靶标筛查及半定量分析[J]. *环境化学*,

- 2021, 40(12): 3698-3705.
- [30] KRZCIUK K. Intelligent analysis of samples by semiquantitative inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) Technique: a review[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2016, 46(4): 284-290.
- [31] 范博, 王晓南, 黄云, 等. 我国七大流域水体多环芳烃的分布特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2019, 40(5): 2101-2114.
- [32] 黄国培. 渤海水体中溶解态黑碳的时空分布与来源通量[D]. 烟台: 中国科学院大学, 2016.
- [33] WANG Y M, QI A N, WANG P C, et al. Temporal profiles, source analysis, and health risk assessments of parent polycyclic aromatic hydrocarbons (PPAHs) and their derivatives (NPAHs, OPAHs, CIPAHs, and BrPAHs) in PM_{2.5} and PM_{1.0} from the eastern coastal region of China: Urban coastal area versus coastal background area[J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133341.
- [34] QIAO M, QI W X, LIU H J, et al. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface water environment: Occurrence, ecotoxicity, and sources[J]. *Environment International*, 2022, 163: 107232.
- [35] 邢巧艳. 非贵金属催化剂参与条件下的含硫、含氮杂环选择性合成反应研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2022.
- [36] MARCUS M D, COVINGTON S, LIU B L, et al. Use of existing water, sediment, and tissue data to screen ecological risks to the endangered Rio Grande silvery minnow[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 409(1): 83-94.
- [37] GINEBRED A, MUÑOZ I, DE ALDA M L, et al. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain)[J]. *Environment International*, 2010, 36(2): 153-162.
- [38] SÁNCHEZ-AVILA J, TAULER R, LACORTE S. Organic micropollutants in coastal waters from NW Mediterranean Sea: Sources distribution and potential risk[J]. *Environment International*, 2012, 46: 50-62.
- [39] SANDERSON H, JOHNSON D J, WILSON C J, et al. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening[J]. *Toxicology Letters*, 2003, 144(3): 383-395.
- [40] SALVITO D T, SENNA R J, FEDERLE T W. A framework for prioritizing fragrance materials for aquatic risk assessment[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, 21(6): 1301-1308.
- [41] PETERS C A, KNIGHTES 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.
- [42] WANG L L, YANG Z F, NIU J F, et al. Characterization, ecological risk assessment and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in water column of the Yellow River Delta, one of the most plenty biodiversity zones in the world[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/2/3): 460-465.
- [43] 康杰, 胡健康, 朱兆洲, 等. 太湖及周边河流表层沉积物中PAHs的分布、来源与风险评价[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(3): 1162-1170.
- [44] LIU W X, DOU H, WEI Z C, et al. Emission characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of different residential coals in North China[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(4): 1436-1446.
- [45] NISBET I C T, LAGOY P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, 16(3): 290-300.
- [46] MONTUORI P, AURINO S, GARZONIO F, et al. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 566/567: 1254-1267.

(本文编辑: 胡莹莹)