

DOI: 10.3724/SP.J.1118.2012.00336

珠江口伶仃洋水域沉积物中多环芳烃及其生态风险评价

卢腾腾^{1,2}, 林钦¹, 柯常亮¹, 孙闰霞^{1,2}

1. 中国水产科学研究院 南海水产研究所, 广东省渔业生态环境重点实验室, 广东 广州, 510300;

2. 上海海洋大学 海洋科学学院 上海 201306

摘要: 为了研究珠江口伶仃洋水域沉积物中多环芳烃(PAHs)的分布特征、来源及评价 PAHs 对海洋生物的生态风险, 于 2010 年 6 月采集珠江口伶仃洋水域 20 个站位的表层沉积物, 采用 GC-MS 分析方法对沉积物中的 16 种 PAHs 含量进行分析测定。研究结果表明: 珠江口伶仃洋水域沉积物中 16 种多环芳烃总含量范围是 143.90~522.67 ng/g, 平均含量 287.05 ng/g, 与国内外发达地区相比, 该水域沉积物中 PAHs 污染处于中等水平。本实验采用目前较为常用的比值法(如荧蒽/芘、芘/苯并(a)芘)对调查区域沉积物中的 PAHs 来源进行分析研究, 结果表明, 大部分站位沉积物中的 PAHs 可能主要来源于石油污染, 仅一小部分站位 PAHs 来源于煤等化石燃料的燃烧。利用效应区间低中值法评价珠江口伶仃洋水域沉积物中 PAHs 的生态风险, 结果表明, 在所设的 20 个站位中, 有 3 个站位处的沉积物中的芘和芴对生物可能具有一定的生态风险, 而其他站位沉积物中所有 PAHs 的含量均未达到生态风险评价标准, 可以确定该水域沉积物中 PAHs 对生物具有潜在生态风险的可能性很小; 有 9 个站位处的沉积物中的芘并(1, 2, 3-c, d)芘对生物可能存在生态风险; 利用平均效应中值商法评价 PAHs 对珠江口伶仃洋水域的生态风险, 认为所有站位处 PAHs 对生物体的潜在的综合生态风险的可能性较小。

关键词: 伶仃洋; 表层沉积物; 多环芳烃; 生态风险评价

中图分类号: X834

文献标志码: A

文章编号: 1005-8737-(2012)01-0336-12

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 简称 PAHs)是指具有两个以上苯环、以稠环形式相连的一类持久性有机化合物, 具有沸点高、疏水性、蒸汽压小、辛醇-水分配系数高等特点^[1-7], 对生物体及人类都有极强的致癌、致畸、致突变特性以及降低免疫等毒性效应。早在 20 世纪 50 年代, 国外就对海洋沉积物中的 PAHs 的含量进行了初步研究; 从 20 世纪 70 年代中后期开始, 随着工业的发展以及人们对健康的关注, 海洋沉积物中 PAHs 逐渐成为研究热点, 其研究多集中于 PAHs 的含量及其分布上; 近几年来, 国外的研究主要集中于欧洲和北美等发达地区人口稠密的地区、河口湾、海湾以及海岸带, 国内的研究主要

集中于辽东湾、长江口和黄渤海等经济较发达地区。20 世纪 90 年代以来, 随着我国工业化和城市化的迅速发展, 煤、石油等在工业生产、交通运输以及生产中被广泛应用, 其产生的污染物经过迁移转化过程进入海洋中, 使得海洋沉积物中 PAHs 的含量不断增加^[8]。

珠江口伶仃洋水域位于广东省珠江三角洲经济发达地区, 近几十年来随着人类开发活动的日益增加, 其环境污染也越来越严重, 环境中的 PAHs 一类的污染问题也越来越受到人们的关注。为了研究珠江口伶仃洋水域中 PAHs 的污染问题, 本研究系统分析了该水域沉积物中 PAHs 的含量分布特征及污染状况, 探究了 PAHs 的可能来源,

收稿日期: 2011-09-22; 修订日期: 2011-11-28.

基金项目: 国家科技支撑计划重大课题(2009BADB7B02).

作者简介: 卢腾腾(1987-), 女, 硕士研究生, 主要从事渔业环境保护研究. E-mail:ahnult@sina.com

通信作者: 林钦, 研究员. E-mail:linqin@21cn.com

并对其可能存在的单组分生态风险和综合生态风险进行了初步评价。本研究旨在为今后即将开展的同类研究奠定理论基础, 并为今后珠江口伶仃洋水域环境的评价与治理、环境的可持续发展以及食品质量安全提供必要的科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2010年6月于珠江口伶仃洋水域布设20个站位, 采样站位的地理位置用GPS准确定位(图1)。采用抓斗式采泥器(开口面积为 0.1 m^2)采集表层沉积物(深度为20~50 cm), 每站采集样品3斗, 样品采集后置于棕色广口瓶中带回实验室, 在 -10°C 下保存待分析。

1.2 分析方法

参照王鹏等^[9]的分析方法进行。

1.2.1 化学标准 本实验所用PAHs标准溶液(16种)每种质量浓度 $2\ 000\text{ mg/L}$, 为美国SUPELCO公司标准溶液。实验用水均为超纯水, 实验用正己烷、二氯甲烷试剂均为色谱纯。

1.2.2 样品前处理 沉积物样品经低温干燥(50°C)、过80目筛筛分处理, 称取经筛分、混匀的沉积物样品 3.00 g , 置于 100 mL 具塞比色管内, 加入 0.5 g 铜粉, 用正己烷与二氯甲烷的混合液(1:1)30

mL 超声萃取20 min后离心5 min, 将上清液转移至鸡心瓶内。重复上述步骤萃取2次, 合并上清液, 并用旋转蒸发器浓缩至近干(约 1 mL)。

将上述浓缩液过硅藻土、中性氧化铝以及无水硫酸钠(使用前于 400°C 活化4 h)制成的层析柱(正己烷湿法装柱), 层析柱自上而下依次为 4 cm 硅藻土、 3 cm 中性氧化铝以及 4 cm 无水硫酸钠。本实验用二氯甲烷与正己烷的体积比为3:7溶液 50 mL 洗脱层析柱(流速控制在 2 mL/min), 洗脱液经旋转蒸发浓缩蒸干, 最后用正己烷定容至 1 mL 并转移至棕色进样瓶中上机测定。

1.2.3 GC-MS 条件 本研究采用配有7890A型气相色谱仪和5975B型质谱检测器的安捷伦GC-MS分析仪对珠江口伶仃洋水域沉积物中的16种PAHs组分进行分析。

载气: 氦气, 流速为 1.0 mL/min 。

进样量: $1\mu\text{L}$ 。

进样口温度: 250°C 。

升温程序: 柱初始温度 45°C , 保持1 min, 以 6°C/min 程序升温至 200°C , 然后以 8°C/min 程序升温到 300°C , 并保持5 min。

色谱柱: HP-5MS(Agilent19091S-433), $30.0\text{ m}\times 250.0\ \mu\text{m}\times 0.25\ \mu\text{m}$ 。

质谱条件: 电子轰击离子源模式(EI), 离子源

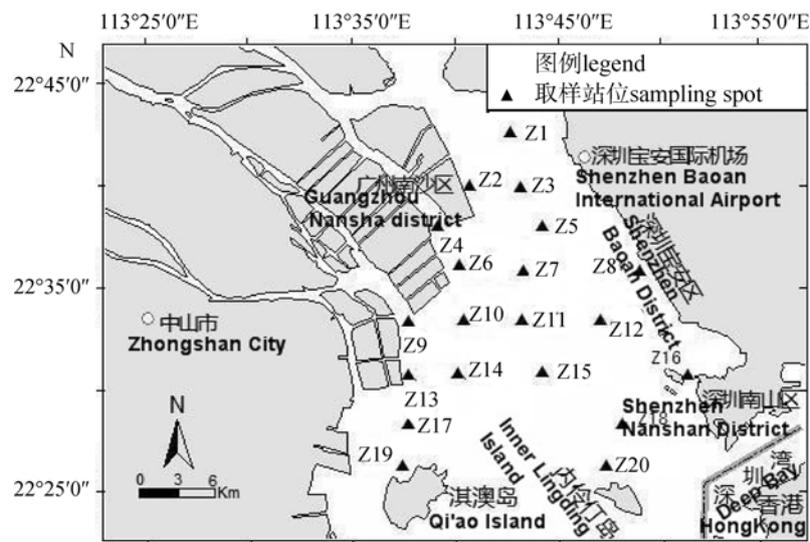


图1 珠江口伶仃洋采样站位图

Fig.1 Sampling locations in Lingdingyang of Pearl River Estuary

温度为 200℃, 接口温度 280℃, 电子轰击能量 70 eV, 选择离子扫描方式。

1.2.4 质量保证与质量控制 为了保证测定数据的精确性, 本实验进行了质量保证与质量控制实验, 设置方法空白、试剂空白、空白平行测定、样品平行测定等, 测定样品加标回收率为 57%~127% (方法参考文献[9])。

2 结果与分析

2.1 珠江口伶仃洋沉积物中 PAHs 的含量分布特征

表 1 列出了珠江口伶仃洋水域沉积物中 PAHs 的含量, 图 2 显示了所测 16 种 PAHs 的空间分布状况。由表 1 可以看出除了茚并(1, 2, 3-*cd*)芘外, 其他 15 种 PAHs 在所有站位中都有检出。由表 1 可以看出珠江口伶仃洋沉积物的 PAHs 含量范围在 143.90~522.67 ng/g 之间, 平均值为 287.05 ng/g, 这与 2005 年罗孝俊等所测定的伶仃洋海域沉积物中的 PAHs 含量范围^[10](113~621 ng/g, 表 3)接近。由图 2 可以看出, PAHs 在珠江口伶仃洋水域沉积物中呈不均匀分布, PAHs 的含量随着离排污口的距离的增加而减少。刘敏等^[11]对长江口滨岸潮滩沉积物中 PAHs 分析结果也表明 PAHs 的含量

随着离排污口的距离的增加而减少。沉积物中 PAHs 较高含量位于靠近广州南沙港和深圳宝安区近岸水域, 较低含量位于伶仃洋中间水域。

与国外一些工业发达地区的河口、近海岸带(如美国南卡罗来纳湾、Narragansett 海、韩国 Kyenoggi 海湾、新加坡近海岸)相比, 珠江口伶仃洋水域沉积物中 PAHs 含量处于中等水平(表 2); 与国内近年来报道的海洋沉积物中 PAHs 的含量相比较, 珠江口伶仃洋沉积物中 PAHs 含量最高值要低于台湾高雄港、长江口南支海域、南黄海和渤海等海域的最高值(表 2)。

2.2 沉积物中 PAHs 的组成分析

为了更好的分析研究珠江口伶仃洋沉积物中 PAHs 组成成分, 本研究将所测定的 16 种 PAHs 按其环数大小划分为 5 组: 2 环(萘)、3 环(二氢萘、萘、芴、菲、蒽)、4 环[苯并(*a*)蒽、屈、荧蒽、芘]、5 环[苯并(*a*)芘、二苯并(*a, h*)蒽、苯并(*b*)荧蒽、苯并(*k*)荧蒽]和 6 环[苯并(*g, h, j*)芘、茚并(1, 2, 3-*c, d*)芘]。由图 3 可以看出, 2 环 PAHs 所占比例为 0.06%~18.95%, 平均值为 1.66%; 3 环 PAHs 所占比例为 21.20%~69.20%, 平均值为 47.69%, 含量最高; 4 环 PAHs 所占比例为

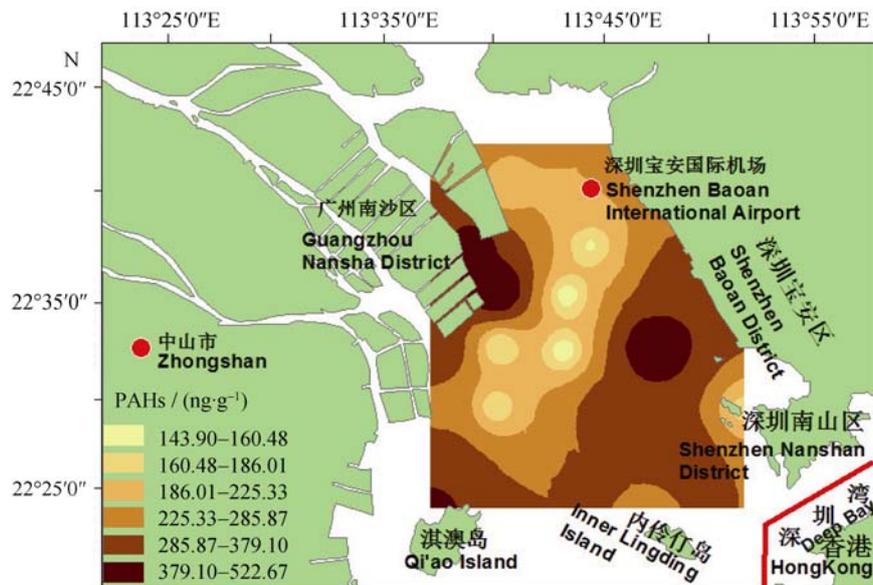


图 2 珠江口伶仃洋表层沉积物中多环芳烃的空间分布

Fig.2 Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Lingdingyang of the Pearl River estuary

表 2 珠江口伶仃洋水域与国内外水域沉积物中 PAHs 含量的比较

Tab.2 Worldwide contents of PAHs in costal/estuary sediments from Lingdingyang of the Pearl River Estuary

研究地点 location	所测 PAHs 种数 type nos. of PAHs	含量/(ng·g ⁻¹) 干重 content, DW	参考文献 reference
Kyenoggi Bay (韩国)	24	9.1-1400	[12]
马来西亚河流及河口 Malaysia Estuary	25	4-924	[13]
新加坡海岸 Singapore coast	22	3630-84920	[14]
渤海 Bohai Sea	16	24.7-2079.4	[15]
南黄海 South Yellow Sea	16	90.40-732.65	[16]
长江口南支 South branch of Yangtze River	15	1011-25010	[17]
大亚湾大鹏澳 Dapeng'ao Bay of Daya Bay	16	256.7-744.1	[9]
深圳湾 Deep Bay	15	184.1-581.5	[18]
中国北江 Beijiang River of China	16	38.2-6470	[19]
Kaohsiung Harbor (中国台湾)	17	472-16201	[20]
Casco Bay (美国)	23	16-20748	[21]
South Carolina (美国)	16	570-159041	[22]
Kitimat Harbour (加拿大)	25	310-528000	[23]
悉尼港 Sydney Harbour	17	<100-380000	[24]
西波罗的海 Westerns Baltic sea	22	3-30100	[25]
Gulf of Trieste (意大利)	17	34.67-682.29	[26]
Narragansett Bay (美国)	41	569-216000	[27]
珠江口伶仃洋 Lingdingyang of the Pearl River estuary	16	143.90-522.67	本研究 this study

表 3 珠江口伶仃洋附近海域沉积物中 PAHs 含量的比较

Tab.3 Contents of PAHs in the sediments from Lingdingyang of the Pearl River estuary

研究地点 location	所测 PAHs 种数 type nos. of PAHs	含量/(ng·g ⁻¹) 干重 content, dry wt	参考文献 reference
伶仃洋(2000) Lingdingyang waters	16	156.32-732.96	[28]
珠江三角洲(2005)	16	217-2680	[10]
伶仃洋(2005) Lingdingyang waters	16	113-621	[10]
珠江口伶仃洋 Lingdingyang of the Pearl River estuary	16	143.90-522.67	本研究 this study

10.63%~31.63%，平均值为 20.27%；5 环 PAHs 所占比例为 7.37%~46.30%，平均值为 14.53%；6 环 PAHs 所占比例为 0.23%~44.70%，平均值为 15.85%。由图 3 还可以看出，Z4、Z8、Z12、Z17、Z18 站位的 6 环 PAHs 所占比例较其他站位高。

2.3 珠江口伶仃洋水域沉积物中 PAHs 的来源

用于分析沉积物中 PAHs 来源的方法有 PAHs 环数相对丰度法、同分异构体比值法、¹³C 同位素法和多元统计法等。其中同分异构体比值法(如菲/蒽、荧蒽/芘、芘/苯并(a)芘等的比值)常被用来分析沉积物中 PAHs 的来源^[14-15]。由于菲/蒽系列中的蒽与菲相比更易发生分解降解作用，使得信息源发生改变，而荧蒽/芘系列能更好的保存原始信息^[26]，因此，本研究利用荧蒽/芘比值参数来判断 PAHs 的来源(图 4)。一般，当荧蒽/芘比值小于

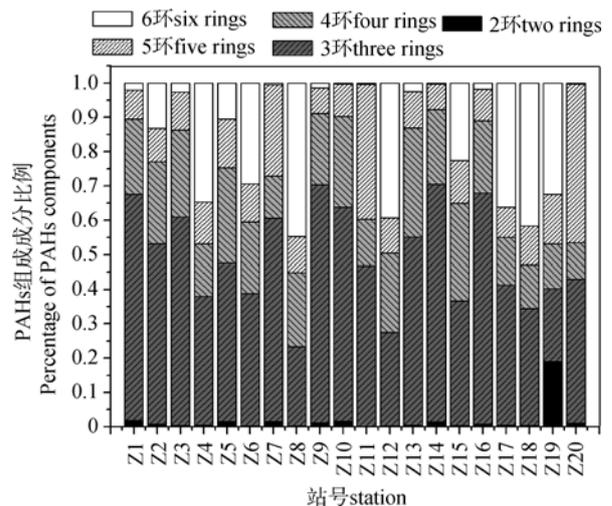


图 3 珠江口伶仃洋表层沉积物中的多环芳烃的组成成分比例图

Fig.3 Percentage of PAHs components in surface sediments from Lingdingyang of Pearl River Estuary

1 时, 样品的 PAHs 主要来源于石油源; 当荧蒽/芘比值大于 1 时, 样品的 PAHs 主要来源于煤等燃料燃烧^[15]。

由图 4 可以看出, 17 个站点沉积物的荧蒽/芘比值均小于 1, 3 个站点(Z14、Z16、Z18)沉积物的荧蒽/芘的比值均大于 1, 说明珠江口伶仃洋水域沉积物中 PAHs 主要来源于石油源, 部分区域沉积物中 PAHs 来源于煤等燃料燃烧。这与罗孝俊等^[10] 2005 年研究伶仃洋海域表层沉积物中多环芳烃的来源的研究结果是一致的。

为了进一步确定珠江口伶仃洋水域沉积物中 PAHs 的污染来源, 本研究还运用了荧蒽/芘和芘/苯并(a)芘两组比值参数综合对该水域沉积物中 PAHs 的来源进行分析研究。一般, 当芘/苯并(a)芘比值小于 1 时, PAHs 主要来源于煤的燃烧; 当芘/苯并(a)芘比值介于 1~6 时, PAHs 主要来源于汽车尾气的排放^[14]。

由图 5 可以看出, 有 16 个站位沉积物的 PAHs 来源参数的比值结果是 w 荧蒽/ w 芘的比值小于 1, w 芘/ w 苯并(a)芘的比值大于 1, 结合上述分析方法可以看出伶仃洋水域沉积物中 PAHs 主要来源于石油产品的输入, 少数站位来源于汽油和煤等燃料的燃烧。这与前述荧蒽/芘比值法的分析结果一致。

2.4 珠江口伶仃洋沉积物中 PAHs 污染的生态风险评价

目前, 沉积物中 PAHs 的生态风险评价方法有相平衡分配法 (EQPA)、沉积物质量标准法、

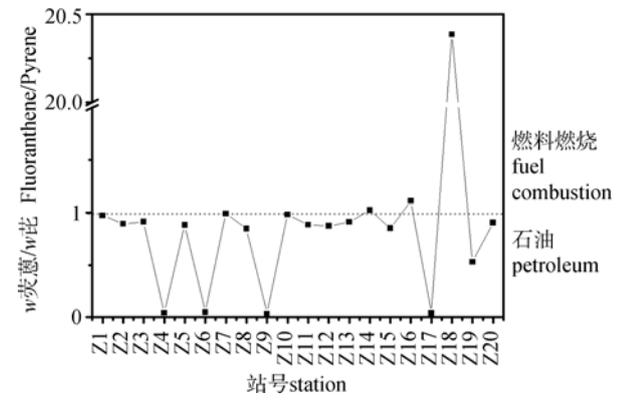


图 4 珠江口伶仃洋表层沉积物中 w 荧蒽/ w 芘比值(干重)
Fig.4 w Fluoranthene/ w Pyrene in the surface sediments from Lingdingyang of the Pearl River Estuary(DW)

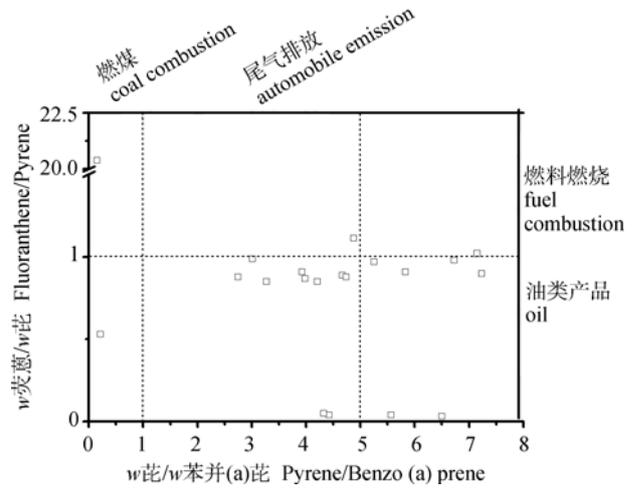


图 5 珠江口伶仃洋表层沉积物中 w 荧蒽/ w 芘和 w 芘/ w 苯并(a)芘比值(干重)
Fig.5 w Fluoranthene/ w Pyrene and Pyrene/Benzo(a)pyrene in the surface sediments from Lingdingyang of the Pearl River Estuary(DW)

效应区间低中值法、有机碳归一化法和平均效应中值商法等。但较为常用的是效应区间低中值法和平均效应中值商法。

本研究利用效应区间低中值法和平均效应中值商法两种方法评价珠江口伶仃洋沉积物中 PAHs 的生态风险(表 4, 表 5)。

2.4.1 珠江口伶仃洋沉积物中 PAHs 的单组分生态风险评价 Long 等^[29]提出了用于确定海洋与河口沉积物中 PAH 的生态风险的标志水平 ERL(effects range low, 风险评价低值, 生态有害毒副作用小于 10%)和 ERM (effects range media, 风险评价中值, 生态有害毒副作用大于 50%)。若 PAH 含量小于 ERL, 则其对生物体几乎不产生危害或危害极小; 若 PAH 含量在 ERL 和 ERM 之间, 则其只对生物体产生一定程度的危害; 若 PAH 含量大于 ERM, 则其对生物体产生危害的可能性极大。

由表 1 和表 4 可以看出: Z7、Z11 和 Z15 号站位沉积物中的芘和芴的含量均超过相应的 ERL 值, 但低于 ERM, 可能会对生物产生一定的生态风险, 而其他站位沉积物中所有 PAH 的含量均低于相应的 ERL 值, 因此对生物具有潜在生态风险的可能性很小; 菲和苯并(a)芘的含量均未达到生态风

险评价标准; Z2、Z4、Z5、Z6、Z8、Z12、Z15、Z17 和 Z18 站位沉积物中均检测出含有茛并(1, 2, 3-*c,d*)芘。

2.4.2 珠江口伶仃洋沉积物中 PAHs 的综合生态风险评价 本研究采用平均效应中值商法预测珠江口伶仃洋水域沉积物中 15 种 PAH(茛并(1, 2, 3-*c,d*)芘的 ERM 缺失)的综合生态风险。平均效应中值商法 (MERM-Q)^[30]用于定量预测 PAHs 的综合生态风险, 该方法通过计算单组分 PAH 的 ERM-Q 求出 PAHs 的 MERM-Q, 进而确定 PAH 的综合生态风险。计算公式如下:

$ERM-Q_{(PAH)} = \text{沉积物中 PAH 的含量} / \text{相应的 PAH 的 ERM}$

$MERM-Q_{s(PAH)} = \text{单个 PAH ERM-Q}_s / \text{PAHs 的种类}$

当 MERM-Q<0.1 时, PAHs 对生物构成生态风险的可能性比较小, 毒性概率<10%; 当 0.1<MERM-Q<0.5 时, PAHs 对生物产生中低毒性, 毒性概率约为 30%; 当 0.5<MERM-Q<1.5 时, PAHs 对生物产生中高毒性, 毒性概率约为 50%; 当 MERM-Q>1.5 时, PAHs 产生高毒性, 毒性概率约

为 75%。从表 5 可以看出, 所有站位的 MERM-Q 均小于 0.1, 表明珠江口伶仃洋水域沉积物中多环芳烃具有综合生态风险的可能性很小。

3 讨论

3.1 珠江口伶仃洋水域沉积物中 PAHs 的含量分布

珠江口是中国三大河口之一, 其沿岸有广州市、深圳市、珠海市、东莞市和中山市等经济发达地区。据统计, 珠江三角洲地区工业废水处理率达 82%, 而生活废水处理率仅为 10%左右。每年仅珠江三角洲地区排入珠江口的废水量就达 20 亿 t, 其中生活污水约占 80%; 每年排入珠江口海区的污染物达 332.01 万 t, 占全省陆源污染物排放量的 93.64%^[31]。这说明, 珠江口水域是我省主要的纳污场所, 沿岸大量未经达标处理的废水排入是造成珠江口水域严重污染的主要原因。

本研究中 PAHs 较高含量区位于靠近南沙港和深圳宝安区近岸水域。靠近南沙港的 PAHs 含量较高可能与南沙港的海港物流、石油化工、汽车制造、造船基地等工业排污以及来往船舶的“跑、

表 4 珠江口伶仃洋沉积物中多环芳烃的生态风险评价

Tab.4 Risk assessment for PAHs in the sediments from Lingdingyang of the Pearl River Estuary

多环芳烃 PAHs	含量范围 content range	风险评价低值 ERL ^[29]	风险评价中值 ERM ^[29]
萘 Nap	0.09–79.73	16	2100
二氢萘 Acy	1.12–6.43	44	640
芴 Ace	25.05–57.19	16	500
芴 Fl	6.04–30.67	19	540
菲 Phe	0.44–127.16	240	1500
蒽 An	2.12–25.22	85.3	1100
荧蒽 Flu	0.93–36.08	600	5100
芘 Pyr	1.01–53.27	665	2500
苯并(a)蒽 B(a)A	2.15–21.43	261	1600
屈 Chr	3.73–35.43	384	2800
苯并(b)荧蒽 B(b)F	4.03–57.87	320	1880
苯并(k)荧蒽 B(k)F	3.09–57.81	280	1620
苯并(a)芘 B(a)P	1.48–12.31	430	1600
茛并(1,2,3- <i>c,d</i>)芘	N.D. –184.49	—	—
D(a,h)A I(1,2,3- <i>c,d</i>)P			
二苯并(a,h)蒽	2.28–8.45	63.4	260
苯并(g, h, i)芘 B(g,h,i)p	0.46–18.24	430	1600
ΣPAHs	143.90–522.67	3912.4	25340

ng·g⁻¹, 干重 DW

冒、滴、漏”有关;另一方面,也可能与该区域的海洋物理条件有关。该区域位于珠江水系蕉门与伶仃洋交汇区域, Lisit Sin^[26]的研究表明,由于“边际过滤效应(marginal filter)”存在,该区域 90%~93%的悬浮颗粒物都会因各种物理化学作用而沉淀,从而可能导致沉积物的 PAHs 含量因沉积效应而增加;靠近深圳宝安区的 PAHs 含量较高可能与该区域的石油化工厂排污以及宝安国际机场飞机燃料产生的尾气经过大气沉降、雨水冲刷等途径进入到珠江口有关。沉积物中 PAHs 含量低值区位于伶仃洋中间水域,这与 2005 年罗孝俊等^[10]报道的结果一致,这可能与珠江径流的冲刷作用以及含砂量较高有关。

本研究珠江口伶仃洋水域沉积物中 PAHs 含量也低于其附近海域大亚湾大鹏澳(256.7~744.1 ng/g)、深圳湾(184.1~581.5 ng/g)和北江(38.2~6 470 ng/g)沉积物中的含量。与罗孝俊等^[10]2005 年报道的珠江三角洲沉积物中 PAHs 的含量相比,本研究所得结果也相对较低;与麦碧娴等^[28]2000 年和罗孝俊等^[10]2005 年报道的伶仃洋沉积物中 PAHs 含量相比,本次珠江口伶仃洋水域沉积物中 PAHs 含量在历年的波动范围内,没有明显的增加趋势(表 3)。本研究中 PAHs 的含量与罗孝俊等^[10]所测定的伶仃洋海域沉积物中的 PAHs 含量范围接近,这可能与近两年来珠江口的溢油事故较少以及当地环保部门加大环境污染监管力度使得珠江口的污染处于相对稳定水平有关。2006–2010 年的海洋环境质量公报^[32]显示,珠江口的石油类排放量逐年减少,这也可能使得珠江口伶仃洋水域的 PAHs 的含量处于稳定水平。

3.2 珠江口伶仃洋水域沉积物中 PAHs 的组成成分

通常情况下,低分子量(2~3 环) PAHs 主要来源于石油类产品、燃料的燃烧过程,这类化合物易挥发,对水生生物具有急性毒性;而高分子量(4~6 环) PAHs 主要由高温热解生成,这类化合物沸点较高,不易挥发,具有较强的致癌、致畸、致突变等遗传毒性^[33]。研究表明随着苯环数目的增多,PAHs 的脂溶性、遗传毒性和致癌性都增强^[34]。

本研究中三环多环芳烃含量最高,会对珠江

口伶仃洋水域的生物产生急性毒性;三环多环芳烃中菲的含量最高,所占比例为 0.105%~38.27%,平均值为 24.18%。菲^[35]是一种三环芳烃,具有典型的多环芳烃的结构,是燃油和汽车尾气排放多环芳烃的标志物;Z19 站位沉积物中的 2 环的萘较其他站位的比例较高。萘是一种低分子量多环芳烃,具有不稳定、易挥发等特点。该站位处于近岸带,萘含量较高可能是因为该点受到新的污染源污染,此外还可能与该站位所在区域的水动力条件较弱、水的扰动较小导致萘挥发分解的较慢有关。

3.3 珠江口伶仃洋水域沉积物中 PAHs 的来源

本研究中 PAHs 主要来源于石油污染。环境中 PAHs 的主要来源有陆源污染、船舶排污、大气沉降等。有研究者^[31]称通过河流携带入海的陆源污染是珠江口水域的主要污染源之一,陆源污染源排海的主要污染物是 COD、氨氮、石油类和磷酸盐,其中石油污染可能导致 PAHs 在海洋沉积物中的积累。船舶排污也可能导致海洋沉积物中 PAHs 的积累,船舶排污主要包括渔船排污、油轮排污和其他船舶排污,其主要污染物是机舱水中的油污和生活垃圾。由于珠江是重要的航运通道,因此,其受船舶排放机舱水的影响要大于附近其他水域。据统计^[31],各种船舶每年排入珠江口的污染物量约 1 858 t,排入油污约为 64 t。另外,船舶事故性溢油也是珠江口石油污染的重要来源,有研究^[34]表明,原油中 PAHs 的质量分数在 0.2%~7%。此外工业生产产生的有机污染物会随着大气沉降进入海洋环境中,进而造成海洋沉积物中 PAHs 的积累。

本研究中 Z16 和 Z18 站位沉积物中的 PAHs 来源于燃料燃烧,这可能与这两个站位靠近深圳大铲湾和大铲岛的妈湾电厂及前湾电厂有关,电厂常年燃烧大量的煤,产生的有机污染物进入伶仃洋中,使得这两个区域的 PAHs 污染主要来源于煤的燃烧。

3.4 珠江口伶仃洋水域沉积物中 PAHs 的生态风险评估

本研究中沉积物中菲的含量较高。菲是一种

低分子量多环芳烃物质, 容易对生物体产生急性毒性。有研究表明, 菲能够在鱼组织中富集, 并诱导抗氧化酶的激活; 低质量浓度(0.05 $\mu\text{g/L}$)的菲对斑马鱼的产卵具有微弱的抑制作用^[36]。但本研究中菲的含量低于 ERL, 因此菲在短期内仅对生物体产生一定程度的急性毒性, 对生物体造成生态风险的可能性很小。

本研究中 Z7、Z11 和 Z15 号站位沉积物中的芘和芴的含量均超过相应的 ERL 值, 但低于 ERM。芘和芴属于低分子量多环芳烃, 易挥发, 短期存在会对生物体产生急性毒性, 因此这 3 个站位的芘和芴可能会对生物产生生态风险, 而其他站位沉积物中所有 PAH 的含量均低于相应的 ERL 值, 因此对生物具有潜在生态风险的可能性很小。

本研究中苯并(a)芘的含量没有达到生态风险标准值。苯并(a)芘是多环芳烃中致癌性最强的一种持久性污染物, 在环境中广泛分布且持久存在, 并与其他 PAHs 有一定的相关性, 被人们作为研究 PAHs 的代表物质^[37]。因此苯并(a)芘在短期内对生物体不会产生一定的生态风险, 但由于苯并(a)芘具有持久性, 在环境中会长期积累, 因此长期存在会对生物体产生“致癌、致畸、致突变”等遗传毒性。

本研究中 Z2、Z4、Z5、Z6、Z8、Z12、Z15、Z17 和 Z18 站位均检测出茚并(1, 2, 3-c,d)芘(表 5), 虽然茚并(1, 2, 3-c,d)芘没有最低生态风险安全值(表 4), 但研究表明只要茚并(1, 2, 3-c,d)芘在环境中存在, 就会对生物产生毒害作用^[33], 因此这些站位沉积物中茚并(1, 2, 3-c,d)芘对生物都具有一定的毒害作用。

4 结论

(1)珠江口伶仃洋水域沉积物中的 PAHs 以 3 环为主, PAHs 的含量分布呈现明显的不均匀性, 与国内外海域相比, 该水域沉积物中的 PAHs 污染处于中等水平。

(2)珠江口伶仃洋水域沉积物中的 PAHs 主要来源于石油污染, 少量来源于煤等燃料的燃烧。

(3)珠江口伶仃洋水域沉积物中的芘和芴对部分站位生物可能具有一定的生态风险; 菲在短期内会对生物体产生急性毒性, 长期不会对生物体存在生态风险, 苯并(a)芘在短期内对生物体不会产生一定的生态风险, 但是长期存在会对生物体产生生态毒性。部分站位沉积物中的茚并(1,2,3-c,d)芘可能存在生态风险; 所有站位具有的潜在的综合生态风险的可能性很小。

参考文献:

- [1] Varanas U. Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment [M]. Boca Raton, FL, New York: CRC Press Inc, 1989: 26-32.
- [2] Bertolotto R M, Ghioni F, Frignani M, Alvarado-Aguilar D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial coastal sediments of the Ligurian Sea[J].Baseline/Mar Poll Bull, 2003, 46: 903-917.
- [3] Ranu Tripathi, Rakesh Kumar, Mohan Krishna Reddy Mudiam, et al. Distribution, sources and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of the River Gomti, Lucknow, India[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2009, 83: 449-454.
- [4] 王连生, 邹惠仙, 韩朔暎, 等. 多环芳烃分析技术[M]. 南京: 南京大学出版社, 1988.
- [5] 王波, 李正炎. 长江口及其邻近海域表层沉积物中多环芳烃的分布和生态风险评价[J]. 中国海洋大学学报, 2007, 37: 83-87.
- [6] Jacob J, Kacher W. Polycyclic aromatic hydrocarbons of environmental and occupational importance [J]. Fresenius Z Anal Chem, 1986, 323: 1-10.
- [7] 李竺. 多环芳烃在黄浦江水体的分布特征及吸附机理研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [8] 王连生. 有机污染物化学[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [9] 王鹏, 林钦, 柯常亮, 等. 大亚湾大鹏澳表层沉积物中 PAHs 特征及生态风险[J]. 贵州农业科学, 2010(12): 208-212.
- [10] 罗孝俊, 陈社军, 麦碧娴, 等. 珠江及南海北部海域表层沉积物中多环芳烃分布及来源[J]. 环境科学, 2005, 26(4): 129-134.
- [11] 刘敏, 侯立军, 邹惠仙, 等. 长江口潮滩表层沉积物中多环芳烃分布特征[J]. 中国环境科学, 2001, 21(40): 343-346.
- [12] Kim G B, Maruya K A, Lee R F, et al. Distribution and

- sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea [J]. *Mar Poll Bull*, 1999, 38: 7-15.
- [13] Zakaria M P, Takada H, Tsutsumi S, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs [J]. *Env Sci Technol*, 2002, 36: 1908-1908.
- [14] Basheer C, Obbard J P, Keelee H. Persistent organic pollutants in Singapore's coastal marine environment: part 2: sediments[J]. *Wat Air Soil Poll*, 2003, 149: 315-323.
- [15] 林秀梅, 刘文新, 陈江麟, 等. 渤海表层沉积物中多环芳烃的分布与生态风险评价[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(1): 72-73.
- [16] 张新庆, 王小如, 黎先春, 等. 南黄海中部环境中多环芳烃的分布特征及来源分析[D]. 青岛: 国家海洋局第一海洋研究所, 2009: 44-46.
- [17] 晁敏, 伦凤霞, 沈新强. 长江口南支表层沉积物中多环芳烃分布特征及生态风险[J]. *生态学杂志*, 2010, 29(1): 79-83.
- [18] 邱耀文, 张干, 郭玲利, 等. 深圳湾生态系统多环芳烃 (PAHs) 特征及其生态危害[J]. *2007*, 28(5): 1056-1061.
- [19] 许静, 任明忠, 杜国勇, 等. 北江表层沉积物中多环芳烃的分布与风险评价[J]. *环境科学*, 2009, 30(11): 3269-3275.
- [20] Chen Chiu-Wen, Chen Chih-Feng. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan[J]. *Mar Poll Bull*, 2011, 63(5-12): 417-423.
- [21] Kennicutt I I M C, Wade T L, Presley B J, et al. Sediments contaminants in Casco Bay, Maine: inventories, sources, and potential for biological impact [J]. *Env Sci Technol*, 1994, 33: 4199-4205.
- [22] Weinstein J E, Crawford K D, Garner T R. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in stormwater detention pond sediments in coastal South Carolina [J]. *Environ Monit Assess*, 2010, 162: 21-35.
- [23] Simpson C D, Mosi A A, Cullen W R, et al. Composition and distribution of polycyclic in surficial marine sediments from Kitimat Harbour, Canada[J]. *Sci Tot Environ*, 1996, 181: 265-278.
- [24] McCready S, Slee D J, Birch G F, et al. The Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia [J]. *Mar Poll Bull*, 2000, 40(11): 999-1006.
- [25] Baumard P, Budzinski H, Garrigues P, et al. PAHs in recent sediments and mussels from the western Baltic sea: Occurrence, bioavailability and seasonal variations [J]. *Mar Environ Res*, 1999, 47: 17-47.
- [26] Notar M, Leskovsek H, Faganeli J. Composition, distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea [J]. *Mar Poll Bull*, 2001, 42 (1): 36-44.
- [27] Harmann P C, Quinn J G, Cairns R W, et al. The distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in Narragansett Bay surface sediments [J]. *Mar Poll Bull*, 2004, 48(423): 359-370.
- [28] 麦碧娴, 林峥, 张干, 等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究-多环芳烃和有机氯农药的分布及特征[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(2): 192-197.
- [29] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuary sediments [J]. *Environ Manag*, 1995, 19: 81-97.
- [30] 刘爱霞, 郎印海, 薛荔栋, 等. 日照近岸海域表层沉积物中多环芳烃的生态风险分析[J]. *环境化学*, 2008, 26(7): 805-809.
- [31] 林钦. 珠江口水域环境污染状况及其治理建议, 南海海洋渔业可持续发展研究[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 42-44.
- [32] 国家海洋局. 海洋环境质量公报[N]. 2006-2010.
- [33] 赵云英, 马永安. 天然环境中多环芳烃的迁移转化及其对生态环境的影响[J]. *海洋环境科学*, 1998, 17 (2) : 68-72.
- [34] NAP.Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects.[M]. New York: The National Academics Press, 2003.
- [35] 杨占文. 土壤中多环芳烃菲和蒽降解的研究进展[J]. *山东化工*, 2008, 37: 30-33.
- [36] 黄菲, 胡莹莹, 焦艳, 等. 菲(PHE)短期暴露对斑马鱼 (*Branchydanio rerio*) 繁殖行为及产卵、受精、孵化和仔鱼死亡率的影响[J]. *北京师范大学学报: 自然科学版*, 2010, 46(1): 63-67.
- [37] 穆景利, 王新红. 苯并(a)蒽在黑鲷 (*Sparus macrocephalus*) 体内代谢转化机制的初步研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2006.

Polycyclic aromatic hydrocarbons and risk assessment in the surface sediments from Lingdingyang, Pearl River Estuary

LU Tengting^{1,2}, LIN Qin¹, KE Changliang¹, SUN Runxia^{1,2}

1. Key Laboratory of Fishery Ecology Environment, South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou, Guangdong 510300;

2. College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have two or more benzene rings, are persistent in the environment, and are carcinogenic, teratogenic, and mutagenic to most organisms, including humans. We evaluated the distribution and source of PAHs near Lingdingyang in the Pearl River Estuary. We measured the concentration of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments collected at 20 sites in June, 2010 using GC-MS. We detected 15 PAHs at all sites, but the distribution of the remaining PAHs was uneven. Concentrations ranged from 143.9–522.67 ng/g (mean: 287.05 ng/g), and were not particularly high when compared with other developed areas throughout the world. The highest levels occurred near the NanSha port of GuangZhou and Shenzhen Baoan district. This is likely due to discharge from logistics, oil, and auto manufacture. The PAHs were divided into five groups based on the number of rings (maximum = 3). We used the isomer ratios (e.g., phenanthrene/anthracene and fluoranthene/pyrene) to assess the origins of PAHs. The ratio of fluoranthene/pyrene was below 1 at 85% of sites, suggesting that the contribution of petroleum to PAHs was high, and that coal fuel combustion contributed relatively little. To confirm this, we used the Pyr/B(a)P ratio method and obtained similar results. We used the low-mid level of the effect range and the quotient of the mid-value of the mean effect to assess the ecological risk. Our analysis suggests that the risk to organisms is small if the PAH content is lower than the ERL. However, if the PAH content is between the ERL and ERM, there may be some risk and if the content is >ERM, the risk is high. The levels of two PAHs (Ace and Fl) were between the ERL and ERM at three sites. All other PAHs were below the ERL, so posed little risk. We detected high molecular weight PAHs [I(1,2,3)P] at 9 sites. These PAHs have no minimum safety value so likely pose a risk to organisms living at these sites. All MERM-Q values were below 0.1 indicating that the risk was low at all sites.

Key words: Lingdingyang; surface sediments; polycyclic aromatic hydrocarbons; risk assessment

Corresponding author: LIN Qin. E-mail: linqinscs@21cn.com