

DOI: 10.3724/SP.J.1118.2015.14545

湛江红树林海域生物体中多环芳烃污染水平及其健康风险评价

于紫玲^{1,2}, 林钦¹, 谷阳光¹, 杜飞雁¹, 柯常亮¹

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, 农业部南海渔业资源开发利用重点实验室, 广东 广州 510300;
2. 上海海洋大学 海洋科学学院, 上海 201306

摘要: 对湛江红树林海域 24 种海洋生物体内多环芳烃(PAHs)的含量水平、组成及食用安全性进行了研究。结果表明, 鱼类、头足类、甲壳类和贝类生物体 PAHs 总量范围分别为 191~548 ng/g(干重, 下同)、348~460 ng/g、337~518 ng/g 和 380~491 ng/g, 平均含量分别为 349.2 ng/g、420.9 ng/g、424.3 ng/g、455.9 ng/g。各类生物体中 PAHs 含量存在一定的差异, 平均含量由高到低依次为: 贝类、甲壳类、头足类、鱼类。与国内外相比, 湛江红树林生物体 PAHs 含量处于中等偏下水平。组成分析与风险评价结果显示, 湛江红树林海域鱼类、头足类、甲壳类和贝类生物体中主要以 3 环 PAHs 为主, 苯并芘(BaP)含量处于欧盟规定的限值范围, PAHs 致癌风险尚处于可接受致癌风险水平($<10^{-5}$)。

关键词: 红树林海域; 海洋生物体; 多环芳烃; 风险评价

中图分类号: X171

文献标志码: A

文章编号: 1005-8737-(2015)05-0994-13

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类含有 2 个或 2 个以上苯环的碳氢化合物, 具有致癌、致畸、致突变等毒性, 它通过煤炭、石油、木柴等燃烧, 以及海上油气开发及船舶活动等途径广泛释放到环境中, 能在环境中长时间滞留, 并通过大气等进行远距离迁移^[1-2]。因此, 环境中 PAHs 无处不在, 从赤道到极地地区, 从近岸沿海到远洋深海均发现这类化合物^[3-5]。Yang^[5]对我国南沙群岛海域沉积物中 PAHs 进行了调查, 结果显示其含量范围为 27.4~275.4 ng/g, 主要通过大气沉降作用输入。海洋环境中 PAHs 的存在不仅影响水生生物的生殖繁衍, 破坏水生生态环境, 还会通过食用水产品的途径对人体健康构成威胁。因此, 研究海洋环境中 PAHs 污染具有重要意义。

近年来, 随着“工业立市、港口兴市、生态建市”发展战略的实施, 一些钢铁、油气开发、石化、发电等大型企业相继落户湛江; 此外, 西部大开发战略的推进, 湛江作为西南进出口通道的地位和优势凸显。2014 年上半年, 全市外贸进出口总值达 157.3 亿元, 港口货物吞吐量达 1.07 亿 t^[6]。这一方面推动了海洋经济的发展, 但同时也增加了沿海水域的污染。《2013 年南海区海洋环境状况公报》^[7]显示, 湛江局部水域劣于第四类海水水质标准; 另外, 有研究显示, 雷州半岛近海海域沉积物中 PAHs 含量范围为 19.0~933.90 ng/g^[2, 8], 其中部分海区已受到 PAHs 的污染。红树林常常是鱼、虾、蟹及候鸟栖息和觅食的场所, 蕴藏着丰富的生物资源和物种多样性。然而研究表明红树林也常常是 PAHs 的主要蓄积场所, 其 PAHs 含

收稿日期: 2014-12-22; 修订日期: 2015-02-11。

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2014A030310220); 农业部水产品加工重点实验室开放基金项目(nybjg201204); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(中国水产科学研究院南海水产研究所)资助项目(2012TS15)。

作者简介: 于紫玲(1989-), 硕士研究生, 主要从事渔业生态环境保护研究。E-mail: zlingyu@yeah.net

通信作者: 林钦, 研究员。E-mail: linqinscs@21cn.com

量较非红树林区高 2~10 倍^[9-10]。因此, 研究该系统生物体中 PAHs 含量、组成及致癌风险具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

研究海域位于雷州半岛徐闻县的东部海岸, 东临南海, 南抵海口港, 北至硃洲岛、东海岛(图 1)。该海域不仅是重要的水产养殖及渔业生产区域, 也是湛江红树林国家级自然保护区的一部分。受粤西西南海流及琼州海峡东部气旋的影响^[11], 雷州半岛东部沿岸形成较弱的逆时针环流, 使得这一带海区污染物聚集。所有鱼类、头足类和甲壳类样品的采集均采用拖网的方法, 贝类样品在潮间带调查时进行人工采集。样品采集于 2014 年 3 月。捕获的生物样品冰冻保存后带回实验室, 经鉴定后, 鱼类、虾蟹类和头足类均取其可食肌肉部分制成匀浆, 贝类开壳剥离软组织制成匀浆, 样品的制备参照文献^[12]。匀浆后的样品置 -20℃ 下保存, 待分析。此次调查捕获的生物样品包括鱼类、头足类、甲壳类和贝类 4 大类 24 个种(表 1)。

1.2 样品分析

分析方法参考孙闰霞等^[13]的方法并优化。准

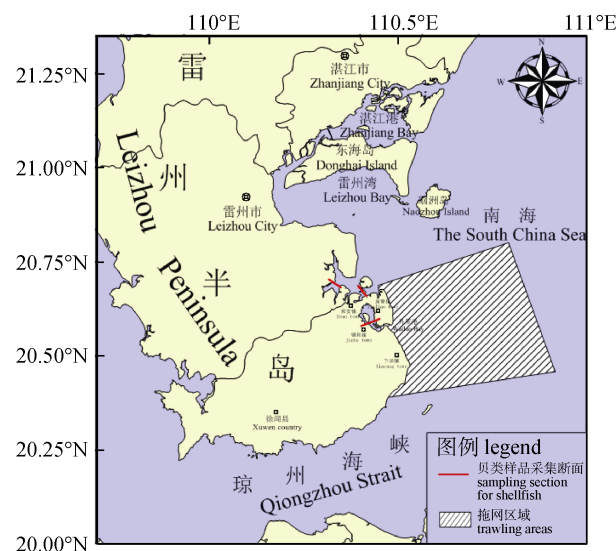


图 1 湛江红树林海域生物样品采集区域示意图

Fig. 1 Sampling areas for marine organisms in mangrove areas of Zhanjiang

确称取 5.00 g 匀浆样品, 用体积比为 2 : 1 正己烷/二氯甲烷混合试剂超声提取 2 次。提取液经 60% 硫酸脱脂后转移至混合层析柱(从上至下分别为 3 cm 无水硫酸钠、3 cm 中性氧化铝、3 cm 弗罗里硅土), 改 40 mL 为 45 mL 正己烷/二氯甲烷(4 : 1)进行洗脱, 洗脱液旋蒸至近干后用正己烷定容至 1 mL, 待分析。气相色谱条件: 采用 Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS), 色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm); 进样口温度为 290℃; 载气为高纯氦气(纯度 >99.999%), 恒流模式, 流速为 1.3 mL/min; 进样方式为脉冲不分流, 进样量为 1 μL; 程序升温条件为: 初始温度 50℃保持 1 min, 以 20℃/min 升至 100℃; 再以 10℃/min 升至 210℃, 保持 1 min; 最后以 5℃/min 升至 290℃, 保持 5 min。质谱条件: 选择离子监测模式(SIM), 离子源选择电子轰击源(EI), 电子能量为 70 eV, 离子源温度为 230℃, 接口温度 280℃, 四级杆温度 150℃。

1.3 健康风险评价

生物体中苯并[a]芘等效浓度(BEC_i, ng/g)的计算公式如下:

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

式中, C_i 为 PAHs 组分 i 在生物体中的浓度[ng/g (湿重)]; TEF_i 为组分 i 的毒性当量因子。

PAHs 致癌风险评价采用 USEPA 推荐使用的健康风险评价方法^[14], 按下列公式计算:

$$ILCR = \frac{BEC \times IR \times EF \times ED \times SF \times CF}{BW \times AT} \quad (2)$$

式中, ILCR 为致癌风险指数; IR 为人均摄入该类食物量(g/d); EF 为暴露频率(365 d/a); ED 为暴露时间(a), 通常取 70 a; SF 为苯并[a]芘致癌强度系数, 经口暴露取值为 7.3 mg/(kg·d)⁻¹; BW 为消费者体重, 通常取 60 kg; AT 为平均致癌寿命, 一般取 25550 d; CF 为换算因子, 取 10⁻⁶ mg/ng。

1.4 数据处理方法

采用 IBM SPSS 18.0 和 Origin 8.5 软件进行数据的统计分析和图形绘制。采用 One-way ANOVA 及 q 检验比较不同种类生物体内 PAHs 含量, 统计

表 1 本次调查所采集的生物样品名录
Tab. 1 List of biota species sampled during this investigation

生物种类 species	中文名 Chinese name	学名 scientific name	体长范围/cm length range	体重范围/g weight range	含水率/% moisture content	栖息环境 habitat	食性* food items	营养级* tropical level
鱼类 fish	海鳗	<i>Muraenesox cinereus</i>	19.4-45	18.2-56.4	66.76	底层 demersal	鱼、甲壳动物 fish, crustacean	4.1±0.66
	印度鲷	<i>Ilisha melastoma</i>	10.2-12.0	42.5-54.3	67.59	中上层 pelagic	浮游生物 plankton	3.5±0.47
	赤魮	<i>Dasyatis akajei</i>	50.5-65.4	100.6-134.2	68.93	底层 demersal	鱼、甲壳动物 fish, crustacean	3.8±0.58
	斑鲈	<i>Konosirus punctatus</i>	7.4-10.3	31.6-48.3	78.47	中上层 pelagic	浮游生物 plankton	2.9±0.22
	前鳞骨鲻	<i>Osteomugil ophapseni</i>	11.5-14.2	31.2-51.8	60.92	中上层 pelagic	浮游生物 plankton	—
	大海鲢	<i>Megalops cyprinoides</i>	22.8-25.4	169.5-198.3	66.78	中上层 pelagic	鱼、甲壳动物 ish, crustacean	3.5±0.1
	斑头舌鲷	<i>Cynoglossus puncticeps</i>	8.5-9.7	15.3-20.4	70.42	底层 demersal	底栖无脊椎动物 benthic invertebrates	3.3±0.44
	裘氏小沙丁鱼	<i>Sardinella jussieu</i>	9.2-11.4	18.1-24.7	65.21	中上层 pelagic	浮游生物 plankton	2.9±0.3
	纵条副绯鲤	<i>Parupeneus ciliatus</i>	8.4-11.5	20.6-25.4	71.83	底层 demersal	底栖无脊椎动物 benthic invertebrates	3.5±0.6
	金钱鱼	<i>Scatophagus argus</i>	15.4-17.5	136.7-200.5	71.00	中下层 middle and lower layers	蠕虫、甲壳动物等 worm, crustaceans	3.0±0.35
头足类 cephalopoda	皮氏叫姑鱼	<i>Johnius belangerii</i>	12.2-15.4	35.3-86	74.15	中下层 middle and lower layers	无脊椎动物 invertebrates	3.3±0.32
	虎斑乌贼	<i>Sepia pharaonis</i>	12.3-15.4	30.7-42.5	71.11	中下层 middle and lower layers	—	—
	田乡枪乌贼	<i>Loligo tagoi</i>	8.4-9.8	15.2-19.5	83.97	中下层 middle and lower layers	—	—
	中国枪乌贼	<i>Loligo chinensis</i>	10.8-13.5	20.4-27.3	78.07	中下层 middle and lower layers	—	—
	长毛对虾	<i>Penaeus penicillatus</i>	2.4-3.2	28.5-41.9	73.59	底层 demersal	—	—
	鹰爪虾	<i>Trachypenaeus curvirostris</i>	0.8-1.4	9.5-11.4	78.19	底层 demersal	—	—
	哈氏仿对虾	<i>Parapenaeopsis hardwickii</i>	3.8-4.7	45.4-95.2	76.88	底层 demersal	—	—
	口虾蛄	<i>Oratosquilla oratoria</i>	12.7-15.4	32.4-46.8	83.26	底层 demersal	—	—
	锈斑蟊	<i>Charybdis feriatus</i>	3.6-4.8	22.3-39.0	81.82	底层 demersal	—	—
	红星梭子蟹	<i>Portunus sanguinolentus</i>	8.5-13.1	46.2-84.5	76.12	底层 demersal	—	—
贝类 shellfish	波纹巴非蛤	<i>Paphia undulata</i>	—	—	78.57	底层 demersal	—	—
	琴文蛤	<i>Meretrix lyrata</i>	—	—	75.40	底层 demersal	—	—
	华贵栉孔扇贝	<i>Mimachlamys nobilis</i>	—	—	75.61	底层 demersal	—	—
	近江牡蛎	<i>Ostrea rivaris</i>	—	—	79.80	底层 demersal	—	—

注: *数据来源于世界鱼类数据库^[15].
Note: *data from FishBase^[15].

结果为 $P < 0.05$ 时认为差异显著。

1.5 质量控制

为确保测试数据的精确性, 实验过程设置样品空白、样品平行和样品加标。方法空白中没有目标化合物的检出, 加标回收率为 79%~121%, 相对标准偏差为 0.65%~10.4%。

2 结果与分析

2.1 生物体中 PAHs 含量水平

24 种生物样品的 PAHs 的检测结果示(表 2, 图 2), 鱼类体中 Σ_{15} PAHs 含量范围为 191~548 ng/g (干重, 下同), 平均值为 349.2 ng/g; 头足类含量范围为 348~460 ng/g, 平均值为 420.9 ng/g; 甲壳类的含量范围为 337~518 ng/g, 平均值为 424.3 ng/g; 贝类含量范围为 380~491 ng/g, 平均值为 455.9 ng/g。4 类海洋生物体中, 贝类 PAHs 含量平均值最高, 甲壳类和头足类次之, 鱼类最低; 其中, 贝类 PAHs 含量平均值显著高于鱼类 ($P < 0.05$)。此外, 同类不同种生物体间 PAHs 含量也互有差异。总体来说, 鱼类中 PAHs 含量由高到

低依次为斑鲆>皮氏叫姑鱼、裘氏小沙丁鱼>纵条副绯鲤、大海鲢>赤鲷、斑头舌鲷、印度鲷、金钱鱼、海鳗>前鳞骨鲷; 头足类中为中国枪乌贼、田乡枪乌贼>虎斑乌贼; 甲壳类中为虾姑、锈斑蟊>鹰爪虾>红星梭子蟹、哈氏仿对虾>长毛对虾; 贝类中为琴文蛤、华贵栉孔扇贝、近江牡蛎>波纹巴非蛤。不同栖息水层的鱼类按底层、中下层和中上层分成三类, 结果显示, 中下层鱼类中 PAHs 平均含量最高(384.1 ng/g), 中上层鱼类次之(363.8 ng/g), 底层鱼类最低(313.1 ng/g)。

2.2 生物体中 PAHs 组分分析

生物体不同环数 PAHs 百分比见图 3。不同环数 PAHs 在各类生物体中的组成比例不尽相同。其中在鱼类、头足类、甲壳类和贝类体中, 3 环 PAHs(ACL、AC、FL、PHE、AN)的比值范围分别为 73.9%~86.7%(平均值 81.1%, 下同)、79.2%~88.7%(82.4%)、69.3%~83.4%(74.5%)、66.6%~80.8%(75.3%), 4 环 PAHs(PY、BaA、CHR)所占比例分别为 11.2%~23.7%(16.0%)、8.14%~17.8%(14.5%)、13.7%~27.4%(22.0%)、16.1%~30.8%(21.1%), 5~6

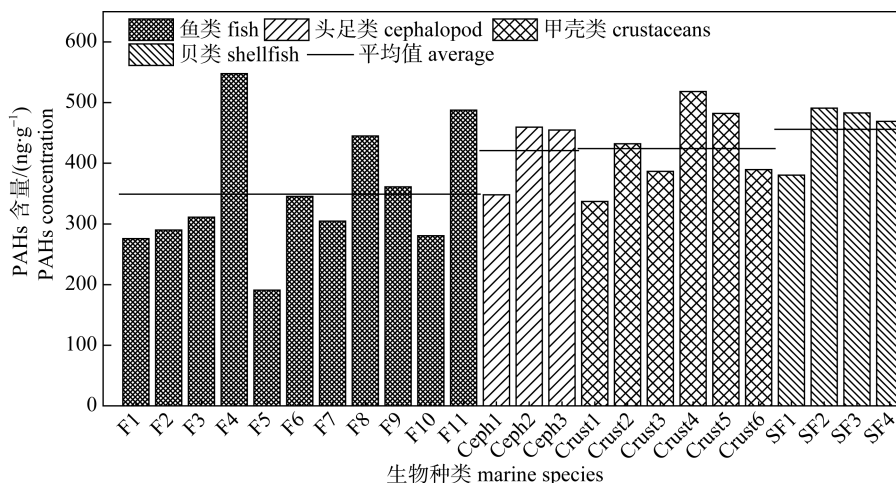


图 2 湛江红树林海域生物体中 PAHs 含量(以干重计)

F1: 海鳗; F2: 印度鲷; F3: 赤鲷; F4: 斑鲆; F5: 前鳞骨鲷; F6: 大海鲢; F7: 斑头舌鲷; F8: 裘氏小沙丁鱼; F9: 纵条副绯鲤; F10: 金钱鱼; F11: 皮氏叫姑鱼; Ceph1: 虎斑乌贼; Ceph2: 田乡枪乌贼; Ceph3: 中国枪乌贼; Crust1: 长毛对虾; Crust2: 鹰爪虾; Crust3: 哈氏仿对虾; Crust4: 口虾姑; Crust5: 锈斑蟊; Crust6: 红星梭子蟹; SF1: 波纹巴非蛤; SF2: 琴文蛤; SF3: 华贵栉孔扇贝; SF4: 近江牡蛎。

Fig. 2 Concentrations of PAHs in marine organisms from mangrove areas of Zhanjiang (dry weight basis)

F1: *Muraenesox cinereus*; F2: *Ilisha melastoma*; F3: *Dasyatis akajei*; F4: *Konosirus punctatus*; F5: *Osteomugil ophuyseni*; F6: *Megalops cyprinoides*; F7: *Cynoglossus puncticeps*; F8: *Sardinella jussieu*; F9: *Parupeneus ciliatus*; F10: *Scatophagus argus*; F11: *Johnius belangerii*; Ceph1: *Sepia pharaonis*; Ceph2: *Loligo tagoi*; Ceph3: *Loligo chinensis*; Crust1: *Penaeus penicillatus*; Crust2: *Trachypenaeus curvirostris*; Crust3: *Parapenaeopsis hardwickii*; Crust4: *Oratosquilla oratoria*; Crust5: *Charybdis feriatus*; Crust6: *Portunus sanguinolentus*; SF1: *Paphia undulata*; SF2: *Meretrix lyrata*; SF3: *Mimachlamys nobilis*; SF4: *Ostrea rivaris*.

表 2 湛江红树林海域生物体中 PAHs 含量水平
Tab. 2 Concentrations of PAHs in marine organisms from mangrove areas of Zhanjiang

环数 ring number	PAHs 组分 PAHs compound	ng·g ⁻¹ 干重 dry weight							
		鱼类 fish		头足类 cephalopoda		甲壳类 crustaceans		贝类 shellfish	
		范围 range	平均值 average	范围 range	平均值 average	范围 range	平均值 average	范围 range	平均值 average
3 环 3-rings	萘 ACL	1.95–3.91	2.62	2.39–6.43	3.86	2.31–5.99	3.53	2.74–3.76	3.11
	萘 AC	23.2–207	53.7	44.3–196	99.4	37.8–59.9	50.8	50.1–62.2	53.8
	芴 FL	72.8–169	100.3	60.6–145	101.8	118–165	136	131–148	139.4
	菲 PHE	52.4–237	116.2	122–146	133.1	97.0–142	116.6	90.7–167	133.6
	蒽 AN	5.56–23.5	10.9	6.64–14.0	9.91	4.90–13.6	8.70	7.00–19.7	12.7
4 环 4-rings	荧蒽 FA	5.63–13.4	8.28	7.74–10.9	9.33	8.98–12.6	10.6	9.46–12.0	10.7
	芘 PY	13.8–99.8	44.9	22.4–64.5	46.1	33.3–117	80.0	47.1–136	81.9
	苯并[a]蒽 BaA	0.78–1.55	1.12	1.19–2.15	1.68	1.27–2.28	1.64	1.25–1.84	1.53
	屈 CHR	1.32–2.18	1.72	1.75–3.57	2.70	2.01–3.30	2.49	2.54–5.33	3.41
5 环 5-rings	苯并[b]荧蒽 BbFA	4.62–8.64	6.30	7.98–9.24	8.59	6.64–12.4	9.26	7.71–17.2	10.1
	苯并[k]荧蒽 BkFA	1.41–3.40	2.44	1.93–4.03	3.20	2.78–4.71	3.60	2.97–7.96	4.56
	苯并[a]芘 BaP	ND–0.53	0.06	ND–0.87	0.29	ND–1.15	0.48	ND–0.73	0.18
	二苯并[a, h] 蒽 DBahA	ND–1.01	0.37	ND–1.17	0.39	ND–1.13	0.49	0.50–0.74	0.64
	茚并[1, 2, 3-cd]芘 IP	ND–0.37	0.10	ND	ND	ND–0.76	0.13	ND–0.15	0.04
6 环 6-rings	苯并[g, h, i]芘 BghiP	ND–0.42	0.15	0.29–0.85	0.57	ND–0.36	0.12	ND–0.50	0.23
	Σ ₁₅ PAHs	191–548	349.2	348–460	420.9	337–518	424.3	380–491	455.9

注: ND 表示未检出。
Note: ND means not detected.

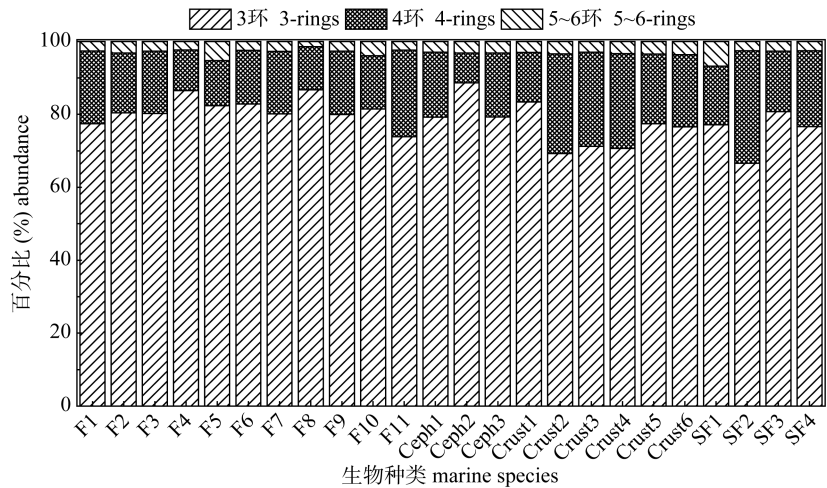


图 3 湛江红树林海域生物体中不同环数 PAHs 百分比

F1: 海鳗; F2: 印度鰺; F3: 赤鲷; F4: 斑鲷; F5: 前鳞骨鲷; F6: 大海鲢; F7: 斑头舌鲷; F8: 裘氏小沙丁鱼; F9: 纵条副绯鲤; F10: 金线鱼; F11: 皮氏叫姑鱼; Ceph1: 虎斑乌贼; Ceph2: 田乡枪乌贼; Ceph3: 中国枪乌贼; Crust1: 长毛对虾; Crust2: 鹰爪虾; Crust3: 哈氏仿对虾; Crust4: 口虾蛄; Crust5: 锈斑蟊; Crust6: 红星梭子蟹; SF1: 波纹巴非蛤; SF2: 琴文蛤; SF3: 华贵栉孔扇贝; SF4: 近江牡蛎。

Fig. 3 Composition patterns of PAHs in marine organisms from mangrove areas of Zhanjiang
F1: *Muraenesox cinereus*; F2: *Ilisha melastoma*; F3: *Dasyatis akajei*; F4: *Konosirus punctatus*; F5: *Osteomugil ophuyseii*; F6: *Megalops cyprinoides*; F7: *Cynoglossus puncticeps*; F8: *Sardinella jussieu*; F9: *Parupeneus ciliatus*; F10: *Scatophagus argus*; F11: *Johnius belangerii*; Ceph1: *Sepia pharaonis*; Ceph2: *Loligo tagoi*; Ceph3: *Loligo chinensis*; Crust1: *Penaeus penicillatus*; Crust2: *Trachypenaeus curvirostris*; Crust3: *Parapenaeopsis hardwickii*; Crust4: *Oratosquilla oratoria*; Crust5: *Charybdis feriatus*; Crust6: *Portunus sanguinolentus*; SF1: *Paphia undulata*; SF2: *Meretrix lyrata*; SF3: *Mimachlamys nobilis*; SF4: *Ostrea rivaris*.

环 PAHs(BbFA、BkFA、BaP、IP、DBahA、BgHiP) 所占比例范围分别为 1.40%~5.24%(2.86%)、2.93%~3.18%(3.01%)、2.93%~3.60%(3.27%)、2.54%~6.75%(3.63%)。q 检验结果显示, 3 环 PAHs 在头足类、鱼类体中的比重显著高于贝类和甲壳类($P<0.05$); 相反, 4 环 PAHs 在甲壳类、贝类的比重显著高于鱼类、头足类($P<0.05$); 5~6 环 PAHs 在 4 类生物体中的比重未表现出显著差异($P>0.05$), 但呈现出贝类略高于鱼类的特点。总的来说, 3 环 PAHs 是湛江红树林海域生物体的主要成分, 所占比例为 66.7%~88.7%; 4 环 PAHs 次之, 所占比例为 8.14%~30.9%; 5~6 环 PAHs 所占比例较低, 为 1.40%~6.75%。

2.3 生物体中 PAHs 来源分析

同分异构比值, 如 PHE/AN^[1, 16]、AN/(AN+PHE)^[17]、FA/(FA+PY)^[18]、BaA/(BaA+CHR)^[19]等, 常用来判断生物体中 PAHs 的来源。考虑到某些组分低于检出限, 本研究采用 PHE/AN 和 BaA/(BaA+CHR)两种比值对湛江红树林海域生物体 PAHs 进行来源分析, 结果如图 4 所示。PHE/AN 比值为 10 和 15 分别作为识别燃烧源和石油源的标准。PHE/AN 的比值范围为 7.84~19.79, 其中石油源(PHE/AN>15)占 33.3%, 燃烧源(PHE/AN<10)占 37.5%, 其余为混合源(29.2%)。BaA/(BaA+CHR)比值范围为 0.25~0.45, 其中燃烧源[BaA/(BaA+

CHR)>0.35]占 87.5%, 其余为混合源[0.2<BaA/(BaA+CHR)<0.35]。综合分析, PHE/AN 和 BaA/(BaA+CHR)两种比值可看出, 湛江红树林海域生物体中的 PAHs 主要以燃烧源为主。

2.4 与其他海域生物体中 PAHs 含量比较

国内外尚未对海洋生物体中 PAHs 污染程度提出评价标准, 因此很难对海洋生物体中 PAHs 污染程度作出定量评价。表 3 列出了国内外一些海域生物体中 PAHs 含量^[12, 18-26], 数据显示, 本研究中, 鱼类体中 PAHs 含量远低于维多利亚港^[23]、波斯湾^[21]和阿根廷布兰卡港^[18], 略低于珠江三角洲^[24]和深圳大鹏湾^[25], 高于美国墨西哥湾^[12]、意大利亚得里亚海^[20]和韩国釜山^[22]; 双壳贝类的 PAHs 含量水平远低于旧金山河口^[19]和阿根廷布兰卡港^[18], 略低于深圳大鹏湾, 高于美国墨西哥湾、意大利亚得里亚海和韩国釜山。相比鱼类和贝类, 甲壳类和头足类中 PAHs 研究较少。甲壳类中 PAHs 含量略低于深圳大鹏湾, 高于意大利亚得里亚海、美国墨西哥湾和韩国釜山; 头足类中 PAHs 含量水平略高于西北大西洋海域^[26]、意大利亚得里亚海和韩国釜山。总的来说, 湛江红树林海域生物体中 PAHs 含量低于维多利亚港和大鹏湾、珠江口等海域, 高于墨西哥湾等, 处于中等偏下水平。

2.5 健康风险评价

2.5.1 生物体中苯并[a]芘浓度 苯并[a]芘(BaP)是多环芳烃类化合物中强致癌物的代表, 其在生物体中残留不仅对生物体自身, 而且对人体健康也存在着巨大威胁。此外, 国内尚未对水产品中苯并[a]芘浓度残留制定限值标准。因此, 参考欧盟标准 No.208/2005^[27]对湛江红树林海域生物体中苯并[a]芘进行评价, 其中鱼类、头足类和甲壳类、双壳贝类对苯并[a]芘的最大可接受浓度分别为 2 ng/g(湿重, 下同)、5 ng/g 和 10 ng/g。本研究中, 鱼类仅印度鲷检出 BaP, 其浓度为 0.17 ng/g(湿重, 下同)(表 5); 头足类仅中国枪乌贼有 BaP 检出, 其浓度为 0.19 ng/g; 甲壳类中鹰爪虾、锈斑蟳和红星梭子蟹有 BaP 检出, 其浓度分别为 0.19 ng/g、0.21 ng/g、0.20 ng/g; 贝类中琴文蛤有 BaP 检出, 浓度为 0.18 ng/g。有 BaP 检出的生物体间并未表现出显著的浓度差异($P>0.05$)。

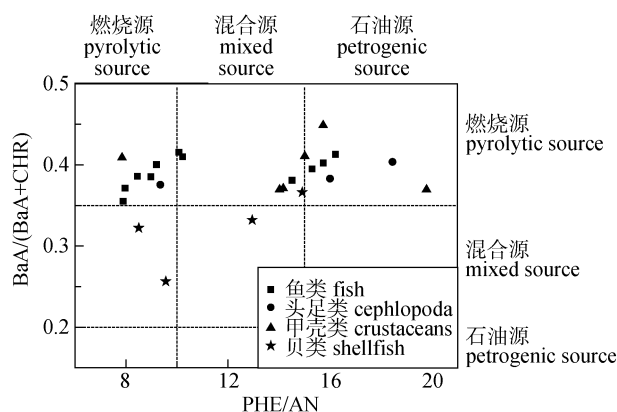


图4 湛江红树林海域生物体中 PHE/AN 和 BaA/(BaA+CHR)比值

Fig. 4 Isomeric ratios of PHE/AN and BaA/(BaA+CHR) in marine organisms from mangrove areas of Zhanjiang

表 3 湛江红树林海域生物体中 PAHs 含量与国内外比较
Tab. 3 Comparison of PAHs levels in marine organisms from Zhanjiang mangrove areas with other locations

种类 species	研究海域 research region	所测 PAHs 化合物种数 number of PAHs com- pounds tested	PAHs 含量/(ng·g ⁻¹) PAHs content	分析方法 analysis method	参考文献 reference
鱼类 fish	美国密西西比湾 Mississippi Gulf Coast	25	16**	GC-MS-MS	[12]
	意大利亚得里亚海 Adriatic Sea, Italy	13	16.52–63.33*	HPLC	[20]
	阿根廷布兰卡港 Bahia Blanca Estuary, Argentina	17	1095	GC	[18]
	波斯湾 Persian Gulf	9	91.32–1154.45	HPLC	[21]
	韩国釜山市场 Busan market, Korea	16	12.3–243	GC-MS	[22]
	香港维多利亚港 Victoria Harbour, Hong Kong	15	1050–4260	GC	[23]
	珠江三角洲 Pearl River, South China	16	1.91–224.03*	GC-MS	[24]
	深圳大鹏湾 Dapeng Bay, Shenzhen	16	98.21–251.90*	GC-MS	[25]
	湛江红树林海域 Zhanjiang mangrove areas	15	191–548(74.6–155)*	GC-MS	本研究 the study
	旧金山河口 San Francisco estuary	25	184–6899	GC-MS	[19]
贝类 shellfish	美国密西西比湾 Mississippi Gulf Coast	25	34**	GC-MS-MS	[12]
	意大利亚得里亚海 Adriatic Sea, Italy	13	34.73*	HPLC	[20]
	阿根廷布兰卡港 Bahia Blanca Estuary, Argentina	17	348–1597	GC	[18]
	韩国釜山市场 Busan market, Korea	16	25.9–86.1	GC-MS	[22]
	深圳大鹏湾 Dapeng Bay, Shenzhen	16	109.94–161.27*	GC-MS	[25]
	湛江红树林海域 Zhanjiang mangrove areas	15	380–491(81.5–121)*	GC-MS	本研究 the study
	意大利亚得里亚海 Adriatic Sea, Italy	13	15.80*	HPLC	[20]
	美国密西西比湾 Mississippi Gulf Coast	25	42**	GC-MS-MS	[12]
甲壳类 crustaceans	韩国釜山市场 Busan market, Korea	16	19.0–57.4	GC-MS	[22]
	深圳大鹏湾 Dapeng Bay, Shenzhen	16	78.87–165.91*	GC-MS	[25]
	湛江红树林海域 Zhanjiang mangrove areas	15	337–518(86.8–94.3)*	GC-MS	本研究 the study
	西北大西洋海域 Atlantic Ocean	16	26.9–58.6*	LC	[26]
	意大利亚得里亚海 Adriatic Sea, Italy	13	14.74*	HPLC	[20]
头足类 cephalopoda	韩国釜山市场 Busan market, Korea	16	24.2–81.1	GC-MS	[22]
	湛江红树林海域 Zhanjiang mangrove areas	15	348–460(73.7–101)*	GC-MS	本研究 the study

注: *为湿重; **为平均值(湿重).
Note: * means wet weight; ** means mean value (wet weight).

2.5.2 生物体中苯并[a]芘等效浓度 生物体中苯并[a]芘等效浓度(BaP_{eq})的计算采用公式(1), 其中 7 种致癌 PAHs 的毒性当量因子采用 EPA 的规定值^[28], 其余 8 种采用 Nisbet 等^[29]提出的毒性当量因子进行计算(表 4)。苯并[a]芘等效浓度(BaP_{eq})计算时采用 PAHs 湿重数据, 结果如表 5 所示。湛江红树林海域鱼类体中苯并[a]芘等效浓度范围为 0.44~0.88 ng/g(湿重, 下同), 平均值为 0.65 ng/g; 头足类 BaP_{eq} 浓度范围为 0.56~0.72 ng/g, 平均值为 0.62 ng/g; 甲壳类 BaP_{eq} 浓度范围为 0.58~0.83 ng/g, 平均值为 0.71 ng/g; 贝类 BaP_{eq} 浓度范围为 0.62~

0.92 ng/g, 平均值为 0.78 ng/g。结果显示, 各类生物 BaP 等效浓度平均含量由高到低为: 贝类、甲壳类、鱼类、头足类, 其中贝类体中 BaP_{eq} 浓度显著高于鱼类和头足类($P<0.05$)。

2.5.3 生物体中 PAHs 致癌风险 依据公式(2)对湛江红树林海域生物体 PAHs 进行致癌风险评价, 其中居民对鱼类和虾蟹贝等无脊椎生物的日均消费量分别以 57.4 g/d 和 66.6 g/d 计(表 5)^[30]。结果表明, 鱼类体中 PAHs 残留对人体的致癌风险范围为 $3.07\times10^{-6}\sim6.15\times10^{-6}$, 平均值为 4.57×10^{-6} ; 头足类 PAHs 对人体的致癌风险范围为 $4.54\times10^{-6}\sim$

表 4 PAHs 各组分的 BaP 毒性当量因子
Tab. 4 BaP toxicity equivalency factors (TEFs) for PAHs compounds

PAHs 组分 PAHs compound	毒性当量因子 TEFs toxicity equivalency factor	PAHs 组分 PAHs compound	毒性当量因子 TEFs toxicity equivalency factor
ACL	0.001	CHR*	0.0044
AC	0.001	BbFA*	0.167
FL	0.001	BkFA*	0.02
PHE	0.001	BaP*	1
AN	0.01	IP*	0.055
FA	0.001	DBahA*	1.11
PY	0.001	BghiP	0.01
BaA*	0.145		

注: *表示致癌 PAHs.
Note: * means carcinogenic PAHs.

表 5 湛江红树林海域生物体中苯并[a]芘等效浓度(BaP_{eq})和 PAHs 致癌风险水平
Tab. 5 BaP equivalent concentration and cancer risk levels of PAHs in marine organisms from mangrove areas of Zhanjiang

	种类 species	PAHs 含量/(ng·g ⁻¹) PAHs concentration	BaP 浓度 BaP concentration	BaP 等效浓度 BaP equivalent concentration	致癌风险指数 cancer risk level
鱼类 fish	海鳗 <i>Muraenesox cinereus</i>	91.6	ND	0.44	3.07×10 ⁻⁶
	印度鲷 <i>Ilisha melastoma</i>	93.9	0.17	0.84	5.87×10 ⁻⁶
	赤鲷 <i>Dasyatis akajei</i>	96.7	ND	0.59	4.12×10 ⁻⁶
	斑鲆 <i>Konosirus punctatus</i>	118	ND	0.68	4.75×10 ⁻⁶
	前鳞骨鲷 <i>Osteomugil ophuyseni</i>	74.6	ND	0.71	4.96×10 ⁻⁶
	大海鲢 <i>Megalops cyprinoides</i>	115	ND	0.88	6.15×10 ⁻⁶
	斑头舌鲷 <i>Cynoglossus puncticeps</i>	90.1	ND	0.61	4.26×10 ⁻⁶
	裘氏小沙丁鱼 <i>Sardinella jussieu</i>	155	ND	0.51	3.56×10 ⁻⁶
	纵条副绯鲤 <i>Parupeneus ciliatus</i>	102	ND	0.69	4.82×10 ⁻⁶
	金钱鱼 <i>Scatophagus argus</i>	81.4	ND	0.64	4.47×10 ⁻⁶
	皮氏叫姑鱼 <i>Johnius belangerii</i>	126	ND	0.61	4.26×10 ⁻⁶
头足类 cephalopoda	虎斑乌贼 <i>Sepia pharaonis</i>	101	ND	0.56	4.54×10 ⁻⁶
	田乡枪乌贼 <i>Loligo tagoi</i>	73.7	ND	0.59	4.78×10 ⁻⁶
	中国枪乌贼 <i>Loligo chinensis</i>	99.8	0.19	0.72	5.83×10 ⁻⁶
甲壳类 crustaceans	长毛对虾 <i>Penaeus penicillatus</i>	89.0	ND	0.68	5.51×10 ⁻⁶
	鹰爪虾 <i>Trachypenaeus curvirostris</i>	94.3	0.19	0.83	6.73×10 ⁻⁶
	哈氏仿对虾 <i>Parapenaeopsis hardwickii</i>	89.4	ND	0.58	4.70 ×10 ⁻⁶
	虾姑 <i>Oratosquilla oratoria</i>	86.8	ND	0.72	5.83×10 ⁻⁶
	锈斑蟊 <i>Charybdis feriatius</i>	87.7	0.21	0.71	5.75×10 ⁻⁶
	红星梭子蟹 <i>Portunus sanguinolentus</i>	93.0	0.20	0.76	6.16×10 ⁻⁶
贝类 shellfish	波纹巴非蛤 <i>Paphia undulata</i>	81.5	ND	0.92	7.45×10 ⁻⁶
	琴文蛤 <i>Meretrix lyrata</i>	121	0.18	0.85	6.89×10 ⁻⁶
	华贵栉孔扇贝 <i>Mimachlamys nobilis</i>	118	ND	0.74	6.00×10 ⁻⁶
	近江牡蛎 <i>Ostrea rivaris</i>	94.8	ND	0.62	5.02×10 ⁻⁶

注: ND 表示未检出.
Note: ND means not detected.

5.83×10^{-6} , 平均值为 5.05×10^{-6} ; 甲壳类对人体的致癌风险范围为 $4.70 \times 10^{-6} \sim 6.73 \times 10^{-6}$, 平均值为 5.78×10^{-6} ; 贝类对人体的致癌风险范围为 $5.02 \times 10^{-6} \sim 7.45 \times 10^{-6}$, 平均值为 6.34×10^{-6} 。4 类生物体 PAHs 残留的致癌风险呈贝类($P < 0.05$) > 甲壳类、头足类 > 鱼类的特点。

3 讨论

3.1 生物体 PAHs 含量的种间差异

不同物种之间因食性、栖息环境以及对污染物的吸收、代谢能力等差异直接或间接地影响生物对污染物的积累^[31]。一些研究认为 PAHs 在沿食物链的流动过程中能在生物体中逐级增加^[32], 然而, 本研究中 4 类生物 PAHs 平均含量大小顺序为贝类 > 甲壳类、头足类 > 鱼类, 这可能与生物对 PAHs 的积累代谢以及栖息环境的污染特征有关。通常, 贝类等底栖生物对 PAHs 的积累能力高于鱼类等高营养级生物, 并且蓄积于体内的 PAHs 不能像鱼类等生物那样迅速通过酶系统代谢转化而排出体外, 其对 PAHs 的代谢速度往往较其他生物慢, 各类生物对 PAHs 的代谢能力大体呈鱼类 > 甲壳类 > 软体动物的特点^[12, 21, 33], 这可能是 4 类生物体中 PAHs 含量差异的最主要原因。另一方面, 受生物分布的空间差异影响, 本研究贝类样品采集于湾内靠近河口、港口的泥质滩涂, 而鱼类等其他生物样品主要于湾外拖网采集。一般, 河口、港湾等湾内水域是陆源排污和船舶含油废水的主要接纳场所, 受人类活动的影响较大。这一区域常有外堤形成护栏使潮流速率降低, 使湾内与湾外水域之间的水交换作用减弱, 汇集于该区域的污染物难以得到稀释扩散^[34]。同时, 受陆源冲淡水影响, 湾内水域盐度往往较湾外低。而盐度的降低往往能增加环境中 PAHs 溶解^[35], 从而促进生物体中 PAHs 的积累, 这可能会对贝类体中 PAHs 含量增加也有一定的影响。

湛江红树林海域同类生物体中 PAHs 含量也表现出较大差异。如鱼类中斑鲳和皮氏叫姑鱼 PAHs 含量显著高于其他鱼类($P < 0.05$); 头足类中田乡枪乌贼和中国枪乌贼明显较虎斑乌贼要高。

PAHs 是一类亲脂疏水性有机污染物, 辛醇-水分配系数(K_{ow})相对较高, 因此脂肪含量高的生物对 PAHs 有较高的亲和能力。许多研究发现生物体 PAHs 含量与脂肪含量存在显著的相关关系^[25, 36-37]。然而, 也有学者指出与脂类有关的“隔离仓”效应只有在环境中 PAHs 浓度足够高时才能起作用, 而在低污染水平环境中, 这种效应并不明显^[38]。本次调查的 11 种鱼类 PAHs 含量与脂肪含量未发现显著的相关关系($r = 0.327$, $P > 0.05$), 说明与脂类有关的“隔离仓”效应尚未充分表现出来。此外, 其他因素如栖息水层、饵料构成等也可能影响生物体中 PAHs 的积累^[21]。本研究中不同水层鱼类 PAHs 含量呈中下层 > 中上层 > 底层的特点。通常, 栖息于不同水层的生物在一定程度上决定了其摄食食性。本研究底层鱼类主要以甲壳类和底栖无脊椎动物为主, 所处的营养级相对较高; 而上层鱼类主要以浮游生物为主, 营养级相对较低(表 1)。许多研究指出低营养级生物 PAHs 含量与所处营养级呈负相关^[12, 21], 这可能是本研究底层鱼类 PAHs 含量较低的原因。同时, 不同水层中 PAHs 的污染状况很大程度上对生物体内 PAHs 的积累有一定的影响^[21], 然而受海水扰动等作用的影响, 不同水层中 PAHs 的分布较为复杂, 探究生物体内 PAHs 含量与栖息水层中 PAHs 的关系尚有待深入研究。

3.2 生物体 PAHs 组成的种间差异

通常, 低环(2~3 环)PAHs 的辛醇-水分配系数(K_{ow})相对较低, 易溶于水中; 而高环 PAHs 的 K_{ow} 相对较高, 易被悬浮颗粒物和沉积物吸附。另外, Bruner 等^[39]研究表明, 水相中污染物浓度接近检出限时, 生物主要通过摄食方式(约 61.5%)对污染物进行积累; 而水相中污染物浓度高于 10 倍检出限时, 生物主要通过水相进行吸收(占 89.5%)。本次调查的生物样品除高环 PAHs 组分较少被检出外, 其余组分均被检出, 并且检出组分中主要以 3 环亲水性 PAHs 为主, 这说明生物体主要通过表皮吸收或鳃对水的过滤吸收 PAHs^[1]。此外, 本研究中 3 环 PAHs 在头足类、鱼类体中的比重明显较贝类、甲壳类要高($P < 0.05$); 相反, 4 环 PAHs

的比重较甲壳类和贝类要低($P < 0.05$), 这种差异很大程度上与 PAHs 各组分的理化性质有关。一般来说, PAHs 组分中 $\lg K_{ow} < 5$ 则较易溶于水相(2~4 环), 而 $\lg K_{ow} > 5$ (5~6 环) 主要分配到悬浮颗粒和沉积物^[10, 40]。海洋环境中, 各类生物的生活习性各有不同, 活动范围较大。鱼类和头足类为游泳生物, 虽也营底栖生活, 但其活动范围相比双壳类动物和甲壳类动物等底栖固着生物要广。因此, 鱼类和头足类与沉积物的直接接触远不如双壳类动物和甲壳类动物, 相反, 其与水相的直接接触往往多于双壳类和甲壳类。这可能是 3 环 PAHs 比重在鱼类和头足类体中高于双壳类和甲壳类的一个重要原因。另外, 鱼类主要通过鳃和表皮吸收和积累 PAHs, 因此鳃和表皮对水溶性 PAHs 优先吸收, 有利于其体内低环 PAHs 的富集; 对于高环 PAHs, 辛醇-水分配系数 K_{ow} 相对较高, 生物难以经同化作用进行吸收, 故其在生物体内含量明显降低^[10]。

3.3 生物体 PAHs 的健康风险评价

本次调查的生物样品中, 苯并[a]芘仅在印度鲷、中国枪乌贼、鹰爪虾、锈斑蟳、红星梭子蟹和琴文蛤 6 种生物体中有检出, 但其浓度均低于 1 ng/g, 均在欧盟标准 No. 208/2005^[27]规定的限值以下, 这说明该海域生物受 BaP 污染的程度较低。

4 类生物体中 BaP 等效浓度平均值呈贝类 > 甲壳类、头足类 > 鱼类的特点, 该结果与其体内 PAHs 含量平均值的趋势相一致。然而, 分析结果显示生物体 PAHs 含量与 BaP 等效浓度间不存在显著的相关关系($r = 0.087$, $P > 0.05$), 这说明生物体 PAHs 含量高并不等同于食用的致癌风险高。USEPA 通常把风险值 $ILCR \leq 10^{-5}$ 认为是最大可接受的致癌风险, 而 $ILCR > 10^{-4}$ 则认为有严重的致癌风险^[15, 28]。本次调查的 4 类生物体中 PAHs 致癌风险水平均小于 10^{-5} , 处于最大可接受致癌风险水平范围内, 这说明湛江红树林海域中鱼类和虾蟹贝等生物尚处于食用安全范围内。

致谢: 本研究生生物样品的采集和鉴定得到南海水产研究所王雪辉副研究员、宁加佳老师、李亚芳

老师、王亮根老师等的帮助, 特致谢忱!

参考文献:

- [1] Shahbazi A, Zakaria M P, Yap C K, et al. Spatial distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in green mussels (*Perna viridis*) from coastal areas of Peninsular Malaysia: implications for source identification of perylene[J]. Int J Environ Anal Chem, 2010, 90(1): 14–30.
- [2] Huang W, Wang Z, Yan W. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Zhanjiang Bay and Leizhou Bay, South China[J]. Mar Poll Bull, 2012, 64(9): 1962–1969.
- [3] Ding X, Xie Z Q, Xiang C H, et al. Observed latitudinal distribution of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons aboard Xuelong during chinare 2003[J]. Chinese Journal of Polar Research, 2005, 17(4): 272–278. [丁翔, 谢周清, 向彩虹, 等. 雪龙号 2003 北极航次气相多环芳烃纬度分布观测[J]. 极地研究, 2005, 17(4): 272–278.]
- [4] Farrington J W, Takada H. Persistent organic pollutants (POPs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and plastics examples of the status, trend, and cycling of organic chemicals of environmental concern in the ocean[J]. Oceanography, 2014, 27(1): 196–213.
- [5] Yang G P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea[J]. Environ Poll, 2000, 108(2): 163–171.
- [6] 林艳芳. 上半年湛江全市港口货物吞吐量超亿吨[N]. 湛江晚报, 2014-07-26.
- [7] South China Sea Branch, State Oceanic Administration. The marine environmental quality status report 2013[EB/OL]. <http://www.scsb.gov.cn/Html/2/13/article-1121.html>. [国家海洋局南海分局. 2013 年南海区海洋环境状况公报[EB/OL]. <http://www.scsb.gov.cn/Html/2/13/article-1121.html>.]
- [8] Zhao L R, Sun S L, Ke S. Characteristics of PAHs pollution in sediments from Leizhou coastal marine area, Liusa Bay and Shenzhen Bay[J]. Environmental Science, 2012, 33(4): 1198–1203. [赵利容, 孙省利, 柯盛. 雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析[J]. 环境科学, 2012, 33(4): 1198–1203.]
- [9] Tam N F Y, Ke L, Wang X H, et al. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps[J]. Environ Poll, 2001, 114(2): 255–263.
- [10] Liang Y, Tse M F, Young L, et al. Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments and fish at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong[J]. Water Res, 2007, 41(6): 1303–1311.
- [11] Yang S Y, Bao X W, Chen C S, et al. Analysis on character-

- istics and mechanism of current system in west coast of Guangdong Province in the summer[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2003, 25 (6): 1–8.[杨士瑛, 鲍献文, 陈长胜, 等. 夏季粤西沿岸流特征及其产生机制[J]. *海洋学报: 中文版*, 2003, 25(6): 1–8.]
- [12] Xia K, Hagood G, Childers C, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Mississippi seafood from areas affected by the deepwater horizon oil spill[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(10): 5310–5318.
- [13] Sun R X, Ke C L, Lin Q, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine organisms by ultrasonic extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013, 32(1): 57–63.[孙闰霞, 柯常亮, 林钦, 等. 超声提取/气相色谱-质谱法测定海洋生物中的多环芳烃[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(1): 57–63.]
- [14] EPA/600/Z-92/001. EPA Guidelines exposure assessment[S]. 1992.
- [15] FishBase[EB/OL]. <http://www.fishbase.org>[世界鱼类数据库][DB/OL]. <http://www.fishbase.org/>
- [16] Ruiz Y, Suarez P, Alonso A, et al. Environmental quality of mussel farms in the Vigo estuary: Pollution by PAHs, origin and effects on reproduction[J]. *Environ Poll*, 2011, 159(1): 250–265.
- [17] 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]. *Organ Geochem*, 2002, 33(4): 489–515.
- [18] Arias A H, Spetter C V, Freije R H, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, mussels (*Brachidontes* sp., *Tagelus* sp.) and fish (*Odontesthes* sp.) from Bahia Blanca Estuary, Argentina[J]. *Estuar Coast Shelf Sci*, 2009, 85(1): 67–81.
- [19] Oros D R, Ross J R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in bivalves from the San Francisco estuary: spatial distributions, temporal trends, and sources (1993–2001)[J]. *Mar Environ Res*, 2005, 60(4): 466–488.
- [20] Perugini M, Visciano P, Giammarino A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from the Adriatic Sea, Italy[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(10): 1904–1910.
- [21] Monikh A F, Hosseini M, Khoei K J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons levels in sediment, benthic, benthopelagic and pelagic fish species from the Persian Gulf[J]. *Int J Environ Res*, 2014, 8(3): 839–848.
- [22] Moon H B, Kim H S, Choi M, et al. Intake and potential health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with seafood consumption in Korea from 2005 to 2007[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2010, 58(1): 214–221.
- [23] Fang J K H, Wu R S S, Zheng G J, et al. The use of muscle burden in rabbitfish *Siganus oramin* for monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in Victoria Harbour, Hong Kong and potential human health risk[J]. *Sci Total Environ*, 2009, 407(14): 4327–4332.
- [24] Kong K Y, Cheung K C, Wong C K C, et al. The residual dynamic of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in fishponds of the Pearl River delta, South China[J]. *Water Res*, 2005, 39(9): 1831–1843.
- [25] Sun R X, Ke C L, Gu Y G, et al. Residue and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments and marine organisms from Dapeng Bay, Shenzhen[J]. *Environ Sci*, 2013, 34(10): 3832–3839.[孙闰霞, 柯常亮, 谷阳光, 等. 深圳大鹏湾海域表层沉积物和生物体中多环芳烃残留及其风险评价[J]. *环境科学*, 2013, 34(10): 3832–3839.]
- [26] Gomes F, Oliveira M, Ramalhosa M J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial squids from different geographical origins: Levels and risks for human consumption[J]. *Food Chem Toxicol*, 2013, 59: 46–54.
- [27] Commission Regulation(Ec) No1881/2006. Setting maximum levels for certain contaminants in food stuffs[S]. 2006.
- [28] USEPA. Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons(EPA/600/R-931089)[S]. Washington DC: United states Environmental Protection Agency, office of Research and Development, 1993.
- [29] Nisbet I C, LaGoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. *Regul Toxicol Pharmacol*, 1992, 16(3): 290–300.
- [30] Tang H L, Guo Y, Meng X Z, et al. Nutritional status in dietary intake and pollutants via food in coastal cities of Guangdong Province, China—Assessment of human exposure to persistent halogenated hydrocarbons and heavy metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28 (2): 329–336.[唐洪磊, 郭英, 孟祥周, 等. 广东省沿海城市居民膳食结构及食物污染状况的调研——对持久性卤代烃和重金属的人体暴露水平评价[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(2): 329–336.]
- [31] Sun R X, Lin Q, Ke C L, et al. Review of assessment on residual contamination and health risk of PAHs in marine organisms[J]. *South China Fisheries Science*, 2012, 8(3): 71–78.[孙闰霞, 林钦, 柯常亮, 等. 海洋生物体多环芳烃污染残留及其健康风险评价研究[J]. *南方水产科学*, 2012, 8(3): 71–78.]
- [32] Dong J, Luan T G, Zou S C, et al. Residues and risk assessment of DDTs and PAHs in sediments and fish from Pearl

- River Delta area[J]. Ecology and Environment, 2006, 15(4): 693–696.[董军, 栾天罡, 邹世春, 等. 珠江三角洲淡水养殖沉积物及鱼体中 DDTs 和 PAHs 的残留与风险分析[J]. 生态环境, 2006, 15(4): 693–696.]
- [33] Takeuchi I, Miyoshi N, Mizukawa K, et al. Biomagnification profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols and polychlorinated biphenyls in Tokyo Bay elucidated by $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ isotope ratios as guides to trophic web structure[J]. Mar Poll Bull, 2009, 58(5): 663–671.
- [34] Gan J L, Jia X P. The region distribution and its main reasons on petroleum hydrocarbons in marine fish from northern South China Sea[J]. Journal of Zhanjiang Ocean University, 1998, 18(1): 29–32.[甘居利, 贾晓平. 南海北部鱼类石油烃含量地理差异原因浅析[J]. 湛江海洋大学学报, 1998, 18(1): 29–32.]
- [35] Ramachandran S D, Swezey M J, Hodson P V, et al. Influence of salinity and fish species on PAH uptake from dispersed crude oil[J]. Mar Poll Bull, 2006, 52(10): 1182–1189.
- [36] Ramalhosa M J, Paiga P, Morais S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon levels in three pelagic fish species from Atlantic Ocean: Inter-specific and inter-season comparisons and assessment of potential public health risks[J]. Food Chem Toxicol, 2012, 50(2): 162–167.
- [37] Soclo H H, Budzinski H, Garrigues P, et al. Biota accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in benin coastal waters[J]. Polyc Aromat Comp, 2008, 28(2): 112–127.
- [38] Lin Q, Jia X P, Lv X Y. Petroleum hydrocarbon residues in oysters along the coast of Guangdong Province, China: II Study on the petroleum hydrocarbon release rule in oysters of fattening period[J]. Marine Environmental Science, 1990, 9(2): 19–24.[林钦, 贾晓平, 吕晓瑜. 广东沿海牡蛎石油烃污染研究——II 育肥期牡蛎(*Ostrea rivularis* Gould)体内石油烃释放规律[J]. 海洋环境科学, 1990, 9(2): 19–24.]
- [39] Bruner K A, Fisher S W, Landrum P F. The role of the zebra mussel, *Dreissena polymorpha*, in contaminant cycling: II. zebra mussel contaminant accumulation from algae and suspended particles, and transfer to the benthic invertebrate, *Gammarus fasciatus*[J]. J Great Lakes Res, 1994, 20(4): 735–750.
- [40] Vinas L, Franco A, Blanco X, et al. Temporal and spatial changes of PAH concentrations in *Mytilus galloprovincialis* from Ria de Vigo (NW Spain)[J]. Environ Sci Poll Res, 2012, 19(2): 529–539.

Levels and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from Zhanjiang mangrove waters

YU Ziling^{1,2}, LIN Qin¹, GU Yangguang¹, DU Feiyan¹, KE Changliang¹

1. Key Laboratory of Fishery Ecology and Environment, Guangdong Province of China; Key Laboratory of South China Sea Fishery Resources Exploitation & Utilization, Ministry of Agriculture; South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China;
2. College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a large group of anthropogenic pollutants that contain two or more fused aromatic rings in linear, angular, or clustered arrangements. PAHs are introduced into marine environments through events such as atmospheric deposition, accidental oil spills, transport accidents, combustion of fuels, municipal, and urban runoff. PAHs elicit particular concern, and 16 PAHs were listed as priority pollutants by the US EPA because of their health risk as potential carcinogens and mutagens. Because of their lipophilic properties and resistance to degradation, PAHs can accumulate in organic tissue. Consequently, alarming concentrations of these compounds have been found in many marine species. Levels, composition profiles, and health risk assessment of PAHs were studied in 24 species of marine organisms collected from Zhanjiang mangroves. PAH concentrations were determined using gas chromatography coupled with mass spectroscopy. The results demonstrated that the total concentration of PAHs in 11 species of marine fishes, 3 species cephalopods, 6 species crustaceans, and 4 species shellfish ranged from 191–548 ng/g (dry weight), 348–460 ng/g, 337–518 ng/g, and 380–491 ng/g, respectively, and their average levels were 349.2 ng/g, 420.9 ng/g, 424.3 ng/g, and 455.9 ng/g, respectively. The average PAH concentrations differed among species and in the following decreasing order: shellfish>crustaceans>cephalopods>marine fishes. Compared with PAH levels of other coastal areas of the world, the PAH levels from Zhanjiang mangroves were low to moderate. The composition of PAHs was characterized by three rings of PAHs. Potential risk assessments demonstrated that the levels of benzo[a]pyrene in fishes, cephalopods, crustaceans, and shellfish from Zhanjiang mangroves were within the EU limits and were considered acceptable ($<10^{-5}$).

Key words: mangrove areas; marine organism; PAHs; risk assessment

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