

长江口及邻近东海沉积物中多环芳烃和含氧多环芳烃的分布特征、来源及生态风险

吉冰静^{1, 2, 3}, 刘艺⁴, 吴杨^{1, 2}, 高淑涛^{1, 2}, 曾祥英^{1, 2*}, 于志强^{1, 2}

1. 中国科学院广州地球化学研究所/有机地球化学国家重点实验室/广东省环境与资源重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049;
4. 南大盐城环境检测科技有限公司, 江苏 盐城 224000

摘要: 为了解和评估人类活动对河口海岸带沉积物质量的影响, 在长江口及邻近东海海域采集 87 个表层沉积物样品, 研究了 16 种优控多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 和 8 种含氧多环芳烃 (oxygenated PAH, O-PAHs) 的含量与组成及空间分布特征, 解析它们的主要输入来源及潜在生态风险。研究发现, 沉积物中检出 16 种 PAHs 和 7 种 O-PAHs, 其中 Σ_{15} PAHs (不包括萘) 质量分数范围为 5.53—415 ng·g⁻¹, 苯并[b]荧蒽、苯并[a]蒽、菲和芘是主要 PAHs; Σ_7 O-PAHs 质量分数范围为 8.93—158 ng·g⁻¹, 主要成分为蒽醌。基于 PAHs 诊断参数, 研究区域沉积物中 PAHs 主要来源生物质和化石燃料的燃烧。从空间分布看, PAHs 和 O-PAHs 主要分布在长江入海口、杭州湾入海口以及长江口泥质区和浙江—福建沿岸泥质区沉积物中, 并随着向东海延伸, 质量分数呈现由西南向东北逐渐下降的趋势。研究结果表明, 陆源 PAHs 和 O-PAHs 主要经长江及其支流、钱塘江输入研究区域; 此后在多重洋流共同作用下, 吸附于颗粒物上的 PAHs 和 O-PAHs 沉降于泥质区; 区域繁忙的船舶运输对沉积物中 PAHs 和 O-PAHs 分布有重要贡献。采用沉积物质量标准评估生态风险, 结果表明苯并[a]蒽和二苯并[a, h]蒽单体会对底栖生物造成一定的生态风险, 其余单体以及 Σ PAHs 综合生态风险有限。

关键词: 多环芳烃; 含氧多环芳烃; 沉积物; 长江入海口; 东海; 生态风险

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2022.07.012

中图分类号: X52; X520.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2022) 07-1400-09

引用格式: 吉冰静, 刘艺, 吴杨, 高淑涛, 曾祥英, 于志强, 2022. 长江口及邻近东海沉积物中多环芳烃和含氧多环芳烃的分布特征、来源及生态风险[J]. 生态环境学报, 31(7): 1400-1408.

JI Bingjing, LIU Yi, WU Yang, GAO Shutao, ZENG Xiangying, YU Zhiqiang, 2022. Occurrence, source and potential ecological risk of parent and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Yangtze River estuary and adjacent East China Sea [J]. Ecology and Environmental Sciences, 31(7): 1400-1408.

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 及其衍生物 (substituted polycyclic aromatic hydrocarbons, SPAHs) 大多是通过人类活动产生的, 如车辆尾气排放、工业活动、家庭取暖、垃圾焚烧、石油泄漏、生物质和煤炭燃烧等, 部分 PAHs 和 SPAHs 也来源于自然源 (如火山和森林火灾等), 它们普遍存在于各种环境基质中 (Bansal et al., 2017; Kural et al., 2018)。由于显著的致癌性、诱变性和致畸性, 其中 16 种 PAHs 被美国环境保护署确定为优先控制污染物 (Keith et al., 1979)。SPAHs 包括硝基多环芳烃 (nitrated PAH)、含氧多环芳烃 (oxygenated PAH, O-PAHs) 和氯代多环芳烃 (chlorinated PAH, Cl-PAHs), 是芳香环上的氢原子

被硝基、羰基、氯原子等官能团取代而形成的化合物 (Wei et al., 2015)。自然环境中, 在化学氧化、光氧化 (Keith et al., 1979) 及微生物作用下 PAHs 也可转化为相应的 O-PAHs, 如 PAHs 与臭氧反应可形成 9, 10-蒽醌、9-芴酮等 (Qiao et al., 2013)。PAHs 在光反应和热反应作用下可生成 Cl-PAHs, 并通过汽车尾气、有机物焚烧等工业活动排放到环境中 (Qiao et al., 2017)。有研究显示部分 SPAHs 具有与母体 PAHs 相似或更高的毒性, 高分子量的 O-PAHs 具有致癌致突变性, 对健康产生极大危害 (Zhang et al., 2018)。此外, SPAHs 可以通过呼吸、膳食和皮肤接触等方式进入生物体内 (Abbas et al., 2018), 目前研究人员越来越关注环境中 SPAHs 的分布。

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (XDB42010203); 广东省“珠江人才”计划本土创新科研团队 (2017BT01Z134); 广东省省级科技计划项目 (2020B1212060053)

作者简介: 吉冰静 (1992 年生), 女, 博士研究生, 主要从事新型有机污染物方面的研究。E-mail: 1531776535@qq.com

***通信作者:** 曾祥英 (1968 年生), 女, 副研究员, 博士, 主要从事新型污染物环境行为研究。E-mail: zengxy@gig.ac.cn

收稿日期: 2022-01-24

通常, 河流径流和远距离大气输送是污染物从陆源输入海洋的两种重要途径 (Guan et al., 2007; Motelay-Massei et al., 2006)。长江流经中国西南部、中部和东部 11 个省份 (Shen et al., 2006), 后注入东海, 径流量为 $9.0 \times 10^{11} \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$, 每年向长江口及邻近东海输送 $1.2 \times 10^7 \text{ t}$ 悬浮有机物 (Yao et al., 2014)。崇明岛 (Chongming Island) 将长江口分为南北两支, 南支为主要通道, 接收了长江主要来水, 而北支只接收了约 5% 的径流量和污染物 (Gao et al., 2013)。同时, 贯穿浙江省的钱塘江汇入杭州湾后也最终流入东海 (Lin et al., 2015)。除了陆源河流输入, 长江口还经受复杂洋流的影响, 冬季在东北季风驱使下, 浙江—福建沿岸流 (Zhejiang-Fujian Coastal Current, ZFCC) 携带来自东海、长江和钱塘江部分径流和污染物沿内陆架向南流动; 而在夏季, 主要洋流为台湾暖流 (Taiwan Warm Current, TWWC), 携带营养物质和污染物从台湾东北海域向北流至长江口; 同时还有逆时针向北环流的黄海暖流 (Yellow Sea Warm Current, YSWC) 以及沿西海岸向南流的黄海沿岸流 (Yellow Sea Coastal Current, YSCC)。在这些洋流共同作用下, 陆源输入的悬浮颗粒大约

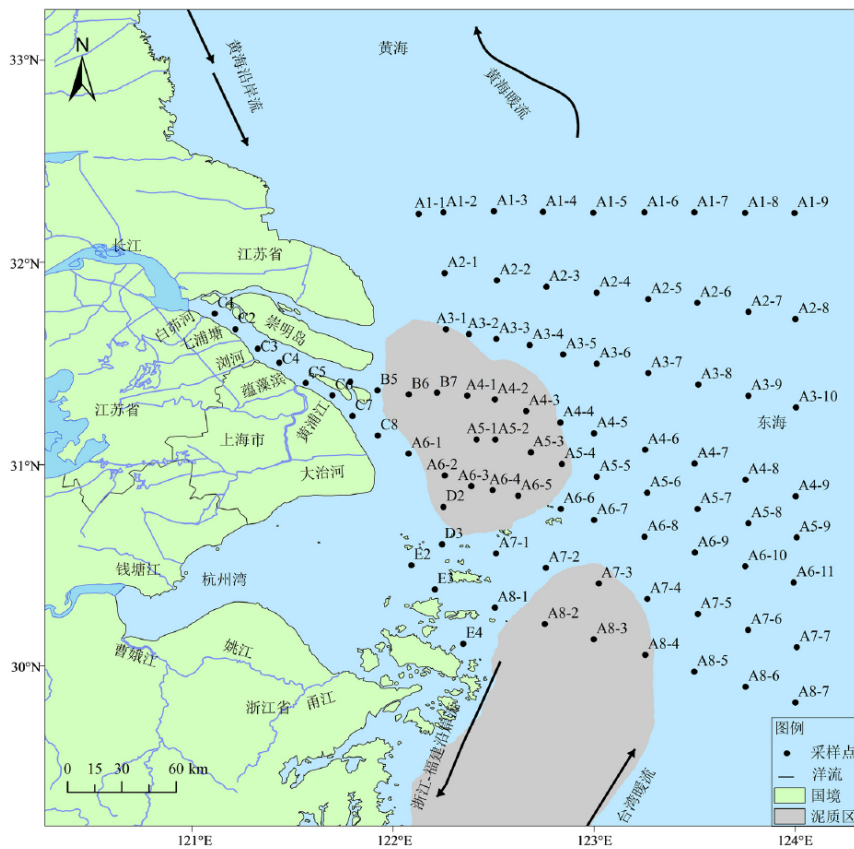
40% 沉积于长江口泥质区, 约 32% 从长江口外向西南方向延伸, 形成浙江—福建沿岸泥质区 (Yin et al., 2018) (如图 1 所示)。长江口毗邻上海、江苏和浙江等省份, 这些省份高度城市化和工业化, 电子电力、印刷、石化、纺织和造纸等工业发达 (Cai et al., 2012), 占全国生产总值的 40% (Sun et al., 2020), 大量有机污染物如多氯联苯、多溴联苯醚等随着工业废水和生活污水经长江及其支流汇入东海 (Shen et al., 2006; Lü et al., 2020)。而目前关于长江口及毗邻东海沉积物中 PAHs 研究较少, 尤其是 SPAHs 含量水平、空间分布的研究尚未见公开报道。

本研究选择 16 种优控 PAHs 和 8 种 O-PAHs 作为目标污染物, 研究 (1) 长江入海口及邻近东海海域沉积物中 PAHs 和 O-PAHs 的污染水平和组成特征; (2) 初步解析其主要来源和空间分布特征; (3) 评估沉积物中 PAHs 的潜在生态风险。

1 实验部分

1.1 采样区域及样品采集处理

2017 年 7—8 月, 在长江口南部分支和邻近的东海区域 ($29^{\circ}49'—32^{\circ}15' \text{N}$, $121^{\circ}06'—124^{\circ}00' \text{N}$) 设



灰色泥质区为长江口泥质区和浙江—福建沿岸泥质区

Upper: the Yangtze River Estuary Mud Zone; lower: Zhejiang-Fujian Coastal Mud Zone

图 1 采样点示意图

Figure 1 Map of the sampling sites in Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea

置 87 个采样点 (如图 1 所示), 使用不锈钢箱式取样器 (40 cm×60 cm×50 cm) 采集表层沉积物 (0—5 cm), 所有样品都用铝箔包好放入密封袋内, 加冰袋运送到实验室。样品冷冻干燥, 除去贝壳、沙石等杂物, 研磨过 60 目不锈钢筛, 置棕色玻璃广口瓶内并于 -20 °C 下储存。

1.2 标准品及试剂

16 种 PAHs 标准品包括萘 (Naphthalene, Nap)、芴烯 (Acenaphthylene, Acy)、芴 (Acenaphthene, Ace)、芴 (Fluorene, Fl)、菲 (Phenanthrene, Phe)、蒽 (Anthracene, Ant)、荧蒽 (Fluoranthene, Flu)、芘 (Pyrene, Pyr)、苯并[a]蒽 (Benzo(a)anthracene, BaA)、蒽 (Chrysene, Chr)、苯并[b]荧蒽 (Benzo(b)fluoranthene, BbF)、苯并[k]荧蒽 (Benzo(k)fluoranthene, BkF)、苯并[a]芘 (Benzo(a)pyrene, BaP)、二苯并[a, h]蒽 (Dibenzo(a, h)anthracene, DBA)、茚并[1, 2, 3-cd]芘 (Indeno (1, 2, 3-cd) pyrene, InP) 和苯并[g, h, i]苝 (Benzo (g, h, i) perylene, BgP)。8 种 O-PAHs 标准品包括 9-芴酮 (9-Fl)、4H-环戊二烯并[d, e, f]-4-酮 (PheO)、蒽醌 (AQ)、2-甲基蒽醌 (2-MAQ)、苯并[a]芴-11-酮 (BaF-11-one)、苯并蒽酮 (BezO)、6H-苯并[c, d]苝-6-酮 (PyrO) 和苯并蒽-7, 12-二酮 (BaA-7, 12-D)。5 种 PAHs 回收率指示物包括 d8-NaP、d10-Ace、d10-Phe、d12-Chr 和 d12-Perylene, 购自美国 Supelco 公司。内标六甲基苯 (Hexamethylbenzene, HMB), 购自德国 Dr. Ehrenstorfer-Schäfer Bgm-Schlosser Laboratories。实验中所有溶剂均为色谱纯级别, 正己烷、甲醇和中性硅胶 (70—230 目) 购自德国 Merck 公司 (Darmstadt, Germany), 二氯甲烷和丙酮购自德国 CNW 公司 (Düsseldorf, Germany)。氧化铝、浓硫酸和无水 Na₂SO₄ 购自广州化学试剂厂。在使用前, 氧化铝用甲醇和二氯甲烷分别索氏抽提 48 h, 挥发干燥后在 250 °C 活化 12 h, 中性硅胶在 180 °C 下活化 12 h, 两种填料活化后均置于干燥器中平衡 12 h, 再加入 3% 超纯水去活化并平衡 12 h, 加入正己烷保存备用。无水硫酸钠在 450 °C 烘烤 4 h 存储在干燥器中备用。

1.3 提取、分离净化和定性定量分析

准确称取 10 g 样品加入 200 ng 回收率指示物, 二氯甲烷索氏抽提 72 h, 底瓶中加入活化铜片除硫。提取液氮吹浓缩至 1 mL, 切换溶剂为正己烷, 经过硅胶/氧化铝复合柱净化。仪器分析之前加入 200 ng HMB 作为内标。目标化合物 PAHs 和 O-PAHs 的定性定量分析采用岛津气相色谱质谱联用仪 (2010 GC-MS), 色谱柱分别为 DB-5MS (J & W Scientific, 30 m×0.250 mm×0.25 μm) 和 DB-17 (30 m×0.25

mm×0.25 μm, Agilent J & W GC Columns)。详细的提取分离方法及仪器参数见课题组前期相关研究 (Zeng et al., 2021)。

1.4 质量保证与质量控制

实验中所有玻璃器皿用碱性洗液浸泡, 并超声清洗, 经流水和超纯水清洗后, 450 °C 下灼烧 4 h; 使用前用丙酮、二氯甲烷和正己烷依次洗涤两次。每批次样品中包括空白 (n=5), 空白加标 (n=5), 基质加标 (n=5) 和重复样 (n=5) 分析。用接近空白样的标准品连续 7 次进样, 以其标准偏差的 3 倍定义为方法检出限 (LOD)。PAHs 的 LODs 在 1.61—8.46 ng·mL⁻¹ 范围, O-PAHs 的 LODs 在 1.64—11.7 ng·mL⁻¹ 范围。在本研究中, 仪器分析中无信号响应或计算值低于 LOD 的化合物均被定义为未检出 (not detected, ND)。5 种 PAHs 回收率指示物中, 由于 d8-NaP 挥发性较强, 回收率较低 (<40%), 其余 4 种回收率指示物的回收率 (均值±SD) 均在可接受范围, 包括 d10-Ace 91.2%±28.3%、d10-Phe 94.2%±22.4%、d12-Chr 104.6%±23.8% 和 d12-Perylene 86.6%±21.6%。

1.5 生态风险评估

目前研究人员较为常用的评估沉积物污染水平的质量标准有两种, 一种是美国国家海洋和大气管理局广泛使用的沉积物毒性筛选指南, 根据污染物影响范围低值 (Effects range low, ERL) 和影响范围中值 (Effects range median, ERM) 来估计潜在的生物效应 (Long et al., 1995)。一种是加拿大环境部长理事会提出的沉积物质量标准 (Canadian Sediment Quality Guidelines, SQGQs), 根据污染物初始效应阈值 (Threshold effect level, TEL) 和可能效应值 (Probable effect level, PEL) 评估沉积物中 PAHs 毒副作用 (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002; CCME)。

表 1 列出了两种沉积物质量标准的详细参数。从表中可以看出, CCME 指标要求更为严格, 且 CCME 区分了淡水生物和海洋生物不同质量标准, 因此在本研究中采用该指标对研究区域沉积物质量进行评估。

采用基于初始效应阈值的风险商值 (Q_{TEL_i}) 和可能效应值的风险商值 (Q_{PEL_i}) 来评估单体 PAH 的生态风险, 采用公式 (1) 和 (2) 计算; 在实际环境中, PAHs 均是以混合态存在, 其复合污染状态下的综合风险商值 (Q_{PAHs}) 采用公式 (3) 计算。各计算公式如下:

$$Q_{TEL_i} = w_i / w_{TEL_i} \quad (1)$$

$$Q_{PEL_i} = w_i / w_{PEL_i} \quad (2)$$

表 1 PAHs 单体的沉积物质量标准
Table 1 Sediment quality guidelines of PAHs

化合物 Compound	ng·g ⁻¹ (by dry mass)			
	美国 USA		加拿大 Canada	
	影响范围 低值 ERL	影响范围 中值 ERM	初始效应 阈值 TEL	可能效应 值 PEL
萘 Acy	44	640	5.87	128
苊 Ace	16	500	6.71	88.9
芴 Fl	19	540	21.2	144
菲 Phe	240	1 500	86.7	544
蒽 Ant	85.3	1 100	46.9	245
荧蒽 Flu	600	5 100	113	1 494
低分子量多环芳烃 Σ _{LMW} -PAHs	552	3 160	—	—
芘 Pyr	665	2 600	153	1 398
苯并[a]蒽 BaA	261	1 600	74.8	693
蒎 Chr	384	2 800	108	846
苯并[b]荧蒽 BbF	—	—	—	—
苯并[k]荧蒽 BkF	—	—	—	—
苯并[a]芘 BaP	430	1 600	88.8	763
茚并[1, 2, 3-cd]芘 InP	—	—	—	—
二苯并[a,h]蒽 DBA	63.4	260	6.22	135
苯并[g, h, i]芘 BgP	85	330	—	—
高分子量多环芳烃 Σ _{HMW} -PAHs	1 700	9 600	—	—
多环芳烃 ΣPAHs	4 022	44 792	—	—

$$Q_{\text{PAHs}} = \frac{\sum_i^n \frac{W_i}{W_{\text{PEL}_i}}}{n} \quad (3)$$

式中:

W_i ——第 i 种 PAH 单体的实际检测质量分数, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;

W_{TEL_i} ——第 i 种 PAH 单体的初始效应阈值, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 取值见表 1;

W_{PEL_i} ——第 i 种 PAH 单体的可能效应值, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 取值见表 1;

n ——具有 PEL 值的 PAH 单体总数, 在本研究中 $n=11$ 。

当 $Q_{\text{TEL}_i} < 1$, 表示第 i 种 PAH 单体对底栖生物的影响不明显; 当 $Q_{\text{PEL}_i} < 1 < Q_{\text{TEL}_i}$ 时, 表示第 i 种 PAH 单体对底栖生物会造成一定的生态风险; 当 $Q_{\text{PEL}_i} > 1$ 时, 表示第 i 种 PAH 单体对底栖生物可能造成生态风险。当 $Q_{\text{PAHs}} < 0.11$ 表示 PAH 混合物对底栖生物造成累积生态风险的可能性为 9%; 当 $0.11 \leq Q_{\text{PAHs}} < 0.5$ 表示产生生态风险的可能性为 21%; 当 $0.51 \leq Q_{\text{PAHs}} < 1.5$ 表示产生生态风险的可能性为 49%; 当 $Q_{\text{PAHs}} > 1.5$ 时表示产生生态风险的可能性为 76% (栾晓琳, 2019)。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中 PAHs 和 O-PAHs 的含量及组成特征

本研究中, 所有样品中均检出 16 种 PAHs; 7 种

O-PAHs 以不同频率检出, 各目标化合物单体质量分数和检出率 (detection frequency, DF) 总结于表 2。由于 Nap 易挥发, 回收率较低, 因此表 2 中未含 NaP 数据, 后文也不再讨论 NaP 的分布和风险。15 种

表 2 长江入海口及邻近东海沉积物中 PAHs 和 O-PAHs 的质量分数水平

Table 2 Concentrations of PAHs and O-PAHs and their compound in sediments ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, by dry mass) from Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea

化合物 Compound	范围 Range	均值 Mean	中值 Median	检出率 DF%
萘 Acy	0.127–1.38	0.407	0.371	100
苊 Ace	0.188–4.92	0.656	0.496	100
芴 Fl	0.441–10.0	2.94	2.51	100
菲 Phe	0.737–29.9	10.2	8.91	100
蒽 Ant	0.177–9.44	1.87	1.24	100
荧蒽 Flu	0.875–34.7	9.08	6.93	100
芘 Pyr	0.894–48.0	10.5	6.92	100
多环芳烃 PAHs	0.246–79.4	11.4	7.55	100
蒎 Chr	0.169–47.7	7.26	4.28	100
苯并[b]荧蒽 BbF	0.354–73.2	13.1	8.64	100
苯并[k]荧蒽 BkF	0.152–32.1	7.19	5.40	100
苯并[a]芘 BaP	ND–51.7	7.59	3.23	86
茚并[1, 2, 3-cd]芘 InP	0.255–22.0	6.20	4.09	100
二苯并[a, h]蒽 DBA	ND–12.9	2.29	1.16	87
苯并[g, h, i]芘 BgP	0.404–40.4	7.83	3.77	100
15 种多环芳烃 Σ ₁₅ PAHs	5.53–415	98.5	68.1	
9-芴酮 9-Fl	0.945–13.6	4.80	4.35	100
4H-环戊二烯并[d, e, f]-4-酮 PheO	0.146–4.27	1.34	0.875	100
蒽醌 AQ	6.51–123	29.2	22.9	100
含氧 多环芳烃 O-PAHs	0.269–11.4	1.41	0.946	100
2-甲基蒽醌	11.4	1.41	0.946	100
2-MAQ	11.4	1.41	0.946	100
苯并[a]芴-11-酮 BaF-11-one	0.171–5.40	1.92	1.47	100
苯并蒽酮 BezO	ND–1.76	0.164	ND	49
苯并蒽-7, 12-二酮 BaA-7, 12-D	ND–5.02	1.66	1.22	99
7 种含氧多环芳烃 Σ ₇ O-PAHs	8.93–158	40.5	33.5	
总有机碳含量 TOC%	0.072–0.518	0.253	0.232	

PAHs (\sum_{15} PAHs) 的质量分数为 5.53—415 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值为 98.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 中值为 68.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。其中 BbF 含量最高, 质量分数范围为 0.354—73.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值为 13.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 中值为 8.64 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$); 其次是 BaA (0.246—79.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 11.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 中值为 7.55 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、Phe (0.737—29.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 10.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 中值为 8.91 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 Pyr (0.894—48.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 10.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 中值为 6.92 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。

与国外类似研究对比, 本研究中 PAHs 水平与和意大利 Tiber 河以及河口 (36.2—545.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Montuori et al., 2016) 相当; 高于亚马逊沿岸 Oyapock 河口 (10.9—138.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值 37.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Pichler et al., 2021); 低于埃及地中海沿岸质量分数 (13.5—22 600 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Barakat et al., 2011)。和国内研究相比, 与九龙江河口 (14—452 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值 126 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 中值为 75 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Ya et al., 2021)、台湾海峡 (17.8—213 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值 104 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Zeng et al., 2021) 以及黄海 (28—224 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值 110 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 相当 (Liu et al., 2012), 高于南海沉积物 (28—109 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值 58 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Liu et al., 2012)。结果表明, 与国内外河口及沿海沉积物对比, 长江入海口及邻近东海沉积物中的 PAHs 含量处于中等水平。

研究区域沉积物中, 8 种 O-PAHs 中 PyrO 未检出, 其余 7 种 O-PAHs 以不同频率检出, 其中主要组分为 AQ (6.51—123 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 29.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 中值为 22.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), BezO 检出率最低为 49%。 \sum_7 O-PAHs 质量分数范围为 8.93—158 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值为 40.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 中值为 33.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。截至目前, 海洋沉积物中 O-PAHs 的研究较少, 澳大利亚 Macquarie 咸水湖接纳了附近铅锌冶炼厂和燃煤发电站污水排放, 其沉积物中的 O-PAHs (80.7—2 581 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 显

著高于本研究结果 (Idowu et al., 2020)。台湾海峡沉积物中的 O-PAHs 质量分数为 10.5—118 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值为 62.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 与本研究结果相似 (Zeng et al., 2021)。

2.2 沉积物中 PAHs 和 O-PAHs 的空间分布特征

本研究中 PAHs 与 O-PAHs 空间分布相似但并不完全一致 (图 2)。对于 PAHs, 质量分数较高的采样点 (>200 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 主要位于长江口泥质区 (A4-2—4-3, A5-1—5-3, A6-1—6-4, B7)、杭州湾和长江入海口交汇处 (E2 和 D3) 以及浙江—福建沿岸泥质区 (A7-2 和 A8-2); O-PAHs 质量分数较高的采样点位于长江入海口 (B6, 94.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; C8, 81.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和两个泥质区, 如 A6-4 (158 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 A8-2 (96.3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 江苏北部沉积物中 O-PAHs 也呈现较高含量水平。总体来说, 随着向东海延伸, 由西南向东北, 质量分数呈下降趋势, 表明本研究区域主要受陆源输入的影响。

长江口南部分支接收多条支流 (白茆河、七浦塘、浏河、蕴藻滨、黄浦江等) 汇入, 早前部分相关研究显示, 长江 (76.9—2 936.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Wang et al., 2012) 和钱塘江 (\sum_{15} PAHs 91.3—614.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (Chen et al., 2007) 携带大量 PAHs 入海。然而在本研究中, 河口沉积物 (C1—C5) 中 PAHs 含量水平并不高, 甚至低于较泥质区。据分析, PAHs 和 O-PAHs 具有较高疏水性, 易吸附在富含有机质的细颗粒上, 随地表径流输入长江口后, 在多重洋流共同作用下, 细颗粒较粗颗粒被搬运更远; 同时由于河—海混合带的絮凝作用增强, 伴随着重力沉降, 这些细颗粒逐渐沉降聚集在泥质区 (Zhao et al., 2019b), 并向西南方向延伸 (李慧娟, 2013)。相关性分析表明, PAHs ($r^2=0.60$, $P<0.01$) 和 O-PAHs ($r^2=0.70$, $P<0.01$) 与 TOC 含量呈现显著正相关,

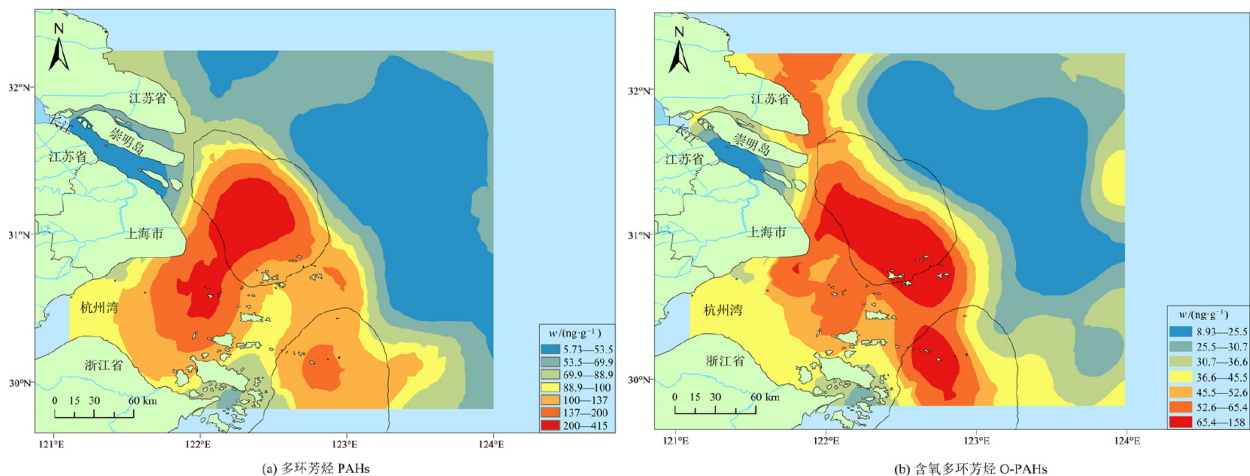


图 2 PAHs 和 O-PAHs 的空间分布特征

Figure 2 Spatial distributions trends of PAHs concentrations and O-PAHs concentrations in sediments

充分说明 TOC 对 PAHs 和 O-PAHs 空间分布的影响。Lü et al. (2020) 也研究发现 TOC 显著影响中国潮间带沉积物中 PAHs 分布。长江口泥质区中 PAHs 和 O-PAHs 相比浙江—福建沿岸泥质区质量分数高, 这主要是由于此处接受到更多的长江和钱塘江陆源输入的影响, 在向南流动的 ZFCC 以及向北流的 TWWC 的作用下, 浙江—福建沿岸泥质区质量分数出现下降趋势。随着向东海延伸, 东海水体起到明显的稀释作用, 导致大范围的质量分数下降。

此外, 除了两个泥质区, 江苏北部东海沿岸沉积物中 O-PAHs 质量分数也较高, 推测与江苏省内工业生产相关, Zhu et al. (2018) 早期研究发现江苏省地下水中 6 种 O-PAHs 污染严重。在我们前期相关研究中也发现, 台湾海峡 O-PAHs 质量分数较高 (Zeng et al., 2021), 在向北流动的台湾暖流作用下可能会向北迁移, 成为浙江—福建沿岸泥质区 O-PAHs 的一个重要来源。O-PAHs 比 PAHs 极性更强, 且更难发生降解, 半衰期更长 (赵龙妹, 2018)。因此, O-PAHs 在水体中的流动性更强, 在环境中的扩散迁移更广。

2.3 沉积物中 PAHs 和 O-PAHs 的来源解析

一般来说, 2—3 环低分子量 PAHs (low molecular weight PAHs, LMW-PAHs), 主要源于成岩作用, 包括 Acy、Ace、Fl、Phe、Ant 和 Flu, 而 4—6 环高分子量 PAHs (high molecular weight PAHs, HMW-PAHs) 源于高热燃烧过程, 包括 Pyr、BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、DBA、InP 和 BgP (Zakaria et al., 2002)。本研究沉积物中 HMW-PAHs (68.6%) 占比高于 LMW-PAHs (31.4%), 其中 4 环 PAHs 占比最高, 为 48.2%, 表明研究区域沉积物中 PAHs 主要为燃烧源 (Idowu et al., 2020)。

目前, 研究人员常用诊断参数判识沉积物中

PAHs 来源。一般来说, Ant/(Ant+Phe) 值 < 0.1 时为石油源, 而 > 0.1 为燃烧源; 当 Flu/(Flu+Pyr) 值 > 0.5 为生物质、煤和木材燃烧排放, < 0.4 为石油源, 比值 0.4—0.5 则主要指示交通源 (包括汽油、柴油和原油燃烧等); InP/(InP+BgP) 值 < 0.2 为石油源, 0.2—0.5 之间为液体化石燃料 (汽油或原油) 燃烧, > 0.5 时为生物质和煤燃烧; 当 BaA/(BaA+Chr) 值 < 0.2 为石油源, 在 0.2—0.35 之间为石油或者燃烧来源, > 0.35 时可能为燃烧源 (张佳雯, 2020); 当 BaP/BgP 值 < 0.6 为非交通来源, > 0.6 时为交通来源 (Dickhut et al., 2000)。

图 3 中示出了研究区域沉积物中 PAHs 主要诊断参数。从图 3 可以看出, 大约 1/3 样品 Ant/(Ant+Phe) < 0.1, 部分样品中 Flu/(Flu+Pyr) < 0.4, 这些参数都指示了研究区域沉积物中 PAHs 部分为石油源; 约 2/3 样品 Ant/(Ant+Phe) 比值 > 0.1, 揭示了其主要来源为燃烧源; 结合沉积物中 Flu/(Flu+Pyr) 值, 我们可以判断出研究区域沉积物中 PAHs 主要源自生物质和煤炭燃烧排放以及车辆尾气排放 (Idowu et al., 2020; Wang et al., 2018), 这与 LMW-PAHs/HMW-PAHs 比值结果相互吻合。大部分样品 BaA/(BaA+Chr) > 0.35, 全部样品中 InP/(InP+BgP) > 0.2 均指示了燃烧源 (生物质、煤或者液体化石燃料燃烧)。约 25% 样品 InP/(InP+BgP) > 0.5, 表明其源自生物质和煤燃烧, 其余样品 InP/(InP+BgP) 值在 0.2—0.5 之间, 主要源自液体化石燃料 (汽油或原油) 燃烧, 此外部分样品中 BaP/BgP 值 < 0.6, 也表明大部分采样点的 PAHs 源自交通源, 这种观察结果与附近省市的机动车尾气排放 (Bi et al., 2018) 以及近海岸区域广泛的船舶交通有关 (Pichler et al., 2021)。综上所述, 在本研究区域沉积物中 PAHs 来源复杂, 包括沿岸省市工厂生产、生物质与液体化石燃料燃烧、车辆船舶等, 主要通

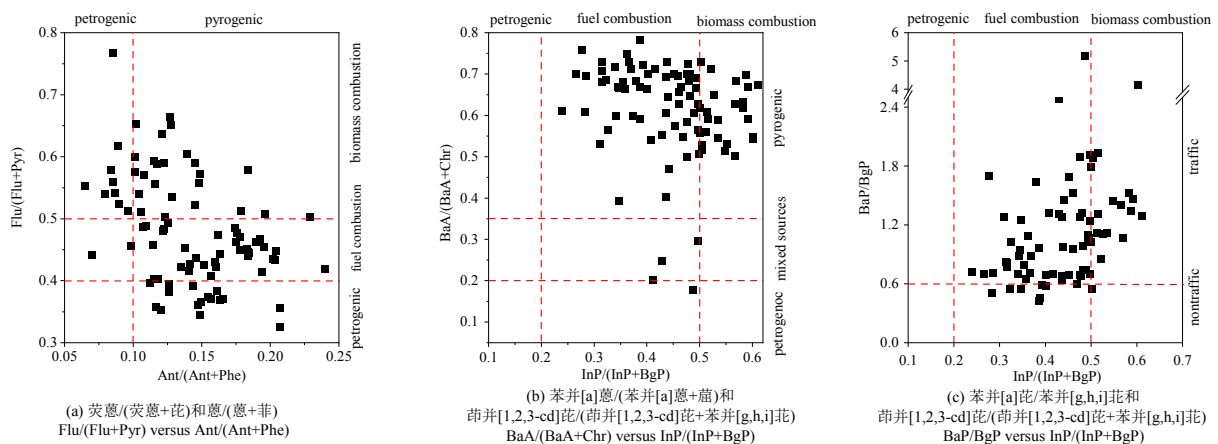


图 3 研究区域沉积物中 PAHs 诊断参数

Figure 3 Cross plots of PAHs molecular diagnostic parameters in sediment in the studied region

过地表径流输入河口地区。此外,近海大型货船和渡轮泄漏等也是沉积物中 PAHs 一个重要来源 (Barakat et al., 2011; Bi et al., 2018)。大气中 PAHs 长距离传输,再随着干湿沉降进入河口水体中,是水体中 PAHs 另一个不可忽视的来源。

研究还发现, PheO vs Phe ($r^2=0.75$, $P<0.01$)、9-Fl vs Fl ($r^2=0.71$, $P<0.01$) 和 AQ vs Ant ($r^2=0.57$, $P<0.01$) 存在较好的相关性,表明它们与母体 PAHs 有类似的排放源,如生物质和化石燃料的燃烧、电子废物和垃圾的热解处理以及工业过程等 (Li et al., 2015; Zhao et al., 2019a)。此外, O-PAH 可由生物体转化 (Abbas et al., 2018),或源于大气中 PAHs 的化学氧化或光氧化 (Huang et al., 2014)。除 AQ 质量分数较高外,在其他 6 种 O-PAH 中发现了 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 级别的相似质量分数,表明有类似来源且无明显排放点,推测这些 O-PAHs 的来源可归因于大气沉降 (Li et al., 2015; Zhang et al., 2018)。

2.4 潜在生态风险评估

就单体 PAH 而言,参照表 1 中的 PEL 和 TEL 值,研究区域中 DBA 的 Q_{TEL} 范围为 0—2.07 而 $Q_{\text{PEL}}<0.10$; 类似的,研究区域中 BaA 的 Q_{TEL} 范围为 0.003—1.06,而 $Q_{\text{PEL}}<0.11$ 。初步风险评估结果表明,研究区域部分沉积物中的 DBA 和 BaA 对底栖生物造成一定的生态风险,这些采样点主要位于长江口泥质区以及和钱塘江交汇处。具体来说, A6-4 ($12.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、A4-2 ($11.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 E2 ($8.03\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 沉积物中 DBA 质量分数高于对应的初始效应质量分数 TEL 值 ($6.22\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$); A6-1 ($79.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 采样点中 BaA 检出质量分数高于其对应的 TEL 值 ($74.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。研究区域中,其余 PAH 单体的 Q_{TEL} 均小于 1 (0—0.73) 表明它们对底栖生物的影响不明显。

就 11 种 PAH 的综合生态风险而言, QPAHs 范围为 0.001—0.049 5,均小于 0.11,表明采样区域沉积物中 PAHs 综合生态风险很低。但是,我们必须考虑到,在本研究中仅仅依据 CCME 标准中 11 种 PAHs 阈值来评估 PAHs 复合污染水平,在实际环境中大量 PAHs 以及 PAHs 转化产物,如 O-PAHs 等,因此仅依据 11 种 PAHs 来评估实际环境中 PAHs 的综合生态风险,将显著低估水体生物面临的胁迫压力。在后续研究中, PAHs 及其转化产物的复合污染以及它们对水体生态系统的影响以及生物富集潜能需要进一步关注。

由于缺乏相关的毒性阈值,本研究没有对 O-PAHs 可能造成的生态风险进行评估。但已有研究显示, O-PAHs 较母体 PAHs 表现出更大的毒性 (Abbas et al., 2018; Li et al., 2019) 和更强的生物累积潜力 (Sarkar et al., 2017),越来越多的研究人员开始

关注环境中 O-PAHs 的分布、潜在生态风险和人体健康风险。此外,由于苯环上含氧官能团的存在, O-PAHs 较母体 PAHs 更难被微生物降解利用,目前能够耐受 O-PAHs 的微生物种类少之又少 (赵龙妹, 2018)。因此,我们可以推测环境中 O-PAHs 可能较其母体 PAHs 有更强的生态毒性效应。尤其值得注意的是,本研究部分沉积物中 AQ 质量分数 ($6.51\text{—}123\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 10 倍于母体 Ant 质量分数 ($0.177\text{—}9.44\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),甚至高于母体 Ant 的 TEL 值 ($46.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),这表明在研究区域沉积物中 AQ 对底栖生物可能有潜在的生态风险,需要开展深入研究。这个结果也提醒我们,评估环境介质中 PAHs 生态风险时,不应该忽视 O-PAHs 的贡献,否则可能大大低估生物体面临的生态风险。

3 结论

(1) 长江入海口及邻近东海区域沉积物中 PAHs 和 O-PAHs 广泛分布, $\Sigma_{15}\text{PAHs}$ 的质量分数范围 $5.53\text{—}415\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 主要化合物包括 BbF、BaA、Phe 和 Pyr; $\Sigma_7\text{O-PAHs}$ 质量分数范围 $8.93\text{—}158\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, AQ 是主要成分。PAHs 和 O-PAHs 主要分布在长江口及邻近泥质区、杭州湾与入海口交汇处、以及浙江—福建沿岸泥质区。陆源输入和近海岸船舶运输是研究区域 PAHs 和 O-PAHs 重要来源;多种洋流共同作用对污染物分布有显著影响。

(2) 基于 PAHs 诊断参数,研究区域沉积物中 PAHs 主要源于液体化石燃料 (石油和煤) 和生物质燃烧; O-PAHs 与母体 PAHs 呈现较好相关性,表明它们与母体 PAHs 有类似的排放源。

(3) 生态风险评估结果表明,泥质区部分沉积物中 BaA 和 DBA 对底栖生物有一定的生态风险;其余 PAH 单体以及 PAHs 的综合生态风险很低。但是,值得注意的是, O-PAHs 的广泛分布及其潜在的生态风险和生物富集作用需要高度关注。

参考文献:

- ABBAS I, BADRAN G, VERDIN A, et al., 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 16(2): 439-475.
- BANSAL V, KUMAR P, KWON E E, et al., 2017. Review of the quantification techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food products [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(15): 3297-3312.
- BARAKAT A O, MOSTAFA A, WADE T L, et al., 2011. Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 62(9): 1969-1978.
- BI C J, WANG X P, JIA J P, et al., 2018. Spatial variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons influenced by intensive land use in an urbanized river network of East China [J]. *Science of the Total Environment*, 627: 671-680.

- CAI M, ZHAO Z, YANG H, et al., 2012. Spatial distribution of per- and polyfluoroalkyl compounds in coastal waters from the East to South China Sea [J]. *Environmental Pollution*, 161: 162-169.
- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 2002. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, Summary Tables Update 2002 [EB/OL]. Canada: Government of Canada Public Works & Government Services, [2022-01-23]. <https://ccme.ca/en/summary-table>.
- CHEN Y Y, ZHU L Z, ZHOU R B, 2007. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1): 148-155.
- DICKHUT R M, CANUEL E A, GUSTAFSON K E, et al., 2000. Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region [J]. *Environmental Science & Technology*, 34(21): 4635-4640.
- GAO S H, CHEN J, SHEN Z Y, et al., 2013. Seasonal and spatial distributions and possible sources of polychlorinated biphenyls in surface sediments of Yangtze Estuary, China [J]. *Chemosphere*, 91(6): 809-816.
- GUAN Y F, WANG J Z, NI H G, et al., 2007. Riverine inputs of polybrominated diphenyl ethers from the Pearl River Delta (China) to the coastal ocean [J]. *Environmental Science & Technology*, 41(17): 6007-6013.
- HUANG B, LIU M, BI X H, et al., 2014. Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs, NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 5(2): 210-218.
- IDOWU O, CARBERY M, O'CONNOR W, et al., 2020. Speciation and source apportionment of polycyclic aromatic compounds (PACs) in sediments of the largest salt water lake of Australia [J]. *Chemosphere*, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125779.
- JOHNSEN S, GRIBBESTAD I S, JOHANSEN S, 1989. Formation of chlorinated PAH-a possible health hazard from water chlorination [J]. *Science of the Total Environment*, 81-82: 231-238.
- KEITH L H, TELLIARD W A, 1979. Priority Pollutants I-a Perspective View [J]. *Environmental Science & Technology*, 13(4): 416-423.
- KURAL G, BALKS N A, AKSU A, 2018. Source identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of İstanbul [J]. *International Journal of Environment and Geoinformatics*, 5(1): 53-67.
- LI D, YUN Y, GAO R, 2019. Oxygenated Polycyclic aromatic hydrocarbons (Oxy-PAHs) facilitate lung cancer metastasis by epigenetically regulating the epithelial-to-mesenchymal transition (EMT) [J]. *Environmental Pollution*, 255(Part 2): 113261.
- LI W, WANG C, SHEN H Z, et al., 2015. Concentrations and origins of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in urban and rural areas in northern China [J]. *Environmental Pollution*, 197: 156-164.
- LIN T, GUO Z G, LI Y Y, et al., 2015. Air-Seawater Exchange of Organochlorine Pesticides along the Sediment Plume of a Large Contaminated River [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(9): 5354-5362.
- LIU L Y, WANG J Z, WEI G L, et al., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in continental shelf sediment of China: implications for anthropogenic influences on coastal marine environment [J]. *Environmental Pollution*, 167: 155-162.
- LONG E R, MACDONALD D D, SMITH S L, et al., 1995. Incidence of Adverse Biological Effects within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments [J]. *Environmental Management*, 19(1): 81-97.
- LÜ M, LUAN X L, LIAO C Y, et al., 2020. Human impacts on polycyclic aromatic hydrocarbon distribution in Chinese intertidal zones [J]. *Nature Sustainability*, 3(10): 878-884.
- MONTUORI P, AURINO S, GARZONIO F, et al., 2016. 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*, 566-567: 1254-1267.
- MOTELAY-MASSEI A, GARBAN B, TIPHAGNE-LARCHER K, et al., 2006. Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet [J]. *Water Research*, 40(10): 1995-2006.
- PICHLER N, MARIA DE SOUZA F, FERREIRA DOS SANTOS V, et al., 2021. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the amazon coast: Evidence for localized sources in contrast to massive regional biomass burning [J]. *Environmental Pollution*, 268(Part B): 115958.
- QIAO M, CAO W, LIU B C, et al., 2017. Simultaneous detection of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons with polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(13): 3465-3473.
- QIAO M, QI W X, LIU H J, et al., 2013. Simultaneous determination of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in water and solid matrix by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 1291: 129-136.
- SARKAR A, BHAGAT J, SAHA SARKER M, et al., 2017. Evaluation of the impact of bioaccumulation of PAH from the marine environment on DNA integrity and oxidative stress in marine rock oyster (*Saccostrea cucullata*) along the Arabian sea coast [J]. *Ecotoxicology*, 26(8): 1105-1116.
- SHEN M, YU Y J, ZHENG G J, et al., 2006. Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in surface sediments from the Yangtze River Delta [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 52(10): 1299-1304.
- SUN X, YIN R S, HU L M, et al., 2020. Isotopic tracing of mercury sources in estuarine-inner shelf sediments of the East China Sea [J]. *Environmental Pollution*, DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114356.
- WANG Y Z, ZHANG S L, CUI W Y, et al., 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface water from the Yongding River basin, China: Seasonal distribution, source apportionment, and potential risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 618: 419-429.
- WANG Y, LI X, LI B H, et al., 2012. Characterization, sources, and potential risk assessment of PAHs in surface sediments from nearshore and farther shore zones of the Yangtze estuary, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 19(9): 4148-4158.
- WEI C, BANDOWE B A M, HAN Y M, et al., 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (alkyl-PAHs, oxygenated-PAHs, nitrated-PAHs and azaarenes) in urban road dusts from Xi'an, Central China [J]. *Chemosphere*, 134: 512-520.
- YAM L, WU Y L, XU L, et al., 2021. Compound-specific radiocarbon reveals sources and land-sea transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban estuary [J]. *Water Research*, DOI: 10.1016/j.watres.2021.117134.
- YAO P, ZHAO B, BIANCHI T S, et al., 2014. Remineralization of sedimentary organic carbon in mud deposits of the Changjiang Estuary and adjacent shelf: Implications for carbon preservation and authigenic mineral formation [J]. *Continental Shelf Research*, 91: 1-11.
- YIN R S, GUO Z G, HU L M, et al., 2018. Mercury inputs to Chinese marginal seas: impact of industrialization and development of China [J]. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 123(8): 5599-5611.
- ZAKARIA M P, TAKADA H, TSUTSUMI S, et al., 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in

- Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs [J]. *Environmental Science & Technology*, 36(9): 1907-1918.
- ZENG X, LIU Y, XU L, et al., 2021. Co-occurrence and potential ecological risk of parent and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of the Taiwan Strait [J]. *Mar Pollut Bull*, 173(Part B): 113093.
- ZHANG J, YANG L, MELLOUKI A, et al., 2018. Diurnal concentrations, sources, and cancer risk assessments of PM_{2.5}-bound PAHs, NPAHs, and OPAHs in urban, marine and mountain environments [J]. *Chemosphere*, 209: 147-155.
- ZHAO J B, ZHANG Y J, WANG T, et al., 2019a. Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro- and oxy-PAHs) emissions from two ship engines under different operating conditions [J]. *Chemosphere*, 225: 43-52.
- ZHAO T G, GUO Z G, YAO P, et al., 2019b. Deposition flux and mass inventory of polychlorinated biphenyls in sediments of the Yangtze River Estuary and inner shelf, East China Sea: Implications for contributions of large-river input and e-waste dismantling [J]. *Science of the Total Environment*, 647: 1222-1229.
- ZHENG B H, WANG L P, LEI K, et al., 2016. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River estuary and the adjacent area, China [J]. *Chemosphere*, 149: 91-100.
- ZHU T, RAO Z, GUO F, et al., 2018. Simultaneous Determination of 32 Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives and Parent PAHs Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry: Application in Groundwater Screening [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 101(5): 664-671.
- 李慧娟, 2013. 短链氯化石蜡在东海近海环境中的分布及迁移转化研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学.
- LI H J, 2013. The distribution and migration of short chain chlorinated paraffins in the offshore regions of East China Sea [D]. Qingdao: Ocean University of China.
- 栾晓琳, 2019. 我国典型潮间带沉积物中持久性毒害物的污染特征、风险评价和源汇分析[D]. 北京: 中国科学院大学.
- LUAN X L, 2019. Current pollution features, risk assessment and source analysis of persistent toxic substances in typical intertidal sediments of China [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences.
- 张佳雯, 2020. 基于被动采样的珠三角城市群大气持久性有机污染物的污染特征及暴露风险研究[D]. 北京: 中国科学院大学.
- ZHANG J W, 2020. A Study on pollution characteristics and exposure risks of airborne persistent organic pollutants in the Pearl River Delta Cities based on passive sampling [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences.
- 赵龙妹, 2018. 成晶节杆菌 NT16 降解多环芳烃和含氧多环芳烃的特性及机理研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学.
- ZHAO L M, 2018. Study on the characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons degradation by arthrobacter crystallopoietes NT16 [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology.

Occurrence, Source and Potential Ecological Risk of Parent and Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Yangtze River Estuary and Adjacent East China Sea

JI Bingjing^{1, 2, 3}, LIU Yi⁴, WU Yang^{1, 2}, GAO Shutao^{1, 2}, ZENG Xiangying^{1, 2*}, YU Zhiqiang^{1, 2}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry/Guangdong Key Laboratory of Environment and Resources/

Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China;

2. Center for Excellence in Deep Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, P. R. China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China;

4. Nanjing University & Yancheng Environmental Detecting Technology Co., Ltd, Yangcheng 224000, P. R. China

Abstract: To understand and assess the impact of human activities on sediment quality in estuarine and coastal zones, 87 sediment samples were collected from the Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea. The occurrence and distribution of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 8 oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (O-PAHs) were investigated, and potential ecological risks were assessed based on Sediment Quality Guidelines. The results indicated that 16 PAHs and 7 O-PAHs were detected in the sediments in the studied region. Total concentrations of 15 PAHs ($\sum_{15}\text{PAHs}$, with exception of naphthalene due to its high volatility) varied in the range of 5.53–415 ng·g⁻¹ with benzo [b] fluoranthene, benzo(a)anthracene, phenanthrene, and pyrene as the predominant PAHs. Simultaneously, total concentrations of O-PAHs ($\sum_7\text{O-PAHs}$) ranged from 8.93 ng·g⁻¹ to 158 ng·g⁻¹ predominated by anthraquinone. PAHs in the study region mainly originated from the combustion of fossil fuel and biomass, and were discharged into the study region via Qiantang River, Yangtze River and its tributaries, after that deposited into sediment under complex impacts from currents. The results also indicated that O-PAHs shared similar emission sources of the parent PAHs. Higher levels of PAHs and O-PAHs were found at sampling sites adjacent to the Yangtze River Estuary and its mud area. Their levels tended to decrease when getting closer to the coastal to East China Sea, or in the interface of Hangzhou Bay and mud area along Zhejiang-Fujian Coastal Current. Risk assessment revealed that low ecological risks were posed by Benzo(a)anthracene and Dibenzo(a, h)anthracene. Overall, the sediment-dwelling organisms in the region are susceptible to low ecological risks.

Keywords: PAHs; oxygenated PAH; Sediment; the Yangtze River Estuary; East China Sea; ecological risk