

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

孙闰霞^{1,2}, 柯常亮¹, 谷阳光¹, 卢腾腾¹, 杜飞雁^{1,3}, 马胜伟¹, 林钦^{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, 广州 510300; 2. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306; 3. 厦门大学海洋与环境学院博士后流动站, 厦门 361005)

摘要: 为了研究深圳大鹏湾海域沉积物和生物体中多环芳烃的污染状况, 2011年10月在大鹏湾采集表层沉积物及鱼类、虾类和贝类等生物样品, 采用气相色谱-质谱法(GC-MS)分析了16种优先控制多环芳烃(PAHs)的含量。结果表明, 大鹏湾海域表层沉积物和生物样品中PAHs总量范围分别为216.56~1314.92 ng·g⁻¹(干重,下同)和70.88~251.90 ng·g⁻¹(湿重,下同); 生物样品按平均含量计, 鱼类最高(171.52 ng·g⁻¹), 贝类次之(134.75 ng·g⁻¹), 虾类最低(123.35 ng·g⁻¹)。与全球其他海域相比, 大鹏湾海域表层沉积物和生物体PAHs污染处于中等水平。沉积物中PAHs的组成以4环为主, 来源分析表明该海域PAHs污染主要来源于化石燃料燃烧源和石油污染源的共同输入。生物体中PAHs主要为2~3环PAHs, 这与其生活习性和污染物的生物可利用性等因素有关。风险评价表明, 大鹏湾表层沉积物中的PAHs在一定程度上可能会对该海域生物产生不利影响; 生物样品PAHs的苯并(a)芘等效浓度值相对较高, 长期食用这些水产品可能会有潜在的健康风险。

关键词: 大鹏湾; 沉积物; 生物体; 多环芳烃; 风险评价

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)10-3832-08

Residues and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments and Marine Organisms from Dapeng Bay, Shenzhen

SUN Run-xia^{1,2}, KE Chang-liang¹, GU Yang-guang¹, LU Teng-teng¹, DU Fei-yan^{1,3}, MA Sheng-wei¹, LIN Qin¹

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Fishery Ecology and Environment, 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; 3. Post-doctor Research Station, College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In order to assess contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), surface sediments and marine organism samples of fish, shrimp and shellfish were collected from the Dapeng Bay, Shenzhen in October 2011. Concentrations of sixteen priority PAHs were determined by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS). The total concentrations of PAHs (\sum PAHs) ranged from 216.56 ng·g⁻¹ to 1314.92 ng·g⁻¹ dry weight in sediment samples and from 70.88 ng·g⁻¹ to 251.90 ng·g⁻¹ wet weight in biological samples, respectively. The mean concentration was the highest in fish (171.52 ng·g⁻¹), followed by mussel (134.75 ng·g⁻¹) and shrimp (123.35 ng·g⁻¹) in the studied marine organisms. Compared with those in other water bodies around the world, PAHs pollution in the studied area was at medium level. The dominant fraction in the surface sediments was the 4-ring PAHs. Identification of PAH sources suggested that PAHs in Dapeng Bay were likely originated from both pyrolytic and petrogenic sources. The most abundant PAHs were 3-ring PAHs in the tissues of organisms, which may be governed by their feeding behaviors, habitats, and bioavailability of PAHs. Ecological risk assessment indicated that PAHs in surface sediments might have adverse impacts on local ecosystem. Health risk analysis revealed that the potency equivalent concentrations of BaP to the total PAHs in marine organisms from Dapeng Bay were relatively high and may cause some concerns on human health by consumption.

Key words: Dapeng Bay; sediment; marine organism; polycyclic aromatic hydrocarbons; risk assessment

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类广泛存在于海洋环境中的持久性有机污染物,也是最早被发现的具有“三致效应”(致畸、致癌和致突变)的化学污染物之一。海洋环境中的多环芳烃主要来自大气干湿沉降、地表径流、近岸工业和生活污水排放、航道排污以及石油泄漏等^[1]。由于PAHs具有疏水性,水体中PAHs的浓度

较低^[2,3]。沉积物是PAHs的主要环境归宿之一,进入海洋环境中的PAHs大部分吸附在颗粒物上,最

收稿日期: 2013-01-23; 修订日期: 2013-04-01

基金项目: 国家科技支撑计划重大项目(2009BADB7B02); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2012TS15, 2012TS25)

作者简介: 孙闰霞(1987~),女,硕士研究生,主要研究方向为渔业生态环境质量安全, E-mail: srx0815@163.com

* 通讯联系人, E-mail: linqinsc@21.cn.com

后经过理化和生物作用沉降到沉积物中^[4]。海洋环境中的 PAHs 还可以通过生物积累进入海洋生物体内,影响生物的生殖繁衍,并最终通过食物链影响人类健康。目前,国内外已有很多研究者通过对沉积物中 PAHs 含量分布的研究来评价海域环境的污染状况、变化特征和潜在生态风险。有关生物体中 PAHs 的研究,国外相对较多,早在 20 世纪 80 年代美国国家海洋和大气局开始的“贻贝观察”计划的监测项目中就包括了 PAHs^[5]; 国内主要集中于 PAHs 对底栖动物的毒性机制方面,对于污染物残留监测已有的报道仅有渤海湾^[6]、青岛近海^[7]、台州湾^[8]、九龙江口^[9]及香港^[10]等部分水域。

大鹏湾位于深圳市东南部,毗邻香港,东邻大亚湾,濒临南海,水域面积近 400 km²,是一个半封闭的海湾。湾内渔业资源丰富,种类繁多;南澳浅海养殖区是深圳重点海水增养殖区,面积达 106 km²;西北部的盐田港是四大国际中转深水港之一。大鹏湾海域旅游业发达,已有梅沙滨海旅游度假区等多个旅游度假区,被称为深圳的“黄金海岸”。随着沿岸经济的迅速发展,人口大量涌入,环境质量日趋恶化,大鹏湾海域的海洋环境状况也受到了重视。但是,近年来对大鹏湾海域的研究主要集中于水体富营养化和重金属等方面,至今尚无大鹏湾海域 PAHs 污染的研究报道。本研究通过对深圳大鹏湾海域沉积物和生物体中 16 种优先控制 PAHs 含量和组成的分析,探讨了 PAHs 的可能来源,初步评价了大鹏湾海域 PAHs 污染状况和风险水平,旨在为大鹏湾海域环境的评价和治理及水产品的质量安全评估,

保障人群健康提供基础资料和科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

2011 年 10 月在大鹏湾布设 14 个采样点,其中香港海区有 S4、S7、S10、S12 这 4 个站点(图 1),采集表层沉积物(0~10 cm)和生物样品。沉积物样品采用抓斗采样器采集,自然风干后过 80 目筛,密封冷藏保存。生物样品(部分牡蛎和扭蚶除外)采用拖网采集,冰冻保存送至实验室进行分类鉴定及生物学参数测定。生物样品种类的选取为此次渔业资源调查的优势种(种类相对重要性指数 IRI > 100^[11])和当地常见水产经济种,具体样品种类及相关参数见表 1。每个样品采集 10~20 只或尾生物个体的可食部分,匀浆制成混合样品后 -20℃ 保存待分析。

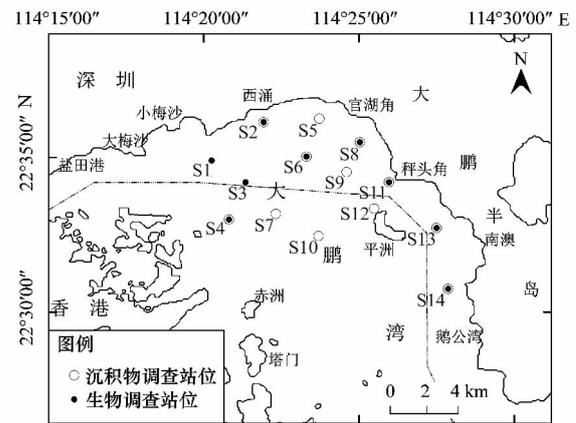


图 1 大鹏湾采样站点

Fig. 1 Sampling sites in Dapeng Bay

表 1 大鹏湾海域样品种类及相关参数

Table 1 Different species and relative parameters of sediments and the marine organisms analyzed from Dapeng Bay

样品	种类	学名	体长/cm	体重/g	脂肪/%
鱼类	前鳞骨鲻	<i>Osteomugil ophuyseni</i>	9.0~11.5	10.4~27.1	3.37
	金色小沙丁鱼	<i>Sardinella aurita</i>	12.1~14.5	25.9~57.4	4.57
	斑鲹	<i>Konosirus punctatus</i>	16.5~20.0	100.3~170.0	10.40
	六指马鲛	<i>Polydactylus sextarius</i>	9.8~14.4	19.7~52.6	0.60
虾类	宽突赤虾	<i>Metapenaeopsis palmensis</i>	1.3~3.2	2.8~9.1	0.58
贝类	扭蚶	<i>Trisidos tortuosa</i>	8.5~11.2	—	1.25
	近江牡蛎	<i>Crassostrea rivularis</i>	7.8~15.1	—	1.26
沉积物	—	—	—	—	1.80 ¹⁾

1) TOC/%

1.2 PAHs 分析

1.2.1 样品前处理

沉积物样品前处理方法参照卢腾腾等^[12]的方法进行。生物样品称取 5 g 与适量无水硫酸钠(使

用前于马弗炉中 600℃ 烘 4 h) 研磨均匀,置于具塞比色管中。用 20 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶剂(体积比为 2:1) 超声萃取 20 min,离心后将上清液转移至鸡心瓶内。重复萃取 1 次,合并上清液,于旋

转蒸发仪上浓缩至近干. 用正己烷将目标物转移至离心管中, 60% 硫酸溶液脱脂, 离心后将上层有机相转移至复合层析柱(层析柱从下往上依次为 3 cm 弗罗里士 3 cm 中性氧化铝 3 cm 无水硫酸钠), 用 40 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶剂(体积比为 4:1)洗脱层析柱, 洗脱液浓缩后定容至 1 mL, 待测.

1.2.2 样品测定

样品采用 Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定. 色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管柱(30.0 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 进样方式为脉冲不分流进样, 进样量为 1 μL; 进样口温度 290°C; 升温程序为 100°C 保持 2 min, 以 10°C·min⁻¹ 程序升温至 210°C, 保持 1 min, 最后以 5°C·min⁻¹ 升至 290°C, 保持 5 min; 离子源为电子轰击源(EI): 70 eV, 230°C; 四级杆温度 150°C; 扫描模式: 选择离子监测(SIM)模式.

1.2.3 质量保证与质量控制

分析过程中设置方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样、样品平行样进行质量保证和质量控制. 实验中方法空白未检出目标化合物, 表明试剂和分析过程未受到污染. 加标空白回收率为

83.62% ~ 115.45%, 基质加标回收率为 79.81% ~ 112.17%, 相对标准偏差为 2.86% ~ 12.79%.

1.3 其他参数分析

沉积物总有机碳(total organic carbon, TOC)分析采用热导法, 具体步骤参照《海洋监测规范》(GB 17378.5-2007); 生物体脂肪含量分析采用乙酸乙酯超声提取后重量法测定.

2 结果与讨论

2.1 大鹏湾表层沉积物和生物体中 PAHs 含量分布

大鹏湾表层沉积物中 PAHs 总量范围为 216.56 ~ 1314.92 ng·g⁻¹ (干重, 下同), 平均值为 572.65 ng·g⁻¹; 除茛并(1,2,3-cd) 芘和苯并(g,h,i) 芘未被检出外, 其余 14 种 PAHs 均被检出(表 2). 与香港环境保护署公布的 2006 ~ 2010 年大鹏湾香港海区沉积物中 PAHs 监测结果(114 ~ 152 ng·g⁻¹) 对比发现, 本研究中 PAHs 总量相对较高, 尤其是 4 环类单体芘远高于上述结果^[13]. 与国内外其他研究海区(表 3) 相比, 大鹏湾表层沉积物中 PAHs 含量处于中等污染水平.

表 2 大鹏湾表层沉积物和生物体中 PAHs 的含量¹⁾ / ng·g⁻¹

Table 2 Polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in surface sediments (dry weight) and biota (wet weight) from Dapeng Bay/ng·g⁻¹

PAHs	化合物	沉积物		鱼类		虾类		贝类	
		范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值
2 环 PAHs	萘	13.10 ~ 342.97	128.40	3.69 ~ 67.01	43.15	13.58 ~ 44.35	29.21	11.36 ~ 19.88	14.32
3 环 PAHs	萘烯	1.89 ~ 16.29	6.22	N. D. ~ 1.96	0.26	N. D. ~ 2.24	0.63	N. D. ~ 2.19	0.49
	芴	1.40 ~ 24.58	10.68	N. D. ~ 25.28	8.30	N. D. ~ 3.87	1.35	2.56 ~ 14.47	9.16
	芘	7.54 ~ 51.42	19.43	1.82 ~ 26.05	10.83	6.08 ~ 12.35	9.15	15.12 ~ 21.12	18.39
	菲	21.15 ~ 123.55	51.18	20.78 ~ 89.75	50.07	12.78 ~ 34.51	25.60	21.05 ~ 26.50	25.30
4 环 PAHs	蒽	3.83 ~ 127.28	51.55	17.33 ~ 82.62	46.74	10.33 ~ 25.15	19.26	17.20 ~ 23.41	21.48
	荧蒽	0.65 ~ 19.85	4.63	2.81 ~ 5.57	3.58	2.93 ~ 4.43	3.93	3.63 ~ 9.35	5.21
	芘	81.98 ~ 764.49	264	1.90 ~ 8.30	2.74	2.87 ~ 4.47	3.55	2.36 ~ 9.26	5.80
	苯并(a) 蒽	1.89 ~ 16.98	5.15	N. D. ~ 3.76	0.19	N. D. ~ 1.28	0.46	1.81 ~ 3.95	2.44
	蒽	2.62 ~ 16.36	5.46	N. D. ~ 3.25	0.46	N. D. ~ 1.02	0.71	1.59 ~ 3.00	2.04
	5 环 PAHs	苯并(b) 荧蒽	0.48 ~ 22.84	8.50	N. D. ~ 9.43	1.94	N. D. ~ 48.39	14.59	4.35 ~ 10.99
	苯并(k) 荧蒽	N. D. ~ 20.24	7.04	N. D. ~ 8.90	1.85	N. D. ~ 40.11	11.94	2.57 ~ 5.25	4.39
	苯并(a) 芘	0.70 ~ 5.09	2.08	N. D. ~ 3.65	0.56	N. D. ~ 5.62	1.41	N. D. ~ 13.25	2.68
	二苯并(a,h) 蒽	1.45 ~ 23.44	8.34	N. D. ~ 1.62	0.49	N. D. ~ 4.19	1.41	1.51 ~ 5.12	3.10
6 环 PAHs	茛并(1,2,3-cd) 芘	N. D.	N. D.	N. D. ~ 1.81	0.35	N. D.	N. D.	6.11 ~ 10.74	8.96
	苯并(g,h,i) 芘	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D. ~ 0.82	0.16	1.12 ~ 2.98	2.25
Σ	PAHs	216.56 ~ 1314.92	572.65	70.88 ~ 251.90	171.52	78.87 ~ 165.91	123.35	109.94 ~ 161.27	134.75

1) N. D. 表示未检出

从分布特征看, 大鹏湾海域各采样点表层沉积物的 PAHs 含量呈不均匀分布. 其中, S12、S13 和 S14 这 3 个站点 PAHs 含量较高, 分别为 1237.40、1195.18 和 1314.92 ng·g⁻¹ (图 2), 可能与附近密集的鱼排区和贝类养殖区的养殖污染以及频繁来往的

船舶活动有关. PAHs 含量随着离排污口及沿岸距离的增加而减少, 这与卢腾腾等^[12] 和刘亮等^[20] 的研究结果相一致. 已有很多研究发现沉积物中的 TOC 含量是影响 PAHs 分布的重要因素, 二者呈正相关关系^[3, 21, 22]. 然而, 本研究中大鹏湾表层沉

积物 PAHs 含量与 TOC 之间不存在相关性 ($r^2 = 0.07, P > 0.05$) ,这可能与研究区域污染源的多样化有关. 目前, 大鹏湾海域沿岸主要的污染源包括南澳的生活污水和养殖污染、西涌的工业废水和生活污水、秤头角港口和盐田港的港口废水以及

来往船舶污染等. 对比图 1 发现, 大鹏湾海域 PAHs 含量平面分布与污染物输入源空间分布具有很好的一致性. 因此, 不同站点的人类活动产生的污染物输入可能是影响大鹏湾海域 PAHs 空间分布的主要原因.

表 3 不同水域表层沉积物中 PAHs 含量

Table 3 \sum PAHs concentrations in surface sediment from different regions

研究地点	所测 PAHs 种数	含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$		文献
		范围	均值	
悉尼港	17	<100 ~ 380 000	—	[14]
法国阿卡雄湾	16	32 ~ 4 120	1 918	[15]
哥伦比亚沿岸	16	170 ~ 2 090	831. 33	[16]
巴西瓜纳巴拉湾	16	79 ~ 487	—	[17]
新加坡海岸	16	12 650 ~ 93 850	50 776. 7	[18]
渤海	16	24. 7 ~ 2 079. 4	269. 18	[19]
长江口滨岸	16	235 ~ 1 812	879. 5	[3]
台州湾	15	—	189. 34	[8]
大鹏湾	16	216. 56 ~ 1 314. 92	572. 65	本研究

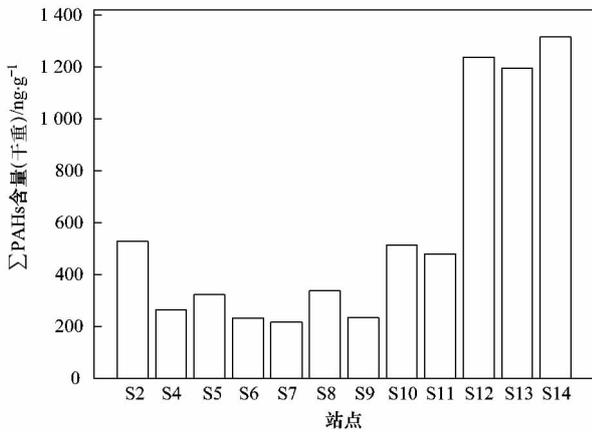


图 2 大鹏湾不同站点表层沉积物中 16 种 PAHs 总量分布

Fig. 2 Total concentrations of 16 PAHs in surface sediments from Dapeng Bay

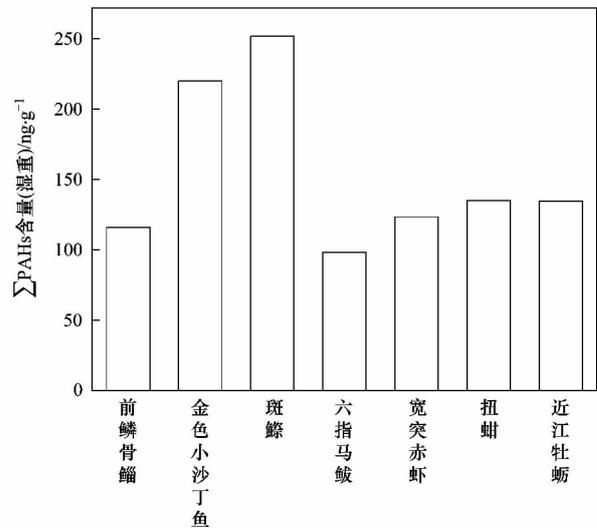


图 3 大鹏湾不同种类生物体中 16 种 PAHs 总量分布

Fig. 3 Total concentrations of 16 PAHs in the different species sampled from Dapeng Bay

从表 2 和图 3 可知, 大鹏湾生物体中 PAHs 含量为 $70.88 \sim 251.90 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (湿重, 下同); 平均含量鱼类最高 ($171.52 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 贝类次之 ($134.75 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 虾类最低 ($123.35 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$); 鱼类中最高的为斑鲷 ($251.90 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) ,其后依次为金色小沙丁鱼 ($219.94 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、前鳞骨鲷 ($116.02 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和六指马鲛 ($98.21 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。本研究中, 鱼类体中 PAHs 含量与台州湾 ($74.02 \sim 224.30 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) [8] 的相当, 低于埃及添沙湖 ($111 \sim 1 592 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) [23], 高于亚得里亚海 ($9.88 \sim 116.76 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) [24]、渤海 ($2.00 \sim 11.17 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) [6] 和日本有明海 ($< 0.04 \sim 2.30 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) [25] 等海域. 无脊椎贝类和虾类组织中 PAHs 含量高于渤海 ($12.56 \sim 49.51 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和亚得

里亚海 ($4.12 \sim 37.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$); 但低于马来西亚半岛沿岸海域 ($547.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) [26] 和添沙湖 ($134.7 \sim 237.4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) [23] 贝类中 PAHs 的含量.

生物体中 PAHs 含量的高低与环境的污染状况和生物种类等因素有关. 很多研究结果表明, 生物体内 PAHs 含量与营养级呈负相关, 底栖生物对 PAHs 的富集能力高于游泳生物 [6, 8, 25]. 然而, 本研究中大鹏湾海域扭蚶、牡蛎等底栖贝类中的 PAHs 平均含量低于斑鲷、金色小沙丁鱼, 高于前鳞骨鲷和六指马鲛. 这可能一方面与栖息环境的污染水平有关, 另一方面受生物体脂肪含量的影响. 由于生物分布的空间差异, 本研究中底栖贝类主要采集于

S1、S2、S3 和 S4 站点,而游泳鱼类的采集范围较广,涉及污染较重的 S13 和 S14 两个站点.对大部分站点均有采集到的六指马鲛和宽突赤虾两个物种,进行生物体中 PAHs 残留量与其栖息环境的沉积物中 PAHs 含量的相关性分析,结果表明,宽突赤虾体内的 PAHs 残留量和沉积物中 PAHs 含量具有很好的相关关系($r^2 = 0.72, P < 0.05$),而六指马鲛体内 PAHs 含量与沉积物中 PAHs 基本没有相关关系($r^2 = 0.48, P > 0.05$),见图 4.这种差异可能与游泳鱼类的活动性较大有关;同时,已有研究表明鱼类能将摄入体内的 PAHs 迅速通过酶系统代谢转化^[27],这也会影响不同站点鱼类样品中 PAHs 含量的分布.由图 5 可以看出,本研究中,大鹏湾海域采集到的 7 个物种体内 PAHs 平均含量与其脂肪含量具有显著的相关性($r^2 = 0.74, P < 0.01$).PAHs 是

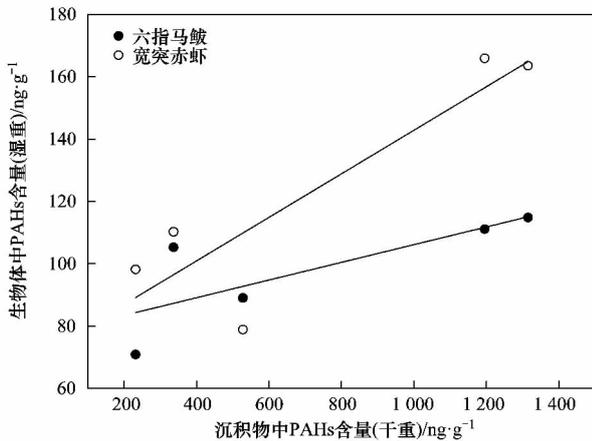


图 4 六指马鲛和宽突赤虾 \sum PAHs 与表层沉积物 \sum PAHs 的相关关系

Fig. 4 Correlation between PAHs of *Metapenaeopsis palmensis*, *Polydactylus sextarius* and surface sediment

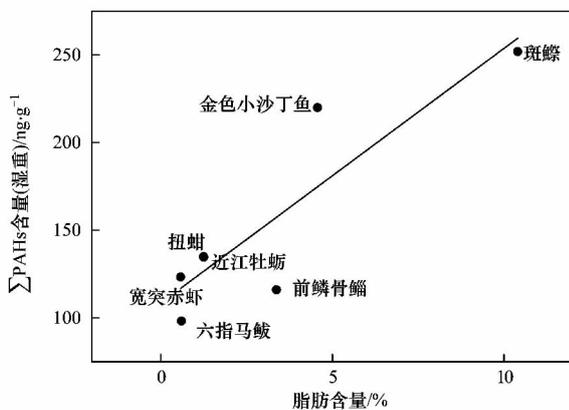


图 5 生物体中 \sum PAHs 与脂肪的关系

Fig. 5 Correlation between \sum PAHs concentrations and lipid contents in the organisms

一类疏水性有机污染物,具有较高的辛醇-水分配系数,对脂肪具有较大的亲和性,生物体中高的脂肪含量有利于污染物的富集.

2.2 大鹏湾表层沉积物和生物体中 PAHs 的组成特征

大鹏湾表层沉积物和生物体中不同环数的 PAHs 占 \sum PAHs 的百分比例(质量分数)见图 6.

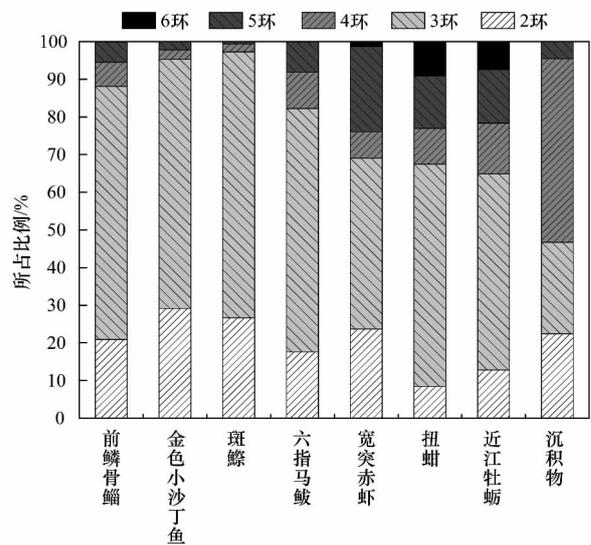


图 6 大鹏湾表层沉积物和生物体中 PAHs 组成成分比例图

Fig. 6 Composition of PAHs in surface sediments and biota from Dapeng Bay

表层沉积物中 PAHs 组成以 4 环 PAHs 为主,所占比例为 48.80%;这可能不仅受高环 PAHs 组分在天然环境中较难降解的影响,还与 PAHs 的来源有关.PAHs 环数的相对丰度在一定程度上可以反映污染的来源.通常 2~3 环低分子量/低环 PAHs (low molecular weight PAHs, LMW PAHs) 主要来源于石油类污染,4~6 环高分子量/高环 PAHs (high molecular weight PAHs, HMW PAHs) 主要来自化石燃料等的高温燃烧^[28].本研究中,高环 PAHs 含量略高于低环 PAHs (LMW/HMW = 0.97),表明大鹏湾海域 PAHs 主要来源于化石燃料的高温燃烧,并有石油污染源输入.为了进一步确认该海域沉积物中 PAHs 的来源,本研究又采用了目前使用较多的菲/葱 (Phe/Ant) 和荧葱/芘 (Flu/Pyr) 两种同分异构体比值法进行验证^[10, 29].由图 7 可知,大鹏湾不同站点的沉积物中 PAHs 主要来自高温燃烧源 (Phe/Ant < 10) 和石油源 (Flu/Pyr < 1) 的共同输入.此结果也反映出大鹏湾海域 PAHs 污染源较为复杂,除大气沉降和生活排污外,还与港口运输和船舶活动等密切相关.

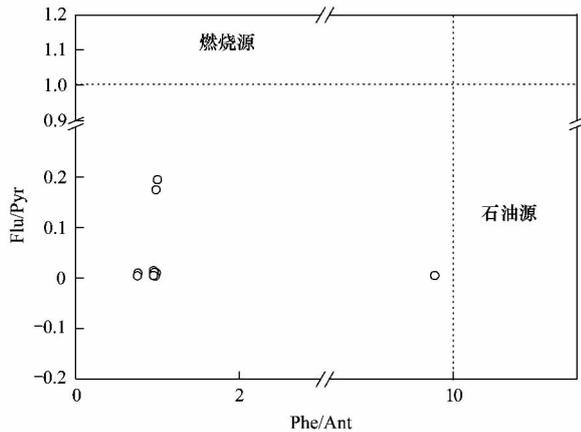


图7 大鹏湾表层沉积物中菲/蒎 (Phe/Ant) 和荧蒹/芘 (Flu/Pyr) 比值

Fig. 7 Plot of the isomeric ratios Phe/Ant vs Flu/Pyr in surface sediments from Dapeng Bay

生物体中 16 种 PAHs 均有检出, 3 环 PAHs 含量在所有生物样品中均占优势 (45.38% ~ 70.66%) 与沉积物的组成特征有显著差异。鱼类中 2~3 环的低环 PAHs 比例最高, 均达 80% 以上; 虾类中 5 环 PAHs 比例显著增加; 贝类中 4 环和 6 环的高环 PAHs 含量明显高于鱼类和虾类, 但总体上仍以低环 PAHs 为主。鱼类样品中, 金色小沙丁鱼和斑鲹体内低环 PAHs 比例很高, 分别为 95.25% 和 97.26%; 其次为前鳞骨鲻; 六指马鲛高环 PAHs 比例明显增加, 检出的 PAHs 组分较多。

生物体中 PAHs 的组成主要受污染物组分的生物可利用性、体内代谢特征、生物的摄食习性以及栖息环境污染特征等因素的影响。理论上, PAHs 组分的 K_{ow} 越高, 其在生物体中积累得就越多, 生物-沉积物积累系数 (BSAFs) 也相应增大。然而, Baussant 等^[30] 研究结果显示暴露原油中的贻贝 (*Mytilus edulis*) 体内 PAHs 组成与原油相似, 各组分含量与 K_{ow} 呈正相关; 比目鱼 (*Scophthalmus maximus*) 则主要含 2~3 环 PAHs。Liang 等^[10] 研究发现罗非鱼 (*Sarotherodon mossambicus*) 对 PAHs 不同组分的 BSAF 与 K_{ow} 呈显著的负相关关系。本研究中, 对六指马鲛和宽突赤虾体内 PAHs 的 BSAF 和 K_{ow} 进行相关性分析未发现明显关系 (分别为 $r^2 = 0.04$, $P > 0.05$ 和 $r^2 = 0.05$, $P > 0.05$)。这可能受生物的栖息环境的污染特征以及对污染物代谢能力的影响。通常, 辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 相对较低的低环 PAHs 较容易溶于水, 而大部分 PAHs 尤其是高环 PAHs 更倾向于吸附在悬浮颗粒物和沉积物中。一般, 与底泥直接接触的底栖动物体内高环 PAHs 比例高于与水直接

接触的水生生物。扭蚶、牡蛎为固着型底栖贝类, 宽突赤虾是底栖穴居虾类, 常生活于浅潮和深海泥沙中; 这是其体内 4~6 环的高环 PAHs 含量较高的一个重要原因。鱼类主要通过鳃和表皮直接吸收以及消化系统摄入被污染的食物和悬浮颗粒物积累 PAHs。生活在水体中的鱼类, 鳃对低 K_{ow} 组分的高摄取率有利于低环 PAHs 富集; 对于高 K_{ow} 组分, 相对较弱的消化道同化作用和高效的生物转化作用使其在鱼类内的残留量明显减少^[10, 30]。同时, 不同鱼类体内 PAHs 的组成还与其生活习性和食性有关。本研究中, 金色小沙丁鱼、斑鲹和前鳞骨鲻属于中上层鱼类, 金色小沙丁鱼的食料为浮游生物, 后两者为底栖生物及浮游生物; 而六指马鲛为近底层鱼种, 以浮游动物或泥沙中的软体动物为食, 这可能是其体内高环 PAHs 增加的原因。

2.3 风险评价

一般而言, 低分子量的 PAHs 对生物具有急性毒性, 高分子量 PAHs 具有潜在的遗传毒性和致癌性; 随着苯环数目的增多, PAHs 的脂溶性增加, 遗传毒性和致癌性也都增强^[12]。对比目前常用的 Long 等^[31] 提出的海洋与河口沉积物中 PAHs 生态风险评价标准发现, 大鹏湾表层沉积物 PAHs 总量小于生物效应低值 (ERL, effects rang low, 生态有害毒副作用小于 10%) 标准, 对生物具有的潜在风险的可能性较小; 但是, 蒎和芘平均含量以及芘、蒹和芘部分站位含量介于 ERL 和生物效应中值 (ERM, effects rang media, 生态有害毒副作用大于 50%) 之间, 会对生物产生一定程度的危害, 需要引起足够重视 (表 4)。

鱼类等海产品的饮食摄入是 PAHs 等持久性有机污染物进入人体的主要途径。本研究根据 USEPA 推荐的 PAHs 苯并 (a) 芘等效浓度 (potency equivalent concentration, PEC)^[32] 方法对大鹏湾海域生物的产品食用安全性和人体暴露健康风险进行评估, 16 种 PAHs 的苯并 (a) 芘相对活性 (relative potency, RP) 中 7 种采用 EPA 规定值^[33], 其余均采用 Nisbet 等^[34] 提出的等效毒性当量因子 (toxicity equivalency factor, TEF) 进行计算, 结果见表 5。大鹏湾生物体 PAHs 苯并 (a) 芘等效浓度贝类最高, 虾类次之, 鱼类最低, 这与不同种类生物体 PAHs 总量分布有所不同, 主要是由于金色小沙丁鱼等鱼类中毒性较强的高环 PAHs 含量相对较低。与 USEPA 提出的可食用生物组织器官的苯并 (a) 芘含量上限值 (screening value, SV = 0.67 ng·g⁻¹, 湿重) 对比发

表 4 大鹏湾表层沉积物中 PAHs 的生态风险评价

Table 4 Ecological risk assessment for PAHs in the surface sediments from Dapeng Bay

化合物	ERL	ERM	实测值(干重) /ng·g ⁻¹
萘	16	2 100	13.10 ~ 342.97
萘烯	44	640	1.89 ~ 16.29
芴	16	500	1.40 ~ 24.58
芴	19	540	7.54 ~ 51.42
菲	240	1 500	21.15 ~ 123.55
蒽	85.3	1 100	3.83 ~ 127.28
荧蒽	600	5 100	0.65 ~ 19.85
芘	665	2 500	81.98 ~ 764.49
苯并(a)蒽	261	1 600	1.89 ~ 16.98
蒾	384	2 800	2.62 ~ 16.36
苯并(b)荧蒽	320	1 880	0.48 ~ 22.84
苯并(k)荧蒽	280	1 620	N. D. ~ 20.24
苯并(a)芘	430	1 600	0.70 ~ 5.09
茚并(1,2,3-cd)芘	—	—	N. D.
二苯并(a,h)蒽	63.4	260	1.45 ~ 23.44
苯并(g,h,i)花	430	1 600	N. D.
∑ PAHs	3 912.4	25 340	216.56 ~ 1 314.92

现所有海产品的苯并(a)芘等效浓度均远高于该标准。欧盟提出的水产品 BaP 最大可接受浓度中,鱼类、甲壳类和贝类分别为 2、5 和 10 ng·g⁻¹[35]。参照欧盟评价标准,本研究中除金色小沙丁鱼和扭蚶外,其余均有不同程度地超标。这表明,长期食用这些水产品可能会对人体健康具有潜在的危害;同时,国内应根据居民水产品的实际消费量加快进行相关标准的建立和调整。

表 5 大鹏湾不同种类生物体中 PAHs 含量及其苯并(a)芘等效浓度(湿重)/ng·g⁻¹Table 5 Total PAHs concentrations (∑ PAHs) and potency equivalent concentration (wet wt) of BaP in biota samples from Dapeng Bay/ng·g⁻¹

物种名称	∑ PAHs	PEC
前鳞骨鲻	116.02	2.69
金色小沙丁鱼	219.94	1.30
斑鲷	251.90	2.79
六指马鲛	98.21	2.47
宽突赤虾	123.35	5.99
扭蚶	134.95	6.66
近江牡蛎	134.55	11.02

3 结论

(1) 大鹏湾海域表层沉积物中 PAHs 含量呈不均匀分布,并与污染源的空间分布具有一致性;生物样品中鱼类最高,贝类次之,虾类最低,脂肪含量和栖息环境的污染水平是影响不同物种 PAHs 残留的主要因素;与全球其他海域相比,该海域 PAHs

污染处于中等水平。

(2) 大鹏湾表层沉积物中的 PAHs 以 4 环为主,来源分析表明该海域 PAHs 主要来源于化石燃料的燃烧和石油类污染的共同作用;生物样品中 3 环 PAHs 比例较高,这主要与生物的生活习性及其污染物的生物可利用性等因素有关。

(3) 风险评价表明大鹏湾表层沉积物中 PAHs 总量对生物具有的潜在风险的可能性较小,但是,萘和芴平均含量以及芴、蒽和芘部分站位含量可能会对生物产生一定程度的危害;而生物体中 PAHs 的苯并(a)芘等效浓度相对较高,长期食用可能会对人类健康产生不利影响。

参考文献:

- [1] Filipkowska A, Lubecki L, Kowalewska G. Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, **547**(2): 243-254.
- [2] Law R J, Dawes V J, Woodhead R J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in seawater around England and Wales [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, **34**(5): 306-322.
- [3] 欧冬妮,刘敏,许世远,等. 长江口滨岸水和沉积物中多环芳烃分布特征与生态风险评价[J]. *环境科学*, 2009, **30**(10): 3043-3049.
- [4] Doong R A, Lin Y T. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan [J]. *Water Research*, 2004, **38**(7): 1733-1744.
- [5] Sericano J L, Wade T L, Jackson T J, et al. Trace organic contamination in the Americas: An overview of the US National Status & Trends and the International 'Mussel Watch' programmes[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, **31**(4-12): 214-225.
- [6] Wan Y, Jin X H, Hu J Y, et al. Trophic dilution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a marine food web from Bohai Bay, North China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(9): 3109-3114.
- [7] 连子如,王江涛,谭丽菊,等. 青岛近海生物体内多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药的含量和分布特征[J]. *生态毒理学报*, 2010, **5**(5): 746-751.
- [8] 江锦花,丁理法. 台州湾五种海洋生物体内多环芳烃的浓度、富集特征及环境效应[J]. *环境污染与防治*, 2007, **29**(5): 394-397.
- [9] 蔡立哲,马丽,袁东星,等. 九龙江口红树林区底栖动物体内的多环芳烃[J]. *海洋学报*, 2005, **27**(5): 112-118.
- [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 Research*, 2007, **41**(6): 1303-1311.
- [11] 王雪辉,邱永松,杜飞雁,等. 北部湾秋季底层鱼类多样性和优势种数量的变动趋势[J]. *生态学报*, 2012, **32**(2):

- 333-342.
- [12] 卢腾腾, 林钦, 柯常亮, 等. 珠江口伶仃洋水域沉积物中多环芳烃及其生态风险评价[J]. 中国水产科学, 2012, **19**(2): 336-347.
- [13] 香港环境保护署. 2010年香港海水水质[R]. 香港: 香港环境保护署, 2010. E3-E6.
- [14] McCready S, Slee D J, Birch G F, *et al.* The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, **40**(11): 999-1006.
- [15] Baumard P, Budzinski H, Garrigues P. PAHs in Arcachon Bay, France: Origin and biomonitoring with caged organisms [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1998, **36**(8): 577-586.
- [16] Johnson-Restrepo B, Olivero-Verbel J, Lu S J, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in fish bile and sediments from coastal waters of Colombia [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **151**(3): 452-459.
- [17] Da Silva T F, de Almeida Azevedo D, de Aquino Neto F R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fishes and sediments from the Guanabara Bay, Brazil [J]. *Environmental Forensics*, 2007, **8**(3): 257-264.
- [18] Basheer C, Obbard J P, Lee H K. Persistent organic pollutants in Singapore's coastal marine environment: Part II, sediments [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, **149**(1-4): 315-325.
- [19] 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): 70-75.
- [20] 刘亮, 张俊海, 胡莹莹, 等. 大连湾表层沉积物中多环芳烃的生态风险评估[J]. 海洋环境科学, 2011, **30**(4): 477-480.
- [21] Gustafson K E, Dickhut R M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in southern Chesapeake Bay surface water: evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentrations [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, **16**(3): 452-461.
- [22] Rockne K J, Strand S E. Biodegradation of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in anaerobic enrichments [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**(24): 3962-3967.
- [23] Mostafa G A. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in seafoods from Lake Timsah [J]. *International Journal of Environmental Health Research*, 2002, **12**(1): 83-91.
- [24] 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.
- [25] Nakata H, Sakai Y, Miyawaki T, *et al.* Bioaccumulation and toxic potencies of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in tidal flat and coastal ecosystems of the Ariake Sea, Japan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(16): 3513-3521.
- [26] 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]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2010, **90**(1): 14-30.
- [27] Vuorinen P J, Keinänen M, Vuontisjärvi H, *et al.* Use of biliary PAH metabolites as a biomarker of pollution in fish from the Baltic Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, **53**(8-9): 479-487.
- [28] 汤智, 廖海清, 张亮, 等. 成渝经济区河流表层沉积物中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价[J]. 环境科学, 2011, **32**(9): 2640-2644.
- [29] 刘文新, 胡璟, 陈江麟, 等. 黄海近岸底栖贝类体内典型有机污染物分布[J]. 环境科学, 2008, **29**(5): 1336-1341.
- [30] Baussant T, Sanni S, Jonsson G, *et al.* Bioaccumulation of polycyclic aromatic compounds: 1. Bioconcentration in two marine species and in semipermeable membrane devices during chronic exposure to dispersed crude oil [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, **20**(6): 1175-1184.
- [31] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management*, 1995, **19**(1): 81-97.
- [32] EPA 823-R-95-007. Guidance for assessing chemical contaminant, data for use in fish advisories, vol. 1: fish sampling and analysis [S].
- [33] EPA 823-B-00-008. Guidance for assessing chemical contaminant, data for use in fish advisories, vol. 2: Risk Assessment and Fish Consumption Limits [S].
- [34] 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.
- [35] No. L34/3 8-2-2005. Commission Regulation (EC) No 208/2005 of 4 February 2005 amending Regulation (EC) No 466/2001 as regards polycyclic aromatic hydrocarbons [S].