

吴倩, 张道来, 杨培杰, 等. 南大港湿地表层沉积物中多环芳烃污染特征及潜在生态风险评价[J]. 海洋地质前沿, 2021, 37(11): 22-29.

南大港湿地表层沉积物中多环芳烃污染特征及潜在生态风险评价

吴倩¹, 张道来², 杨培杰³, 李梅娜²

(1 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司, 北京 102206; 2 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071;

3 山东省地质环境监测总站, 济南 250014)

摘要: 随沿海经济发展及人类开发加剧, 滨海湿地受到多环芳烃等污染侵害, 值得重视。对南大港湿地 19 个站点表层沉积物中多环芳烃 (PAHs) 的含量及其分布特征进行研究, 并对其来源和潜在风险进行解析与评价。研究表明, 该地区表层沉积物中 16 种 PAHs 总含量为 7.12~156.10 ng/g (均值 63.03 ng/g), 与全球空间范围湿地污染程度类比, 研究区湿地表层沉积物中 PAHs 整体污染水平并不高。综合特征比值法、相关性分析及主成分分析法推断出本湿地沉积物中 PAHs 主要来源为油类的燃烧以及油类泄露的联合作用源, 与周边人类活动情况相符。采用效应区间低值法 (ERL) 和中值法 (ERM) 对 PAHs 进行生态风险评价, 零星站位中菲、二氢芘浓度位于 ERL 与 ERM 之间, 其余站点不存在潜在生态危害。南大港湿地中 PAHs 对湿地生态的毒副作用尚属于安全范围。该研究可为环渤海海岸带污染控制和治理提供基础数据支撑, 也为保护良好的海湾滨海湿地生态环境提供科学信息。

关键词: 滨海湿地; 多环芳烃; 沉积物; 生态风险; 南大港

中图分类号: P736.21

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2020.131

0 引言

随着人类活动日益加剧, 产生的各种污染也随之迁移、扩散, 影响环境健康。多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是由燃煤、工业活动等产生而广泛分布于环境中的持久性有机污染物, 其致畸、致癌、致突变等对人类、生物及环境健康有严重威胁^[1]。已被美国环境保护署认定为毒性较强的 16 种 PAHs 有机污染物引起广泛研究, 在水体、大气颗粒、土壤、生物、沉积物等多种环境介质中普遍检出^[2-7]。存在于大气、土壤和河流等环境中的 PAHs, 可通过大气沉降、地表径流、污水排放等途径汇入海洋, 处于海陆交界地区的滨海湿地,

接纳了来自海洋和陆地的双重污染物, 地貌作用下其水动力相对较弱, 泥沙及有机质沉积过程中能裹挟 PAHs 积累于沉积物, 成为持久性有机污染物的主要汇集场所。由于 PAHs 分子质量偏大, 疏水性强, 导致其更易吸附于含有机质的沉积物中, 加之其低降解性等特性, 使其在颗粒细且有机质高的湿地沉积物中不断积累。

目前, 已对长江口崇明湿地、黄河口湿地、胶州湾湿地、红树林湿地等多种湿地^[8-11] 的 PAHs 污染展开研究, 并发现存在不同程度的污染。近年来, 南大港湿地受到城市化、围填海、港口建设、海上交通、油气开采和海水养殖等影响, 导致污染和退化等环境压力逐年增加, 但是对其关注较少, 对该滨海湿地中 PAHs 等有关污染物的分析更是不足, 需进一步开展研究。

南大港湿地地处河北省沧州市东北部渤海湾西岸, 其独特的生态环境为鸟类和野生动物提供了栖息场所, 在净化环境、减轻灾害和维持生物多样性方面发挥着重要作用, 2010 年被批准建立为湿地与鸟类类型省级自然保护区。近年来, 湿地周边地

收稿日期: 2020-09-17

资助项目: 国家重点研发计划课题(2020YFC1807103); 2019 年度青岛市社会科学规划研究项目(QDSKL1901285); NSFC-山东联合基金人类活动对山东半岛典型海湾生态系统环境的影响及其碳储效应(U1706219)

作者简介: 吴倩(1979—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事土壤地下水污染调查与修复方面的研究工作。E-mail: qianwu@cncp.com.cn

区的人类活动逐年增强,工农业迅速发展,煤和石油等能源的消耗陡升,故排放多环芳烃的量也随之增加,这对栖息生物存在潜在威胁,影响湿地系统健康。本研究对南大港湿地关键区内的沉积物中 PAHs 的含量、分布特征、来源以及潜在风险进行评价,为保护和建设好南大港湿地提供基础环境数据,为环渤海海岸带污染控制和治理工作提供有效科学信息。

1 研究区概况

南大港湿地位于河北省沧州市东北部,占地面积 13 380 hm^2 ,东临渤海,邻近京津,属于典型的滨海湿地类型,是全国 176 个重点保护湿地之一。南大港湿地处于暖温带半湿润大陆性季风气候区,常年在东亚季风环流和海洋气候作用下,四季差别明显,春季干燥少雨,夏季湿热多雨,秋季晴朗凉爽,昼夜温差大,冬季严寒少雪,偏干,伴有西北风。年

平均气温 12.7 $^{\circ}\text{C}$,年平均降水量 557.9 mm。湿地内低洼不平,海拔在 2.9~5.4 m,由泻湖洼地、浅槽型洼地、岗地和高平地等组成,芦苇为湿地主要植被。作为候鸟南北迁徙带与东西迁徙带的交汇点,有丹顶鹤、白鹤、白头鹤、白鹳、中华秋沙鸭、大鸨等 168 多种鸟类来此栖息^[12]。20 世纪 50 年代以来受到人类开发改造,附近有大港油田开采石油。

2 材料与方法

2.1 样品采集

2016 年 7 月,在南大港湿地 19 个站点利用洁净的钢铲采集研究区湿地表层沉积物样品,采样深度设定为表层 0~5 cm。表层沉积物的详细采样站位见图 1。样品采集后快速装入已准备好的洁净铝箔袋中,密封保存在低温便携样品箱中,尽快送至实验室经冷冻干燥后低温贮存待用。

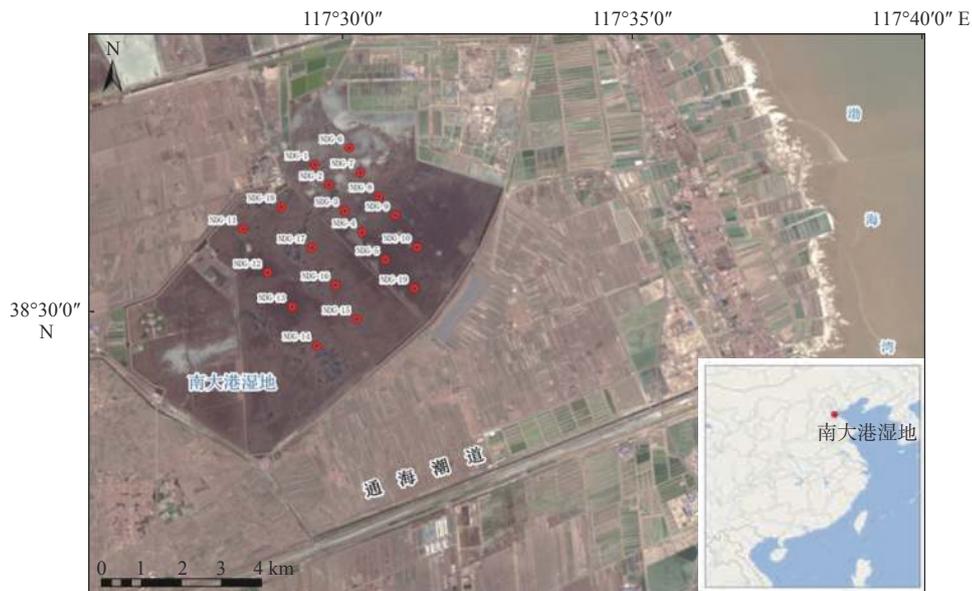


图 1 南大港湿地表层沉积物站位图

Fig.1 Locations of the sites of surface sediments in the Nandagang wetlands

2.2 仪器与主要试剂

实验测试采用的仪器包括: LC-20AT 型高效液相色谱仪(日本岛津公司)配荧光检测器和二极管阵列(PDA)检测器, KQ-250DE 型数控超声波清洗仪(昆山超声仪器有限公司), HG-12A 型氮吹仪(上海泉岛科贸有限公司)。主要试剂包括: 丙酮、正己烷、二氯甲烷、乙腈等均为色谱纯; 高纯 N_2 (99.999%); 16 种 PAHs 混合标准溶液(美国 sigma 公司), 浓度

均为 2 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 无水 Na_2SO_4 , 450 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉烘 4 h, 冷却后存放在干燥器中备用。

2.3 样品前处理

将沉积物样品在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中预冻, 分析前于 -50 $^{\circ}\text{C}$ 下真空冷冻干燥、研磨, 过 100 目的筛网, 称取 5.0 g 样品, 用 20 mL 正己烷-丙酮混合液(体积比 1:1)超声提取 20 min, 离心取上清液。重复 3 次, 合并上清液, 加铜片除硫放置一夜。提取液经氮吹

浓缩至 1 mL, 经 Florisil 小柱净化, Florisil 柱先用 10 mL 正己烷清洗, 上样后先以 10 mL 正己烷、然后以 35 mL 二氯甲烷/正己烷(体积比 7:3)洗脱。洗脱液氮吹浓缩至 0.5 mL 以下, 乙腈重复置换溶剂 3 次, 乙腈定容至 0.5 mL 转移至样品瓶, 上机分析。

2.4 色谱条件

色谱柱: PAH 专用柱(5 μm ×250 mm, 美国 Waters 公司), 采用梯度洗脱淋洗方式, 0~5 min, 流动相为 $V_{\text{水}}:V_{\text{乙腈}}=50:50$, 5~20 min, $V_{\text{水}}:V_{\text{乙腈}}=0:100$, 以 100% 乙腈保持 8 min, 28~35 min, 流动相为 $V_{\text{水}}:V_{\text{乙腈}}=50:50$, 流速 1.5 mL/min, 紫外检测波长 228 nm。荧光检测器的激发波长和发射波长见表 1, 进样量: 20 μL 。

表 1 荧光检测器工作条件
Table 1 Details of fluorescence detector

t/min	λ/nm	
	发射波长	激发波长
0	340	260
13.5	420	260
29.5	482	250

3 结果与讨论

3.1 南大港湿地表层沉积物 PAHs 分布特征

南大港湿地 19 个表层沉积物中仅有萘未检出, 其余 15 种 PAHs 均有检出, 目标污染物总量在 7.12~156.10 ng/g 范围内, 平均总含量达到 63.03 ng/g, 其中 4 个站位样品多环芳烃总量 > 100 ng/g。在所检出的 15 种 PAHs 中, 萘和屈在所有站点中都检出, 检出率为 100%; 其次是菲和苯并 k 荧蒹, 检出率均为 94.74%; 二氢萘的检出率最低, 为 21.05%。NDG-7 站点 PAHs 总量最高, 为 156.01 ng/g, 除萘和二氢萘外, 其余 14 种多环芳烃均被检出; NDG-6 站位次之, 总含量为 141.84 ng/g, 共有 13 种 PAHs 检出。目标污染物总量最低的站位是 NDG-18, 仅有 8 种 PAHs 在样品中测出, 同时也是检出种类最少的站点, 其余站点含量稍高。有关 PAHs 污染物沉积物环境质量目前我国尚未制定明确标准, 仅对农用污泥中 PAHs 最高容许含量做了限制, 不得超过 3 000 ng/g, 南大港湿地内未有超出本含量的站点。

在南大港表层沉积物样品中 NDG-2、NDG-7

站点处分别有 15 种、14 种多环芳烃检出, 其次是 NDG-6、NDG-8、NDG-9、NDG-13、NDG-16 站点, 共检出 13 种 PAHs。在所有站点中, 除萘未检出外, 其余 15 种 PAHs 均有不同程度的检出: 二氢萘、苯并(g,h,i)芘、茚并(1,2,3-cd)芘的检出率低于 50%, 其中萘和苯并(a)蒽的检出率均为 100%, 菲、苯并(k)荧蒹的检出率在 90% 以上, 芘、荧蒹、苯并(b)荧蒹、二苯并(a,h)蒽的检出率在 80% 以上, 蒽、苯并(a)芘的检出率在 70% 以上, 芘的检出率在 60% 以上, 苯并(g,h,i)芘、茚并(1,2,3-cd)芘的检出率高于 40%, 二氢萘检出率高于 20%。在所有站点 PAHs 总含量中, 贡献率最高的是菲(18.85%), 其次是荧蒹(13.15%)。蒽和苯并(g,h,i)芘的贡献率均不到 2%(分别是 1.11% 和 1.07%), 其他的多环芳烃对总量的贡献率也有明显差异, 并且为数不少的站点并未检出目标污染物。从检出数据分析可知, PAHs 含量在不同站点表现出明显差异, 检出种类也存在不一致现象, 可见南大港湿地区域均受到 PAHs 污染, 但污染程度差异明显, 需要进一步关注。

16 种 PAHs 根据环数的不同可分为 2 环(萘)、3 环(萘、二氢萘、芘、菲、蒽、荧蒹)、4 环(芘、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒹、苯并(k)荧蒹)和 5~6 环(苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、茚并(1,2,3-cd)芘、苯并(g,h,i)芘)。不同环数 PAHs 的浓度如图 2 所示, 其中 2 环 PAHs 的平均浓度为 5.86 ng/g、3 环 22.23 ng/g、4 环 22.41 ng/g、5 环 10.35 ng/g、6 环 2.17 ng/g。从可以看出, 南大港湿地沉积物中 2+3 环 PAHs 所占的比例为 10.39%~66.70%, 并且 2+3 环 PAHs 所占比例高的多集中于河口北部, 同时 2 环和 3 环多环芳烃污染物主要是石油源泄露, 说明 2+3 环比例较高的站点多来源于周边海洋和陆地石油开发泄露。各环数单体对沉积物中 PAHs 总浓度的贡献从大到小的顺序依次为: 4 环(35.56%) > 3 环(35.28%) >

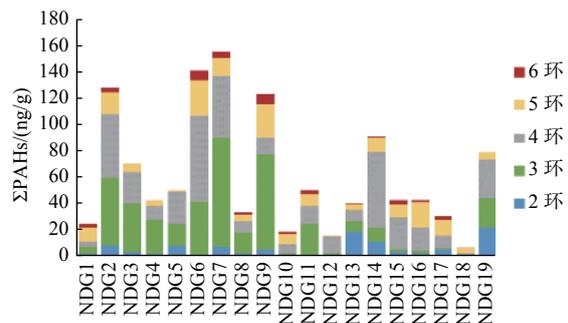


图 2 南大港湿地表层沉积物中多环芳烃分布特征

Fig.2 Level and spatial distribution of PAHs in surface sediments of the Nandagang wetlands

5 环(16.43%) > 2 环(9.29%) > 6 环(3.44%), 样品中以 2~4 环比例最高, 而 5~6 环贡献率较低。

为全面客观评估南大港湿地表层沉积物样品中 PAHs 的污染整体状况, 将国内外系列已报道滨海湿地内采集表层沉积物中 PAHs 含量与本研究进行比较。从表 2 统计的已报道全球滨海湿地 PAHs 污染资料来看, 多环芳烃的污染浓度和种类在各地地区湿地中存在显著差异, 污染物浓度高低现象突出。本研究所测得的南大港湿地表层沉积物中多环芳烃总含量范围为 7.12~156.10 ng/g, 平均含量为 63.03 ng/g, 与崇明岛湿地污染程度基本相当, 略低于秦皇岛、胶州湾湿地及红树林湿地, 大约是辽

河湿地含量和白洋淀湿地含量的 1/10, 约是渤海湾湿地污染浓度的 1/30, 在国内近海湿地环境中处于偏低污染水平。PAHs 的浓度远低于伊朗的 Anzali 湿地、泰国的 Chao Phraya 河口湿地, 比美国的 Canada River 湿地、Elizabeth River 湿地, 伊朗的 Shadegen 湿地和中国青肯泡湿地的浓度低 2 个数量级。同时与临近的近海环境中多环芳烃污染进行分析考量, 较渤海湾海域沉积物中^[21](21.9~586.4 ng/g, 平均含量 175.1 ng/g)污染水平略有偏低, 与黄河河口沉积物中浓度^[22](10.8~252 ng/g, 平均含量 90.7 ng/g)大致相当, 可见南大港滨海湿地的 PAHs 含量在全球湿地范围内处于较低污染水平。

表 2 世界各湿地表层沉积物中多环芳烃检出量

Table 2 Concentration of PAHs in surface sediments from global wetlands

名称	含量/(ng/g dw)	数据来源
南大港湿地	7.12~156.10	本研究
白洋淀湿地	324.6~1 738	文献[7]
崇明湿地	38.7~136.2	文献[8]
胶州湾湿地	176.1~563.3	文献[10]
红树林湿地	3.16~464.05	文献[11]
辽河湿地	293.4~1 937	文献[13]
青肯泡湿地	36.4~68 799	文献[14]
秦皇岛湿地	161.7~386.3	文献[15]
渤海湾湿地	341.61~4 703	文献[16]
Chao Phraya Estuary wetland, Thailand	6~8 399	文献[17]
Anzali wetland, Iran	212~2 674	文献[18]
Canada River wetland, USA	16~12 000	文献[19]
Shadegen wetland, Iran	593~53 394	文献[20]

3.2 PAHs 的来源分析

环境中随处测到的多环芳烃主要由自然界的自然运动以及人类的各种生产活动。自然源主要有: 草原、森林等自然火灾、火山活动以及植物和微生物的作用过程。人为源包括煤、石油和天然气等天然化石燃料以及木材、工业废弃物及其他含氢有机物的不完全燃烧、石油生产、运输及使用的泄漏、各类燃油交通工具尾气等。来源和传输过程是影响在环境中多环芳烃特征的主要因素, 在单一环境中由于输运过程的单一性, 来源成为多环芳烃分布的决定因素。来源差异的 PAHs 其成分组成有明显区别, 根据各组分组合差别的总体特征可以判断其来源, 为进一步的环境保护或污染治理提供支撑。一般来讲低分子量(2~3 环)多环芳烃多来源于石油污染和天然过程; 高分子量(≥ 4 环)的污染主要

来源于各种物质的高温燃烧。据此, 研究者们开发了分子比值法、SPSS 分析法等简便实用的方法用于来源分析^[23-26], 已被广泛采纳应用, 本研究也采用分子比值法、SPSS 分析法 2 种经典方法对南大港湿地研究区中 PAHs 的来源展开解析。

3.2.1 PAHs 的分子比值法来源分析

图 3 列明了本研究区所选用的多环芳烃来源特征因子判定指标, 主要有 Flt/(Flt+Pyr)与 Ant/(Phe+Ant)、IP/(IP+BghiP)、BaA/(BaA+Chr)等特征指标, 通过上述指标的测定值和组合特征综合分析南大港湿地表层沉积物中多环芳烃的可能污染来源。多环芳烃单体化合物特征分子浓度比值指示南大港湿地表层沉积物中多环芳烃主要来自石油燃烧及泄漏。Ant/(Phe+Ant)与 Flt/(Flt+Pyr)分子比值法表明, NDG-2、NDG-3、NDG-4、NDG-5、NDG-6、NDG-7、NDG-19 均为石油源, NDG-15、NDG-16、

NDG-17 为燃烧源, NDG-8、NDG-9、NDG-10、NDG-11、NDG-12、NDG-13、NDG-14 为石油源与燃烧源混合来源, 仅 NDG-17 为煤化石、木本燃烧源。BaA/(BaA+Chr)与 IP/(IP+BghiP)分子比值法表明, NTG-15、NDG-16 和 NDG-17 为石油源, NDG-10、NDG-13、NDG-14 和 NDG-18 为石油与燃烧源混合来源,

NDG-6 和 NDG-8 为石油源与煤炭、草木燃烧源混合来源。NDG-1、NDG-2、NDG-7、NDG-9 和 NDG-11 为煤炭、木本燃烧源。综合以上两指标判定的结果, 可以初步推知南大港湿地的表层沉积物中多环芳烃污染多为石油源及石油等化石燃料燃烧混合来源。

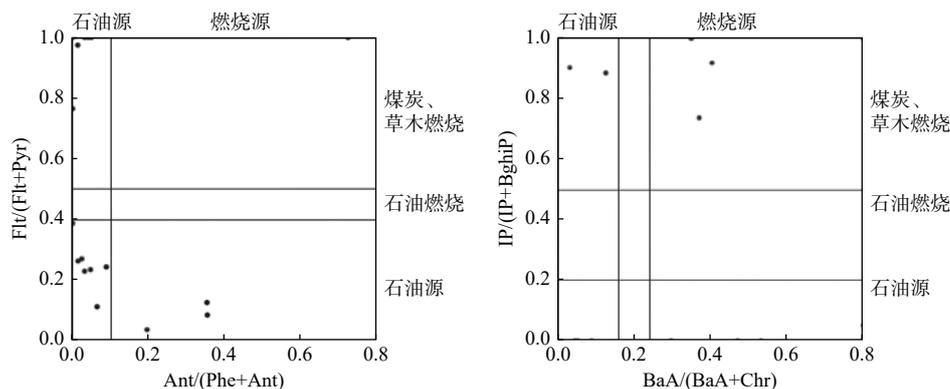


图3 南大港湿地表层沉积物中多环芳烃特征分子比来源判定

Fig.3 Ratios and sources of PAHs in surface sediments of the Nandagang wetlands

进一步通过主成分分析法对南大港湿地表层沉积物多环芳烃的可能来源进行综合研究分析, 进行了主要指标的特征值及表层沉积物中 15 种 PAHs 的主成分指标因子的统计赋值(沉积物中萘未检出, 故未输出)。多环芳烃第 1 主成分的方差贡献率高达 39.554%, 第 2~5 各个主成分的方差贡献率分别为 17.511%、13.584%、8.376%、6.330%, 前 5 个主成分(因子载荷为 85.355%)能够客观代表南大港湿地表层沉积物中多环芳烃来源的主要信息。在第 1 主成分中, 苯并(k)荧蒹和茚并(1,2,3-cd)芘表现出较高的因子载荷, 均 > 0.8; 其次是二氢萘、菲和二苯并(a, h)蒹, 因子载荷均 > 0.7; 芴、蒽、和芘的因子均 > 0.6。因此第 1 主成分代表多环芳烃的 4、5、6 环组分, 来源为油类不完全燃烧、煤炭燃烧及油类泄漏混合污染; 第 2 主成分主要代表低环的萘、二氢萘、蒽、荧蒹和苯并(a)蒹, 因子载荷全都 > 0.4, 显示其主导来源是油类泄漏; 屈和苯并(b)荧蒹属于第 3 主成分项下, 该主成分显示的因子载荷数值最高, 分别为 0.8 和 0.4 主要代表 4 环和 5 环的高环多环芳烃; 第 4 主成分主要代表为多环芳烃的多环组分, 主要是石油类不完全燃烧、煤化石和木炭燃烧及油类泄漏混合污染产生的; 第 5 主成分代表多环芳烃的 4 环组分。由此推知, 油类不完全燃烧、煤炭燃烧及油类泄漏是南大港湿地表层沉积物中多环芳烃混合污染来源。

3.2.2 相关性分析

再通过 SPSS 方法计算 15 种多环芳烃(除萘)各单体种类之间的内在相关性联系(表 3), 计算得出的相关系数结果在萘、二氢萘与菲、蒽之间, 芴与蒽之间及 4~6 环多环芳烃组分之间都很低, 极低的相关系数值指示出他们来源的显著差异。2~3 环的芴与二氢萘, 蒽与菲在 0.01 水平上显著相关; 4~6 环的荧蒹与苯并(a)蒹之间, 芘与苯并(b)荧蒹之间, 苯并(k)蒹与荧蒹, 苯并(a)荧蒹和屈之间, 二苯并(a, h)蒹与茚并(1,2,3-cd)芘之间在 0.01 水平上的相关系数结果很高, 表明他们相关性很强, 来自同一污染源的的概率很大。这也可以看出 2~3 环多环芳烃的来源基本一致, 4~6 环多环芳烃的来源也基本类似, 但二者的来源存在明显差异。这与实际中的现象基本吻合: 2~3 环等低环多环芳烃多来自石油等直接泄漏, 而 4~6 高环多环芳烃主要源于石油及煤化石等的不充分燃烧。

综合多种源解析的数据和资料, 可以推断石油源及石油燃烧源是南大港湿地表层沉积物中多环芳烃的 2 类主要输入来源。原因主要与其地理位置有关, 南大港湿地位于沧州黄骅市, 是环渤海、环京津的核心地带, 优越的地理位置导致其经济快速发展产生污染, 大量陆源污染物随大气运移至此, 然后经过直接沉降作用或间接再运移到表层沉积物中存留, 从而污染南大港湿地。另外, 由于南大

表 3 南大港湿地表层沉积物中 PAHs 各化合物间的相关性分析

Table 3 The relationships of different PAHs in surface sediments of the Nandagang wetlands

萘	萘	二氢茈	芴	菲	蒽	荧蒽	芘	苯并(a)蒽	屈	苯并(b)荧蒽	苯并(k)荧蒽	苯并(a)芘	二苯并(a, h)蒽	苯并(g, h, i)芘	茚并(1,2,3-cd)芘
二氢茈	0.062														
芴	0.481 (*)	0.629 (**)													
菲	-0.001	-0.026	0.478 (*)												
蒽	-0.092	0.108	0.421	0.845 (**)											
荧蒽	0.254	0.374	0.587 (**)	0.254	0.159										
芘	0.037	0.395	0.512 (*)	0.256	0.449	0.456									
苯并(a)蒽	0.296	0.261	0.342	0.032	-0.054	0.736 (**)	-0.035								
屈	0.006	0.085	0.123	-0.018	0.145	0.21	0.509 (*)	0.229							
苯并(b)荧蒽	-0.22	0.374	0.213	0.104	0.361	0.292	.579 (**)	0.123	0.480 (*)						
苯并(k)荧蒽	0.003	0.419	0.553 (*)	0.437	0.478 (*)	0.648 (**)	0.491 (*)	0.603 (**)	0.600 (**)	0.482 (*)					
苯并(a)芘	-0.24	-0.244	-0.022	0.474 (*)	0.494 (*)	-0.152	0.1	-0.191	0.322	0.235	0.304				
二苯并(a, h)蒽	-0.021	0.103	0.421	0.644 (**)	0.604 (**)	0.426	0.265	0.169	0.101	0.212	0.551 (*)	0.399			
苯并(g, h, i)芘	-0.212	-0.182	-0.365	-0.236	-0.151	-0.334	0.003	-0.208	0.574 (*)	0.075	0.163	0.277	0.127		
茚并(1,2,3-cd)芘	-0.218	0.194	0.478 (*)	0.857 (**)	0.909 (**)	0.318	0.43	0.005	0.096	0.387	0.551 (*)	0.492 (*)	0.782 (**)	-0.145	
总和	0.208 (**)	0.589 (**)	0.83 (**)	0.628 (**)	0.654 (**)	0.712 (**)	0.690 (**)	0.416	0.377	0.505 (*)	0.817 (**)	0.222	0.624 (**)	-0.173	0.721 (**)

注: ** 表示在0.01水平上显著相关, *表示在0.05水平上显著相关

港湿地大力发展旅游业,且黄骅港运输业较为发达,周边大量车辆及港口来往船舶的燃油尾气排放输出进一步导致 PAHs 污染的加剧。同时,大港油田采油区邻近南大港湿地,大港油田石油开采过程也会造成周边土壤污染^[27],也是南大港湿地表层沉积物中多环芳烃污染的一个来源。可见南大港中的沉积物污染与周边的经济建设和环境开发直接关联。因此,当地在发展经济时,应充分考虑环境因素,优越的环境能助力于经济的发展,在开发滨海区域搞活区域经济的发展时应注意保护滨海湿地环境。

3.3 南大港湿地表层沉积物中多环芳烃生态风险评价

为合理评估环境中存在的多环芳烃对环境的潜在危害,自 20 世纪 90 年代开始提出生态风险评价的理论,经历了 20 多年的发展,已初步形成有效的评估方法,其中简便易行的效应区间低值法(Effects Range Low, ERL)和效应区间中值法(Effects Range Median, ERM),已经成为经典环境多环芳烃生态风险评价模式,被广泛应用于全球环境中且已证实简单高效。本研究选择效应区间低、中值法

(ERL/ERM)进行运算比较,对南大港湿地表层沉积物中的多环芳烃做整体生态风险评价,以准确估量已有 PAHs 污染的潜在危害性。

通过对表 4 计算出的数据综合比较分析,显示出菲具有最高的生态风险,平均值已经达到 11.88 ng/g,有 4 个站点高于 ERL,但小于 ERM;荧蒽的平均生态风险标志水平略低于菲,生态风险标志值为 8.29 ng/g,但远低于 ERL;其次为二氢茈,其生态风险标志水平平均值为 7.17 ng/g,有 3 个站点的生态风险标志水平值已经高于 ERL,但没有超过 ERM 的站位。这说明除荧蒽、二氢茈与菲对生态环境具有潜在的生态风险,其余 13 种多环芳烃对生态环境基本不存在危害。多环芳烃类个别污染物高含量区域已存在一定的潜在风险,主要是人类活动导致的 PAHs 通过径流、大气传输或者直接污染至湿地区域,造成这些区域 PAHs 含量偏高。同时南大港湿地表层沉积物中 15 种多环芳烃均不同程度地被检出,整体上也可能存在一定的潜在危害,应该引起当地管理部门重视,因此,在大力发展环海蓝色经济的同时要更加关注滨海湿地保护,制定有效环保措施,控制各种人类活动污染物排放,保护滨海湿地,建设好海岸带环境。

表4 南大港湿地表层沉积物中PAHs含量与生态风险限值

Table 4 Concentration ranges and toxicity guidelines for PAHs in surface sediments of the Nandagang wetlands

多环芳烃种类	含量/(ng/g)	平均含量/(ng/g)	生态风险标志水平	
			ERL	ERM
萘	ND-21.97	5.86	160	2 100
二氢萘	ND-50.45	7.17	16	500
芴	ND-6.12	2.48	44	640
菲	ND-64.55	11.88	19	540
蒽	ND-2.82	0.70	240	1 500
荧蒽	ND-30.28	8.29	85.3	1 100
芘	ND-33.66	6.56	600	5 100
苯并(a)蒽	0.21~17.76	2.64	665	2 600
屈	ND-13.95	4.93	261	1 600
苯并(b)荧蒽	ND-8.47	3.41	384	2 800
苯并(k)荧蒽	ND-3.48	1.37	-	-
苯并(a)芘	ND-9.96	2.15	-	-
二苯并(a,h)蒽	ND-10.63	3.42	430	1 600
苯并(g,h,i)芘	ND-3.83	0.68	63.4	260
茚并(1,2,3-cd)芘	ND-7.69	1.49	-	-
总量	7.12~156.10	63.03	4 022	44 792

4 结论

通过对南大港湿地表层沉积物采集、检测、研究发现,该区域已存在多环芳烃污染,多环芳烃的总量为7.12~156.10 ng/g,平均含量为63.03 ng/g。与全球其他湿地表层沉积物相比,南大港湿地PAHs浓度整体处于低污染水平,但零星站点处PAHs含量偏高,需引起注意。运用源解析法对区域PAHs来源进行了厘定,石油类的燃烧以及油类的泄露是两大主要来源,与当地油气开发等人类活动基本一致。生态风险评价分析发现整体对环境危害很低,4个站点个别化合物存在低度潜在生态危害风险,仍在安全可控范围内。因此,当地在大力开发滨海建设的同时要关注滨海湿地环境监控,保护滨海环境。

参考文献:

- [1] GU Y G, LI H B, LU H B. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the largest deep plateau lake in China: Occurrence, sources and biological risk[J]. *Ecological Engineering*, 2017, 101: 179-184.
- [2] 叶磊. 陕西省不同功能区表土中多环芳烃的分布特征及来源解析[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
- [3] 凌镇浩. 珠三角大气持久性有机污染物(POPs)的浓度及迁移规律研究[D]. 广州: 中山大学, 2009.
- [4] 赵彩平, 丁毅, 叶云等. 淮河中下游干流贝类体中多环芳烃的分布及风险评价[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(3): 1263-1265.
- [5] 刘强. 辽东半岛东岸泥质区多环芳烃的分布、来源及其对环境变化响应[D]. 南京: 南京大学, 2019.
- [6] 薛荔栋, 郎印海, 刘爱霞, 等. 黄海近岸表层沉积物中多环芳烃来源解析[J]. *生态环境学报*, 2008, 17(4): 1369-1375.
- [7] 胡国成, 郭建阳, 罗孝俊, 等. 白洋淀表层沉积物中多环芳烃的含量、分布、来源及生态风险评价[J]. *环境科学研究*, 2009, 22(3): 336-347.
- [8] WANG Z, LIU Z, YANG Y, et al. Distribution of PAHs in tissues of wetland plants and the surrounding sediments in the Chongming wetland, Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(3): 221-227.
- [9] 袁红明, 叶思源, 高茂生, 等. 黄河三角洲南部湿地表层土壤中多环芳烃的分布特征及生态风险评价[J]. *海洋地质前沿*, 2011, 19(2): 336-347.
- [10] LANG Y, LI G, WANG X, et al. Combination of Unmix and PMF receptor model to apportion the potential sources and contributions of PAHs in wetland soils from Jiaozhou Bay, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 90(1/2): 129-134.
- [11] ZHANG D L, LIU N, YIN P, et al. Characterization, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the mangroves of China[J]. *Wetlands Ecology and Management*, 2017, 25(1): 105-117.
- [12] 王建华, 王艳霞, 张义文, 等. 南大港湿地及其保护研究[J]. *河北师范大学学报(自然科学版)*, 2003, 27(3): 309-312.
- [13] 廖书林, 郎印海, 王延松. 辽河口湿地土壤多环芳烃的分布及来源研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(4): 1094-1100.
- [14] ZHANG Y, LIU M, CHEN H, et al. Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in different ecological wetland components of the Qinkenpao Wetland in Northeast

- China[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2014, 102(4): 160-167.
- [15] LIN F, HAN B, DING Y, et al. Distribution characteristics, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Qinhuangdao coastal wetland, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 127: 788-793.
- [16] XU Y, LIU T, ZHU X, et al. Quantitative analysis of genetic associations in the biodegradative pathway of PAHs in wetland sediments of the Bohai coast region[J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 282-291.
- [17] BOONYATUMANOND R, WATTAYAKORN G, TOGO A, et al. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, 52(8): 942-956.
- [18] YANCHESHMEH R A, BAKHTIARI A R, MORTAZAVI S, et al. Sediment PAH: contrasting levels in the Caspian Sea and Anzali Wetland[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 84(1/2): 391-400.
- [19] SARTORI F, WADE T L, SERICANO J L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil of the Canadian river floodplain in Oklahoma[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(2): 568-579.
- [20] BEMANIKHARANAGH A, BAKHTIARI A R, MOHAMMADI J, et al. Characterization and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and n-alkanes in sediments of Shadegan international wetland, the Persian Gulf[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 124(1): 155-170.
- [21] 国文, 薛文, 姚文君, 等. 渤海表层沉积物中多环芳烃赋存特征及来源分析[J]. *海洋环境科学*, 2015, 34(3): 330-336.
- [22] HUI Y M, ZHENG M H, LIU Z T, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Yellow River Estuary and Yangtze River Estuary, China[J]. *Journal of Environment Science*, 2009, 21: 1625-1631.
- [23] 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]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(4): 489-515.
- [24] KAVOURAS I G, KOUTRAKIS P, TSAPAKIS M, et al. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(11): 2288-2294.
- [25] KHALILI N R, SCHEFF P A, HOLSEN T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(4): 533-542.
- [26] GOCHT T, BARTH J A C, EPP M, et al. Indications for pedogenic formation of perylene in a terrestrial soil profile: depth distribution and first results from stable carbon isotope ratios[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(12): 2652-2663.
- [27] 马子惠, 梁成华, 孟庆欢, 等. 基于PSR模型的大港油田土地生态安全评价研究[J]. *环境污染与防治*, 2015, 37(1): 41-51.

CHARACTERISTICS OF PAHS IN SURFACE SEDIMENTS AND ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT: A CASE FROM THE NANDAGANG WETLANDS

WU Qian¹, ZHANG Daolai², YANG Peijie³, LI Meina²

(1 Research Institute of Safety and Environment Technology, China National Petroleum Corporation, Beijing 102206, China; 2 Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China; 3 Shandong Monitoring Center of Geo-Environment, Jinan 250014, China)

Abstract: With the progress in coastal zone development, massive human activities become stronger, which leads to the pollution of marine wetlands. Taking the Nandagang wetlands as a case, the characteristics of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from 19 surface sediments are studied and risk assessment carried out in this research. The results show that the total concentration of 16 PAHs in surface sediments of the Nandagang wetlands ranges from 7.12 to 156.10 ng/g with a mean around 63.03 ng/g, which remains on a relatively low level in comparison with other places in the world in terms of PAHs pollution. The PAHs of the study area are mainly coming from a mixed source of petroleum leakage and oil combustion, based on the data acquired by means of selected PAHs ratios, the two-tailed Pearson correlation and principal components analysis at different sites. The ecological risk assessment revealed by the effects range-low (ERL) and the effects range-median (ERM) suggests that negative effects of the PAHs are limited in the surface sediments from the Nandagang wetlands, except for acenaphthene and fluorene in a few sites which bears potential risk to the environment. The present work may provide some basic data and scientific information for environment protection and management along the Bohai coast.

Key words: marine wetlands; PAHs; surface sediments; ecological risk assessment; Nandagang