

庞国涛, 杨源祯, 张晓磊, 等. 广西珍珠湾红树林湿地沉积物烃类物质的分布及来源解析[J]. 海洋地质前沿, 2023, 39(8): 70-77.

PANG Guotao, YANG Yuanzhen, ZHANG Xiaolei, et al. Distribution and source analysis of hydrocarbons in sediments of Zhenzhu Bay Mangrove Wetland in Guangxi[J]. Marine Geology Frontiers, 2023, 39(8): 70-77.

广西珍珠湾红树林湿地沉积物烃类物质的分布及来源解析

庞国涛¹, 杨源祯¹, 张晓磊^{1,2}, 谢磊¹, 阎琨^{1,3}

(1 中国地质调查局烟台海岸带地质调查中心, 烟台 264000; 2 中国海洋大学海洋地球科学学院, 青岛 266100;

3 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430000)

摘要:为研究广西珍珠湾红树林湿地表层沉积物有机质中烃类化合物的分布特征及来源, 于 2021 年 9 月采集珍珠湾红树林湿地表层沉积物样品 13 件, 对沉积物中的正构烷烃和多环芳烃 (PAHs) 进行测试分析。分析结果表明: 珍珠湾红树林湿地表层沉积物中正构烷烃的含量 (干重) 为 362.17~10 390.72 ng/g, PAHs 含量 (干重) 为 7.76~28.06 ng/g, 总体处于含量较低的水平; 特征参数比值法分析结果显示, 正构烷烃主要来源于陆源非浮水草本植物, 未受石油及其衍生品的污染; PAHs 具有大分子化合物占优势的特征, 同分异构体比值法分析结果表明 PAHs 的潜在来源有石油、石油燃烧和煤炭草木燃烧, 主成分分析-多元线性回归分析结果表明, 其来源主要为混合燃烧源 (>52%), 其次为石油污染源; 应用效应区间低/中值法对 PAHs 进行生态风险评价, 结果表明 PAHs 生态风险处于较低水平。

关键词:珍珠湾; 正构烷烃; 多环芳烃; 来源解析

中图分类号: P736; P734.5

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2022.063

0 引言

海洋表层沉积物中的烃类物质是指一系列复杂的有机化合物, 主要包括醇类 (alcohols)、脂肪酸 (fatty acid)、正构烷烃 (n-alkanes) 和多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 等^[1-2]。其中, 正构烷烃具有普遍存在性和较高的稳定性, 主要来自石油污染、生物质以及化石燃料的燃烧等, 因此, 可通过沉积物中正构烷烃的碳数来判断其来源及沉积环境^[3-4]。多环芳烃是指含 2 个及以上苯环的芳烃, 具有较强的致癌性、致畸形和致突变等危害, 且理化性质较稳定, 在环境介质中能够持久存在, 所以在土壤、海洋表层沉积物研究中备受关注, 美

国环境保护署将其中 16 种多环芳烃确定为优先控制的有机污染物^[5]。海洋表层沉积物中 PAHs 的主要来源有石油和有机质燃烧等^[6-7]。

红树林湿地位于热带、亚热带的海洋与陆地交汇处, 被称为地球之“肾”。作为地球上生产力水平最高的海洋自然生态系统之一, 红树林湿地系统具有丰富的生产力和生物多样性, 在护岸消浪、抗灾减灾、净化水体、促淤保滩、优化海岸带环境等方面发挥着重要作用^[8-9]。红树林湿地表层沉积物受人类活动、入海河流与海洋等多重作用共同影响, 沉积环境较为特殊, 沉积物来源渠道广, 沉积速率快, 且更易积累来自入海河流、潮水和近岸生活垃圾等的污染。特别是由于较高的初级生产力和有机碳含量, 红树林沉积物通常是吸收、沉积和积累多环芳烃的首选地点^[10], 往往最容易受到多环芳烃的污染。许多学者认为, 由于潜在的多环芳烃污染, 红树林生态系统目前正面临严重的威胁, 因此, 红树林沉积物中的有机物特别是多环芳烃, 其来源及污染现状研究已经成为全球关注的重点^[11-13]。广

收稿日期: 2022-03-03

资助项目: 中国地质调查局项目 (DD20191024); 中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心项目 (ZD20220131)

作者简介: 庞国涛 (1990—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事海岸带环境地质调查与评价等方面的研究工作。E-mail: pgt5241@163.com

西珍珠湾潮间带红树林是中国大陆海岸连片面积最大的红树林, 目前学者多集中于对红树林表层沉积物中的重金属分布、来源及红树林固碳能力进行研究^[14-19], 但在有机物污染、来源及评价方面尚缺乏系统研究。珍珠湾周边人类活动频繁、船舶往返较多, 极易受到有机污染。因此, 本文通过对珍珠湾红树林表层沉积物进行采样测试, 分析沉积物中烃类物质的含量及分布特征, 利用特征参数比值法和同分异构体比值法分析有机物来源, 利用主成分分析-多元线性回归分析模型(PCA-MLR)定量判断 PAHs 来源贡献率, 并通过效应区间法对 PAHs 进行风险评价。研究结果可为北仑河口红树林湿地生态环境现状研究提供依据, 为政府生态环境修复决策提供一定的科学支撑。

1 研究区概况

研究区位于广西北仑河口国家级红树林湿地自然保护区珍珠湾。珍珠湾口小湾大, 呈漏斗状, 湾口西起万尾金滩的东沙头, 北与防城区江山乡接壤, 东临江山半岛风景区的白龙台, 南部与防城湾相连, 湾口宽约 3.5 km, 湾内海岸线长约 46 km, 海湾面积 94.2 km²。研究区属亚热带海洋季风气候, 年日照时长 > 1 600 h, 平均气温 22.5 °C, 平均降雨量为 2 220.5 mm^[20]。潮汐类型以正规全日潮为主,

多年平均潮差 2.22 m, 最大潮差可达 5.1 m^[21]。海岸带土壤以风沙土和冲积土为主, 陆地土壤主要为红壤土和黄壤土。湾内红树林具有连片面积大、分布集中、观赏性强等特点, 总分布面积可达 10.68 km², 占北仑河口保护区红树林面积的 83.8%^[22]。

2 材料与方法

2.1 样品采集

根据红树林湿地分布情况, 于 2021 年 9 月在研究区采集 13 件表层沉积物样品(图 1)。采样时, 先将沉积物表层杂物清理干净, 用洁净木铲采取表层-5~0 cm 的泥质沉积物, 去除样品中根系等杂质后快速装入聚乙烯袋中, 密封低温保存直至送样。所有样品均进行正构烷烃和多环芳烃检测。

2.2 样品预处理与仪器分析

样品测试分析由自然资源部海洋地质实验检测中心完成。正构烷烃检测仪器为气质联用仪(Agilent 7890A GC-5975C MS), 具体样品处理及测试见参考文献[23]。多环芳烃主要检测美国环境保护署确定的 16 种有机污染物, 检测仪器为气相色谱-质联用仪(Finnigan Trace DSQ2003), 具体样品

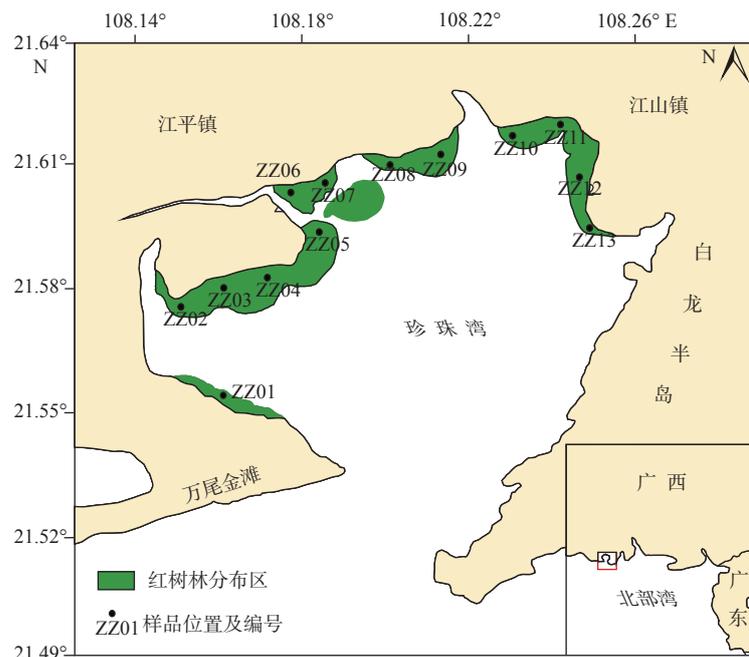


图 1 研究区域及采样位置

Fig.1 Study area and sampling stations

处理及测试见参考文献 [24]。

3 分析结果与讨论

3.1 正构烷烃含量分布特征

珍珠湾红树林湿地表层沉积物样品中正构烷烃分子数分布范围为 C₁₄—C₃₅, 含量 (T-ALK) 为 362.17~10 390.72 ng/g。典型的正构烷烃含量分布如图 2 所示, 各样品站位的正构烷烃含量均呈双峰型分布, 前峰群范围为 C₁₄—C₂₂, 后峰群范围为 C₂₃—C₃₅, 含量占比为 74.56%~94.16%, 主峰碳分别为 C₁₆ 和 C₃₃, 后峰群含量明显高于前峰群, 且后峰链奇偶优势明显, 具有较强的奇碳数优势特征, 以 C₂₅、C₂₇、C₃₁ 和 C₃₃ 最为丰富。

3.2 正构烷烃来源分析

EGLINTON 等 [25] 的研究表明正构烷烃前峰群 C₁₅—C₂₁ 主要来源于海源烷烃, 后峰群 C₂₅—C₃₅

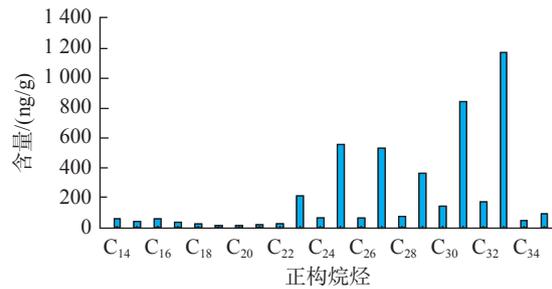


图 2 正构烷烃含量的典型分布

Fig.2 The typical distribution pattern of n-alkanes contents

主要来源于陆源烷烃, 从研究区正构烷烃典型分布图可以看出区内后峰群含量明显高于前峰群, 说明珍珠湾红树林湿地中的正构烷烃多来自于陆源。此外, 利用正构烷烃前峰群和后峰群的碳数奇偶优势指数 CPI₁ 和 CPI₂ 的值可以进一步判断其来源。由表 1 可以看出, 前峰链群 CPI₁ 值均 < 1, 且无明显的奇偶优势, 说明正构烷烃前峰群主要来源于海洋细菌和浮游藻; 后峰链群 CPI₂ 值在 1.92~6.49 范围内, 平均值为 4.52, 奇偶优势明显, 表明受陆源物质影响显著 [26]。

表 1 研究区表层沉积物正构烷烃特征参数

Table 1 The geochemical proxies of n-alkanes alkanes in surface sediments of the study area

| 分析项目 | T-ALK/(ng/g) | CPI ₁ | CPI ₂ | $\Sigma T/\Sigma M$ | ACL | TAR | OEP | AI | Pmar-aq |
|------|--------------|------------------|------------------|---------------------|-------|-------|------|------|---------|
| ZZ01 | 2 096.79 | 0.67 | 5.82 | 20.61 | 27.21 | 23.50 | 4.49 | 0.56 | 0.40 |
| ZZ02 | 2 897.84 | 0.62 | 4.08 | 11.92 | 28.73 | 17.23 | 3.37 | 0.63 | 0.09 |
| ZZ03 | 2 670.86 | 0.54 | 3.86 | 17.06 | 28.78 | 24.26 | 3.36 | 0.62 | 0.11 |
| ZZ04 | 3 230.93 | 0.64 | 4.52 | 21.20 | 28.91 | 31.02 | 3.79 | 0.61 | 0.11 |
| ZZ05 | 1 646.14 | 0.55 | 3.56 | 16.48 | 28.67 | 24.11 | 3.13 | 0.62 | 0.10 |
| ZZ06 | 4 382.59 | 0.56 | 5.08 | 20.47 | 28.95 | 28.99 | 3.71 | 0.66 | 0.22 |
| ZZ07 | 852.06 | 0.53 | 3.66 | 13.32 | 28.39 | 20.39 | 3.13 | 0.62 | 0.19 |
| ZZ08 | 2 416.50 | 0.80 | 4.47 | 14.40 | 28.36 | 31.81 | 3.97 | 0.61 | 0.16 |
| ZZ09 | 2 446.93 | 0.54 | 4.81 | 21.49 | 28.85 | 33.87 | 3.81 | 0.64 | 0.18 |
| ZZ10 | 957.20 | 0.86 | 4.07 | 7.75 | 28.20 | 9.37 | 3.27 | 0.66 | 0.17 |
| ZZ11 | 4 639.34 | 0.62 | 6.49 | 19.66 | 28.83 | 20.26 | 4.13 | 0.70 | 0.31 |
| ZZ12 | 362.17 | 0.40 | 1.92 | 3.62 | 26.05 | 4.67 | 1.55 | 0.59 | 0.14 |
| ZZ13 | 10 390.72 | 0.46 | 6.36 | 13.36 | 29.09 | 16.81 | 3.96 | 0.72 | 0.20 |
| 平均值 | 2 999.24 | 0.60 | 4.52 | 15.49 | 28.39 | 22.02 | 3.51 | 0.63 | 0.18 |

注: $CPI_1 = \frac{1}{2} \times [(C_{15}+C_{17}+C_{19}+C_{21})/(C_{14}+C_{16}+C_{18}+C_{20}) + (C_{15}+C_{17}+C_{19}+C_{21})/(C_{14}+C_{16}+C_{18}+C_{20}+C_{22})]$;

$CPI_2 = \frac{1}{2} \times [(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}+C_{35})/(C_{22}+C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}) + (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}+C_{35})/(C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})]$;

$\Sigma T/\Sigma M = (\Sigma C_{25-35})/(\Sigma C_{15-21})$; $ACL = (\Sigma [C_i] \times i)/\Sigma [C_i]$; $TAR = (C_{27}+C_{29}+C_{31})/(C_{15}+C_{17}+C_{19})$;

$OEP = (C_{27}+6 \times C_{29}+C_{31})/(4 \times C_{28}+4 \times C_{30})$; $AI = C_{31}/(C_{29}+C_{31})$; $Pmar-aq = (C_{23}+C_{25})/(C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31})$

利用正构烷烃陆源与海源比值 ($\Sigma T/\Sigma M$) 及其对应的优势正构烷烃比值 (TAR) 可以更准确地判断有机质的来源和相对贡献 [27-28], 珍珠湾红树林湿地表层沉积物中 $\Sigma T/\Sigma M$ 值 3.62~21.49, 平均 14.07,

说明陆源输入优势明显; TAR 值介于 4.35~33.87, 平均 22.02, 表明研究区正构烷烃主要来自于陆源高等植物的碎片。

正构烷烃指标 Pmar-aq 可以区分不同类型的植

物输入。当 Pmar-aq 值介于 0.01~0.25 时, 指示陆源植物输入, 浮水植物输入值为 0.4~0.5, 海洋大型植物的输入值 >0.6^[29]。本研究除 ZZ01 和 ZZ13 数值 >0.25 为陆源与浮水植物的混合来源外, 其他站位均 <0.25, 为陆源植物来源。平均链长(ACL)和烷烃指数(AI)可以用来指示陆域来源沉积母质植物的类型和种类^[30], 前人研究表明木本植物正构烷烃以 C₂₉ 含量最高, 草本植物则以 C₃₁ 为主峰, 可根据 ACL 值来判断输入源, 研究区 ACL 变化范围 26.05~29.09, 平均 28.39, 说明研究区陆源输入植物以草本植物为主; 利用 AI 可进一步确定陆源输入植物类型, 当 AI < 0.5 时表明陆源沉积中的正构烷烃主要来自于木本植物, >0.5 则为草本植物, 研究区 AI 值介于 0.56~0.72, 平均值 0.63, 进一步表明区内陆源输入主要为草本植物。

奇偶优势(OEP)可以判定沉积区有无受到石油烃污染^[31], 受石油及其衍生产物污染输入的正构烷烃 OEP 值较低, 一般为 1.0~1.2, 而在现代沉积中其值 >1.6, 研究区除 ZZ14 站位 OEP 值为 1.55 外, 其他均 >1.6, 表明区内没有受到石油及其衍生产物的污染。

3.3 多环芳烃含量与空间分布特征

珍珠湾红树林湿地表层沉积物中 16 种 PAHs 除萘(Ace)和萘烯(Acy)未检出外, 其他均有检出, 具体含量和检出率见表 2。其中 5 种 PAHs 检出率为 100%, 其余 8 种检出率为 15.38%~84.62%, 二苯并[a,h]蒽检出率最低, 仅在 ZZ04、ZZ12 站位有检出。研究区 14 种 PAHs 的总含量范围为 7.76~28.06 ng/g, 平均值 13.01 ng/g, 其中 4 环含量最高, 平均值 4.41 ng/g, 3 环含量次之, 平均值为 3.91 ng/g。2 环仅有萘(Nap)检出, 平均值为 3.08 ng/g, 5 环、6 环平均值分别为 1.72 和 2.98 ng/g。

珍珠湾红树林湿地表层沉积物中 14 种 PAHs 的分布如图 3 所示, 分布在海水养殖区附近的 ZZ02、ZZ12 和 ZZ13 站位的 PAHs 含量相对较高, 这可能与周围的海水养殖废水排放使水体富营养化从而加快水体内微生物 PAHs 的合成和人类活动(行船)有关; 其他站位含量变化较小。各环数单体对研究区 PAHs 总浓度贡献率排序为: 4 环(27%) > 3 环(24%) > 2 环(19%) > 6 环(18%) > 5 环(12%)。

相对于中国其他地区红树林湿地沉积物多环芳烃含量范围(表 3), 珍珠湾红树林湿地中 PAHs

表 2 研究区 PAHs 含量和检出率

Table 2 Concentrations and percentages of positive results of PAHs in the study area

| PAHs | 环数 | 检出率/% | 含量/(ng/g) | | | |
|----------------------|----|-------|-----------|-------|-------|-------|
| | | | 最小值 | 最大值 | 平均值 | 中值 |
| Nap | 2 | 100 | 0.32 | 5.97 | 3.08 | 2.85 |
| Flu | 3 | 100 | 0.54 | 1.34 | 0.95 | 0.96 |
| Phe | 3 | 76.92 | ND | 3.31 | 2.06 | 1.88 |
| Ant | 3 | 38.46 | ND | 1.38 | 0.90 | 1.09 |
| Fla | 3 | 23.08 | ND | 3.50 | 2.27 | 1.81 |
| Pyr | 4 | 53.85 | ND | 3.78 | 2.17 | 1.85 |
| BaA | 4 | 30.77 | ND | 0.77 | 0.50 | 0.45 |
| Chr | 4 | 84.62 | ND | 2.16 | 0.80 | 0.56 |
| BbF | 4 | 84.62 | ND | 5.38 | 1.73 | 1.10 |
| BkF | 4 | 69.23 | ND | 2.07 | 0.81 | 0.61 |
| BaP | 5 | 100 | 0.56 | 6.57 | 1.42 | 1.05 |
| DahA | 5 | 15.38 | ND | 0.66 | 0.58 | 0.58 |
| BghiP | 6 | 100 | 0.67 | 4.40 | 1.83 | 1.58 |
| IcdP | 6 | 100 | 0.62 | 3.25 | 1.15 | 0.91 |
| Σ _{2环} PAHs | | | 0.32 | 5.97 | 3.08 | 2.85 |
| Σ _{3环} PAHs | | | 2.16 | 8.18 | 3.91 | 3.54 |
| Σ _{4环} PAHs | | | 1.84 | 9.27 | 4.41 | 3.53 |
| Σ _{5环} PAHs | | | 0.81 | 7.23 | 1.72 | 1.30 |
| Σ _{6环} PAHs | | | 1.55 | 7.65 | 2.98 | 2.40 |
| Σ ₁₄ PAHs | | | 7.76 | 28.06 | 13.01 | 10.39 |

注: ND 为未检出。

含量远低于九龙江口、香港拉姆萨尔和深圳坝光红树林湿地, 虽然中国红树林湿地 PAHs 含量均值是珍珠湾红树林湿地的 2.25 倍, 但其最高值远高于珍珠湾红树林湿地, 说明研究区表层沉积物中 PAHs 浓度范围变化较小, 在中国红树林湿地环境中处于较低的污染水平。

3.4 多环芳烃来源分析

海岸带表层沉积物中的 PAHs 来源通常有石油、石油燃烧和生物质成因 3 种。一般认为, 低分子量(2~3 环)多环芳烃多来源于石油污染, 4 环及以上的 PAHs 则以化石燃料燃烧的产物来源为主^[36]。由图 3 可以看出, ZZ07、ZZ12 站位沉积物中 2~3 环 PAHs 占比分别为 32.56% 和 20.79%, 表现出明显的化石燃料燃烧源, 其他站位占比均在 50% 附近, 具有明显的混合源。

前人多利用同分异构体比值法来判定多环芳烃来源, 即利用 Ant/(Ant+Phe) 和 Fla/(Fla+Pyr)、BaA/(BaA+Chr) 和 IcdP/(IcdP+BghiP) 的比值来判断。一般认为 Ant/(Ant+Phe) 值 < 0.1 为石油来源,

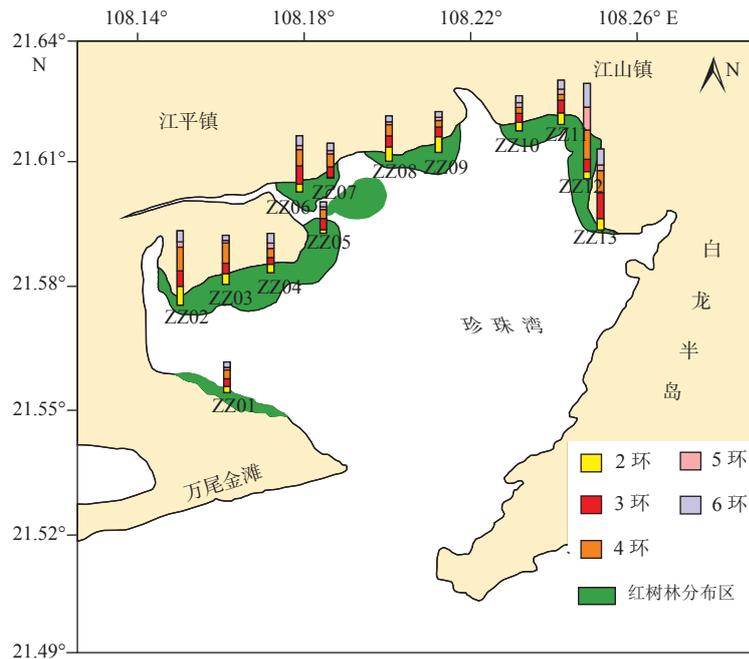


图3 研究区 PAHs 含量空间分布

Fig.3 Spatial distribution of PAHs concentrations in the study area

表3 中国其他地区红树林湿地 PAHs 含量

Table 3 PAHs content in mangrove wetlands in other regions of China

| 位置 | 含量/(ng/g) | 平均值/(ng/g) | 来源文献 |
|-------------|---------------|------------|------|
| 九龙江口红树林湿地 | 193.44~270.53 | 232.34 | [32] |
| 香港拉姆萨尔红树林湿地 | 161.7~386.3 | 210.2 | [33] |
| 深圳坝光红树林湿地 | 312.8~2 829.7 | 996.0 | [34] |
| 中国红树林湿地均值 | 3.16~464.05 | 29.23 | [35] |
| 珍珠湾红树林湿地 | 7.76~28.06 | 13.01 | 本研究 |

>0.1 则为燃烧来源; Fla/(Fla+Pyr) 值 <0.4 为石油来源, 0.4~0.5 为石油燃烧源, >0.5 则为煤炭、草木燃烧源; BaA/(BaA+Chr) 值 <0.2 为石油来源,

0.2~0.35 为石油、煤炭和草木燃烧混合来源, >0.35 则为煤炭、草木燃烧源; IcdP/(IcdP+BghiP) 值 <0.2 为石油来源, 0.2~0.5 为石油燃烧来源, >0.5 为煤炭、草木燃烧来源^[37]。同分异构体比值法结果如图4所示, 根据 Ant/(Ant+Phe)、BaA/(BaA+Chr) 比值, 研究区的 PAHs 的潜在来源既有石油来源又有混合燃烧来源; 根据 Fla/(Fla+Pyr) 比值可以看出多数站位均为混合燃烧源, 部分为石油源; IcdP/(IcdP+BghiP) 比值均介于 0.2~0.5, 为石油燃烧来源。综合来看, 珍珠湾红树林湿地表层沉积物中 PAHs 的可能来源包括石油、石油燃烧和煤炭草木燃烧。

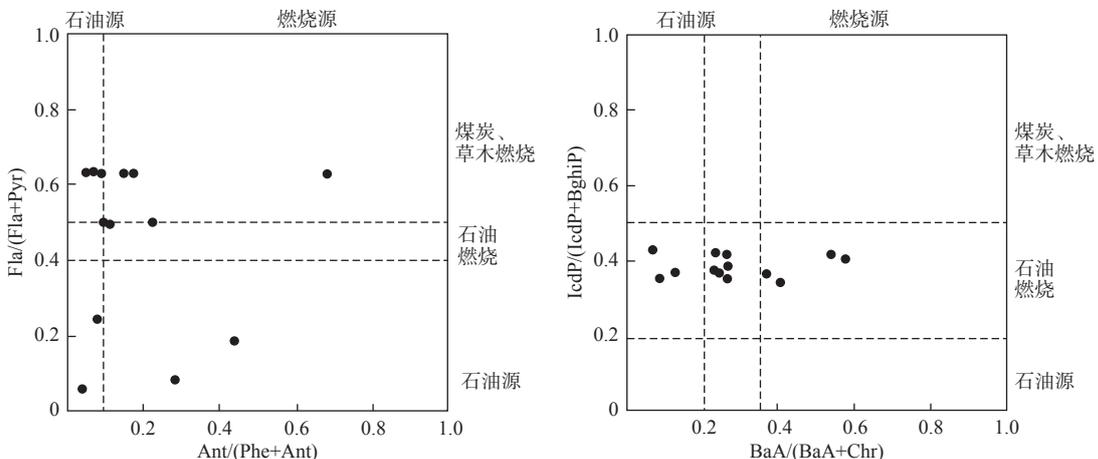


图4 研究区 PAHs 同分异构体比值来源判定

Fig.4 Source determination of PAHs isomer ratio in the study area

由于同分异构体比值法只能提供 PAHs 的潜在来源, 为了更好地识别研究区表层沉积物中 PAHs 的来源及贡献率, 本文运用 SPSS 软件对研究区 13 件样品中测试出的 14 种 PAHs 进行主成分分析 (PCA), 共提取 3 个主要因子 (表 4), 累计方差贡献率为 86.026%。因子 1 中 BaA、BbF、BkF、BaP、DahA 和 BghiP 的载荷较高, 均 ≥ 0.8 , 因此, 因子 1 代表 PAHs 的 4、5、6 环组分, 来源为石油、煤炭和草木等的燃烧; Phe、Ant、Fla 和 Pyr 在因子 2 的载荷较高, 综合来看, 因子 2 主要代表 3 环 PAHs 组分, 来源为石油污染; 因子 3 中 Nap、Flu、Fla 和 IcdP 的载荷较高, 其中, Nap、Flu、Fla 为 2~3 环 PAHs 组分, 来源为石油污染, IcdP 是石油源燃烧的标志产物^[37], 总体来看因子 3 主要以石油源为主, 夹杂石油燃烧源。

表 4 研究区表层沉积物中 PAHs 的主成分分析结果
Table 4 principal component analysis results of PAHs in surface sediments of the study area

| 因子 | PC1 | PC2 | PC3 |
|-------|-------|-------|-------|
| Nap | -0.36 | 0.20 | 0.77 |
| Flu | 1.76 | 0.30 | 0.65 |
| Phe | 0.64 | 0.60 | -0.13 |
| Ant | -0.05 | 0.85 | 0.09 |
| Fla | 0.18 | 0.63 | 0.60 |
| Pyr | 0.05 | 0.95 | 0.04 |
| BaA | 0.80 | -0.21 | -0.14 |
| Chr | 0.43 | -0.33 | -0.04 |
| BbF | 0.96 | 0.15 | 0.16 |
| BkF | 0.98 | -0.08 | -0.03 |
| BaP | 0.84 | -0.19 | -0.24 |
| DahA | 0.92 | 0.28 | 0.18 |
| BghiP | 0.96 | 0.24 | 0.14 |
| IcdP | -0.06 | -0.21 | 0.88 |

从主成分分析结果可知, 珍珠湾表层沉积物中 PAHs 的来源包括石油、煤炭、草木等的燃烧源、石油污染源和石油燃烧源, 为了进一步确定各因子的贡献率利用主成分-多元线性回归模型^[38] 得出标准方程为:

$$\Sigma_{14}PAHs = 0.812PC1 + 0.258PC2 + 0.484PC3$$

计算得出 3 个因子的贡献率分别为 52.3%、16.6% 和 31.1%, 总体来看, 珍珠湾表层沉积物中 PAHs 的来源以混合燃烧源为主, 石油污染来源占比相对较少。

3.5 沉积物的潜在生态风险评价

PAHs 对周围环境的污染最终体现在对生态环

境的危害, 因此针对研究区开展基于 PAHs 的生态风险评价十分必要。目前较为成熟的评价系统为 LONG 等^[39] 提出的确定水底沉积物中有机污染物潜在生态风险的效应区间低值 (Effects Range Low, ERL) 和效应区间中值 (Effects Range Median, ERM), 两者可以表示沉积物质量的生态风险标志水平。若污染物浓度 $< ERL$, 则极少产生负面生态效应; 若污染物浓度在两者之间, 则偶而发生负面生态效应; 若污染物浓度 $> ERM$, 则经常会出现负面生态效应。从表 5 可以看出, 珍珠湾红树林湿地表层沉积物中的 PAHs 含量远低于 ERL, 表明其生态风险较低, 这也与研究区为国家级红树林湿地保护区生态环境保护较好有关。

表 5 研究区表层沉积物 PAHs 含量特征及生态风险标志水平

Table 5 PAHs content characteristics and ecological risk marker levels of surface sediments in the study area

| PAHs | 含量/(ng/g) | 平均含量/(ng/g) | 生态风险标志水平 | |
|-------|-----------|-------------|----------|-------|
| | | | ERL | ERM |
| Nap | 0.32~5.97 | 3.08 | 160 | 2 100 |
| Flu | 0.54~1.34 | 0.95 | 19 | 540 |
| Phe | ND~3.31 | 2.06 | 240 | 1 500 |
| Ant | ND~1.38 | 0.90 | 85.3 | 1 100 |
| Fla | ND~3.50 | 2.27 | 600 | 5 100 |
| Pyr | ND~3.78 | 2.17 | 665 | 2 600 |
| BaA | ND~0.77 | 0.50 | 261 | 1 600 |
| Chr | ND~2.16 | 0.80 | 384 | 2 800 |
| BbF | ND~5.38 | 1.73 | | |
| BkF | ND~2.07 | 0.81 | | |
| BaP | 0.56~6.57 | 1.42 | 430 | 1 600 |
| DahA | ND~0.66 | 0.58 | 63.4 | 260 |
| BghiP | 0.67~4.40 | 1.83 | | |
| IcdP | 0.62~3.25 | 1.15 | | |

注: ND 为未检出。

4 结论

(1) 珍珠湾红树林湿地表层沉积物中正构烷烃含量为 362.17~10 390.72 ng/g, 后峰群含量优势明显, 且在碳数奇偶优势指数特征参数比值 $\Sigma T/\Sigma M$ 和 ACL 均指示研究区正构烷烃以陆源植物输入为主; 特征参数比值 TAR、Pmar-aq 和 AI 均表明其主要源于陆源非浮水草本植物; 特征参数比值 OEP 表明研究区正构烷烃的沉积未受到石油及其衍生品的污染。

(2) 珍珠湾红树林湿地表层沉积物中共检测出除蒎和蒎烯外的 14 种 PAHs, 总含量为 7.76~28.06 ng/g, 平均含量为 13.03 ng/g, 均低于中国其他地区红树林湿地表层沉积物 PAHs 含量。通过同分异构体比值法初步判定, 研究区 PAHs 潜在来源包括石油、石油燃烧和煤炭草木燃烧, 利用主成分分析-多元线性回归分析模型表明其来源主要为混合燃烧源, 石油污染来源占比相对较少。

(3) 针对 PAHs 的生态风险评价表明研究区 14 种 PAHs 含量均小于 ERL, 表明研究区生态风险较低。

参考文献:

- [1] ZHANG Y D, SU Y L, YU J L, et al. Anthropogenically driven differences in n-alkane distributions of surface sediments from 19 lakes along the middle Yangtze River, Eastern China[J]. *Environmental Ence and Pollution Research*, 2019, 26(22): 22472-22484.
- [2] 邹艳梅, 李沅蔚, 纪灵, 等. 渤海龙口湾沉积物中烃类物质的分布特征、来源解析及风险评价[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(9): 2138-2147.
- [3] BUSH R T, MCINERNEY F A. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: implications for paleoecology and chemotaxonomy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 117: 161-179.
- [4] 朱纯, 潘建明, 卢冰, 等. 长江口及邻近海域现代沉积物中正构烷烃分子组合特征及其对有机碳运移分布的指示[J]. *海洋学报(中文版)*, 2005, 27(4): 59-67.
- [5] SVERDRUP L E, NIELSEN T, KROGH P H. Soil ecotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to soil sorption, lipophilicity, and water solubility[J]. *Environmental Ence and Technology*, 2002, 36(11): 2429-2435.
- [6] FIELD R A, LESTER J N, BAEK S O, et al. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 60(3/4): 279-300.
- [7] 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: 533-542.
- [8] MCLEOD E, CHMURA G L, BOUILLON S, et al. A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal habitats in sequestering CO₂[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2011, 7: 362-370.
- [9] COSTANZA R, ARGE, GROOT R D, et al. The value of the world's ecosystem services and natural capital(cover story) [J]. *Nature*, 1997, 25(1): 3-15.
- [10] CAI Y M, WU J D, ZHANG Y L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove wetlands in Shantou, South China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2019, 205: 106332.
- [11] GARCIA M R, MARTINS C C. A systematic evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in South Atlantic subtropical mangrove wetlands under a coastal zone development scenario[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 277: 111421.
- [12] HUANG Q, ZHU Y X, WU F, et al. Parent and alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove wetlands across Taiwan Strait, China: characteristics, sources and ecological risk assessment[J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 129168.
- [13] JIANG S, SU Y, LU H L, et al. Influence of polycyclic aromatic hydrocarbons on nitrate reduction capability in mangrove sediments[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 122(1): 366-375.
- [14] 陈东平, 沈文杰, 罗松英, 等. 南三岛红树林沉积物汞累积与矿物特征及其关系分析[J]. *生态环境学报*, 2020, 29(11): 2279-2287.
- [15] 林武辉, 莫敏婷, 宁秋云, 等. 广西防城港核电周边红树林沉积物中放射性核素是否存在富集现象?[J]. *海洋环境科学*, 2020, 39(5): 676-683.
- [16] 牛安逸, 高一飞, 徐颂军. 重金属污染对珠江口红树林表层沉积物碳含量的影响[J]. *生态学报*, 2020, 40(23): 8549-8558.
- [17] DENG J, GUO P Y, ZHANG X Y, et al. An evaluation on the bioavailability of heavy metals in the sediments from a restored mangrove forest in the Jinjiang Estuary, Fujian, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 180: 501-508.
- [18] CHAI M W, SHEN X X, LI R L, et al. The risk assessment of heavy metals in Futian mangrove forest sediment in Shenzhen Bay (South China) based on SEM-AVS analysis[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 97(1/2): 431-439.
- [19] SAHU S K, KATHIRESAN K. The age and species composition of mangrove forest directly influence the net primary productivity and carbon sequestration potential[J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2019, 20: 101235.
- [20] 王亚丽, 张芬芬, 陈小刚, 等. 海底地下水排放对典型红树林蓝碳收支的影响: 以广西珍珠湾为例[J]. *海洋学报*, 2020, 42(10): 37-46.
- [21] 黄羽, 黄元辉. 广西珍珠湾表层沉积物硅藻分布特征[J]. *海洋科学进展*, 2016, 34(3): 411-420.
- [22] 赖廷和, 何斌源, 史小芳, 等. 广西珍珠湾桐花树群落凋落物碳输出动态研究[J]. *泉州师范学院学报*, 2015, 33(6): 1-7.
- [23] 李凤, 徐刚, 贺行良, 等. 东海近岸表层沉积物中正构烷烃的组成、分布及来源分析[J]. *海洋环境科学*, 2016, 35(3): 398-403.
- [24] 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, 27(2): 24-28.
- [25] EGLINTON G, HAMILTON R J. Leaf epicuticular waxes[J]. *Science*, 1967, 156(3780): 1322-1335.
- [26] RIELEY G, COLLIER R J, JONE D M, et al. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon isotope analyses of individual compounds[J]. *Nature*, 1991, 352: 425-427.
- [27] DUAN Y. Organic geochemistry of recent marine sediments from the Nansha Sea, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(2/3): 159-167.

- [28] SILLIMAN J E, SCHELSKE C L. Saturated hydrocarbons in the sediments of Lake Apopka, Florida[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(3): 253-260.
- [29] WANG Z, LIU W. Carbon chain length distribution in n-alkyl lipids: a process for evaluating source inputs to Lake Qinghai[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 50: 36-43.
- [30] 赵美训, 张玉琢, 邢磊, 等. 南黄海表层沉积物中正构烷烃的组成特征、分布及其对沉积有机质来源的指示意义[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2011, 41(4): 90-96.
- [31] SNEDAKER S C, GLYNN P W, RUMBOLD D G, et al. Distribution of n-alkanes in marine samples from Southeast Florida[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 30(1): 83-89.
- [32] 陆志强. 多环芳烃对秋茄幼苗的生理生态效应及其在九龙江口红树林湿地的含量与分布[D]. 厦门: 厦门大学, 2002.
- [33] 蔡小滨, 薛丹, 李冬, 等. 香港内后海湾拉姆萨尔湿地表层沉积物中多环芳烃(PAHs)的分布及来源解析[J]. *环境化学*, 2013, 32(3): 451-458.
- [34] 曾小康, 李凤兰, 周凯, 等. 深圳坝光红树林沉积物和植物多环芳烃的分布[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(2): 368-373.
- [35] 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*, 2016, 25(1): 1-13.
- [36] DAHLE S, SAVINOV V M, MATISHOV G G, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay[J]. *Sci Total Environ*, 2003, 306: 57-71.
- [37] YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGAZAN 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.
- [38] 李加付, 刘少鹏, 刘相敏, 等. 渤海及邻近海域表层沉积物中多环芳烃的来源解析[J]. *海洋环境科学*, 2015, 34(3): 337-342, 353.
- [39] LONG E R, MACDONALD D D, SMITH S L, et al. Incidence of adverse biological effects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. *Environ Manage*, 1955, 19(1): 81-97.

Distribution and source analysis of hydrocarbons in sediments of Zhenzhu Bay Mangrove Wetland in Guangxi

PANG Guotao¹, YANG Yuanzhen¹, ZHANG Xiaolei^{1,2}, XIE lei¹, YAN Kun^{1,3}

(1 Yantai Geological Survey Center of Coastal Zone, China Geological Survey, Yantai 264000, China; 2 College of Marine Earth Sciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3 School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430000, China)

Abstract: To study the distribution characteristics and sources of hydrocarbons in the surface sediments of Zhenzhu Bay Mangrove Wetland in Guangxi, South China, 13 surface sediments of the wetland were collected in September 2021 to test and analyze the normal alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments. Results show that the content of n-alkanes (dry weight) in the surface sediments of the area was 362.17~10 390.72 ng/g, and the content of PAHs (dry weight) was 7.76~28.06 ng/g, which was generally at a low level. The n-alkanes were mainly come from terrestrial non-floating herbs and were not polluted by petroleum and its derivatives; PAHs were characteristic of dominant macromolecular compounds as shown in the characteristic parameter ratio method. The potential sources of PAHs were petroleum, petroleum combustion, and coal vegetation combustion as indicated in the isomer ratio method. In addition, the main source of PAHs was mixed combustion source (> 52%), followed by oil pollution source, as revealed by the principal component analysis/linear regression analysis model (PCA-MLR). At last, the ecological risk of PAHs was at a low level as determined in the ecological risk evaluation of PAHs by the effect interval low/median method.

Key words: Zhenzhu Bay; n-alkanes; polycyclic aromatic hydrocarbons; source analysis