

# 长江口沉积物PAHs和<sup>137</sup>Cs含量及长江入海通量估算

金梦玲, 林明兰, 张泽, 刘昕怡, 谢圣涵, 林田\*

(上海海洋大学 海洋科学与生态环境学院, 上海 201306)

**摘要:** 沉积物是多环芳烃(PAHs)的重要储存地,是监测环境质量的一种有效手段。放射性核素铯-137(<sup>137</sup>Cs)来源单一,在地表的含量分布是开展土壤侵蚀搬运研究的关键数据。本研究采集长江口崇明岛、长兴岛和临港滨岸表层沉积物,分析其PAHs和<sup>137</sup>Cs含量,结合已报道的长江流域内沉积物/土壤中PAHs和<sup>137</sup>Cs数据,提出沉积物中PAHs与<sup>137</sup>Cs的相对含量范围,并应用在长江入海PAHs的通量估算中。结果表明:长江口表层沉积物中16种PAHs和<sup>137</sup>Cs分别为8.6~326 μg/kg (均值100±63 μg/kg)、0.23~1.18 Bq/kg (均值0.68 Bq/kg);PAHs/<sup>137</sup>Cs的比值为70~150 μg/Bq。长江向东海输出的颗粒态PAHs通量估算结果为32~68 t/a。

**关键词:** 多环芳烃;铯-137;通量;沉积物;长江。

**中图分类号:** X52 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3724/EE.1672-9250.2024.52.018

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是由煤、石油和生物质等不完全燃烧产生的一类半挥发性、毒性疏水有机污染物,广泛存在于水、土壤、沉积物、大气等环境介质中,对人体健康和生态系统具有潜在危害<sup>[1-3]</sup>。美国环保署将16种PAHs列为优先控制的污染物,中国将7种PAHs列为优先控制污染物<sup>[4]</sup>。PAHs是现代河口沉积物中普遍存在的一类重要化合物。许多研究描述了PAHs在河口/近海环境中的地球化学过程,其中河流的输出通量是研究的关键性数据。目前关于河流PAHs的研究中,采样条件的限制导致在高分辨时空尺度上的定量研究相对较少,同时也缺乏多种估算方法来相互验证定量研究的准确和可靠性。

由于PAHs具有高疏水性和弱降解性,当其释放到水体环境中很容易与颗粒物结合,随后沉降在沉积物中<sup>[5]</sup>。因此,沉积物是PAHs的重要汇<sup>[6]</sup>。金属元素铯(Cs)具有多种核素,其中铯-137(<sup>137</sup>Cs)是一种典型的人工放射性核素,半衰期为30.2年<sup>[7-8]</sup>。环境中的<sup>137</sup>Cs主要有3个来源:大气核武器试验、核事故以及核电厂、核后处理厂等核设施运行管制排放<sup>[9]</sup>。土壤或沉积物中的<sup>137</sup>Cs的来源较为单一,主要来源于大气沉降,随后与表层土壤颗粒中的黏粒及有机质颗粒紧密结合,土壤中<sup>137</sup>Cs的分布与土壤侵蚀或沉积有关<sup>[10]</sup>。因此,放射性核素<sup>137</sup>Cs常作为一种环境示踪剂,广泛应用于定年、海

洋沉积速率和土壤侵蚀研究<sup>[11-14]</sup>。如Liu等<sup>[15]</sup>分析了长江口表层沉积物和沉积柱中Pu同位素和<sup>137</sup>Cs的空间分布,确定了<sup>137</sup>Cs活度峰值的深度范围;李豪等<sup>[16]</sup>利用<sup>137</sup>Cs示踪法研究三峡库区土坡耕地的土壤侵蚀情况并估算土坡耕地的土壤侵蚀速率。在沉积物PAHs的研究中引入<sup>137</sup>Cs这一参照物,对提升大尺度区域内河流PAHs的来源、通量与降解机制的认识具有重要意义。本研究利用长江口表层沉积物中PAHs和<sup>137</sup>Cs含量作为基础数据,结合已报道的长江流域内沉积物/土壤中PAHs和<sup>137</sup>Cs数据,探究流域内PAHs与<sup>137</sup>Cs的相对含量的置信区间,估算出长江PAHs的河流入海通量,并评价该(指标)方法的有效性和可行性。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

本研究于2022年12月在上海崇明岛(CM1、CM2、CM3)、长兴岛(CX1、CX2)、临港(LG)共设6个采样点,按从陆向海断面分别采集大坝周边沉积物、芦苇荡内沉积物和潮滩沉积物3类,共采集49个样品。样品采集完立即送往实验室于-20℃条件下冷冻保存。

### 1.2 材料与试剂

硅胶(80~100目):购于国药集团化学试剂有限公司,450℃高温灼烧;石英砂:450℃高温灼烧4h,冷却

收稿日期: 2024-03-26; 改回日期: 2024-05-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42076205)。

第一作者简介: 金梦玲(1998—),女,硕士研究生,研究方向为环境地球化学。email: m210501143@st.shou.edu.cn.

\*通信作者: 林田(1981—),男,博士,教授,研究方向为环境地球化学。email: tlin@shou.edu.cn.

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

后置于干燥箱中备用;无水硫酸钠:购于上海安谱实验科技股份公司,450 °C高温灼烧4 h,冷却后置于干燥箱中备用;铜片:弱酸活化12 h以上,再依次用超纯水、甲醇、丙酮、正己烷分别超声3次后用正己烷密封保存备用;有机溶剂正己烷、二氯甲烷、丙酮、甲醇,购于北京百灵威科技有限公司;回收率指示物:4种氘代PAHs(phenanthrene-d10, acenaphthene-d10, chrysene-d12, perylene-d12),购于AccuStandard, Inc(USA)公司;PAHs标准物质:USEPA规定的16种优先控制的PAHs目标物,购于o2si(USA)公司;内标物:六甲基苯(HMB),购于AccuStandard, Inc(USA)公司。

### 1.3 样品处理与多环芳烃测定

将冷冻后的沉积物于冷冻干燥机中冷冻干燥48 h,然后研磨过筛。沉积物中PAHs采用HPSE高效快速溶剂萃取仪(HPSE®, Beijing Lab Tech Instruments Co., Ltd)提取,具体方法为:将12 g的石英砂置于萃取罐中,再称取4 g研磨后的沉积物样品与石英砂按1:1比例混匀置于萃取罐中,加入4种氘代化合物(Ace-d10、Phe-d10、Chr-d12、Pyr-d12)作为PAHs的回收率指示物(2 ng/μL, 50 μL),再加入适量石英砂将萃取罐充分填满后密封,放入萃取仪上萃取,收集萃取液并旋转蒸发浓缩至1~2 mL,分3次加入共约15 mL正己烷溶剂替换后再次浓缩至1~2 mL,将浓缩液过中性层析柱(层析柱制作方法为从下至上依次填充4 cm氧化铝、4 cm硅胶和1 cm无水硫酸钠)并用体积比为1:1的二氯甲烷和正己烷的混合溶液洗脱至棕色细胞瓶中,最后氮吹浓缩至0.5 mL并转移至细胞瓶中待测。PAHs浓度采用气相色谱质谱联用仪(GCMS-TQ8050 NX, SHIMADZU, 日本)分析测定。GCMS采用不分流进样,进样体积为1 μL;载气为99.999%的氦气,流速为1.4 mL/min;离子源为电子轰击离子源(EI),温度为250 °C;色谱柱型号为SH-I-5Si MS(30 m, 0.25 mm ID, 0.25 μm df)。溶剂延迟时间设为6.5 min。气相升温程序设置如下:初始温度为80 °C,保持时间2 min,随后以10 °C/min升至310 °C,保持10 min。单个样品的总分析时间为35 min。质谱采用多重离子扫描模式(MRM)进行定量分析。

实验过程中通过检测目标化合物的回收率来对整个实验进行质量保证和质量控制,在每批次样品(10~14)分析中增加1个样品空白,空白组中未检测出对应目标化合物,回收率指示物Ace-d10、Phe-d10、Chr-d12、Pyr-d12的回收率分别为73.2%±7.2%、82.4%±6.8%、90.9%±7.5%、81.7%±9.8%。所有检测结果均满足实验质量要求。

### 1.4 沉积物中<sup>137</sup>Cs测定

<sup>137</sup>Cs的测定分析送至中国科学院地质与地球物理研究所完成。测量仪器为CANBERRA®低本底光子(γ-ray)多道(2<sup>14</sup>)能谱仪,具体操作方法为:将干燥后的样品装入内径为1.3~1.4 cm塑料试管中密封,20天以后在HPGe井型探头中测量约12 h,获得γ-射线能谱,确定目标峰的位置和净面积、γ射线发射概率、样品质量以及相关参数或校正系数等,以确定样品中所含放射性核素的类型及其比活度。<sup>137</sup>Cs含量由能谱中能量为662 keV的γ-射线计数获得,放射性比活度单位为每克样品每分钟衰变原子个数(dpm/g, 1 dpm/g=1/60 Bq/g),最后将单位统一换算成Bq/Kg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 长江口沉积物PAHs含量及来源

本研究中,长江口各采样点样品中PAHs含量见表1(以干重计,下同)。结果表明,各采样点PAHs组分均普遍检出,16种PAHs的总含量为8.6~326 μg/kg,均值为100±63 μg/kg。总体上崇明岛、长兴岛和临港表层沉积物中PAHs含量变化显著。与国内类似区域相比(如表2),本研究中PAHs水平与王成龙等<sup>[17]</sup>(27.2~621.6 μg/kg,均值158.2 μg/kg)、Lin等<sup>[18]</sup>(38~308 μg/kg,均值118 μg/kg)和Wang等<sup>[19]</sup>(8~144 μg/kg,均值112 μg/kg)

表1 长江口沉积物PAHs含量

Table 1 The Concentrations of PAHs in sediments from the Yangtze

采样点	Estuary				μg/kg	
	2~3环	4环	5~6环	PAHs	PAHs均值	
CM1	大坝	12.3~15.8	37.2~45.3	17.7~20.5	67.2~81.6	74.4
	芦苇	17.4~59.2	33.1~111	10.6~35.0	61.2~206	145
	潮滩	32.4~48.1	67.1~123	19.0~44.2	124~216	151
CM2	大坝	9.4	39.5	15.6	64.4	64.4
	芦苇	24.6~28.3	54.7~58.4	22.1~32.3	101~114	110
	潮滩	0.9~22.6	5.1~53.1	2.6~22.2	8.6~97.9	39.4
CM3	大坝	25.2	55.3	17.8	98.3	98.3
	芦苇	2.3~16.0	5.0~24.8	2.1~11.4	9.4~52.2	37.4
	潮滩	16.6~26.8	26.6~83.1	8.6~33.2	51.7~143	88.3
CX1	大坝	14.9	43.5	14.5	72.9	72.9
	芦苇	5.4~58.1	12.7~99.3	4.5~34.0	22.6~170	120
	潮滩	26.1~38.2	58.1~79.4	21.5~28.2	109~141	124
CX2	大坝	6.8	24.3	12.4	43.4	43.4
	芦苇	14.8~37.3	32.5~109	12.7~43.1	60~189	127
	潮滩	21.1~41.1	48.2~108	19.9~33.0	89.2~182	137
LG	大坝	16.6	49.8	23.0	89.4	89.4
	芦苇	59.6~142	77.7~125	23.7~59.0	161~326	244
	潮滩	4.0~6.6	10.7~17.8	4.4~7.2	19.1~31.6	25.3

的研究结果相当。环境中的PAHs来源主要有自然源和人为源,其中自然源主要是指森林火灾、火山喷发等过程,而人为源主要包括化石燃料的燃烧,如煤、石油、天然气和木材以及石油泄漏、工业“三废”排放、废弃物的燃烧和汽车尾气等<sup>[20-21]</sup>。不同污染源产生PAHs的组成成分不同,不同环数PAHs的来源也不同,一般认为,低环(2~3环)PAHs主要来源于石油燃料的泄漏以及化石燃料和生物质在低温条件下的不完全燃烧,而中高环(4环及其以上)PAHs主要是由于化石燃料和生物质在高温下的不完全燃烧产生。因此,可通过沉积物中的单体PAHs含量特征来初步判断PAHs来源。在本研究中,所有研究区域沉积物样品以4~6环PAHs为主,占总量的56%~90%,主要来源于高温下化石燃料和木材等生物质的不完全燃烧产生。此外,也可以选择具有相同物理化学性质的同分异构体比值判断PAHs来源,如选择 $Flua/(Flua+Pyr)$ 、 $Ant/(Ant+Phe)$ 与 $InP/(InP+BghiP)$ 、 $BaA/(BaA+Chr)$ 两组,其中, $Flua/(Flua+Pyr)$ 小于0.4表明其为石油源,大于0.4则表明其来源于生物质的不完全燃烧, $Ant/(Ant+Phe)$ 小于0.1表明来源于石油类,而大于0.1则来源于燃烧成因<sup>[22]</sup>;  $BaA/(BaA+Chr)$ 、 $InP/(InP+BghiP)$ 小于0.2表示来源于石油源,  $BaA/(BaA+Chr)$ 在0.2~0.35之间来源于石油燃烧源、大于0.35则来源于生物质燃烧源,  $InP/(InP+BghiP)$ 于0.2~0.5之间为石油燃烧源、大于0.5为生物质燃烧源<sup>[23]</sup>。本研究采用以上两组同分异构体的比值对PAHs的来源进行分析,结果如图1所示。 $Flua/(Flua+Pyr)$ 、 $Ant/(Ant+Phe)$ 和 $InP/(InP+BghiP)$ 、 $BaA/(BaA+Chr)$ 的比值表明,研究区域内沉积物中PAHs的主要来源为高温下石油、煤炭、木材等生物质的不完全燃烧。

表2 长江口沉积物PAHs含量与国内其他地区比较

Table 2 Comparison of PAHs concentrations between sediments from the Yangtze Estuary with other regions in China

地区	采样时间	PAHs /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PAHs均值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	参考文献
长江口	2022	8.6~326	100±63	本研究
长江口	2013	27.2~621.6	158.2	[17]
长江口	2006	38~308	118	[18]
长江口	2018	8~144	112	[19]
黄河	2005	48.6~277	123	[24]
珠江口	2015	56.6~617	291	[25]
渤海	2006	37~537	179	[26]
黄海	2016	127~350	239	[27]
南海	2015	61~355	146	[28]

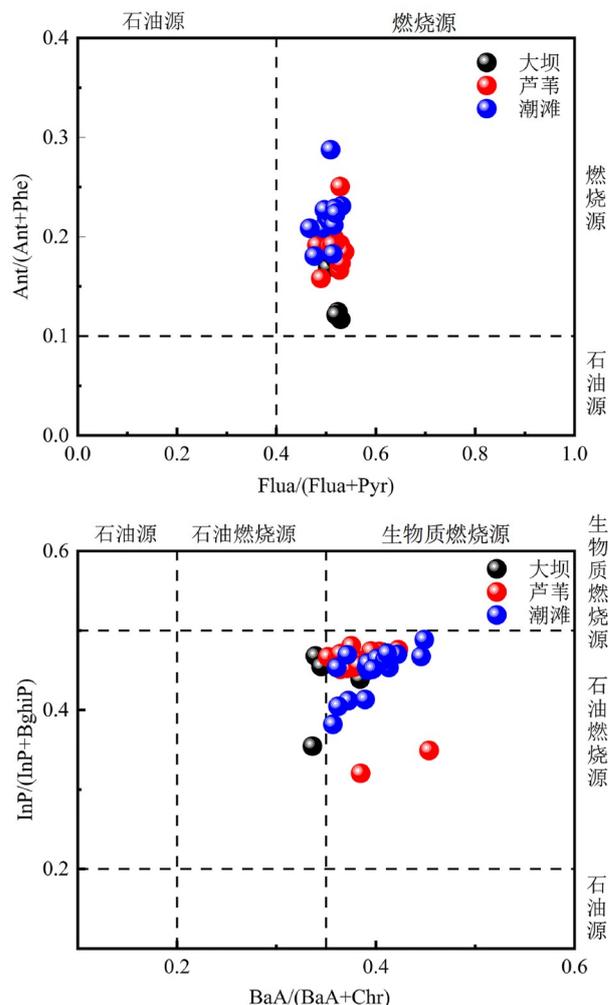


图1 长江口表层沉积物PAHs来源

Fig.1 Sources of PAHs in surface sediments from the Yangtze Estuary

## 2.2 长江口沉积物中<sup>137</sup>Cs的含量分布

本研究随机挑选8个样品,对样品中<sup>137</sup>Cs进行定量分析,表3列出了所选点位样品中<sup>137</sup>Cs的含量。表层沉积物中放射性核素<sup>137</sup>Cs的含量为0.23~1.18 Bq/kg,均值为0.68 Bq/kg,与吴梅桂等<sup>[29]</sup>2011年在崇明岛东滩的研究结果(0.2~2.0 Bq/kg)相当。吕吉鑫<sup>[30]</sup>对东海近海34个站位表层沉积物的分析结果显示<sup>137</sup>Cs的含量为0.09~2.03 Bq/kg(均值0.72 Bq/kg)。长江口东海沉积物<sup>137</sup>Cs的含量低于杜金秋等<sup>[31]</sup>报道渤海表层沉积物<sup>137</sup>Cs的含量,0.69~4.5 Bq/kg(均值1.84 Bq/kg)。丁敏霞等<sup>[32]</sup>研究结果显示珠江口和大亚湾海域沉积物中<sup>137</sup>Cs含量为0.3~3.5 Bq/kg(均值1.5±0.7 Bq/kg)。研究表明<sup>137</sup>Cs沉降在全球空间分布与纬度有关,在大气运动作用下,纬度越高地区,<sup>137</sup>Cs沉降量越大<sup>[33]</sup>。与中国东南部其他河口和海域沉积物<sup>137</sup>Cs含量相比,本研究中沉积物<sup>137</sup>Cs

含量处于较低水平。

### 2.3 长江流域沉积物/土壤中PAHs与<sup>137</sup>Cs的比值特征

<sup>137</sup>Cs在自然界没有天然来源,环境中的<sup>137</sup>Cs主要来源于大气核试验或核事故<sup>[34]</sup>。释放到大气中的<sup>137</sup>Cs在对流层进行扩散,进而随大气环流沉降到地表,被表层土壤颗粒牢固吸附<sup>[35]</sup>。土壤中的<sup>137</sup>Cs分布主要受大气运动、大气环流沉降以及土壤类型的影响<sup>[33]</sup>。很多研究表明在气象条件均一、纬度变化不大的地区,<sup>137</sup>Cs的空间分布是均匀的,且<sup>137</sup>Cs沉降到地表与土壤中黏粒部分结合,基本不会发生迁移,土壤中的<sup>137</sup>Cs含量变化,只是由土壤侵蚀或沉积以及土壤耕作等物理过程引起的<sup>[35-37]</sup>。因此可以假定在气象条件均一、纬度变化不大、地形地貌相同的特定区域内,<sup>137</sup>Cs可以作为一个重要的标准参照物。陆源排放的PAHs通过河流迁移和大气长距离运输离开污染源区进入海洋环境,在进入水体后,PAHs容易吸附在颗粒相中,进而不断被吸附到富含有机质的底层沉积物中,最终储存在沉积物中<sup>[38]</sup>。研究表明,PAHs在沉积物中的含量与沉积物中有机质含量、粒径等性质有关,PAHs易与有机质含量高、细颗粒物质结合,呈现出显著的空间分布特征<sup>[39]</sup>。因具有强吸附性和难降解性,沉积物中的PAHs含量和组成特征具有相对稳定性。因此,我们假定在同一区域的表层沉积物中PAHs与<sup>137</sup>Cs的含量相对保持稳定。

表3列出了本研究样品中16种PAHs和<sup>137</sup>Cs的比值结果,本研究的8个点位沉积物样品中PAHs与<sup>137</sup>Cs的相对含量为100~480 μg/Bq,除CX1潮滩沉积物PAHs/<sup>137</sup>Cs相对较高(480 μg/Bq),其余点位PAHs/<sup>137</sup>Cs比值相差

表3 长江口表层沉积物中PAHs、<sup>137</sup>Cs含量

Table 3 Concentrations of PAHs and <sup>137</sup>Cs in surface sediments from the Yangtze Estuary

采样点	PAHs/(μg/kg)	<sup>137</sup> Cs/(Bq/kg)	PAHs/ <sup>137</sup> Cs/(μg/Bq)
CM1-LW	141	1.09	129
CM1-CT	124	1.18	105
CM2-DB	64.4	0.49	131
CM3-CT	64.3	0.54	119
CX1-DB	72.9	0.42	174
CX1-CT	109	0.23	476
CX2-CT	139	0.89	156
LC-DB	89.4	0.58	154
均值	101	0.68	181
均值*	94.7	0.61	138

注:表格中DB、LW、CT分别为大坝周边、芦苇荡内、潮滩沉积物样品,“均值\*”为剔除样品PAHs/<sup>137</sup>Cs最高值的均值。

不大(105~174 μg/Bq),剔除最高值样品所得平均值为140 μg/Bq(n=7)。

由于目前缺乏对单一土壤或沉积物中PAHs与<sup>137</sup>Cs的同步分析(同步分析一般出现在沉积柱样品中),本研究搜集长江中下游至长江口邻近区域内的沉积物或土壤中PAHs和<sup>137</sup>Cs的各自已有研究数据,如表4所示。根据相关研究结果,我们将大致区域内的沉积物/土壤中PAHs与<sup>137</sup>Cs含量报道的均值进行简单计算,结果显示相同区域内的沉积物/土壤中PAHs/<sup>137</sup>Cs为70~150 μg/Bq,这一结果与本研究长江口表层沉积物的PAHs/<sup>137</sup>Cs比值基本吻合。为进一步探究长江流域内沉积物PAHs与<sup>137</sup>Cs相对含量的可信度,将本研究搜集的长江流域内土壤/沉积物PAHs与<sup>137</sup>Cs含量(超过500个)进行统计分布处理,结果如图2所示。由分布图可知,长江中下游地区土壤/沉积物PAHs和<sup>137</sup>Cs的平均含量分别为124~158 μg/kg和1.69~2.19 Bq/kg,置信度为95%,对应的长江中下游土壤/沉积物中PAHs/<sup>137</sup>Cs的比值为73 μg/Bq。PAHs/<sup>137</sup>Cs的比值反映整体区域的PAHs/<sup>137</sup>Cs背景水平(置信度95%),这与本研究中长江口沉积物中PAHs/<sup>137</sup>Cs比值围(70~150 μg/Bq)是一致的,比值较高的样品表明沉积物中多环芳烃相对富集的情况。

### 2.4 长江入海PAHs通量估算

Zhang等<sup>[40]</sup>调查了长江流域到东海<sup>137</sup>Cs的分布、来源,结合大量已发表的流域<sup>137</sup>Cs数据清单和沉积物沉积速率,估算出长江向东海输入的<sup>137</sup>Cs通量为(4.5±

表4 长江中下游地区沉积物PAHs、<sup>137</sup>Cs含量

Table 4 Concentrations of PAHs and <sup>137</sup>Cs in sediments from the middle and lower reaches of the Yangtze River

地区	PAHs/(μg/kg)	<sup>137</sup> Cs/(Bq/kg)	PAHs/ <sup>137</sup> Cs/(μg/Bq)
东海	27.2~621.6(158.2) <sup>[17]</sup> , 38~308(118) <sup>[18]</sup> , 8~414(112) <sup>[19]</sup>	0.3~5.22(1.45) <sup>[40]</sup> , 0.39~3.39(1.56) <sup>[41]</sup>	71~109
长江口	239~324(330) <sup>[42]</sup> , 500 <sup>[43]</sup>	0~9.91(3.11) <sup>[44]</sup> , 3.23 <sup>[45]</sup>	106 151
上海全市	349±220 <sup>[46]</sup>	3.14 <sup>[47]</sup>	111
南湖	1 066.4~1 638.6(1 352.5) <sup>[48]</sup>	9.66~14.59(12.6) <sup>[44]</sup>	107
东湖	1 493.7~1 766.2(1 634.4) <sup>[48]</sup> , 1 278.2 <sup>[48]</sup> , 231.9 <sup>[48]</sup>	11.6 <sup>[44]</sup> , 0~11.39(3.18) <sup>[44]</sup>	73~141
鄱阳湖	806.1~924.1(865.1) <sup>[48]</sup> , 214.0~384(299) <sup>[48]</sup>	2.5~7.6 <sup>[44]</sup>	113~119
洞庭湖	572.7~936.8(738.3) <sup>[49]</sup> , 78.3~567.7(234) <sup>[48]</sup>	3.2 <sup>[44]</sup>	73~151

注:表格中括号内为均值。

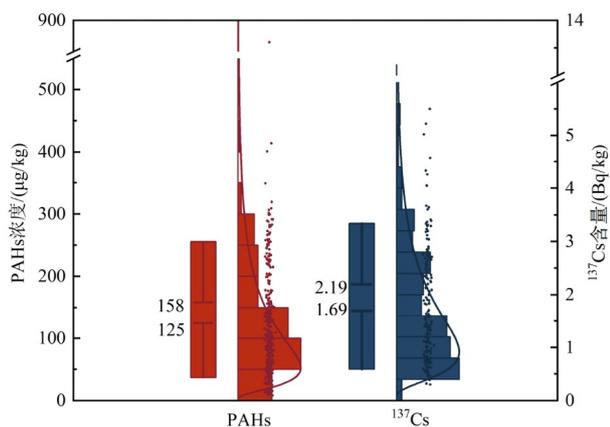


图2 长江中下游地区沉积物PAHs与<sup>137</sup>Cs含量分布( $n \geq 500$ )

Fig.2 Distribution of PAHs and <sup>137</sup>Cs in sediments from the middle and lower reaches of Yangtze River( $n \geq 500$ )

$1.4 \times 10^{11}$  Bq/a。结合本研究获得的PAHs与<sup>137</sup>Cs相对含量(70~150 μg/Bq), 换算出长江向东海输入的颗粒态PAHs通量为32~68 t/a; 与Wang等<sup>[42]</sup>于2017年的河流输入颗粒态PAHs通量研究结果(140±40 t/a)相比, 本研究的PAHs通量估值较低。一方面是由于人类活动的影响导致河流向海洋输入的泥沙排放量不断减少, 这一现象可以从Wang等<sup>[19]</sup>分别在2007年、2017年的PAHs通量研究结果差异(分别为232、140±40 t/a)中更为直观的反映出来。另一方面, 本研究估测的河流输入颗粒态PAHs

通量是基于土壤侵蚀携带的<sup>137</sup>Cs通量估测的, 反映的是流域内PAHs的污染物背景结果, 因此, 如不考虑年度变化的因素, 按照Wang等<sup>[42]</sup>2017年的研究结果(140±40 t/a), 可以推测土壤侵蚀的二次排放对长江入海PAHs通量的贡献为23%~48%, 剩余部分则来自诸如石油污染、燃煤和汽车尾气等一次排放贡献。综上所述, 本研究中基于PAHs/<sup>137</sup>Cs比值指标计算的长江输出颗粒PAHs通量结果存在一定合理性; 基于沉积物中PAHs与<sup>137</sup>Cs的相对含量, 可以实现大区域尺度上河流输出PAHs通量估算研究方法的相互验证。

### 3 结论

长江口表层沉积物中16种PAHs含量变化幅度高于<sup>137</sup>Cs, 范围分别为8.6~326 μg/kg和0.23~1.18 Bq/Kg, 均值分别为100±63 μg/kg和0.68 Bq/kg。由于目前大尺度范围内研究条件的限制以及河流PAHs通量结果评估的缺乏, 本研究提出的基于沉积物中PAHs/<sup>137</sup>Cs相对含量估算河流PAHs输出通量, 可以为全球尺度范围内的河流PAHs输出通量研究提供新视角。研究结果证明该方法的可行性, 并且进一步推断土壤侵蚀的二次排放对长江入海PAHs通量的贡献为23%~48%, 为认识流域中PAHs地球化学源-汇过程提供更有价值的信息。

### 参 考 文 献

- [1] 朱金财, 马玉欣, 蔡明红. 海洋环境PAHs研究进展: 来源、分布及生物地球化学过程[J]. 海洋环境科学, 2021, 40(3): 468-476.
- [2] 郭威, 郭勇勇, 杨丽华, 等. 长江上游水体中主要污染物的环境分布和风险评价研究进展[J]. 水生生物学报, 2019, 43(S1): 69-76.
- [3] 高建军, 吕东. 土壤中多环芳烃污染现状及生物修复技术的研究进展[J]. 山西化工, 2018, 38(2): 42-45.
- [4] 刘彦卓, 过莹焯, 王宁诚. 上海不同环境介质中多环芳烃的分布和来源解析综述[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(10): 84-90.
- [5] 林田, 郭志刚, 胡利民. 中国东部海区柱状沉积物多环芳烃埋藏通量和埋藏效率研究[J]. 地球化学, 2016, 45(4): 419-424.
- [6] Yu W W, Liu R M, Wang J W, et al. Source apportionment of PAHs in surface sediments using positive matrix factorization combined with GIS for the estuarine area of the Yangtze River, China[J]. Chemosphere, 2015, 134: 263-271.
- [7] 张威, 潘少明, 张克新, 等. 中国大陆Cs-137背景值研究[J]. 地理学报, 2015, 70(9): 1477-1490.
- [8] 何永彬, 李豪, 张信宝, 等. 贵州茂兰峰丛森林洼地泥沙堆积速率的<sup>137</sup>Cs示踪研究[J]. 地球与环境, 2009, 37(4): 366-372.
- [9] Cao Y Y, Zhou L, Ren H, et al. Determination, separation and application of <sup>137</sup>Cs: a review[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(16): 10183.
- [10] 邢恩德, 刘艳萍, 崔威. 示踪法在土壤侵蚀研究中的应用及存在的问题[J]. 环境保护与循环经济, 2010, 30(10): 50-53, 56.
- [11] 张福乐, 王锦龙, 黄德坤, 等. 福岛核污染水中的人工放射性核素及其在海洋环境中的迁移转化行为[J]. 地球科学进展, 2024, 39(1): 23-33.
- [12] 李学斌, 何胡晟, 彭安国, 等. 南沙海域沉积物<sup>239+240</sup>Pu和<sup>137</sup>Cs的分布特征及环境意义[J]. 环境化学, 2023, 42(12): 4229-4237.
- [13] 冉凤维, 聂小东, 王诗兰, 等. 近百年来洞庭湖粒度指示的沉积环境演变特征[J]. 湖泊科学, 2023, 35(3): 1111-1125.
- [14] 王永平, 周子柯, 滕昊蔚, 等. 东大河小流域林地土壤侵蚀及养分特征研究[J]. 核农学报, 2021, 35(7): 1658-1667.
- [15] Liu Z Y, Zheng J, Pan S M, et al. Pu and <sup>137</sup>Cs in the Yangtze River Estuary sediments: distribution and source identification[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(5): 1805-1811.

- [16] 李豪, 张信宝, 文安邦, 等. 三峡库区紫色土坡耕地土壤侵蚀的<sup>137</sup>Cs示踪研究[J]. 水土保持通报, 2009, 29(5): 1–6.
- [17] 王成龙. 长江流域-河口-近海环境中多环芳烃分布特征及影响因素研究[D]. 南京: 南京大学, 2017.
- [18] Lin T, Hu L M, Guo Z G, et al. Deposition fluxes and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River estuarine-inner shelf in the East China Sea[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2013, 27(1): 77–87.
- [19] Wang C L, Hao Z, Feng Z Y, et al. Shifts in the distribution and fate of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons within the estuarine-inner shelf areas of the East China Sea: response to human-induced catchment change[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2020, 125(1): e2019JC015773.
- [20] Chen C F, Ju Y R, Lim Y C, et al. Occurrence and ecological risks of PAHs in the dissolved and particulate phases of coastal surface water of Taiwan[J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2022, 54: 102503.
- [21] 黄芳, 黄亮, 张国森. 东海表层沉积物中多环芳烃的分布特征及来源解析[J]. 地球与环境, 2018, 46(1): 50–58.
- [22] 张旭, 卢双, 裴晋, 等. 长江湖北段表层土中多环芳烃分布、来源及风险评价[J]. 环境科学学报, 2016, 36(12): 4531–4536.
- [23] 万宏滨, 周娟, 罗端, 等. 长江中游湖泊表层沉积物多环芳烃的分布、来源特征及其生态风险评价[J]. 湖泊科学, 2020, 32(6): 1632–1645.
- [24] 刘宗峰, 郎印海, 曹正梅, 等. 黄河河口表层沉积物多环芳烃污染源解析研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(5): 79–84.
- [25] Li H Y, Lai Z N, Zeng Y Y, et al. Occurrence, source identification, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Pearl River Delta, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 170: 112666.
- [26] Qin Y W, Zheng B H, Lei K, et al. Distribution and mass inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the south Bohai Sea, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(2): 371–376.
- [27] Zhang C C, Li Y L, Wang C L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine organisms from two fishing grounds, South Yellow Sea, China: bioaccumulation and human health risk assessment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 153.
- [28] Mirza Nadia Sultana. 南海北部及珠江三角洲近岸海域海水多环芳烃的分布、来源解析及评估[D]. 厦门: 厦门大学, 2019.
- [29] 吴梅桂, 杜金洲, 张敬, 等. <sup>210</sup>Pbex、<sup>228</sup>Thex、<sup>7</sup>Be和<sup>137</sup>Cs在崇明东滩表层沉积物的季节性特征及其环境指示意义[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(6): 792–797.
- [30] 吕吉鑫. 中国近海<sup>137</sup>Cs的时空变化研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2021.
- [31] 杜金秋, 王震, 林武辉, 等. 渤海沉积物中放射性核素分布及其对沉积环境变化的响应[J]. 地球科学, 2021, 46(12): 4503–4516.
- [32] 丁敏霞, 刘国卿, 冯江平, 等. 珠江口、大鹏湾和大亚湾海域海水及沉积物中放射性核素水平[J]. 辐射防护, 2017, 37(6): 453–458.
- [33] 潘玉梅, 艾美荣, 曾嘉, 等. 铯137在土壤中的分布、迁移及应用综述[J]. 安徽农学通报, 2019, 25(7): 66–67, 73.
- [34] 郑永春, 王世杰. <sup>137</sup>Cs的土壤地球化学及其侵蚀示踪意义[J]. 水土保持学报, 2002, 16(2): 57–60.
- [35] 王静慧, 沙占江, 马涛, 等. 放射性核素<sup>137</sup>Cs在示踪土壤侵蚀研究中的应用[J]. 盐湖研究, 2012, 20(2): 59–65.
- [36] 魏彦昌, 欧阳志云, 苗鸿, 等. 放射性核素<sup>137</sup>Cs在土壤侵蚀研究中的应用[J]. 干旱地区农业研究, 2006, 24(3): 200–206.
- [37] 俱战省, 严冬春, 文安邦, 等. 塘库沉积的<sup>137</sup>Cs法断代测定三峡库区小流域产沙量[J]. 地球与环境, 2018, 46(1): 76–81.
- [38] 沈小明, 吕爱娟, 沈加林, 等. 长江口启东-崇明岛航道沉积物中多环芳烃分布来源及生态风险评价[J]. 岩矿测试, 2014, 33(3): 374–380.
- [39] 马妍, 孙晨, 毕筋乐, 等. 鄱阳湖沉积物中多环芳烃的时空分布及源解析[J]. 环境科学, 2024, 45(3): 1492–1501.
- [40] Zhang F L, Wang J L, Liu D T, et al. Distribution of <sup>137</sup>Cs in the Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea: sources, budgets and environmental implications[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 672: 1004–1016.
- [41] Du J Z, Wu Y F, Huang D K, et al. Use of <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb and <sup>137</sup>Cs tracers to the transport of surface sediments of the Changjiang Estuary, China[J]. *Journal of Marine Systems*, 2010, 82(4): 286–294.
- [42] Wang C L, Zou X Q, Zhao Y F, et al. Distribution pattern and mass budget of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons in shelf areas of the Eastern China Marginal Seas[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2017, 122(6): 4990–5004.
- [43] Liu M, Baugh P J, Hutchinson S M, et al. Historical record and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from the Yangtze Estuary, China[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 110(2): 357–365.
- [44] 张瑞, 潘少明, 汪亚平, 等. 长江河口水下三角洲<sup>137</sup>Cs地球化学分布特征[J]. 第四纪研究, 2008, 28(4): 629–639.
- [45] Pan S M, Tims S G, Liu X Y, et al. <sup>137</sup>Cs, <sup>239+240</sup>Pu concentrations and the <sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu atom ratio in a sediment core from the sub-aqueous delta of Yangtze River Estuary[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2011, 102(10): 930–936.
- [46] 李静雅, 吴迪, 许芸松, 等. 长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源[J]. 环境科学, 2016, 37(1): 253–261.
- [47] 胡修珍, 李传琛, 马其礼, 等. 上海市环境中<sup>90</sup>Sr、<sup>137</sup>Cs和<sup>3</sup>H放射性水平调查及评价[J]. 辐射防护, 1993, 13(6): 424–434.
- [48] 黄柱良, 蔡家伟, 王儒威. 中国沉积物多环芳烃的时空分布及驱动因子[J]. 环境科学, 2023, 44(1): 138–157.

- [ 49 ] Li S Y, Tao Y Q, Yao S C, et al. Distribution, sources, and risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from 28 lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River Region, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(5): 4812–4825.

## Concentrations of PAHs and <sup>137</sup>Cs in Sediments from the Yangtze River Estuary and Estimation of Discharge Flux into the East China Sea

JIN Mengling, LIN Minglan, ZHANG Ze, LIU Xinyi, XIE Shenghan, LIN Tian  
(College of Oceanography and Ecological Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** Sediments serve as important sinks for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and thus are an effective means of monitoring environmental quality. The radionuclide cesium-137 (<sup>137</sup>Cs) is one of the prevalent radionuclides in the environment as a result of atomic weapons projects. <sup>137</sup>Cs distribution in surface environments is a key dataset for studying soil erosion and transport. In this study, surface sediments were collected from Chongming Island, Changxing Island, and the coastal area of Lingang in the Yangtze River Estuary. Their PAHs and <sup>137</sup>Cs concentrations were analyzed. Combined with reported data on PAHs and <sup>137</sup>Cs in sediments and soils from the Yangtze River Basin, the relative concentration ranges of PAHs and <sup>137</sup>Cs in sediments were proposed, and applied in estimating the flux of PAHs into the sea from the Yangtze River. The results showed that the concentrations of 16PAHs and <sup>137</sup>Cs in surface sediments of the Yangtze River Estuary ranged from 8.6 to 326 μg/kg (mean 100±63 μg/kg) and from 0.23 to 1.18 Bq/kg (mean 0.68 Bq/kg), respectively. The ratio of PAHs to <sup>137</sup>Cs ranged from 70 to 150 μg/Bq. The estimated flux of particulate PAHs exported from the Yangtze River to the East China Sea ranged from 32 to 68 t/a.

**Keywords:** PAHs; <sup>137</sup>Cs; flux; sediments; Yangtze River.