

# 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

邹艳梅<sup>1,2</sup>, 李沅蔚<sup>1,2</sup>, 纪 灵<sup>3</sup>, 杨国华<sup>4</sup>, 赵世钦<sup>5</sup>, 王传远<sup>1\*</sup>

- 1.中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003
- 2.中国科学院大学, 北京 100049
- 3.国家海洋局烟台海洋环境监测中心站, 山东 烟台 264006
- 4.烟台高新技术产业开发区农业农村发展局, 山东 烟台 264114
- 5.烟台大学土木工程学院, 山东 烟台 264005

**摘要:** 随着《山东半岛蓝色经济区发展规划》(国函[2011])的实施,龙口湾的海洋开发活动得到空前发展,人类活动不仅影响了其潮汐和沉积环境,也使石油类成为该海域主要污染物之一。采用网格布点法采集了龙口湾表层(0~5 cm)沉积物样品,使用GC-MS对烃类物质(正构烷烃和多环芳烃)进行研究,通过其特征参数和比值丰度识别沉积物中有机物来源及污染排放源,并对沉积物进行生态风险评价。结果表明:正构烷烃参数碳优势指数(CPI<sub>25-35</sub>)最大值为1.5(<4),陆海比(TAR)和海洋与水生输入比( $P_{\text{mar-aq}}$ )的范围分别为0.15~1.08和0.28~0.74,指示沉积物中有机物的海源性浮游动植物贡献较大; $nC_{16}$ 指数( $w(\sum C_{11-36})/w(nC_{16})$ )最大值为20.76(<30),且71%站位的天然正构烷烃比率(NAR)值小于0,说明海洋开发活动造成了石油类污染物注入。沉积物中2环、3环PAHs(多环芳烃)的占比均超过50%,16种PAHs的总浓度范围为460.03~2448.29 ng/g,平均值为1328.60 ng/g,且86%的站位达到PAHs的中度、重度污染;PAHs的特征比值分析指示,龙口湾沉积物中PAHs属于石油和燃烧源的混合来源。以沉积物中PAHs含量为基础,与加拿大土壤质量指南比较,结果显示低分子量PAHs(Acy、Ace、Flu、Phe和Ant)偶尔会产生生态危害;致癌性PAHs比重( $\sum \text{Car-PAHs}$ )和BaP毒性当量(TEQ<sub>BaP</sub>)综合评价表明,在当前的经济开发活动下龙口湾沉积物中PAHs具有一定的潜在毒性,但处于安全水平内。研究显示,龙口湾沉积物中正构烷烃属于陆源、海源和石油烃混合来源;PAHs主要属于石油和燃烧源的混合来源,其生态风险处于安全水平。

**关键词:** 沉积物; 正构烷烃; 多环芳烃(PAHs); 风险评价

中图分类号: X5 文章编号: 1001-6929(2020)09-2138-10  
文献标志码: A DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2020.03.10

## Distribution, Source and Risk Assessment of Hydrocarbons in Sediments of Longkou Bay, Bohai Sea

ZOU Yanmei<sup>1,2</sup>, LI Yuanwei<sup>1,2</sup>, JI Ling<sup>3</sup>, YANG Guohua<sup>4</sup>, ZHAO Shiqin<sup>5</sup>, WANG Chuanyuan<sup>1\*</sup>

- 1.Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China
- 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
- 3.Yantai Marine Environmental Monitoring Center Station, State Oceanic Administration, Yantai 264006, China
- 4.Yantai High-Tech Industrial Development Zone Agricultural and Rural Development Bureau, Yantai 264114, China
- 5.Yantai University School of Civil Engineering, Yantai 264005, China

**Abstract:** With the implementation of the *Development Plan of Shandong Peninsula Blue Economic Zone*, human activities in Longkou Bay have developed at an unprecedented rate. Economic development not only affected its tidal and sedimentary environment, but also made petroleum one of the major pollutants in the bay. The surface sediments (0-5 cm) were collected in Longkou Bay. All samples were analyzed for hydrocarbons using GC-MS. The distribution and characteristic parameters of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons

收稿日期: 2019-07-12 修订日期: 2020-01-20

作者简介: 邹艳梅(1994-),女,山东烟台人, zouyanmei17@mails.ucas.ac.cn.

\* 责任作者: 王传远(1975-),男,山东日照人,副研究员,博士,主要从事环境地球化学和环境法医学研究, cywang@yic.ac.cn

基金项目: 山东省重点研发计划项目(No.GG201809180055); 烟台市科技发展计划项目(No.2018ZHGY079); 中国科学院科技服务网络计划(STS计划)(No.KFJ-EW-ST5-127)

**Supported by** Shandong Key Research and Development Plan, China (No.GG201809180055); Yantai Science and Technology Development Plan Project, China (No.2018ZHGY079); Science and Technology Service Network Initiative of Chinese Academy of Sciences (STS Program) (No.KFJ-EW-ST5-127)

(PAHs) were investigated to determine the origins of organic matter and pollutant emission in sediments. Then an environmental risk assessment of sediments were carried out. The results showed that the maximum value of  $CPI_{25-35}$  was 1.5 ( $<4$ ). The TAR ranged from 0.15 to 1.08, while the  $P_{mar-aq}$  ranged from 0.28 to 0.74. These indicated that biogenic origin *n*-alkanes were more input of marine plankton. The maximum value of the  $nC_{16}$  index was 20.76 ( $<30$ ), and 71% of the stations' NAR value was less than 0. These showed that marine development activities caused a certain degree of oil pollution. The proportion of 2- and 3-ring PAHs reached up to 50%. The total concentration of 16 PAHs ranged from 460.03 to 2448.29 ng/g, with a mean value of 1328.60 ng/g, and 86% of the stations reached the moderate and severe pollution. The indices of PAHs indicated that PAHs were derived primarily from petroleum and combustion. PAHs toxicity level was evaluated using the Canada Soil Quality Guidelines (SQGs). Some low molecular weight PAHs (Acy, Ace, Flu, Phe, and Ant) occasionally had adverse ecological risk. The Carcinogenic PAHs ( $\sum$  Car-PAHs) and BaP toxicity equivalent ( $TEQ_{BaP}$ ) were used to estimate the potential health risk of PAHs. They indicated that Longkou Bay sediments had certain toxicity risk, but they were within safe levels. This study shows that *n*-alkanes in Longkou Bay sediments come from terrestrial, marine organic matter and hydrocarbons origin. And PAHs belong to a mixed source of petroleum and combustion, and their environmental risks are at safe levels.

**Keywords:** sediment; *n*-alkanes; PAHs; risk assessment

龙口湾位于山东半岛北部、渤海东南部,属于莱州湾的一个附属海湾,为典型的连岛坝成因的次生海湾<sup>[1]</sup>。龙口湾的入海河流较少,且流源短,水量少,河流输入沉积物量少且颗粒较细。此外,作为半封闭海湾,湾内海流流速较小,水动力较弱。随着《山东半岛蓝色经济区发展规划》(国函[2011])的实施,扩大港口规模、建设离岸人工岛群、发展近海养殖等海洋开发活动进一步发展,龙口港已成为全国最大的地方港之一<sup>[2]</sup>。就龙口湾而言,已有研究表明,其海水营养水平较高,石油类已为该海域的主要污染物之一<sup>[3]</sup>;由于湾内旋流方向复杂,流速较小,大规模人工岛建设使黏土质量分数略有升高,砂质量分数略有下降<sup>[4-5]</sup>。港湾发展过程中必然会造成污染物增加,加强对海洋沉积有机物的来源分析,有助于了解经济发展状况对海洋环境的影响,促进海洋生态环境的保护。

海洋沉积物中的烃类物质是指经有机溶剂萃取可分离出的有机组分,主要研究物质包括正构烷烃(*n*-alkanes)、多环芳烃(PAHs)、脂肪酸(fatty acid)、醇类(alcohols)等<sup>[6-10]</sup>。其中,正构烷烃在海洋沉积物中普遍存在,主要来自水生和陆生生物物质、石油污染物输入以及化石燃料的燃烧产物。正构烷烃具有较高的稳定性,国内外已有学者利用正构烷烃的分布特征和特征参数对沉积物有机质进行了研究,结果显示正构烷烃的轻重烃比(LMW/HMW)值大于1,代表沉积物中藻类和细菌贡献较大,小于1则反映了陆生高等植物源<sup>[11]</sup>;陆海比(TAR)值大于1,表示具有陆地高等植物碎片来源<sup>[12]</sup>;海洋与水生输入比( $P_{mar-aq}$ )可分为低值(0.01~0.3)、中值(0.4~0.6)和高值( $>0.6$ )分别指示陆源植物蜡质、浮游生物和大型水生植物输入<sup>[13]</sup>。这些参数可以用来评估有机物来源。天然正构烷烃比率(NAR)小于或等于0<sup>[14]</sup>、碳优势

指数(CPI)小于1<sup>[14]</sup>和 $nC_{16}$ 指数较高<sup>[15]</sup>时,说明沉积物中有机质一定含有石油烃类污染物。平均链长(ACL)可以用来识别沉积环境的变化,如果环境变化较小,该数值趋于恒定<sup>[16]</sup>。相关研究表明,东海<sup>[17]</sup>和南海<sup>[18]</sup>近岸沉积物中正构烷烃分子具有海洋和陆源两种来源,但贡献程度不同;黄海<sup>[19]</sup>和渤海<sup>[20]</sup>的正构烷烃研究显示,其沉积物组成受到了石油污染的影响;而河口<sup>[14,21]</sup>、湿地<sup>[22]</sup>和湖泊<sup>[23]</sup>沉积物中正构烷烃特征参数表明,陆生植物的贡献具有绝对优势。

PAHs属于持久性有机污染物,广泛分布于环境中,因具有“三致”效应和生物富集性,已被许多国家列为优先控制污染物,其主要来源有石油污染、化石燃料及木质高温燃烧产物和工业“三废”排放等。刘宗峰等<sup>[24-27]</sup>研究表明,沉积物中的轻重PAHs比值( $\sum$  LMW/ $\sum$  HMW)小于1时,说明PAHs受燃烧源的影响,大于1则表示受石油污染或成土过程影响;对于PAHs的同分异构体比值 $w(\text{Ant})/w(\text{Ant}+\text{Phe})$ 、 $w(\text{Fla})/w(\text{Fla}+\text{Pyr})$ 、 $w(\text{BaA})/w(\text{BaA}+\text{Chr})$ 和 $w(\text{InP})/w(\text{InP}+\text{BaP})$ <sup>[28]</sup>。通常情况下,低值表示石油来源较多,高值代表高温燃烧源输入较多。人类活动会造成不同区域PAHs比率的差异,其中,黄河三角洲由于受到石油开发的影响,通常具有明显的石油污染源<sup>[25]</sup>。因为生物富集性,生物体内的PAHs也可用来指示PAHs来源,进行污染排放源的识别和评估<sup>[16]</sup>。针对PAHs的环境风险,可以按PAHs总量进行污染程度分级,如荷兰Maliszewska<sup>[29]</sup>的分类标准;也可以就PAHs单体含量进行分级,如加拿大土壤质量指南(SQGs)<sup>[30]</sup>。同样在PAHs的致癌性评价中,致癌性PAHs比重( $\sum$  Car-PAHs)<sup>[16]</sup>和BaP毒性当量( $TEQ_{BaP}$ )<sup>[24]</sup>等可用于评估由PAHs污染引起的总生

态风险;也有如王连生等<sup>[31]</sup>将 PAHs 单体的致癌性进行分级的研究.开展沉积物中 PAHs 的生态风险评价,有助于了解该区域 PAHs 的潜在环境风险<sup>[32-33]</sup>,促进环境污染防治工作的开展.

该研究测定了龙口湾表层沉积物中的正构烷烃和 PAHs,通过其特征参数和比值丰度识别沉积物中有机物来源及污染排放源,并对沉积物进行生态风险评价,研究结果有利于了解经济开发活动对海洋沉积环境的影响,可为该区域有机污染物防治提供参考.

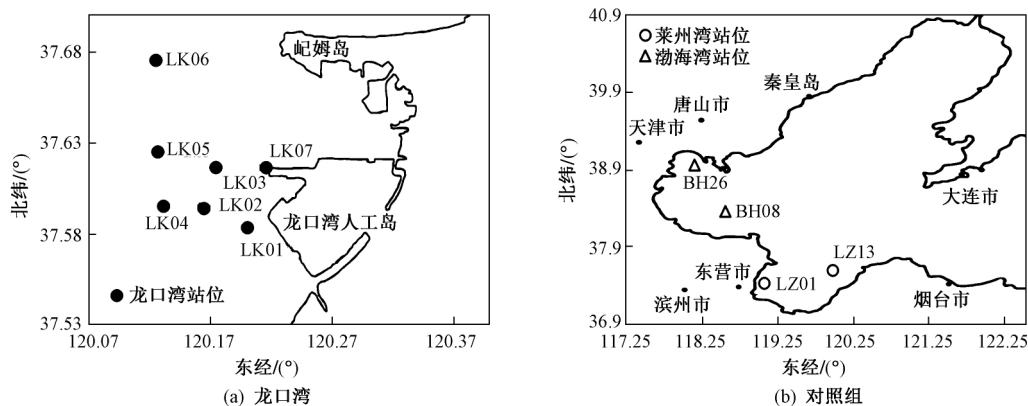


图1 龙口湾和对照组采样站位分布

Fig.1 Distribution of sampling stations in Longkou Bay and the control group

## 1.2 样品预处理

将冷冻保存的沉积物样品放入真空冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h.取冷冻干燥、过筛(0.15 mm)的沉积物样品 5 g(干质量)于 100 mL 锥形瓶中,加入正己烷与二氯甲烷体积比为 1:1 的混合液 20 mL,超声振荡 2 次,共 30 min.转移全部上清液至 100 mL 圆底烧瓶内,并重复 2 次上述步骤.将上清液旋转蒸发至 1~2 mL,用正己烷少量多次、超声清洗圆底烧瓶,浓缩液与洗液一起经 1 cm 厚的无水硫酸钠脱水后,再过 0.22  $\mu\text{m}$  的有机滤膜,氮吹浓缩后用正己烷定容至 1 mL,转移至色谱瓶中待测<sup>[34]</sup>.

## 1.3 仪器分析

采用 Agilent 公司的气相色谱-质谱联用仪(GC 型号为 7890A,MS 型号为 5975C,美国)控制条件如下:①气相色谱条件.色谱柱为 DB-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ).载气为氦气,流速为 1.2 mL/min,不分流进样,进样量 1  $\mu\text{L}$ .进样口温度为 290  $^{\circ}\text{C}$ ,检测器温度为 300  $^{\circ}\text{C}$ ,柱初始温度为 50  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 8 min;然后以 8  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升至 150  $^{\circ}\text{C}$ ,再保持 3 min;并以 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升至 300  $^{\circ}\text{C}$ ,最后保持 3 min.②质谱条件.离子化方式为

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

2013 年 9 月对龙口湾沉积物按网格法进行布点采样,使用抓斗式采泥器采集 7 个表层(0~5 cm)沉积物样品,又分别选取同年笔者所在课题组采集的莱州湾(LZ01、LZ13)和渤海湾(BH08、BH26)表层沉积物样品作为对照组进行对比.两次采样站位分布如图 1 所示.将采集的沉积物样品装入聚乙烯自封袋中,并在袋上标注采样时间及采样站位信息,放入冰箱冷冻(-20  $^{\circ}\text{C}$ )保存.

EI,轰击能量为 70 eV,离子源温度为 230  $^{\circ}\text{C}$ ,四极杆温度为 150  $^{\circ}\text{C}$ ,质量扫描范围为 50~550 amu.先采用全扫描方式(SCAN)绘制标准曲线,然后采用选择离子扫描方式(SIM)进行样品分析.

### 1.4 质量控制

试验过程中所用试剂均为优级纯,每个样品进行 3 组平行试验,测定过程中每 5 个样品加 1 个空白样,取平均值作为样品测定最终数据.使用六甲基苯作为 PAHs 的内标,样品处理之前加入氘代多环芳烃进行回收率测定,回收率在 78.06%~113.37%之间.

### 1.5 PAHs 生态风险评价方法

由于 PAHs 单体的毒性各不相同,所以对 PAHs 生态风险评价方式也包括单体和综合评价两种方式.

#### 1.5.1 针对 PAHs 单体的生态风险评价

PAHs 的致癌性可分为 5 个等级<sup>[31]</sup>:不致癌(-)、微弱致癌(+)、致癌(++)、显著致癌(+++)与强烈致癌(++++)。各种 PAHs 单体的致癌性等级如表 1 所示.

加拿大土壤质量指南<sup>[30]</sup>规定,ERL(效应范围低值, effects range Low)表示产生生态风险的概率为 10%,ERM(效应范围中值, effects range media)表示

产生生态风险的概率为 50%。各种 PAHs 单体的 ERL 和 ERM 如表 1 所示。评估有机污染物的潜在生态风险<sup>[30]</sup>时, 污染物浓度 < ERL 表示很少产生生态危害; 当污染物浓度介于 ERL ~ ERM 之间时, 表示偶尔产

生生态危害; 污染物浓度 > ERM, 则表示经常产生生态危害。

1.5.2 针对 PAHs 的综合生态风险评价  
致癌性 PAHs 比重<sup>[16]</sup>的计算公式:

$$\sum \text{Car-PAHs} = \left[ \frac{w(\text{BaA}) + w(\text{Chr}) + w(\text{BbF}) + w(\text{BkF}) + w(\text{BaP})}{w(\sum \text{PAHs})} + \frac{w(\text{DbahA}) + w(\text{BghiP}) + w(\text{InP})}{w(\sum \text{PAHs})} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\sum \text{Car-PAHs}$  为致癌性 PAHs 比重 %;  $\sum \text{PAHs}$  为 16 种 PAHs 的总浓度。

分析 BaP 毒性当量<sup>[24]</sup>时, 将致癌性的 PAHs 的毒性均转化为 BaP 的毒性, 以 BaP 的毒性来评估 PAHs 的总致癌性, 其计算公式:

$$\text{TEQ}_{\text{BaP}} = \sum_{i=1}^{16} (C_i \times \text{TEF}_i) \quad (2)$$

式中:  $C_i$  为 16 种 PAHs 单体的浓度;  $\text{TEF}_i$  为对应 PAHs 单体的毒性当量, 16 种 PAHs 单体的 TEFs 值如表 1 所示。

表 1 沉积物 16 种 PAHs 质量标准阈值、致癌性和毒性当量因子

Table 1 Sixteen standard PAHs quality standard thresholds, carcinogenicity and toxicity equivalent factors

PAHs	致癌性	SQGs/(ng/g)		TEFs
		ERL	ERM	
萘(Nap)	-	160	2 100	0.001
蒽( Acy)		44	640	0.001
蒽( Ace)		16	500	0.001
芴( Flu)		19	540	0.001
菲( Phe)	-	240	1 500	0.001
葱( Ant)	-	85.3	1 100	0.01
荧葱( Fla)	-	600	5 100	0.001
芘( Pyr)	-	665	2 600	0.001
苯并[a]葱( BaA)	-或+	261	1 600	0.1
蒽( Chr)	+	384	2 800	0.01
苯并[b]荧葱( BbF)	++	320	880	0.1
苯并[k]荧葱( BkF)	-或+	280	1 620	0.1
苯并[a]芘( BaP)	++++	430	1 600	1
二苯并[a,h]葱( DbahA)	++	63.4	260	1
苯并[g,h,i]芘( BghiP)	++	430	1 600	0.1
茚并[1,2,3-cd]芘( InP)	+++	—	—	0.01
合计		4 200	44 792	

注: -表示不致癌, +表示微弱致癌, ++表示致癌, +++表示显著致癌和 ++++表示强烈致癌。

1.6 数据处理方法

使用 Excel 2010、Origin 2018 软件进行数据统计、整理和图表制作。

2 结果与讨论

2.1 表层沉积物中正构烷烃的来源解析

海洋沉积物中正构烷烃的来源比较复杂, 该研究将正构烷烃分为三大类, 即短链烷烃(  $nC_{11} \sim nC_{20}$  )、中链烷烃(  $nC_{21} \sim nC_{26}$  )和长链烷烃(  $nC_{27} \sim nC_{36}$  )。通常情况下认为, 以  $nC_{15}$ 、 $nC_{17}$  和  $nC_{19}$  为主峰的短链烷烃来自水生( 淡水和海洋) 藻类和光合细菌的衍生脂类输入, 以及原油、化石燃料等的不完全燃烧产物<sup>[28]</sup>; 其中, 水生藻类和细菌等低等生物来源的烷烃具有奇碳数优势, 而石油类污染物则不具有明显的奇偶优势<sup>[11]</sup>。中链烷烃主要来自淡水和海洋大型植物, 以  $nC_{21}$ 、 $nC_{23}$  和  $nC_{25}$  为主峰, 也具有奇碳数优势<sup>[35]</sup>。长链烷烃则被认为来自于典型奇碳数优势的大型陆生高等植物输入, 主峰有  $nC_{27}$ 、 $nC_{29}$  和  $nC_{31}$ <sup>[36]</sup>。海洋中少量的硅藻和非光合细菌等生物体内也发现含有链长位于  $nC_{14} \sim nC_{31}$  之间的正构烷烃, 但不具有奇偶优势<sup>[37]</sup>。如图 2 所示, 龙口湾、莱州湾和渤海湾沉积物中短链烷烃占比均在 49% 以上, 说明该区域水生和陆生的大型植物输入量相对较少, 水生藻类和光合细菌或石油烃类污染物贡献较大。为了更好地探究

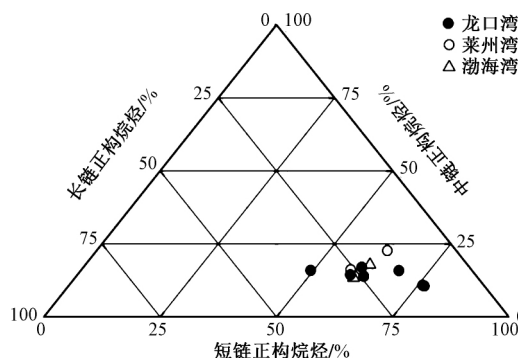


图 2 沉积物中短、中、长链正构烷烃占比三元图  
Fig.2 Ternary diagram of short, mid and long-chain n-alkanes concentrations in sediments

龙口湾沉积物中有机物来源,该研究选择了7个正构烷烃的特征参数比值开展进一步研究,包括 $nC_{16}$ 指数 ( $w(\sum C_{11-36})/w(nC_{16})$ )、轻重烃比值(LMW/HMW,  $w(\sum nC_{11-21})/w(\sum nC_{22-36})$ )、碳优势指数(CPI<sub>15-21</sub>,  $w(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19}+nC_{21})/w(nC_{14}+2nC_{16}+2nC_{18}+2nC_{20}+nC_{22})$ ); CPI<sub>25-35</sub>,  $w(nC_{25}+nC_{27}+nC_{29}+nC_{31}+nC_{33}+nC_{35})/w(nC_{24}+2nC_{26}+2nC_{28}+2nC_{30}+2nC_{32}+$

$2nC_{34}+nC_{36})$ 、平均链长(ACL<sub>25-33</sub>,  $[w(\sum nC_i) \times i]/w(\sum nC_i)$ )、天然正构烷烃比率(NAR  $w(\sum nC_{19-32}-2nC_{20}-2nC_{22}-2nC_{24}-2nC_{26}-2nC_{28}-2nC_{30})/w(\sum nC_{19-32})$ )、陆海比(TAR  $w(nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})/w(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19})$ )和海洋与水生输入比( $P_{mar-aq}$ ,  $w(nC_{23}+nC_{25})/w(nC_{23}+nC_{25}+nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})$ ),沉积物中7个正构烷烃的特征参数值如表2所示。

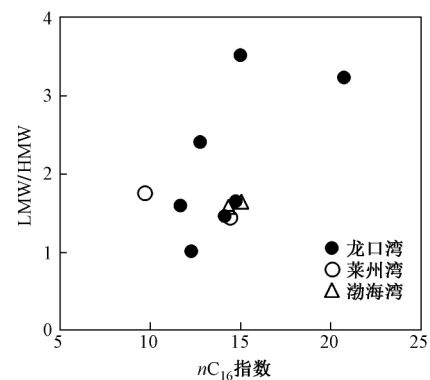
表2 沉积物中正构烷烃的特征参数值

Table 2 *n*-alkanes parameters of sediments

站位	$nC_{16}$ 指数	LMW/HMW	CPI <sub>15-21</sub>	CPI <sub>25-35</sub>	ACL <sub>25-33</sub>	NAR	TAR	$P_{mar-aq}$
LK01	12.79	2.40	0.60	1.21	29.04	-0.08	0.57	0.35
LK02	15.02	3.51	0.60	1.50	29.21	-0.08	0.56	0.28
LK03	14.15	1.46	0.69	0.71	28.84	-0.03	0.66	0.58
LK04	11.70	1.59	0.42	1.18	29.32	-0.07	1.06	0.29
LK05	20.76	3.23	1.78	0.62	27.84	0.02	0.15	0.74
LK06	14.76	1.65	0.85	0.82	29.05	0.07	0.49	0.59
LK07	12.30	1.01	0.53	0.73	29.11	-0.05	1.08	0.51
LZ01	14.47	1.44	0.35	2.15	29.30	0.10	2.39	0.24
LZ13	9.75	1.75	0.36	0.82	28.02	-0.24	0.53	0.61
BH26	14.36	1.58	0.48	0.48	29.48	-0.39	0.53	0.29
BH08	15.08	1.64	0.32	1.60	28.91	-0.02	1.92	0.31

因 $nC_{16}$ 很少出现在非石油污染的海洋生物源中,所以 $nC_{16}$ 指数可以作为有机物具有石油来源的较好指标.如表2所示, $nC_{16}$ 指数最大值出现在LK05站位,数值为20.76(小于30),表示该站位样品受到石油污染.LMW/HMW也可以用来表示物质来源<sup>[11]</sup>.结合上述两个特征参数得到图3,结果显示,所有研究站位的 $nC_{16}$ 指数均小于30,LMW/HMW均大于1,表示藻类和细菌贡献较大.其中LMW/HMW接近1,说明高等植物和低等生物的双重贡献,但也可能具有石油污染.南黄海和东海沉积物中LMW/HMW的平均值分别为 $0.73 \pm 0.46$ 和 $0.44 \pm 0.22$ <sup>[28]</sup>,均低于笔者所得结果,说明除了海生、陆生生物物质输入差异以外,龙口湾极可能还存在新鲜原油污染.LK01、LK02和LK05站位的LMW/HMW均大于2,可能是因为港口的船舶运输存在溢油风险,使得部分区域受到石油污染较重.

CPI指示正构烷烃在一定链长范围内是否具有奇偶碳数优势.仅LK05站位的CPI<sub>15-21</sub>达到1.78,其余站位数值均小于1;CPI<sub>25-35</sub>的最大值为1.5,出现在LK02站位,而50%以上站位的CPI<sub>25-35</sub>值小于1.这说明龙口湾沉积物的有机物存在天然来源(包括水生和陆生生物沉积),但原油和化石燃料不完全燃烧的输入占主导地位(通常CPI<1)<sup>[14]</sup>.CPI值接近1,表

图3 正构烷烃的 $nC_{16}$ 指数与LMW/HMW分析结果Fig.3 *n*-alkanes cross plots for  $nC_{16}$  index and LMW/HMW

明海洋微生物和再循环有机物的输入量较多<sup>[14]</sup>.而LZ01站位的CPI<sub>25-35</sub>值大于2,说明该站位陆生植物的输入比例较大,但未达到典型的陆源高等植物输入比值.如表2所示,龙口湾沉积物ACL<sub>25-33</sub>值的范围在27.84~29.32之间,莱州湾和渤海湾的ACL<sub>25-33</sub>值也与之相近,其变幅较小.ACL可以用来识别沉积物生态系统的环境变化,当系统中很少发生环境变化时ACL特征值趋于恒定,如该研究中龙口湾站位的ACL值变化不大,说明采样区域内生态系统没有发

生较大环境变化. Ankit 等<sup>[14]</sup> 研究指出, 在受陆源影响较大的河口地区, 50% 以上站位的  $CPI_{25-35}$  值大于 3, 且  $CPI_{25-35}$  与  $ACL_{25-33}$  之间存在高度相关性 ( $R = 0.91, P < 0.05$ ). 但由图 4 可知, 龙口湾沉积物中正构烷烃的  $CPI_{25-35}$  与  $ACL_{25-33}$  之间相关性不高 ( $R^2 = 0.3774$ ), 可能是因为沉积物中有机物不仅是高等植

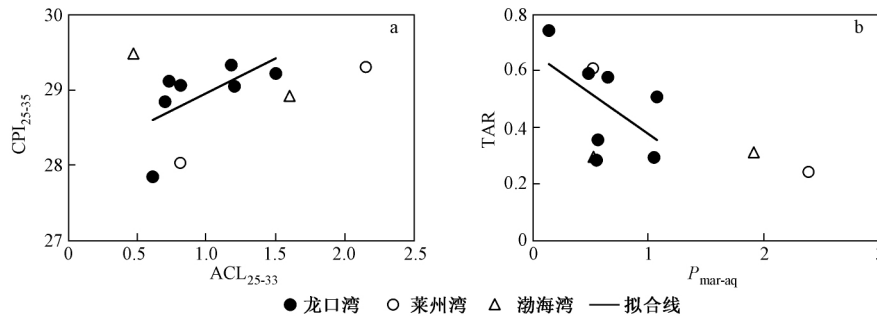


图 4 正构烷烃的特征比值关系分析

Fig.4 Parameters' relationship of n-alkanes

入的比例. TAR 值反映了长链烷烃与短链烷烃的比率, 长链、短链烷烃分别代表了陆生高等植物和水生藻类、光合细菌两种有机物输入方式<sup>[12]</sup>. 龙口湾 LK04、LK07 站位的 TAR 值均大于 1, 表示正构烷烃有陆地高等植物碎片来源, 这可能是因为所选站位离陆地较近, 受到陆源输入的影响更大.  $P_{mar-aq}$  值反映了中链烷烃与中、长链烷烃的比率, 可以代表水生植物和陆生高等植物的有机物输入比例. 通常情况下认为  $P_{mar-aq}$  低值 (0.01~0.3) 指示陆源植物蜡质输入, 中值 (0.4~0.6) 指示水生浮游植物, 高值 (>0.6) 指示淡水及海洋大型植物<sup>[19]</sup>. 龙口湾站位沉积物中较低的  $P_{mar-aq}$  值可以反映出陆地高等植物对有机物的主要贡献, 仅 LK05 站位的  $P_{mar-aq}$  达到高值 (0.74), 该位置很可能出现了大型海洋植物. Ankit 等<sup>[14]</sup> 研究也表明, 河口 TAR 介于 1.2~12.2 之间,  $P_{mar-aq}$  介于 0.1~0.4 之间; 而南黄海<sup>[11]</sup> 所有站位的  $P_{mar-aq}$  均介于 0.01~0.25 之间, TAR 均介于 0.24~26.14 之间 (平均值为 4.22), 都具有明显的陆源正构烷烃优势. 而且一般情况下, TAR 和  $P_{mar-aq}$  成反比, 且离陆地越近, 相关系数应越高, 表示陆源提供了高浓度的长链烷烃; 相反, 当 TAR 值降低、 $P_{mar-aq}$  值升高时, 则反映出区域中海洋生产力逐渐提高<sup>[19]</sup>. 如图 4 (b) 所示, 该研究中 TAR 和  $P_{mar-aq}$  成反比 ( $R^2 = 0.2956$ ), 但龙口湾受石油污染的影响, 降低了其正构烷烃中 TAR 和  $P_{mar-aq}$  之间的相关性. 所以, 龙口湾沉积物中正构烷烃属于陆源、海源有机质和石油烃混合来源.

2.2 表层沉积物中多环芳烃的来源解析

物输入这一个来源. 这可以进一步通过 NAR 值来验证, 有机物如果主要来自于海洋或陆地高等植物, NAR 值应接近 1, 但在石油烃类污染物中 NAR 值接近 0 或小于 0<sup>[14]</sup>, 该研究中 NAR 值多为负数, 说明龙口湾沉积物中有机质一定有石油烃类污染物.

TAR 和  $P_{mar-aq}$  可以用于评估海洋、陆地有机质输

海洋沉积物中 PAHs 的来源与正构烷烃有所不同, 大致可以分为 3 种来源, 即原油、高温燃烧源和生物质成因. 通常认为, 低分子量的 PAHs (2~3 环) 主要来源于石油污染, 而 4 环及以上环数的 PAHs 则来源于化石燃料高温燃烧的产物, 并容易长期沉积<sup>[27]</sup>. 该研究中, 龙口湾不同站位 16 种 PAHs 的总含量变化较大, 范围为 460.03~2448.29 ng/g, 平均值为 1328.60 ng/g, 最大值和最小值分别出现在 LK02 站位和 LK05 站位. 由图 5 可知, 龙口湾各站位沉积物中 2~3 环 PAHs 的占比均超过了 50%, 初步判断龙口湾中存在石油污染. 其中 LK05 站位 2~3 环 PAHs 的占比最高, 达到 77.12%, 说明石油污染较为严重, 这与 2.1 节中  $nC_{16}$  指数等正构烷烃参数反映的结果一致. 目前 PAHs 分子比值法已成为识别和评估污染

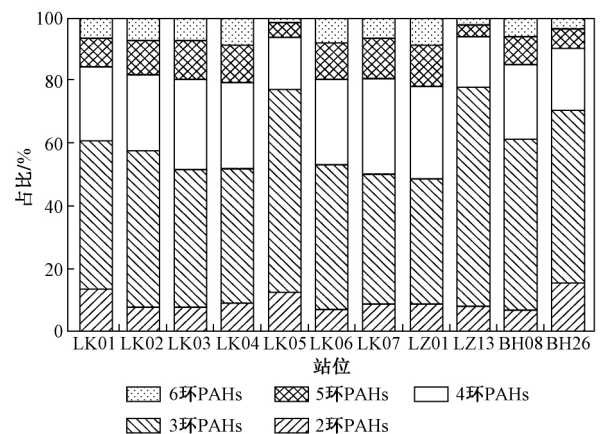


图 5 沉积物中不同环数 PAHs 的占比

Fig.5 The composition patterns of PAHs by rings size in the sediments

排放源使用最广泛的方法,该研究选取以下5个特征参数对沉积物中PAHs的来源进行识别。

轻重PAHs比值( $\Sigma LMW/\Sigma HMW$ ,其中,LMW包括2~3环PAHs,HMW包括4~6环PAHs)小于1时,通常说明PAHs受燃烧源的影响,而大于1则表示PAHs受石油污染或成土过程影响<sup>[27]</sup>。如表3所示,龙口湾沉积物中 $\Sigma LMW/\Sigma HMW$ 均大于1,甚至可

以达到3.37,说明PAHs受到了石油污染的影响。所有采样站位中,仅LZ01站位的 $\Sigma LMW/\Sigma HMW$ 小于1,可能是因为该站点离岸距离较近,受燃烧源污染影响较重,主要包括工业烟尘、废气和机动车尾气中的PAHs,其进入大气后通过干、湿沉降进入海洋,最终沉积到海底沉积物中。

结合表3所示结果,分别以分子量为178的同分

表3 PAHs的特征参数

Table 3 PAHs parameters of sediments

站位	$\Sigma LMW/\Sigma HMW$	$w(\text{Ant})/w(\text{Ant}+\text{Phe})$	$w(\text{Fla})/w(\text{Fla}+\text{Pyr})$	$w(\text{BaA})/w(\text{BaA}+\text{Chr})$	$w(\text{InP})/w(\text{InP}+\text{BghiP})$
LK01	1.55	0.09	0.58	0.17	0.53
LK02	1.36	0.16	0.60	0.13	0.52
LK03	1.07	0.11	0.59	0.11	0.50
LK04	1.08	0.10	0.58	0.15	0.51
LK05	3.37	0.11	0.57	0.14	0.49
LK06	1.13	0.09	0.59	0.15	0.51
LK07	1.01	0.13	0.58	0.08	0.49
LZ01	0.95	0.13	0.57	0.13	0.50
LZ13	3.51	0.14	0.60	0.15	0.51
BH08	1.58	0.12	0.59	0.13	0.50
BH26	2.39	0.12	0.58	0.17	0.52

异构体蒽(Ant)与菲(Phe)、分子量为202的荧蒽(Flu)与芘(Pyr)、分子量为228的苯并[a]蒽(BaA)与蒽(Chr)以及分子量为276的茚并芘(InP)与苯并[g,h,i]花(BghiP)的特征比,进一步区分沉积物中PAHs的来源(见图6)。Phe的热力学稳定性较Ant更高,一般认为 $w(\text{Ant})/w(\text{Ant}+\text{Phe})$ 小于0.1表示沉积物中石油衍生物居多,大于0.1则表示PAHs多来源于燃烧衍生物或生物质。同时,Pyr也比Fla更稳定,当 $w(\text{Fla})/w(\text{Fla}+\text{Pyr})$ 小于0.40时,PAHs属于典型的石油来源的特征,大于0.50时属于生物质和煤燃烧源特征,介于0.40~0.50之间时则代表石油

燃烧(特别是液体化石燃料的燃烧)<sup>[28]</sup>。如图6所示,龙口湾所有站位的 $w(\text{Fla})/w(\text{Fla}+\text{Pyr})$ 均大于0.50,而 $w(\text{Ant})/w(\text{Ant}+\text{Phe})$ 范围为0.09~0.16,说明龙口湾沉积物中PAHs来源于石油和燃烧源的混合源。在针对南黄海、东海<sup>[28]</sup>站位的研究中也发现, $w(\text{Ant})/w(\text{Ant}+\text{Phe})$ 和 $w(\text{Fla})/w(\text{Fla}+\text{Pyr})$ 的平均值分别为 $0.09 \pm 0.03$ 、 $0.06 \pm 0.03$ 和 $0.77 \pm 0.15$ 、 $0.63 \pm 0.03$ 。根据分类方法, $w(\text{Ant})/w(\text{Ant}+\text{Phe})$ 仅指示石油来源, $w(\text{Fla})/w(\text{Fla}+\text{Pyr})$ 指示燃烧源,二者也存在差异。另外有研究表明,Ant比Phe更容易发生光解反应,而海洋沉积物中PAHs大多是通过长距

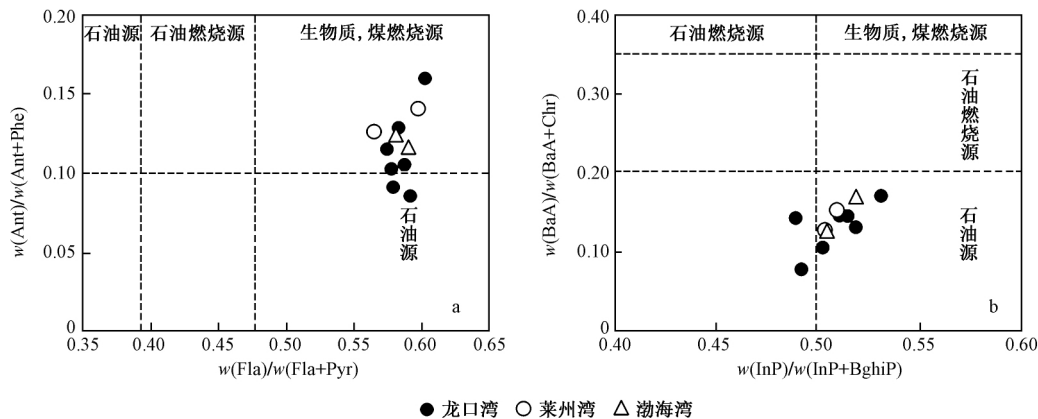


图6 沉积物PAHs同分异构体的比值分析

Fig.6 Cross plot of diagnostic for isomers of PAHs in sediments

离的大气和水体运输后而沉积,过程中通常会发生化学、生物降解作用,会影响  $w(\text{Ant})/w(\text{Ant}+\text{Phe})$  比值评估的准确性<sup>[38]</sup>。

综上,该研究同时参考了  $w(\text{BaA})/w(\text{BaA}+\text{Chr})$  和  $w(\text{InP})/w(\text{InP}+\text{BghiP})$ ,对 PAHs 来源进行了全面分析。对于  $w(\text{BaA})/w(\text{BaA}+\text{Chr})$ ,小于 0.20 时意味着 PAHs 具有石油来源,大于 0.35 时意味着来源于生物质和煤的燃烧,介于 0.20~0.35 之间则意味着石油燃烧来源。对于  $w(\text{InP})/w(\text{InP}+\text{BghiP})$ ,小于 0.20 时表示 PAHs 石油来源,在 0.20~0.50 之间时表示石油燃烧源,大于 0.50 则表示生物质和煤燃烧的贡献更大<sup>[28]</sup>。如图 6 所示,龙口湾所有站位的  $w(\text{BaA})/w(\text{BaA}+\text{Chr})$  均小于 0.20,  $w(\text{InP})/w(\text{InP}+\text{BghiP})$  在 0.49~0.53 区间内变化不大,这也说明了在海洋开发活动影响下,龙口湾沉积物中 PAHs 属于石油和燃烧源的混合来源。莱州湾和渤海湾站位的  $w(\text{InP})/w(\text{InP}+\text{BghiP})$  在 0.50~0.52 范围内,具有与龙口湾相似的 PAHs 来源。

### 2.3 沉积物的生态风险评价

PAHs 对生物具有毒性、生物富集性和致癌、致畸等遗传性的危害。目前对于海洋沉积物中石油烃污染物的生物危害研究主要集中在 PAHs 等持久性有机物方面<sup>[28,38]</sup>。在荷兰 Maliszewska<sup>[29]</sup> 建立的分类标准下,龙口湾 LK01、LK02 和 LK04 站位沉积物中的 PAHs 总量达到重度污染水平 (>1 000 ng/g),LK03、LK06 和 LK07 站位为中度污染水平 (600~1 000 ng/g);对照组中 LZ01、LZ13 和 BH08 站位也达到重度污染,其中 BH08 站位的 PAHs 总量最大,为 4 971.17 ng/g。南黄海和东海沉积物中 PAHs 含量平均值分别为 825 和 771 ng/g<sup>[28]</sup>,黄河口沉积物中 PAHs 含量平均值仅为 122.92 ng/g<sup>[24]</sup>,说明整个环渤海湾范围内,海上油田开采和航运向海洋注入了 PAHs,海洋沉积物中 PAHs 的污染较严重。

虽然环境介质中 PAHs 多以混合物形式存在,但不同芳烃单体产生的生物危害有所不同。低分子量 (2~3 环) PAHs 易挥发、溶解,对生物易产生急性毒性;而高分子量 (4~6 环) PAHs 则表现为致畸、致癌等遗传性毒害。为了评估 PAHs 单体对环境中生物的潜在危害,将 16 种 PAHs 含量与加拿大土壤质量指南 (SQGs) 进行比较,这是评估土壤/沉积物污染水平的重要工具<sup>[30]</sup>。将 16 种 PAHs 的 ERL、ERM 与龙口湾中其各单体含量进行对比 (见表 4) 发现,对于低分子量的 PAHs,龙口湾各站位中 Nap 含量均未超过 ERL,表示龙口湾海域内其潜在生态危害极小;其余

5 种 PAHs (Acy、Ace、Flu、Phe 和 Ant) 的含量均低于 ERM 值,表明某些站位偶尔会产生生态危害。对于高分子量的 PAHs,龙口湾各站位中 PAHs 单体含量均低于 ERL,说明龙口湾内 Fla、Pyr 等 10 种 4 环以上的 PAHs 极少产生负面生态效应。

表 4 沉积物 16 种 PAHs 单体评价结果

Table 4 Evaluation results of 16 PAHs monomer in sediment

PAHs	龙口湾站位个数			对照组站位个数		
	<ERL	ERL~ ERM	>ERM	<ERL	ERL~ ERM	>ERM
萘 (Nap)	7	0	0	4	0	0
芴 (Acy)	4	3	0	1	2	1
芘 (Ace)	5	2	0	1	2	1
苊 (Flu)	0	7	0	0	3	1
菲 (Phe)	3	4	0	0	3	1
蒽 (Ant)	6	1	0	2	1	1
荧蒽 (Fla)	7	0	0	3	0	1
苊 (Pyr)	7	0	0	3	0	1
苯并[a]蒽 (BaA)	7	0	0	3	1	0
蒽 (Chr)	7	0	0	3	1	0
苯并[b]荧蒽 (BbF)	7	0	0	3	0	1
苯并[k]荧蒽 (BkF)	7	0	0	3	1	0
苯并[a]苊 (BaP)	7	0	0	3	1	0
二苯并[a,h]蒽 (DbahA)	7	0	0	3	0	1
苯并[g,h,i]苊 (BghiP)	7	0	0	3	1	0
茚并[1,2,3-cd]苊 (InP)						
合计	7	0	0	3	0	1

王连生等<sup>[31]</sup> 研究指出, BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、DbahA、BghiP 和 InP 这 8 种 PAHs 具有致癌性,可以统称为致癌性 PAHs (Car-PAHs)<sup>[16]</sup>,其各自致癌等级见表 1。龙口湾沉积物中 Car-PAHs 含量的最高值出现在 LK02 站位,为 595.48 ng/g,各站位  $\Sigma$  Car-PAHs 范围为 9.35%~28.18%。在 Car-PAHs 中 BaP 的致癌性最高,所以 BaP 毒性当量 (TEQ<sub>BaP</sub>)<sup>[24]</sup> 也可用于评估由 PAHs 污染引起的总生态风险。

龙口湾沉积物 TEQ<sub>BaP</sub> 的分析结果 (见图 7) 显示,其范围为 11.57~138.61 ng/g,平均值为 70.98 ng/g,加拿大土壤质量指南规定土壤中的 BaP 的安全水平为 700 ng/g<sup>[39]</sup>,龙口湾站位均处于安全水平。对照组中仅 BH08 站位的 TEQ<sub>BaP</sub> 值较高,达到 2 219.13 ng/g,其他 3 个站位与龙口湾的 TEQ<sub>BaP</sub> 数值相近,很可能是因为 BH08 站位靠近海上油田,开采过程中受到溢油



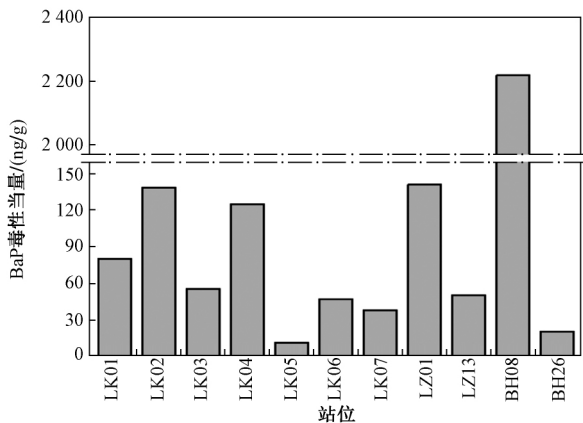


图7 龙口湾沉积物的BaP毒性当量

Fig.7 BaP toxicity equivalent of sediments in Longkou Bay

污染的影响. 这说明在当前的经济开发活动下, 龙口湾沉积物中 PAHs 具有一定的潜在毒性, 目前尚处于安全水平范围内.

### 3 结论

a) 龙口湾沉积物中正构烷烃属于陆源、海源有机质和石油烃混合来源. 龙口湾表层沉积物中短链正构烷烃的占比在 49% 以上, 且特征参数比值中, CPI<sub>25-35</sub>、TAR 和  $P_{\text{mar-aq}}$  均指示整体海域正构烷烃的海源性输入较多, 且浮游动植物贡献较大;  $nC_{16}$  指数、LMW/HMW、CPI<sub>15-21</sub>、ACL<sub>25-33</sub> 和 NAR 分析结果表明, 海洋开发活动造成了石油类污染物的输入.

b) 龙口湾沉积物中 2 环、3 环 PAHs 的占比均超过了 50%; PAHs 总含量范围为 460.03 ~ 2 448.29 ng/g, 平均值为 1 328.60 ng/g, 86% 站位的 PAHs 达到中度、重度污染. PAHs 的  $\Sigma$ LMW/ $\Sigma$ HMW 和同分异构体比值分析表明, 在海洋开发活动影响下, 龙口湾沉积物中 PAHs 属于石油和燃烧源的混合来源.

c) 以 PAHs 单体含量为基础, 与加拿大土壤质量指南比较发现, 低分子量 PAHs (Acy、Ace、Flu、Phe 和 Ant) 偶尔会产生生态危害, 高分子量 PAHs 极少产生负面生态效应. 通过  $\Sigma$ Car-PAHs 和 TEQ<sub>BaP</sub> 两种方法进行沉积物生态风险评价, 表明在当前的经济开发活动下, 龙口湾沉积物中 PAHs 具有一定的潜在毒性, 但尚处于安全水平范围内.

### 参考文献 (References):

[1] 程波. 龙口湾表层沉积物的地球化学[J]. 海洋学报, 1989, 11(6): 722-729.

[2] 王以斌, 臧家业, 刘芳明, 等. 龙口附近海域海水现状分析及变化趋势研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(S1): 403-407.

WANG Yibin, ZANG Jiaye, LIU Fangming, et al. Evaluation and changing trend analysis on coastal seawater quality status of Longkou[J]. Environmental Science & Technology (China), 2014,

37(S1): 403-407.

- [3] 韩彬, 宋转玲, 曹磊, 等. 龙口湾近岸海域水质状况调查与评价[J]. 海洋科学进展, 2010, 28(2): 186-192.
- HAN Bin, SONG Zhuan, CAO Lei, et al. Survey and assessment of coastal seawater quality in Longkou Bay[J]. Advances in Marine Science, 2010, 28(2): 186-192.
- [4] 冯兴如, 杨德周, 尹宝树. FVCOM 在龙口海域潮汐潮流模拟中的应用研究[J]. 海洋科学, 2010, 34(6): 94-99.
- FENG Xingru, YANG Dezhou, YIN Baoshu. Application of FVCOM in tidal modeling of the seas adjacent to Longkou City[J]. Marine Science, 2010, 34(6): 94-99.
- [5] 任鹏, 孙志高, 王传远, 等. 人工岛建设对龙口湾表层沉积物粒度及黏土矿物组成特征的影响[J]. 海洋科学进展, 2016, 34(4): 578-587.
- REN Peng, SUN Zhigao, WANG Chuanyuan, et al. Impacts of construction of artificial islands on the flow-sediment regulation scheme on grain and clay compositions in the Longkou Bay[J]. Advances in Marine Science, 2016, 34(4): 578-587.
- [6] 吴莹, 张经. 类脂分子标志物在海洋有机地球化学中的应用[J]. 海洋环境科学, 2001, 20(1): 71-77.
- WU Ying, ZHANG Jing. Application of molecular markers in the study of marine organic geochemistry: the occurrence and use of lipids[J]. Marine Environmental Science, 2001, 20(1): 71-77.
- [7] ZHANG Yongdong, SU Yaling, YU Jinlei, et al. Anthropogenically driven differences in *n*-alkane distributions of surface sediments from 19 lakes along the middle Yangtze River, Eastern China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(22): 22472-22484.
- [8] KANG Yanju, WANG Xuchen, DAI Minha, et al. Black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of China's marginal seas[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2009, 27(2): 279-308.
- [9] TABEA S, DAVID B, PAUL L E, et al. Abundance and  $\delta^{13}\text{C}$  values of fatty acids in lacustrine surface sediments: relationships with in-lake methane concentrations[J]. Quaternary Science Reviews, 2018, 191: 337-347.
- [10] ZHUANG Guangchao, MONTGOMERY A, SAMARKIN V A, et al. Generation and utilization of volatile fatty acids and alcohols in hydrothermally altered sediments in the Guaymas Basin, gulf of California[J]. Geophysical Research Letters, 2019, 46(5): 2637-2646.
- [11] 张玉琢. 南黄海表层沉积物中正构烷烃的组成、分布特征及其对沉积有机质来源的指示意义[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- [12] BOURBONNIERE R A, MEYERS P A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie[J]. Limnology and Oceanography, 1996, 41(2): 352-359.
- [13] ELISABETH L S, MARIA E U, SCOTT D N, et al. Sources of organic matter in a coastal marine environment: evidence from *n*-alkanes and their  $\delta^{13}\text{C}$  distribution in the Hauraki Gulf, New Zealand[J]. Marine Chemistry, 2009, 113: 149-163.
- [14] ANKIT Y, MISHRA P K, KUMAR P, et al. Molecular distribution and carbon isotope of *n*-alkanes from Ashtamudi Estuary, South India: assessment of organic matter sources and paleoclimatic

- implications[J]. *Marine Chemistry* 2017, 196: 62-70.
- [15] 刘新军. 典型海域海水油指纹参数研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- [16] AHMED E N, ABEER A M, SAFAA R, *et al.* Distribution and sources of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in shellfish of the Egyptian Red Sea coast[J]. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* 2016, 42(2): 121-131.
- [17] 郭志刚, 杨作升, 陈致林, 等. 东海陆架泥质区沉积有机质的物源分析[J]. *地球化学* 2001, 30(5): 416-424.  
GOU Zhigang, YANG Zuosheng, CHEN Zhilin, *et al.* Source of sedimentary organic matter in the mud areas of the East China Sea shelf[J]. *Geochimica* 2001, 30(5): 416-424.
- [18] 杨丹, 姚龙奎, 王方国, 等. 南海现代沉积物中正构烷烃碳分子组合特征及其指示意义[J]. *海洋学研究* 2006, 24(4): 29-39.  
YANG Dan, YAO Longkui, WANG fanguo, *et al.* The molecular assemblage features of *n*-alkanes in modern sediments from the South China Sea and their significance [J]. *Journal of Marine Sciences* 2006, 24(4): 29-39.
- [19] KIM J H, LEE D H, YOON S H, *et al.* Contribution of petroleum-derived organic carbon to sedimentary organic carbon pool in the eastern Yellow Sea[J]. *Chemosphere* 2017, 168: 1389-1399.
- [20] 李胜勇, 邓伟, 张大海, 等. 渤海及邻近海域表层沉积物中烃类物质的分布特征及其指示意义[J]. *海洋环境科学* 2017, 36(4): 501-508.  
LI Shengyong, DENG Wei, ZHANG Dahai, *et al.* Distribution and its indication significance of hydrocarbons in surface sediments from Bohai Sea and adjacent area [J]. *Marine Environmental Science*, 2017, 36(4): 501-508.
- [21] LIEBEZEIT C, WOESTMANN R. *N*-alkanes as indicators of natural and anthropogenic organic matter sources in the Siak River and its estuary, E Sumatra, Indonesia [J]. *Environmental Contamination and Toxicology* 2009, 83(3): 403-409.
- [22] GALOSKI C E, JIMENEZ M A E, SCHULTZ G B, *et al.* Use of *n*-alkanes to trace erosion and main sources of sediments in a watershed in southern Brazil [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 682: 447-456.
- [23] DUAN Yi, WU Baoxiang, XU Li. Characterisation of *n*-alkanes and their hydrogen isotopic composition in sediments from Lake Qinghai, China [J]. *Organic Geochemistry* 2011, 42(7): 720-726.
- [24] 刘宗峰, 郎印海, 曹正梅, 等. 黄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.  
LIU Zongfeng, LANG Yin Hai, CAO Zhengmei, *et al.* Source apportionment of PAHs in estuarine sediments from the Yellow River [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008, 21(5): 79-84.
- [25] YUANG Hongming, LI Tiegang, DING Xigui, *et al.* Distribution, sources and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils of the Yellow River Delta, China [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2014, 83: 258-264.
- [26] AHMED M M, DOUMENQ P, AWALEH M O, *et al.* Levels and sources of heavy metals and PAHs in sediment of Djibouti-City (Republic of Djibouti) [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2017, 120(1/2): 340-346.
- [27] YUMKER 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.
- [28] 邓伟. 南黄海、东海表层沉积物中脂肪烃与多环芳烃的分布特征及来源初步研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [29] MALISZEWSKA B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination [J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(1): 121-127.
- [30] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). A protocol for the derivation of environmental and human health soil quality guidelines: national contaminated sites remediation program, March 1996 [R]. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 1996.
- [31] 王连生, 汪小江, 许鸥泳, 等. 多环芳烃的分配系数与双区理论[J]. *环境科学学报* 1987, 7(2): 240-244.  
WANG Liansheng, WANG Xiaojiang, XU Ouyong, *et al.* Partition coefficients of PAHs and di-region theory [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1987, 7(2): 240-244.
- [32] SUN Caiyun, ZHANG Jiquan, MA Qiyun, *et al.* Human health and ecological risk assessment of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking source water from a large mixed-use reservoir [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2015, 12(11): 13956-13969.
- [33] JIANG Yufeng, HU Xuefei, YVES U J, *et al.* Status, source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of an industrial city, NW China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2014, 106: 11-18.
- [34] 张欢燕, 王臻, 周守毅. 环境中总石油烃的气相色谱分析测定[J]. *环境监控与预警* 2013, 5(2): 24-27.  
ZHANG Huangyan, WANG Zhen, ZHOU Shouyi. TPH determination in environmental matrix by GC-FID [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning* 2013, 5(2): 24-27.
- [35] MEAD R, XU Y P, CHONG J, *et al.* Sediment and soil organic matter source assessment as revealed by the molecular distribution and carbon isotopic composition of *n*-alkanes [J]. *Organic Geochemistry* 2005, 36(3): 363-370.
- [36] SILLIMAN J E, SCHELSKE C L. Saturated hydrocarbons in the sediments of Lake Apopka, Florida [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 34(2): 253-260.
- [37] 吕晓霞, 翟世奎. 长江口沉积物中正构烷烃的分布特征及其环境指示意义[J]. *环境科学学报* 2008, 28(6): 1221-1226.  
LV Xiaoxia, ZHAI Shikui. The distribution and environmental significance of *n*-alkanes in the Changjiang River Estuary sediment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 2008, 28(6): 1221-1226.
- [38] 张伯镇. 太湖北部湖湾沉积物毒害污染物分布特征及风险评价[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2015.
- [39] LIU Shaoda, XIA Xinghui, YANG Lingyan, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of different land uses in Beijing, China: distribution, sources and their correlation with the city's urbanization history [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 1085-1092.

(责任编辑:周巧富)