

东海内陆架沉积物中黑碳分布及其与持久性有机污染物的相关性研究

林田^{1,2}, 方引³, 陈颖军^{3*}, 胡利民⁴, 郭志刚², 张干¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433; 3. 中国科学院烟台海岸带研究所海岸带环境过程重点实验室, 烟台 264003; 4. 国家海洋局第一海洋研究所海洋沉积与环境地质国家海洋局重点实验室, 青岛 266061)

摘要: 本文采用化学热氧化法测定了 25 个东海内陆架表层沉积物中黑碳的含量, 探讨了沉积物中黑碳与总有机碳、粒度以及持久性有机污染物之间的关系。结果表明, 东海内陆架表层沉积物中黑碳的含量范围为 0.21 ~ 0.88 mg·g⁻¹。沉积物中黑碳和总有机碳之间没有显著的相关性, 表明两者具有不同的来源。区域内沉积物在粒度上有明显的空间分异, 黑碳的空间差异则较小, 表明黑碳的沉积过程受颗粒物分选过程的影响较小。沉积物中多环芳烃和滴滴涕的含量与黑碳无显著的相关性, 可能与东海内陆架环境中强烈的水动力过程和持久性有机污染物来源的复杂性有关。

关键词: 黑碳; 总有机碳; 粒度; 持久性有机污染物; 沉积物; 东海内陆架

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)07-2335-06

Distribution of Black Carbon in the Surface Sediments of the East China Sea and Their Correlations with Persistent Organic Pollutants

LIN Tian^{1,2}, FANG Yin³, CHEN Ying-jun³, HU Li-min⁴, GUO Zhi-gang², ZHANG Gan¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China; 3. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 4. Key Laboratory of Marine Sedimentology and Environmental Geology, First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China)

Abstract: Concentrations of black carbon (BC) were determined in the surface sediments from the inner continental shelf of the East China Sea (ECS). For comparison, the total organic carbon (TOC) contents, grain size distribution, concentrations of PAHs and DDTs in the sediments were also measured. Total concentration of BC ranged from 0.21 mg·g⁻¹ to 0.88 mg·g⁻¹, with the highest level in the depositional center of Yangtze-derived fine particles. Correlation was found to be insignificant between BC and TOC in the surface sediments, suggesting that they possibly came from different sources. The sediment particles showed significant spatial variations, whereas no significant spatial difference was found in BC content, indicating that the deposition process of BC was not controlled by particle size separation. In addition, a poor correlation between BC and PAHs or DDTs was reported in the estuarine-coastal sediments, probably due to the complicated hydrodynamic process and the heterogeneous sources of PAHs and DDTs.

Key words: black carbon; total organic carbon (TOC); grain size; POPs; sediment; inner continental shelf of ECS

黑碳 (black carbon, BC) 是化石燃料和生物质不完全燃烧生成的高度芳香化结构的含碳颗粒物, 广泛存在于大气、土壤和海洋 (特别是近海) 沉积物中。环境中的黑碳作为全球碳库的重要组分, 被认为是一个较为稳定的碳库, 在全球碳循环中扮演着重要角色^[1]; 而海洋沉积物中的黑碳更是使得部分碳质从生物圈进入地质圈被长期埋藏存储起来, 这一机制被认为对全球碳循环中“失去的碳汇”具有重要贡献^[1]。河口-近海受人类活动所导致的陆源输入的强烈影响, 是全球海洋的重要碳汇, 贡献约 80% 的有机碳沉积总量, 其中黑碳占 10% ~ 30%^[2,3]。中国具有宽阔的陆架海, 其面积约占世界陆架边缘海

的 13%, 尤其是东海内陆架, 由于受到长江巨量物质的输入, 沉积物粒度和总有机碳一直以来受到广泛的关注^[4,5], 但是有关内陆架海区沉积物中黑碳的研究还鲜有报道。

黑碳作为沉积物有机质中一种特殊组分, 对一些疏水性有机物 (如多环芳烃、多氯联苯等) 有很强的吸附性, 其吸附能力可达其他有机质的 10 ~ 1 000

收稿日期: 2011-09-28; 修订日期: 2011-10-31

基金项目: 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室开放基金项目 (OGL-200906); 中国博士后科学基金项目 (20100470630, 20110491626)

作者简介: 林田 (1981 ~) 男, 博士后, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: lintian@fudan.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: yjchen@yic.ac.cn

倍,被认为是影响疏水性有机污染物在沉积物中迁移、转化和归宿的重要因素^[6].大量的持久性有机污染物随着黑碳的埋藏而“封存”于沉积物中,也有效降低了它们的环境风险^[6,7].研究表明^[8,9],目前东海内陆架沉积物中持久性有机污染物以多环芳烃(PAHs)和滴滴涕(DDTs)污染较为严重,由于受到长江巨量物质输入的影响,东海内陆架 PAHs 和 DDTs 的沉积储量远高于其他河口-近海区域,如渤海湾、珠江口-近海等^[10-12].因此本文选择长江口-内陆架为研究区域,以黑碳为主要研究对象,重点研究沉积物中黑碳与粒度、总有机碳含量、PAHs 和 DDTs 含量的相关关系,以期为后续深入研究长江入海物质在东海内陆架的环境归趋与影响因素等提供重要信息.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

本研究所用样品为 2006 年取自东海内陆架的 25 个表层沉积物(0~3 cm)(图 1).样品用箱式采样器采集,用铝箔纸包裹,装入聚乙烯密封袋中,在 -20℃ 冰箱中保存.

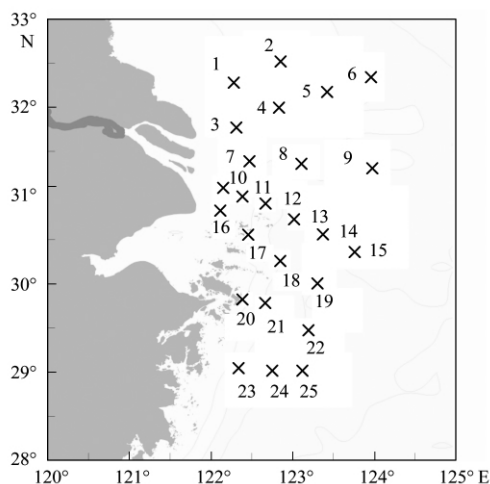


图 1 东海内陆架沉积物采样点位示意

Fig. 1 Locations of the sampling sites for surface sediments in the East China Sea

1.2 黑碳的测定

黑碳分析采用化学热氧化法^[13].简述如下:称取一定量(约 1 g)冷冻干燥的沉积物,研磨过 100 目筛;加入 5 mL 盐酸(0.5 mol·L⁻¹)去除样品中的碳酸盐和金属氧化物,去离子水水洗 3 次,再加入 5 mL 氢氟酸(10 mol·L⁻¹)和 5 mL 盐酸(1 mol·L⁻¹)的混合液水浴(60℃)加热反应,去除样品中的硅酸盐和二氧化硅,再加入 5 mL 盐酸(10 mol·L⁻¹)去除

次生氟化物;酸化后的样品用去离子水洗净,烘干,磨匀,称取一定量进行元素分析(CHNS Vario E1III)得到总有机碳含量;剩余样品放入管式加热炉中,在连续通入洁净空气的条件下(375±1)℃灼烧 24 h 以去除有机质(即纯化黑碳),再进行元素分析,得到黑碳含量,平均偏差约为 8%^[14].

1.3 持久性有机污染物分析

沉积物中持久性有机污染物分析的目标化合物为美国环保局推荐的优先控制污染物名单中 16 种 PAHs [萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、蒾、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘、二苯并(a,h)蒽和苯并(g,h,i)花]和 DDTs 这 4 种衍生物(*p,p'*-DDD、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDT 和 *o,p'*-DDD).沉积物样品中 PAHs 和 DDTs 的定性和定量方法参照文献[15].实验过程中监测目标化合物的回收率来对整个实验进行质量控制和质量保证(QA/QC);同时每 10 个样品增加 1 个方法空白,1 个加标空白和 1 个样品平行样.5 种氘代 PAHs 的回收率在 78%~105%之间,TCMX 和 PCB209 回收率为 75%~98%,平行样相对误差在 10% 以内.所有监测结果均满足实验质量要求.

1.4 沉积物粒度分析

沉积物样品经双氧水(5%)处理去除有机质、六偏磷酸钠(0.5 mol·L⁻¹)分散、超声振荡处理后,用激光粒度仪(Malvern 2000 型)分析样品粒度组成.

2 结果和讨论

2.1 黑碳的空间分布

由表 1 显示,东海内陆架沉积物中黑碳含量范围为沉积物干重 0.21~0.88 mg·g⁻¹,平均值为(0.42±0.15) mg·g⁻¹.结果表明,研究区内黑碳含量相对稳定.高值都分布在杭州湾外以南的区域,该区域是长江细颗粒物的主要沉积中心之一^[16].低值出现在长江口外以北,长江搬运物质主要经南支向东或向东南沿海输移,由于缺少长江物质的供应,长江口外以北属于侵蚀区,以残留沉积物为主,粒度较粗,相比较而言,黑碳含量较低.

目前,海洋沉积物中黑碳的测定多采用 CTO-375^[17],研究人员对渤海湾、黄海、东海内陆架和珠江口等海区进行了研究,其中,渤海湾近海区域沉积物中黑碳的含量为(0.84±0.38) mg·g⁻¹^[18],北黄海黑碳含量平均为 0.37 mg·g⁻¹^[19],南海北部含量均值为 0.47 mg·g⁻¹^[19](表 2).与上述结果比较,本研究区域沉积物中的黑碳含量与北黄海和南海北部

表 1 东海内陆架沉积物中黑碳和总有机碳的质量分数及其比值、中值粒度和 PAHs 及 DDTs 含量
Table 1 Concentrations of BC, TOC, PAHs and DDTs in the sediments of the inner continental shelf of East China Sea, the BC/TOC ratio and the median diameter

采样点	黑碳 /mg·g ⁻¹	总有机碳 /%	BC/TOC /%	中值粒径 (ϕ) /mm	PAHs /ng·g ⁻¹	DDTs /ng·g ⁻¹
1	0.428	0.27	16	5.06	105.48	nd ²⁾
2	0.301	0.28	11	5.30	68.72	nd
3	0.427	0.70	6	7.14	174.15	1.77
4	0.325	0.30	11	3.48	116.04	nd
5	0.262	0.41	6	7.09	215.29	0.95
6	0.213	0.47	5	6.77	229.25	1.39
7	0.339	0.38	9	5.49	110.25	nd
8	0.321	0.35	9	3.49	341.15	0.31
9	0.349	0.23	15	2.73	140.65	nd
10	0.398	0.54	7	6.95	247.79	2.24
11	0.315	0.47	7	6.65	142.28	1.61
12	0.357	0.50	7	6.31	173.17	1.09
13	0.360	0.28	13	5.06	— ¹⁾	nd
14	0.428	0.36	12	5.03	97.41	0.89
15	0.382	0.24	16	3.36	157.06	0.30
16	0.418	0.58	7	7.11	131.74	1.39
17	0.409	0.50	8	7.31	—	nd
18	0.502	0.55	9	7.11	239.29	2.02
19	0.290	0.53	5	7.09	199.05	1.12
20	0.353	0.61	6	7.34	173.13	0.79
21	0.522	0.57	9	7.07	112.41	0.13
22	0.752	0.56	13	3.73	320.04	0.36
23	0.441	0.68	6	7.07	333.85	nd
24	0.614	0.56	11	6.95	241.69	0.78
25	0.881	0.55	16	6.73	215.16	1.58

1) —表示数据未获得; 2) nd 表示未检出

表 2 我国不同区域近海沉积物中黑碳含量比较¹⁾

Table 2 Comparison of BC contents in surface sediments from different coastal areas in China

研究区域	样品数	黑碳 /mg·g ⁻¹	BC/TOC /%	文献
渤海湾近海	27	0.84 ± 0.38	14.5 ± 5.3	[18]
渤海湾	12	2.18	34	[19]
北黄海	11	0.37	6	[19]
胶州湾	10	0.42	8	[19]
东海内陆架	13	0.33 ~ 1.16	13	[20]
南海北部	16	0.47	5	[19]
淡水河口	12	0.36 ~ 0.94	—	[21]

1) 定量分析方法: 375℃、24 h、空气

基本相当,略低于渤海湾近海区域。此外, Hung 等^[20]曾报道东海内陆架沉积物中黑碳的含量为 0.33 ~ 1.16 mg·g⁻¹, 与本研究结果基本吻合。

2.2 黑碳与总有机碳和粒度的相关性

表 1 给出东海内陆架沉积物中黑碳占总有机碳的比例, 结果显示 BC/TOC 的比值在 6% ~ 16%, 平均值 9.5%, 显著低于全球海洋 BC/TOC 的均值^[22]。

东海内陆架沉积物中 BC/TOC 的比值较低, 总有机碳含量相对较高, 表明东海内陆架可能受到来自石油质类型的污染。

图 2 显示了东海内陆架沉积物中黑碳、总有机碳和粒度之间的相关关系。可以看出, 沉积物中黑碳与总有机碳和粒度之间都没有明显的相关性, 相关系数(R^2) 分别为 0.12 和 0.05。其原因可能是该区域具有强烈的沉积和再悬浮过程, 影响了黑碳和总有机碳的埋藏, 一般来说有机质在沉积再悬浮过程中更容易发生降解或转移, 尤其是附着在颗粒物上的形式存在的有机质^[23]; 而黑碳的化学性质相对稳定。研究区沉积物在粒度上有明显的空间分异, 但是黑碳含量的空间差异较小, 表明沉积物中黑碳在颗粒物的分选过程中并未发生显著变化。值得注意的是, 本研究中东海内陆架沉积物粒度与总有机碳含量具有很好的相关性($R^2 = 0.58$) 这与前人的研究相一致^[23], 表明相比于黑碳, 沉积物中总有机碳含量在迁移和沉降过程中更容易受到颗粒粒度和水力分选的影响。

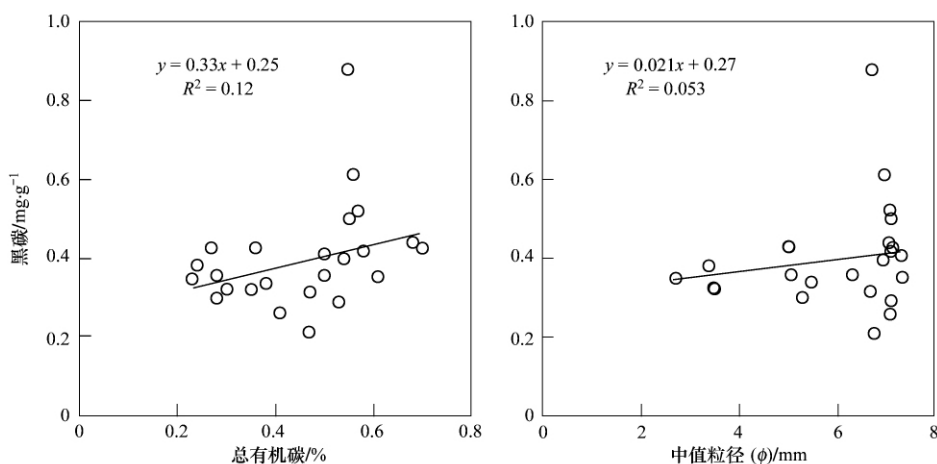


图2 沉积物中黑碳含量和总有机碳与粒度之间的相关关系

Fig. 2 Correlations of BC contents with TOC contents and the median diameters in the sediment samples

2.3 黑碳和持久性有机污染物的相关性

持久性有机污染物是一类具有强疏水性和高亲脂性的有机化合物,倾向在水体悬浮颗粒物(特别是有机质颗粒)上积聚,因此易于存留于沉积物的有机质和生物体中.总有机碳代表了沉积物中的有机质含量,有机质通过吸附、络合等作用对有机污染物有着较高的富集性,并影响着沉积物中持久性有机污染物的分布^[24,25].很多研究都表明:海洋沉积物中总有机碳含量和持久性有机污染物(如多环芳烃和有机氯农药)之间具有显著的相关性^[11,26].

本研究中,沉积物中的PAHs和DDTs含量与黑碳含量没有明显的相关关系,相关系数(R^2)分别为0.01和0.01(图3).之前的研究也证实,虽然沉积物粒度仍然与有机碳含量具有很好的相关性,但粒度效应和有机碳含量并非控制该区持久性有机污染物分布的首要因素,在河口-近海环境中两者并不存

在相关性^[27,28].因此,对于研究区域内黑碳和PAHs和DDTs含量之间的结果,应属正常.

在海洋环境中,除了沉积物特性外,化合物的来源特征同样是控制沉积物中PAHs和DDTs分布的重要因素.一般来说,黑碳的主要来源是陆源生物体和化石燃料的燃烧,和多环芳烃具有一定的同源性,通过大气或河流输送并最终沉降到海洋沉积物中,它们应该具有很强的相关性.然而,在河口沉积物中,PAHs(尤其是2~3环多环芳烃)更多地来自于油料降解产物^[12,29].本研究中化合物菲的含量可占多环芳烃总量的 $40\% \pm 8\%$,被认为主要来自石油源过程.因此,黑碳和PAHs的不同来源可能是导致二者不存在显著相关性的重要原因之一.相比较,黑碳和4环多环芳烃之间就存在一定相关性($R^2 = 0.41$),表明两者之间具有类似的来源(热解燃烧来源).另一方面,由于PAHs和DDTs各个化合物本身

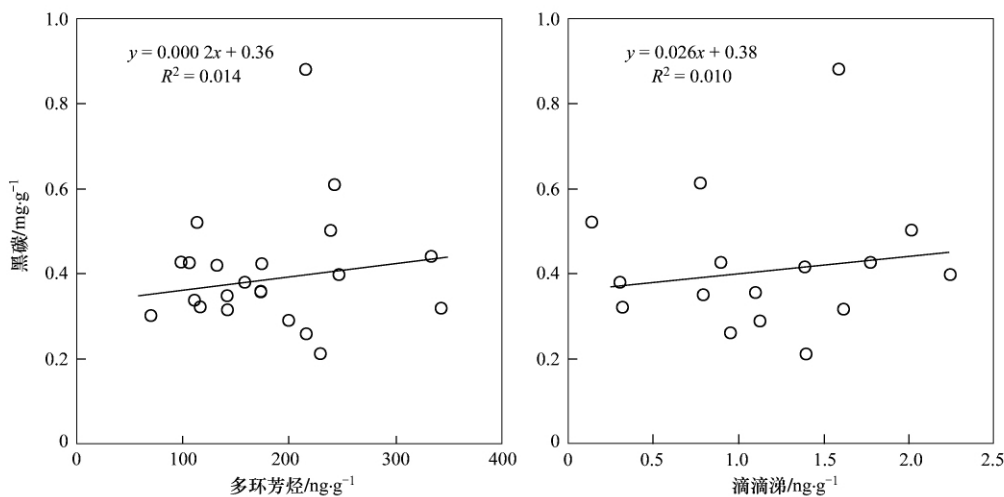


图3 沉积物中黑碳含量和多环芳烃与滴滴涕之间的相关关系

Fig. 3 Correlations of BC contents with PAH concentrations and DDT concentrations in the sediment samples

物理化学性质存在一定差异,因此在强烈的水动力环境下(径流输入、沿岸流和上升流)所导致的再悬浮和长距离迁移等过程中,污染化合物之间会在各介质之间产生明显的分异,进而决定沉积物中持久性有机污染物的含量分布。结果反映出该区域污染来源和沉积动力过程对沉积物中持久性有机污染物的分布和组成的重要影响。

3 结论

(1) 东海内陆架沉积物中黑碳含量范围为 $0.21 \sim 0.88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $(0.42 \pm 0.15) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。本研究区域沉积物中黑碳含量与北黄海和南海北部基本相当,低于渤海湾近海区域。

(2) 东海内陆架沉积物中黑碳占总有机碳的比例显著低于全球海岸带 BC/TOC 的均值,此外沉积物中黑碳和总有机碳之间没有明显的相关性,表明东海内陆架来自石油质类型的污染较为严重。此外,区域内沉积物在粒度上有明显的区域分异,但黑碳含量的空间差异较小,表明沉积物中黑碳在颗粒物的分选过程并未发生显著变化。

(3) 沉积物中的 PAHs 和 DDTs 含量与黑碳没有明显的相关关系,表明沉积物中 PAHs 和 DDTs 与黑碳具有不同的来源。此外,长江口特殊的物质交换过程和沉积环境可能是影响沉积物中持久性有机污染物组成和分布的主要因素。这为研究长江入海持久性有机污染物在东海内陆架的环境归趋与影响因素等提供了新的信息。

参考文献:

- [1] Kuhlbusch T A J. Ocean chemistry: black carbon and the carbon cycle[J]. *Science*, 1998, **280**(5371): 1903-1904.
- [2] Hedges J I, Keil R G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis[J]. *Marine Chemistry*, 1995, **49**(2-3): 81-115.
- [3] Druffel E R M. Comments on the importance of black carbon in the global carbon cycle[J]. *Marine Chemistry*, 2004, **92**(1-4): 197-200.
- [4] Deng B, Zhang J, Wu Y. Recent sediment accumulation and carbon burial in the East China Sea[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, **20**: GB3014, doi: 10.1029/2005GB002559.
- [5] Liu J P, Li A C, Xu K H, et al. Sedimentary features of the Yangtze River-derived along-shelf clinoform deposit in the East China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2006, **26**(17-18): 2141-2156.
- [6] 杨基峰, 应光国, 赵建亮, 等. 黑碳对污染物环境地球化学过程的影响[J]. *生态环境*, 2008, **17**(4): 1685-1689.
- [7] Ghosh U, Zimmerman J R, Luthy R G. PCB and PAH speciation among particle types in contaminated harbor sediments and effects on PAH bioavailability [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(10): 2209-2217.
- [8] Guo Z G, Lin T, Zhang G, et al. The sedimentary fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Estuary coastal sea for the past century [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **386**(1-3): 33-41.
- [9] Hu L M, Lin T, Shi X F, et al. The role of shelf mud depositional process and large river inputs on the fate of organochlorine pesticides in sediments of the Yellow and East China seas [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, **38**: L03602.
- [10] Wang J Z, Guan Y F, Ni H G, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the Pearl River Delta (China): concentrations, fluxes, and fate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(16): 5614-5619.
- [11] Chen S J, Luo X J, Mai B X, et al. Distribution and mass inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments of the Pearl River Estuary and the northern South China Sea [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(3): 709-714.
- [12] 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.
- [13] Lim B, Cachier H. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous-Tertiary clays [J]. *Chemical Geology*, 1996, **131**(1-4): 143-154.
- [14] 王旭, 于赤灵, 彭平安, 等. 沉积物中黑碳的提取和测定方法: 误差分析和回收率实验 [J]. *地球化学*, 2001, **30**(5): 439-444.
- [15] Mai B X, Fu J M, Sheng G Y, et al. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Pollution*, 2002, **117**(3): 457-474.
- [16] Liu J P, Xu K H, Li A C, et al. Flux and fate of Yangtze River sediment delivered to the East China Sea [J]. *Geomorphology*, 2007, **85**(3-4): 208-224.
- [17] Gustafsson Ö, Bucheli T D, Kukulska Z, et al. Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, **15**(4): 881-890.
- [18] 姜晓华, 陈颖军, 唐建辉, 等. 渤海湾海岸带表层沉积物中黑碳的分布特征 [J]. *生态环境学报*, 2010, **19**(7): 64-70.
- [19] Kang Y J, Wang X C, Dai M H, 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): 297-308.
- [20] Hung C C, Gong G C, Ko F C, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the East China Sea and their relationship with carbonaceous materials [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, **63**(5-12): 464-470.

- [21] Hung C C , Gong G C , Ko F C , *et al.* Relationships between persistent organic pollutants and carbonaceous materials in aquatic sediments of Taiwan [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 2010 , **60**(7) : 1010-1017.
- [22] 曹军骥, 占长林. 黑碳在全球气候和环境系统中的作用及其在相关研究中的意义 [J]. *地球科学与环境学报* , 2011 , **33** (2) : 177-184.
- [23] Zhu C , Wang Z H , Xue B , *et al.* Characterizing the depositional settings for sedimentary organic matter distributions in the Lower Yangtze River-East China Sea Shelf System [J]. *Estuarine , Coastal and Shelf Science* , 2011 , **93**(3) : 182-191.
- [24] 吴启航, 麦碧娴, 杨清书, 等. 珠江广州河段重污染沉积物中多环芳烃赋存状态初步研究 [J]. *地球化学* , 2004 , **33** (1) : 37-45.
- [25] Carroll K M , Harkness M R , Bracco A A , *et al.* Application of a permeant/polymer diffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyls from Hudson River sediments [J]. *Environment Science & Technology* , 1994 , **28**(2) : 253-258.
- [26] Jiang J J , Lee C L , Fang M D , *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of southwest Taiwan: an appraisal of diagnostic ratios in source recognition [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 2009 , **58**(5) : 752-760.
- [27] Hu N J , Shi X F , Liu J H , *et al.* Concentrations and possible sources of PAHs in sediments from Bohai Bay and adjacent shelf [J]. *Environmental Earth Sciences* , 2010 , **60**(8) : 1771-1782.
- [28] Men B , He M C , Tan L , *et al.* Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Daliao River Estuary of Liaodong Bay , Bohai Sea (China) [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 2009 , **58**(6) : 818-826.
- [29] Mai B X , Qi S H , Zeng E Y , *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao , China: assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis [J]. *Environmental Science & Technology* , 2003 , **37**(21) : 4855-4863.