

珠江下游至伶仃洋水体中多环芳烃的 相态分布和传输特征

押淼磊, 王新红, 吴玉玲, 李永玉

(厦门大学 近海海洋环境科学国家重点实验室 环境与生态学院 环境科学与工程系 福建 厦门 361102)

摘要:为了研究河口水体中多环芳烃(PAHs)的相态分布、传输特征及其变化趋势,本文沿珠江下游至河口对表层水体PAHs进行采样分析。结果显示,16种优控PAHs的总浓度为(17.50~168.35)ng/L,平均83.40 ng/L,其中溶解相为(3.76~83.60)ng/L,颗粒相为(1.59~84.75)ng/L。PAHs浓度自下游至伶仃洋有波动降低的趋势,该趋势受陆源的持续输入、浮游植物的吸附吸收以及海水的稀释作用等因素的共同影响;PAHs组成及两相分配的变化主要受控于输入特征、悬浮颗粒物和黑碳吸附以及盐析效应等环境因子。荧蒽和芘的分配系数 K_p 自珠江下游至伶仃洋的逐渐下降也说明了海水的稀释显著降低了悬浮颗粒物对PAHs的吸附。另外,特征化合物比值沿程的变化不仅指示了PAHs在广州段水体中较长的停留时间,也说明了虎门河口存在持续的PAHs输入。利用主因子分析和多元线性回归的方法,指示出煤和木材燃烧以及机动车排放是该区域表层水体PAHs污染的最主要来源,约贡献了80%的PAHs输入。

关键词:多环芳烃;珠江河口;相态分布;传输特征

中图分类号:X142;X55 文献标识码:A 文章编号:1007-6336(2014)04-0525-06

DOI:10.13634/j.cnki.mes.2014.04.006

Partitioning and transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in surface water from the downstream to Lingdingyang of Pearl River

YA Miao-lei, WANG Xin-hong, WU Yu-ling, LI Yong-yu

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Department of Environmental Science and Engineering, College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: In order to study the phase distribution, transport and variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), surface water samples were collected along the downstream to Lingdingyang of Pearl River. The total concentrations of 16 US EPA PAHs ranged from 17.50 ng/L to 168.35 ng/L with the average of 83.40 ng/L [dissolved phase: (3.76~83.60) ng/L, particle phase: (1.59~84.75) ng/L]. The declining trend of PAHs concentrations was showed from the downstream to Lingdingyang under the influence of the terrestrial continuous inputs, phytoplankton adsorption and seawater dilution. Variations of PAHs composition and partitioning were controlled by input pathway, adsorption of suspended particulate matters (SPM) and black carbons and the salting out effect. The partition coefficients of Fluo and Py decreased gradually indicated that the water dilution affected the adsorption of SPM to PAHs. In addition, the trend of Fluo/(Py + Fluo) suggested the longer retention time of PAHs in downstream of Pearl River and the continuous inputs of PAHs in Humen estuary. The principal factor analysis indicated the coal and wood combustion and vehicle emissions were the major sources of PAHs in the surface water, which contributed almost 80% of PAHs input.

收稿日期:2013-08-23, 修订日期:2013-12-03

基金项目:国家自然科学基金项目(41276066)

作者简介:押淼磊(1987-)男,河南许昌人,硕士,主要研究方向为持久性有机污染物的环境有机地球化学, E-mail: yamiao lei2006@126.com

通讯作者:王新红, E-mail: xhwang@xmu.edu.cn

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; Pearl River Estuary; phase distribution; transport

多环芳烃(PAHs)是一种广泛存在于环境中的持久性有机污染物,它可来源于火山喷发、森林火灾、石油泄漏和成岩作用等自然过程,然而在高工业化和城市化地区,这类化合物则主要由人为产生,如化石燃料和生物质等的不完全燃烧以及工业生产的排放^[1]。珠江三角洲是高强度人类开发的优势地带,原地生物产生的大量有机质、陆地径流以及人为活动产生的污染物输入并汇聚至河口区,从而导致其生态环境发生剧变;近几十年来随着人类开发活动的日益增加,其环境污染也越来越严重,人类生产活动和能源消耗是该区域PAHs人为输入的重要因子^[2]。另外,珠江河口是珠江流域与南海北部之间重要的物质交换界面,由珠江三角洲所排放的大部分污染物(80%以上)被带入伶仃洋珠江河口区^[3]。目前,针对珠江流域及河口的沉积物、水体和大气中PAHs相关的报道^[4-7],主要集中在对珠江三角洲各支流或河口PAHs的分布、来源和通量的研究,而对咸淡水混合区PAHs的输入特征、传输过程及其变化趋势的研究相对较少。珠江三角洲支流众多,周边地区人类活动强烈,污染来源复杂多样^[5,8],因此,研究珠江下游至河口PAHs的输入特征、相态分配及变化趋势,对揭示PAHs向海洋系统的传输特征具有重要意义。本文通过对珠江下游广州段至伶仃洋表层水体中PAHs的污染研究,以了解PAHs的浓度、组成和分配特征及影响其沿程变化的因素;分析河口水体中PAHs的相态分布、传输特征及其变化趋势;并用特征化合物比值法和主因子分析方法,对珠江下游至河口PAHs的污染来源以及输入特征进行探讨。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2008年1月沿珠江下游广州段至伶仃洋(广州前航道-狮子洋-虎门口-伶仃洋)采集表层水样品(图1)。水样置于依次用CH₂Cl₂、CH₃OH、超纯水清洗过的棕色广口瓶中,低温避光保存。样品采集后立即送回实验室分析,并做全程运输空白。

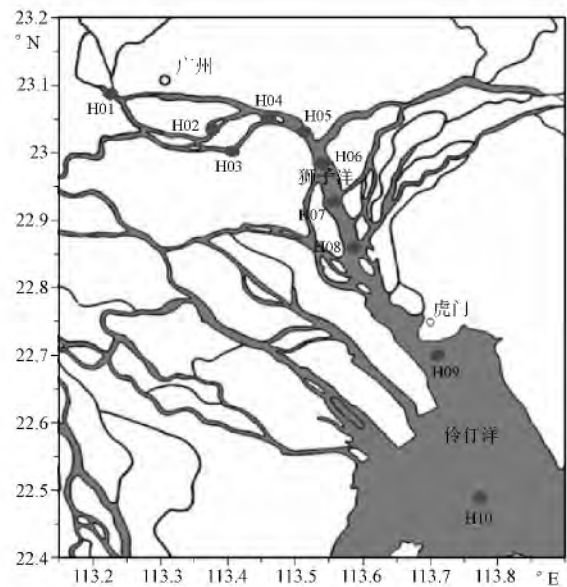


图1 珠江河口采样站位

Fig. 1 Sampling sites along the Pearl River Estuary

1.2 样品前处理与质控

水样的分析过程参考实验室已经建立的方法^[9]。水样经玻璃纤维滤膜(GF/F, 0.75 μm, 90 mm, Advantec)分离溶解相与颗粒相;溶解相水样采用固相萃取SPE柱(SUPELCLLEAN ENVI-18)富集,乙酸乙酯洗脱;颗粒相滤膜冷冻干燥后,用丙酮/正己烷混合溶剂超声萃取、硅胶/氧化铝柱净化分离,最终分别得到溶解相和颗粒相样品。采用GC-MSD对US-EPA优控的16种PAHs(萘,Na;芘烯,Ace;芘,Acen;芴,Flu;菲,Phen;蒽,An;荧蒽,Fluo;芘,Py;苯并[a]蒽,BaA;蒽,Chry;苯并[b]荧蒽,BbF;苯并[k]荧蒽,BkF;苯并[a,h]芘,BaP;茚并[1,2,3-c,d]芘,IP;二苯并[a,h]蒽,DBA;苯并[g,h,i]芘,BgP)进行检测,并用5种氘代PAHs内标物质校准定量,仪器条件参考文献^[9]。

将1 L超纯水、450℃下灼烧4 h的空白滤膜分别作为溶解相、颗粒相的实验室空白对照,分别按照溶解相、颗粒相样品的实验流程分析,评价实验过程中可能存在的人为或天然有机物污染。空白实验表明,在采样和前处理过程中有极微量的PAHs检出,但对定量研究和结果分析无影响。同时用加标回收率实验对分析过程进行质量控制。

实际样品分析采用内标法进行定量分析,测得溶解相和颗粒相 PAHs 各组分的加标回收率分别为 73.7% ~ 126.3% 和 59.6% ~ 134.4%。

2 结果与讨论

2.1 水体中 PAHs 的含量、组成和空间分布

珠江下游至伶仃洋表层水体中 16 种 PAHs 的总浓度为 (17.50 ~ 168.35) ng/L, 平均 83.40 ng/L。其中溶解相 PAHs 浓度为 (3.76 ~ 83.60) ng/L, 平均 37.46 ng/L, 以三环的 Flu、Phen 和四环的 Py 为主; 而颗粒相 PAHs 浓度为 (1.59 ~ 84.75) ng/L, 平均 45.55 ng/L, 以三环的 Phen 和四环的 Py 为主。在总 PAHs 中, 颗粒相所占比例为 37.20% ~ 83.40% (平均 56.23%), 溶解相比例为 16.60% ~ 62.80% (平均 43.77%)。与珠江河口的历史污染水平相比^[5-6, 10-11], 上世纪末, 珠江河口 PAHs 污染程度非常高, 达到微克级, 2003 年以来, 污染程度明显降低, 并基本维持在一定程度的污染水平; 与国内其它河口相比^[13-14], 珠江口受 PAHs 的污染程度相对较小, 但是与台湾海峡^[9]、新加坡^[15] 和地中海近海^[16] 等相对开阔的海域, 特别是与南极格陵兰入海口^[17] 等受人类直接影响较小的水域相比, 仍存在较高水平的 PAHs 污染。

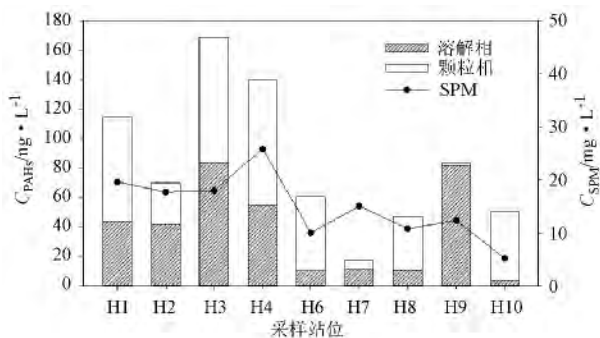


图2 溶解相和颗粒相 PAHs 与 SPM 浓度变化趋势
(H5 站位颗粒相样品丢失, 故无有效数据)

Fig. 2 Concentration trends of dissolved PAHs, particulate PAHs and SPM along the Pearl River Estuary

从整体空间上来看, 自珠江下游至伶仃洋, PAHs 的总浓度呈现波动降低的趋势(图2), 一方面可以归结于大颗粒物质在伶仃洋内的不断沉降而引起较高的 PAHs 沉降通量, 另一方面海洋冲淡水的稀释作用也是引起这种 PAHs 分布和分配特征的主要因素之一。其中水体中 PAHs 的高值出现在广州前航道的 H3 和 H4 站位, 此处是珠江

众多支流的交汇处, 存在城市各种污染源的汇合。在河口, 位于狮子洋的 H8 站位与伶仃洋的 H10 站位, 均表现出颗粒相 PAHs 浓度不同程度的升高; 而位于虎门口的 H9 站位则表现为溶解相 PAHs 浓度的升高, 这是由于河口沉积物再悬浮携带了大量的溶解有机质^[9, 18], 使得占优势组分的 Phen 主要分配在了有机质中而进入溶解相。另外, 在溶解相中, 广州前航段 H1 ~ H5 站位 PAHs 以 Phen 为主要组分, 占总 PAHs 的 45.60% ~ 78.09%, 而狮子洋则以 Flu、Fluo 和 Py 为主, 所占比例大于 90%, 且狮子洋各站位组成较为一致; 而在颗粒相中, 狮子洋及其下游 Flu 和 Phen 的比例要高于广州前航段, 已有研究表明, 浮游植物具有“生物泵”的作用, 能将大气中的挥发性 PAHs (特别是 Phen) “泵”入到悬浮颗粒物中^[19], 因而浮游生物的吸附能够造成颗粒物中低环数 PAHs 含量的增加。

2.2 PAHs 在两相间分配及其影响因素

水体中 PAHs 的分配受颗粒物浓度的影响较大, 并且 PAHs 等疏水性有机污染物在两相间的吸附和解吸行为很大程度上受控于其在颗粒有机物和溶解有机物之间的相互作用^[20]。为了预测疏水性有机物在河口和近岸环境中的迁移和归宿, 颗粒物-水分配系数 K_p 广泛地应用于各种生物地球化学模型中 ($K_p = C_p/C_w$)^[9]。在本文中, 2、3 环 PAHs, 特别是 Na、Acen 和 Flu 的分配系数 K_p 与 SPM 呈现出显著的负相关关系 (Na, Acen: $p < 0.05$; Flu: $p < 0.001$), 原因是 SPM 的增多导致胶体形态的溶解有机质增加, 从而表现出溶解相 PAHs 浓度增加, 这也印证了“颗粒物浓度效应”对 PAHs 两相分配的影响^[9]; 然而, 这种趋势并未在其他中高环数的 PAHs 中发现, 这是由于颗粒相中黑碳类等聚合态有机质对 PAHs 的结合程度明显强于自然有机质, 这类有机质主要来源于各种人类活动, 如植物和化石燃料的不完全燃烧等, 而这类物质不完全燃烧产生的 PAHs 主要为中高环化合物^[21], 因此由于颗粒相中黑碳对中高环 PAHs 的强吸附作用, 使其在两相间中的吸附和解吸动力过程受阻^[18], 故中高环 PAHs 并不表现出“颗粒物浓度效应”。同时, 分析盐度与 K_p 的相关性, 发现盐度与 Na、Acen、Flu 的 K_p 呈现不同程度的正相关性 ($p < 0.05$), 这进一步表明海水对低分子量的 PAHs 具有显著的“盐析效应”, 表现

为 PAHs 溶解度降低,使得 PAHs 更易吸附到悬浮颗粒物上,并垂直沉降到表层沉积物中^[18,21]。

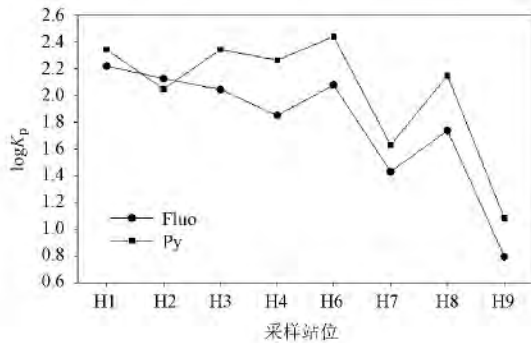


图3 Fluo和Py的logK_p值随站点的变化趋势

Fig. 3 Variation trend of log K_p-(Fluo and Py) with the sites

PAHs在两相中的分配系数(logK_p)的变化也能反映PAHs在迁移过程中分配特征的变化。图3是珠江下游-狮子洋-伶仃洋水体中PAHs的logK_p值的沿程变化,PAHs的logK_p值一般是沿程递减,H4和H7号站点出现局部谷值,这表明沿程水体中颗粒物对PAHs的富集能力不断减弱,悬浮颗粒物浓度的逐渐降低是其减弱的主要原因;其中H6和H8号站存在颗粒物对PAHs的局部富集现象,而该站点SPM的浓度并不高,说明这两个区域有较明显的黑碳型PAHs的输入,即存在工业源排放^[18,22]。

2.3 PAHs来源和传输特征

环境中PAHs的来源比较复杂,不同成因的PAHs具有结构和组分差异,因此PAHs的组分特征可以作为区分污染来源的依据之一^[8]。本文中2~3环的PAHs比例均高于4~6环PAHs,平均占总PAHs量的60%,表明石油类产品的输入或燃料的不完全燃烧可能是PAHs的主要来源之一^[23]。另外,PAHs同分异构体的比值,如An/(Phen+An)、Fluo/(Fluo+Py)等,被广泛用于判断PAHs在海洋及河口环境中PAHs的来源^[1,24]。本研究中,水体PAHs的An/(Phen+An)比值小于0.1,Fluo/(Py+Fluo)比值小于0.4,这种比值特征指示了本研究区域水体表层PAHs主要来源于汽车尾气的输入或石油的溢露和燃烧^[1],由于珠江下游及伶仃洋区域复杂的排放源特征,煤炭、焦炉、生物质等的燃烧排放贡献也不能忽视。

结合主成分分析(PCA)和多元线性回归法(MLR)这一统计学手段,不仅能够较为准确地推测PAHs的可能来源,也可以准确地给出不同来

源的相对贡献率^[5,25]。本文对检出的PAHs进行主成分分析解析出4种主因子,其方差贡献率分别为42.1%、21.3%、14.3%和12.8%;其中主因子1主要负荷An、Phen、Fluo、Py和Acen,煤和木材燃烧是生成这些化合物的主要来源^[26];主因子2负荷的优势组分BbF和IP等高分子量的PAHs主要代表了汽油的不完全燃烧^[27];主因子3负荷的Flu和Ace是焦炉燃烧源的特征^[28];而主因子4所负荷的高BkF含量水平则是柴油动力燃烧的重要指示^[29]。由多元线性回归分析可知,煤和木材燃烧、焦炭燃烧、汽油及柴油不完全燃烧四种PAHs源的相对贡献分别为60.8%、19.9%、14.5%和4.8%。煤和木材燃烧为PAHs的第一排放源,其贡献比例显著大于zhang等的研究结果^[5]。zhang等的采样时间为夏季,而本文中冬季北方地区燃煤供暖排放的大量PAHs在西北季风传输下会对珠江地区产生直接的影响,这是造成PAHs污染特征季节差异的主要原因之一^[30];另外由于本研究忽略石油泄漏以及自然源的贡献,亦使得不同类型来源的贡献量相较文献存在差异,但是依然能判断出主次PAHs来源的贡献。

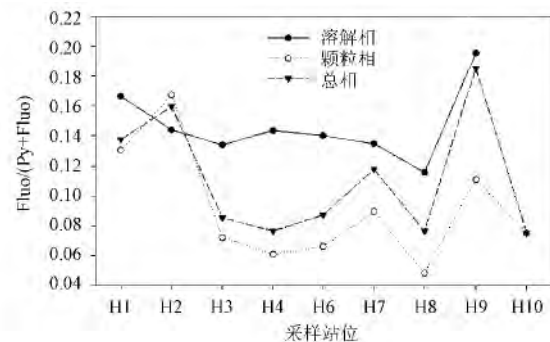


图4 Fluo/(Py+Fluo)比值随采样站点的变化趋势

Fig. 4 Variation trend of Fluo/(Py+Fluo) with the sites

受河口动力条件的影响,污染物在河口水体中的迁移时间长短亦有较大差异。因此,利用Py相对Fluo易于光化学反应而在水环境中相对容易降解的特点,通过对Fluo/(Py+Fluo)比值进行跟踪来判别PAHs污染物在河口水体中的迁移时间,或者判别在河口水体中的滞留时间的长短^[31]。如图4中所示,广州前航段的H1和H2站位的Fluo/(Py+Fluo)明显高于其他区域,表明PAHs污染物在广州前航段水体中经历了较长时间的往复运输和迁移过程,在水体中的迁移时间

较长。从1月(枯水期)的水动力条件来看,首先是由于广州前航道位于珠江虎门潮汐水道上游,受潮汐顶托作用及潮流的往复搬运的影响比狮子洋更为明显,故广州前航道水体中污染物的迁移时间较狮子洋长;其次,虎门河口处虽然有较好的水动力条件,但是附近火力发电厂等工业生产废水和废气造成 PAHs 的不断输入可改变 PAHs 的组成,从而改变 $Fluo/(Py + Fluo)$ 的沿程变化,这也使得 H9 站位的 $Fluo/(Py + Fluo)$ 的比值明显大于附近站位。另外,颗粒相与总相 $Fluo/(Py + Fluo)$ 的比值表现出显著的一致性,说明颗粒物在污染物从下游至河口的迁移过程中起着重要的作用。总之,受水动力条件以及 PAHs 的持续输入等因素的作用, $Fluo/(Py + Fluo)$ 的比值并未随化合物的降解而逐渐减小,而是表现出局部站位较高的 $Fluo/(Py + Fluo)$ 比值。

3 结 论

珠江下游至伶仃洋水体中 PAHs 的总浓度为 (17.50 ~ 168.35) ng/L,平均 83.40 ng/L,其污染程度明显低于历史水平,但仍相对高于部分国外其他河口及近海区域。煤和木材燃烧以及机动车排放是该区域表层水体 PAHs 污染的最主要来源,约贡献了 80% 的 PAHs 输入。在陆源的持续输入、浮游植物的吸附以及海水的稀释作用等因素的共同影响下,PAHs 的浓度自下游至伶仃洋有显著降低的趋势; $Fluo/(Py + Fluo)$ 比值沿程的变化不仅指示了 PAHs 在广州段水体中较长的停留时间,也暗示了虎门河口存在持续的 PAHs 输入。PAHs 的组成及两相分配受输入特征、悬浮颗粒物和黑碳吸附以及盐析效应等的共同影响。 $Fluo$ 和 Py 的分配系数 K_p 自珠江下游至伶仃洋逐渐下降也指示了海水的稀释显著降低了颗粒相上吸附的 PAHs 的量。

参考文献:

- [1] TOBISZEWSKI M, NAMIEŚNIK J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 162: 110-119.
- [2] ZHANG K, WANG J Z, LIANG B, et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of a highly urbanized river system with special reference to energy consumption patterns [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(6): 1510-1515.
- [3] LUO X J, MAI B X, YANG Q S, et al. Distribution and partition of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water of the Pearl River Estuary, South China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 145(1/2/3): 427-436.
- [4] CHEN H Y, TENG Y G, WANG J S, et al. Source apportionment of sediment PAHs in the Pearl River Delta region (China) using nonnegative matrix factorization analysis with effective weighted variance solution [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 444: 401-408.
- [5] ZHANG K, LIANG B, WANG J Z, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream riverine runoff of the Pearl River Delta, China: An assessment of regional input sources [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 167: 78-84.
- [6] 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 and Technology*, 2007, 41(16): 5614-5619.
- [7] 刘国卿, 张干, 李军, 等. 珠江口及南海近海海域大气多环芳烃分布特征 [J]. *海洋环境科学*, 2009, 28(5): 531-538.
- [8] 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 and Technology*, 2003, 37(21): 4855-4863.
- [9] WU Y L, WANG X H, LI Y Y, et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 63(5): 459-463.
- [10] WANG J Z, NIE Y F, LUO X L, et al. Occurrence and phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the Pearl River Delta, China [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2008, 57(6/7/8/9/10/11/12): 767-774.
- [11] DENG H M, PENG P A, HUANG W L, et al. Distribution and loadings of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xijiang River in Guangdong, South China [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(8): 1401-1411.
- [12] QIU Y W, ZHANG G, LIU G Q, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, 83(1): 60-66.
- [13] WANG L L, YANG Z F, NIU J F, et al. Characterization, ecological risk assessment and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in water column of the Yellow River Delta, one of the most plenty biodiversity zones in the world [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1): 460-465.
- [14] 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.
- [15] LIM L, WURL O, KARUPPIAH S, et al. Atmospheric wet deposition of PAHs to the sea-surface microlayer [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 54(8): 1212-1219.

- [16] GUIGUE C, TEDETTI M, GIORGI S, et al. Occurrence and distribution of hydrocarbons in the surface microlayer and sub-surface water from the urban coastal marine area off Marseilles, Northwestern Mediterranean Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(12): 2741-2752.
- [17] STORTINI A, MARTELLINI T, DEL BUBBA M, et al. n-Alkanes, PAHs and surfactants in the sea surface microlayer and sea water samples of the Gerlache Inlet Sea (Antarctica) [J]. *Microchemical Journal*, 2009, 92(1): 37-43.
- [18] 罗孝俊, 陈社军, 余梅, 等. 多环芳烃在珠江口表层水体中的分布与分配 [J]. *环境科学*, 2008, 29(9): 2385-2391.
- [19] LOHMANN R, GIOIA R, JONES K C, et al. Organochlorine pesticides and PAHs in the surface water and atmosphere of the North Atlantic and Arctic Ocean [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(15): 5633-5639.
- [20] 孟丽红, 夏星辉, 余晖, 等. 多环芳烃在黄河水体颗粒物上的表面吸附和分配作用特征 [J]. *环境科学*, 2006, 27(5): 892-897.
- [21] 欧冬妮. 长江口滨岸多环芳烃(PAHs)多相分布特征与源解析研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2007.
- [22] LIU K, DICKHUT R M. Surface microlayer enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in southern Chesapeake Bay [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(10): 2777-2781.
- [23] 张耀丹, 田胜艳, 刘宪斌, 等. 渤海西北部海域表层水体中PAHs的分布、来源及风险评价 [J]. *海洋与湖沼*, 2013, 44(1): 255-261.
- [24] 李恭臣, 夏星辉, 王然, 等. 黄河中下游水体中多环芳烃的分布及来源 [J]. *环境科学*, 2006, 27(9): 1739-1743.
- [25] KATSOYIANNIS A, SWEETMAN A J, JONES K C. PAHs molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(20): 8897-8908.
- [26] LARSEN R K, BAKER J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(9): 1873-1881.
- [27] LI W H, TIAN Y Z, SHI G L, et al. Concentrations and sources of PAHs in surface sediments of the Fenhe reservoir and watershed, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 75(1): 198-206.
- [28] 钱冉冉, 闫景明, 吴水平, 等. 厦门市冬春季雾霾期间大气PM₁₀中多环芳烃的污染特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2012, 33(9): 2939-2945.
- [29] SOFOWOTE U M, MCCARRY B E, MARVIN C H. Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(16): 6007-6014.
- [30] 孙艳, 王震, 马新东, 等. 北黄海大气多环芳烃干沉降通量研究 [J]. *海洋环境科学*, 2011, 30(4): 499-503.
- [31] LU G N, DANG Z, TAO X Q, et al. QSPR study on direct photolysis half-lives of PAHs in water surface. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* [J]. 2005, 4(3): 811-822.

(上接第513页)

- [25] 刘红, 何青. 长江口表层沉积物分布特征及动力响应 [J]. *地理学报*, 2007, 62(1): 81-92.
- [26] 郭志刚, 杨作升. 东海中陆架泥质区及其周边表层沉积物碳的分布与固碳能力的研究 [J]. *海洋与湖沼*, 1999, 30(4): 421-426.
- [27] HEDGES J I, KEIL R G, BENNER R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(5/6): 195-212.
- [28] GONI M A, KATHLEEN C, RUTTENBERG, et al. Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the Gulf of Mexico [J]. *Nature*, 1997, 389: 275-278.
- [29] TAREQ S M, TANAKA N, OHTA K. Biomarker signature in tropical wetland: lignin phenol vegetation index (LPVI) and its implications for reconstructing the paleoenvironment [J]. *Science of The Total Environment*, 2004, 324(1/2/3): 91-103.
- [30] GONI M A. Record of terrestrial organic matter composition in Amazon fan sediments [J]. *Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 1997, 155: 519-530.
- [31] HUANG Y, FREEMAN K H, EGLITONG T I, et al. $\delta^{13}C$ analyses of individual lignin phenols in Quaternary lake sediments: A novel proxy for deciphering past terrestrial vegetation changes [J]. *Geology*, 1999, 27(5): 471.
- [32] HEDGES J I, PARKER P L. Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(9): 1019-1029.
- [33] GORDON E S, GONI M A. Controls on the distribution and accumulation of terrigenous organic matter in sediments from the Mississippi and Atchafalaya River margin [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 92(1/2/3/4): 331-352.