陈志强,赵利容,刘贝贝,等. 湛江湾柱状沉积物 n-alkanes 和 PAHs 组合分子特征及其环境指示作用[J]. 海洋学报,2016,38(8):115—123,doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2016.08.012

Chen Zhiqiang, Zhao Lirong, Liu Beibei, et al. The molecular characteristic of n-alkanes and PAHs in core sediments of Zhanjiang Bay and its environmental indication significance[J]. Haiyang Xuebao, 2016, 38(8): 115—123, doi: 10.3969/j.issn.0253-4193.2016.08.012

# 湛江湾柱状沉积物 n-alkanes 和 PAHs 组合分子特征及其环境指示作用

陈志强[1],赵利容[1*],刘贝贝[2],孙省利[1]

(1. 广东海洋大学 海洋资源与环境监测中心,广东 湛江 524088;2. 广东省海洋发展规划研究中心,广东 广州 510220)

**摘要:** 本文对湛江湾湾内、湾口和湾外柱状沉积物 n-alkanes 和 PAHs 的空间分布、成分谱特征和排放源进行调查分析。结果表明:(1)n-alkanes 和 PAHs 的空间分布一致,浓度水平由高到低依次为:湾内、湾口、湾外,垂直变化不明显;(2)n-alkanes 和 PAHs 的成分谱和 L/H、CPI、Ant/(Ant+Phe)、Flu/(Flu+Pyr)、BaA/(BaA+Chry)、IP/(IP+BghiP)等特征参数比值以及主成分分析结果表明 $C_{25}$～$C_{35}$ 高碳数 n-alkanes 的高等植物贡献具有绝对优势,$C_{14}$～$C_{24}$ 中低碳数的 n-alkanes 和 PAHs 则有共同的石油、化石燃料燃烧和生物质燃烧等人为源;(3)$C_{14}$～$C_{24}$ 中低碳 n-alkanes 与 PAHs 的源解析结果相同,其线性相关系数在 0.67 以上,表明两者具有较好的相关性,但两者之间的定量关系还需进一步的研究。本研究表明 n-alkanes 和 PAHs 对人为源的指示具有一致性,两者具有良好的相关性,能够较好地反映城市的社会经济状况,在进一步的研究中可以建立两者之间的定量关系并形成新的参数,提高人为源解析结果的准确性,深入反映人类活动对海洋环境的影响。

**关键词:** 柱状沉积物;n-alkanes;PAHs;分子特征;环境指示

**中图分类号:** P736.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-4193(2016)08-0115-09

## 1 引言

改革开放以来我国城市,特别是沿海城市的社会经济持续高速发展给海洋环境带来巨大压力,海洋环境的污染和破坏严重制约了城市未来的发展。柱状沉积物能够反映海洋环境的历史变迁,其分子生物标志物研究对揭示沉积物有机质来源、环境污染,进而探讨人类活动对环境的影响及其变化过程有着重要的科学意义和应用价值[1]。饱和正构烷烃(n-alkanes)和多环芳烃(PAHs)是地球化学研究中重要的分子生物标志物,许多学者将 n-alkanes 和 PAHs 等标志物结合起来一起用于判定海洋沉积物中有机质的来源及评价人为活动影响[2—4]。本研究对湛江湾柱状沉积物的 n-alkanes 和 PAHs 进行研究,通过其物源的分析探讨城市发展对海洋环境的影响。

## 2 材料与方法

### 2.1 研究区域概况

湛江港湾是我国大陆通向中东、欧洲、非洲和大洋洲航程最短的港口和西南沿海港口中唯一的亿吨

**收稿日期:** 2015-12-10;**修订日期:** 2016-02-19。

**基金项目:** 海洋公益性行业科研专项经费项目(201505027-1)。

**作者简介:** 陈志强(1990—)男,广东省东莞市人,主要从事海洋有机化学的研究。E-mail:dgchenzhi@163.com

* **通信作者:** 赵利容,讲师,主要从事海洋有机化学的研究。E-mail:zlrsms@163.com

大港，集临港工业园、集装箱码头、原油码头、矿石码头、深水航道于一体。近年来，湛江市城市发展快速，产业结构也发生了巨大变化，从单一的港口型经济发展成为集港口、工业、渔业等多产业共同发展。然而，社会经济的发展对湛江港湾的海洋环境也造成了巨大压力。

### 2.2 采样站位布设与样品采集

2014 年 1 月在湛江湾海域布设 3 个站点(图 1)，分别代表湾外、湾口和湾内，柱状样采集长度分别为 60 cm(S01)，55 cm(S02)和 65 cm(S03)，每条柱状样以 5 cm 间隔为一个样品。

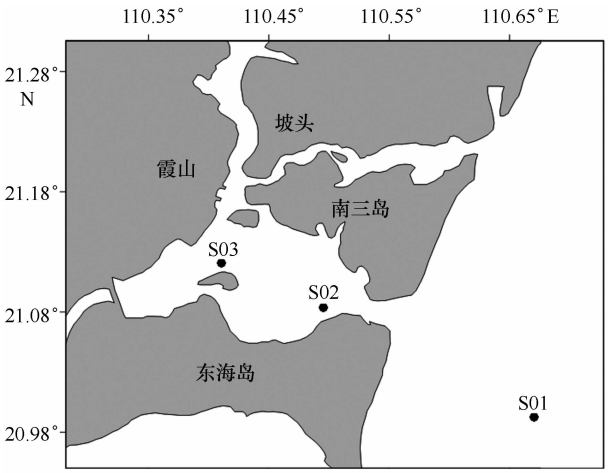


图 1 采样站位

Fig1 The map of sampling sites

### 2.3 分析方法

称取约 10 g(精确到 0.01 g)样品于微波萃取仪(美国 CEM 公司 MARS)中，30 mL 正己烷∶丙酮(1∶1，体积比)溶剂萃取，硅胶柱分离净化烷烃组分和芳烃组分。气相色谱串联质谱仪(TRACE GC ULTRA & TSQ QUANTUM XLS)，TR－1MS 色谱柱，进样口温度 290℃，接口温度 290℃，EI 源，70 eV。n-alkanes 测试为 SIM 扫描，初始温度 40℃，10℃/min 升至 280℃，保持 30 min；PAHs 为 SRM 扫描，初始温度 50℃，5℃/min 升至 200℃，再以 8℃/min 升至 300℃，保持 5 min。

PAHs 标准品：萘(Nap)、苊烯(Acy)、苊(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、䓛(Chry)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1，2，3，c，d]芘(IP)、二苯[a，h]蒽(DahA)、苯并[g，h，i]苝(BghiP)。

n-alkanes 标准品：$nC_8$ ～ $nC_{40}$、Pristane(Pr)、Phytane(Ph)。

### 2.4 质量保证与质量控制

分析过程中采用方法空白、空白加标、基质加标，平行样品等方法进行质量控制，苊－$D_{10}$、菲－$D_{10}$、䓛－$D_{12}$和芘－$D_{12}$作为 n-alkanes 和 PAHs 的回收率指示剂，回收率为 60%～110%，内标法定量，n-alkanes 和 PAHs 定量结果经回收率校正。

## 3 结果与讨论

### 3.1 n-alkanes 和 PAHs 的空间分布

湛江湾柱状沉积物 n-alkanes 的碳数分布为 $C_{14}$～$C_{35}$，由于萘的挥发性强，回收率低，本文仅对 15 种 PAHs 进行讨论，S01、S02 和 S03 柱状沉积物各深度∑n-alkanes 和∑PAHs 浓度水平的统计见表 1。S01、S02 和 S03 站位∑n-alkanes 的平均值分别为(1 167±142)ng/g、(1 734±180)ng/g 和(2 066±623)ng/g，相对标准偏差分别为 12%、10%和 30%；∑PAHs 平均值分别为(37.94±11.02)ng/g、(132.72±27.69) ng/g 和(161.98±92.40)ng/g，相对标准偏差分别为 29%、21%和 50%。平面分布上，n-alkanes 和 PAHs 的浓度呈现 S01＜S02＜S03，即湾外、湾口、湾内依次升高的趋势。∑n-alkanes 和∑PAHs 的垂直分布特征相似(图 2)。S01 站位的 n-alkanes 和 PAHs 浓度特征在不同的层次中均为最低，变化最为稳定；而 S03 站位的最高，变化最大，并有增长的趋势。

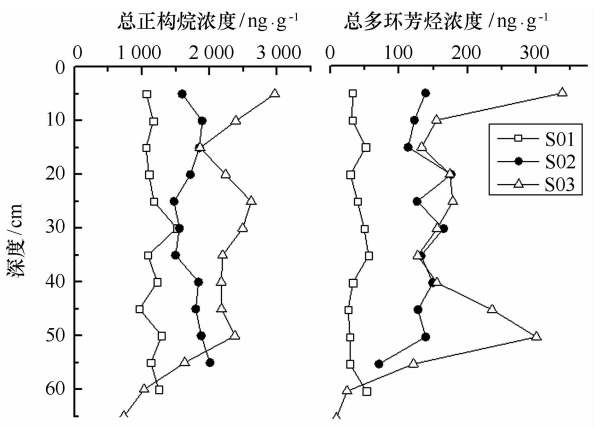


图 2 柱状沉积物中∑n-alkanes 和∑PAHs 的垂直分布特征

Fig. 2 The vertical distribution characteristic of ∑n-alkanes 和∑PAHs in the core sediments

研究指出[5－7]海洋沉积物中 n-alkanes 主要为自然排放，近岸会受到人类活动的影响；而 PAHs 主要

是人为源排放。本结果表明湛江湾已受到人类活动的影响,沉积物中 n-alkanes 和 PAHs 的空间分布特征与人类活动的影响程度有关。S03 站位位于湛江港区,人类活动影响较大,是陆域排污和港口排污的混合区,加之水体交换弱,此站位表现出较高含量的 n-alkanes 和 PAHs,垂直变化相对明显。S01 站位位于湾外,受到人类活动的影响小,水动力强,污染物容易扩散。因此,n-alkanes 和 PAHs 的含量较低,特别是主要来自人类活动排放的 PAHs,总含量平均值仅有 37.94 ng/g。

**表 1　湛江湾柱状沉积物各深度∑n-alkanes 和∑PAHs 浓度统计表**

**Tab. 1　The concentrations of ∑n-alkanes 和∑PAHs in 3 core sediments**

| 站位 | 柱长/cm | 样品数 | ∑n-alkanes | | | ∑PAHs | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 浓度范围 /ng·g$^{-1}$ | 平均值 /ng·g$^{-1}$ | 相对标准偏差 | 浓度范围 /ng·g$^{-1}$ | 平均值 /ng·g$^{-1}$ | 相对标准偏差 |
| S01(湾外) | 60 | 12 | 958～1 513 | 1 167 | 12% | 28.38～55.50 | 37.94 | 29% |
| S02(湾口) | 55 | 11 | 1 473～2 006 | 1 734 | 10% | 70.76～176.12 | 132.72 | 21% |
| S03(湾内) | 65 | 13 | 729～2 965 | 2 066 | 30% | 8.55～338.03 | 161.98 | 50% |

### 3.2　n-alkanes 和 PAHs 的成分谱

图 3 为 S01、S02 和 S03 站位各深度 n-alkanes 中 $C_{14}$～$C_{35}$ 的平均值。3 个站位 n-alkanes 的成分谱相似,均呈现双峰型模式,其中前锋群为 $C_{14}$～$C_{21}$,$C_{16}$ 为主峰碳,具有偶数碳优势;后峰群为 $C_{25}$～$C_{35}$,主峰碳为 $C_{31}$,具有奇数碳优势。Gao 等人认为呈偶数碳优势的低分子量 n-alkanes(小于 $C_{20}$)主要来自人类活动排放,大于 $C_{20}$ 的 n-alkanes 来自高等植物腊质的贡献[8]。本研究中 n-alkanes 的双峰模式表明湛江湾沉积物 n-alkanes 为人类活动和高等植物的共同输入。

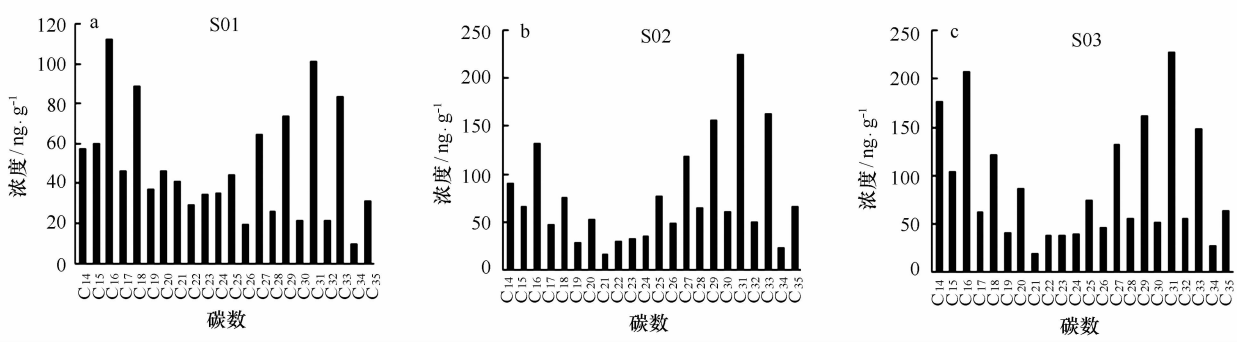


图 3　S01、S02 和 S03 站位 n-alkanes 的平均浓度分布

Fig. 3　The average concentrations of n-alkanes in three stations

图 4a 为 S01、S02 和 S03 站位柱状沉积物 15 种 PAHs 浓度水平的平均值,3 个站位均以菲、荧蒽、芘、苯并[b]荧蒽为主,其总量分别占∑PAHs 的 57%(S01)、56%(S02)和 57%(S03)。图 4b 为 S01、S02 和 S03 站位 3～6 环 PAHs 的比例构成图,3～4 环 PAHs 所占比例按 S01、S02、S03 的顺序依次递增,6 环 PAHs 比例则依次递减;S01 和 S02 站位 5 环 PAHs 比例相当,为 27.6%和 27.7%,S03 站位为 23.7%。研究表明,3～4 环 PAHs 为石油、煤和生物质燃烧,5～6 环为石油燃烧产物[9—11]。因此 3～6 环 PAHs 的比例特征体现了湛江以石化产业、港口经济,煤为主要能源的特点。

### 3.3　n-alkanes 的特征参数比值

碳优指数 CPI 用来指示植物蜡质和化石燃料相对贡献的大小,植物排放等自然源产生的 n-alkanes 的 CPI 值远大于 1(通常大于 5),而 CPI 越接近于 1 表明 n-alkanes 主要由人类活动,如化石燃烧燃烧、石油污染等人为源排放[12—13]。S01、S02 和 S03 站位

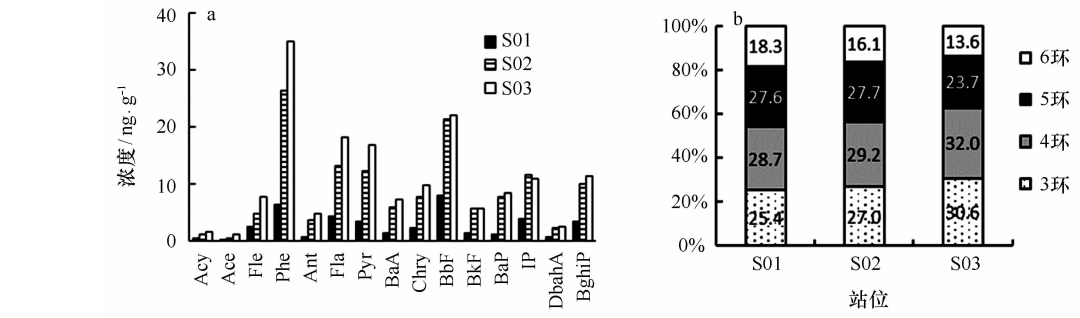


图 4 S01、S02 和 S03 站位 PAHs 的平均浓度和 3～6 环 PAHs 比例图

Fig. 4 The average contents of 15 PAHs and proportional graph of 3 to 6 rings PAHs in 3 core sediments

CPI 平均值分别为 1.36、1.57 和 1.23，表明湛江湾沉积物 n-alkanes 具有高等植物和化石燃料燃烧的双重来源。CPI 可细分为 CPI2（$C_{15}$～$C_{21}$）和 CPI3（$C_{25}$～$C_{35}$），其中 CPI2 用于指示人为源成因，该值小于或接近 1 表示石油烃的贡献，图 5 为 S01、S02 和 S03 站位各深度 CPI2、CPI3、L/H、∑n-alkanes/C16、Pr/Ph 比值的垂直分布图。S01、S02 和 S03 站位的 CPI2 均小于 1，平均值分别 0.64、0.51 和 0.44，表明 3 个站位均受到人类活动的影响，可能存在石油烃或石化燃料燃烧的贡献，且与 n-alkanes 的成分谱和含量特征相符。S01、S02 和 S03 站位的 CPI3 均大于 1，表明有高等植物的输入。

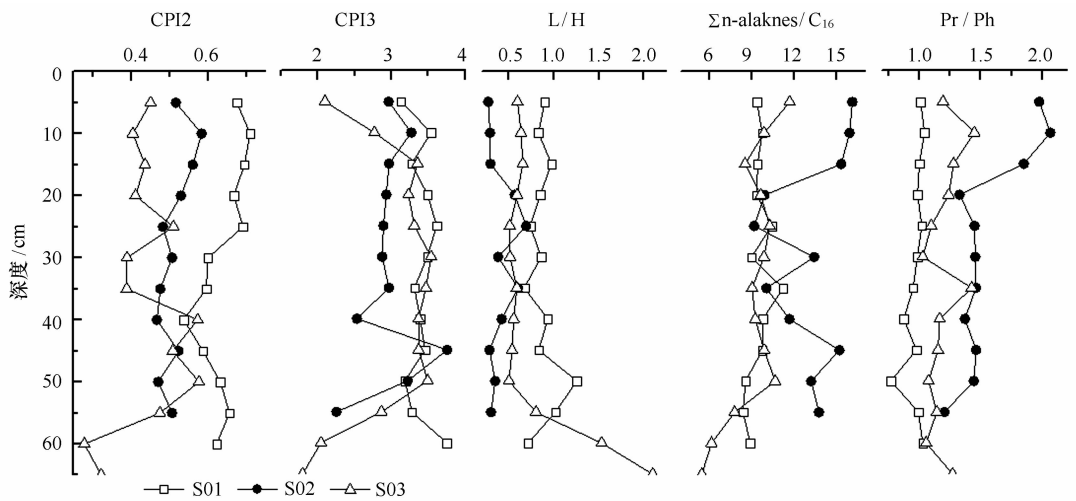


图 5 沉积物 n-alkanes 中 CPI2，CPI3，L/H，∑n-alkanes/$C_{16}$，Pr/Ph 值的垂直分布

Fig. 5 The vertical distribution diagram of CPI2，CPI3，L/H，∑n-alaknes/$C_{16}$，Pr/Ph in sediments

刘刚等[14—15]研究中指出，稻草、麦草、秸杆燃烧烟尘也体现出高等植物 n-alkanes 特点，如稻草的明火和闷火燃烧烟尘中 n-alkanes 碳数分布范围为 $C_{14}$～$C_{35}$，呈以 $C_{29}$ 或 $C_{31}$ 为主峰的单峰型分布，碳数在 $C_{27}$ 以上的 n-alkanes 具有明显的奇碳数优势，其平均 CPI 分别是 1.5 和 1.9，与本研究中 CPI 值相近。湛江是广东省农业大市，主要的粮食作物是稻谷，一年 2 季，秸杆、木材等生物质燃烧在广大农村较为普遍，因此生物质燃烧对湛江湾沉积物 n-alkanes 具有一定的贡献。

轻、重正构烷烃比值 L/H<1 代表高等植物和海洋生物的相对贡献，其比值接近于 1 暗示着以石油源和浮游生物为主，大于 2 则意味着新鲜石油的污染[16]。$C_{16}$ 是石油烃的特征组分之一，可标记石油烃在海洋沉积物中的存在，∑n-alkanes/$C_{16}$ 指数可作为石油污染的重要依据，∑n-alkanes/$C_{16}$ 的高比值（大于 50）指示的是生物来源，低值（小于 30）则说明以石油输入为主[17—21]。S01、S02 和 S03 站位 L/H 值的平均值分别为 0.83、0.44 和 0.88，表明 S01 和 S03 站位存在石油、海洋动物和高等植物的共同贡献，S02 站位

主要是高等植物的贡献。S01、S02 和 S03 站位 $\sum$n-alkanes/$C_{16}$ 的平均值分别为 9.8、13.6 和 9.4,表征沉积物受石油烃的污染,其中 S01 和 S03 站位石油烃的贡献更大。

Pr/Ph 值表征沉积物的氧化还原环境,其值接近 1,表征存在石油输入[22]。S01、S02 和 S03 站位 Pr/Ph 值的平均值分别为 1.0、1.6 和 1.2,表明湛江湾沉积物存在石油输入,其中 S01 和 S03 站位石油输入的贡献更大。

### 3.4　PAHs 的特征比值

不同源产生的 PAHs 有不同的特征,Ant/(Ant+Phe)、Flu/(Flu+Pyr)、BaA/(BaA+Chry)和 IP/(IP+BghiP)常用以解析 PAHs 的源。特征参数比值对源的指示意义见表 2,S01、S02 和 S03 站位各深度沉积物 4 种特征比值见图 6。

**表 2　PAHs 各类源的特征比值[23]**

**Tab. 2　The characteristic value of PAHs sources**

| | 石油源 | 石油燃烧 | 煤和生物质燃烧 |
|---|---|---|---|
| Flu/(Flu+Pyr) | <0.4 | 0.4～0.5 | >0.5 |
| IP/(IP+BghiP) | <0.2 | 0.2～0.5 | >0.5 |
| Ant/(Ant+Phe) | <0.1 | >0.1(燃烧源) | |
| BaA/(BaA+Chry) | <0.2 | 0.2～0.35 | >0.35(燃烧源) |
| | | (石油和燃烧混合源) | |

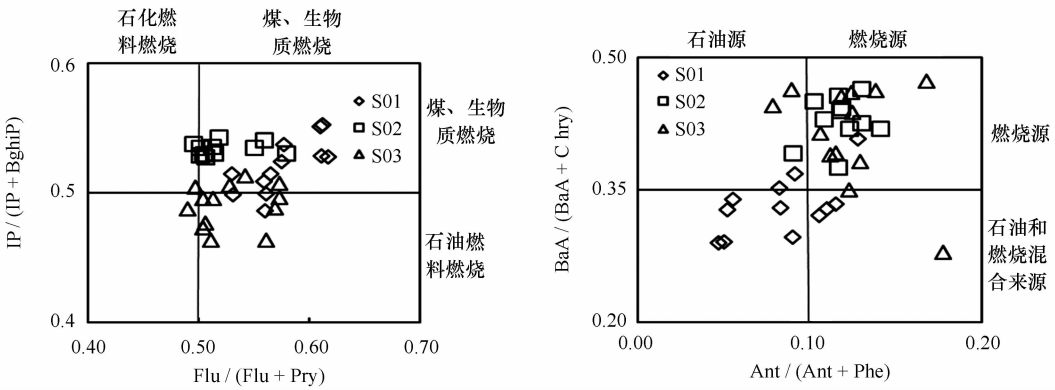


图 6　沉积物中 PAHs 中 Ant/(Ant+Phe)、Flu/(Flu+Pyr)、BaA/(BaA+Chry)、IP/(IP+BghiP)的特征比值

Fig. 6　The ratios of Ant/(Ant+Phe), Flu/(Flu+Pyr), BaA/(BaA+Chry), IP/(IP+BghiP) in sediment PAHs

除个别深度外,S01、S02 和 S03 站位各深度 PAHs 特征比值比较接近。S02 和 S03 站位各深度 Ant/(Ant+Phe)>0.1 和 BaA/(BaA+Chry)>0.35,表明沉积物主要来自燃烧源,而 S01 站位 Ant/(Ant+Phe)<0.1 和 BaA/(BaA+Chry)<0.35,表明其来自石油和燃烧混合源。S01 和 S02 站位 Flu/(Flu+Pyr) >0.5,IP/(IP+BghiP)>0.5,表明湛江湾湾外和湾口主要是煤和生物质燃烧的贡献;S03 站位 Flu/(Flu+Pyr) >0.5,IP/(IP+BghiP)<0.5,表明石油燃烧、煤和生物质燃烧的共同贡献。

PAHs 的特征比值显示,在人类活动影响较大的 S03 站位 PAHs 来源复杂,具有石油污染、石化燃料燃烧和生物质燃烧共同输入的特点,其中石化燃料燃烧的贡献较大;S01 和 S02 站位在湾口和湾外,周围为广大农村,PAHs 主要来自生物质燃烧和石油源,此结果与 n-alkanes 特征比值相符。与其他城市沉积物 PAHs 主要来自机动车尾气排放或煤燃烧不同[10—11],湛江湾沉积物 PAHs 生物质燃烧的贡献较大,体现了湛江市的社会经济发展现状。湛江市自改革开放以来,经济得到一定发展,但与珠三角其他城市经济仍然比较落后,农村面积大,大部分城区和县市农业经济仍然占有较大比重,煤、秸杆、木材等生物质燃烧在广大农村仍然大量存在,对 PAHs 贡献较大。

### 3.5 n-alkanes 和 PAHs 的主成分分析

湛江湾柱状沉积物 n-alkanes 和 PAHs 的分子组合特征和特征参数比值分析结果表明湛江湾近代沉积物中有机物的来源比较稳定，n-alkanes 为人类活动源和自然源的共同贡献，PAHs 主要来自人类活动排放，其中 n-alkanes 和 PAHs 对人为源的指示具有一致性，主要来自石油及其产品、石油燃烧、煤和生物质燃烧。为进一步讨论各类源的贡献，使用 SPSS19.0 软件对 n-alkanes 和 PAHs 进行主成分分析，采用最大方差旋转，提取特征根大于 1 的主成分，PAHs 和 n-alkanes 主成分的载荷矩阵分别见表 3 和图 7。

PAHs 共提取 2 个主成分，贡献率为 96.8%。研究表明高环数 PAHs 主要由化石燃料高温燃烧产生，BbF、BkF、BaP、IP、BaA 和 BghiP 是石油类燃烧的特征产物[10]。结合 PAHs 的特征比值，因子 1 代表石油燃烧源，其贡献率为 52.5%。低环 PAHs 由石油及其产品，特别是油的精炼产品所产生，同时研究表明薪柴和煤燃烧烟尘中以 3 环和 4 环 PAHs 为主[24]。因此，因子 2 反映了石油产品、薪柴和煤的燃烧贡献，其贡献率为 44.3%。

**表 3 沉积物中 PAHs 旋转后的载荷矩阵**

**Tab.3 Rotated component matrix of PAHs in sediments**

| 化合物 | 因子 1 | 因子 2 |
|---|---|---|
| Acy | 0.30 | 0.93 |
| Ace | 0.08 | 0.98 |
| Flu | 0.15 | 0.98 |
| Phe | 0.43 | 0.86 |
| Ant | 0.52 | 0.83 |
| Fla | 0.58 | 0.80 |
| Pyr | 0.56 | 0.82 |
| BaA | 0.85 | 0.50 |
| Chry | 0.71 | 0.69 |
| BbF | 0.94 | 0.27 |
| BkF | 0.95 | 0.26 |
| BaP | 0.93 | 0.32 |
| IP | 0.96 | 0.23 |
| DahA | 0.96 | 0.26 |
| BghiP | 0.94 | 0.32 |
| 方差贡献 | 52.5% | 44.3% |

n-alkanes 共提取 3 个因子，累积解释方差 83.8%，其中因子 1、因子 2 和因子 3 贡献分别为 40.8%、24.9%和 18.1%。因子 1 的 $C_{25}$～$C_{35}$ 高碳数 n-alkanes 载荷系数高，主要来源于高等植物的降解产物。同时高等植物的燃烧也会产生高碳数的 n-alkanes[25]，结合湛江生物质燃烧的实际情况，因子 1 反映了高等植物的输入，生物质燃烧也具有一定贡献；因子 2 中 $C_{17}$～$C_{24}$ 中低碳数 n-alkanes 载荷较高，$C_{17}$ 和 $C_{19}$ 主要来自海洋浮游藻类[26]，$C_{16}$～$C_{20}$ 偶碳数 n-alkanes 则多来自细菌[27]，中等链长的 n-alkanes 来自海藻，海草等海洋植物，同时柴油和汽油等不完全燃烧产物中也包含中等碳数 n-alkanes，煤燃烧也具有低碳数（小于等于 $C_{20}$）[25]为主的特点。因此，因子 2 为海洋生物和石化燃料燃烧的共同输入。因子 3 为 $C_{14}$、$C_{15}$ 和 $C_{16}$ 短链 n-alkanes，来源于石油的直接输入，所以因子 3 表示了石油的直接污染。

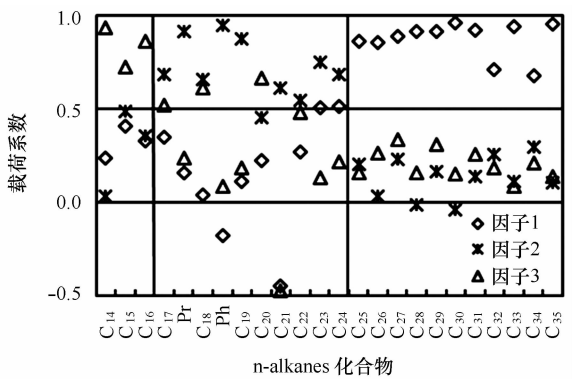


图 7 沉积物中 n-alkanes 旋转后的载荷矩阵分布

Fig.7 Distribution diagram of n-alkanes rotated component matrix in sediments

根据 n-alkanes 和 PAHs 的主成分分析结果，提取各因子的主成分进行线性相关性分析，见表 4。$\sum C_{25\sim35}$ 高碳数 n-alkanes 与 3～6 环 PAHs 相关性较差，说明两者源的差异性大，结合 n-alkanes 的特征参数比值，$C_{25}$～$C_{35}$ 高碳数 n-alkanes 来自高等植物等自然源，PAHs 来自人为源，符合此结果。$\sum C_{14\sim24}$ 中低碳 n-alkanes 与 3～4 环 PAHs 具良好的相关性，线性相关系数为 0.67～0.85，表明他们具有相同或类似源，同时也说明 $C_{14}$～$C_{24}$ n-alkanes 虽然为自然源和人类源的共同贡献，但人为源的贡献可能更大。5 环和 6 环 PAHs 与 $\sum C_{17\sim24}$ 的 n-alkanes 也具有一定的相关性，相关系数为 0.56 和 0.57，表明石化燃料燃烧源对 $C_{17}$～$C_{24}$ 具有一定的贡献。

**表 4　3～6 环 PAHs 与低中高碳数 n-alkanes 的相关性系数**

**Tab. 4　The corelation coefficient of n-alkanes and PAHs**

| | 3 环 | 4 环 | 5 环 | 6 环 | $\sum C_{14\sim16}$ | $\sum C_{17\sim24}$ | $\sum C_{25\sim35}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 环 | 1.00 | 0.92 | 0.62 | 0.61 | 0.73 | 0.85 | 0.34 |
| 4 环 | | 1.00 | 0.82 | 0.81 | 0.67 | 0.82 | 0.43 |
| 5 环 | | | 1.00 | 1.00 | 0.43 | 0.57 | 0.43 |
| 6 环 | | | | 1.00 | 0.43 | 0.56 | 0.45 |
| $\sum C_{14\sim16}$ | | | | | 1.00 | 0.72 | −0.02 |
| $\sum C_{17\sim24}$ | | | | | | 1.00 | 0.35 |
| $\sum C_{25\sim35}$ | | | | | | | 1.00 |

### 3.6　湛江湾 n-alkanes 和 PAHs 人类活动排放源分析

通过 n-alkanes 和 PAHs 组合分子特征的分析，n-alkanes 的自然源主要是高等植物贡献和海洋生物的部分贡献；中低碳数 n-alkanes 和 PAHs 的特征比值以及两者之间良好的相关性表明 n-alkanes 和 PAHs 具有共同的人为源，即石油、煤、生物质的燃烧和石油及其产品的直接输入。n-alkanes 和 PAHs 的源解析结果较好地反映出湛江市的气候特点、能源结构、经济发展和人民生活水平。

PCI、L/H、主成分分析表明高等植物对湛江湾 $C_{25}\sim C_{35}$ 高碳数 n-alkanes 具有绝对优势贡献，贡献率达 40%以上。随着碳数的增加，贡献率也不断提高，体现了湛江的气候特征。湛江属于来热带季风气候，植被茂盛，截至 2013 年底，城市建成区绿化覆盖率 40.73%(中国城市统计年鉴 2014)，在全国重点城市中排名前四位，植被腊质的挥发，落叶等均对 n-alkanes 具有较大的贡献。

除高等植物的腊质的自然贡献外，高等植物的燃烧对湛江湾 n-alkanes 的贡献也不可忽视，PAHs 的特征比值也表明煤、生物质燃烧的贡献在人为源中具有重要地位。虽然湛江是我国第一批改革开放沿海城市，但经济发展远远落后于珠三角城市。湛江是广东省农业大市，第一产业比重较大(2013 年第一、二、三产业结构比例为 20.5∶39.5∶40.0)，据广东省 2014 年统计年鉴，湛江耕种面积为全省第一，农业以粮食作物为主。湛江每年可产生树皮、树枝叶、木材废料、农作物秸杆等生物质 848 万吨，目前用作工业燃料的仅有 86.7 万吨，农作物秸秆综合利用率仅有 60%，剩余生物质在农村普遍用作燃料，或直接焚烧后作肥料。广东省大气清单指出湛江市生物质燃烧对大气中黑碳和有机碳的贡献分别约为 52%和 79%[28]。

湛江市能源消费结构以煤炭和电力为主，电力则以热电为主，煤是湛江社会经济发展的主要能源，由湛江统计年鉴可知，仅 1990 年到 2013 年湛江煤炭的使用量增长了 1 倍，2013 年规模以上企业原煤消费量达 661.6 万吨，因此，煤炭大量燃烧释放的颗粒物以及废气也是沉积物中 PAHs 和 n-alkanes 的重要贡献者。

湛江港是我国南方重要的港口，2014 年有 32 个泊位，货物吞吐量为 20 238 万吨，仅次于广州和深圳。湛江港也是我国重要的渔港，2008—2012 年养殖和渔业船只数量保持 2 万艘左右。与其他中小型城市相似，湛江摩托车的数量也非常庞大，2008—2012 年间摩托车数量保持在 40～47 万辆之间(湛江统计年鉴)。湛江港拥有如此之多的来往船只和货物吞吐量，以及庞大的摩托车拥有量，其产生的尾气通过大气干湿沉降汇入湛江湾，成为近岸沉积物中 n-alkanes 和 PAHs 的重要来源。

石化产业是湛江工业的支柱产业，1995—2004 年湛江原油的加工量为 100 万～200 万吨，2005—2015 年增加为 400 万～550 万吨(湛江统计年鉴)。原油加工中排放出大量的低碳数有机物，如 3 环 PAHs，$C_{14}\sim C_{16}$ 的 n-alkanes 等。因此，本研究中 3 环 PAHs 和低碳数 n-alkanes 体现了湛江临港石化产业的发展特点。

## 4　结论

(1)湛江湾 n-alkanes 和 PAHs 的含量在湾内、湾口和湾外依次降低，柱状沉积物中的垂直变化不明显，表明人类活动已经对湛江湾海洋环境产生影响，影响主要在湾内，目前这种影响比较稳定。

(2)n-alkanes 和 PAHs 的成份谱、特征比值、主成分分析等表明两类化合物具有共同的人为源，即化石燃料燃烧、生物质燃烧，以及石油的输入。$C_{14}\sim C_{25}$ 的

n-alkanes与3～4环PAHs具有良好的相关性,同时与5～6环也有一定的相关性,表明它们有共同源或相似源,在人为源的指示上具有一致性。

(3)本研究中n-alkanes和PAHs的污染和来源特征体现了湛江的社会经济发展,反映了人类活动对湛江湾海洋环境的影响。湛江虽然是我国第一批沿海开放的14个城市之一,但在14个城市中经济发展属于落后的,社会经济仍然是农业和渔业为主,本研究中煤、生物质燃烧对n-alkanes和PAHs的较大贡献则体现了这种落后的经济结构;湛江是我国南方重要的港口城市,工业以石化产业为主,在本研究中石油源对沉积物n-alkanes和PAHs的直接输入等则体现了这种特征。

## 参考文献:


[1] Silva T R,Lopes S R P,Spörl G,et al. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system[J]. Microchemical Journal,2013,109: 178－188.

[2] Lamparczyk H,Ochocka R J,Gryzbowski J,et al. Parameters related to pollution by n-alkanes and PAH in Baltic water and sediments[J]. Marine Pollution Bulletin,1988,19(5): 222－226.

[3] Yunker M B,Macdonald R W,Snowdon L R,et al. Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments[J]. Organic Geochemistry,2011,42(9): 1109－1146.

[4] Harris K A,Yunker M B,Dangerfield N,et al. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia,Canada: concentrations,composition,and associated risks to protected sea otters[J]. Environmental Pollution,2011,159(10): 2665－2674.

[5] 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 Fangguo,et al. The molecular assemblace features of n-alkanes in modern sediments from the South China Sea and their significance[J]. Journal of Marine Science,2006,24(4): 29－39.

[6] 韩雪,马启敏,周华,等. 渤海典型海域表层沉积物正构烷烃特征比较[J]. 环境化学,2012,31(9): 1315－1320.
Han Xue,Ma Qimin,Zhou Hua,et al. Normal alkanes charateristics in the surface sediments from typical Bohai Sea areas[J]. Environmental Chemistry,2012,31(9): 1315－1320.

[7] Wagener A D L R,Meniconi M D F G,Hamacher C,et al. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: the challenge of source assignment[J]. Marine Pollution Bulletin,2012,64(2): 284－294.

[8] Gao X L,Chen S Y,Long A M. Composition and sources of organic matter and its solvent extractable components in surface sediments of a bay under serious anthropogenic influences: Daya Bay,China[J]. Marine Pollution Bulletin,2008,56(6): 1066－1075.

[9] Geng C M,Chen J H,Yang X Y,et al. Emission factors of polycyclic aromatic hydrocarbons from domestic coal combustion in China[J]. Journal of Environmental Sciences,2014,26(1): 160－166.

[10] 张爱军,毕新慧,盛国英,等. 广州市大气污染源中多环芳烃·正构烷烃含量及特征[J]. 安徽农业科学,2010,38(24): 13158－13161,13179.
Zhang Aijun,Bi Xinhui,Sheng Guoying,et al. Content and characteristics of PAHs and n-alkanes in air pollution sources of Guangzhou City[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences,2010,38(24): 13158－13161,13179.

[11] 王超,张霖琳,刀谞,等. 京津冀地区城市空气颗粒物中多环芳烃的污染特征及来源[J]. 中国环境科学,2015,35(1): 1－6.
Wang Chao,Zhang Linlin,Dao Xu,et al. Pollution characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates of Beijing-Tianjin-Hebei Region,China[J]. China Environmental Science,2015,35(1): 1－6.

[12] Tolosa I,De Mora S,Sheikholeslami M R,et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments[J]. Marine Pollution Bulletin,2004,48(1/2): 44－60.

[13] Simoneit B R T,Mazurek M A. Organic matter of the troposphere－Ⅱ. natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States[J]. Atmospheric Environment (1967),1982,16(9): 2139－2159.

[14] 刘刚,孙丽娜,李久海,等. 秸秆燃烧排放的正构烷烃及其碳同位素组成特征[J]. 中国环境科学,2012,32(12): 2184－2191.
Liu Gang,Sun Li'na,Li Jiuhai,et al. Chemical and stable carbon isotopic composition of n-alkanes in maize straw and its smoke[J]. China Environmental Science,2012,32(12): 2184－2191.

[15] 刘刚,李久海,徐慧,等. 麦草及其烟尘中正构烷烃的组成[J]. 环境科学,2013,34(11): 4171－4177.
Liu Gang,Li Jiuhai,Xu Hui,et al. Chemical composition of *n*-alkanes in wheat straw and smoke[J]. Environmental Science,2013,34(11): 4171－4177.

[16] 张枝焕,陶澍,吴水平,等. 天津地区河流沉积物中中等分子量正构烷烃的分布特征[J]. 沉积学报,2007,25(4): 632－639.
Zhang Zhihuan,Tao Shu,Wu Shuiping,et al. Composition and distribution of middle-molecular weight normal alkane compounds in sediments from some rivers in Tianjin,Northern China[J]. Acta Sedimentologica Sinica,2007,25(4): 632－639.

[17] Oren A,Aizenshtat Z,Chefetz B. Persistent organic pollutants and sedimentary organic matter properties: a case study in the Kishon River,Israel[J]. Environmental Pollution,2006,141(2): 265－274.

[18] Mackie P R,Platt H M,Hardy R. Hydrocarbons in the marine environment: Ⅱ. Distribution of *n*-alkanes in the fauna and environment of the sub-

antarctic island of South Georgia[J]. Estuarine and Coastal Marine Science,1978,6(3): 301－313.

[19] Rowland S J,Volkman J K. Biogenic and pollutant aliphatic hydrocarbons in *Mytilus edulis* from the North Sea[J]. Marine Environmental Research,1982,7(2): 117－130.

[20] Farrington J W,Quinn J G. Biogeochemistry of fatty acids in Recent sediments from Narragansett Bay,Rhode Island[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1973,37(2): 259－268.

[21] Colombo J C,Pelletier E,Brochu C,et al. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary,Argentina[J]. Environmental Science and Technology,1989,23(7): 888－894.

[22] Volkman J K,Holdsworth D G,Neill G P,et al. Identification of natural,anthropogenic,and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments[J]. Science of the Total Environment,1992,112(2/3): 203－219.

[23] Yunker 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.

[24] 于国光,王铁冠,吴大鹏. 薪柴燃烧源和燃煤源中多环芳烃的成分谱研究[J]. 生态环境,2007,16(2): 285－289.
Yu Guoguang,Wang Tieguan,Wu Dapeng. Study on fingerprints of PAHs from the combustion of bavin and coal[J]. Ecology and Environment,2007,16(2): 285－289.

[25] 胡冬梅,彭林,白慧玲,等. 高等植物、燃煤和机动车排放正构烷烃特征分析[J]. 环境化学,2014,33(5): 716－723.
Hu Dongmei,Peng Lin,Bai Huiling,et al. Characteristics of *n*-alkanes emissions from higher plants,coal ashes and vehicles[J]. Environmental Chemistry,2014,33(5): 716－723.

[26] Blumer M,Guillard R R L,Chase T. Hydrocarbons of marine phytoplankton[J]. Marine Biology,1971,8(3): 183－189.

[27] Johnson R W,Calder J A. Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1973,37(8): 1943－1955.

[28] 潘月云,李楠,郑君瑜,等. 广东省人为源大气污染物排放清单及特征研究[J]. 环境科学学报,2015,35(9): 2655－2669.
Pan Yueyun,Li Nan,Zheng Junyu,et al. Emission inventory and characteristics of anthropogenic air pollutant sources in Guangdong Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2015,35(9): 2655－2669.

# The molecular characteristic of n-alkanes and PAHs in core sediments of Zhanjiang Bay and its environmental indication significance

Chen Zhiqiang[1],Zhao Lirong[1],Liu Beibei[2],Sun Xingli[1]

(1. *Monitoring Center for Marine Resources and Environments,Guangdong Ocean University,Zhanjiang* 524088,*China*; 2. *Guangdong center for Marine Resouce Research,Guangzhou* 510220,*China*)

**Abstract**: Spatial distribution and components of n-alkanes and PAHs in the core sediments were investigated in Zhanjiang bay,and their different and common sources were discussed by methods of principal component analysis,correlation analysis and ratios of L/H,CPI,Ant/(Ant+Phe),Flu/(Flu+Pyr),BaA/(BaA+Chry) and IP/(IP+BghiP). This study aimed to found the different and common characteristics of n-alkane and PAHs from human activities,and future discussed their sources and effects of human activity on marine environment. Both of n-alkanes and PAHs had the same spatial distributions. Their levels were higher in bay and lower in out of bay but non-significant changes in vertical sediment samples. The CPI,results of principal component analysis,components spectrum of n-alkane and PAHs and the ratios showed that high molecular n-alkanes ($C_{25}$～$C_{35}$) were predominantly from higher plants but $C_{14}$～$C_{24}$ n-alkanes were from anthropogenic sources of oil leakage,fossil fuel combustion and biomass burning as the sources of PAHs. The results of this study indicated that n-alkanes and PAHs had the same anthropogenic sources and good correlation but their quantitative relation need further study,and both of them can be used to disused the effects of human activities on marine environment.

**Key words**: core sediments; n-alkanes; PAHs; molecular characteristic; environmental indication significance