

崔敏,陈颖军,方引,等. 北黄海泥质区多环芳烃与黑碳的沉积记录[J]. 海洋学报, 2015, 37(8): 39—46, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2015.08.004

Cui Min, Chen Yingjun, Fang Yin, et al. Sedimentary records of PAHs and BC from mud area of the central northern Yellow Sea, China [J]. Haiyang Xuebao, 2015, 37(8): 39—46, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2015.08.004

北黄海泥质区多环芳烃与黑碳的沉积记录

崔敏^{1,2}, 陈颖军^{1*}, 方引^{1,2}, 林田³, 田崇国¹, 潘晓辉¹, 唐建辉¹

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所 海岸带环境过程与生态修复重点实验室 山东省海岸带环境过程重点实验室, 山东烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州贵阳 550002)

摘要: 在北黄海中部泥质区采集柱状沉积物样品, 对多环芳烃(PAHs)和黑碳(BC)的含量和来源进行研究。结果表明:(1)PAHs 的含量变化范围为 207~611 ng/g; BC 的含量变化范围为 0.560~1.32 mg/g;(2)对比低分子量(LMW)和高分子量(HMW)PAHs 含量的历史变化趋势, 发现 1980s 之前的 PAHs 主要来自于生物质的低温燃烧, 之后主要来自于化石燃料的高温热解;(3)1920s 之前, PAHs 与 BC 含量基本保持稳定且处于较低值。1920s—1980s, PAHs 含量受工业化和煤炭发展的影响较大, 开始出现增长趋势。1980—1990s, 由于能源消耗量的大幅度增加, 导致 PAHs 和 BC 的含量迅速升高并达到最大值(1996 年)。1990s 初期—2000s 初期, 由于清洁能源的使用等原因, PAHs 与 BC 含量都开始下降。(4)对 PAHs 和 BC 含量进行 Spearman 相关性分析, 得出在 1920 年之前和 1920—1980 年之间, BC 和 PAHs 含量无显著性相关 ($r = -0.25, P > 0.05, n = 34; r = 0.06, P > 0.06, n = 11$); 而 1980 年之后, BC 和 PAHs 含量呈显著性相关 ($r = 0.90, P = 0.04, n = 5$)。

关键词: 多环芳烃; 黑碳; 沉积记录; 北黄海

中图分类号: P734.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2015)08-0039-08

1 引言

多环芳烃(PAHs)是一类具有致癌、致畸和致突变效应的稠环类有机化合物, 黑碳(BC)是地表碳循环过程中的重要惰性碳质组分。生物质和化石燃料等含碳物质的不完全燃烧过程是两者共同的重要来源^[1-2]。陆地上生成的 PAHs 和 BC 在经历一系列风力搬运或地表径流等过程后, 最终会在河流、湖泊和海洋等沉积环境中沉积下来^[3-6], 其中近海沉积物被认为是重要的汇^[7]。PAHs 和 BC 的相对化学稳定性

使得它们可以在自然环境中保存较长时间, 因而常被用作人类能源使用的指示物^[8]。Pietzsch 等^[9]对巴西南部 Guaratuba 湾的沉积物柱样研究发现, 自 1960 年该地区城市化进程开始形成之后 PAHs 含量出现明显峰值, 反映了人类活动对该地区环境造成了一定的影响。Liu 等^[10]利用 3 个取自西沙群岛的柱状沉积物中的黑碳记录, 重建了过去 400 年历史内该地区的能源结构使用特征。

北黄海是被辽东半岛、山东半岛和朝鲜半岛所包围的陆架浅海^[11], 其中部区域存在一块规模较大的

收稿日期: 2014-10-08; 修订日期: 2015-04-08。

基金项目: 国家自然科学基金(41073064, 41273135); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-QN210)。

作者简介: 崔敏(1989—), 女, 安徽省合肥市人, 主要研究方向为机动车尾气源清单建立。E-mail: 15212219177@163.com

* 通信作者: 陈颖军(1971—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事海岸带有机污染物的源汇过程与通量研究。E-mail: yjchen@yic.ac.cn

泥质沉积区($6.2 \times 10^3 \text{ km}^2$)。北黄海位于东亚季风的下风向,在冬季季风强盛时会接受大量陆源物质的大气沉降输入。Zhang 等^[12]的研究表明黄海中大气输入的重金属(如 Cu、Pb 和 Co)明显高于河流输入量。目前关于北黄海 PAHs 和 BC 的研究,仅涉及表层沉积物中 PAHs 和 BC 的含量与来源分析。其中,PAHs 的含量为 $30.0 \sim 776.3 \text{ ng/g}$,主要来自于化石燃料燃烧的贡献;BC 的含量为 $0.10 \sim 0.93 \text{ mg/g}$ ^[13],反映了近几年人类活动向北黄海的输入情况。本文对北黄海中部泥质区的柱状沉积物进行 PAHs 和 BC 的同步分析,探讨百年尺度环渤海社会能源结构的演变特征和沉积记录。

2 材料与方法

2.1 柱状沉积物样品的采集与定年

北黄海沉积柱样 B24-3 采集于 2011 年 6 月的国家自然科学基金委开放航次,站位信息为 $38^\circ 9' 27.72'' \text{N}$, $122^\circ 29' 0.24'' \text{E}$ (图 1),用钢化玻璃柱状沉积物采样器采集长 94.5 cm 的柱样,本文仅讨论前 55 cm 的柱样。采样后,现场用洁净的不锈钢刀片以每 1 cm 分样,共得到 51 个样品。分割后的样品采用预先焙烧过的铝箔包裹,装入聚乙烯密实袋中,在 -20°C 条件下保存。实验室化学分析前,将沉积物湿样进行冷冻干燥,研磨,过 80 目筛。

本文中北黄海沉积物柱样的沉积速率借鉴文献报道的与本研究区域位置最接近的站位的沉积速率 0.2 cm/a ^[14],所得到的沉积年代为 1741—2011 年之间。

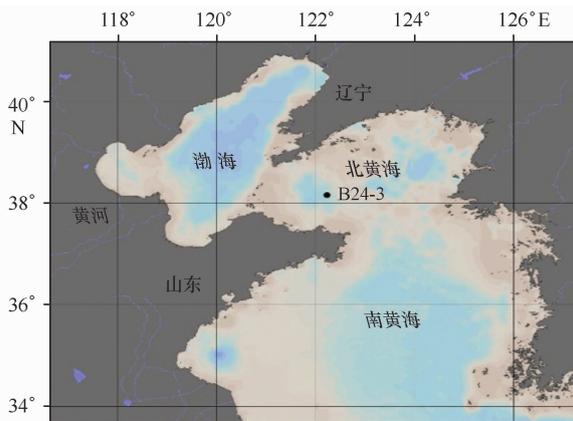


图 1 B24-3 站点信息

Fig. 1 Site information of B24-3

2.2 沉积物 PAHs 含量分析

PAHs 的测量方法参照海婷婷等^[15]的步骤,简述

如下:称取 5 g 左右的干燥样品在索氏抽提器中,抽提前在鸡心瓶中分别加入 400 ng 回收率标样(萘- d_8 、芘- d_{10} 、菲- d_{10} 、屈- d_{12} 和芘- d_{12})和活化铜片(去除样品中的硫),最后向鸡心瓶中加入 150 mL 二氯甲烷抽提 24 h。提取液经旋转蒸发浓缩至 5 mL,用正己烷进行溶剂转换,浓缩至 1 mL。过硅胶/氧化铝(1:1)层析柱分离净化。芳烃馏分用氮吹浓缩定容 0.2 mL 后,加入六甲基苯 240 ng 作为内标定量物质,进行 GC-MS 分析。

GC-MS 型号为 Agilent 7890A GC-5975C MS,配制自动进样器。石英毛细管色谱柱:DB-5MS, $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ 。气相色谱条件:进样口温度为 290°C ,连接口温度为 300°C ,进样体积为 $1 \mu\text{L}$,载气为 He,流速为 1.2 mL/min ,色谱柱温度程序为: 50°C 保持 8 min, 8°C/min 升温至 150°C ,保持 3 min, 3°C/min 升温至 290°C ,保持 30 min。质谱条件为:电子轰击离子源(EI, 70 eV),电离源温度: 300°C ,四级杆温度 150°C 。

本次研究主要测定美国环保局(USEPA)推荐的 16 种优先控制 PAHs:萘(NAP)、芘(AC)、二氢芘(ACE)、芴(FL)、菲(PHE)、蒽(ANT)、荧蒽(FLU)、芘(PYR)、苯并[a]蒽(BaA)、屈(CHR)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、苊并[1,2,3-cd]芘(IP)、二苯并[ah]蒽(DBA)和苯并[ghi]芘(BghiP)。

2.3 沉积物 BC 的含量分析

本研究沉积物样品的 BC 分析采用湿化学预处理结合热光反射法进行检测(TOR 法)^[16]。利用 TOR 对沉积物样品进行 BC 分析的方法逐步开始使用^[16-17]。Han 等^[18]利用化学热氧化法测定沉积物中 BC 含量时发现一些高度聚合和芳香化的物质难被氧化,最后造成 BC 含量偏低。相反,利用热光反射法(TOR)测定的 BC 值更为可靠。具体操作步骤如下:称取一定量样品(约 $0.20 \sim 0.25 \text{ g}$)于洁净聚乙烯塑料管中,加入 5 mL 盐酸(0.5 mol/L),去除无机碳酸盐和金属氧化物。再加入 5 mL 氢氟酸(48%)和盐酸(6 mol/L)混合液(体积比 2:1),去除硅酸盐和残余金属氧化物等。最后加入 5 mL 盐酸(4 mol/L),去除次生氟化物。湿化学处理在 60°C 水浴中进行,上述反应时间均为 24 h,反应结束后用去离子水洗净,过滤加载到石英纤维滤膜上(Whatman,预先经过 800°C 灼烧 3 h)。滤膜样品通过恒温干燥,采用 DRI 2001A 型热光反射法有机碳/元素碳分析仪(TOR)测

定 BC 含量。

2.4 质量保证和质量控制

对于 PAHs 和 BC 的分析过程均采用严格的质量保证与质量控制(QA/QC)。PAHs 的分析结果均经回收率校正,5 种氘代化合物的回收率范围分别为:萘- d_8 是 $(70.8 \pm 16.7)\%$, 芘- d_{10} 是 $(76.9 \pm 16.2)\%$, 菲- d_{10} 是 $(81.7 \pm 16.7)\%$, 屈- d_{12} 是 $(75.2 \pm 13.2)\%$, 茈- d_{12} 是 $(64.3 \pm 17.0)\%$ 。

在每批次约 20 个沉积物样品的 BC 分析过程中,加入 2 个海洋沉积物标准参考物(NIST SRM 1941b)作为对照,以检验处理流程和测量结果的可靠性。本实验中 4 个 SRM 1941b 样品的 BC 含量平均为 (8.98 ± 0.430) mg/g,与 Hammes 等^[19]报道的结果一致,表明本研究中 BC 的分析结果与国际上同类研究数据具有良好的可比性。

3 结果

3.1 柱样 B24-3 中 PAHs 的含量及其垂直变化趋势

B24-3 柱样中 16 种 PAHs 总含量的垂向变化趋势如图 2 所示。从图 2 可以看出,PAHs 总含量在垂向上呈阶段性变化。整个沉积剖面,含量的变化范围为 207~611 ng/g(图 2)。PAHs 含量的垂向变化趋势表现为:(1)1920s 前,PAHs 含量的变化范围为 207~336 ng/g,变化范围基本保持不变(或略有下降)。(2)1920s 到 1980s 初期,PAHs 含量的变化范围为 271~410 ng/g。这一时段,PAHs 含量出现第一个峰值,且 PAHs 含量的波动较大。(3)1980s 初期到 1990s 末期,PAHs 的含量迅速升高并达到整个柱

3.2 柱样 B24-3 中 BC 的含量及变化趋势

B24-3 柱样中 BC 含量的垂向变化趋势如图 3 所示。从图 3 可以看出,BC 含量的变化范围为 0.560~1.32 mg/g,它的变化表现为随年代逐渐上升。BC 含量垂向上的变化大体可以分为 3 段:(1)1980s 之前,BC 含量基本保持不变,变化范围分别为 0.560~0.910 mg/g。(2)1980s 初期-1990s 末期,BC 含量迅速增加,达到整个柱样的最大值,是 1980s 之前含量的 2 倍以上。这一时期,BC 含量的变化范围为 0.780~1.32 mg/g。(3)1990s 末期-21 世纪初期,BC 含量开始下降,变化范围为 1.20~1.29 mg/g。与其他地区相比,北黄海泥质区的 BC 含量与太湖^[17]、北黄海^[13]相当,低于珠江口^[26]、岱海^[17],但高于太平洋中部^[27]。

样的最大值,为 611 ng/g。这段时期内 PAHs 含量的变化范围为 392~611 ng/g。(4)1990s 末期-2000s 初期,PAHs 含量的变化范围为 409~535 ng/g,除了最表层一点外(PAHs 含量为 535.1 ng/g),PAHs 含量呈现出下降的趋势。与我国其他海域相比,北黄海中部泥质区中 PAHs 含量高于东海大陆架^[5]和南海北部^[20],低于海河口^[21]等区域。与国外研究相比,北黄海中部泥质区 PAHs 含量低于 Guaratuba 湾^[9],高于 Todos Santos 湾^[22](见表 1)。总体上,北黄海中部泥质区 PAHs 污染属于中等水平^[5]。

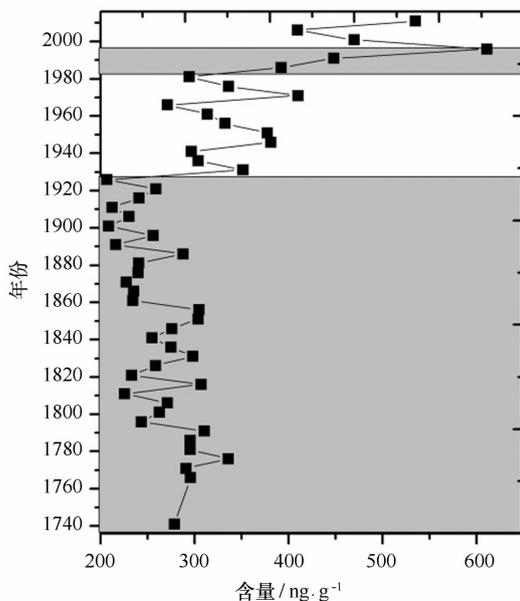


图 2 柱样 B24-3 中 PAHs 含量的垂向变化
Fig. 2 Vertical variation of PAHs concentration in B24-3

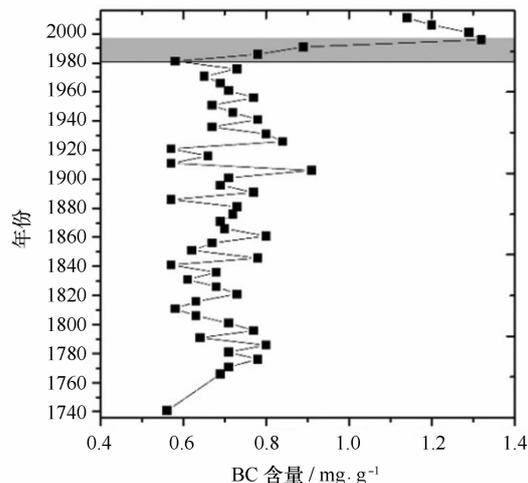


图 3 柱样 B24-3 中黑碳含量的垂向变化趋势
Fig. 3 Vertical variation of BC concentration in B24-3

表 1 不同海域和湖泊中多环芳烃含量的比较

Tab. 1 Comparison of PAHs concentrations in different seas and lakes

研究区域	PAHs 含量/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$		参考文献
	浓度范围	均值	
北黄海中部泥质区	207~618(16) ²⁾	302.8	本文
北黄海 ^{*1)}	39.8~413.5(17)	126.9	[3]
渤海海峡	60.3~365.0(13)	228.8	[23]
渤海湾潮滩 [*]	714~4870(16)	— ³⁾	[24]
海州湾	72.5~805.3(16)	—	[25]
东海大陆架	27~132(16)	—	[5]
南黄海	370~3 800(13)	1 376.2	[7]
海河 [*]	774.8~255 371.9(16)	27 074.1	[21]
南海北部 [*]	138~498(25)	286	[20]
伶仃洋西滩	59~30(16)	—	[2]
Guaratuba 湾	1.5~3 130(14)	495	[9]
Todos Santos 湾	7.6~813(16)	96	[22]

注:1. * 表示为表层沉积物数据;2. 括号中数据为共计多少种 PAHs;3. — 表示数据未获得。

3.3 B24-3 柱样的历史记录

3.3.1 1920s 年代之前

根据 PAHs 分子量的大小可将 PAHs 分为 LMW(2+3 环)^[5] 和 HMW(4+5+6 环)^[28]。LMW PAHs 主要来自于生物质、家用燃煤的相对低温燃烧过程及石油泄漏^[5,29]。HMW PAHs 主要为化石燃料的高温燃烧产物,包括工业和电厂的燃煤锅炉、机动车尾气和炼焦排放等^[21,30]。用 LMW 和 HMW PAHs 含量占总 PAHs 含量的比值可指示北黄海周边能源结构的使用情况。图 4 显示了不同历史时期 LMW 和 HMW PAHs 所占比值的变化情况。

1927 年之前中国一直处于半殖民地半封建社会,自给自足的小农经济体制在这一时期受到了严重的打压。PAHs 和 BC 的含量在这一时期变化不大且处于相对的低值(图 2,图 3)。从图 4 中发现,20 世纪 20 年代之前,LMW PAHs 比重与 HMW PAHs 比重相差不大,略微偏小($AVE_{LMW} = 49.7\%$, $AVE_{HMW} = 50.0\%$)。造成这一结果的原因可能是由于研究区域为开放海域,污染物主要来自于渤海输入和大气沉降。低分子量的 PAHs 不稳定,在远距离传输的过程中容易发生光降解和化学沉降作用最终表现为含量减少^[31]。但这一时期的污染源主要还是生物质的低温燃烧^[32]。

3.3.2 1920s—1980s 初期

1920s—1980s 初期,PAHs 含量开始出现增长的

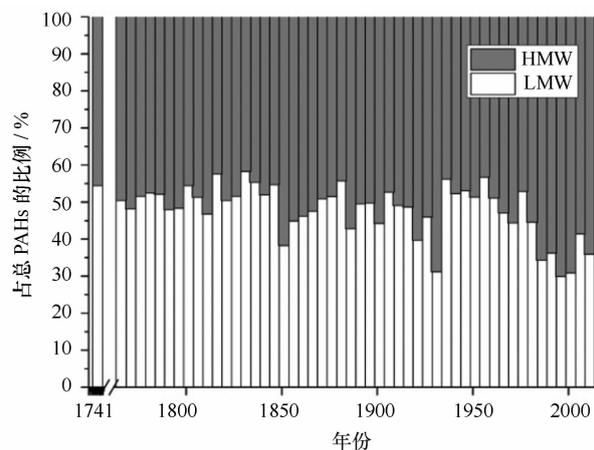


图 4 LMW 和 HMW 多环芳烃占总 PAHs 的比例

Fig. 4 LMW and HMW PAHs accounts for total PAHs

趋势,而 BC 的含量在 1927 年之后略有增长但其后保持稳定。1931—1936 年间中国工业化增长速率达到 9.30%,北黄海周围的天津等城市人口已达到百万水平^[5]。随着经济的发展,PAHs 含量也在 1930s 达到了这一时期的第一次峰值(351 ng/g)。Guo 等^[5] 研究东海 PAHs 沉积记录发现在 1900—1930 年间,总 PAHs 浓度从 69.0 ng/g 升高到 78.0 ng/g ,在 1920s 达到最大值。1949 年开始,中国结束了漫长的战争时期,经济迅速发展。PAHs 含量在 1950s 前后达到了第二次峰值(377 ng/g)。随后,1966—1976 年之间

的“文化大革命”对我国的经济发展又是一次打击。PAHs含量也从410 ng/g下降到294 ng/g。从图4中可以看出在1931年左右, HMW PAHs的比重明显增加(达到68.85%)。这与上面提到的中国工业化发展有密切关系。总体上,在1920—1980年之间LMW PAHs与HMW PAHs所占比重与1920年之前相差不大,略有变化(AVE_{LMW}比重降低0.5%, AVE_{HMW}比重上升0.8%)。表明这一时期的燃烧过程依旧是低温燃烧,但有从低温燃烧向高温燃烧转变的倾向。这一时期低温燃烧的主要物质还是柴薪,同时中国在这一时期的煤炭工业也进入全面恢复发展阶段。沈国锋^[33]研究表明秸秆、柴薪以及煤燃烧产生的BC的排放因子分别为(1.45±0.62) g/kg、(1.02±0.69) g/kg和(0.006±0.002) g/kg,生物质产生的BC的排放因子约为煤炭排放的150倍,而相反的燃煤产生的PAHs的排放因子(253±170) mg/kg比生物质产生的PAHs的排放因子(12.7±7.0) mg/kg最大可高出20倍。在1920s—1980s, BC的含量没有像PAHs那样增长而是继续保持稳定,主要是因为BC大多来自于生物质的燃烧,这一时期煤炭增长造成的BC含量的增加相对较小。

3.3.3 1980s初期—1990s末期

1980s初期到1990s末期, PAHs和BC的含量迅速增加,在1996年达到整个柱样的最大值,分别为611 ng/g和1.32 mg/g。1978年之后,随着改革开放的进行,北黄海周边的京津冀和山东、辽宁的工业化与城镇化水平不断提高。我国自1980s开始,能源消耗总量迅速增加,在1996年到达最大值(见图5),与PAHs和BC的含量变化趋势一致。因此,可以推测这一时期PAHs和BC含量迅速增长(分别增长317 ng/g和0.740 mg/g)主要与周边区域高速的社会经济发展带来的大量能源消耗有关。Guo等^[30]报道的长江口柱样中PAHs浓度从1980s开始迅速增加,在1990s末期达到最大值。从图4可以看出,这一时段的能源消耗从低温燃烧向高温燃烧转变(AVE_{HMW}占66.6%, AVE_{LMW}占33.4%),能源消耗的类型也从单一化的生物质燃烧转化为以煤炭和石油为主,预示着1990s开始中国从农业经济社会转化为工业化经济社会。因此,化石燃料(煤和石油)的大量使用是这一时期PAHs和BC含量大幅度增长的重要原因。

3.3.4 1990s末期—21世纪初期

1996年之后, PAHs和BC含量开始出现下降趋势(分别下降202 ng/g和0.180 mg/g)。这一趋势与

Liu等^[6]的研究结果基本相同,该研究发现黄海柱样的PAHs含量在1978年之后迅速增加,但在1995年左右开始下降。PAHs和BC含量的下降可能与1990s初全国开始实行能源改革有关。家用燃煤逐渐被清洁能源代替,太阳能、风能、核能和沼气等“清洁能源”的逐步开发和利用对我国PAHs和BC的减排起到了积极作用。Lin等^[8]研究东北大伙房水库中PAHs的沉积记录时也发现多环芳烃在1990s中期开始出现下降的趋势,这和石油等清洁能源在区域一次能源结构中的比重逐步提高有直接的关系。由图2可以看出PAHs含量在2011年出现增长趋势,这一现象可能与2011年6月份中海油田发生严重泄漏有关。但由于只有一个数据点, PAHs的含量在近几年的变化特征还需要进一步研究。

3.4 PAHs和BC的相关性分析

利用SPSS 16.0软件计算B24-3柱样中PAHs和BC分时间段(1920年之前、1920—1980年、1980年之后)的Spearman相关性情况。结果显示1920年之前PAHs与BC的相关性系数 $r = -0.25$ ($P > 0.05, n = 45$),两者无显著相关。而对于1920—1980年之间的PAHs和BC进行相关性分析,得出 $r = 0.06$ ($P > 0.05, n = 11, n = 5$)两者无显著性相关。1980年之后, PAHs与BC含量的相关系数 $r = 0.90$ ($P < 0.05, n = 5$),显著相关。Muri等^[34]研究遥远的冰山湖泊中BC与PAHs的关系时发现两者有很好的相关性($r = 0.91$), Kang等^[13]研究中国边缘海域PAHs与BC的相关性,发现两者没有显著相关性。相关性不同主要是因为PAHs和BC来源异同造成。本文研究的PAHs与BC相关性结果与3.3节讨论的PAHs和BC来源相符合。虽然1920年之前PAHs与BC都来自于生物质燃烧,但由于长距离传输过程中PAHs的不稳定性,造成这个时间段内PAHs与BC的相关性弱。1920—1980年之间PAHs主要来自于煤的燃烧而BC来自于生物质的燃烧,两者不具有同源性。而1980年之后的PAHs和BC都来自于化石燃料的燃烧,因此具有很好的相关性。对于1980年之后的BC和高环PAHs做相关性分析得出, BC虽然与HMW PAHs无显著性相关 $r = 0.7$ ($P > 0.05, n = 5$),却与四环PAHs有极显著的相关性 $r = 1$ ($P < 0.01, n = 5$)。一般而言高环(4环以上)多环芳烃主要来自于各种燃烧过程(尤其是化石燃料的燃烧)^[3],因此BC与四环PAHs极显著的相关性也可做为BC与PAHs在1980年之后都来自于化石燃料

燃烧的一个证据。

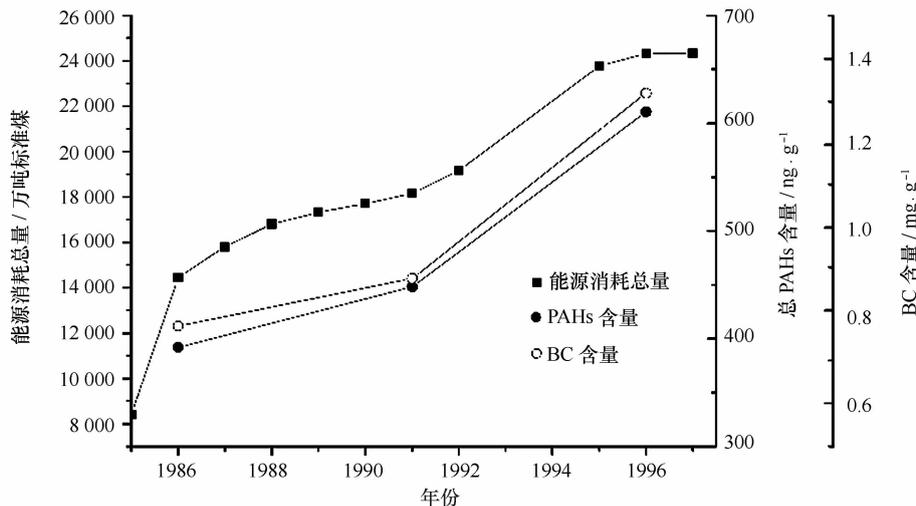


图 5 能源消耗总量和黑碳含量和多环芳烃总量变化之间的关系

Fig. 5 The relationship between PAHs concentration and BC concentration and the total energy consumption

4 结论

(1)北黄海中部泥质区柱状沉积物的 PAHs 含量变化范围为 206.5~610.7 ng/g。BC 含量的变化范围为 0.560~1.32 mg/g。将两者的含量与其他地区进行比较,发现研究区域的 PAHs 和 BC 的污染情况均处于中等水平。

(2)北黄海泥质区 PAHs 与 BC 含量的历史记录很好地指示了周边人类活动(特别是能源使用结构)的变化。1920s 前,我国经济落后,PAHs 与 BC 的含量都处在低值且保持稳定。这个时期的能源以生物质燃烧为主。1920s—1980s,PAHs 含量开始增加,但 BC 含量依然处于低值。PAHs 含量的增加主要是由于当时经济的复苏以及煤炭的扩大使用有关,而煤炭燃烧产生的 BC 的排放因子远低于生物质燃烧排放的 BC,所以这

一时期 BC 含量对于煤炭增加的响应不大。1980s 后,我国的经济快速发展,化石能源消耗量大幅增加,PAHs 与 BC 的含量快速增加,且在 1996 年达到最大值。也显示了我国从农业型经济向工业型经济模式的转变过程。此后,由于“清洁能源”技术的推广使用,使得 BC 和 PAHs 的含量又呈下降趋势。

(3)1920 年之前和 1920—1980 年之间,PAHs 和 BC 的含量无显著相关($r = -0.25, P > 0.05, n = 34$; $r = 0.06, P > 0.06, n = 11$);1980 年之后,PAHs 和 BC 的含量呈显著性相关($r = 0.90, P = 0.04 < 0.05, n = 5$)。造成这种差异的主要原因是 PAHs 长距离传输过程中的挥发(1920 年之前)、PAHs 来自于煤的燃烧,而 BC 主要来自于生物质的燃烧(1920—1980 年之间)、PAHs 和 BC 都主要来自于化石燃料的燃烧(1980 年之后)。

参考文献:

- [1] Elmquist M, Zencak Z, Gustafsson Ö. A 700 year sediment record of black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons near the EMEP air monitoring station in aspveten, Sweden[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(20): 6926—6932.
- [2] 刘国卿, 张干, 李军, 等. 多环芳烃在珠江口的百年沉积记录[J]. *环境科学*, 2005, 26(3): 141—145.
Liu Guoqing, Zhang Gan, Li Jun, et al. Over one hundred year sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Pearl River estuary, South China[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2015, 26(3): 141—145.
- [3] Lin Tian, Hu Limin, Guo Zhigang, et al. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to sediments of the Bohai and Yellow Seas in East Asia[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984—2012), 2011, 116(D23): D23305.
- [4] 韩永明, 曹军骥. 环境中的黑碳及其全球生物地球化学循环[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(1): 125—132.
Han Yongming, Cao Junji. Black carbon in the environments and its global biogeochemical cycle[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2005, 25(1): 125—132.

- [5] Guo Zhigang, Lin Tian, Zhang Gan, et al. High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5304—5311.
- [6] Liu Liangying, Wang Jizhong, Wei Guoling, et al. Sediment records of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the continental shelf of China: implications for evolving anthropogenic impacts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(12): 6497—6504.
- [7] Wu Ying, Zhang Jing, Mi Tiezhu, et al. Occurrence of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2001, 76(1/2): 1—15.
- [8] Lin Tian, Qin Yanwen, Zheng Binghui, et al. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a reservoir in Northeast China[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 163: 256—260.
- [9] Pietzsch R, Patchineelam S R, Torres J P M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil[J]. *Marine Chemistry*, 2010, 118(1/2): 56—66.
- [10] Liu Xiaodong, Xu Liqiang, Sun Liguang, et al. A 400-year record of black carbon flux in the Xisha archipelago, South China Sea and its implication [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(10): 2205—2212.
- [11] 李艳. 北黄海末次冰消期以来沉积特征及物源环境指示[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2011.
Li Yan. Sedimentary characteristics and implication to provenance and sedimentary environment since the last deglaciation in the North Yellow Sea [D]. Qingdao: Marine Research Institute Chinese Academy of Sciences, 2011.
- [12] Zhang J, Huang Weiwen, Liu Sumei, et al. Transport of particulate heavy metals towards the China sea: a preliminary study and comparison[J]. *Marine Chemistry*, 1992, 40(3/4): 161—178.
- [13] Kang Yanju, Wang Xuchen, Dai Minhan, 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.
- [14] 李凤业, 高抒, 贾建军, 等. 黄、渤海泥质沉积区现代沉积速率[J]. *海洋与湖泊*, 2002, 33(4): 364—369.
Li Fengye, Gao Shu, Jia Jianjun, et al. Contemporary deposition rates of fine-grained sediment in the Bohai and Yellow Seas[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2002, 33(4): 364—369.
- [15] 海婷婷, 陈颖军, 王艳, 等. 民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(7): 2533—2538.
Hai Tingting, Chen Yingjun, Wan Yan, et al. Emission factors of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in residential coal combustion and its influence factors[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(7): 2533—2538.
- [16] 方引, 陈颖军, 林田, 等. 黑碳在渤海泥质区的百年沉积记录[J]. *海洋学报*, 2014, 35(5): 98—106.
Fang Yin, Chen Yingjun, Lin Tian, et al. One hundred year Sedimentary record of black carbon from mud area in Bohai Sea, China[J]. *Haiyang Xuebao*, 2014, 35(5): 98—106.
- [17] 韩永明, 曹军骥, 金章东, 等. 岱海与太湖沉积物焦碳和烟炱最近 200 年历史对比研究[J]. *第四纪研究*, 2010, 30(3): 550—558.
Han Yongming, Cao Junji, Jin Zhangdong, et al. Comparison of char and soot variations in sediments from lakes Daihai and Taihu[J]. *Quaternary Sciences*, 2010, 30(3): 550—558.
- [18] Han Yongming, Cao Junji, Yan Beizhan, et al. Comparison of elemental carbon in lake sediments measured by three different methods and 150-year pollution history in Eastern China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(12): 5287—5293.
- [19] Hammes K, Schmidt M W I, Smernik R J, et al. Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21(3): GB3016. 1—GB3016. 18.
- [20] Chen Shejun, Luo Xiaojun, Mai Bixian, 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.
- [21] Jiang Bin, Zheng Hailong, Huang Guoqiang, et al. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of Haihe River, Tianjin, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(3): 306—311.
- [22] Macias-Zamora J V, Mendoza-Vega E, Villaescusa-Celaya J A. PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B. C., Mexico[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(3): 459—468.
- [23] 吴莹, 张经. 多环芳烃在渤海海峡柱状沉积物中的分布[J]. *环境科学*, 2001, 22(3): 74—77.
Wu Ying, Zhang Jing. Distribution aromatic hydrocarbons in core sediments of the Bohai straight[J]. *Environmental Science*, 2001, 22(3): 74—77.
- [24] 焦立新, 孟伟, 郑丙辉, 等. 渤海湾潮滩不同粒径沉积物中多环芳烃的分布[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(9): 1241—1248.
Jiao Lixin, Meng Wei, Zheng Binghui, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions of sediments from intertidal zone of Bohai Bay, China[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(9): 1241—1248.
- [25] Zhang Rui, Zhang Fan, Zhang Tiancheng. Sedimentary records of PAHs in a sediment core from tidal flat of Haizhou Bay, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013(450/451): 280—288.
- [26] Sun Xuesong, Peng Ping'an, Song Jianzhong, et al. Sedimentary record of black carbon in the Pearl River estuary and adjacent northern South China Sea[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(12): 3464—3472.
- [27] Smith D M, Griffin J J, Goldberg E D. Elemental carbon in marine sediments: a baseline for burning[J]. *Nature*, 1973, 241(5387): 268—270.
- [28] Hu Ningjing, Huang Peng, Liu Jihua, et al. Characterization and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments in the Yellow River Estuary, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(2): 873—883.

- [29] 鲁晓红,陈颖军,黄国培,等. 黄渤海表层沉积物中正构烷烃和甾醇的分布及来源研究[J]. 生态环境学报,2011,20(6): 1117—1122.
Lu Xiaohong, Chen Yingjun, Huang Guopei, et al. Distribution and sources of lipid biomarkers in surface sediments of the Yellow Sea and Bohai Sea [J]. Ecology Environmental Sciences, 2011, 20(6): 1117—1122.
- [30] Guo Zhigang, Lin Tian, Zhang Gan, 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(1/2/3): 33—41.
- [31] Hu Limin, Guo Zhigang, Shi Xuefa, et al. Temporal trends of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the Bohai Sea, China: evidence from the sedimentary record[J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(10): 1181—1193.
- [32] 周家斌,王铁冠,黄云碧,等. 不同粒径大气颗粒物中多环芳烃的含量及分布特征[J]. 环境科学, 2005, 26(2): 40—44.
Zhou Jiabin, Wang Tieguan, Huang Yunbi, et al. Concentration and distribution characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles with different sizes[J]. Environmental Science, 2005, 26(2): 40—44.
- [33] 沈国锋. 室内固体燃料燃烧产生的碳颗粒物和三环芳烃的排放因子及影响因素[D]. 北京: 北京大学, 2012.
Shen Guofeng. Emission factors of carbonaceous particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential solid fuel combustions [D]. Beijing: Peking University, 2012.
- [34] Muri G, Wakeham S G, Faganeli J. Polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in sediments of a remote alpine lake (Lake Planina, north-west Slovenia)[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(5): 1009—1016.

Sedimentary records of PAHs and BC from mud area of the central northern Yellow Sea, China

Cui Min^{1,2}, Chen Yingjun¹, Fang Yin^{1,2}, Lin Tian³, Tian Chongguo¹, Pan Xiaohui¹, Tang Jianhui¹

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Environmental Processes Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research Chinese Academy of Science, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Concentrations and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and black carbon (BC) were investigated based on a sediment core collected in the mud area of the central northern Yellow Sea. Results showed that: (1) The concentration of PAHs were in the value of 207 to 611 ng/g, and the values for BC were 0.560 to 1.32 mg/g. (2) The comparison of low-molecular-weighted (LMW) and high-molecular-weighted (HMW) PAHs indicated that biomass burning with relatively low temperature was their main source prior to 1980s, and shifted to fossil fuels with higher combustion temperature after 1980s. (3) Before 1920s, the concentration of PAHs and BC remained in stable and lower levels. In 1920s—1980s, PAHs concentrations began to increase which could be largely contributed to the rapid industrialization and coal usage in adjacent areas. After 1980s, the increase of energy consumption and vehicle population account for the continued increase of PAHs and BC concentrations, which reached to their maximum values about 1996, but the use of clean energy made them decreased since 1990s. (4) Before 1920s and 1920s—1980s, there are no correlation between PAHs and BC ($r = -0.25$, $P > 0.05$, $n = 34$; $r = 0.06$, $P > 0.06$, $n = 11$). After 1980, there is a strong association of PAHs and BC ($r = 0.90$, $P = 0.04$, $n = 5$).

Key words: PAHs; BC; sedimentary record; northern Yellow Sea