

doi: 10. 11720/wtyht. 2020. 1531

马晗宇,申月芳,杨耀栋. 北大港湿地东部多环芳烃沉积记录与来源分析[J]. 物探与化探,2020,44(5):1245-1252. [http://doi.org/10. 11720/wtyht. 2020. 1531](http://doi.org/10.11720/wtyht.2020.1531)

Ma H Y, Shen Y F, Yang Y D. Sedimentary record and sources analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in eastern Beidagang Wetland[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2020, 44(5): 1245-1252. [http://doi.org/10. 11720/wtyht. 2020. 1531](http://doi.org/10.11720/wtyht.2020.1531)

# 北大港湿地东部多环芳烃沉积记录与来源分析

马晗宇, 申月芳, 杨耀栋

(天津市地质矿产测试中心, 天津 300191)

**摘要:** 利用 GC/MS 法分析研究了北大港湿地东部沼泽水域沉积物岩芯样中 16 种多环芳烃(PAHs)含量与组成的垂向分布特征,并对其来源进行了分析。结果表明,沉积物岩芯中 PAHs 含量在  $(18.1 \sim 821) \times 10^{-9}$  之间,岩芯上段 PAHs 以 5~6 环高分子量组分为主,中段和下段则以 2~3 环组分为主。20 世纪 50 年代以来,北大港湿地 PAHs 含量显著升高,峰值出现在 20 世纪 50 年代中期至 60 年代中期,比国内多数地区峰值出现时间更早,而 20 世纪 80 年代以后 PAHs 含量再次处于增长态势。根据成分组成和产业发展分析当地不同时期 PAHs 的来源,20 世纪 50 年代以前,PAHs 主要来自于长距离输送和薪柴的低温燃烧,此后则是以湿地周边化石燃料的不完全燃烧为主。北大港湿地的 PAHs 污染明显受到 20 世纪 50 年代以来人类生产活动的影响,化石燃料的不完全燃烧是主要来源,大港油田开采泄漏的影响则不显著。

**关键词:** 北大港湿地;多环芳烃;沉积记录;来源;垂向分布

**中图分类号:** P632      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-8918(2020)05-1245-08

## 0 引言

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类广泛存在于环境中的持久性有机物污染物(Persistent organic pollutants, POPs),主要源自人类的生产活动,也是最早被发现和研究的化学致癌物<sup>[1]</sup>。近年来,中国成为世界上最主要的 PAHs 排放国<sup>[2]</sup>,PAHs 的大量排放给生态环境带来了巨大的压力。

PAHs 通常是疏水性的,因此土壤和江河湖海中的沉积物成为了 PAHs 的主要归宿。对钻孔沉积物的研究,能够重建 PAHs 污染的历史,反映不同时期人类活动对环境影响的特征与差异。早在 20 世纪 70 年代,国外学者就意识到 PAHs 沉积记录的重要意义<sup>[3]</sup>。通过对高山湖泊、海洋、水库等沉积物的研究发现,包括欧美、日本在内的发达国家,PAHs

峰值通常发生在 20 世纪 80 年代以前,最早甚至可追溯至 1930 年前后<sup>[4-11]</sup>,而国内沉积物中 PAHs 峰值多出现在 1980 年以后<sup>[12-17]</sup>,体现了我国与发达国家发展阶段的差别。我国近年来对于 PAHs 沉积记录的研究多集中在中西部湖泊沉积物、草原泥炭层和近岸海底沉积物,而对于东部地区尤其是华北地区的湖泊、湿地研究相对较少。密云水库曾开展过沉积物中 PAHs 垂向分布研究,但未建立与沉积年代的关系<sup>[18]</sup>。

北大港湿地位于天津市滨海新区,是华北地区重要的候鸟迁移驿站,具有良好的生物多样性。湿地毗邻大港油田,长期开采原油的历史和周边众多的石化企业易造成 PAHs 污染,对湿地环境的影响历史值得关注,但目前尚无相关研究的开展。本研究旨在对北大港湿地东部沉积物岩芯中列入 EPA 优先控制污染物的 16 种 PAHs 开展研究工作,对北大港湿地 PAHs 污染历史及可能来源进行初步的探讨。

收稿日期: 2019-11-28; 修回日期: 2020-03-15

基金项目: 2015 年度天津市地质项目“滨海新区地下水及地质环境调查评价”(津国土房任[2015]1号)

作者简介: 马晗宇(1986-),男,工程师,毕业于中国地质大学(北京),主要从事水文地质、环境地质、环境地球化学方向的研究工作。Email: mahanyu86@126.com

1 材料与方法

1.1 样品采集

作为北大港湿地的主要组成部分,北大港水库建立在古潟湖遗迹的基础上,受外来水源、气候降水等因素的影响,水域面积变化较大<sup>[19]</sup>。研究中采样点位于北大港水库东北角(图1)(坐标 N 117°27′49″,E 38°44′15″),多年来为沼泽水域,沉积物受人

类扰动相对较小,较好地保留了历史沉积情况。采样点同时邻近大港油田油气开采区,能较好地反映原油开采对湿地中 PAHs 含量的影响。样品采集于 2017 年 3 月,采样工具为手持式沉积柱采样器,所采集沉积物岩芯顶界清晰,上覆水体清澈,未见明显扰动。共采集 3 根岩芯,岩芯长度为 40 cm,各岩芯钻孔间距离在 1 m 左右。岩芯以 2 cm 间隔分样,不同岩芯相同深度的样品混合后存放于棕色玻璃瓶内,避光低温(4 ℃)保存,当日送交实验室。

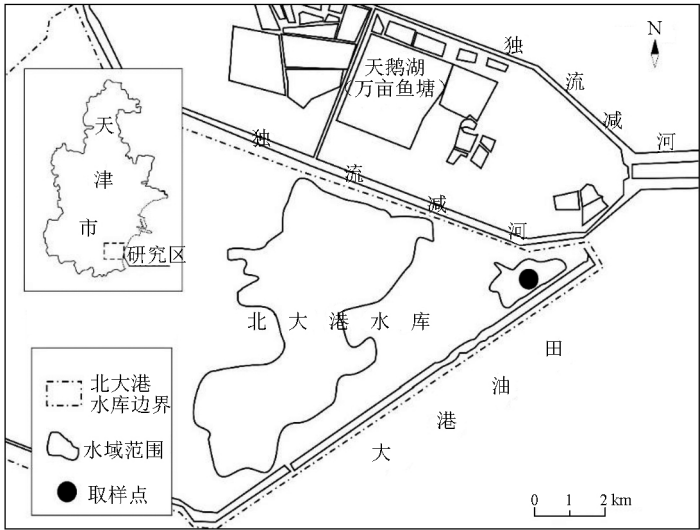


图 1 沉积柱采样点示意

Fig. 1 Sampling sites for sediment core

1.2 材料与方法

1.2.1 试剂

研究中所用试剂包括正己烷、二氯甲烷、戊烷、丙酮、环己烷等有机溶剂,均为农残级;无水硫酸钠为分析纯,硅胶吸附剂为层析用。上述试剂使用前均做空白检查,确保不会影响分析结果。

16 种 PAHs 标准混合品包括:萘(Nap)、苊烯(Acy)、苊(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flua)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、蒽(Chry)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、二苯并(a,h)蒽(DahA)、茚并(1,2,3-cd)芘(INP)、苯并(ghi)芘(BgP)。标准品购于 J&K Scientific 公司。

1.2.2 样品预处理

采集的沉积物样品剔除石块、植物根等杂质,参考 EPA 方法(Method 3541)在室温下避光晾干后研磨成细粒并过 60 目筛。取筛下组分 10.0 g,加入适量无水硫酸钠充分混匀,上快速溶剂萃取仪(ASE350)进行萃取,循环两次,静态萃取时间 10 min,压力 1 500 psi,提取液为 1+1 丙酮—正己烷溶液(农残级),萃取前加入三联苯、二丁基氯菊酯和

2,4,5,6-四氯间二甲苯作为替代物。

提取液经氮吹浓缩至 2 mL,加入约 4 mL 环己烷进行溶剂转换,再次浓缩至 2 mL 后过硅胶层析净化柱。净化柱结构为 1.5 cm 无水硫酸钠和 10 cm 硅胶吸附剂,并用二氯甲烷和正己烷淋洗。加入提取液后,先用 25 mL 戊烷洗脱并弃去,再用 25 mL 二氯甲烷—戊烷溶剂洗脱并收集。收集的洗脱液氮吹浓缩至 0.5 mL,后用丙酮—正己烷溶剂定容至 1.0 mL 上机测试。

1.2.3 仪器分析

PAHs 测试方法为气相色谱—质谱法(GC/MS),测试仪器为 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱—质谱仪,外标法定量。16 种 PAHs 检出限为(0.5~1.0)×10<sup>-9</sup>。气相色谱及质谱分析条件按照《土壤监测规范方法标准 土壤和沉积物多环芳烃的测定 气相色谱—质谱法》(HJ 805-2016)执行。

1.2.4 质量控制

样品分析过程中设置实验室空白样、实验室空白加标样和样品平行样各 1 组。实验室空白样中 16 种 PAHs 均低于检出限,所有样品替代物回收率均在 70%~130%之间。取深度 18~20 cm 段样品作为样品平行样。具体质控信息见表 1。

表 1 PAHs 分析条件及质控信息

Table 1 Information of analysis conditions and quality control for PAHs

PAH	检出限/ $10^{-9}$	选择离子	空白加标回收/%	平行偏差/%
萘 Nap	0.50	128、127、129	79.9	22.2
芴 Ace	0.50	154、153、152	79.7	10.6
芴烯 Acy	0.50	152、151、153	79.4	17.3
芴 Flu	0.50	166、165、167	78.3	8.86
菲 Phe	0.50	178、179、176	78.3	3.42
蒽 Ant	0.50	178、179、176	80.3	5.83
荧蒽 Flua	0.50	202、200、203、101、100	81.5	0.848
芘 Pyr	0.50	202、200、203、101、100	79.5	5.49
苯并(a)蒽 BaA	0.50	228、226、229、114、113	78.3	—
䟽 Chry	0.50	228、226、229、114、113	76.4	8.23
苯并(b)荧蒽 BbF	0.50	252、253、250、251	81.6	1.44
苯并(k)荧蒽 BkF	0.50	252、253、250、251	84.2	2.45
苯并(a)芘 BaP	1.00	252、253、250、251	83.3	2.17
茚并(1,2,3-cd)芘 INP	1.00	276、277、275、274	77.3	0.932
二苯并(a,h)蒽 DahA	1.00	278、276、279、138	82.4	—
苯并(ghi)䟽 BgP	1.00	276、275、274、138	82.6	2.75

注:“—”代表平行双样中均未检出该组分。

1.2.5 沉积年代的确定

$^{210}\text{Pb}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  测年是确定沉积柱年代的常用方法,多数沉积记录研究是利用与 PAHs 岩芯同时采取的岩芯进行实测,也有部分研究引用了同区域的沉积速率成果<sup>[13,20]</sup>。本研究中沉积柱样品的沉积速率参考北大港湿地东部沼泽的相关研究结果,沉积速率为 0.10~0.29 cm/a<sup>[21-22]</sup>,平均值取 0.20 cm/a,据此认为岩芯深度 12 cm 层段对应 20 世纪 50 年代中期,深度 22 cm 层段对应 20 世纪初,更深的岩

芯则来自于 20 世纪以前。

2 结果与讨论

2.1 多环芳烃垂向分布与组成特征

在整个沉积柱中,16 种 EPA 优先控制的 PAHs 有不同程度的检出(表 2)。检测结果表明,北大港湿地东部的沉积柱中 PAHs 总量( $\Sigma\text{PAHs}$ )在( $18.1\sim821$ ) $\times10^{-9}$  之间,平均值为  $284\times10^{-9}$ 。

表 2 沉积柱中多环芳烃浓度统计

Table 2 Concentrations of 16 PAHs in the sediment core from eastern Beidagang Wetland

PAH 名称	浓度范围/ $10^{-9}$	平均值/ $10^{-9}$	中位值/ $10^{-9}$	变异系数
萘 Nap	nd~16.3	7.73	7.72	0.629
芴 Ace	nd~4.42	1.39	0.96	0.657
芴烯 Acy	nd~9.81	2.66	1.25	0.970
芴 Flu	2.81~44.0	13.1	6.12	1.06
菲 Phe	7.98~81.4	35.1	36.3	0.538
蒽 Ant	nd~7.43	2.79	2.81	0.728
荧蒽 Flua	nd~56.9	20.8	23.7	0.548
芘 Pyr	nd~45.2	16.6	16.6	0.687
苯并(a)蒽 BaA	nd~42.2	10.1	0.50	0.477
䟽 Chry	nd~99.2	32.5	15.0	1.02
苯并(b)荧蒽 BbF	nd~69.1	19.9	5.46	0.648
苯并(k)荧蒽 BkF	2.12~91.1	26.6	7.92	1.17
苯并(a)芘 BaP	1.25~38.5	13.5	10.7	0.810
茚并(1,2,3-cd)芘 INP	nd~61.7	18.5	4.75	1.01
二苯并(a,h)蒽 DahA	nd~67.1	17.6	1.00	0.478
苯并(ghi)䟽 BgP	nd~176	47.3	9.99	1.05
$\Sigma 2\sim 3$ 环	12.5~148	62.3	60.2	0.639
$\Sigma 4$ 环	2.25~244	79.3	55.2	1.04
$\Sigma 5\sim 6$ 环	3.37~504	142	41.8	1.26
$\Sigma\text{PAHs}$	18.1~821	284	198	0.954

注:nd 为未检出。

总体来看,沉积物岩芯可按 PAHs 含量的垂向变化划分为 3 段(图 2):下段(深度 40~22 cm)、中段(深度 22~12 cm)和上段(深度 12~0 cm)。下段 PAHs 含量相对稳定,构成上以 2~3 环 PAHs 为主;中段 PAHs 含量较下段有一定上升,构成上仍以 2~

3 环为主,但 4 环占比有一定提高;上段 PAHs 在构成上以 5~6 环组分为主(图 3),含量方面先急剧增加,在 12~10 cm 处出现峰值,随后有所下降,并在 6~0 cm 重新表现出上升趋势。

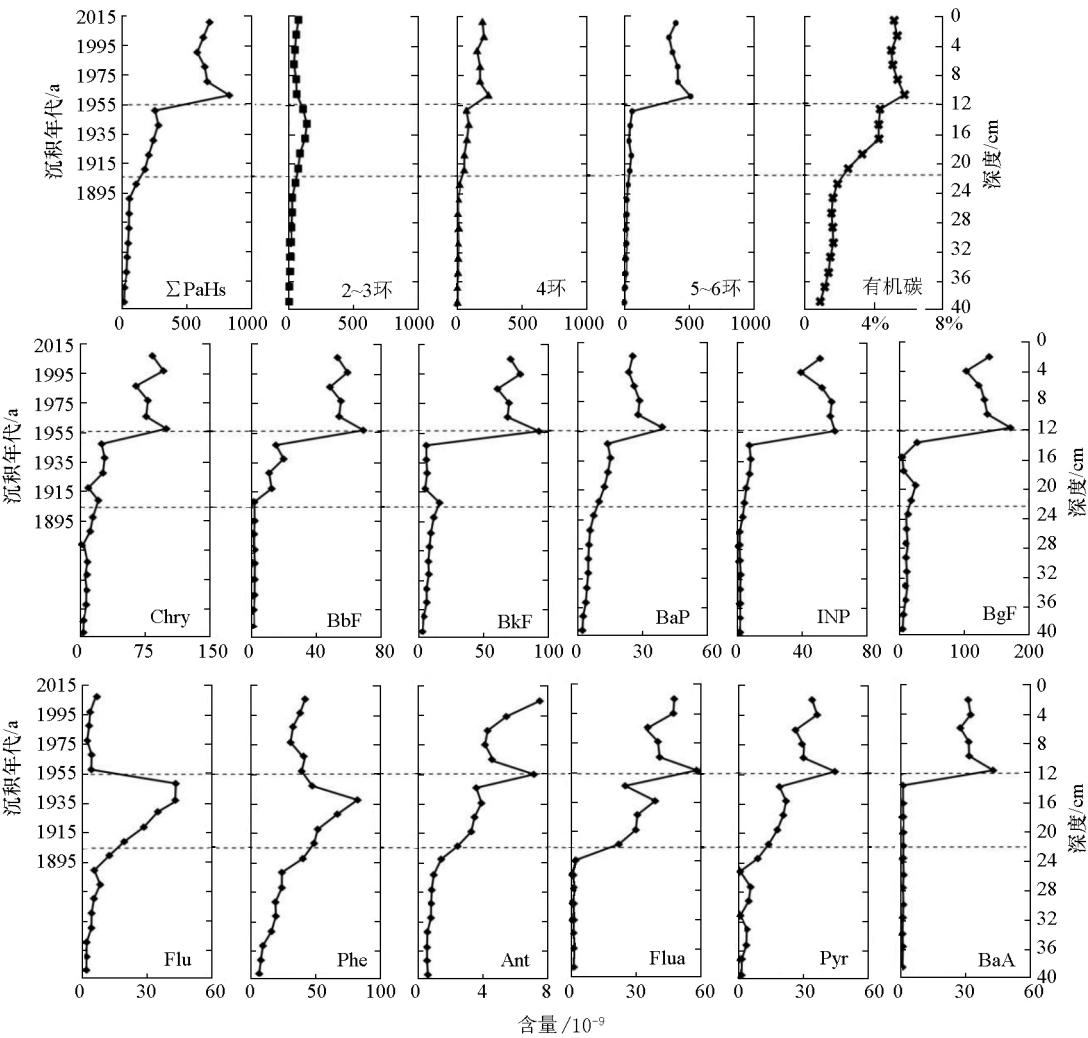


图 2 沉积柱中 PAHs 垂向分布

Fig. 2 Vertical profile of PAHs in sediment core

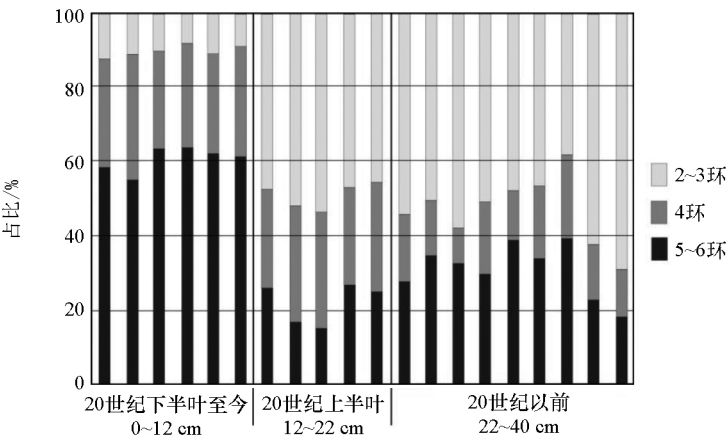


图 3 沉积柱中不同时期 PAHs 组成特征

Fig. 3 Characteristics of PAHs composition in sediment core at different periods



2.2 不同地区 PAHs 沉积记录比较

结合 PAHs 垂向分布规律和沉积速率,可发现不同时期北大港湿地 PAHs 含量和构成为存在较大差异:以 20 世纪 50 年代为界,之前 PAHs 含量相对较低,构成上以 2~3 环为主;之后 PAHs 含量显著

升高,构成上以 5~6 环为主,含量的峰值出现在 20 世纪 50 年代中期至 60 年代中期;在 20 世纪 80 年代之后,沉积物中 PAHs 含量处于增长态势。

本研究 and 国内外其他地区研究的 PAHs 沉积记录比较见表 3。

表 3 不同地区 PAHs 沉积记录比较  
Table 3 Comparison of sedimentary record of PAHs across different areas

研究地区	PAHs 含量/10 <sup>-9</sup>	峰值时段	资料来源
北大港湿地东部	18.1~821	20 世纪 50 年代中期至 60 年代中期	本研究
Cumbria( UK)	—	1970 年左右	[ 4 ]
Michigan Inland Lakes( USA)	—	20 世纪 80 年代	[ 5 ]
Mountain Lakes( Europe)	—	1960~1980	[ 6 ]
Northwest Scotland( UK)	1719( 最大值)	1920~1934	[ 7 ]
Northwestern Mediterranean	—	1920~1940;1975~1990	[ 8 ]
Osaka( Japan)	4200~26000	1945~1958	[ 9 ]
Rhode Island( USA)	—	1950~1960	[ 10 ]
Tokyo Bay( Japan)	38~2000	20 世纪 80 年代	[ 11 ]
渤海湾	34.2~202	1980 年以后	[ 12 ]
博斯腾湖	37.5~184.5	1990 年以后	[ 13 ]
长江口	25.44~567.35	1990 年以后	[ 14 ]
红枫湖	848~3725	1996 年	[ 15 ]
伶仃洋西岸	59~330	1990 年以后	[ 16 ]
青海湖	496~1172	2000 年以后	[ 17 ]
澳门近海	600~4500	20 世纪 60 年代	[ 23 ]
安达曼海( 马来西亚)	13.2~60.1	20 世纪 60 年代;20 世纪 80 年代	[ 24 ]
若尔盖草原	36.2~408	20 世纪 60 年代	[ 25 ]

国内沉积物中 PAHs 峰值出现时间总体晚于发达国家,但北大港湿地东部沉积物中的峰值出现却早于包括渤海湾在内的国内多数地区,和澳门近海、若尔盖草原峰值时间相当,也和欧洲山地湖泊、美国 Rhode 岛、日本 Osaka 地区的峰值时间接近,反映出北大港湿地周边的开发在国内相对较早。20 世纪 80 年代以后,中国经济快速发展,北大港湿地沉积物中 PAHs 含量也持续上升,与国内的总体趋势一致。

国内部分研究发现,在 20 世纪 50、60 年代存在一个相对的 PAHs 峰值<sup>[13,16,23,25]</sup>,和北大港湿地峰值时段相一致。20 世纪 50 年代末,包括天津地区在内的全国范围大炼钢铁,导致该时期的环境污染严重<sup>[26]</sup>,其中可能也包括 PAHs 排放量的增加。此外,大港油田成立于 1964 年,北大港湿地东部的峰值时段还可能与油田的早期勘探开采有关。

2.3 北大港湿地东部多环芳烃来源

PAHs 中不稳定的异构体组分会在由不完全燃烧所产生的 PAHs 中占据主导,因此利用各异构体占比可以初步判断出沉积物中 PAHs 的来源<sup>[27]</sup>。常用的异构体组合包括:Ant 和 Phe、Flua 和 Pyr、BaA 和 Chry、INP 和 BgP。

北大港湿地东部沉积物中不同时期的 PAHs 比值存在差异(图 4)。自 20 世纪 50 年代至今,Flua/(Flua+Pyr)均大于 0.5,表明 PAHs 主要来自于煤炭燃烧;INP/(INP+BgP)范围在 0.2~0.5,表明 PAHs 主要来自于石油制品的燃烧。该时期 PAHs 又以 5~6 环高分子量组分为主,更倾向于在污染源周边沉降<sup>[28]</sup>。20 世纪 50 年代以后,北大港湿地周边形成了大港油田和相关的石化产业区,包括煤炭、石油产品在内的化石燃料使用大幅增加,其不完全燃烧成为了湿地中 PAHs 的主要来源。渤海中部 1960 年以来沉积物中的 PAHs 主要来自于石油源,是受到了黄河入海口处胜利油田的影响<sup>[15]</sup>,但同期建成的大港油田却没有使北大港湿地内 PAHs 表现出石油来源的特征。

20 世纪 50 年代以前,沉积柱中 Ant/(Ant+Phe)小于 0.1, BaA/(BaA+Chry)则小于 0.2,多被认为是 PAHs 源自于石油制品泄漏的标志<sup>[29-31]</sup>。但在随着大气的长距离迁徙中,Ant 和 BaA 容易发生光化学反应,导致其在异构体中的占比降低,使源解析的结果失真<sup>[8,32]</sup>,这一点又可以作为 PAHs 长距离运输的标志<sup>[24,33]</sup>。该时期沉积物中 PAHs 以 2~3 环的低分子量组分为主,通常认为 2~3 环的 PAHs

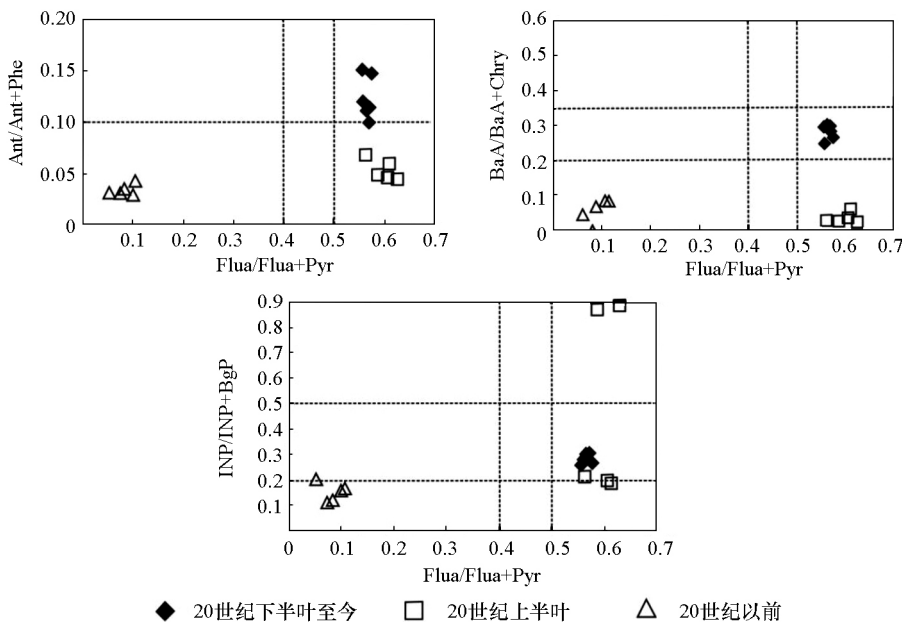


图 4 多环芳烃异构体比值分布

Fig. 4 PAHs cross-correlations for the ratios of sediment core

多来自于石油制品,而木柴等燃料的低温燃烧过程也会产生这些组分<sup>[8,17,33]</sup>。低分子量的 PAHs 组分也更容易随大气远距离迁徙。考虑到 20 世纪 50 年代以前湿地周边没有大规模油气开采行为,因此推测当时的 PAHs 源自于全球工业化背景下的长距离输送和周边居民薪柴燃料的低温燃烧更为可信。

20 世纪 50 年代末、60 年代初,受大炼钢铁以及大港油田初期勘探开采的影响,北大港湿地周边化石燃料开始大量使用,是当时沉积物中 PAHs 的主要来源。而同时期国内的博斯腾湖、青海湖和若尔盖草原等地,沉积物中 PAHs 则以 2~3 环低分子量组分为主<sup>[13,17,25]</sup>,反映了当时上述地区 PAHs 源自低温燃烧和远距离输送的可能性更大,也表明了不同地区在当时的 PAHs 来源差异。

### 3 结论

通过分析北大港湿地东部沉积柱中多环芳烃的垂直分布和含量特征,重现了该地区多环芳烃的沉积历史。北大港湿地东部沉积物岩芯中 PAHs 含量为  $(18.1 \sim 821) \times 10^{-9}$ 。20 世纪 50 年代以来,北大港湿地东部 PAHs 含量显著升高,峰值出现在 20 世纪 50 年代中期至 60 年代中期,比国内多数地区峰值出现时间更早,而 20 世纪 80 年代以后 PAHs 含量再次处于增长态势。当地不同时期 PAHs 的来源存在差异,20 世纪 50 年代以前主要来自于长距离输送和薪柴的低温燃烧,此后则是以湿地周边化石燃

料的不完全燃烧为主。北大港湿地的 PAHs 污染明显受到 20 世纪 50 年代以来人类生产活动的影响,化石燃料的不完全燃烧是主要来源,大港油田开采泄漏的影响则不显著。

**致谢:**中国地质大学(北京)刘菲教授、天津大学陈亮副教授在论文撰写期间给予了亲切指导,研究中样品的测试工作由国土资源部天津矿产资源监督检测中心的张岩、展超等同志完成,在此表示衷心感谢。

### 参考文献 (References):

- [1] 杜世勇,崔兆杰. 多环境介质中持久性有机污染物的特征及环境行为[M]. 北京:科学出版社, 2013.  
Du S Y, Cui Z J. Characteristics and environmental behavior of persistent organic pollutants in multi-environmental media[M]. Beijing: The Science Publishing Company, 2013.
- [2] Zhang Y, Tao S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43: 812 - 819.
- [3] Hites R A, Laflamme R E, Farrington J W. Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: The historical record[J]. Science, 1977, 198: 829 - 831.
- [4] Gevao B, Jones K C, Hamilton-Taylor J. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and processing in a small rural lake, Cumbria UK[J]. The Science of the Total Environment, 1998, 215: 231 - 242.
- [5] Kannan K, Johnson-Restrepo B, Yohn S S, et al. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Michigan inland lakes[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 4700 - 4706.

- [6] Fernández P, Vilanova R M, Martínez C, et al. The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34: 1906–1913.
- [7] Rose N L, Rippey B. The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 117: 121–132.
- [8] Tolosa I, Bayona J M, Albaigès J. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes, and budgets[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30: 2495–2503.
- [9] Ishitake M, Moriwaki H, Katahira K, et al. Vertical profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from a reservoir in Osaka City[J]. *Environmental Geology*, 2007, 52: 123–129.
- [10] Lima A L C, Eglinton T I, Reddy C M. High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37: 53–61.
- [11] Yamashita N, Kannan K, Villeneuve D L, et al. Vertical profile of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, naphthalenes, biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, and alkylphenols in a sediment core from Tokyo Bay, Japan[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34: 3560–3567.
- [12] Hu L, Guo Z, Shi X, et al. Temporal trends of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Bohai Sea, China: Evidence from the sedimentary record[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42: 1181–1193.
- [13] 沈贝贝, 吴敬禄, 赵中华, 等. 近百年以来新疆博斯腾湖多环芳烃的组成及变化特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(2): 507–512.
- Shen B B, Wu J L, Zhao Z H, et al. Over one hundred year sediment record of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Lake Bosten, Xinjiang[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(2): 507–512.
- [14] 周俊丽, 李霁, 刘征涛. 长江河口沉积物柱状样中多环芳烃沉积记录分析[J]. *环境化学*, 2013, 32(6): 1098–1099.
- Zhou J L, Li J, Liu Z T, et al. Sedimentary records of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment columns of the Yangtze estuary[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(6): 1098–1099.
- [15] 李秋华, 郭建阳, 朱元荣, 等. 红枫湖多环芳烃的高分辨沉积记录[J]. *生态学杂志*, 2013, 32(9): 2424–2432.
- Li Q H, Guo J Y, Zhu Y R, et al. High-resolution sedimentary records of polycyclic aromatic hydrocarbons in Hongfeng Lake of Southwest China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2013, 32(9): 2424–2432.
- [16] 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(5): 141–145.
- Liu G Q, Zhang G, Li J, et al. Over one hundred year sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Pearl River estuary, South China[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(5): 141–145.
- [17] 郭建阳, 廖海清, 张亮, 等. 青海湖沉积物中多环芳烃的沉积记录[J]. *生态学杂志*, 2011, 30(7): 1467–1472.
- Guo J Y, Liao H Q, Zhang L, et al. Historical records of sediment polycyclic aromatic hydrocarbons in Qinghai Lake, Northwest China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(7): 1467–1472.
- [18] 郭建阳, 廖海清, 韩梅, 等. 密云水库沉积物中多环芳烃的垂直分布、来源及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2010, 31(3): 626–631.
- Guo J Y, Liao H Q, Han M, et al. Temporal distribution, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment core from Miyun Reservoir[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(3): 626–631.
- [19] 刘克, 赵文吉, 杜强, 等. 北大港湿地动态变化特征研究[J]. *资源科学*, 2010, 32(12): 2356–2363.
- Liu K, Zhao W J, Du Q, et al. Characteristics of the dynamic changes of the Beidagang Wetland in Tianjin, China[J]. *Resources Science*, 2010, 32(12): 2356–2363.
- [20] 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.
- Cui M, Chen Y J, Fang Y, et al. Sedimentary record of PAHs and BC from mud area of the central northern Yellow Sea, China[J]. *Haiyang Xuebao*, 2015, 37(8): 39–46.
- [21] 李建芬, 王宏, 夏威岚, 等. 渤海湾西岸<sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub>、<sup>137</sup>Cs 测年与现代沉积速率[J]. *地质调查与研究*, 2003, 26(2): 115–128.
- Li J F, Wang H, Xia W L, et al. <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub> and <sup>137</sup>Cs dating and modern sedimentation rate on the western coast of Bohai Bay[J]. *Geological Survey and Research*, 2003, 26(2): 115–128.
- [22] 杨彪, 王福, 田立柱, 等. 独流减河盐沼<sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub>、<sup>137</sup>Cs 剖面记录的现代洪水事件沉积[J]. *海洋学研究*, 2016, 34(2): 25–34.
- Yang B, Wang F, Tian L Z, et al. Deposition of modern flooding events indicated by <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub> and <sup>137</sup>Cs records from salt marsh of the Duliujian River, Tianjin[J]. *Journal of Marine Sciences*, 2016, 34(2): 25–34.
- [23] 康跃惠, 盛国英, 李芳柏, 等. 珠江口现代沉积物柱芯样多环芳烃高分辨沉积记录研究[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(1): 45–51.
- Kang Y H, Sheng G Y, Li F B, et al. Depositional history record of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from Pearl River estuary, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(1): 45–51.
- [24] 吴玉玲, 王新红, 李永玉, 等. 马来西亚海域安达曼海多环芳烃的百年沉积记录[J]. *环境科学*, 2009, 30(9): 2512–2519.
- Wu Y L, Wang X H, Li Y Y, et al. Over one hundred year sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Andaman Sea, Malaysia[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(9): 2512–2519.
- [25] 明荔莉, 李军, 刘向, 等. 若尔盖草原泥炭柱中多环芳烃的沉积记录[J]. *第四纪研究*, 2010, 30(6): 1145–1150.
- Ming L L, Li J, Liu X, et al. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a peat core from the Zoigê Peat Bog[J]. *Quaternary Sciences*, 2010, 30(6): 1145–1150.
- [26] 孔祥胜, 栾日坚, 洪涛, 等. 广西百朗地下河大石围天坑段金属元素沉积记录[J]. *中国岩溶*, 2017, 36(5): 668–677.
- Kong X S, Luan R J, Hong T, et al. Sedimentary record of metal el-

ements in the Dashiwei sinkhole section of Bailang underground river, Guangxi[J]. *Carsologica Sinica*,2017,36(5):668–677.

[27] Yunker M B,Macdonald R W. Composition and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea shelf[J]. *Arctic*,1995,48(2):118–129.

[28] 刘国卿,彭先芝,张干,等. 南岭山地湖泊多环芳烃的大气沉降历史记录[J]. *地球化学*,2007,36(4):357–362.

Liu G Q,Peng X Z,Zhang G,et al. Sedimentary records of atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in a reservoir in Nanling Moutains, South China [J]. *Geochimica*, 2007, 36(4):357–362.

[29] 张玉凤,宋永刚,刘传涛,等. 基于统计方法的辽东湾沉积物中多环芳烃来源特征分析[J]. *生态毒理学报*,2017,12(3):611–619.

Zhang Y F,Song Y G,Liu C T,et al. Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbon of surface sediments from Liaodong Bay based on statistical analysis[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*,2017,12(3):611–619.

[30] Darilmaz E,Kontas A,Uluturhan E,et al. Spatial variations in polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations at surface sediments from the Cyprus ( Eastern Mediterranean ): Relation to ecological risk assessment [ J ]. *Marine Pollution Bulletin*,2013,75:174–181.

[31] 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*,2002,33:489–515.

[32] Kavouras I G,Koutrakis P,Tsapakis M,et al. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons ( PAHs ) using multivariate methods [ J ]. *Environmental Science & Technology*,2001,35:2288–2294.

[33] Mai B,Qi S,Zeng E Y,Yang Q,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*,2003,37:4855–4863.

## Sedimentary record and sources analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in eastern Beidagang Wetland

MA Han-Yu, SHEN Yue-Fang, YANG Yao-Dong  
(*Tianjin Geological and Mineral Resources Testing Center,Tianjin 300191, China*)

**Abstract:** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a sediment core collected from eastern Beidagang Wetland were determined by GC/MS. The  $\Sigma$ PAHs concentration ranges from  $18.1\times10^{-9}$  to  $821\times10^{-9}$  in the whole sediment core. In the upper core, PAHs are mainly composed of 5~6 rings which are high molecular weight components, while in the middle and lower core PAHs are mainly composed of 2~3 rings of components. Since the 1950s, PAHs content in Beidagang Wetland has increased significantly. The peak appeared from mid 1950s to mid 1960s,earlier than that in most parts of China. PAHs content has been increasing again since the 1980s. According to composition and industrial development, the sources of PAHs in different periods were analyzed. Before the 1950s, PAHs mainly came from long-distance transportation and low-temperature combustion of wood. After 1950s, PAHs mainly came from incomplete combustion of fossil fuels around the wetland. PAHs pollution in Beidagang Wetland has been obviously affected by production activities since the 1950s, the main source of PAHs was incomplete combustion of fossil fuels, while the impact of exploitation leakage in Dagang Oilfield was not significant.

**Key words:** Beidagang Wetland;polycyclic aromatic hydrocarbons;sedimentary record;source;vertical distribution

( 本文编辑:蒋实 )