

# 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

郭建阳<sup>1</sup>, 廖海清<sup>2</sup>, 韩梅<sup>2</sup>, 黎文<sup>1</sup>, 张润宇<sup>1</sup>, 王静<sup>1</sup>, 吴丰昌<sup>1, 2</sup>

(1. 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, 贵阳 550002; 2. 中国环境科学研究院湖泊生态环境创新基地/国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012)

**摘要:** 分析了密云水库沉积柱中 16 种美国 EPA 优先控制的多环芳烃 ( $\sum \text{PAH}_{16}$ ) 的垂直分布状况, 并对其来源和生态风险进行了分析和评估, 目的是了解密云水库近年来 PAHs 污染的变化趋势. 从底层 16 cm 至表层, 沉积物中  $\sum \text{PAH}_{16}$  的含量在 618.5 ~ 1 087.9 ng/g 之间, 且基本上一直呈上升的趋势. 沉积物中多环芳烃的组成以 3 环的菲和芴为主, 它们的含量分别为 236.1 ~ 417.9 ng/g 和 91 ~ 130.8 ng/g, 二者共占沉积物中多环芳烃总量 ( $\sum \text{PAH}_{16}$ ) 的 47.2% ~ 58.1%. 然而, 高环数 (5 ~ 6 环) 多环芳烃的比例近年来有逐渐增加的趋势. 多环芳烃的组成特征显示密云水库的沉积物中多环芳烃主要来源于煤和木材的低温燃烧. 然而, Flu/Flu + Pyr 和 INP/INP + BghiP 比值的垂直变化说明, 近年来机动车辆尾气排放的多环芳烃有增加的趋势. 风险评估的结果显示, 除了芴和菲之外, 密云水库沉积物中的多环芳烃对生态环境的影响目前还处于较低风险水平.

**关键词:** 密云水库; 多环芳烃; 沉积柱; 来源; 风险评估

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)03-0626-06

## Temporal Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment Core from Miyun Reservoir

GUO Jian-yang<sup>1</sup>, LIAO Hai-qing<sup>2</sup>, HAN Mei<sup>2</sup>, LI Wen<sup>1</sup>, ZHANG Run-yu<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>1</sup>, WU Feng-chang<sup>1, 2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Research Center of Lake Eco-Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**Abstract:** The temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was measured in sediment core from Miyun reservoir, and the possible sources and the potential risk assessment also have been identified. The aim of the present work is to understand the temporal trend of PAHs in Miyun reservoir recently. The concentrations of  $\sum \text{PAH}_{16}$  in sediment ranged from 618.5 ng/g to 1 087.9 ng/g, and roughly, increased continuously from the bottom (16cm under the surface) to the surface sediment. The PAHs in sediment core were mainly composed of phenanthrene and fluorene. The concentrations of phenanthrene and fluorene in sediment core were 236.1-417.9 ng/g and 91-130.8 ng/g, respectively. Both of them accounted for 47.2%-58.1% of the  $\sum \text{PAH}_{16}$  in sediments. Nevertheless, high-rings aromatic hydrocarbons (5-6 rings) were increased steadily in recent years. PAHs compositional profile indicated that the main source of PAHs was originated from the combustion of coal and biomass. However, the vertical profiles of Flu/Flu + Pyr and INP/INP + BghiP ratios suggested that the vehicles emission was increased very recently. Risk assessment suggested that PAHs in sediment from Miyun reservoir was no significant biological impairment, and low toxicological risk of PAHs was found up to now.

**Key words:** Miyun reservoir; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); sediment core; sources; risk assessment

密云水库位于北京市东北约 90 km, 水库兴建于 1958 年 9 月, 1959 年 6 月拦洪蓄水, 总库容 43.75 亿 m<sup>3</sup>, 相应水面面积 188 km<sup>2</sup>, 最大水深 43.5 m, 流域面积 15 788 km<sup>2</sup>, 为华北地区最大的山谷型水库<sup>[1, 2]</sup>. 密云水库是北京市城市供水的主要水源, 每年供水近 7 亿 m<sup>3</sup>, 占全市地表供水量的 50%<sup>[2]</sup>. 自 1997 年官厅水库因严重污染被迫退出北京市饮用水源地后, 密云水库作为北京现存唯一的地面供水水库, 在北京市的城市供水系统中发挥着越来越

重要的作用, 因而水资源的保护也显得尤为迫切.

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是广泛分布于自然界的持久性有机污染物, 由于其潜在的致癌和致畸变的能力, 环境中多环芳烃的残留一直受到人们的广泛关注. 自然界中的多环芳烃主要来源于人为的排放, 如煤和石油等石化

收稿日期: 2009-04-28; 修订日期: 2009-06-12

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2008CB418200)  
作者简介: 郭建阳 (1972 ~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为环境地球化学. E-mail: guojianyang@mails.gyig.ac.cn

燃料的燃烧、木材和其他生物质的燃烧等。由于近年来我国经济和社会的快速发展,能源消耗的增加和大量机动车辆的使用,排放了大量的 PAHs 进入各种环境介质。最近的研究显示,2003 年我国排放的 16 种美国 EPA 优控的 PAHs 总量已经达到 25 300 t, 接近美国历年来排放量的最大值<sup>[3]</sup>。湖泊沉积物是 PAHs 一个重要的汇,大量的 PAHs 排放使我国湖泊水环境承受着越来越大的压力。

国外对于钻孔沉积物中的 PAHs 已经做了大量的工作<sup>[4-8]</sup>。这些工作表明在发达国家,多环芳烃的排放在 20 世纪 70、80 年代达到顶峰,随后基本呈下降的趋势。国内在沿海地区也做了不少工作,如珠江三角洲<sup>[9-11]</sup>、长江三角洲<sup>[12]</sup>、渤海海峡和大亚湾海域等<sup>[13,14]</sup>。但淡水湖泊却做得很少。对于密云水库水土保持和水质富营养化已经有做了许多的相关工作<sup>[1,2]</sup>,但 PAHs 污染相关的研究工作还未见报道。本研究应用 GC-MS 分析方法,检测了密云水库沉积柱中 16 种美国 EPA 优控的 PAHs 的垂直分布状况,并对其对其来源和生态风险进行了分析和评价。本研究的主要目的是为了了解密云水库近年来 PAHs 污染的变化趋势,以期为密云水库水资源的保护和管理提供科学的依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集

样品的采集时间为 2006 年 10 月,采用自重式采样器进行采集。具体采样点如图 1 所示。沉积物现场用不锈钢刀进行切割,然后装入密封袋冷藏保存。运回实验室后,于  $-20^{\circ}\text{C}$  保存直至分析。

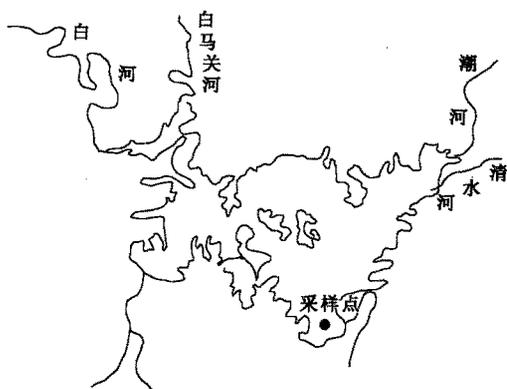


图 1 采样点示意

Fig.1 Map of sampling sites

### 1.2 试剂和仪器

仪器:PAHs 测定使用美国惠普公司生产的气

相色谱-质谱联用仪 (HP Agilent 6890-5973 GC-MSD)。总有机碳 (total organic carbon, TOC) 采用德国 Vario EL III 元素分析仪进行分析。

试剂:正己烷、二氯甲烷、甲醇和丙酮等有机溶剂均为分析纯,并经二次蒸馏后使用。无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为分析纯。硅胶 (100 ~ 200 目) 和氧化铝 (80 ~ 100 目) 均为层析用,使用前均用甲醇和二氯甲烷分别抽提 48 h。多环芳烃标准物质购自美国 Ultra Scientific。所有玻璃器皿均用铬酸洗液清洗后,先在烘箱中  $120^{\circ}\text{C}$  烘干,然后在马弗炉中  $450^{\circ}\text{C}$  焙烧。使用前用溶剂淋洗。

### 1.3 样品预处理

样品经冷冻干燥、研磨、过筛,于密封袋中  $4^{\circ}\text{C}$  于冰箱中保存备用。准确称取 5 ~ 10 g 样品加入回收率指示物后用 200 mL 正己烷/丙酮 (1:1, 体积比) 混合溶剂索氏抽提 48 h。抽提液浓缩并置换为正己烷后,过氧化铝/硅胶层析柱 (1:2) 进行分离纯化。PAHs 组分用 70 mL 二氯甲烷/正己烷 (3:7, 体积比) 的混合溶剂淋洗,淋洗液浓缩并置换溶剂为正己烷,然后定容为 200  $\mu\text{L}$ 。加入内标 Fluorobiphenyl 和 Terphenyl- $d_{14}$  后进行仪器分析。

### 1.4 仪器分析条件

PAHs 采用美国 HP Agilent 6890-5973 GC-MSD 进行测定,采用内标法和多点校正曲线进行定量分析。色谱条件:色谱柱为 DB-ms ( $60\text{ m} \times 250\ \mu\text{m} \times 0.25\ \mu\text{m}$ ),升温程序: $80^{\circ}\text{C}$  保持 1 min,然后以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $180^{\circ}\text{C}$ ,  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $220^{\circ}\text{C}$ ,最后以  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $290^{\circ}\text{C}$ ,保持 30 min。进样口温度为  $280^{\circ}\text{C}$ 。载气为高纯氮气,流量为  $1.5\ \text{mL}/\text{min}$ 。采用分流进样,进样量为  $1\ \mu\text{L}$ 。

### 1.5 质量保证与质量控制

用方法空白、空白加标、基质加标、基质加标平行样进行质量控制。空白样品中有少量低环数的 PAHs 检出。空白加标中 16 种 PAHs 的回收率为  $(75.8 \pm 4.9)\%$  ~  $(114.3 \pm 8.2)\%$ 。基质加标中 16 种 PAHs 的回收率为  $(60.8 \pm 1.1)\%$  ~  $(120.9 \pm 9.1)\%$ 。平行样的相对标准偏差均低于 10%。氘代回收率指示物的平均回收率分别为蔡- $d_9$ :  $(64.1 \pm 8.6)\%$ 、二氢萘- $d_{10}$ :  $(82.6 \pm 9.6)\%$ 、菲- $d_{10}$ :  $(84.1 \pm 11.6)\%$ 、蒽- $d_{12}$ :  $(84.4 \pm 11.8)\%$  和芘- $d_{12}$ :  $(75.8 \pm 13.5)\%$ 。PAHs 浓度以干重计,16 种 PAHs 的检测限为 0.01 ~ 0.02 ng/g。最后结果经空白扣除和回收率校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多环芳烃的垂直分布

自表层以下 16 cm 到表层沉积物, 16 种美国 EPA 优控的 PAHs 在样品中均有检出, 其含量见表

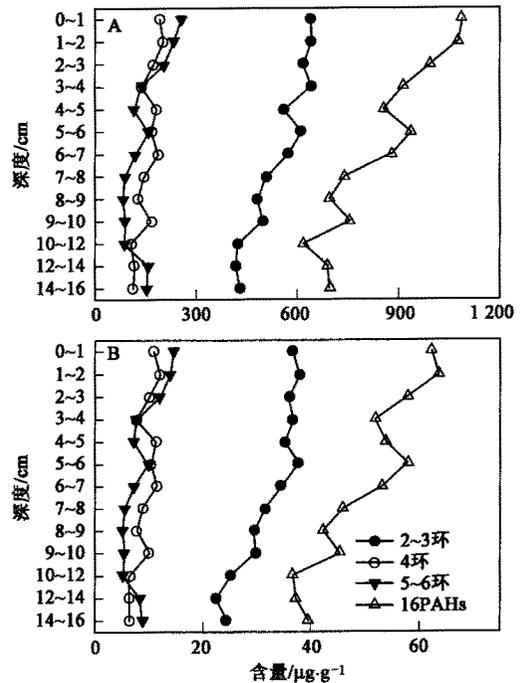
表 1 密云水库沉积柱中总有机碳和多环芳烃的垂直分布

Table 1 Vertical distribution of TOC and PAHs in sediment core from Miyun reservoir

深度/cm	总有机碳含量/%	$\sum 2 \sim 3$ 环/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$\sum 4$ 环/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$\sum 5 \sim 6$ 环/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$\sum \text{PAH}_{16}$ / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$
0~1	1.75	640.0	192.4	255.5	1087.9
1~2	1.69	640.9	201.6	234.6	1077
2~3	1.71	617.8	171.9	204.1	993.8
3~4	1.75	640.9	136.2	136.2	913.3
4~5	1.59	561.6	180.8	114.6	857.0
5~6	1.62	611.5	166.9	159.1	937.5
6~7	1.65	570.3	189.0	120.7	880.0
7~8	1.61	507.5	143.6	88.3	739.3
8~9	1.64	482.2	128.3	83.9	694.4
9~10	1.67	496.6	168.1	89.4	754.2
10~12	1.69	423.7	109.2	85.5	618.5
12~14	1.86	418.0	116.2	157.2	691.4
14~16	1.76	429.1	112.4	153.9	695.4

从 PAHs 的组成来看, 沉积物中的 PAHs 以 3 环的菲和芴为主, 其中菲的含量为 236.1 ~ 417.9  $\text{ng/g}$ , 平均值为 330.1  $\text{ng/g}$ , 占  $\sum \text{PAH}_{16}$  的 34.3% ~ 45.8%. 而芴的含量为 91 ~ 130.8  $\text{ng/g}$ , 平均值为 106.4  $\text{ng/g}$ , 占  $\sum \text{PAH}_{16}$  的 11.4% ~ 15.1%. 二者总共占  $\sum \text{PAH}_{16}$  的 47.2% ~ 58.1%. 总体看来, 2~3 环的多环芳烃(包括萘、苊、苊烯、芴、菲和蒽)占绝大多数, 平均占到  $\sum \text{PAH}_{16}$  的 59.1%. 而 4 环的多环芳烃(包括荧蒽、芘、苯并[a]蒽和蒎)和 5~6 环的多环芳烃(包括苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[g,h,i]芘)分别平均只占  $\sum \text{PAH}_{16}$  的 16.7% 和 16.1%. 从垂直的分布看, 不论是归一化了的(见图 2B)还是未归一化的(见图 2A),  $\sum \text{PAH}_{16}$  在沉积物中的含量自表层以下 16 cm 到表层基本上一直呈上升的趋势, 但不同多环芳烃增加的程度不一样. 2~3 环的多环芳烃基本上一直呈上升的趋势. 4 环的多环芳烃类似于 2~3 环的多环芳烃, 但增加得不是很明显. 而 5~6 环的多环芳烃, 其含量在接近表层的几个样品中有明显增大的趋势, 从表层以下 4 cm 至表层沉积物, 5~6 环的多环芳烃占  $\sum \text{PAH}_{16}$  的比例从 14.9% 增加到了 23.5%.

1. 检测结果显示, 密云水库沉积柱中多环芳烃总量 ( $\sum \text{PAH}_{16}$ ) 介于 618.5 ~ 1087.9  $\text{ng/g}$  之间, 平均值为 841.5  $\text{ng/g}$ . 相应的总有机碳归一化后的浓度为 36.7 ~ 63.7  $\mu\text{g/g}$ , 平均值为 49.8  $\mu\text{g/g}$ .



A: PAHs 的含量; B: 有机碳归一化的 PAHs 的含量

图 2 密云水库沉积柱中多环芳烃的垂直分布

Fig. 2 Vertical profile of PAHs in sediment core from Miyun reservoir

### 2.2 与国内其他湖泊表层沉积物中多环芳烃含量的比较

国内部分湖泊表层沉积物中  $\sum \text{PAH}_{16}$  的含量

见表 2。从全国范围来看,西北地区的湖泊沉积物中 PAHs 的污染都较轻,西南地区的程海和中部地区的鄱阳湖沉积物中 PAHs 的含量也相对较低。但那些与人口密集和工业化城市化程度较高的地区毗邻的湖泊,如滇池、红枫湖和巢湖,PAHs 的污染已经相当严重。此外,东北的四海龙湾沉积物中  $\sum$  PAH<sub>16</sub> 的含量也相对较高。太湖位于我国最发达的东部地区,为太湖可能是 PAHs 污染较为严重的湖泊之一,但从现有的数据来看,太湖沉积物中  $\sum$  PAH<sub>16</sub> 的含量并不是很高,这可能与太湖沉积物中总有机碳含量(平均 0.65%) 较低有关。密云水库表层沉积物中  $\sum$  PAH<sub>16</sub> 的含量和以上湖泊相比,只高于双塔水库、苏干湖和鄱阳湖表层沉积物中  $\sum$  PAH<sub>16</sub> 的含量,和博斯腾湖、青海湖和程海表层沉积物中  $\sum$  PAH<sub>16</sub> 的含量相当,略低于太湖表层沉积物中 PAHs 的含量,但明显低于滇池、红枫湖和巢湖表层沉积物中  $\sum$  PAH<sub>16</sub> 的含量。由于沉积物中 PAHs 的浓度还受沉积物中总有机碳含量、水体面积和水体的水动力学等因素的影响<sup>[15]</sup>,因此,以上比较至多是一个定性的比较。

表 2 密云水库表层沉积物中 16 种多环芳烃和国内其他湖泊表层沉积物中多环芳烃的比较

Table 2 Comparison of  $\sum$  PAH<sub>16</sub> in surface sediment in Miyun reservoir to those of other lakes within China

采样时间	采样点	浓度/ng·g <sup>-1</sup>	文献
2006-10	密云水库	1 087.9	本研究
2006-10	四海龙湾	3 463.4	未发表
2006-10	鄱阳湖	435.8	未发表
2006-09	博斯腾湖	1 004.2	未发表
2006-08	青海湖	1 172.5	未发表
2006-07	双塔水库	653.4	未发表
2006-07	苏干湖	776.3	未发表
2006-05	程海	1 126.5	未发表
2006-05	滇池	3 455.5	未发表
2006-05	红枫湖	4 543.2	未发表
2006-05	太湖	1 482.4	未发表
2006-05	巢湖	3 407.7	未发表

### 2.3 多环芳烃的来源

环境中 PAHs 的来源的识别对于环境污染控制和制定相应的对策具有重要的意义。目前对于环境中 PAHs 来源的识别有很多方法:包括分子比值法<sup>[10]</sup>、主成分分析法(principal component analysis, PCA)<sup>[16]</sup>、因子分析法(factor analysis, FA)<sup>[17]</sup>和化学质量平衡法(chemical mass balance CMB)<sup>[18]</sup>等。

其中分子比值法是最常见的一种方法。常用的特征分子比值包括蒽/(蒽+菲)[Ant/(Ant+Phen)]、荧蒽/(荧蒽+芘)[Flu/(Flu+Pyr)]、苯并[a]蒽/苯并[a]蒽+蒎[BaA/(BaA+Chry)]和茚并[1,2,3-cd]芘/(茚并[1,2,3-cd]芘+苯并[g,h,i]芘)[INP/(INP+BghiP)]等。本研究采用 Flu/(Flu+Pyr)和 INP/(INP+BghiP)这 2 个比值对密云水库沉积物中 PAHs 的来源进行识别。如果 Flu/(Flu+Pyr) < 0.4 和 INP/(INP+BghiP) < 0.2,说明 PAHs 主要是油成源的,如果 Flu/(Flu+Pyr) > 0.4 和 INP/(INP+BghiP) > 0.2,说明 PAHs 主要是热成源的<sup>[19]</sup>。在热成源的 PAHs 中,如果 Flu/(Flu+Pyr)的比值介于 0.4~0.5 和 INP/(INP+BghiP)的比值介于 0.2~0.5 之间,说明 PAHs 主要来源于油料的燃烧,如果 Flu/(Flu+Pyr)和 INP/(INP+BghiP)的比值均大于 0.5,则说明 PAHs 主要来源于煤和木材的燃烧<sup>[19]</sup>。密云水库沉积柱中 Flu/(Flu+Pyr)和 INP/(INP+BghiP)比值的垂直变化如图 3 所示。从中可以看出,密云水库沉积柱中 Flu/(Flu+Pyr)和 INP/(INP+BghiP)的比值基本上都在 0.5 以上,这说明密云水库沉积物中的 PAHs 主要来源于煤和木材的燃烧。从 Flu/(Flu+Pyr)和 INP/(INP+BghiP)比值的垂直变化来看,表层的 3 个样品中 Flu/(Flu+Pyr)和 INP/(INP+BghiP)的比值分别为 0.63 ± 0.01 和 0.50 ± 0.01,而底层的样品中 Flu/(Flu+Pyr)和 INP/(INP+BghiP)的比值分别为 0.64 ± 0.01 和 0.52 ± 0.01。从底层至表层,样品中 Flu/(Flu+Pyr)的比值略有下降,而 INP/(INP+BghiP)的比值则有明显下降,这说明近年来机动车辆的尾气排放的 PAHs 有增加的迹象。

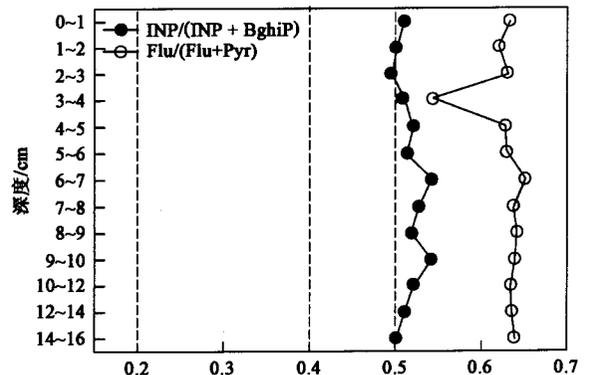


图 3 密云水库沉积物柱 Flu/(Flu+Pyr)和 INP/(INP+BghiP)比值的垂直变化

Fig. 3 Vertical profile of Flu/(Flu+Pyr) and INP/(INP+BghiP) ratios in sediment core from Miyun reservoir

## 2.4 多环芳烃生态风险评价

通常低环数的多环芳烃(2~3环)可呈现显著的急性毒性,而某些高环数的多环芳烃(4~6环)则具有潜在的致癌性<sup>[20]</sup>.因此,PAHs对环境的生态风险效应也受到广泛的关注. Long等<sup>[21]</sup>对于海洋与河口沉积物中PAHs潜在的生态风险提出了一个风险效应低值(effects range low, ERL)和一个风险效应中值(effects range median, ERM).若PAHs的浓度小于ERL,则产生负面生态效应的可能性不大.若PAHs的浓度在两者之间,则具有潜在的生态风险.若PAHs的浓度大于ERM,则可能产生严重的生态风险.借助ERL和ERM本研究可以对密云水库中的多环芳烃的潜在生态风险进行简单的评估,其结果见图4.图4中HR-ERL和HR-ERM分别为ERL和ERM对应的风险因子值.可以看出,密云水库中的PAHs除了菲和芴的ERL风险因子值>1,具有潜在的生态风险之外,其他多环芳烃的生态风险很小.但是,由于沉积物的有机碳含量和有机质的组成差别很大,这些对于沉积物中PAHs的生物有效性和它们的生态风险效应影响都很大.因此,以上风险评估只是一个初步的判断,更准确的生态风险评价还有待于对PAHs在沉积物中的赋存形态和毒理机制的进一步研究.

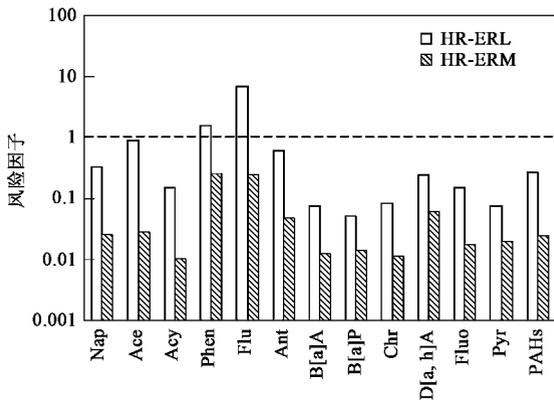


图4 密云水库表层沉积物中多环芳烃的风险评估

Fig.4 Risk assessment of PAHs in surface sediment from Miyun reservoir

## 3 结论

(1)密云水库沉积柱中16种美国EPA优控的PAHs均有检出,其含量范围为618.5~1087.9 ng/g.沉积物中的PAHs以菲和芴为主,它们的含量分别为236.1~417.9 ng/g和91~130.8 ng/g,二者共占沉积物中多环芳烃总量( $\sum$  PAH<sub>16</sub>)的47.2%

~58.1%.

(2)从PAHs的垂直分布看,沉积柱中的PAHs基本上一直呈上升的趋势,而且高环数的多环芳烃占 $\sum$  PAH<sub>16</sub>的比例在近年来有明显增大的趋势.

(3)密云水库中的PAHs主要来自煤和木材的燃烧.从Flu/(Flu+Pyr)和INP/(INP+BghiP)比值的垂直变化来看,近年来机动车的尾气排放的PAHs有增加的迹象.

(4)目前密云水库中PAHs的污染还较轻,生态风险水平也较低,但这种持续增长的趋势还是值得密切关注.

## 参考文献:

- [1] 杜桂森,刘晓端,刘霞,等.密云水库水体营养状态分析[J].水生生物学报,2004,28(2):192-196.
- [2] 刘晓端,葛晓立,杜桂森,等.密云水库内湖富营养化现状分析[J].湖泊科学,2002,14(4):331-335.
- [3] Xu S, Liu W, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(3):702-708.
- [4] Simcik M F, Eisenreich S J, Golden K A, et al. Atmospheric loading of polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan as recorded in the sediments [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(10):3039-3046.
- [5] Lima A L C, Eglinton T I, Reddy C M. High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(1):53-61.
- [6] Ishitake M, Moriawaki H, Katahira K, et al. Vertical profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from a reservoir in Osaka city [J]. Environ Geol, 2007, 52(1):123-129.
- [7] Yim U H, Hong S H, Shim W J, et al. Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea [J]. Mari Pollut Bull, 2005, 50(3):319-326.
- [8] 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]. Environ Sci Technol, 2000, 34(10):1906-1913.
- [9] 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.
- [10] Peng X, Wang Z, Yu Y, et al. Temporal trends of hydrocarbons in sediment cores from the Pearl River Estuary and the northern South China Sea [J]. Environ Pollut, 2008, 156(2):442-448.
- [11] 康国英,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.
- [12] Guo Z, 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]. Sci Total Environ, 2007, 386(1-3):33-41.

- [ 13 ] 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.
- [ 14 ] 池继松,颜文,张干,等.大亚湾海域多环芳烃和有机氯农药的高分辨率沉积记录[ J ].热带海洋学报,2005,24(6):44-52.
- [ 15 ] 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 ]. Environ Sci Technol, 2005, 39(13):4700-4706.
- [ 16 ] Guo Z, Lin T, Zhang G, *et al.* High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea [ J ]. Environ Sci Technol, 2006, 40(17):5304-5311.
- [ 17 ] Christensen E R, Arora S. Source apportionment of PAHs in sediments using factor analysis by time records: Application to Lake Michigan, USA [ J ]. Water Res, 2007, 41(1):168-176.
- [ 18 ] Gu S H, Kralovec A C, Christensen E R, *et al.* Source apportionment of PAHs in dated sediments from the Black River, Ohio [ J ]. Water Res, 2003, 37(9):2149-2161.
- [ 19 ] Katsoyiannis A, Terzi E, Cai Q Y. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? [ J ]. Chemosphere, 2007, 69(8):1337-1339.
- [ 20 ] Witt G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of the Baltic Sea [ J ]. Mar Pollut Bull, 1995, 31(4-12):237-248.
- [ 21 ] Long E R, MacDonald D D, Smith S L, *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [ J ]. Environ Manage, 1995, 19(1):81-97.