

深圳湾生态系统多环芳烃(PAHs)特征及其生态危害

丘耀文^{1, 2}, 张干¹, 郭玲利¹, 李军¹, 刘国卿¹, 刘向¹, 李向东³

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院南海海洋研究所热带海洋环境动力学重点实验室, 广州 510301; 3. 香港理工大学土木工程系, 香港)

摘要: 2004 年在深圳湾海域采集海水、悬浮物、表层沉积物和柱状沉积物样品, 并分析其中 15 种多环芳烃的含量及其相关参数, 同时采用²¹⁰Pb 法测定柱状沉积物的年龄。结果表明, 海水、悬浮物、表层沉积物和柱状沉积物中总的 PAHs 含量分别为 $(69.4 \pm 24.7) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $(429.1 \pm 231.8) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $(353.8 \pm 128.1) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(321.1 \pm 134.6) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 各介质优势组分均为菲、荧蒽和芘; 1948~2004 年期间, 深圳湾柱状沉积物中 PAH 各单体的浓度总体上一直在增加, PAHs 的平均沉积通量为 $89.9 \text{ ng}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$; PAH 各单体在沉积物/海水中的分配系数(K_{oc})与其相应的辛醇/水比(K_{ow})存在明显的正相关性, 即可用 PAH 的 K_{ow} 值来预测深圳湾海域 PAH 的 K_{oc} 。目前, 水体与沉积物中 PAH 含量对该海域的水生生物尚未构成威胁。

关键词: 多环芳烃; 海水; 柱状沉积物; 分配系数; 深圳湾

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)05-1056-06

Characteristics of PAHs in the Ecosystem of Deep Bay and Their Ecological Risk

QIU Yao-wen^{1, 2}, ZHANG Gan¹, GUO Ling-li¹, LI Jun¹, LIU Guo-qing¹, LIU Xiang¹, LI Xiang-dong³

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Tropic Marine Environmental Dynamics, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 3. Department of Civil and Structural Engineering, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract: Seawater, suspended particulate matter (SPM), surface sediment and core sediment samples from Deep Bay in 2004 were collected and 15 PAH isomers concentrations and relative parameters were analyzed, while the age of core sediment was also detected by use of the ²¹⁰Pb dating method. The results demonstrated that total PAHs concentrations in seawater, SPM, surface sediment and core sediment were $(69.4 \pm 24.7) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, $(429.1 \pm 231.8) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, $(353.8 \pm 128.1) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $(321.1 \pm 134.6) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Predominant components in all above compartments were phenanthrene, fluoranthene and pyrene. Temporal trend of PAH concentrations in core sediment generally increased from 1948 to 2004, with the mean PAHs sedimentation flux of $89.9 \text{ ng}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$. Significant positive correlations between partition coefficients (K_{oc}), which was defined as the ratio of PAH isomers concentrations in surface sediment to those in seawater, and their octanol/water partition coefficients (K_{ow}) were observed, i. e., the sorption constant K_{oc} of PAHs in the bay may be predicted by the K_{ow} for the compounds analyzed. For the time being, there is not potential threat to aquatic organisms for PAH concentrations both in water and sediment in Deep Bay.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); seawater; core sediment; partition coefficient; Deep Bay

世界范围内煤、石油等化石资源的空前开发和利用, 导致多环芳烃(PAHs)的排放量大幅上升。PAHs 是有机物不完全燃烧或高温裂解的副产物, 也存在于石油等成岩作用的天然产物中。在天然环境中, 多种 PAHs 停留时间长、脂溶性强, 易于在生物体内累积, 使其致癌性增加^[1]。20 世纪 80 年代初, 美国 EPA 就把 16 种无支链的 PAHs 确定为环境中的优先污染物。PAHs 可通过径流、大气沉降等进入海洋环境。水体中 POPs 因其疏水性, 易于与悬浮物结合而沉降水底成为沉积物。随着时间的推移, 污染物伴随悬浮物不断沉积, 污染物随环境变化的信息被记录在沉积物中。海洋沉积物被认为是许多 POPs 的最终汇集地, 而沉积物的再悬浮又使其成为 POPs 的源。国外特别是发达国家, 开展了大量的水环境沉

积物中 PAHs 含量变化趋势的研究^[2~4]; 国内有关海洋沉积物中 PAHs 的研究偏重于表层沉积物中 PAHs 的平面分布。最近, 柱状沉积物中 PAHs 含量随时间变化趋势的相关研究也有报道^[5~9]。

深圳湾(N22°24'18"~N22°32'12", E113°53'06"~E114°02'30")地处深圳经济特区的西南面, 东接香港, 为珠江口伶仃洋东侧中部的 1 个外窄内宽的半封闭海湾, 湾内岸线长 17.5 km, 水深较浅, 除主航道外水深一般小于 5 m, 是该地区重要的航运、娱乐、水产养殖与生态调控区。近年来, 沿岸经济高速发展

收稿日期: 2006-07-04; 修订日期: 2006-09-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(40473041, 40573061); 国家自然科学基金重大项目(40590391)

作者简介: 丘耀文(1965~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: yqiu@scsio.ac.cn

与城市化,深圳湾的海洋生态环境发生了较大变化,如富营养化等引发的赤潮、重金属污染,而 POPs 的相关研究仅见湾内 1 个站位表层沉积物中的 POPs 含量和湾东岸红树林表层沉积物中 PAH 含量分布的相关报道^[10-11]. 本研究旨在通过综合分析深圳湾海水、悬浮物、表层沉积物和柱状沉积物中 PAH 的组成与含量,结合²¹⁰Pb 定年方法,研究深圳生态系统中 PAHs 的特征及其对海湾生态系统的潜在影响,填补该区域 PAHs 污染方面的数据,更好地了解该湾 PAHs 的污染现状及其污染历史,以期为加强海洋环境管理提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2004-02 在深圳湾海域(7 个站位:A、B、C、D、E、F、G)采集海水(表、底层)、悬浮物(表、底层)、表层沉积物和柱状沉积物(A、B、E)样品,采样位置如图 1 所示. 现场用玻璃滤膜过滤 50 L 海水获得 SPM,过滤后的海水利用 XAD-4 和 XAD-2 树脂富集目标污染物;沉积物用不锈钢重力柱状采样器(8 cm i.d.)采集,采样时注意防止沉积物扰动,柱状沉积物现场每隔 1cm 切片分装;滤膜、树脂和沉积物样品装入密封的 PTFE 塑料袋并放入冰壶,带回实验室-20℃下保存至分析.

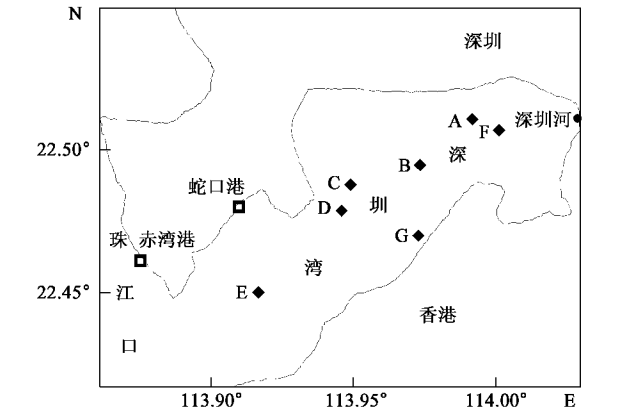


图 1 深圳湾采样位置
Fig.1 Sampling locations at Deep Bay

1.2 沉积速率

沉积物的²¹⁰Pb 放射性是通过分析其 α 放射能及其衰减产物²¹⁰Po 来确定,假定这两者间达到平衡. 详细的分析方法参见文献[12],简述如下:在 75 ~ 80℃、0.5 mol/L HCl 中提取、纯化 Po,并自镀于银盘上,采用²⁰⁹Po (NIST, USA)作为定量监测,带金-硅表

面栅监测器的多通道分光光度计计数,间接测定共沉积 BaSO₄ 中母体²²⁶Ra 获得载体²¹⁰Po 的放射能. 鉴于沉积柱未达到临界过剩(²¹⁰Pb→0)深度,平均沉积速率计算仅采用恒定初始²¹⁰Pb 浓度模型,假设进入沉积物库的干物质具有相同的放射性浓度,沉积年龄的计算采用恒定通量模型,即

$$t = -\lambda^{-1} \ln(1 - \xi)$$

式中, $\lambda = 0.031\ 14\ \text{a}^{-1}$, $\xi = \int_0^m A(g)dg / \int_0^\infty A(g)dg$, dg 为每层沉积物的厚度.

A 柱和 E 柱的混合深度分别约为 7.0 cm 和 11.5 cm, B 柱未发现明显的混合,取 B 柱分析其沉积速率与 PAHs 的含量. B 柱不同深度的沉积年龄,以及 $\ln(^{210}\text{Pb}_{\text{ex}})$ 与累积质量深度之间的关系见图 2. 计算得到平均沉积通量为 0.28 g/(cm²·a),表观沉积速率则为 0.69 cm/a.

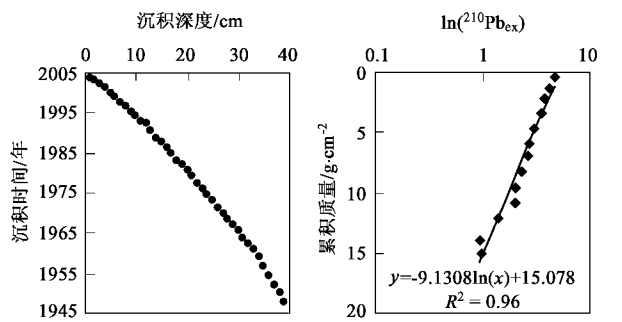


图 2 深圳湾柱状沉积物中沉积深度与沉积时间和过剩²¹⁰Pb_{ex}与累积质量的相互关系

Fig.2 Relationships between sedimentation depth and sedimentation age and between excessive ²¹⁰Pb_{ex} activity and accumulative dry mass in the core sediment from Deep Bay

1.3 有机物分析

1.3.1 样品制备

沉积物样品制备方法参照文献[7,13],简述如下:研磨沉积物样品,称取约 5 g 样品,加入回收率指示物混合标样,活性铜片脱硫,二氯甲烷索氏抽提 48 h,抽提液浓缩并转移至正己烷,在氮气下浓缩至 1 mL,铝硅胶柱(质量分数比为 1:2)纯化,60 mL 正己烷/DCM(体积比为 6:4)混合溶液洗脱,洗脱液用旋转蒸发仪浓缩至 200 μL,加入一定量的内标化合物(六甲基苯),用 GC-MSD 分析 PAH.

现场用 GF/F 滤膜过滤 50 L 的海水,获得 SPM,其中滤膜(φ0.7 μm Whatman GF/F, UK)预先在 450℃下灼烧 4 h,过滤后的海水再用 30 g 的 XAD-4 和 XAD-2 树脂(质量分数比为 1:1)富集溶解相中的

目标污染物(加标回收率指示),分别用 100 mL 甲醇、50 mL DCM 淋洗,合并淋洗液,后用 400 mL 饱和 NaCl 溶液和 30 mL DCM 在 1 L 分液漏斗提取 3 次,无水 Na₂SO₄ 干燥.纯化与分析方法同沉积物.

1.3.2 GC-MS 分析

PAH 分析采用带 DB5-MS 分离柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)的 HP-5971 GC/MSD 系统.程序升温:初始温度 80℃ 保持 5 min、3℃/min(80 ~ 290℃)、290℃ 保持 30 min.用惠普(HP)化学数据工作站进行数据采集和处理.分析 15 个 PAH 组分,分别是 2 环的萘[Naphthalene], 3 环的苊烯[Acenaphthylene]、苊[Acenaphthene]、芴[Fluorene]、菲[Phenanthrene]、蒽[Anthracene], 4 环的荧蒽[Fluoranthene]、芘[Pyrene]、苯并[a]蒽[Benzo(a)anthracene]、䓛[Chrysene], 5 环的苯并[b]荧蒽[Benzo(b)fluoranthene]、苯并[k]荧蒽[Benzo(k)fluoranthene]、苯并[a]芘[Benzo(a)pyrene]、二苯并蒽[Dibenzo(a,h)anthracene], 6 环的茚并芘[Indeno(1,2,3-c,d)pyrene]、苯并[ghi]perylene].

1.3.3 QA/QC

方法包括分析方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样、样品平行样和标准参考物质(NIST1941)^[13],并用指示物监测样品的制备和基质的影响.氘代多环芳烃(萘-d8、苊-d10、菲-d10、芘-d10、䓛-d12、二萘嵌苯-d12)为回收率指示物混合标样,回收率为 81.6% ~ 112%(萘-d8 为 51.7%,除外)、检测下限为 0.8 ~ 2.6 ng/g,目标化合物的定量结果经回收率校正.

1.3.4 TOC/DOC 分析

沉积物总有机碳(TOC)分析采用 CHN 元素分析仪(Carlo-Erba model 1108),沉积物预先用 10% HCl 处理并在 60℃ 干燥 1 d,去除无机碳.水样中的溶解有机碳(DOC)分析,则先将部分过滤水样酸化,再用有机碳分析仪(岛津 TOC-V_{CPH/CPN})分析.

2 结果与讨论

深圳湾海域海水、悬浮物、表层沉积物和柱状沉积物中 15 种多环芳烃(PAHs)总的平均含量及其它相关参数汇总于表 1,其中,海水和悬浮物中表底层 PAHs 含量未发现明显的差异,取平均值.海水、悬浮物和表层沉积物中 7 个站位 PAHs 的浓度分布较为一致(图 3),其中,E 站靠近蛇口港,往来船舶多,悬浮物中 PAHs 的含量较高;F 站位于深圳河河口外,表层沉积物中 PAHs 含量较高.

表 1 深圳湾海域不同介质中 PAHs 的浓度及其相关参数¹⁾
Table 1 PAHs concentrations and relative parameters in different compartments of Deep Bay

样品	n	TOC/%	PAHs/ng·g ⁻¹	Ph/An	Fl/Py
海水	13	1.61 ± 0.53 ^a	69.4 ± 24.7 ^b	14.9 ± 1.4	1.3 ± 0.1
悬浮物	14	2.12 ± 0.41	429.1 ± 231.8	8.7 ± 7.6	1.1 ± 0.2
表层沉积物	7	1.14 ± 0.27	353.8 ± 128.1	4.0 ± 0.6	0.8 ± 0.1
柱状沉积物	39	1.02 ± 0.21	321.1 ± 134.6	8.5 ± 2.1	0.7 ± 0.3

1)a: DOC/ng·L⁻¹, b: ng·L⁻¹

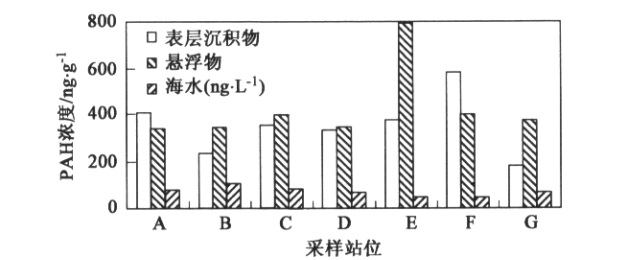


图 3 深圳湾海水、悬浮物和表层沉积物中 PAHs 含量的空间分布
Fig.3 Spatial distribution of PAHs concentrations in water, SPM and surface sediment in Deep Bay

2.1 海水、悬浮物和表层沉积物中 PAH 的含量

表层海水 PAHs 的浓度变化范围是 40.9 ~ 111.8 ng·L⁻¹、平均为 73.3 ng·L⁻¹,底层的浓度变化范围是 31.6 ~ 95.3 ng·L⁻¹,平均为 66.1 ng·L⁻¹,表层略高于底层.PAH 是一类半挥发性物质,大气气溶胶中的 PAH 溶解于表层水,是表层海水 PAH 浓度较高的主要原因;已证实水体中的一些藻类(小球藻 *Chlorella vulgaris*)能合成多环芳烃^[14],而且表层水体由于适宜的光照,浮游植物的生长速度较快,这可能也是表层水体 PAH 浓度较高的原因之一.深圳湾水体 PAH 浓度(69.4 ng·L⁻¹)高于美国的 Chesapeake 湾[(33.3 ± 21.7) ng·L⁻¹]^[15],但低于中国的厦门海域[(335 ± 285) ng·L⁻¹]^[16]和英国沿海[(1 001 ± 3 342) ng·L⁻¹]^[17].本次调查 7 个站位表底层海水中苯并[a]芘含量介于未检出与 1.8 ng·L⁻¹之间,均未超过国家海水水质标准(苯并[a]芘 < 2.5 ng·L⁻¹, GB 3907-1997).

表层悬浮物中 PAHs 的浓度变化范围是 336.2 ~ 1 202.1 ng·g⁻¹,平均为 522.2 ng·g⁻¹,底层的浓度变化范围是 244.4 ~ 431.0 ng·g⁻¹,平均为 336.0 ng·g⁻¹;表层高于底层.如前所述,气溶胶中富含 PAH,大气粒子沉降导致表层水体悬浮物中 PAH 含量升高.由表 1 可见,调查海区悬浮物中 PAH 的浓度略高于表层沉积物,水体悬浮物中富含生物残渣,

其 TOC 平均含量(2.12%)较表层沉积物的 TOC 平均含量(1.14%)高,因此,悬浮物较易吸附 PAH 等疏水性的污染物,是导致这种差异的主要原因.海洋环境中自生的大部分有机物(包括颗粒态和溶解态)均将被生物重新利用而返回食物链,小部分较稳定的有机物停留在水体中或吸附在颗粒物上沉降为沉积物.

深圳湾表层沉积物 PAHs 的浓度变化范围是 $184.1 \sim 581.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均为 $353.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 其表层沉积物中 PAHs 的含量低于香港维多利亚港 [$(5\,277 \pm 7\,904) \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$]^[18] 和 San Francisco 湾 [$(7\,457 \pm 6\,908) \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$]^[19], 与厦门湾 [$(367 \pm 87) \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$]^[16] 和南海近岸带 ($135 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[9] 相近, 但与 1997 年本研究海域沉积物中 16 个优控 PAH 的平均含量 ($156 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[10] 相比, 升高了 1 倍多. 沉积物是污染物的源和汇, 对水生生物特别是底栖滤食性生物影响很大. 对比加拿大和美国佛罗里达州的海洋和河口沉积物化学品风险评价标准^[20], 其中, < ERL 定义为对生物极少产生负效应的某一(类)化合物的含量指标. 深圳湾海域表层沉积物中苯并[a]芘 ($11.8 \sim 42.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 均未超过 ERL 标准 ($430 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、PAHs ($184.1 \sim 581.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 亦远小于 ERL 标准 ($4\,022$

$\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 结果显示目前深圳湾海域沉积物中 PAH 对生物的影响较轻.

2.2 PAH 在沉积物柱状样中的垂直分布

深圳湾柱状沉积物中总 PAH 含量为 $98.9 \sim 673.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均为 $321.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 其 PAHs 含量远低于美国湖泊 1965 ~ 1975 年期间 PAHs 的中值浓度 ($1\,100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 与 1990 ~ 2001 年 PAHs 的中值浓度 ($3\,400 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[4], 亦低于长江口 PAHs 的含量 ($80 \sim 11\,740 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[5] 与黄海 PAHs 的含量 ($370 \sim 3\,800 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[6].

从上世纪 50 年代起至今, 深圳湾 PAH 各单体的浓度和 TOC 含量总体上一直增加(图 4), PAHs 平均沉积通量为 $89.9 \text{ ng}/(\text{cm}^2\cdot\text{a})$. 以前的研究表明, 澳门海域柱状沉积物中 PAHs 含量分布与珠江三角洲地区国民总产值(GDP)呈明显的正相关^[7], 深圳湾的结果亦类似, 深圳湾周边经济的快速发展, 伴随车辆数量剧增, 以及工业能源消耗的大幅上升, 最终导致沉积物中 PAHs 含量的增加. 深圳湾沉积物中 PAH 时间变化特征与美国湖泊柱状沉积物中 PAH 含量变化趋势^[4] 相类似, 但与近年日本东京湾 PAH 含量有明显下降的趋势^[3] 不同, 后者被认为是由于政府加强污染控制措施的结果. 深圳湾柱状沉积物

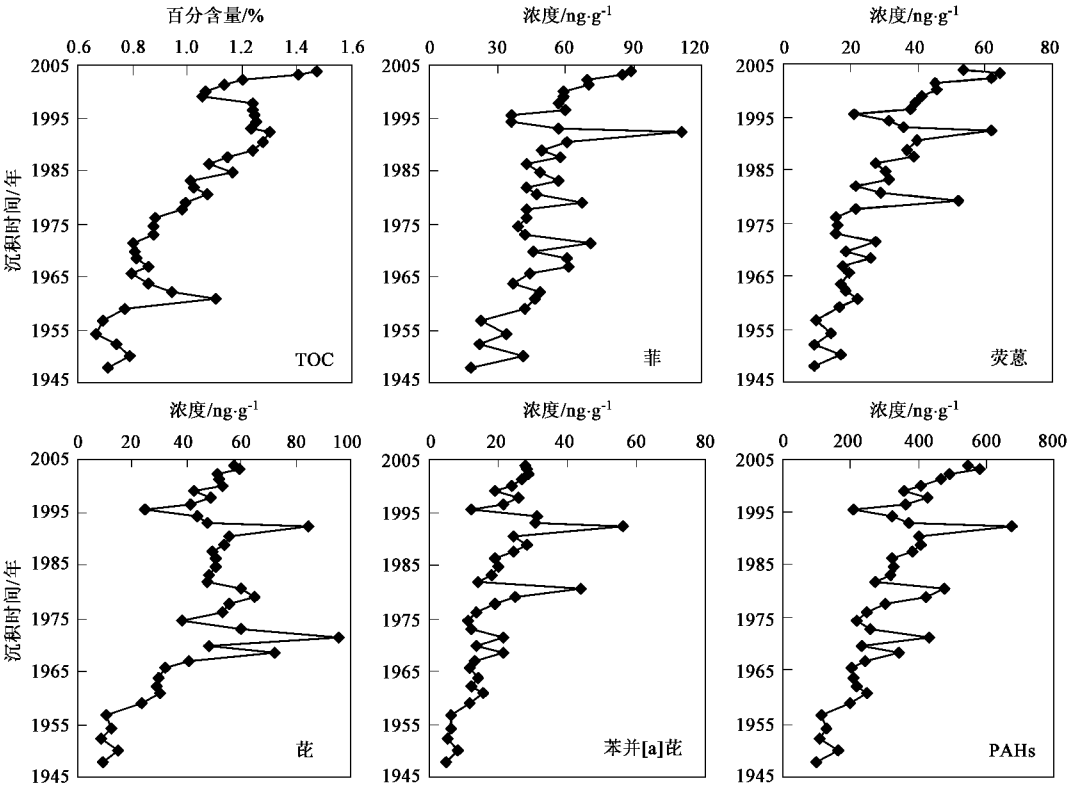


图 4 深圳湾柱状沉积物中 PAH 与 TOC 含量

Fig. 4 PAH concentrations and TOC contents in the core sediment from Deep Bay

中主要 PAH 单体,如菲、荧蒹、芘和苯并[a]芘等,均具有随沉积深度增加 PAH 浓度下降的相同趋势(图 4),表示它们来源相同。

2.3 PAH 的组成与来源

深圳湾海水、悬浮物、表层沉积物和柱状沉积物

中 15 种 PAH 优控污染物均被检出,主要的优势组分为菲、荧蒹和芘,低分子量的 3~4 环 PAH 在水体中百分含量较高,而在悬浮物、表层沉积物和柱状沉积物中 PAH 组成相对均匀且一致(图 5),表明悬浮物、表层沉积物和柱状沉积物中 PAH 来源基本相近。

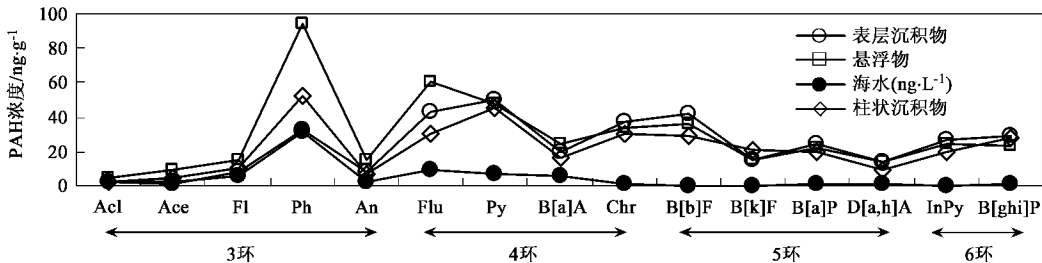


图 5 深圳湾 PAH 在不同的环境介质中浓度
Fig.5 PAH isomers concentrations in different environmental media of Deep Bay

PAH 的组成可作为化学指纹来追踪污染物的可能来源.成岩作用输入的 PAH 具有菲/蒹比值高的特点,而化石燃料不完全燃烧输入的 PAH 则菲/蒹比值较低.菲/蒹 < 15 和荧蒹/芘 > 1 比值表示 PAH 污染可能来自燃烧过程,反之则表示 PAH 污染可能与成岩作用有关^[21,22].深圳湾海水、悬浮物、表层沉积物和柱状沉积物中菲/蒹比值均小于 15;但表层沉积物和柱状沉积物的荧蒹/芘比值小于 1,而海水和悬浮物则略大于 1(表 1),表明深圳湾海域 PAH 主要来自化石燃料的燃烧和成岩作用的共同输入,这与邻近的大亚湾的结果一致^[23].深圳湾海域 PAH 的来源除大气沉降与市政污水输入外,还与湾内频繁往来的船舶,以及蛇口港与赤湾港加油站的排污密切相关;此外,深圳湾南面与珠江口的伶仃洋相接,而伶仃洋上游的沙角大型燃煤电厂排放大量含 PAH 污染物,对深圳湾海域 PAH 含量的影响不容忽视。

2.4 沉积物/水 PAH 富集特征

PAH 以水体中悬浮物和大气气溶胶为主要载体,进入海洋环境并在表层沉积物中累积. PAH 在沉积物/海水中的分配系数(K_{oc})定义为 PAH 在沉积物中的浓度(TOC 归一化)与 PAH 在海水中溶解态的浓度之比值.深圳湾海域 PAH 在沉积物/海水中的富集系数平均为 4.8×10^5 , PAH 各单体与其相应的辛醇/水比(K_{ow})存在明显的相关性(图 6)。

Means 等^[24]研究了 22 个 PAH 单体在不同的土壤和沉积物中的吸附后得出 K_{oc} 与 K_{ow} 具有显著的相关性的结论,即: $\lg K_{oc} = \lg K_{ow} - 0.317$, ($R^2 = 0.98$).现场的调查结果与实验室的模拟吸附试验相

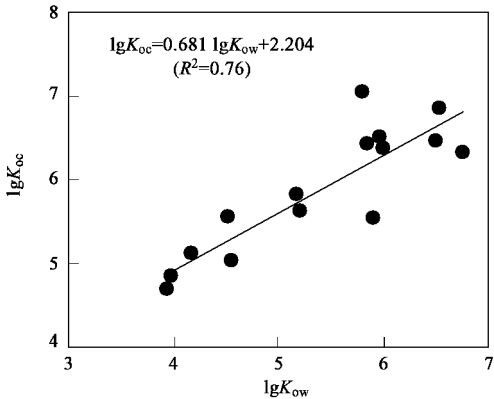


图 6 PAH 沉积物/海水界面 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 的相互关系
Fig.6 Relationship between $\lg K_{oc}$ and $\lg K_{ow}$ for PAH at the sediment/seawater interface

类似,说明本研究结果有一定的可靠性,即在深圳湾海域可用 PAH 的 K_{ow} 值来预测 PAH 的 K_{oc} 比值。

3 结论

(1) 深圳湾海水总的 PAHs 平均含量为 $69.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$;悬浮物、表层沉积物和柱状沉积物中总的 PAHs 含量分别为 429.1 、 353.8 和 $321.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;相对于其它海域,研究海域海水和沉积物中 PAHs 的含量较低;水体与沉积物中 PAH 含量目前尚未对该海域的水生生物构成明显威胁。

(2) 各介质中 PAH 优势组分均为菲、荧蒹和芘;化合物的组成显示研究海域的 PAH 主要来自化石燃料的燃烧和成岩作用的共同输入。

(3) 沉积物的平均沉积通量为 $0.28 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$ 、

表观沉积速率则为0.69 cm/a; PAHs 的平均沉积通量为89.9 ng/(cm²•a),且柱状沉积物中 PAH 各单体的浓度具有从底层到表层升高的趋势.

(4) PAH 各单体在深圳湾沉积物/海水中的分配系数(K_{oc})与其相应的辛醇/水比(K_{ow})存在明显的正相关性.

参考文献:

[1] Jacob J, Karcher W. Polycyclic aromatic hydrocarbon of environmental and occupational importance[J]. Fresenius Z Anal Chem, 1986, **323**: 1 ~ 10.

[2] Hites R A, Laflamme R E, Farrington J W. Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbon: the historical record[J]. Science, 1977, **198**: 829 ~ 831.

[3] Yamashita N, Kannan K, Imagawa T, *et al.* Vertical profile of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, naphthalenes, biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, and alkyphenols in a sediment core from Tokyo Bay, Japan[J]. Environ Sci Technol, 2000, **35**: 3560 ~ 3567.

[4] Van Metre P C, Mahler B J. Trends in Hydrophobic Organic Contaminants in Urban and Reference Lake Sediments across the United States, 1970-2001[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 5567 ~ 5574.

[5] Liu M, Baugh P J, Hutchinson S M, *et al.* Historical record and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from the Yangtze Estuary, China[J]. Environ Pollu, 2000, **110**: 357 ~ 365.

[6] Wu Y, Zhang J, Mi T Z, *et al.* Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea[J]. Mar Chem, 2001, **76**: 1 ~ 15.

[7] Liu G Q, Zhang G, Li X D, *et al.* Sedimentary Record of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a Sediment Core from the Pearl River Estuary, South China[J]. Mar Pollut Bull, 2005, **51**: 912 ~ 921.

[8] 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.

[9] 罗孝俊,陈社军,麦碧娴,等.珠江及南海北部海域表层沉积物中多环芳烃分布及来源[J].环境科学, 2005, **26**(4): 129 ~ 134.

[10] Mai B X, Fu J M, Sheng G Y, *et al.* Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China[J]. Environ Pollu, 2002, **117**: 457 ~ 474.

[11] Zhang J, Cai L Z, Yuan D X, *et al.* Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in Mangrove surficial sediments of Deep Bay, China[J]. Mar Pollut Bull, 2004, **49**: 479 ~ 486.

[12] 林瑞芬,闵育顺,卫克勤,等.珠江口沉积柱样²¹⁰Pb 法年龄测定结果及其环境地球化学意义[J].地球化学, 1998, **27**(5): 401 ~ 411.

[13] 林峥,麦碧娴,张干,等.沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J].环境化学, 1999, **18**(2): 115 ~ 121.

[14] Saliot A.海水中的天然烃[A].见:德斯马 E K,道森 R 主编,纪明侯,钱佐国等译.海洋有机化学[M].北京:海洋出版社, 1992.415 ~ 481.

[15] Gustafson K E, Dickhut R M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Southern Chesapeake Bay surface water: evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentrations [J]. Environ Toxicol Chem, 1997, **16**: 452 ~ 461.

[16] Zhou J L, Hong H, Zhang Z, *et al.* Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China[J]. Water Res, 2000, **34**: 2132 ~ 2140.

[17] Law R J, Dawes V J, Woodhead R J, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in seawater around England and Wales[J]. Mar Pollut Bull, 1997, **34**: 306 ~ 322.

[18] Hong H, Xu L, Zhang L, *et al.* Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediments of Xiamen and Victoria Harbours[J]. Mar Pollut Bull, 1995, **31**: 229 ~ 236.

[19] Pereira W E, Hostettler F D, Rapp J B. Distributions and fate of chlorinated pesticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California[J]. Mar Environ Res, 1996, **41**: 299 ~ 314.

[20] Long E R, MacDonald D D, Smith S L, *et al.* Incidence of adverse biological effects within range of chemical concentrations in marine and estuary sediments[J]. Environ Manage, 1995, **19**: 81 ~ 97.

[21] Sicre M A, Marty J C, Saliot A, *et al.* Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin[J]. Atmos Environ, 1987, **21**: 2247 ~ 2259.

[22] Benner B A, Bryner N P, Wise S A, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from combustion of crude oil on water[J]. Environ Sci Technol, 1990, **24**: 1418 ~ 1427.

[23] 丘耀文, Zhou J L, Maskoui K, 等.大亚湾海域水体和沉积物中多环芳烃分布及其生态危害评价[J].热带海洋学报, 2004, **23**(4): 72 ~ 80.

[24] Means J C, Wood S G, Hassett J J, *et al.* Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils [J]. Environ Sci Technol, 1980, **14**: 1524 ~ 1529.