

正构烷烃在海湾沉积物与悬浮颗粒物中的粒径分布及其环境行为

巫承洲^{1,2}, 姚 瑶^{1,2}, 冯伟昊^{1,2}, 沈汝浪¹, 曾永平^{1*}

(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, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 为初步探讨粒径大小对污染物迁移循环机制的影响, 分析了广东省海陵湾水体中的悬浮颗粒与表层沉积物中不同粒径颗粒的质量分布特征和正构烷烃的空间分布。结果表明, 此区域水体中的悬浮物的絮凝临界粒径约在细颗粒($\Phi < 30 \mu\text{m}$)范围内。悬浮颗粒与表层沉积物中的正构烷烃的富集能力受多种因素作用, 其中不同粒径组分的有机质的组成与类型及污染物的来源是重要的影响因素。水体底层细粒径中 $n\text{C}_{31}$ 的浓度增加说明水流作用与颗粒物粒径大小是影响海底沉积物再悬浮的重要参数。

关键词: 正构烷烃; 沉积物; 悬浮物; 粒径; 再悬浮

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)03-0267-09

Size-distribution of *n*-alkanes in estuarine sediment and suspended particulate matter: Implications for environmental behavior of organic pollutants

Wu Chen-chou^{1,2}, YAO Yao^{1,2}, FENG Wei-hao^{1,2}, SHEN Ru-lang¹ and ZENG Yong-ping^{1*}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Occurrence of *n*-alkanes in sediments and suspended particulate matter (SPM) was examined to gain a better understanding of the distribution and transport of this class of contaminants in relation to particle grain size distribution. The samples were studied in five grain size fractions for sediment (from $\Phi < 450 \mu\text{m}$ to $\Phi < 30 \mu\text{m}$) and three grain size fractions for SPM (from $\Phi > 63 \mu\text{m}$ to $\Phi < 30 \mu\text{m}$). The study illustrates that the maximal flocculation diameter of fine suspended particulate matter in study areas was $30 \mu\text{m}$. And the type and structure of organic matter and the source of pollutants play an important role in *n*-alkane distribution in different grain size particles in SPM and sediments fractions. The contents of $n\text{C}_{31}$ in fine-size fraction of SPM were higher than those in sediment on the sampling site, which indicated that water current and grain size of particulate matter are the chief contributor of bed-sediment re-suspension.

Key words: *n*-alkanes; sediment; suspended particulate matter (SPM); grain size; resuspension

0 引 言

悬浮颗粒物是多数疏水性有机物在水环境中的重要载体之一, 其沉降使沉积物成为疏水性有机物

的主要环境汇之一^[1]。同时, 海底颗粒态有机物也可以通过底层水流、波浪作用与潮汐等自然因素^[2-3]、底栖动物的生物扰动^[4]以及人类活动干扰^[5-6]等, 再悬浮至上覆水体中; 或受沉积物与上覆水间的浓度梯度驱动而扩散到水体中, 使沉积物成为“二次污

收稿日期(Received): 2013-04-19; 改回日期(Revised): 2013-06-03; 接受日期(Accepted): 2013-06-08

基金项目: 广东省自然科学基金(S2012020011076); 国家自然科学基金(41121063)

作者简介: 巫承洲(1986-), 男, 硕士研究生, 专业方向为环境科学。E-mail: sairs.2003@gmail.com

* 通讯作者(Corresponding author): ZENG Yong-ping, E-mail: eddyzeng@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85291421

Wu Chen-chou et al.: Size-distribution of *n*-alkanes in estuarine sediment and suspended particulate matter

染源^[7]。此外,有机质的存在及其结构上的差异对有机物在沉积物或悬浮颗粒物等颗粒态中的吸附、分配等环境行为起着重要的作用^[8-11]。并且,颗粒物在水中的沉降速率与粒径大小呈正相关关系且有着不同的再悬浮潜力^[12-13]。目前,关于水体中有机污染物空间分布的研究多集中在采样区域内相距一定的距离采集样品,而对于有机污染物于同一采样点垂直分布的研究相对较少;对于水体中悬浮物在垂直分布上的不同粒径中有机污染物含量的研究则更少见。通过分析水体中不同粒径的悬浮物及其所吸附的有机物组分,可以更进一步了解有关污染源与沉积物再悬浮对区域水体质量的影响。

海湾作为天然的避风港,是人类活动的集中区域。同时,作为河流入海区,海湾也拥有丰富的营养盐,非常适合水生生物的生长。而正构烷烃(*n*-alkanes)是一类可以同时指示生物源以及人为源的生物标志物,如低等浮游生物(包括细菌和藻类)其正构烷烃分布主要集中在 nC_{20} 以前;而高等植物来源的以高分子量正构烷烃($nC_{27} \sim nC_{33}$)为主,并且有明显的奇偶优势。而石油类的正构烷烃分布广泛,并且无奇偶特征^[14]。此外,正构烷烃的碳分子数分布范围具有天然连续性,结构稳定。因此,可以很好地用来指示海洋沉积物与悬浮颗粒物中有机质的来源^[15-17]。

阳江市的海陵湾为广东省一大型海水养殖区,

以浅海养殖和滩涂养殖为主。同时湾内附近还有渔港码头与修船厂,经常有大量的渔船停泊。频繁的人类活动给养殖区带来了较大强度的有机污染物,尤其是石油烃类物质的输入。对该区前期调查表明,其沉积物和水体悬浮颗粒物中有机污染物种类众多,其中正构烷烃和芳烃类等有机污染物含量较高,这为研究有机污染物在悬浮颗粒和沉积物中不同粒径的分布及其环境行为提供了良好的平台。

基于上述目的,本研究选取海陵湾为研究区域,采集水体沉积物与悬浮颗粒物样品并进行粒度分离,分析不同粒度组分中正构烷烃的分布和富集特征,探讨在人类活动与自然因素背景下,颗粒物的粒径大小对正构烷烃含量分布的影响,以及沉积物的再悬浮对上覆水体中悬浮颗粒物含量及其所含有的有机物浓度的影响。

1 实验与方法

1.1 样品的采集

选取海陵湾的一船排厂(Shipyard, 简称 S)、码头(Dock, 简称 D)、湾内一养殖网箱(Cage, 简称 C)与湾外养殖网箱(Outside cage, 简称 O)共 4 个采样点(图 1),分别采集表层沉积物与悬浮颗粒物;其中,码头因有大量船只停靠,故将采样点设于一养殖网箱外,其位置与进出码头的主航道相连。

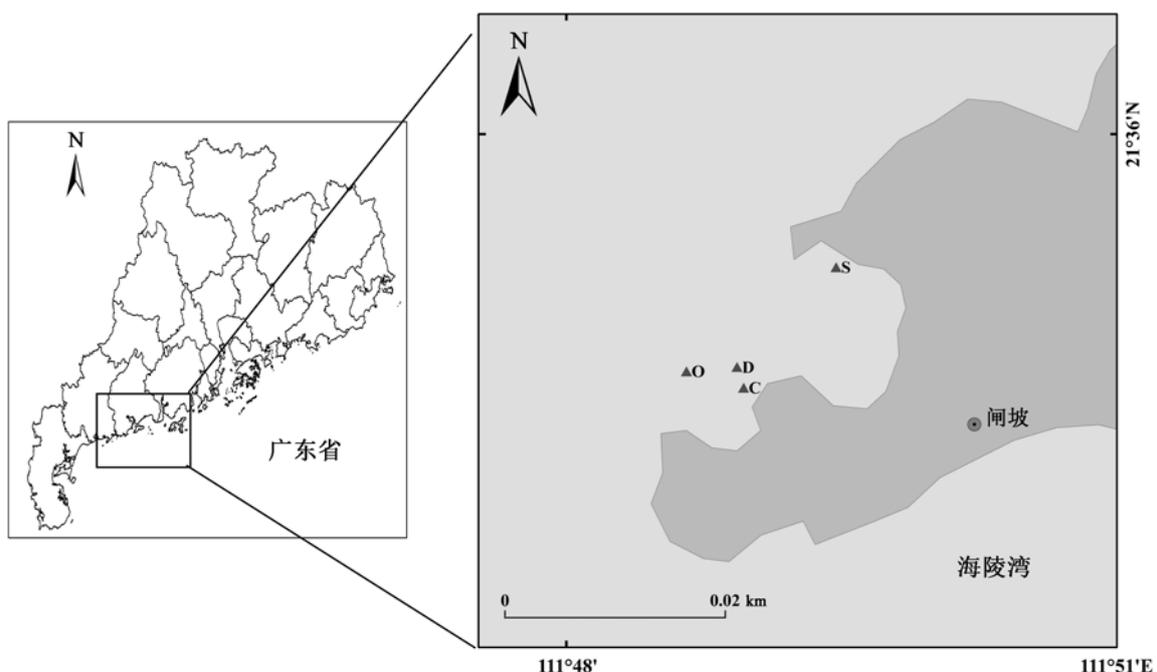


图 1 研究区域及采样点示意图

Fig.1 Location map of sampling sites

采用抓斗式采样器采集表层沉积物, 采样时间为 2013 年 2 月。样品采集后冷冻保存至分析。分析前, 将沉积物样品解冻搅匀后, 先用 10 目筛网除去较粗颗粒物, 如贝壳、木材与石块等。再用不同孔径的分析筛, 将沉积物湿筛分离成 5 个不同粒径组分的样品, 分别是 $2000\ \mu\text{m} > \Phi > 200\ \mu\text{m}$ 、 $200\ \mu\text{m} > \Phi > 125\ \mu\text{m}$ 、 $125\ \mu\text{m} > \Phi > 63\ \mu\text{m}$ 、 $63\ \mu\text{m} > \Phi > 30\ \mu\text{m}$ 和 $\Phi < 30\ \mu\text{m}$ 。小于 $30\ \mu\text{m}$ 粒径组分则经离心除去水分, 所有粒径组分样品经冷冻干燥后分别计重, 以计算各组分的质量分数。最后冷冻保存。

采用悬浮颗粒物收集器^[18-19], 在 4 个站点采集悬浮颗粒物, 采样高度分别为气-水界面下 0.5 m、沉积物上 0.5 m 与 1.0 m; 采样时间为 2013 年 2 月 21 日至 2013 年 3 月 16 日。利用湿筛法将悬浮颗粒物鲜样依次通过 250 目和 500 目细筛分别得到 3 个粒径组分: $\Phi > 63\ \mu\text{m}$; $63\ \mu\text{m} > \Phi > 30\ \mu\text{m}$; $\Phi < 30\ \mu\text{m}$, 其余操作过程与处理沉积物的流程相似。

1.2 实验室处理及仪器分析

沉积物与悬浮颗粒物经冷冻干燥与称重后, 置于滤纸筒、加入回收率指示物 *n*-tetracosane-*d*₅₀ (*n*C₂₄-*d*₅₀), 用 150 mL 二氯甲烷、正己烷和丙酮混合溶剂(体积比为 2 : 2 : 1)索氏抽提 48 h。提取液经浓缩、置换成正己烷, 再浓缩至 1 mL。浓缩液用中性硅胶氧化铝柱净化。首先用 20 mL 正己烷淋洗柱子, 弃去, 上样; 再用 20 mL 正己烷淋洗, 收集之并浓缩到 1 mL。最终用高纯氮气定容至 0.5 mL, 加入内标指示物 *n*-triacontane-*d*₆₂ (*n*C₃₀-*d*₆₂)进行测定。

采用 Shimadzu QP2010 Plus 气相色谱质谱联用仪对正构烷烃进行定性与定量分析。色谱柱为 60 m 长的毛细管柱 DB-5 ms (0.25 mm × 0.25 μm), 进样口温度为 280 °C, 传输线和离子源温度分别设为 280 °C 和 250 °C。进样时, 采用不分流模式, 色谱柱升温程序为: 80 °C 保留 1 min, 以 8 °C/min 升温至 250 °C, 再以 20 °C/min 升温至 300 °C 并恒温 38 min。质谱分析: 采用电离源在全扫描模式下进行扫描, 扫描的离子范围为 *m/z* 50~150。检测目标化合物为 *n*C₁₀ ~ *n*C₃₄ 的正构烷烃及姥鲛烷与植烷, 采用内标法定量, 目标化合物的定量离子为 *m/z* 85。由于标样中缺少 C₂₀ 以后的奇数碳正构烷烃, 因此采用临近的偶数碳峰的质谱响应来对其进行定量。同时, 姥鲛烷与植烷则分别以 C₁₇ 及 C₁₈ 峰的质谱响应来定量。

1.3 质量保证和质量控制

在实验室分析阶段, 同时进行基质空白和过程

空白样品分析。样品分析过程中每 11 个样品增加 1 个方法空白。所有样品在萃取前均添加回收率指示物 *n*C₂₄-*d*₅₀ 来监控整个分析流程的效率, 样品的回收率为 (91±34)%。目标化合物的定量结果未经回收率校正。

2 结果与讨论

2.1 悬浮颗粒物与沉积物粒度的组成

4 个采样点悬浮颗粒物的粒度组成均随着深度而变化(图 2d—图 2f)。其中, 细颗粒部分($\Phi < 30\ \mu\text{m}$)的相对含量由水体表层的 68%~72% 增至底层的 84%~88%; 而粗颗粒部分($\Phi > 63\ \mu\text{m}$)的相对含量则从表层的 10%~20% 下降至底层的 4%~10%。

不同粒径悬浮颗粒物的相对含量变化与其所在位置的地理环境及水动力学条件有关。例如, C 点悬浮颗粒物的粒度丰度变化不明显, 其中粗颗粒部分的相对含量下降约 2%, 而细颗粒部分则增加约 7%。可能的原因是该采样点处在海湾内(图 1), 环境相对封闭, 海流较为平稳; 同时, 由于该位点所在养殖区含大量水生生物, 可形成直径大于 0.5 mm 的所谓“海洋雪花”聚合物, 从而加快颗粒物的沉降速度^[20-23]。“海洋雪花”是海洋生态系统中独特的现象, 浮游植物凝聚体是其主要贡献者。浮游植物细胞彼此粘在一起, 并且通过吸附细菌、浮游动物的粪便、生物碎屑和无机颗粒等物质, 通过物理与化学作用聚集增大, 而形成的颗粒物组成较大的凝聚体^[24-25]。

先前研究曾报道, 水体悬浮物的絮凝临界粒径约在 30~100 μm 左右^[26-27], 即小于絮凝临界粒径的悬浮物可具有较高的扩散和迁移率。本研究结果表明, 此区域水体中的悬浮物的絮凝临界粒径约在细颗粒($\Phi < 30\ \mu\text{m}$)范围内, 其丰度由表层的 60%~70% 增加至底层的 85%~92%(图 2d—图 2f), 说明该粒径组不易沉降, 可随着海流迁移, 有利于承载疏水性有机物进行扩散和迁移。有关研究还表明, 细小、轻微的颗粒往往不会单独沉降, 而是聚集成大颗粒后以更快的速度沉入深海, 如上述的“海洋雪花”聚合物^[20,28]。

而在沉积物方面, 粒径分布与其沉积环境有关。受海流冲刷和离海岸较近地区, 一般保留较多粗颗粒。如潮汐对海岸的撞击、冲刷和研磨所造成粗颗粒的堆积, 如 D 点为水浅近岸区, 拥有较多粗

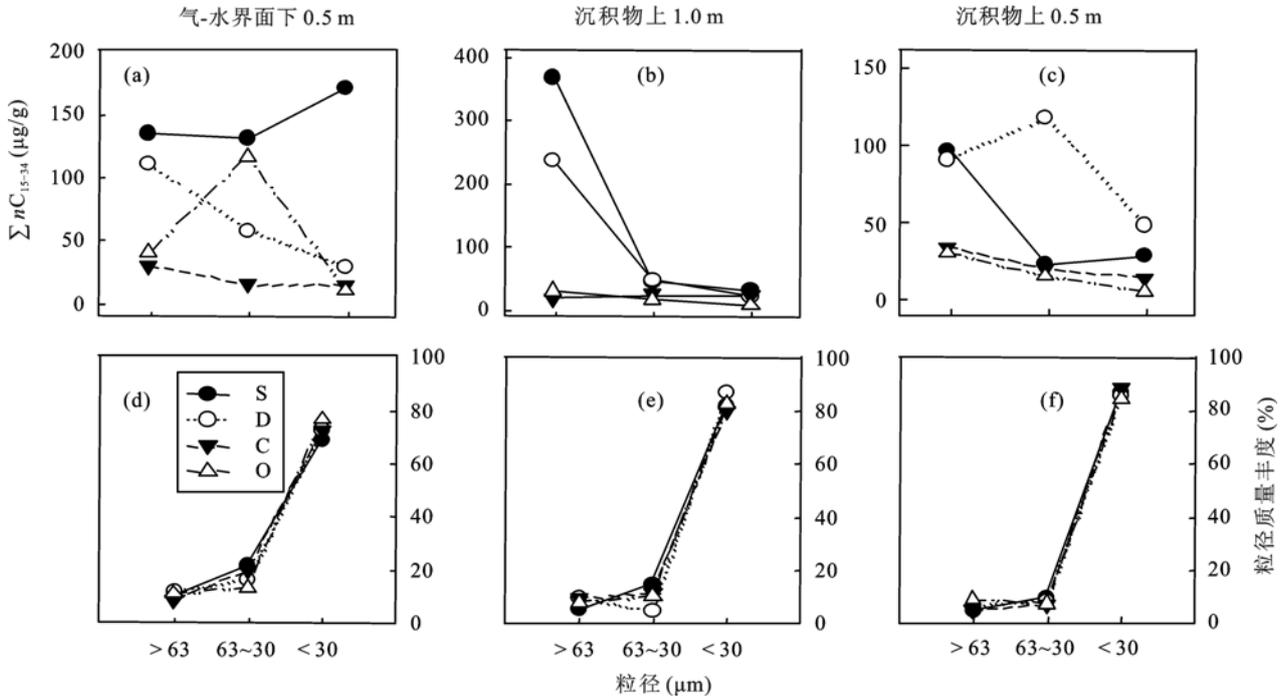


图2 悬浮颗粒物中各粒径组分中的正构烷烃的总浓度与粒径质量丰度

Fig.2 Vertical profiles of the total concentrations for *n*-alkanes and relative mass abundance in each size fractions of suspended particulate matter at the different heights, such as 0.5 m below the water surface (a, d) and 1.0 m above the sediment (b, e) and 0.5 m above the sediment (c, f)

颗粒组分。而在水流冲刷区,如O点,细颗粒则不易沉降。在与冲刷区相邻近的堆积区,可观察到是以细颗粒为主。

2.2 悬浮颗粒物与沉积物中正构烷烃的浓度水平与分布特征

如图2a—图2c所示,S点表层样品中所有粒径总烃浓度皆出现高值、D点次高层的大颗粒组分($\Phi > 63 \mu\text{m}$)出现高值。同时,在S和D两站点沉积物上方0.5 m,大颗粒组分仍有较高的浓度,其可能原因为S、D两个站点,临近岸边,水深约4 m。S点每日经历两次潮汐变化(录得最大时落差可达2 m),为方便船护工作的开展,已将靠岸区海底水泥化并砌成斜坡。同样,D点附近筑有防风大堤。由此可见,S与D点附近海底或周边地貌的人为改造,可使得该区域的水体悬浮颗粒物受到海流、潮汐和海底地势等因素,再次垂直混合而重新分布。

在水体垂直分布上,S、D和O点皆录得总烃浓度从表层向底层逐渐降低的趋势(图2a—图2c),前两者可能与船只活动有关,O点则有可能是海底暗流带来了新鲜干净的海水,降低了底层的总烃浓度。而在C点表层与底层总烃浓度相当,可能与“海洋雪花”聚合体有关。此外,在细颗粒方面,总烃浓度皆表现出由表层向底层逐渐降低的趋势,有可能是因为其比表面积

较大,较易被微生物附着,进而促进烃类物质降解。

在沉积物方面(图3),大于30 μm 粒径的颗粒富集了64%~90%的总烃浓度,是小于30 μm 粒径颗粒所富集的1.8~8.6倍(均值6.2倍)。一般而言,细颗粒拥有较大比表面积,所含活性组分也越多,因而对有机物的吸附作用比较强^[29]。然而,也有学者报道了与本文相似结果,即粗颗粒富集了较多的有机物。例如Simpson *et al.*^[30]研究British Columbia的Kitimat海湾不同粒径沉积物中多环芳烃,发现沉积

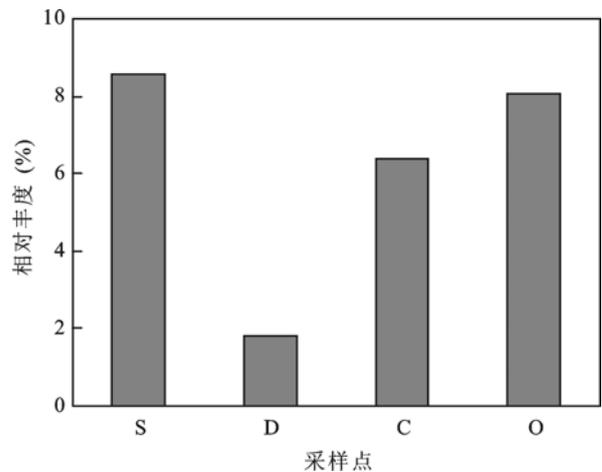


图3 沉积物中大于30 μm 与小于30 μm 粒径颗粒上的总烃浓度比值

Fig.3 Ratio of total concentration for *n*-alkanes in coarse/fine (30 μm size) fractions of sediments

物的粗颗粒($1180 < \Phi < 300 \mu\text{m}$ 和 $\Phi > 1180 \mu\text{m}$)中多环芳烃的含量较高, 其中这些大颗粒上的有机质的主要成分为木炭, 植物碎屑和煤屑。这表明有机质的类型也影响着颗粒物对有机物的吸附行为。

2.3 不同粒径组分中单体烃的分布特征

显微镜下观察结果与其他研究相似^[11,31], 不同粒径沉积物中含有不同类型与结构的有机质。大于 $200 \mu\text{m}$ 粒径组分多为煤屑、木材、浮游生物、藻类残体与大量贝类外壳, 煤、焦炭和木炭等则主要分布在 $200\sim 30 \mu\text{m}$ 粒径组分, 小于 $30 \mu\text{m}$ 则是黏土颗粒。这些有机质与有机物间有着不同的亲和力, 可能对有机物在不同粒径沉积物间的分布产生影响。由此可见, 通过对比各采样点中单体烃在相同高度层采集的样品分布情况, 可以获得相关信息。

在 $n\text{C}_{29}$ 、 $n\text{C}_{31}$ 和 $n\text{C}_{33}$ 3 个单体烃方面, 可以观察到如下的变化。

由图 4 得知, 此 3 个单体烃由在水体悬浮物时为非主峰或次主峰, 到沉积物时转变为次主峰或主峰; 由图 5 得知, 在水体悬浮物中, 3 个单体烃大多分布在大于 $30 \mu\text{m}$ 的粒径上, 而分布于最小的粒径上($< 30 \mu\text{m}$)的相对含量约为 $5\%\sim 40\%$ 。而在沉积物中, 则更多分布在最小颗粒上, 且相对含量也增加至 $15\%\sim 70\%$ 。有关研究表明可被风传输的花粉最大粒径为 $90\sim 100 \mu\text{m}$ ^[32], 而且花粉粒径大小一般为 $30\sim 50 \mu\text{m}$ ^[33]。由此可能是水体悬浮物中的 3 个单体烃大多分布在大于 $30 \mu\text{m}$ 的粒径组分中的原因。

在 $n\text{C}_{17}$ 和 $n\text{C}_{19}$ 2 个单体烃方面, 可以观察到如下的变化。

由图 4 得知, 此 2 个单体烃由在水体悬浮物时为主峰, 到沉积物时转变为主峰或次主峰乃至非主峰; 由图 5 得知, 在水体悬浮物中, 两者大多分布在大于 $63 \mu\text{m}$ 的粒径上, 相对含量约为 $25\%\sim 85\%$ 。而在沉积物中, 站点 S 与 O 乃可达 $65\%\sim 75\%$, 其余站点相对含量则减少至 $20\%\sim 60\%$ 。其中在站点 O 中的大颗粒仍有较高相对含量的 $n\text{C}_{17}$ 、 $n\text{C}_{19}$ 两个单体烃, 可能与该区域强水流下不利被生物摄食的所致; 站点 S 则可能与其水体垂直扰动有关。

上述的结果中, 发现 *n*-alkanes 的主峰数的易位, 可能与短链烷烃的降解或转化有关。已有文章指出, 短链烷烃相对长链烷烃不够稳定, 更易生物降解, 同时短链烷烃一般上可来自藻类和浮游植物等植物残体的贡献, 可以被浮游或底栖生物摄食、或微生物利用乃至水流作用下碎片化^[34-35]。例如, Sepic *et*

al. 指出在 20 d 的微生物降解实验周期中, 短链烷烃的 $n\text{C}_{14}\sim n\text{C}_{18}$ 在 8 d 内就已被好氧降解了 65% ^[36]。同时, 存在细颗粒上的总烃浓度由表层向底层逐渐降低的现象, 充分说明存在短链烷烃降解或转化的这一可能性。

这些结果表明, 有机质类型、结构与来源皆可对各单体烃在悬浮颗粒物与沉积物中的分布产生一定的影响。

2.4 再悬浮与粒径间关系的初步探讨

已有研究指出, 再悬浮与海床面形态、颗粒粒径、水流速度、水深与波浪作用等因素有关^[2-3]。另有研究表明, 水体中悬浮颗粒物是以小于 $63 \mu\text{m}$ 为主, 也是沉积物中的可被再悬浮部分的粒径划分点^[26]。为考察再悬浮与粒径间的关系, 我们比较不同粒径之间的 $n\text{C}_{17}$ 与 $n\text{C}_{31}$ 相对含量变化(图 5), 其中在 O 点观察到, 底层悬浮颗粒物的最小粒径($\Phi < 30 \mu\text{m}$)中陆源性 $n\text{C}_{31}$ 相对含量较次高层略增加 50% , 相对含量由 6.2% 增加至 9.2% , 而在沉积物中的相对含量 18.2% , 约是底层悬浮颗粒物的 200% 。通过比较得知, 在小于 $30 \mu\text{m}$ 颗粒悬浮态中 $n\text{C}_{17}$ 的相对含量由表层的 19.6% 降至底层的 13.1% 。因而排除陆源性 $n\text{C}_{31}$ 来源于表层的贡献, 初步鉴定是受到沉积物再悬浮-悬浮物再沉降的影响。在另两组粒径组($> 63 \mu\text{m}$ 和 $63\sim 30 \mu\text{m}$)并没有表现出陆源性 $n\text{C}_{31}$ 相对含量的递增趋势, 表明该点的再悬浮粒径划分点为小于 $30 \mu\text{m}$ 。在其他 3 个研究位点, 陆源性 $n\text{C}_{31}$ 相对含量变化较不明显, 可能与其所在地理位置和水文参数等有关。以上结果表明, 水文参数与颗粒物粒径大小是影响海底沉积物再悬浮的重要参数。

2.5 正构烷烃来源解析

在所分析的悬浮颗粒物和沉积物样品中正构烷烃碳数均具有明显的 $n\text{C}_{17}$ 、 $n\text{C}_{20}$ 优势, 同时部分样品则表现为“双峰型”分布, 另一主峰碳群分布在长侧链 $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$ 和 $n\text{C}_{31}$ 。其中, 光合细菌, 如藻类活动可产生正构烷烃, 导致中低分子量正构烷烃(主要为 $n\text{C}_{17}$ 或 $n\text{C}_{19}$)含量明显偏高, 因而推测 $n\text{C}_{17}$ 优势是由于藻类等水生生物活动造成的。主峰碳为 $n\text{C}_{18}$ 或 $n\text{C}_{20}$ 的正构烷烃, 其前驱体主要为水生微菌或浮游动物^[16], 是高蒸发量、高盐度海相碳酸盐环境的特征; 而 $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$ 和 $n\text{C}_{31}$ 主要来源于大型水生植物和陆源高等植物蜡。

此外, 未能分离的复杂混合物(unresolved complex mixture, 简称 UCM), 一般都会在样品的色谱

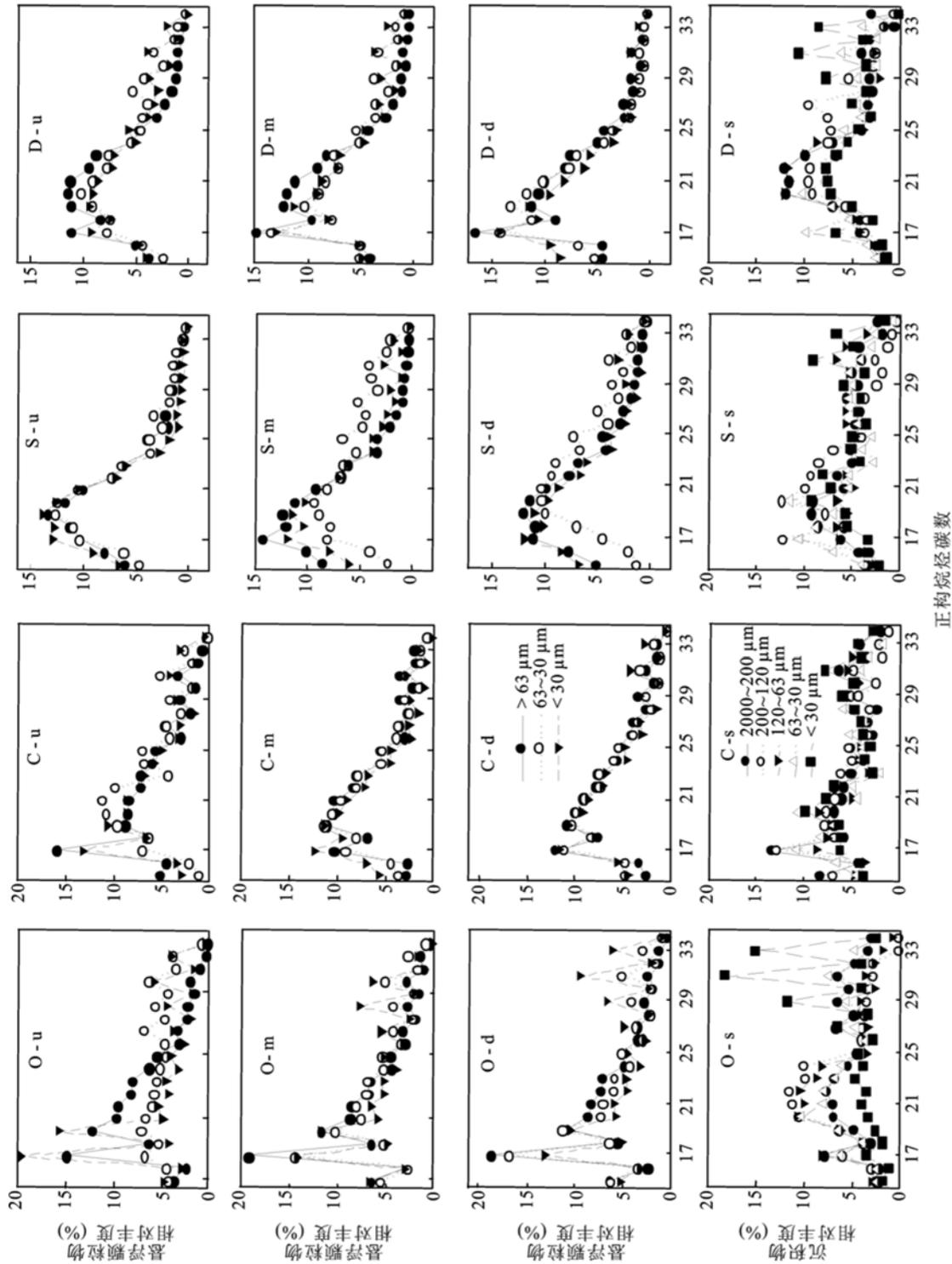


图 4 悬浮物与沉积物中各粒径组分中正构烷烃分布

Fig.4 Compositional profiles of the n-alkanes in each size fractions of suspended particulate matter and sediments u, m, d and s are the representative for the 0.5 m below the water surface and 1.0 m above the sediment and 0.5 m above the sediment and the sediment, respectively

图中 O、C、S 和 D 分别代表台湾外养殖网箱、湾内养殖网箱、船排厂和码头 4 个采样点, u、m、d 和 s 为各站点水深高度, 其分别为气-水界面下 1.0 m 与 0.5 m 和表层沉积物

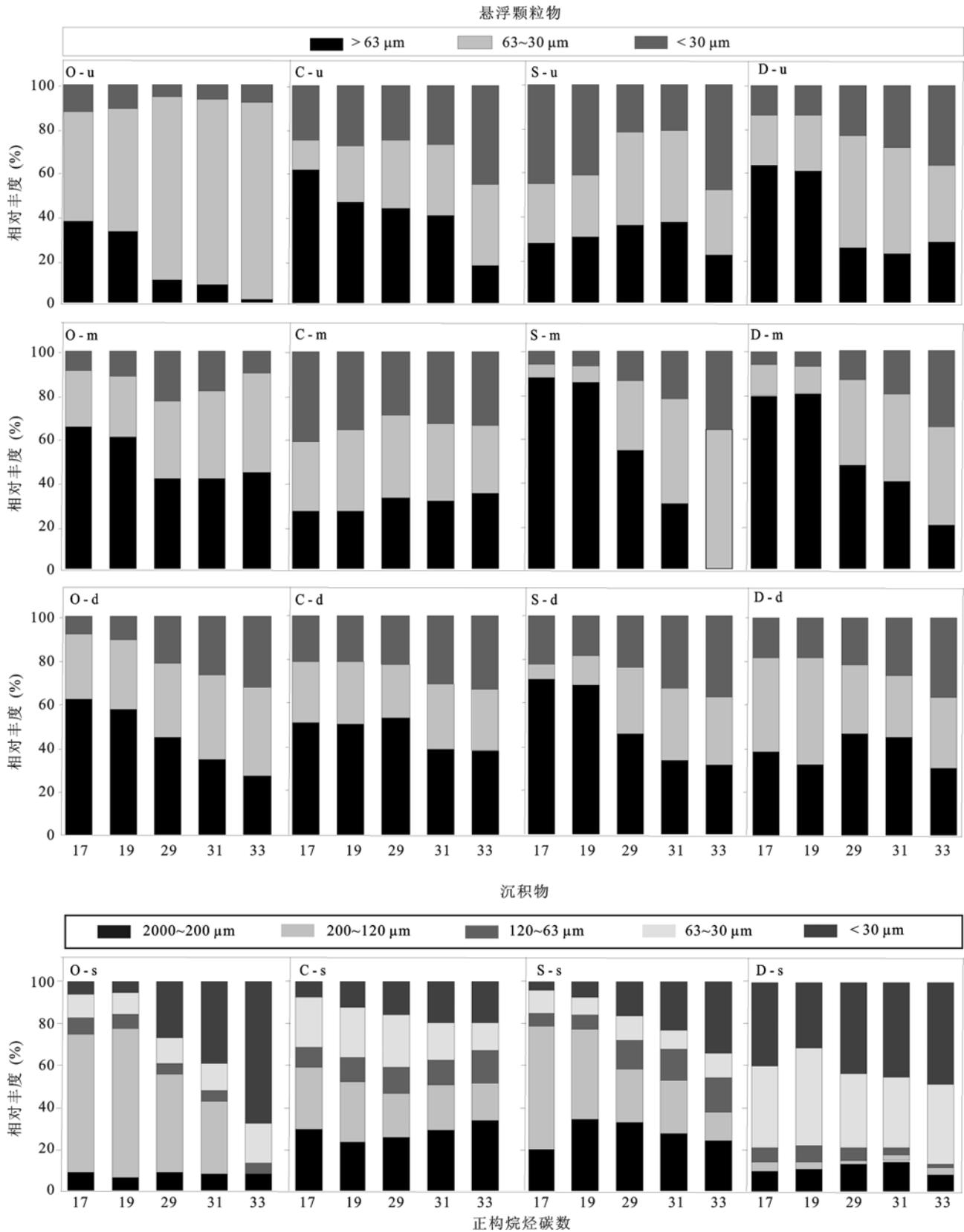


图 5 悬浮物与沉积物中不同粒径组分中 nC_{17} 、 nC_{19} 、 nC_{29} 、 nC_{31} 和 nC_{33} 分布

Fig.5 Relative abundance distributions of nC_{17} , nC_{19} , nC_{29} , nC_{31} and nC_{33} in each size fractions of suspended particulate matter and sediments. u, m, d and s are the representative for the 0.5 m below the water surface and 1.0 m above the sediment and 0.5 m above the sediment and the sediment, respectively

图中 O、C、S 和 D 分别代表湾外养殖网箱、湾内养殖网箱、船排厂和码头 4 个采样点, u、m、d 和 s 为各站点水深高度, 其分别为气-水界面下 0.5 m、沉积物与水界面上 1.0 m 与 0.5 m 和表层沉积物

Wu Chen-chou et al.: Size-distribution of n-alkanes in estuarine sediment and suspended particulate matter

图上呈现“鼓包”，其可能来源是复杂烃类的降解或/和风化的石油残留物。研究表明，海洋沉积物中的 UCM 浓度高于 $10 \mu\text{g/g}$ 时表明受到石油烃类的影响^[37]。UCM 的含量或者未分离组分和能分离组分的相对比值(U/R)被用来作为污染物输入的判断参数，如果 $U/R \geq 4$ 表明明显受到石油污染的影响^[38]。而类异戊二烯烃，如姥鲛烷(Pr)与植烷(Ph)，比正构烷烃结构更稳定，因此不容易发生降解，所以在降解的石油烃中 nC_{17}/Pr 与 nC_{18}/Ph 值较低。

在本研究中，沉积物样品中有 38% UCM 浓度高于 $10 \mu\text{g/g}$ 、68%样品 $U/R \geq 4$ 。而在悬浮颗粒物样品中 80%样品的 UCM 浓度高于 $10 \mu\text{g/g}$ 、30% 样品 $U/R \geq 4$ 。同时，80%的悬浮颗粒物及 25%的沉积物样品，其 nC_{17}/Pr 与 nC_{18}/Ph 值 ≤ 2 ，表明该区域水体可能受到石油烃的污染。此外，在所有样品的 CPI ($CPI = 0.5 \times (\sum \text{odd } C_{25} \sim C_{33}) \times (1/\sum \text{even } (C_{24} \sim C_{32}) + 1/\sum \text{even } (C_{26} \sim C_{34}))$)最小值为 0.8，最高值为 3.3，平均值为 1.4。接近于 1 的 CPI 值表明有关样品的正构烷烃可能主要来自于石油烃。这一结果与研究区域内拥有频繁的船只活动的事实吻合。

以上多种特征参数比值综合分析表明，该海域的烃类可能来源于陆源输入、石油烃污染与海洋浮游生物藻类和细菌源共存物。

3 结 论

(1)海陵湾区域水体中的悬浮物的絮凝临界粒径约在细颗粒($\Phi < 30 \mu\text{m}$)范围内，其丰度由表层的 60%~70%增加至低层的 85%~92%。同时，不同粒径悬浮颗粒物的质量分布可受其所在位置的地理环境及水动力学条件影响。

(2)在沉积物方面，大于 $30 \mu\text{m}$ 组分的颗粒则富集了 64%~90%的总烃浓度；水体悬浮物中细颗粒(小于 $30 \mu\text{m}$)上的总烃浓度由表层向底层逐渐降低，且观察到悬浮物到沉积物中的单体烃的主峰数易位，说明存在短链烷烃降解或转化的可能性。这些结果表明，有机质类型、结构与来源皆可对总烃与各单体烃在悬浮颗粒物与沉积物中的分布产生一定的影响。而比表面积并非影响正构烷烃富集的主要因素。

(3)水体悬浮物中细颗粒 nC_{17} 的相对含量由表层向底层逐渐降低；水体底层细颗粒中 nC_{31} 的浓度增加，因而排除陆源性 nC_{31} 来源于表层的贡献，初步鉴定是受到沉积物再悬浮-悬浮物再沉降的影响。说明海流作用与颗粒物粒径大小是影响海底沉积物

再悬浮的重要参数。

(4)多种特征参数比值综合分析表明，该海域的烃类可能来源于陆源输入、石油烃污染与海洋浮游生物藻类和细菌源共存物。

参考文献(References):

- [1] Schoellhamer D H, Mumley T E, Leatherbarrow J E. Suspended sediment and sediment-associated contaminants in San Francisco Bay[J]. Environ Res, 2007, 105(1): 119-131.
- [2] Ward L. The influence of wind waves and tidal currents on sediment resuspension in Middle Chesapeake Bay[J]. Geo Mar Lett, 1985, 5(1): 71-75.
- [3] Baillie P W, Welsh B L. The effect of tidal resuspension on the distribution of intertidal epipelagic algae in an estuary[J]. Estuar Coast Mar Sci, 1980, 10(2): 165-180.
- [4] Hedge L H, Knott N A, Johnston E L. Dredging related metal bioaccumulation in oysters[J]. Mar Pollut Bull, 2009, 58(6): 832-840.
- [5] Rapaglia J, Zaggia L, Ricklefs K, Gelinas M, Bokuniewicz H. Characteristics of ships' depression waves and associated sediment resuspension in Venice Lagoon, Italy[J]. J Mar Syst, 2011, 85(1/2): 45-56.
- [6] Martín J, Puig P, Palanques A, Masqué P, García-Orellana J. Effect of commercial trawling on the deep sedimentation in a Mediterranean submarine canyon[J]. Mar Geol, 2008, 252(3/4): 150-155.
- [7] Tengberg A, Almroth E, Hall P. Resuspension and its effects on organic carbon recycling and nutrient exchange in coastal sediments: In situ measurements using new experimental technology[J]. J Exp Mar Biol Ecol, 2003, 285-286: 119-142.
- [8] Ghosh U, Zimmerman J R, Luthy R G. PCB and PAH speciation among particle types in contaminated harbor sediments and effects on PAH bioavailability[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(10): 2209-2217.
- [9] Lu Z, Zeng F G, Xue N D, Li F S. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in organo-mineral particles of alluvial sandy soil profiles at a petroleum-contaminated site[J]. Sci Total Environ, 2012, 433: 50-57.
- [10] Schulten H R, Leinweber P. New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure[J]. Biol Fert Soil, 2000, 30(5/6): 399-432.
- [11] Krauss M, Wilcke W. Sorption strength of persistent organic pollutants in particle-size fractions of urban soils[J]. Soil Sci Soc Am J, 2002, 66(2): 430-437.
- [12] Douglas R W, Rippey B, Gibson C E. Estimation of the in-situ settling velocity of particles in lakes using a time series sediment trap[J]. Freshwat Biol, 2003, 48(3): 512-518.
- [13] Shi Z, Zhou H J, Eitrem S L, Winterwerp J C. Settling velocities of fine suspended particles in the Changjiang Estuary, China[J]. J Asian Earth Sci, 2003, 22(3): 245-251.
- [14] Volkman J K, Holdsworth D G, Neill G P, Bavor H. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments[J]. Sci Total Environ, 1992,

- 112(2): 203–219.
- [15] Eckmeier E, Wiesenberg G L B. Short-chain n-alkanes (C₁₆₋₂₀) in ancient soil are useful molecular markers for prehistoric biomass burning[J]. *J Archaeol Sci*, 2009, 36(7): 1590–1596.
- [16] Rowland S J, Robson J N. The widespread occurrence of highly branched acyclic C₂₀, C₂₅ and C₃₀ hydrocarbons in recent sediments and biota — A review[J]. *Mar Environ Res*, 1990, 30(3): 191–216.
- [17] Andreou G, Rapsomanikis S. Origins of n-alkanes, carbonyl compounds and molecular biomarkers in atmospheric fine and coarse particles of Athens, Greece[J]. *Sci Total Environ*, 2009, 407(21): 5750–5760.
- [18] 胡小贞, 金相灿, 辛玮光, 王丙涛. 浅水湖泊沉积物悬浮颗粒物捕获器: 中国, 200710195112.7[P]2008-04-16.<http://211.157.104.87:8080/sipo/zljs/hyjs-yx-new.jsp?recid=200710195112.7>.
- [19] 逢勇, 颜润润, 余钟波, 李一平, 李瑞玲. 风浪作用下的底泥悬浮沉降及内源释放量研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(9): 2456–2464.
Pang Yong, Yan Run-run, Yu Zhong-bo, Li Yi-ping, Li Rui-ling. Suspension-sedimentation of sediment and release amount of internal load in Lake Taihu affected by wind[J]. *Environ Sci*, 2008, 29(9): 2456–2564 (in Chinese with English abstract).
- [20] Lampitt R S, Wishner K F, Turley C M, Angel M V. Marine snow studies in the Northeast Atlantic Ocean: Distribution, composition and role as a food source for migrating plankton[J]. *Mar Biol*, 1993, 116(4): 689–702.
- [21] Turner J T. Zooplankton fecal pellets, marine snow and sinking phytoplankton blooms [J]. *Aquat Microb Ecol*, 2002, 27(1): 57–102.
- [22] Larocque I, Mazumder A, Proulx M, Lean D R, Pick F R. Sedimentation of algae: Relationships with biomass and size distribution[J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1996, 53(5): 1133–1142.
- [23] Kiørboe T, Hansen J L. Phytoplankton aggregate formation: Observations of patterns and mechanisms of cell sticking and the significance of exopolymeric material[J]. *J Plankton Res*, 1993, 15(9): 993–1018.
- [24] Riebesell U. Aggregation of Phaeocystis during phytoplankton spring blooms in the southern North Sea[J]. *Mar Ecol Progr*, 1993, 96: 281–281.
- [25] Smetacek V. Role of sinking in diatom life-history cycles: Ecological, evolutionary and geological significance[J]. *Mar Biol*, 1985, 84(3): 239–251.
- [26] 陈静生, 王飞越, 陈江麟. 论小于 63 μm 粒级作为水体颗粒物重金属研究介质的合理性及有关粒级转换模型研究[J]. *环境科学学报*, 1994 (4): 419–425.
Chen Jing-sheng, Wang Fei-yue, Chen Jiang-lin. Relation of aquatic particulate grain size to heavy metals concentrations in eastern chinese rivers[J]. *Acta Sci Circumst*, 1994 (4): 419–425 (in Chinese with English abstract).
- [27] 程江, 何青, 王元叶. 利用 LISST 观测絮凝体粒径、有效密度和沉速的垂线分布 [J]. *泥沙研究*, 2005 (1): 33–39.
Cheng Jiang, He Qing, Wang Yuan-ye. Using LISST-100 for in-situ estimates of floc size, density and settling velocity, Changjiang Estuary, China[J]. *J Sediment Res*, 2005 (1): 33–39 (in Chinese with English abstract).
- [28] Gibbs R J. Estuarine flocs: Their size, settling velocity and density[J]. *J Geophys Res*, 1985, 90(C2): 3249–3251.
- [29] Oen A M P, Cornelissen G, Breedveld G D. Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments[J]. *Environ Pollut*, 2006, 141(2): 370–380.
- [30] Simpson C D, Harrington C F, Cullen W R, Bright D A, Reimer K J. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in marine sediments near Kitimat, British Columbia[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(21): 3266–3272.
- [31] Murakami M, Nakajima F, Furumai H. Size- and density-distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(6): 783–791.
- [32] Pleasants J M, Hellmich R L, Dively G P, Sears M K, Stanley-Horn D E, Mattila H R, Foster J E, Clark P, Jones G D. Corn pollen deposition on milkweeds in and near cornfields[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2001, 98(21): 11919–11924.
- [33] Golam S A K M. Pollen morphology and its systematic significance in the ericaceae [D]. Sapporo: Hokkaido University, 2007: 302p.
- [34] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes[J]. *Org Geochem*, 1997, 27(5/6): 213–250.
- [35] Okoh A I. Biodegradation alternative in the cleanup of petroleum hydrocarbon pollutants[J]. *Biotechnol Mol Biol Rev*, 2006, 1(2): 38–50.
- [36] Sepic E, Trier C, Leskovsek H. Biodegradation studies of selected hydrocarbons from diesel oil[J]. *Analyst*, 1996, 121(10): 1451–1456.
- [37] Tolosa I, Bayona J M, Albaigés J. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes, and budgets[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(8): 2495–2503.
- [38] Kavouras I G, Koutrakis P, Tsapakis M, Lagoudaki E, Stephanou E G, Von Baer D, Oyola P. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(11): 2288–2294.