

# 曹妃甸近岸海域石油烃污染物的来源与空间分布研究

王 敏<sup>1</sup>, 王传远<sup>2</sup>, 李沅蔚<sup>2</sup>, 吕双燕<sup>3</sup>

(1. 山东工商学院 管理科学与工程学院, 山东 烟台 264005; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 3. 鲁东大学 资源与环境工程学院, 山东 烟台 264025)

**摘要:** 以曹妃甸邻近海域为研究区, 利用生物标志化合物地球化学参数分析了表层沉积物中石油烃类的主要组成和分布特征, 探讨了石油烃污染物的来源。结果表明, 曹妃甸邻近海域表层沉积物中正构烷烃为混源, 且陆源贡献小于海洋源。地质构型藿烷、甾烷在甾萜类化合物中为优势组分, 且甾萜烷参数显示了有机质成熟度较高。饱和烃的多种地球化学参数显示了该区域表层沉积物可能受到成熟度较高的石油烃输入及其后期微生物降解的影响。该研究将为曹妃甸近岸沉积物输移研究提供基础资料, 进而为曹妃甸围填海工程的科学决策提供相关科学数据。

**关键词:** 石油烃; 烃类分布特征; 有机质来源解析; 表层沉积物; 曹妃甸

中图分类号: P734.4 文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2017)05-0110-07

DOI: 10.11759/hyxx20160919001

对海洋物质来源的分析在海洋环境变迁和保护、大陆架划界、港口修建与整治、海洋矿产资源开发以及海洋沉积学理论的发展等方面都有着重要的科学意义。海洋表层沉积物中有机质的来源主要包括海洋浮游生物、陆地高等植物和人类活动产物。正构烷烃是广泛分布于自然界的一种烷烃类有机化合物, 也是一种应用最广泛的类脂生物标志物, 在藻类、细菌以及高等植物等生物体中较为常见<sup>[1-2]</sup>。

大规模大范围的围填海工程的实施, 高强度和大规模的海岸带工程建设会对自然环境和海-陆生态系统造成影响和干扰。曹妃甸近岸海区位于渤海湾北部, 地处渤海湾与辽东湾的交界处, 是曹妃甸围填海工程直接影响区。自曹妃甸海区实施大规模围填海工程以来, 该区域就成为研究的热点地区。例如, 尹延鸿<sup>[3]</sup>和褚宏宪等<sup>[4]</sup>针对曹妃甸围填海工程, 探讨了工程实施过程对曹妃甸自然环境带来的问题, 并重点阐述了保护老龙沟潮流通道对深槽港口潜力区, 及保护研究区域内海洋环境的重要意义。基于曹妃甸近岸海域实施围填海工程以来其潮流通道的改变和潮流大小的变化, 季荣耀等<sup>[5]</sup>研究发现围填海工程导致潮流通道变窄及纳潮量减少, 进而导致潮流流速减缓。于文金等<sup>[6]</sup>对曹妃甸老龙沟 2007 年沉积物研究表明, 该地海区 Hg、Cr 的污染较为严重, 重金属生态污染指数较高, 生态危害性已经达到中等程度, 并存在一定程度的潜在生态风险。

目前, 针对曹妃甸邻近海域有机质的物源分析研究较少。本文分析了曹妃甸近岸海域沉积物的正异构烷烃、甾萜烷生物标志化合物组成特征, 解析了有机质物源, 以期曹妃甸近岸及渤海湾海区的沉积物输移研究提供基础资料, 而且还可为进一步曹妃甸围填海工程的科学决策提供重要科学数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

曹妃甸近岸海域表层沉积物的采样时间为 2013 年 9—10 月, 采样点如图 1 所示。其中曹妃甸海岸带区域样点为 CFD34、CFD37、CFD39、CFD41 和 CFD43; 渤海湾样点包括 BHB26、BHB29 和 BHB32。采样时利用 GPS 确定采样位置, 用抓斗采泥器采集样品, 样品采集后装入聚乙烯袋中, 并置于-20℃条件下冷冻保存以备。

收稿日期: 2016-09-19; 修回日期: 2017-03-05

基金项目: 山东工商学院青年科研基金(2014QN004); 中国科学院重点部署项目(KZZD-EW-14)

[Foundation: Natural Science Foundation of Shandong Technology and Business University, No. 2014QN004; Key Research Program of the Chinese Academy of Sciences, No. KZZD-EW-14]

作者简介: 王敏(1980-), 女, 山东德州人, 讲师, 主要从事生态环境评估研究; 王传远, 通信作者: 博士, 副研究员, 主要从事海洋环境科学研究, E-mail: cywang@yic.ac.cn

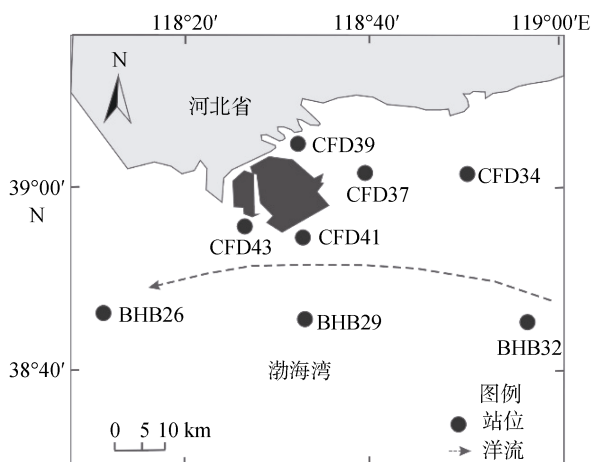


图 1 研究区及取样站位

Fig. 1 Geographical map of sites used to obtain surface sediments

## 1.2 样品处理

用真空冷冻干燥机将沉积物样品冷冻干燥, 然后用玛瑙研钵进行研磨, 并过 100 目筛保存。称取约 25 g 过筛样品, 并用滤纸(经抽提)包样, 用 150 mL 重蒸二氯甲烷在 50℃ 条件下索氏抽提样品 24 h, 回流速度为 10 min/次。使用旋转蒸发器将提取液浓缩至 2 mL 左右, 然后加入 10 mL 正己烷置换溶剂, 浓缩至 1~2 mL。将最后的浓缩液过  $V(\text{氧化铝}): V(\text{硅胶}): V(\text{无水硫酸钠})$  为 3:3:1 的层析柱进行分离纯化( $V$  表示体积)。用等体积的二氯甲烷和正己烷混合溶剂淋洗出正构烷烃组分。最后将饱和烃淋出液旋转蒸发浓缩, 再通过氮吹浓缩至约 0.3 mL。

## 1.3 仪器分析

使用 Agilent GC-MS 仪器(配有 7890A 型气相色谱仪和 5975C 型质谱检测器)检测分析样品正构烷烃组分。其中石英毛细管色谱柱规格为: DB-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25  $\mu\text{m}$ 。气相色谱条件为: 进样口温度 290℃; 连接线温度 300℃; 柱初始温度 50℃, 保持 8 min, 然后程序以 8℃/min 的速度升温至 150℃, 保持 3 min, 然后以 3℃/min 的速度升温至 290℃, 并保持 30 min。载气为 He, 流速为 1.2 mL/min, 不分流进样, 进样量为 1  $\mu\text{L}$ 。质谱条件为: 电子轰击离子源(EI, 70 eV)模式, 离子源温度为 230℃, 四极杆温度为 150℃, 质量扫描范围为 50~550, 扫描方式为全扫描 SCAN。选取特征碎片离子(荷质比  $m/z$  85)对正构烷烃、姥鲛烷、植烷进行检测。内标选用氘代正二十四烷( $\text{C}_{24}\text{D}_{50}$ ), 各正构烷烃回收率为 86.54%~

112.32%; 定量使用正构烷烃混合标准溶液。

## 2 结果和讨论

### 2.1 表层沉积物中正构烷烃的含量及组成特征

曹妃甸近岸海域表层沉积物中正构烷烃质量比为 0.72~2.92  $\mu\text{g/g}$ , 平均值为 1.87  $\mu\text{g/g}$ ; 远离海岸带的渤海其他站位样品中正构烷烃质量比为 3.23~4.08  $\mu\text{g/g}$ , 平均值为 3.71  $\mu\text{g/g}$ 。该研究结果与 Hu<sup>[7]</sup>研究的渤海沉积物中正构烷烃的质量比(0.39~4.94  $\mu\text{g/g}$ )相近。除了受陆源物质输入、沉积水动力分选以及人为活动的综合影响外, 研究区域正构烷烃含量及粒度特征呈现一定正相关性。由于沉积物颗粒越细, 黏土和粉砂含量越高, 接触比表面积越大, 所以黏土含量是制约正构烷烃在沉积物中含量及分布的重要因子之一。总体而言, 渤海湾站位(BHB26、BHB29、BHB32)黏土含量高于曹妃甸近岸海域站位, 这导致前者正构烷烃含量远高于后者站位(图 2)。

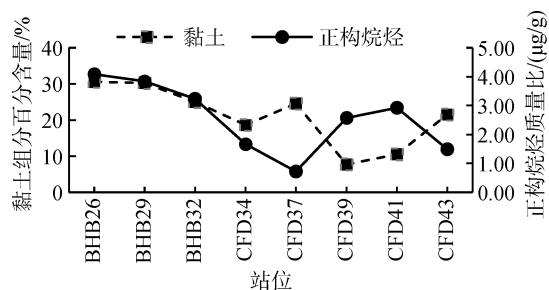


图 2 表层沉积物黏土组分百分含量及正构烷烃质量比

Fig. 2 Distribution of n-alkane concentrations in sediments and relative content of clay in surface sediments

### 2.2 表层沉积物中正构烷烃的组成与来源分析

经检测得知, 样品中均含有正构烷烃、类异戊二烯烷烃及萜、甾烷系列化合物。高碳数的正构烷烃主要来源于海洋动物和陆生高等植物; 低碳数正构烷烃除来自细菌、浮游藻类等海洋生物外, 还可能来源于输入海洋的石油污染物<sup>[8-9]</sup>。曹妃甸邻近海域各站位正构烷烃多呈现双峰群的陆、海混合来源型分布。沉积物中正构烷烃碳数范围为  $\text{C}_{11}$ — $\text{C}_{34}$ , 将每个站位中各碳数正构烷烃中含量最高的正构烷烃定义为 100, 该站位中其他碳数正构烷烃含量与含量最高的正构烷烃的含量比值作为其他碳数正构烷烃的相对含量, 做出沉积物中正构烷烃碳数分布模式图,

详见图 3。由图 3 看出, CFD29、CFD32 站位距海岸带较远, 海洋藻类输入源比重较大, 前峰群主峰碳

为  $n\text{-C}_{12}$  而其他站位前峰群主峰碳为  $n\text{-C}_{13}$ 、 $n\text{-C}_{15}$  或  $n\text{-C}_{19}$ ; 后峰群长链正构烷烃主峰碳为  $n\text{-C}_{30}$  和  $n\text{-C}_{32}$ 。

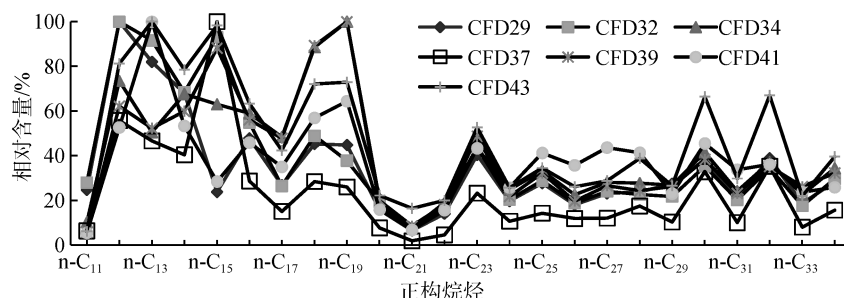


图 3 曹妃甸邻近海域沉积物中正构烷烃碳数分布模式

Fig. 3 Carbon number distribution types of n-alkanes in surface sediments from Caofeidian and adjacent area

链烷烃是一类重要的生物标志物, 其中正构烷烃和非环类异戊二烯烷烃及其相应参数目前应用最为广泛, 可利用这些特征指数来指示各种来源有机质的贡献率<sup>[8]</sup>。  $W(\text{LMW})/W(\text{HMW})$  表示轻烃质量与重烃质量的比值, 也即低分子量(low molecular weight)碳烃质量与高分子量(high molecular weight)碳烃质量的比值。  $W(\text{LMW})/W(\text{HMW}) < 1$  表示海洋动物和高等植物是正构烷烃的主要贡献者;  $W(\text{LMW})/W(\text{HMW}) \approx 1$  意味着正构烷烃来源于石油和浮游生物;  $W(\text{LMW})/W(\text{HMW}) > 2$  意味着存在新鲜原油污染物<sup>[8]</sup>。由图 4 看出,  $W(\text{LMW})/W(\text{HMW})$  为 0.98~1.98, 平均值为 1.20, 表明渤海湾-曹妃甸邻近海域表层沉积物中正构烷烃的来源为陆相和海相混合源, 亦可能是受到了一定程度的石油污染。特别是 BHB26、BHB29、BHB32、CFD34、CFD39 站位样品前低碳数峰群和后高碳数峰群含量相当,  $W(\text{LMW})/W(\text{HMW})$  为 0.98~1.05, 这表明这些站位沉积物中的有机质遭受了强烈生物降解作用或原油污染。此外, 碳优势指数是通过石油或岩石抽提物中奇、偶碳原子正烷烃的相对丰度来表示有机质成熟度的指标之一(carbon preference index, CPI),  $\text{CPI} = 0.5 \{ [W(\text{C}_{23}) + W(\text{C}_{25}) + W(\text{C}_{27}) + W(\text{C}_{29}) + W(\text{C}_{31})] / [W(\text{C}_{22}) + W(\text{C}_{24}) + W(\text{C}_{26}) + W(\text{C}_{28}) + W(\text{C}_{30})] \} + 0.5 \{ [W(\text{C}_{23}) + W(\text{C}_{25}) + W(\text{C}_{27}) + W(\text{C}_{29}) + W(\text{C}_{31})] / [W(\text{C}_{24}) + W(\text{C}_{26}) + W(\text{C}_{28}) + W(\text{C}_{30}) + W(\text{C}_{32})] \}$ 。由图 4 可见, 大部分站位后峰群长链正构烷烃,  $1 < \text{CPI}(1.03 \sim 1.80) < 4$ , 表明既不是典型的石油污染来源也不是典型的陆源高等植物输入, 这反映了曹妃甸近海区域正构烷烃来源于石油污染和陆源的混源。曹妃甸-渤海湾海域人类活动频繁, 加之沿岸分布众多的大、小城市, 造成石油以及石化产品等物质污染了邻近海区。

陆海比参数(Terrigenous/Aquatic Ratio, TAR)为

陆源优势正构烷烃含量之和与海源优势正构烷烃含量之和的比值,  $\text{TAR} = [W(\text{C}_{27}) + W(\text{C}_{29}) + W(\text{C}_{31})] / [W(\text{C}_{15}) + W(\text{C}_{17}) + W(\text{C}_{19})]$ , 同  $W(\text{LMW})/W(\text{HMW})$  一样, 也可以用来指示正构烷烃海陆源的相对贡献<sup>[10-11]</sup>。曹妃甸邻近海域各站位的  $\text{TAR}(0.23 \sim 0.78)$  均小于 1, 说明海源输入正构烷烃占优势, 与  $W(\text{LMW})/W(\text{HMW})$  分析结果一致。总体而言, 渤海湾和曹妃甸海域  $W(\text{LMW})/W(\text{HMW})$ 、CPI 和 TAR 差异较小(图 4), 反映了输入源差异性不大, 皆为以海洋源输入为主的混源。值得注意的是, 渤海湾站位由陆向海延伸(BH26→BHB29→BHB32), TAR 呈减小趋势, 反映了远离海岸带, 陆源贡献率减小和海源相对贡献率增大的趋势(图 4)。

在海洋环境中, 正构烷烃  $n\text{-C}_{16}$  的天然来源很少, 而在石油中其含量相对较多, 因此它常被作为指标性的正构烷烃化合物来判断海洋环境是否受到石油的污染。通常用  $W(\Sigma n\text{-C}_{11-34}) / W(n\text{-C}_{16})$  来判断海洋沉积物是否受到石油污染,  $W(\Sigma n\text{-C}_{11-34})$  表示  $n\text{-C}_{11}$  到  $n\text{-C}_{34}$  含量之和。  $W(\Sigma n\text{-C}_{11-34}) / W(n\text{-C}_{16}) < 30$  表明沉积物受到了石油污染;  $W(\Sigma n\text{-C}_{11-34}) / W(n\text{-C}_{16}) > 50$  表明沉积物未受到污染<sup>[12]</sup>。曹妃甸邻近海域所有站位的表层沉积物都检出了  $n\text{-C}_{16}$ , 部分站位  $n\text{-C}_{16}$  含量较高, 说明该区域受到不同程度石油污染。本研究中  $W(\Sigma n\text{-C}_{11-34}) / W(n\text{-C}_{16})$  为  $-7.29 \sim 20.93$ , 低于 30(图 4), 说明该海域受到不同程度的油类污染。 $n\text{-C}_{18}$  正构烷烃是石油类代表性化合物之一, 植物来源的正构烷烃呈单峰态分布, 主峰碳为  $n\text{-C}_{27}$ 、 $n\text{-C}_{29}$ , 因此, 正构烷烃参数  $2W(n\text{-C}_{18}) / [W(n\text{-C}_{27}) + W(n\text{-C}_{29})]$  通常反映石油源(包括柴油、汽油等成品油及其不完全燃烧产物)与生物源的相对贡献。BHB29 和 BHB32 站位  $2W(n\text{-C}_{18}) / [W(n\text{-C}_{27}) + W(n\text{-C}_{29})]$  为 1.79~2.14, 低于其

他站位(1.71~3.38)(图 4), 反映了前者远离海岸带,

石油源源贡献率较低, 污染程度较低。

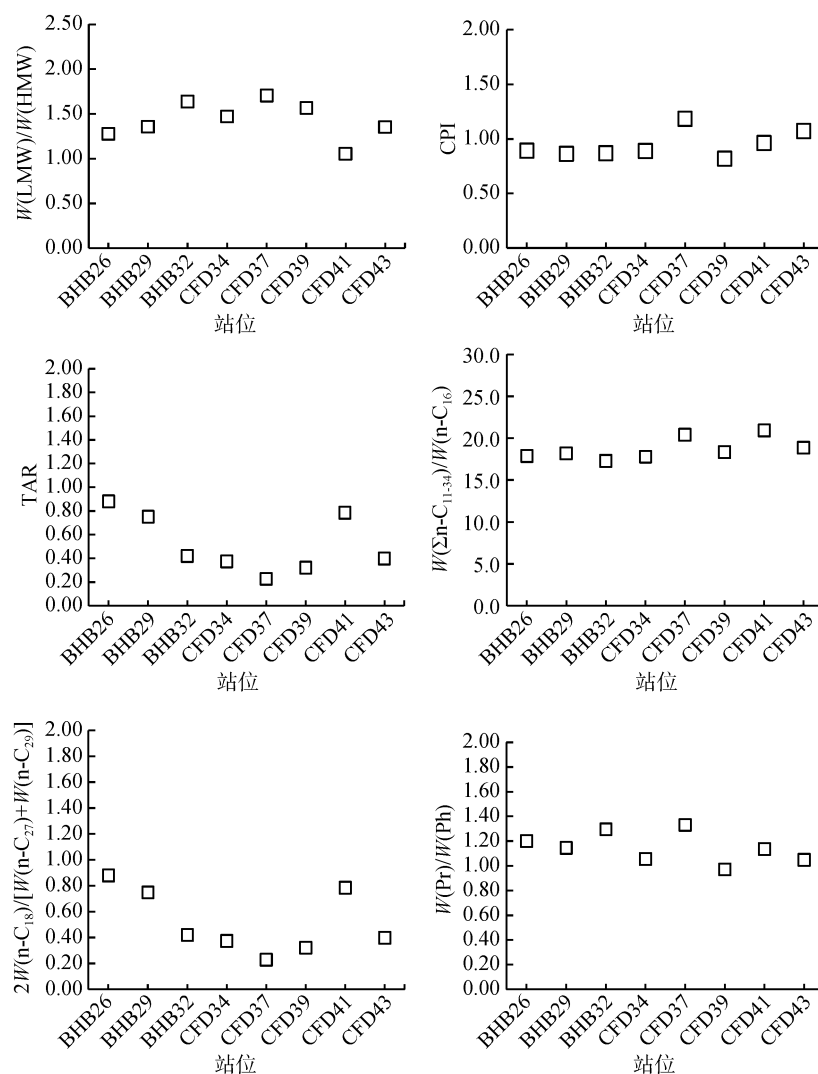


图 4 曹妃甸邻近海域表层沉积物中正构烷烃地球化学参数指纹分布特征

Fig. 4 Fingerprint distribution of geochemical parameters of *n*-alkane in surface sediments from Caofeidian and adjacent area

### 2.3 表层沉积物中无环类异戊二烯化合物

在现代沉积物中, 广泛分布着 20 个碳以下的无环类异戊二烯化合物, 如姥鲛烷(Pristane, Pr)和植烷(Phytane, Ph), 这些化合物是重要的生物标志物, 主要来源于成岩过程中叶绿素的直基侧链。姥植比即姥鲛烷质量与植烷质量的比值, 姥植比既是沉积环境参数, 又是母源输入参数。通常富含叶绿素的沉积物在氧化环境下更易生成姥鲛烷, 姥鲛烷质量与植烷质量的比值( $W(\text{Pr})/W(\text{Ph})$ )较高; 因此  $W(\text{Pr})/W(\text{Ph})$  被广泛应用于指示沉积环境的氧化还原性, 高值表明沉积环境偏氧化性, 而低值则指示其为还原环境<sup>[13-15]</sup>。长江沉积物中  $W(\text{Pr})/W(\text{Ph})$  为 0.28~0.73<sup>[16]</sup>, 反映了长江偏还原的沉积古环境; 珠江沉积物中  $W(\text{Pr})/$

$W(\text{Ph})$  为 0.16~2.50<sup>[17]</sup>, 黄河口沉积物  $W(\text{Pr})/W(\text{Ph})$  为 0.40~2.50<sup>[18]</sup>, 显示珠江和黄河口偏氧化的沉积古环境。在未被污染的现代沉积物中植烷含量很少, 而较高含量的姥鲛烷可能来源于浮游生物和其他海洋生物, 从而使  $W(\text{Pr})/W(\text{Ph})$  一般大于 1; 若  $W(\text{Pr})/W(\text{Ph})$  小于或接近 1 则表明沉积物受到了石油污染<sup>[19-21]</sup>。姥鲛烷和植烷是含量最丰富的异戊二烯烃, 在本研究中的所有沉积物中被检测出。曹妃甸近海区域表层沉积物各个站位  $W(\text{Pr})/W(\text{Ph})$  的分布范围为 0.97~1.33, 平均值为 1.14(图 4), 反映了该区域略偏氧化的沉积古环境, 亦可能受到了一定程度的石油污染的威胁。 $W(n\text{-}C_{17})/W(\text{Pr})$  与  $W(n\text{-}C_{18})/W(\text{Ph})$  常常用来推测石油的降解程度, 在未降解的石油中其比值

范围通常分别为 2.0~6.2 和 2.0~4.5<sup>[8]</sup>。但 Pr、Ph 比 n-C<sub>17</sub>、n-C<sub>18</sub> 更抗风化降解,石油泄漏到海洋环境中经过一定程度降解后,其比值将会显著变化,甚至会低于 1。曹妃甸近海域各站位的  $W(n-C_{17})/W(Pr)$  为 1.08~1.47;  $W(n-C_{18})/W(Ph)$  为 2.02~3.01。相对而言,曹妃甸近海域表层沉积物大部分站位的  $W(n-C_{17})/W(Pr)$ 、 $W(n-C_{18})/W(Ph)$  都比石油中的小(石油中  $W(n-C_{17})/W(Pr)$  为 2.0~6.2),说明沉积物中的石油烃经历了一定程度的降解。

## 2.4 藿烷和甾烷的分布组成

藿烷和甾烷广泛分布于海洋沉积物中,它们的组成特征可以指示沉积物有机质的成熟度和生源构成,及沉积环境的变化。藿烷以 17 $\alpha$ (H)和 21 $\beta$ (H)为主,主要包括 C<sub>27</sub>-17 $\alpha$ (H)-三降藿烷, C<sub>27</sub>-18 $\alpha$ (H)-三降藿烷, C<sub>29</sub>-降藿烷, C<sub>30</sub>-藿烷, C<sub>30</sub>- $\gamma$  蜡烷和 C<sub>31</sub>-升藿烷等;甾烷以 C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> 规则甾烷为主,重排甾烷丰度极低。煤、石油中的藿烷、甾烷化合物是由生物体经过一系列地球化学作用演化而成的。 $W(22S-\alpha\beta C_{31} \text{ 升藿烷})/[W(22S-\alpha\beta C_{31} \text{ 升藿烷})+W(22R-\alpha\beta C_{31} \text{ 升藿烷})]$  和  $W(20S-\alpha\alpha\alpha C_{29} \text{ 甾烷})/[W(20S-\alpha\alpha\alpha C_{29} \text{ 甾烷})+W(20R-\alpha\alpha\alpha C_{29} \text{ 甾烷})]$  可用来判断是否为石油类输入,来自于石油及其衍生产品的甾烷、藿烷的这两个异构体参数值较大,而生物体早期演化产物中该比值较低<sup>[14-15, 22]</sup>。曹妃甸近海区域表层沉积物中  $W(22S-\alpha\beta C_{31} \text{ 升藿烷})/[W(22S-\alpha\beta C_{31} \text{ 升藿烷})+W(22R-\alpha\beta C_{31} \text{ 升藿烷})]$  为  $0.63\pm 0.05$ ,  $W(20S-\alpha\alpha\alpha C_{29} \text{ 甾烷})/[W(20S-\alpha\alpha\alpha C_{29} \text{ 甾烷})+W(20R-\alpha\alpha\alpha C_{29} \text{ 甾烷})]$  为  $0.33\pm 0.08$ 。综上可知,藿烷和甾烷的常规成熟度参数均已达到或接近平衡终点(图 5),沉积物中有机质成熟度较高,与石油组成相似。样品中藿烷和甾烷的地球化学参数指纹分布特征无明显差别,表明样品中藿烷和甾烷来源基本一致,推测该区域表层沉积物可能受到成熟度较高的石油烃输入及其后期微生物降解的影响。

## 3 结论

1) 正构烷烃链长的分布多呈现陆、海混合来源的双峰群。渤海湾和曹妃甸近岸海域轻重烃比值、碳优势指数和陆海比参数皆反映了正构烷烃的陆源贡献小于海洋源;较小的参数差异说明输入源差异性不大。

2) 姥植比指示了曹妃甸近岸海域呈偏氧化沉积环境,亦可能受到了一定程度的石油污染的威胁。表

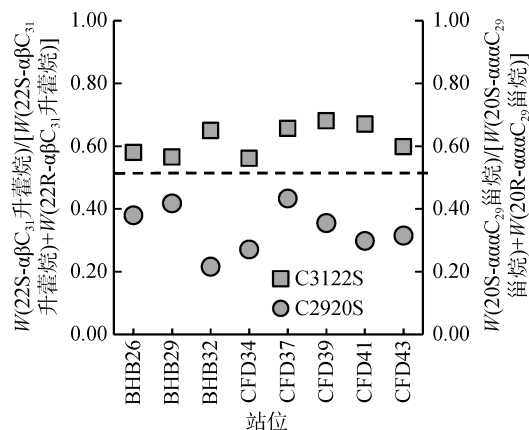


图 5 曹妃甸近海区域表层沉积物中  $W(22S-\alpha\beta C_{31} \text{ 升藿烷})/[W(22S-\alpha\beta C_{31} \text{ 升藿烷})+W(22R-\alpha\beta C_{31} \text{ 升藿烷})]$ 、 $W(20S-\alpha\alpha\alpha C_{29} \text{ 甾烷})/[W(20S-\alpha\alpha\alpha C_{29} \text{ 甾烷})+W(20R-\alpha\alpha\alpha C_{29} \text{ 甾烷})]$  值相关图

Fig. 5 Relationship between  $W(22S-\alpha\beta C_{31} \text{ homohopane})/[(W(22S-\alpha\beta C_{31} \text{ homohopane})+W(22R-\alpha\beta C_{31} \text{ homohopane}))]$  and  $W(20S-\alpha\alpha\alpha C_{29} \text{ sterane})/[(W(20S-\alpha\alpha\alpha C_{29} \text{ sterane})+W(20R-\alpha\alpha\alpha C_{29} \text{ sterane}))]$

层沉积物大部分站位的  $W(n-C_{17})/Pr$  比石油中的小,说明沉积物中的石油烃经历了一定程度的降解。

3) 藿烷和甾烷等生物标志化合物常规成熟度参数均已达到或接近平衡终点,与石油组成相似,表明该区域沉积物中可能受到成熟度较高的石油烃输入及其后期微生物降解的影响。

### 参考文献:

- [1] 姚书春, 沈吉. 巢湖沉积物柱样中正构烷烃初探[J]. 湖泊科学, 2003, 15(3): 200-204.  
Yao Shuchun, Shen Ji. A preliminary study of n-alkanes in a sedimentary core from Chaohu Lake [J]. Journal of Lake Sciences, 2003, 15(3): 200-204.
- [2] 朱纯, 潘建明, 卢冰, 等. 长江口及邻近海域现代沉积物中正构烷烃分子组合特征及其对有机碳运移分布的指示[J]. 海洋学报, 2005, 27(4): 59-67.  
Zhu Chun, Pan Jianmin, LU Bing, et al. Compositional feature of n-alkanes in modern sediment from the Changjiang Estuary and adjacent area and its implication to transport and distribution of organic carbon [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2005, 27(4): 59-67.
- [3] 尹延鸿. 曹妃甸浅滩潮道保护意义及曹妃甸新老填海规划对比分析[J]. 现代地质, 2009, 23(2): 200-209.  
Yin Yanhong. The significance of protection of the CaoFeidian shoal tidal channel and comparison of the new caoFeidian plan of sea reclamation land to the old one [J]. Geoscience, 2009, 23(2): 200-209.
- [4] 褚宏宪, 史慧杰, 宗欣, 等. 渤海湾曹妃甸深槽海区

- 地形地貌特征及控制因素[J]. 海洋科学, 2016, 40(3): 128-137.
- Chu Hongxian, Shi Huijie, Zong Xin, et al. Characteristic geomorphology and controlling factors of Caofeidian Channel in the Bohai Bay [J]. Marine Sciences, 2016, 40(3): 128-137.
- [5] 季荣耀, 陆永军, 左利钦. 曹妃甸老龙沟潮汐通道拦门沙演变机制[J]. 水科学进展, 2011, 22(5): 645-652.
- Ji Rongyao, Lu Yongjun, Zuo Liqin, et al. Mechanism of outer delta evolution of the Laolonggou tidal inlet in Caofeidian sea area on China's Bohai Bay [J]. Advance in Water Science, 2011, 22(5): 645-652.
- [6] 于文金, 邹欣庆, 朱大奎. 曹妃甸老龙口现代沉积环境及重金属污染特征研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(8): 1366-1376.
- Yu Wenjin, Zou Xinqing, Zhu Dakui. Caofeidian Laolongkou sedimentary environment and heavy pollution [J]. China Environment Science, 2011, 31(8): 1366-1376.
- [7] Hu L M, Guo Z G, Feng J L, et al. Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China [J]. Marine Chemistry, 2009, 113: 197-211.
- [8] Commendatore M G, Nievas M L, Amin O, et al. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina) [J]. Mar Environ Res 2012, 74: 20-31.
- [9] Nemr N E, Moneer A A, Ragab S, et al. Distribution and sources of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in shellfish of the Egyptian Red Sea coast [J]. The Egyptian Journal of Aquatic Research, 2016, 42(2): 121-131.
- [10] Mille G, Asia L, Guiliano M, et al. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2007, 54: 566-575.
- [11] Silliman J E, Schelske C L. Saturated hydrocarbons in the sediments of Lake Apopka, Florida [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(2): 253-260.
- [12] Colombo J C, Pelletier E, Brochu C. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and Polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Riodela Plata estuary, Argentina [J]. Environmental Science and Technology, 1989, 23: 888-894.
- [13] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The Biomarker Guide, Volumes 1 & 2, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History [M]. USA: Cambridge University Press, 2005.
- [14] Wang C, Du J, Gao X, et al. Chemical characterization of naturally weathered oil residues in the sediment from Yellow River Delta, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(11): 2469-2475.
- [15] 张枝焕, 陶澍, 叶必雄, 等. 土壤和沉积物中烃类污染物的主要来源与识别标志[J]. 土壤通报, 2004, 35(6): 793-798.
- Zhang Zhihuan, Tao Su, Ye Bixiong, et al. Pollution sources and identification of hydrocarbons in soil and sediment using molecular markers [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2004, 35(6): 793-798.
- [16] 郭振轩, 牛作民, 尹可钦, 等. 东海长江口外现代沉积有机地球化学特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 1984, 4(3): 1-16.
- Guo Zhenxuan, Niu Zuomin, Yin Keqin, et al. Organic chemical characteristics of recent sediments off the Yangtze River mouth in East China Sea [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 1984, 4(3): 1-16.
- [17] 蓝先洪. 珠江三角洲晚第四纪沉积物有机地球化学的研究[J]. 热带海洋, 1991, 10(1): 13-20.
- Lan Xianhong. Organic chemical characteristics in the late Quaternary sediments of the Pearl River Delta [J]. Tropic Oceanology, 1991, 10(1): 13-20.
- [18] Bigot M, Saliot A, Cui X, et al. Organic geochemistry of surface sediments from the Huanghe Estuary and adjacent Bohai Sea (China) [J]. Chemical Geology, 1989, 75: 339-350.
- [19] Commendatore M G, Esteves J L. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48(9-10): 910-918.
- [20] 杨丹, 姚龙奎, 王方国, 等. 南海现代沉积物中正构烷烃碳分子组合特征及其指示意义[J]. 海洋学研究, 2006, 4: 29-39.
- Yang Dan, Yao Longkui, Wang Fangguo, et al. The molecular assemblage features of n-alkanes in modern sediments from the South China Sea and their significance [J]. Journal of Marine Sciences, 2006, 4: 29-39.
- [21] 褚宏大, 苏荣国, 王修林, 等. 东海赤潮高发区表层沉积物中部分脂类标记物的分布与来源[J]. 海洋科学, 2008, 32(10): 68-76.
- Chu Hongda, Su Rongguo, Wang Xiulin, et al. Source and distribution of lipid markers in surface sediments from the red tide-frequent-occurrence area in the East China Sea (ECS) [J]. Marine Sciences, 2008, 32(10): 68-76.
- [22] Aboul-kassim T A T, Simoneit B R T. Lipid Geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons-characterization and source [J]. Marine Chemistry, 1996, 54(1/2): 135-158.

# Distribution and sources of petroleum hydrocarbon pollutants in surface sediments from sea area adjacent to Caofeidian

WANG Min<sup>1</sup>, WANG Chuan-yuan<sup>2</sup>, LI Yuan-wei<sup>2</sup>, LÜ Shuang-yan<sup>3</sup>

(1. School of Management Science and Engineering, Shandong Technology and Business University, Yantai 264005; 2. Yantai Institute of Coastal Zone Research, the Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 3. School of Resources and Environmental Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China)

**Received:** Sep. 19, 2016

**Key words:** petroleum hydrocarbon; distribution characteristic of hydrocarbon; source apportionment of organic matter; surface sediment; Caofeidian

**Abstract:** Various characteristic parameters and ratios of biomarkers are used to determine the distribution and source of petroleum hydrocarbons in surface sediments from the sea area adjacent to Caofeidian, and the major conclusions of this study are as follows. The terrigenous contribution is less than that of marine source of n-alkanes in the surface sediments at Caofeidian and the adjacent area. Phytane, pristane, and hopane and sterane biomarkers are detected. Geological hopane and sterane show good maturity and are the predominant triterpenoid compounds. Geochemical parameters of saturated hydrocarbons show an interfusion of petroleum hydrocarbon with microbial degradation in recent sediments. The study provides basic data for sediment transport research in Caofeidian and scientific data for scientific decision-making in the Caofeidian reclamation project.

(本文编辑: 刘珊珊)