胶州湾表层沉积物中烃类有机物特征参数研究

任建新, 马启敏, 杨雪娜, 李艳菊

(中国海洋大学环境科学与工程学院,山东青岛 266100)

摘 要:本文以胶州湾南部海域表层沉积物为研究对象,利用气质联用技术(GC-MS)研究了其正构烷烃、 多环芳烃、甾烷和萜烷的参数特征,以及来源的解析指示。结果表明:胶州湾南部海域表层沉积物正构烷 烃碳数范围为 C₉ ~ C₃₄,均呈双峰分布,主峰碳分别为 C₁₇、C₂₇,且后峰丰度远高于前峰。沉积物中 PAHs 可能主要来源于石油及其衍生品的输入,近年来,其来源可能由化石燃料等燃烧为主转为石油产品输入影 响为主。胶州湾南部海域 Ts/Tm 指示了石油输入的特征。C₃₁αβ(S/(S+R))、C₃₂αβ(S/(S+R))、C₃₃αβ(S/ (S+R))等藿烷比值范围分别为 0.61 ~ 0.63、0.42 ~ 0.58、0.64 ~ 0.71, C₂₉ 甾 ααα(S/(S+R))比值为 0.46 ~ 0.58,显示了较高成熟度的特征。

关键词:胶州湾;沉积物;正构烷烃;多环芳烃;甾烷萜烷

中图分类号: P736 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336 (2017) 02-0216-06

Characteristic parameters of organic hydrocarbons in the surface sediments of Jiaozhou bay

REN Jian-xin, MA Qi-min, YANG Xue-na, LI Yan-ju

(College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The surface sediments in the south of Jiaozhou bay are studied in this paper, by using the technique of Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), the parameter characteristics of the normal alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, steranes and terpenes are studied. Results show: the carbon number of alkanes in the surface sediments of the South Sea area of Jiaozhou bay is from C₉ to C₃₄, all two peaks are distributed. The main peak carbons are C₁₇ and C₂₇, and the peak abundance is much higher than that of the previous peak. The PAHs in sediments may be mainly derived from the input of petroleum and its derivatives. In recent years, the source may be dominated by the burning of fossil fuels, and the oil products become to the main input. The Ts/Tm in the south of the Gulf of Jiaozhou indicates the characteristics of the oil input. C₃₁ $\alpha\beta(S/(S+R))$, C₃₂ $\alpha\beta(S/(S+R))$, C₃₃ $\alpha\beta(S/(S+R))$, C₂₉ $\alpha\alpha\alpha(S/(S+R))$ are from 0. 61 to 0. 63, 0. 42 to 0. 58, 0. 64 to 0. 71, 0. 46 to 0. 58 respectively, which shows the characteristics of high maturity.

Key words: Jiaozhou bay; sediments; n-Alkanes; PAHs; steranes and terpanes

烃类有机物(如正构烷烃、多环芳烃、甾萜类 化合物)广泛存在于石油和沉积物中,近年来,胶 州湾沉积物烃类有机物研究得到广泛关注,薛荔 栋研究了胶州湾表层沉积物中多环芳烃的来源指 示,杨雪娜对胶州湾滩涂养殖区沉积物脂肪烃进 行了研究,并获得了大量研究成果^[12]。但靠近青 岛石油基地的胶州湾南部海区环境可能更容易受 到影响,其研究报道较少。为此,本文以胶州湾南

收稿日期:2016-03-14,修订日期:2016-05-13

基金项目:海洋公益性行业科研专项(20120512)

作者简介:任建新(1991-),男,山东烟台人,硕士研究生,主要从事海面溢油指纹鉴别研究,E-mail:rjx0405@163.com

部海域表层沉积物为对象,研究了正构烷烃、多环 芳烃、甾烷萜烷的参数特征和来源指示,从而为胶 州湾的合理开发利用与污染治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2015年11月对胶州湾南部海域进行了现场 采样,在胶州湾湾口东西两边共布设了10个采样 站点。严格按照《海洋监测规范》(GB17378-2007)的技术要求,采集了表层沉积物,采样站位 如图1所示。



图 1 胶州湾表层沉积物采样站位

Fig. 1 The sketch map of surface sediment sampling stations

1.2 仪器与试剂

仪器:旋转蒸发仪(Buchi R-3HB,德国瑞士步 琪有限公司),氮吹仪(HGC-12,上海岛泉科贸公 司),隔膜真空泵(AP-9901s,天津奥特塞恩斯仪 器有限公司),数控超声波清洗器(KQ5200DE,昆 山市超声波仪器有限公司),马弗炉(DRA 系列, 实验马弗炉华丰龙口公司),气相色谱-质谱联用 仪(Agilent GC6890-MS5975,美国安捷伦公司,配 备 30 m×0.32 mm×0.25 μm 的 HP-5 毛细管色谱 柱),分析天平(德国科恩,KERNAB5220-4)。

试剂:正己烷(色谱纯,美国 TEDIA 公司生产),二氯甲烷(色谱纯,天津四友精细化学品有限公司生产),无水硫酸钠(优级纯,上海化学试剂公司生产)。

无水硫酸钠:马弗炉 450℃下灼烧4h,冷却 后置于干燥器中备用。滤纸需在正己烷中浸泡 24h风干,放入干燥器密封保存。铜粉:先用10% HCl清洗,再依次用去离子水、甲醇、二氯甲烷、正 己烷冲洗,并置于正己烷中密封保存。

1.3 样品处理

采集的表层沉积物于实验室室温条件下自然 风干,研磨后过100目筛,称取约10.0g沉积物 样品,加入回收率指示物4 mg/L 氘代菲100 μL, 用处理过的滤纸包好后置于索氏提取器中,加入 150 mL的正己烷—二氯甲烷(体积比1:1)索氏 提取24 h(水浴锅温度72℃,保证每小时回流5~ 6次),提取后加入0.5g铜粉,静置过夜脱硫。提 取物经无水 Na₂SO₄过滤后,旋转蒸发浓缩至2 mL 左右。用正己烷作溶剂转移出来,氮吹浓缩至1 mL,转移至样品瓶中待测。

1.4 GC-MS 测定条件

色谱条件:初始温度 50℃保持 2 min,再以 6℃/min 升到 300℃,保持 16 min;载气为高纯 He,流速 1.6 mL/min;柱头压 94.9 kPa,进口温度 为 250℃,进样量为 1 μL,不分流进样,恒流进样 模式。

质谱条件:接口温度250℃,离子源温度230℃,四极杆温度150℃,电离能70 eV,溶剂延迟3 min,扫描范围50.00~500.00 amu;以SIM方式,正构烷烃选择离子(57、71、85),多环芳烃选择离子(128、152、154、166、178、202、228、252、276、278),氘代菲(188)。甾烷萜烷选择离子(191、217)。

2 结果与讨论

2.1 正构烷烃分布特征

10 个调查站位正构烷烃的 GC-MS 谱图峰型 十分相似,这里以 8 号站位为例,分析正构烷烃的 分布特征。图 2 为研究区 8 号站位沉积物中正构 烷烃的选择离子谱图(m/z=57),及各组分相对 含量分布图(相对于 C_{25})。检出的正构烷烃碳数 范围为 $C_9 \sim C_{34}$,呈双峰型分布且后峰丰度优势明 显。在色谱图中,姥鲛烷和植烷分别紧接着在 C_{17} 、 C_{18} 之后出峰,本研究中在前峰范围内姥鲛烷 和植烷含量最高,其次为源于石油及其衍生产品 的低碳数正构烷烃 C_{17} ^[3];后峰在 $C_{25} \sim C_{29}$ 范围内 含量较高,其中 C_{27} 为主峰碳。

2.2 正构烷烃来源解析

2.2.1 石油及其衍生产品输入特征参数

正构烷烃特定的特征参数可用于指示沉积物 中有机物的来源。表1列出了胶州湾各站位沉积 物中正构烷烃的特征参数。

碳优势指数 CPI 可分为 CPI₁和 CPI₂,分别用 来指示低碳数与高碳数正构烷烃的奇偶特征(下 文 CPI 均指 CPI₂)。石油及其衍生产品输入的正 构烷烃奇偶优势不明显,CPI 值接近 1^[4]。CPI 值



图 2 8 号站位沉积物中正构烷烃的 GC-MS 谱图及正构烷烃相对含量分布

Fig. 2 GC-MS chromatograms of n-Alkanes and relative content distribution of n-Alkanes in sediment from station 8

介于1到4之间则意味着受到了陆源高等植物和 石油的双重影响, CPI 值越大意味着陆源高等植 物来源贡献越大^[5]。此次胶州湾调查海域, CPI 值为1.05~1.34,均值为1.17,比值远小于4且 接近于1,意味着调查区域受到石油及衍生品的 输入和陆源高等植物输入的混合源的影响。 Wang^[6]2006年对胶州湾调查发现, CPI 比值范围 为0.9~2.0,均值为1.3,指示了正构烷烃主要来 源于石油及衍生品的输入。这与本文的研究结果 一致。

奇偶优势指数 OEP 也可用于判断沉积物中 正构烷烃的来源。石油及其衍生产品输入的正构 烷烃奇偶优势不明显, OEP 值较低, 一般为 1.0~ 1.2^[7]。调查区域 OEP 值范围在 1.01~1.17, 符 合石油及其衍生品输入的特征。与 CPI 指示意义 一致。

姥鲛烷 Pr、植烷 Ph 二者广泛存在于石油烃 中,是原油的基本组分之一^[8]。植烷只在石油烃 污染的沉积物中出现,受到石油污染的沉积物植 烷含量升高, Pr/Ph 小于或接近 1 时意味着石油 污染的存在^[7]。调查海域 Pr/Ph 比值在 1.09 ~ 2.27,大部分站位比值接近于 1,指示了石油产品 输入的影响。

 C_{16} 很少出现在非石油污染的海洋生物源,是 具有石油烃源特征的代表化合物之一。因此常用 *Sn*-Alk/C₁₆比值来判断沉积物是否受到石油产品 输入的影响。*Sn*-Alk/C₁₆<30 表明沉积物中受到 了石油污染, *Sn*-Alk/C₁₆>50 则表明未受到污 染^[9]。由表1可知,各站位*Sn*-Alk/C₁₆比值差距 比较大,并且指示出大部分站位沉积物并未受到 石油污染,与前文研究不一致,这可能是由于低碳 数的 C_{16} 组分易受到风化和降解,造成丰度的损失,使得 Σ_n -Alk/ C_{16} 比值偏高。

2.2.2 有机物海、陆来源特征参数

短链/长链正构烷烃的比值 L/H 常用于表示 正构烷烃的海陆来源的相对贡献。长链正构烷烃 (C₂₂₊)主要来源于陆生高等植物和海洋动物,短 链正构烷烃(C₂₁₋)主要来源于自浮游藻类、细菌 等海洋生物。L/H<1,表明正构烷烃主要来源于 陆生高等植物和海洋动物;L/H 接近 1,一般认为 正构烷烃来源于浮游生物;L/H > 2,通常认为海 洋沉积物受到了新鲜石油的污染^[10]。此次调查 海域 L/H 值均小于 1,表明正构烷烃主要来源于 陆生高等植物和海洋动物。

陆/水生类脂物比值 TAR 是指示正构烷烃水 源陆源相对贡献的特征参数。TAR>1,表示陆源 为主;TAR<1,表示水源为主^[5]。来源于高等植物 蜡质的高碳数的正构烷烃碳链较长,最丰富的组 分是 C₂₇、C₂₉、C₃₁^[11],源于海相烷烃的藻类、浮游 生物和细菌等低等生物体中的正构烷烃碳链较 短,通常以 C₁₅、C₁₇或 C₁₉为主峰^[5]。此次调查区 各站位 TAR 均远大于 1,表明正构烷烃以陆源贡 献为主,在 1、3、10 号站位出现极高值,可能是因 为低碳数碳更易受到风化和降解,使得 C₁₉等低碳 数正构烷烃损失,而高碳数丰度本来就很高,从而 使比值显著增加。

与 TAR 一样, C₃₁/C₁₉也可以用来反应正构烷 烃海陆来源的相对贡献。研究认为 C₃₁/C₁₉比值 大于 0.4, 就认为是非海洋源烃^[5]。本研究区该 比值均远大于 0.4, 表明了正构烷烃主要来源于 陆源, 与 TAR 指示来源一致, 陆源贡献大于海源 贡献。

表1 胶州湾表层沉积物正构烷烃特征参数

Tab. 1	The	characteristic	parameters	of	<i>n</i> -Alkanes	in	the	surface	sedime	at
--------	-----	----------------	------------	----	-------------------	----	-----	---------	--------	----

站位	MH	CPI	OEP	Pr/Ph	Σn -Alk/C ₁₆	L/H	TAR	C ₃₁ /C ₁₉
1	C17 C26	1.08	1.03	1.31	194. 33	0.02	46.51	32. 27
2	C17 C27	1.32	1.17	1.24	34.75	0.25	7.18	12.24
3	C17 C27	1.06	1.01	1.13	358.86	0.02	94.84	80.10
4	C17 C27	1.16	1.07	1.12	49.04	0.14	12.25	17.13
5	C17 C27	1.34	1.17	1.22	13.11	0. 52	2.50	4.99
6	C17 C27	1.09	1.01	1.09	67.76	0.07	19.65	43.04
7	C17 C27	1.24	1.11	2.11	24.77	0.18	8.91	19.39
8	C17 C27	1.18	1.10	1.46	33.21	0.18	9.88	17.34
9	C17 C27	1.20	1.10	2.09	19.69	0.25	6.43	15.70
10	C17 C27	1.05	1.02	2.27	338. 53	0.01	101.86	153.63
均值		1.17	1.08	1.50	122.42	0.16	31.00	39. 58

注:①*CPI*=1/2((∑nC₂₅+nC₂₇+nC₂₉+nC₃₁+nC₃₃)/(∑nC₂₄+nC₂₆+nC₂₈+nC₃₀+nC₃₂)+(∑nC₂₅+nC₂₇+nC₂₉+nC₃₁+nC₃₃)/(∑nC₂₆+nC₂₈+nC₃₂+nC₃₁+nC₃₂)+(∑nC₂₆+nC₃₂+nC₃₁+nC₃₃)/(∑nC₂₆+nC₂₈);③Pr/Ph:姥鲛烷与植烷峰面积比值;④Σn-Alk/C₁₆:正构烷烃总峰面积与正十六烷峰面积比值;⑤*TAR*=(C₂₇+C₂₉+C₃₁)/(C₁₅+C₁₇+C₁₉);⑥短链/长链正构烷烃比值*L/H*=(∑nC₉-nC₂₁)/(∑nC₂₂-nC₃₄)

2.3 多环芳烃来源解析

不同来源形成的 PAHs 具有明显的特征,因 此可通过沉积物中 PAHs 的组成特征来判断其来 源。本文主要运用 PAHs 分子量分别为 178(菲 Phe、蒽 Ant)、202(荧蒽 Fla、芘 Pyr)、228(苯并 (a) 蒽 BaA、屈 Chy)的同分异构体之间的比值对 PAHs 可能的来源进行分析。研究总结了常用于 指示多环芳烃来源的特征参数示于表 2。

表2 多环芳烃来源特征比值

Tab. 2 The characteristic ratios for source of PHAs

特征比值	Phe/Ant	Ant/(Ant+Phe)	Fla/Pyr	Fla/(Fla+Pyr)	BaA/(BaA+Chy)
比值范围	>10 石油源	<0.1 石油源	<1 石油源	<0.4 石油源	<0.2 石油源
指示意义	<10 燃烧源	>0.1 燃烧源	>1 燃烧源	>0.5 煤、木材燃烧源	>0.35 燃烧源

运用上述特征比值对胶州湾沉积物中多环芳 烃来源进行解析,结果示于表 3。从中可以看出 10个站位中 Phe/Ant(菲/蔥)比值范围为 11.03 ~57.67,均值为 23.85,各站位比值均大于 10。 Ant/(Ant+Phe)(蔥/(菲+蔥))比值范围为 0.02 ~0.10,各站位均小于 0.4。BaA/(BaA+Chy)(苯 并(a)蔥/(苯并(a)蔥+屈))比值范围为 0.04 ~ 0.06,各站位均小于 0.2。上述特征参数均指示 PAHs 来源为石油产品的输入^[12]。Fla/Pyr(荧 葱/芘)比值范围在0.90~1.12,大部分站位比值 小于1;Fla/(Fla+Pyr)(荧葱/(荧葱+芘))比值 范围在0.47~0.53,大部分站位比值小于0.5,4、 8、10号站位Fla/Pyr比值小于1,Fla(Fla+Pyr)> 0.5,但均接近于临界值,指示了PAHs 主要来源 于石油衍生品输入的影响,煤等燃料燃烧的影响 较小。

Tab. 3	The	characteristic	parameters	of	PAHs	in	the	surface	sediments
--------	-----	----------------	------------	----	------	----	-----	---------	-----------

站位	Phe/Ant	Ant/(Ant+Phe)	Fla/Pyr	Fla(Fla+Pyr)	BaA/(BaA+Chy)
1	31.77	0.03	0. 93	0.48	0.04
2	17.84	0.05	0.96	0.49	0.05
3	57.67	0.02	0.96	0.49	0.05
4	11.31	0.08	1.04	0.51	0.06
5	19.04	0.05	0.90	0.47	0.06
6	14.56	0.06	0.91	0.48	0.06
7	41.51	0.02	0.97	0.49	0.05
8	19.16	0.05	1.12	0. 53	0.06
9	14.56	0.10	0.91	0.49	0.05
10	11.03	0.08	1.02	0.51	0.06
均值	23.85	0.05	0.97	0.49	0.05

此次胶州湾表层沉积物调查,Phe/Ant、Ant/ (Ant+Phe)、BaA/(BaA+Chy)等参数均指示了调 查海域 PAHs 主要来源于石油衍生品输入的影 响,化石燃料等的燃烧影响较小。本文与前人的 研究做了相关参数的对比,如表4所示,薛荔栋^[1] 研究胶州湾沉积物多环芳烃(PAHs)的可能来源 以高温燃烧源占据明显优势,包括燃煤(民用燃 煤、工业燃煤)、燃油(柴油燃烧、汽油燃烧)等燃料的燃烧释放,石油类污染的影响则相对较小。 与此次胶州湾调查的结果是不一样的,这可能是 近年来溢油污染发生后,胶州湾沉积物 PAHs 的 来源也随之可能发生了变化,因此,胶州湾沉积物 石油输入的海洋环境影响是值得关注的。

表 4 胶州湾多环芳烃特征参数比较 Tab. 4 Comparison of the characteristic parameters of PAHs in Jiaozhou bay

		Ĩ	1		
来源	Phe/Ant	Ant/(Ant+Phe)	Fla/Pyr	Fla/(Fla+Pyr)	BaA/Chy
本文	>10	0. 02-0. 10	0.90-1.12	0.47-0.53	0.05-0.07
文献[1]	<10	0. 32-0. 79	>1	0.26-0.85	0. 17-6. 53

2.4 甾烷萜烷来源解析

甾烷萜烷化合物主要存在于沉积物或来源于 石油,是指示石油污染或石油微生物降解以及成 熟度的良好生物标志物,在有机质源解析和溢油 鉴定中被广泛使用。

此次调查区域检出的萜类化合物包括三环萜 烷、藿烷类化合物,以17α(H),21β-C₃₀藿烷最为 丰富。除了常见的藿烷系列和莫烷系列,还检测 到伽马蜡烷和奥利烷,指示了调查区域可能有油 品或衍生品输入的影响^[13]。升藿烷系列检出 C₃₁ ~C₃₄异构体,且相对丰度按 C₃₁ ~ C₃₄的顺序依次 降低。甾类化合物主要为 C₂₇、C₂₈和 C₂₉甾烷各种 异构体。

由于不同来源的化合物其结构特征存在明显 的差别,可以运用不同的特征参数比值来反映调 查区的沉积环境。各站位甾烷萜烷特征参数如表 5 所示。

表 5 胶州湾表层沉积物甾烷萜烷特征参数

Tab. 5 The characteristic parameters of steranes and terpane in the surface sediments

站位	Ts∕Tm	C ₂₇ /C ₂₉	$C_{31} \alpha \beta$ $(S/(S+R))$	$C_{32} \alpha \beta$ $(S/(S+R))$	$C_{33} \alpha \beta$ $(S/(S+R))$	C ₂₇ 甾 αββ/ (αββ+ααα)	C ₂₈ 甾 αββ/ (αββ+ααα)	C ₂₉ 甾 αββ/ (αββ+ααα)	С ₂₉ ∰ ааа (S/(S+R))
1	1.55	0.54	0. 62	0.46	0.67	0.42	0.54	0.37	0.56
2	1.06	0.52	0.62	0.55	0.71	0.47	0.60	0.40	0.57
3	1.03	0.55	0.61	0.53	0.64	0.49	0.55	0.37	0.56
4	1.19	0.41	0.62	0.54	0.71	0.49	0.56	0.38	0.56
5	1.45	0.64	0.62	0.42	0.65	0.27	0.38	0.37	0.46
6	1.43	0.54	0.63	0.54	0.69	0.39	0. 52	0.39	0.54
7	1.17	0.52	0.62	0.55	0.68	0.47	0.63	0.38	0.54
8	1.34	0.65	0.63	0.58	0.70	0.46	0. 59	0.43	0.54
9	1.22	0.60	0.61	0.54	0.67	0.47	0. 53	0.40	0.58
10	1.05	0.53	0.61	0.53	0.66	0.47	0.60	0.38	0.56
均值	1.25	0.55	0.62	0.52	0.68	0.44	0.55	0.39	0.55

18α(H),21β(H)-22,29,30-三降藿烷(Ts) 与 17α(H),21β(H)-22,29,30 三降藿烷(Tm)的 比值能有效地反映沉积环境和有机质成熟度,随 着原油成熟度的增加,*Ts/Tm*的比值增加^[14]。此 次调查海域*Ts/Tm*该比值范围为1.03~1.55,均 值 1.28,较其他海域比值偏高,高于李泽利^[15]锦 州湾的1.0,指示了石油输入的特征。

在地质条件受热过程中,甾烷(20碳位)、萜

烷(22 碳位)的 *R* 构型会向 *S* 构型转化,形成 *R+S* 的混合构型^[16]。研究表明: C₂₉20*S*/(20*S*+20*R*) < 0. 2 为未成熟, 0. 2 ~0. 4 为低成熟—中成熟, 0. 4 ~0. 6 为高成熟, >0. 6 为过成熟^[17]。一般来讲, 藿烷系列 22*S*/(22*S*+22*R*)比值愈高,代表成熟度 愈高。调查区域 C₃₁αβ(*S*/(*S*+*R*))、C₃₂αβ(*S*/(*S*+*R*))、C₃₃αβ(*S*/(*S*+*R*))等藿烷比值范围分别为 0. 61 ~0. 63、0. 42 ~0. 58、0. 64 ~0. 71,除个别站

221

位外,比值均大于 0.5,显示了较高成熟度的特征。而 C₂₉ 甾 ααα (S/(S+R))比值为 0.46~ 0.58,与藿烷比值指示一致,指示沉积物的较高成 熟度。3、5号站位 C₂₇、C₂₈和 C₂₉呈 V型分布,即 相对丰度 C₂₉>C₂₇>C₂₈,表明研究区沉积物样品中 陆源植物占优势,这说明甾类化合物主要来自于 陆源。其他站位均呈现 C₂₇~C₂₈~C₂₉丰度增加, C₂₇/C₂₉比值各站位均小于 1,代表了陆源高等植 物输入的影响。张生银^[18]沉积物多源性和异构 体热成熟非一致性特征研究表明,异构体热成熟 非一致性并不能否定石油源烃输入的事实,高丰 度的化石燃料的残留物和陆源高等植物碎片进入 研究区,可能掩盖了石油源烃热成熟特征。由此 可见,陆源输入的高等植物等输入了调查区域,使 得显示石油输入的影响减少。

3 结 论

(1)胶州湾表层沉积物正构烷烃碳数范围为 C₉~C₃₄,呈双峰分布,后峰主峰碳为C₂₇,前峰主 峰碳为C₁₇,且后峰丰度远高于前峰。溢油特征参 数*CPI、OEP、*Pr/Ph等表明调查海域受到了石油 及衍生品输入的影响,有机特征参数*L/H、TAR*、 C₃₁/C₁₉等表明正构烷烃主要为陆源输入。

(2)胶州湾表层沉积物中 PAHs 可能主要来 源于石油及其衍生品的输入,而化石燃料等的燃 烧影响较小。近年来,胶州湾多环芳烃来源可能 随之发生了变化,由化石燃料等的燃烧为主转为 石油产品输入影响为主。

(3)胶州湾南部海域 T_{s}/T_{m} 均值 1.28,指示 石油输入的特征。 $C_{31} \alpha \beta (S/(S+R))$ 、 $C_{32} \alpha \beta (S/(S+R))$ 、 $C_{33} \alpha \beta (S/(S+R))$ 等藿烷比值范围分别 为 0.61~0.63、0.42~0.58、0.64~0.71, C_{29} 甾 $\alpha \alpha \alpha (S/(S+R))$ 比值为 0.46~0.58,显示了较高 成熟度的特征。

参考文献:

- [1] 薜荔栋. 胶州湾及日照近岸海域表层沉积物中多环芳烃源解 析研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2009:36-38.
- [2] 杨雪娜,马启敏,刘新军. 胶州湾滩涂养殖区沉积物脂肪烃的 特征参数[J]. 环境化学,2015,34(5):932-938.
- [3] 李胜勇. 渤海及邻近海域表层沉积物中石油烃的分布特征及 来源研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2013:9-12.
- [4] TOLOSA I, BAYONA J M, ALBAIGÉS J. Aliphatic and polycy-

clic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments:spatial and temporal variability,fluxes,andbudgets[J]. Environmental Science & Technology,1996,30(8):2495-2503.

- [5] GAO X, CHEN S Y. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2008, 80(1):95-102.
- [6] WANG X C, SUN S, MA H Q, et al. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, 52 (2):129-138.
- [7] SNEDAKER S C, GLYNN P W, RUMBOLD D G, et al. Distribution of *n*-alkanes in marine samples from southeast Florida [J].
 Marine Pollution Bulletin, 1995, 30(1):83-89.
- [8] VOLKMAN J K, HOLDSWORTH D G, NEILL G P, et al. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments [J]. Science of the Total Environment, 1992, 112(2/3):203-219.
- [9] BLUMER M, GUILLARD RR L, CHASE T. Hydrocarbons of marine phytoplankton[J]. Marine Biology, 1971, 8(3):183-189.
- [10] COMMENDATORE M G, ESTEVES J L, COLOMBO J C. Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40 (11):989-998.
- [11] 郭志刚,杨作升,林田,等.东海泥质区单体正构烷烃的碳同 位素组成及物源分析[J].第四纪研究,2006,26(3): 384-390.
- [12] YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGARZAN R, et al. PAHs in the Fraser River basin; a critical appraisal of PAHs ratios as indicators of PAH source and composition [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(4):489-515.
- [13] WANG Z D, STOUT S A, FINGAS M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification [J]. Environmental Forensics, 2006,7(2):105-146.
- [14] LOUATI A, ELLEUCH B, KALLEL M, et al. Hydrocarbon contamination of coastal sediments from the Sfax area (Tunisia), Mediterranean Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, 42(6): 444-451.
- [15] 李泽利. 锦州湾沉积物典型有机物组成及来源研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2011:51-52.
- [16] MACKENZIE A S, LEWIS C A, MAXWELL J R. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-IV. Laboratory thermal alteration studies [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45 (12) :2369-2376.
- [17] MACKENZIE A S. Molecular organic geochemistry-a tool for thegeoscientist[J]. Terra Cognita, 1982, 2(2):202-203.
- [18] 张生银. 南黄海中部海底沉积物烃类地球化学特征及其指示意义[D]. 长春:吉林大学,2010;42-44.