

# 黄河入海口沉积物脂肪烃的分布特征及源解析

麻亮<sup>1,2</sup>, 房吉敦<sup>1</sup>, 刘萍<sup>1</sup>, 韩旭<sup>2</sup>,  
李学平<sup>1</sup>, 王书平<sup>1</sup>, 张军<sup>1</sup>

(1.滨州学院 山东省黄河三角洲生态环境重点实验室, 山东 滨州 256600; 2.山东农业大学 泰山森林生态系统国家定位观测研究站/黄河下游森林培育国家林业和草原局重点实验室, 山东 泰安 271018)

**摘要:**为探讨黄河流域生态环境变化对莱州湾生态环境的影响,本研究分析测试了黄河入海口 70 cm 沉积物柱状样总有机质参数、脂肪烃组成及含量。结果表明:1968 年前,黄河入海口沉积物中有机质含量较低,陆源高等植物源有机质和人类活动源石油烃在沉积物有机质中的占比都较低,藻类、细菌源有机质为沉积物有机质的主要来源;1968—2001 年,黄河入海口沉积物中有机质含量逐年增高,沉积物中陆源有机质和人类活动源石油烃含量都呈增长趋势;2001—2010 年,黄河入海口沉积物中有机质含量较低,其中,藻类、细菌源有机质占比增大,人类活动源的石油烃污染仍然明显;2010 年后,黄河入海口沉积物中有机质含量又呈增高趋势,且沉积物中陆源有机质和人类活动源石油烃含量也呈增长趋势。综上,黄河入海口区域有机质污染程度较轻,沉积物有机质呈自然源和人类活动源混合输入特征,其中,人类活动源石油烃是该区域有机质污染的主要来源。

**关键词:**脂肪烃; 分布特征; 来源; 沉积物; 黄河入海口

**中图分类号:**      **文献标识码:**A      **文章编号:**1007-6336(2022)00-0001-09

## Spatial distribution and source analysis of aliphatic hydrocarbons in sediments of the Yellow River Estuary

MA Liang<sup>1,2</sup>, FANG Ji-dun<sup>1</sup>, LIU Ping<sup>1</sup>, HAN Xu<sup>2</sup>, LI Xue-ping<sup>1</sup>,  
WANG Shu-ping<sup>1</sup>, ZHANG Jun<sup>1</sup>

(1.Shandong Key Laboratory of Eco-Environmental Science for Yellow River Delta, Binzhou University, Binzhou 256600, China; 2.Mountain Tai Forest Ecosystem Research Station of State Forestry and Grassland Administration/State Forestry and Grassland Administration Key Laboratory of Silviculture in downstream areas of the Yellow River, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China)

**Abstract:** In order to study the impact of ecological environment change in the Yellow River watershed on the ecological environment of Laizhou Bay, the total organic matter parameters, the composition and content of aliphatic hydrocarbon in the sediment core (70 cm) of the Yellow River Estuary were analyzed and measured. The results show that organic matter content of sediments was low, and the proportion of organic matter from terrestrial higher plants and petroleum hydrocarbons derived human activities in sediment organic matter was low, and marine algae, animal and bacterial organic matter were the main sources of organic matter content in the sediment core of the Yellow River Estuary before 1968. From 1968 to 2001, the organic matter content in

收稿日期: 2021-10-21, 修订日期: 2022-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877353)

作者简介: 麻亮(1995—), 男, 江苏淮安人, 硕士研究生, 主要从事海洋污染机理研究, E-mail: maliangnjfu@126.com

通讯作者: 房吉敦(1971—), 男, 教授, 博士, 主要从事海洋污染机理、过程风险评估和污染控制技术研究, E-mail: fangjidun@126.com

sediments of Yellow River Estuary increased year by year, and the content of terrestrial organic matter and petroleum hydrocarbons derived human activity in the sediments increased. From 2001 to 2010, the organic matter content in the sediments of Yellow River Estuary was low, in which the proportion of organic matter from algae and bacteria increased, and the pollution of petroleum hydrocarbon derived human activities was still obvious. After 2010, the organic matter content in the sediments of Yellow River Estuary showed an increasing trend, and the content of terrestrial organic matter and petroleum hydrocarbons derived human activity in the sediments also showed an increasing trend. In conclusion, the degree of organic pollution in the Yellow River Estuary area is relatively light, the sediment organic matter is a mixed sources of natural and human activity input, and the petroleum hydrocarbon derived human activities is the main source of aliphatic hydrocarbon pollution in the Yellow River estuary.

**Key words:** aliphatic hydrocarbon; distribution characteristics; sources; sediment; Yellow River Estuary

江河入海口是河流、海洋和陆地交汇的过渡地带,属于全球碳生物地球化学循环最活跃的区域,是陆源、海洋源和人类活动源污染物混合输入的复杂区域<sup>[1]</sup>。海洋沉积物作为各来源污染物的最后接纳者,总有机碳含量(TOC)约为总有机质含量的二分之一,TOC含量可反映海洋内源、陆源和人类活动源有机污染物的总量<sup>[2]</sup>。藻类蛋白质含量丰富,纤维素含量低;陆源脉管植物纤维素含量丰富,蛋白质含量较低。海洋沉积物中TOC含量和总氮(TN)含量的摩尔比(C/N)常被用于评估沉积物有机质中海洋内源和陆源高等植物源有机质的相对贡献<sup>[3]</sup>。生物源有机质的碳同位素组成能反映光合作用过程中碳的同化作用及来源,陆源C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>植物和海洋内源有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 范围不同<sup>[4]</sup>。海洋内源有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值约为8.5‰,而陆源高等植物源有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值约为3‰<sup>[5]</sup>;干湿沉降、土壤释放的氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 小于-20‰,化石燃料等人类活动源有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 范围为-23.3‰~25.6‰<sup>[6]</sup>。

生物标志物是来自某一种或某一类生物的特征性有机分子,存在于岩石或沉积物中,用于剖析有机质来源和水体生态环境演变准确有效<sup>[7]</sup>。沉积物脂肪烃是一类常用的生物标志物,结构稳定,微生物降解速率约为总有机质降解速率的四分之一,可以用于揭示沉积物中有机质的来源及演变过程<sup>[8]</sup>。沉积物短链正构烷烃(<C<sub>21</sub>)主要来自细菌、藻类源,*n*-C<sub>27</sub>、*n*-C<sub>29</sub>和*n*-C<sub>31</sub>等长链正构烷烃主要来自陆源高等植物<sup>[9]</sup>;化石燃料源的脂肪烃,以弱奇偶优势或无奇偶优势的短链正构烷烃为主<sup>[10]</sup>。类异戊二烯烷烃普遍存在于沉积物、石油和煤炭中,是有规则甲基支链的

饱和烷烃,热稳定性及抗微生物侵蚀能力都强于正构烷烃,沉积物中含量较高的是姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)<sup>[11]</sup>。色谱毛细管柱不能分离的有机质组分(unresolved complex mixture, UCM),主要由环状或支链烷烃化合物组成,普遍认为是石油烃降解或风化的产物,常用作海洋环境石油烃污染程度的评价指标<sup>[12]</sup>。

黄河入海口位于山东省东营市境内,地处渤海湾与莱州湾交汇处,由1855年黄河决口改道而成,是一个弱潮陆相河口。在黄河入海口污染物研究方面,重金属、多环芳烃和多氯联苯等污染物更多地被关注<sup>[13-19]</sup>,主要由于它们对海洋鱼类及各种底栖生物具有潜在的致癌、致畸和致突变作用,脂肪烃因生物毒性相对较低而较少受到重视,其实脂肪烃也有相当的毒性,对底栖生物影响明显<sup>[20]</sup>。研究黄河入海口沉积物柱状样可恢复其污染沉积历史,评估黄河流域生态环境变化对入海口海域生态环境的影响。该研究成果对黄河流域生态保护和高质量发展国家战略的实施有重要的借鉴意义,能为黄河流域生态环境治理提供可靠的数据及理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

于2015年8月份,使用重力取样器在黄河入海口(37°52'526"N, 119°15'201"E)采集70 cm沉积物柱状样。沉积物柱芯保存完好,悬浮层未受扰动,现场按照1 cm间隔均匀分样,将样品迅速装入自封袋中密封,带回实验室于-20℃环境下保存至分析。

## 1.2 样品分析

### 1.2.1 总有机质参数分析测试

沉积物样品经冷冻干燥器(TechcompFD-3-85-MP)冷冻干燥后,用玛瑙研钵磨细,过 100 目筛。称取约 2 g 研磨后的样品,与过量 4N 盐酸反应 24 h 去除碳酸盐,用去离子水清洗 3 次,清洗后样品置于 60 °C 烘箱内烘干,放入干燥器冷却,平衡至恒重,留待元素分析及稳定碳、氮同位素的分析测试。用瑞士梅特勒-托利多(WXTS3DU)电子天平称取约 40 mg 除去碳酸盐的沉积物样品置于锡舟内,然后用德国 EA-IRMS 同位素质谱仪进行碳、氮元素(标准偏差为±0.03%)和稳定碳、氮同位素(标准偏差为±0.03‰)的分析测定,每个样品均测定平行双样,取平均值作为结果。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  是样品与标准品 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  相比的偏差(‰),所用标准品为美国南卡罗莱纳州白垩纪 P-D 组拟箭石化石的方解石壳的碳同位素组成(简称, PDB), 计算公式如下:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} = \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{样品}} - ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{标准}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{标准}}} \times 1000 \quad (1)$$

$\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$  是样品与标准品 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  相比的偏差(‰),用空气氮同位素组成作为氮同位素测定的标准品组成,计算公式如下:

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}} = \frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{样品}} - ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{标准}}}{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{标准}}} \times 1000 \quad (2)$$

### 1.2.2 脂肪烃分析测试

称取约 10 g 磨细的沉积物样品进行可溶性有机质提取,底瓶加铜丝除去沉积物中的硫元素,用  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$  混合溶剂( $V:V=1:2$ )索氏提取 72 h,提取液浓缩后,用氮气吹干得游离态有机质,用正己烷洗脱活化后的硅胶层析柱,得脂肪烃组分。以氘代正二十烷(*n*-Eicosane-D42)作为内标物,采用 GC-MS(Agilent7980 5975C)对脂肪烃进行定性、定量分析。配备 DB-5MS 硅熔融毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),在不分流模式下用微量进样器手动进样 1 μL,柱温程序为:初始温度为 80 °C(持续 2 min),然后以 4 °C/min 升温至 290 °C(保温 20 min),载气为氦气,流速为 1 mL/min。

### 1.3 样品 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 定年

$\gamma$  谱分析系统(探测效率 50%)由 Canberra 公

司生产的 S-100 多道分析器和高纯锗井型探测器(GCW3022 H-P Ge)组成。标准样由中国科学院原子能研究所提供(Catalog No.:7137, and Source No.:586-26-2)。 $^{137}\text{Cs}$  的放射性比活度通过  $\gamma$  谱分析系统直接分析 662 keV 处的  $\gamma$  射线能谱得到,本研究所测样品的 $^{137}\text{Cs}$  的放射性比活度都为零,可能是黄河入海口区域频繁的人类活动、潮汐和黄河水冲刷作用等加剧了 $^{137}\text{Cs}$  的扩散迁移,导致 $^{137}\text{Cs}$  数值较低,其比活度测试均为零。 $^{210}\text{Pb}$  测试数据及定年结果见表 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 总有机质参数的分布特征

沉积物中 TOC 含量是表征沉积物有机质含量的主要参数,TOC 含量不仅可以反映沉积物生物源有机质的初始含量,也可以反映沉积物有机质的降解程度,Hodell 等对比研究了相同水域的沉积物柱剖面中 TOC 含量,6 年后,微生物降解导致 TOC 含量减少了 20%<sup>[21]</sup>。海洋内源有机质的 C/N 范围为 5~7,陆源高等植物源有机质的 C/N 通常大于 15<sup>[22]</sup>;陆源 C4 植物源有机质的  $\delta^{13}\text{C}$  范围为-10‰~-15‰,C3 植物源有机质的  $\delta^{13}\text{C}$  范围为-24‰~-30‰,海洋内源有机质的  $\delta^{13}\text{C}$  范围为-19‰~-22‰<sup>[23]</sup>。黄河入海口沉积物中 TOC、TN 含量范围分别为 0.04%~0.10% 和 0.004%~0.010%,C/N 范围是 7.41~17.68; $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$  的范围分别为-30.50‰~-31.41‰ 和-9.62‰~-22.26‰(图 1),黄河入海口沉积物有机质呈陆源高等植物和海洋内源有机质混合来源的特征。

黄河入海口沉积物柱状样的总有机质参数随深度呈四段式变化特征(图 1)。(1)柱剖面下部,TOC 含量、C/N 呈减小趋势; $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  组成呈变重趋势; $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$  范围为-12.44‰~-22.26‰,呈总有机质含量降低、海洋内源有机质占比增高的特征。1922—1932 年,黄河出现了连续 11 年的枯水期,黄河流域发生了特大旱灾<sup>[24]</sup>;1938—1947 年,黄河花园口人为决堤,改道淮河入海,以上黄河流域大事件都会导致莱州湾沉积物有机质中的黄河流域源有机质含量占比降低。(2)柱剖面中下部,TOC、C/N 呈逐渐增大的

表1 黄河入海口沉积物柱年龄测定结果

Tab.1 Sediment core ages of the sampling position in the Yellow River Estuary

| 样品号                | $^{137}\text{Cs}$ 比活度/ $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ | $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 比活度/ $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ | $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 比活度误差 $\pm 2\sigma$ | $^{226}\text{Ra}$ 比活度/ $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ | $^{210}\text{PbT}$ 比活度/ $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 定年值/年 |
|--------------------|---|---|---|---|--|-------|
| E <sub>1-2</sub>   | 0   | 19.55   | 4.15  | 44.60   | 64.15  | 2015  |
| E <sub>3-4</sub>   | 0   | 20.41   | 4.22  | 56.81   | 77.22  | 2013  |
| E <sub>5-6</sub>   | 0   | 37.76   | 5.2   | 58.91   | 96.68  | 2011  |
| E <sub>7-8</sub>   | 0   | 39.80   | 5.62  | 50.36   | 90.16  | 2009  |
| E <sub>9-10</sub>  | 0   | 35.35   | 5.5   | 42.34   | 77.70  | 2007  |
| E <sub>11-12</sub> | 0   | 59.72   | 6.98  | 42.27   | 101.99   | 2005  |
| E <sub>13-14</sub> | 0   | 54.10   | 6.77  | 46.45   | 100.56   | 2003  |
| E <sub>15-16</sub> | 0   | 17.44   | 4.03  | 50.97   | 68.41  | 2001  |
| E <sub>17-18</sub> | 0   | 40.03   | 5.66  | 47.44   | 87.47  | 2000  |
| E <sub>19-20</sub> | 0   | 4.47  | 1.68  | 44.49   | 48.95  | 1997  |
| E <sub>21-22</sub> | 0   | 22.35   | 4.7   | 52.48   | 74.83  | 1996  |
| E <sub>23-24</sub> | 0   | 30.50   | 4.95  | 45.97   | 76.46  | 1995  |
| E <sub>25-26</sub> | 0   | 42.18   | 5.54  | 42.99   | 85.17  | 1993  |
| E <sub>27-28</sub> | 0   | 43.08   | 5.55  | 42.12   | 85.20  | 1989  |
| E <sub>29-30</sub> | 0   | 6.55  | 1.22  | 59.83   | 66.38  | 1985  |
| E <sub>31-32</sub> | 0   | 24.28   | 4.34  | 46.27   | 70.55  | 1984  |
| E <sub>33-34</sub> | 0   | 6.73  | 1.55  | 49.75   | 56.48  | 1981  |
| E <sub>35-36</sub> | 0   | 15.99   | 2.76  | 51.76   | 67.75  | 1980  |
| E <sub>37-38</sub> | 0   | 13.14   | 2.23  | 55.19   | 68.33  | 1978  |
| E <sub>39-40</sub> | 0   | 12.07   | 2.5   | 55.55   | 67.62  | 1976  |
| E <sub>41-42</sub> | 0   | 10.87   | 2.19  | 43.78   | 54.65  | 1974  |
| E <sub>43-44</sub> | 0   | 2.81  | 1.62  | 45.59   | 48.40  | 1973  |
| E <sub>45-46</sub> | 0   | 15.03   | 3.57  | 51.89   | 66.92  | 1972  |
| E <sub>47-48</sub> | 0   | 12.45   | 3.44  | 51.41   | 63.86  | 1970  |
| E <sub>49-50</sub> | 0   | 22.75   | 4.11  | 36.89   | 59.64  | 1968  |
| E <sub>51-52</sub> | 0   | 10.23   | 2.66  | 42.15   | 52.38  | 1963  |
| E <sub>53-54</sub> | 0   | 0.96  | 1.35  | 37.45   | 38.41  | 1961  |
| E <sub>55-56</sub> | 0   | 15.68   | 3.52  | 44.56   | 60.24  | 1960  |
| E <sub>57-58</sub> | 0   | 24.33   | 4.76  | 42.59   | 66.91  | 1957  |
| E <sub>59-60</sub> | 0   | 4.85  | 1.42  | 48.24   | 53.09  | 1950  |
| E <sub>61-62</sub> | 0   | 15.12   | 3.66  | 48.35   | 63.47  | 1948  |
| E <sub>63-64</sub> | 0   | 22.65   | 4.58  | 56.91   | 79.56  | 1943  |
| E <sub>65-66</sub> | 0   | 15.41   | 3.49  | 47.21   | 44.80  | 1940  |
| E <sub>67-68</sub> | 0   | 8.15  | 2.39  | 49.53   | 57.68  | 1933  |
| E <sub>69-70</sub> | 0   | 22.88   | 4.71  | 40.83   | 63.71  | 1929  |

注: 样品号表示E沉积物柱剖面每相邻两个厘米深度合成一个定年测试样品, 数值为深度值

趋势,  $\delta^{13}\text{C}$  组成逐渐变轻,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$  范围为 $-9.62\%$  ~  $-17.95\%$ 。1968—2001年, 黄河流域工农业生产

快速发展, 进入黄河的工业废水、农业退水和生活污水持续增加, 导致黄河入海口沉积物中有机

质含量及陆源有机质含量逐年增大。(3)柱剖面中上部, TOC 含量呈减小趋势、C/N 略呈增大的趋势, 但  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  组成呈变重趋势,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$  组成呈变轻趋势, 黄河入海口沉积物中有机质含量呈减少趋势, 而土壤源有机质含量呈增加趋势。2001 年 12 月, 小浪底水库建成运行, 坝址控制了黄河流域面积的 92.3%, 对黄河发挥了显著的调水调沙功效, 利津水文监测站数据显示: 2000—2003 年, 黄河入海年均水量为 68.5 亿  $\text{m}^3$ , 河水含沙量为 14.3  $\text{kg}/\text{m}^3$ ; 2004—2018 年, 黄河入海年均水量为 184.8 亿  $\text{m}^3$ , 河水含沙量为 7.0  $\text{kg}/\text{m}^3$ 。小浪底水库蓄水拦沙期, 黄河下游河道河水含沙量急剧减小<sup>[25]</sup>, 减少了黄河流域陆源和人类活动源有机质每年进入莱州湾的数量, 黄河入海口沉积物中总有机质参数组成的变化与小浪底水库的调

水调沙功能密切相关。(4)柱剖面上部, TOC 和 C/N 都呈增大的趋势,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  和  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$  组成都呈变轻趋势, 总有机质参数呈以陆源有机质来源为主的特征。小浪底水库调控水沙使得黄河水流量过程发生改变, 黄河上游源泥沙进入莱州湾的量明显减少, 但黄河水流量过程的变化致使黄河下游河道持续冲刷加强<sup>[26]</sup>。申冠卿等对比计算得到: 2000—2018 年, 有小浪底水库情况下, 黄河下游累计冲刷泥沙 27.933 亿吨; 如果无小浪底水库情况下, 黄河下游会累计淤积泥沙 1.582 亿吨; 有小浪底水库比无小浪底水库, 下游河床少淤积泥沙 29.515 亿吨, 水库拦沙量与下游河床减淤量的比值为 1.373 : 1<sup>[25]</sup>。下游河床历史淤积的泥沙和河道岸堤土壤大量进入莱州湾, 导致了黄河入海口沉积物有机质含量又呈现增高趋势。

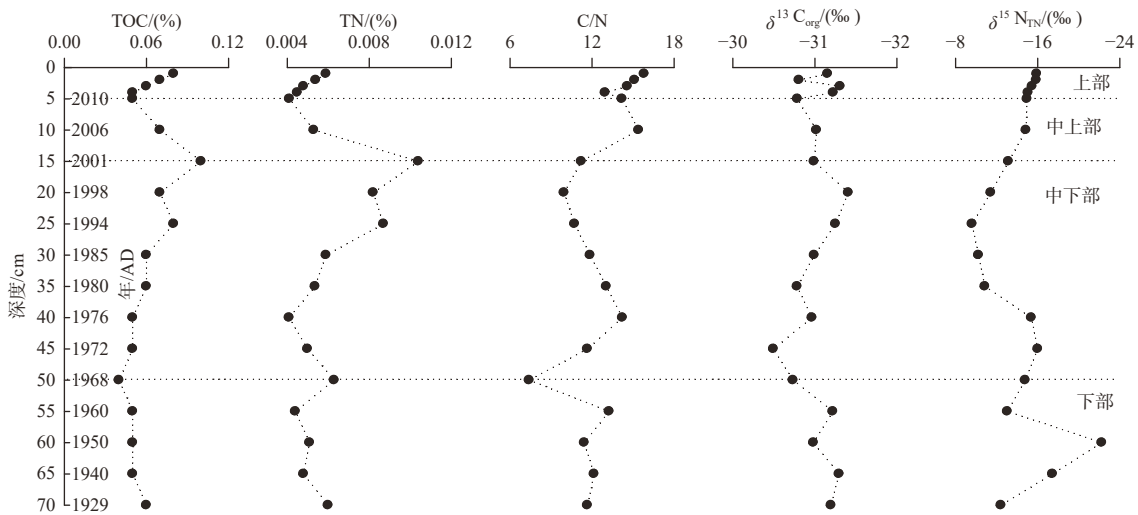


图 1 黄河入海口沉积物柱剖面总有机质参数变化趋势

Fig. 1 Variation trend of total organic matter parameters in sediment core of the Yellow River Estuary

## 2.2 脂肪烃组成及烷烃指数

### 2.2.1 正构烷烃含量及组分特征

黄河入海口沉积物柱状样中正构烷烃的含量范围为 0.34 ~ 2.28  $\mu\text{g}/\text{g}$ (干重, DW), 正构烷烃呈单峰分布, 碳数范围为  $n\text{-C}_{14} \sim n\text{-C}_{33}$ 。沉积物柱剖面下部样品所含正构烷烃以短链 ( $<C_{21}$ ) 正构烷烃为主, 上部样品所含正构烷烃以长链正构烷烃 ( $\geq C_{21}$ ) 为主, 所有检测样品含有的正构烷烃都无明显奇偶优势(图 2), 奇偶优势不明显的高成熟度正构烷烃主要来自化石燃料排放和

燃烧<sup>[11]</sup>。

### 2.2.2 脂肪烃参数及来源解析

海洋沉积物中的短链正构烷烃 ( $<C_{21}$ ) 主要来自藻类和细菌等, 而长链正构烷烃 ( $\geq C_{21}$ ) 主要来源于陆源高等植物。典型陆源、内源正构烷烃含量比 (typical alkanes ratio, TAR) 和短链、长链正构烷烃含量比 (light/heavy, L/H) 常用于沉积物中正构烷烃的溯源, 较低的 TAR 或较高的 L/H, 表示藻类、细菌源的正构烷烃在沉积物所含正构烷烃中占比较高, 反之, 则表示陆源高等

植物源的正构烷烃占比较高<sup>[3]</sup>。图3表明:沉积物的TAR和L/H的范围分别为0.28~4.08和0.23~1.80;1929—1980年,正构烷烃中陆源长链正构

烷烃占比逐渐增高;1980—1994年,陆源长链正构烷烃占比呈降低趋势;1994—2015年,陆源长链正构烷烃占比又呈现增高的趋势。

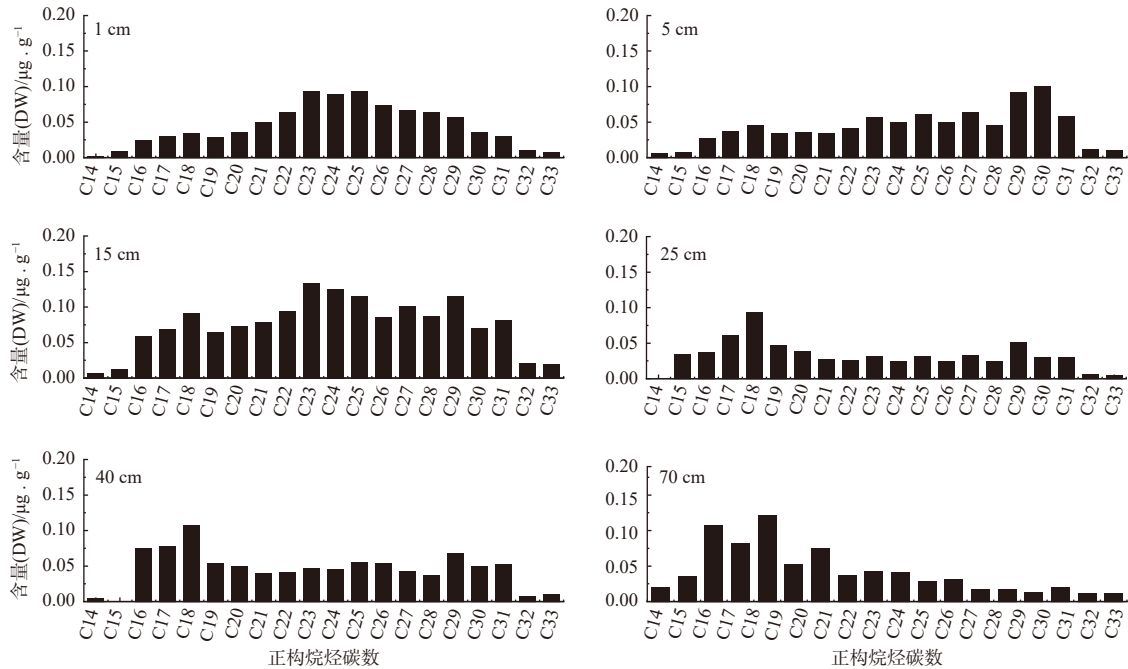
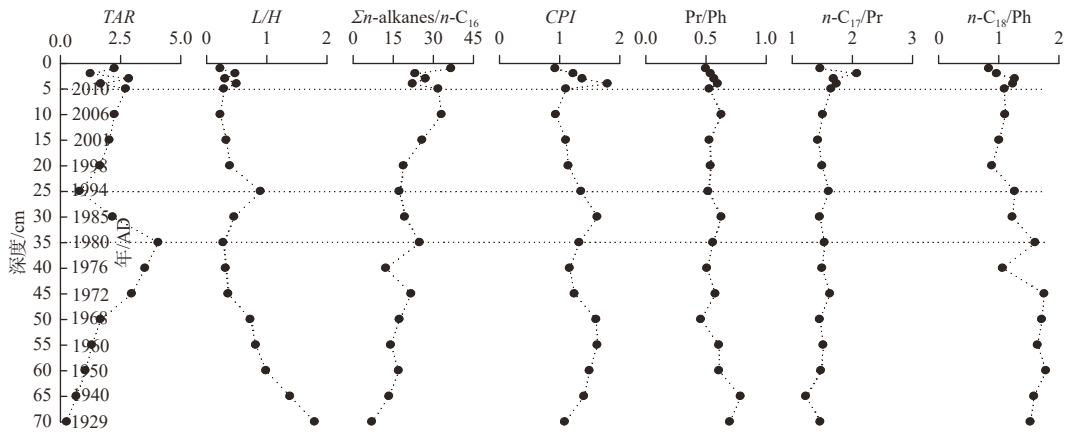


图2 黄河入海口沉积物柱典型样品中正构烷烃组分相对丰度分布

Fig. 2 Relative abundance distribution of n-alkane components in typical samples of sediment core of the Yellow River Estuary



注: ① $TAR = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$ ; ② $L/H = \sum C_{20}^- / \sum C_{21}^+$ ; ③ $CPI = (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})$

图3 黄河入海口沉积物柱剖面脂肪烃参数变化趋势

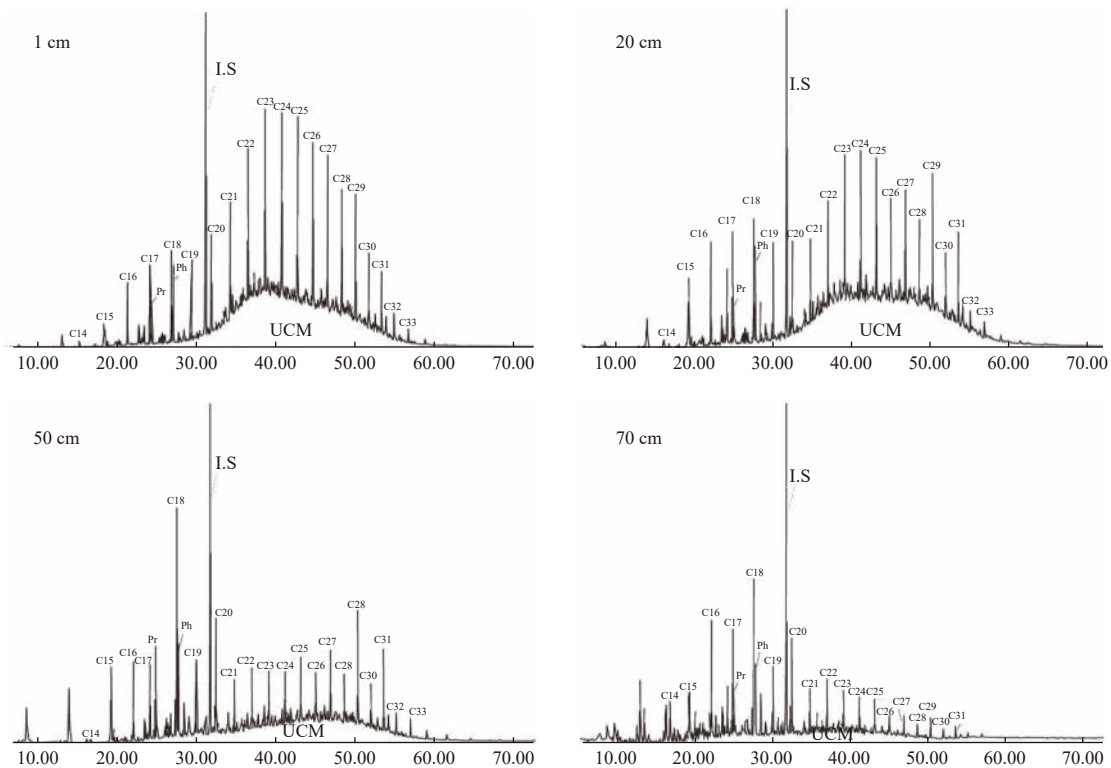
Fig. 3 Variation trend of aliphatic hydrocarbon parameters in sediment core of the Yellow River Estuary

石油烃污染不明显的海洋环境中沉积物的Pr/Ph范围为3~5;而明显受石油烃污染的海洋环境中沉积物的Pr/Ph<1<sup>[11]</sup>。黄河入海口沉积物

的Pr/Ph范围为0.46~0.79, Pr/Ph随沉积物深度变浅而变小(图3)。石油烃污染物降解程度较高的沉积物中的n-C<sub>17</sub>/Pr和n-C<sub>18</sub>/Ph较低(<1.0),

反之, 沉积物的  $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$  和  $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$  较高 ( $>1.0$ )<sup>[12]</sup>, 黄河入海口沉积物的  $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$  和  $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$  范围分别为 1.23 ~ 2.08 和 0.84 ~ 1.79 (图 3)。陆源高等植物表皮蜡质的碳优势指数 (carbon prominent index,  $CPI$ ) 范围为 4 ~ 10, 来源于原油泄漏、汽车尾气排放和化石燃料燃烧等人类活动源的正构烷烃的  $CPI$  接近 1<sup>[12]</sup>, 黄河入海口沉积物的  $CPI$  范围为 0.93 ~ 1.80 (图 3)。 $\Sigma n\text{-Alkanes}/n\text{-C}_{16}$  也是指示石油烃污染的常用指标, 沉积环境被石油烃污染后, 沉积物有机质的  $\Sigma n\text{-Alkanes}/n\text{-C}_{16} < 30$ , 而  $\Sigma n\text{-Alkanes}/n\text{-C}_{16} > 50$  则表明沉积环境未被石油烃污染<sup>[27]</sup>, 黄河入海口沉积物的  $\Sigma n\text{-Alkanes}/n\text{-C}_{16}$  范围为 7.14 ~ 36.71 (图 3)。低碳数区的 UCM ( $< C_{21}$ ) 主要来自海藻有机质的微生物降解产物; 高碳数区的 UCM ( $C_{21} \sim C_{33}$ ) 呈扁平

或平缓隆起时, 主要来自陆源高等植物的有机质, 而呈尖峰状隆起时, 主要来自石油烃污染物<sup>[11]</sup>。黄河入海口沉积物脂肪烃的 GC-MS 图谱中普遍存在 UCM 组分, 且 UCM 含量从沉积物柱剖面下部到上部呈递增趋势, 所有测试样品的 UCM 以高碳数组分为主, 海藻源的低碳数 UCM 组分含量较低, 沉积物柱剖面下部样品高碳数 UCM 组分主要呈现扁平或平缓隆起的陆源高等植物源特征, 随沉积物柱剖面深度变浅, 高碳数 UCM 组分呈现尖峰状隆起的石油烃源特征 (图 4)。总之, 以上多个参数表明黄河入海口沉积物受到了较明显的降解程度较低的石油烃污染, 且随沉积物柱剖面深度变浅, 来自石油烃的污染趋于严重。



注: C 后数字表示正构烷烃碳数; Pr 为植烷; Ph 为姥鲛烷; I.S 为内标; UCM 为不能分离混合物组分。

图 4 黄河入海口沉积物柱典型样品中脂肪烃 GC-MS 图谱

Fig. 4 GC-MS spectra of aliphatic hydrocarbons in typical samples of the sediment core of the Yellow River Estuary

### 3 结论

(1) 1929—1968 年, 黄河入海口海域有机质污染程度较轻, 沉积物中 TOC 含量和  $TAR$  都较

低, 陆源高等植物源脂肪烃和人类活动源石油烃占比较小, 海洋藻类和细菌源为沉积物脂肪烃的主要来源。

(2) 1968—2001 年, 黄河入海口海域有机质

污染程度逐渐变重,沉积物中 TOC 含量逐渐升高, TAR 先变大后变小,沉积物脂肪烃从以陆源高等植物来源为主转变为以海洋内源为主。

(3) 2001—2015 年,小浪底水库启用后,黄河入海口沉积物中 TOC 含量先降低再升高,小浪底水库的调水调沙功能对黄河流域生态环境影响显著,黄河流域上游源的有机质在黄河入海口沉积物中的含量明显减少,而来自河床泥沙和河岸土壤冲刷的有机质在沉积物中的含量逐渐增多。

(4) 总之,1929—2015 年,黄河入海口海域有机质污染程度较轻,黄河流域生态环境变化对黄河入海口海域生态环境影响明显,沉积物中正构烷烃呈高成熟度的无奇偶优势分布,多个研究参数都表明人类活动源石油烃是黄河入海口海域有机质污染的主要来源。

#### 参考文献:

- [1] FAUST J C, KNIES J. Organic matter sources in north Atlantic fjord sediments[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2019, 20(6): 2872-2885.
- [2] 房吉敦, 吴丰昌, 熊永强, 等. 滇池湖泊沉积物中游离类脂物的有机地球化学特征[J]. *地球化学*, 2009, 38(1): 96-104.
- [3] MEYERS P A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(2): 261-289.
- [4] ARDUIM J, DA SILVA AMARAL M A F, ANDRADE G O, et al. Evaluation of aliphatic hydrocarbons in surface sediments of Lagoa Mirim (RS, Brazil)[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 107(3): 466-474.
- [5] ZHANG J F, GAO X L. Nutrient distribution and structure affect the acidification of eutrophic ocean margins: a case study in southwestern coast of the Laizhou Bay, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 111(1/2): 295-304.
- [6] FANG J D, WU F C, XIONG Y Q, et al. Source characterization of sedimentary organic matter using molecular and stable carbon isotopic composition of n-alkanes and fatty acids in sediment core from Lake Dianchi, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 473: 410-421.
- [7] WANG Y H, YANG H, ZHANG J X, et al. Biomarker and stable carbon isotopic signatures for 100–200 year sediment record in the Chaihe catchment in Southwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 502: 266-275.
- [8] OBEREMOK I A, GERSHELIS E V. The hydrocarbon compounds sources in surface sediments of the Laptev Sea shelf[J]. *E3S Web of Conferences*, 2021, 266: 08006.
- [9] NEMIROVSKAYA I A, ZAVYALOV P O, KONOVALOV B V, et al. Content and composition of hydrocarbons in water and sediments in the area of Kerch strait[J]. *Doklady Earth Sciences*, 2020, 492: 387-391.
- [10] NAEHER S, SMITTENBERG R H, GILLI A, et al. Impact of recent lake eutrophication on microbial community changes as revealed by high resolution lipid biomarkers in Rotsee (Switzerland)[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 49: 86-95.
- [11] UDDIN S, FOWLER S W, SAEED T, et al. Petroleum hydrocarbon pollution in sediments from the Gulf and Omani waters: status and review[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 173: 112913.
- [12] OU S, ZHENG J H, ZHENG J S, et al. Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surficial sediments of Xiamen Harbour and Yuan Dan Lake, China[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(2): 107-112.
- [13] LI M K, ZHU S Y, OUYANG T P, et al. Magnetic properties of the surface sediments in the Yellow River Estuary and Laizhou Bay, Bohai Sea, China: implications for monitoring heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 410: 124579.
- [14] LU Y X, PAN D W, YANG T T, et al. Spatial and environmental characteristics of colloidal trace Cu in the surface water of the Yellow River Estuary, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 168: 112401.
- [15] ZHAO Q Q, BAI J H, GAO Y C, et al. Heavy metal contamination in soils from freshwater wetlands to salt marshes in the Yellow River Estuary, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 774: 145072.
- [16] LI J, LI F D, LIU Q. PAHs behavior in surface water and groundwater of the Yellow River Estuary: evidence from isotopes and hydrochemistry[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 143-153.
- [17] WANG K, ZHANG J, YI Q T, et al. Metals in sediments and their accumulation in *Zostera japonica* in different sediment habitats of the Yellow River Estuary[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21(3): 1539-1549.
- [18] GE M, LIU G J, LIU H Q, et al. Distribution, bioavailability and contamination assessment of mercury and arsenic in the surface sediments from the Yellow River Estuary, China[J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2021, 27(1): 274-288.
- [19] HU L M, GUO Z G, SHI X F, et al. Temporal trends of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the Bohai Sea, China: evidence from the sedimentary record[J]. *Organic*



- [Geochemistry](#), 2011, 42(10): 1181-1193.
- [20] HOCKUN K, MOLLENHAUER G, HO S L, et al. Using distributions and stable isotopes of *n*-alkanes to disentangle organic matter contributions to sediments of Laguna Potrok Aike, Argentina[J]. [Organic Geochemistry](#), 2016, 102: 110-119.
- [21] HODELL D A, SCHELSKE C L. Production, sedimentation, and isotopic composition of organic matter in Lake Ontario[J]. [Limnology and Oceanography](#), 1998, 43(2): 200-214.
- [22] CHEN F X, FANG N F, WANG Y X, et al. Biomarkers in sedimentary sequences: indicators to track sediment sources over decadal timescales[J]. [Geomorphology](#), 2017, 278: 1-11.
- [23] CHEN F X, FANG N F, SHI Z H. Using biomarkers as fingerprint properties to identify sediment sources in a small catchment[J]. [Science of the Total Environment](#), 2016, 557/558: 123-133.
- [24] 熊贵枢. 黄河1919~1989年的水沙变化[J]. [人民黄河](#), 1992(6): 9-13.
- [25] 申冠卿, 李 勇, 张原锋, 等. 小浪底水库拦沙对黄河下游河道的减淤作用[J]. [人民黄河](#), 2020, 42(6): 1-6.
- [26] 耿明全, 姚秀芝. 黄河下游宽河道生态保护与高质量发展问题探讨[J]. [水力建设与管理](#), 2019, 39(12): 6-11,84.
- [27] WANG F, BAI Y W, YANG F, et al. Degradation of nitrogen, phosphorus, and organic matter in urban river sediments by adding microorganisms[J]. [Sustainability](#), 2021, 13(5): 2580.