

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020032201

郭帅, 朱亚先, 黄齐, 等. 在污染责任主体认定中环境中多环芳烃源识别方法的研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(7): 1989-1998.

GUO Shuai, ZHU Yaxian, HUANG Qi, et al. Research progress of source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in the identification of pollution liability subject[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (7): 1989-1998.

## 在污染责任主体认定中环境中多环芳烃源 识别方法的研究进展\*

郭 帅<sup>1</sup> 朱亚先<sup>2</sup> 黄 齐<sup>1</sup> 张 勇<sup>1\*\*</sup>

(1. 厦门大学环境与生态学院, 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门, 361102;

2. 厦门大学化学与化工学院, 厦门, 361005)

**摘 要** 环境污染事件中, 污染源责任主体的认定对生态环境损害赔偿制度的实施至关重要. 本文以多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 为例, 通过对现有环境中 PAHs 源识别所使用的比值法、指纹图谱法、热源指数法和稳定碳同位素法效果的分析、归纳、总结, 结合最新研究进展, 讨论了其今后的发展趋势, 以期为建立适用于生态环境损害赔偿制度的环境法医学判别、鉴定污染源责任主体的技术方法提供参考.

**关键词** 多环芳烃, 源识别, 环境法医学.

### Research progress of source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in the identification of pollution liability subject

GUO Shuai<sup>1</sup> ZHU Yaxian<sup>2</sup> HUANG Qi<sup>1</sup> ZHANG Yong<sup>1\*\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science of China (Xiamen University), College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen, 361102, China; 2. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, 361005, China)

**Abstract** The identification of the responsible subject of pollution source is crucial to the implementation for the compensation of ecological environment damage in the environmental pollution events. Take polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as an example, some future trends were discussed by summarizing the source identification methods of PAHs in the environment, included diagnostic ratios, fingerprint, pyrogenic index and stable carbon isotope method, and combining with the latest research progress to support the establishment of technical method which was applicable to the environmental forensic and identification of the responsible subject of pollution source for the compensation of ecological environment damage.

**Keywords** polycyclic aromatic hydrocarbons, source identification, environmental forensics.

作为一种持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs)<sup>[1]</sup>, 多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 广泛存在于气、水、土壤、沉积物及动植物等环境介质中. 因其三致效应和内分泌干扰作用<sup>[2-3]</sup>, 备受关注<sup>[4-5]</sup>. 环境中 PAHs 的来源有自然源和人为源, 而人为源是环境中 PAHs 的主要来源<sup>[6-7]</sup>. 因此, 对环境中 PAHs 进行源识别不仅可有效控制污染源, 而且是环境法医学判别和鉴定污

2020年3月22日收稿 (Received: March 22, 2020).

\* 国家自然科学基金 (21627814) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21627814).

\*\* 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 0592-2188685, E-mail: yzhang@xmu.edu.cn

染责任归属的第一步,可为环境法律诉讼提供相应的证据<sup>[8-9]</sup>,是建立并完善生态损害赔偿制度的国家需求<sup>[10]</sup>。然而,现有的生态环境损害赔偿评估方法中,缺少确定污染事件中污染物来源识别的标准方法。因此,探索并建立环境污染事件中污染源识别方法并使其标准化,兼具科研和实际意义。

本文拟通过归纳和总结 1999 年至今发表文献中有关环境中 PAHs 源识别方法的研究进展,分析各种源识别方法的优缺点,并结合本研究小组目前开展的相关研究工作,概述该研究领域新的研究动态,提出环境中 PAHs 源识别研究亟待解决的问题及今后可能的发展方向。

## 1 环境中 PAHs 的来源(Sources of PAHs in the environment)

环境中的 PAHs 有 4 种来源<sup>[11-13]</sup>:有机质相对快速低温( $< 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ )成岩过程中的转化;煤和石油等化石燃料在  $100\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$  下燃烧;有机物在高温( $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ )条件下的不完全燃烧;植物和动物的生物合成,例如,一些 PAHs 的前体化合物存在于树脂中,这些 PAHs 由树脂的沉积变质作用形成。即 PAHs 主要 4 种来源为造岩、燃烧、热生成和生物生成,其中热生成占比最多<sup>[7]</sup>。不同途径产生的 PAHs 特点不同,如木材在低温下燃烧,通常形成低分子量(low molecular weight, LMW)的 PAHs(2—3 环);而发动机高温下燃料燃烧则产生较高分子量(high molecular weight, HMW)的 PAHs(4—6 环)<sup>[14]</sup>,生成的 PAHs 较为稳定且烷基化程度较低<sup>[15]</sup>。化石燃料燃烧产生的 PAHs 种类包括母环 PAHs(P-PAHs)和烷基化 PAHs(alkylated PAHs, A-PAHs)。而热生成型 PAHs 的一个重要特征是 P-PAHs 含量远远大于带有取代基的 PAHs(substituted PAHs, S-PAHs)。

## 2 环境中 PAHs 源识别方法(Research progress of PAHs source identification in environment)

由于 PAHs 进入环境的途径多,且环境背景复杂,因此环境中 PAHs 的来源识别极具挑战。理解 PAHs 如何及从何处进入环境,对于有效控制其污染非常重要<sup>[16-17]</sup>。近二十年,文献报道了多种 PAHs 源识别的方法,主要包括比值法、指纹图谱法、热源指数法和稳定碳同位素法,但每种方法的准确性、可靠性以及适用范围各不相同<sup>[18-22]</sup>。

### 2.1 PAHs 比值法

比值法利用具有相同摩尔质量和相似物理化学性质的 PAHs 对,对其来源进行识别。目前,该方法已在判别大气、水体、土壤、沉积物和植物等环境介质中 PAHs 的来源中广泛应用<sup>[18,23]</sup>。该方法要求精准测定样品中特定的 PAHs,选择最佳的检测方法是前提。目前,最常用的方法为 GC-MS。但具体的目标 PAHs 化合物须具体选择最佳方法。

比值法主要用于识别热生成和燃烧产生的 PAHs,有些被用于进一步区分燃料燃烧、煤燃烧和木材燃烧源<sup>[24]</sup>。Qi 等<sup>[25]</sup>通过比值法和正定矩阵因子分解(positive matrix factorization, PMF)表明意大利卡瑟塔省土壤中 PAHs 来源于化学生产/金属冶炼(19.2%)、汽车尾气(73.5%)和煤/生物质的燃烧(7.31%)。比值法虽被广泛应用,但由于 PAHs 在环境中会发生一系列物理、化学和生物变化,因此该方法在某些情况下进行源识别的准确性欠佳,甚至存在误用,如误将风化溢油中 PAHs 判别为燃烧源<sup>[26]</sup>。究其原因:该法是基于 PAHs 同分异构体具有相似的热力学和动力学特征,且假定同源的 PAHs 同分异构体在环境中经历相同的迁移过程后,其同分异构体的比值保持不变。然而真实环境中并非如此,因为配对 PAHs 的物理化学性质不同,从污染源到环境介质所发生的变化不同<sup>[26]</sup>。污染源排放到大气中 PAHs 比值往往与污染源 PAHs 比值不同<sup>[27]</sup>,例如大气中蒽(Ant)的降解速度大于菲(Phe),导致富集在松针中 Ant/Phe 降低<sup>[28]</sup>。

此外,目前大多数比值法仍使用的 PAHs 是美国环境保护署(EPA)的 16 种优先监测 PAHs(16 US EPA PAHs)<sup>[29]</sup>。随着研究的不断深入,2003 年 EPA 已将 16 种优先监测的 P-PAHs 扩展到 34 种<sup>[30]</sup>,但并未明确指出该清单中的 PAHs 可应用于其源识别。现已知,环境中除了 P-PAHs,环境样本中 A-PAHs( $\text{C}_1\text{—}\text{C}_4$  取代的 PAHs)和杂环 PAHs(例如:二苯并呋喃(DBF)和二苯并噻吩(DBT))普遍存在,而 A-PAHs 和杂环 PAHs 均是识别 PAHs 来源整体目标分析物清单中的重要化合物<sup>[27]</sup>。因此,2010 年 EPA 提出 PAHs 环境法医学清单,该清单不仅包括 16 种 P-PAHs,也包括 A-PAHs 和杂环 PAHs,共 44 个,扩大的清单有 50 个(PAH44/PAH50)<sup>[31]</sup>,详见表 1。虽然该清单并没有包括所有的 PAHs,但其所

含的 A-PAHs 对石油和其他化石燃料相关 PAHs 的源识别至关重要, 已在城市港口和河流沉积物中 PAHs 源识别中发挥重要作用<sup>[32]</sup>. 目前, 使用 PAH44 或者在特定情况下使用 PAH50 已被认为是标准的做法<sup>[26, 33]</sup>.

表 1 PAHs 化合物分析清单  
Table 1 The analysis list of PAHs compound

PAHs	缩略词Abbreviation	PAH16 <sup>[29]</sup>	PAH34 <sup>[30]</sup>	PAH44 <sup>[31]</sup>	PAH50 <sup>[31]</sup>
萘(Naphthalene)	Nap	√	√	√	√
C <sub>1</sub> -萘(C <sub>1</sub> -naphthalenes)	C <sub>1</sub> N		√	√	√
C <sub>2</sub> -萘(C <sub>2</sub> -naphthalenes)	C <sub>2</sub> N		√	√	√
C <sub>3</sub> -萘(C <sub>3</sub> -naphthalenes)	C <sub>3</sub> N		√	√	√
C <sub>4</sub> -萘(C <sub>4</sub> -naphthalenes)	C <sub>4</sub> N		√	√	√
联苯(Biphenyl)	Bip			√	√
茚烯(Acenaphthylene)	AcI			√	√
茚(Acenaphthene)	Ace	√	√	√	√
二苯并呋喃(Dibenzofuran)	DBF	√	√	√	√
芴(Fluorene)	Flu	√	√	√	√
C <sub>1</sub> -芴(C <sub>1</sub> -fluorenes)	C <sub>1</sub> F		√	√	√
C <sub>2</sub> -芴(C <sub>2</sub> -fluorenes)	C <sub>2</sub> F		√	√	√
C <sub>3</sub> -芴(C <sub>3</sub> -fluorenes)	C <sub>3</sub> F		√	√	√
蒽(Anthracene)	Ant	√	√	√	√
菲(Phenanthrene)	Phe	√	√	√	√
C <sub>1</sub> -菲/蒽(C <sub>1</sub> -phenanthrenes/anthracenes)	C <sub>1</sub> P/A		√	√	√
C <sub>2</sub> -菲/蒽(C <sub>2</sub> -phenanthrenes/anthracenes)	C <sub>2</sub> P/A		√	√	√
C <sub>3</sub> -菲/蒽(C <sub>3</sub> -phenanthrenes/anthracenes)	C <sub>3</sub> P/A		√	√	√
C <sub>4</sub> -菲/蒽(C <sub>4</sub> -phenanthrenes/anthracenes)	C <sub>4</sub> P/A		√	√	√
二苯并噻吩(Dibenzothiophene)	DBT			√	√
C <sub>1</sub> -二苯并噻吩(C <sub>1</sub> -dibenzothiophenes)	C <sub>1</sub> DBT			√	√
C <sub>2</sub> -二苯并噻吩(C <sub>2</sub> -dibenzothiophenes)	C <sub>2</sub> DBT			√	√
C <sub>3</sub> -二苯并噻吩(C <sub>3</sub> -dibenzothiophenes)	C <sub>3</sub> DBT			√	√
C <sub>4</sub> -二苯并噻吩(C <sub>4</sub> -dibenzothiophenes)	C <sub>4</sub> DBT			√	√
荧蒽(Fluoranthene)	Fla	√	√	√	√
芘(Pyrene)	Pyr	√	√	√	√
C <sub>1</sub> -荧蒽/芘(C <sub>1</sub> -fluoranthenes/pyrenes)	C <sub>1</sub> F/P		√	√	√
C <sub>2</sub> -荧蒽/芘(C <sub>2</sub> -fluoranthenes/pyrenes)	C <sub>2</sub> F/P			√	√
C <sub>3</sub> -荧蒽/芘(C <sub>3</sub> -fluoranthenes/pyrenes)	C <sub>3</sub> F/P			√	√
苯并[a]蒽(Benz [a] anthracene)	B[a]A			√	√
蒎(Chrysene)	Chr	√	√	√	√
C <sub>1</sub> -蒎(C <sub>1</sub> -chrysenes)	C <sub>1</sub> C	√	√	√	√
C <sub>2</sub> -蒎(C <sub>2</sub> -chrysenes)	C <sub>2</sub> C		√	√	√
C <sub>3</sub> -蒎(C <sub>3</sub> -chrysenes)	C <sub>3</sub> C		√	√	√
C <sub>4</sub> -蒎(C <sub>4</sub> -chrysenes)	C <sub>4</sub> C		√	√	√
苯并[a]荧蒽(Benzo [a] fluoranthene)	B[a]F		√	√	√
苯并[b]荧蒽(Benzo [b] fluoranthene)	B[b]F	√	√	√	√
苯并[k]荧蒽(Benzo [k] fluoranthene)	B[k]F	√	√	√	√
苯并[e]芘(Benzo [e] pyrene)	B[e]P		√	√	√
苯并[a]芘(Benzo [a] pyrene)	B[a]P	√	√	√	√
芘(Perylene)	Per		√	√	√
茚并[1,2,3-c,d]芘(Indeno [1,2,3-c,d] pyrene)	I[cd]P	√	√	√	√
二苯并[a,h]蒽(Dibenzo [a,h] anthracene)	D[ah]A	√	√	√	√

续表 1

PAHs	缩略词Abbreviation	PAH16 <sup>[29]</sup>	PAH34 <sup>[30]</sup>	PAH44 <sup>[31]</sup>	PAH50 <sup>[31]</sup>
苯并[g,h,i]芘(Benzo [g,h,i] perylene)	B[ghi]P	√	√	√	√
二苯并[a,e]芘(Dibenzo [a,e] pyrene)	D[ae]P				√
二苯并[a,h]芘(Dibenzo [a,h] pyrene)	D[ah]P				√
二苯并[a,l]芘(Dibenzo [a,l] pyrene)	D[al]P				√
二苯并[a,i]芘(Dibenzo [a,i] pyrene)	D[ai]P				√
二苯并[a,e]荧蒽(Dibenzo [a,e] fluoranthene)	D[ae]F				√
蒽嵌蒽(Anthanthrene)	AnA				√

## 2.2 指纹图谱法

PAHs 指纹图谱是指 PAHs 在特定来源(如煤、煤焦油、原油、煤烟等)或环境介质中连贯呈现的归一化组成,不同来源 PAHs 指纹图谱被认为是独特的<sup>[19]</sup>. 目前为止,这种方法已成功用于环境法医学确定溢油污染的责任主体<sup>[34]</sup>. PAHs 在溢油风化过程中比饱和烃、挥发性烷基化化合物更加稳定,且不同产地的原油及其精炼石油产品有着不同的 PAHs 指纹图谱,而使其成为溢油鉴别的一个重要依据,尤其是一些 A-PAHs,如烷基化的萘(Nap)、Phe、DBT、芴(Flu)和蒽(Chr)等,可通过 GC-MS 定量测定并获得其分布模式,进而进行溢油鉴别<sup>[35]</sup>.

在对溢油源进行识别时,若同时使用 PAH16 和 PAH44 识别同一原油样品时,PAH16 分析清单只能获取样品中 20%—30% PAHs 信息<sup>[31]</sup>. 此外,通过指纹图谱可较好的区分 PAHs 的热生成源或燃烧源. 一般而言,高温产生的 PAHs 其 P-PAHs 较相应的烷基化同系物浓度较高,取代基含碳数呈  $C_0 > C_1 > C_2 > C_3 > C_4$  倾斜式分布;且 HMW 的 PAHs 含量高于 LMW 的 PAHs. 而石油源母环与烷基取代 PAHs 的含量则呈钟形分布,在风化作用下取代基含碳数很容易变成  $C_0 < C_1 < C_2 < C_3$  的分布<sup>[36]</sup>.

溢油指纹图谱受 4 个因素的影响. 1)原油或石油产品总成分即烷烃、芳香烃和沥青质化合物的相对含量存在显著差异,导致 PAHs 分布模式不同. 2)原油到各种精炼产品会经过蒸馏、裂化、烷基化、混合等一系列过程,而使其指纹特征不同. 3)当原油释放到环境中,它们会受到风化作用(例如:挥发、微生物降解和光解等)的影响. 使溢油的化学和物理性质发生变化,进一步引起 PAHs 组分的变化,主要表现在以下几个方面<sup>[37]</sup>: ①与其它 PAHs 相比, Nap 的含量显著降低;②每个 A-PAHs 同系物中均有  $C_0 < C_1 < C_2 < C_3$  的分布;③相对于其他 PAHs 同系物, Chr 的含量增加, Nap、Phe、DBT 和 Flu 同系物之和与 Chr 同系物的比值明显降低. 4)实际环境中溢油是各种石油产品、高温碳氢化合物和生物合成化合物的混合,其指纹图谱反映的是混合油的集合特征. 这些因素使溢油来源的识别更具挑战性.

显然,对于复杂的混合污染源或风化严重的样品,PAHs 指纹图谱不能区分 PAHs 的来源. 因此必须结合其他方法进一步识别污染源.

## 2.3 热源指数法

对于热成因 PAHs,其具有 HMW 的 PAHs 含量高于 LMW 的、P-PAHs 含量高于相应 A-PAHs,并且随着烷基化程度的增加其相对丰度降低. 然而,在现实研究中通常很难确定 PAHs 是来自热生成源还是燃烧源<sup>[38]</sup>. 这是因为一个来源 PAHs 的信号会被另一个来源的所掩盖. 因此,除了定性标准外,还应规定定量标准以确认 PAHs 的来源. 基于此, Wang 等<sup>[20]</sup>在 1999 年提出热源指数(pyrogenic index, PI)作为鉴别热成因 PAHs 和区分热生成和燃烧源 PAHs 的定量指标. PI 是 EPA 中 3—6 环 P-PAHs 总浓度与 5 种目标 A-PAHs 同系物(烷基化的 Nap、Phe、Flu、DBT 和 Chr)总浓度之比,即公式(1)所示.

$$PI = \frac{\sum 3-6\text{环EPA母环PAHs}}{\sum 5\text{种目标烷基化PAHs}} \quad (1)$$

Wang 等<sup>[38]</sup>研究表明,PI 是区分重质燃料、原油和轻质成品油的重要工具,以往油类和成品油的表征结果表明,较轻成品油和众多原油的 PI 值均  $< 0.01$ ,而重油和重燃料的 PI 值介于  $0.02—0.05$ . 与比值法相比,PI 法具有以下优势<sup>[9, 20, 38—39]</sup>: ①热生成和燃烧型 PAHs 分别以 5 种 A-PAHs 同系物和高分子量的 P-PAHs 为主,该比例的变化更真实反映这两种来源 PAHs 分布的差异. ②PI 法较比值法准确度更



高. ③PI 值受 PAHs 系列中各组分浓度波动的干扰较小. ④长期的自然风化和生物降解只略微改变这一比值.

PI 法通常用于溢油的源识别, 对于非溢油环境, 用其进行源识别的边界条件需进一步细化和完善. 另外, 仅用这一比值来确定 PAHs 的污染源, 可能会得出错误的结论, 故该方法需与其他方法结合使用. 例如, Wang 等<sup>[38]</sup> 利用指纹图谱确定美国底特律河三个溢油样品所含油类均为使用过的润滑油和少量的柴油, 且其中大多数 PAHs 来自溢油样品中的柴油部分. 而利用 PI 进一步确定热成因 PAHs 主要来自润滑油的燃烧.

#### 2.4 稳定碳同位素法

PAHs 的稳定碳同位素组成 ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  表示为  $\delta^{13}\text{C}$ ) 即使经过挥发、光降解和生物因素作用, 其  $\delta^{13}\text{C}$  均变化不大, 且不同污染源产生单体 PAH 的  $\delta^{13}\text{C}$  不同. 因此可利用 PAHs 的  $\delta^{13}\text{C}$  确定 PAHs 的来源<sup>[20, 40]</sup>. 近年来, 基于气相色谱-同位素质谱仪 (gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry, GS-IRMS) 的单体烃稳定碳同位素 (compound-specific stable isotope analysis, CSIA) 技术可测定各种环境样品中 PAHs 的  $\delta^{13}\text{C}$  值, 其已成为环境样品中 PAHs 源识别的一种手段<sup>[41-42]</sup>. 例如, Walker 等<sup>[43]</sup> 使用荧蒽 (Fla)/芘 (Pyr) 和苯并 [a] 蒽 (B[a]A)/Chr 不能区分 PAHs 的来源, 但通过  $\delta^{13}\text{C}$  值成功区分 PAHs 的煤和煤气化来源. 同时发现, 煤气化产物污染沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  值与煤产物污染沉积物的  $\delta^{13}\text{C}$  值有显著差异.

然而, 由于不同来源 PAHs 的  $\delta^{13}\text{C}$  亦有部分重合, 在一定程度上限制了 CSIA 技术在 PAHs 源识别中的应用. 20 世纪末, 基于加速质谱仪 (accelerator mass spectrometry, AMS) 的  $^{14}\text{C}$  测定的单体烃放射性碳同位素分析 (compound-specific radiocarbon analysis, CSRA) 技术在一定程度上可弥补 CSIA 技术的不足<sup>[22]</sup>. 它不仅能示踪 PAHs 迁移、传输过程中  $^{14}\text{C}$  的变化特征, 也能准确定量 PAHs 化石和生物质源的贡献率<sup>[44]</sup>. Xu 等<sup>[45]</sup> 利用 CSRA 技术, 识别美国阿拉巴马州伯明翰北部大气中 PAHs 的来源. 其结果显示, 所研究焦炭厂附近样本中  $^{14}\text{C}$  消耗最多, 故判断其 PAHs 来自化石燃料的燃烧; 而采集城市地区的样本则含有较多的现代碳, 其来源为生物质的燃烧.

目前, CSIA 和 CSRA 技术为判别 PAHs 的来源提供了较好的分析方法, 但迄今为止, 比值法和指纹图谱法仍旧是 PAHs 源识别常用的分析方法, CSIA 和 CSRA 技术起着支持和确认作用.

### 3 PAHs 源识别在污染责任主体认定中的进展 (Progress of PAHs source identification in the identification of pollution liability subject)

综上所述, 比值法、指纹图谱法、PI 法和稳定碳同位素法已成功应用于环境中 PAHs 源识别, 但相关工作可能因方法的局限性和缺乏标准方法, 导致源识别结果出现错误. 因此, 在今后的研究中, 不仅要加强现有研究方向, 更应结合研究现状及存在的相应问题进一步拓展从而运用于污染责任主体的认定.

(1) Boehm 等<sup>[26]</sup> 采用 Fla/Pyr 和苯并 [g,h,i] 芘 (B[ghi]P)/B[a]A 判别研究区域中 PAHs 来源于煤焦油的燃烧; 然而采用 2—3 环 A-PAHs 中的  $\text{C}_3$  同系物和 4-5 环 A-PAHs 中的  $\text{C}_4$  同系物比值判别 PAHs 来源时, 判别其来源为成岩作用和燃烧源的混合源, 其中成岩作用是主要来源. 这说明, 如果仅采用 16 US EPA P-PAHs 中的部分 PAHs 比值判别 PAHs 的来源, 忽略了 A-PAHs 信息, 而导致环境样品中 PAHs 的源识别出现错误<sup>[26, 36]</sup>. 另外, 环境中伴随 P-PAHs 产生的还有 S-PAHs (如含氧、含硫 PAHs、硝基 PAHs 等)<sup>[46]</sup>. S-PAHs 与 P-PAHs 有相同的排放源, 如化石燃料的不完全燃烧、汽车尾气的排放和溢油等<sup>[47-49]</sup>. 此外, 含氮、含氧的杂环 PAHs 可为寻找溢油的来源提供重要线索<sup>[46]</sup>. 曾祥英等<sup>[50]</sup> 在中国台湾海峡沉积物中不仅检测出 P-PAHs, 含氧和含氮的 PAHs 亦有不同程度的检出, 同时发现 S-PAHs 和 P-PAHs 的空间分布规律较为相似. Witter 和 Nguyen<sup>[51]</sup> 研究也发现, 美国宾夕法尼亚州中南部克里克流域沉积物中 S-PAHs 的浓度与 P-PAHs 的浓度高度显著相关, 这表明其来源相似. 同时, Witter 和 Nguyen 提出<sup>[51]</sup>, 将 S-PAHs 加入传统 PAHs 的源识别有助于阐明和完善城市流域污染源的识别. 相比于 P-PAHs, S-PAHs 在 PAHs 源识别中的应用尚处于起步阶段. 综上, 今后通过 PAHs 源识别方法确定污染责任主体时考虑 A-PAHs 和 S-PAHs 信息是十分必要的.

(2)环境法医学始于20世纪90年代,其主要通过科学的分析方法来判别污染物的性质并探讨与可能污染源的关系进而鉴定污染责任归属,以提供环境法律诉述所需的证据和污染相关的法律依据<sup>[52]</sup>.目前,国外已将PAHs比值法、指纹图谱法、PI法和稳定碳同位素法应用于环境法医学中进行PAHs源识别和判别、鉴定污染责任归属,但目前没有标准的方法和技术用于PAHs的源识别,表2总结了每种PAHs源识别方法应用于环境法医学的优缺点.就我国而言,环境法医学起步较晚,相关源识别技术尚不完善,也没有相应的标准方法应用于环境中PAHs的法医学判别,故今后须不断完善源识别技术,并制定相应的标准方法,进而运用于环境法医学实践.

表2 PAHs源识别方法在环境法医学中应用的优缺点

Table 2 The advantages and disadvantages of PAHs source identification in environmental forensics

方法名称 The name of method	方法的优缺点 The advantages and disadvantages of method
PAHs比值法	方法较简单;PAHs从污染源释放到环境中,会受到风化、生物、物理、化学和生物等作用的影响,从而使PAHs比值发生变化.同时,忽略了有助于判别PAHs来源的A-PAHs信息.
PAHs指纹图谱法	可获得溢油样品详细的指纹图谱,为识别溢油污染源提供有力的法医学证据;但在许多情况下,特别是复杂的混合污染源或风化严重的样品和降解的油渣,单一的PAHs指纹图谱不能满足法医调查的目标和定量区分PAHs的来源.
热源指数法	该指标可作为明确区分热生成型PAHs和燃烧型PAHs的一般有效标准.但该方法通常需与其他标准方法相结合来区分PAHs的来源.
稳定碳同位素法	是环境法医学调查分析的补充技术,为环境法医学PAHs源识别起着支持和确认作用.

(3)环境污染行为往往具有突发性和隐蔽性,在污染区域对目标污染物的取样、测定等依旧存在一定的挑战,而准确判别污染物来源是环境法医学鉴定污染责任归属的第一步,更是生态环境损害赔偿工作量化环境污染造成损失、明确生态环境损害赔偿范围和责任主体的基础.因此,需在现有PAHs源识别方法的基础上,借鉴环境法医学的相关技术,将成熟的源识别方法标准化,建立适用于生态环境损害赔偿制度的环境法医学判别、鉴定污染源责任主体的技术方法.目前,本研究小组初步探究了中国台湾海峡两岸部分红树林PAHs的来源.初步结果显示,浮宫、云霄和泉州红树林湿地表层沉积物中A-PAHs含量占PAHs总浓度的百分比范围分别为25.61%—47.84%、30.52%—55.48%和32.47%—48.62%;中国台湾淡水河口竹围、官渡和挖子尾红树林表层沉积物中A-PAHs含量占PAHs总浓度的百分比范围分别为64.66%—77.55%、63.27%—71.59%和60.41%—69.54%.通过Fla/(Fla+Pyr)表明所研究区域PAHs来源于草、木材、煤炭和化石燃料的不完全燃烧,而采用 $\Sigma$ 烷基化Phe(MPheS)/Phe发现PAHs主要来源于生物质、煤炭和化石燃料不完全燃烧的混合源(图1).此结果表明,考虑A-PAHs进行源识别与仅考虑P-PAHs识别的污染源有所差异,因此考虑A-PAHs信息判别污染源是必要的.

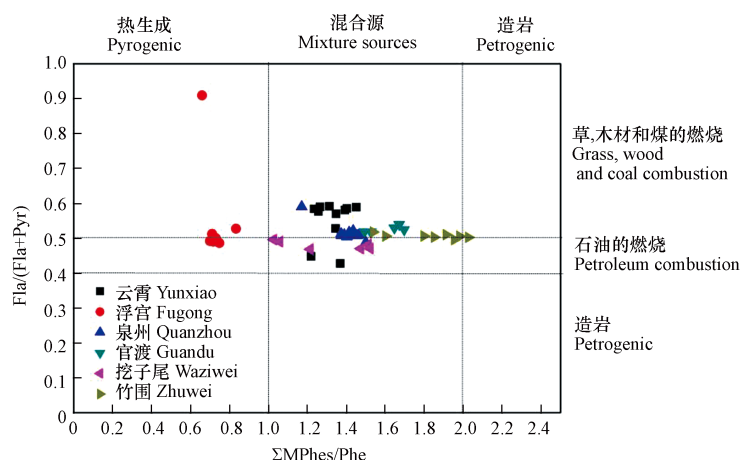


图1 中国台湾海峡两岸部分红树林湿地沉积物样品中PAHs比值

Fig.1 The PAHs diagnostic ratios calculated by the surface sediment in some mangrove wetland sediments on both sides of the Taiwan Strait., China

接下来, 研究小组拟运用所建环境法医学源识别新方法, 验证拟建方法的适用性并初步探索其用于红树林湿地 PAHs 生态环境损害赔偿技术评估方法的可行性。

#### 4 环境中 PAHs 源识别方法的应用 (Application of PAHs source identification in environment)

##### 4.1 PAHs 比值法的应用

李涛等<sup>[53]</sup>通过比值法和主成分分析 (principal component analysis, PCA) 发现太湖流域地表水中 PAHs 主要来源于煤、石油和天然气的燃烧。通过比值法和 PCA, 大气沉降、煤炭燃烧和汽车尾气被认为是麦格理湖沉积物 PAHs 的主要来源<sup>[54]</sup>。如前所述, 比值法被广泛应用于 PAHs 的源识别, 但仅采用 16 US EPA P-PAHs 中的部分 PAHs 比值而忽略 A-PAHs 信息, 将导致环境样品中 PAHs 源识别出错。本研究小组通过对九龙江河口表层水、颗粒物和沉积物样品中 PAHs 的来源识别发现, 九龙江河口表层水、颗粒物和沉积物中 A-PAHs 的含量占 PAHs 总浓度的百分比范围分别为 13.08%—47.08%、15.24%—46.71% 和 16.92%—26.07%。该结果表明, A-PAHs 在环境中广泛存在, 不能忽略其对 PAHs 来源识别的贡献。Fla/(Fla+Pyr)、茛并 [1, 2, 3-cd] 芘 (I[cd]P)/(I[cd]P+B[ghi]P) 和 Ant/(Ant+Phe) 表明所研究区域 PAHs 来源于化石燃料、煤和生物质的不完全燃烧, 而采用  $\Sigma$ MPhes/Phe 则表明九龙江河口表层水和颗粒相中 PAHs 来源于汽油的不完全燃烧, 沉积物中 PAHs 则来源于柴油的不完全燃烧 (图 2)。该结果与 Wu 等<sup>[55]</sup>采用 Ant/(Ant+Phe)、Fla/(Fla+Pyr) 和 B[a]A/(B[a]A+Chr) 判别九龙江河口表层水中 PAHs 的来源为石油、煤和木材的不完全燃烧不一致。以上结果表明, 今后在使用比值法时, 必须考虑 A-PAHs 信息, 使比值法所得结果更科学、准确和可靠, 以期精准鉴定污染源责任主体。

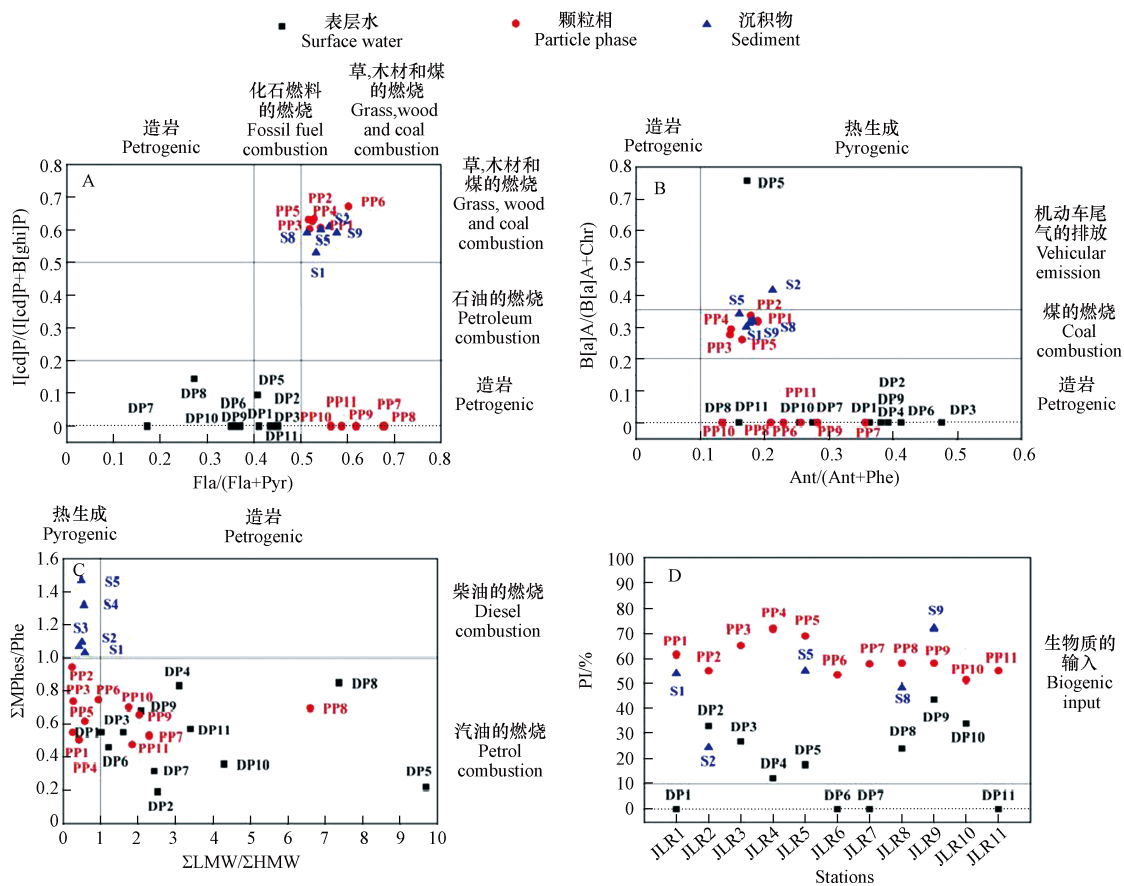


图 2 九龙江河口表层水、颗粒物和表层沉积物样品中 PAHs 比值

Fig.2 The PAHs diagnostic ratios calculated by the surface water, particle and surface sediment in jiulongjiang estuary of individual PAHs.

##### 4.2 指纹图谱法和 PI 法的应用

为鉴定珠江某港口附近海域的溢油事故源, 周佩瑜等<sup>[56]</sup>通过对现场油样和可疑船舶油样指纹信



息对比分析,发现 NHYY06 号船舶油样指纹与溢油样品指纹特征最相近,是此次事故的溢油源. Zou 等<sup>[57]</sup>通过 PAHs 指纹图谱结合 PMF 识别了伊利诺斯河沉积物中 PAHs 的主要来源是交通排放(35%)、焦炉排放(24%)、煤燃烧(18%)和木材燃烧(14%). 通过 PI 可有效区分热生成和燃烧源 PAHs,如前所述,PI 是区分重质燃料、原油和轻质成品油的重要工具,不同油样 PI 值不同. Wang 等<sup>[39]</sup>通过指纹图谱确定 4 个油样均为柴油和润滑油的混合物,但各个样品柴油和润滑油比例不同;同时目标化合物比值即 PI 均小于 0.02,说明没有热生成 PAHs 的输入. 结果表明,泄漏油样和疑似源样本 1462 目标分析物的浓度、分布模式和 PI 值几乎相同,同时两个样品指纹图谱的微小差异是风化作用造成的,因此确定 MENASHA 船是萨尼亚石油泄漏事件的来源.

#### 4.3 稳定碳同位素法的应用

Peng 等<sup>[58]</sup>测定了中国郑州和乌鲁木齐大气中 PAHs 的  $\delta^{13}\text{C}$ , 结果表明,这两个城市 PAHs 的  $\delta^{13}\text{C}$  差异与汽车尾气和煤炭燃烧对 PAHs 排放的贡献有关. Sun 等<sup>[59]</sup>通过指纹图谱法结合  $\delta^{13}\text{C}$  成功解决煤源与石油源 PAHs 的分离问题,同时说明燃煤和石油燃烧是所测定土壤中 PAHs 的主要来源. Jautzy 等<sup>[60]</sup>通过比值法和 CSIA 成功识别阿萨巴斯卡油砂区湖泊中 PAHs 的自然和人为输入. 2015 年, Bosch 等<sup>[44]</sup>采用  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\Delta^{14}\text{C}$  和  $^2\text{H}/^1\text{H}$  ( $\delta^2\text{H}$ ) 研究了捷克共和国山区森林土壤中 PAHs 的来源. 结果表明,该地区土壤 PAHs 主要来源于煤的燃烧(75%),且主要为低温条件下煤的热解;液体化石燃料和生物质燃烧产生的 PAHs 分别占总来源的 16% 和 9%.

## 5 总结和展望(Conclusion and perspectives)

本文概述了 PAHs 比值法、指纹图谱法、PI 法、稳定碳同位素法在内的 PAHs 源识别方法的研究进展,并总结了各种源识别方法的优缺点. 在选择 PAHs 源识别方法时,要注意这些方法的限定条件. 同时,在某些情况下,只用一种方法识别的不一定是 PAHs 真正的原始源,故需结合其他方法进一步判别 PAHs 的来源. 环境中 PAHs 源识别对环境法医学判别和鉴定污染责任归属至关重要,且为生态环境损害赔偿奠定工作基础. 然而,现有的源识别方法不够完善,也没有相应的标准方法应用于环境中 PAHs 的法医学判别,须建立环境污染事件中 PAHs 源识别方法并使其标准化,进而运用于环境法医学实践,并进一步建立适用于生态环境损害赔偿制度的环境法医学判别、鉴定污染源责任主体的技术方法.

### 参考文献 (References)

- [1] LOHMANN R, BREIVIK K, DACHS J, et al. Global fate of POPs: Current and future research directions [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150: 150-165.
- [2] PARINOS C, GOGOU A, BOULOU BASSI I, et al. Sources and downward fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the open southwestern Black Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 57: 65-75.
- [3] MANZETTI S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: environmental fate and transformation [J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2013, 33: 311-330.
- [4] KIM K H, JAHAN S A, KABIR E, et al. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects [J]. *Environment International*, 2013, 60: 71-80.
- [5] LEMIEUX C L, LONG A S, LAMBERT I B, et al. Cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soils determined using bioassay-derived levels of benzo[a]pyrene equivalents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 1797-1805.
- [6] WANG C H, WU S H, ZHOU S L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing: concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk [J]. *Science of The Total Environment*, 2015, 527: 375-383.
- [7] BUCZYNSKA A J, GEYPENS B, GRIEKEN R V, et al. Stable carbon isotopic ratio measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons as a tool for source identification and apportionment-A review of analytical methodologies [J]. *Talanta*, 2013, 105: 435-450.
- [8] O'REILLY K T, PIETARI J, BOEHM P D. Parsing pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: Forensic chemistry, receptor models, and source control policy [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2013, 10: 279-285.
- [9] WANG Z D, YANG C, PARROTT J L, et al. Forensic source differentiation of petrogenic, pyrogenic, and biogenic hydrocarbons in Canadian oil sands environmental samples [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 271: 166-177.
- [10] 张红振, 曹东, 於方, 等. 环境损害评估: 国际制度及对中国的启示 [J]. *环境科学*, 2013, 34: 1653-1666.  
ZHANG H Z, CAO D, YU F, et al. Environmental damage assessment: international regulations and revelation to China [J].



- Environmental Science, 2013, 34: 1653-1666(in Chinese).
- [11] ZHANG R, LI T, RUSSELL J, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in continental shelf of the East China Sea with dual compound-specific isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^2\text{H}$ ) [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 315.
- [12] CAI M G, LIU M Y, HONG Q Q, et al. Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seawater from the Western Pacific to the Southern Ocean (17.5°N to 69.2°S) and Their Inventories on the Antarctic Shelf [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50: 9161-9168.
- [13] LIU Y G, GAO P, JING S U, et al. PAHs in urban soils of two Florida cities: Background concentrations, distribution, and sources [J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 220-227.
- [14] MARR, L C, DZEPINA K, JIMENEZ J L, et al. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6: 1733-1745.
- [15] MOSTERT M R, AYOKO G A, KOKOT S, et al. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29: 430-435.
- [16] FANG X Z, WU L, ZHANG Q J, et al. Characteristics, emissions and source identifications of particle polycyclic aromatic hydrocarbons from traffic emissions using tunnel measurement [J]. *Transportation Research Part D*, 2019, 67: 674-684.
- [17] ATHANASIOS K, KNUT B. Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification Tool [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 488-494.
- [18] SANTOS P M, SÁNCHEZ M D N, PAVÓN J L P, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in human biological samples: A critical review [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 113: 194-209.
- [19] PLANAS C, PUIG A, RIVERA J, et al. Analysis of alkyl and 2-6-ringed polycyclic aromatic hydrocarbons by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry. Quality assurance and determination in Spanish river sediments [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 113: 220-230.
- [20] WANG Z D, YANG C, PARROTT J L, et al. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs - the 1994 Mobile Burn Study [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33: 3100-3109.
- [21] YA M, WANG X, WU Y, et al. Seasonal variation of terrigenous polycyclic aromatic hydrocarbons along the Marginal Seas of China: Input, phase partitioning, and ocean-current transport [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51: 9072-9079.
- [22] PETRISIC M G, MURI G, OGRIN N. Source identification and sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Bled (NW Slovenia) using stable carbon isotopes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47: 1280-1286.
- [23] ZENG Q, JEPPESEN E, GU X, et al. Distribution, fate and risk assessment of PAHs in water and sediments from an aquaculture- and shipping-impacted subtropical lake, China [J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 612-620.
- [24] CORALIE B, LAURENCE M H, PIERRE F. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 267: 31-39.
- [25] QI P Z, QU C K, ALBANESE S, et al. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Caserta provincial territory, southern Italy: Spatial distribution, source apportionment, and risk assessment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121158.
- [26] BOEHM P D, PIETARI J, COOK L L, et al. Improving rigor in polycyclic aromatic hydrocarbon source fingerprinting [J]. *Environmental Forensics*, 2018, 19: 1-13.
- [27] ALAM M S, DELGADO-SABORIT J M, STARK C, et al. Using atmospheric measurements of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 77: 24-35.
- [28] HWANG H M, WADE T L, SERICANO J L. Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 2259-2267.
- [29] Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods[S]. United States: Environmental Protection Agency, 1986.
- [30] Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: PAH Mixtures[S]. United States: Environmental Protection Agency, 2003.
- [31] Development Of A Relative Potency Factor (RPF) Approach for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Mixtures: In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS)[S]. United States: Environmental Protection Agency, 2010.
- [32] STOUT S A, EMSBO-MATTINGLY S D, DOUGLAS F S, et al. Beyond 16 priority pollutant PAHs: A review of PACs used in environmental forensic chemistry [J]. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, 2015, 35: 285-315.
- [33] NEFF J M, STOUT S A, GUNSTER D G. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: Identifying sources and ecological hazard [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2005, 1: 22-33.
- [34] 汪新. 溢油的环境法医学鉴定: 化学指纹分析与源识别 [J]. *渔业研究*, 2017, 39: 397-402.  
WANG X. Oil spill environmental forensics: chemical fingerprinting and source identification [J]. *Journal of Fisheries Research*, 2017, 39: 397-402(in Chinese).
- [35] HINDERSMANN B, ANTONIA FÖRSTER A, ACHTEN C. Novel and specific source identification of PAH in urban soils: Alk-PAH-BPCA index and“V”-shape distribution pattern [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 257: 113594.
- [36] WANG Z D, STOUT S A, FINGAS M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification [J]. *Environmental Forensics*, 2007, 7: 105-46.
- [37] WANG Z D, FINGAS M F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques [J]. *Marine Pollution*

- Bulletin, 2003, 47: 423-452.
- [38] WANG Z D, FINGAS M, LAMBERT P, et al. Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002) [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1038: 201-214.
- [39] WANG Z D, YANG C, YANG Z, et al. Forensic fingerprinting and source identification of the 2009 Sarnia (Ontario) oil spill [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13: 3004-3017.
- [40] KIM M, KENNICUTT M C, QIAN Y. Polycyclic aromatic hydrocarbon purification procedures for compound specific isotope analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 6770-6776.
- [41] ROSENBERG Y O, KUTUZOV I, AMRANI A. Sulfurization as a preservation mechanism for the  $\delta^{13}\text{C}$  of biomarkers [J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 125: 66-69.
- [42] HOLMAN A I, GRICE K.  $\delta^{13}\text{C}$  of aromatic compounds in sediments, oils and atmospheric emissions: A review [J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 123: 27-37.
- [43] WALKER S, DICKHUT R, CHISHOLMBRAUSE C, et al. Molecular and isotopic identification of PAH sources in a highly industrialized urban estuary [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36: 619-632.
- [44] BOSCH C, ANDERSSON A, KRUSA M, et al. Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Central European Soils with Compound-Specific Triple Isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{14}\text{C}$ , and  $\delta^3\text{H}$ ) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 7657-7665.
- [45] XU L, ZHENG M, DING X, et al. Modern and Fossil Contributions to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in  $\text{PM}_{2.5}$  from North Birmingham, Alabama in the Southeastern U. S. [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 1422-1429.
- [46] TSAPAKIS M, STEPHANOU E G. Diurnal cycle of PAHs, nitro-PAHs, and oxy-PAHs in a high oxidation capacity marine background atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 8011-8017.
- [47] LUNDSTEDT S, WHITE P A, LEMIEUX C L, et al. Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites [J]. *A Journal of the Human Environment*, 2007, 36: 475-485.
- [48] WEI S, HUANG B, LIU M, et al. Characterization of  $\text{PM}_{2.5}$ -bound nitrated and oxygenated PAHs in two industrial sites of South China [J]. *Atmospheric Research*, 2012, 109-110: 76-83.
- [49] JIN R, ZHENG M H, Gerhard Lammel G, et al. Chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, formation mechanisms, and occurrence in the environment [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 76: 100803.
- [50] 曾祥英, 徐亮, 胡琼璞, 等. 台湾海鲜沉积物中多种有机污染物分布与来源初步解析[C]//第十届全国环境化学大会, 2019. ZENG X Y, XU L, HU Q P, et al. A preliminary analysis on the distribution and sources of organic pollutants in sediments of Taiwan[C]. The tenth national conference on environmental chemistry, 2019 (in Chinese).
- [51] WITTER A M, NGUYEN M N. Determination of oxygen, nitrogen, and sulfur-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban stream sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 209: 186-196.
- [52] 何广杰, 李琳琳, 谢晨妍, 等. 中国环境法医学的研究现状及发展趋势 [J]. 科教文汇, 2019, 467: 89-92. HE G J, LI L L, XIE C Y, et al. Research status and development trend of environmental forensics in China [J]. *The Science Education Article Collects*, 2019, 467: 89-92 (in Chinese).
- [53] 李涛, 王玉, 徐枫, 等. 太湖流域地表水中多环芳烃的来源解析及风险评价 [J]. 环境科学与技术, 2018, 41(11): 198-204. LI T, WANG Y, XU F, et al. Pollution characteristics, source apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from Taihu Lake Basin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(11): 198-204 (in Chinese).
- [54] IDOWU O, CARBERY M, O'CONNOR W, et al. Speciation and source apportionment of polycyclic aromatic compounds (PACs) in sediments of the largest salt water lake of Australia [J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125779.
- [55] WU Y L, WANG X H, LI Y Y, et al. Polybrominated diphenyl ethers, organochlorine pesticides, and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from the Jiulong River Estuary, China: levels, distributions, influencing factors, and risk assessment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24: 8933-8945.
- [56] 周佩瑜, 陈畅曙, 胡平, 等. 多环芳烃油指纹应用于船舶溢油鉴别研究 [J]. 海洋学报, 2014, 36: 91-101. ZHOU P Y, CHEN C S, HU P., et al Oil fingerprinting of polyaromatic hydrocarbons applied to the identification study of oil spill from ship [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2014, 36: 91-101 (in Chinese).
- [57] ZOU Y H, WANG L X, ERIK R C. Problems in the fingerprints based polycyclic aromatic hydrocarbons source apportionment analysis and a practical solution [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 205: 394-402.
- [58] PENG L, YOU Y, BAI Z, et al. Stable carbon isotope evidence for origin of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Zhengzhou and Urumchi, China [J]. *Geochemical Journal*, 2006, 40: 219-226.
- [59] SUN C, SNAPE C E, MCRAE C, et al. Resolving coal and petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some contaminated land samples using compound-specific stable carbon isotope ratio measurements in conjunction with molecular fingerprints [J]. *Fuel*, 2003, 82: 2017-2023.
- [60] JOSUE J, JASON M E A, CHARLES G, et al. Century-long source apportionment of PAHs in athabasca oil sands region lakes using diagnostic ratios and compound-specific carbon isotope signatures [J]. *Environmental Science & Technology*. 2013, 47, 6155-6163.