

沈阳市大气 PM_{2.5} 中多环芳烃的污染特征及来源解析

李晶, 祝琳琳, 王男, 刘闽, 王帅, 曲健*

(沈阳市环境监测中心站, 环境保护部大气有机污染物监测分析重点实验室, 辽宁 沈阳 110000)

摘要: 采用气相色谱-质谱联用仪定量分析2016年沈阳市PM_{2.5}中16种多环芳烃(PAHs)的质量浓度, 探讨其时空分布特征, 并解析PAHs的来源。结果表明: 沈阳市PAHs的平均质量浓度为71.5 ng/m³, 其中3环、4环PAHs分别占31.3%和48.8%; 采暖期PAHs浓度明显高于非采暖期, 中心城区高于周边。总毒性当量浓度平均值为8.05 ng/m³。特征比值法和主成分分析法解析的PAHs来源基本一致, 主要为燃烧源、石油挥发源和工业生产源, 贡献率分别为70.11%、14.19%和10.74%。

关键词: PM_{2.5}; 多环芳烃; 污染特征; 来源解析; 沈阳

中图分类号: X513; X823

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2019)01-0024-05

Characteristics and Source Apportionment of PAHs in Atmospheric Particles PM_{2.5} in Shenyang

LI Jing, ZHU Lin-lin, WANG Nan, LIU Min, WANG Shuai, QU Jian*

(Key Laboratory for Monitoring and Analysis of Organic Pollutants in the Atmosphere, Shenyang Environmental Monitoring Center, Shenyang, Liaoning 110000, China)

Abstract: The mass concentration of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM_{2.5} in Shenyang during 2016 was quantitatively analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. The spatiotemporal distribution characteristic and the sources of PAHs were discussed. The results showed that the average mass concentration of PAHs was 71.5 ng/m³. 3-ring and 4-ring PAHs accounted for 31.3% and 48.8%, respectively. The concentration of PAHs in heating period was significantly greater than that in non-heating season. In the central urban area, the concentration was higher than that in surrounding area. The average of total toxicity equivalent concentration was 8.05 ng/m³. The results of source apportionment by characteristic ratio method and principal component analysis were basically the same. Combustion, oil volatilization and industrial production were the main sources with the contribution rate of 70.11%, 14.19% and 10.74%, respectively.

Key words: PM_{2.5}; PAHs; Pollution characteristic; Source apportionment; Shenyang

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是一类具有巨大危害性的持久性有机污染物, 具有致畸、致癌、致突变等特性^[1-3]。PAHs主要来源于有机物的不完全燃烧过程, 煤、石油等化石燃料高温分解过程^[1], 其排放源可分为人为源与自然源, 其中人为源占大气中PAHs来源的绝大部分。明确各类人为源排放对PAHs浓度分布特征的影响, 既是制定合理的环保措施的必要条件, 也是实施对大气有毒有害组分控制的基础。目前, 国内关于大气中PAHs的研究多见于大气颗粒物

中PAHs的组成、时空分布、毒性研究及来源解析等方面^[4-10], 多集中于上海、北京、南京等城市, 对沈阳市大气PM_{2.5}中PAHs的系统性研究尚未见报道。今以2016年沈阳市大气PM_{2.5}中PAHs的监

收稿日期: 2017-11-21; 修订日期: 2018-11-05

基金项目: 沈阳市科技局科技计划基金资助项目(F16-156-9-00)

作者简介: 李晶(1971—), 女, 辽宁沈阳人, 高级工程师, 本科, 从事环境监测分析技术研究工作。

* 通信作者: 曲健 E-mail: 651626902@qq.com

测数据为基础,研究分析 16 种 USEPA 优控 PAHs 的污染特征及来源,为制定大气污染控制方案提供科学依据。

1 研究方法

1.1 采样点分布

选择市站点位 (E123°27'14", N41°40'40"), 周围无明显污染源,陵东街点位 (E123°25'33", N41°50'49"), 处于市中心区,新秀街点位 (E123°25'22", N41°41'56"), 处于城区外围,进行 PAHs 采样。

1.2 样品采集

2016 年 1—12 月使用崂应 2030 型中流量智能采样器,采样膜为石英纤维滤膜 (PALLFLEX, 2500QAT-UP, 90 mm), 采样前将滤膜放入马弗炉中 450 °C 灼烧 4 h, 精确称取其质量, 采样流量为 100 L/min, 从 10:00 开始连续采集 24 h, 每月每点位采集 10 个 PM_{2.5} 样品, 共获得 120 个样品。样品采集完毕用铝箔密封, 置于冰箱中 -18 °C 下保存。

1.3 样品预处理

将采有 PM_{2.5} 的滤膜样品以乙醚-正己烷 (体积比 1:9) 混合溶液为提取剂进行自动索氏提取后于 40 °C 下浓缩至 1 mL 左右, 将溶剂完全转为正己烷, 再转移至活化好的 1 g 硅胶固相萃取柱上净化。用 10 mL 二氯甲烷-正己烷 (体积比 1:1) 混合溶液洗脱, 氮吹, 定容至 1 mL, 加入 10.0 μL 内标, 转移至进样瓶, 放入冰箱于 4 °C 以下冷藏保存。

1.4 测定条件

采用三重四极杆气相色谱-质谱联用仪 (赛默飞世尔公司, TRACE 1310, TSQ8000 EVO) 对样品进行测定。进样口温度设为 280 °C, 不分流进样方式, 色谱柱为 DB-5MS (30 mm × 250 μm × 0.25 μm), 质谱采用全扫描方式, 离子源温度 300 °C。

采用 16 种 PAHs 的混合标准溶液 (百灵威有限公司), 分别为萘烯 (Ace)、萘 (Acy)、蒽 (Ant)、苯并 [a] 蒽 (BaA)、苯并 [a] 芘 (BaP)、苯并 [b] 荧蒽 (BbF)、苯并 [g, h, i] 芘 (BghiP)、苯并 [k] 荧蒽 (BkF)、䓛 (Chr)、二苯并 [a, h] 蒽 (DBA)、荧蒽 (Fla)、芴 (Flu)、茚并 [1, 2, 3-cd] 芘 (IcdP)、萘 (NaP)、菲 (Phe)、芘 (Pyr)。

每批样品采集 1 个现场空白。提取前每个样品均加入对三联苯-d₁₄ 做回收率指示物, 对三联苯-d₁₄ 回收率范围为 91.8% ~ 121%。

2 结果与讨论

2.1 沈阳市 PM_{2.5} 中 PAHs 质量浓度水平

沈阳市采暖期为每年的 11 月—次年 3 月, 期间燃煤量较大, 故将 PM_{2.5} 中 PAHs 浓度分采暖期和非采暖期进行统计比较。图 1 为 2016 年沈阳市 PM_{2.5} 中 PAHs 单体的质量浓度。由图 1 可见, Fla 年均值最高, 为 16.0 ng/m³, Acy 最低, 为 0.03 ng/m³。BaP 年均值为 5.14 ng/m³。超过《环境空气质量标准》(GB 3095—2012) 标准限值 (2.5 ng/m³) 1.06 倍, 超过世界卫生组织 (WHO) 规定限值 (1 ng/m³) 4.14 倍。

2016 年沈阳市大气 PM_{2.5} 中 16 种 PAHs 总质量浓度 (Σ₁₆PAHs) 范围为 1.01 ng/m³ ~ 496 ng/m³, 平均值为 71.5 ng/m³, 其中采暖期平均值为 106.6 ng/m³, 非采暖期平均值为 19.6 ng/m³。与国外城市如德国 3.21 ng/m³、意大利 0.2 ng/m³, 国内城市如北京 43.2 ng/m³、广州 17.2 ng/m³ 相比^[11], 沈阳市 PM_{2.5} 中 PAHs 的浓度均处于较高水平, 这与该市以煤炭为主的能源结构有关。

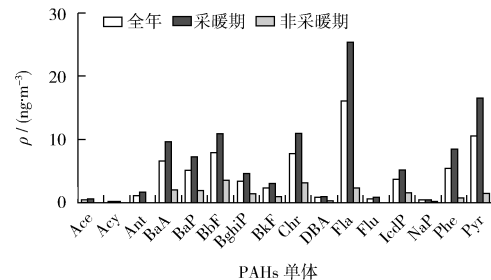


图 1 2016 年沈阳市 PM_{2.5} 中 PAHs 单体的质量浓度

Fig. 1 PAH monomer concentration in PM_{2.5} in Shenyang during 2016

2.2 沈阳市 PM_{2.5} 中 PAHs 的构成特征

PM_{2.5} 中 PAHs 的构成特征在一定程度上反映了环境中 PAHs 的来源和潜在风险^[12]。沈阳市 PM_{2.5} 中的 PAHs 以 4 环、3 环芳香烃为主, 年均值分别为 34.9 ng/m³、22.4 ng/m³, 分别占 Σ₁₆PAHs 的 48.8% 和 31.3%。这与李文慧等^[13] 的结论一致。这是由于低环类的 PAHs 主要吸附在颗粒物表面与气相中, 而高环类的 PAHs 主要吸附在颗粒物上。采暖期和非采暖期 4 环、3 环芳香烃占绝对优势, 且采暖期所占比例高于非采暖期 (见图 2), 这可能与沈阳市燃煤供暖有关。研究表明, 燃煤排放的特征化合物以 3、4 环芳香烃如 Fla、Ant、Chr、

Pyr 为主^[14]。

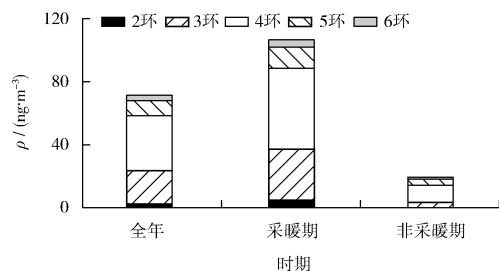


图2 2016年沈阳市PM_{2.5}中不同环数PAHs的质量浓度

Fig. 2 Concentration of PAHs with different rings in PM_{2.5} in Shenyang during 2016

PM_{2.5}中高分子量PAHs包括BaA、BbF、BkF、Chr、Pyr、BaP、DBA、IcdP、BghiP的总质量浓度(ΣHMWPAHs)年均值为47.8 ng/m³,其中采暖期为69.2 ng/m³,非采暖期为16.1 ng/m³,分别是低分子量PAHs包括Ace、Acy、Flu、NaP、Ant、Fla、Phe总质量浓度(ΣLMWPAHs)的2.01倍、1.85倍和4.55倍。可见,采暖期ΣHMWPAHs明显大于非采暖期,而采暖期ΣHMWPAHs/ΣLMWPAHs却小于非采暖期。这是由于PAHs在气固两相间的分布受温度影响较大,沈阳市采暖期平均气温较低,组分中不易挥发的高分子量PAHs基本以颗粒形式存在。

PM_{2.5}中特定燃烧化合物包括BaA、BaP、BbF、BghiP、BkF、Chr、Fla、IcdP的总质量浓度(ΣCOMB)年均值为63.0 ng/m³,占Σ₁₆PAHs的88.1%。其中,采暖期与非采暖期ΣCOMB平均值分别为93.5 ng/m³和17.9 ng/m³,分别占Σ₁₆PAHs的87.7%和91.3%。由此推断,沈阳市PM_{2.5}中PAHs可能主要来源于燃烧和高温热解过程。

PM_{2.5}中7种致癌PAHs包括BaA、BaP、BbF、BkF、Chr、DBA、IcdP的总质量浓度(Σ₇CPAHs)年均值为33.9 ng/m³,占Σ₁₆PAHs的47.4%。其中,采暖期与非采暖期Σ₇CPAHs平均值分别为47.9 ng/m³和13.3 ng/m³,分别占Σ₁₆PAHs的44.9%和67.8%。这表明沈阳市PM_{2.5}中PAHs可能存在较大的潜在致癌风险。

2.3 沈阳市PM_{2.5}中PAHs的分布特征

统计2016年10月9日—20日沈阳市3个采样点PM_{2.5}中PAHs的质量浓度。结果显示,陵东街点位PM_{2.5}中Σ₁₆PAHs最高,为43.4 ng/m³,市

站点位最低,为23.3 ng/m³,新秀街点位居中,为28.0 ng/m³。这与不同采样点周边环境差异有关,陵东街点位处于沈阳市中心地段,人口密集,车流量较大,受交通源影响较明显。而市站点位距市中心较远,工业、企业数量不多,且多以高科技密集型为主,车流量也少,受工业源及机动车源影响较小。

2.4 沈阳市PM_{2.5}中PAHs的毒性分析

BaP是PAHs中最早被发现的具有强致癌性和致畸性的化合物,常用BaP作为代表物对PAHs进行毒性分析。通常采用毒性等效因子(TEF)来评价PAHs的毒性,计算公式为:

$$TEQ_{BaP} = \sum_{i=1}^n C_i \times TEF_i \quad (1)$$

式中:TEQ_{BaP}为PAHs的总毒性当量浓度,ng/m³;C_i为第i个PAHs单体的质量浓度,ng/m³;TEF_i为第i个PAHs单体的毒性当量因子。

沈阳市16种PAHs的总毒性当量浓度为8.05 ng/m³,其中毒性当量浓度最高的单体为BaP。7种致癌PAHs的毒性当量浓度为7.97 ng/m³,占总PAHs毒性当量浓度的99%。16种PAHs单体的毒性当量因子及毒性当量浓度见图3。采暖期、非采暖期16种PAHs的总毒性当量浓度分别为11.4 ng/m³、0.850 ng/m³。采暖期、非采暖期7种致癌PAHs的毒性当量浓度分别为11.3 ng/m³、0.840 ng/m³,沈阳市采暖期PAHs的毒性远远大于非采暖期。

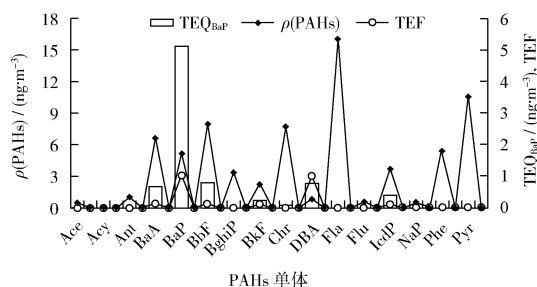


图3 16种PAHs单体的毒性当量因子及毒性当量浓度

Fig. 3 Toxic equivalence factor and toxicity equivalent concentration of 16 PAH monomers

2.5 PAHs来源解析

大气颗粒物中PAHs解析的主要方法有特征比值法^[15]、特征化合物法^[16]、主成分分析法^[14]、CMB受体模型^[17]等,今使用特征比值法和主成分

分析法分析沈阳市 PAHs 的主要来源。

2.5.1 特征比值法

不同来源的 PAHs 有其特定的特征比值范围, 可根据 PAHs 的特征比值鉴别出环境介质中 PAHs 的来源^[18]。采样期间, 沈阳市 PM_{2.5} 中 Σ LMWPAHs/ Σ HMWPAHs 值为 0.50, < 1, 表明 PAHs 主要来源于燃烧源; Σ COMB/ Σ_{16} PAHs 值为 0.88, 表明 PAHs 主要来源于燃烧。BaA/(BaA + Chr) 值为 0.46, > 0.35, 可判定为燃烧源; Fla/(Fla + Pyr) 值为 0.60, > 0.5, 说明来源于煤和木柴燃烧; BaP/BghiP 值为 1.53, 在 0.8 ~ 6.6 之间, 属于燃煤源的比值区间; IcdP/(IcdP + BghiP) 值为 0.53, > 0.5, 与煤或者木柴燃烧源比值较接近; Flu/(Flu + Pyr) 值为 0.05, < 0.4, 推测来源于石油污染物; Ant/(Ant + Phe) 的值为 0.16, > 0.1, 说明来源于燃烧源。综上所述, 沈阳市 PM_{2.5} 中 PAHs 的主要来源为煤、木柴等的燃烧及石油污染物的排放, 即沈阳市 PM_{2.5} 中 PAHs 的污染为燃煤、生物质燃烧及机动车尾气排放共同作用的结果。

将采样期间分为采暖期与非采暖期分别对特征物质浓度比值进行计算并分析 PAHs 来源, 结果见表 1。由表 1 可知, 无论采暖期、非采暖期, 沈阳市的 PAHs 均主要来源于木柴及煤的燃烧, 这可能与该市的工业结构及能源结构有关。

表 1 2016 年采暖期和非采暖期沈阳市大气 PM_{2.5} 中 PAHs 的特征比值及来源分析

Table 1 Characteristic ratio and source analysis of PAHs in PM_{2.5} in heating period and non-heating period during 2016 in Shenyang

项目	采暖期		非采暖期	
	比值	来源	比值	来源
Σ LMWPAHs/ Σ HMWPAHs	0.54	燃烧源	0.22	燃烧源
Σ COMB/ Σ_{16} PAHs	0.88	燃烧源	0.91	燃烧源
BaA/(BaA + Chr)	0.46	燃烧	0.40	焦炉
Fla/(Fla + Pyr)	0.60	木柴和煤的燃烧	0.60	木柴和煤的燃烧
BaP/BghiP	1.56	燃烧	1.40	燃烧
IcdP/(IcdP + BghiP)	0.52	木柴或煤的燃烧	0.53	木柴或煤的燃烧
Flu/(Flu + Pyr)	0.60	木柴或煤的燃烧	0.60	木柴或煤的燃烧
Ant/(Ant + Phe)	0.16	燃烧源	0.16	燃烧源

2.5.2 主成分分析法

利用 SPSS 19.0 对 2016 年沈阳市 PM_{2.5} 中 PAHs 作主成分分析, 主成分正交旋转因子荷载矩阵见表 2。由表 2 可知, 从沈阳市全年源解析结果看, 3 个因子共解释了污染来源的 95.04%。因子 1 中载荷较高的是 BaA、Fla、BaP、BbF、BghiP、BkF、Icdp、Chr、DBA 和 Pyr。其中 BaA、Fla 是燃煤的标志性组分, Chr 和 Pyr 主要来源于植物和木柴的燃烧, BaP、BbF、BghiP、BkF、DBA、IcdP 是机动车尾气的标志物, 故推测因子 1 为燃烧源, 约占总来源的

表 2 极大旋转后的因子荷载矩阵

Table 2 Maximum rotated factor load matrix

项目	全年			采暖期			非采暖期	
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 1	因子 2	因子 3	因子 1	因子 2
Ace	0.751	0.616	-0.105	0.749	0.614	-0.038	0.684	0.392
Acy	0.686	0.662	-0.088	0.707	0.635	-0.016	0.130	0.877
Ant	0.832	0.504	-0.144	0.819	0.532	-0.095	0.896	-0.018
BaA	0.945	-0.109	-0.069	0.931	-0.038	-0.093	0.962	-0.135
BaP	0.919	-0.352	0.025	0.898	-0.389	0.008	0.975	-0.114
BbF	0.927	-0.345	0.045	0.914	-0.378	0.036	0.968	-0.138
BghiP	0.902	-0.355	0.061	0.871	-0.410	0.053	0.938	-0.120
BkF	0.935	-0.326	0.027	0.924	-0.355	0.015	0.978	-0.119
Chr	0.930	-0.124	-0.059	0.924	-0.049	-0.078	0.956	-0.131
DBA	0.882	-0.369	0.256	0.848	-0.421	0.295	0.963	-0.150
Fla	0.944	0.075	-0.170	0.939	0.111	-0.189	0.941	0.001
Flu	0.450	0.383	0.782	0.412	0.314	0.835	0.452	0.788
IcdP	0.915	-0.339	-0.131	0.893	-0.369	-0.182	0.945	-0.096
Nap	0.237	0.099	0.942	0.190	0.016	0.957	0.013	0.873
Phe	0.823	0.524	-0.150	0.817	0.543	-0.099	0.900	0.240
Pyr	0.948	0.093	-0.173	0.944	0.131	-0.190	0.955	0.013
累积方差/%	70.11	84.30	95.04	67.96	82.91	94.43	71.77	87.34

70.11%。因子2仅在Acy、Ace、Ant上有一定的载荷,均为低环类芳香烃,这类物质多来源于石油挥发,推断为石油挥发源。因子3在Nap上有较高的载荷,同时在Flu上有一定的载荷,2环的Nap主要由燃煤电厂、水泥窑排放,而Flu是炼焦排放的标志性组分之一,故推断因子3是炼焦等工业源的总和。与全年源解析结果类似,采暖期3个因子共解释了污染来源的94.43%。推测因子1为燃烧源,因子2为石油挥发源,因子3是炼焦等工业源的总和。非采暖期2个因子共解释了污染来源的87.34%。因子1中载荷较高的是BaA、Fla、Bap、BbF、BghiP、BkF、Icdp、Chr、DBA和Pyr,推测因子1为燃烧源。因子2在Flu、Nap、Acy上有较高载荷,同时在Ace上也有一定的载荷,推测为炼焦等工业源的总和。

表3为2016年沈阳市PM_{2.5}中PAHs的来源及其占比。由表3可知,沈阳市采暖期PAHs的主要来源为燃烧源、石油挥发源和工业源的综合,非采暖期PAHs的主要来源为燃烧源和工业源。

表3 2016年沈阳市PM_{2.5}中PAHs的来源及其占比%

Table 3 Source and proportion of PAHs in PM_{2.5} in Shenyang during 2016 %

时期	煤、汽油、柴油、 天然气燃烧	石油挥发	炼焦等工 业排放	其他
全年	70.11	14.19	10.74	4.96
采暖期	67.96	14.95	11.52	5.57
非采暖期	71.77		15.57	12.66

3 结论

(1) 2016年沈阳市PM_{2.5}中16种PAHs全部检出,Σ₁₆PAHs范围为1.01 ng/m³~496 ng/m³,平均值为71.5 ng/m³,与国内外城市相比处于较高水平。分布特征呈陵东街点位>新秀街点位>市站点位。

(2) PM_{2.5}中PAHs组成以4环为主,年均值为34.9 ng/m³。ΣHMWPAHs明显高于ΣLMWPAHs,采暖期ΣHMWPAHs明显高于非采暖期。ΣCOMB和Σ₇CPAHs年均值分别为63.0 ng/m³和33.9 ng/m³,分别占Σ₁₆PAHs的88.1%和47.4%。16种PAHs总毒性当量浓度为8.05 ng/m³,其中7种致癌PAHs的毒性当量浓度占99%。

(3) 特征比值法显示沈阳市PM_{2.5}中PAHs主要来源于煤、木柴等的燃烧及石油污染物的排放。

主成分分析法显示该市PAHs主要来源于煤、汽油、柴油、天然气等的燃烧(70.11%),石油挥发(14.19%)和炼焦等工业排放(10.74%)。

[参考文献]

- [1] 王钊,张俊,许维,等.固相萃取-高效液相色谱法测定河水中的多环芳烃[J].环境监测管理与技术,2016,28(6):41-43.
- [2] 郑志周,李海燕.水环境中多环芳烃的污染现状及研究进展[J].环境监测管理与技术,2017,29(5):1-6.
- [3] EMMENEGGER C, KALBERER M, SAMBUROVA V, et al. High time resolution and size-segregated analysis of aerosol-bound polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environmental Science Technology, 2005, 39(11):4213-4219.
- [4] 徐建平,孙睿华,崔虎雄,等.上海市浦东新区PM_{2.5}中多环芳烃的时空分布与风险评估[J].环境监测管理与技术,2017, 29(3):37-40.
- [5] 胡煜,郑刘根,程桦,等.淮南市PM_{2.5}中PAHs污染特征及来源分析[J].环境监测管理与技术,2016,28(6):33-37.
- [6] 王少毅,曾燕君,琚鸿,等.广州地区秋冬季细颗粒物PM_{2.5}化学组分分析[J].环境监测管理与技术,2013,25(4):9-12.
- [7] 孙瑛,程学丰,侯辉,等.淮南市秋季大气可吸入颗粒物中多环芳烃的污染特征分析[J].中国环境监测,2009,25(1):63-66.
- [8] 陈敏,张卫东,周志恩,等.重庆市春季不同功能区PM₁₀中多环芳烃的污染特征[J].中国环境监测,2013,29(1):43-48.
- [9] 李伟芳,彭跃,赵丽娟,等.东北地区城市大气颗粒物中多环芳烃的污染特征[J].中国环境监测,2013,29(1):13-17.
- [10] 徐兰,高庚申,安裕敏.贵阳市夏季大气颗粒物及多环芳烃污染特征研究[J].中国环境监测,2014,30(2):26-30.
- [11] 陈刚,周潇雨,吴建会,等.成都市冬季PM_{2.5}中多环芳烃的来源解析与毒性源解析[J].中国环境科学,2015,35(10):3150-3156.
- [12] 王丽,王利军,史兴民,等.西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析[J].环境科学,2016,37(4):1279-1286.
- [13] 李文慧,张承中,马万里,等.西安采暖季大气中多环芳烃的污染特征及来源解析[J].环境科学,2010,31(7):1432-1437.
- [14] 张莉,张原,祁士华,等.武汉市洪山区春季PM_{2.5}浓度及多环芳烃组成特征[J].中国环境科学,2015,35(8):2319-2325.
- [15] 蒋少杰,薛银刚,滕加泉,等.常州市秋季大气PM_{2.5}中多环芳烃污染水平及来源[J].中国环境监测,2015,31(5):40-44.
- [16] 戴伟,高佳琪,曹盟,等.深圳市郊区大气中PM_{2.5}的特征分析[J].环境科学,2012,33(6):1952-1957.
- [17] 赵雪艳,任丽红,姬亚芹,等.重庆主城区春季大气PM₁₀及PM_{2.5}中多环芳烃来源解析[J].环境科学研究,2014,27(12):1395-1402.
- [18] YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGARZAN R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(4):489-515.

本栏目编辑 谢咏梅