

多环芳烃在长江口滨岸颗粒物-水相间的分配

欧冬妮¹, 刘敏^{1*}, 许世远¹, 程书波¹, 侯立军², 王丽丽¹

(1. 华东师范大学资源与环境科学学院, 教育部地理信息科学重点实验室, 上海 200062; 2. 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室, 上海 200062)

摘要: 利用长江口滨岸水环境中颗粒相与溶解相多环芳烃的实测浓度, 获取了多环芳烃化合物在颗粒物-水相间的分配系数 K_p 。结果表明, 分配系数 K_p 值在 507~10 179 l/kg 之间, 枯季高于洪季, 随多环芳烃环数的增加而增大; K_{oc} 值与辛醇-水分配系数 K_{ow} 之间存在较好的线性自由能关系(枯季 $R^2=0.82$, 洪季 $R^2=0.68$), 推断出长江口滨岸颗粒物亲脂性较差, 对多环芳烃的吸收能力相对较弱。长江口滨岸各采样点多环芳烃化合物的 $\lg K_{oc}$ 值均超过了经典平衡分配模型的预测值上限, 多环芳烃两相分配行为不受颗粒物浓度、粒径及上覆水盐度、溶解态有机碳的控制($R^2 < 0.1$), 表现出主要受 POC 及非均一性混合物 PSC 共同影响的特点; 扩展后的含 PSC 相的颗粒物-水相分配模型较为准确地模拟了 $\lg K_{ow} < 6$ 的多环芳烃化合物野外原位分配过程。

关键词: 多环芳烃; 分配; 颗粒物-水; 长江口

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1126-07

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Partition in Particle-Water Interface in the Yangtze Estuarine and Nearby Coastal Areas

OU Dong-ni¹, LIU Min¹, XU Shi-yuan¹, CHENG Shu-bo¹, HOU Li-jun², WANG Li-li¹

(1. Key Laboratory of Geographic Information Science of the Ministry of Education, School of Resources and Environment Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China; 2. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Based on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) field data of particle phase and dissolved phase, partition coefficients K_p in particle-water interface from the Yangtze Estuarine and nearby coastal areas were obtained. The results show partition coefficients of PAHs in dry season were higher than those in flood season, and all of them ranged from 507 l/kg to 10 179 l/kg, increasing with the rise of PAH compounds. The linear free-energy relationship coefficients between K_{oc} value and octanol-water partition coefficients K_{ow} in dry season and flood season were 0.82 and 0.68, respectively. These relationships inferred that suspended particle matters in the Yangtze Estuarine and coastal areas had weakly lipophilic characteristics and adsorption ability. $\lg K_{oc}$ values of PAH compounds in the different sampling sites were higher than the upper limit value predicted by the classic equilibrium partition model. The partition processes of PAHs were not controlled by concentrations of suspended particle matters, particle grain sizes, overlying water salinity and dissolved organic carbon ($R^2 < 0.1$), but influenced by particle organic carbon and heterogeneous mixtures of particle soot carbon. The expanded partition model which included soot partitioning could well predict *in situ* partition processes of PAH compounds whose octanol-water partition coefficients $\lg K_{ow}$ was lower than 6.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); partition; particle-water interface; Yangtze Estuary

多环芳烃在颗粒物-水相间的分配是河口滨岸环境中该类污染物迁移、活化和归趋的一个重要过程。室内放射性示踪分配模拟实验与野外取样测定溶解相和颗粒相浓度是获取多环芳烃颗粒物-水分配系数 K_p 的 2 种常见方法^[1,2]。后者综合考虑了诸多影响因素, 获得的 K_p 值能较好地反映野外实际情况。由于野外现场潜在的生物地球化学控制因子不易被确定, 因而现场 K_p 值具复杂特性。虽然室内模拟实验无法真实地再现河口滨岸环境的生物多样性与复杂水动力条件^[1], 但其测定结果可对野外实测 K_p 值起到一定的补充作用^[2]。近年来许多研究均发现, 野外现场获取的多环芳烃 K_p 值与 $f_{oc}K_{oc}$ 模型的预测值相差较大, 其主要原因是可能存在第三

相物质影响分配系数, 即炭黑(soot carbon, SC)^[3~6]。

长江口是世界超大型高浊度河口, 受潮汐、径流双重控制影响。近 20 年来, 一批水利枢纽、跨流域调水、污水排江排海、取水工程、港口航道建设和滩涂围垦等大型工程兴建, 导致河流入海泥沙锐减、河口三角洲侵蚀加剧、入海污染物显著增加、河口滨岸环境急剧恶化、淡水资源短缺和生态系统受损^[7,8]。多环芳烃这类普遍存在的环境污染物, 作为长江口滨

收稿日期: 2008-04-27; 修订日期: 2008-07-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(40801201, 40730526); 中国博士后基金项目(20080440605); 上海市博士后基金项目(07R214120)

作者简介: 欧冬妮(1979-), 女, 博士, 主要研究方向为河口生物地球化学。E-mail: odn79@yahoo.com.cn
* 通讯联系人。E-mail: mlui@geo.ecnu.edu.cn

岸持久性有机污染物中最重要的一类, 主要来源于汽油、柴油、煤炭和木材的不完全燃烧以及石油残余物的混合输入, 且炭黑在一定程度上控制着表层沉积物中多环芳烃的分布^[9, 10]. 然而, 迄今为止有关长江口滨岸颗粒物-水相间多环芳烃分配行为的研究鲜见报道. 基于此, 本次研究利用长江口滨岸水环境中颗粒相与溶解相多环芳烃的实测浓度计算了现场 K_p 值, 探讨了控制多环芳烃两相分配的重要因子, 建立了基于平衡分配理论的长江口滨岸多环芳烃颗粒物-水分配模型, 以期为河口多环芳烃多介质归趋研究和保护岸带生态环境健康提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

根据潮滩自然环境特征和受人文活动影响的差异性, 沿长江口南岸和杭州湾北岸选择浏河口 (LHK)、石洞口 (SDK)、吴淞口 (WSK)、白龙港 (BLG)、朝阳农场 (CY)、东海农场 (DH)、芦潮港 (LC)、奉新 (FX) 和金山 (JS) 等 9 个典型采样站位, 如图 1 所示. 分别于 2006 年 2 月 (枯季) 和 8 月 (洪季), 在上述各采样站位底部沉积物 50 cm 以上取水样 10 L, 装于干净棕色玻璃容器运回实验室, 立即抽真空过玻璃纤维滤膜 (Whatman GF/C, 孔径 0.7 μm), 分离溶解相与颗粒相 (悬浮颗粒物). 颗粒相样品冷冻干燥后过 200 目筛, 低温保存 ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) 以备分析.

溶解相样品过 XAD-2 和 XAD-4 混合树脂柱 (体

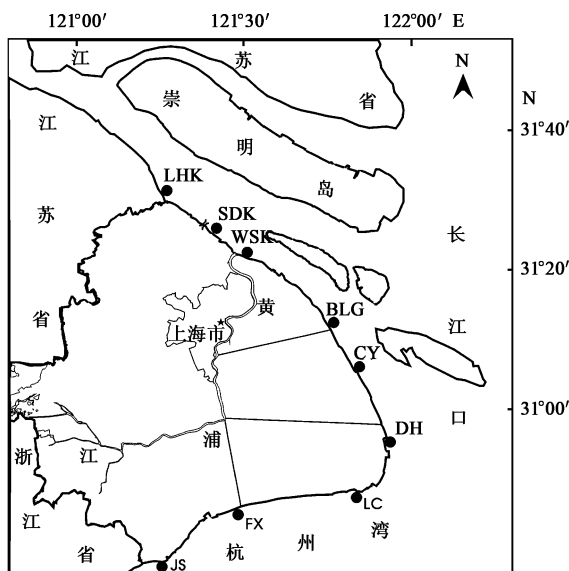


图 1 长江口滨岸采样站位分布

Fig. 1 Sampling locations in the Yangtze Estuarine and nearby coastal areas

积比为 1:1) 吸附有机质, 流速控制在 10 mL/min 左右. 之后注入回收率标样, 并用 50 mL 甲醇和二氯甲烷混合溶剂 (体积比为 1:1) 淋洗吸附柱. 收集淋洗液, 余下的 XAD 混合树脂用 50 mL 甲醇溶液超声抽提 3 次, 每次 30 min. 抽提液与淋洗液合并, 加入等量饱和 NaCl 溶液, 用 50 mL 二氯甲烷反萃取 3 次. 混合 3 次萃取液并旋转蒸发至 200 mL 左右, 用 10 mL 水洗去残留甲醇, 经无水硫酸钠去除水分、浓缩、溶剂替换后, 过硅胶氧化铝层析柱 (体积比为 2:1) 除杂质, 取第 2 次淋洗液浓缩定容至 2 mL.

称取颗粒相样品 20 g, 干净滤纸包样, 加入铜粉和回收率指示物标样, 用 100 mL 的丙酮和二氯甲烷混合溶剂 (体积比为 1:1) 在索氏提取器中连续回流抽提 48 h. 索氏提取液经浓缩、溶剂替换后, 过硅胶氧化铝层析柱 (体积比为 2:1) 除杂质, 取第 2 次淋洗液浓缩定容至 2 mL.

1.2 多环芳烃化合物分析

多环芳烃化合物用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, Finnigan TRACE DSQ) 测定. 色谱柱: CP SIL CB8-MS 毛细管熔融硅胶柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm , Varian); 升温程序: 柱初温 80 $^\circ\text{C}$, 保持 2 min, 以 6 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 290 $^\circ\text{C}$, 保持 20 min; 载气: 高纯 He, 流速 1 mL/min; 注射器温度 290 $^\circ\text{C}$, 界面温度 280 $^\circ\text{C}$; 无分流进样; 离子源为电子轰击源 (EI): 70 eV, 270 $^\circ\text{C}$; 扫描模式: SIM; 扫描范围 (m/z): 50~350 u, 1.5 scan/s. 16 种多环芳烃目标化合物为: 萘 (Na), 芘 (Acy), 二氢芘 (Ace), 芴 (Fluo), 菲 (Phe), 蒽 (An), 荧蒽 (Fl), 芘 (Py), 苯并 [a] 蒽 (BaA), (Chry), 苯并 [b] 荧蒽 (BbF), 苯并 [k] 荧蒽 (BkF), 苯并 [a] 芘 (BaP), 茚并 [1, 2, 3-cd] 芘 (InP), 二苯并 [a, h] 蒽 (DahA), 苯并 [g, h, i] 芘 (BghiP).

本研究溶解相样品中回收率指示物的回收率分别为: 萘 d_8 : 39%~55%, 二氢芘 d_{10} : 72%~84%, 菲 d_{10} : 87%~97%, $-d_{12}$: 89%~103%; $-d_{12}$: 74%~90%; 颗粒相样品中回收率指示物的回收率分别为: 萘 d_8 : 46%~65%, 二氢芘 d_{10} : 84%~86%, 菲 d_{10} : 80%~108%, $-d_{12}$: 88%~92%, $-d_{12}$: 89%~99%.

1.3 物化参数测定

1 L 水样过玻璃纤维滤膜 (Whatman GF/C, 孔径 0.7 μm), 滤膜在 105 $^\circ\text{C}$ 下烘至恒重, 利用干湿重之差计算得悬浮颗粒物浓度 (TSS); 盐度用 YSI 6920 型多参数水质监测仪在野外现场获取; 沉积物粒度用

LS13 320 激光粒度仪测定; 颗粒态有机碳(POC)与颗粒态炭黑(PSC)按设定步骤预处理后^[11]用元素分析仪(Elementar Vario EL3, Germany)测定.

1.4 分配系数计算方法

分配系数 K_p 被定义为颗粒相多环芳烃化合物浓度(c_s , mg/kg)相对于溶解相多环芳烃化合物浓度(c_w , mg/L)的比值:

$$K_p = c_s / c_w \quad (1)$$

且 K_p 可用有机碳归一化的形式来表达^[12, 13]:

$$K_{oc} = K_p / f_{oc} \quad (2)$$

式中, K_{oc} 为独立于 f_{oc} 的常数. K_{oc} 与辛醇-水分配系数 K_{ow} 之间存在良好的相关关系^[4], 因此可建立以下线性自由能关系:

$$\lg K_{oc} = a \lg K_{ow} + b \quad (3)$$

式中, a 和 b 均为常数.

2 结果与分析

2.1 多环芳烃分配系数季节变化特征

野外现场多环芳烃化合物在颗粒物水相间的分配系数 K_p 根据式(1)计算出, 单位为L/kg(图2). 长江口滨岸多环芳烃化合物在颗粒物-水相间的 K_p 值分布在 507~ 10179 L/kg 范围内, 枯季分配系数高于洪季, 且随化合物环数的增加 K_p 值增大. 多环芳烃在颗粒物中的富集, 主要与颗粒物本身的有机碳含量有关^[14]. 因此, 根据式(2)将 K_p 值进行有机碳归一化处理, 所得 K_{oc} 值取常用对数与辛醇-水分配系数的常用对数 $\lg K_{ow}$ ^[13, 15, 16] 作图, 发现两者存在显著相关关系(图3), 由此计算得到的线性自由能方程.

$$\begin{aligned} \text{枯季: } \lg K_{oc} &= 0.38 \lg K_{ow} + 1.32 \\ (R^2 &= 0.82) \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{洪季: } \lg K_{oc} &= 0.35 \lg K_{ow} + 0.63 \\ (R^2 &= 0.68) \end{aligned} \quad (5)$$

线性自由能方程的斜率可用来表征颗粒物的亲脂特性^[7], 因此, 将本研究的方程与文献中的方程(表1)进行比较, 可初步推断出长江口滨岸颗粒态有机质的亲脂特性. 结果显示, 式(4)和式(5)的斜率低于其它研究区, 表明研究区内颗粒物的亲脂特性较差, 对多环芳烃的吸收能力相对较弱.

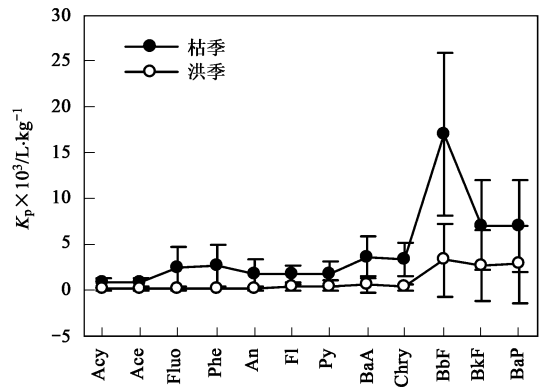


图2 长江口滨岸多环芳烃化合物颗粒物-水相分配系数
Fig. 2 Partition coefficients of PAH compounds in particle-water interface from the Yangtze Estuary

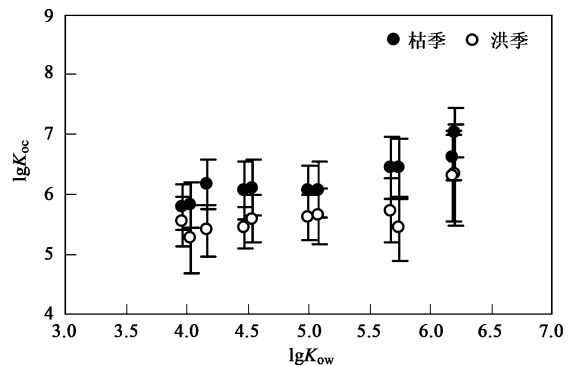


图3 $\lg K_{oc}$ 与辛醇-水分配系数 $\lg K_{ow}$ 之间的关系
Fig. 3 Relationship between $\lg K_{oc}$ of selected PAH compounds and $\lg K_{ow}$

表1 文献资料多环芳烃化合物 $\lg K_{oc}$ 值

Table 1 $\lg K_{oc}$ values of selected PAH compounds from literature data

| 研究区 | Phe | Fl | Py | Chry | 平衡方程 | 文献 |
|-------------|------|------|------|------|--|------|
| 法国 Seine 河口 | 5.87 | 6.51 | 6.40 | 6.90 | $\lg K_{oc} = 0.70 \lg K_{ow} + 2.75 (R^2 = 0.95)$ | [18] |
| Rhone 三角洲 | 5.42 | 6.02 | 6.08 | 6.52 | $\lg K_{oc} = 0.84 \lg K_{ow} + 1.65 (R^2 = 0.96)$ | [19] |
| 珠江口 | 6.13 | 6.45 | 6.39 | 6.87 | $\lg K_{oc} = 0.58 \lg K_{ow} + 3.41 (R^2 = 0.98)$ | [17] |
| 长江口滨岸 | 5.86 | 5.86 | 5.85 | 5.94 | 枯季: $\lg K_{oc} = 0.38 \lg K_{ow} + 1.32 (R^2 = 0.82)$ 洪季: $\lg K_{oc} = 0.35 \lg K_{ow} + 0.93 (R^2 = 0.68)$ | 本研究 |

2.2 多环芳烃分配系数空间分布特征

图4为长江口滨岸各采样点 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 之

间的线性相关分析图, 虚线为 Seth 等^[20] 在室内平衡状态下测得的多环芳烃颗粒物-水相间有机碳标准化

分配系数的上下限范围[式(6)、式(7)]. 从图4可以看出, 各采样点多环芳烃化合物的 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 之间存在良好线性相关 ($R^2 = 0.37 \sim 0.88, p < 0.05$), 方程斜率均 < 1 . 其中, LHK、SDK、DH、FX 和 JS 等采样点, $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 之间的线性关系较弱, 它们的共

同特点就是 $\lg K_{ow} > 6$ 对应的多环芳烃化合物的 $\lg K_{oc}$ 值既有分布在预测值范围内的, 也有超过了预测值上限的; 而其它线性回归关系较好的采样点, 表现出的共同特征就是所有多环芳烃化合物的 $\lg K_{oc}$ 值都超过预测值上限.

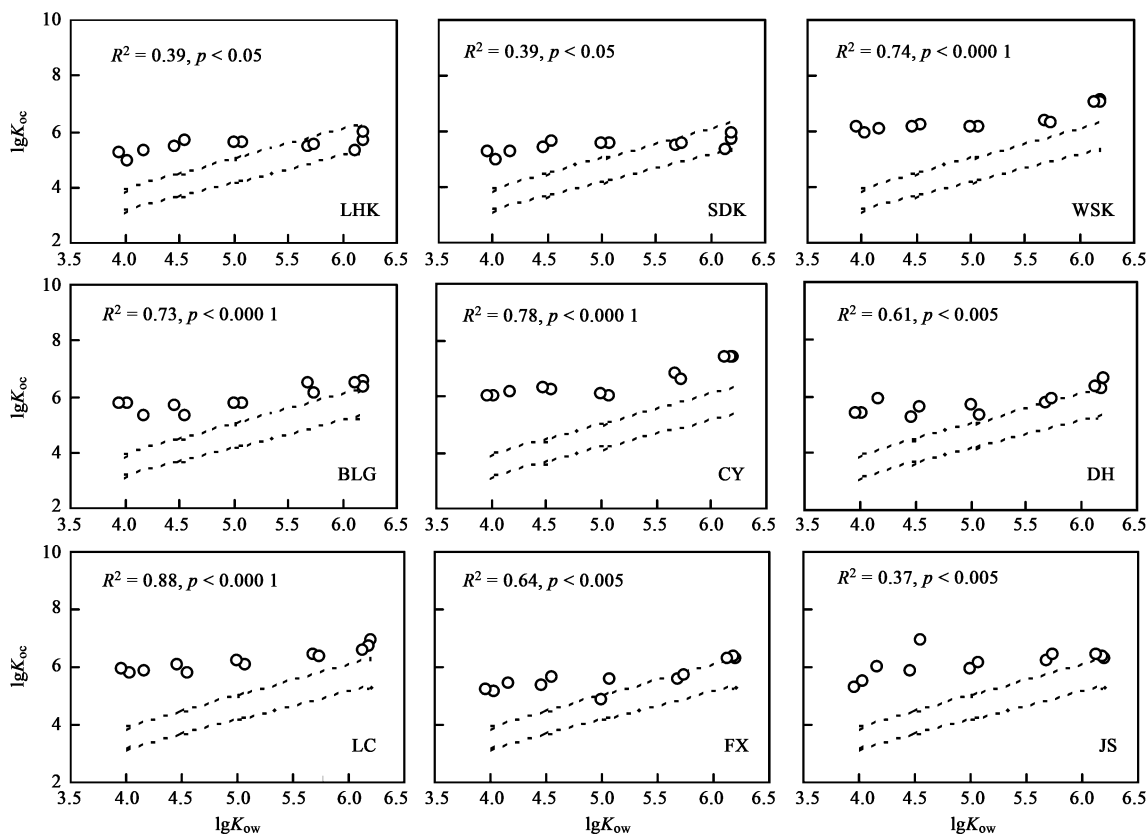


图4 长江口滨岸各采样点 $\lg K_{oc}$ 与辛醇-水分配系数 $\lg K_{ow}$ 之间的关系

Fig. 4 Relationships between $\lg K_{oc}$ for PAH compounds and $\lg K_{ow}$ from the Yangtze Estuary

$$\text{上限: } \lg K_{oc} = 1.08 \lg K_{ow} - 0.41 \quad (6)$$

$$\text{下限: } \lg K_{oc} = 1.99 \lg K_{ow} - 0.81 \quad (7)$$

多环芳烃化合物的 $\lg K_{oc}$ 值明显高于预测值上限, 说明多环芳烃强烈吸附在颗粒物上; 而低于预测值下限则说明多环芳烃的分配与溶解态有机质有关, 尤其在 $\lg K_{ow} > 6$ 的多环芳烃化合物表现更为明显^[21]. 当 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 回归斜率 ≈ 1 时, 多环芳烃化合物在颗粒物有机质-水间的分配与在 *n*-辛醇-水间的分配相似; 当 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 回归斜率 < 1 时, 相对于 *n*-辛醇来说, POC 对多环芳烃化合物的亲和力较差, 尤其对高环多环芳烃化合物的结合要弱于低环多环芳烃化合物, 同时还表现出非均一混合物炭黑 (SC) 对滨岸颗粒物的吸附^[22]. 长江口滨岸 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 之间的回归斜率均小于 1, 表明颗粒物中的

POC 对多环芳烃化合物的弱亲和力.

3 讨论

3.1 河口物理化学参数对分配系数的影响

影响河口滨岸颗粒物-水分配系数的因素很多, 包括颗粒物的浓度、粒径、有机碳及水体盐度等^[23-28]. 统计分析显示, 长江口滨岸悬浮颗粒物浓度、粒径、上覆水盐度及溶解态有机碳与分配系数 $\lg K_{oc}$ 之间均不存在相关关系 ($R^2 < 0.1$), 而与 POC 之间存在一定相关关系 ($R^2 = 0.33, p < 0.0001$, 图5). 这与 Zhou 等^[27] 在英国 Humber 河口的研究结果不同, 他发现该区 POC 含量相对较低 (均值为 2.92%), Fl 和 Py 在颗粒物与水相间的分配与 POC 无关 ($R^2 = 0.1$). 此外, 本研究结果还与早期的许多室内模拟实验结果不同, 这些模拟实验结果均显示

出在较高 POC 含量地区(均值为 5.71%、9.81%),分配系数与 POC 之间具有强相关关系^[2]. 在本研究区域内,长江口滨岸枯洪两季 POC 含量的分布范围较广,分别在 0.47%~12.76%和 0.45%~1.19%之间,在控制多环芳烃两相分布过程中起着一定作用,但还可能存在着其他更为重要的影响因素. Gustafsson 等^[11]发现,野外实测的分配系数高于线性自由能方程计算出的分配系数,其主要原因是存在 SC 类含碳化合物. 在本研究中,野外实测的有机碳标准化分配系数 K_{oc} 值也高于线性自由能方程计算出的分配系数,并且 PSC 含量与实测分配系数之间也存在着一定的相关关系($R^2 = 0.25, p < 0.0001$, 图 6). 因此,可以认为 PSC 也是影响颗粒物-水相间分配过程的因素之一.

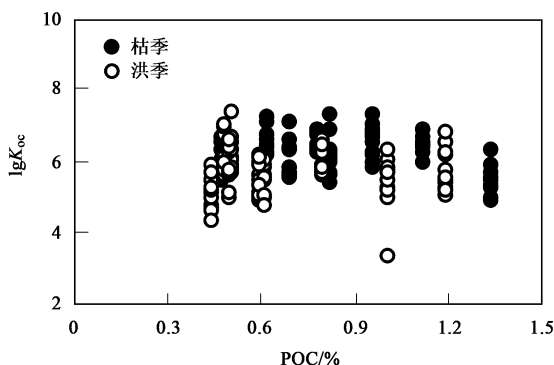


图 5 多环芳烃化合物分配系数 $\lg K'_{oc}$ 与颗粒态有机碳之间的关系

Fig. 5 Relationship between $\lg K'_{oc}$ for PAH compounds and particle organic carbon

3.2 多环芳烃颗粒物-水分配模型

文献[5,6]认为存在着一种强吸附质结合多环

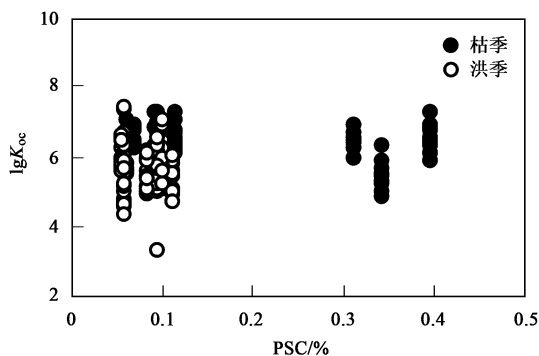


图 6 多环芳烃化合物分配系数 $\lg K'_{oc}$ 与颗粒态炭黑之间的关系

Fig. 6 Relationship between $\lg K'_{oc}$ for PAH compounds and particle soot carbon

芳烃(例如 SC),有效地阻碍了多环芳烃的物理-化学转化,使其在颗粒物-水相间的分配处于非平衡状态,导致野外原位获取的 K_p 值明显高于那些分配过程只受 OC 控制的 K_p 值. 在本研究中也发现了野外实测 $\lg K'_{oc}$ 值明显高于平衡状态预测值的现象,尤其是对 $\lg K'_{oc} < 6$ 的多环芳烃化合物来说,其在颗粒物-水相间的分配过程主要受 PSC 的影响. 为了能够更合理地解释升高的 K'_{oc} 值,本研究扩展了经典平衡分配模型[式(8)]^[11]:

$$K_p = K_{oc}f_{oc} + K_{sc}f_{sc} \quad (8)$$

式中, K_{oc} 为有机碳标准化分配系数; f_{oc} 为 POC 含量; K_{sc} 为 PSC 标准化分配系数; f_{sc} 为 PSC 含量. 因为缺乏 K_{sc} 的相关数据,就以多环芳烃在活性炭-水相间的分配系数 K_{ac} 来代替^[29,30].

图 7 为式(8)预测的枯、洪两季 $\lg K'_{oc}$ 值及与野外实测 $\lg K_{oc}$ 值的对比. 从中可看出,式(8)能较好地模拟出洪季多环芳烃化合物在颗粒物-水相间的实

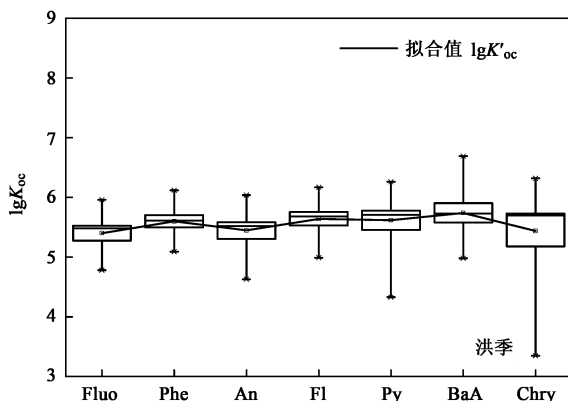
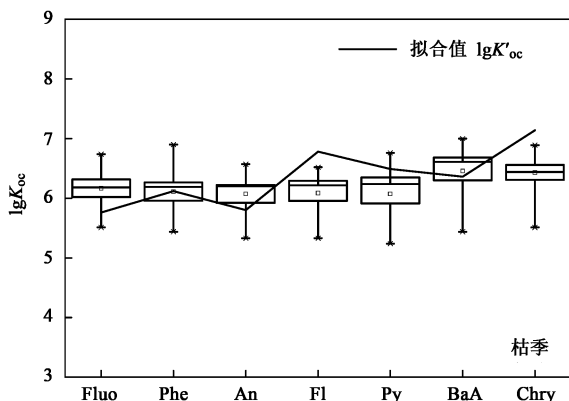


图 7 方程拟合多环芳烃化合物 $\lg K'_{oc}$ 值与野外实测 $\lg K_{oc}$ 值

Fig. 7 Model fits $\lg K'_{oc}$ values and $\lg K_{oc}$ values in situ for selected PAH compounds

际分配. 对于枯季, Fluo、Phe、An 和 BaA 的模拟结果较好, 而 Fl、Py 和 Chry 的模拟值均高于野外实测值. 这可能是因为 PSC 颗粒物孔隙结构中的芳香面 (aromatic plane) 封闭了部分与 PSC 结合的多环芳烃, 使其不易解析进入水体以达到平衡^[31, 32].

4 结论

(1) 长江口滨岸颗粒物-水相间的分配系数 K_p 值在 507~10 179 L/kg 之间, 随化合物环数的增加, K_p 值增大; 由 K_{oc} 值与辛醇-水分配系数 K_{ow} 之间的线性自有能关系可推断出长江口滨岸颗粒物亲脂性较差, 对多环芳烃的吸收能力相对较弱.

(2) 长江口滨岸各采样点多环芳烃化合物的 $\lg K_{oc}$ 值均超过了经典平衡分配模型的预测值上限, 多环芳烃两相分配行为不受颗粒物浓度、粒径及上覆水盐度、溶解态有机碳浓度的控制, 而表现出主要受 POC 及非均一性混合物 PSC 共同控制的特点.

(3) 包含了 PSC 相的颗粒物-水分配模型较为准确地模拟了 $\lg K_{ow} < 6$ 的多环芳烃化合物野外原位分配过程, 然而可能还存在着其它因素影响其它多环芳烃化合物的分配过程. 此外, 为了能够更好地定义含 PSC 相的多环芳烃化合物分配模型, 还应对不同条件下的 K_{sc} 值进一步研究.

参考文献:

- [1] Ball W P, Roberts P V. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium[J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, **25**(7): 1223-1236.
- [2] Zhou J L, Rowland S J. Evaluation of the interactions between hydrophobic organic pollutants and suspended particles in estuarine waters[J]. *Water Research*, 1997, **31**(7): 1708-1718.
- [3] McGroddy S E, Farrington J W. Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**(6): 1542-1550.
- [4] McGroddy S E, Farrington J W, Gschwend P M. Comparison of the in situ and desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**(1), 172-177.
- [5] Mitra S, Dickhut R M. Three-phase modeling of polycyclic aromatic hydrocarbon association with pore-water-dissolved organic carbon[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, **18**(6): 1144-1148.
- [6] Jonker M T O, Sneddes F. Preferential Sorption of Planar Contaminants in Sediments from Lake Ketelmeer, The Netherlands [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**(9): 1620-1626.
- [7] 沈焕庭, 李久发, 肖成猷. 人类活动对长江河口过程的影响 [J]. *气候与环境研究*, 1997, **2**(1): 48-54.
- [8] 陈吉余, 陈沈良. 中国河口研究五十年: 回顾与展望 [J]. *海洋与湖沼*, 2007, **38**(6): 481-486.
- [9] 刘敏, 许世远, 俞立中, 等. 长江口宝山孔沉积物中多环芳烃的分布 [J]. *海洋环境科学*, 2000, **19**(4): 9-12.
- [10] 欧冬妮, 刘敏, 许世远, 等. 基于多参数指标的长江口滨岸多环芳烃来源辨析 [J]. *地理学报*, 2008, **63**(5): 535-543.
- [11] Gustafsson Ö, Haghesta F, Chan C, *et al.* Quantification of the dilute sedimentary soot phase: implications for PAH speciation and bioavailability [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, **31**(1): 203-209.
- [12] Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments [J]. *Water Research*, 1979, **13**(3): 241-248.
- [13] Means J C, Wood S G, Hassett J J, *et al.* Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils [J]. *Environmental Science and Technology*, 1980, **14**(12): 1524-1529.
- [14] 陈宝梁, 朱利中, 王静, 等. 利用 K_{oc}^* 值判别杭州市地面水中多环芳烃污染源 [J]. *环境科学*, 2004, **25**(1): 107-110.
- [15] Chiou C T, Schmedding D W, Manes M. Partitioning of organic compounds in octanol-water systems [J]. *Environmental Science and Technology*, 1982, **16**(1): 4-10.
- [16] Mackay D. Correlation of bioconcentration factors [J]. *Environmental Science and Technology*, 1982, **16**(5): 274-278.
- [17] 罗孝俊. 珠江三角洲河流、河口和邻近南海海域水体、沉积物中多环芳烃与有机氯农药研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2004. 56-59.
- [18] Fernandes M B, Sicre A, Boireau J, *et al.* Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, **34**(11): 857-867.
- [19] Bouloubassi I, Saliot A. Composition and source of dissolved and particulate PAH in surface waters from the Rhone Delta (NW Mediterranean) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1991, **22**(12): 588-594.
- [20] Seth R, Mackay D, Muncke J. Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(17): 2390-2394.
- [21] Walker S E, Dickhut R M, Chisholm-Brause C J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a highly industrialized urban estuary: Inventories and trends [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, **23**(11): 2655-2664.
- [22] Accardi-Dey A, Gschwend P M. Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into organic carbon and adsorption onto black carbon [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(1): 99-106.
- [23] Means J C. Influence of salinity upon sediment-water partitioning of aromatic hydrocarbons [J]. *Marine Chemistry*, 1995, **51**(1): 3-16.
- [24] Brunk B K, Jirka G H, Lion L W. Effects of salinity changes and the formation of dissolved organic matter coatings on the sorption of Phenanthrene: implications for pollutant trapping in estuaries [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, **31**(1): 119-125.
- [25] Voice T C, Rice C P, Weber J W. Effect of solids concentration in the sorptive partition of hydrophobic pollutants in aquatic system [J].

- Environmental Science and Technology, 1983, **17**(9): 513-518.
- [26] Schrap SM, Haller M, Opperhuizen A. Investigating the influence of incomplete separation of sediments and waters in experimental sorption coefficients of chlorinated benzenes [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1995, **14**(1): 219-228.
- [27] Zhou J L, Fileman T W, Evans S, *et al.* The partition of fluoranthene and pyrene between suspended particles and dissolved phase in the Humber Estuary: a study of the controlling factors[J]. Science of the Total Environment, 1999, **243-244**: 305-321.
- [28] Martya K A, Risebrough R W, Home A J. Partitioning of polynuclear aromatic hydrocarbons between sediments from San Francisco Bay and their porewaters[J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(10): 2942-2947.
- [29] Walters R W, Luthy R G. Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon [J]. Environmental Science and Technology, 1984, **18**(6): 395-403.
- [30] Luehrs D C, Hickey J P, Nilsen P E, *et al.* Linear Solvation Energy Relationship of the Limiting Partition Coefficient of Organic Solutes between Water and Activated Carbon[J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(1): 143-152.
- [31] Akhter M S, Chughtai A R, Smith D M. The Structure of Hexane Soot I: Spectroscopic Studies[J]. Applied Spectroscopy, 1985, **39**: 143-153.
- [32] Akhter M S, Chughtai A R, Smith D M. The Structure of Hexane Soot II: Extraction Studies[J]. Applied Spectroscopy, 1985, **39**: 154-167.