

澳门南湾湖钻孔沉积物中自由态和束缚态的多环芳烃

郝永梅^{1,2}, 李春雷^{3*}, 罗孝俊², 麦碧娴², 盛国英², 傅家谟²

(1. 上海市水产研究所, 上海市水产品质量监督检验站, 上海 200433; 2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 3. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要: 研究自然条件下沉积物中有机污染物沉积后的环境行为, 考察澳门南湾湖钻孔沉积物中自由态和束缚态 PAHs 的含量与分布. 研究表明, 自由态 PAHs 以 4 环、6 环和 5 环为主, 其质量百分贡献分别为 28.7% ~ 40.6%、17.6% ~ 29.6% 和 13.2% ~ 28.2%; 而束缚态 PAHs 则以 4 环、3 环和 2 环为主, 质量百分贡献分别为 42.3% ~ 55.8%、20.2% ~ 35.8% 和 7.8% ~ 18.8%. 说明低分子量 PAHs 比高分子量 PAHs 更容易进入沉积有机质的孔隙中. 自由态 PAHs 的垂直分布特征受区域经济发展及环境治理进程的影响, 束缚态 PAHs 的含量一方面受控于 PAHs 的输入量, 另一方面与沉积有机质的结构(特别是聚合程度)有关, 随着沉积埋藏时间的延长有利于各化合物从自由态向束缚态转变.

关键词: 钻孔沉积物; 多环芳烃; 自由态与束缚态; 澳门

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0235-06

Free and Bound PAHs in a Sediment Core from Nam Van Artificial Lake of Macao

HAO Yong-mei^{1,2}, LI Chun-lei³, LUO Xiao-jun², MAI Bixian², SHENG Guo-ying², FU Jia-mo²

(1. Shanghai Fisheries Research Institute, Shanghai Testing & Supervising Station on Aquatic Products Quality, Shanghai 200433, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: To study the post-depositional behaviors of organic pollutants in natural conditions, concentrations and distributions of free and bound PAHs in a sediment core from Nam Van artificial Lake of Macao were investigated. Result indicate that free PAHs are predominated by 4-ring, 6-ring, and 5-ring PAHs, with the mass percentages of 28.7% ~ 40.6%, 17.6% ~ 29.6%, and 13.2% ~ 28.2%, respectively, and for bound PAHs, the main components are 4-ring, 3-ring, and 2-ring ones, with mass percentages 42.3% ~ 55.8%, 20.2% ~ 35.8%, and 7.8% ~ 18.8%, respectively, which suggests that PAHs with low molecular weight are more prone to entering the micropores of sediment organic matters. Vertical profile of free PAHs concentrations in sediment core, to some degree, is correlated with the degree of regional economy development and the proceeding of environmental management. The concentrations of bound PAHs in the sediment core are controlled by the total PAHs mass input to the sediments and the structure (especially the polymerization) of sediment organic matter. The sediment burying favors the transformation of free form to bound form for PAH compounds.

Key words: sediment core; PAHs; free and bound; Macao

多环芳烃(PAHs)是一类广泛存在于环境中的持久性有机污染物^[1]. 沉积物是环境中 PAHs 的主要储集库. 理解沉积物中 PAHs 等疏水性有机污染物的键合形态对于评价其生物有效性、环境毒性和制定修复技术等至关重要. 研究者对实验室模拟条件下土壤/沉积物中自由态、化学键合态和物理束缚态有机污染物的形成机理^[2]及分析技术^[3]等方面已开展了大量的研究, 如 Richnow 等^[4]详细描述了多环芳烃在微生物酶的催化作用下, 与沉积有机质发生的各种化学键合作用. Northcott 和 Jones^[5]对¹⁴C标记的多环芳烃(菲、芘和苯并[a]芘)在灭菌土壤中的老化实验发现, 随着老化时间的增加, 土壤中可萃取(自由态)的多环芳烃的相对含量减小(如对

苯并[a]芘来说, 可萃取部分的相对比例从 10d 的 83.1% 降低至 525d 后的 60.3%). Weber 和 Huang^[6]研究了多环芳烃(¹⁴C-菲)在过氧化酶催化作用下, 通过酚类衍生物, 与腐殖物质发生的氧化耦合反应. 研究发现, 经过 5d 的反应时间, 大约有 19.2%的¹⁴C(菲)是以共价化学键的形式与基质结合, 但仍有 67.8%的¹⁴C(菲)是以物理吸附的形式滞留于基质的内部微孔中. 而对于自然条件下各种

收稿日期: 2005-01-28; 修订日期: 2005-03-18

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX3-SW-121); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415002); 国家自然科学基金项目(40272129); 广东省自然科学基金项目(010504)

作者简介: 郝永梅(1972~), 女, 硕士, 主要从事水产品及其渔业环境有机污染方面的研究.

* 通讯联系人, E-mail: chunleili@fudan.edu.cn

键合形态有机物质的研究,大部分的研究主要集中于沉积物中生物来源化合物如脂肪酸、脂肪醇、脂肪醛和甾醇类^[7-9],对毒害有机污染物的相关研究开展不多,Reddy 等^[10]曾对采自美国 Narragansett 湾的钻孔沉积物中的自由态和化学键合态的苯并三唑进行了研究, Schwarzbauert 等^[11]使用各种化学裂解技术分析德国柏林 Teltow 运河表层沉积物中的各种键合形态的 DDT 及其衍生物 DDE、DDD、DDA 和 DDMU 等。

本文通过对澳门南湾湖钻孔沉积物中的自由态和物理束缚态 PAHs 进行研究,认识其在自然沉积环境中自由态与束缚态之间的变化情况,为进一步认识有机污染物的生物地球化学行为提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 采样点区域背景及样品采集

珠江三角洲包括广州、珠海、深圳、香港和澳门几个重要城市,它是 1 个多河流汇集、多口门出海的河网型三角洲,包括西江、北江、东江和流溪河-珠江正干等 10 多条大、中、小河流,构成世界上最为复杂的水网系统^[12]。珠江三角洲地区属亚热带季风气候,夏季炎热多雨,以东南季风为主;冬季气候干燥,以东北季风为主。

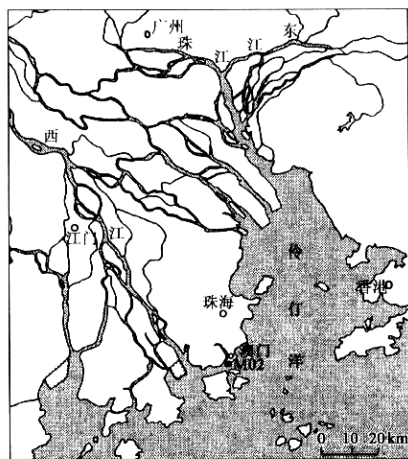


图 1 采样点区域位置及采样点(M02)位置

Fig.1 Regional site and sampling site (M02)

澳门位于珠江口西边,澳门沿海接受来自三角洲北部、东部和西部水系水体的注入,同时也接受来自本地的城市废水和地表径流,因此,澳门沿海沉积物在一定程度上成为来自上游和本地的各种疏水性污染物的聚集地^[13]。南环湾位于澳门半岛的南部。

80 年代末 90 年代初澳门市政府在南环湾实施“南湾填海工程”,使得南环湾圈闭成湖(又称南湾湖),并且分成南湾和西湾 2 个部分。本次样品于 2000-12 采自于南环湾的西湾,采样点经全球定位系统(GPS)定位为 N22°10'56", E113°32'03"(图 1)。采用无扰动沉积物的压力采样器钻取水下沉积物的柱芯样品,每 4cm 迅速切割后冷冻(-20℃)保存至分析。

1.2 试剂、标样及实验材料

16 种 PAHs 混合标样:萘(Nap)、苊(Acey)、二氢苊(Ace)、芴(Fl)、菲(Phe)、蒽(Ant)、芘(Pyr)、蒾(Chr)、荧蒽(Flu)、苯并[a]蒽(BaA)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)、茚并[1,2,3-c,d]芘(IcdP)、苯并[g,h,i]芘(BghiP)(以上标样购自 Ultra Scientific, Inc., North Kingstown, RI, U.S.A.); 晕苯(Cor)(购自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.); PAHs 的回收率指示物:5 种气代 PAHs(萘-d₁₀、二氢苊-d₁₀、菲-d₁₀、蒾-d₁₂、芘-d₁₂),购自 Ultra Scientific, Inc.; 内标:六甲基苯购自 Aldrich Chemical Company。

正己烷、二氯甲烷、丙酮等有机溶剂均为分析纯,使用前均经全玻系统二次蒸馏;甲醇、乙酸乙酯为色谱纯(购自 Tedia 公司);无水硫酸钠为分析纯,经二氯甲烷抽提后,在马弗炉中 450℃ 焙烤 6h;硅胶(80~100 目),使用前先经二氯甲烷/甲醇(体积比 1:1)索氏抽提 24h,后用二氯甲烷索氏抽提 48h。

实验过程中所用的玻璃器皿先经洗衣粉水洗涤,用自来水冲洗干净,再用一定配比的重铬酸钾和浓硫酸的混合溶液洗涤、反应过夜后分别用自来水和去离子水冲洗,烘箱中 120℃ 烘干,马弗炉中 450℃ 灼烧 4h 后取出备用,使用前用相应溶剂淋洗。

1.3 样品前处理

自由态 PAHs 是指吸附于颗粒物表面、用一种或几种有机溶剂就可将其提取出来的 PAHs,束缚态 PAHs 是指一部分 PAHs 以母体化合物的形式束缚于有机质(如大分子腐殖质)的孔隙中^[14-18],在不改变污染物本身或基质结构的条件下,用一般的有机溶剂是难以抽提出来的组分^[2],通过甲醇碱性水解(皂化反应),可以把腐殖物质本身的酯键打开,使束缚于微孔中的母体 PAHs 释放出来^[19]。以束缚态存在的 PAHs 其生物有效性、可降解能力及可迁移能力都大大降低。

本研究的样品前处理实验流程分为 2 部分,①

为沉积物样品的二氯甲烷和甲醇混合溶剂的索氏抽提液,用以分析以自由态存在的组分;②为索氏抽提后的残余物,用以分析以束缚态存在的组分。

对索氏抽提液的处理流程包括:①萃取:在抽提液中加入与甲醇同等体积的饱和盐水,用二氯甲烷(3次)萃取非极性和弱极性的组分;②浓缩及溶剂置换为正己烷;③分离和纯化:硅胶柱内径为10mm、下端配有聚四氟乙烯旋塞的石英玻璃柱作为层析柱,用正己烷湿法装柱.将样品全部转移至硅胶柱中,用40mL体积比为3:7的二氯甲烷/正己烷混合溶液淋洗 PAHs;④定容:将淋洗液旋蒸浓缩并最后定容为200 μ L,上仪器前加入一定量的内标物质。

对抽提残余物的处理流程包括:①甲醇碱性水解:抽提后的沉积物样品中加入一定体积的回收率指示物,再加入体积比为9:1共100mL的甲醇和KOH(2mol/L)混合溶液,80 $^{\circ}$ C水浴加热反应4h.反应结束后,待样品冷却,用4mol/L HCl将pH值调至3~4,方法参见文献[20,21].②20mL二氯甲烷超声抽提;③萃取:将烧瓶中样品过滤转移至分液漏斗,加水萃取,收集二氯甲烷提取液,②③重复2次操作;④分离和纯化:正己烷湿法装柱,用40mL体积比为3:7的二氯甲烷/正己烷混合溶液过9cm 5%脱活硅胶柱淋洗 PAHs;⑤定容:将淋洗液旋蒸浓缩并最后定容为200 μ L,上仪器前加入一定量的内标物质。

为了证实本次研究中束缚态组分是确实存在的,而不是自由态组分未被充分抽提后的剩余组分,实验过程中对样品进行了2次抽提(72h+48h).结果发现,第2次抽提液中只有微量的PAHs检出,而碱性水解后所释放出的PAHs远远高于第2次抽提出来的。

1.4 仪器检测

样品在HP5890GC/5972MSD上进行分析.毛细管色谱柱为DB-5(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m).GC-MSD条件:进样口温度290 $^{\circ}$ C,电子能量70eV,离子源为电子轰击源,电子倍增电压2200eV,载气为高纯氮气,载气流速1.20mL/min(30.3cm/s),柱头压68.9kPa,1 μ L无分流方式进样.程序升温:80 $^{\circ}$ C起温(保留5min),以3 $^{\circ}$ C/min的速率升至295 $^{\circ}$ C(保留40min).以单离子扫描(SIM)模式分11个时间段扫描并进行样品定性.本研究的目标化合物包括15种US EPA优控PAHs(不包括萘)和晕苯,参照相关方法和质量保证、质量控制进行

分析^[22,23].

1.5 质量保证和质量控制(QA/QC)

在分析过程中,增加QA/QC控制样品分析:方法空白、加标空白、样品平行样和标准参考物质(SRM-1941).QA/QC样品的整个分析流程与实际样品的分析流程相同.在样品提取前,向每个分析样品中加入回收率指示物标样,用于监测样品分析过程对目标化合物的影响。

PAHs各回收率指示物的回收率分别为:萘-d₁₀(50.3%~59.5%)、二氢苊-d₁₀(60.3%~89.5%)、菲-d₁₀(80.1%~96.4%)、蒽-d₁₂(85.2%~97.2%)、花-d₁₂(83.8%~102.6%),相对标准偏差分别为7.9%、10.5%、9.7%、7.9%、8.6%,方法检测限分别为0.2~2ng/g.各化合物的定量结果经回收率校正.目标化合物的回收率范围是55.7%~109.5%。

2 结果与讨论

本次所采的沉积柱样品显示出明显的2类沉积环境:中间(32~44cm)为全砂质层,其上、下均为泥

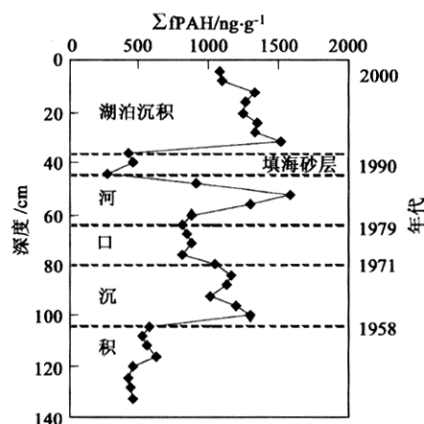


图2 澳门南环湾钻孔沉积物中自由态PAHs的垂直分布特征

Fig.2 Vertical profile of free PAHs in a sediment core from Nam Van artificial Lake

质或泥质夹薄层砂,其层理结构清晰、分层界线明显,说明沉积物沉积后无明显的扰动作用.全砂层为“南湾填海工程”中的填砂层,以其为界,向下(44~132cm)的沉积柱代表填海前的河口沉积环境,运用²¹⁰Pb法的稳恒初始放射性模式(CA模式)测定所得柱样的沉积年龄,平均沉积速率为1.87cm/a,因此指示了40年代初到80年代末的沉积输入过程.向上(0~32cm)的沉积柱代表填海后相对稳定的人工湖泊沉积环境,指示了90年代的沉积输入过程。

2.1 自由态 PAHs 的垂直变化特征

依据自由态 PAHs ($\sum fPAH$) 在沉积剖面中的不同变化特征, 将河口沉积分为 4 个沉积时间段(图 2): 1958 年以前(104cm 以下, 深度数值为样品的下层面深度, 下同) $\sum fPAH$ 的浓度范围为 435~634 ng/g (平均浓度 515 ng/g). 1958 年~1971 年(100~80cm) 的剖面中浓度远高于 1958 年以前的浓度并呈向上降低趋势, 浓度范围为 1 017~1 298 ng/g (平均浓度 1 140 ng/g), 在 60 年代初期(96~100cm) 处出现一高峰值(1 298 ng/g), 可能与大跃进时期的大肆砍伐树木、大炼钢铁及大规模土地改造有关, 这一结果与珠江广州河段的 Z-2 钻孔^[24] 的研究结果一致. 1971 年~1979 年(76~64cm) $\sum fPAH$ 在 814~874 ng/g (平均浓度 846 ng/g) 范围内存在微小的变化, 然而进入 80 年代以后(1979 年~1990 年), $\sum fPAH$ 迅速增大, 在 80 年代中后期(48~52cm) 达到本沉积剖面中的浓度最高值 1 581 ng/g, 这是由于这一时期中国大陆实行的改革开放政策使得珠江三角洲地区经济快速发展, 加之人口的急剧扩张, 导致污染物的排放量也随之迅速增高.

湖泊沉积时期 $\sum fPAH$ 随埋深的减少呈阶梯状递减趋势, 从 90 年代初期的初始值 1 527 ng/g 减小到 90 年代末的 1 082 ng/g, 这一时期的平均浓度为 1 281 ng/g. 南环湾圈闭之后, 阻断了珠三角陆源水体中的物质向南湾湖的输入, 同时填海砂层亦阻止了下层物质再悬浮向上层的输运. 尽管与河口沉积环境相比, 湖泊环境中的物质来源相对比较有限, 但是湖泊沉积物中存在的高浓度 PAHs, 说明进入 90 年代以后该地区受 PAHs 污染的程度在加重. 浓度的向上降低, 可能是由于从 90 年代中期开始澳门污水处理厂的建成和运行以及珠三角一些城市污水处理厂的建成提高了水体中 PAHs 的去除效率, 反映了环境治理的结果.

2.2 束缚态 PAHs 的垂直变化特征

2.2.1 束缚态 PAHs 浓度的垂直分布

在河口环境中, 束缚态 PAHs 的浓度总体上随埋藏深度的增加而增加, 浓度变化范围为 46.4~105.3 ng/g, 占 $\sum PAH$ 浓度(自由态与束缚态浓度之和)的 10% 左右, 如图 3(a). 在 1979 年到 80 年代中期(52~64cm) 束缚态浓度较高, 尤其是在 56~60cm 处达到 105.0 ng/g. 50 年代末到 70 年代末 $\sum bPAH$ 较低, 而在 1958 年以前的样品中

$\sum bPAH$ 随埋深均明显升高, 在 108~112cm 处出现最高束缚浓度值 105.3 ng/g.

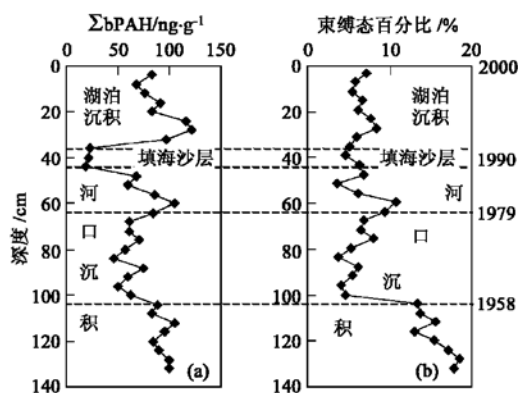


图 3 束缚态 PAHs 浓度(a)及束缚态百分比(b)的垂直分布

Fig. 3 Vertical profiles of concentration (a) and percentage (b) of bound PAHs

与河口环境相似, 湖泊环境中结合态多环芳烃的浓度总体上也随埋藏深度的增加而增加, 浓度变化范围为 67.6~121.0 ng/g. 最高值出现在湖泊沉积初期的 24~28cm 处, 最低值在湖泊沉积的次表层 4~8cm 处. 湖泊环境中结合态 PAHs 的平均浓度值是 91.9 ng/g, 高于河口环境中的平均值.

2.2.2 束缚态百分比的垂直变化特征

束缚态百分比是指束缚态 PAHs 浓度占 $\sum PAH$ 的百分比, 如图 3(b) 所示.

(1) 河口沉积环境 在河口沉积时期, 束缚态百分比的垂直变化曲线以 100cm (对应的年代是 1958 年) 的样品为界呈现明显不同变化: 从 100cm 处样品向上束缚态百分比小于 11% (变化范围 3.6%~10.7%, 平均 6.2%), 然而从 100cm 向下百分比迅速增大, 并随埋深的增加百分比不断增大, 变化范围在 13.0%~18.4% 之间(平均 15.4%). 以母体化合物的形式束缚于有机质(如腐殖质)的孔隙中的 PAHs, 随着有机质聚合程度的增加, 被束缚进入有机质中的 PAHs 的数量就会越多. 随着埋藏深度的增加, 沉积物中的有机质的聚合程度增大, 因此会出现随埋藏深度的增加束缚态百分比不断增大的趋势; 当然, 不同时期燃料结构的改变, 导致燃烧来源的聚合态有机质的结构不同, 从而也使得与 PAHs 的结合程度不同.

(2) 湖泊沉积环境 湖泊环境中束缚态百分比在 5.5%~8.3% 的小范围内发生变化(平均 6.7%), 尽管湖泊环境中的 $\sum bPAH$ 比河口沉积环

境中 1958 年以后的 Σ bPAH 数值要高,但是从束缚态百分比上来看,二者相差不大。

针对 PAHs 束缚态百分比在湖泊沉积环境和河流沉积环境中表现出的不同的垂直变化特征,推测其原因,可能是由于随着珠三角经济的发展,燃料结构从木材/煤的大量消耗转变到以燃油、燃气为主,导致燃烧来源的聚合态有机质的结构不同,包括有机质的芳构化程度、官能团的数量、有机质的组成等,从而使得与 PAHs 的结合程度不同。

2.3 沉积物中不同环数单体 PAHs 的结合特征

在整个沉积剖面中自由态 PAHs 的各单体化合物从萘到晕苯均有不同浓度的检出。不同环数自由态 PAH 的浓度变化情况见图 4(a)。

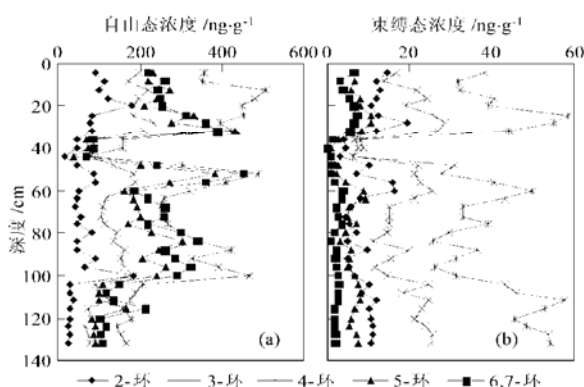


图 4 不同环数自由态与束缚态 PAHs 浓度的垂直分布特征

Fig. 4 Comparison of vertical profiles of free and bound congener-specific PAHs

无论是在河口沉积环境的各个沉积时期还是在湖泊沉积时期,不同环数的分布情况均是以 4 环 (Flu、Pyr、BaA、Chr) 5 环 (BbF、BkF、BaP) 和 6,7 环 (IcdP、DahA、BghiP、Cor) 为主,其中 4 环浓度最高,浓度范围 142~506 ng/g,其质量百分贡献为 28.7%~40.6%;其次为 6,7 环(浓度范围 103~450 ng/g,质量百分贡献 17.6%~29.6%);以 2 环 (Acey、Fl) 浓度为最低,浓度范围 23~181 ng/g,质量百分贡献 4.4%~14.1%。由于本研究的束缚态 PAHs 是以母体形式被束缚(圈闭、包裹)于有机质的孔隙中,对比图 4(a)与图 4(b)可以看出,具有不同环数的 PAHs 单体,其束缚能力是不同的。

无论是在河口环境还是在湖泊环境,束缚态 PAH 都是以 2 环、3 环和 4 环为主,以 4 环浓度为最高,其次为 3 环浓度。它们的浓度变化范围分别是 4.8~19.7 ng/g (平均 10.2 ng/g)、11.3~28.7 ng/g (平均 20.4 ng/g) 和 25.8~58.7 ng/g (平均

40.7 ng/g),其质量百分贡献范围分别为 7.8%~18.8%、20.2%~35.8% 及 42.3%~55.8%。而尽管 5 环、6 环和 7 环 PAHs 各自有着较高的自由态浓度,但是其束缚态浓度却相当低。5 环的浓度范围是 2.2~10.7 ng/g (平均 6.6 ng/g),其质量百分贡献范围 3.8%~11.0%;6,7 环的浓度范围是 0.9~7.4 ng/g (平均 3.2 ng/g),其质量百分贡献是 0.9%~7.4%,7 环(晕苯)在大部分样品的束缚态组分中已检测不到,在各化合物总浓度中 < 2%。

从图 4(b) 可以看出,在河口环境中各种 PAHs 的束缚态浓度在 1958 年(96~100 cm 向下)以前和 1979 年以后(64~68 cm 向上)都表现出较高值。这种情况与前面所讨论的各环数化合物自由态浓度在这 2 个时间段的表现不同,因此推断,1979 年以后高的束缚态浓度一方面可能与高的 PAHs 的物质输入量有关,另一方面也可能是由于这一时期来源的有机质更容易与 PAHs 发生结合;1958 年以前高的束缚态浓度可能并不是源于物质输入量,而是由沉积有机质决定的,随埋藏深度的增加,埋藏时间的延长,使得有机质的聚合程度加强,被束缚于其中的 PAHs 就越多,而且自由态相对于束缚态更容易发生上下左右的运移。同时低环数化合物(2-、3-、4-环)比高环数化合物(5-、6-、7-环)的束缚浓度更高,质量百分贡献也更大,这说明低环数较高环数更容易被有机质束缚,似乎进一步说明了这种物理性吸附机制的可能性——低环数单体与高环数单体相比,其分子结构简单,分子体积较小,更容易进入到有机质的孔隙中。同时在低环数中的 2 环、3 环低于 4 环的结合能力,可能是因为 2-、3 环既容易被结合进入孔隙中,但是同时又相对比较容易地被释放出来。高环数化合物由于其分子体积较大使其不容易进入孔隙而更偏向于以自由态形式存在于沉积物中。

3 结论

(1) 澳门南环湾钻孔沉积物中自由态 PAHs 以 4 环、5 环和 6,7 环为主,在束缚态中以 2-、3-、4 环为主,表明低分子量母体较高分子量母体更容易进入有机质的微孔中。大部分样品中有 5%~10% 的 PAHs 以束缚态形式存在,并且随埋深有增加趋势。

(2) 束缚态浓度的高低一方面与物质输入量的多少有关,另一方面与沉积有机质的类型有关。随着沉积埋藏时间的延长有利于各化合物从自由态向束缚态转变。同时,有不同分子结构的各个化合物之间的束缚能力也存在差异:具有高环数结构的 PAHs

与低环数的相比,它们不易于进入沉积物的有机质微孔中,而更偏向于以自由态形式存在,同时高环数中包括着 BaP、DahA 等强致癌性的化合物,因此它们在沉积物中所具有的迁移能力及生物可利用能力将比低环数更强、对环境及生物体的污染影响将更为久远。

参考文献:

- [1] 王连生,孔令仁,韩朔葵. 致癌有机物[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993. 1~ 41.
- [2] Geva B, Jones K V, Semple K T, *et al.* Nonextractable pesticide residues in soil[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 139A~ 144A.
- [3] Northcott G, Jones K. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment[J]. *Environmental Pollution*, 2000, **108**: 19~ 43.
- [4] Richnow H, Seifert R, Hefter J, *et al.* Metabolites of *xenobiotica* and mineral oil constituents linked to macromolecular organic matter in polluted environment[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, **22**: 671~ 681.
- [5] Northcott G, Jones K. Partitioning, extractability and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**: 1103~ 1110.
- [6] Weber W, Huang Q. Inclusion of persistent organic pollutants in humification processes: direct chemical incorporation of phenanthrene via oxidative coupling[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 4221~ 4227.
- [7] Van Vleet E, Fossato V, Sherwin M, *et al.* Distribution of coprostanol, petroleum hydrocarbons, and chlorinated hydrocarbons in sediments from canals and coastal waters of Venice, Italy[J]. *Organic Geochemistry*, 1988, **13**: 757~ 763.
- [8] Prah F, de Lange G, Scholten S, *et al.* Post-depositional stability of long-chain alkenones under contrasting redox conditions[J]. *Nature*, 1989, **341**: 434~ 437.
- [9] Lajat M, Salot A, Schimmelmarmann A. Free and bound lipids in recent (1835~ 1987) sediments from Santa Barbara Basin[J]. *Org. Geochem.*, 1990, **16**: 793~ 803.
- [10] Reddy C, Quinn J, King J. Free and bound benzotriazoles in marine and freshwater sediments[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**: 973~ 979.
- [11] Schwarzbauert J, Ricking M, Littke R. DDT-related compounds bound to the nonextractable particulate matter in sediments of the Teltow Canal, Germany[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 488~ 495.
- [12] 林瑞芬, 闵育顺, 卫本勤, 等. 珠江口沉积柱状样²¹⁰Pb 法年龄测定结果及其地球化学意义[J]. *地球化学*, 1998, **27**: 401~ 411.
- [13] Mai B X, Qi S H H, Zeng E Y, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region of Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 4855~ 4863.
- [14] Nam K, Kim J J. Role of loosely bound humic substances and humin in the bioavailability phenanthrene aged in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2002, **118**: 427~ 433.
- [15] Luthy R G, Aiken G R, Brusseu M L, *et al.* Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbents[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**: 3341~ 3347.
- [16] Xing B S, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy polyvinylchloride and soil organic matter[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**: 792~ 799.
- [17] Nam K, Alexander M. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**: 71~ 74.
- [18] Guthrie E A, Bortiatynski J M, Van Heemst J, *et al.* Determination of [¹³C] pyrene sequestration in sediment microcosms using flash pyrolysis-GC-MS and ¹³C NMR[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**: 119~ 125.
- [19] Richnow H H, Seifert R, Hefter J, *et al.* Organic pollutants associated with macromolecular soil organic matter: Mode of binding[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, **26**: 745~ 758.
- [20] Jeng W L, Huh C A, Chen C L. Alkanol and sterol degradation in a sediment core from continental slope off southwestern Taiwan[J]. *Chemosphere*, 1997, **35**(11): 2515~ 2523.
- [21] Jeng W L, Huh C A. Comparative study of sterols in shelf and slope sediments off northeastern Taiwan[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, **16**: 95~ 108.
- [22] 麦碧娴, 林峥, 张干, 等. 珠江三角洲地区河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究——PAHs 和有机氯农药的分布特征[J]. *环境科学学报*, 2000, **20**(20): 192~ 197.
- [23] 林峥, 麦碧娴, 张干, 等. 沉积物中 PAHs 和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J]. *环境化学*, 1999, **18**(2): 115~ 121.
- [24] 麦碧娴, 盛国英, 林峥, 等. 珠江正干钻孔中烃类污染物的高分辨沉积记录[J]. *科学通报(增刊)*, 2000, **45**: 2790~ 2796.