

厦门西港及闽江口表层沉积物中多环芳烃和有机氯污染物的含量及分布

袁东星¹,杨东宁¹,陈 猛¹,许鹏翔¹,钱耀荣²,王建林² (1. 厦门大学环境科学研究
中心,厦门大学海洋环境科学国家教育部重点实验室,厦门 361005;2. GERG,Texas A & M University,833 Graham Rd.,
College Station,TX77845,USA)

摘要:参考美国 EPA 标准方法对厦门西港和闽江口的表层沉积物样品中持续性有机污染物 PAHs、PCBs、和 DDTs 的含量及分布进行分析和考察,并对若干污染特征及成因进行探讨.结果表明,厦门西港沉积物样品中总 PAHs 含量(ng/g(干重))较闽江口海域为高,其中厦门样品测值范围是 425.3 - 1522.4,大多高于 1000,推断主要来源于石油类污染;闽江口为 316.8 - 1260.7,大多低于 1000,化石燃料燃烧可能是其主要来源. PCBs 和 DDT 的分析结果表明,PCBs 并非两海域的主要污染物,其含量(ng/g(干重))测值范围是厦门西港 9.72 - 33.72,闽江口 8.71 - 30.55;DDT 类含量测值(ng/g(干重))厦门西港高于闽江口,范围分别为 8.61 - 73.70 和 6.17 - 30.70(河口高值站位为 63.88),空间分布呈近岸高于远岸趋势.同时表明,在厦门海域表层沉积物中 DDD 是主要降解产物,而在闽江口 DDE 为主要降解产物.

关键词:厦门西港;闽江口;表层沉积物;多环芳烃;多氯联苯;有机氯农药

Concentrations and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and organo-chlorides in surface sediment of Xiamen Western Harbour and Minjiang Estuary

YUAN Dongxing, YANG Dongning, CHEN Meng, XU Pengxiang, QIAN Yaorong, WANG Jianlin (1. Environmental Sciences Research Center, Research Lab of SEDC of Marine Environment, Xiamen University, Xiamen 361005; 2. GERG, Texas A & M University, 833 Graham Rd., College Station, TX77845, USA)

Abstract: The U. S. EPA analytical methods were employed to examine surface sediment concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organo-chlorides (PCBs and DDTs) in Xiamen Western Harbour (XM), in June, 1999, and Min River Estuary (MJ) in Oct., 1996. The spatial distribution and main possible sources of these pollutants were discussed. The ranges of PAHs concentration (ng/g(DW)) are 425 - 1520, with most values higher than 1000 in XM samples, and 315 - 1260, with most values lower than 1000 in MJ samples respectively. The main possible sources of sediment PAHs were identified as petroleum pollutants for Xiamen Western Harbour, and fossil fuel combustion products by river input for Minjiang Estuary, respectively. Sediment PCBs were found not the main pollutants in the study areas, with concentrations(ng/g(DW)) ranging from 9.72 to 33.72, and from 8.71 to 30.55, in XM samples and MJ samples, respectively. Concentrations (ng/g(DW)) of sediment DDT and its degraded compounds show the trend of decreasing off the shore, while ranging from 20 to 70, and 6 to 30, in XM samples and MJ samples, respectively. Meaningful information also displays that the main degradation products are DDD in XM samples and DDE in MJ samples. As for the general results, the disadvantage of hydrodynamics, industrial and municipal wastewater discharge, and harbour activities are inferred as the main aspects of the factors affecting pollution in Xiamen Western Harbour, comparing with those in Minjiang Estuary, which is significantly affected by Minjiang River input. Measures for pollution prevention thus should be taken differently in the two areas.

Key words: Xiamen Western Harbour, Minjiang Estuary, surface sediment samples, PAHs, PCBs, DDTs

收稿日期:1999-12-28;修订日期:2000-03-20

作者简介:袁东星(1956—),女,教授(博导) Email:yuandx@jingxian.xmu.edu.cn

1 前言

我国近岸海域,尤其是主要河口、港湾及城市毗邻海域,除石油污染及富营养化等问题普遍较严重^[1,2]外,诸如多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)以及有机氯农药 DDT 等持续性有机污染物的污染问题亦日渐突出.这些污染物持久性强,易于在沉积物及生物体中积累,对近岸海域生态系统及人群健康危害极大,而目前我国近岸海域监测工作中除对水体或沉积物中的 DD Ts 或 PCBs 进行选择性的监测外,其它尚未纳入例行监测工作计划^[3].

厦门海域(包括九龙江口)及闽江口海域是福建省受污染较重的近岸重点海域,其中毒害性有机污染物在沉积物中的含量已不容忽视^[4,5].本研究考察了厦门西港及闽江口表层沉积物中 PAHs、PCBs、和 DD Ts 的含量及分布,并对若干污染特征及成因进行探讨.

2 样品采集及测定

2.1 采样站位及时期

采样站位如图 1(a,b)所示.厦门港设 12 个采样站位,样品采集于 1999 年 6 月,其中 XM21a 和 XM21b 为在站位 XM21 处相距 20 m 采集的 2 份样品. XJ 样品采集于 1996 年 3 月.闽江口设 8 个采样站位,样品采集于 1996 年 10 月,MM 为 1996 年 3 月在 MJ8 站位采集的样品.

采样站位分布特点是,厦门西港站位 XM17 接近海水养殖区,站位 XM19、XM20、XM18、XM21 和 XM22 位于港区中心,靠近码头和工业区,其中 XM21 临近新建的海沧跨海大桥,且距厦门市 员当湖污水处理厂较近.站位 XM25、XM26 和 XJ 位于九龙江入海口,其中 XM26 靠近嵩屿火电厂煤码头. XM24 位于海水与淡水混合区. XM27 接近外海,附近有一码头. XM28 位于厦大浴场外侧.闽江口 MJ1、MJ2 及 MJ3 为沿岸站位,站位 MJ6 正处于闽江入海口,站位 MJ5、MJ8、MJ R1 和 MJ R2 离岸较远.

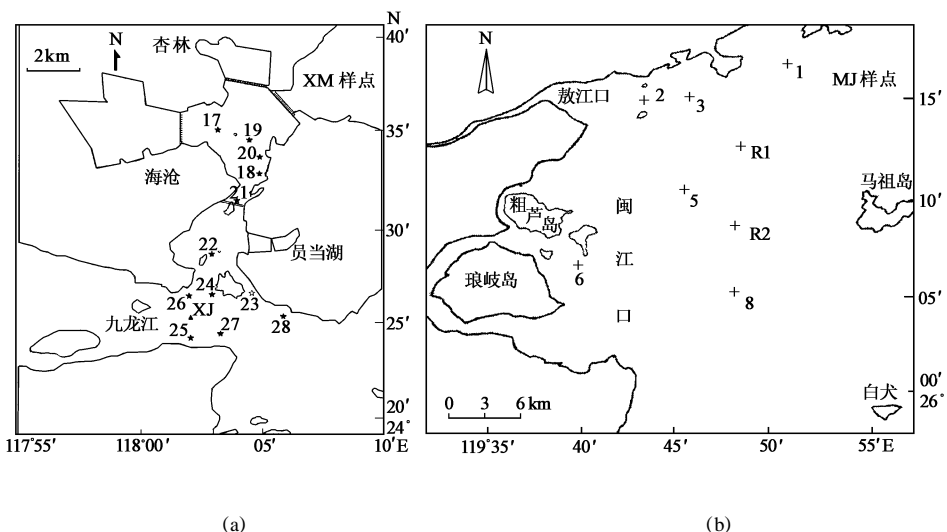


图 1 采样站位图(a 厦门西港(XM), b 闽江口(MJ))

Fig. 1 Sampling locations (a: Xiamen Western Harbour (XM), b: Minjiang Estuary (MJ))

2.2 样品采集、保存及预处理

用抓泥器采集表层沉积物,采样后 24h 内开始进行冷冻干燥,然后保存于冰箱中.分析时将冻干样研磨后,连同标准参考样品和质控样品,分别加入替代化合物(surrogate),以索氏提取法用二氯甲烷萃取 24h;经浓缩-净化-再浓缩处理后,加入内标化合物.方法参照美国 EPA 的相应方法^[6].

2.3 样品测试方法

PAHs 的仪器分析采用 HP 6890/5973 GC-MS,选择离子模式;PCBs 和 DDTs 的仪器分析采用 HP 5890 GC-ECD.分析方法参照美国 EPA 的相应方法^[6].其中 PAHs 的方法检测限(MDL)为 0.2—2.2 ng/g(干重),因 PAH 化合物的不同而略有不同;同理,PCBs 和 DDTs 的方法检测限分别为 0.22—0.13 和 0.01—0.05 ng/g(干重).

3 结果与讨论

样品分析结果列于表 1 中.

表 1 厦门西港及闽江口表层沉积物中几种有机污染物的含量(ng/g(DW))

Table 1 Concentrations of some organic pollutants in surface sediment samples of Xiamen Western Harbour and Minjiang Estuary

站位	样品性状	总 PAHs	总亲体 PAHs	总 PCBs	总 DDTs	
厦门西港	XM17	泥质	1045.6	475.30	33.72	36.88
	XM18	泥质	1268.6	582.59	24.72	57.16
	XM19	泥质	1306.6	613.52	32.97	48.28
	XM20	泥质	1522.4	641.38	30.58	70.65
	XM21a	泥质含砂	1038.7	486.74	26.62	63.69
	XM21b	泥质含砂	1168.8	441.27	26.31	57.07
	XM22	粉砂质泥	1046.5	498.84	31.07	68.09
	XM24	泥质	1307.2	610.37	33.59	73.70
	XM25	泥质	425.3	195.55	9.42	8.61
	XM26	泥质	884.8	396.93	15.70	34.39
	XM27	泥质	1514.5	675.44	27.01	34.09
	XM28	泥质	718.0	294.63	23.62	23.27
XJ	粉砂质泥	515.1	247.91	10.87	10.68	
闽江口	MJ1	泥质	563.7	302.86	8.71	11.91
	MJ2	粉砂质泥	316.8	174.96	30.55	6.17
	MJ3	泥质	535.7	289.83	16.77	10.58
	MJ5	泥质	582.6	342.18	14.11	14.57
	MJ6	泥质含砂	1260.7	817.40	22.78	63.88
	MJ8	粉砂	737.1	475.77	14.44	22.95
	MJR1	泥质	570.8	310.81	15.72	10.98
	MJR2	泥质	1017.3	634.28	15.94	30.70
	MM	粉砂质泥	922.1	586.83	8.82	22.89

* 低于检测限;N. D.:未检出

3.1 PAHs

3.1.1 总 PAHs 含量 由表 1 可见,厦门西港沉积物样品中总 PAHs 含量普遍较闽江口海域为高.厦门样品测值范围是 425.3—1522.4 ng/g(干重),大多高于 1000 ng/g(干重);总 PAHs 含量低于 1000 ng/g(干重)的站位 XM25, XM26, XM28 和 XJ 较为靠近外海,站位 XM27 虽靠近外海,但 PAH 含量较高,疑受临近码头和船舶锚地的影响.闽江口样品中总 PAHs 含量范围是 316.8—1260.7 ng/g(干重),大多低于 1000 ng/g(干重);含量最高的是 MJ6,该采样站位正

处于闽江入海口,且临近居住较稠密地区,故其总 PAHs 等污染物含量均较高. 站位 MJR2 和 MJ8(MM) 虽距岸较远,但因受闽江径流所携污染物的影响,其总 PAH 含量亦较高. 可见河流输入沉降是该区沉积物中污染物的主要来源.

PAHs 是厦门西港最重要的污染物之一,有研究^[4,5]用 GC-FID 法检测到厦门西港表层沉积物和 21—38 cm 长的柱状样中总 PAHs 含量分别为 2900—61000 和 1070—5960 ng/g (干重)比本研究结果较高,可能与其采用火焰离子化检测器(FID)而非 MS 检测器有关.

3.1.2 PAH 组成及比例 由于烷基化 PAHs 及低分子量(LMW) PAHs 主要来源于石油及其产品,尤其是精炼油产品,基本是由烷基化 PAHs 及低分子量(LMW) PAHs 组成;而矿物燃料燃烧及工业活动等焦化过程是非烷基化 PAHs(即所谓亲体 PAHs)及高分子量(HMW) PAHs 的主要来源. 因此,可将烷基化与非烷基化 PAHs 的比率(alkylated/ non-alkylated PAHs)及低分子量与高分子量 PAHs 的比率(LMW/ HMW PAHs)作为考察 PAHs 来源的指标.

图 2 所示为表层沉积物中 PAHs 的组成及比例,厦门西港和闽江口两类样品特征可明显区别. 同时,样品 XI 及 MM 采集时间虽不同于各自所属组内其它样品,他们的组成比例仍表现出各自所属区域样品组相应的特征. 与闽江口样品相比,厦门样品中 PAHs 具有较高的烷基化与非烷基化比值和 LMW/ HMW 值,其中两海域样品中烷基化与非烷基化 PAHs 的比值以 1 为界线可明显区分. 有理由推断厦门表层沉积物样品中 PAHs 的主要来源为港口运作、船舶排污、工业废水及市政污水排放所输入的石油类物质,当然,位于九龙江入海口的嵩屿电厂(60 万 kW)对本区 PAHs 含量及分布特征的影响亦不容忽视. 厦门市于 90 年代初即以燃气代替居民燃煤,而在闽江口地区燃煤和燃油仍较普遍,且在闽江距入海口约 15 km 处座落着华能火电厂(70 万 kW),故其样品中烷基化与非烷基化比值和 LMW/ HMW 值相对较低,可见矿物燃料的不完全燃烧及陆源污染物输入是该海域 PAHs 的主要来源. 另外,大气中悬浮颗粒及气溶胶的吸附及沉降,也是海域 PAHs 的来源之一^[7],在研究中应予以注意.

3.2 总 PCBs 和总 DDTs

3.2.1 总 PCBs 和总 DDTs 含量及分布 表 1 列出总 PCBs 和总 DDTs (DDT 及其相关化合物)的分析结果. 所有样品中总 PCBs 含量均低于 34 ng/g (干重),事实上,福建地区与 PCBs 有关的工业污染源较少,可认为所研究海域受 PCBs 污染较轻,但也不容忽视. 本研究对有机氯农药 DDT 及相关物质进行了较深入的分析. DDT 于六七十年代在我国得到广泛使用,1982 年被禁止生产,但流落民间的 DDT 仍被局部使用. 表 1 数据显示,厦门西港表层沉积物样品中总 DDTs 含量显著 ($= 0.016$) 高于闽江口样品. 含量分布特征是厦门西港港区高于外港,可见厦门西港主要受沿岸工农业废水和城乡生活污水影响. 闽江口沉积物中总 DDTs 含量呈近岸高于远岸趋势,说明河流携带陆源氯代烃类化合物入海后直接受近岸潮流场控制,在近岸海域迁移沉积,形成河口高值区(MJ6),这与 DDTs 和 PCBs 的憎水性及悬浮物颗粒吸附有关^[8]. 另外,水动力搅动沉积物中污染物再悬浮和迁移沉积也是造成上述含量分布趋势的原因之一^[9,10,11].

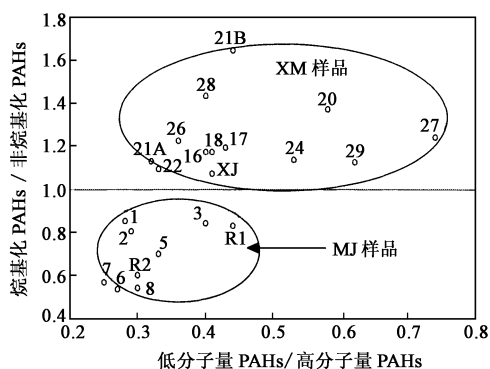


图 2 PAHs 中烷基化/非烷基化值与 LMW/ HMW 值的比较

Fig. 2 Alkylated/ non-alkylated ratio and LMW/ HMW ratio of PAHs in XM and MJ samples

我国尚无海洋表层沉积物中 DDTs 和 PCBs 污染评价标准. 表 2 简单比较了本研究所得厦门西港和闽江口表层沉积物与我国其它近岸表层沉积物中 PCBs 和 DDT 及其降解产物的含量水平. 可见本研究测得总 DDTs 与总 PCBs 含量结果较其它研究结果为高. 但尚无充足理由认为厦门西港污染程度自 1993 年来有所加重.

表 2 厦门西港和闽江口与我国其它近岸表层沉积物中 PCBs 和 DDTs 及其降解产物的含量水平比较

Table 2 PCBs and DDTs concentrations in surface sediment samples of Xiamen Western Harbour, Minjiang Estuary, and other coastal areas

海域	年份	总 DDT 含量, ng/g (干重)		总 PCBs 含量, ng/g (干重)		文献
		范围	均值	范围	均值	
厦门西港	1999	8.61—73.70	45.1	9.72—33.72	25.09	本研究
闽江口	1996	6.17—30.70 (异常值 63.88)	16.34	8.71—30.55	16.43	
厦门西港	1993	4.45—17.4 (异常值 311)	9.27	0.05—7.24	1.74	Hong, 1995, [4]
Victoria 港, 香港	1992	1.38—30.3 (异常值 56 和 97)	11.98	3.2—27 (异常值 38 和 81)	10.41	
厦门港		4.7—15	24	-	-	陈淑美, 1986, [12]
大连湾	1996	2.12—72.30	21.75	1.02—153.13	19.10	李洪, 1998, [8]
锦州湾	1996	0.97—154.87	23.88	0.60—32.56	5.84	
世界海洋近岸		< 0.1—44		0.2—400		Fowler, 1990, [13]

3.2.2 DDT 及其降解产物 图 3(a) 给出样品中 DDT 及其降解产物的含量水平及变化范围. 图 3(b) 是对样品中 DDT/DDD 值及 DDD/DDE 值比较的示意图, 这两个比率可作为 DDT 降解程度及降解模式的指示. 高的 DDT/DDD 值标志较多新鲜 DDT 存在的可能性, 而高 DDD/DDE 值表示 DDD 为主要降解产物. 厦门样品 DDT/DDD 值较低而 DDD/DDE 值较高, 即 DDD 是主要降解产物. 相反地, 闽江口样品中 DDE 为主要降解产物. 这种比率的差异说明 DDT 在两地区降解途径有别. 同样, 样品 XJ 及 MM 中 DDT 的降解行为与各自组内其它样品一致. 样品 MJ6 中总 DDT 含量为闽江口样品组中最高, 甚至与厦门组样品比较亦为最高, 主要是闽江

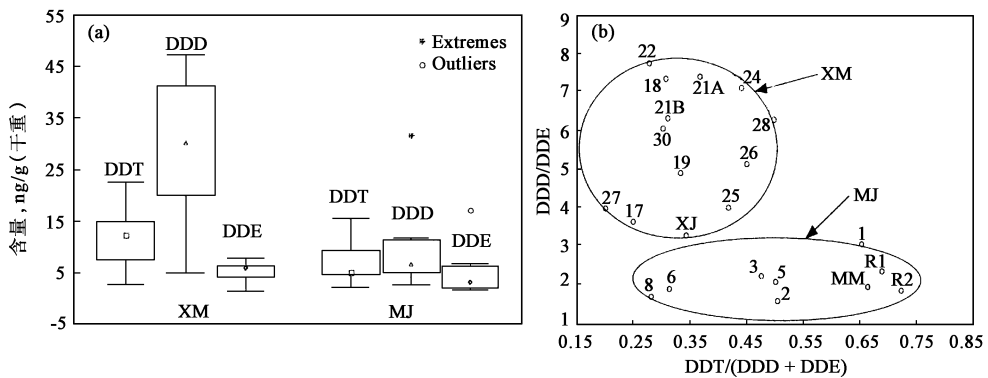


图 3 厦门西港及闽江口表层沉积物中 DDT 及其降解产物的含量(a) 及比例特征(b)

Fig. 3 Concentrations (a) and ratios (b) of DDT, DDD, and DDE in XM and MJ samples

水所携 DDT 因其憎水性在近岸潮流场控制下沉降所致. 不过, 其降解模式仍与闽江口组其它样品一致. DDT 的降解模式与其总含量无关.

4 结论

厦门西港受船舶航行、工业废水及生活污水影响较大, 且为半封闭港湾, 水交换条件较差, 其表层沉积物中污染物含量较高. 其中 PAHs 主要来源于石油类污染. DDT 的主要降解产物为 DDD. 闽江口海域较开阔, 且工业及人口密度较低, 其表层沉积物中毒害性有机污染物的总体水平低于厦门西港. 矿物燃料燃烧及陆源输入可能是该区域 PAHs 的主要来源. DDE 是 DDT 降解的主要产物.

近岸海域环境污染问题较严重, 其影响因素相当复杂, 应适当调整近岸环境监测的内容, 并鼓励开展对毒害性有机污染物监测及其它具有前瞻性的研究监测工作, 为环境管理提供科学依据. 就本工作研究的区域而言, 厦门海域应重视开展 PAHs 污染的研究、监测及管理, 并继续加强陆源污染物排海的控制; 闽江口海域的环境问题则需追溯到整个闽江流域, 进行流域-海域一体化的监测和管理.

致谢: 本研究的实验室测试工作在美国德克萨斯农工大学 GERG 实验室完成. 闽江口沉积物样品由徐立博士和王新红博士提供.

参考文献:

- [1] 马英, 李宗品, 张福春. 加强近岸海域环境监测保证海洋经济持续发展[J]. 海洋环境科学, 1996, 15(2): 57—61
- [2] 韦兴平, 臧凡. 对我国海洋环境监测工作的若干建议[J]. 海洋环境科学, 1996, 15(3): 64—70
- [3] 国家海洋局监测服务司. 中国海洋环境测十五年[M]. 北京: 海洋出版社, 1994. 150—154
- [4] Hong H, Xu L, Zhang L, *et al.* Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbors[J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, 31(4-12): 229—236
- [5] 王新红, 徐立, 陈伟琪, 等. 厦门西港沉积物中多环芳烃的垂直分布特征与污染追踪[J]. 中国环境科学, 1997, 17(1): 19—22
- [6] US-EPA. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/ Chemical Methods (SW-846), Update, January 1995[Z]. On CD-ROM Version 2.0. Method 3540C for Soxhlet Extraction, Method 8100 for PAHs test, Method 8082 for PCBs test, and Method 8081A for DDTs test
- [7] 赵云英, 马永安. 天然环境中多环芳烃的迁移转化及其对生态环境的影响[J]. 海洋环境科学, 1998, 17(2): 68—72
- [8] 李洪, 付宇众, 周传光, 等. 大连湾和锦州湾表层沉积物中有机氯农药和多氯联苯的分布特征[J]. 海洋环境科学, 1998, 17(2): 73—76
- [9] 蔡福龙, 林志峰, 陈英, 等. 热带海洋环境中 BHC 和 DDT 的行为特征研究() [J]. 海洋环境科学, 1997, 16(2): 9—14;
- [10] 蔡福龙, 林志峰, 陈英, 等. 热带海洋环境中 BHC 和 DDT 的行为特征研究() [J]. 海洋环境科学, 1998, 17(2): 1—7
- [11] Zeng E Y, Venkatesan M I. Dispersion of sediment DDTs in the coastal ocean off southern California[J]. Science of the Total Environment, 1999, 229(3): 195—208
- [12] 陈淑美, 林志峰, 林敏基. 厦门港湾表层沉积物 BHC 和 DDT 含量分布[J]. 台湾海峡, 1986, 5(1): 32—37
- [13] Fowler W Scott. Critical Review of selected heavy metal and chlorinated hydrocarbon concentrations in the marine environment[J]. Mar Environ Res, 1990, 29(1): 1—64