

闽江口持久性有机污染物——多氯联苯的研究

张祖麟^{1,2}, 洪华生², 余刚¹ (1. 清华大学持久性有机污染物研究中心, 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 海洋环境科学教育部重点实验室, 厦门大学环境科学研究中心, 厦门 361005)

摘要: 对闽江口水、间隙水与沉积物中的 21 种多氯联苯的进行调查研究, 结果表明, 闽江口水中多氯联苯的含量范围是 0.20—2.47 $\mu\text{g/L}$, 间隙水中的含量为 3.19—10.85 $\mu\text{g/L}$, 沉积物(干重): 15.13—57.93 $\mu\text{g/kg}$ 。与其他河口、海域相比, 闽江口的多氯联苯污染水平相对较为严重; 间隙水的污染物浓度普遍要比其上覆水的浓度要高, 而沉积物中的浓度比间隙水、表层水要高。水体中的多氯联苯主要部分为含 3—6 氯多氯联苯, 多氯联苯的主要组分间的正相关性表明其具有相似、稳定的来源特征并且在环境中行为相关; 对该河口的污染水平进行了初步的评价, 其水质多氯联苯超过 USEPA 的标准, 沉积物方面也部分超过参考评价标准。

关键词: 闽江口; 持久性有机污染物; 水; 沉积物; 多氯联苯

Preliminary study on persistent organic pollutants (POPs)——PCBs in multi-phase matrices in Minjiang River Estuary

ZHANG Zulin^{1,2}, HONG Huasheng², YU Gang¹ (1. Tsinghua POPs Research Center, Dept of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084; 2. Key Lab of Marine Environmental Science of Ministry of Education, Environmental Science Research Centre, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract: The contents of 21 PCBs in water, porewater and surface sediments from Minjiang River Estuary were analyzed by GC-ECD, and confirmed by GC-MSD. The range of PCBs was 0.204—2.47 $\mu\text{g/L}$ at water, 3.19—10.85 $\mu\text{g/L}$ at porewater, and 15.13—57.93 $\mu\text{g/kg}$ at sediments. Compared with the results of other estuaries and gulfs, it showed that the pollution of PCBs was some serious. The concentration difference in surface water, middle water, bottom water, porewater and sediments, due to the higher affinity of these hydrophobic compound for sedimentary phase than to water and a potential flux of pollutants from sediments to overlying water. The three to six chlorine PCBs were predominate in all water, porewater and sediment samples. At the same time, it was found that the positive relationship among the PCBs congeners (PCB52, PCB28 and PCB101), which indicated that the pollutants came from a same and stable source, and the behaviors of the pollutants were related.

Keywords: Minjiang River Estuary; persistent organic pollutant; water; sediment; PCB

闽江是福建省最大的河流, 自竹歧以下(距海 95 km)属于河口段, 近年来随着经济的发展, 该河口段的生态环境遭受到不同程度的污染。有机污染物之一的多氯联苯因其结构稳定、难以降解以及本身对生态环境所具有的毒性效应, 2001 年 5 月被列入联合国环境规划署 12 种持久性有机污染物(POPs)的控制名单, 对于其在生态环境中的分布、迁移转化以及对生态环境的影响, 近年来国内外的研究不少, 而闽江口多介质环境中, 多氯联苯的研究至今为止还是空白^[1], 本文利用 GC-ECD 和 GC-MSD 对闽江口 9 个站位的表层水、5 个站位的间隙水、以及 2 个纵剖

收稿日期: 2002-01-19; 修订日期: 2002-03-21

基金项目: 海洋环境科学教育部重点实验室开放基金与教育部 1998 年重点基金联合资助

作者简介: 张祖麟(1975—), 男, 博士

面的表、中、底层水和 6 个站位的沉积物等多介质环境中的 21 种多氯联苯进行了首次全面的测定, 填补了闽江口多介质环境多组分多氯联苯研究的空白. 探讨了多氯联苯在水环境中的含量与各组分的分布、行为与归宿, 与其他河口或海湾的多氯联苯的污染水平进行了比较, 并对部分多氯联苯的沾污水平作了初步的评价.

1 实验方法与设备

1999 年 11 月, 采集了闽江口(如图 1)9 个站位的表层水样, 其中 2 个站位的表、中、底层水以及 6 个站位的沉积物样品. 采表、中、底层水是用自制采水器采得, 沉积物用抓斗式采泥器采集, 间隙水是沉积物样品在冷冻离心机 4°C 的条件下以 3000 r/min 的转速获得. 浑浊的水样用玻璃纤维滤膜(450°C 灼烧 2 h)过滤. 所有的水样都用固相萃取来预处理^[2,3]. 乙酸乙酯洗脱, 高纯 N_2 浓缩至 $100\ \mu\text{L}$ 进样. 沉积物用二氯甲烷:正己烷=1:1(V/V)超声萃取, 氮气浓缩后过硅胶柱净化, 二氯甲烷:正己烷(V/V)为 3:7 洗脱, 高纯 N_2 浓缩至 $100\ \mu\text{L}$ 进样. GC-ECD 进行定量分析多氯联苯, GC-MSD 定性确认. 方法的回收率、检测限、相对标准偏差详见文献^[2,3].

仪器设置参数: HP5890 II 气相色谱仪, ECD 检测器; 色谱柱: $30\text{ m}\times 0.22\text{ mm}\times 0.25\ \mu\text{m}$, HP-5 毛细管柱; 初始炉温: 60°C (稳定 1 min), 进样口温度 250°C , 检测器 B 温度 300°C ; 程序升温: $60-140^{\circ}\text{C}$, $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $140-230^{\circ}\text{C}$, $1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $230-260^{\circ}\text{C}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 恒温 10 min. 载气: 高纯氮; 进样量: HP7673 自动进样器无分流进样 $1\ \mu\text{L}$; 运行时间 108 min; 数据采集与处理使用: HP3365 化学工作站^[2,3].

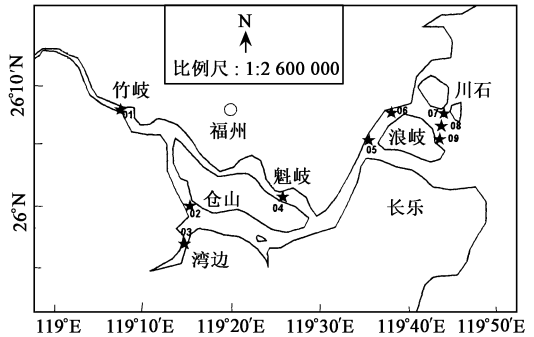


图 1 闽江口采样站位图

Fig. 1 Sampling station at Minjiang river estuary

2 结果与讨论

2.1 多介质环境中多氯联苯的含量、组分特征

闽江口表层水中总多氯联苯的含量范围(表 1)为 $0.204-2.473\ \mu\text{g/L}$, 均值为 $0.985\ \mu\text{g/L}$. 与九龙江口^[4]、珠江口^[4]、莱茵河^[5]、密执安湖^[5]、哈得逊河^[5]等水体中的污染水平相当或者略微偏高, 而远高于北太平洋 Midway Atoll^[6]、西班牙的 Alicante 沿岸^[7]和武汉东湖^[5].

间隙水中多氯联苯的含量为 $3.19-10.86\ \mu\text{g/L}$, 均值为 $6.37\ \mu\text{g/L}$; 沉积物中多氯联苯的含量范围是 $15.13-57.93\ \mu\text{g/kg}$, 平均 $34.49\ \mu\text{g/kg}$; 间隙水中的多氯联苯的含量普遍比表层($0.483-2.47\ \mu\text{g/L}$)、中层($0.204-0.252\ \mu\text{g/L}$)、底层($0.635-1.28\ \mu\text{g/L}$)水高(如图 2), 而沉积物中的($15.13-57.93\ \mu\text{g/kg}$, 干重, 以下讨论到的沉积物, 无特别说明都是干重表示)又比所有水体中的高, 这可能是由于有机污染物在水体中倾向于吸附在沉积物颗粒上; 而从其中两个站位的表层($0.596-0.782\ \mu\text{g/L}$)、中层($0.204-0.252\ \mu\text{g/L}$)、底层($0.635-1.28\ \mu\text{g/L}$)水的研究结果看, 表层与底层水中的含量相对接近, 而中层水的含量明显较低, 这可能是由于: 表层水的多氯联苯受大气输入的影响, 而底层水, 多氯联苯则可能通过再悬浮有从沉积物向上迁移的趋势^[2].

闽江口沉积物多氯联苯的污染水平与世界其他海域、河流的沉积物中多氯联苯进行比较(如表 1), 如广州珠江段^[13]、早期闽江口^[14]、长江($3.0-9.5\ \mu\text{g/kg}$)^[1]、香港^[15]、越南沿岸^[1]、珠

江三角洲^[16]、印度 Mandovi 河口^[17]、台湾 Keelung 河^[17]、大连湾^[18]与锦州湾^[18]以及厦门港^[9]等表层沉积物中 PCBs 的含量,发现本研究闽江口多氯联苯的总体污染水平居中。

表1 闽江口水(W)、间隙水(PW)、沉积物(Sed)中总多氯联苯(PCBs)的含量
以及与其他区域水、沉积物中 PCBs 含量的比较

Table 1 Concentration of total PCBs in Minjiang River Estuary and comparison with other

闽江口站点	W01	W02	W03	W04	W05-0	W05-8	W05-10	W06-0			
PCBs, $\mu\text{g/L}$	0.483	1.87	2.47	1.04	0.782	0.252	1.28	0.596			
闽江口站点	W06-5	W06-10	W07	W08	W09	—	范围(W)	水平均值			
PCBs, $\mu\text{g/L}$	0.204	0.635	1.09	1.59	0.49	—	0.204—2.47	0.985			
闽江口站点	PW02	PW04	PW05	PW06	PW07	—	范围(PW)	间隙水平均值			
PCBs, $\mu\text{g/L}$	3.19	10.86	5.41	6.83	5.58	—	3.19—10.86	6.37			
闽江口站点	Sed02	Sed03	Sed04	Sed05	Sed06	Sed07	范围(Sed)	沉积物平均值			
PCBs, $\mu\text{g/kg}$	57.93	21.09	46.84	33.84	15.14	32.08	15.14—57.93	34.49			
其他水体	九龙江口 ^[4]	珠江口 ^[4]	莱茵河 ^[5]	密执安湖 ^[5]	哈得逊河 ^[5]	北太平洋 ^[6]	西班牙 ^[7]	武汉东湖 ^[5]			
PCBs, $\mu\text{g/L}$	0.032—0.169	0.033—1.064	0.10—0.50	0.10—0.45	0.53	0.009—0.063	<0.11	0.0027			
其他沉积物	广州珠江段 ^[13]	闽江口早期 ^[14]	长江 ^[1]	香港 ^[15]	越南 ^[11]	珠江三角洲 ^[16]	印度 ^[7]	台湾 ^[17]	大连湾 ^[18]	锦州湾 ^[18]	厦门港 ^[9]
PCBs, $\mu\text{g/kg}$	12.88—65.31	5.9—13.1	3.0—9.5	0.5—97.5	0.47—28.1	0.18—1.82	170	230	1.02—153	0.598—32.56	nd—0.32

对各站位的各组分含量进行分析表明:3—6氯的多氯联苯平均含量在表层水、间隙水和沉积物中分别均占总多氯联苯的83.5%、90.0%和82.4%。主要由于我国排入环境中的多氯联苯以3—6氯为主要组成,占总多氯联苯产量的80%所致^[8]。

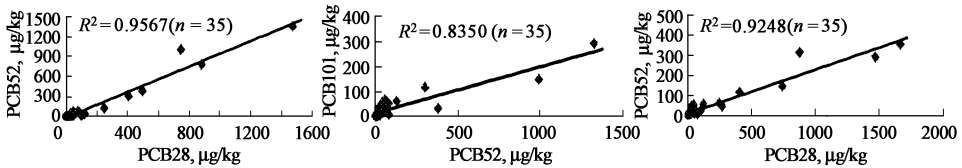


图2 多氯联苯组分间的相关性

Fig. 2 The correlation among individual components of PCBs

2.2 多氯联苯组分间的相关性

有机污染物组分间的关系分析可以对其来源及行为进行一定的推测^[10, 11],即组分间的明显的正相关性表明各组分在环境中行为特征的相似以及其来源的稳定性。本文结合同时测定的闽江口两岸土壤、植物体中多氯联苯的数据发现(如图2),闽江口各环境介质主要多氯联苯组分间呈现明显的正相关性($R^2=0.84-0.96$),说明环境中的多氯联苯来源趋于稳定,同时在环境中的重新分布(通过化学、生物降解及其迁移扩散途径)的行为过程具有明显的相似特征。

2.3 水体中多氯联苯的评价

我国在水体方面尚未有多氯联苯的国家标准,而根据美国 EPA 的评价标准,PCBs 在水中的允许浓度为 $0.014 \mu\text{g/L}$,闽江口的表层水水质在多氯联苯($0.204-2.473 \mu\text{g/L}$)方面,超过了该标准($<0.014 \mu\text{g/L}$)。徐恒振等^[12]提出沉积物中多氯联苯的参考评价标准为 $20 \mu\text{g/kg}$,闽江口沉积物中的 PCBs 为 ($15.13-57.93 \mu\text{g/kg}$),部分已超过该标准。

3 结论

(1) 闽江口表层水中总多氯联苯的含量范围是 $0.204-2.473 \mu\text{g/L}$,间隙水中多氯联苯的含

量为 3.19—10.85 $\mu\text{g/L}$, 沉积物中的为 15.13—57.93 $\mu\text{g/kg}$, 与其他河口、海域相比, 污染水平偏高。(2)表、中、底层、间隙水中以及沉积物中多氯联苯浓度的差别, 是由于多氯联苯倾向于吸附在沉积物颗粒上, 通过再悬浮等途径污染物具有从沉积物向其上覆水迁移的趋势, 而表层水的多氯联苯则可能受大气输入的影响。(3)闽江口多氯联苯的组分特征: 其多氯联苯的主成分为含 3—6 氯的多氯联苯, 在各介质中的平均含量都在 80% 以上。(4)闽江口多氯联苯各组分间的正相关性表明该类污染物在环境中的来源趋于稳定, 并且在环境中具有一定的、相关的迁移转化模式。(5)闽江口的水质在多氯联苯方面严重超过美国 EPA 的标准, 沉积物的污染也部分超过了参考的评价标准, 应该引起有关部门的足够重视。

致谢 本研究样品的采集过程得到王新红、叶海辉、林建清、刘占飞、丁原红、王淑红等的帮助, 在此表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] Wu Y, Zhang J, Zhou Q. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 105: 143—150
- [2] Zhou J, Hong H, Zhang Z, et al. Multiphase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China[J]. *Water Research*, 2000, 34(7): 2132—2150
- [3] 张祖麟, 陈伟琪, 哈里德, 等. 九龙江口水体中有机氯农药分布特征及归宿的初步研究[J]. *环境科学*, 2001, 22(3): 150—155
- [4] 张祖麟. 河口流域有机农药污染物的环境行为及其风险影响评价[D]. (学位论文)厦门大学, 2001
- [5] 习志群, 储少岗, 徐晓白, 等. 东湖水体中多氯联苯的研究[J]. *海洋与湖沼*, 1998, 29(4): 436—440
- [6] Bruce H, et al. Distribution patterns of polychlorinated biphenyl congeners in water, sediment and biota from midway atoll (North Pacific Ocean) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1996, 34(7): 548—563
- [7] Daniel P, Francisco R, Domingo Z. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in marine sediments and seawater along the coast of Alicante, Spain[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1992, 24(9): 441—446
- [8] 周明耀. 环境有机污染与致癌物质[M]. 成都: 四川大学出版社, 1992
- [9] 张祖麟, 洪华生, 哈里德, 等. 厦门西港表层沉积物中有机氯化合物的污染特征及变化趋势[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(6): 731—735
- [10] Iwata H, Tanabe S, Ueda K, et al. Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the Lake Baikal Region, Russia[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29: 792—801
- [11] Nhan D, Carvalho F, Am N, et al. Chlorinated pesticides and PCBs in sediments and molluscs from freshwater canals in the Hanoi region[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 112: 311—320
- [12] 徐恒振, 周传光, 马永安, 等. 中国近海近岸海域沉积物环境质量[J]. *交通环保*, 2000, 21(3): 16—18, 46
- [13] 聂湘平, 蓝崇玉, 栾天罡, 等. 珠江广州段水体、沉积物及底栖生物中的多氯联苯[J]. *中国环境科学*, 2001, 21(5): 417—421
- [14] 胡明辉, 杨逸萍, 张经. 闽江口的地球化学研究[A]. 中国主要河口的生物地球化学[C]. 北京: 海洋出版社, 1996, 241
- [15] Richardson B, Zheng G. Chlorinated hydrocarbon contaminants in Hong Kong surficial sediments[J]. *Chemosphere*, 1999, 39(6): 913—923
- [16] Hong H, Chen W, Xu L, et al. Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 39(1—12): 376—382
- [17] Iwata H, Tanabe S, Skakai N, et al. Geographical distributions of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania and their implications for global redistribution from lower latitudes[J]. *Environmental Pollution*, 1994a, 85: 15—33
- [18] 李洪, 傅宇众, 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