

福建近岸表层海水中阴离子表面活性剂和 PCB 的污染*

闫景明, 吴水平, 王新红, 洪华生

(厦门大学海洋与环境学院, 近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 用亚甲蓝分光光度法和 GC/ECD 法分别对福建近岸表层海水中的阴离子表面活性剂和 PCBs 进行了分析, 初步探讨了表层海水中这两类污染物的来源。表层海水中阴离子表面活性剂浓度范围为 0.04~1.987 mg/L, 较高浓度值站点主要位于九龙江口、闽江口和湄洲湾海域。PCBs 的浓度在 3.9~367.1 ng/L 之间, 整体上近岸站点浓度值比离岸站点高, 中北部浓度值比南部高。与其他地区的研究结果及海水水质标准进行比较, 福建沿海表层海水中阴离子表面活性剂和 PCB 的污染都较为严重。

关键词: 阴离子表面活性剂; 多氯联苯; 表层海水; 来源

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 100726336(2009)06206204

Pollution of anionic surfactant and PCB in coastal surface seawater of Fujian Province

YAN Jingming WU Shuping WANG Xinrong HONG Huasheng

(College of Oceanography and Environmental Science, State Key Lab of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The anionic surfactant and PCB in the coastal surface seawater of Fujian province were analyzed by methylene blue spectrophotometric method and GC/ECD, respectively. The concentrations of methylene blue active substance (MBAS) in the surface seawater ranged from 0.04 to 1.987 mg/L with the highest value found at the pipe outlet near Xiamen University. The elevated concentrations of MBAS were observed in Jiulongjiang Minjiang Estuary and Meizhou Bay, possibly due to the discharge of sewage. The concentrations of total PCBs (dissolved plus particulate phase) ranged from 3.9 to 367.1 ng/L in the surface seawater and increased concentrations were observed from offshore to inshore and from south to north. The pollution of anionic surfactants and PCBs in the coastal surface seawater of Fujian Province is a serious problem comparing with other values reported and US and Canada seawater quality criteria.

Key words anionic surfactant; PCB; surface seawater; source

家庭和工业中使用最广泛的一类阴离子表面活性剂是直链烷基苯磺酸盐 (LAS, linear alkylbenzene sulfonate)。污水处理厂通过物理、化学和生物降解等手段从理论上可以清除污水中 80%、98% 和 2% 的 LAS^[1-3], 但生活和工业污水排放中仍存有大量未处理的 LAS。这些 LAS 直接排放进入河流及海洋当中, 已经成为水体环境污染的一个重要来源。发展中国家随着经济的发展及人民卫生需求的提高, 对阴离子表面活性剂的市场需求呈逐渐增加的趋势, 由此带来的环境问题也日益严重^[4]。另外, 阴离子表面活性剂和很多天然有机物质可以在水体表层富集

而形成一层有机薄膜^[5,6], 这层有机薄膜的存在能有效降低水气界面张力, 造成额外的水气迁移屏障, 同时也能改变水面的水动力学, 形成光滑的水面, 使由涡流引起的到达水面的污染物迁移量减少, 作为一个缓冲系统影响着持久性有机污染物 (POPs) 在海洋大气之间的通量交换^[7]。多氯联苯 (PCB) 是环境中广泛存在的一类持久性有机污染物, 具有很强的脂溶性, 可通过食物链产生生物放大作用, 当累积到一定程度时, 就会对人体健康和生态系统产生负面影响。PCB 的低剂量长时间暴露能影响生殖和免疫系统, 使发育受阻和导致癌症。已有研究表明,

* 收稿日期: 2007211216 修订日期: 2008202224

基金项目: 中国博士后科学基金 (20060390186); 国家自然科学基金项目 (40603020)

作者简介: 闫景明 (1983), 男, 甘肃天水市人, 硕士研究生, 主要从事环境地球化学方面的研究。

近岸水体环境中的 PCB 除河流输入外, 通过大气干湿沉降方式输入的量在一定情况下接近甚至大于河流的输入量。因为近岸海域中的阴离子表面活性剂主要来源于河流和城市排污的输入, 所以根据表层海水中阴离子表面活性剂及 PCB 污染浓度的相互关系, 可以在一定程度上追踪海水中 PCB 的来源(河流输入、大气沉降和沉积物再释放)。本研究旨在调查福建沿海表层海水中阴离子表面活性剂和 PCB 的污染状况, 同时对其来源及生态影响进行初步探讨。

1 材料与方 法

于 2006 年 4 月用不锈钢桶采集福建近岸表层海水样品, 共 34 个, 采样点位置分布见表 1 和图 1。海水过 0.7 μm 玻璃纤维滤膜(GF/F, Whatman), 取 100 mL 过滤后的海水, 添加几滴氯仿, 冷藏保存(4 $^{\circ}\text{C}$)用于阴离子表面活

性剂分析。水样带回实验室后, 加入阳离子染色剂亚甲基蓝, 用 25 mL 氯仿分三次萃取甲基蓝与阴离子表面活性剂反应生成的离子缔合物甲基蓝活性物质(MBAS, methylene blue active substances), 最后用 NaH_2PO_4 作洗涤剂去除非离子表面活性剂和无机盐类的干扰。以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作标准, 氯仿作空白校正, 用 1 cm 光程的比色皿在 652 nm 处测量吸光值(HP8453 UV2V 分光光度计), 以 SDBS 的表观浓度表征阴离子表面活性剂, 测量结果以 mg/L 表示。取 1~2 L 过滤后的表层海水, 加入四氯间二甲苯作回收率指示物, 过 ENVI C18 固相萃取柱(500 mg/3 mL, 分别用 5 mL 甲醇和去离子水活化 SPE 小柱), 流速控制在 6 mL/min, 富集水体中的溶解态 PCB, 固相萃取结束后, 用 10 mL 乙酸乙酯淋洗, 无水 Na_2SO_4 去除残留的水分, 溶剂转化为正己烷, 高纯 N_2 浓缩后待上机检测。

表 1 采样点位置分布

Tab 1 Sampling site and location

| 辖区 | 战位编号 | 测点位置 | 辖区 | 战位编号 | 测点位置 | 辖区 | 战位编号 | 测点位置 |
|-----|-------|--------|-----|--------|--------|-----|--------|--------|
| 宁德 | F3 | 晴川湾 | 福州 | F23 | 长乐东部海区 | 厦门 | F49 | 厦门二担以东 |
| | F4 | 宁德东部海区 | | F24 | 平潭岛东 | | F63 | 金门岛东 |
| | F5 | 福宁湾 | 莆田 | F28 | 南日十八列岛 | | F64 | 金门岛南 |
| F12 | 三都澳口外 | F29 | | 平海湾 | F66 | | 厦门西港 | |
| 福州 | F14 | 北茭 | 泉州 | F33 | 湄洲湾外湾 | | F67 | 厦门大学白城 |
| | F15 | 定海湾 | | F34 | 湄洲岛东海区 | | F68 | 厦门东海域 |
| | F16 | 连江东部海区 | F36 | 崇武南 | 漳州 | | F55 | 漳州东部海区 |
| | F17 | 闽江口川石岛 | F41 | 泉州东部海区 | | | F61 | 东山岛东海区 |
| | F18 | 闽江口梅花东 | F43 | 晋江柯任东 | | F65 | 漳浦县东海区 | |
| | F19 | 闽江口外 | F45 | 晋江围头湾 | | | | |
| | F20 | 沙尾澳 | F48 | 金门岛南 | | | | |

用 HP5890 GC/ECD 进行 PCB 的定性定量分析(HP25 毛细管交联柱 60 m @ 0.32 mm @ 0.25 μm ; 升温程序, 初温 80 $^{\circ}\text{C}$, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$, 再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 最后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保留 2 min; 进样口温度 240 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 325 $^{\circ}\text{C}$, 1 L/L 无分流进样, N_2 作载气), 共分析了 28 个 PCB 同系物(AccuStandard WHO/NIST/NOAA Congener list)。色谱分析前加入适量内标 PCB30 和 PCB204 进行体积校准和定量。测量结果经空白和回收率校正后以 ng/L 的形式给出。

2 结果与讨论

2.1 表层海水中阴离子表面活性剂的污染

福建沿海表层海水中阴离子表面活性剂的浓度范围在 0.034~1.987 mg/L 之间, 其中有 62% 的测量值超出了国家规定的二级海水水质标准(0.1 mg/L), 此数值也是水体无脊椎动物对 LAS 的敏感阈值^[8](表 2)。绝大部分海域的阴离子表面活性剂都明显超出了胶州湾和密西西比河的污染程度。较高的浓度值发现于靠近闽江、九龙江口及湄洲湾海域(图 1a), 在厦大白城海域的排污口附近检测出阴离子表面活性剂的最高浓度为 1.987 mg/L;

反之, 在远离城市排污的近岸海域, 海水中阴离子表面活性剂的浓度普遍低于 0.1 mg/L, 说明近岸海域表层海水中的阴离子表面活性剂主要来自于河流及城市排污。Terara L 等人根据北海浮游生物群落中 LAS 的调查数据, 根据生态风险评估的方法, 给出了 LAS 的半致死浓度(LC₅₀)、无观测效应浓度(NOEC, no observed effect concentrations)和预测无效应浓度(PNEC, predicted no effect concentrations)分别为 4.3 mg/L, 0.33 mg/L 和 0.031 mg/L^[9]。北海海湾及海洋环境中 LAS 的预测浓度比 PNEC 值低 3 到 30 多倍, 因此认为北海浮游生物对 LAS 的暴露风险是很低的^[9]。以上述数据作参考, 福建近岸河口和海湾表层海水样品中的阴离子表面活性剂的浓度比 PNEC 值高出 0.3~16.6 倍(平均值为 4.6), 且有相当一部分站点浓度超过了 NOEC 值(占 21%), 说明福建近岸表层海水都受到了阴离子表面活性剂的污染, 对当地的浮游生物存在一定的风险。海水中低浓度阴离子表面活性剂 LAS 的存在, 也可以增加浮游生物对其它污染物的吸收^[8]。LAS 在影响水体复氧速度的同时, 还会在海水微表层富集, 影响 PCB 等半挥发性有机污染物的海气交换^[7]。

表 2 不同研究区域水体中阴离子表面活性剂 (或 LAS) 的浓度及海水水质标准

Tab 2 Concentrations and seawater quality criteria of anionic surfactants or LAS in seawater

| 研究区域 | c/mg# L ²¹ | 文献 | 研究区域 | c/mg# L ²¹ | 文献 |
|------------|-----------------------|------|----------|-----------------------|------|
| 密西西比河* | 0.02~0.1 | [10] | 福建近岸海域 | 0.034~1.987 | 本研究 |
| 无脊椎动物敏感阈值* | 0.10 | [8] | 一级海水水质标准 | 0.03 | [12] |
| 胶州湾 | 0.005~0.122 | [11] | 二级海水水质标准 | 0.10 | [12] |

* 测量值为 C₁₀~C₁₄ LAS 的浓度总和

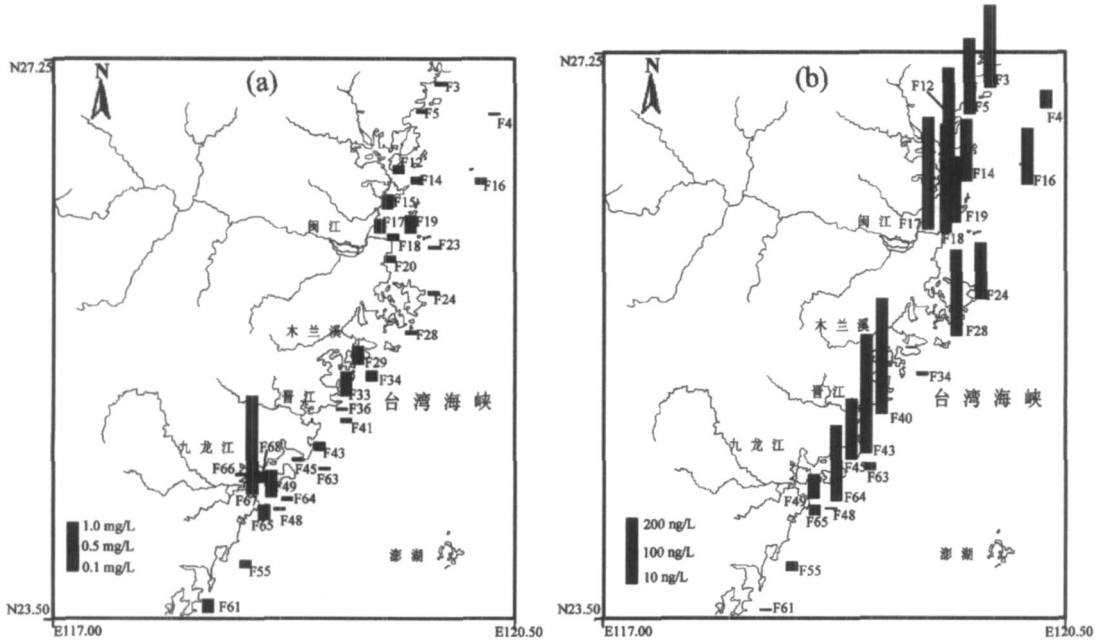


图 1 L 福建近岸表层海水中阴离子表面活性剂 (a) 和 PCB (b) 的空间分布

Fig 1 Distribution of anionic surfactant (a) and PCB (b) in coastal surface seawater

2.2 表层海水中 PCB 的分布特征

福建沿海表层海水中溶解态 PCB 的总浓度在 3.9~367.1 ng/L 之间, 平均值 ± 标准偏差为 (169.0 ± 130.4) ng/L。从分布区域上看, 离岸远的采样点海水中 PCB 浓度比靠近陆地的值低, 中北部的宁德、福州、莆田及泉州近岸表层海水中 PCB 的污染比南部东山一带严重, 相差在两个数量级以上 (图 1b), 造成这种差异的原因可能是由于福建中北部近岸海域水体中有更多的 PCB 来源输入 (工业及生活排污), 也可能是底泥沉积物在河口、海湾的水动力作用下再悬浮释放的结果 [13, 14]。进一步分析发现, 表层海水中溶解态 PCB 的浓度值与阴离子表面活性剂及海水盐度值之间没有明显的相关关系存在 (图 2), 说明表层海水中 PCB 来源的复杂性, 为河流输入、大气沉降和沉积物的再悬浮释放共同作用的结果。

因不同文献对 PCB 化合物定量采用的标准不同, 难以对不同研究区域水体中 PCB 的总量进行比较。本研究共分析了 28 个 PCB 异构体, 但只选取其中的 6 个环境样品中常见的 PCB 异构体的浓度值与其它相关研究结果进行比较 (表 3)。表层海水中 6 个 PCB 异构体的浓度范围在 0.84~101.34 ng/L 之间, 平均值为 46.21 ng/L, 中位值为 53.24 ng/L, 远大于威尼斯泻湖和西地中海近岸的污染水平, 低于 1999 年闽江口和大亚湾的报道值, 处于

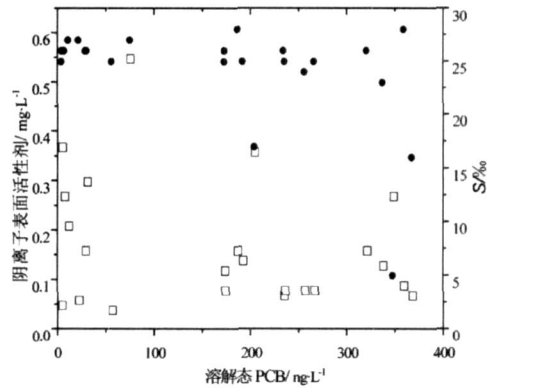


图 2 溶解态 PCB 与阴离子表面活性剂 (t) 及盐度 (p) 之间的关系

Fig 2 Relationship between dissolved phase PCB and anionic surfactant and salinity in surface seawater

九龙江口的 1999 年监测结果的范围内。中国目前还没有海水水质的 PCB 指导标准, 但与美国和加拿大保护海洋水生生物允许的最大 PCB 浓度值相比较, 80% 以上的站点的 PCB 浓度值都超过了海水水质的指导值 (表 3), 最高浓度超过美国 EPA 标准 30 ng/L 的 11 倍。以上分析表明, 福建近岸表层海水中 PCB 的污染有降低趋势, 但对海洋水生生物及其消费者 (人类) 的风险仍然存在。

表 3 不同研究区域水体中 6 种 PCB 的污染水平及水质标准*

Tab 3 Concentrations of 6 PCB congeners and water quality criteria

| 研究区域 | c/mg# L ²¹ | 文献 | 研究区域 | c/mg# L ²¹ | 文献 |
|--------|-----------------------|------|---------------|-----------------------|------|
| 威尼斯湖 | 0.15~0.18 | [15] | 大亚湾 | 31.8~1269.3 | [19] |
| 西地中海近岸 | 0.06 | [16] | US EPA 环境水质标准 | 30 | [20] |
| 闽江口 | 392.76 | [17] | CWQG 水质标准 | 10 | [21] |
| 九龙江口 | 0.1~250.38 | [18] | 福建沿海 | 0.84~101.34 | 本研究 |

3 结 论

福建近岸表层海水中阴离子表面活性剂和 PCB 的污染都比较严重, 绝大部分站点的监测的阴离子表面活性剂的浓度都大于 0.1 mg/L, 环境中常见的六种 PCB 的总浓度都大于 30 ng/L, 且都超过了保护海洋水生生物的允许值, 对水生生物及其消费者都存在较高的风险。表层海水中阴离子表面活性剂主要由工业和生活排污输入, 在河口区具有较高浓度; 而 PCB 的污染水平受河流输入、大气沉降及底泥再悬浮等因素的影响, 来源分析更显复杂。需要定点及长期监测水体、底泥及大气环境中的 PCB 异构体的分布, 才能确定近海海洋环境中 PCB 的归趋及其潜在的生态风险。

参考文献:

[1] BERNAJ L, FERRER J, MORENO A, et al. The fate of LAS in the environment [J]. *Tenside Surf Det* 1989, 26: 1012107.

[2] RAPAPORT R A, ECKHOFF W S. Monitoring linear alkyl benzene sulfonate in the environment 197321986 [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1990, 9: 124521257.

[3] WOLTERNG DM, LARSON R J, HOPPING W D, et al. The environmental fate and effects of detergents [J]. *Tenside Surf Det* 1987, 24: 2862296

[4] KARSA D R. Coming clean: the world market for surfactants [J]. *Chemistry & Industry* 1998, 17: 6852691.

[5] 孙红文, 黄国兰, 金朝晖, 等. 有机污染物在水体表面微层的富集行为 [J]. *环境科学*, 1999, 20(4): 47250

[6] GESAMP. The sea surface microlayer: Land its role in global change [R]. Geneva WMO Reports and Studies No. 59. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution, 1995.

[7] SCHWARZENBACH R P, GSCHWEND P M, MBODEN D M. *Environmental Organic Chemistry* 2nd Ed [Z]. Hoboken: John Wiley and Sons, 2003.

[8] ABEL P D. Toxicity of synthetic detergents to fish and aquatic in-

vertebrates [J]. *Journal of Fish Biology* 1974, 6(3): 2792298

[9] TERARA A, CARR G, WEBB S, et al. Marine risk assessment: Linear alkylbenzenesulfonates (LAS) in the North Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42: 6352642

[10] TABOR C F, BARBER I L B. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in the Mississippi River [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30: 1612171

[11] 李 玉, 俞志明, 宋秀贤, 等. 胶州湾海水中阴离子表面活性剂的含量与分布 [J]. *海洋与湖沼*, 36(3): 2842288

[12] GB 309721997, 海水水质标准 [S].

[13] ZHOU J L, HONG H S, ZHANG Z L, et al. Multiphase distribution of organic micropollutants in Xiamen harbour, China [J]. *Water Research* 2000, 34(7): 213222150

[14] 张祖麟, 洪华生, 余 刚. 闽江口持久性有机污染物 - 多氯联苯的研究 [J]. *环境科学学报*, 2002, 22(6): 7882791.

[15] MORET J, GAMBARO A, PIAZZA R, et al. Determination of polychlorobiphenyl congeners (PCBs) in the surface water of the Venice lagoon [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2005, 50: 1672174.

[16] BAYONA JM, FERNANDEZ P, PORTE C, et al. Partitioning of urban wastewater organic microcontaminants among coastal compartments [J]. *Chemosphere* 1991, 23: 3132326.

[17] ZHANG Z L, HONG H S, ZHOU J L, et al. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from the Jiang River Estuary, Southeast China [J]. *Chemosphere* 2003, 52: 142321430.

[18] 张祖麟, 陈玮琪, 哈里德, 等. 九龙江水体中多氯联苯的研究 [J]. *云南环境科学*, 2000, 19(增): 1242127

[19] 丘耀文, 周俊良, MASKAOU I K, 等. 大亚湾海域多氯联苯及有机氯农药研究 [J]. *海洋环境科学*, 2002, 21(1): 46251

[20] US Environmental Protection Agency. Ambient Water Quality Criteria for PCBs. U.S. EPA, Criteria and Standards Division [Z]. Washington, DC: LEPA2440/52802068, 1980.

[21] CCME (Canadian Council of Environmental Ministers). Appendix V: Canadian Water Quality Guideline recommended guidelines [Z]. Canada: CCME, April 1991.