

海河与渤海湾沉积物中 PCBs 和 OCPs 的分布特征

王 泰, 黄 俊, 余 刚

(清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘 要: 环境中的持久性有机污染物会对人类和生态系统造成严重危害。为了了解其在典型区域内的分布状况, 采用气相色谱法对海河与渤海湾沉积物样品中的多氯联苯(PCBs)和有机氯农药(OCPs)进行了分析测定。结果表明, 研究区域内 PCBs、六六六和滴滴涕的含量(干重)分别为 $0.34 \sim 81 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, $0.09 \sim 150 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, $0.18 \sim 4100 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与国内外类似区域的研究相比, 海河沉积物中 PCBs 和 OCPs 污染情况比较严重, 渤海湾则处于一般水平。污染物的可能来源有两个: 一是来自上游河流的输入, 二是来自河口附近的化工生产。

关键词: 多氯联苯; 有机氯农药; 沉积物; 源解析

中图分类号: X 592

文献标识码: A

文章编号: 1000-0054(2008)09-1458-04

Distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediments of the Haihe River and Bohai Bay

WANG Tai, HUANG Jun, YU Gang

(Department of Environmental Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Persistent organic pollutants in the environment are very harmful to humans and the ecosystem. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment samples taken from the Haihe River and Bohai Bay in North China were identified using gas chromatography to determine their distribution over that area. The PCB concentrations in sediments samples were $0.34 \sim 81 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, the ΣHCH concentration were $0.09 \sim 150 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, and the ΣDDT concentrations were $0.18 \sim 4100 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. The contamination levels of the sediments in the Haihe River are much higher than in other estuaries around the world, while the concentrations in sediments in Bohai Bay are similar to other areas. Two potential pollutants sources were pollutants entering at upstream and from chemical plants near the estuary.

Key words: polychlorinated biphenyls (PCBs); organochlorine pesticides (OCPs); sediments; source apportionment

致癌、致畸、致突变等严重危害。2001 年签署的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》首批控制的 12 种(类) POPs 中, PCBs 名列其中, 有 9 种为 OCPs (另两种为多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃)^[1]。

中国曾生产过约 1 万 t 多氯联苯, 包括约 9 kt 用作电力电容器介质油的三氯联苯和约 1 kt 用作油漆添加剂的五氯联苯。目前电力设备绝大部分已报废封存, 油漆也被用于各种场合, 在此过程中造成 PCBs 进入环境中。在 OCPs 方面, 中国曾大量生产和使用过滴滴涕 (DDT) 等有机氯农药, 其中仅 DDT 的累计使用量就达约 40 万 t, 占全世界总用量的 20%^[2]。弄清环境介质中存在的 PCBs 和 OCPs 水平, 是定量评估这些 POPs 对人类和生态系统的风险, 并采取有效控制对策的前提基础。

本研究选择海河干流至渤海湾近岸水域为研究区域, 采用气相色谱法测定海河、渤海湾沉积物中 12 种 PCBs 和 22 种 OCPs 的含量, 探讨其分布特征, 并对污染物的可能来源进行了解析。

1 材料与方法

1.1 区域背景

海河干流起于子牙河与北运河交汇的天津市内金刚桥三岔河口, 向东汇入渤海, 全长为 73 km。目前, 海河 V 类和劣 V 类水体比例达到 67%; 渤海湾水体中一、二类海水比例不足 40%。陆源污染物是渤海近岸海域的主要污染源, 约占入海污染物总量的 87%; 污染物主要来源于流域内的生活污水和工业废水^[3]。

1.2 样品采集

样品采集于 2006 年 10 月。用不锈钢制艾克曼采泥器采集海河与渤海湾中沉积物样, 采样点位如图 1 所示, 采样点跨度 150 km。沉积物样品置于清洁的棕色磨口玻璃瓶中, 在 -20°C 保存。

收稿日期: 2007-09-12

基金项目: 国家“九七三”重点基础研究项目 (2003CB415007)

作者简介: 王泰 (1979—), 男(汉), 河南, 博士研究生。

通讯联系人: 余刚, 教授, E-mail: yg-den@tsinghua.edu.cn

多氯联苯 (PCBs) 和有机氯农药 (OCPs) 属于当前国际社会共同关注的持久性有机污染物 (POPs), 对生物体造成

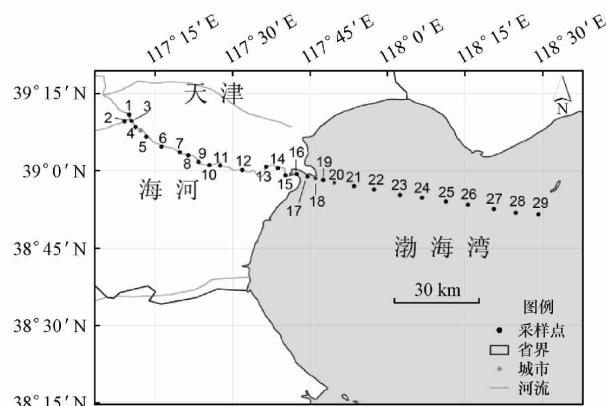


图1 采样点位图

1.3 标准样品与试剂

PCBs 混标购自美国 Supelco 公司, 含 12 种 PCB (按 IUPAC 编号): PCB18、PCB28、PCB31、PCB44、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB149、PCB153、PCB180、PCB194。

OCPs 混标购自美国 AccuStandard 公司, 含 22 种 OCPs: 艾氏剂; α 、 β 和 γ 和 δ 4 种六六六 (HCH) 的异构体; α 和 γ 两种异构体的氯丹; p,p'-DDD、p,p'-DDE、p,p'-DDT; 狄氏剂; 硫丹 I、硫丹 II、硫丹硫酸盐; 异狄氏剂、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮; 七氯、七氯环氧化物; 甲氧滴滴涕; 顺式和反式九氯。PCB209 购自美国 AccuStandard 公司。农残级佛罗里土、酸性氧化铝均购自 Sigma-Aldrich 公司。所有溶剂均为高压液相色谱 (HPLC) 级, 购自北京迪马公司。

1.4 样品预处理

沉积物经冷冻干燥后研磨, 通过 60 目标准筛, 称取 10 g 沉积物, 测定总有机碳含量。另称取 10 g 沉积物, 加入一定量的 PCB209 作为内标, 用美国应用分离公司 One PSE 萃取仪萃取样品, 萃取溶剂是正己烷与二氯甲烷的混合液 (体积比 1:1), 萃取液约 50 mL; 对萃取液浓缩后, 过层析柱 (由下至上分别填入 1 cm 无水 N_2O_4 , 1 cm 活性铜粉, 10 cm 弗罗里土, 5 cm 酸性氧化铝), 用 100 mL 正己烷和二氯甲烷的混合液 (体积比 7:3) 淋洗出 PCBs 和 OCPs 组分, 洗脱液浓缩至 1.0 mL, 待色谱分析。

1.5 分析条件与质量控制

采用配有电子捕获检测器的气相色谱 (Agilent 6890 GC/ECD) 对 12 种 PCBs 和 22 种 OCPs 进行分析, 色谱条件为: HP-5 毛细管色谱柱 (长 30 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 0.25 μ m); 高纯氮为载气; 不分流进样 (进样量 1 μ L); 进样口和检测器温度分别为 260°C 和 280°C, 初始炉温 80°C (稳定 2 min), 程序升温: 80~130°C (10°C/min), 恒温 1 min; 130~260°C (2°C/min); 260~280°C (10°C/min), 恒温 5 min; 整个过程共 80 min。

用气相色谱/质谱联用仪 (Finnigan Trace DSQ GC/MS) 在相同色谱条件下确认标准样品中各物质的流出顺序, 采用 GC/ECD 的保留时间定性, 内标法定量。在样品分析过程中, 每隔 10 个样品依次运行溶剂空白、标准溶液以及过程空白各 1 次。分析质控的结果表明: 内标物的回收率为 99.2%, 相对标准偏差为 11.0%; 目标污染物的回收率为 75.7%~110.2%, 相对标准偏差在 9.7%~22.9%; 方法检测限为 4~92 pg/g; 空白样中目标组分均未检出。表明所建立

的方法满足定量分析的要求。

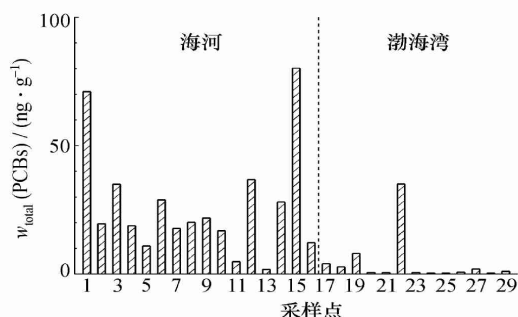
2 结果与讨论

2.1 沉积物中 PCBs 的浓度分布

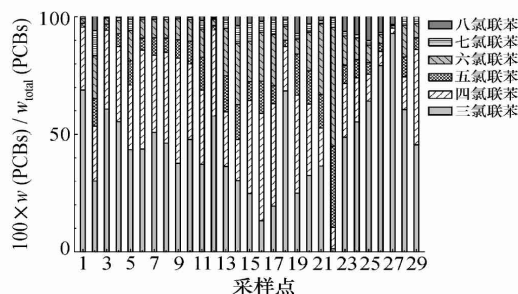
海河和渤海湾沉积物中 PCBs 的分布如图 2a 所示, 海河中 12 种 PCBs 的总浓度 w_{total} (PCBs) 为 (干重, 下同) 1.9~81.0 $ng \cdot g^{-1}$ (均值 27 $ng \cdot g^{-1}$), 明显高于渤海湾中的含量 0.34~35.00 $ng \cdot g^{-1}$ (均值 4.4 $ng \cdot g^{-1}$)。研究区域内 PCBs 浓度的峰值出现在三岔口的 1 号点和大沽化工厂下游的 15 号点。

海河沉积物中 PCBs 的含量, 明显高于大辽河 (2.3 $ng \cdot g^{-1}$)、黄河 (1.3 $ng \cdot g^{-1}$) 以及长江 (7.1 $ng \cdot g^{-1}$) 中的含量^[4], 和黄浦江 (19.9 $ng \cdot g^{-1}$)、钱塘江 (12.8 $ng \cdot g^{-1}$) 中的含量较接近^[4]; 低于污染较为严重的台湾地区基隆河 (230.0 $ng \cdot g^{-1}$)^[4]、印度曼多维河 (170.0 $ng \cdot g^{-1}$)^[4]、法国塞纳河 (50~26000 $ng \cdot g^{-1}$)^[5] 中的含量。峰值浓度和印尼吉里翁河^[4]、日本大阪湾^[6] 的报道值较接近。渤海湾沉积物中 PCBs 的含量高于中国黄海 (0.92 $ng \cdot g^{-1}$)、东海 (0.81 $ng \cdot g^{-1}$) 等海域^[4], 也高于白令海 (0.13 $ng \cdot g^{-1}$)^[6]、地中海 (0.8 $ng \cdot g^{-1}$)^[7] 等国外海域。其污染程度较为严重, 远海沉积物受到陆源污染物的影响较小, 故污染物含量较低。

在分析的 12 种 PCBs 中, 包括了国际海洋勘探理事会推荐作为评价海洋污染的 6 种指示性多氯联苯: PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153 和 PCB180^[8]。在检出的 PCBs 中, 三、四氯取代联苯 (PCB18、PCB28、PCB31、PCB44、PCB52) 占了大部分。如图 2b 所示, 检出的三、四氯取代联苯的平均含量超过 70%。



(a) 海河与渤海湾中 PCBs 的含量



(b) 三氯联苯至八氯联苯占 PCBs 总浓度百分比

图2 海河-渤海湾沉积物中 PCBs 的分布

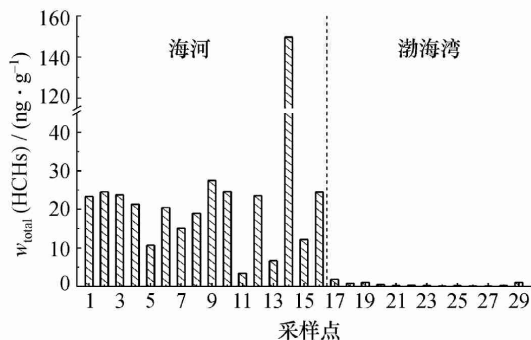
2.2 沉积物中 OCPs 的浓度分布

沉积物中 4 种六六六的含量和 w_{total} (HCHs) 如图 3a 所示, 海河中的含量为 3.4~150.0 $ng \cdot g^{-1}$ (均值 27.0 $ng \cdot g^{-1}$),

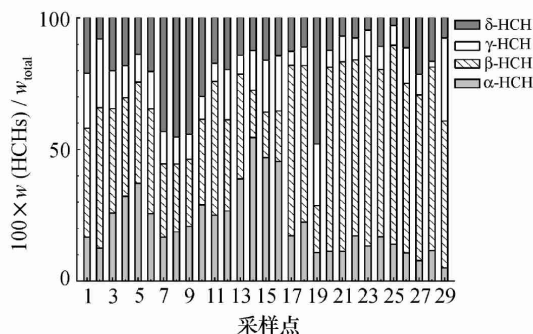
明显高于渤海湾中的含量 $0.1 \sim 1.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (均值 $0.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)。峰值出现在紧邻大沽化工厂的14号点,其浓度是9号点的5倍以上。

历史上六六六以2种形态被生产使用,1种是工业品六六六,含4种异构体: $\alpha\text{-HCH}$ (65%~70%)、 $\gamma\text{-HCH}$ (12%~14%)、 $\delta\text{-HCH}$ (6%)、 $\beta\text{-HCH}$ (5%~6%);另1种俗称林丹(lindane), $\gamma\text{-HCH}$ 含量超过99%。4种异构体中 β 异构体结构最为稳定,因此HCHs在环境中存在越久, β 异构体的比例越高。海河中沿着河流流向, α 异构体质量百分含量呈上升趋势,平均质量百分含量为接近30%,A点是峰值,达到55%。

渤海湾中 β 异构体所占比例最高,平均含量超过60%,而其在海河中只有不到34%。产生这种情况的原因可能是渤海湾沉积物中的六六六是历史上陆源输入的残留,因此最稳定的 β 异构体所占的质量百分比最高。河口区域质量百分含量和浓度都较高的 α 异构体的存在,表明可能有新的六六六输入。



(a) 海河与渤海湾中HCHs的含量



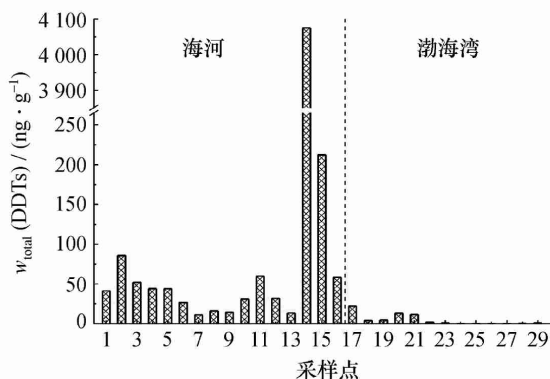
(b) 4种HCH异构体占HCHs总浓度百分比

图3 海河-渤海湾沉积物中HCHs的分布

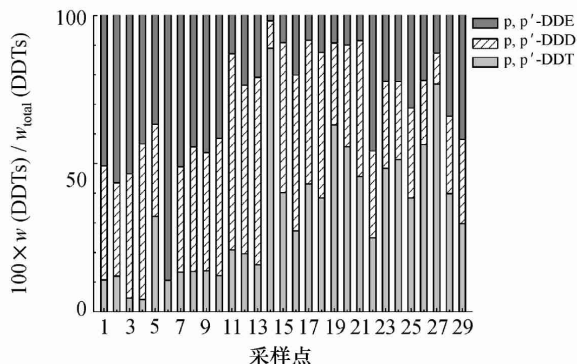
沉积物中DDT及其代谢产物DDD、DDE的含量和 $w_{\text{total}}(\text{DDTs})$ 分布如图4a所示,海河中3种污染物的总浓度为 $11 \sim 4100 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (均值 $300 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$),明显高于渤海湾中的含量 $0.18 \sim 22 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均值 $4.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)。和六六六的分布类似,14号点含量最高,浓度是下游15号点浓度的近20倍。

DDT在厌氧条件下代谢为DDD,好氧条件下代谢为DDE。如存在持续的DDT输入,则DDT在 ΣDDTs 中的相对含量就会保持在较高水平;反之,DDT降解产物的相对含量会升高。14号点有高含量(超过 $4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)和高质量百分比(近90%)的DDT出现,说明附近有大量的新源输入。除去

异常的14号点后,海河沉积物中 $(\text{DDE} + \text{DDD}) / \Sigma\text{DDTs}$ 的值超过0.8,DDD和DDE的含量较接近,说明海河中滴滴涕类农药的存在以早期的残留为主,好氧和厌氧降解过程都有发生。渤海湾中的含量明显低于海河的含量,且随着与河口距离的增加而迅速降低,推测渤海湾中的污染物与陆源输入有关。



(a) 海河与渤海湾中DDTs的含量



(b) DDT及其代谢产物占DDTs总浓度百分比

图4 海河-渤海湾沉积物中DDTs的分布

由于紧邻农药化工厂,海河沉积物中六六六和滴滴涕类农药含量较高,在相关报道中,只有所罗门群岛Mataniko河(ΣHCH 的含量为 $140 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, ΣDDT 的含量为 $750 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[6]能与之相比。渤海湾靠近河口的区域沉积物中 ΣHCH 和 ΣDDT 的含量虽比海河中大为降低,仍较黄海(ΣHCH 的含量为 $0.44 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, ΣDDT 的含量为 $1.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[4]、东海(ΣHCH 的含量为 $0.21 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, ΣDDT 的含量为 $0.34 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[4]、地中海(ΣHCH 的含量为 $0.012 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, ΣDDT 的含量为 $0.047 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[7]等海域高。远海沉积物污染程度较轻,说明其污染物绝大部分属陆源性质,被河流水体裹挟冲刷,带入渤海湾造成其污染。其他OCPs在渤海湾中的浓度普遍很低,在海河沉积物中有一定的检出,主要集中在海河三岔口和河口区域,主要检出物质有七氯、艾氏剂、硫丹I、II,硫丹硫酸盐,异狄氏剂,异狄氏剂醇,异狄氏剂酮,甲氧滴滴涕等,检出含量在 $0.26 \sim 24 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。

2.3 污染物源解析

主成分分析是一种常见的从多个变量中选择少数几个综合变量的降维多元统计分析方法,能从大量观测数据中选

出有代表性的几个主因子, 阐明自大量观测数据所提供的信息, 在环境调查与监测分析中有广泛应用^[9-11]。

应用 SPSS 软件对研究区域内各点位 PCBs 和 OCPs 数据(污染物浓度数据使用 TOC 浓度标准化)分别进行主成分分析, PCBs 主成分分析的前 2 个主成分的方差贡献分别为 52.8% 和 30.8%, 其累计方差贡献为 83.6%。OCPs 主成分分析的前 3 个主成分的方差贡献分别为 28.0%、26.6% 和 20.0%, 其累计方差贡献为 74.6%。

图 5a 中 1、15 号点离群, 说明其可能来自不同的污染源, 渤海湾各采样点主成分得分相差不大, 说明其污染特征很接近。图 5b 也呈现类似规律, 1、4 号点较接近, 且离群较远, 15 号点偏离方向与 1、4 号点的偏离方向不同, 说明了对于 OCPs, 15 号点和 1、4 号点的污染特征不同。2 类污染物的主成分分析, 也表明了上游输入的和河口化工等工业过程的污染是研究区域污染物的两个可能来源。

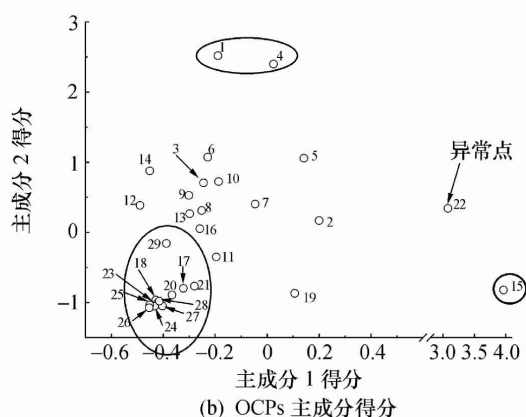
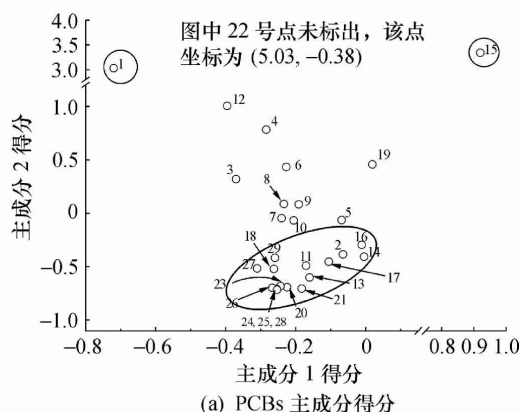


图 5 海河-渤海湾沉积物样主成分分析图

3 结 论

对海河与渤海湾沉积物中的 PCBs、OCPs 进行了分析, 获得了这些化合物在沉积物中的含量分布。结果表明, 对于

PCBs, 区域内污染情况与国内外类似水体相比, 比较严重, 对于 OCPs, 发现区域内有高的六六六检出, 滴滴涕的成分分析结果显示, 河口还有新的滴滴涕输入。利用主成分分析, 对污染物进行了源解析, 表明了上游输入和河口地区的工业过程是污染物可能的两个来源。

参考文献 (References)

- [1] 余刚, 黄俊, 张彭义 持久性有机污染物: 倍受关注的全球性环境问题 [J]. 环境保护, 2001, 29(4): 37-39
YU Gang, HUANG Jun, ZHANG Pengyi Persistent organic pollutants: One of the important global environmental problems [J]. Environ Protect, 2001, 29(4): 37-39 (in Chinese)
- [2] 黄俊, 余刚, 钱易 我国的持久性有机污染物问题与研究对策 [J]. 环境保护, 2001, 29(11): 3-6
HUANG Jun, YU Gang, QIAN Yi The problems of persistent organic pollutants in China and their research countermeasures [J]. Environ Protect, 2001, 29(11): 3-6 (in Chinese)
- [3] 刘成, 王兆印, 何耘, 等 环渤海湾诸河口水质现状的分析 [J]. 环境污染与防治, 2003, 25(4): 222-225
LIU Cheng, WANG Zhaoyin, HE Yun, et al Analysis on water quality of the estuary around Bohai Bay [J]. Environ Pollut Control, 2003, 25(4): 222-225 (in Chinese)
- [4] Wu Y, Zhang J, Zhou Q. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems [J]. Environ Pollut, 1999, 105(1): 143-150
- [5] Chevreuil M, Blanchard M, Teil M J, et al Poly-chlorobiphenyl behaviour in the water/sediment system of the Seine river, France [J]. Water Res, 1998, 32(4): 1204-1212
- [6] Iwata H, Tanabe S, Sakai N, et al Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes [J]. Environ Pollut, 1994, 85(1): 15-33
- [7] Burns K A, Villeneuve J P. Chlorinated hydrocarbons in the open Mediterranean ecosystem and implications for mass balance calculations [J]. Mar Chem, 1987, 20(4): 337-359
- [8] Hope B, Scatolini S, Titus E, et al Distribution patterns of polychlorinated biphenyl congeners in water, sediment and biota from Midway Atoll (North Pacific Ocean) [J]. Mar Pollut Bull, 1997, 34(7): 548-563
- [9] Manz M, Wenzel K D, Dietze U, et al Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany [J]. Sci Total Environ, 2001, 277(1-3): 187-198
- [10] Li J, Zhang G, Qi S H, et al Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China [J]. Sci Total Environ, 2006, 372(1): 215-224
- [11] Duffy C J, Brandes D. Dimension reduction and source identification for multispecies groundwater contamination [J]. J Contam Hydrol, 2001, 48(1-2): 151-165