

青岛近海沉积物中多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药的含量和分布特征

王江涛, 谭丽菊, 张文浩, 连子如

(中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要:利用气相色谱/质谱方法对青岛近海表层沉积物中多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)和有机氯农药(OCPs)进行了测定,并分析了PAHs、PCBs和OCPs的分布特征.结果表明,PAHs、PCBs和OCPs的均值分别为684.80、6.87和13.52 ng·g⁻¹,含量变化均呈近岸高、远岸低的分布规律.燃料的高温燃烧排放对本研究海域沉积物中PAHs有较大贡献;PCBs主要来源于工业及生活排放,但已受到控制;沉积物中HCHs存在工业和农业双重污染源输入,DDT主要是由于历史上使用农药造成,且在表层沉积物中受到好氧微生物降解.与国内外同类研究结果相比,调查海域沉积物中PAHs、PCBs和OCPs的污染程度及生态风险均处于较低水平.

关键词:多环芳烃;多氯联苯;有机氯农药;分布特征;青岛近海;表层沉积物

中图分类号:X145 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)11-2713-10

Concentrations and Distribution Characteristic of PAHs, PCBs and OCPs in the Surface Sediments of Qingdao Coastal Area

WANG Jiang-tao, TAN Li-ju, ZHANG Wen-hao, LIAN Zi-ru

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: PAHs were measured by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in the surface sediments collected from the southern Shandong Peninsula coastal area. Contents and distribution characterizations of PAHs, PCBs and OCPs in the area were discussed. The concentration of PAHs in the surface sediments decreased gradually from the inshore area to the offshore area. According to the ratio of P/A and Fl/Py, the release from combustion of fuel was one of the most major sources of PAHs in this area. The level of PCBs in the surface sediments was higher in the Jiaozhou Bay and southwest coast of Qingdao, and lower in the other area. The distribution of PCBs decreased gradually from the inshore to the offshore area. OCPs in surface sediments also decreased from the inshore to the offshore area. The HCHs data showed the area was polluted by agriculture and industry at the same time. There were only a few DDTs imported into the area in the recent years, and DDTs were decomposed by aerobic microbial degradation in surface sediment. The concentration of PAHs, PCBs and OCPs suggested that the potential risk of environmental pollution was low in the area.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; polychlorinated biphenyls; organochlorine pesticides; distribution; Qingdao coastal area; surface sediment

持久性有机污染物简称 POPs,其在环境中不易降解,可通过大气、水等进行长距离输送而影响全球环境,并通过食物链在生物体富集,严重威胁着人类健康和环境安全^[1].多环芳烃(PAHs)主要来自污水排放以及燃料不完全燃烧后的废气^[2,3];多氯联苯(PCBs)多来源于工业生产;有机氯农药(OCPs)则是来自工农业生产的疏水亲脂特性污染物^[4].这些污染物的物化特性特点决定了土壤和沉积物是其在环境中的“汇”.当沉积物作为其载体和潜在污染源时,若环境条件改变,就会造成其重新释放,引起环境二次污染^[5].近年来国际社会尤其是发达国家相继投入了大量的人力和物力,对 PAHs、PCBs 和 OCPs 引起的环境污染问题进行了广泛的研究,并取

得了许多有价值的成果^[6-9].

近 20 年来,随着我国沿海城市的快速发展,黄海沿海持续受到陆源污染物输入影响,加上海洋养殖、捕捞及海洋运输等造成的污染,污染水平呈现逐年加重趋势.为了解青岛近海有机物污染状况以及由此可能带来的一些生态环境问题,本研究对表层沉积物中的 PAHs、PCBs 和 OCPs 残留量进行分析,探讨了其分布特征、来源和风险水平.在此基础上,对研究区域的沿海生态环境做出相应风险评价,以

收稿日期:2009-11-23;修订日期:2010-04-27

基金项目:山东省 908 专项(SD-908-01-01-05.06);国家重点基础研究发展规划(973)项目(2010CB428701)

作者简介:王江涛(1967~),男,教授,主要研究方向海洋环境化学,
E-mail:jtwang@ouc.edu.cn

期为该地区的经济持续、健康地发展提供科学依据.

1 研究区域与方法

1.1 采样站位与方法

调查海区表层沉积物站位如图 1 所示,采样时间为 2007-10-30 ~ 2007-11-07. 利用抓斗式采泥器采集了 29 个站位的沉积物样本,包括胶州湾内、青岛

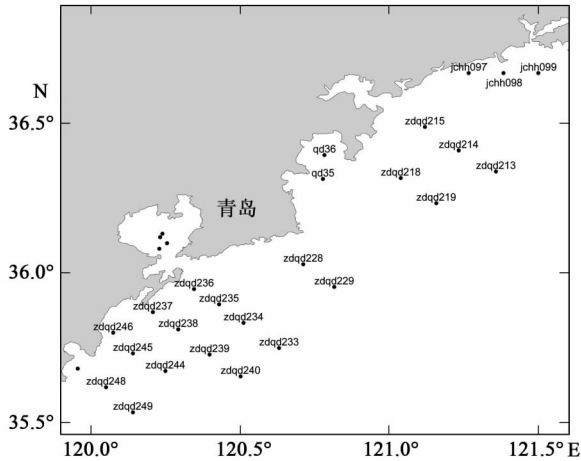


图 1 表层沉积物采样站位
Fig.1 Locations of surface sediment sampling sites

东北近海和西南近海海域的表层沉积物. 样品储存在准备好的铝盒中,于 - 20℃ 储存.

1.2 样品的处理与测定

表层沉积物经冷冻干燥,研磨过 100 目筛. 称取 5 g 沉积物样品于离心管中,加入二氯甲烷 40 mL,活性铜粉 0.5 g,在 30℃ 水浴条件下,40 kHz 超声波萃取 1 h. 将提取液离心,取上层清液用 T-D 浓缩器进行浓缩至体积约为 0.5 mL,加入 10 mL 正己烷进行溶剂置换,浓缩为约 1 mL. 将浓缩液转移至硅胶氧化铝层析柱,分别用 40 mL 正己烷和 50 mL 二氯甲烷/正己烷(1:1,体积比)淋洗得到 2 组洗脱液,一组含有多氯联苯、*p,p'*-DDE 和 萘,另一组含有多环芳烃和有机氯农药. 将 2 组洗脱液分别经旋转蒸发浓缩至 1 mL,在柔和高纯氮气下定容为 500 μL,用于 GC/MS 分析.

分析条件见表 1. 定量分析采用选择离子模式(SIM)、外标法定量、五点校准曲线. PAHs、PCBs 和 OCPs 定性主要是依据色谱保留时间进行,同时参考标准物质的质谱图并和质谱谱库(NIST)进行对照. 对每个分析样品都添加回收率指示物标样,以控制整个分析流程的回收率.

表 1 PAHs、PCBs 和 OCPs 分析条件
Table 1 Analysis condition of PAHs, PCBs and OCPs

项目		PAHs	PCBs	OCPs
色谱条件	色谱柱	DB-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)		
	载气及流量	高纯氮气,1.0 mL/min		
	进样口温度	300℃,无分流进样	280℃,无分流进样	300℃,无分流进样
	升温程序	60℃ 保持 1 min,以 10℃/min 升到 210℃,以 2℃/min 升到 260℃,3℃/min 到 290℃ 保持 1 min	80℃ 保持 1 min,以 15℃/min 升温到 160℃ 保持 1 min,以 3℃/min 到 250℃,保持 3 min,以 20℃/min 到 290℃,保持 5 min	80℃ 保持 2 min,以 15℃/min 升至 190℃,保持 2 min,以 10℃/min 升至 230℃ 保持 5 min,以 10℃/min 升至 290℃
质谱条件	离子源及电子能量	电子轰击(EI),70 eV		
	传输线温度/℃	280		
	离子源温度/℃	200		
	灯丝延迟/min	5.40	7.50	9.79
	扫描质量范围(<i>m/z</i>)	50 ~ 290	150 ~ 450	100 ~ 390
	频率/s ⁻¹	0.5		

1.3 相关系数、方法检出限、回收率与精密度

用 100 mg/L 的 PCBs、PAHs、OCPs 混合标准溶液配置成质量浓度分别为 0.05、0.10、0.50、1.00、2.00 mg/L 的标准系列溶液进行测定,以峰面积计算,得到各组分的回归方程和相关系数. 向方法空白中添加 0.50 μg 混合标样,重复分析 5 个空白加标样品,用校准曲线计算每种化合物的浓度,得到每个待测组分的方法检出限.

在空白试剂和沉积物中加入一定浓度的待测物标准品,按照样品处理方法进行全流程的分析,重复分析 3 个平行样,得出目标物的回收率及相对标准偏差. 表 2 分析结果可见,样品的加标回收率在 59.5% ~ 110.2% 之间,说明所选取的实验流程较为准确,符合实验要求. 沉积物加标平行样回收率在 63.2% ~ 112.1%,相对标准偏差在 4.2% ~ 12.5%,说明方法的准确度较好. 平行样的相对标准

表 2 方法相关系数、检出限、回收率与精密度

Table 2 Correlation coefficient, detection limits, recoveries and precision of the method

标样	相关系数	方法检出限/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	空白加标回收率 ($n=3$)/%	沉积物样品($n=3$)	
				加标回收率/%	RSD
PCB28	0.999 8	0.074	67.2	78.2	4.4
PCB52	0.998 7	0.088	77.3	82.1	9.2
PCB101	0.997 8	0.063	80.5	87.8	8.2
PCB118	0.995 9	0.035	93.2	95.3	6.1
PCB138	0.998 6	0.032	96.7	92.4	4.4
PCB153	0.997 6	0.061	99.3	89.1	5.3
PCB180	0.998 4	0.058	102.4	95.8	7.6
萘	0.999 2	0.045	59.5	67.6	12.4
萘烯	0.999 3	0.032	67.6	76.4	7.8
萘	0.998 1	0.061	76.4	63.2	6.5
芴	0.999 2	0.063	87.3	79.9	11.3
菲	0.996 8	0.044	88.5	88.2	9.9
蒽	0.999 7	0.029	91.3	87.5	5.4
荧蒽	0.999 8	0.067	89.3	92.8	5.9
芘	0.999 7	0.052	104.3	96.2	6.0
苯并(a)蒽	0.999 2	0.019	94.7	96.7	4.1
蒽	0.998 7	0.033	97.9	101.9	8.4
苯并(b)荧蒽	0.998 7	0.042	89.0	73.3	4.8
苯并(k)荧蒽	0.998 8	0.053	82.6	82.8	7.5
苯并(a)芘	0.999 6	0.054	95.3	100.0	10.6
茚并(1,2,3-cd)芘	0.998 4	0.039	107.8	72.6	4.2
二苯并(a,h)蒽	0.999 5	0.055	99.6	112.1	6.6
苯并(g,h,j)芘	0.998 9	0.043	101.7	83.3	6.8
α -HCH	0.997 8	0.053	94.6	90.5	8.7
γ -HCH	0.995 7	0.046	103.5	85.2	12.5
β -HCH	0.997 1	0.047	95.8	95.5	4.3
δ -HCH	0.996 8	0.035	105.4	95.0	7.1
p,p' -DDE	0.998 5	0.046	110.2	83.2	11.7
p,p' -DDD	0.998 2	0.036	93.7	82.2	6.9
o,p' -DDT	0.999 6	0.039	98.3	66.2	9.7
p,p' -DDT	0.997 2	0.048	100.4	81.4	8.4

偏差 3.9% ~ 11.2% ,说明方法的精密度较好.

2 结果与讨论

2.1 沉积物中的多环芳烃

2.1.1 多环芳烃的含量与分布特征

本研究海区表层沉积物中多环芳烃的组成及含量见表 3.

沉积物中总 PAHs 含量范围为 255.77 ~ 1 884.07 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重,下同),均值为 684.80 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. PAHs 总量的最大值出现在 zdqd238 (黄岛外海),其邻近的几个站位含量也高于1 000 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 调查海区沉积物中除萘烯、萘及高环组分,其它 PAHs 组分在Ⅱ 位均有检出. 沉积物中 PAHs 分布(图 2)从近岸向远海呈下降趋势,含量高的站位多集中在胶州湾及近岸区. 调查海区沿岸拥有青岛港、日照港等众多大中型港口,除了这些港口和锚地的

船舶排放的含油废水外,青岛黄岛工业区的大型石化企业、市区工矿企业 and 生活排放以及海水养殖产生的污水也是表层沉积物中高浓度 PAHs 的潜在来源.

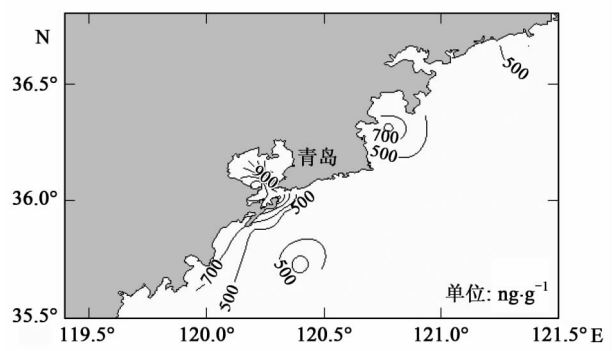


图 2 表层沉积物中多环芳烃分布

Fig. 2 Geographic distributions of PAHs in surface sediments

2.1.2 多环芳烃的组成和来源

环境中 PAHs 的来源比较复杂,不同的来源使 PAHs 在组成上具有较大差异^[10],可以用 PAHs 特征组分的组成特征来判断污染源:高温燃烧源或石油来源^[11]. 目前广泛应用的判别 PAHs 来源的分子标志物指数包括荧蒽/芘比值^[12]、菲/蒽比值^[13]和 PAHs 环数相对丰度^[10]等. Sicre 等^[14]提出,当荧蒽/芘 <1 时,样品中的 PAHs 主要来源于石油源,原油及汽油的荧蒽/芘在 0.6 ~ 0.9 之间^[15];当荧蒽/芘 >1 时,样品中的 PAHs 来源于燃料的高温燃烧,煤和木材燃烧的荧蒽/芘比值分别为 1.4 和 1. 另外,由于在热力学上菲比蒽更稳定,石油来源 PAHs 的菲/蒽值通常很高,而高温燃烧源的菲/蒽较低. Gschwend 等^[15]提出,菲/蒽 >10,沉积物中 PAHs 主要来源于石油泄漏;菲/蒽 <10,沉积物的 PAHs 主要来源于燃料的消耗. 通常低环 PAHs 主要来源于石油类产品、化石燃料的不完全燃烧或天然成岩过程,而高温热解主要生成高环 PAHs,因此也可以通过 PAHs 环数相对丰度来分析污染物来源.

由图 3 可见,调查海域 80% 的站位都处于菲/蒽 <10 和荧蒽/芘 >1 的区间,这说明燃料燃烧对调查海区沉积物中的 PAHs 有较大贡献. 同时,从组成来看,高环多环芳烃(4 ~ 6 环)所占的比例在 30% ~ 50%,明显存在燃料燃烧及石油类高温裂解的输入. 这也从侧面反映了青岛及其附近沿海地区经济发达,能源消耗产生的污染物输出对海洋沉积物的一定影响.

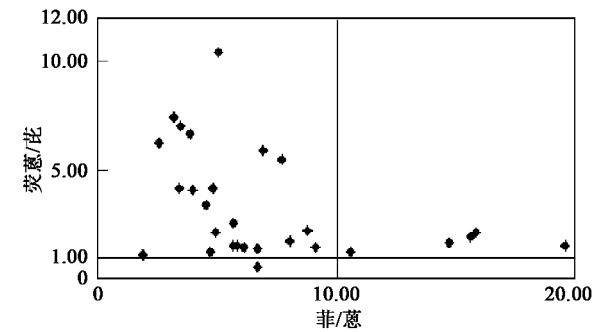


图 3 沉积物中多环芳烃的来源分析
Fig.3 Diagnostic ratios for source identification
of PAHs in sediments

2.1.3 多环芳烃的污染状况

与大型航运地区如长江口、香港、珠江口等相比(见表 4),本研究海域表层沉积物中 PAHs 仍处于轻度污染水平. 但这并不意味着调查海域的 PAHs 污染不会对环境内生物产生危害,或者不会对消费

者健康构成潜在的威胁. Long 等^[16]提出了生物影响范围低值(ERL)和生物影响范围中值(ERM)的概念. 即当沉积物中 PAHs 的浓度小于 ERL,对生物无明显毒副作用;当浓度大于 ERL 而小于 ERM,可能具轻微的毒副作用;若沉积物中 PAHs 浓度高于 ERM,则具明显的毒副作用. 苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、茚并(1,2,3-c,d)芘和苯并(g,h,i)芘这些高分子量 PAHs 组分并没有最低安全值,也就是只要环境中存在这些物质就会对生物产生毒副作用. 调查区域多数 PAHs 组分含量均处于 ERL 和 ERM 之间,但是苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、茚并(1,2,3-c,d)芘和苯并(g,h,i)芘在大部分站位均有检出. 这表明调查海域的沉积物环境已呈现不利于人类及海洋生物健康的苗头.

表 4 不同海区沉积物中的多环芳烃含量/ng·g⁻¹

Table 4 Comparisons of PCBs in the sediments from various domestic sea areas/ng·g⁻¹

海域	PAHs	文献来源
山东半岛南部近海	255. 77 ~ 1 884. 07	本研究
长江口	80 ~ 11 740	[17]
闽江口	175 ~ 817	[18]
厦门西港	196 ~ 675	[18]
香港维多利亚港	720 ~ 52 000	[19]
珠江口	156 ~ 9 220	[20]
地中海罗纳三角洲	1 200 ~ 2 430	[21]
新加坡沿海	289 ~ 648	[22]
墨西哥湾	5 ~ 155 000	[23]

2.2 沉积物中的多氯联苯

2.2.1 多氯联苯的含量和分布特征

本研究海区表层沉积物中多氯联苯的组成及含量见表 5.

研究海区表层沉积物中 PCBs 范围为: 1. 53 ~ 36. 36 ng·g⁻¹,平均值为 6. 87 ng·g⁻¹,检出率达 100%. PCBs 在不同区域分布差异较大(图 4),表明沉积物均受到不同程度的污染. 高值区主要为青岛西南近岸(12. 90 ng·g⁻¹)和胶州湾(9. 37 ng·g⁻¹),其他区域 PCBs 含量较低(<5. 0 ng·g⁻¹). PCBs 分布呈近岸高,远岸低的规律.

2.2.2 多氯联苯的组成与来源

调查海域沉积物中 PCBs 的组成主要以低氯代(3 氯 ~ 5 氯) PCB28、52、101、118 为主,占各采样站位表层沉积物中 PCBs 的 57. 4% ~ 99. 4%.

在研究海域取黄岛沿岸和胶州湾 2 个代表性区域站位均值与整个调查海区 PCBs 浓度比较(图 5),在黄岛工业区的 zdqd237 站,出现 PCBs 检出最高值

表 5 表层沉积物中多氯联苯的组成和含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 5 Composition and concentrations of PCBs in surface sediments/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

站位	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180	$\sum$ PCB
jchh097	1.04	0.92	0.28	0.33	0.10	nd	nd	2.67
jchh098	0.82	0.89	0.08	0.07	nd	nd	nd	1.85
jchh099	0.67	0.71	0.10	0.05	nd	nd	nd	1.53
qd06	2.94	2.21	1.87	1.02	0.67	0.81	0.32	9.85
qd07	2.08	3.50	1.99	0.64	0.43	0.22	0.30	9.16
qd09	2.02	1.34	3.20	2.96	0.50	0.64	0.10	10.76
qd13	1.03	3.65	2.33	1.07	0.66	0.17	0.91	9.82
qd35	2.25	1.01	2.35	1.77	nd	0.37	nd	7.75
qd36	3.33	1.02	0.55	1.24	0.28	0.16	nd	6.58
zdqd213	0.66	0.75	0.10	0.18	0.09	nd	nd	1.78
zdqd214	0.99	0.20	0.45	0.53	nd	nd	nd	2.16
zdqd215	0.56	1.02	2.04	0.71	0.23	0.21	nd	4.77
zdqd218	0.21	0.67	1.35	0.29	0.34	0.11	nd	2.95
zdqd219	0.40	0.83	1.08	0.21	nd	0.12	nd	2.63
zdqd228	2.08	1.83	3.03	2.08	0.23	nd	0.12	9.35
zdqd229	2.54	0.74	0.55	1.70	nd	nd	nd	5.53
zdqd233	0.67	1.04	0.48	0.22	nd	nd	nd	2.41
zdqd234	1.59	2.19	1.22	0.63	0.06	0.20	nd	5.89
zdqd235	0.93	1.26	0.71	3.00	0.29	0.09	nd	6.27
zdqd236	2.95	0.43	1.86	2.75	0.81	0.54	nd	9.35
zdqd237	9.24	12.43	7.78	4.97	0.59	0.74	0.60	36.36
zdqd238	3.12	2.31	1.92	2.10	0.83	0.64	0.31	11.23
zdqd239	0.72	2.78	1.30	2.28	0.12	nd	nd	7.20
zdqd240	2.22	0.72	1.76	0.55	0.44	0.23	nd	5.92
zdqd244	1.75	1.14	0.53	0.10	0.33	nd	nd	3.85
zdqd245	2.24	2.49	0.90	1.54	0.29	0.66	0.41	8.52
zdqd246	0.97	2.22	0.76	0.56	nd	0.72	0.43	5.66
zdqd247	2.03	3.20	2.21	1.12	0.46	0.36	0.20	9.58
zdqd248	0.78	0.31	0.36	0.08	0.62	0.23	0.28	2.65
zdqd249	0.28	nd	0.56	0.46	0.40	nd	0.27	1.97

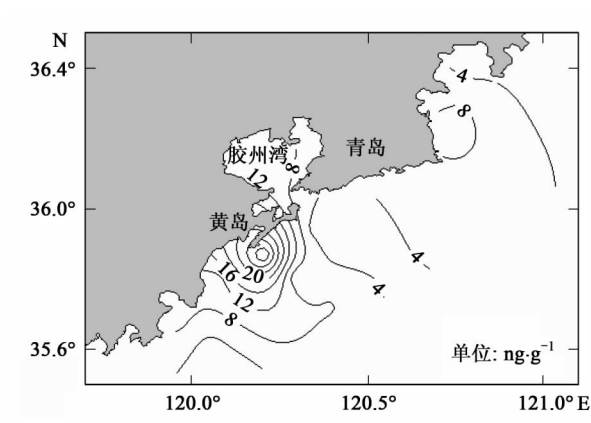


图 4 表层沉积物中多氯联苯分布

Fig. 4 Geographic distributions of PCBs in surface sediments

$36.36\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 该区域的 PCBs 以高氯取代 PCBs 含量较高,炼油厂、发电厂等大型企业是该区域 PCBs

的主要输入源. 胶州湾内沉积物总 PCBs 高于调查海域平均值 3~4 倍,高氯取代物在湾内沉积物中也有检出. 除了西部工业区输入外,也与东部工业区的印染、橡胶等行业排放密切相关. 在这些企业生产过程中,作为产品添加剂和副产品的 PCBs 排放进入胶州湾,造成湾内污染. 胶州湾作为一个半封闭海湾,湾内外海水交换能力有限也较易造成污染物的蓄积^[24]. 其它海域沉积物中 PCBs 较低,组成以低氯代 PCB 为主.

2.2.3 多氯联苯的污染状况

依据我国目前制定的海洋沉积物中 PCBs 的污染评价标准(GB 18668-2002),除个别站位外,调查海域沉积物中 PCBs 均低于一类指标要求($20\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 与厦门西港、大连湾和澳门河口等地区的污染水平相近,远低于污染较严重的珠江河口和日

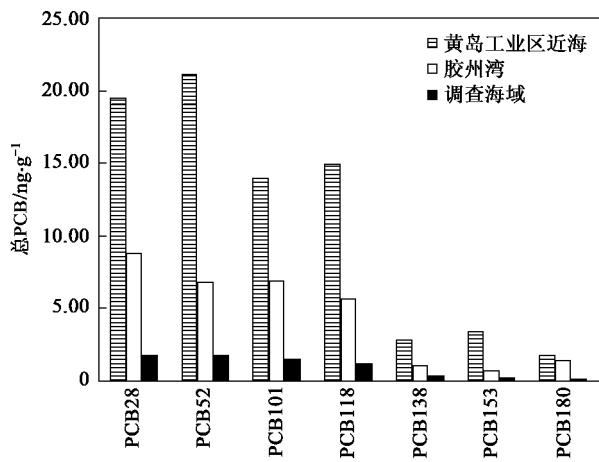


图5 黄岛近海、胶州湾与调查海域表层沉积物中多氯联苯的组成

Fig.5 Compositions of PCBs compounds in surface sediments of Huang island inshore, Jiaozhou Bay and the research area

本大阪湾,应居于轻度 PCBs 污染水平(表 6). 与近几年本研究区域报道结果相比,沉积物中多氯联苯浓度无明显增长,这可能与近 10 年持续的环境治理

工作有较大关系.但是不可忽视的是,其在环境中的持久性存在依然威胁着环境安全和人类健康.

表 6 不同海域沉积物中的多氯联苯含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 6 Comparisons of PCBs in the sediments from various domestic sea areas/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$		
海域	PCBs	文献来源
山东半岛南部近海	1.53 ~ 36.66	本研究
大连湾、锦州湾	0.60 ~ 32.6	[25]
厦门西港、闽江口	8.71 ~ 33.72	[18]
珠江广州河段	48.3 ~ 485	[26]
澳门河口	10.36 ~ 30.3	[26]
香港维多利亚湾	6 ~ 81	[26]
大亚湾	0.85 ~ 27.37	[27]
烟台近海	0.35	[28]
日本大阪湾	63 ~ 240	[29]
英国利物浦湾	0.082 ~ 38	[20]
青岛近海	0.65 ~ 32.9	[31]
青岛近海	1.51 ~ 43.72	[32]

2.3 沉积物中的有机氯农药

2.3.1 有机氯农药的含量和空间分布

本研究海区表层沉积物中有机氯农药的组成及含量见表 7.

表 7 表层沉积物中有机氯农药的组成和含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 7 Composition and concentrations of OCPs in surface sediments/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$											
站位	α -HCH	γ -HCH	β -HCH	δ -HCH	$\sum$ HCH	p,p' -DDE	p,p' -DDD	o,p' -DDT	p,p' -DDT	$\sum$ DDT	$\sum$ OCP
qd06	3.81	4.75	2.51	1.14	12.22	nd	0.37	2.38	4.99	7.74	19.96
qd07	3.11	3.07	2.89	0.32	9.40	1.23	0.22	1.16	6.00	8.62	18.01
qd09	1.26	2.23	0.71	0.43	4.64	2.44	0.29	1.30	2.77	6.78	11.42
qd13	4.39	6.07	2.68	0.85	13.99	5.02	0.55	1.12	1.68	8.36	22.35
qd35	4.60	7.38	3.54	2.34	17.86	4.26	1.08	2.07	3.86	11.27	29.13
qd36	nd	4.33	nd	1.63	5.97	8.00	nd	nd	7.56	15.57	21.53
jchh097	3.65	7.87	3.19	2.28	16.98	3.66	1.00	1.88	4.14	10.68	27.67
jchh098	1.51	2.89	0.99	0.42	5.80	5.55	0.32	2.14	6.96	14.97	20.77
jchh099	nd	1.87	0.68	0.16	2.71	nd	nd	nd	nd	nd	2.71
zddqd213	0.61	1.77	0.57	0.13	3.09	0.46	nd	0.20	0.55	1.21	4.30
zddqd214	1.33	1.29	0.60	0.10	3.32	nd	nd	nd	nd	nd	3.32
zddqd215	3.43	2.64	1.25	1.64	8.95	0.30	0.16	nd	0.68	1.15	10.10
zddqd218	1.68	1.37	1.37	0.56	4.98	1.37	0.47	nd	nd	1.84	6.82
zddqd219	1.69	1.09	1.91	0.13	4.82	0.98	nd	0.14	nd	1.12	5.94
zddqd228	0.88	1.76	nd	0.16	2.80	nd	nd	nd	2.87	2.87	5.67
zddqd229	1.24	2.21	0.74	0.42	4.60	3.78	nd	nd	1.49	5.27	9.87
zddqd233	0.70	0.83	0.41	0.14	2.09	0.71	0.04	0.23	0.30	1.28	3.37
zddqd234	1.97	2.07	nd	0.15	4.19	nd	nd	nd	0.49	0.49	4.68
zddqd235	2.29	3.43	nd	0.34	6.05	nd	nd	nd	1.31	1.31	7.36
zddqd236	2.51	3.38	1.07	0.47	7.43	3.11	nd	nd	nd	3.11	10.54
zddqd238	3.44	7.22	2.57	0.97	14.19	4.98	nd	nd	8.85	13.83	28.02
zddqd239	2.31	2.78	1.67	1.00	7.77	2.13	0.53	0.90	nd	3.57	11.34
zddqd240	1.42	4.33	3.01	0.46	9.23	0.72	nd	nd	4.44	5.16	14.39
zddqd244	1.64	10.96	0.99	0.23	13.82	1.28	0.18	0.53	2.14	4.13	17.95
zddqd245	4.08	6.42	2.49	1.78	14.76	1.73	0.48	0.89	nd	3.09	17.85
zddqd246	1.15	1.65	0.44	0.22	3.46	nd	0.07	0.37	1.73	2.18	5.64
zddqd247	3.53	10.34	3.89	2.20	19.96	4.72	0.90	2.04	4.34	12.01	31.97
zddqd248	3.16	4.63	2.46	0.44	10.68	2.29	0.24	0.78	7.70	11.01	21.68
zddqd249	1.10	2.04	1.00	0.17	4.31	1.28	0.08	nd	1.53	2.90	7.20

研究海域沉积物中 OCPs 范围为 2.71 ~ 31.97 ng·g⁻¹, 平均为 13.52 ng·g⁻¹. 从农药类别看, 六六六类 (HCHs) 范围为 2.71 ~ 19.96 ng·g⁻¹, 均值为 8.08 ng·g⁻¹; 滴滴涕类 (DDTs) 范围为 nd ~ 15.57 ng·g⁻¹, 均值为 5.44 ng·g⁻¹.

总 OCPs 分布特征如图 6, 呈由近岸向远岸下降的趋势, 在沿岸有明显的带状污染区域. 高值区主要为日照外海 (17.05 ng·g⁻¹)、崂山湾 (25.33 ng·g⁻¹) 和胶州湾 (17.94 ng·g⁻¹), 表明这些地区受陆源工农业排污输入影响较大. 青岛市区近岸沉积物中 OCPs 浓度较低, 这可能与市区向海洋输入的生活污水含 OCPs 较少有关.

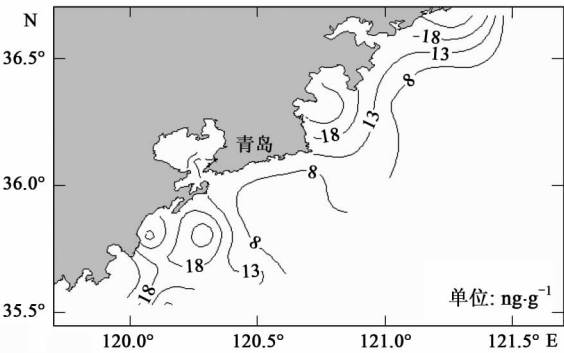


图 6 表层沉积物中有机氯农药分布

Fig. 6 Geographic distributions of OCPs in surface sediments

2.3.2 HCHs 和 DDTs 的组成及来源

历史有机氯农药六六六、滴滴涕广泛使用, 导致了农田土壤中大量的残留. 我国在 1983 年后禁止有机氯作为农药使用, 但其作为工业产品中间体仍在大量生产, 因此有机氯农药仍持续输入自然环境^[33].

工业 HCH 中 4 种异构体 α -HCH、 γ -HCH、 β -HCH、 δ -HCH 的相对含量分别为 65% ~ 70%、12% ~ 14%、6%、5% ~ 6%; 农业使用的林丹以 γ -HCH 为主 (99%). 在 HCHs 各异构体中, β -HCH 的稳定性和抗降解能力最强^[34], 高含量的 β -HCH 意味着污染多来源于历史输入. 除了 zdqd215 站, 大部分站位沉积物中 β -HCH 占总 HCHs 比例较低 (<20%), 说明多数地区 HCHs 的输入仍然存在. 工业 HCHs 中 α -HCH/ γ -HCH 在 5 ~ 5.4 之间, 对于农业使用的林丹, 其比值约为 0. 调查海域各采样点 α -HCH/ γ -HCH 为 0.15 ~ 1.10, 表明沿海沉积物同时有工业和农业源 HCHs 的输入.

自然环境中, DDTs 在好氧条件下微生物降解为 p, p' -DDE, 厌氧条件下降解为 p, p' -DDD^[35,36]. 因此

$(\text{DDD} + \text{DDE}) / \sum \text{DDTs}$ 可指示 DDTs 的降解程度及来源, 高于 0.5 则污染物可能主要来自土壤中中长期风化的残留 DDTs. 图 7 中, 除了胶南外海和崂山湾近岸, $(\text{DDD} + \text{DDE}) / \sum \text{DDTs}$ 均高于 0.5, 甚至达到了 0.87. 这表明多数地区近期无明显 DDTs 农药输入; 而胶南和崂山湾沿岸多为农业种植区, 农药使用及废水排放可能是其沿岸沉积物中 DDTs 的来源. 一般认为, DDE/DDD 可指示 DDTs 降解条件^[34,37,38]. 在本研究中, 除未检出站位, DDE/DDD 均大于 1, 可见表层沉积物中的 DDT 主要被好氧微生物降解.

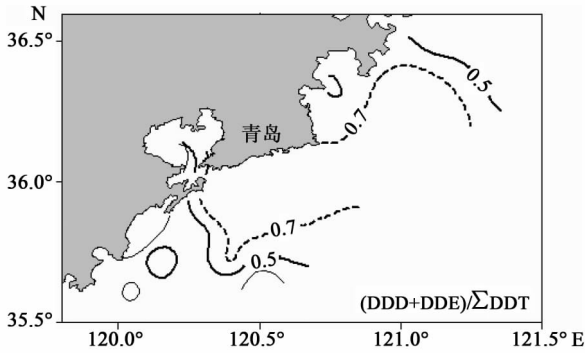


图 7 沉积物中滴滴涕的来源分析

Fig. 7 Diagnostic ratios for source identification of DDTs in sediments

2.3.3 有机氯农药的污染状况

调查区域沉积物中 DDTs 浓度落入 Fowler 的全球近岸沉积物浓度区域内 (0.1 ~ 44 ng·g⁻¹)^[39]. 与其他地区相比 (表 8), 调查海域沉积物中的 HCHs 污染程度高于太湖梅梁湾、泉州湾等, 但比大连湾低得多; DDTs 仅略高于长江口南支和大连湾.

表 8 不同海区沉积物中的六六六和滴滴涕的含量/ng·g⁻¹

Table 8 Comparisons of HCHs and DDTs in the sediments from various domestic sea areas/ng·g⁻¹

海域	HCHs	DDTs	文献
山东半岛南部近海	2.09 ~ 19.96	nd ~ 15.57	本研究
厦门西港	—	8.61 ~ 73.70	[18]
大连湾	0.0275 ~ 78.2	0.727 ~ 5.723	[41]
泉州湾	0.39 ~ 3.08	0.56 ~ 25.00	[42]
太湖梅梁湾	0.23 ~ 1.81	1.78 ~ 63.08	[43]
长江口南支	0.12 ~ 2.84	0.37 ~ 7.08	[44]

应用 Ingersoll 风险评估标准^[40], 当有机污染物残留程度小于风险评价低限 (ERL, 生物效应几率 < 10%), 毒性风险 < 25%; 当有一项高于风险评价高限 (ERM, 生物效应几率 > 50%), 毒性风险 > 75%. 由表 9 可见, 沉积物样品中只有部分站位 DDTs 高

表 9 沉积物有机氯农药含量与沉积物质量准则
Table 9 Levels of OCPs and sediment quality guidelines

化合物	ERL	ERM	沉积物 /ng·g ⁻¹	所占比例/%		
				< ERL	ERL ~ ERM	> ERM
<i>o,p'</i> -DDT 和 <i>p,p'</i> -DDT	1	7	nd ~ 8.47	36.7	43.3	20.0
<i>p,p'</i> -DDD	2	20	nd ~ 1.08	100.0	0.0	0.0
<i>p,p'</i> -DDE	2.2	27	nd ~ 8.00	63.3	36.7	0.0
∑ DDTs	1.58	46.1	nd ~ 15.57	0.0	100.0	0.0

于 ERM,其他 3 项指标中除了 *p,p'*-DDD,都有部分
站位残留大于 ERL,但总体属于低生态风险水平。

3 结论

(1)青岛近海表层沉积物中 PAHs 分布从近岸
向远海呈下降趋势,燃料燃烧排放对本地区沉积物
中的 PAHs 有较大贡献.与国内外其它海域相比,青
岛近海处于轻度污染水平,PAHs 含量均处于 ERL
和 ERM 之间,但已呈现不利于人类及海洋生物健康
的苗头。

(2)青岛近海表层沉积物中 PCBs 分布特征呈
近岸高,远岸低的规律,PCBs 组成以低氯代联苯为
主.胶州湾内 PCBs 主要来自工业生产和生活排污,
湾外黄岛附近海域以工业输入为主.污染状况属轻
度污染,且近年来已得到有效控制。

(3)青岛近海表层沉积物中 OCPs 趋势为近岸
高,远岸低分布.研究海域 HCHs 存在工业和农业双
重污染源输入;DDT 主要是由于历史上使用农药造
成,且在表层沉积物中受到好氧微生物降解. 来
说,调查海域表层沉积物中有机氯农药的生态风险
较低。

参考文献:

[1] Jones K C. Persistent organic pollutants (POPs): state of the
science [J]. Environ Polut, 1999, **100**:299-221.

[2] Kayal S I, Connell D W. Occurrence and distribution of PAHs in
surface sediments and water from the Brisbane River Estuary,
Australia[J]. Estuar Coast Shelf S, 1989, **29**:473-487.

[3] Brown G, Maher W. The occurrence, distribution and sources of
PAHs in the sediments of the Georges River Estuary, Australia
[J]. Org Geochem, 1992, **18**(5):657-668.

[4] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent
organic pollutants[J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**(9):390-
396.

[5] Yang R Q, Jiang G B, Zhou Q F, *et al.* Occurrence and
distribution of organochlorine pesticides (HCH and DDT) in
sediments collected from East China Sea[J]. Environ Int, 2005,
31(6):799-804.

[6] Kang Y H, Sheng G Y, Fu J M, *et al.* Polychlorinated Biphenyls

in Surface Sediments from the Pearl River Delta and Macau[J].
Mar Pollut Bull, 2000, **40**(9):794-797.

[7] Wang H, Wang C X, Wu W Z, *et al.* Persistent organic
pollutants in water and surface sediments of Taihu Lake, China
and Risk Assessment[J]. Chnmosphere, 2003, **50**:557-562.

[8] Zhang G J, Michael H W L, Paul K S L, *et al.* Concentrations of
persistent organic pollutants in surface sediments of the mudflat
and mangroves at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong
[J]. Mar Pollut Bull, 2000, **40**(12):1210-1214.

[9] Fillmann G, Readman J W, Tolosa I, *et al.* Persistent
organochlorine residues in sediments from the Black Sea [J]. Mar
Pollut Bull, 2002, **44**:122-133.

[10] Neff J M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic
environment, sources, fates, and biological effects[J]. Applied
Science, 1979. 262.

[11] Colombo J C, Pelletier E, Brochu C, *et al.* Determination of
hydrocarbon sources using *n*-alkanes and polyaromatic
hydrocarbon distribution indices. Case study: Rio de la Plata
estuary, Argentina[J]. Environ Sci Technol, 1989, **23**:888-894.

[12] Zeng E Y, Vista C L. Organic pollutants in the costal environment
off San Diego, California. Source identification and assessment by
compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons [J].
Environ Toxicol Chem, 1997, **16**:179-188.

[13] Yang G P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of
the South China Sea[J]. Environ Pollut, 2000, **108**:163-171.

[14] Sicre M A, Marty J C, Salot A, *et al.* Aliphatic and aromatic
hydrocarbons in diferent sized aerosols over the Mediterranean
Sea; occurrence and origin [J]. Atmos Environ, 1987, **21**:2247-
2259.

[15] Gschwend P M, Hires R A. Fluxes of polycyclic aromatic
hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the
northeastern United States[J]. Geochim Cosmochim Ac, 1981,
45:2359-2367.

[16] Long E R, MacDonald D D, Smith S L, *et al.* Incidence of
adverse biological effects within ranges of chemical concentrations
in marine and estuarine sediments [J]. Environ Manage, 1995,
19:81-97.

[17] 刘敏,许世远,俞立中,等.长江口宝山孔沉积物中多环芳烃
的分布[J].海洋环境科学, 2003, **22**(1):69-73.

[18] 袁东星,杨东宁,陈猛,等.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[J].环境科学学报,
2001, **21**(1):107-112.

[19] 张路平,陈伟琪,林良牧.厦门西港和香港维多利亚港表层沉
积物中多环芳烃的含量和来源分析[J].海洋学报, 1996, **18**

- (4):120-124.
- [20] 麦碧娟,林峥,张干,等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究——多环芳烃和有机氯农药的分布及特征[J]. 环境科学学报, 2000, **20**(2):192-197.
- [21] Lipiatou E S. Hydrocarbon contamination of the Rhone and western Mediterranean[J]. Mar Pollut Bull, 1991, **22**:297-304.
- [22] Cho J Y, Han K W, Kim J H, *et al.* Distribution and sources of PAHs in Saemangeum reclaimed tidal lands of central Korea[J]. B Environ Contam Tox, 2003, **71**:182-188.
- [23] Maruya K A, Loganathan B G, Kannan K. Organic and organo-metallic compounds in estuarine sediment from the Gulf of Mexico[J]. Estuaries, 1997, **20**(4):700-709.
- [24] 赵亮,魏皓,赵建中,等. 胶州湾水交换的数值研究[J]. 海洋与湖沼, 2002, **33**(1):24-29.
- [25] 李宏,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.
- [26] 康跃惠,盛国英,傅家谟,等. 珠江三角洲一些表层沉积物中多氯联苯的 μ 研究[J]. 环境化学, 2000, **19**(3):262-269.
- [27] 丘耀文,周俊良,Maskaou 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):46-51.
- [28] 杨永亮,潘静,李红莉,等. 烟台、日照近海及南四湖沉积物中的多氯联苯[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, **22**(3):108-113.
- [29] 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**:15-33.
- [30] Camacho-Ibar V F, McEvoy J. Total PCBs in Liverpool Bay sediments [J]. Mar Environ Res, 1996, **41**:241-263.
- [31] 杨永亮,潘静,李悦,等. 青岛近海沉积物 PCBs 的水平与垂直分布及贝类污染[J]. 中国环境科学, 2003, **23**(5):515-520.
- [32] 曹芳,张前前. 青岛近海表层沉积物中多氯联苯的分布[J]. 化学工程, 2008, **24**:93-94.
- [33] 王文君,石碧清,全玉莲. 持久性有机污染物的危害现状分析[J]. 广西轻工业, 2007, **3**:82~83.
- [34] Hong H S, Chen W Q, Li X, *et al.* Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary [J]. Mar Pollut Bull, 1999, **39**:376-382.
- [35] Metcalf R L. A century of DDT[J]. J Agr Food Chem, 1973, **21**(4):511-519.
- [36] 黄圣彪,王子健,康跃惠,等. 官厅水库沉积物柱状样中有机氯农药的垂直分布特征[J]. 环境科学研究, 2004, **17**(6):19-21.
- [37] Hitch R K, Day H R. Unusual persistence of DDT in some western USA soils[J]. B Environ Contam Tox, 1992, **48**(2):259-264.
- [38] Zhang G, Min Y S, Mai B X, *et al.* Time trend of BHCs and DDTs in a sedimentary core in Macao Estuary, Southern China [J]. Mar Pollut Bull, 1999, **39**:326-330.
- [39] Fowler S W. Critical review of selected heavy metal and chlorinated hydrocarbon concentrations in the marine environment [J]. Mar Environ Res, 1990, **29**:1-64.
- [40] Ingersoll C G, Haverland P S, Brunsen E L, *et al.* Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Chironomus riparius*[J]. J Great Lakes Res, 1996, **22**:602-623.
- [41] 刘现明,徐学仁,张笑天,等. 大连湾沉积物中的有机氯农药和多氯联苯[J]. 海洋环境科学, 2001, **20**(4):40-44.
- [42] 王伟,祁士华,龚香宜,等. 泉州湾沉积物中有机氯农药含量及风险评估[J]. 环境科学研究, 2006, **19**(4):14-18.
- [43] 乔敏,王春霞,黄圣彪,等. 太湖梅梁湾沉积物中有机氯农药的残留现状[J]. 中国环境科学, 2004, **24**(5):592-595.
- [44] 刘贵春,黄清辉,李建华,等. 长江口南支表层沉积物中有机氯农药的研究[J]. 中国环境科学, 2007, **27**(4):503-507.