

长江口滨岸水体悬浮颗粒物中 PCBs 分布特征

程书波, 刘敏, 刘华林, 许世远

(华东师范大学资源与环境科学学院教育部地理信息科学重点实验室, 上海 200062)

摘要:对长江口滨岸带 14 个采样点水体悬浮物中的多氯联苯(PCBs)进行 GC-ECD 测试, 结果表明 PCBs 含量水平为 2.5~51.5ng/g, 平均值为 13.2ng/g, 普遍高于相应表层沉积物中的含量, 但没有表现出明显的与排污有关的地域性分布规律; PCBs 的含量与悬浮物的粒径和有机质含量不显著相关, 而可能与有机质来源和矿物组成有关; 在大多数采样站位, 低氯代联苯(2~5CB)占 PCBs 总量的 70% 以上, 其中 2CB 在悬浮物中占有绝对优势地位. 这一组成特征可能与我国主要生产和使用低氯代联苯有关, 但与过去表层沉积物中以 3CB 为主的特征不同, 表明可能有新的 PCBs 的输入. 与国内外相关研究结果对比, 本区 PCBs 的污染属中等水平.

关键词:长江口; 悬浮颗粒物; 多氯联苯; 分布

中图分类号:X501 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2006)01-0110-05

Distribution of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Suspended Particulate Matters from the Yangtze Estuarine and Coastal Areas

CHENG Shu-bo, LIU Min, LIU Hua-lin, XU Shi-yuan

(Key Laboratory of Geographic Information Science of the Ministry of Education, School of Resources and Environment Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Polychlorinated biphenyls (PCBs) in suspended particulate matters (SPMs) from the Yangtze estuary and coastal areas were determined with GC-ECD. The results show that concentrations of PCBs range from 2.5~51.5ng/g, with an average of 13.2ng/g. PCBs concentrations are higher in SPMs than in surface sediments at most of sampling stations. It was also found that the distribution of PCBs had no significant relationship with grain size and organic matter. In addition, the congeners of PCBs were characterized by less chlorinated compounds, with 2~5CB accounting for 74.9%~100% except at Donghai site, and 2CB was dominant among the congeners of PCBs in all samples, which maybe be related to the history of production and use for PCBs in China. But it was different from the surface sediments that dominated by 3CB, which showed that there was new inputs recently. Compared with the concentration levels of PCBs at other estuarine and coastal areas, it was shown that there existed a moderate level of contamination in the study area.

Key words: Yangtze estuary; suspended particulate matter; polychlorinated biphenyls (PCBs); distribution

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)是持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs)的重要类别之一, 也被称作二噁英类似化合物, 在 1997 年被国际癌症研究机构定为Ⅲ级致癌物^[1], 是一种典型的环境荷尔蒙类污染物. 悬浮物作为一种重要的环境介质, 对 PCBs 在潮滩环境中的迁移扩散过程起着重要的作用^[2]. 作为疏水性有机污染物, PCBs 在水环境中主要吸附于悬浮颗粒物中; 悬浮物的大量沉降, 使得潮滩沉积物成了 PCBs 的主要环境归宿之一; 同时再悬浮作用也会引起 PCBs 向上覆水体释放, 从而加重近岸水体的有机污染. Achman 等的研究显示, 美国 Hudson 河口 PCBs 的再悬浮通量是河流、排污口及大气沉降通量的 2~100 倍^[3]. 目前长江口滨岸潮滩沉积物^[4]和动物体^[5]中的 PCBs 已有研究, 然而未见有关悬浮物的报道. 因此本文通过对长江口滨岸潮滩水体悬浮物

中 PCBs 的污染水平的分析研究, 将为河口潮滩环境中 PCBs 的迁移转化过程研究、生态风险评价和长江口潮滩湿地综合整治提供基础和依据.

1 样品采集

样品于 2003-08 月采集自长江口滨岸带 14 个采样点(图 1): 浒浦(XP)、白茆(BM)、崇明(CM)、浏河口(LHK)、石洞口(SDK)、吴淞口(WSK)、顾路(GL)、白龙港(BLG)、朝阳农场(CY)、东海农场(DH)、芦潮港(LC)、燎原农场(LY)、奉新(FX)和金山(JS). 每个采样点设置 1 个采样断面, 每个断面底

收稿日期: 2004-12-10; 修订日期: 2005-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(40271102; 40131020); 教育部博士点基金项目(20040269014); 上海市重点学科资助项目(SHPAD-01)

作者简介: 程书波(1979~), 男, 硕士研究生, 主要从事环境有机地球化学研究, E-mail: chengshub@163.com

部沉积物 50cm 以上取水样 50L, 用 0.45 μ m 玻璃滤膜过滤, 所得悬浮颗粒物在真空冷冻干燥机中冷冻风干, 然后研磨过 100 目筛, 低温保存以备分析。

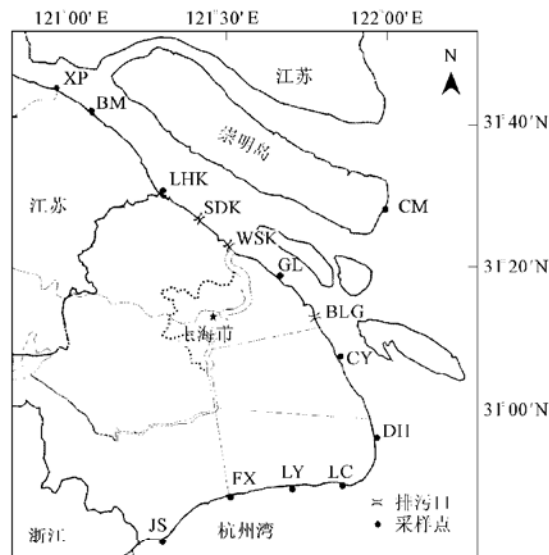


图 1 研究区及采样点分布

Fig. 1 Study area and sampling sites

2 样品的前处理与分析测试

2.1 样品的前处理

准确称取 10.0g 悬浮颗粒物样品于滤纸筒内, 用丙酮和正己烷混合液(体积比 1:1) 100mL 在索氏提取器中抽提 8h(水浴温度 70℃左右, 回流速度 5、6 次/h), 提取液用旋转蒸发器浓缩约至 5mL。将浓缩液通过直径 15mm 的层析柱(柱中依次加入 1cm 无水 Na₂SO₄、8g 活化 Al₂O₃ 和 2cm 硅胶)进行洗脱, 然后用 10mL 正己烷淋洗, 最后将洗脱液浓缩定容至 2.0mL, 供色谱分析。

2.2 样品的分析

利用 ⁶³Ni ECD 和 Finnigan TRACE2000GC 联用分析样品。色谱柱为长 30m, 直径 250 μ m DB-1701P 的石英毛细管柱, 固定相膜厚 0.25 μ m。起始柱温 100℃, 以 10℃/min 的速度升温至 270℃, 保持 10min; 进样器温度为 250℃, 检测器温度为 300℃。以高纯氮气作载气, 无分流进样, 进样量为 2 μ L。

2.3 样品的定性和定量

PCBs 的样品定性是以混合标样在同样的气相色谱条件下利用已知浓度标样进行 8 次平行测样, 利用其平均保留时间对照各色谱峰保留时间以实际样品中含氯有机物进行定性, 并通过 GC-MS 确证。采用外标法定量(标准曲线法)。PCBs 标准物质购自爱贝尔公司, 包括 36 种 PCBs, 按其氯的数量分

类为 1~9CB。

2.4 测定方法的回收率

称取 10.0g 石英砂加入与实际样品浓度相近的混合标样后, 按照样品前处理和分析方法进行分析。同时 10.0g 石英砂作为空白样, 也按上述步骤进行, 得到悬浮颗粒物样品中 PCBs 的回收率。PCBs 的回收率为 74.8%~116.3%, 检测限为 0.01~0.20ng/g。

2.5 悬浮物的粒度

LS13 320 激光粒度仪测定。

2.6 有机碳(TOC)的测定

悬浮颗粒物样品先用 1 mol/L HCl 浸泡淋洗 24 h, 除去可能存在的无机碳, 然后用蒸馏水淋洗至水呈中性, 再将沉积物置于真空冷冻干燥机中冷冻干燥, 然后用 Elementar 公司的 VVairo EL II 型元素分析仪测定有机碳含量。

3 结果与讨论

3.1 PCBs 的含量分布特征

PCBs 在长江口水体悬浮物中的含量如表 1 所示。从各采样点水体悬浮物中 PCBs 的分布来看, 其含量范围为 2.5~51.5ng/g, 平均值为 13.2ng/g。在 FX 达到最高值, 为 51.5ng/g; 其次是 XP, 为 30.2ng/g; 随后从高到低依次是 JS、LY、LC、WSK; 其余各点的含量均低于 10ng/g, 最低值出现在 DH, 为 2.5ng/g。与对应的表层沉积物中的含量^[4]相比, 悬浮物中的含量明显较高, 差异最大的 LY 采样点, 悬浮物中的含量高达表层沉积物含量的 4 倍。这表明组成悬浮物的颗粒更易吸附 PCBs, Mudroch 等^[6]和 Fung-Chi Ko 等^[7]的研究也证明了这一点。PCBs 在表层沉积物中的含量具有明显的地域性, 在 SDK、BLG 和 JS 等排污口附近及长江入海口附近出现最高值, 而远离这些地区或是受排污影响小的地区, PCBs 含量则很低^[4]。但是, 悬浮物中并没有表现出类似的分布特征, 除了特殊采样点外, 大多数悬浮物样品中的 PCBs 的含量都相差不大, 这可能是由于滨岸带水动力条件复杂, 水体混合均匀的缘故(图 2a)。

按 PCBs 的组成来看(图 2b), 2~5CB 的低氯代联苯比 6~9CB 的高氯代联苯含量高得多, 2~5CB 占 PCBs 的比例除 DH 为 23.5% 外, 其余为 74.9%~100%, 具体看来 2CB 占比例最高, 3CB 和 4CB 其次, 5CB 和高氯代的 8CB 含量接近, 6CB 和其它 PCBs 占比例很低。除 GL 未检出外, 其余各点

表 1 长江口潮滩水体悬浮物中 PCBs 的含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
Table 1 Concentrations of PCBs of SPMs from the Yangtze
estuarine and nearby coastal area/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

采样点	1CB	2CB	3CB	4CB	5CB	6CB	7CB	8CB	9CB	PCBs
CM		5.1	0.2	1.0			0.4	1.7		8.5
XP		17.7	5.3	4.1	0.4	2.8				30.2
BM		2.2	1.3	0.4	1.5		0.3			5.8
LHK		4.9	2.4	0.4	1.4			0.7		9.8
BLG		2.6	2.7	0.7				1.2		7.2
SDK		3.8	0.7	1.2				1.2		6.8
WSK		5.7	1.0	1.4		1.1	1.0			10.3
GL			2.0	1.9	2.0					6.0
CY		3.2	1.4	1.3						5.9
DH				0.6				1.9		2.5
LC	2.1	7.9		0.1	0.9					11.0
LY		8.7	0.9	1.5			0.3	0.6		12.1
FX		45.5	1.0	3.6	0.3		0.4	0.6		51.5
JS		13.7	1.2	1.5				0.7		17.1
平均值	0.1	8.6	1.4	1.4	0.5	0.3	0.2	0.6		13.2

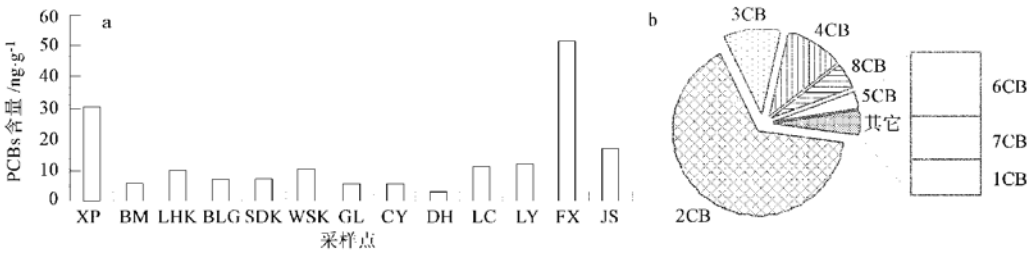


图 2 长江口水体悬浮物中 PCBs 的分布(a) 及其组成(b)

Fig. 2 Distribution and constitute of PCBs of suspended particle matters from the Yangtze estuary

2CB 的含量范围为 2.6~ 45.5 ng/g , 占 PCBs 的比例为 36.8%~ 88.5%, 最高值出现在 FX, 其次是 XP JS 和 LY, 而在其它样点均小于 8 ng/g ; 3CB 的含量范围为 0.2~ 5.3 ng/g , 占 PCBs 的 1.9%~

36.9%, 最高值出现在 XP, 其次是 BLG、LHK 和 GL, 而在其它采样点含量较小(图 3). 这种以低氯代联苯为主的特征和表层沉积物是一致的.

但不同的是表层沉积物是以 3CB 为主^[4], 而悬

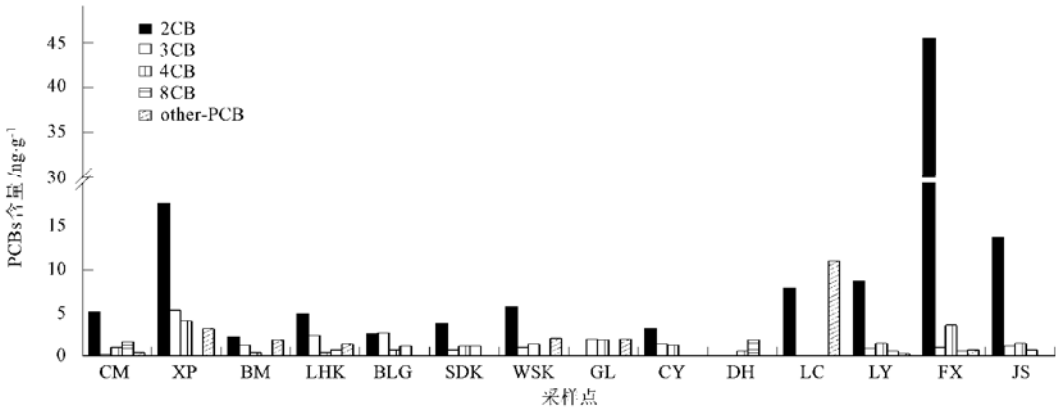


图 3 PCB 各同系物在长江口水体悬浮物中的分布

Fig. 3 Distribution of congeners of PCB of SPMs from the Yangtze estuary

浮物中则更多的是以 2CB 占主导地位, 由于 PCBs 在浅水存在的情况下光降解速度十分缓慢, 平均每年至多有 5% 的 PCBs 失去 1 个氯原子^[8], 其他降解过程在潮滩环境下更微弱, 因此可能输入源与过去相比发生了变化. 为证明这一点, 本文用对比的方法^[9], 将实测数据同已知工业产品中各 PCBs 同系物的含量^[8]相比较(表 2), 可以看出表层沉积物以 3CB 为主, 表明它可能来源于 Aroclor1242 类的工业污染物; 而悬浮物以 2CB 为主, 表明它可能来源于 Aroclor1242 和 Aroclor1221 混合的工业污染物.

表 2 长江口滨岸水体悬浮物与一些 Aroclor 工业品中 PCBs 组成的比较/%

Table 2 Comparison of distribution of PCB congeners between SPMs and industry compounds/%

氯原子数	悬浮物 含量	沉积物 含量	Aroclor1242 含量	Aroclor1241 含量
1	0.8	0	1	51
2	68.8	3.9	16	32
3	11.4	94.2	49	4
4	11.4	0	25	2
5	4	1.8	8	0.5
6	2.4	0.2	1	0
7	2.4	0	1	0

3.2 PCBs 含量与粒径、TOC 的相关性

悬浮物粒径普遍较小, < 4 μ m 的悬浮物约占 19.5%~41.8%; 4~63 μ m 约占 45.9%~70.9%; 而除 FX 和 LC 外, > 63 μ m 的体积分数都小于 1%, 平均粒径为 13.19~52.29 μ m, TOC 在 0.10%~1.43% 范围内(表 3). Berner^[10], Camacho-Ibar 等^[11]认为颗粒越细, 其 PCBs 的含量越高; Karickhoff 等^[12], Means 等^[13], Brownawell 和 Farrington^[14]认为有机质含量越高, 其 PCBs 的含量越高; 但是在长江口滨岸潮滩各采样点, 悬浮物的粒径和 TOC 与 PCBs 的含量无明显相关关系($r_1=0.45$, $p_1=0.122$; $r_2=-0.37$, $p_2=0.208$); 相反, 在粒径较大的 FX 和 LY 2 点(> 63 μ m 的悬浮物的体积分数分别为 34.6% 和 28.8%), $\sum$ PCBs 的含量却很高. Balls 等^[15], Hess 等^[16]及 Edgar 等^[17]等的研究也得到了类似的结论. Edgar 等^[18]认为在潮滩复杂的环境条件下, PCBs 的含量主要与悬浮物的有机质来源和矿物组成有关. 另外, 最高值出现在 FX 和 XP, 这可能与 2 采样点存在流经重污染工业区的滨岸河流(金汇港, 浒浦河)有关; JS 含量较高, 可能因为当地的大型石化工厂是直接排污; 而在 SDK、BLG 等排污口附近含量较低, 可能与 2

地均已采取了深水排污有关.

表 3 长江口滨岸水体悬浮物平均粒径与 TOC

Table 3 Mean grain size and TOC of SPMs from the Yangtze estuary

采样点	平均粒径 / μ m	TOC/%	采样点	平均粒径 / μ m	TOC/%
CM	21.78	0.11	GL	23.58	0.42
XP	25	0.52	CY	19.92	0.56
BM	17.2	0.93	DH	13.45	0.59
LHK	13.19	0.54	LC	23.73	0.45
BLG	18.43	0.77	LY	38.3	0.32
SDK	16.66	1.43	FX	52.29	0.1
WSK	18.96	1.29	JS	27.73	0.85

3.3 国内外比较

为了反映长江口滨岸潮滩水体悬浮物中 PCBs 的污染水平, 就国内外河口及近岸带水体悬浮物中的 PCBs 含量作了对比分析. 我国大亚湾表层沉积物中 PCBs 值为 1.48~27.37ng/g, 而在悬浮物中却未检测出^[19]. 厦门港表层沉积物中 PCBs 含量为 0.01~0.32ng/g, 而在悬浮物中却未检测出^[20]. 长江南京段悬浮物中 PCBs 的含量为 6.78~17.95ng/g^[21]. 美国切萨皮克湾悬浮物中 PCBs 含量为 (59 $\pm$ 30)ng/g^[7]. 欧洲西南部的瓜迪亚纳河口地区 10 月和 5 月份悬浮物中 PCBs 的含量分别为 0.4~30.1ng/g 和 0.8~8.2ng/g^[22]. 可以看出, 长江口滨岸潮滩水体悬浮物中 PCBs 的含量明显高于国内其他区域, 但低于发达国家工业污染严重的地区, 因此, 本研究区水体悬浮物中 PCBs 的污染属于中等水平.

4 结论

(1) 悬浮物中 PCBs 的含量普遍高于表层沉积物中的含量, 但没有表现出与排污有关的地域性分布规律.

(2) 在悬浮物中主要是以低氯代的多氯联苯为主, 但不同于表层沉积物的是, 悬浮物中以 2CB 占绝对优势. 这与我国主要生产和使用低氯代多氯联苯的事实相一致, 但又表明可能有新的输入.

(3) PCBs 在悬浮物中的含量与粒径、有机质含量没有明显的相关性, 而可能与悬浮物的有机质来源和矿物组成有关.

(4) 与国内外研究相对比, 长江口滨岸潮滩悬浮物 PCBs 的污染属中等水平.

参考文献:

- [1] McGregor D B, Paratensky C, Wilbourn J, et al. An IARC evaluation of polychlorinated dibenzop-dioxins and polychlorinated dibenzofurans as risk factors in human

- carcinogenesis [J]. *Environ. Health Perspect.*, 1998, **106** (suppl. 2): 755~ 760.
- [2] Latimer J S, Davis W R, Keith D J. Mobilization of PAHs and PCBs from in-place contaminated marine sediments during simulated resuspension events [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1999, **49**: 577~ 595.
- [3] Achman D R, Brownawell B J, Zhang L. Exchange of polychlorinated biphenyls between sediment and water in the Hudson River Estuary [J]. *Estuaries*, 1996, **19**: 950~ 965.
- [4] Liu M, Yang Y, Hou L, *et al.* Chlorinated organic contaminants in surface sediments from the Yangtze Estuary and nearby coastal areas, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, **46**: 672~ 676.
- [5] 刘华林, 刘敏, 杨毅, 等. 长江口滨岸潮滩动物体中 PCBs 和 OCPs 的分布 [J]. *环境科学*, 2004, **25** (6): 69~ 73.
- [6] Mudroch A, Kaiser K L E, Comba M E, *et al.* Particle-associated PCBs in Lake Ontario [J]. *The Science of the Total Environment*, 1994, **158**: 113~ 125.
- [7] Fung-Chi Ko, Sanford Lawrence P, Bakera Joel E, *et al.* Internal recycling of particle reactive organic chemicals in the Chesapeake Bay water column [J]. *Marine Chemistry* 2003, **81**: 163~ 176.
- [8] 金相灿. 有机化合物污染化学——有毒有机物污染化学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1989. 190~ 198.
- [9] 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初步研究 [J]. *环境化学*, 2000, **19** (3): 262~ 269.
- [10] Berner R A. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis—a comment [J]. *Mar. Chem.*, 1995, **49**: 121~ 122.
- [11] Camacho-Ibar V F, McEvoy J. Total PCBs in Liverpool Bay Sediments [J]. *Marine Environment Research*, 1996, **41** (3): 241~ 263.
- [12] Karichko S W, Brown D S, Scott, T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments [J]. *Wat. Res.* 1979, **13**: 241~ 248.
- [13] Means J C, Wood S C, Hassett J J, *et al.* Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils [J]. *Environ. Sci. Technol.* 1980, **14**: 1524~ 1528.
- [14] Brownawell B J, Farrington J W. Biogeochemistry of PCBs in interstitial waters of a coastal marine sediment [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1985, **50**: 157~ 169.
- [15] Balls P W, Hull S, Miller B S, *et al.* Trace metal in Scottish estuarine and coastal sediments [J]. *Mar. Pollut. Bull.* 1997, **34**: 42~ 50.
- [16] Hess P. The determination and environmental significance of planar aromatic compounds in the marine environment [D]. Aberdeen: The Robert Gordon Univ., 1998.
- [17] Edgar P J, Davies I M, Hursthouse A S, Matthews J E. The biogeochemistry of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Clyde: distribution and source evaluation [J]. *Mar. Pollut. Bull.*, 1999, **38**: 486~ 496.
- [18] Edgar P J, Hursthouse Andrew S, Matthews Joy E, *et al.* An investigation of geochemical factors controlling the distribution of PCBs in intertidal sediments at a contamination hot spot, the Clyde Estuary, UK [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, **18**: 327~ 338.
- [19] Zhou J L, Maskouli K, Qiu E W, *et al.* Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China [J]. *Environmental Pollution*, 2001, **113**: 373~ 384.
- [20] Zhou J L, Hong H, Zhang Z, *et al.* Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China [J]. *Wat. Res.*, 2000, **34** (7): 2132~ 2150.
- [21] 蒋新, 许士奋, Martens D, 等. 长江南京段水、悬浮物及沉积物中多氯有毒有机污染物 [J]. *中国环境科学*, 2000, **20** (3): 193~ 197.
- [22] Ferreira Ana Maria, Martins Marta, Vale Carlos. Influence of diffuse sources on levels and distribution of polychlorinated biphenyls in the Guadiana River estuary, Portugal [J]. *Marine Chemistry*, 2003, **83**: 175~ 184.