

海河流域和渤海湾沉积物和水样中五氯酚的分布^{*}

刘金林 胡建英^{**} 万 祎 安 伟

(北京大学环境学院, 北京, 100871)

摘 要 建立了水和沉积物中五氯酚 (PCP) 的 LC-ESI/MS 分析方法, 并调查了海河流域以及渤海湾水体和沉积物中 PCP 的污染状况. 海河流域中水和沉积物中 PCP 的浓度分别为 $1800\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $13700\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 最高浓度发生在万年桥. 渤海湾水中 PCP 的平均浓度为 $56.8\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$, 高于海河流域 (除万年桥) PCP 的浓度水平 ($10.0\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$), 但是沉积物中 PCP 的平均浓度为 $6.58\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 远低于海河流域沉积物中 PCP 的浓度水平 ($1500\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$).

关键词 五氯酚, 海河流域, 渤海湾.

五氯酚 (PCP) 及其钠盐作为一种高效的杀虫剂、防腐剂及除草剂, 由于 PCP 的化学稳定性, 环境残留性, 生物富集性及它对动植物的致突变性, 致癌性, 以及其内分泌干扰作用, 许多发达国家均将其列为对环境有危害的化学品, 限制其使用. 另外, PCP 是环境中二噁英的重要来源, 因此, 监测环境中的 PCP 具有重要的意义.

本研究以 PCP 为研究对象物质, 在建立了水和沉积物中 PCP 分析方法的基础上, 对渤海湾及其相邻海河流域 (天津) 中五氯酚的空间分布进行了研究, 为渤海湾的生态风险评价提供基础数据.

1 样品的采集和前处理

在海河流域主要河流和排海口设置 10 个采样点, 在渤海湾近岸的河流排海口附近和远岸区域设置 15 个采样点. 采样点分布如图 1 所示.

取 1L 水样, 调节 pH 值至 2—3, 用 6ml 甲醇和 6ml 水活化过的 C18 柱淋洗. 上样速度为 $5\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$. 然后用甲醇/二氯甲烷 (2/8) 溶剂洗脱, 将洗脱液用微弱氮气吹干, 甲醇定容至 1ml, 进行 LC-ESI/MS 分析.

沉积物样品经风干、研磨, 用 80 目的细筛筛选. 称取样品 10g 与 20g 干燥的无水硫酸钠混匀, 用含 0.1% KOH 的 250ml 甲醇溶液提取 24h. 旋转蒸发至 2—3ml, 加入 250ml 水, 调节溶液 pH 值至 2—3, 用 6ml 甲醇和 6ml 水活化过的 C18 柱淋洗, 或者用 1ml 甲醇和 1ml 水活化过的弱阴离子交换树脂 MAX 淋洗. 上样后, 用和水样处理同样的方法洗脱 C18 柱, 吹干, 定容, 分析. 对于 MAX 柱, 则用 2ml 含有 5% 甲酸的甲醇溶液洗脱, 其它和 C18 柱相同.

2 分析方法

Waters 2690 液相色谱仪, 流动相 A 为含 0.1% 甲酸的超纯水, 流动相 B 为甲醇, 流速为 $0.20\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$. 从 0.00min 到 15.00min, 将流动相 A 的比例从 90.0% 线性减少至 10.0%, 之后保持 15min. 从 30.10min 开始, 流动相 A 从 10.0% 线性增加至 90.0%, 保持至下次进样. 进样量为 $10\mu\text{l}$.

电喷雾电离 (ESI) 锥孔电压: 30V; 提取锥孔电压: 5kV; 源温度: $120\text{ }^\circ\text{C}$; 脱溶剂温度: $180\text{ }^\circ\text{C}$; 脱溶剂气流量: $110\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$; 锥孔气流量: $360\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$.

根据保留时间和质谱图定性, 选择离子为 m/z 263, 265, 267 和 269. 采用外标法定量.

用反相固相萃取柱 C18 柱纯化的方法, 并和阴离子交换型固相萃取柱 MAX 柱进行了比较. 用 C18 柱净化其回收率可以达到 92.2%. 而采用 MAX 柱时, 用甲醇 (2ml) 洗脱时不能很好地回收; 改

2005 年 11 月 30 日收稿.

^{*} 国家科技部 “973” 项目 (2003CB415004); 国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金 (40021101).

^{**} 通讯联系人, E-mail: hujy@urban.pku.edu.cn

用含有 5%甲酸的甲醇洗脱时, PCP的回收率提高到 82.5%。虽然两种柱子的回收率差别不大, 但 C18柱净化后样品的色谱背景比 MAX柱小, 因此在本研究中采用了 C18柱净化的方法。

水样的加标回收实验 取 1L超纯水, 加入 PCP标准溶液, 使水中 PCP浓度为 $1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 。回收率为 106.2%, LC-MS的仪器检测下限为 $0.1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 水样中 PCP的检出下限为 $0.1\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ($S/N=3$)。

沉积物的加标回收实验 在 10g沉积物样品中加入 $1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$ 的 PCP标样 1ml, 搅拌, 回收率为 92.2%。本方法的方法检出下限为 $0.01\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ($S/N=3$)。

3 海河流域和渤海湾沉积物和水体中五氯酚的分布

对海河流域和渤海湾水体和沉积物中的 PCP的残留浓度进行了检测。几乎所有的采样点都检测出了 PCP。图 2为海河流域采样点 f(塘汉公路大桥)的沉积物及渤海湾 6号采样点水样中 PCP的 LC-ESI-MS色谱图。与 PCP标准样品相比较, 具有相同的保留时间, 而且四个选择离子都很匹配, 实际样品中 PCP得到确认。

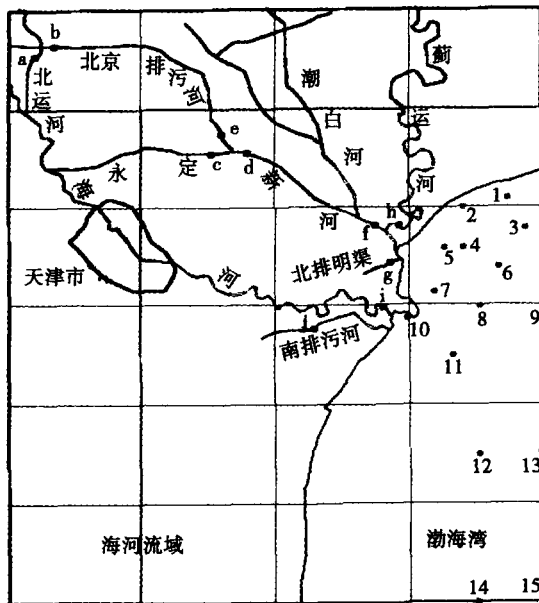


图 1 海河流域和渤海湾采样点示意图

Fig. 1 Sketch map of sampling sites in Haihe basin and Bohai bay

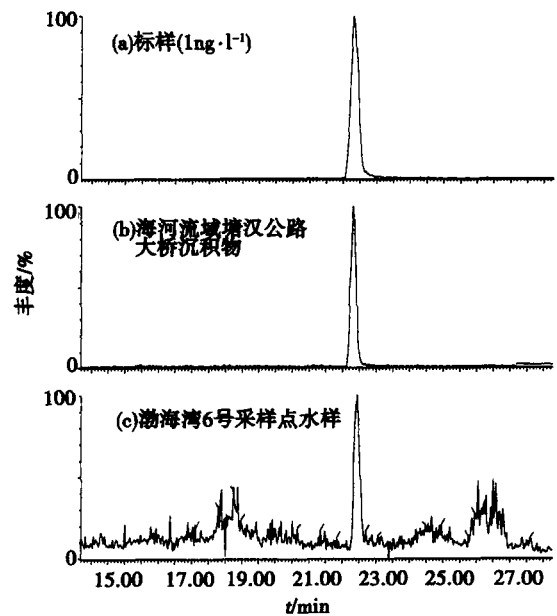


图 2 水样和沉积物的 LC-ESI-MS 色谱图

Fig. 2 LC-ESI-MS chromatogram of water and sediment samples

4 海河流域水样和沉积物中 PCP的浓度

在海河流域的 10个采样点中, 有 7个点的水样检测出了 PCP(表 1)。水样中的 PCP浓度范围为 ND— $1800\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$, 平均浓度为 $189\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ 。最高浓度发生在 j采样点(万年桥, $1800\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$), 远远高于其它采样点。该点位于南排河的下游, 临近 PCP农药厂, 高浓度的 PCP可能和 PCP农药厂的排放有关。位于北运河和北京排污河的采样点 a和 b的 PCP浓度较小, 浓度分别为检测限以下和 $7.7\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ 。永定新河上的 c, d, e采样点浓度相对较大, 这可能和附近的北仓泵站的排放有关。永定新河入海口处的 f采样点(塘汉公路大桥)也检测出了 PCP, 但是由于海水周期涨潮稀释作用, 浓度和上游的采样点 c, d, e三点相比较低。几个排海口中, 除塘汉公路大桥外, h采样点(蓟运河防潮闸)也检测出了 PCP。对陆源各点水样 PCP污染状况的调查显示, 调查区域内的各条主要河流都受到不同程度的 PCP污染, PCP的生产是区域内主要的污染源。

与其他国家河流中 PCP浓度进行比较^[2], 本调查区域的河流平均浓度 ($189\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$)要高于德国和荷兰 1993年—1997年的调查平均结果 ($8\text{—}80\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$), 和比利时 1991年—1994年调查的平均水平相当 ($140\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$)。但该区域中除去 PCP农药厂的排污河, 其他河流平均浓度 ($10.0\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$)较低, 而南排河的 PCP浓度 ($1800\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$)不仅高于其他国家河流中最高的河流浓度水平 ($1500\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$), 而

且高于 CSTE水中 PCP的控制标准 ($1000\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)^[3]. 所以该区域应对农药厂排污进行管理和控制.

10个采样点的沉积物中, 全部检测出了 PCP(表 1). 浓度范围从 $20.86\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 到 $13700\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均浓度为 $1500\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 其中, 万年桥采样点的 PCP浓度也是所调查各点中最高的, 高达 $13700\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 远远高于其他采样点, 同样说明了 PCP农药厂对其附近的南排河 PCP污染的重要影响. 和水样相似, 位于北京排污河的 b采样点处沉积物的 PCP浓度较低. 值得注意的是虽然 a采样点(北运河)的水样中无 PCP检出, 但在该点的沉积物中检出了 PCP, 可能该点附近以前存在 PCP的污染源. 和水样中 PCP的分布相似, 永定新河上的三个点 c, d, e的沉积物中同样也检出了 PCP. 与水样的 PCP分布相比较, 排海口处沉积物中 PCP浓度普遍高于内陆采样点, 五个排海口处采样点浓度的平均值为 $1500\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 而五个陆地采样点浓度的平均值只有 $90.57\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 这可能是海陆交换的作用造成的. 在海陆交换带, 水中吸附有污染物的胶体物质由于盐度的变化而沉淀下来, 在排海口聚集, 从而导致排海口沉积物中高浓度的 PCP. 几个排海口处沉积物的浓度数据表明, 天津地区的入海口有严重的 PCP排海现象, 并且河流中的 PCP在入海口处累积, 可能成为潜在的持续污染源.

Nascimento等调查了巴西圣保罗州沿海平原地区的 PCP污染状况^[4], 在 38个采样点中只有两个采样点的水样和沉积物中检出了 PCP, 水样浓度范围为 $5.5\text{—}27\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$, 沉积物浓度范围为 $21\text{—}135\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 德国和荷兰 1991年—1997年的内陆河流调查平均水平分别为 $11.25\text{—}29\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $4.48\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[2]. 海河流域沉积物中的 PCP无论是污染范围还是污染水平都高于国外调查结果.

5 渤海湾水样和沉积物中 PCP的浓度

在被调查区域的 15个水样中, 只有 12号采样点没有检出 PCP, PCP浓度范围为 ND— $314\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$, 平均浓度为 $56.8\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ (表 2), 高于陆地水样(除 j采样点, 万年桥)的平均浓度 $10.0\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$. 靠近污染源南排河的 7, 8, 10号三个采样点的 PCP浓度是所有采样点中最高的, 分别为 $314\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$, $86.4\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ 和 $172\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$. 相对远离南排河的 1—6, 9, 11号采样点的浓度相比这三个采样点较低, 浓度范围从 $22.5\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ 到 $50.2\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$. 距离污染源最远的 12—15四个采样点的 PCP浓度最低, 甚至在检测限下(12号), 这是由于这些采样点距离污染源较远, 水动力条件好, 海水交换快, 水中 PCP扩散也较快.

表 1 海河流域水样和沉积物中 PCP浓度

Table 1 Concentrations of PCP in water and sediment samples collected from Haihe Basin

采样点	水样 / $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$	沉积物 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	
a	ND	177	
b	7.7	20.86	
陆地	c	29.0	199
d	14.4	21.26	
e	15.5	35.05	
f	6.4	354	
g	ND	152	
排海口	h	16.8	315
i	ND	164	
j	1800	13700	

表 2 渤海湾水样和沉积物中 PCP浓度

Table 2 Concentrations of PCP in water and sediment samples collected from Bohai Bay

采样点	水样 / $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$	沉积物 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$
1	31.0	2.95
2	23.6	3.30
3	26.3	11.51
4	39.6	4.95
5	50.2	41.16
6	37.8	7.84
7	314	0.42
8	86.4	3.32
9	22.5	5.70
10	172	5.36
11	26.7	1.09
12	ND	1.91
13	8.4	2.04
14	6.7	3.57
15	5.9	3.58

值得注意的是, 渤海湾水体中 PCP浓度要高于海河流域内陆河流的浓度, 也同时远远高于其他国家报道的海洋水体中 PCP的水平(斯卡格拉克海峡: $0.1\text{—}49\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ^[5]; 德国 1983年—1985年调查结果: $0.3\text{—}50\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$; 荷兰 1993年—1997年: $10\text{—}12\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ^[2]). 从渤海湾的面状分布不难看出, 南排河是渤海湾 PCP污染的主要排放源. 而高浓度的污水排放也导致了渤海湾海水中 PCP的高浓度, 甚至高过内陆河流.

海洋沉积物中 PCP 的浓度比陆地沉积物中 PCP 的浓度低很多, 浓度范围为 $0.42\text{--}41.16\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均浓度为 $6.58\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 最高浓度点发生在 5 号及其相邻采样点如 3, 4, 6 号, 和水样中 PCP 浓度的分布显示出很大的差异性. 沉积物中 TOC 的浓度往往决定一些持久性有机污染物如 DDTs 的浓度水平^[6], 本文也尝试了沉积物中 PCP 浓度和 TOC 的相关性研究. 结果没有发现和 DDTs 类似的相关性, 表示 PCP 在渤海湾沉积物中的分布并不取决于沉积物的 TOC. 其他研究调查发现, 沉积物中的 PCP 浓度水平与沉积物的 pH 值成负相关, 和沉积物的总有机含量 (TOM) 成正相关^[7]. 因此, 沉积物的 pH 值和有机物含量有可能共同决定了渤海湾沉积物中 PCP 浓度分布.

参 考 文 献

- [1] 包志成, 王克欧, 康君行等, 五氯酚及其钠盐中氯代二噁英类分析 [J]. 环境化学, 1995, **14** (4) 320
- [2] James Muir, Gev Eduljee, PCP in the Freshwater and Marine Environment of the European Union. *The Science of the Total Environment*, 1999, **236** 41—56
- [3] CSTE, EEC Water Quality Objectives for Chemicals Dangerous to Aquatic Environment. *Rev Environ Contam. Toxicol*, 1994, **137** 83—110
- [4] Nascimento N R D, Nicola S M C, Rezende M O O et al., Pollution by Hexachlorobenzene and Pentachlorophenol in the Coastal Plain of Sao Paulo State, Brazil [J]. *Geodema*, 2004, **121** 221—232
- [5] Katarina Abrahamsson, Anna Ekdahl, Volatile Halogenated Compounds and Chlorophenols in the Skagerrak [J]. *Journal of Sea Research*, 1996, **35** (1—3) 73—79
- [6] Wan Yi, Hu Jianying, Liu Jinling et al., Fate of DDT-Related Compounds in Bohai Bay and its Adjacent Haihe Basin, North China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **50** 444
- [7] Hong H C, Zhou H Y, Luan T G et al. Residue of Pentachlorophenol in Freshwater Sediments and Human Breast Milk Collected from the Pearl River Delta, China. *Environment International*, 2005, **31** 643—649

D ISTRIBUTION OF PENTACHLOROPHENOL IN SEDIMENTS AND WATER FROM HAIHE BASIN AND BOHAI BAY

LIU Jin-lin HU Jian-ying WAN Yi AN Wei

(College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871, China)

ABSTRACT

This paper established the LC-ESHMS method to analyze pentachlorophenol (PCP) in water and sediment samples, and then investigated the occurrence of PCP in Haihe basin and Bohai bay. Of 10 sampling sites from Haihe basin, the concentration from Wannianqiao was found to be the highest: the concentrations of PCP in the water and the sediment were $1800\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ and $13700\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively suggesting that it would be the main source of PCP pollution in Bohai bay. On the other hand, the mean concentration of PCP in the water from Bohai bay was $56.8\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ which was higher than that in samples except for Wannianqiao from Haihe basin ($10.0\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$). The mean concentration in sedimentary samples was $6.58\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, which is much lower than that of samples from Bohai basin ($1500\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$).

Keywords: pentachlorophenol, Haihe basin, Bohai bay.