

# 大连湾和杭州湾表层沉积物中多氯联苯和有机氯农药及风险评价

姚 婷<sup>1,2</sup>, 张 蓬<sup>2</sup>, 赫春香<sup>1</sup>, 高 会<sup>2</sup>, 周传光<sup>2</sup>

(1. 辽宁师范大学 化学化工学院, 辽宁 大连 116029; 2. 国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连, 116023)

**摘要:** 对大连湾与杭州湾沉积物样品中多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls, PCBs)和有机氯农药(Organochlorine Pesticides, OCPs)进行了分析测定。结果表明, 大连湾和杭州湾沉积物中 PCBs 的含量为 0.72~14.87 ng/g 和 0.76~3.86 ng/g, 其中 3、4、5 氯联苯比例较高, 其和超过总含量的 70%; OCPs 的含量为 2.98~32.23 ng/g 和 1.61~4.71 ng/g, 其中主要成分为六六六(Hexachlorocyclohexanes, HCHs)和滴滴涕(Dichlorodiphenyldichloroethylenes, DDTs)。大连湾和杭州湾表层沉积物中 HCHs 主要来自农业使用, 而且大连湾有新的 DDTs 输入, 杭州湾表层沉积物中的 DDTs 则主要来自历史残留。生态风险评价的结果表明, PCBs 几乎不会对研究区域产生生态风险, OCPs 对杭州湾也不会造成潜在的生态风险, 但大连湾的 OCPs 处于中等风险水平, 应当引起关注。

**关键词:** 多氯联苯; 有机氯农药; 分布; 来源; 生态风险评价

中图分类号: X826 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2014)07-0047-10

doi: 10.11759/hyhx20130728001

多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls, PCBs) 和有机氯农药(Organochlorine Pesticides, OCPs) 是一类氯原子取代的持久性有机污染物 (POPs), 具有化学稳定性和长距离迁移性, 并且可通过食物链富集和传递, 对人和动物的健康产生潜在负面影响, 因此受到国际社会广泛关注。尽管从 20 世纪 70 年代开始, 世界绝大部分国家和地区已经禁止 PCBs 的生产使用和限制使用 OCPs, 大量研究表明 PCBs 和 OCPs 仍广泛地存在于世界各地的大气、水体、生物、沉积物和土壤等环境介质中, 甚至存在于远离生产和使用的地区, 如青藏高原喜马拉雅山区和南北两极地区<sup>[1-6]</sup>。因此, 研究 PCBs 和 OCPs 在不同环境介质中的传递、扩散及积聚等环境行为, 探讨其在各环境介质中分配、平衡和归趋的规律对于消除 PCBs 和 OCPs 的环境影响, 以及评价研究地区的环境质量具有重要的意义。水域沉积物是一类天然吸附剂, 其富含的有机质能够吸附水体环境中的有机污染物, 因此沉积物被当作有机污染物的归宿之一。从 1997 年至今, 国内已有很多学者报道了典型性海区和河口区的沉积物中 PCBs 和 OCPs 的残留状态<sup>[7-9]</sup>, 评价河口和沿海地区的生态和健康风险水平<sup>[10-11]</sup>。弄清环境介质中存在的 PCBs 和 OCPs 残留水平, 是定量评估这些污染物是否会对人类和生态系统产生风险

的有力依据, 以及采取有效控制方法的前提基础<sup>[12]</sup>。

大连湾位于辽东半岛最南端, 水域面积 210 km<sup>2</sup>, 是一个半封闭的不淤不冻的天然优良港湾, 同时也是石油、化工、冶金、造船等主要工业密集地区, 受工业及生活废水排放的影响较为严重, 而且有研究表明, 大连地区曾经有 PCBs 的生产工厂存在和 OCPs 的大规模使用<sup>[13]</sup>, 研究大连湾沉积物中 PCBs 和 OCPs 的残留状态可监督大连地区环境中 PCBs 和 OCP 的禁用效果, 评估大连地区的 PCBs 和 OCPs 的环境质量和风险水平。目前杭州湾沿岸建有工业园区, 化学工业发展迅速, 因此杭州湾也可能受到一定程度的污染。本文选择大连湾和杭州湾海域作为研究对象, 采用加速溶剂萃取-气相色谱法对其沉积物中 PCBs 和 OCPs 进行分析测定。比较历史使用地区和现代工业园区附近海区沉积物中 PCBs 和 OCPs 在残留水平、残留特征、来源以及生态风险的差异, 以期为两区域水环境污染的调查和管理工作提供重要的基

收稿日期: 2013-07-28; 修回日期: 2014-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(41106079); 国家海洋局青年海洋科学基金(201-2524)

作者简介: 姚婷(1988-), 女, 黑龙江伊春人, 硕士研究生, 主要从事持久性有机污染物的分析方法方面研究, E-mail: yt881128@126.com; 赫春香, 通信作者, 教授, 电话: 0411-82158329, E-mail: hex0224@163.com

础数据, 并为我国南北方海域环境带来的潜在危害评估提供基础资料。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域及样品采集

#### 1.1.1 研究区域与采样站位

根据大连湾和杭州湾的实际海域情况, 分别设置了 15 和 10 个采样站位, 站位设置情况见图 1。

#### 1.1.2 样品采集

大连湾和杭州湾沉积物样品分别采集于 2011 年 7 月和 2012 年 4 月, 用抓斗式采泥器采集大连湾与杭州湾沉积物样品, 采集后的样品放置在清洁的铝箔纸内包好, 当日带回实验室。样品的采集及运输等操作均按照《海洋监测规范(GB17-378.3-2007)》中第 3 部分(样品的采集、贮存与运输)<sup>[14]</sup>的有关规定进行。

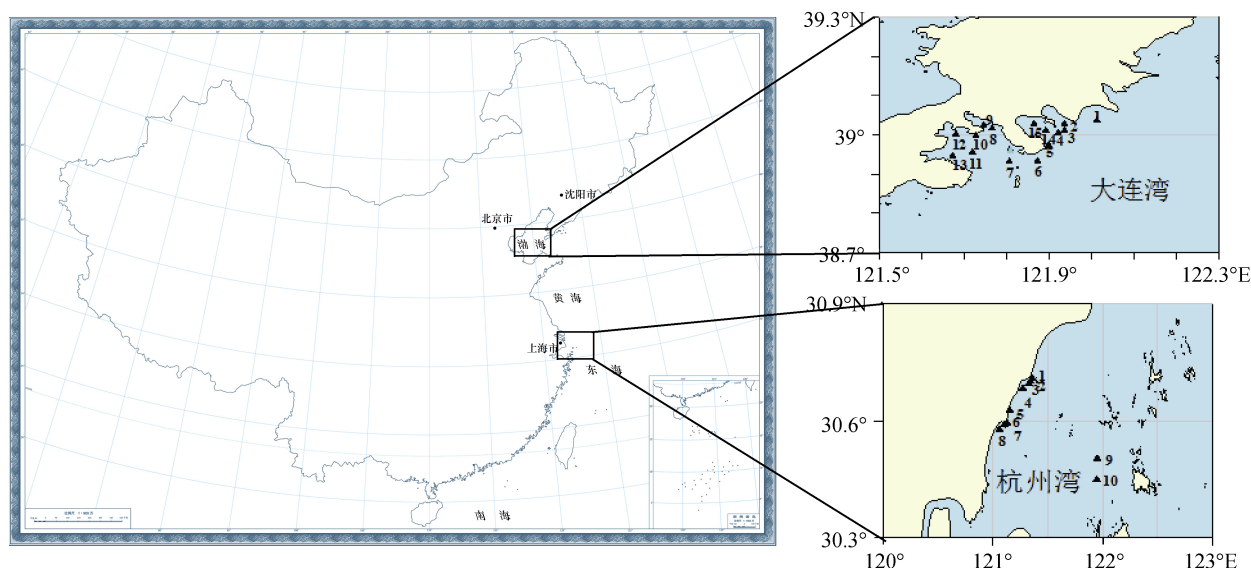


图 1 大连湾和杭州湾采样站位图

Fig.1 The map of sampling stations of Dalian Bay and Hangzhou Bay

## 1.2 样品分析

### 1.2.1 主要试剂和仪器

正己烷、丙酮、二氯甲烷均为色谱纯, 环己烷、乙酸乙酯为优级纯, 购自天津科密欧化学试剂有限公司; PCBs 和 OCPs 混标准品购自 AccuStandard 公司(USA); 无水硫酸钠(450℃马弗炉中烘烤 8 h)、弗罗里硅土(450℃马弗炉中烘烤 8 h, 用前加 3%去离子水去活)、中性氧化铝(450℃马弗炉中烘烤 8 h, 用前加 3%去离子水去活)均购自上海国药集团化学试剂有限公司。

气相色谱仪(GC-2010, 日本岛津公司), 带 EI 源, 电子捕获检测器(ECD); 加速溶剂萃取仪(ASE350, 美国 Dionex 公司); 凝胶渗透色谱仪(Preplinc, 美国 J2 公司); 旋转蒸发仪(R-215, 瑞士 Büchi 公司)。

### 1.2.2 样品的预处理

沉积物样品冷冻干燥后研磨, 通过 100 目标准筛, 称取 10 g 筛后样品, 加入适量硅藻土, 混合均匀, 将样品转移到 34 mL 萃取池中, 萃取剂是正己烷与

丙酮的混合溶液(体积比 1 : 1), 萃取条件如下: 预热时间 5 min, 静态萃取时间 5 min, 萃取压力约为 1500 psi, 萃取温度 120℃, 冲洗体积为萃取池体积的 60%, 循环三次, 氮气吹扫时间 60 s, 收集萃取液; 将萃取液浓缩后, 通过凝胶渗透色谱仪(流动相为环己烷与乙酸乙酯的混合溶液(体积比 1 : 1), 流速 4.7 mL/min), 以除去沉积物中的硫元素及部分色素等大分子, 收集 8.5~15.5 min 的流出液; 将收集液浓缩后, 通过层析柱(由下至上分别填入玻璃棉、无水硫酸钠、弗罗里硅土、中性氧化铝、无水硫酸钠)净化, 先用 20 mL 正己烷淋洗, 弃掉淋洗液, 将浓缩液上柱, 用 50 mL 正己烷淋洗, 收集于鸡心瓶中, 再用 50 mL 正己烷与二氯甲烷的混合溶液(体积比 3 : 7)淋洗, 淋洗液收集于另一个鸡心瓶中, 最后旋转蒸发至近干, 用正己烷定容至 1 mL。

### 1.2.3 仪器分析的色谱条件

色谱柱为 DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×

0.25 μm), 载气为高纯 N<sub>2</sub>, 流速为 1.0 mL/min。柱箱升温程序: 初始温度 80℃, 以 20 °C/min 升至 180℃, 再以 5 °C/min 升至 250℃, 保持 2 min, 再以 30°C/min 升至 280℃, 保持 8 min。整个过程 30 min。进样口温度 220℃, 不分流进样, 进样量 1 μL, ECD 检测器温度为 300℃。

#### 1.2.4 分析过程的质量保证与质量控制

在样品分析过程中, 参考 EPA 方法, 严格进行质量保证和质量控制过程, 增加了美国环保署的 QA/QC 控制样品分析: 方法空白、加标空白、基质加标样、基质加标平行样及样品平行样分析。基质加标 (标准品为 28 种 PCBs 混标 C-WNN, 购自美国 AccuStandard 公司, 包括 PCB8、18、28、52、44、66、101、77、81、114、118、123、153、105、138、126、187、167、128、156、157、180、169、170、189、195、206 和 209) 以标准物质的相对保留时间进行定性, 以外标法定量样品中各目标组分的含量。回收率实验表明: 基质加标回收率的范围为 64.02%~100.43%。方法精密度的测定是将某一浓度标准溶液连续测定 7 次, 用各组分测定结果的相对标准偏差来表征。本次实验采用 50 μg/L 混合标准溶液连续测定 7 次, 7 次测定结果的相对标准偏差为 1.20%~3.22%, 在允许范围内, 说明该方法精密度较好。计算各组分的最小检出质量浓度, PCBs 检出限的范围为 0.0037~0.0559 ng/g, OCPs 的检出限范围为 0.0585~0.4373 ng/g。

#### 1.3 生态风险评价方法

Long 等<sup>[15]</sup>(1995)以北美海岸和河口沉积物的大量数据为根据, 提出了海洋和河口湾底泥中污染物的风险评价进行生态风险评价, 确定了生态风险的效应区间低值(effects range low, ERL)和效应区间中值(effects range median, ERM)。若污染物浓度 < ERL, 生态风险小于 10%, 对生物的毒副作用不明显, 极少产生负面的生态效应; 若污染物的浓度在两个浓度之间, 则表示偶尔发生负面生态效应: 若污染物的浓度 > ERM, 则生态风险大于 75%, 表示对生物会产生毒副作用, 常会出现负面生态效应, 若污染物浓度 < ERL, 生态风险小于 10%, 对生物的毒副作用不明显, 极少产生负面的生态效应。此研究结果已经被美国 EPA 采用, 作为美国的国家标准。毒性当量因子(toxic equivalency factors, TEFs)是将某 PCBs 的毒性与 2, 3, 7, 8-TCDD(2, 3, 7, 8-tetrachlorodibe-

nzo-D-dioxin)的毒性相比得到的系数, 样品中某种 PCBs 的质量浓度或质量分数与其对应的毒性当量因子 TEF 的乘积, 即为其毒性当量(toxic equivalent quantity, TEQ)质量浓度或质量分数, 因此样品的毒性大小为样品中各类物质 TEQ 总和, 公式为:

$$Q_{TEQ} = \sum F_{TEF,i} \cdot \rho_i$$

式中:  $Q_{TEQ}$  为 PCBs 的毒性当量;  $F_{TEF,i}$  为毒性当量因子; 而  $\rho_i$  为 PCBs 的质量浓度<sup>[14]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物中 PCBs 的含量及分布特征

大连湾和杭州湾表层沉积物中 PCBs 的含量见表 1 和表 2。大连湾中 PCBs 的总浓度为 0.72~14.87 ng/g(均值为 6.22 ng/g), PCBs 浓度的峰值出现在 10 号监测站位, 其次为 1 号和 14 号监测站位, 呈现出 PCBs 的浓度随距海岸线距离的延长而减小的分布趋势。可能的原因是沿岸工业与农业相对发达, 人类活动多, 产生的陆源性污染物较多。杭州湾中 PCBs 的总浓度为 0.76~3.86 ng/g(均值为 1.92 ng/g), 研究区域内 PCBs 浓度的峰值为 1 号监测站位, 其次为 10 号监测站位, 整体分布较为均匀, 因 10 号站位距离岸边较远, 推测可能受到水流的影响。因大连湾和杭州湾的浓度不符合正态分布, 采用非参数检验方法(SPSS16.0)比较可以看出, 大连湾沉积物中 PCBs 的含量显著高于杭州湾中含量( $P < 0.05$ )。与其他地区水域相比, 大连湾表层沉积物中 PCBs 含量(均值 6.22 ng/g)明显高于日照近海(0.27 ng/g)、烟台近海(0.35 ng/g)、大辽河(2.3 ng/g)、黄河(1.3 ng/g)中的含量; 与长江(7.1 ng/g)、锦州湾(5.84 ng/g)、青岛近海(6.87 ng/g)、大亚湾(8.83 ng/g)接近; 低于黄浦江(19.9 ng/g)、钱塘江(12.8 ng/g)、台湾基隆河(230.00 ng/g)、印度曼多维河(170 ng/g)<sup>[12, 16]</sup>等。杭州湾(均值 1.92 ng/g)与长江南京段(1.74~2.00 ng/g)、东北地区的大辽河(2.3 ng/g)及华北地区的滦河(1.4 ng/g)<sup>[16-18]</sup>接近。

在所分析的 28 种 PCBs 中, 包括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 PCBs (PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153、PCB180)<sup>[15]</sup>均在大连湾和杭州湾表层沉积物中检出。其在大连湾和杭州湾中的含量分别为 0.31~2.60 ng/g 和 0.23~1.36 ng/g。其中, 三、四、五氯取代苯占大部分。如图 2a 和 2b 所示, 检出的三、四、五氯取代苯的含量超过总量的 70%。其中三氯和四氯联苯含量较高, 而我国生产应用的多氯联苯以三氯联苯和五

表 1 大连湾表层沉积物中 PCBs 的含量(ng/g)  
Tab. 1 Concentrations of PCBs in surface sediments in Dalian Bay (ng/g)

PCBs	采样点														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CB-18	0.09	0.28	0.05	0.05	0.07	0.13	0.27	1.04	0.20	0.13	0.11	0.04	0.33	0.03	0.11
CB-28	0.14	0.69	0.01	0.16	0.29	0.01	0.73	1.25	0.33	3.90	0.15	0.68	0.74	0.09	0.02
CB-52	10.31	0.42	0.02	0.13	1.44	0.25	0.90	22.49	0.55	1.29	0.64	0.72	1.11	0.44	0.79
CB-44	0.14	0.15	0.02	0.02	0.08	0.01	0.04	0.75	0.11	0.32	0.40	0.20	0.39	0.07	0.04
CB-66	0.02	0.09	nd	nd	0.05	0.03	0.04	4.35	0.11	0.13	nd	nd	nd	nd	nd
CB-101	0.48	0.23	0.07	0.07	0.06	0.12	0.15	0.20	0.27	0.79	0.32	0.42	0.28	0.14	0.07
CB-77	0.67	1.21	0.66	0.34	0.21	0.72	0.80	1.33	3.56	4.32	1.33	4.29	1.22	0.65	0.80
CB-81	0.55	0.75	0.36	0.15	0.21	0.24	0.21	1.93	1.06	2.36	0.95	2.00	0.59	0.58	0.42
CB-123	0.04	0.12	nd	nd	nd	nd	0.10	0.05	nd	0.02	nd	nd	nd	nd	nd
CB-118	0.06	0.01	0.05	0.05	0.10	0.06	nd	1.18	0.13	0.29	0.17	0.28	0.25	0.06	0.06
CB-114	0.11	0.53	0.10	0.03	0.15	0.12	0.10	0.16	0.11	0.27	0.15	0.39	0.09	0.20	0.30
CB-153	0.07	0.05	0.03	0.03	nd	0.08	0.07	1.55	0.13	0.14	0.06	0.31	0.26	0.20	0.12
CB-105	0.17	0.32	0.03	0.02	0.01	0.02	0.05	0.97	0.06	0.13	0.09	0.14	0.09	0.01	nd
CB-138	0.21	0.06	0.03	0.02	nd	0.04	0.01	1.37	0.09	0.20	0.08	0.19	0.08	0.04	0.04
CB-126	0.08	0.08	nd	nd	0.07	0.05	0.04	0.41	0.04	0.16	0.08	0.05	0.11	0.05	0.05
CB-187	0.09	nd	0.04	0.01	0.02	0.03	0.04	0.26	0.02	0.01	0.47	0.40	0.40	0.07	0.06
CB-128	0.06	0.01	nd	nd	0.02	0.02	nd	nd	nd	0.05	0.04	nd	0.04	0.03	0.03
CB-167	0.12	nd	nd	nd	0.04	0.02	0.02	3.14	0.04	0.02	0.02	0.03	0.06	0.03	0.02
CB-156	0.56	0.04	0.05	0.01	0.12	0.01	0.03	2.89	0.04	0.17	0.15	0.15	0.02	0.09	0.09
CB-169	0.05	0.03	nd	0.01	0.01	0.03	nd	nd	nd	0.02	0.03	nd	0.02	nd	nd
CB-180	0.01	0.02	0.01	0.01	nd	0.02	0.02	nd	0.03	0.05	0.02	0.04	0.05	0.02	0.02
CB-157	0.03	0.03	nd	nd	0.01	0.04	0.01	0.06	0.01	0.01	0.02	0.02	0.12	0.10	0.08
CB-170	nd	nd	0.05	0.03	nd	0.06	0.26	0.35	0.04	0.03	0.22	0.15	0.15	0.11	0.10
CB-189	0.57	0.01	0.01	nd	0.01	0.05	0.01	0.19	0.02	0.09	0.02	0.01	0.27	0.19	0.18
CB-195	0.13	0.46	0.02	0.03	0.40	0.74	0.19	0.51	0.17	0.19	0.29	0.11	1.49	1.00	0.83
CB-206	0.09	0.28	0.05	0.05	0.07	0.13	0.27	1.04	0.20	0.13	0.11	0.38	0.33	0.03	0.11
总量	14.11	5.31	1.67	0.72	3.12	2.71	4.09	5.93	6.98	14.87	5.85	10.66	8.09	4.51	4.74

注: nd 表示未检出, 下同

表 2 杭州湾表层沉积物中 PCBs 的含量(ng/g)  
Tab. 2 Concentrations of PCBs in surface sediments in Hangzhou Bay (ng/g)

PCBs	采样点									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CB-18	0.09	nd	0.14	nd	0.06	0.04	0.07	0.10	0.14	0.32
CB-28	0.16	0.24	0.05	0.17	0.04	0.09	0.07	0.03	0.07	0.02
CB-52	0.76	0.41	0.44	0.24	0.19	0.08	0.28	0.23	0.23	0.36
CB-44	0.10	0.04	0.05	0.02	0.02	0.04	0.05	0.02	0.02	0.08
CB-66	0.05	0.03	0.01	0.09	0.01	0.11	0.05	0.03	0.03	0.02
CB-101	0.34	0.13	0.10	0.06	0.09	0.04	0.09	0.09	0.07	0.14
CB-77	0.81	0.54	0.55	0.37	0.52	0.10	0.47	0.66	0.58	0.88
CB-81	0.25	0.18	0.13	0.03	0.17	0.01	0.15	0.21	0.20	0.30
CB-123	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CB-118	0.03	0.02	0.03	0.04	nd	0.01	0.02	0.03	0.04	0.07
CB-114	0.02	0.02	0.01	0.01	0.18	nd	0.01	0.05	0.01	0.06
CB-153	0.05	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.05	0.10	0.16	0.17
CB-105	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	nd	nd	nd	0.01	0.02
CB-138	0.01	nd	nd	nd	0.02	nd	nd	nd	nd	0.03
CB-126	0.03	0.02	nd	nd	0.03	0.01	0.02	0.04	0.02	0.03
CB-187	nd	0.01	nd	0.04	0.03	0.01	0.02	nd	0.02	0.01
CB-128	0.01	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.01
CB-167	0.01	nd	nd	nd	0.01	nd	nd	nd	nd	0.01
CB-156	0.05	0.08	0.01	0.04	0.01	nd	0.01	0.09	0.10	0.04
CB-169	0.06	0.04	nd	0.01	0.03	nd	nd	0.01	0.01	nd
CB-180	0.05	0.01	0.01	nd	0.02	0.01	0.01	0.01	nd	0.01
CB-157	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01	nd	0.02	nd	0.01	0.06
CB-170	0.03	0.04	nd	0.01	nd	nd	0.03	0.03	0.03	0.05
CB-189	0.02	0.21	nd	0.01	0.01	0.02	nd	nd	0.01	0.01
CB-195	1.18	0.54	0.07	0.42	0.01	0.17	0.10	0.05	0.06	0.03
CB-206	0.01	0.25	0.16	0.13	0.19	0.03	0.10	0.25	0.31	0.12
总量	3.86	1.93	1.64	1.41	1.57	0.76	1.51	1.88	1.93	2.73

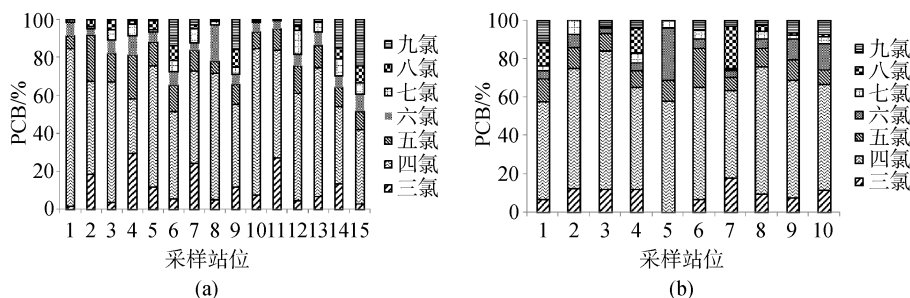


图2 大连湾(a)和杭州湾(b)表层沉积物中 PCBs 的组分特征

Fig.2 Homologue profiles of PCBs in surface sediments in Dalian Bay (a) and Hangzhou Bay (b)

氯联苯为主,这可能是由于五氯取代苯在环境中容易降解脱氯所导致的<sup>[19-21]</sup>。

## 2.2 沉积物中 OCPs 的含量及分布特征

大连湾和杭州湾各监测站位沉积物样品中 OCPs 含量测定结果见表 3 和表 4。大连湾中 OCPs 的浓度范围为 2.98~32.23 ng/g(均值为 13.91 ng/g),浓度峰值出现在 10 号监测点,其次为 1 号和 13 号监测站位。杭州湾中 OCPs 的浓度范围为 1.61~4.71 ng/g(均值为 2.29 ng/g),浓度峰值出现在 7 号监测点。与其他地区水域相比,大连湾 OCPs 含量(均值 13.91 ng/g)明显高于巢湖(3.81 ng/g)、辽宁大伙房水库(3.52 ng/g)、黄河表层沉积物(3.35 ng/g)<sup>[15, 17, 22]</sup>,与珠江澳门河口沉积物(7.25~86.35 ng/g)、西藏羊卓雍湖沉积物(28.30 ng/g)<sup>[23]</sup>含量比较接近;低于污染严重的所罗门群岛 Mataniko 河( $\Sigma$ HCH 含量为 140 ng/g,  $\Sigma$ DDT 含量为 750 ng/g);而杭州湾(均值 8.52 ng/g)与渤海湾(0.18~22.00 ng/g)接近<sup>[12]</sup>。

本文主要讨论四种六六六异构体( $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH)和三种滴滴涕(pp'-DDE、pp'-DDD、pp'-DDT)的组成特征,其各组分浓度百分比如图 3(a)、3(b)、4(a)和 4(b)所示。大连湾和杭州湾中  $\beta$ -HCH 异构体的含量比例较高,在 HCHs 总量中所占比例分别为 54.1%~86.3%与 67.7%~92.0%,在 HCH 各异构体中, $\beta$ -HCH 的稳定性和抗降解能力最强,因此 HCHs 在环境中存在越久, $\beta$ -HCH 的比例越高,高含量的  $\beta$ -HCH 意味着污染多来源于历史输入<sup>[12,16]</sup>。基于 HCHs 各异构体在农业和工业的使用,根据其百分比含量来判断,较高的  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH (3.67~10.00)比率表示沉积物中 HCH 可能来源于工业上的使用,而较低的  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH(<0.01)比率则表示污染可能来源于农业应用<sup>[24]</sup>。计算结果表明,大连湾与杭州湾中 HCHs 主要来源是农业应用<sup>[25-26]</sup>。

在自然环境中,DDTs 在好氧条件下微生物降解为 pp'-DDE,厌氧条件下可降解为 pp'-DDD,如果存在持续的 DDT 输入,则 DDT 在  $\Sigma$ DDTs 中的相对含量就会保持较高的水平;相反,DDT 降解产物的相对含量就会高。因此,可以用(DDD+DDE)/ $\Sigma$ DDT 来指示 DDT 的降解程度及其来源,其数值高于 0.5 表示污染物可能主要来自土壤中长期分化残留的 DDT<sup>[12, 24, 27]</sup>。根据数据统计发现,大连湾中 53%监测点位(DDD+DDE)/ $\Sigma$ DDT 小于 0.5, DDT 的含量较高,说明可能有新的污染源输入,同时 47%点位(DDD+DDE)/ $\Sigma$ DDT 大于 0.5,表示有些污染为早期的历史残留;而杭州湾各监测点位 (DDD+DDE)/ $\Sigma$ DDT 均大于 0.5,范围为 0.63~0.83, DDE 和 DDD 都存在,其中 DDE 比率相对较高,说明杭州湾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,以好氧降解过程情况居多,这可能与陆源输入方式有关<sup>[28-30]</sup>。

## 2.3 沉积物中 PCBs 和 OCPs 的生态风险评价

在沉积物污染研究中一个很重要的环节是对环境质量进行风险评估。沉积物是有机污染物的赋存场所,具有持续的环境效应,污染物可重新释放进入上覆水体从而形成二次污染,对环境具有潜在和持久的危害,其残留水平决定了对水生生物的危害程度。国外对沉积物的环境风险做了大量的研究,同时也颁布了一些沉积物的风险质量标准,都是以生物有效性(bioavailability)或生物积累(bioaccumulation)为基础的。本文采用生态风险区间值法来评估大连湾和杭州湾沉积物中 OCPs 的生态风险<sup>[15, 30-32]</sup>。

如表 5 所示,大连湾沉积物样品中 DDTs 的残留量均低于 ERM,但大部分样品(n=10)大于 ERL,约占总数的 70%,属中等生态风险水平;15 个样品中  $\gamma$ -HCH 的残留量有 11 个大于 ERL,也属中等生态风

表 3 大连湾表层沉积物中 OCPs 的含量 (ng/g)  
Tab. 3 Concentrations of OCPs in surface sediments in Dalian Bay (ng/g)

OCPs	采样点														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
α-BHC	0.52	0.43	0.21	0.25	0.10	0.19	0.47	0.28	0.37	0.62	0.33	0.31	0.40	0.28	0.18
β-BHC	5.10	8.52	1.83	3.07	1.30	1.60	12.58	6.87	5.21	20.55	4.04	8.08	7.47	4.18	2.38
γ-BHC	1.04	2.45	0.24	0.66	0.06	0.17	3.80	1.86	0.93	6.41	1.69	2.06	2.14	1.03	0.23
δ-BHC	0.03	0.20	0.04	0.38	0.05	0.04	0.05	3.68	0.15	0.01	1.79	1.71	2.73	1.12	0.56
pp'-DDE	0.40	0.69	0.40	0.26	0.10	0.30	0.67	0.74	1.83	1.64	0.82	1.96	0.59	0.36	0.47
pp'-DDD	0.78	1.68	0.69	0.36	0.28	0.30	0.61	1.14	1.08	2.42	1.65	2.97	0.71	0.04	0.07
pp'-DDT	19.14	3.88	0.16	0.25	3.45	0.38	1.54	1.74	0.36	0.58	0.43	0.47	4.58	4.96	5.73
总量	27.01	17.85	3.57	5.23	5.34	2.98	19.72	16.31	9.93	32.23	10.75	17.56	18.62	11.97	9.62

表 4 杭州湾表层沉积物中 OCPs 的含量 (ng/g)  
Tab. 4 Concentrations of OCPs in surface sediments in Hangzhou Bay (ng/g)

OCPs	采样点									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α-BHC	0.14	0.20	0.15	0.12	0.09	0.05	0.08	0.11	0.19	0.09
β-BHC	1.43	0.82	0.87	1.27	1.06	1.24	1.63	0.60	1.10	1.03
γ-BHC	0.04	0.00	0.04	0.07	0.05	0.03	0.05	0.03	0.17	0.13
δ-BHC	0.15	0.05	0.06	0.05	0.08	0.03	0.65	0.08	0.11	0.16
pp'-DDE	0.45	0.26	0.32	0.25	0.31	0.14	0.30	0.49	9.31	0.48
pp'-DDD	0.17	0.11	0.17	0.10	0.41	0.08	0.11	0.21	0.24	0.27
pp'-DDT	0.29	0.17	0.19	0.14	0.15	0.07	0.21	0.42	0.59	0.23
总量	2.67	1.61	1.80	2.00	2.15	1.64	3.03	1.94	2.71	2.39

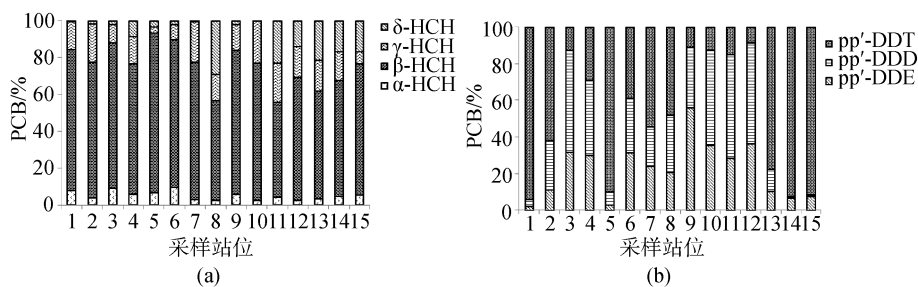


图3 大连湾表层沉积物中 HCHs(a)和 DDTs(b)的组成特征

Fig.3 Composition of HCHs (a) and DDTs (b) in surface sediments in Dalian Bay

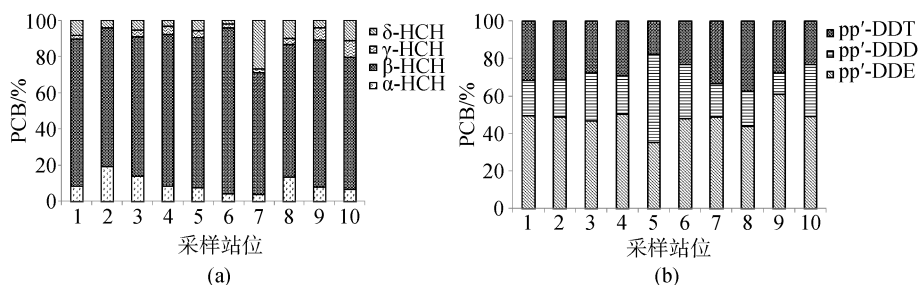


图4 杭州湾表层沉积物中 HCHs(a)和 DDTs(b)的组成特征

Fig.4 Composition of HCHs (a) and DDTs (b) in surface sediments in Hangzhou Bay

表5 大连湾、杭州湾沉积物中 OCPs 生态风险评价(站位个数)

Tab.5 Assessments of potential biological risks of selected PCBs and OCPs in sediments using sediments quality guidelines(amount of stations)

项目	ERL	ERM	大连湾		杭州湾	
			>ERL	>ERM	>ERL	>ERM
DDE	2.2	27	0	0	0	0
DDD	2	20	2	0	0	0
DDT	1	7	1	0	0	0
DDTs	1.58	46.1	10	0	1	0
$\gamma$ -HCH	0.32	0.99	11	0	0	0

险水平, 有机氯农药对大连湾生物造成的生态风险要引起重视; 而对于杭州湾, 全部样品 DDTs 残留量低于 ERL,  $\gamma$ -HCH 只有 1 个沉积物样品残留量大于 ERL, 可认为不会对水生生物产生毒副效应。

对于 PCBs, 本文采用毒性当量因子法对其进行潜在生态风险评价。选取世界卫生组织(WHO)提供的几种常见的指示性 PCBs 来计算沉积物中的 PCBs 毒性当量, 如表 6 所示。

表6 PCBs 单体对应 TEFs 值

Tab.6 Toxic equivalency factors (TEFs) of different PCBs congeners

PCBs 组分	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB170	PCB180
TEFs 值	$2.0 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-5}$

计算结果表明, 大连湾与杭州湾 PCBs 的毒性当量(TEQ)的范围为 0.005~0.106 pg/g 与 0.002~0.019 pg/g, 与国内外其他水域表层沉积物种 PCBs 的毒性当量相比较, 要低于南非中部生活区和工业区(0.04~4.40 pg/g)<sup>[33]</sup>, 北京土壤 (0.350 pg/g)<sup>[34]</sup>和中国浙江土壤 (0.153~34.8 pg/g)<sup>[35]</sup>, 与太湖( $5.34 \times 10^{-3}$ ~ $22.8 \times 10^{-3}$  pg/g)<sup>[36]</sup>和太湖北部湾( $4.96 \times 10^{-3}$ ~ $16.86 \times 10^{-3}$  pg/g)<sup>[37]</sup>接近。

### 3 结论

(1) 通过对大连湾和杭州湾沉积物样品中 PCBs 和 OCPs 的检测分析, 得知总体上大连湾 PCBs 和 OCPs 平均含量均比杭州湾高, 受生产活动加剧的影响比较大。

(2) 通过污染物组分析可知, 大连湾和杭州湾中 PCBs 以三、四和五氯取代苯为主, 这与我国当前主要生产三氯联苯和五氯联苯有关。而 OCPs 残留原因主要是历史因素。

(3) 采用毒性当量因子法和生态风险值法对大连



湾与杭州湾沉积物中 PCBs 和 OCPs 进行风险评价,生态风险值表明研究区域内 PCBs 没有超过评价标准,但由于 PCBs 具有生物富集性,因此预防 PCBs 仍需要关注;杭州湾 OCPs 没有超过评价标准,而大连湾 OCPs 属于中等风险水平,需要引起重视并采取相应的防治措施。

## 参考文献:

- [1] Wang X, Shen J, Gong P. Persistent organic pollutants in the Tibetan surface soil: spatial distribution, air-soil exchange and implications for global cycling[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 170: 145-151.
- [2] Zheng X, Liu X, Jiang G, et al. Distribution of PCBs and PBDEs in soils along the altitudinal gradients of Balang Mountain, the east edge of the Tibetan Plateau[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 161: 101-106.
- [3] Gioia R, Lohmann R, Dachs J, et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in air and water of the North Atlantic and Arctic Ocean[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008, 113(19): 1984-2012.
- [4] Pozo K, Harner T, Wania F, et al. Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(48): 67-73.
- [5] Cipro C V Z, Yogui G T, Bustamante P, et al. Organic pollutants and their correlation with stable isotopes in vegetation from King George Island, Antarctica[J]. *Chemosphere*, 2011, 85: 393-398.
- [6] Cabrerizo A, Dachs J, Barceló D, et al. Influence of organic matter content and human activities on the occurrence of organic pollutants in Antarctic soils, lichens, grass, and mosses[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 1396-1405.
- [7] Cardellicchio N, Buccolieri A, Giandomenico S. Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 55: 451-458.
- [8] Moon H B, Yoon S P, Jung R H, et al. Wastewater treatment plants (WWTPs) as a source of sediment contamination by toxic organic pollutants and fecal sterols in a semi-enclosed bay in Korea[J]. *Chemosphere*, 2008, 73: 880-889.
- [9] Vane C H, Harrison I, Kim A W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, UK[J]. *the Science of Total Environment*, 2007, 374: 112-126.
- [10] Peré-Trepat E, Olovell L, Ginebreda A, et al. Chemo-metrics modeling of organic contaminants in fish and sediment river samples[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 371: 223-237.
- [11] Rainer G, Bauer O H, Friesel P. Vertical profile of PCDD/Fs, dioxin-like PCBs, other PCBs, PAHs, cholorobenzenes, DDX, HCHs, organotin compounds and flood-plains of the river Elbe, Germany[J]. *Chemosphere*, 2007, 67: 592-603.
- [12] 王泰, 黄俊, 余刚. 海河与渤海湾沉积物中 PCBs 和 OCPs 的分布特征[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2008, 48(9): 83-85.
- [13] Zhang P, Song J, Yuan H. Persistent organic pollutant residues in the sediments and mollusks from the Bohai Sea coastal areas, North China: An overview[J]. *Environment International*, 2009, 35: 632-646.
- [14] GB 17378.3-2007-海洋监测规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [15] Long E R, MacDenald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuary sediments[J]. *Environment Management*, 1995, 19: 81-97.
- [16] 邢颖, 吕永龙, 刘文彬. 中国部分水域沉积物中多氯联苯污染物的空间分布、污染评价及影响因素分析[J]. *环境科学*, 2006, 27(2): 228-234.
- [17] 郭掌珍, 孟会生, 张渊, 等. 汾河表层沉积物 PCBs 和 OCPs 含量、来源及生态风险[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(4): 714-721.
- [18] 曹芳, 张前前. 青岛近海表层沉积物中多氯联苯的分布[J]. *科技资讯*, 2008, 24: 93-94.
- [19] Sun Z Z, Qi J Y, Zeng Z C. Polychlorinated biphenyls in the water, soil and aquatic animals from the Jiuduansha Wetland of Yangtze River estuary[J]. *Research of Environment Sciences*, 2008, 21(3): 92-97.
- [20] 郭宏伟. 多氯联苯在水体中迁移转化研究进展[J]. *气象与环境学报*, 2009, 25(4): 48-53.
- [21] 王江涛, 谭丽菊, 张文浩, 等. 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[J]. *环境科学*, 2010, 31(11): 2713-2721.
- [22] 王雁, 何伟, 秦宁. 巢湖表层沉积物中有机氯农药的残留与风险[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(2): 308-316.
- [23] 秦延文, 张雷, 郑丙辉, 等. 渤海湾潮间带表层和柱状沉积物中有机氯农药的沉积记录[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(10): 9-14.

- [24] Lakshmanan D, Howell N L, Rifai H S. Spatial and temporal variation of polychlorinated biphenyls in the Houston Ship Channel[J]. *Chemosphere*, 2010, 80: 100-112.
- [25] 秦延文, 张雷, 邓丙辉. 渤海湾主要入海河流入海口沉积物有机氯农药污染特征及来源分析[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(10): 1900-1906.
- [26] 王江涛, 谭丽菊, 张文浩. 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[J]. *环境科学*, 2010, 31(11): 2713-2722.
- [27] 岳强, 管玉峰, 涂秀云. 广东北江上游流域农田土壤有机氯农药残留及其分布特征[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(2): 321-326.
- [28] 安娜, 富英群. 松花江肇源段水和沿岸土壤及作物中六六六和 DDT 的残留水平[J]. *环境与健康杂志*, 2010, 27(4): 335-338.
- [29] 胡兰, 祁士兰. 岩溶地下河中 HCHs 和 DDTs 的分布特征与健康风险评价[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(6): 802-807.
- [30] 袁旭音, 王禹, 孙成, 等. 太湖底泥中多氯联苯的特征与环境效应[J]. *长江流域资源与环境*, 2004, 13(3): 272-276.
- [31] 曹治国, 刘静玲. 滦河流域多环芳烃(PAHs)的污染特征风险评价与来源辨析[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(2): 246-253.
- [32] 韩菲. 水体沉积物中多环芳烃调查及防治[J]. *环境保护与循环经济*, 2007, 27(2): 28-32.
- [33] Nieuwoudt C, Quinn L P, Pieters R. Dioxin-like chemicals in soil and sediment from residential and industrial areas in central South Africa[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(6): 774-783.
- [34] Wu S, Xia X H, Yang L Y, et al. Distribution, source and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soils Beijing, China. *Chemosphere*, 2011, 82: 732-738.
- [35] 韩见龙, 沈海涛, 于村, 等. 浙江省部分土壤中二噁英和多氯联苯的污染水平初探[J]. *中国卫生检验杂志*, 2009, 19(5): 1124-1127.
- [36] 陈燕燕, 尹颖, 王晓蓉. 太湖表层沉积物中 PAHs 和 PCBs 的分布及风险评价[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(2): 118-124.
- [37] 计勇, 陆光华, 吴昊. 太湖北部湾多氯联苯分布特征及生态风险评价[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(3): 839-843.

## Distribution and ecological risk assessment of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in marine sediments of Dalian Bay and Hangzhou Bay

YAO Ting<sup>1, 2</sup>, ZHANG Peng<sup>2</sup>, HE Chun-xiang<sup>1</sup>, GAO Hui<sup>2</sup>, ZHOU Chuan-guang<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China; 2. National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China)

Received: Jul., 28, 2013

**Key words:** Polychlorinated biphenyls; Organochlorine pesticides; Spatial distribution; Sources; Ecological risk assessment

**Abstract:** Congeners of Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediment samples collected from the Dalian Bay and Hangzhou Bay were analyzed using gas chromatography in order to depict their spatial distribution pattern, reveal their sources and assess their risk levels. The PCB concentrations in Dalian Bay and Hangzhou Bay ranged from 0.723 to 14.869 ng/g and 0.762~3.861 ng/g based on dry weight (dw), respectively. The predominated components were 3-, 4- and 5-chlorinated PCBs, accounting for more than 70% of the total. The OCPs concentrations in Dalian Bay and Hangzhou Bay ranged from 7.757 to 69.597 ng/g and from 3.823 to 23.029 ng/g, dw, respectively. Hexachlorocyclohexanes(HCHs) and Dichlorodiphenyldichloroethylenes (DDTs) were the main forms in OCPs. The method of toxic equivalency quantity (TEQ) was used to assess the ecological risk levels. The TEQ values suggested that the PCBs had no ecological risks at the present in Dalian Bay and Hangzhou Bay. OCPs in the surface sediments of Hangzhou Bay might have minor influence to the environment, while the Dalian Bay should be paid more specific attention due to its medium risk level.

(本文编辑: 康亦兼)