

胶州湾东岸表层沉积物中多氯联苯的分布特征及风险评价

郭军辉^{1,2}, 殷月芬^{2,3*}, 郑立², 余卫娟⁴, 赵恒强², 杨东方¹

(1.上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306; 2.国家海洋局第一海洋研究所海洋生态中心, 山东 青岛 266061; 3.中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100; 4.嘉兴市环境保护监测站, 浙江 嘉兴 314000)

摘要: 分别于2009年春季(4月)、夏季(8月)、秋季(10月)、冬季(2010年1月)采集胶州湾东岸海域12个站位表层沉积物样品,参照美国EPA标准方法及采用气相色谱质谱联用(GC/MS)技术对表层沉积物中多氯联苯含量进行分析测定,同时对沉积物中多氯联苯的污染程度、年度分布特征、污染来源进行了研究。结果表明,胶州湾东岸表层沉积物中多氯联苯总量年度平均值较低,在 $10.39\sim 22.26\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,但各站点含量变化幅度较大,在 $1.84\sim 105.22\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间;不同监测季节多氯联苯含量有明显差别,各海域总体含量为夏季>秋季>冬季>春季,整体上呈现出由北向南逐渐降低的趋势,各调查海域含量是李村河>海泊河>石老人浴场。生态风险值、效应含量标准法以及毒性当量法评价结果表明,胶州湾东岸表层沉积物总体潜在风险不高,未对生态造成严重影响,但是李村河表层沉积物处于中度污染水平,应当引起关注。

关键词: 胶州湾;多氯联苯;表层沉积物;年度分布;风险评价

中图分类号:X820.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2011)05-0965-08

The Distribution and Risk Assessment of Polychlorinated biphenyl in Surface Sediments in Estuaries of Jiaozhou Bay, China

GUO Jun-hui^{1,2}, YIN Yue-fen^{2,3*}, ZHENG Li², YU Wei-juan⁴, ZHAO Heng-qiang², YANG Dong-fang¹

(1.College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2.Marine Ecological Center, First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China; 3.College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 4.Environmental Protection and Monitoring Station of Jiaxing, Jiaxing 314000, China)

Abstract: Surface sediment samples at 12 sites of the eastern Jiaozhou Bay were collected in spring, summer, autumn, winter of 2009—2010. The U.S.EPA analytical methods were employed to examine polychlorinated biphenyls (PCBs), and the concentrations of PCBs were determined by GC/MS. The pollution level, distribution characteristics and pollution sources of the sediments were studied in this paper, so did the potential risk. The results indicated that the annual average content of PCBs was relatively low, ranged from $10.39\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ to $22.26\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, while the concentration was in high range which was varied from $1.84\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ to $105.22\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. The concentration of PCBs was obviously different among seasons, which could be put into an order as follows: summer>autumn>winter>spring. The distribution of PCBs concentrations in the study areas showed an increasing trend from the south to the north, and the concentration was in the order of Licun River>Haibo River>Shilaoren Outdoor Bathing Place. The evaluation results of ecological risk assessment, effect concentration method and toxicity showed that, the total potential risk of surface sediments was not high at Jiaozhou Bay, it could not cause considerable impacts on the local environment, however, Licun River should be given more attention for its medium higher level.

Keywords: Jiaozhou Bay; polychlorinated biphenyls; surface sediment; seasonal variation; risk assessment

收稿日期:2010-11-25

基金项目:国家自然科学基金项目(40976104);科技基础性工作专项项目(2008FY230600);海洋公益性行业科研专项(200705011)

作者简介:郭军辉(1985—),男,山东潍坊人,硕士生,研究方向为海洋生物化学。E-mail:guozhaoyuan139@163.com

* 通讯作者:殷月芬 E-mail:yinyuefen@fio.org.cn

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)是联合国环境规划署在全球优先控制的 11 种持久性有机氯代污染物之一。由于 PCBs 的持久性和高脂溶性导致其在生物体内富集,能远距离迁移,且难以降解,和多环芳烃一样^[1],对生态系统能够产生长期影响,更会对人类健康带来巨大危害,甚至影响生物种群的繁衍^[2-4],因此很多国家已经禁止生产使用。

水域沉积物被认为是水环境中 PCBs 主要归宿之一^[5],这就为有机污染物的潜在风险存在提供了有利条件。鉴于多氯联苯的高毒性和潜在危害性,对其含量分布进行分析再结合风险评价予以综合研究就显得尤为重要,这对于了解环境污染状况,提前采取措施控制污染具有重要意义。目前,国内更多的集中在对沉积物多氯联苯的含量分布进行研究,如青岛近海^[6]、大连湾海域^[7]、厦门海域^[8]和南四湖^[9]等水域表层沉积物中多氯联苯的分布特征研究报道;也相继开展了一些风险评价工作,取得了一些研究成果,例如杨建丽等^[10]对中国主要河口沉积物 PCBs 进行了潜在生态风险研究,计勇等^[11]对太湖北部湾多氯联苯进行过生态风险评价。但从总体上,看我国沉积物中多氯联苯的风险评价研究还处于初级阶段,给人们带来的警示效果也是微乎其微。因此,应该加以强化利用,来评价具有不确定性的灾害或事故对生态系统及其组分

可能造成的损伤,以突出沉积物多氯联苯风险评价对环境的重要意义。

胶州湾是一个半封闭海湾,地理位置优越,周边工农业发达,保护好胶州湾对于青岛地区的发展有重要意义。但是近几十年来,随着城市工业化水平的加快,越来越多的有机污染物等通过径流、沉降等途径进入水体,并且最终累积在表层沉积物中,给生态环境造成潜在风险。目前对胶州湾海域表层沉积物多氯联苯进行风险评价报道较少,为了填补这方面的空白,本文采用超声波萃取法提取胶州湾表层沉积物中多氯联苯,气质联用技术(GC-MS)分析测定多氯联苯类化合物含量,探讨该区域表层沉积物多氯联苯分布特征及来源,并对其进行了潜在风险评价。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

表层沉积物于 2009 年春季(4 月)、夏季(8 月)、秋季(10 月)、冬季(2010 年 1 月)使用沉积物捕获器取自胶州湾东岸海域沉积物表层 1~2 cm 深处。采样区域经纬度为:120°15'~120°27' E, 36°00'~36°15' N。取样站位如图 1 所示,其中 LC1、LC2、LC3 和 LC4 站点位于李村河入海口附近,HB1、HB2、HB3 和 HB4 位于海泊河入海口附近,SL1、SL2、SL3 和 SL4 站点位于石老人海水

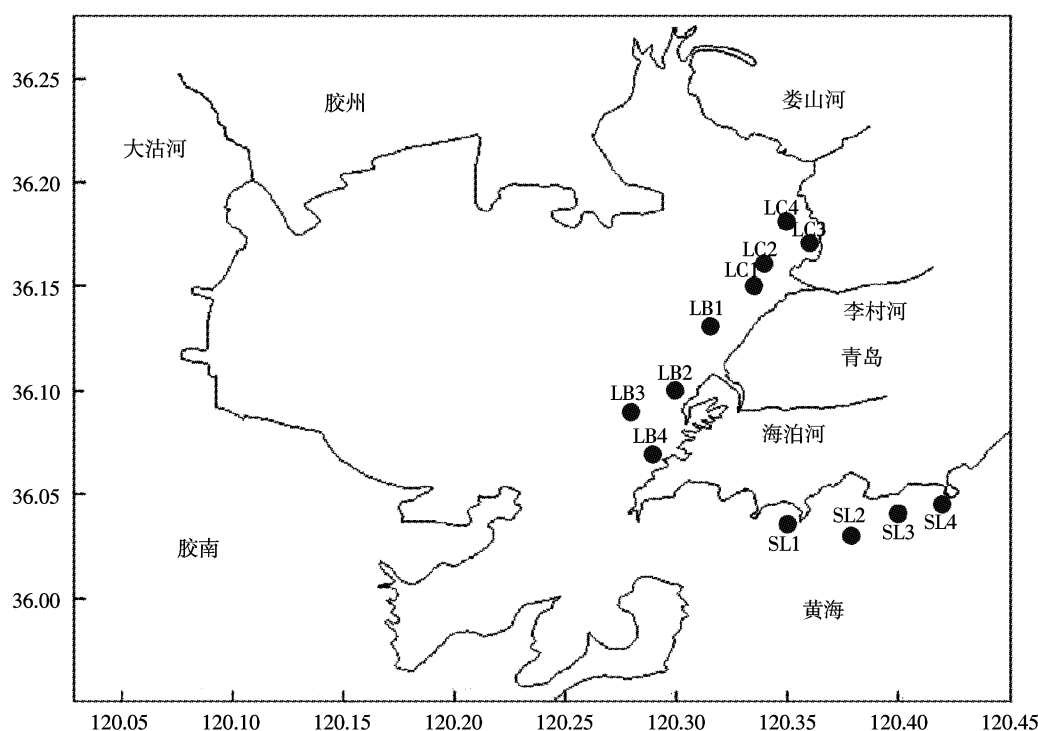


图 1 胶州湾取样站位图

Figure 1 Sampling sites of Jiaozhou Bay

浴场附近。

1.2 样品预处理

表层沉积物取回后立即在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻,分析前冷冻干燥,将冻干粉研磨后过 100 目筛^[12]。

准确称取过筛后的样品 10.0 g, 加入定量 2,4,5,6- 四氯间二甲苯(TMX)作为内标、1.0 g 活化的铜粉、30 mL 正己烷和丙酮的混合溶液(体积比为 1:1),超声振荡 15 min,连续 3 次并合并萃取液。浓缩至近干,用正己烷定容至 1.0 mL。

浓缩液预先经过酸性层析硅胶柱净化,用 20 mL 正己烷预淋洗,弃去淋洗液,以 100 mL 正己烷洗脱 PCBs,收集洗脱液,并减压浓缩至 1 mL;浓缩液再用碱性硅胶柱净化,先用 25 mL 正己烷洗脱,后用正己烷和丙酮(体积比为 1:1)洗脱,将收集的洗脱液浓缩至 1~2 mL,柔和氮气吹至 1 mL,用于 GC-MS 分析。

1.3 色谱条件

分析仪器为 7890A GC-5975C MS(Agilnet 公司, 美国)气相气质联用色谱仪。柱温程序升温: $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$,再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。不分流进样,反吹时间 0.75 min,吹扫流量 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样口温度为 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。采用电子轰击电离方式(EI)进行离子化,离子源温度 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$,EI 电离能量为 70 eV,传输线温度为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。全扫描模式,范围 30~550 amu,He 气流量 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

PCBs 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。采用内标法(氘代苊为内标)和五点校正曲线法进行多氯联苯定量分析,对每个分析样品都添加回收率指示物标样(TMX),以控制整个分析流程的回收率。PCBs 回收率指示物的回收率为 $85.2\% \pm 3.5\%$,方法的回收率和标准偏差均在 USEPA610 限定的范围之内。

1.4 检测方法准确性的验证

采用国家标准物质 GBW(E)080540 进一步检测本文方法的准确性。GBW(E)080540 中 PCB101、PCB153 有准确定值,PCB118、PCB138 则提供了参考值。按照 1.2 和 1.3 方法进行处理和测定,将测试结果与标准物质证书标示值进行了比较,结果见表 1。可以看出,4 种多氯联苯类化合物标准值和实测值之间的相对偏差在 0.67%~2.26%之间,均在允许的误差范围之内,表明本文的方法准确可行。利用此方法检测出 PCB1、PCB5 等 11 种 PCBs,同时取春季 LC1 样品

进行了基质加标回收率的测定实验,结果见表 2。

表 1 GBW(E)080540 中 PCBs 含量测定结果
与标准物质证书标示值的比较

Table 1 Comparison of PCBs content between the results of our method and certificate values

PCBs	PCB101	PCB153	PCB118	PCB138
校验值/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	3.00	3.10	2.00	3.10
测定值/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	2.98	3.03	2.04	3.05
相对标准偏差/%	0.67	2.26	2.00	1.61

表 2 LC1 样品中 11 种 PCBs 的加标回收率($n=3$)

Table 2 Spiked recoveries of 11 PCBs in LC1 sample($n=3$)

PCBs	背景值/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	添加量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	检测值/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率/%
1	3.45	4.00	7.30	96.25
5	0.45	1.00	1.35	90.00
52	0.11	0.50	0.55	106.00
87	1.66	2.00	3.34	84.00
101	0.51	0.50	1.09	108.00
118	1.32	1.00	2.20	93.00
138	0.52	0.50	0.88	88.00
153	1.13	1.00	1.98	85.00
183	0.32	0.50	0.83	102.00
187	0.21	0.50	0.76	108.00
199	0	0.50	0.45	90.00

2 结果与讨论

2.1 分布特征

2.1.1 组成特征

从图 2 可以得出,胶州湾沉积物中 PCBs 组分含量是二氯联苯>一氯联苯>四氯联苯>五氯联苯>六氯联苯,其中四氯及以下联苯占了总量的 78.37%,五氯联苯为 11.72%,六氯联苯占了 9.91%。六氯联苯虽然种类较多,但含量都比较低。同时,通过三元图(图 3)可以看出,胶州湾调查海域表层沉积物 PCBs 呈现出高度一致的质量浓度分布特征,即四氯以下联苯>五氯联苯>六氯联苯,这可能是因为高代氯的多氯联苯能更快地通过细菌、真菌等微生物代谢分解为低氯代的多氯联苯;或者是因为高代氯多氯联苯远距离迁移能力较弱,从而造成其在迁移目标区表层沉积物中含量较低。这种浓度分布与许多学者研究的水域表层沉积物 PCBs 分布趋势具有良好的一致性^[11-13],该现象也说明胶州湾表层沉积物 PCBs 污染主要来源于四氯以下联苯类混合污染物。

2.1.2 质量浓度

一年中,胶州湾东部沿岸水域表层沉积物 PCBs

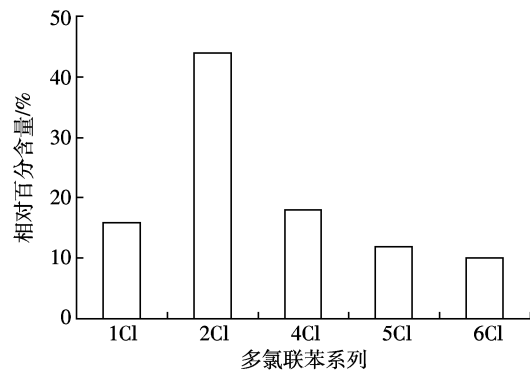


图2 胶州湾沉积物样品中 PCBs 系列的相对百分含量
Figure 2 Relative percentages of the PCBs series in the sediment samples from Jiaozhou Bay

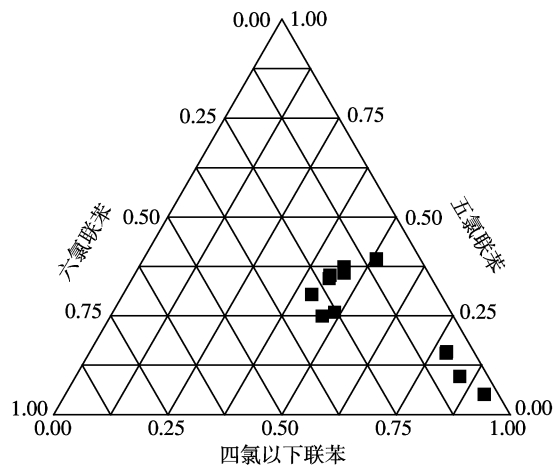


图3 11 种 PCBs 同系物各组分相对含量分布
Figure 3 Relative concentration distribution of different components

含量较高,变化比较明显,南部湾口附近海域表层沉积物 PCBs 含量较低。石老人浴场沉积物 PCBs 含量最低,变化浮动较小,浓度范围为 1.63~5.46 ng·g⁻¹;海泊河口沉积物则有相对比较明显的变化,在 2.94~18.75 ng·g⁻¹ 之间波动;李村河口沉积物 PCBs 年度变化浮动最大,在 3.59~105.22 ng·g⁻¹ 之间波动(表 3)。

2.1.3 水平及空间分布

一年中,胶州湾水域表层沉积物中 PCBs 含量呈现出由北部的李村河河口近岸向南部的湾口方向逐渐减小的趋势。PCBs 质量浓度等值线几乎平行于北

部的海岸线,形成了一系列不同梯度的平行线(图 4),而且 PCBs 浓度最高点几乎都是出现在李村河口,尤其是 LC4 站点,在各个季节浓度几乎都是最高的(表 3)。春季,PCBs 浓度由 LC4 的 29.03 ng·g⁻¹ 降低到 SL1 的 2.30 ng·g⁻¹,而且在海域北部形成一个高值中心,石老人浴场与海泊河口差别较小;夏季,PCBs 浓度由 LC4 的 105.22 ng·g⁻¹ 降低到 SL2 的 2.32 ng·g⁻¹,石老人浴场与海泊河口整体差别不大,HB2 站点除外;秋季,PCBs 浓度由 LC4 的 95.91 ng·g⁻¹ 降低到 SL3 的 1.84 ng·g⁻¹,此时石老人浴场和海泊河口出现小幅度的差异,极差为 16.38 ng·g⁻¹,最高值是最低值的 9 倍多,而 LC1 站点 PCBs 含量和石老人浴场很接近;冬季,PCBs 浓度由 LC2 的 30.37 ng·g⁻¹ 降低到 SL3 的 1.63 ng·g⁻¹,此时 LC1 和 HB2 站点略高于石老人浴场各站点,但差别不大,其余站点则较石老人浴场有明显差别。

就海域而言,李村河河口表层沉积物 PCBs 含量都是最高的,其次是海泊河口,石老人浴场含量最低,都在 5.46 ng·g⁻¹ 以下;胶州湾表层沉积物 PCBs 海域分布整体趋势是李村河口>海泊河口>石老人浴场(表 3)。这主要是因为李村河流是重要的承载污染物的载体,排入流域污染物总量本来较大,再加上流经很多城区和工业园,无疑又给河流增加了负荷和污染源;海泊河流经城市相对较少,相应减少了很多人为污染源;石老人海水浴场远离公海,周围也没有大型重工业设施和污水排放口,人类活动干扰少,有关部门管理严格,保护措施到位,有效避免了 PCBs 污染。

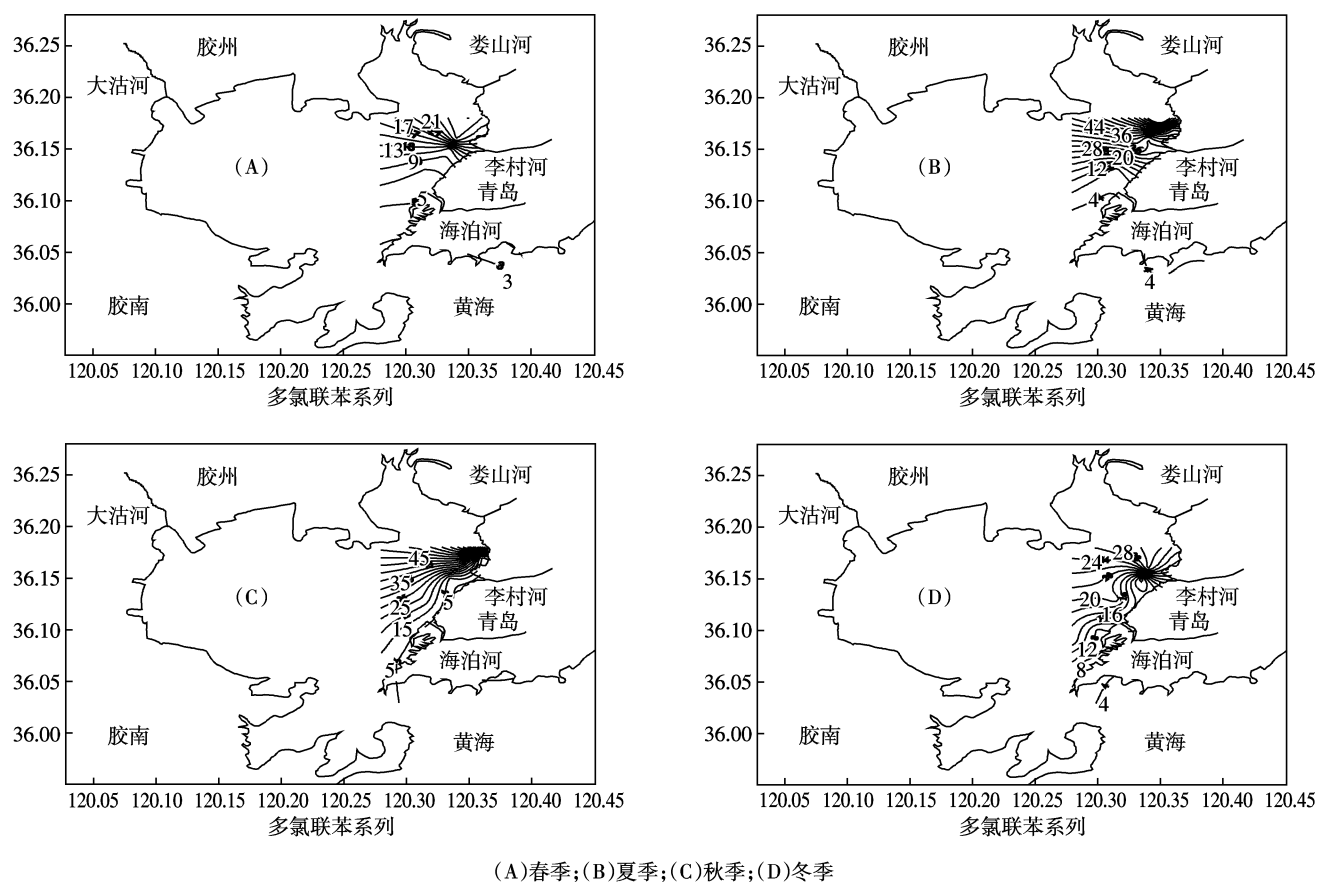
总体看来,胶州湾近岸表层沉积物中 PCBs 一年四季变化趋势比较一致。

2.1.4 季节分布

由表 3 可以看出,一年之中,夏季 PCBs 含量变化是最明显的,变化幅度最大,从 2.32 ng·g⁻¹ 到 105.22 ng·g⁻¹,平均值为 22.26 ng·g⁻¹,最高值接近最低值的 50 倍;其次是秋季和冬季,平均值分别是 15.77 ng·g⁻¹ 和 12.24 ng·g⁻¹,春季变化相对平稳,平均值也较低,为 10.39 ng·g⁻¹;表层沉积物中,以同样的站位,分

表 3 一年四季各站点 PCBs 浓度(ng·g⁻¹)(n=3)
Table 3 PCBs concentration of each site in all the year round(ng·g⁻¹)(n=3)

季节	SL1	SL2	SL3	SL4	LC1	LC2	LC3	LC4	HB1	HB2	HB3	HB4	平均
春季	2.30	2.43	5.46	3.44	10.13	27.14	24.63	29.03	6.95	5.26	4.64	3.30	10.39
夏季	5.12	2.32	4.23	4.85	38.82	35.73	53.92	105.22	6.46	30.70	3.76	2.94	24.50
秋季	2.20	2.21	1.84	2.10	3.95	32.18	4.39	95.91	18.48	7.38	13.07	5.54	15.77
冬季	2.63	2.24	1.63	2.10	6.99	30.37	25.31	30.09	18.75	7.59	13.29	5.84	12.24

图4 PCBs 浓度平面分布图($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)Figure 4 Concentration distribution of PCBs($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

别作夏季和其他3个季节的PCBs质量浓度差,会发现除了李村河口各站点的PCBs差值全为正值外,石老人和海泊河口各站点正负值均有,这说明在李村河口,夏季表层沉积物PCBs含量都是高于其他3个季节。总体来说,胶州湾表层沉积物PCBs含量是夏季>秋季>冬季>春季。

夏季PCBs含量高于其他季节,主要是因为陆源输入的差异:夏季正值雨季和汛期高潮期,水量较大,河流会将去年冬季和今年春季累积在河流上游的PCBs类污染物带到下游,继而一起流入胶州湾,而后又经过一系列复杂的生物化学以及吸附作用最终沉降在表层沉积物中。春、冬季节进入枯水期,工农业废水及生活污水排放带来的PCBs类污染物主要残留在河床上,进入海湾的量大大减少,尤其是冬季,人类活动不如其他季节频繁,这就减少了人为污染源,春季大量生物开始复苏并进行繁殖,通过一系列植物的吸附、微生物的氧化还原反应以及新陈代谢活动可能会将部分PCBs降解,进而造成了春季PCBs含量低于冬季。秋季是汛期的末期,降雨量和水流量都开始

减少,于是从河床冲洗下来的有机污染物开始减少,虽然有很多污染物累积在了河床上,但仍有不少PCBs类污染物被冲到下游,造成秋季PCBs含量低于夏季而高于春、冬季。如此循环往复常年累积,造成了PCBs含量夏季>秋季>冬季>春季的局面。

PCBs含量分布还与大气沉降速率有关,PCBs等有机污染物首先排放到大气中,随大气的运动扩展到海面上空,经过颗粒的凝聚作用逐渐增大其直径,再在降雨和重力的作用下,沉降到海中,继而沉积到海洋底泥中;夏、秋季,降水较多,水汽交换频繁,这也增加了PCBs的大气沉降频率,更多的PCBs因此累积于海洋底泥中,从而造成夏、秋季节PCBs含量高于春、冬季节。

2.2 PCBs 潜在风险评价

本文采用目前国际上广泛采用的环境质量标准中的风险评价以及毒性当量因子法等对胶州湾各个海域进行风险评价。美国学者Long等^[14]曾经对北美海岸和河口沉积物做了大量数据统计工作,并进行了相关生物毒性实验,总结出沉积物环境质量评价标

准。本文也采用该标准进行比对,综合评价胶州湾 PCBs 潜在风险情况,结果如表 4。其中 ERL 表示低毒性效应值,当沉积物中多氯联苯小于 ERL,则生态风险小于 10%;ERM 表示毒性效应中值,当沉积物中多氯联苯大于 ERM,则生态风险大于 50%。从表 4 可知,石老人浴场所有站点 PCBs 含量在年度内都没有超过 ERL 值,说明该浴场生态风险较低;海泊河口沉积物则显示有部分站点 PCBs 含量超过 ERL 值,但平均值没有超出,因此整体趋势较好,但生态风险大于石老人浴场,应该引起有关部门的注意;李村河口表层沉积物中 PCBs 平均含量值均超出 ERL 值,最大值甚至超过 ERL 值 4 倍多,生态风险大于 50%,属于高风险地区,应当引起相关部门的重视。就整个胶州湾调查海域来说,PCBs 含量平均值为 $12.63\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,虽然没有超过 ERL 值,但是也应当采取适当的措施进行调整,以防止环境继续恶化。

表 4 胶州湾沉积物中 PCBs 毒性评估($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table 4 Toxic evaluation of PCBs in surface sediments from

Jiaozhou Bay($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)								
PCBs	质量标准		石老人浴场		李村河口		海泊河口	
	ERL	ERM	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值
ΣPCBs	22.7	180.0	2.20	5.46	27.73	105.22	9.62	30.70

注:ERL 表示低毒性效应值,ERM 表示毒性效应中值。

由于 PCBs 在沉积物中的毒性界限受实验条件以及生物受体的不同,变化有时较大,难以确定^[12]。MacDonald 等^[15]通过对不同评价方法进行评估,将多氯联苯的毒性分为临界效应含量(TEC, $35\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、中等效应含量(MEC, $340\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、极端效应含量(EEC, $1\,600\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。若评价目标没有超过 TEC,基本认为无毒性,如果含量大于 EEC,可以认为毒性风险较高,介于两者之间的 MEC 风险百分比大于 50%。根据这个标准进行评价,胶州湾表层沉积物 PCBs 含量处于无毒性污染状态,但是李村河 LC4 站点 PCBs 含量略超过 TEC,毒性风险比大于 50%。有关研究也表明,共平面多氯联苯都表现出 Ah (Aryl hydrocarbon receptor)受体拮抗剂的特征,是毒性最强的一组 PCB 组分^[16-17],而具有类共平面结构的 PCBs,同样具有 Ah 受体拮抗剂活性,只是其毒性较第一类弱。鉴于此,利用共平面 PCBs 的毒性当量因子 Toxic equivalency factor(TEF)来继续评价胶州湾表层沉积物 PCBs 的毒性,而这种方法最早由 Tanabe 等^[18]用来估算 TCDD 及商品和环境样品中 PCBs 的毒性当量值。如式(1)所示。该式中 TEF 为共平面 PCBs 相对的 2,3,7,8-

TCDD (Tetrachlorodibenzo-p-dioxin, TCDD)毒性当量因子, C_i 为对应的共平面 PCBs 质量浓度。

$$\text{TEQ}_{\text{PCB}}=\sum \text{TEF}_i\cdot C_i$$

(1)

运用这个公式对胶州湾进行评价,结果如表 5 所示。整个胶州湾的 PCBs 的 TEQ 值范围在 $0.179\times 10^{-6}\sim 0.472\times 10^{-6}\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,石老人浴场表层沉积物 TEQ 值最低,其次是海泊河口,李村河口最高,同样说明李村河口风险较大,与利用沉积物评价标准得出的结论相一致。

通过综合评价可知,整个胶州湾表层沉积物 PCBs 各项指数均在适中范围内,风险性较小,但是李村河相对于其他海域风险性较高,值得关注,其他海域也应该引起注意;同时,由于 PCBs 的远距离迁移性、生物累积效应以及难降解性,使得预防防治任务变得更加严峻,更加需要引起重视。

表 5 胶州湾表层沉积物 PCBs 毒性等值($\text{TEQ}, 10^{-6}\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table 5 PCBs toxic equivalence in surface sediments from

	Jiaozhou Bay($\text{TEQ}, 10^{-6}\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)			
	石老人浴场	李村河口	海泊河口	胶州湾
春季	0.019	0.088	0.072	0.179
夏季	0.094	0.237	0.142	0.472
秋季	0.012	0.063	0.045	0.220
冬季	0.011	0.062	0.143	0.215

2.3 与其他海域比较

表 6 列出了胶州湾与我国南北方河流湖泊沉积物以及近海和海湾沉积物中 PCBs 测试结果的对比情况。通过比较可以看出,多氯联苯污染水平由高到低顺序排列为:珠江口>闽江口>胶州湾>长江口>大亚湾>锦州湾>青岛近海>鸭绿江口>烟台近海>日照近海。胶州湾沉积物 PCBs 浓度含量仅低于珠江口和闽江口,高于其他所列水域;鸭绿江口、青岛近海和烟台近海含量最相近,但是鸭绿江口含量比较均衡,在 $0.20\sim 0.90\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间波动,这与其远离重工业基地,周围环境良好,人类活动干预较少有很大关系;胶州湾很多站点含量均超过海洋沉积物的 ISQG 值($21.50\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),从而使得年度平均值处于较高水平($15.165\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),接近 ISQG 值,说明一些调查海域存在一定的污染情况,应予以重视。

2.4 PCBs 主要来源

众所周知,在燃烧过程中形成的副产品是当代环境中 PCBs 的重要来源之一^[19-22],除此之外 PCBs 的来源还包括煤炭和木柴燃烧^[19],铝和铜二次冶炼排放气体^[20],铁矿煅烧排放气体^[21],水泥生产排放气体^[22],还

表 6 海域沉积物中 PCBs 浓度水平(干重 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table 6 PCBs level in sediment of bays and ocean areas
(dry weight $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

海域	平均浓度	浓度范围	参考文献
胶州湾	15.165	2.20~105.22	本文
锦州湾	5.84	0.60~32.60	[25]
烟台近海	0.35		[26]
青岛近海	4.86	0.65~32.90	[27]
日照近海	0.27		[26]
珠江口	52.20	0.10~461.00	[28]
大亚湾	8.83	0.85~27.40	[29]
长江口	9.30	3.0~28.60	[30]
闽江口	19.18	4.70~57.90	[31~32]
鸭绿江口	0.40	0.20~0.90	[33]

有变压器内溶液等。PCBs 污染的程度还与周围环境、当地水文地质地貌条件、社会发展程度以及政府管理力度有很大关系。

胶州湾周边工业发达,工业排放物中的石油烃、有机类污染物经过排污口排放、河流输送等方式进入近岸海洋生态环境中,从而造成较为严重的环境污染。支流李村河是重要的承载污染物的载体,排入流域污染物总量本来较大,再加上流经很多城区和工业园,这无疑又给河流和海湾增加了负荷和污染源;大沽河、海泊河也流经一些工业区,虽然流经区域较少,但是也会有多氯联苯类污染物被带入胶州湾从而沉降下来,造成多氯联苯的累积。由于胶州湾是一个半封闭海湾,水体交换量较小,且东部水流多为往复流,污染物稀释扩散慢,这无疑给多氯联苯类污染物提供了一个较好的累积条件。

PCBs 含量还与人为处理不当有直接关系。香港地区^[23]、东南沿海地区^[24]就曾经由于 PCBs 非法处置、倾倒导致严重污染事件发生;PCBs 封存点条件不好或封存不当也可导致 PCBs 泄漏,从而产生极其严重的污染^[1]。我国由于缺少相关的法律规章和有效管理,各个地区的封存条件随技术和经济条件不同而有相当大的差异,一些封存点设施简单原始,不能满足封存需要,甚至没有基本的防渗漏措施。胶州湾东岸属于青岛市重点工业区域,这些区域废弃含 PCBs 的容器往往较多,储存点设施条件不够完善,很容易导致泄漏,这也是胶州湾中 PCBs 污染的一个主要潜在风险来源。

3 结论

(1)胶州湾东岸表层沉积物 PCBs 含量在 1.84~

105.22 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,不同监测季节含量有明显差别,各海域总体含量为夏季>秋季>冬季>春季;PCBs 整体上呈现出由北向南逐渐降低的趋势,各海域含量大小依次为李村河口>海泊河口>石老人浴场。

(2)胶州湾东岸表层沉积物 PCBs 以四氯以下低代氯苯为主,高代氯苯含量相对较少,各站点 PCBs 都呈现出同一个质量浓度分布特征:四氯以下联苯>五氯联苯>六氯联苯。

(3)采用 3 种不同方法对胶州湾沉积物 PCBs 进行潜在风险评价,生态风险值评估与效应含量标准法所得结果一致:即胶州湾表层沉积物中 PCBs 含量总体低于评价标准,但是李村河 PCBs 超过标准,潜在风险较高;运用毒性当量因子法计算出的 PCBs 毒性当量值的范围 $0.179\times 10^{-6}\sim 0.472\times 10^{-6}\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,以李村河口毒性值最高。

参考文献:

- [1] 董继元,王式功,尚可政. 黄河兰州段多环芳烃类有机污染物健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(9):1892-1897.
DONG Ji-yuan, WANG Shi-gong, SHANG Ke-zheng. Water environmental health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Lanzhou Reach of The Yellow River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(9):1892-1897.
- [2] 邢 颖,吕永龙,刘文彬,等. 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.
XING Ying, LV Yong-long, LIU Wen-bin, et al. Assessment of PCB pollution in spatial distribution and analysis of the PCB sources in sediments in China[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2006, 27(2):228-234.
- [3] Tyler C R, Jobling S, Sumpter J P, et al. Endocrine disruption in wildlife: A critical review of the evidence[J]. *Crit Rev Toxicol*, 1998, 28: 319-361.
- [4] 毕新惠,徐晓白.多氯联苯的环境行为[J]. 化学进展, 2000, 12(2): 152-160.
BI Xin-hui, XU Xiao-bai. Behaviors of PCBs in environment[J]. *Progress in Chemistry*, 2000, 12(2):152-160.
- [5] 刘 静,崔兆杰,许宏宇.土壤和沉积物中多氯联苯(PCBs)的环境行为研究进展[J]. 山东大学学报(工学版), 2006, 36(5):94-98.
LIU Jing, CUI Zhao-jie, XU Hong-yu. The review of the environmental behaviors of polychlorinated biphenyls(PCBs) in soils and sediments[J]. *Journal of Shandong University(Engineering Science)*, 2006, 36(5): 94-98.
- [6] 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.
CAO Fang, ZHANG Qian-qian. Concentrations and distribution of PCBs in surface sediments of sea areas near Qingdao[J]. *Science & Technology Information*, 2008, 24:93-94.
- [7] 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.

- LIU Xian-ming, XU Xue-ren, ZHANG Xiao-tian, et al. Organochlorine pesticides and PCBs in Dalian Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2001, 20(4):40-44.
- [8] 张元标, 林 辉. 厦门海域表层沉积物中 DDTs、HCHs 和 PCBs 的含量及其分布[J]. 台湾海峡, 2004, 23(4):423-427.
- ZHANG Yuan-biao, LIN Hui. Concentrations and distribution of DDTs, HCHs and PCBs in surface sediments of Xiamen Sea Areas[J]. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 2004, 23(4):423-427.
- [9] 李红莉, 李国刚, 杨 帆, 等. 南四湖沉积物中有机氯农药和多氯联苯垂直分布特征[J]. 环境科学, 2007, 28(7):1590-1595.
- LI Hong-li, LI Guo-gang, YANG Fan, et al. Polychlorinated biphenyls in sediment core from Lake Nansihu[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2007, 28(7):1590-1595.
- [10] 杨建丽, 刘征涛, 周俊丽, 等. 中国主要河口沉积物中 PCBs 潜在生态风险研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(9):187-189.
- YANG Jian-li, LIU Zheng-tao, ZHOU Jun-li, et al. Ecological risk assessment of sediment PCBs pollution in main estuaries of China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 32(9):187-189.
- [11] 计 勇, 陆光华, 吴 昊, 等. 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.
- Ji Yong, LU Guang-hua, WU Hao, et al. The distribution and risk assessment of polychlorinated biphenyl in surface sediments in the northern of Tai Lake[J]. *Ecology and Environment*, 2009, 18(3):839-843.
- [12] 陈燕燕, 尹 颖, 王晓蓉, 等. 太湖表层沉积物中 PAHs 和 PCBs 的分布与风险评价[J]. 中国环境科学, 2009, 29(2):118-124.
- CHEN Yan-yan, YI Ying, WANG Xiao-rong, et al. Distribution and risk assessment of PCBs and PAHs in surface sediments of Taihu Lake [J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(2):118-124.
- [13] Shen M, Yu Y J, Zheng G J, et al. Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in surface sediments from the Yangtze River Delta[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, 52(10):1299-1399.
- [14] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. *Environmental Management*, 1995, 19(1):81-97.
- [15] Macdonald D D, Dipinto L M, Field J, et al. Development and evaluation of consensus-based sediment effect concentrations for polychlorinated biphenyls[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(5):1403-1413.
- [16] Josephine B, Donna M T, Joseph A, et al. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation[J]. *Process Biochem*, 2005, 40:1999-2013.
- [17] Safe S. Development, validation and limitations of toxic equivalency factors[J]. *Chemosphere*, 1992, 25:61-64.
- [18] Tanabe S, Kannan K, Tabucannon M S, et al. Organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in foodstuffs from Bangkok Thailand[J]. *Environ Pollut*, 1991, 72:191-203.
- [19] Lee R G M, Coleman P, Jones J L, et al. Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM 10 from the domestic burning of coal and wood in the UK[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39:1436-1447.
- [20] Ba T, Zheng M, Zhang B, et al. Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from secondary copper and aluminum metallurgies in China[J]. *Chemosphere*, 2009, 75:1173-1178.
- [21] Aries E, Anderson D R, Fisher R, et al. PCDD/F and "dioxin-like" PCB emissions from iron ore sintering plants in the UK[J]. *Chemosphere*, 2006, 65:1470-1480.
- [22] Ishikawa Y, Noma Y, Mori Y, et al. Congener profiles of PCB and a proposed new set of indicator congeners[J]. *Chemosphere*, 2007, 67:1838-1851.
- [23] Tam N F Y, Yao M W Y. Concentrations of PCBs in coastal mangrove sediments of Hong Kong[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44:642-651.
- [24] Bi X H, Chu S G, Meng Q Y, et al. Movement and retention of polychlorinated biphenyls in a paddy field of Wentai area in China [J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2002, 89:241-252.
- [25] 李 洪, 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.
- LI Hong, FU Yu-zhong, ZHOU Chuan-guang, et al. Distribution characteristics of organic chlorine pesticide and PCB in the surface sediments in Dalian Bay and Jinzhou Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 1998, 17(2):73-76.
- [26] 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(2):108-113.
- YANG Yong-liang, PAN Jing, LI Hong-li, et al. Polychlorinated biphenyls in sediments from the Nansi Lake and coastal seas of Yantai and Rizhao, Shandong[J]. *Bulletin Of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2003, 22(2):108-113.
- [27] 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.
- YANG Yong-liang, PAN Jing, LI Yue, et al. Horizontal and vertical distributions of PCBs in sediments and mussel pollution in Qingdao coastal seas[J]. *China Environmental Science*, 2003, 23(5):515-520.
- [28] Wong C K C, Yeyng H Y, Cheung R Y H, et al. Ecotoxicological assessment of persistent organic and heavy metal contamination in HongKong coastal sediment[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2000, 38:486-493.
- [29] Zhou J L, Maskaoi K, Qiu Y 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.
- [30] Li M, Yang Y, Hou L, et al. Chlorinated organic contaminants in surface sediments from the Yangtze Estuary and nearby coastal areas, China[J]. *Baseline Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46:659-676.
- [31] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, et al. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China[J]. *Chemosphere*, 2003, 52:1423-1430.
- [32] 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.
- YUAN Dong-xing, YANG Dong-ning, CHEN Meng, et al. Concentrations and distribution of polycyclic hydrocarbons and organochlorides in surface sediment of Xiamen Western Harbour and Minjiang Estuary [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(1):107-112.
- [33] 马德毅, 王菊英. 中国主要河口沉积物污染及潜在生态风险评价[J]. 中国环境科学, 2003, 23(5):521-525.
- MA De-yi, WANG Ju-ying. Evaluation of potential ecological risk of sediment pollution in main estuaries of China[J]. *China Environmental Science*, 2003, 23(5):521-525.