

珠江入海口水体中多氯联苯及其归趋分析

管玉峰^{1,2}, 涂秀云¹, 吴宏海^{*}

(1. 华南师范大学化学与环境学院, 广东广州 510631; 2 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 以气质联用仪检测了珠江八大入海口水样中 19 种 PCBs 单体. 结果显示: PCBs 在溶解相和颗粒相中的总含量分别为 0.02~2.55 ng/L 和 0.05~5.14 ng/L; 水体 PCBs 的 $\log K'_{ow}$ 范围为 4.70~5.18 与其 $\log K_{ow}$ 值表现为非线性相关, 表明水体溶解相与颗粒相 PCBs 分配的非平衡状态; 第三相胶体相吸附了滤液中 2.3%~52.6% 的 PCB 单体; 入海口区域的 PCBs 水气交换净通量约为 $-1.41 \times 10^2 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, PCBs 表现为水体向大气的扩散, 入海口水体可能是周边大气中 PCBs 的重要输入源.

关键词: 多氯联苯; 河流径流; 珠江三角洲; 归趋

中图分类号: X131.2 **文献标志码:** A

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls 简称 PCBs) 具有持久、生物负效应及远距离迁移等特性, 危害生态环境及公众健康, 已被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》成为全球范围内被禁用或严格限用的持久性有机污染物之一^[1]. 在全球范围内, 各国累计生产的 PCBs 总量约 130 万 t^[2]; 我国 PCBs 的总存有量约 2 万 t^[2], 严重影响了我国大气、土壤、水等环境中的 PCBs^[3].

珠江三角洲毗连中国南海, 年均气温 14~22 °C, 年均降雨量 1 200~2 200 mm, 是我国经济发展最快的地区之一. 相对较高含量的 PCBs 污染物已在其区域内的大气、土壤、沉积物等环境中被检测出^[3], 有关珠三角环境中 PCBs 的环境, 如水体 PCBs 的分配、PCBs 的水气交换等缺乏研究. 本研究在对珠江主要入海口水体 PCBs 时空分布及入海通量分析结果的基础上^[4], 探究 PCBs 在水体溶解相和颗粒相的分配状况, 初步分析评估珠江入海口区域的 PCBs 水气交换通量, 探讨其水体 PCBs 与周边环境的相互影响.

1 材料与方 法

1.1 试剂和标样

PCBs 混合标样 (包括 PCB5、18、31、44、52、66、87、99、101、110、118、123、138、141、151、153、170、

18Q、183 和 187)、内标 PCB 24、189 均购于美国 Accustandards 公司; 回收率标样 PCB 209 购于美国 Ultra Scientific 公司, 回收率标样 ¹³C-PCB 141 购自美国剑桥同位素实验室 (Cambridge Isotope Laboratories). 实验所用试剂包括丙酮、甲醇、二氯甲烷、正己烷等均经过二次重蒸去杂.

1.2 样品采集与处理

水样采集过程见文献 [5]. 2005—2006 年, 分别于虎门、蕉门、洪奇门、横门、磨刀门、鸡啼门、虎跳门和崖门 8 个入海口进行每月 1 次, 为期一周年的水样收集, 共采得水样 96 个. 其中在每个采样点, 水样为河流截面上、中、下和左、中、右 9 个点 (虎门和磨刀门河面较宽, 设 15 点) 相同体积的水样混合组成, 共计 40 L. 水样冰冷冻运回实验室, 储存于 4 °C 冷库中, 并在 24 h 内处理完 结.

水样经玻璃纤维滤膜 (Whatman GF/F, 142 μm 直径, 0.7 μm 孔径) 过滤后, 立即用装有 1:1 的 XAD-2/XAD-4 混合树脂柱吸附浓缩. 用 50 mL 甲醇洗脱树脂 3 次, 50 mL 体积比为 1:1 二氯甲烷/甲醇混合液超声萃取 3 次后, 合并溶液并加入回收率指示物. 用 500 mL 饱和食盐水和 50 mL 二氯甲烷反萃取溶液 5 次, 浓缩并置换溶剂为正己烷后定容至 1 mL, 过多层硅胶/氧化铝 (6 cm 氧化铝: 2 cm 中性硅胶: 5 cm 碱性硅胶: 2 cm 中性硅胶: 6 cm 酸性硅胶) 层析柱分离净化; 70 mL 7:3 (V/V) 正己烷 /

收稿日期: 2011-03-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41003050); 中国科学院广州地化所有机地球化学国家重点实验室项目 (OGL-200904)

* 通讯作者, wuhongha@scnu.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

二氯甲烷混合溶剂淋洗,淋洗液浓缩、氮吹定容至 0.1 mL,加入内标进行 GC/MS 分析。

滤膜冷冻干燥后,称质量,加入回收率标样,经 400 mL 1:1(V/V)二氯甲烷-丙酮索氏抽提 72 h 后,浓缩提取液并置换溶剂为正己烷后定容至 1 mL 过硅胶/氧化铝柱等其余过程与水相样品相同。

1.3 仪器分析及色谱条件

采用 Varian3800SaturnGC/2200MS 质谱联用仪,选择性离子扫描模式(SM),用 DB-5MS(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm, R/W Scientific)色谱柱对 PCBs 进行检测。升温程序为:柱温 110 °C,保留 1 min,以 10 °C/min 升至 200 °C,再以 1 °C/min 升至 250 °C,最后以 8 °C/min 升至 290 °C,保留 10 min。其他条件:载气(高纯 He)流速 1 mL/min 无分流进样 1 μL;进样口温度为 280 °C。色谱峰首先用 Ancolr1242/1248/1254/1260(1:1:1:1)混合标样对样品中的 PCBs 进行定性^[3],采用内标法及 5 点校正曲线对 19 种 PCBs 标样定量。

1.4 质量保证与质量控制

用野外空白、实验空白、空白加标和平行样等进行质量保证与质量控制(QA/QC)。每个分析样品均添加回收率指示标样,每分析 15 个样品,同时分析 QA/QC 样品。本研究中指示标样 PCB 209 和 ¹³C-PCB 141 在水样溶解相中的回收率分别为 70% ± 15% 和 80% ± 19%,在颗粒物中分别为 71% ± 18% 和 63% ± 14%。因在实验空白和野外空白样中检测出 PCB18(均值 38 pg/L)、PCB31(均值 41 pg/L)、PCB44(均值 45 pg/L)和 PCB52(均值 21 pg/L)的质量浓度高于本研究标准曲线的最低浓度限。故本研究的所有水样的相应的 PCBs 数据都扣除了其平均空白值,PCB18、31、44 和 52 的报告检测线(RLs)被设定为 45 pg/L,其它 PCBs 单体的 RLs 为 15 pg/L。本研究中 PCB5 的背景值干扰大,其值未被计入 PCBs 分析;所有 PCB 值未经回收率校正,低于 RLs 的各 PCB 单体浓度以零值表示。

1.5 水-气界面的 PCBs 通量计算

根据双薄层模型理论,水-气界面的质量交换分别受有机分子通过水薄层和气薄层的扩散速率控制^[6]。物质的水-气交换通量与其亨利常数(H)、水气界面的浓度梯度和水气界面的质量传输系数显示函数相关性^[4]。水-气界面的 PCBs 交换通量通过其在气相和表层水的逸度差计算得到^[6]:

$$F_g = K_g(C_a - C_d H / (RT)), \quad (1)$$

式(1)中 F_g 代表通过气-水界面薄层的 PCBs 交换

净通量($\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$), C_a 和 C_d 分别代表大气中气态 PCB 单体的含量和水体溶解态 PCB 单体的含量(ng/m^3), R 为理想气体常数($8.31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{K} \cdot \text{mol})$), T 为绝对温度(K), K_g 表示 PCB 单体在大气与水体间的质量传输系数; K_g 可通过 PCB 单体分别在大气和水体薄层的质量传输系数(k_a 和 k_w)计算得到:

$$1/K_g = 1/k_a + H / (RTk_w), \quad (2)$$

而 PCB 单体的 k_a 和 k_w 可通过以下公式评估得到^[6-7]:

$$k_a = (0.2U_{10} + 0.3) \times (D_a / D_{a(\text{H}_2\text{O})})^{0.67}, \quad (3)$$

$$k_w = [(0.24U_{10}^2 + 0.061U_{10}) / 3600] \times (D_w / D_{w(\text{CO}_2)})^{0.5}, \quad (4)$$

式(3)和(4)中 U_{10} 为距离水表面 10 m 的风速(m/s), D_a 和 D_w 分别代表 PCB 单体在大气和水体中的分子扩散系数(cm^2/s), $D_{a(\text{H}_2\text{O})}$ ($0.026 \text{ cm}^2/\text{s}$) 和 $D_{w(\text{CO}_2)}$ ($1.92 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) 分别为水分子在大气中的扩散系数和二氧化碳分子在水体的扩散系数^[5]。珠江入海口附近的 U_{10} 值约为 $3 \text{ m}/\text{s}$ ^[8]。

2 结果与讨论

2.1 溶解相和颗粒相中 PCBs 含量

PCB18、31(28)、44、52、66、87、99、101、110、118、123、138、141、153、170、180、183 和 187 等 19 个 PCB 单体在珠江入海口水体的溶解相和颗粒相中都有不同程度的检出,其总 PCBs 含量分别为 0.02 ~ 2.55 g/0.05 ~ 5.14 ng/L, 均值分别为 0.73、1.02 ng/L (表 1)。而 PCB18、31(28)、44、52、66、87、99、101、118、123 和 153 等为本研究所测得溶解相和颗粒相中的 12 个 PCB 主要单体,其含量占总 PCBs 的 95% 以上,详细的质量浓度值见表 1,并被用于下面的 PCBs 水/颗粒分配评估中。本研究水体溶解相和颗粒相 PCBs 浓度与珠江口^[9]、香港沿海海域^[8] 及休士顿船道^[10] 水体溶解相和颗粒相中 PCBs 浓度都相近,但低于海河及渤海湾^[11] 水体溶解相 PCBs 含量约 2~3 个数量级。

2.2 水体溶解相与颗粒相间的 PCBs 分配

PCBs 其在水体溶解相和颗粒相间的分配常通过 PCBs 的水/颗粒物分配系数(K'_{oc})来评估^[12]:

$$K'_{oc} = C_p / (C'_d \times SPM \times f_{oc}), \quad (5)$$

其中 C_p 和 C'_d 分别为 PCBs 在颗粒相和溶解相中的质量浓度(pg/L) (表 1); SPM 和 f_{oc} 分别为悬浮颗粒

物质量浓度 (kg/L)和颗粒物中有机碳的相对丰度, 本研究的 SPM 和 f_{oc} 范围分别为 $0.09 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ kg/L}$ 和 $2.66\% \sim 4.12\%$, 均值分别为 $0.51 \times 10^{-4} \text{ kg/L}$ 和 3.7% ^[13] (表 1)。PCBs 在水体溶解相和颗粒相间达到分配平衡时其 $\log K'_{oc}$ 与其辛醇/水分配系数 ($\log K_{ow}$) 间具有一个斜率约为 1 的线性相关性^[14]。本研究对 $\log K'_{oc}$ 与 $\log K_{ow}$ 的相关线性分析显示, 珠江入海口水体 PCBs 的 $\log K'_{oc}$ 与 $\log K_{ow}$ 具有很低的线性相关性 ($r^2 = 0.012$, 斜率为 0.033) (图 1), 表明珠江入海口水体的 PCBs 在其溶解相和颗粒相间仍未达到分配平衡状态^[11]。另外, 理论上 PCBs 能溶解于水、吸附在胶体颗粒及悬浮颗粒物 3 种类型存在于水体中, 而本实验所使用的 $0.7 \mu\text{m}$ 孔径滤膜将水体胶体颗粒与水分离困难, 其胶体所吸附的 PCBs 可能对本研究的 $\log K'_{oc}$ 评估造成影响。

表 1 珠江入海口水体溶解相和颗粒相 PCBs 的含量、PCBs 的分配常数及胶体相中 PCBs 在溶解相的相对丰度

Table 1 Concentrations (ng/L) of PCBs in the dissolved and particulate phases of water samples for the outlets of the Pearl River Delta partitioning coefficients of PCB congeners and relative abundance of PCB congeners of the colloidal phase (C_{DOC} , %) in the dissolved water

化合物	溶解相质量浓度 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	颗粒相质量浓度 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\log K_{ow}^a$	$\log K'_{oc}^b$	$\log K'_{oc}^c$	C_{DOC} /%
PCB18	0.14(0~0.68)	0.18(0~0.88)	5.24	4.90	5.03	2.3
PCB31(28)	0.33(0~1.47)	0.35(0~1.45)	5.67	4.82	5.46	5.9
PCB44	0.03(0~0.27)	0.11(0~1.13)	5.75	5.18	5.54	7.0
PCB52	0.07(0~0.52)	0.12(0~1.21)	5.84	4.93	5.63	8.5
PCB66	0.08(0~0.40)	0.12(0~0.93)	6.20	4.86	5.99	17.5
PCB87	0.01(0~0.15)	0.02(0~0.30)	6.29	4.70	6.08	20.7
PCB99	0.01(0~0.20)	0.03(0~0.27)	6.39	4.71	6.18	24.7
PCB101	0.003(0~0.10)	0.01(0~0.20)	6.38	5.07	6.17	24.3
PCB118	0.01(0~0.09)	0.01(0~0.24)	6.74	5.05	6.53	42.3
PCB123	0.01(0~0.21)	0.03(0~0.13)	6.74	5.06	6.53	42.3
PCB153	0.02(0~0.08)	0.02(0~0.22)	6.92	4.95	6.71	52.6
总 PCBs	0.73(0.02~2.55)	1.02(0.05~5.14)				

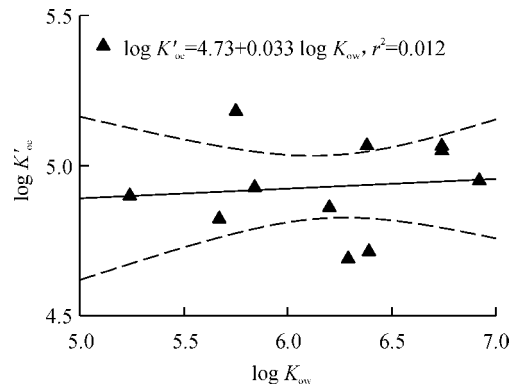
注释: a 25 °C 下 PCBs 的辛醇/水分配系数^[15]; b 根据式 (5) 所得的本研究 PCBs 水/颗粒物分配系数; c 根据经验公式 $\log K'_{oc} = \log K_{ow} - 0.21$ 所得 PCBs 水/颗粒物分配系数^[9]。

为进一步分析胶体吸附对 PCBs 分配所产生的影响, 本研究引入如下分配模型^[12]:

$$C_T = C_d + C_{DOC} + C_p = C_d (1 + K_{DOC} \times DOC + K'_{oc} \times SPM \times f_{oc}), \quad (6)$$

其中 C_i 代表各 PCB 单体在水体溶解相和颗粒相的

质量浓度和; C_d 、 C_{DOC} 和 C_p 分别为真正溶解相、胶体相和悬浮颗粒相中的 PCBs 质量浓度; DOC 为溶解有机碳含量 (mg/L), 本研究的 DOC 的范围为 $1.38 \sim 2.13 \text{ mg/L}$, 平均值为 1.67 mg/L ^[13]; K_{DOC} 为 PCBs 的胶体/水分配系数, 经验公式表明 $K_{DOC} \approx 0.08 K_{ow}$; K'_{oc} 为 PCBs 的水/颗粒物分配平衡系数, 可用经验公式 $\log K'_{oc} = \log K_{ow} - 0.21$ 计算得到^[6]。这样, 基于 PCBs 的 $\log K_{ow}$ ^[15] 及本研究所测出的 C_T 、DOC、SPM 和 f_{oc} 值, 计算出胶体相中各 PCB 单体含量 (C_{DOC}) 在滤液中的相对丰度 (表 1)。结果显示, 不同比例的 PCBs 单体被分配至胶体颗粒相中, 并且其分配比率随 PCBs 单体氯原子数的增加表现出渐增的趋势。



实线表示回归线; 虚线代表 95% 置信区间限

图 1 珠江入海口水体 PCBs 的 $\log K'_{oc}$ 与 $\log K_{ow}$ 相关性

Figure 1 Correlation between $\log K'_{oc}$ and $\log K_{ow}$ for PCBs in riverine water collected from the major outlets of the Pearl River Delta

2.3 水气交换的初步评估

水体中的 POPs 污染物质量浓度与其大气中的质量浓度显示明显的正相关性, 表层水溶解相中的多环芳烃 (PAHs)、多溴联苯醚 (PBDEs)、PCBs 等的各单体与其气相中的单体通过分子扩散过程产生其在水-气界面间的质量转换^[7, 14], 从而达到污染物在水体和大气间的物质平衡。因此, 大气与水体相互控制着相对环境介质中的 POPs 水平, 水-气交换是影响环境中 POPs 质量转换及污染归趋的一个重要扩散过程, 关系着水体与水域周边大气环境介质间的相互作用及其环境影响。

CHEN 等^[16] 测量了距虎门、蕉门等入海口约 50 ~ 100 km 的广州荔湾区、白云山、天河区和黄埔区 4 个采样点大气中的 PCBs 浓度, 其中荔湾区受其老城区散发源影响, 大气中 PCBs 含量高于天河区和黄埔区 4~5 倍; 而白云山采样点处于荔湾区风向下

方,受其散发影响,白云山大气中 PCBs含量明显高于天河区和黄埔区大气中的值;黄埔区是广州市重要的工业中心,区域内工业过程的散发可能成为其环境的 PCBs污染源,例如黄埔区的芳村和员村,受船运的影响,其环境中较高浓度的 PCBs已是广州水道的重要输入源^[17]. 因此,本研究选择 CHEN^[16]测量的天河区大气气相中的 PCB18、31(28)、44、52和 99等单体的质量浓度用于当前的珠江入海口水气交换的评估. 基于所测的虎门、焦门、洪奇门及横门 4个汇入珠江口的入海口水体溶解相 PCBs质量

浓度、广州天河区大气气相中 PCBs质量浓度^[16]及水气交换相关参数(表 2),通过式(1)~(4),本研究初步的评估出珠江 4个入海口水域的水气交换通量(表 2). 结果显示,珠江入海口区域 PCBs的水气交换通量范围为 $-0.33 \times 10^3 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (PCB99)至 $-7.91 \times 10^3 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (PCB31(28)),总水气交换通量值为 $-1.41 \times 10^2 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$;所分析的 PCBs在珠江入海口区域净通量扩散方向为珠江入海口水体向周边大气中挥发为主,水体可能是周边大气中 PCBs的重要输入源.

表 2 水气交换相关参数、溶解相及气相 (ng/L) PCBs含量和水-气交换通量(负数表示水体向大气净挥发)

Table 2 Parameters related to air-water exchange, average dissolved and gaseous concentrations of PCBs and air-water exchange fluxes (negative means net volatilization) for PCB congeners

化合物	C_d^a $/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	C_a^b $/(\text{pg} \cdot \text{L}^{-1})$	$D_w(15^\circ\text{C})^c$ $/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_a(15^\circ\text{C})^c$ $/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$H(25^\circ\text{C})^d$ $/(\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	K_g $/(\text{m} \cdot \text{d}^{-1})$	F_g $/(\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$
PCB18	0.137	10.10	4.56×10^{-6}	0.056	10.2	6.19×10^3	-3.51×10^3
PCB31(28)	0.300	28.90	4.56×10^{-6}	0.056	19.2	3.36×10^3	-7.91×10^3
PCB44	0.023	6.48	4.34×10^{-6}	0.053	12.6	4.93×10^3	-0.56×10^3
PCB52	0.070	15.00	4.34×10^{-6}	0.053	16.5	3.80×10^3	-1.76×10^3
PCB99	0.014	14.70	4.15×10^{-6}	0.051	32.4	1.92×10^3	-0.33×10^3
总量							-1.41×10^2

注释: a 虎门、焦门、洪奇门和横门水样溶解相 PCBs均值; b 广州市天河区气相 PCBs均值^[16]; c PCB单体分子在水体和大气中的扩散系数^[18]; d PCBs的亨利常数^[19].

3 结论

珠江入海口水体溶解相和颗粒相中 PCBs都以低氯化物为主,其质量浓度水平与国内外一些水体 PCBs含量相近; PCBs在入海口水体溶解相与颗粒相的分配可能仍未达到平衡,胶体颗粒相的存在及其对 PCBs的吸附可能影响水体 PCBs的分配评估及胶体相中各 PCBs单体在通过 0.7 μm 孔径滤膜的滤液中的不同的相对丰度;珠江入海口水体中的 PCBs可能是其水域周边大气中 PCBs的重要输入源,更精确的水气交换研究还需要跟进开展.

参考文献:

- [1] United Nations Environment Programme (UNEP). The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants [EB/OL]. [2011-03-06]. <http://dm.pops.int/default.aspx>
- [2] 金重阳, 郑玉峰, 黄相国, 等. 国内持久性有机污染物的污染现状与对策建议 [J]. 环境保护科学, 2002, 28(111): 30-31.

- [3] MAIB X, ZENG E Y, LUO X J et al Abundances depositional fluxes and homolog patterns of polychlorinated biphenyls in dated sediment cores from the Pearl River Delta China [J]. Environmental Science and Technology 2005, 39(1): 49-56
- [4] GUAN Y F, WANG J Z, NI H G, et al Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in riverine runoff of the Pearl River Delta China: Assessment of mass loading input source and environmental fate [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(2): 618-624
- [5] NI H G, LU F H, LUO X L, et al Assessment of sampling designs to measure riverine fluxes from the Pearl River Delta China to the South China Sea [J]. Environmental Monitoring and Assessment 2008, 143(1/2/3): 291-301.
- [6] SCHWARZENBACH R P, GSCHEWEND P M, M BODEN D M. Environmental Organic Chemistry [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003
- [7] NIGHTINGALE P D, LISS P S, SCHLOSSER P M Measurements of air-sea gas transfer during an open ocean algal bloom [J]. Geophysical Research Letters 2000, 27(14): 2117-2120.

- [8] WURL O, OBBARD J P, LAM P K S. Distribution of organochlorines in the dissolved and suspended phase of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, 52 (7): 768 - 777
- [9] N E X P, LAN C Y, WEI T L, et al. Distribution of polychlorinated biphenyls in the water, sediment and fish from the Pearl River Estuary, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50 (5): 537 - 546
- [10] LAKSHMAN D, HOWELL N L, R FAIH S, et al. Spatial and temporal variation of polychlorinated biphenyls in the Houston Ship Channel [J]. *Chemosphere*, 2010, 80 (2): 100 - 112
- [11] 王泰, 张祖麟, 黄俊, 等. 海河与渤海湾水体中溶解态多氯联苯和有机氯农药污染状况调查 [J]. *环境科学*, 2007, 28 (4): 730 - 735.
WANG Tai, ZHANG Zhulin, HUANG Jun, et al. Occurrence of dissolved polychlorinated biphenyls and organic chlorinated pesticides in the surface water of Haihe River and Bohai Bay, China [J]. *Environmental Science*, 2007, 28 (4): 730 - 735
- [12] STREETS S S, HENDERSON S A, STONER A D, et al. Partitioning and bioaccumulation of PBDEs and PCBs in Lake Michigan [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40 (23): 7263 - 7269
- [13] NI H G, LU F H, LUO X L, et al. Riverine inputs of total organic carbon and suspended particulate matter from the Pearl River Delta to the coastal ocean off South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56 (6): 1150 - 1157
- [14] TOTTE L A, BRUNCIAC P A, GIGLIOTTI C L, et al. Dynamic air-water exchange of polychlorinated biphenyls in the New York-New Jersey Harbor Estuary [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35 (19): 3834 - 3840
- [15] HAWKER D W, CONNELL D W. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners [J]. *Environmental Science and Technology*, 1988, 22 (4): 382 - 387
- [16] CHEN L, PENG X, HUANG Y, et al. Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of an urban city: Level distribution, and emissions [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 57 (3): 437 - 446
- [17] KANF Y H, SHENG G Y, FU J M, et al. Polychlorinated biphenyls in surface sediments from the Pearl River Delta and Macau [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40 (9): 794 - 797
- [18] HORNBuckle K C, JEREMIASON J D, SWEET C W, et al. Seasonal variations in air-water exchange of polychlorinated biphenyls in Lake Superior [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28 (8): 1491 - 1501
- [19] HILLIPS K L, SANDLER S J, GREENE R W, et al. Quantum mechanical predictions of the Henry's law constants and their temperature dependence for the 209 polychlorinated biphenyl congeners [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42 (22): 8412 - 8418

DISTRIBUTION AND FATE OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) IN THE RIVERINE WATER OF THE PEARL RIVER DELTA

GUAN Yufeng^{1, 2}, TU Xiyun¹, WU Honghai^{1*}

(1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510631;

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract Nineteen PCBs (polychlorinated biphenyls) congeners were detected in riverine water samples collected at eight outlets of the Pearl River Delta (PRD) via gas chromatography mass Total PCBs concentrations in the dissolved and particulate phases were 0.02~ 2.55 ng/L and 0.05~ 5.14 ng/L, respectively. The $\log K'_{oc}$ of PCB congeners in water ranged from 4.71 to 5.18, and a nonlinear correlation between the observed $\log K'_{oc}$ and $\log K_{ow}$ for PCBs was found, suggesting nonequilibrium state for PCBs between the dissolved and particulate phase. The "third phase" colloidal phases adsorbed 2.3% ~ 52.6% of PCB congeners in filtrate. Total net air-water exchange flux of PCBs in the outlets was $-1.41 \times 10^2 \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, suggesting net fluxes of total PCB congeners from water into air in the PRD, and the water body as an important source of local atmospheric PCBs.

Key words polychlorinated biphenyls; riverine water; the Pearl River Delta; fate

【责任编辑 成文】