

珠江入海口水体中多氯联苯的分布特征及其来源分析

管玉峰^{1,2}, 岳 强^{3*}, 涂秀云¹, 吴宏海¹

1. 华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006
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
3. 韶关学院英东生物工程学院, 广东 韶关 512005

摘要: 为评估珠江三角洲水体中 PCBs(多氯联苯)的污染水平及其生态环境影响,于 2005 年 3 月—2006 年 2 月,采集并分析了珠江八大入海口水体中 PCBs 的残留状况. 结果显示,珠江八大入海口水体中 ρ (PCBs) 为 0.19 ~ 7.04 ng/L,其中三氯联苯和四氯联苯占 PCBs 总量的 70% 以上,约 40% 的水样(主要为 7—12 月样品) ρ (PCBs) 高于或接近我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的限值(2 ng/L). 组成分析及主成分分析结果表明,珠江入海口水体中 PCBs 的分布特征与我国 #1PCBs 及国外 Aroclor 1242 和 Aroclor 1016 产品相近,低氯产品 #1PCBs 及 Aroclor 1242 和 Aroclor 1016 可能是水体中 PCBs 污染的主要来源,而废弃电容器、沉积物再悬浮、大气沉降及废水处理厂排放等输入源是水体的重要贡献者.

关键词: 多氯联苯; 河流径流; 珠江三角洲; 污染源

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1001-6929(2011)08-0865-09

Distribution and Sources of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Riverine Water of the Outlets of the Pearl River Delta

GUAN Yu-feng^{1,2}, YUE Qiang³, TU Xiu-yun¹, WU Hong-hai¹

1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China
2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
3. Yingdong College of Bioengineering, Shaoguan University, Shaoguan 512005, China

Abstract: In order to estimate pollution levels of PCBs and their eco-environmental impacts in the waters of the Pearl River Delta (PRD), a large-scale sampling program was conducted to collect monthly water samples at eight major riverine runoff outlets of the PRD from March 2005 to February 2006, and to measure the concentrations of PCBs. The results showed that the PCB concentrations were 0.19-7.04 ng/L, and that tri-PCBs and tetra-PCBs constituted more than 70% of the total PCB concentration in the samples. Furthermore, about 40% of the samples, mainly those collected between July 2005 and December 2005 at the outlets of the Pearl River Delta, had a total PCB concentration higher than or close to that set in the “Environmental Quality Standards for Surface Water” of China (2 ng/L). Composition analysis and principal component analysis results indicated that the profile of PCBs in the samples collected was similar to that of #1 PCBs produced in China, and those of Aroclor 1242 and Aroclor 1016 produced abroad. This suggests that #1 PCB, Aroclor 1242, and Aroclor 1016 may be the main sources of PCB pollution in the riverine waters of the Pearl River Delta. In addition, PCBs from used imported capacitors, sediment resuspension, atmospheric

deposition, and discharge of urban wastewater treatment plants were also important sources of PCBs in the riverine waters.

Key words: PCBs; riverine water; Pearl River Delta; pollution sources

收稿日期: 2011-03-14 修订日期: 2011-06-17
基金项目: 国家自然科学基金项目(41003050); 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项目(OGL-200904)
作者简介: 管玉峰(1980-),男,安徽阜阳人,讲师,博士,主要从事环境污染物的环境行为研究, renlin0101@126.com.

* 责任作者: 岳强(1968-),男,辽宁沈阳人,副教授,博士,主要从事环境污染物的健康影响研究, yueqiang1997@163.com

PCBs (Polychlorinated Biphenyls, 多氯联苯) 是《斯德哥尔摩公约》中规定的在全球范围内被

禁用或严格限用的持久性有机污染物 (POPs), 曾被广泛用于电力变压器和电容器以及作为油漆的添加剂等, 在 20 世纪 70 年代初被禁用前, 各国已累计生产 PCBs 约 130×10^4 t^[1]. 我国于 1965—1974 年累计生产的 PCBs 总量约 1×10^4 t (约 0.9×10^4 t 三氯联苯, 主要用于电力变压器及电容器中; 约 0.1×10^4 t 五氯联苯, 主要用作油漆添加剂)^[2], 如加之 20 世纪我国通过电力电压器及变压器等设备的进口输入的 PCBs, 我国 PCBs 的总存有量约为 2×10^4 t^[2], 大气环境中的 PCBs 含量相对较高^[3]. 含 PCBs 产品的使用以及报废电力变压器及电容器等的封存、运输、拆卸等过程中的释放成为我国环境中 PCBs 污染的重要来源^[4-5], 曾生产使用和集中存放 PCBs 地区 (如珠江流域、大连湾、松花江流域、岷江流域和太湖流域等) 的环境介质中仍含有较高的 PCBs 污染物^[6].

地表径流是 PCBs 等陆源污染物迁移至海洋的主要途径之一. 笔者拟在对珠江八大入海口水体 PCBs 时空分布及入海通量分析结果的基础上^[7], 通过对珠江八大入海口 96 个水样数据的进一步分析, 探讨水体中 PCBs 的分布特征, 追寻水体中 PCBs 的污染来源, 以期 PCBs 给珠三角沿岸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 试剂和标样

PCBs 混合标样, 包括 PCB-5, PCB-18, PCB-31, PCB-44, PCB-52, PCB-66, PCB-87, PCB-99, PCB-101, PCB-110, PCB-118, PCB-123, PCB-138, PCB-141, PCB-151, PCB-153, PCB-170, PCB-180, PCB-183 和 PCB-187, 以及内标 PCB-24 和 PCB-189, 均购自美国 Accustandards 公司; 回收率标样 PCB-209 购自美国 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). 试验所用试剂包括丙酮、甲醇、二氯甲烷和正己烷等均经过实验室二次重蒸去杂.

1.2 样品采集与处理

2005 年 3 月—2006 年 2 月, 分别在虎门 (22. 803° N, 113. 584° E)、蕉门 (22. 744° N, 113. 564° E)、洪奇门 (22. 700° N, 113. 495° E)、横门 (22. 574° N, 113. 519° E)、磨刀门 (22. 229° N,

113. 397° E)、鸡啼门 (22. 136° N, 113. 286° E)、虎跳门 (22. 222° N, 113. 122° E) 和崖门 (22. 283° N, 113. 075° E) 8 个珠江入海口进行每月 1 次, 历时 1 周年的水样收集, 共采集水样 96 个. 在每个采样点采集的水样, 均由河流截面的上、中、下和左、中、右 9 个点 (虎门和磨刀门河面较宽, 设 15 个采样点) 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 (Waterman, GF/F, 直径 142 cm, 孔径 0.7 μm) 过滤后, 立即用装有 $m(\text{XAD-2}) : m(\text{XAD-4})$ 为 1:1 的混合树脂柱吸附浓缩. 分别用 50 mL 甲醇洗脱树脂 3 次, 再用 50 mL $V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{甲醇})$ 为 1:1 的混合液超声萃取 3 次, 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, 再转移至多层硅胶/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; 用 70 mL $V(\text{正己烷}) : V(\text{二氯甲烷})$ 为 7:3 的混合溶剂淋洗, 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, 称量, 加入回收率标样, 用 400 mL $V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{丙酮})$ 为 1:1 的混合液索氏萃取 72 h, 提取液浓缩并置换溶剂为正己烷后定容至 1 mL, 其余过硅胶/氧化铝柱等过程与水相样品相同.

1.3 仪器分析及色谱条件

采用 Varian 3800 Saturn GC/2200MS 质谱联用仪定量分析. 色谱柱为 DB-5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm, J&W Scientific), 载气为高纯氦气; 进样口温度和离子源温度分别为 280 和 250 °C; 无分流自动进样 1 μL; 选择性离子扫描模式 (SIM). 色谱条件: 流速为 1 mL/min; 柱温 110 °C 保持 1 min, 以 10 °C/min 的速率升至 200 °C, 再以 1 °C/min 的速率升至 250 °C, 最后以 8 °C/min 的速率升至 290 °C, 保持 10 min. 用 20 种标样进行定量. 色谱峰首先用 Aroclor 1242/1248/1254/1260 (1:1:1:1) 混合标样对样品中的 PCBs 进行定性^[8], 采用内标法及 5 点校正曲线法进行定量.

1.4 质量保证与质量控制

用野外空白、试验空白、空白加标、平行样进行质量保证与质量控制(QA/QC)。每个分析样品中均要加入回收率指示物,每分析 15 个样品,同时分析 QA/QC 样品。研究中指示标样 PCB-209 和¹³C-PCB-141 在水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)%。因在试验空白和野外空白样中检测出 ρ(PCB-18) (平均值为 38 pg/L), ρ(PCB-31) (平均值为 41 pg/L), ρ(PCB-44) (平均值为 45 pg/L) 和 ρ(PCB-52) (平均值为 21 pg/L) 的平均值高于该研究标准曲线的最低浓度限,故该研究的所有水样相应的 PCBs 数据都扣除了其平均空白值, ρ(PCB-18), ρ(PCB-31), ρ(PCB-44) 和 ρ(PCB-52) 的报告检测线(RLs) 被设定为 45 pg/L,其他 PCBs 单体质量浓度的 RLs 为 15 pg/L。研究中 PCB-5 的背景值干扰大,其值未被加入 ρ(PCBs) 计算。

1.5 数据分析

采用 SPSS 软件进行数据分析。PCBs 浓度的分布用 Kolmogorov-Smirnov 非参数方法检验;2 组样本或多组样本之间的浓度差异分别用 Mann-Whitney 或 Kruskal-Wallis 非参数方法检验。置信水平(P) 为 0.05。

2 结果与讨论

2.1 水体中 ρ(PCBs)

由表 1 可见,珠江八大入海口水样 PCB 各单体都有不同程度的检出,其中以 PCB-18, PCB-31(28), PCB-52, PCB-66 和 PCB-153 检出率最高。水体中 ρ(PCBs) 为 0.19 ~ 7.04 ng/L,平均值为 1.80 ng/L,其中三氯和四氯 PCBs 污染物是最主要的组成体,约占总量的 70%,其质量浓度分别为 nd(未检出) ~ 3.10 和 nd ~ 3.81 ng/L。在 96 个水样中,有 38 个水样的 ρ(PCBs) 接近或超过我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 限值(2 ng/L),其中最高值(7.04 ng/L) 为 12 月的崖门水样。CHEN 等^[9] 分别研究了珠江口丰水期(分别于 2005 年 5 月和 2006 年 10 月采集)和枯水期(分别于 2005 年 10 月和 2006 年 10 月采集)水样中 PCBs 的污染状况,并评估了珠江口水体中 ρ(PCBs) 的季节差别。而珠江八大入海口水样中 ρ(PCBs) 没有表现出明显的时间或空间上的差别(P < 0.05),只是 7—12 月采集的各入海口水样(包括上述 38 个水样)的 ρ(PCBs) 略高于其他时间水样,在时间上正好介于珠三角的丰水期(4—9 月)和枯水期(10 月—翌年 3 月)之间。

表 1 珠江入海口水体中 ρ(PCBs)

Table 1 Mass concentrations of PCBs in water samples for the outlets of the Pearl River Delta

化合物	氯原子数/个	ρ/(ng/L)		检出率/%
		范围	平均值	
PCB-18	3	nd ~ 0.95	0.320	95
PCB-31(28)	3	nd ~ 2.39	0.680	99
PCB-44	4	nd ~ 1.16	0.150	66
PCB-52	4	nd ~ 1.62	0.190	88
PCB-66	4	nd ~ 1.03	0.200	94
PCB-87	5	nd ~ 0.31	0.030	49
PCB-99	5	nd ~ 0.28	0.040	54
PCB-101	5	nd ~ 0.30	0.014	24
PCB-110	5	nd ~ 0.18	0.003	5
PCB-118	5	nd ~ 0.25	0.028	58
PCB-123	5	nd ~ 0.33	0.034	64
PCB-138	6	nd ~ 0.15	0.006	12
PCB-141	6	nd ~ 0.24	0.008	16
PCB-153	6	nd ~ 0.25	0.043	88
PCB-170	7	nd ~ 0.07	0.006	21
PCB-180	7	nd ~ 0.21	0.110	21
PCB-183	7	nd ~ 0.033	0.002	9
PCB-187	7	nd ~ 0.05	0.003	9
PCBs		0.19 ~ 7.04	1.800	

注: nd 为未检出。

PCBs 具有较强的亲脂性和颗粒吸附性 ($\lg K_{ow}$ 为 4.0 ~ 8.2)^[10], 易富集在污染源附近的土壤和沉积物中. 在 PCBs 通过地表径流远距离迁移的过程中, 其可能主要随吸附的颗粒物的迁移而转换. 而在这个转换过程中, PCBs 在水体与沉积物间的“沉降 \leftrightarrow 悬浮”分配平衡, 一方面使 PCBs 不断地富集在沉积物中, 降低水体中 ρ (PCBs); 另一方面使具有较强颗粒吸附性的高氯 PCBs 沉降, 相对低吸附性的低氯 PCBs 可迁移至更远距离^[11]. 在 KANG 等^[12]的研究中, PCBs 污染物在广州员村至珠江口水道的沉积物中, 表现为向海的 ρ (PCBs) 逐渐降低的趋势, 在 CHEN 等^[9]的研究中, 珠江口水体中 PCBs 表现为主要以低氯 PCBs 为主. 这些可能正是上述水体动力学过程作用的结果, 而这种动力学可能也使得珠江流域雨季所释放的 PCBs 主要在丰水期末和枯水

期初被转换至珠江入海口. 因此, 其水体中 ρ (PCBs) 分布难以显示其丰水期和枯水期的时间差别.

2.2 与我国主要水体中 PCBs 浓度水平比较

目前, 我国水体环境 PCBs 的污染研究主要集中在长江、黄河和珠江等流域内的河段、湖泊及河口等. 虽然关注的 PCBs 单体有所不同, 但检测出的 ρ (PCBs) 多在 1 000 ng/L 以下(受航运等污染影响的港口、航道附近的水体除外, 见表 2).

总体上, 我国水体受 PCBs 影响较轻, 但仍有一些水体的 ρ (PCBs) 超过 GB 3838—2002 的限值, 如珠海淇澳岛^[13]、长江口^[14]、九龙江口^[15]、莱州湾^[16]和大亚湾^[17]等. 笔者所研究的珠江入海口水体中 ρ (PCBs) 与黄河、长江水体中 PCBs 浓度水平相近^[18-19], 低于莱州湾^[16]、长江口^[14]、九龙江口^[15]及大亚湾^[18]等河口或海湾水体 1 ~ 2 个数量级.

表 2 我国主要水体中 ρ (PCBs)

Table 2 Mass concentrations of PCBs in water samples across China

研究区域	采样时间	主要检测 PCB 同族体	ρ (PCBs) ¹⁾ / (ng/L)
珠江(广州段) ^[20]	2000 年		1.13 ~ 3.11(2.13)
珠江入海口(虎门、横门、蕉门及磨刀门) ^[21]	2000 年	PCB-48, PCB-28, PCB-44, PCB-49, PCB-52, PCB-70, PCB-74, PCB-81, PCB-99, PCB-101, PCB-105, PCB-114, PCB-118, PCB-123, PCB-128, PCB-138, PCB-153, PCB-156, PCB-157, PCB-158, PCB-167, PCB-170, PCB-177, PCB-180, PCB-189, PCB-194, PCB-201	2.47 ~ 6.75(3.92)
珠江入海口(该研究)	2005—2006 年	PCB-18, PCB-31(28), PCB-44, PCB-52, PCB-66, PCB-87, PCB-99, PCB-101, PCB-110, PCB-118, PCB-123, PCB-138, PCB-141, PCB-153, PCB-170, PCB-180, PCB-183, PCB-187	0.19 ~ 7.04(1.80)
珠江口 ^[9]	2005—2006 年	PCB-4, PCB-8, PCB-15, PCB-16, PCB-17, PCB-18, PCB-22, PCB-28, PCB-37, PCB-56, PCB-66, PCB-70	0.18 ~ 7.18 ²⁾ 0.21 ~ 14.70 ³⁾
珠海淇澳岛 ^[13]	2007 年	PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180	475
三峡水库 ^[22]	2008 年	PCB-28, PCB-52, PCB-77, PCB-81, PCB-101, PCB-105, PCB-114, PCB-118, PCB-123, PCB-126, PCB-138, PCB-153, PCB-156, PCB-157, PCB-167, PCB-169, PCB-180, PCB-189	0.08 ~ 0.51(0.19)
长江(南京段) ^[18]	1998 年	PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180	1.74 ~ 2.00 ²⁾
长江口 ^[14]	2006 年	PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153, PCB-180	23 ~ 95(58.8)
黄河(内蒙古段) ^[19]	2008 年		0.64 ~ 2.25(1.51)
莱州湾 ^[16]	2004 年	PCB-28, PCB-47, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153, PCB-180, PCB-201	4.5 ~ 27.7(5.4)
九龙江口 ^[17]	1999 年	PCB-48, PCB-28(31), PCB-44, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-149, PCB-153, PCB-180, PCB-194	0.36 ~ 1 500(355)
大亚湾 ^[18]	1999 年	PCB-48, PCB-28(31), PCB-44, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-149, PCB-153, PCB-180, PCB-194	91.1 ~ 1 355(314)

1) 括号内为平均值; 2) 溶解相; 3) 颗粒相.

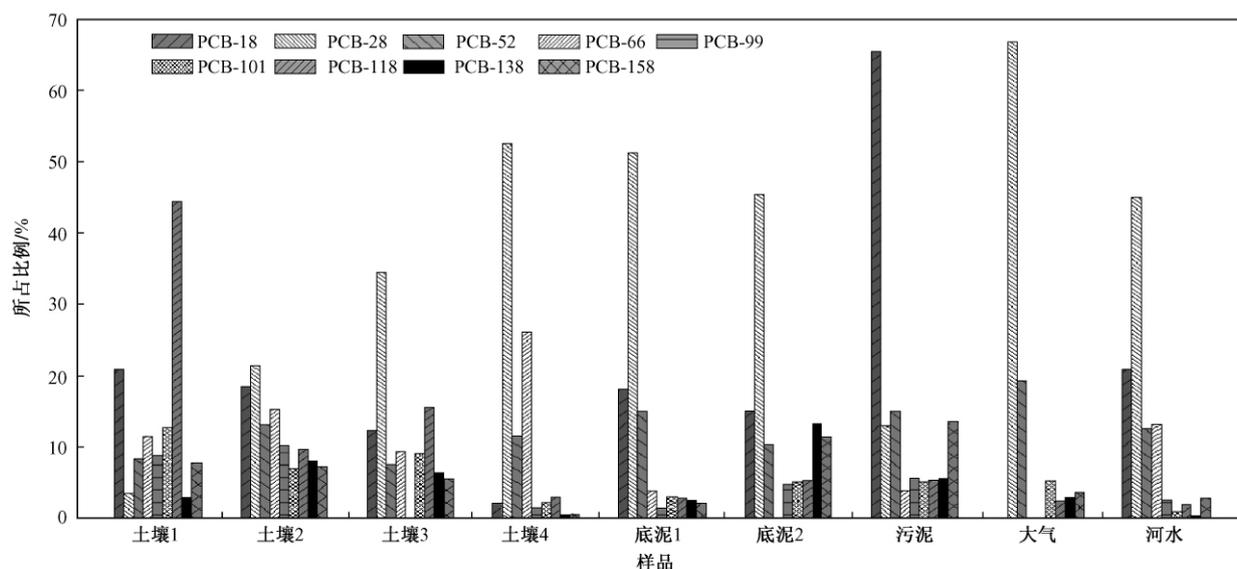
此外,除了珠海淇澳岛附近水体^[13]可能受航运污染影响有较高的 $\rho(\text{PCBs})$ 外,珠江三角洲地区其他水体,如珠江广州段^[20]、入海口、珠江口区^[9]及香港近岸水域^[23]的 $\rho(\text{PCBs})$ 水平都没有明显的差异,只是 CHEN 等^[9]测量的珠江口水体中 PCBs 相对 NIE 等^[21]和笔者的研究含有较高丰度的低氯 PCBs,这与低氯 PCBs 的相对较高迁移能力有关。但长江流域水体中 $\rho(\text{PCBs})$ 却呈现出相反的趋势,长江上游三峡水库^[22]的水体中 $\rho(\text{PCBs})$ 只是长江南京段^[18]水体的 1/10,仅为长江口九段沙水域^[14]的 1/30。

2.3 水体中 PCBs 的分布特征及来源识别

我国曾经生产的 PCBs 商业名分别为 #1PCBs (含氯量约 42%) 和 #2PCBs (含氯量 56%), 其 PCBs 单体的分布特征分别与美国的 Aroclor 1242 和 Aroclor 1254 相似^[24], 但 Aroclor1242 主要以三氯联苯和四氯联苯为主, 分别占总量的 42% 和 34%^[1], 而 #1PCBs 中三氯联苯则高达 63%, 四氯联苯只占 24% 左右^[25]。珠江入海口水体中, PCBs 单体主要为 PCB-18, PCB-28 (31), PCB-44, PCB-

52, PCB-66, PCB-99, PCB-101, PCB-118, PCB-123, PCB-138 和 PCB-153, 其含量占 PCBs 总量的 98% 左右(见表 2)。不同氯原子数的 PCBs 含量分布依次为 tri-PCBs (包括 PCB-18, PCB-28 和 PCB-31) > tetra-PCBs (包括 PCB-44, PCB-52 和 PCB-66) > penta-PCBs (PCB-87, PCB-99, PCB-101, PCB-118 和 PCB-123 等) > hexa-PCBs (PCB-138, PCB-141 和 PCB-153 等) > hepta-PCBs (PCB-170, PCB-180 和 PCB-187 等), 其中三氯联苯约占 PCBs 总量的 57%, 四氯联苯约占 22%, 其分布特征与我国 #1PCBs 产品接近, 表明 #1PCBs 残留可能是珠江入海口水体 PCBs 的重要来源。

PCBs 可通过大气沉降、地表径流、工业和城市废水排放等进入天然水体。为进一步追踪识别珠江入海口水体中 PCBs 的污染来源, 笔者以 PCB-18, PCB-28, PCB-52, PCB-66, PCB-99, PCB-101, PCB-118, PCB-138 和 PCB-153 九个单体为指示物, 分析比较了我国土壤、沉积物、大气和水体中的 PCBs 组成及分布, 结果如图 1 所示。



土壤 1—长江三角洲表层土壤^[26]; 土壤 2—北京城区表层土壤^[27]; 土壤 3—长三角电子垃圾拆解区表层土壤^[28]; 土壤 4—广东阳江废旧电容器封存污染点土壤^[4]; 底泥 1—贵屿电子垃圾拆解污染河流底泥^[29]; 底泥 2—山东半岛近海及湖泊沉积物^[30]; 污泥—北京市城市污水处理厂污泥^[32]; 大气—中国地区大气背景值^[33]; 河水—珠三角入海口河流水体。

图 1 我国大气、土壤、河水、底泥及污泥中指示性 PCB 单体的百分比组成分布

Fig. 1 Percent distributions of indicator PCB congeners in background air, soils, riverine waters, riverine sediments, and sewage sludge in China

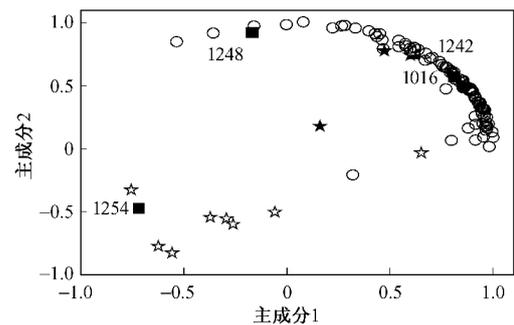
长江三角洲表层土壤^[26]、北京城区表层土壤^[27]及长江三角洲某电子垃圾拆解区土壤^[28]中五氯、六氯等高氯 PCBs 的丰度相对较高,说明高氯 PCBs 产品在其区域内可能有不同程度的残留;而广东阳江废旧电容器封存点土壤^[4]中以低氯的四氯联苯为主,其组成分布与 Aroclor 1248 近似.另外,类似的组成分布在珠江河段沉积柱中也被观察到^[8],表明进口电容器可能曾在珠三角的电容设备中占有一定比例,其释放的 PCBs 仍影响着珠江入海口水体的 PCBs 水平.

沉积物是 PCBs 重要的储存库,相对于土壤,其 PCBs 的分布特征与水体较近似^[11].如图 1 所示,贵屿河流底泥 PCBs 的分布特征较山东半岛近海及湖泊底泥^[29-30],更接近珠江入海口水体;而作为重要的电子垃圾拆卸中心,珠三角内的南海、石角、龙塘等^[31]电子垃圾拆卸点的排放对珠江入海口水体所产生的影响不容忽视.

此外,城市污水处理厂的排放和大气的沉降常是河流水体中 PCBs 等持久性有机污染物的重要输入来源.北京市城市污水处理厂污泥^[32]和中国背景大气中的 PCBs^[33]与珠江入海口水体的 PCBs 显示了相近的单体分布特征,三氯联苯都是其介质中最主要的 PCBs 组成.而至 2009 年底,广东省已拥有污水处理厂 230 余家,日处理污水能力 13×10^6 t 以上,其中珠三角九市约占全省污水处理总量的 90%^[34].因此,珠三角城市污水处理厂和大气沉降对珠江入海口水体的低氯联苯可能作出了重要贡献.

主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) 可以将多重数据资料进行归一化,分析识别环境中污染物的来源^[27,35-36].笔者将珠三角沿岸包括珠江入海口水样、广州大气样^[37]、清远电子垃圾拆卸点土壤^[31]及附近区域包括贵屿镇河流沉积物^[29]、阳江废弃电容器封存点土壤^[4]和 Aroclor 产品^[1]包括 Aroclor 1242, Aroclor 1248, Aroclor 1254 和 Aroclor 1016 中的 PCBs 进行主成分分析,产生了 3 个主分析因子,主成分 1,主成分 2 和主成分 3 对整个变量的贡献分别为 57.1%, 34.1% 和 8.9%.主成分分析(见图 2)显示,大多数水样的 PCBs 组成近似,可能暗示了它们相同的污染来源;在 96 个珠江入海口水样中,约有 90 个水样与

广州大气样、贵屿河流沉积物、阳江废弃电容器封存点土壤及 2 个 PCBs 商业产品 Aroclor 1242 和 Aroclor 1016 聚集在以三氯联苯和四氯联苯为主的一个组中;商业产品 Aroclor 1248 及 Aroclor 1254 和清远电子垃圾拆卸点土壤被分离在其他组中,可能表明它们对珠江入海口水体 PCBs 的影响较轻.因此,珠江入海口水体中 PCBs 可能主要受低氯产品如 Aroclor 1016 和 Aroclor 1242 或#1PCBs 影响,废弃电容器的释放、大气沉降等可能是其重要的污染输入源.



○ 水样 ■ Aroclor产品 ★ 大气 ● 沉积物 △ 土壤1 ☆ 土壤2

水样—珠江入海口水样; 大气—广州市大气样^[37];

沉积物—贵屿镇河流沉积物^[29];

土壤 1—阳江废弃电容器封存点土壤^[4];

土壤 2—清远电子垃圾拆卸点土壤^[31]; Aroclor 产品^[1].

图 2 珠江入海口水体中 PCBs 的主成分分布

Fig. 2 Principal component plot for PCBs in riverine waters of the outlets in the Pearl River Delta

3 结论

珠江入海口水体中 PCBs 以三氯联苯等低氯化合物为主, ρ (PCBs) 与我国境内一些水体相近,但仍有部分水样接近或超过 GB 3838—2002 的限值;7—12 月采集的水样中的 ρ (PCBs) 相对较高,PCBs 在水体与沉积物间的动力学平衡过程可能影响着水体中 PCBs 的时间分布;珠江入海口水体中 PCBs 的分布特征与我国#1PCBs 产品分布近似,而组成分析及主成分分析表明,珠江入海口水体主要受 Aroclor 1016, Aroclor 1242 或#1PCBs 商业产品影响,受废弃电容器的释放、大气沉降、沉积物再悬浮及废水处理厂排放等多重输入源贡献.

参考文献 (References):

- [1] BREIVIK K, SWEETMAN A, PACYNA J M, et al. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners:

- a mass balance approach: 1. global production and consumption [J]. *Sci Total Environ* 2002 290(1/2/3): 181-198.
- [2] 金重阳, 郝玉峰, 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(3): 30-31.
- [3] JAWARDF M, ZHANG G, NAM J J, *et al.* Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia [J]. *Environ Sci Technol* 2005 39(22): 8638-8645.
- [4] 陈来国, 蔡信德, 黄玉妹, 等. 废弃电容器封存点多氯联苯的含量和分布特征 [J]. *中国环境科学* 2008 28(9): 833-837.
- [5] HAN W, FENG J, GU Z, *et al.* Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of Taizhou, a major e-waste dismantling area in China [J]. *J Environ Sci* 2010 22(4): 589-597.
- [6] XING Y, LU Y, DAWSON R W, *et al.* A spatial temporal assessment of pollution from PCBs in China [J]. *Chemosphere*, 2005 60(6): 731-739.
- [7] 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]. *Environ Pollut* 2009, 157(2): 618-624.
- [8] MAI B X, ZENG E Y, LUO X J, *et al.* Abundances, depositional fluxes, and homologue patterns of polychlorinated biphenyls in dated sediment cores from the Pearl River Delta, China [J]. *Environ Sci Technol* 2005 39(1): 49-56.
- [9] CHEN M Y, YU M, LUO X J, *et al.* The factors controlling the partitioning of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in the water-column of the Pearl River Estuary in South China [J]. *Mar Pollut Bull* 2011, 62(1): 29-35.
- [10] ZHOU W, ZHAI Z, WANG Z, *et al.* Estimation of n-octanol/water partition coefficients (K_{ow}) of all PCB congeners by density functional theory [J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 2005 755(1/2/3): 137-145.
- [11] GEVAO B, HAMILTON-TAYLOR J, MURDOCH C J, *et al.* Depositional time trends and remobilization of PCBs in lake sediments [J]. *Environ Sci Technol* 1997, 31(10): 3274-3280.
- [12] KANG Y H, SHENG G Y, FU J M, *et al.* Polychlorinated biphenyls in surface sediments from the Pearl River Delta and Macau [J]. *Mar Pollut Bull* 2000 40(9): 794-797.
- [13] 罗慧, 王新红, 汤丽, 等. 中国部分沿海海域水体中溶解态有机氯农药和多氯联苯的残留分布特征 [J]. *海洋环境科学* 2010 29(1): 115-120.
- [14] 孙振中, 戚隽渊, 曾智超, 等. 长江口九段沙水域环境及生物体内多氯联苯分布 [J]. *环境科学研究* 2008 21(3): 92-97.
- [15] 张祖麟, 陈伟琪, 哈里德, 等. 九龙江口水体中多氯联苯的研究 [J]. *云南环境科学* 2000 19(S1): 124-126.
- [16] 谭培功, 赵仕兰, 曾宪杰, 等. 莱州湾海域水体中有机氯农药和多氯联苯的浓度水平和分布特征 [J]. *中国海洋大学学报* 2006 36(3): 439-446.
- [17] ZHOU J L, MASKAOUI K, QIU Y W, *et al.* Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China [J]. *Environ Pollut*, 2001 113(3): 373-384.
- [18] 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.
- [19] 裴国霞, 张岩, 马太玲, 等. 黄河内蒙古段水体中六六六和多氯联苯的分布特征 [J]. *水资源与水工程学报* 2010 21(4): 25-28.
- [20] 聂湘平, 蓝崇钰, 栾天罡, 等. 珠江广州段水体、沉积物及底栖生物中的多氯联苯 [J]. *中国环境科学* 2001 21(5): 417-421.
- [21] NIE 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]. *Mar Pollut Bull* 2005 50(5): 537-546.
- [22] WANG J, BI Y, PFISTER G, HENKELMANN B, *et al.* Determination of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD) [J]. *Chemosphere* 2009 75(8): 1119-1127.
- [23] 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]. *Mar Pollut Bull* 2006 52(7): 768-777.
- [24] JIANG K, LI L, CHEN Y, *et al.* Determination of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in Chinese commercial PCBs and emissions from a testing PCB incinerator [J]. *Chemosphere* 1997 34(5/ 6/7): 941-950.
- [25] 降巧龙, 周海燕, 徐殿斗, 等. 国产变压器油中多氯联苯及其异构体分布特征 [J]. *中国环境科学* 2007 27(5): 608-612.
- [26] ZHANG H, LI X, LUO Y, *et al.* Depth distribution of polychlorinated biphenyls in soils of the Yangtze River Delta region, China [J]. *Geoderma* 2011 160(3/4): 408-413.
- [27] WU S, XIA X, YANG L, *et al.* Distribution, source and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soils of Beijing, China [J]. *Chemosphere* 2011 82(5): 732-738.
- [28] 张雪莲, 骆永明, 滕应, 等. 长江三角洲某电子垃圾拆解区土壤中多氯联苯的残留特征 [J]. *土壤* 2009 41(4): 588-593.
- [29] LEUNG A, CAI Z W, WONG M H. Environmental contamination from electronic waste recycling at Guiyu, southeast China [J]. *Journal of Materials Cycles and Waste*

- Manage 2006 8(1):21-33.
- [30] PAN J ,YANG Y ,GENG C ,*et al.* Polychlorinated biphenyls , polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in marine and lacustrine sediments from the Shandong Peninsula ,China [J]. J Hazard Mater 2010 ,176(1/2/3) : 274-279.
- [31] LI H ,BAI J ,LI Y ,*et al.* Short-range transport of contaminants released from e-waste recycling site in South China [J]. J Environ Monit 2011 ,13(4) : 836-843.
- [32] GUO L ,ZHANG B ,XIAO K ,*et al.* Levels and distributions of polychlorinated biphenyls in sewage sludge of urban waste water treatment plants[J]. J Environ Sci 2009 21(4) : 468-473.
- [33] WU J ,TENG M ,GAO L ,*et al.* Background air levels of polychlorinated biphenyls in China [J]. Sci Total Environ , 2011 409(10) : 1818-1823.
- [34] 中国国家统计局. 广东省统计年鉴 2010 [M]. 北京: 中国统计出版社 2010.
- [35] CACHADA A ,LOPES L V ,HURSTHOUSE A S ,*et al.* The variability of polychlorinated biphenyls levels in urban soils from five European cities [J]. Environ Pollut ,2009 ,157(2) : 511-518.
- [36] ZHANG H B ,LUO Y M ,WONG M H ,*et al.* Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the soils of Hong Kong[J]. Geoderma 2007 ,138(3/4) : 244-251.
- [37] CHEN L G ,PENG X C ,HUANG Y M ,*et al.* Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of an urban city: levels , distribution , and emissions [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 2009 57(3) : 437-446.

(责任编辑:潘凤云)