

# 青岛近岸沉积物中持久性有机污染物多氯萘和多溴联苯醚

杨永亮<sup>①②</sup> 潘静<sup>②</sup> 李悦<sup>②</sup> 殷效彩<sup>②</sup> 石磊<sup>②</sup>

(<sup>①</sup>环境地球化学国家重点实验室, 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002; <sup>②</sup>青岛大学环境科学与工程系, 青岛 266071)

**摘要** 对同一样品经索氏抽提、多级复合硅胶层析柱、渗透凝胶层析柱、氧化铝层析柱分离, 利用低分辨率气相色谱-质谱方法对青岛近岸 5 个表层沉积物和 1 个贝类样品中的 31 种多氯萘(PCNs)和 21 种多溴联苯醚(PBDEs)异构体的含量分布特征、毒性当量浓度及来源进行了研究. 总 PCNs 和 PBDEs 最高含量出现在河口处. 总 PCNs 含量范围为 212 ~ 1209 pg/g (dw), 以 3 氯代 PCNs 为主. 总 PBDEs 含量范围为 117 ~ 5510 pg/g (dw). 主要以 6-氯以下(含 6-氯)为主. 局部来源的 PCNs 来自垃圾焚烧、燃煤等高温过程. PBDEs 则主要来自分子扩散. 除了在河口处受到城市污水污泥的影响之外, 大气沉降是青岛近海 PCNs 与 PBDEs 的重要来源. 青岛近岸贻贝中 PCNs 和 PBDEs 都相对于沉积物有富集作用. PCNs 的总毒性当量浓度均低于 PCBs 总毒性当量浓度.

**关键词** 多氯萘 多溴联苯醚 沉积物 贝类 青岛近岸

多氯萘(polychlorinated naphthalenes: PCNs)是一类物理化学性质与多氯联苯(PCBs)相近的持久性有机污染物(POPs), 共有 75 个同类异构体(图 1(a)). PCNs 应用于电容器、变压器介质、润滑油添加剂、电缆绝缘及防腐剂等. 据估计, 全球 PCNs 累计生产量大致为 PCBs 的 10%<sup>[1]</sup>. PCNs 的其他来源还有氯碱工业、垃圾焚烧等. PCNs 和 PCBs 一样已通过大气扩散到世界上的每一角落. PCNs 是共平面异构体, 类似于毒性最强的 2,3,7,8-TCDD, 能够产生 EROD 和 AHH 等酶反应<sup>[2]</sup>. 据报道, PCNs 的毒性当量浓度在一些空气、沉积物、生物样品中超过了 PCBs 的贡献. 在人类肝脏及脂肪组织中也发现了 PCNs<sup>[2]</sup>.

多溴联苯醚(polybrominated diphenylethers: PBDEs)及六溴环十二烷(HBCDD, hexabromocyclododecane)是含溴持久性有机污染物, 被大量用于添加到各种材料里的阻燃剂, 如油漆、纺织品以及塑料. PBDEs 共有 209 个同类异构体(图 1(b)). 由于作为添加剂没有化学键束缚, 它们可从产品中迁移出进入到环境中. PBDEs 与 HBCDD 已被发现存在于人类母乳中<sup>[3]</sup>. 据估计, 释放到环境中的 PBDEs 已至少达 26000 吨, 甚至在北极的哺乳动物脂肪中也检出了 PBDE 47, 99<sup>[3]</sup>. 已有数据表明这些物质具有与 PCBs 和 PCDD/Fs 相同数量级的毒性并已发现对内分泌的影响及可引起胚胎畸形及肝损伤<sup>[3]</sup>.

PCNs 和 PBDEs 具有低水溶性、低蒸汽压、难降

解等特性, 使得沉积物成为这类物质的蓄积库<sup>[4,5]</sup>. 海洋中 PCNs, PBDEs 可通过悬浮颗粒物的吸附及海洋生态食物链的转移进入沉积物及海产品中. 由于它们的三致性(致畸、致癌、致基因突变), 因而威胁着人类健康. 贝类的生活方式固定, 移动能力差, 因此对反映背景水体中各种污染物质含量具有较好的准确性. 对中国近海沉积物及海洋生物中 PCNs 和 PBDEs 的研究还未见报道. 本文试图结合胶州湾的环流系统对青岛近岸 5 个站位的表层沉积物及 1 个站位贻贝中 31 种 PCNs, 21 种 PBDEs 及 HBCDD 的含量含量、分布特征及污染来源进行初步探讨.

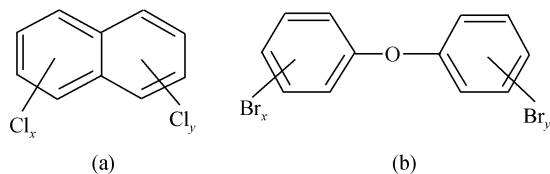


图 1 PCNs 基本结构式( $x + y \leq 8$ ) (a)和 PBDEs 分子结构式( $x + y \leq 10$ ) (b)

## 1 实验

(i) 样品采集. 表层沉积物样品采于 1997 年 7 月及 1999 年 6 月, 利用抓斗式采样器在胶州湾内包括胶州湾滩涂和海泊河口附近海域 5 个站点采集了表层沉积物样品. 站位分布如图 2 所示, 采样站位的

经纬度及样品描述见表 1. 贻贝样品于 2002 年 6 月采于崂山近岸(样品名: M2). 采集的贝类样品为具有经济价值、数量多、分布广的国际生物监测种类——紫贻贝(*Mytilus edulis* Linne). 样品采集后置于冰箱于 -20℃ 冷冻保存.

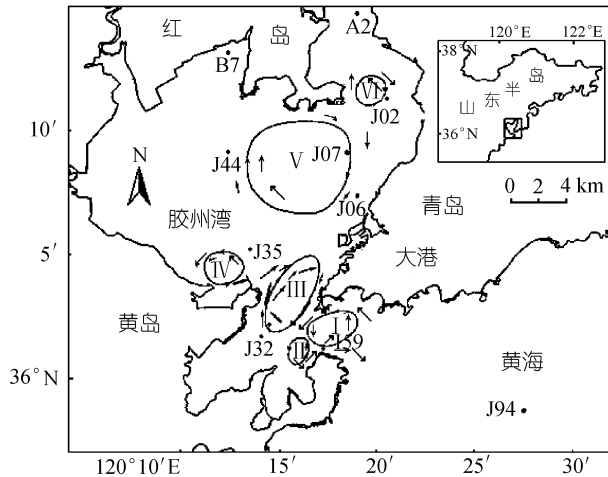


图 2 胶州湾采样站点及环流系统图

表 1 采样站点及样品描述

站点	北纬	东经	水深	描述	采样日期
A2	36°15.23'	120°19.28'	潮滩	潮沟沟缘. 灰色淤泥	1999.6.30
B7	36°15.27'	120°18.84'	潮滩	河口岸滩. 灰色淤泥	1999.6.30
J02	36°12.86'	120°13.16'	潮滩	鱼虾池前方泥滩、淤泥	1997.7.16
J06	36°11.34'	120°20.55'	6 m	灰色软泥	1997.7.16
J07	36°07.42'	120°19.05'	10 m	深黑色泥	1997.7.16

(ii) 试剂与色层柱的制备方法. 分析中所用试剂均为 HPLC 级 (德国 Riedel-de Haen 公司产品). <sup>13</sup>C 同位素标记的 PCBs, PCDD/Fs 标样来自美国 Cambridge 同位素实验室. 硅胶为 Silica Gel 60(0.063 ~ 0.200 mm, 德国 MERCK 公司), 氧化铝为 CN Alumina B-Super I (德国 ICN Biomedicals GMBH 公司), 渗透凝胶为 Bio-Beads S-X3 Beads (200 ~ 400 目, 美国 Bio-Rad 公司).

各层析柱的制备方法如下: 活化硅胶: 马弗炉中 450℃ 烘烤 24 h, 干燥中冷却, 储存在带有螺帽的玻璃瓶中. 氧化铝: 使用前不用活化, 但要保存在密封的干燥器中.

多级复合硅胶层析柱: 内径 2 cm, 干法装柱. 从柱的底部向顶部装柱顺序依次为: 1 g 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 g 活化硅胶, 2 g 33% 碱化硅胶, 1 g 活化硅胶, 4 g

44% 酸化硅胶, 1 g 活化硅胶, 1 g 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 上样品之前, 用 30 mL 正己烷预淋洗柱子, 轻敲色谱柱使这些吸附剂分布均匀.

渗透凝胶层析柱(GPC): 内径 2 cm. 称取 6 g 渗透凝胶(白色粒状晶体)置于二氯甲烷中平衡过夜, 湿法装柱, 再用 1 : 1 的二氯甲烷/正己烷溶液多次淋洗, 需 3 天左右的时间渗透凝胶才能均匀地沉降到柱的底部. 用 100 mL 体积比 1 : 1 的二氯甲烷/正己烷溶液预淋洗柱子后上样品.

氧化铝层析柱: 内径 1 cm, 干法装柱, 从柱的底部向顶部装柱顺序依次为: 1 g 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4.5 g 氧化铝, 1 g 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 用 25 mL 正己烷预淋洗柱子.

(iii) PCNs 和 PBDEs 前处理. PCNs 和 PBDEs 前处理方法采用英国兰卡斯特大学的二噁英类物质的前处理方法<sup>[6, 7]</sup>, 在下述组分 B, C 中, 因 4 种无邻位共平面 PCBs 和二噁英/呋喃为 fg 级水平, 故不影响 PCNs 和 PBDEs 的测定. 沉积物样品: 样品经冷冻干燥后研碎, 称取 5 g 左右的样品与无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合, 置于索氏抽提器中, 在平底烧瓶中加入 400 mL 甲苯, 加入回收率指示物内标(<sup>13</sup>C 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, <sup>13</sup>C 1,2,7,8-TCDF, <sup>13</sup>C 1,3,6,8-TCDD, <sup>13</sup>C PCB 138, <sup>13</sup>C PCB 153, <sup>13</sup>C PCB 180, <sup>13</sup>C PCB 209), 索氏抽提 16 h. 向抽提液中加入 0.5 mL 壬烷, 旋转蒸发至 0.5 mL 左右, 将浓缩液用 5 mL 正己烷定量转移至多级复合硅胶层析柱. 用 150 mL 正己烷淋洗, 洗脱液浓缩至 5 mL 左右, 加入活化的铜片, 振摇、静置过夜后用正己烷定量转移至 20 mL 的玻璃小瓶, 用柔和的氮气吹至 0.5 mL 左右, 再向小瓶中加入 0.5 mL 二氯甲烷, 用 1 : 1 的二氯甲烷/正己烷将其转移至渗透凝胶的层析柱中, 用 50 mL 1 : 1 的二氯甲烷/正己烷溶液淋洗, 前 16 mL 洗脱液弃去, 收集后 30 mL 洗脱液, 将其用柔和氮气顶吹至 0.5 mL 左右. 用少量 7% 二氯甲烷/正己烷混合液将浓缩液定量转移至氧化铝层析柱, 用 12 mL 7% 二氯甲烷/正己烷溶液淋洗得组分 A, 然后用 6 mL 甲苯淋洗得组分 B, 再用 30 mL 1 : 1 二氯甲烷/正己烷溶液淋洗得组分 C. 合并含有 PCNs 的组分 A 和 B, 用柔和的氮气顶吹至 0.5 mL 左右, 转移至进样定容小瓶, 加入 PCB208、209 十二烷溶液作为进样内标, 再用氮气吹至 15 μL, 上机分析 PCNs. 将分析后的溶液与上述组分 C 合并, 用柔和的氮气顶吹至 0.5 mL 左右, 转移至进样定容小瓶, 加入 <sup>13</sup>C-PCB141, <sup>13</sup>C-PCB208 作为进样内标, 再用氮气顶

吹至 15  $\mu\text{L}$ , 上机分析 PBDEs.

贝类样品: 样品经解冻, 取出整个软体部分搅拌均匀, 置于冷冻干燥机干燥至恒重. 取 7 g 左右样品按沉积物样品的方法抽提. 取出一定体积的少量的抽提液, 在氮气流下吹至恒重, 测定脂肪含量. 剩余的抽提液用旋转蒸发仪浓缩到 1 mL 左右, 用 100 mL 正己烷将浓缩液转移至分液漏斗, 缓缓加入 50 mL 浓硫酸振荡 2 min, 无机层颜色变深后弃去, 使用浓硫酸反复数次直到无机层透明为止. 向有机层加入 50 mL 去离子水, 振荡分层后, 弃去水相. 将有机相通过装有无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的漏斗过滤至圆底烧瓶, 并用正己烷冲洗分液漏斗及过滤漏斗, 以保证全部转移. 再将样品液浓缩至 2 mL, 以下步骤同沉积物样品索氏抽提完之后的处理方法.

(iv) 色谱质谱测定条件. PCNs 测定在 EI 及 SIM 模式下用气相色谱-质谱联机(Finnigan PolarisQ)进行. 色谱柱为 CP-Sil 8(50 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.1  $\mu\text{m}$ ). 色谱柱温度: 80  $^\circ\text{C}$  (2 min)-25  $^\circ\text{C}/\text{min}$ -200  $^\circ\text{C}$ -4  $^\circ\text{C}/\text{min}$ -315  $^\circ\text{C}$  (10 min). 进样口温度: 270  $^\circ\text{C}$ . 载气: 高纯氮气, 流速为 1.0 mL/min. 通过对比含有 2-8 氯的 Halowax 1014 PCN 混标(英国兰卡斯特大学提供)进行定量. 所有结果都进行了空白与回收率校正.

PBDEs 测定在 EI 及 SIM 模式下用气相色谱-质谱联机(Fisons MD-800)进行. 色谱柱为 DB-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.1  $\mu\text{m}$ ). 色谱柱温度: 100  $^\circ\text{C}$  (2 min)-20  $^\circ\text{C}/\text{min}$ -140  $^\circ\text{C}$ -4  $^\circ\text{C}/\text{min}$ -200  $^\circ\text{C}$  (13 min)-4  $^\circ\text{C}/\text{min}$ -300  $^\circ\text{C}$  (10 min). 进样口温度: 250  $^\circ\text{C}$ . 载气: 高纯氮气, 流速为 1.0 mL/min. 峰定量是通过内标物质进行的所有结果都进行了空白与回收率校正.

由于沉积物样品中 PCNs 和 PBDEs 含量都在 pg 级, 相当于 PCBs 的水平, 所以用低分辨率质谱仪测定完全可以胜任. 利用氯和溴的同位素的天然丰度比对每个 PCN 和 PBDE 异构体进行监控.

(v) 单独分析 PCNs 处理方法. 样品加入内标后用索氏抽提器抽提, 抽提液经浓缩后通入佛罗里士(florisil)柱进行组分分离. 通过液然后用微型活性炭柱将 PCN 与 PCB 的主要异构体分离开来. 微型活性炭柱由 100 mg AX-21 活性炭/硅胶混合物(混合比为 1:20)夹在两层 50 mg 硅胶层之间构成. 组分 1 是由 5 mL 30% 的二氯甲烷/环己烷淋洗出, 含有多邻位及部分单邻位的 PCBs. 组分 2 由 5 mL 甲苯淋洗出, 含有非邻位及剩下的单邻位 PCBs. 将组分 2 加入

PCB208, 209 十二烷溶液作为进样内标, 再用氮气吹至 15  $\mu\text{L}$ , 上机分析 PCNs.

(vi) 单独 PBDEs 分析处理方法. 样品加入内标后置于索氏抽提器中用 250 mL 二氯甲烷抽提 16 h. 抽提液旋蒸至 2 mL, 通入 2.5 cm 内径、20 cm 高的填有活化硅胶/硫酸化硅胶质量比为 2:1 的层析柱, 用 350 mL 正己烷淋洗. 将流出液全部收集后旋蒸至 2 mL 后进一步用凝胶渗透色谱(GPC)进行组分分离. GPC 柱由 6 g 凝胶渗透树脂构成. 样品溶液加入柱后(3  $\times$  0.5 mL), 用 1:1 正己烷/二氯甲烷淋洗. 弃去头 16 mL 流出液, 然后收集 15 mL 流出液, 将其在氮气流下吹至 0.5 mL, 加入  $^{13}\text{C}$ -PCB141,  $^{13}\text{C}$ -PCB208 作为进样内标, 再用氮气顶吹至 15  $\mu\text{L}$ , 上机分析 PBDEs.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PCNs 的含量分布

对青岛近岸沉积物中 PCNs 的分析结果如表 2 所示. 3-氯到 4 氯的回收率为 90% ~ 100%. 由于个别异构体在佛罗里士柱上被强烈吸附, 5-氯的回收率为 25% ~ 90%, 6-氯至 8-氯的回收率为 0 ~ 90%. 空白值平均为 0.3 pg/g. 检出限为 1 pg/ $\mu\text{L}$ . 青岛近海表层沉积物中分离鉴定出 31 种 PCNs. 由表 1 可见, 总 PCNs 最高含量出现在海泊河河口处站位 J06, 明显高于其他站位. 总 PCNs 含量范围从胶州湾中部站位 J07 的 212 pg/g (dw)到海泊河河口处站位 J06 的 1209 pg/g (dw), 平均值为 585 pg/g (dw). 高于 7-氯代的 PCN 异构体大都低于检测限.

影响海洋沉积物中 POPs 含量分布的因素有污染源、海洋物理条件(年平均气温、水温、海流、潮汐等)、沉积物的组成(粒度、有机碳含量等)等. 胶州湾沿岸工业及人口集中在东岸青岛市区, 因此, PCNs 污染应主要集中在胶州湾东部. 胶州湾北部及西北部站位(A2, B7)沉积物中总 PCNs 含量与胶州湾东部(J02, J06)相比明显较低. 胶州湾最大的环流系统(第 5 环流系统)(图 2)<sup>[8]</sup>从胶州湾西部边界向北, 遇红岛折向东, 自沧口水道南流而回, 流速都不超过 10 cm/s, 由于这个顺时针方向流速较弱的环流系统的存在, 沧口附近的污染物可以慢慢南移至大港一带, 而往西和往北运移能力甚弱, 致使西部、北部为低污染带. PCNs 属于难溶、易被吸附物质, 在胶州湾内海流环流模式下, 形成了明显的水平分布格局.

憎水性有机化合物通常被认为主要是和富含有

机物的颗粒物结合在一起的,因此它们的浓度常常用有机碳含量归一化.但据报道<sup>[9]</sup>,在英国湖区,PCN 含量与有机碳含量相关性不大.原因之一是由于该湖富营养化造成有机碳过量.此外只有在大气系统如海洋和大湖泊中微量物质的含量和沉积通量才明显与沉积载体的性质相关.在小湖泊的场合,颗粒物、污染物、水的停留时间都较短,外部输入的时间变化起了重要的作用.胶州湾相对来说是空间尺度较大的水体,因此沉积物中 PCNs 的分布会受到粒度与有机质含量的影响.含量次序如下:海泊河口处站位 J06(富含有机质黑色软泥) > 胶州湾北部站位 A2, B7, J02(粉砂质黏土) > 胶州湾中部站位 J07(砂-粉砂-黏土).

## 2.2 PBDEs 的含量分布

文献大多报道在自然界丰度较高的 PBDE 47, 99, 100, 153, 209. 本文报道对青岛近岸沉积物中 21 种 PBDEs 及 HBCDD 的分析结果(表 3). 回收率为 60.1% ~ 104.2%. 空白值为 0 ~ 0.15 pg/g. 检出限为 1 pg/ $\mu$ L. 总 PBDEs 最高含量出现在海泊河口处站位 J06, 比其他站位的含量高出至少一个数量级. 总 PBDEs 含量范围从胶州湾北部站位 B7 的 117 pg/g (dw)到海泊河口站位 J06 的 5510 pg/g (dw), 平均值 1380 pg/g (dw). HBCDD 仅在胶州湾东北部站位 J02 检出, 且含量较高(45.3 pg/g (dw)), 原因有待进一步查明. PBDEs 主要以 6-氯以下(含 6-氯)为主, 7-8 氯 PBDEs 大都低于检测限. 由于 PBDEs 与 PCNs 一样都是憎水性异构体, 因此上述关于海流、沉积物粒度、有机物含量的影响应与 PCNs 相似. 值得注意的是 J06 样品中 PBDE 153 占总含量的 87%, 表明该站位点有特定的 PBDE 来源. 而国外报道<sup>[10]</sup>的海洋和淡水沉积物中含量较高的 PBDE 100 在青岛近岸沉积物中所占比重并不大, 反映了 PBDE 的来源与搬运距离长短的不同.

## 2.3 PCN 与 PBDE 的来源初探

首先说明本文中讨论的“来源”一词的含义. 污染源一般分为点源和面源. 对海洋沉积物来说又可分为近源和远源. 近源可为点源也可为面源. 对污水排放, “点源”的意义已不是直接产生 PCN 与 PBDE 的来源, 而是经过富集和搬运后的间接来源. 远源通过大气输送到海洋中的污染, 即使原来是点源, 一般都已扩散开, 对海洋来说已成为面源. PCNs 与 PBDEs 的来源又可分为使用来源与二级来源. 使用

来源不管是直接还是间接的都与 PCNs 与 PBDEs 的工业产品使用有关, 包括这些异构体在废物回收利用过程中的循环. 二级来源则来自人类活动中非故意生产过程中产生的 PCNs 与 PBDEs 如化工产品中的副产物、垃圾焚烧、燃煤等.

判别 PCNs 来源的方法目前使用的主要有“指纹法”和趋势法. 指纹法系指相同来源的 PCNs 具有相同的同系物、异构体的组成. 若来源不止一个, 指纹信号往往无法辨认. 理论上对信号进行统计学处理应能得到不同来源的贡献, 但由于各异构体在搬运过程中由于逸度、介质间分配系数以及光化学分解速率的不同, 指纹会发生变化. 对于海洋沉积物来说, 由于 PCNs 几乎全部由搬运而来, 因此本文中“来源”主要是指输入来源, 并结合指纹法探讨来源的数目.

趋势法系指通过对沉积物岩心中总 PCNs 含量与 PCNs 产品年生产量历史记录以及同总 PCBs 含量的比较来判断 PCNs 是否来自使用来源或二次来源. 据报道<sup>[9]</sup>, PCNs 在湖泊中的沉积通量随年代的变化与 PCBs 相似, 即从深部到亚表层最高峰处呈指数增大, 然后减小到表层. 这种变化特征典型地反映了许多已被禁止生产的化学物质的历史变化趋势. 沉积物岩心中记录的 PCNs 的背景值开始上升并达到峰值的年代要比 PCBs 早 20 年, 这与 PCNs 和 PCBs 生产与使用的时间差是相符的. PCNs 的使用后来在有替代物的情况下减少. 在欧美等国家, 煤炭大量使用是在 60 年代以前, 而垃圾焚烧炉大量出现则是在近几十年<sup>[11]</sup>. 应该指出的是, 无论是用指纹法还是趋势法, 我国的情况有所不同, 因此应用时应具体分析.

青岛近岸沉积物中 PCNs 同系物分布的共同特点是 3 氯代 PCNs 含量最高(表 2). 如果 PCNs 仅仅是通过大气长距离输送而来, 而非来自附近点源, 则应与 PCBs 的情况类似, 即低分子量异构体占优势<sup>[12]</sup>. 然而站位 J06 的 4-7 氯 PCNs 同系物的含量几乎与 3 氯代 PCNs 持平, 表明 PCNs 来源于组成混合的输入, 而不仅仅是远距离输送, 并且有大量高氯代 PCNs 输入. 造成这种现象的原因一为海泊河的污水污泥的直接输入, 另一是富含有机物的河口沉积物在潮流及海流的作用下造成亲脂肪性物质 PCNs 的富集即所谓“聚焦作用”. 城市污水污泥施肥试验的结果表明处理过的土壤中 PCNs 含量要比对照土壤高出 1.5 ~ 6 倍<sup>[13]</sup>. 所使用的污水污泥中的 PCNs 含量为 250000

pg/g. 青岛海泊河底泥的 PCNs 含量数据目前还未获得, 但可推断 J06 站位可能受到城市污水污泥的影响.

青岛近岸沉积物中的  $\Sigma$ PCN/ $\Sigma$ PCB 比值在海泊河口处为 0.04, 北部站位 B7 为 0.74, 其他站位为 0.18 ~ 0.26. 一些学者<sup>[12]</sup>提出大气中  $\Sigma$ PCN/ $\Sigma$ PCB 比值在 0.20 ~ 0.25 之间为 PCN 已扩散开的空气气团背景值特征, 而比值显著大于 0.25 则代表来自未扩散开的“点源”的贡献. 由此可见, 青岛近海的 PCNs 可大致分为两个来源. 一是以 J06 站位为代表的城市污泥来源, 另一是以离岸较远的 J07 站位为代表的大气来源. J07 站位处于第五环流系统的上游, 因此海泊河污水污泥在顺时针方向的环流作用下不会搬运到该地点.

一些 PCNs 异构体可在燃烧过程中作为副产物产生. 据报道<sup>[11]</sup>PCN 39, 44, 45/36, 54, 66/67 以及 73 可在飞灰中合成. 另有报道在垃圾焚烧炉飞灰中 PCNs 浓度顺序为 4 氯和 5 氯同系物 >> 6 氯和 3 氯 > 2 氯 >> 1 氯和 7 氯 >> 8 氯同系物<sup>[8]</sup>. 在大气中检测到在 PCN 和 PCB 工业产品中不存在的 PCN 异构体, 多为 2,3,6,7-位氯代异构体, 如 PCN 39, 44, 48, 54, 60 和 70<sup>[9]</sup>. 因此这些异构体可作为燃烧过程来源的指示物. 青岛近岸沉积物及贝类中检测到 PCN 45/36 和 PCN 66/67, 但并未为检测到 PCN 39, 44, 48, 54. 我国垃圾焚烧规模与西方国家相比较小, 用上述燃烧来源指示物判断青岛地区的可比性不大, 但这并不排除青岛近岸沉积物中 PCNs 有燃烧产物来源. 我国燃煤占能源结构的比例较大, 而已有证据表明燃煤可产生 PCN<sup>[1,11]</sup>.

作为阻燃剂添加物, 由于没有化学键束缚, PBDEs 可从产品中迁移出进入到环境中. 因此 PBDEs 的来源应主要是分子扩散、垃圾燃烧、废物回收再加工过程等. 已观测到 PBDE 47 和 99 可进行长距离搬运到边远地区<sup>[13]</sup>. 据报道在一些计算机房空气中 PBDE 47, 99, 153 等含量超过 10  $\mu$ g/kg 灰尘, PBDE 209 含量为 260 ~ 490  $\mu$ g/kg 灰尘, HBCDD 含量为 840 ~ 1400  $\mu$ g/kg 灰尘<sup>[14]</sup>. 据信在具有计算机的室内空气中的灰尘是人曝露于 PBDEs 的最主要的途径. 在北极地区海洋哺乳动物中 PBDE 47 和 99 的含量甚至超过丰度颇高的 PCB153<sup>[15]</sup>. 对青岛近岸沉积物来说, 除了河口处外, PBDEs 来源应主要是面源, 扩散后经大气沉降进入海洋.

## 2.4 贻贝中的 PCNs 和 PBDEs

青岛近岸贻贝肉样品中总 PCNs 和 PBDEs 含量分别为 1150, 753 pg/g (dw) (表 2 和 3). 若换算成脂肪中含量(脂肪含量 8.31%), 总 PCNs, PBDEs 含量则分别为 13800, 9055 pg/g 脂肪. 贝肉中 PCNs 含量与沉积物平均值相比富集了大约 2 倍, 脂肪中 PCNs 含量与沉积物平均值相比富集了大约 24 倍.

贻贝中的 PCNs 同系物及各异构体对总含量的贡献与沉积物完全不同. 3-氯和 7-氯 PCNs 在贻贝中含量全部低于检测限, 而所有沉积物中 3-氯 PCNs 占主导并且大多检出了 7-氯 PCNs. 对比之下, 沉积物中 5-氯 PCNs 大都未检出, 而贝肉中 5-氯 PCNs 含量却相当高. 贝肉中 4-氯 PCNs 含量最高(占总 PCNs 含量的 95%). 原因可能有(1)贻贝选择性吸收、排泄一些 PCN 异构体; (2)贻贝选择性降解一些低氯代和高氯代 PCN 异构体.

贻贝中的 PBDEs 同系物及各异构体对总含量的贡献与沉积物相比并无太大区别. 沉积物中 PBDE 47, 99, 153 含量超过或接近 100 pg/g (dw), 而贻贝中含量超过 100 pg/g (dw) 是 PBDE 28, 32, 47, 99. 已报道莱茵河贝类可选择性地积累 PBDE 47<sup>[15]</sup>. PBDE 47 是欧盟限制的一个重要的 5-氯异构体, 已发现存在于空气、食物及人体组织中, 最近得到广泛关注. Jones 等人<sup>[16]</sup>提出 PBDE 47 在环境中的持续存在可作为 PBDE 47 从历史遗留下来的较大的来源缓慢地释放出来或是废物回收利用所造成的一个证据. PBDE 28, 47, 99 在加拿大安大略及魁北克省人乳中的含量已分别达 0.22, 3.39, 1.19 ng/g 脂肪<sup>[17]</sup>, 青岛近岸贻贝中这三种异构体分别为 1.2, 1.4, 1.4 ng/g 脂肪, 反映了食物链对持久性有机污染物的富集积聚效应.

贝类样品与沉积物 PCN 总毒性当量浓度( $\Sigma$ TEQ)都处于小于 1 pg TEQ/g (dw) 的水平(表 2), 最大值出现在站位 J06(0.65 pg (TEQ)/g (dw)). TEQ 的贡献主要来自 PCN 66 (TEF = 0.00385) 和 PCN73 (TEF = 0.001)<sup>[2]</sup>. 贝类样品中由于 PCN 73 含量低于检测限, 故 PCN $\Sigma$ TEQ 只有 0.063 pg (TEQ)/g 脂肪. 值得注意的是, J06 处的 PCN $\Sigma$ TEQ 已高于英国的一些土壤(平均值 0.046 pg (TEQ)/g (dw))<sup>[11]</sup>. 尽管已有 PCN  $\Sigma$ TEQ 在空气、沉积物以及生物样品中超过了多氯联苯 (PCBs) 的报道<sup>[11]</sup>, 但青岛近岸沉积物及贝类中 PCN $\Sigma$ TEQ 均低于 PCB  $\Sigma$ TEQ<sup>[18]</sup>.

表 2 青岛近岸沉积物中 PCNs 异构体的含量及总含量<sup>a)</sup>(单位: pg · g<sup>-1</sup>)

系统编号	IUPAC 编号	异构体	J02 (dw)	J06 (dw)	J07 (dw)	A2 (dw)	B7 (dw)	M2	
								(dw)	(lipid)
PCN 3-1	PCN-19	1,3,5-	5.0	23.2	6.2	13.2	24.0	nd	nd
PCN 3-2	PCN-14/24	1,2,4-/1,4,6-	40.6	93.4	11.9	85.3	16.3	nd	nd
PCN 3-5	PCN15	1,2,5-	15.1	8.4	11.3	22.6	22.9	nd	nd
PCN 3-6	PCN 16	1,2,6-	11.9	25.2	9.0	9.3	21.5	nd	nd
PCN 3-7	PCN 17/25	1,2,7-/1,6,7-	15.4	26.5	33.2	50.7	87.8	nd	nd
PCN3-10	PCN 23	1,4,5-	14.6	164.3	72.6	46.2	109.2	nd	nd
PCN 4-1	PCN-42	1,3,5,7-	5.5	nd	nd	nd	2.7	21.0	252.8
PCN 4-6	PCN-33/34/37	1,2,4,6-/1,2,4,7-/1,2,5,7-	20.7	47.4	1.9	27.6	1.0	458.4	1259.7
PCN 4-7	PCN-47	1,4,6,7-	nd	3.5	nd	6.0	nd	137.0	236.8
PCN 4-8	PCN 36/45	1,2,5,6-/1,3,6,8-	7.9	29.8	9.8	15.6	40.1	23.9	1786.9
PCN 4-10	PCN-28/43	1,2,3,5-/1,3,5,8-	9.4	34.2	0.4	11.7	5.1	104.7	1263.7
PCN 4-11	PCN 29/30	1,2,3,6-/1,2,3,7-	5.8	20.2	2.1	10.6	20.6	19.7	871.3
PCN 4-15	PCN-35	1,2,4,8-	6.6	nd	0.9	nd	37.7	148.5	5516.4
PCN 4-16	PCN-38	1,2,5,8-	16.7	26.7	4.0	10.9	88.1	105.0	1648.7
PCN 4-18	PCN-46	1,4,5,8-	11.3	98.3	19.9	9.1	59.7	72.4	287.5
PCN 5-1	PCN-52/60	1,2,3,5,7-/1,2,4,6,7-	29.1	87.3	nd	22.0	nd	1.4	16.3
PCN 5-2	PCN 58	1,2,4,5,7-	2.8	16.2	5.4	7.3	12.9	4.0	nd
PCN 5-3	PCN-61	1,2,4,6,8-	6.7	25.8	nd	17.0	10.1	8.3	nd
PCN 5-4	PCN-50	1,2,3,4,6-	6.2	22.2	nd	8.5	0.9	9.8	48.0
PCN 5-8	PCN-57	1,2,4,5,6-	1.0	5.0	nd	nd	nd	7.0	99.8
PCN 5-9	PCN-62	1,2,4,7,8-	5.9	20.1	nd	nd	nd	nd	118.1
PCN 5-10	PCN-53	1,2,3,5,8-	1.4	6.3	nd	nd	nd	nd	83.9
PCN 5-11	PCN-59	1,2,4,5,8-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCN 6-1	PCN-66/67	1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-	46.7	128.1	7.2	32.4	3.9	4.2	50.3
PCN 6-2	PCN-64/68	1,2,3,4,5,7-/1,2,3,5,6,8-	10.8	28.0	nd	5.1	nd	nd	nd
PCN 6-3	PCN/69	1,2,3,5,7,8-	38.7	49.8	nd	5.8	15.8	16.8	202.0
PCN 6-4	PCN-71/72	1,2,4,5,6,8-/1,2,4,5,7,8-	9.0	15.0	nd	nd	nd	nd	nd
PCN 6-5	PCN-63	1,2,3,4,5,6-	11.1	24.1	3.4	5.0	3.2	7.3	88.4
PCN 6-6	PCN 65	1,2,3,4,5,8-	0.6	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCN 7-1	PCN-73	1,2,3,4,5,6,7-	65.1	153.6	12.9	55.4	9.7	nd	nd
PCN 7-2	PCN-74	1,2,3,4,5,6,8-	9.9	26.2	nd	3.7	nd	nd	nd
总 3-Cl			103	341	144	227	282	nd	nd
总 4-Cl			84	260	39	92	255	1091	13124
总 5-Cl			53	183	5	55	24	30	366
总 6-Cl			117	245	11	48	23	28	341
总 7-Cl			75	180	13	59	10	nd	nd
ΣPCNs	平均值: 585		432	1209	212	481	593	1149	13831
ΣPCBs <sup>[18]</sup>			1683	32635	1164	2233	796	8415	101295
ΣPCN/ΣPCB			0.26	0.04	0.18	0.22	0.74	0.14	0.14
ΣTEQ			0.25	0.65	0.04	0.18	0.02	0.005	0.063

a) nd: 未检出

表 4 比较了青岛近海沉积物、贻贝与世界上一些近海、海湾、湖泊沉积物及贝类中 PCNs 和 PBDEs 的含量。可以看出青岛崂山近岸贻贝中 PCNs 和 PBDEs 的含量与荷兰海水及淡水贝类相比属低值。青岛近海沉积物中 PCNs 和 PBDEs 的含量从背景值

的水平到轻度污染的水平。

### 3 结论

本文讨论了青岛近岸沉积物和贝类中 PCNs 和 PBDEs 的含量、分布特征、毒性当量浓度以及来源, 主要结论如下:

表3 青岛近岸沉积物中PBDEs异构体的含量及总含量<sup>a)</sup>(单位: pg·g<sup>-1</sup>)

编号	异构体	J02	J06	J07	A2	B7	M2	
		(dw)	(dw)	(dw)	(dw)	(dw)	(dw)	(lipid)
17	2,2',4-TriBDE	nd	nd	nd	nd	11.2	nd	nd
28	2,4,4'-TriBDE	13.9	119.9	9.1	19.2	nd	106.3	1279.1
32	2,4',6-TriBDE	13.1	3.8	6.3	8.1	19.2	193.3	2326.2
35	3,3',4-TriBDE	11.3	8.8	nd	9.4	8.2	11.0	132.3
37	3,4,4'-TriBDE	15.8	28.6	6.3	19.8	nd	48.8	587.2
47	2,2',4,4'-TeBDE	96.9	67.9	41.7	35.4	0.4	114.3	1375.8
49	2,2',4,5'-TeBDE	9.8	11.9	nd	9.6	4.9	50.3	604.7
66	2,3',4,4'-TeBDE	nd	nd	41.2	2.8	nd	nd	nd
71	2,3,4,6-TeBDE	4.1	1.9	nd	nd	nd	nd	nd
75	2,4,4',6-TeBDE	22.2	28.8	22.6	27.6	30.6	21.9	263.2
77	3,3',4,4'-TeBDE	11.3	31.3	1.2	11.6	10.5	6.2	75.0
85	2,2',3,4,4'-PeBDE	6.6	nd	10.1	5.8	nd	10.2	122.6
99	2,2',4,4',5-PeBDE	96.2	175.5	89.0	121.6	nd	112.9	1358.1
100	2,2',4,4',6-PeBDE	6.4	7.4	nd	8.9	nd	21.3	255.8
120	2,3',4,5,5'-PeBDE	41.1	19.5	nd	8.5	17.7	0.7	8.6
138	2,2',3,4,4',5'-HeBDE	14.5	28.3	nd	22.4	10.0	7.3	88.3
153	2,2',4,4',5,5'-HxBDE	108.6	4791.0	48.7	172.8	4.0	25.7	308.9
154	2,2',4,4',5,5'-HeBDE	20.0	186.8	5.7	12.0	nd	22.3	268.7
166	2,3,4,4',5,6-HeBDE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
181	2,2',3,4,4',5,6-HpBDE	3.8	nd	nd	nd	nd	nd	nd
190	2,3,3',4,4',5,6-HpBDE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣPBDE	平均值: 1380	496	5511	282	496	117	753	9055
HBCDD		45.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd

a) nd: 未检出

表4 青岛近海与世界其他地区沉积物、土壤及贝类中PCNs和PBDEs含量(pg/g(dw))比较

样品	ΣPCNs	ΣPBDEs	文献
沉积物、土壤			
中国青岛近海	210 ~ 200	120 ~ 5500	本文
丹麦 海洋沉积物		60 ~ 25200	[10]
湖泊沉积物		70 ~ 10700	[10]
英国 湖泊沉积物	490~12148		[9]
河流沉积物		300 ~ 368000	[16]
土壤 (1990)	420		[11]
土壤 (1980/1)	2700~16000		[11]
意大利 威尼斯泻湖	58 ~ 956		[19]
瑞典 海洋沉积物	140~1310	1100	[20, 3]
美国五大湖区	80 ~ 18670	900 ~ 2000	[21, 22]
贝类			
中国青岛 海洋贝类	1150	860	本文
荷兰 海洋贝类		(PBDE47)900 ~ 4300	[23, 15]
淡水贝类		(PBDE47)700 ~ 17000	[23, 15]
德国 海洋贝类	80~110(ng/g 脂肪)		[2]

(1) 鉴定出 31 种 PCNs, 总 PCNs 最高含量出现在河口处, 高出其他站位一个数量级. 总 PCNs 含量范围为 212 ~1209 pg/g (dw), 平均 585 pg/g (dw). 7-氯以上的 PCN 异构体大都未检出. PCNs 同系物分布特点为 3 氯代 PCNs 含量最高. 海湾北部及河口处

PCNs 来源于组成混合的输入, 在该处 4-7 氯代 PCNs 丰度较高.

(2) 鉴定出 21 种 PBDEs 及 HBCDD 的分析结果. 总 PBDEs 最高含量出现在河口处, 高出其他站位一个数量级. 总 PBDEs 含量范围为 117~5510 pg/g (dw),

平均 1380 pg/g (dw). PBDEs 主要以 6-氯以下(含 6-氯)为主, 7-8 氯 PBDEs 大都低于检测限。

(3) 在胶州湾内环流模式及沉积物的粒度、组成影响下, 沉积物中 PCNs 和 PBDEs 含量形成了明显的水平分布格局。东部的污染物很难向西部扩散。含量次序为: 海泊河口处大量富含有机质的黑色污泥 > 胶州湾北部砂-粉砂-黏土 > 胶州湾中部粉砂质沉积。

(4) 青岛地区没有明显的 PCNs 和 PBDEs 点污染源, 局部来源的 PCNs 很有可能是来自垃圾焚烧、燃煤等高温过程。PBDEs 则主要来自受添加材料的分子扩散。沉积物中 PCNs 和 PBDEs 的背景值则应是大气环流远程搬运所造成。除河口处可能受到来自城市污水污泥的影响外, 大气沉降应是青岛近海 PCNs 与 PBDEs 的重要来源。

(5) 青岛近岸贻贝中 PCNs 和 PBDEs 都相对于沉积物有富集作用。其含量与国外海水及淡水贝类相比属低值, PCNs 的总毒性当量浓度均低于 PCBs 的总毒性当量浓度。

(6) PCNs 和 PBDEs 总含量落在国外海洋及湖泊沉积物含量范围的低至中值区。污染状况从背景值的水平(胶州湾中部)到轻度污染的水平(海泊河口)。

**致谢** 部分样品由中国科学院海洋研究所高抒研究员提供, 英国兰卡斯特大学 K. C. Jones 教授协助分析测试, 在此表示感谢。本工作为山东省自然科学基金重点项目(批准号: Z99E03)及国家教委留学回国人员启动基金资助项目。

## 参 考 文 献

- Crookes M J, Howe P D. Environmental Hazard Assessment: Halogenated Naphthalenes: Report TSD/13. London: Department of the Environment, 1993
- Jakobsson E, Asplund L. Polychlorinated naphthalenes (PCNs). In: Paasivirta J ed. Handbook of Environmental Chemistry, Vol 3, Part K: New Types of Persistent Halogenated Compounds. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 62 ~ 92
- De Boer J, De Boer K, Boon J P. Polybrominated biphenyls and diphenylethers. In: Paasivirta J ed. Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part K: New Types of Persistent Halogenated Compounds. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 99 ~ 120
- Falandysz J. Polychlorinated Naphthalenes: an environmental update. Environmental Pollution, 1998, 101: 77 ~ 90
- Brack W, Kind T, Schrader S, et al. Polychlorinated naphthalenes in sediments from the industrial region of Bitterfeld. Environmental Pollution, 2003, 121: 81 ~ 85
- Lohmann R, Nelson E, Steven J, et al. Evidence for dynamic air-water exchange of PCDD/Fs: A study in the Raritan Bay/Hudson River Estuary. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 3086~3093
- Lohmann R, Jones K C. Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. The Science of the Total Environment, 1998, 219: 53~81
- 侍茂崇. 胶州湾环流特征与污染物输送及排污的关系. 胶州湾综合开发利用学术讨论会论文集汇编. 青岛: 青岛市科学技术委员会, 1985. 143 ~ 151
- Gevao B, Harner T, Jones K C. Sedimentary record of polychlorinated naphthalene concentrations and deposition fluxes in a dated lake core. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 33 ~ 38
- Platz J, Christensen J H. Screening of brominated flame retardants in Danish marine and freshwater sediments. Symposium of the Second International Workshop on Bromine Flame Retardants, 2001, May 14~16. Stockholm: Stockholm University, 2001. 353 ~ 356
- Meijer S N, Harner T, Helm P, et al. Polychlorinated naphthalenes in U.K. soils: Time trends, markers of sources, and equilibrium status. Environmental Science and Technology, 2001, 35: 4205 ~ 4213
- Harner T, Lee R G M, Jones K C. Polychlorinated naphthalenes in the atmosphere of the United Kingdom. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 3137 ~ 3142
- Ikonomou M G, Fischer M, Antcliffe B, et al. PBDEs on the rise: as reflected by aquatic species from British Columbia and the Arctic. Symposium of the Second International Workshop on Bromine Flame Retardants, 2001, May 14~16. Stockholm: Stockholm University, 2001. 325 ~ 328
- Leonards P E G, Santillo D, van der Veen I, et al. Brominated flame retardants in office dust samples. Symposium of the Second International Workshop on Bromine Flame Retardants, 2001, May 14~16. Stockholm: Stockholm University, Sweden, 299 ~ 302
- de Boer J, van der Horst A, Wester P G. PBDEs and PCBs in suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant in- and effluents and biota from the Netherlands. Organohalogen Compounds, 2000, 47: 85 ~ 88
- Jones K C, Alco Jones K C, Alcock R E, et al. Environmental measurements and the global distribution of PBDEs. Symposium of the Second International Workshop on Bromine Flame Retardants, 2001, May 14~16. Stockholm: Stockholm University, 2001. 163 ~ 166
- Ryan J J, Partry B. Determination of brominated diphenylethers and levels in Canadian human milks. Symposium of the Second International Workshop on Bromine Flame Retardants, 2001, May 14~16. Stockholm: Stockholm University, 2001. 57 ~ 60
- 杨永亮, 潘静, 李凤业, 等. 青岛近海沉积物 PCBs 的水平与垂直分布及贝类污染. 中国环境科学, 2003, 23(5): 515 ~ 520
- Rivera J, Eljarrat E, Jimenez B, et al. PCDD/F and PCN levels in crab and sediments from the Venice and the Orbetello Lagoons. Organohalogen Compounds, 1999, 43: 255~259
- Jarnberg U. Polychlorinated naphthalenes from a Swedish perspective. Organohalogen Compounds, 2000, 47: 1 ~ 4
- Kannan K, Imagawa T, Yamashita N, et al. Polychlorinated naphthalenes in sediment, fishes and fish-eating waterbirds from Michigan waters of the Great Lakes. Organohalogen Compounds, 2000, 47: 13 ~ 16
- Alaee M. Levels and trends of PBDEs in North American environment. Symposium of the Second International Workshop on Bromine Flame Retardants, 2001, May 14-16. Stockholm: Stockholm University, 2001. 131 ~ 134
- Klamer H J C, Villerius L A, Leonards P E G, et al. Brominated flame retardants in Dutch North Sea surface sediments. Organohalogen Compounds, 2002, 56: 453 ~ 456

(2003-02-19 收稿, 2003-09-08 收第 1 次修改稿, 2003-10-17 收第 2 次修改稿)