



## 1 实验部分

### 1.1 样品处理及分析

表层沉积物样品(约 20 cm)用掘式采样器采自珠江广州河段、狮子洋、西江及珠江口伶仃洋和澳门河口(图 1),时间为 1997 年 3 月,样品采集后冷冻(-20℃)保存至分析。

样品冷冻干燥后研磨,15 g 样品加入回收率指示物标样,二氯甲烷索氏提取 72 h. 提取液浓缩后,过硅胶/氧化铝(2:1)层析柱,15 mL 正己烷淋洗烷烃,5 mL 正己烷和 70 mL 二氯甲烷/正己烷(3:7)淋洗芳烃和有机氯农药. 洗脱液浓缩至 0.4 mL,加入内标进行 GC-MSD 和 GC-ECD 分析。

使用内标法和多点校正曲线定量对多环芳烃和有机氯农药进行定量分析<sup>[6]</sup>。

### 1.2 质量保证和质量控制

包括方法空白、加标空白、基质加标、基质加标平行样和样品平行样等<sup>[6]</sup>,并用指示物监测样品的制备和基质的影响,指示物的回收率为 4,4'-二氯联苯:84%—127%,萘-d<sub>8</sub>:45%—60%,二氢萘-d<sub>10</sub>:73%—88%,菲-d<sub>10</sub>:86%—104%,<sup>125</sup>I-d<sub>12</sub>:86%—107%,<sup>125</sup>I-d<sub>12</sub>:87%—105%。目标化合物的定量结果经回收率校正。

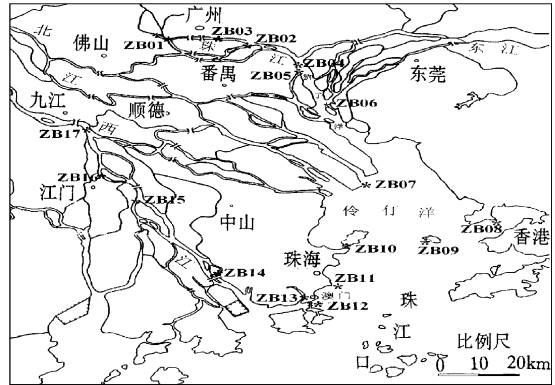


图 1 采样位置图

Fig. 1 Sampling sites in the Pearl River Delta and Estuary

## 2 结果与讨论

### 2.1 珠江三角洲河流表层沉积物中有机氯农药的分布特征

表 1 列出了珠江三角洲河流沉积物中有机氯农药的结果. 所有样品中的农药分布特征为珠江广州河段 > 狮子洋 > 西江。

我国在 1983 年已禁止生产和使用 DDT 和六六六<sup>[7]</sup>,表层沉积物中有机氯农药主要来自土壤中的残留农药. DDT 在厌氧条件下通过土壤微生物作用转化为 DDD,在需氧条件下则转化成 DDE,受 DDT 污染的土壤经长期风化后,(DDE + DDD)/DDT 比值均大于 1<sup>[8]</sup>. 研究地区样品中该比值接近或大于 1(0.9—3.60),但小于发达国家的样品(>10)<sup>[9]</sup>。

### 2.2 珠江三角洲地区河流表层沉积物中多环芳烃(PAHs)的分布及来源初探

PAHs 的分析结果列于表 2. 从中看出,ZB01 样中的 PAHs 含量最高,污染来源主要是工业废水的排放. 各区分布情况为:总 PAHs 含量广州河段最高,狮子洋与西江接近,优控 PAHs 含量广州河段最高,西江次之,狮子洋相对较低。

广州河段和狮子洋同属珠江正干水系,来自上游广州河段的污染物通过狮子洋进入珠江口,但下游 PAHs 含量比上游低 2—3 倍,这一方面与低分子量的 PAHs(如萘、蒽和蒽烯等)在迁移、扩散和沉积过程中易于发生降解和脱附有关,但沉积物中 2—3 环 PAHs 的相对含量没有明显减少(表 2);另一方面狮子洋同时接受广州河段和东江北干流的径流. 东江水体质量较好,输出的河水将对狮子洋的污染物产生稀释. 西江沉积物中优控 PAHs 的含量高于狮子洋,部分样品与广州河段相当,可能与九江、江门和中山等城市工业的兴起有关。

表 1 珠江三角洲地区河流表层沉积物中有机氯农药的含量( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , (干重))及组成

Table 1 Concentrations and compositions of organochlorine pesticides in surface sediments from rivers of the Pearl River Delta

采样位置	珠江广州河段			狮子洋			西 江			
	芳村 码头	石基 鱼轮厂	员村	莲花山	莲花山	东莞 沙田	中山 神湾	江门 百顷	江门 北街	江门 南安
样品编号	ZB01	ZB02	ZB03	ZB04	ZB05	ZB06	ZB14	ZB15	ZB16	ZB17
有机氯农药总量	118.40	57.18	157.76	70.70	56.19	35.69	28.34	30.73	11.88	35.28
六六六 总量	13.08	4.45	17.04	3.23	2.30	2.19	2.71	3.66	1.18	3.99
-六六六	8.01	3.87	6.69	1.81	1.89	0.70	0.60	0.47	0.36	0.58
-六六六	nd*	nd	nd	nd	nd	0.86	1.67	2.43	0.52	2.51
-六六六	0.88	0.58	1.46	0.53	0.41	0.29	0.27	0.35	0.30	0.46
-六六六	4.19	nd	3.95	0.88	nd	0.34	0.17	0.41	nd	0.45
DDTs 总量	73.00	35.13	90.99	40.39	33.89	22.93	8.94	9.27	4.94	16.60
4,4'-DDT	26.68	8.48	44.13	15.90	7.37	6.78	3.09	2.54	1.48	8.74
2,4'-DDT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,4'-DDD	20.59	10.79	13.01	15.89	13.02	6.32	1.78	3.09	1.70	3.27
2,4'-DDD	13.35	6.63	12.63	1.46	7.08	5.14	1.94	nd	nd	1.30
4,4'-DDE	9.03	6.76	16.54	5.00	4.67	3.18	1.06	1.92	0.92	1.85
2,4'-DDE	3.34	2.46	4.69	2.13	1.75	1.50	1.07	1.72	0.85	1.44
(DDE+DDD)/DDT	1.74	3.14	1.06	1.54	3.60	2.38	1.89	2.65	2.34	0.90
其它含氯农药总量	32.31	17.61	49.72	27.09	20.01	10.57	16.68	17.79	5.76	14.69
艾氏剂	0.13	nd	nd	nd	nd	nd	3.45	4.05	4.15	5.11
狄氏剂	0.42	nd	1.54	0.58	0.61	nd	0.23	0.73	0.40	0.77
异狄氏剂	nd	1.06	7.40	2.67	2.05	0.99	0.59	1.31	0.85	1.14
硫丹	0.44	0.30	nd	nd	0.50	0.34	nd	nd	nd	nd
异狄氏剂醛	nd	nd	nd	nd	0.25	nd	nd	0.89	0.26	0.53
硫丹硫酸盐	20.59	2.89	5.31	3.37	2.51	1.48	nd	1.43	nd	nd
硫丹	1.58	4.88	7.40	2.58	2.33	1.42	nd	nd	nd	nd
七氯	nd	nd	0.29	nd	nd	nd	nd	nd	0.01	0.07
七氯环氧化物	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.09	nd
甲氧滴滴涕	9.15	8.47	27.77	17.89	11.76	6.34	12.42	9.37	nd	7.07

nd:未检出

表 2 珠江三角地区河流表层沉积物中多环芳烃(PAHs)的含量( $\mu\text{g}/\text{kg}$ , (干重))

Table 2 Concentrations of PAHs in surface sediments from rivers of the Pearl River Delta

采样位置	珠江广州河段			狮子洋			西 江			
	芳村 码头	石基 鱼轮厂	员村	莲花山	莲花山	东莞 沙田	中山 神湾	江门 百顷	江门 北街	江门 南安
样品编号	ZB01	ZB02	ZB03	ZB04	ZB05	ZB06	ZB14	ZB15	ZB16	ZB17
多环芳烃总量**	21329.0	4836.7	7306.3	2186.8	2789.4	1460.2	2748.9	2568.3	1167.4	2518.4
16种优控 PAHs 总量	10810.5	1433.6	2432.3	597.4	854.1	408.0	1570.3	1588.5	708.9	1560.7
萘	608.89	108.40	213.49	60.42	56.80	37.84	164.65	93.66	18.24	74.26
萘	92.35	11.29	28.99	16.78	18.93	nd*	26.32	18.40	nd	7.49
萘烯	237.47	22.58	57.98	16.78	18.93	nd	4.39	nd	nd	7.49
芴	474.93	67.75	260.93	50.35	75.74	26.49	26.32	45.99	36.49	44.93
菲	1460.61	203.25	357.57	87.15	104.93	52.98	96.13	95.84	29.89	98.66
蒽	442.89	33.88	38.66	11.62	11.04	5.30	2.83	2.99	nd	3.18
荧蒽	1319.26	130.08	181.05	39.27	47.94	21.19	61.07	69.54	12.77	61.11
芘	1076.52	205.96	197.03	48.34	62.04	23.84	76.34	28.33	10.22	12.73
苯并(a)蒽	654.35	92.14	95.85	27.19	31.02	15.89	15.27	7.73	7.66	7.64
苯并(b)蒽	807.39	168.02	197.03	27.19	73.32	39.74	61.07	66.97	28.10	61.11
苯并(k)荧蒽	828.50	119.24	260.93	61.24	104.93	45.31	345.33	386.35	127.71	345.55
苯并(e)芘	585.75	92.14	328.26	40.83	66.27	31.37	254.45	257.57	164.20	272.80
苯并(a)芘	707.12	75.88	101.00	40.83	60.75	34.86	18.18	331.16	145.96	345.55
茚并(1,2,3-cd)芘	585.75	43.36	25.25	28.58	38.66	34.86	145.40	91.99	54.73	145.49
二苯并(a,h)蒽	374.67	59.62	16.83	8.17	33.13	3.49	90.88	73.59	18.24	72.75
苯并(ghi)芘	554.09	nd	71.54	32.66	49.70	34.86	181.75	18.40	54.73	nd
2-3 环 PAHs 含量(%)	30.68	31.19	39.37	40.69	33.53	30.05	20.42	16.17	11.94	15.12
4-6 环 PAHs 含量(%)	69.32	68.81	60.63	59.31	66.47	69.95	79.58	83.83	88.06	84.88

\*nd:未检出; \*\*多环芳烃总量包括母体多环芳烃、烷基化多环芳烃和含硫、含氧杂环芳烃等共 102 种芳烃化合物的总量。

PAHs 除自然成因外,主要来自化石燃料和木材等在使用过程中的泄漏、不完全燃烧产物的排放等.一般认为,油类污染的 PAHs 以烷基化多环芳烃为主,而不完全燃烧的 PAHs 则以母体多环芳烃为主<sup>[10]</sup>.本研究样品中共检出 102 种 PAHs,包括有分子量为 128-302 的母体多环芳烃、二苯并噻吩、苯并(蔡并)噻吩、二苯并呋喃、苯并(蔡并)呋喃、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基蔡, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基菲(萸)、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 烷基荧萸(苳)、C<sub>1</sub> 烷基蒽和 C<sub>1</sub> 烷基二苯并噻吩等.

珠江广州河段 ZB01 样烷基化比值 < 1,说明来源于不完全燃烧的 PAHs 高于油类来源的 PAHs;而其它地区(ZB02—ZB06)均 > 1,说明与油类污染为主.这与 ZB01 样位于广州老工业区,区内有焦化厂燃烧的 PAHs 有关,而 ZB02 和 ZB03 号样靠近石油化工厂及港口,与化工厂的石油污染和港口船舶溢漏油有关.菲/甲基菲(P/MP)指数也说明这点(表 3).

表 3 珠江三角洲地区河流表层沉积物及文献中典型污染源的多环芳烃分子标志物参数

Table 3 Molecular marker indices of PAHs in surface sediments from rivers of the Pearl River Delta and materials representative of possible origins of PAHs from references

样品编号	本研究沉积物样品										典型污染源样品						
	ZB01	ZB02	ZB03	ZB04	ZB05	ZB06	ZB14	ZB15	ZB16	ZB17	广州	原	汽	煤	木	旧	
采样位置	珠江广州河段			狮子洋			西江				气溶	油 <sup>[11]</sup>	油	燃	燃	材	润
	芳村	石基	员村	莲花山	莲花山	东莞	中山	江门	江门	江门	胶 <sup>[13]</sup>	烧 <sup>[17]</sup>	燃	烧 <sup>[16]</sup>	燃	滑	油 <sup>[17]</sup>
烷基化比值 *	0.64	2.13	2.17	1.73	1.96	1.92	0.90	0.97	1.21	1.23	--	--	--	--	--	--	--
菲/甲基菲	1.05	0.20	0.25	0.38	0.30	0.40	0.83	1.03	0.58	0.79	--	--	--	--	--	--	--
荧萸/苳	1.23	0.63	0.92	0.81	0.77	0.89	0.80	2.45	1.25	4.80	0.91-	0.60-	0.60	140	1	--	--
											1.52	0.9					
菲/萸	3.30	6.00	9.25	7.50	9.50	10.00	34.00	32.00	**	31.00	**	>50	--	~3	3	8	
苯并[a]萸(蒽+苯并菲)	0.75	0.55	0.47	0.38	0.26	0.40	0.25	0.08	0.27	0.08	0.35-	0.24-	0.28	<1	0.93	--	--
											0.86	0.40					

\* 烷基化比值是指烷基多环芳烃与其母核多环芳烃含量之比; \*\* 萸的含量低于检测限

菲/萸(P/A)、荧萸/苳(FL/PY)及苯并[a]萸(蒽+苯并菲)[Bz[a]A/(Chr+Tri)]等分子标志物指数也用于判断 PAHs 来源(表 3).受油类污染的河流沉积物中 FL/PY 为 0.8—0.9、Bz[a]A/(Chr+Tri)为 0.2—0.4 和 P/A 为 4.4—7.9<sup>[11]</sup>,说明 ZB02—ZB06 号样中以油类污染为主.广州气溶胶和水中 FL/PY 与沉积物中的比值相近<sup>[12,13]</sup>,可能表明大气气溶胶的干湿沉降对该区水体及沉积物中 PAHs 的贡献.

西江河流沉积物中 P/A 比较大、FL/PY 较高、Bz[a]A/(Chr/Tri)较少.由于萸、苳和苯并(a)萸相对于菲、荧萸和蒽来说,易于光化学反应<sup>[14,15]</sup>,在大气中经过远距离迁移后沉降下来的颗粒物其 P/A 比值可由近源的 3—4 变成 10—30<sup>[16]</sup>.西江沉积物中 PAHs 除来自附近地表径流、工业、生活废水的排放外,大部分燃烧来源的 PAHs 可能来自经过长距离迁移“风化”后的大气颗粒物的干湿沉降.该区母体多环芳烃以 5—6 环 PAHs 为主(表 2),也说明燃烧来源(吸附于大气颗粒物中)的 PAHs,经过长距离迁移后,易于降解的低环数 PAHs 的含量减少.

### 2.3 珠江口表层沉积物中有机污染物的特征

珠江口表层沉积物中有机污染物分析结果列于表 4.位于澳门内港的沉积物(ZB13)中有机氯农药优控 PAHs 的含量是本次研究的最高值.这可能与该点位于澳门一个大的排污渠下游有关.分布特征是位于珠江口以西沿岸的样品(ZB07、ZB10、ZB11 和 ZB12)中有机污染物的含量高于口外(ZB09)和口东岩(ZB08)样品.这一方面与口西岸受珠江三角洲水系径流的影

响,也受水动力条件影响,在逆时针方向的科氏力和常年盛行偏东风的作用下,珠江口的海流是一支常年西南沿岸密度流<sup>[5]</sup>,沉积作用和三角洲的增长主要集中于口西海区。

表 4 珠江口表层沉积物中有机污染物的含量(μg/kg,干重)

Table 4 Concentrations (μg/kg, dry wt) of organic contaminants in surface sediments from the Pearl River estuary

采样位置	伶 仃 洋						澳门内港
	万顷沙	深圳湾	内伶仃岛	淇澳	珠海九洲洋	澳门南环湾	
样品编号	ZB07	ZB08	ZB09	ZB10	ZB11	ZB12	ZB13
农药总量	17.75	5.63	17.63	22.32	20.37	129.43	1658.18
六六六 总量	1.60	0.14	1.45	2.64	1.65	2.36	2.85
滴滴涕 总量	10.17	2.60	12.31	10.00	10.63	115.61	1628.81
其它含氯农药总量	5.98	2.89	3.87	9.68	8.09	11.46	26.52
多环芳烃总量**	2284.10	323.07	995.76	1959.96	2372.16	2349.06	14811.54
16种优控 PAHs 总量	599.68	156.32	330.55	732.96	1005.91	99611	9219.78
萘	55.77	10.77	32.81	40.22	43.72	43.29	50.15
芴	10.84	nd	nd	nd	43.72	43.29	3.58
芘	nd*	nd	nd	nd	nd	nd	7.16
苊	54.22	nd	15.44	65.36	87.43	86.58	32.24
菲	109.30	11.24	60.15	65.36	65.57	64.94	136.69
蒽	10.41	nd	5.47	5.45	5.46	5.41	20.63
荧蒽	33.83	5.50	20.41	21.28	25.66	25.41	247.58
芘	26.02	5.50	23.33	18.24	14.26	14.12	221.79
苯并(a)蒽	23.42	5.50	14.58	9.12	8.55	8.47	162.48
䟽蒽	62.46	11.00	35.00	39.52	37.06	36.70	232.11
苯并(b)荧蒽	54.65	22.48	28.87	130.72	206.09	204.08	1786.87
苯并(k)荧蒽	31.23	22.48	18.37	65.36	131.15	129.87	1326.33
苯并(a)芘	31.23	11.24	18.37	43.57	74.94	74.21	1492.12
茚并(1,2,3-cd)芘	33.83	22.48	21.00	87.15	112.41	111.32	1326.33
二苯并(a,h)蒽	26.02	5.62	10.50	43.57	56.21	55.66	957.91
苯并(ghi)䟽蒽	36.43	22.48	26.25	98.04	93.68	92.76	1215.81
2-3 环 PAHs 含量(%)	40.11	14.08	34.45	24.07	24.45	24.45	2.72

\*, \*\* :同表 1

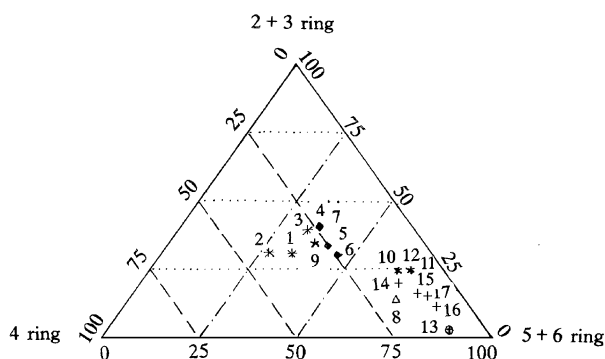


图 2 多环芳烃组分三角图

(1, 2, ...17 分别代表样品编号 ZB01, ZB02, ...ZB17)

Fig. 2 Trilinear plot of PAH Proportions in surface sediments from the Pearl River Delta and Estuary

从母体多环芳烃的分布特征(图 2)来看,位于万顷沙的 ZB07 样与内伶仃岛的 ZB09 样中的 PAHs 组成与珠江(ZB01—ZB06)样品相似.而位于西南岸的样品(ZB10, ZB11 和 ZB12)在图中的位置靠近西江的样品(ZB14—ZB17),但其 2—3 环多环芳烃含量略高,说明该区污染物除来自西江径流外,还有其它水系径流的影响。

### 3 结论

1. 珠江三角洲河流表层沉积物中有机氯农药的分布特征为:珠江广

州河段含量最高,狮子洋次之,西江最小。

2. 表层沉积物中检出了共 102 种多环芳烃化合物(PAHs),珠江广州河段具最高的 PAHs 含量,进入狮子洋水道后,含量显著下降。西江沉积物中优控 PAHs 的含量,与广州河段相当。

3. 广州河段老工业区(芳村)附近是不完全燃烧的 PAHs 为主,其它地区以油类污染为主,西江燃烧来源的 PAHs 主要来自大气颗粒物的干湿沉降。

4. 珠江口表层沉积物研究表明:澳门内港的样品具有最高的 PAHs 和 DDTs 含量,珠江口西岸含量大于东岸。组分分布表明,位于万顷沙及内伶仃岛的沉积物中 PAHs 主要来自珠江正干,而位于西南岸的沉积物中的 PAHs 除来自西江外,还有其它水系径流的输入。

致谢:感谢美国南加州海岸水环境研究所(Southern California Coastal Research Project,7171 Fenwick Lane,Westminster,CA92683,USA) Eddy Y. Zeng 博士提供部分标准物质。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 王连生. 有机污染物化学[M]. 北京:科学出版社. 1990
- [ 2 ] 金相灿. 沉积物中的有机污染物[M]. 北京:科学出版社. 1991
- [ 3 ] 傅家谟,盛国英,成玉. 粤港澳地区大气环境中有机污染物特征与污染源追踪的初步研究[J]. 气候与环境研究, 1997,1:16—22
- [ 4 ] YANG Yanhong, SHENG Guoying, FU Jiamo *et al.* Organochlorinated compound in waters of the Pearl River Delta Region [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1997, 44:569—575
- [ 5 ] 陈静生,周家义. 中国水环境重金属研究[M]. 北京:中国环境科学出版社. 1992
- [ 6 ] 林峥,麦碧娴,张干,等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J]. 环境化学, 1999, 18(2):115—121
- [ 7 ] 华小梅,单正军. 我国农药的生产使用状况及其污染环境因子分析[J]. 环境科学进展, 1996, 4(2):33—45
- [ 8 ] Hitch R K, Day H P. Unusual persistence of DDT in some western USA soils[J]. Bull environ Contam Toxicol, 1992, 48: 295—264
- [ 9 ] Perira W E, Domagalski J L, Hostettler F D, *et al.* Occurrence and accumulation of pesticides and organic contaminants in river sediment, water and clam tissues from the San Joaquin river and tributaries California[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, 15:172—180
- [ 10 ] Zeng Y E, Vista C L. Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. I. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environm Toxicology and Chemistry, 1996, 15: 621—630
- [ 11 ] Colombo J C, Pelletier E, Brochu C K. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata estuary Argentina[J]. Environ Sci Technol, 1989, 23:888—894
- [ 12 ] FU Jiamo, SHENG Guoying *et al.* Preliminary study of organic pollutants in air of Guangzhou, Hong Kong and Macad[J]. In: Molecular Markers in Environmental Geochemistry. ACS Symposium Series, 1996, 671:164—176
- [ 13 ] 汤根土, 盛国英, 傅家谟, 等. 有机污染标志物的探讨及其研究意义[J]. 中国环境科学, 1996, 16(3):223—227
- [ 14 ] Zepp R G, Schlotzhauer P F. Photoreactivity of selected aromatic hydrocarbons in water[Z]. In: Jones P W, Leber P, (eds). Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Ann Arbor. 1979. 141—158
- [ 15 ] Butler J d, Crossley P. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles[J]. Atmos Environ, 1981, 15: 91—94
- [ 16 ] Gschwend P M, Hitee R A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1981, 45:2359—2367
- [ 17 ] Lake J L, Nerwood C, Dimock C, Bowen R. Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1979, 43:1847—1854