

白洋淀表层沉积物中的多卤代芳烃及其潜在风险

赵高峰¹, 周怀东¹, 付玉芹², 赵月前²,
蒋金杰², 蔡伟伟², 鲁晓红², 杨小满²

(1. 中国水利水电科学研究院水环境研究所, 北京 100038; 2. 中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所, 山东烟台 264003)

[摘要] 采用 GC-MS/MS 技术对 45 个白洋淀表层沉积物(0~5 cm)样品中的三类(多溴联苯、多溴联苯醚和多氯联苯)多卤代芳烃(PHAHs)进行分析。实验发现多氯联苯(PCBs)是优势污染物(20.57 ng·g⁻¹·dw), PCB28, 52, 66, 138, 156 和 170 是被检出的主要同族体;多溴联苯(PBBs)和多溴联苯醚(PBDEs)在沉积物中的检出浓度相对较低(0.47 ng·g⁻¹·dw 和 1.78 ng·g⁻¹·dw), PBDE28 和 PBDE 47 是最具支配地位的 PBDE 同族体, 分别占 PBDEs 总量的 16% 和 21%。实验结果与国内外最近的文献报道值相比较, 显示这三类 PHAHs 在沉积物中的浓度处于低污染水平, 引起的潜在风险也相对较低。

[关键词] 白洋淀; 沉积物; 多溴联苯; 多溴联苯醚; 多氯联苯

[中图分类号] X524 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2010)06-0041-06

1 前言

白洋淀是华北地区最大的淡水湖, 承接着潞沔河、孝义河、唐河、府河、漕河、瀑河、萍河、清水河和白沟引河等河流的洪水和沥水, 还接纳了淀区周边的工业污水、生活污水和农田径流排水^[1]。由于白洋淀上游失去了天然水补给, 加之人为因素的干扰, 导致淀区水污染问题日益突出^[2]。污染物通过各种途径进入淀区后最终主要贮存于水体沉积物中, 部分污染物能从沉积物中再次释放出来, 同时也能在淀区生物圈中发生生物积累与放大, 这将给淀区居民和生态环境带来潜在的健康危害。国内学者围绕白洋淀水环境污染和生态功能退化等问题开展了部分研究工作^[3,4], 多数研究工作主要针对 BOD, COD 等指标以及 N, P 等营养元素^[3,5,6], 少数研究工作涉及到重金属^[7~9]和有机氯农药^[10], 而对于含量低、毒性大的持久性 PHAHs 的研究却十分缺乏。

目前, 正是我国履行“关于持久性有机污染物

的斯德哥尔摩公约”的起步阶段, PCBs 是首批需要得到削减和控制的 12 种持久性有机污染物(POPs)之一, 对其逐步淘汰和最终消除提出了要求。2005 年挪威建议将五溴联苯醚列为 POPs, 随即欧盟及其成员国在 2006 年 6 月建议将六溴联苯醚和八溴联苯醚也列为 POPs。因此, 开展关于 PBBs, PBDEs 和 PCBs 的研究工作, 是履行斯德哥尔摩公约的直接要求。文章以 PHAHs(PBBs, PBDEs 和 PCBs)为目标化合物来研究白洋淀水体沉积物中 PHAHs 的污染现状及其相应的潜在风险, 研究结果将为区域性水环境污染的调查和管理工作提供重要的基础数据。

2 材料与方法

2.1 实验材料与仪器

实验中使用的有机溶剂正己烷、二氯甲烷和丙酮等均为农残级(J. T. Baker, Phillipburg, USA); 优级纯浓硫酸(BDHL, England); 无水硫酸钠(分析

[收稿日期] 2009-12-01

[基金项目] 国家“九七三”项目(2006CB403403); 国家重大水专项(2008ZX07209, 2008ZX07104, 2008ZX07527); 国家自然科学基金创新研究群体基金项目(50721006)

[作者简介] 周怀东(1957-), 男, 湖南澧县人, 教授, 博士, 主要研究方向为环境化学; E-mail: hdzhou@iwahr.com

纯,用二氯甲烷淋洗,然后置于 600 °C 的马弗炉中烘烤 6 小时,干燥器中密闭,保存备用);超纯水(经 MILLIQ 水纯化系统纯化,电阻率为 18.1 MΩcm);硅胶(Merck, Darmstadt, Germany);酸化硅胶(44 % 硫酸, w/w);去活硅胶(3.3 % H₂O, w/w)。

气相色谱/三重四极杆质谱联用仪 Varian CP3800/300 GC - MS/MS, 配备 30 m VF - 5 - MS (5 % phenyl/95 % methyl silicone, 30 m, 0.25 mm i. d., 0.25 μm film, Varian, USA) 和 15 m DB - 5MS (0.25 mm i. d., 0.1 μm film, J&W Scientific, Folsom, California, USA)。加速溶剂萃取仪 (ASE300, Dionex 公司), 配备 100 mL 的萃取池。

2.2 样品采集与处理

收集的表层沉积物(0.2 kg),经冷冻干燥、研磨和过筛后备用。准确称取 10 g 土样和 20 g 硅藻土,充分混匀,再转移至萃取池中,按照以下条件进行 ASE 萃取:萃取溶剂正己烷/二氯甲烷(体积比为 1:1),温度 100 °C,压力 217.7 kPa (1 500 psi),静态时间 5 min,淋洗体积为 60 % 池体积,氮气吹扫时间为 90 s,静态萃取 3 次。萃取液经旋转浓缩后,采用混合硅胶柱纯化,硅胶柱由下至上依次填充 5 g 无水硫酸钠,1 g 含水 3.3 % 的去活硅胶,15 g 酸化硅胶(44 % 硫酸酸化, w/w;填料的用量需要根据具体的样品状况和数量进行调节),2 g 含水 3.3 % 的去活硅胶和 5 g 无水硫酸钠^[11]。样品加到预淋洗好的多层纯化柱上依次用 125 mL 正己烷,125 mL 二氯甲烷/正己烷(1/9)洗脱,混合两部分的洗脱液在 550 mbar 和 60 °C 的条件下旋转浓缩至 1 ~ 2 mL。再选用装有 8 g 硝酸银硅胶的填充柱分离 PBBs, PCBs 与 PBDEs,上样后用 60 mL 正己烷洗脱多氯联苯组分,用 100 mL 正己烷/二氯甲烷(98:2, v/v)混合溶剂洗脱低氯联苯和多溴联苯组分,最后再用 100 mL 正己烷/二氯甲烷(90:10, v/v)的混合溶液洗脱多溴联苯醚组分。收集的各组分分别浓缩、定容至 100 μL 用于下一步的仪器分析。

2.3 仪器分析

Varian CP3800/300 GC - MS/MS 气相色谱采用无分流进样方式,载气为高纯 He,恒流 1.5 mL/min,进样量 1 μL。离子源和接口的温度分别为 200 °C 和 250 °C。PCBs 采用电子轰击(EI)多反应监测(MRM)模式分析,30 m VF - 5 - MS 的色谱柱,程序升温:90 °C 保留 1 min,以 4 °C/min 的速率升至 250 °C,然后以 25 °C/min 的速率从 250 °C 升至

300 °C 停留 5 min。PBBs 和 PBDEs 采用电子捕获负离子化学电离(ECNI)模式分析,以⁷⁹Br 和⁸¹Br 为定量监测离子,PBDE209 的定量离子为 m/z 484.6 和 m/z 488.6, 15 m DB - 5MS 色谱柱。90 °C 保留 1 min,以 5 °C/min 的速率升至 290 °C 停留 5 min,电子倍增器的电压设置为 1 250 V。

2.4 质量保证与控制

玻璃器皿依次用丙酮、重铬酸钾洗液、洗涤剂、自来水和去离子水漂洗,再用烘箱烘干。每 10 个样品添加一个溶剂空白和程序空白,避免背景污染。沉积物添加同位素¹³C₁₂ - PBDEs (10 ng)试验的回收率为 75.2 % ~ 96.5 %;回收率指示物 TMX, PCNB 和 PCB209 的回收率为 70.4 % ~ 92.5 %, 81.6 % ~ 107.4 % 和 90.8 % ~ 112.6 %。PCBs 定量标准曲线的浓度包括 1.0, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100.0 ng · mL⁻¹;PBBs 和 PBDEs 定量标准曲线的浓度包括 0.1, 1.0, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0 ng · mL⁻¹ 6 个浓度级,线性相关系数的平方 r² > 0.99。样品的最低检测限(LOD)以 3 倍信噪比(S/N)来计算。

2.5 统计分析

样品中 PBBs, PBDEs 和 PCBs 的浓度低于 LOD 时,采用 1/2 LOD 来进行统计计算。统计分析软件为 SPSS(ver. 11.5),几何平均值、数值范围等统计指标用来描述 PBBs, PBDEs 和 PCBs 在样品中的浓度。在超过 50 % 的样品被检出时,对样品的检测值进行统计分析。

3 结果

如表 1 所示,在采集的表层沉积物样品中含有 0.47 (ng · g⁻¹ · dw) 的 PBBs,以 PBB4, 10 和 30 等为主的低溴代联苯的检出频率 > 55 %,而高溴代联苯的 PBB153, 155 和 209 的检出频率 < 22 %。PBDEs 的检出浓度为 1.78 (ng · g⁻¹ · dw)。PBDE28 和 47 是最具支配地位的同族体,分别占 ΣPBDEs 的 16 % 和 21 %,而 PBDE209 未被检出(见表 2)。表层沉积物中的 PCBs 是优势污染物,浓度为 20.57 (ng · g⁻¹ · dw),其中 PCB28, 52, 66, 138, 156 和 170 是检出浓度相对较高的同族体(见表 3)。

表 1 表层沉积物中 PBBs 含量 (ng · g⁻¹ · dw) 的统计结果

Table 1 Statistical results of PBBs (in ng · g⁻¹ · dw) in the surface sediment

污染物	表层沉积物 (n = 45)			
	几何均值	中值	范围	检出率
PBB1	N. A.	N. A.	0.01 ~ 0.31	44.4

污染物	表层沉积物 ($n = 45$)			
	几何均值	中值	范围	检出率
PBB2	N. A.	N. A.	0.01 ~ 0.07	11.1
PBB3	N. A.	N. A.	0.01 ~ 0.39	44.4
PBB10	0.02	0.02	0.01 ~ 0.03	100
PBB4	0.02	0.02	0.01 ~ 0.03	55.6
PBB9	N. D.	N. D.	N. D.	0
PBB7	N. D.	N. D.	N. D.	0
PBB15	N. A.	N. A.	0.02 ~ 0.04	11.1
PBB30	0.03	0.04	0.02 ~ 0.06	66.7
PBB18	N. A.	N. A.	0.02 ~ 0.07	33.3
PBB29	N. D.	N. D.	N. D.	0
PBB26	N. A.	N. A.	0.02 ~ 0.04	11.1
PBB31	0.07	0.07	0.06 ~ 0.08	100
PBB53	N. A.	N. A.	0.02 ~ 0.05	44.4
PBB38	0.02	0.02	0.02 ~ 0.08	66.7
PBB52	0.04	0.05	0.02 ~ 0.11	66.7
PBB49	N. D.	N. D.	N. D.	0
PBB103	0.06	0.06	0.03 ~ 0.31	100
PBB101	N. A.	N. A.	0.03 ~ 0.06	44.4
PBB155	N. A.	N. A.	0.03 ~ 0.10	11.1
PBB153	N. A.	N. A.	0.03 ~ 0.06	22.2
PBB209	N. D.	N. D.	N. D.	0
PBBs	0.47	0.42	0.25 ~ 1.17	100

注: PBBs = polybrominated biphenyls; 未检出的 PBBs 在统计分析时用 1/2LOD 代替; 在超过 50 % 的样品检出时才进行统计分析; N. A.: 未统计; N. D.: 未检出

表 2 表层沉积物中 PBDEs 含量
($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dw}$) 的统计结果

Table 2 Statistical results of PBDEs
(in $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dw}$) in the surface sediment

污染物	表层沉积物 ($n = 45$)			
	几何均值	中值	范围	检出率
PBDE28	0.28	0.25	0.08 ~ 0.97	100
PBDE47	0.37	0.38	0.02 ~ 2.68	100
PBDE100	N. A.	N. A.	0.04 ~ 0.10	11.1
PBDE99	0.10	0.09	0.04 ~ 0.58	100
PBDE154	N. A.	N. A.	0.05 ~ 0.08	22.2
PBDE153	N. A.	N. A.	0.05 ~ 0.40	44.4
PBDE183	0.07	0.07	0.07 ~ 6.63	55.6
PBDE209	N. D.	N. D.	N. D.	0
Σ PBDEs	1.78	2.71	0.26 ~ 8.06	100

注: PBDEs = polybrominated diphenyl ethers; 未检出的 PBBs 在统计分析时用 1/2LOD 代替; 在超过 50 % 的样品检出时才进行统计分析

表 3 表层沉积物中 PCBs 含量
($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dw}$) 的统计结果

Table 3 Statistical results of PCBs
(in $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dw}$) in the surface sediment

污染物	表层沉积物 ($n = 45$)			
	几何均值	中值	范围	检出率
PCB8	0.89	0.88	0.51 ~ 1.55	100
PCB18	0.74	0.87	0.15 ~ 1.29	88.9
PCB28	1.26	1.19	1.01 ~ 2.07	100
PCB52	1.12	1.24	0.20 ~ 1.84	88.9

污染物	表层沉积物 ($n = 45$)			
	几何均值	中值	范围	检出率
PCB44	N. D.	N. D.	N. D.	0
PCB66	1.18	1.16	1.11 ~ 1.30	100
PCB101	N. A.	N. A.	0.25 ~ 0.91	22.2
PCB81	N. D.	N. D.	N. D.	0
PCB77	1.01	1.23	0.20 ~ 1.32	88.9
PCB123	N. A.	N. A.	0.25 ~ 1.16	33.3
PCB118	N. D.	N. D.	N. D.	0
PCB114	N. D.	N. D.	N. D.	0
PCB153	0.97	1.33	0.30 ~ 6.48	66.7
PCB105	0.00	0.00	0.25 ~ 1.37	33.3
PCB138	1.56	1.42	1.41 ~ 2.19	100
PCB126	N. D.	N. D.	N. D.	0
PCB187	N. D.	N. D.	N. D.	0
PCB128	0.76	1.29	0.25 ~ 1.42	66.7
PCB167	0.61	0.79	0.25 ~ 0.80	77.8
PCB156	1.29	1.29	1.28 ~ 1.33	100
PCB157	0.94	1.30	0.30 ~ 1.32	77.8
PCB180	0.84	0.85	0.30 ~ 1.45	88.9
PCB169	N. D.	N. D.	0.25 ~ 0.30	22.2
PCB170	1.90	2.55	0.30 ~ 10.31	88.9
PCB189	N. A.	N. A.	0.35 ~ 2.57	44.4
PCB195	1.02	1.12	0.35 ~ 1.44	88.9
PCB206	0.93	1.13	0.40 ~ 1.32	77.8
PCB209	N. D.	N. D.	N. D.	0
Σ PCBs	20.57	18.77	15.06 ~ 34.35	100

注: PCBs = polychlorinated biphenyls; 未检出的 PBBs 在统计分析时用 1/2LOD 代替; 在超过 50 % 的样品检出时才进行统计分析

4 讨论

PBBs, PBDEs 和 PCBs 这三大类 PHAHs 均能在所采集的沉积物中被检出。结果说明, 通过大气沉降、地表径流携带等途径, PHAHs 已经从污染源中释放出来并进入淀区。

尽管在 1974 年美国发生的 PBBs 农场污染事件后, 大部分国家已经停止生产和使用六溴联苯^[12], 但六溴联苯在一些发展中国家仍被用在电子电器产品中^[13]。电子电器的使用寿命预计 5 ~ 10 年, 因此到目前为止许多包含多溴联苯的电子产品均已被淘汰^[12]。为获取可以再生循环利用的部分资源, 大量被淘汰的含有 PBBs 的电子产品已经通过合法的或非合法的途径被运送到包括中国在内的发展中国家进行拆解^[14]。商用 PBBs 主要包括六溴、八溴、九溴和十溴代联苯^[15], 这些溴代阻燃剂只是被物理性的混合进电子产品中, 不是通过化学键合, 因此这些高溴代联苯可能在水环境中出现, 但是试验发现在收集的表层沉积物中没有检测出 PBB209, 六溴 PBB153 和 PBB155 的检出频率也仅为 22 %。试验结果说

明沉积物中的低溴联苯可能并不是直接来源于电子电器产品中商用 PBBs 的释放,而是其降解后的低溴联苯产物。WHO^[15]已证明高溴代联苯能够在紫外线和太阳光直射下通过光降解或微生物降解成低溴代联苯。随着大气沉降或地表径流,这些低溴代联苯会沉积在淀区。Zhao 等^[16]发现电子垃圾拆解区表层土壤中的 PBBs 也主要以低溴代联苯为主,进一步支持上述试验发现。

由于多溴联苯醚的阻燃效率高,而且产品价格相对便宜,所以被广泛地应用于聚苯乙烯、ABS、聚烯烃、聚酯、聚酰胺等热塑性塑料的加工,也用于环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯等热固性树脂的阻燃加工。由于其阻燃剂性能好、制造工艺成熟、稳定性好,加上溴系阻燃剂代用品寻找困难等原因,导致其在全球范围内,尤其是在发展中国家,不仅会使用相当长的时间,而且还将保持相当快的增长速度。商用 PBDEs 混合物主要包括以下三种:五溴、八溴和十溴联苯醚。PBDE47 在五溴联苯醚的商业混合物中占总量的 28%,这一事实支持收集的表层沉积物中 PBDE47 检出浓度相对较高的现象。PBDE28 也是沉积物中主要的检出化合物,但 PBDE28 在上述三种商业混合物中仅在五溴联苯醚商业混合物中占有 0%~1% 的含量,Li 等^[17]报道 PBDE28 是 PBDE47 在表面活性剂中最主要的降解产物,这说明 PBDE28 能够从更高溴代的联苯醚降解而来,Jiao 等^[18]也发现 PBDE28 等低溴代联苯醚是山区湖和滨海湖表层沉积物的主要污染物,认为这些迁移性相对较强的低溴联苯醚主要源于大气沉降。因此商业混合物中本身含有一定的数量,加上高溴代同族体的降解以及大气沉降是可能导致沉积物中

PBDE28 含量相对较高的 3 种原因。

我国于 1965 年开始生产 PCBs,至 1974 年宣布停止生产,在 10 年内生产的 PCBs 大约有 10^4 t,其中约有 9 000 t 成分相当于 Aroclor1242 的三氯联苯商业混合物(PCB₃),主要用于电容器的浸渍液和变压器的绝缘油;另有 1 000 t 左右成分相当于 Aroclor1254 的五氯联苯商业混合物(PCB₅),主要用作油漆添加剂。PCB28,52,66,138,156 和 170 是所采集的沉积物中检出浓度相对较高的同族体。PCB52,66 和 138 在 Aroclor1254 混合物中分别占总重量的 5.4%,1.0% 和 6.0%;PCB28,52 和 66 在 Aroclor1242 混合物中分别占总重量的 6.9%,3.5% 和 3.4%,因此两种 PCBs 商业混合物的复合污染是导致采集的沉积物出现上述 PCBs 污染特征的原因。

为了更好的理解当地沉积物的 PHAHs 污染现状,将研究结果与国内外最近的报道值以及国际标准限值作比较(如表 4 所示)。目前国际上还没有关于 PBBs 和 PBDEs 的沉积物质量标准限值,因此这两类化合物主要与最近的国际报道值相比,结果显示沉积物中 PBBs 和 PBDEs 的污染水平(\sum PBBs $0.47 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dw}$, \sum PBDEs $1.78 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dw}$)大致与国际上报道较清洁的淡水沉积物中的含量(\sum PBBs $0.02 \sim 0.33 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dw}$, \sum PBDEs $0.06 \sim 3.97 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dw}$)处于同一水平。PCBs 在沉积物中的检出浓度为 $20.57 (\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dw})$,低于 US EPA 的沉积物质量效应阈值(TEL) $34.10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dw}$,可见 PCBs 对于底栖水生生物的生物毒性效应基本可以忽略。因此,就 PBBs, PBDEs 和 PCBs 而言,在所收集的白洋淀区沉积物中的检出浓度相对较低,对底栖生物的风险效应也相对较低。

表 4 表层沉积物中 PBBs, PBDEs 和 PCBs($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dw}^{-1}$)的国际比对

Table 4 Levels of PBBs, PBDEs and PCBs (in $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dw}^{-1}$) among sediments in various localities in other countries

国家(地区)	年份	研究区域	PBBs	PBDEs	PCBs	参考文献
China	2008	Baiyangdian	0.47	1.78	20.57	该研究
Canada ^a	—	11 Midlatitude and Arctic Lakes	—	—	2.4~38.5	[19]
Canada ^b	1999	Lake DV09	—	0.17	2.56	[20]
Canada ^c	2004	Lake Ontario	—	2.8	—	[21]
Chile ^d	2001—2002	4 Chilean lakes	—	—	1.2~64	[22]
Germany ^e	—	Elbe	<0.1	<0.17	—	—
Netherlands ^f	—	Western Scheldt	0.024	0.42	—	[23]
Norway ^g	1999	Lake Øyangen	—	—	6	[24]
Norway ^h	2001	Lake Ellasjøen	—	0.73	46.4	[25]
Norway ⁱ	2006	Ny - Ålesund Lakes	—	0.25 (0.056~0.6)	3.3 (0.18~13)	[18]

国家(地区)	年份	研究区域	PBBs	PBDEs	PCBs	参考文献
Poland ^j	2006	The Sulejowski Reservoir	—	—	2.8 ~ 5.2	[26]
UK ^f	1995—1996	Mersey	0.33	—	—	[27]
USA ^k	2001—2002	Lake Superior	—	0.49—3.14	1.99 ~ 27.48	[28]
USA ^l	2002	Lake Michigan	—	1.67—3.97	18.3 ~ 41.7	
USA ^l	2002	Lake Huron	—	1.02—1.87	7.8 ~ 18.7	[29]
USA ^m	2003	Lake Erie	0.04	1.1	—	[30]
USA ^m	2004	Lake Michigan	0.05	2.6	—	

注^a: 90 PCB congeners; ^b: PBDE: not available; PCB1, 3, 4/10, 7, 6, 8/5, 19, 18, 17, 24/27, 16/32, 26, 25, 31, 28, 33, 22, 45, 46, 52, 49, 47, 48, 44, 42, 41/71, 64, 40, 74, 70/76, 66, 95, 56/60, 91, 84/89, 101, 99, 83, 97, 87, 85, 136, 110, 82, 151, 144/135, 149, 118, 134, 114, 131, 146, 153, 132, 105, 141, 130/176, 179, 137, 138, 158, 178/129, 175, 187, 183, 128, 185, 174, 177, 171, 156, 201/157, 172/197, 180, 193, 191, 200, 170, 190, 198, 199, 196/203, 189, 208, 195, 207, 194, 205, 206, and 209; ^c: PBDE28, 47, 49, 99, 100, 116, 153, 154, 181, 183, 196, 197, 198, 201, 203, 204, 206, 207, 208, and 209; ^d: PCB18, 22, 28, 31, 41, 44, 49, 52, 54, 56, 60, 64, 70, 74, 87, 90, 95, 99, 101, 104, 110, 114, 118, 123, 132, 141, 149, 151, 153, 155, 156, 157, 158, 167, 170, 174, 180, 187, 188, 189, 194, 199, and 203; ^e: Decabromobiphenyl; tetrabromodiphenyl ether; ^f: Hexabromobiphenyl; tetrabromodiphenyl ether; ^g: PCB101, 105, 118, 138, 153, 156, and 180; ^h: PCB28, 52, 99, 101, 105, 118, 126, 128, 138, 149, 153, 156, 169, 170, 180, 183, 187, and 194; PBDE 28, 47, 71, 77, 99, 100, 138, 153, 154, and 183; ⁱ: PBDE3, 7, 15, 17, 28, 47, 49, 66, 71, 85, 100, 119, 138, and 154; PCB 18, 28, 37, 44, 49, 52, 70, 74, 77, 101, 114, 119, 126, 153, and 167; ^j: PCB28, 52, 101, 118, 138, 153, and 180; ^k: PBDE28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154, and 183; PCB8, 18, 28, 44, 52, 66, 77, 101, 105, 118, 126, 128, 137, 153, 170, 180, 187, 195 and 206; ^l: PBDE28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154, and 183; PCB1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 16, 18, 19, 22, 25, 28, 52, 44, 56, 66, 67, 71, 74, 82, 87, 99, 110, 138, 146, 147, 153, 173, 174, 177, 179, 187, 180, 194, 195, 199, 203, and 206; ^m: PBDE17, 28, 47, 49, 66, 71, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 190, 206, 207, and 208; PBB153

5 结语

PBBs, PBDEs 和 PCBs 在白洋淀区所采集的沉积物中的检出浓度相对较低, 对底栖生物的潜在风险效应也相对较低。

参考文献

- [1] 侯思琰, 李娜, 张彤. 白洋淀及入淀河流限制排污总量研究[J]. 海河水利, 2009, 2: 16—19
- [2] 马静, 张素珍, 王玉冲. 梁韵白洋淀生态承载力研究[J]. 南水北调与水利科技, 2008, 6(5): 94—97
- [3] 尹澄清, 邵霞, 王星. 白洋淀水陆交错带土壤对磷氮截留容量的初步研究[J]. 生态学杂志, 1999, 18(5): 7—11
- [4] 马寨璞, 赵建华, 康现江, 等. 白洋淀水循环特点及其对生态环境的影响[J]. 海洋与湖沼, 2007, 38: 405—410
- [5] Yan W, Zhang S, Chen X, et al. Nitrogen export by runoff from agricultural plots in two basins in China[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2005, 71: 121—129
- [6] 万晓红, 周怀东, 刘玲花, 等. 白洋淀湖泊湿地中氮素分布的初步研究[J]. 水土保持学报, 2008, 22: 166—169
- [7] 杨卓, 王殿武, 李贵宝, 等. 白洋淀底泥重金属污染现状调查及评价研究[J]. 河北农业大学学报, 2005, 28: 20—26
- [8] 李经纬, 杨路华, 夏辉, 等. 白洋淀底泥重金属污染地积累指数法评价[J]. 人民黄河, 2007, 29: 59—60
- [9] Chen C, Pickhardt P, Xu M, et al. Mercury and arsenic bioaccu-

mulum and eutrophication in Baiyangdian Lake, China [J].

Water Air Soil Pollut, 2008, 190: 115—127

- [10] 李凤超, 辛丽君, 曹卫荣, 等. 有机氯污染物在白洋淀 PFU 微型生物群落的富集[J]. 四川动物, 2008, 27(5): 800—801
- [11] US Environmental Protection Agency (US EPA). Method 3630C—Silica Gel Cleanup, SW—846 Manual (Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods), 3rd Ed, 1996[S]. http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/3_series.htm
- [12] U. S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US ATSDR). Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBBs and PBDEs), Atlanta, GA, 2004 [S]. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp68.html>
- [13] Danish EPA (Danish Environmental Protection Agency). Brominated flame retardants: Substance flow analysis and assessment of alternatives, June 1999 [S]. Available at www.mst.dk/udgiv/Publications/1999/87-7909-416-3/html/default_eng.htm
- [14] The Basel Action Network, The Silicon Valley Toxics Coalition, Toxics Link India, SCOPE (Pakistan), Greenpeace, China. Exporting harm: The high-tech trashing of Asia, Seattle, WA, and San Jose, CA; February 25th, 2002 [M]
- [15] World Health Organization (WHO). Environmental health criteria 152. Polybrominated biphenyls. International Program on Chemical Safety, WHO, Geneva, Switzerland; 1994 [S]. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc152.htm>

- [16] Zhao G, Wang Z, Dong M, et al. PBBs, PBDEs, and PCBs levels in hair of residents around e-waste disassembly sites in Zhejiang Province, China, and their potential sources [J]. *Sci Total Environ*, 2008, 397:46-57
- [17] Li X, Huang J, Fang L, et al. Photodegradation of 2,2',4,4'-tetrabromo diphenyl ether in nonionic surfactant solutions [J]. *Chemosphere*, 2008, 73:1594-1601
- [18] Jiao L, Zheng G, Minh T, et al. Persistent toxic substances in remote lake and coastal sediments from Svalbard, Norwegian Arctic: Levels, sources and fluxes [J]. *Environ Pollut*, 2009, 157:1342-1351
- [19] Muir D, Omelchenko A, Grift N, et al. Spatial Trends and Historical Deposition of Polychlorinated biphenyls in Canadian mid-latitude and Arctic lake sediments [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30:3609-3617
- [20] Stern G, Braekevelt E, Helm P, et al. Modern and historical fluxes of halogenated organic contaminants to a lake in the Canadian arctic, as determined from annually laminated sediment cores [J]. *Sci Total Environ*, 2005, 342:223-243
- [21] Qiu X, Marvin C, Hites R. Dechlorane plus and other flame retardants in a sediment core from Lake Ontario [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41:6009-6014
- [22] Pozo K, Urrutia R, Barra R, et al. Records of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments of four remote Chilean Andean Lakes [J]. *Chemosphere*, 2007, 66:1911-1921
- [23] De Boer J, de Boer K, Boon J. Chapter 4 - Polybrominated biphenyls and diphenylethers. The handbook of environmental chemistry Vol. 3 Part K New types of persistent halogenated compounds [M]. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000
- [24] Skotvold T, Wartena E, Christensen G, et al. Organochlorine contaminants in biota and sediment from lakes on Bear Island [M]. *Akvaplan - niva*, 1999
- [25] Evensen A, Christensen G, Carroll J, et al. Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjoen, Bjornoya, Norwegian Arctic [J]. *Environ Pollut*, 2007, 146:196-205
- [26] Waszak I, Dabrowska H. Persistent organic pollutants in two fish species of Percidae and sediment from the Sulejowski Reservoir in central Poland [J]. *Chemosphere*, 2009, 75:1135-1143
- [27] Allchin C, Law R, Morris S. Polybrominated diphenylethers (PBDEs) in sediments and biota downstream of potential sources in the UK [J]. *Environ Pollut*, 1999, 105:197-207
- [28] Song W, Ford J, Li A, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 1. Lake Superior [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38:3286-3293
- [29] Song W, Li A, Ford J, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 2. Lakes Michigan and Huron [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39:3474-3479
- [30] Zhu L, Hites R. Brominated flame retardants in sediment cores from Lakes Michigan and Erie [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39:3488-3494

PHAHs in surface sediments from the Baiyangdian Lake and their potential risk

Zhao Gaofeng¹, Zhou Huaidong¹, Fu Yuqin²,
Zhao Yueqian², Jiang Jinjie², Cai Weiwei²,
Lu Xiaohong², Yang Xiaoman²

(1. Department of Water Environment, China Institute of Water Resources and Hydro-power Research, Beijing 100038, China; 2. Yantai Institute of Coastal Zone Research for Sustainable Development, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China)

[Abstract] 45 surface sediment samples (at the top 0~5 cm layer) were collected from the Baiyangdian Lake. The contents of 22 PBB congeners, 8 PBDE congeners, and 28 PCB congeners in sediments were measured using Varian CP3800/300 GC-MS/MS technique. The measured level shows that PCBs have the highest concentrations in the sediment samples among the three PHAH subfamilies, with Geometric Mean 20.57 ng·g⁻¹·dw. PCB28, 52, 66, 138, 156 and 170 are the most predominant PCB congeners. The levels of PBBs and PBDEs are lower than those of PCBs in the sediment samples, with a concentration of 0.47 and 1.78 ng·g⁻¹·dw,

respectively. PBDE28 and 47 are the most predominant PBDE congeners, with their concentration accounting for 16 % and 21 % of the total PBDEs concentration observed in the sample, respectively. The PHAHs levels monitored in the present study were compared to those reported recently for districts located in other countries. The concentrations of PHAHs in the sediment samples were in the same order of magnitude of those reported on background levels in remote lakes sediment in these European and American countries, which shows toxic biological effects on aquatic biota and potential risk are negligible due to PHAHs contamination in sediments.

[**Key words**] Baiyangdian; sediment; PBBs; PBDEs; PCBs

(上接 40 页)

Study of the ecosystems degradation and its driving mechanism based on ecohydrological process evolution in Baiyangdian Lake Basin

Wang Liming, Zhu Xiaochun, Han Donghui

(The Haihe River Water Conservancy Committee MWR, Tianjin 300170, China)

[**Abstract**] The Baiyangdian Lake is the largest freshwater lake and an important aquatic ecological function region in north China. Under the natural and artificial influences, its ecosystems has being obviously degraded. This paper discussed the ecosystem degradation and its driving mechanism based on the evolution of the ecohydrological process in the Baiyangdian Lake basin. The climate aridity is the natural background of the ecosystem degradation, but upstream water interception, hydraulic engineering and the utilization of water resources are the inducing factors to accelerate the wetland degradation. Finally comprehensively considering the present state of ecosystem degradation and its driving mechanisms, measures and proposals are put forward to protect the Baiyangdian Lake from the perspective of ecohydrology.

[**Key words**] the Baiyangdian Lake; ecohydrology; ecoenvironment degradation; driving mechanism