

不同水源灌溉的农田表层土壤中多氯联苯和多溴联苯醚的浓度分布特征*

韩善龙¹ 王宝盛^{2**} 阮挺² 王亚韡² 傅建捷² 胡敬田¹ 江桂斌²

(1. 山东大学环境研究院, 济南, 250100;

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘要 本工作主要关注北京郊区污水河、地下水及混合水源灌溉的3块农田的表层土壤中, 26种多氯联苯(PCBs)和14种多溴联苯醚(PBDEs)的浓度分布特征, 并对目标污染物各单体浓度之间的相关性进行了统计学分析。结果显示, 所有供试表层土壤样品中共检出26种PCBs (Σ_{26} PCBs), 浓度水平范围为130— 1.93×10^3 ng·kg⁻¹干重。检出的PCBs种类包括12种共平面多氯联苯异构体(15.6—433 ng·kg⁻¹干重), 6种指示型多氯联苯异构体(50.7—452 ng·kg⁻¹干重)和其它8种多氯联苯同系物(52.1— 1.15×10^3 ng·kg⁻¹干重)。同时还检出14种多溴联苯醚同系物(Σ_{14} PBDEs), 浓度水平范围为1.81—14.4 μg·kg⁻¹干重, 其中十溴联苯醚(BDE-209)为最主要的组分, 约占总组分94%以上。污水河河水和地下水混合灌溉的农田中PCBs和PBDEs的浓度大于地下水灌溉农田中的含量。此外, 在所有样品中发现高氯代的多氯联苯同系物(氯原子数≥4)浓度之间存在显著的相关性, 可能与灌溉水源和土壤对高氯代联苯的强保留等因素有关。

关键词 多氯联苯, 多溴联苯醚, 农田土壤, 环境行为, 污水灌溉。

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)因为在环境中具有持久难降解, 长距离迁移转化, 通过食物链在生物体内累积, 低剂量长期暴露表现致毒性等特点日益受到广泛的关注。多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)和多溴联苯醚(polybrominated biphenyl ethers, PBDEs)具有相似的化学结构, 是环境中普遍存在的POPs物质, 即使在偏远的南极、北极和我国青藏地区都有检出^[1-3]。

大气传输通常是POPs物质在全球各种环境介质中迁移转化的主要途径之一, 除此之外, 土壤也是其在环境中迁移转化的重要载体。环境中的POPs可以通过大气的干湿沉降, 不同水源的灌溉及不合理的土地开发利用等途径进入土壤中富集, 而后迁移到土壤环境中的各种生物体内, 通过食物链进一步累积放大, 最终会加剧对人类健康潜在的暴露风险。因此, 土壤中POPs的归趋行为研究具有重要的意义。

POPs在农田土壤中的来源通常是通过大气的沉降, 生物固体污染物或灌溉水源等途径迁移到农田土壤环境^[4,5]。Guo等^[6]在城市污水处理厂处理后污水及污泥中检测到PCBs和PBDEs的存在, 并且还发现使用处理后再生水的喷灌地有可能成为大气中PBDEs的潜在污染源, 进而污染周边环境介质。目前关于农田土壤中PCBs和PBDEs的研究报道大多关注使用生物固体和污泥对农田修整后的影响^[7,8], 而国内对于污水灌溉的农田土壤中POPs污染物的环境归趋行为的研究还很缺乏。Wang等的研究发现北京通州污灌区农田土壤会受到污水河河水中PCBs和PBDEs的污染^[9]。

本工作旨在选取北京郊区污水河、地下水及混合水源灌溉的3块农田内表层土壤, 详细研究不同水源灌溉的农田土壤中26种多氯联苯和14种多溴联苯醚的污染物含量水平、来源和归趋行为, 有助于完善和评价该污灌区农田内表层土壤中PCBs和PBDEs的污染现状, 同时为PCBs和PBDEs可能带来的环境风险评估、预警提供数据支持。

1 实验部分

1.1 样品采集

通州区位于北京市东南部, 属大陆性季风气候区, 受冬、夏季风影响。土壤肥沃, 该地区冬季主要种

2012年2月26日收稿。

* 国家自然科学基金(21007085); 国家“863”计划课题(2010AA065102)资助项目。

** 通讯联系人, Tel: 010-62849129; E-mail: bswang@rcees.ac.cn

植小麦和大麦,夏季主要种植玉米或者其它经济类农作物。凉水河流经该地区,水体由地表水和高碑店污水处理厂再生废水组成(图 1)。A 点、B 点样品分别采于 2008 年 7 月,C 点采于 2008 年 11 月,所有农田均为麦田且都使用淹水灌溉进行浇灌。农田 A 离河道较远,利用与河道相通的沟渠和地下水混合灌溉,沿着浇灌水流的方向线上取 5 个样品点 A1、A2、A3、A4、A5;农田 B 属于地下水灌溉,沿着农田中间线取 4 个样品点 B1、B2、B3、B4;农田 C 靠近凉水河,直接利用污水河水进行灌溉,沿水流方向取 4 个样品点 C1、C2、C3 和 C4。所有土壤样品均取表层土壤(0—20 cm),采样点的详细分布见图 1,每个点相隔 10—20 m,每个样品由 5 m²内随机采集 5 份表层土壤混合组成。新鲜土壤样品用铝箔包覆后放入聚乙烯密封袋避光低温保存,运回实验室置于 -20 ℃ 冰箱中冷藏保存直至处理。

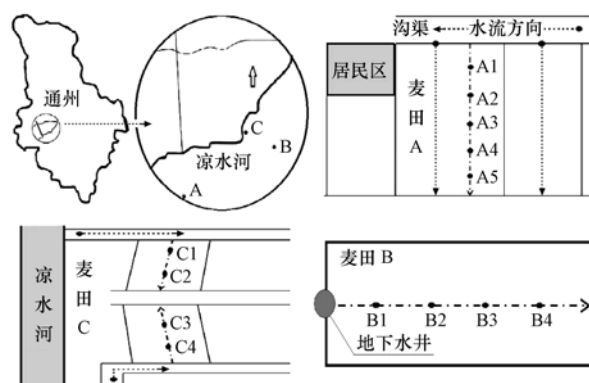


图 1 采样点分布图

Fig. 1 Location of sampling sites in the investigated area

1.2 样品分析

多氯联苯的替代内标(68A-LCS)具体包括¹³C₁₂-PCB-1、3、4、15、19、37、54、81、77、104、105、114、126、155、156、157、169、188、189、202、205、206、208 和¹³C₁₂-PCB-209。多溴联苯醚的替代内标(BDE-LCS)包括¹³C₁₂标记的 BDE-47、99 和¹³C₁₂标记的 BDE-153,¹³C₁₂标记多氯联苯进样内标混合溶液具体包括¹³C₁₂-PCB-9、52、101、138 和¹³C₁₂-PCB-194,多溴联苯醚的进样内标是¹³C₁₂-PCB-138(PCBs 和 PBDEs 的进样内标;68A-IS)。以上内标(纯度是≥98%,同位素纯度≥99%)均购自于加拿大 Wellington 实验室。

实验所用的有机溶剂均为农残级。正己烷、二氯甲烷、甲苯和丙酮购于 Fisher(Fair Lawn, NJ, USA)公司,壬烷购于 Sigma(St. Louis, USA)公司。优级纯浓硫酸、优级纯浓盐酸、优级纯氢氧化钠均购于北京化工厂。超纯水为去离子水经超纯水发生器(Millipore, Billerica, MA)纯化制得。铜粉(200 目)购自于国药集团化学试剂有限公司,使用前用 20% 盐酸活化,先后用纯水、丙酮、正己烷清洗。优级纯无水硫酸钠购于天津津科精细化工研究所,使用前在马弗炉中 660 ℃ 活化 6 h;硅胶和弗罗里土分别购于 Merck(silica gel 60, Darmstadt, Germany)和 Riedel-deHaën(60—100 目, St. Louis, USA)公司,使用前均在马弗炉中 550 ℃ 活化 12 h。酸性硅胶的配制:将 40 g 浓硫酸逐滴加入 100 g 的活化硅胶并振荡均匀;碱性硅胶的配制:将 30 g 氢氧化钠溶液(1.2 g 氢氧化钠溶于 30 g 超纯水中)逐滴加入 100 g 活化硅胶并振荡均匀。所有填料均置于干燥器中密闭保存备用。

主要分析仪器:旋转蒸发仪,购自于德国 Heidolph 公司;气相色谱仪为 Agilent 6890N(Wilmington, USA)与 Autospec Ultima 高分辨质谱仪(Waters Micromass, UK)联用,配置 CTC PAL 自动进样器;气相色谱-三重四级杆质谱联用仪(Agilent 6890N-5973MSD, Wilmington, USA)。

土壤样品经过冷干机干燥后,研磨粉碎并过筛(80 目)。萃取前称取土壤样品 5.0 g,加入 PCBs 和 PBDEs 的¹³C 标记替代内标 EPA 68A-LCS 和 BDE-LCS 各 10 μL(浓度为 100 ng·mL⁻¹),与无水硫酸钠混匀后置于萃取池中,使用加速溶剂萃取仪(ASE300, Dionex)进行样品提取。

加速溶剂萃取条件为:萃取溶剂:正己烷:二氯甲烷(1:1, V/V);萃取温度:150 ℃;系统压力:10.3 MPa(1500 psi);加热时间:7 min;静态时间:8 min;循环 3 次,冲洗体积为 60%;吹扫时间 120 s。结束后,萃取溶剂中加入活化铜粉去除硫干扰物,并通过 5 g 无水硫酸钠小柱过滤固体物质。滤液经旋转蒸发浓缩至约 2 mL,用复合硅胶柱行进一步净化,从下到上依次填充 1 g 中性硅胶、4 g 碱性硅胶

(1.2%, W/W)、1 g 中性硅胶、8 g 酸性硅胶(30%, W/W)、2 g 中性硅胶和 4 g 无水硫酸钠. 样品加入前用 80 mL 正己烷预淋洗复合硅胶柱. 将浓缩后的样品溶液完全转移到复合硅胶柱后, 用 100 mL 正己烷进行洗脱, 洗脱液旋蒸浓缩至约 2 mL, 然后氮吹浓缩至 20 μL , 转溶剂为壬烷并转移至进样小瓶. 仪器分析前加入 ^{13}C 标记的 PCBs 和 PBDEs 进样内标(1668A-IS) 5 μL (浓度为 200 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$), 涡轮振荡混匀.

采用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱(HRGC/HRMS)联用方法分析测定 PCBs 和 PBDEs (BDE-209 除外)^[10,11]. 质谱的电离方式为电子轰击(EI), 电子能量为 35 eV; 采集方式为电压选择离子检测模式(VSIR), 载气(He)流速为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 分辨率 ≥ 10000 , 无分流进样, 进样量为 1 μL .

PCBs 分析条件: 质谱离子源温度为 270 $^{\circ}\text{C}$, 色谱柱为 DB-5MS(J&W Scientific, 0.25 mm i. d. $\times$ 0.25 μm film), 柱长 60 m. 气相色谱柱升温程序: 初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 3 min, 以 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速度升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 升温速度为 2.5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 3 min, 最后以升温速度为 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 330 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 13 min.

PBDEs 分析条件: 质谱离子源温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 色谱柱为 DB-5MS(J&W Scientific, 0.10 mm i. d. $\times$ 0.25 μm film), 柱长 30 m. 气相色谱柱程序升温: 初始温度 90 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 2 min, 以 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 210 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 1 min, 升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 275 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 10 min, 最后以升温速度为 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 330 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 10 min.

BDE-209 分析条件: 使用气相色谱-三重四级杆质谱联用方法, 电离方式为电子轰击(EI), 脉冲无分流进样, 进样体积为 1 μL . 色谱柱为 DB-5MS(J&W Scientific, 0.10 mm i. d. $\times$ 0.25 μm), 柱长 15 m. 进样参数: 接口温度为 300 $^{\circ}\text{C}$, 柱头压力 10.3 KPa (15.8 psi), 保持 18 min. 净化流速 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 保持 2 min, 高纯氦气作为载气, 恒流流速为 1.8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 气相色谱柱程序升温: 初始温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min; 以 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 9 min.

1.3 质量保证与质量控制(QA/QC)

PCBs 和 PBDEs 的定量采用 ^{13}C 同位素稀释内标法, 方法的检出限(LOD)以 3 倍的信噪比(S/N)估测. PCBs 检出限在 0.1—5.7 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, $^{13}\text{C}_{12}$ 标记多氯联苯的平均回收率在 30%—117% 之间, 符合 US EPA 1668A 标准对样品回收率的要求; PBDEs 的检出限在 0.1—2.8 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, $^{13}\text{C}_{12}$ 标记多溴联苯醚的平均回收率在 69%—118% 之间, 符合 US EPA 1614 标准的要求. 样品分析过程中每批 7 个样品中加入 1 个实验空白(5 g 无水硫酸钠)用于检测前处理过程中可能引入的污染. 空白样品中 PCB-28(平均浓度 2.87 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和 BDE-209(平均浓度 77.2 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$) 是主要背景干扰物, 但其浓度均小于实际样品中相应单体浓度的 5%, 因此样品分析结果未作空白校正. 各目标污染物都使用土壤的干重进行校正.

2 结果与讨论

2.1 PCBs 和 PBDEs 含量水平

从所有的农田表层土壤中共检出 26 种 PCBs 同族体, 包括 12 种共平面多氯联苯异构体(PCB-77、81、105、114、118、123、126、156、157、167、169、189)、6 种指示型多氯联苯异构体(PCB-28、52、101、138、153、180) 和 8 种其它多氯联苯同系物(PCB-3、11、15、19、202、205、208、209); 同时还检出 14 种多溴联苯醚同系物(BDE-17、28、47、66、71、85、99、100、138、153、154、183、190、209). 各土壤样品中 12 种共平面 PCBs、6 种指示型 PCBs、8 种其它 PCBs、 $\sum_{26}\text{PCBs}$ 、 $\sum_{13}\text{PBDE}$ 、BDE-209 $\sum_{14}\text{PBDEs}$ 浓度分布如表 1 所示.

污水灌溉的农田 C 土壤中 $\sum_{26}\text{PCBs}$ 的平均浓度水平为 1.67 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (1.45—1.93 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 显著大于地下水灌溉农田 B(146—415 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值: 308 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和混合灌溉农田 A(130—497 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值: 353 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的土壤中 PCBs 浓度水平. 农田 C 土壤中 $\sum_{26}\text{PCBs}$ 的浓度与杨永建等报道的我国鞍山开发区(1.85 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、东台(1.99 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、天津的大港(1.23 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、汉沽(1.71 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、塘沽(2.27 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、东丽(1.35 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 农田土壤中多氯联苯(二氯代多氯联苯至十氯代多氯联苯浓度)总浓度水平相当, 但远低于垃圾拆解地平均浓度水平(246 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[12]. 农田 A 点和 B 点多氯联苯的浓度差异不大, 并略低于文献报道的作为对照的千山(480 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和蓟县(407 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$) 农田土壤

中 PCBs 浓度^[12]. A 点和 B 点土壤中多氯联苯的低浓度说明地下水灌溉方式带入的土壤 PCBs 污染程度较轻;而 C 点土壤中多氯联苯的高浓度则推测污水河直接灌溉可能是该农田污染源之一.

表 1 土壤中共平面 PCBs、指示型 PCBs、其它 PCBs、 Σ_{26} PCBs、 Σ_{13} PBDEs、BDE-209 和 Σ_{14} PBDEs 浓度分布

Table 1 Concentrations of dioxin-like PCBs, indicator PCBs, other PCBs, Σ_{26} PCBs, Σ_{13} PBDEs, BDE-209 and Σ_{14} PBDEs in soils

	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
12 种共平面 PCBs /(ng·kg ⁻¹)	29.8	34.7	53.8	46.3	15.6	31.0	26.0	19.9	26.1	205	226	247	433
6 种指示型 PCBs /(ng·kg ⁻¹)	111	152	290	270	62.6	216	140	50.7	175	452	337	434	441
8 种其它 PCBs /(ng·kg ⁻¹)	160	155	153	181	52.1	168	153	76.9	151	1.15×10^3	886	790	1.06×10^3
Σ_{26} PCBs /(ng·kg ⁻¹)	301	342	497	497	130	415	319	146	352	1.81×10^3	1.45×10^3	1.47×10^3	1.93×10^3
BDE-209 /(μg·kg ⁻¹)	5.15	4.57	14.2	13.6	2.99	5.79	2.13	4.47	1.85	3.11	2.05	1.75	3.74
Σ_{13} PBDEs /(ng·kg ⁻¹)	190	124	166	285	138	62.6	66.1	72.0	49.8	76.0	61.8	64.3	62.6
Σ_{14} PBDEs /(μg·kg ⁻¹)	5.34	4.69	14.4	13.9	3.13	5.85	2.19	4.54	1.90	3.19	2.11	1.81	3.80

农田 A、B、C 土壤中 Σ_{14} PBDE 的平均浓度水平分别为 $8.29 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $3.62 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $2.73 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 所有样品中除 BDE-209 以外的多溴联苯醚(Σ_{13} PBDEs)浓度含量范围为 $49.8—285 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$, 低于英国塔兰托河泛滥后蔬菜农田内表层土壤中 Σ_7 PBDEs(BDE-28、47、99、100、153、154 和 BDE-183)浓度水平($210—3.23 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[13]. BDE-209 是所有土壤样品中 Σ_{14} PBDEs 主要的单体组分, 浓度水平范围为 $1.75—14.2 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 其中, 在同时期采集的 A、B 农田样品中, 污水河水混合灌溉的农田 A 内 BDE-209 的浓度水平最高($2.99—14.2 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值: $8.11 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), 远大于地下水灌溉的 B 点($1.85—5.79 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值: $3.56 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), 且都占 Σ_{14} PBDEs 总浓度的 94% 以上. 同时, 文献中报道的凉水河水体(W2)中 BDE-209 的含量平均水平为 $2.66 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 占 Σ_{14} PBDEs 的 85% 以上^[9], 推测凉水河可能为该地区农田土壤中 PBDEs 污染源之一. 十溴联苯醚是我国生产量和使用量最大的溴代阻燃剂工业产品的主要组成, 在环境中可以降解成毒性更大的四溴和五溴联苯醚, 如 BDE-47、99、100 等^[14], 其对农田土壤环境的污染水平、迁移转化规律同样值得进一步研究和关注.

2.2 PCBs 和 PBDEs 分布特征

比较农田各采样点目标污染物的浓度分布(表 1). 污灌农田 C 中, 位于浇灌入水口较近的 C1 和 C4 点, Σ_{26} PCBs 的污染水平都较 C2 和 C3 高, 在同系物组成比例上, 高氯代(大于 5 个氯原子)的联苯同系物贡献较大, 尤其是十氯联苯同系物贡献最大(40%—50%). 然而, 其灌溉水源(凉水河水)中 PCBs 同系物组成与此不同, 河水(W2)样品中低氯代联苯同系物(1—3 个氯原子)的贡献较大(图 2)^[9]. 引起上述差异性的可能原因是高氯代联苯具有更低的挥发性和更高脂溶性而易吸附于表层土壤中; Wang 等的研究也发现低氯代联苯易渗透到表层土壤以下的土壤^[9], 也易于挥发到空气中, 迁移到更远的区域^[15,16]. 混合灌溉的农田 A 内也发现位于中间的 A3 点和 A4 点总 PCBs 浓度水平较 A1、A2 和 A5 点高; 然而与 C 点不同的是低氯代(1—3 个氯原子)联苯同系物贡献较大(35%—62%). 地下水灌溉的农田 B 内 Σ_{26} PCBs 随浇灌水流动方向变化则没有明显的趋势. 除 B3 外, 其它采样点多溴联苯醚同系物组成分布较一致(图 3). 在农田 C 内 Σ_{14} PBDEs 总浓度含量分布变化趋势与 Σ_{26} PCBs 分布变化趋势相似; 位于农田 A 内中间位置的 A3、A4 点 Σ_{14} PBDE 浓度水平也较 A1、A2 和 A5 点高, 这与 Σ_{26} PCBs 在农田 A 内变化趋势也相似; 而农田 B 内 Σ_{14} PBDEs 与 Σ_{26} PCBs 分布变化趋势不同且无明显规律, 农田种植活动、管理和灌溉方式等不同也会造成农田内浓度的差异性分布.

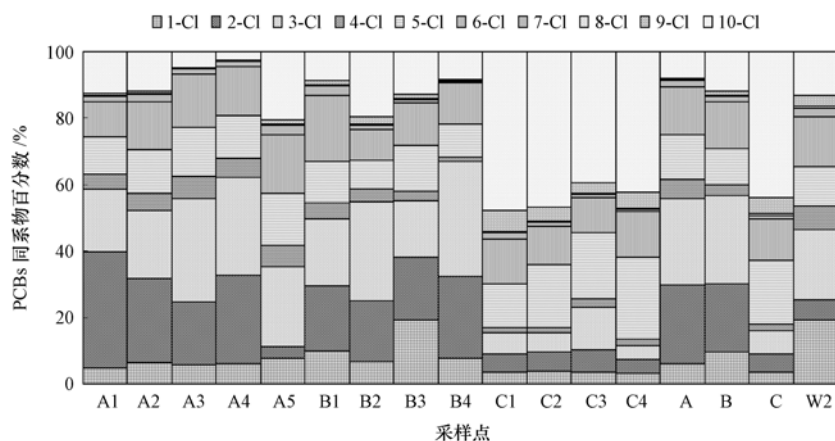


图2 农田 A (A1—A5)、B (B1—B4) 和 C (C1—C4) 表层土壤和污水 (W2)^[9] 中 PCBs 同系物平均组成图

Fig.2 Composition profiles of PCBs congeners in surface soil in sampling site A (A1—A5), B (B1—B4), C (C1—C4) and wastewater (W2)^[9]

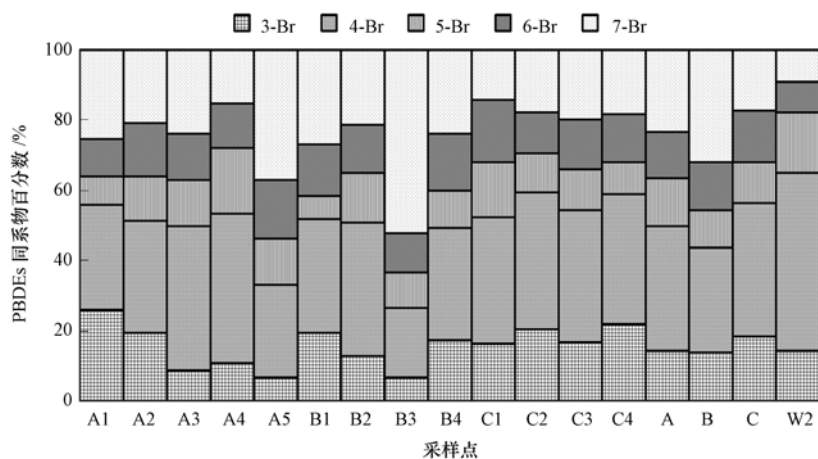


图3 各样品点表层土壤和污水 (W2)^[9] 中 PBDEs (除 BDE-209) 同系物组成图和各农田 A (A1—A5)、B (B1—B4) 和 C (C1—C4) 同系物平均组成图

Fig.3 Composition profiles for PBDE congeners (tri-hepta, excl. BDE-209) in surface soil among sampling site A (A1—A5), B (B1—B4), C (C1—C4) and contaminated river water sample (W2)^[9]

污水河、地下水及混合水源灌溉的 3 块农田内表层土壤中 PBDEs 浓度分布趋势如图 4 所示,与 PCBs 的浓度分布趋势 (图 5) 不同,可能由于 PBDEs 具有比 PCBs 更差的稳定性,特别是 BDE-209,光照^[17]和厌氧条件^[18]下容易降解,这也解释了 BDE-209 分布趋势与 PCBs 的不同. 污灌区 C 点土壤中 Σ_{14} PBDEs 的浓度水平并未明显高于其它水源灌溉的农田土壤, Wang 等对该研究区域土壤样品中 PBDE 浓度的时间分布趋势进行了研究,发现不同季节土壤中 PBDEs 浓度存在较大差异. 因此, C 点土样采集的时间与 A 点和 B 点不同是造成上述现象的原因之一^[9], 此外,该地区的大气干湿沉降、污泥施用、农业种植活动、大型建筑施工和焚烧都有可能造成 PBDEs 浓度的较大差异,推测该地区还存在 PBDEs 其它点源.

2.3 农田内 PCBs 和 PBDEs 同系物含量的相关性分析

对 3 个农田采集的土壤样品中 PCBs 和 PBDEs 同系物的含量水平进行相关性分析,如表 2 所示, Σ_{13} PBDEs (除 BDE-209)、BDE-209 与各类多氯联苯单体间没有显著的相关性 ($P > 0.05$),且各农田内表层土壤中 PBDEs 各同类物浓度之间也没有发现较规律的趋势,推测该地区可能存在 PBDEs 的其它污染源 (工业、建筑业、大气干湿沉降等),有待于进一步的分析研究; Σ_{26} PCBs、共平面 PCBs、指示型

PCBs 和其它 PCBs 之间均存在显著正相关($P < 0.01$), 相关系数(r) 范围为 0.885 至 0.984(表 2), Jiang 等^[19] 人研究发现, 上海市郊区土壤中检测到的 7 个指示型多氯联苯(PCB-28、52、101/90、118、138、153 和 PCB-180) 总浓度与总 PCB 显著相关($r = 0.789, P < 0.001$); 本研究中 PCBs 高氯代联苯同系物(四氯到十氯)之间也呈现正相关关系($P < 0.05$), 相关系数(r) 范围为 0.577 至 0.962(表 3), 有研究报道表层土壤中六氯代联苯同系物与四氯、五氯、十氯具有明显的相关性(相关系数 r 分别为 0.689、0.689 和 0.990, $P < 0.01$), 土壤中不同氯化的联苯之间良好的相关性表明它们拥有相同的源和类似的演变过程^[19]; 因此, 说明该地区农田土壤中高氯代(四氯到十氯)联苯同族体来源稳定, 具有明显相似的迁移、转化模式, 而 PBDEs 可能存在其它污染来源。一氯代联苯和高氯代的联苯(四氯到九氯)之间呈现明显的正相关性($P < 0.01$), 相关系数(r) 范围为 0.710 至 0.879, 二氯代联苯和三氯代联苯并没有类似相关性。PCBs 同系物含量相关关系说明, 研究区域农田内 PCBs 的环境行为可能会受到农田的灌溉方式和土壤对高氯代联苯有更强的保留等因素的影响。

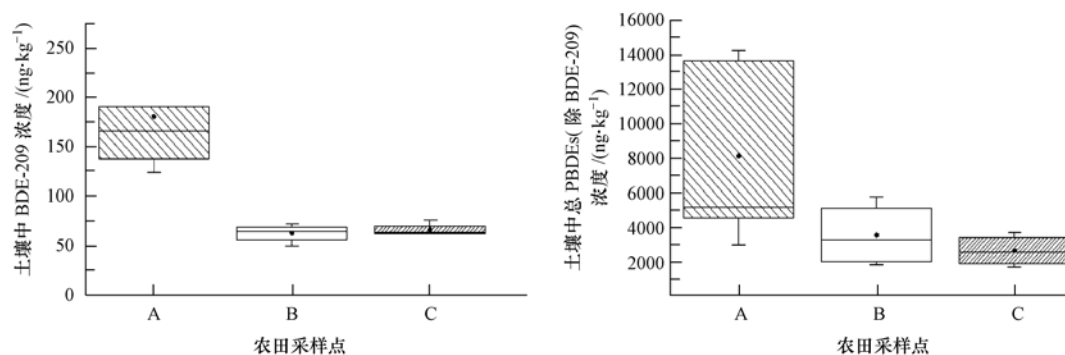


图 4 农田 A、B 和 C 表层土壤样品中 BDE-209 和其它总 PBDEs(除 BDE-209) 浓度分布箱式图
横线分别代表在置信区间为 5%、50% 和 95% 时的浓度值; 箱框上下沿横线分别代表置信区间为 25% 和 75% 条件时的浓度值; 平均浓度值用圆点表示

Fig. 4 Levels of BDE-209 and other PBDEs (excl. BDE-209) in surface soil at different sampling sites

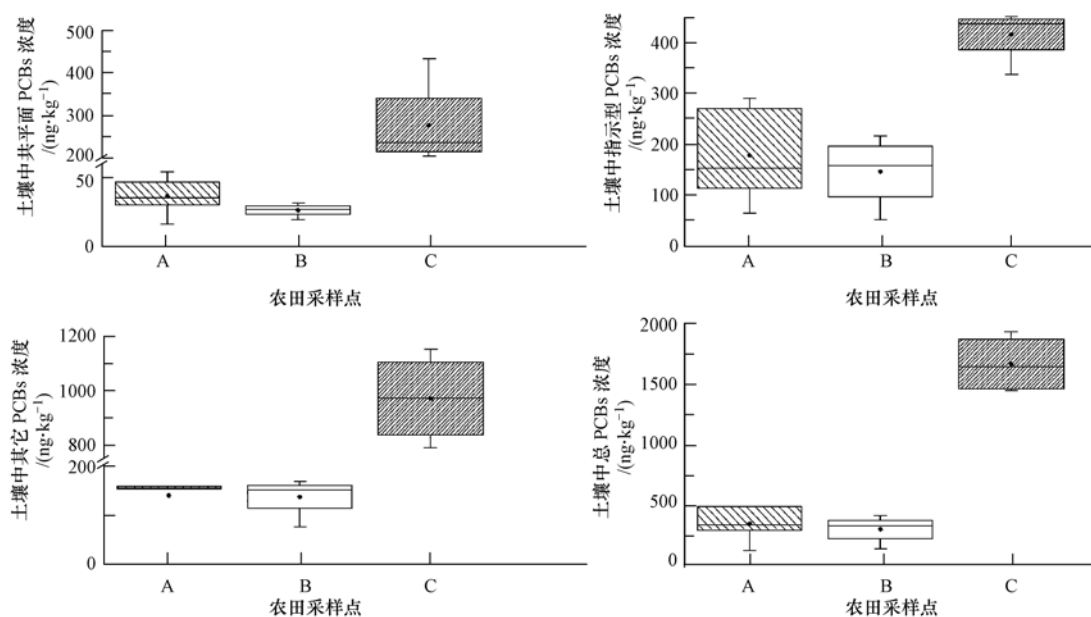


图 5 农田 A、B 和 C 表层土壤样品中 PCBs 浓度分布箱式图

横线分别代表在置信区间为 5%、50% 和 95% 时的浓度值; 箱框上下沿横线分别代表置信区间为 25% 和 75% 条件时的浓度值; 平均浓度值用圆点表示

Fig. 5 Spatial distribution of PCBs in surface soil at different sampling sites

表 2 Σ_{26} PCBs、共平面 PCBs、指示型 PCBs、其它 PCBs、 Σ_{13} PBDEs、BDE-209 之间的含量相关性分析
Table 2 Correlations among Σ_{26} PCBs, dioxin-like PCBs, indicator PCBs, other PCBs, Σ_{13} PBDEs and

	BDE-209 concentrations				
	BDE-209	Σ_{13} PBDEs(除 BDE-209)	Σ_{26} PCBs	共平面 PCBs	指示型 PCBs
Σ_{13} PBDEs(除 BDE-209)	0.654 *				
Σ_{26} PCBs	-0.110	-0.324			
共平面 PCBs	-0.044	-0.220	0.940 **		
指示型 PCBs	-0.126	-0.291	0.984 **	0.923 **	
其它 PCBs	-0.022	-0.176	0.890 **	0.885 **	0.868 **

注: * 表示样品的 0.01 显著性水平下显著相关(双尾 *T* 检验). * 表示样品的 0.05 显著性水平下显著相关(双尾 *T* 检验).

表 3 高氯代联苯(Cl≥4)之间相关性分析

Table 3 The correlation coefficients among higher chlorinated biphenyls (Cl≥4)

PCBs	4-Cl	5-Cl	6-Cl	7-Cl	8-Cl	9-Cl
5-Cl	0.923 **					
6-Cl	0.857 **	0.962 **				
7-Cl	0.863 **	0.901 **	0.956 **			
8-Cl	0.776 **	0.897 **	0.946 **	0.930 **		
9-Cl	0.512	0.580 *	0.666 *	0.762 **	0.731 **	
10-Cl	0.451	0.577 *	0.654 *	0.725 **	0.729 **	0.856 **

注: * 表示样品的 0.01 显著性水平下显著相关(双尾 *T* 检验). * 表示样品的 0.05 显著性水平下显著相关(双尾 *T* 检验).

3 结论

本文利用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱联用方法测定了北京通州不同水源灌溉的农田表层土壤中的多氯联苯和多溴联苯醚的含量水平,分析了农田内这两类 POPs 的分布特征,并研究了同系物浓度之间的相关关系.结果表明,污水灌溉的农田内表层土壤中含有较高含量的 Σ_{26} PCBs 和 Σ_{14} PBDEs.大部分高氯代联苯单体之间具有明显的相关性,可能与土壤介质对高疏水性有机物的高吸附性相关.十溴联苯醚(BDE-209)均为不同农田土壤中的主要多溴联苯醚污染物,而 PBDEs 同系物在不同农田内的分布特征上并没有发现明显的趋势.凉水河河水灌溉和混合灌溉的农田内 PCBs 的浓度水平较地下井水灌溉高,混合灌溉的农田内 PBDEs 的浓度水平也较地下井水灌溉高,说明使用污水灌溉的农田易赋存 PCBs 和 PBDEs,可能具有更高的潜在暴露风险.

参 考 文 献

[1] Borghesi N, Corsolini S, Focardi S. Levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorine pollutants in two species of Antarctic fish (*Chionodraco hamatus* and *Trematomus bernacchii*)[J]. Chemosphere, 2008, 73:155-160

[2] Wang P, Zhang Q H, Wang T, et al. PCBs and PBDEs in environmental samples from King George Island and Ardley Island, Antarctica [J]. RSC Adv, 2012, 2:1350-1355

[3] Wang P, Zhang Q H, Wang Y W, et al. Altitude dependence of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surface soil from Tibetan Plateau, China[J]. Chemosphere, 2009, 76:1498-1504

[4] Chen Y, Wang C X, Wang Z J. Residues and source identification of persistent organic pollutants in farmland soils irrigated by effluents from biological treatment plants[J]. Environ Int, 2005,31:778-783

[5] Alcock R A, Bacon J, Bardget R D, et al. Persistence and fate of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sewage sludge-amended agricultural soils[J]. Environ Pollut, 1996, 93:83-92

[6] Guo L, Zhang B, Ke X, et al. Levels and distributions of polychlorinated biphenyls in sewage sludge of urban wastewater treatment plants [J]. J Environ Sci, 2009, 21:468-473

[7] Sellstrom U, de Wit C A, Lundgren N, et al. Effect of sewage sludge application on concentrations of higher-brominated diphenyl ethers in soils and earthworms[J]. Environ Sci Technol, 2005,39:9064-9070

[8] Armitage J M, Hanson M, Axelman J, et al. Levels and vertical distribution of PCBs in agricultural and natural soils from Sweden[J]. Sci Total Environ, 2006, 371:344-352

- [9] Wang T, Wang Y W, Fu J J, et al. Characteristic accumulation and soil penetration of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in wastewater irrigated farmlands[J]. *Chemosphere*, 2010, 81:1045-1051
- [10] Liu H X, Zhang Q H, Cai Y Q, et al. Separation of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzo-furans in environmental samples using silica gel and florisil fractionation chromatography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 557:314-320
- [11] Wang Y W, Li X M, Li A, et al. Effect of municipal sewage treatment plant effluent on bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the recipient water[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41:6026-6032
- [12] 杨永建,李英明,商红涛,等. 典型区域土壤中 PCB-11 的污染特征[J]. *环境化学*, 2011, 30(10):1764-1768
- [13] Lake I R, Foxall C D, Fernandes A, et al. Effects of river flooding on polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in Cows' milk, soil, and grass[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45 (11):5017-5024
- [14] 王亚韡,蔡亚岐,江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J]. *中国科学(化学)*, 2010, 40:99-123
- [15] Cousins I T, Jones K C. Air-soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK[J]. *Environmental Pollution*, 1998, 201(2):105-118
- [16] Gao J, Luo Y M, Li Q B, et al. Distribution patterns of polychlorinated biphenyls in soils collected from Zhejiang Province, East China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28(1/2): 79-87
- [17] Soderstrom G, Sellstrom U, de Wit C A, et al. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 38:127-132
- [18] Gerecke A C, Hartmann P C, Heeb N V, et al. Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 1078-1083
- [19] Jiang Y F, Wang X T, Zhu K, et al. Polychlorinated biphenyls contamination in urban soil of Shanghai: Level, compositional profiles and source identification[J]. *Chemosphere*, 2011, 83:767-773

Within-field spatial distribution of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in farm soils with different irrigation sources

HAN Shanlong¹ WANG Thanh^{2*} RUAN Ting² WANG Yawei²
FU Jianjie² HU Jingtian¹ JIANG Guibin²

(1. Shandong University, Environment Research Institute, Jinan, 250100, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

ABSTRACT

In this study, we investigated the spatial distribution of 26 polychlorinated biphenyls (PCBs) congeners and 14 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) congeners in three farmland fields with different irrigation practices (irrigated with the reclaimed river water, groundwater and mixed water) at the outskirts of Beijing, and discussed potential relationships between their concentrations and distributions. The total concentrations of the 26 PCB congeners ($\sum_{26} \text{PCBs}$) in surface soil ranged from 130 to $1.93 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dw}$, including dioxin-like PCBs (15.6—433 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dw}$), six indicator congeners (50.7—452 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dw}$), and other eight congeners (52.1— $1.15 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dw}$). Moreover, 14 PBDE congeners were analyzed and the total PBDE concentrations ($\sum_{14} \text{PBDEs}$) were within the range of 1.81—14.4 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dw}$. Decabromodiphenyl ether (BDE-209) was the predominant congener which accounted for > 94% of $\sum_{14} \text{PBDEs}$. PCBs and PBDEs concentrations in the mixed water (river water and groundwater) irrigated farmlands were found to be higher than those in the ground water irrigated farmland. Besides, correlations were found among concentrations of higher chlorinated biphenyls ($\text{Cl} \geq 4$) in all samples, which might be related to the different irrigation practices and stronger adsorption capability of higher chlorinated biphenyls onto soil.

Keywords: polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, farmland soil, environmental behavior, wastewater irrigation.