

氯苯类化合物在珠江水系的西江 (广东段) 水体和水草中的分布现状^{*}

杜青平^{1,2}, 魏泰莉^{2,3}, 李适宇², 贾晓珊²

(1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006

2. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275

3. 中国水产科学研究院珠江水产研究所, 广东 广州 510380)

摘 要: 在 2005 年 5 月和 12 月在珠江水系西江 (广东段) 上 / 中 / 下游 4 个位点采集水样和水草样, 用 GC/ECD 法对水样和水草样中氯苯类化合物 (CBs) 的含量进行了测定分析。结果表明: 在水样和水草样中几乎所有的 CBs 的同系物均被检出。5 月份水样和水草中 CBs 的检出总含量范围在 $115.90 \sim 397.06 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1352.78 \sim 4019.07 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 12 月份水样和水草中氯苯类化合物的检出总含量范围在 $181.87 \sim 696.74 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1355.22 \sim 3927.20 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 水样中 1,4-二氯苯和 1,2,4-三氯苯的含量最高; 水草中 1,4-二氯苯和 1,2-二氯苯, 四氯苯的含量较高。水样含量与其他学者 10 年前的数据相比, 有增高的趋势; 水草对 CBs 有很高的富集系数, 平均富集系数为 0.64 到 3.57。这表明 CBs 将对食物链的其他生物具有潜在威胁。

关键词: 氯苯类化合物; 水样; 水草; 珠江水系西江 (广东段)

中图分类号: X592 R9 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2007) 06-0093-05

珠江是我国七大江河之一, 也是我国水质最好的江河之一。西江是珠江的主干流, 水量占了珠江的 50%^[1]。西江进入广东境内基本达到了 III 类以上的水质, 然而, 近年来珠江三角洲地区的部分河流水质劣于 V 类。一些河床沉积物和珠江口河口湾沉积物中重金属和有机氯农药污染的研究已见诸报道^[2-3], 珠江水体中氯苯类化合物 (chlorobenzenes, CBs) 也有报道检出^[4]。CBs 广泛应用于医药、农药、染料、助剂等领域, 可以合成多种重要的农药、医药和染料^[5-6]。尽管六氯苯等已被停产或限制生产, 这类污染物向环境中的排放将可能越来越少, 但是某些小分子 CBs 仍保留生产和使用, 而且在我国还具有一定的生产规模。如六氯苯用于生产农药五氯酚和五氯酚钠; 四氯苯醌继续在医药、印染行业上应用等; 三氯苯是偶氮染料、盐基性染料、N-2 基邻甲苯胺等主要原料和生产脱油脂溶剂、特种工程塑料的功能性助剂等^[7-8]。珠江三角洲地区是我国化工生产的重要基地, 其受 CBs 污染的情况, 有关 CBs 在水体和水草中分布现状和规律尚未见报道。本文主要对珠江西江 (广东段) 水体和水草中 CBs 污染现状作一初步研究。

1 材料与方法

1.1 试剂和装置

所用试剂均为分析纯, 并经重蒸; 无水硫酸钠使用前在 500°C 马弗炉中干燥 6 h 置于干燥器中待用。

标准样品: 氯苯 (MeCB), 1,2-二氯苯 (1,2-DCB), 1,3-DCB, 1,4-DCB, 六氯苯 (HCB) 为国产分析纯, 购自中国标准技术开发公司标样部; 1,2,4-三氯苯 (1,2,4-TCB), 1,2,3-TCB, 1,2,3,4-四氯苯 (1,2,3,4-TeCB), 1,2,3,5-TeCB, 1,2,4,5-TeCB, 五氯苯 (PeCB) 购于美国 Chem service 公司。

HR6890 气相色谱仪, 配以化学工作站及 ^{63}Ni 型电子捕获检测器 (ECD); 旋转蒸发仪 (Heidolph Labo 4000); 冷冻干燥仪; 超声细胞破碎仪等。

1.2 样品

西江 (广东段) 共设 4 个采样点, 点位分布如图 1 所示。1, 2 号位于西江广东段上游封开县和郁南县, 3 号位于西江广东段中游的云安县, 4 号位于下游的高要市。于 2005 年 5 月和 12 月 2 次前往各采样点采集水样和水草样品。采用潜水泵采

* 收稿日期: 2006-12-05

基金项目: 国家“985”工程二期基金资助项目 (32000-3253282); 中山大学重点资助项目 (32000-3253282)

作者简介: 杜青平 (1973 年生), 女, 讲师, 博士; 通讯联系人: 贾晓珊; E-mail: eesjks@mail.sysu.edu.cn

集表层 (0.5 m) 水样 5 L 装于棕色玻璃瓶内, 运往实验室分析; 以苦草 (*Vallisneria spiralis* L) 和茳草 (*Potamogeton crispus* L) 作为水草的代表, 在近岸水域采用水草采集夹和采样网采集。采集样品后, 去掉泥土、粘附的水生动物等, 按类别存放于冷冻冰盒中, 运往实验室分析。



图 1 采样位点

Fig 1 Sampling stations in Xijiang branch of the Pearl River

1.3 样品预处理

水样浓缩: 水样 3 000 r/min 离心 5 min 去掉水样中的悬浮物, 取 500 mL 于 1 L 分液漏斗中, 加入 20 mL 正己烷振荡萃取, 收集有机提取液, 再一次用 20 mL 的正己烷重复萃取, 合并提取液, 过装有无水硫酸钠的层析柱, 用少量 (10 mL) 正己烷清洗无水硫酸钠, 收集净化液于鸡心瓶中, 在旋转蒸发仪上 (40 °C) 浓缩至 1 mL 待测。

水草样品: 将采集的苦草和茳草分类, 用自来水和双蒸水清洗干净, 放入 -20 °C 冰箱冷冻, 然后在低温冷冻干燥机中干燥到恒重。分别取等量的苦草和茳草混合, 称取约 5 g 样品, 用植物粉碎机粉碎成粉末, 准确称取并记录样品质量, 加入 40 g 无水硫酸钠研细至可自由流动的粉末状, 放入磨口玻璃瓶中, 用正己烷 100 mL 超声提取后, 离心分离, 重复 3 次, 将 3 次提取液合并; 旋转蒸发浓缩至 5 mL, 加入浓硫酸重复酸洗至硫酸层无色, 将有机相浓缩至 1 mL, 将 5 g 经活化的弗罗里硅土用正己烷装于长 33 cm 内径 1 cm 的玻璃层析柱内, 顶端加入 1 g 无水硫酸钠, 用 2 mL 溶剂将样品转移至层析柱内, 用 50 mL 正己烷溶剂淋洗样品浓缩液, 收集正己烷淋洗液浓缩后作气相色谱分析。

1.4 色谱分析

GC-ECD 分析: GC-¹⁴C 带 ⁶³N 电子俘获监测器的气相色谱仪 (HP6890), 毛细柱为 (AC5), 柱长 30 m, 内径为 0.25 mm, 固定相膜厚 0.22 μm, 载气为高纯氮气 (纯度 ≥ 99.99%), 柱子流量、补充气流量和隔点吹扫流量分别为 1.25、30、3 mL/min, 进样口柱压为 120 kPa, 进样口温度

250 °C, 程序升温: 初始温度 50 °C (稳定 3 min), 以 2 °C/min 程序升温至 80 °C; 再以 10 °C/min 上升至终温 250 °C, 保持 10 min。进样量: 2 μL, 数据利用 HW-2000 型色谱工作站 2.07 版采集与处理。

样品定性是利用 12 种 CBs 混合标样 6 次平行分析的平均保留时间, 对照各色谱峰保留时间对实际样品中的 CB 进行定性, 并用内标峰面积法定量。

1.5 水草中脂肪含量测定

脂肪含量根据重量法测定: 将水草样品放入滤纸筒, 在干燥箱内干燥, 然后放入索氏提取器提取, 提取液蒸干, 于干燥箱内干燥, 称干质量^[9]。

1.6 水草脂肪组织中 CB 富集系数 (CF) 测定^[10]

生物富集系数是描述化合物在生物体内积累的一个重要参数。CB 作为一种芳香烃类化合物, 主要积累在植物的脂肪组织中, 所以以苦草和茳草脂肪组织中 CB 来计算水草的富集系数 (CF)。CB 的富集系数 $CF = B(A/W)$, 其中 A 为水草中 CB 含量 (μg/g 脂肪), W 为水体中 CB 含量 (μg/L)。

2 结果与讨论

2.1 CB 测定的质量控制

采用 CB 标准样品, 对水样和水草中 CB 的回收率进行测定, 按照标准方法富集、浓缩, 在相同色谱条件下用 GC/ECD 分析, 对实验分析方法的可靠性进行检验, 测得 CB 在水样中的平均加标回收率为 85.2% ~ 98.6%, 在水草中的平均加标回收率为 88.2% ~ 105.3%。对 12 种标准 CBs 化合物的标样进行测定 (图 1)。结果表明, 在此条件下, ECD 除对一氯苯在此条件下检测不灵敏, 1,2,3,5-TeCB 和 1,2,4,5-TeCB 在此色谱条件下不能有效分离, 其它 9 种 CB 基本上能够清晰分离。在样品测定中, 要计算 1,2,3,5-TeCB 和 1,2,4,5-TeCB 之和和其它 9 种 CB 的含量。

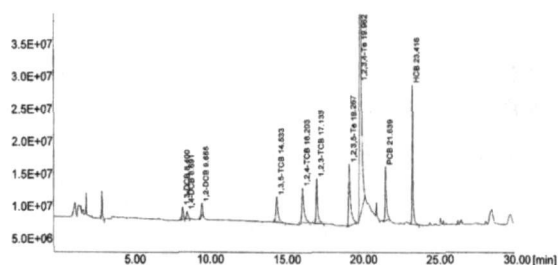


图 2 标准化化合物的气相色谱测定

Fig 2 Gas chromatogram of CBs in a standard mixture

2.2 水样中 CB 的含量

分别对 5 月和 12 月采集的水样进行测定, 样

品中 CBs 的分布结果见表 1。从表 1 可见, 待测的 10 种 CB 同系物在各个采样点水样中几乎均能检测到。随着采样点沿着珠江西江向下游移动, CBs 的污染加重。5 月 1、2、3、4 号采样点的 Σ CBs 分别为 115.90 ± 40.99 194.31 ± 42.68 275.79 ± 39.86 , 397.06 ± 91.48 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。12 月 1、2、3、4 号采样点的 Σ CBs 分别为 181.87 ± 42.49 461.78 ± 77.63 442.59 ± 96.66 696.74 ± 59.72 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可见, 珠江西江水系 Σ CBs 的分布特征为: 封开县 < 郁南县 < 云安县 < 高要市。从结果可以看出, 12 月水样中 CB 的含量均高于 5 月, 有的氯苯含量相差 5~6 倍, 这可能是由于 5 月我国南方处于梅雨季节, 雨量充沛, 珠江水系处于丰水期, 淡水径流得到稀释, 而 12 月珠江水系处于

枯水期, 污染物不能及时得到迁移。在各种 CBs 的同系物中, 二氯苯和三氯苯, 尤其是 1,4-DCB 和 1,2,4-TCB 是主要污染物。1,4-DCB 和 1,2,4-TCB 在 5 月分别占总氯苯含量的 4.38% ~ 40.95% 和 41.36% ~ 78.14%, 在 12 月分别占 12.06% ~ 41.01% 和 21.02% ~ 71.01%。杨燕红等^[3]测定的珠江三角洲部分城市水体中 CBs 含量: 1,2-DCB 为 3 ~ 22 ng/L , 1,4-DCB 为 29 ng/L , HCB 为 71 ~ 107 ng/L , 与本次实验结果比较, 二氯苯的含量在近 10 a 有显著增高趋势。HCB 的含量显著下降。从表中还可以看出, 各采样点和采样时间不同, 同种氯苯同系物的含量相差很大, 这可能与当地生活和工农业生产的污水排放有一定的关系。

表 1 采样点水样中氯苯类化合物的含量

Tab. 1 Concentrations of CBs in water from the Xijiang branch

$\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

站点 月份	1号		2号		3号		4号	
	5	12	5	12	5	12	5	12
1 2-DCB	4.86±3.96	8.30±1.53	28.90±7.65	58.57±0.77	79.91±30.31	122.78±39.6	65.31±34.59	58.11±27.64
1 3-DCB	4.73±2.65	5.86±2.59	17.83±4.61	61.26±1.18	17.22±1.11	14.47±1.59	12.87±0.60	30.98±1.56
1 4-DCB	11.70±8.35	18.32±1.89	55.34±6.45	122.95±12.65	105.49±1.74	181.51±29.03	109.16±7.64	157.71±35.29
1 2 3-TCB	1.26±0.18	4.46±2.59	0	0.68±0.49	2.41±0.50	3.42±0.52	2.16±1.15	3.26±0.05
1 2 4-TCB	89.80±8.41	107.83±30.62	80.37±20.13	200.37±47.89	50.30±1.63	96.02±21.62	195.44±44.34	419.49±76.35
1 3 5-TCB	1.23±0.11	2.89±1.18	0.30±0.22	0.40±0.12	1.08±1.00	1.91±0.26	0.59±0.19	1.50±0.43
1 2 3 4-TcCB	0.66±0.47	31.50±0.08	5.94±2.49	6.30±0.66	18.10±3.42	22.26±3.28	10.68±2.53	0.13±0.04
1 2 3 5-TcCB	1.15±0.09	1.49±1.32	4.80±0.84	0.35±0.08	0.04±0.03	0.19±0.06	0	22.01±0.86
PCB	0.36±0.50	0.68±0.48	0.24±0.03	8.13±4.68	0.46±0.10	0.99±0.03	0.45±0.39	1.23±0.59
HCB	0.16±0.01	0.54±0.21	0.59±0.26	2.77±1.21	0.78±0.02	2.01±0.67	0.40±0.05	2.32±0.27

数据中 1,2,3,5-TcCB 的数据是 1,2,4,5-TcCB 与 1,2,3,5-TcCB (这两个同系物色谱峰分不开) 含量之和。

2.3 水草的 CBs 含量

对采集的珠江水草中 CBs 含量进行测定, 结果见表 2。从表 2 中可见, 水草中 CB 同系物几乎都能检测到, 其中以 1,4-DCB、1,2-DCB 和 TcCB 的含量较高, 两者之和占总氯苯含量的 73% ~ 93%。5 月 1~4 号采样点水草中的 Σ CBs 分别为 1352.78 ± 490.45 2652.53 ± 630.53 3068.01 ± 341.11 4019.07 ± 723.58 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 干质量。12 月 1、2、3、4 号采样点水草中的 Σ CBs 分别为

1355.22 ± 227.71 , 2671.49 ± 937.62 3089.02 ± 407.43 3927.20 ± 456.02 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见, 5 月和 12 月水草中 CB 含量差别不大。与水样相比, 水草中 CB 的含量远远高于水样中的含量。水草中的 Σ CBs 分布特征是: 封开县 < 郁南县 < 云安县 < 高要市, 与水样基本一致。表明 CBs 在水草中存在明显的富集作用。这将给食物链下游的其他生物, 包括人类带来潜在危害。

表 2 采样点水草中 CBs 的含量

Tab 2 Concentrations of CBs in waterweeds from the Xijiang branch

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

站点	1号		2号		3号		4号	
月份	5	12	5	12	5	12	5	12
1, 2-DCB	167.65 ±03.26	172.44 ±6.00	443.75 ±260.16	503.57 ±202.25	1021.13 ±181.98	699.99 ±71.76	1351.36 ±369.90	1318.06 ±198.50
1, 3-DCB	63.00 ±7.89	76.86 ±8.85	139.78 ±53.12	209.00 ±108.24	607.07 ±54.79	798.45 ±36.84	800.42 ±164.05	772.10 ±67.74
1, 4-DCB	1004.67 ±348.4	984.31 ±184.60	1878.84 ±265.09	1757.49 ±574.92	1402.13 ±91.24	1509.22 ±184.49	1820.51 ±176.06	1779.73 ±182.66
1, 2, 3-TCB	0.48 ±0.06	0.53 ±0.10	0.62 ±0.02	0.88 ±0.33	0.03 ±0.00	0.89 ±0.24	0.49 ±0.21	0.45 ±0.07
1, 2, 4-TCB	2.84 ±1.00	3.01 ±0.68	3.97 ±3.03	3.10 ±0.53	1.69 ±1.08	2.78 ±1.12	1.65 ±0.64	2.11 ±0.48
1, 3, 5-TCB	0.54 ±0.35	0.69 ±0.29	0.10 ±0.04	0.46 ±0.06	0.78 ±0.27	0.78 ±0.13	0.06 ±0.02	0.17 ±0.09
1, 2, 3, 4-TeCB	59.16 ±4.38	61.80 ±9.61	116.48 ±32.42	132.97 ±42.26	21.52 ±5.41	38.01 ±6.74	23.03 ±5.08	27.82 ±2.14
1, 2, 3, 5-TeCB	25.32 ±0.25	27.98 ±1.11	19.56 ±2.47	21.90 ±6.43	12.32 ±5.53	10.20 ±2.41	14.61 ±4.63	0.68 ±0.37
PCB	0.98 ±0.45	0.90 ±0.42	4.33 ±0.97	2.25 ±1.33	0.67 ±0.59	1.44 ±0.63	0.99 ±0.37	1.46 ±0.41
HCB	28.14 ±4.41	26.70 ±6.05	45.10 ±13.21	39.87 ±1.32	0.67 ±0.22	27.26 ±3.07	5.95 ±2.62	24.62 ±3.56

数据中 1, 2, 3, 5-TeCB 的数据是 1, 2, 4, 5-TeCB 与 1, 2, 3, 5-TeCB 这两个同系物色谱峰分不开 含量之和。

2.3 CBs在水草中的生物富集

测定 CBs在苦草和菹草中的平均富集系数（CF），结果见图 3。

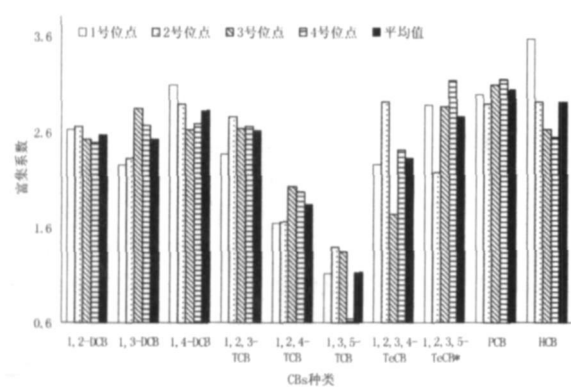


图 3 CB 在水草中的富集系数

Fig 3 The concentration factors of CBs in waterweeds

从图 3 可见，CB 在水草中有很高的富集系数（0.64 ~ 3.57），不同 CB 在水草中的富集特征表现为：PCB > HCB > 1, 4-DCB > 1, 2, 3, 5-TeCB > 1, 2, 3-TCB > 1, 2-DCB > 1, 3-DCB > 1, 2, 3, 4-TeCB > 1, 2, 4-TCB > 1, 3, 5-TCB。大分子量的 CB 如 PCB 和 HCB 的富集系数大于小分子量 CBs。但是小分子量的 DCBs、TCBs 和 TeCBs 的富集规律不同。另外，不同采样点水草中的 CB 富集系数不同。CB 的富集系数可能与多种因素有关。它主要与化合物的辛醇-水分配系数（K_{ow}）有关，还受水体中 CBs 浓度、水草对 CBs 吸收的靶位点、以及 CB 转运到细胞体内的方式等的影响。

3 结 论

- (1) 珠江西江水系（广东段）已受到 CBs 的污染。5 和 12 月份水样中 Σ CBs 含量分别在 115.90 ~ 397.06 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ，181.87 ~ 696.74 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
- (2) 珠江西江水草中检测到各种 CBs。5 月和 12 月水草中 Σ CBs 含量分别为 1352.78 ~ 4019.07 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 1355.22 ~ 3927.20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。5 月和 12 月水草中 Σ CBs 没有明显差异。
- (3) 不同氯苯类同系物对西江水系的污染贡献不同。水样中以 1, 4-DCB、1, 2, 4-TCB 为主要污染物；水草中以 1, 4-DCB、1, 2-DCB 和 TeCB 为主要污染物。
- (4) 珠江西江水系（广东段） Σ CB 的分布特征为：封开县 < 郁南县 < 云安县 < 高要市。随着珠江西江向下游移动，CB 污染加重。
- (5) 珠江西江水草对 CBs 具有富集作用。CBs 的富集系数变化范围是 0.64 ~ 3.57。

本研究的结果表明，珠江西江（广东段）水体中 CB 的污染水平比较严重，其在水草等生物体内的富集浓度急待引起重视。该研究结果不但有助于全面系统地了解西江广东段 CB 的污染状况，同时为保护水资源环境，改善水的质量提供全面和重要的科学依据。

参考文献：

[1] DANG H M, PENG P A, HUANG W L, et al. Distribution and bindings of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xijiang River in Guangdong, South China. J. Chemosphere 2006 64: 1401-1411.

[2] 康跃惠, 盛国英, 傅家谟, 等. 珠江三角洲一些表层

沉积物中多氯联苯的初步研究[J]. 环境化学, 2000 19(3): 262—269

[3] 杨燕红, 盛国英, 傅家谟, 等. 珠江三角洲一些城市水体中微量有机氯化化合物的初步分析[J]. 环境科学学报, 1996 16(1): 59—65

[4] 万大娟, 贾晓珊. 耕作土壤中多氯代有机污染物的含量与分布特征——以珠江三角洲部分地区为例[J]. 环境科学学报, 2005 25(8): 1078—1084

[5] JONES K C, VOOGT P D. Persistent organic pollutants (POPs): State of the science[J]. Environmental Pollution, 1999 100: 209—211.

[6] SELIN H, ECKLEY N. Science, Politics and Persistent organic pollutants: the role of scientific assessments in international environmental cooperation// International Environmental Agreements: Politics, Law and Economics [J], 2003 3: 17—42

[7] 徐盈, 吴文忠, 张银华, 等. 鸭儿湖地区六氯己烷的残留动态与长期归宿[J]. 水生生物学报, 1999 23(4): 337—345

[8] 麦碧娴, 林峥, 张干, 等. 珠江三角洲沉积物中毒害有机物的污染现状及评价[J]. 环境科学研究, 2001 14(1): 19—23

[9] DEMAGD P G, Van De KLUNDERT I C, Van WEZEL A P, et al. Lipid content and Time- and Death-Dependent lethal body burdens of Naphthalene and 1, 2, 4-Trichlorobenzene in Fathead Minnow (Pimephales promelas) [J]. Ecotoxicol Environ Saf 1997 38: 232—237.

[10] CHESSELL SM, HAWKER DW, CONNELL DW. Influence of solubility in lipid on bioconcentration of hydrophobic compounds[J]. Ecotoxicol Environ Saf 1992 23: 260—273

Distribution of Chlorobenzenes in Water and Waterseeds of Xijiang Branch (Gangdong section) of the Pearl River

DU Qing-Ping², WEI Tai-fu³, LI Shi-Yu¹, JIA Xiao-shan²

- (1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006
2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275,
3. Pearl River Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Science, Guangzhou 510380)

Abstract: The samples of river water and waterweeds were collected from four stations in Xijiang branch (Gangdong section) of the Pearl River in May and December 2005. The concentrations of chlorobenzenes (CBs) were determined by GC/ECD. The results showed that nearly every homologue of CBs was detected in the samples. The total concentrations of CBs in river water and waterweeds ranged from 115.90 to 397.06 ng·L⁻¹ and from 1352.78 to 4019.07 μg·g⁻¹ dry weight in May respectively. The total concentrations ranged from 181.87 to 696.74 ng·L⁻¹ in water and from 1355.22 to 3927.20 μg·g⁻¹ in waterweeds in December, respectively. The dominating homologues of CBs were 1, 4—dichlorobenzene and 1, 2, 4—trichlorobenzene in river water, and 1, 4—dichlorobenzene, 1, 2—dichlorobenzene, tetrachlorobenzene in waterweeds. Compared with the data of literature, the concentration of CBs in river water were higher than that 10 years ago. The waterweeds possessed high concentration factors (CF) for CBs, and the average CF for CBs ranged from 0.64 to 3.57. So the CBs in waterweeds did potential damage to other organisms of food chains in Xijiang branch of the Pearl River.

Key words: chlorobenzenes; river water; waterweeds; Xijiang branch (Gangdong section) of the Pearl river