

环境监测

HRGC-HRMS测定卧龙高海拔地区冰雪和水中 OCPs和 PCBs*

由于持久性有机污染物 (POP_s) 可进行大气远程迁移, 在一些看来是清洁的边远地区也能被检出. 季风可将它们携带到气候较寒冷的地区, 在那里它们冷凝下来并被捕集. 在冰雪中直至春季融雪时被重新释放到生态系统中, 发生所谓的“冷凝结”积聚过程.

本文利用 HRGC-HRMS 同位素稀释法, 对在卧龙地区不同海拔高度采集的雪、冰、河水以及作为对比的都江堰岷江水体中的 HCH_s 和 DDT_s 两类有机氯农药 (OCP_s) 和两个蒸气压较高的低氯代 PCB 异构体 (PCB28、PCB52) 进行了分析测试.

1 样品采集

于 2007 年 2 月至 3 月融雪季节采集四川省卧龙地区巴郎山垭口 (海拔 4483 m) 和 95 公里 (海拔 3404 m) 处的雪样和冰样. 于 2007 年 4 月分别采集卧龙邓生保护站处的皮条河水 (海拔 2750 m) 和都江堰市区岷江河水 (海拔 740 m) 样品, 采样后立即过滤. 加入同位素标记内标 ¹³C-PCB28、¹³C-PCB52、¹³C-γ-HCH、¹³C-*p,p'*-DDE、¹³C-*p,p'*-DDT (Accustandard 公司). 所有样品冷冻保存, 待分析.

2 HRGC-HRMS 分析

将水样置于 1000 mL 分液漏斗中, 加入 NaCl 饱和溶液. 用 10 mL 丙酮分 3 次润洗样品瓶的内壁, 并将丙酮洗液倒入分液漏斗中, 加入 50 mL 正己烷, 振摇 5 min, 静置 10—30 min. 将正己烷层转入 250 mL 平底烧瓶中, 再向水相中加入 25 mL 正己烷, 进行第 2 次和第 3 次萃取, 步骤同上, 合并 3 次有机相. 在 35℃ 恒温水浴上旋转蒸发浓缩至 5—10 mL. 过无水硫酸钠柱, 接收到 KD 瓶中, 氮气浓缩并用正己烷定容至 1 mL. HRGC-HRMS 测定分析. 雪样和冰样溶化之后的操作步骤同上.

Thermo Finnigan Trace GC 2000 气相色谱仪和 Thermo Finnigan MAT 900XL 型高分辨质谱仪 (美国热电公司), 自动进样器 AS2000.

气相色谱条件: 色谱柱为 DB-1 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气为高纯氮气, 流速: 0.8 mL·min⁻¹; 进样口温度: 230℃, 传输线: 250℃; 分流比为 10:1. 进样量 1 μL. 程序升温: 初始温度 70℃, 保持 1 min, 以 30℃·min⁻¹ 升温至 160℃, 再以 2.5℃·min⁻¹ 升温至 200℃, 最后以 5℃·min⁻¹ 升温至 250℃, 保持 15 min.

高分辨质谱条件: EI 离子源温度 210℃; 电子能量 42 eV; 灯丝发射电流 0.55 mA; 电子倍增检测器电压 1.9 kV; 分辨率 2500. 测定在多离子检测 (MID) 模式下测量, 采用 FC43 的碎片峰作为质量锁定和质量校正标准, 针对氯原子的数量设定不同的检测窗口, 分别测定其离子强度, 每个窗口检测 2 个离子. 采用同位素稀释法, 校正标准测定各个同系物异构体的响应因子和线性范围, 测量相应质量数的离子比值并与标准的比值比较, 进行准确定量. 各 ¹³C 内标物的回收率为 85.4%—102.7%. 状态良好情况下, 检出限在 0.01 pg 左右.

3 分析结果

表 1 列出了卧龙地区冬末新降雪、冰以及河水中的 HCH_s 和 DDT_s 各异构体, 以及 PCB28 和 PCB52 的浓度在各站位的分布. 所有站位样品中 HCH_s 的总浓度为 0.52—3.29 ng·L⁻¹, DDT_s 的总浓度为 0.13—1.46 ng·L⁻¹, PCB_s 的总浓度为 0.14—1.53 ng·L⁻¹, 两类污染物均低于国家《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 的规定值: DDT_s ≤ 0.001 mg·L⁻¹; PCB_s ≤ 2 × 10⁻⁵ mg·L⁻¹. 海拔最高的垭口站位各异构体及总浓度都为最高. 邓生处的皮条河是由巴郎山上的融雪水生成, 而岷江的上游是皮条河, 因此, 这些冰雪和河水样品具有可比性.

卧龙地区雪、冰、河水中所检测到的 OCP_s 和 PCB_s 含量分布与海拔梯度呈正相关性, 即随海拔的升高, 浓度逐渐增大. 有机污染物物理化学性质的差异, 会使它们在远程迁移和沉降中发生选择性冷凝结作用. 欧洲高山地区湖泊中沉积物和鱼的研究结果表明, 在高原生态系统中也存在着选择性冷凝结效应. PCB28 和 PCB52 由于蒸气压等物理化学参数的差异, 在不同海拔高度 (本质上是不同气温处) 呈现出微小的分馏作用. 远离人类活动的巴郎山垭口冰、雪样品中各化合物的浓度都高于都江堰岷江水. 由此可见, 大气远程输送和沉降的 POP_s 可在清洁的边远地区中发生一定程度的累积. 长远地看, 这一过程将可能对高原野生动物产生负面影响. 因此, OCP_s 和 PCB_s 的大气远程输送和沉降对

2008 年 4 月 3 日收稿.

* 国家重点基础研究发展规划 973 项目 (2003CB415003) 和国家自然科学基金面上项目 (40773010) 资助.

** 通讯联系人, tel + 86-10-68999582, E-mail ylyang2003@yahoo.com.cn

清洁边远高山地区的影响不容忽视。

表 1 卧龙地区各站位 HCHs、DDTs各异构体以及 PCB28和 PCB52的浓度分布 (ng·L⁻¹)

	岷江河水 (海拔 4483m)	邓生河水 (海拔 740m)	95公里雪 (海拔 2750m)	垭口冰 (海拔 3404m)	垭口雪 (海拔 4483m)
α-HCH	0.644	0.111	0.550	0.605	0.717
β-HCH	0.258	0.022	0.414	0.374	0.945
γ-HCH	0.141	0.085	0.342	0.586	0.788
δ-HCH	0.202	0.302	0.769	0.307	0.841
ΣHCHs	1.25	0.52	2.08	1.87	3.29
p,p'-DDE	0.079	0.042	0.155	0.120	0.353
p,p'-DDD	0.010	0.008	0.060	0.024	0.097
o,p'-DDT	0.043	0.013	0.428	0.113	0.250
p,p'-DDT	0.047	0.069	0.383	0.137	0.763
ΣDDTs	0.18	0.13	1.03	0.39	1.46
PCB28	0.149	0.119	0.379	0.293	1.416
PCB52	0.037	0.024	0.049	0.075	0.113
ΣPCBs	0.19	0.14	0.43	0.37	1.53

综上所述，卧龙地区雪、冰、河水样品中所检测到的 OCPs和 PCBs含量分布与海拔梯度呈正相关性，即随海拔升高，其浓度逐渐增大，具有区域性冷凝结效应。另外，远离人类活动的卧龙高海拔地区一些 POPs具有比预想要高的浓度及大气沉降，但都符合国家地表水水质标准，可推断无人为污染因素影响，是由大气远距离传输造成的。

潘 静¹ 杨永亮² 陈大舟³ 朱晓华² 汤 桦³ 奚旦立¹ 刘咸德⁴ 供稿

(1 东华大学环境科学与工程学院，上海， 100052

2 中国地质科学院生态地球化学重点实验室，国家地质实验测试中心，北京， 100037

3 中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所，北京， 100013

4 中国环境科学研究院，北京， 100012)