

厦门港表层水体中有机氯农药 和多氯联苯的研究

张祖麟¹, 洪华生¹, 哈里德¹, 周俊良², 陈伟琪¹, 徐立¹

(1. 厦门大学环境科学研究中心, 教育部海洋环境科学重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. School of Chemistry, Physics and Environmental Science University of Sussex, UK)

摘要: 利用 GC-ECD 对厦门西港 1998 年 7 月取得的 9 个站位表层水体中的 18 种有机氯农药 (HCHs, DDTs 等) 和 12 种多氯联苯 (PCBs) 进行分析。其中有机氯农药的浓度范围 6.60~32.60 ng/L (其中 HCHs: 3.51~27.8 ng/L, 均值 8.57 ng/L; DDTs: 0.95~2.25 ng/L, 均值 1.45 ng/L), 多氯联苯的浓度为 0.08~1.69 ng/L, 同国内外其他港口海区相比较, 其污染程度相对较低。同时, 对有机氯污染的分析表明, 发现近年来仍有有机氯的污染输入, 其农药的使用主要集中在六六六和滴滴涕上; 多氯联苯和有机氯农药在厦门西港有着相似的分布及来源特征。

关键词: 厦门港; 有机氯农药; 多氯联苯; 表层水体; 有机氯化合物

中图分类号: X592; X52 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2000)03-0048-04

Study on organochlorine pesticide and PCBs at surface water in Xiamen Harbour

ZHANG Zu-lin¹, HONG Hua-sheng¹, KHALID Maskaoui¹, ZHOU Jun-liang², CHEN Wei-qi¹, XU Li¹

(1. Environmental Science Research Centre Key Lab. of Marine Environmental Science of Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. School of Chemistry, Physics and Environmental Science University of Sussex, UK)

Abstract: 18 organochlorine pesticides and 12 polychlorinated biphenyls (PCBs) at the surface water in Xiamen Harbour were determined. The range of organochlorine pesticides was 6.60~32.60 ng/L and the PCBs concentrations were 0.08~1.69 ng/L. Compared with the results of other harbor and estuaries, it showed that the contamination for organic chlorine pollutants was more slight than those of others. At the same time, it was found that organochlorine pesticides and PCBs have the similar geological distribution and resources.

Key words: Xiamen Harbour; organochlorine pesticide; PCBs; surface water; organochlorine compounds

有机氯化合物由于其本身存在的毒性作用并且在环境中难以降解, 可以通过食物链的传递与富集对生物及人类健康造成极大的威胁, 如有机氯农药 (HCHs 和 DDTs 等) 通过食物链进入人体会造成中枢神经及肝脏、肾脏的损害, 并能产生致癌作用; 而多氯联苯 (PCBs) 的急性中毒会造成人的死亡, 另外, 它们还可

通过胎盘造成胎儿中毒; 因而其中多种有机氯污染物被美国 EPA 列为优先污染物^[1]。本文对厦门港表层水体中的有机氯污染物进行了调查研究, 并与世界其他地区、港湾的污染结果相比较, 初步探讨近年来厦门港的有机氯污染情况以及其目前所处的污染水平, 并对其污染的可能来源作了分析。

收稿日期: 1999-12-06, 修改稿收到日期: 1999-01-27

基金项目: 福建省自然科学基金项目 (D9810003)

作者简介: 张祖麟 (1975-), 男, 福建平潭人, 博士生, 主要研究方向为河口有机污染化学及污染风险评价。

1 采样和分析方法

1998年7月20日,采集了厦门港9个站位的表层水样(图1)。其中厦门港1号和8、9号站分别为湾口和河口,3号站位于市区排污

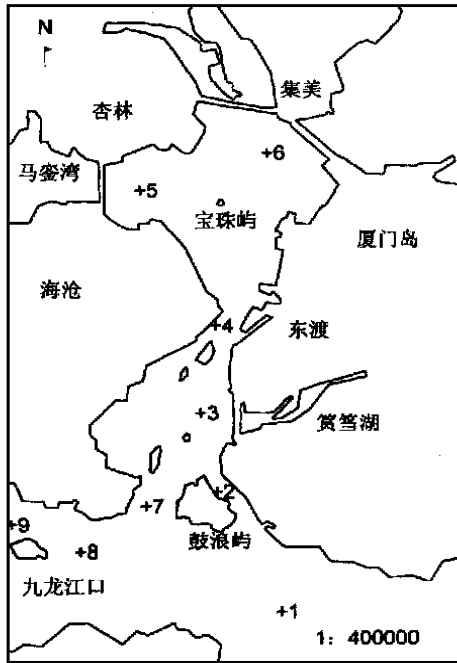


图1 厦门西港采样站位及有机氯含量分布图

Fig. 1 The sampling stations and OCLs' distribution in Xiamen Harbour

口外侧,2号站为活动较为频繁的轮渡码头附近,4号和7号站分别为港区 and 主航道,5、6号站为内港。采样时用自制采水器采得表层水1L,过 $0.7\mu\text{m}$ 的玻璃纤维滤膜(450°C 灼烧2h),获得溶液部分,溶液以固相萃取法进行富集其中的有机氯污染物(过SPE小柱:SupelcleanTM ENVITM-18 3 mL),乙酸乙酯洗脱, N_2 浓缩至 $100\mu\text{L}$ 进样,GC-ECD分析PCBs和农药。

仪器设置参数:HP 5890-II气相色谱仪,ECD检测器;色谱柱: $50\text{m}\times 0.22\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$,BPX-5毛细管柱;初始炉温: 60°C (稳定2 min),进样口温度 250°C ,检测器B温度 330°C ;程序升温: $60\sim 140^\circ\text{C}$, $20^\circ\text{C}/\text{min}$;

$140\sim 236^\circ\text{C}/\text{min}$, $3.0^\circ\text{C}/\text{min}$; $236\sim 290^\circ\text{C}$, $4.0^\circ\text{C}/\text{min}$;恒温1 min。载气:高纯氮;进样量:HP 7673自动进样器无分流进样 $1\mu\text{L}$;运行时间51.5 min;数据采集与处理使用HP 3365化学工作站^[2]。

2 结果与讨论

2.1 水体中有机化合物的含量分布

如此在表层水体中对12种多氯联苯和18种有机氯农药进行分析测定,在厦门港还是第一次。总PCBs的含量为 $0.12\sim 1.69\text{ ng/L}$,均值为 0.74 ng/L ,内港5、6号站相对较高,其余各站相对较低。有机氯农药的总含量为 $6.60\sim 31.6\text{ ng/L}$,平均值为 13.1 ng/L (其中HCHs: $3.51\sim 27.8\text{ ng/L}$,均值 8.57 ng/L ;DDTs: $0.95\sim 2.25\text{ ng/L}$,均值 1.45 ng/L),有机氯农药总含量与DDTs、HCHs都呈内港5、6号站及河口9号站相对较高的特点。这可能是与内港(杏林、马銮湾、集美有农业区)及九龙江河口的农业输入有关。这种污染分布趋势与厦门港表层沉积物中的大小不相同,沉积物中的总PCBs与农药的分布是靠近城市的3、4号站较高,而内港的5、6号站相对要低得多^[3]。

2.2 水体中有机氯化物的组分特征

在12种PCBs中(表1),发现含3氯的PCB18、含5氯的PCB118与含6氯的PCB138的含量相对较为突出,该三种多氯联苯约占总PCBs含量的81%。尤其是低氯联苯的PCB18与中氯联苯的PCB118在各个站位的含量普遍相对很高。而沉积物中以含4~5氯的中氯联苯为主^[3],低氯联苯含量很低。这可能是由于人类活动排出易降解的低氯联苯到了沉积物后很快为环境所降解而引起的。

对于18种有机氯农药(表2),在所有站点各组分平均含量及总有机氯农药的平均含量分析比较可知: $\alpha\text{-HCH}$ 、 $\beta\text{-HCH}$ 、 $4,4'\text{-DDT}$ 的含量较为突出,占总农药含量的71.5%,含量顺序为 $\alpha\text{-HCH}>\beta\text{-HCH}>4,4'\text{-DDT}>$ 其他

表1 厦门港表层水体中多氯联苯(PCBs)的含量(ng/L)

Tab. 1 The concentrations of PCBs at the surface water in Xiamen Harbour (ng/L)

站位		CB18	CB31+18	CB52	CB44	CB101	CB149	CB118	CB153	CB138	CB180	CB194	∑PCBs
1	W	ND	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.12
2	W*	0.20	0.02	ND	ND	0.02	0.02	0.30	0.01	ND	ND	0.01	0.57
	Sd	0.07	0			0.02	0.02	0.03	0.01			0.01	0.08
3	W	0.12	ND	0.01	0.06	0.01	0.02	0.22	0.01	0.35	ND	ND	0.80
4	W	0.09	ND	0.05	ND	ND	0.01	0.23	0.01	ND	ND	ND	0.38
5	W	0.32	ND	0.19	ND	ND	0.01	0.56	0.05	0.50	0.04	0.03	1.69
6	W	0.55	ND	ND	ND	ND	0.01	0.96	0.04	ND	0.04	ND	1.60
7	W	0.56	0.09	ND	ND	ND	0.20	0.07	ND	ND	ND	ND	0.92
8	W	0.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.14
9	W	0.23	ND	ND	ND	0.23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.46

*该水样数据是测定其三个平行样的平均值; Sd 表示三个平行样的标准偏差。(表2 同样)

表2 厦门港表层水体中有机氯农药(Pest.)的含量(ng/L)

Tab. 2 Concentrations of pesticides at the surface water in Xiamen Harbour(ng/L)

组分	站 位								
	1	2 (Sd)	3	4	5	6	7	8	9
α-HCH	2.99	2.91(0.42)	2.86	2.91	10.74	11.10	4.15	3.41	6.95
γ-HCH	0.21	0.17(0.03)	0.13	0.13	0.28	0.40	0.10	0.17	0.21
β-HCH	0.73	0.51(0.08)	0.46	0.35	0.64	0.81	1.25	0.65	20.3
Heptachbr	ND	0.09(0.16)	0.12	0.04	0.31	0.94	3.10	ND	ND
δ-HCH	0.20	0.17(0.08)	0.14	0.12	0.14	0.18	0.14	0.19	0.29
Aldrin	0.20	0.34(0.20)	0.17	0.18	0.95	1.18	0.18	0.21	0.34
Hepachlor epoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosufan I	0.21	0.04(0.01)	0.04	0.04	0.06	0.06	0.09	0.05	0.10
4,4'-DDE	0.01	0.19(0.15)	0.07	0.14	0.58	0.58	0.10	0.11	0.14
Dielerin	0.31	0.32(0.02)	ND	0.27	0.28	0.27	0.33	0.29	0.49
Endrin	0.06	0.09(0.04)	ND	0.07	0.09	0.07	0.02	ND	0.04
4,4'-DDD	0.32	0.05(0.02)	0.06	0.03	ND	0.10	0.16	ND	ND
Endosulfan II	ND	0.10(0.06)	0.06	0.03	0.13	0.15	ND	ND	0.07
4,4'-DDT	0.76	1.49(0.61)	1.20	0.91	1.30	1.56	0.89	0.84	1.49
Endrin aldehyde	ND	ND	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	ND
Endosulfan sulphate	0.14	0.20(0.16)	0.10	0.09	0.27	0.71	0.14	0.08	0.21
Methoxychlor	0.62	1.50(0.69)	1.33	1.08	1.87	0.95	0.69	0.70	1.47
Endrin ketone	0.21	0.19(0.04)	0.22	0.21	0.43	0.50	0.26	0.33	0.50
∑Pest.	6.95	8.35(0.79)	6.95	6.60	18.1	19.6	11.6	7.03	32.6

有机氯农药,其中 α -HCH+ β -HCH 含量占总农药含量的63%。这与沉积物中的分布特征很不一样,可能是由于近年来厦门港附近农业区有大量的六六六投入使用有关。而对于水体中的HCHs和DDTs,其含量顺序HCHs: $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ (沉积物中为: $\gamma > \delta > \alpha > \beta$)^[2]; DDTs: DDT \gg DDE $>$ DDD,与沉积物中的含量顺序一致,只是在水体中 DDT 含量远大于

DDE,即 DDE 与 DDD 的含量都很小,而在沉积物中 DDT 只是略大于 DDE (DDT $>$ DDE \gg DDD)^[2], DDT 和 DDE 的含量远大于 DDD;说明在水体中,近年来有新的 DDT 污染来源,降解成 DDE 和 DDD 的数量也小,而在沉积物中,DDT 的降解积累相对较大,且以降解为 DDE 的形式占主要成分。

另外,从计算各个站位 HCHs+DDTs 的

含量与总有机氯农药含量的比值(58.6%~90.2%)知道,其值都在50%以上,可见近年来有机氯农药的使用主要还是集中在滴滴涕和六六六上。说明虽然我国自80年代以来,有机氯农药(HCHs和DDTs等)已被禁用,但对农民来说因其价格便宜,杀虫效果好,仍然具有很大的吸引力,故禁而不止。

2.3 水体中的有机氯污染评价

表层水体中有机氯水平(PCBs: 0.12~1.69 ng/L; 有机氯农药: 6.60~31.6 ng/L, 其中HCHs: 3.51~27.8 ng/L, 均值8.57 ng/L; DDTs: 0.95~2.25 ng/L, 均值1.45 ng/L)与珠江口(HCHs: 0.021~0.084 μ g/L, 均值0.045 μ g/L; DDTs: ND-0.086 μ g/L, 均值0.041 μ g/L)^[3], 白洋淀(HCHs: 0.3 μ g/L; DDTs: 0.1 μ g/L)^[4]以及世界其他海域如北太平洋的Midway Atoll(PCBs: 9.1~63.0 ng/L, 均值24.0 ng/L)^[5], Kingston港(有机氯农药: 均值19 μ g/L)^[6]相比较,厦门港的有机氯污染水平相对要低得多,比这些海域要小一到几个数量级。可见厦门港的水体有机氯只是属于轻微污染水平。同时,根据国家海水水质标准GB 3097-1997^[7],一类海水的水质标准要求有机氯污染水平是HCHs<1000 ng/L, DDTs<50 ng/L;而厦门港水体中HCHs为3.51~27.77 ng/L, 均值8.57 ng/L; DDTs为0.95~2.25 ng/L, 均值1.45 ng/L;都比一类水的水质要求还低。

3 结 语

(1)厦门港处于工业与农业交汇的位置,其西部有九龙江输入,东部与外海相接。对于有机氯污染,多氯联苯和有机氯农药污染具有一定的相关性,即呈现河口、靠近内港(农业

区)较高,而湾口(靠近外海)较低的趋势,可见这主要是由于人类使用有机氯农药和含多氯联苯的工业制品而排入的有机氯污染所造成的。

(2)厦门港表层水体中HCHs的含量顺序为 $\alpha>\beta>\gamma>\delta$ DDTs的含量顺序为DDT>>DDE>DDD。

(3)厦门港有机氯污染与其他港湾相比,总体沾污水平较低,其水质在有机氯污染方面属一类水质。

(4)近年来厦门附近仍然有有机氯农药的使用现象,主要是集中在滴滴涕和六六六化合物方面。

参考文献:

- [1] JONES K C, VOOGT Pde. Persistent organic pollutant (POPs): State of the science[J]. Environmental Pollution, 1999, 100: 209-221.
- [2] 张祖麟, 洪华生, 哈里德, 等. 厦门西港表层沉积物中有机氯化合物的污染特征及变化趋势[J]. 环境科学学报(待刊).
- [3] 蔡福龙, 林志锋, 陈英, 等. 热带海洋环境中BHC和DDT的行为特征研究 I. 中国珠江口区旱季BHC和DDT的含量与分布[J]. 海洋环境科学, 1997, 16(2): 9-14.
- [4] 窦薇. 白洋淀水生食物链BHC、DDT生物浓缩分析[J]. 环境科学, 1997, 9(5): 41-43.
- [5] BRUCE H, SUSANS, ERIC T, *et al.* Distribution patterns of polychlorinated biphenyl congeners in water, sediment and biota from Midway Atoll (North Pacific Ocean) [J]. Marine Pollution Bulletin, 1997(34): 548-563.
- [6] MANSINGH A, WILSON A. Insecticide contamination of Jamaican environment III. Baselines studies on the status of insecticide pollution of Kingston Harbour [J]. Marine Pollution Bulletin, 1995(30): 640-645.
- [7] GB 3097-1997, 海水水质标准[S].