

大亚湾海域多氯联苯及有机氯农药研究

丘耀文¹, 周俊良², K. Maskaoui³, 颜文¹, 洪华生³, 王肇鼎¹

(1. 中国科学院南海海洋研究所, 广东 广州 510301; 2. Centre for Environmental Research, University of Sussex, Falmer, Brighton BN1 9QJ, UK; 3. 厦门大学环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 1999年8月4日采集了大亚湾次表层水、悬浮颗粒物和表层沉积物并用气相色谱(电子捕集检测器)分析了其中12个多氯联苯(PCBs)和18个有机氯农药样品。总PCBs含量, 水体中介于 $91.1 \sim 1355.3 \text{ ng/L}$, 沉积物中为 $(0.85 \sim 27.37) \times 10^{-9}$; 总HCHs含量水体中介于 $35.5 \sim 1228.6 \text{ ng/L}$, 沉积物中则为 $(0.32 \sim 4.16) \times 10^{-9}$; 总DDTs含量在水体中介于 $26.8 \sim 975.9 \text{ ng/L}$, 沉积物中为 $(0.14 \sim 20.27) \times 10^{-9}$; 而在悬浮颗粒物中均未检出。水体和沉积物中DDT/(DDE+DDD)比值较大, 表明近期仍有此类化学物质输入大亚湾海域。本研究为大亚湾养殖海区提供难降解有机污染物的现状资料。

关键词: 多氯联苯; 六六六; 滴滴涕; 有机氯农药; 大亚湾

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2002)01-0049-05

Study on polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in Daya Bay

QIU Yao-wen¹, ZHOU Jun-liang², Maskaoui K³, YAN Wen¹, HONG Hua-sheng³, WANG Zhao-ding¹

(1. South China Sea Institute of Oceanology, CAS, Guangzhou 510301, China; 2. Centre for Environmental Research, University of Sussex, Falmer, Brighton BN1 9QJ, UK; 3. Environmental Science Research Centre, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Samples at sub-surface water, suspended particulate matter (SPM) and surface sediment collected from Daya Bay in Aug. 4, 1999 have been analysed for 12 polychlorinated biphenyl (PCB) congeners and 18 organochlorine insecticides, using gas chromatography with electron capture detection. Total PCBs levels varied from 91.1 ng/L to 1355.3 ng/L in water and from 0.85×10^{-9} to 27.37×10^{-9} (dry weight) in sediment. The levels of total hexachlorocyclohexanes in water varied from 35.5 ng/L to 1228.6 ng/L , whilst in sediment they ranged from 0.32×10^{-9} to 4.16×10^{-9} (dry weight). None of the target compounds were detected in SPM. For the sum of dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs), their levels were in the range $26.8 \sim 975.9 \text{ ng/L}$ water, and $(0.14 \sim 20.17) \times 10^{-9}$ (dry weight) in sediment. The higher ratios of DDT/(DDE+DDD) in water and sediment in showed such chemicals will influx into the bay. Current contamination status of persistent organic pollutants was offered in the aquacultural area of Daya Bay.

Key words: PCBs; HCHs; DDTs; organochlorine insecticides; Daya Bay

我国有机氯农药生产和使用始于20世纪60年代, 70年代达到高峰。有机氯农药可导致痢疾、伤寒和乳腺癌等疾病, 对海洋生态系统和人体健康有重大影响^[1~5]。1983年禁止生产和使用。迄今PCBs、DDTs、HCHs等仍

可在江河、河口、海湾等水生生态系中检出^[6~10]。大亚湾是亚热带海湾兼有热带特色的生态环境特点的水产养殖基地, 随着周边地区经济的发展, 尤其是水产养殖的大规模发展, 以及港口和核电站的建设, 海洋生态环境

收稿日期: 2001-05-16; 修改稿收到日期: 2001-06-04

基金项目: 中国科学院大亚湾海洋生物综合实验站基金资助项目(S9609); 广东省创新百项资助项目(2KB06701S)

作者简介: 丘耀文(1965-), 男, 广东平远人, 副研究员, 在职博士, 主要从事海洋生态环境研究。

发生了较大变化。研究难降解的有机物质如 PCBs 和有机农药对了解养殖海域的污染现状有现实意义。

1 实验部分

1.1 化学标准

PCBs 内标(12 个, 每个浓度为 10 mg/L, Supelco)和有机氯农药内标(18 个, 每个浓度为 2 000 mg/L, Supelco)用环己烷稀释为 0.01 ~ 2 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围的标准溶液。样品制备和分析所使用的溶剂(二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、己烷、环己烷、甲醇)均采用分析纯, 并重蒸馏二次。

1.2 采样及样品处理

1999 年 8 月 4 日在大亚湾海域采集次表层海水(0.5 m)和表层沉积物(1 cm), GPS 定位, 采样站位如图 1 示。样品装入预先清洗的

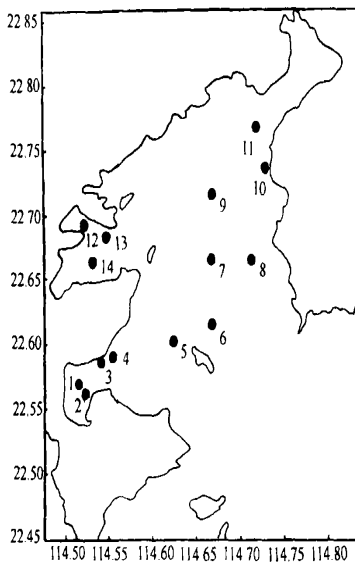


图 1 采样站位

Fig. 1 Sampling stations at Daya Bay

玻璃瓶, 水样带回实验室真空过滤分析悬浮颗粒物(SPM), 滤液分析溶解有机碳(DOC); 抓斗式采泥器采集表层沉积物, 用不锈钢匙小心刮取最上层 1 cm 沉积物, 装入预先清洗的玻璃瓶, 带回实验室 -20 $^{\circ}\text{C}$ 下保存直至样品抽

提; 同时采集水样并分析其水化学要素。

1.3 样品制备

水样抽提采用 Supelco 固相萃取(SPE)系统, 参照 Zhou 等^[10, 11] 分析方法。Supelco 固相萃取柱先后用 5 mL 乙酸乙酯, 5 mL 甲醇, 25 mL 去离子水淋洗, 水样在抽真空下以 6 mL/min 速度通过萃取柱; 萃取柱用 3 mL 乙酸乙酯洗脱, 并用 10 mL 乙酸乙酯清洗玻璃器皿; 洗脱液用干燥的 Na_2SO_4 除去水分, 然后在水浴下用高纯 N_2 除去乙酸乙酯。

SPM 和沉积物(约 10 g 干重)用 100 mL 的己烷超声浴抽提 30 min 二次, 抽提液用高纯 N_2 轻轻吹至 0.5 mL, 过硅胶柱(4 mm \times 90 mm)纯化。萃取柱再用 3.5 mL 己烷洗脱, 弃去洗脱液, 接着 5 mL 苯洗脱得到 PAHs 分析液, 3.5 mL 二氯甲烷洗脱得到 PCBs 和有机氯农药分析液。所有的抽提液均用高纯 N_2 轻轻吹至 100 μL 。本方法回收率高^[10]。

1.4 分析方法

气相色谱(HP 5890, ECD)分析 PCBs 和有机氯农药, BPX-5 毛细管柱(45 m \times 0.22 mm \times 0.25 μm), 程序升温: 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (60 ~ 140 $^{\circ}\text{C}$)、3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (140 ~ 236 $^{\circ}\text{C}$)、4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (236 ~ 290 $^{\circ}\text{C}$)、290 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min。样品分析前, 分析相关标准检查色谱柱、峰高、分辨率和检测限; 每组样品分析时, 分析溶剂空白、标准混合物和方法空白, 以检测污染、峰高定性和定量; 化合物的鉴定采用保留时间, 抽选样品用 GC/MS 确证。沉积物样品分析结果以干重表示。

2 结果与讨论

鉴于 SPM 中有机氯化物含量低和或采集的 SPM 量小, SPM 中未检出有机氯化物。因此, 下面仅讨论水体和沉积物中 PCBs 和有机氯农药的含量分布特征及其影响因素。

2.1 水体和沉积物中 PCBs

大亚湾次表层水中 PCBs 含量介于 91.7 ~ 1 355.3 ng/L, 平均值为 313.6 ng/L(表 1)。

表1 大亚湾水体 PCBs 浓度

Tab.1 Concentrations of PCBs in water of Daya Bay

| PCBs/ ng·L ⁻¹ | 站 位 | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | |
| CB18 | 0.3 | 3.3 | 9.8 | 2.1 | 3.2 | 0.1 | 1.5 | 1.2 | 1.4 | 0.7 | 5.7 | 3.5 | 1.4 | |
| CB31+28 | 0.5 | 0.3 | 0.9 | 0.5 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 1.0 | 0.5 | 2.3 | 0.3 | 0.2 | |
| CB52 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.50 | 0.1 | 0.1 | |
| CB44 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 1.0 | 0.1 | 0.1 | |
| CB101 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.6 | 0.1 | 1.0 | 0.2 | 348.0 | |
| CB149 | 1.9 | 0.2 | 0.1 | 1.3 | 3.0 | 0.3 | 0.1 | 0.4 | 1.2 | 0.2 | 10.9 | 1.9 | 1.9 | |
| CB118 | 36.6 | 20.6 | 13.0 | 2.7 | 86.4 | 9.9 | 5.4 | 8.2 | 24.0 | 9.8 | 79.5 | 27.7 | 85.5 | |
| CB153 | 4.6 | 3.0 | 4.5 | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 3.7 | 3.2 | 0.2 | 0.4 | |
| CB138 | 120.0 | 52.1 | 42.0 | 27.9 | 122.0 | 43.0 | 64.1 | 436.0 | 82.0 | 67.7 | 407.0 | 108.0 | 832.0 | |
| CB180 | 2.7 | 0.4 | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.3 | 0.3 | 4.7 | 5.9 | 0.3 | 3.5 | |
| CB194 | 36.2 | 35.3 | 84.0 | 72.8 | 37.9 | 56.3 | 19.8 | 94.9 | 65.0 | 57.6 | 74.4 | 89.5 | 82.3 | |
| CBs | 203.2 | 115.4 | 154.8 | 108.0 | 253.5 | 110.3 | 91.1 | 541.3 | 175.7 | 145.2 | 591.4 | 231.8 | 1355.3 | |

表2 不同水域 PCBs 和有机氯农药含量范围比较

Tab.2 Comparison of PCBs and organochlorine insecticides levels in different water areas

| 水 域 | 水体/ng·L ⁻¹ | 沉积物/(×10 ⁻⁹) | 水 域 | 水体/ng·L ⁻¹ | 沉积物/(×10 ⁻⁹) |
|------------------|---------------------------|----------------------------|------------------|---------------------------|----------------------------|
| PCBs | | | DDTs | | |
| 大亚湾 | 91.1~1355.3 | 0.85~27.37 | 大亚湾 | 26.8~975.9 | 0.14~20.27 |
| 厦门湾 | 0.1~1.7 ^[10] | <0.01~0.32 ^[12] | 圣劳伦斯河 | 0.30~3.02 ^[31] | |
| 中国河口 | | 0.45~199.9 ^[7] | 珠江三角洲海域 | | 4.94~90.9 ^[8] |
| 香港新界 | | 43~46 ^[13] | 中国河口 | | 0~14.5 ^[7] |
| 珠江三角洲流域 | | 11.9~158 ^[8] | 日本海 | | 0.8~30.6 ^[4] |
| 英国 Humber 河口 | 1 ^[11] | ND~84 ^[14] | 美国 Francisco 湾 | | 30212 ^[16] |
| 加拿大 Palos Verdes | 0.06~1.14 ^[12] | | 加拿大 Palos Verdes | 0.6~15.8 ^[12] | |
| 北大西洋中途岛 | 9.1~63.0 ^[11] | | 总有机氯农药 | | |
| HCHs | | | 大亚湾 | 143.4~5104. | 2.43~86.25 |
| 大亚湾 | 35.5~1228.6 | 0.32~4.16 | 厦门湾 | 8 | <0.01~0.58 ^[10] |
| 厦门湾 | | <0.01~0.14 ^[10] | 珠江三角洲流域 | | 11.9~158 ^[8] |
| 珠江口 | | 41.9~101.4 ^[7] | 牙买 Kingston 港 | 11.65 ^[15] | |

最高的 PCBs 值出现在大亚湾西部的哑铃湾 (14 号站), 认为是沿岸农业相对发达和临近海域养殖业兴旺所致; 高的 PCBs 值出现在澳头临近海域 (9、12 号站), 认为是澳头经济发展、人口增长带来的工业废水、生活污水和船舶污水所致; 其他 PCBs 含量超过 200 ng/L 的 1、5 号站养殖海区 PCBs 含量较高是养殖污染, 13 号站临近油码头, PCBs 含量较高认为是船舶污水所致。各 PCBs 含量及分布见表 1。含量高的 PCB 为 CBs118、138 和 194, 它们平均占水体中 PCBs 的 94% (14 号站 CB101 例外)。大亚湾水域 PCBs 含量比其他

海区 (厦门湾、英国 Humber 河口、加拿大 Palos Verdes 半岛海域和北太平洋的中途岛临近海域) (表 2) 高 2~4 个数量级。大亚湾沉积物中总 PCBs 的含量介于 (0.85~27.37)×10⁻⁹, 其平均值为 8.83×10⁻⁹ (表 3)。最高 PCBs 浓度出现在 14 号站, 与水体一致。

2.2 水体和沉积物中的有机氯农药

调查海区水体中总的有机氯农药含量介于 143.4~5104.8 ng/L, 其平均值为 929.6 ng/L, 最高值在靠近澳头的 12 号站, 养殖海区、核电站和油码头附近海区总有机氯农药的含量亦较高 (表 4)。总有机氯农药的含量, 大

表 3 大亚湾沉积物中 PCBs 的含量

Tab. 3 Concentrations of PCBs in sediments of Daya Bay

| PCBs/ ($\times 10^{-9}$) | 站 位 | | | | | | | | |
|-------------------------------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|
| | 2 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 11 | 14 |
| CB18 | 0.2 | 0.07 | 0.06 | 0.04 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.47 |
| CB31+28 | 0.01 | 0.05 | 0.13 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.14 |
| CB52 | 0.01 | 0.01 | 0.2 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.01 |
| CB44 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.13 |
| CB101 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.08 | 0.01 | 0.05 |
| CB149 | 0.01 | 0.01 | 0.14 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.25 | 0.01 | 0.02 |
| CB118 | 0.05 | 0.04 | 0.06 | 0.04 | 0.01 | 0.09 | 0.05 | 0.50 | 0.07 |
| CB153 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.11 |
| CB138 | 8.60 | 0.57 | 5.60 | 6.10 | 0.01 | 11.80 | 0.34 | 7.71 | 21.00 |
| CB180 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.37 |
| CB194 | 2.19 | 0.88 | 0.68 | 0.52 | 0.81 | 1.52 | 0.62 | 1.43 | 5.00 |
| CBs | 11.18 | 1.68 | 6.79 | 6.91 | 0.85 | 13.51 | 1.48 | 9.69 | 27.37 |

表 4 大亚湾水体中有机氯农药含量

Tab. 4 Concentrations of organochlorine insecticides in water of Daya Bay

| 有机氯农药 / $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ | 站 位 | | | | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| α -HCH | 115.3 | 8.7 | 22.9 | 3.2 | 12.5 | 1.6 | 4.2 | 88.5 | 26.8 | 64.4 | 172.0 | 5.0 | 8.4 |
| β -HCH | 23.4 | 2.6 | 0.4 | 1.3 | 0.7 | 0.3 | 0.7 | 0.3 | 2.7 | 1.9 | 14.0 | 10.7 | 0.4 |
| γ -HCH | 477.0 | 170.0 | 101.0 | 105.0 | 8.5 | 30.1 | 46.8 | 29.0 | 14.7 | 21.9 | 973.0 | 92.3 | 40.7 |
| δ -HCH | 9.2 | 408.0 | 556.0 | 11.6 | 13.8 | 3.4 | 1.2 | 0.7 | 13.2 | 3.9 | 69.6 | 10.1 | 1.8 |
| HCHs | 524.9 | 589.3 | 680.3 | 121.1 | 35.5 | 35.5 | 52.9 | 118.5 | 57.4 | 92.1 | 1 229 | 118.1 | 51.3 |
| 4,4'-DDT | 166.0 | 34.8 | 36.6 | 21.1 | 66.3 | 3.4 | 6.3 | 158.0 | 150.0 | 28.6 | 825.0 | 560.0 | 145.0 |
| 4,4'-DDD | 8.4 | 6.4 | 0.9 | 8.5 | 2.9 | 23.1 | 24.9 | 0.5 | 9.1 | 3.2 | 144.0 | 0.8 | 0.3 |
| 4,4'-DDE | 0.4 | 0.7 | 1.4 | 1.3 | 0.7 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 0.4 | 6.9 | 1.2 | 0.9 |
| DDTs | 174.8 | 41.9 | 38.8 | 30.9 | 70.0 | 26.8 | 31.5 | 158.7 | 159.6 | 32.2 | 975.9 | 562.0 | 146.2 |
| 比值* | 18.91 | 4.94 | 16.49 | 2.16 | 18.16 | 0.15 | 0.25 | 232.4 | 15.64 | 7.94 | 5.47 | 280.0 | 116.9 |
| 艾氏剂 | 21.3 | 11.2 | 28.5 | 7.3 | 1.4 | 19.0 | 1.0 | 1.5 | 12.0 | 4.5 | 227.0 | 16.6 | 9.6 |
| 狄氏剂 | 1.7 | 0.4 | 0.5 | 0.7 | 0.6 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 1.0 | 0.2 | 2.3 | 1.5 | 0.6 |
| 异狄氏剂 | 37.1 | 16.9 | 24.8 | 2.4 | 2.3 | 14.3 | 1.8 | 1.1 | 7.3 | 11.5 | 64.2 | 0.9 | 1.0 |
| 异狄氏剂醛 | 1.8 | 3.2 | 0.6 | 0.4 | 0.1 | 26.5 | 0.4 | 0.2 | 1.0 | 1.9 | 10.1 | 1.4 | 2.0 |
| 异狄氏剂酮 | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 13.3 | 0.3 | 0.5 |
| 硫丹 I | 1.2 | 0.6 | 0.3 | 0.5 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | < 0.1 | 0.2 | 0.2 | 1.2 | 0.3 | 0.1 |
| 硫丹 II | 11.7 | 10.3 | 12.6 | 2.9 | 1.2 | 1.1 | 9.3 | 0.6 | 0.6 | 11.0 | 70.9 | 5.2 | 0.1 |
| 硫丹硫酸盐 | 9.2 | 120.0 | 3.3 | 127.0 | 9.8 | 0.4 | 39.1 | 0.4 | 4.0 | 2.2 | 211.0 | 1.3 | 3.0 |
| 七氯 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 5.8 | 7.4 | 0.0 | 1.4 | 0.0 | 5.8 | 0.0 | 12.3 | 7.5 | 3.6 |
| 七氯环氧化物 | 9.6 | 13.4 | 12.1 | 5.5 | 16.5 | 1.0 | 1.3 | 15.5 | 29.0 | 19.8 | 109.0 | 34.9 | 26.1 |
| 甲氧滴滴涕 | 579.0 | 283.0 | 277.0 | 32.5 | 158.0 | 18.2 | 68.0 | 120.0 | 159.0 | 149.0 | 2 179 | 248.0 | 27.2 |
| 总农药 | 1 372 | 1 091 | 1 079 | 337.0 | 303.2 | 143.4 | 207.0 | 416.8 | 437.0 | 325.0 | 5 105 | 998.0 | 271.2 |

* 比值为(DDE+DDD)/DDT

亚湾高于厦门湾和牙买加 Kingston 港 3 个数量级。沉积物中总有有机氯农药含量介于 $(2.43 \sim 86.25) \times 10^{-9}$, 其平均值 15.24×10^{-9} , 最高值在哑铃湾附近(表 5)。沉积物中有机氯

农药含量大亚湾低于珠江三角洲流域, 与牙买加 Kingston 港持平, 高于厦门湾。

2.3 水体和沉积物中 HCHs

水体中总 HCHs 含量从最低值(5、6 号站)

表5 大亚湾沉积物中有机氯农药含量

Tab. 5 Concentrations of organochlorine insecticides in sediments of Daya Bay

| 有机氯农药 ($\times 10^{-9}$) | 站 位 | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------|------|--------|------|--------|-------|--------|--------|-------|--|
| | 2 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 11 | 14 | |
| α -HCH | 1.00 | 0.17 | 0.19 | 0.13 | 0.09 | 0.15 | 0.13 | 0.23 | 1.49 | |
| β -HCH | 0.21 | 0.15 | 0.09 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.08 | 0.03 | 0.22 | |
| γ -HCH | 1.02 | 0.92 | 0.58 | 0.47 | 0.20 | 0.83 | 0.47 | 1.01 | 1.21 | |
| δ -HCH | 0.19 | 0.07 | 0.06 | 0.11 | 0.02 | 0.06 | 0.09 | 0.03 | 1.24 | |
| HCHs | 2.42 | 1.31 | 0.92 | 0.76 | 0.32 | 1.05 | 0.77 | 1.30 | 4.16 | |
| 4,4'-DDT | 0.19 | 0.34 | 0.08 | 0.16 | 0.98 | 0.58 | < 0.01 | 0.81 | 19.50 | |
| 4,4'-DDD | 0.13 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.14 | 0.09 | 0.13 | 0.08 | 0.36 | |
| 4,4'-DDE | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | < 0.01 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.41 | |
| DDTs | 0.39 | 0.40 | 0.14 | 0.20 | 1.12 | 0.74 | 0.14 | 0.90 | 20.27 | |
| 比值* | 0.95 | 5.67 | 1.33 | 4.00 | 7.00 | 3.63 | 0 | 9.00 | 25.32 | |
| 艾氏剂 | 1.23 | 0.23 | 0.36 | 0.16 | 0.07 | 0.27 | 0.18 | 0.22 | 7.00 | |
| 狄氏剂 | 0.01 | 0.04 | 0.07 | 0.03 | < 0.01 | 0.01 | 0.13 | < 0.01 | 0.03 | |
| 异狄氏剂 | 0.16 | 0.03 | 0.14 | 0.03 | 0.17 | 0.27 | 0.04 | 0.04 | 0.95 | |
| 异狄氏剂醛 | 0.32 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.08 | 0.01 | 0.40 | |
| 异狄氏剂酮 | 0.49 | 0.01 | < 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | |
| 硫丹I | 0.03 | 0.05 | 0.07 | 0.05 | < 0.01 | 0.04 | 0.12 | < 0.01 | 0.11 | |
| 硫丹II | 0.14 | 0.03 | < 0.01 | 0.01 | 0.40 | 0.03 | < 0.01 | 0.03 | 1.04 | |
| 硫丹硫酸盐 | 0.75 | 0.29 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.08 | 0.02 | 0.06 | 2.64 | |
| 七氯 | 0.05 | 0.03 | 0.09 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.09 | 0.20 | |
| 七氯环氧化物 | 0.07 | 0.17 | 0.22 | 0.13 | 0.05 | 0.16 | 0.10 | 0.05 | 8.60 | |
| 甲氧滴滴涕 | 1.80 | 10.9 | 2.42 | 6.00 | 3.68 | 10.20 | 0.81 | 3.50 | 40.80 | |
| 总农药 | 7.86 | 3.69 | 4.47 | 7.45 | 5.88 | 12.92 | 2.43 | 6.21 | 86.25 | |

* 比值为(DDE+DDD)/DDT

35.5 ng/L 到最高值(12号站)1 228.6 ng/L, 其平均值为 285 ng/L; 养殖海区的 1、2 号站和核电站附近海域总 HCHs 含量亦较高(表 4)。沉积物中总的 HCHs 的含量介于(0.32~4.16) $\times 10^{-9}$ (表 5), 其平均值为 1.45×10^{-9} , 最高值又是在哑铃湾。

水体中各 HCHs 平均值次序: γ -HCHs (162.3 ng/L) > δ -HCHs (84.8 ng/L) > α -HCHs (33.3 ng/L) > β -HCHs (4.6 ng/L)。 γ -HCHs 和 δ -HCHs 占总 HCHs 的 87%; 沉积物中各 HCHs 平均值次序: γ -HCHs (0.75×10^{-9}) > α -HCHs (0.40×10^{-9}) > δ -HCHs (0.21×10^{-9}) > β -HCHs (0.09×10^{-9})。 γ -HCHs 和 α -HCHs 占总 HCHs 的 79%。

2.4 水体和沉积物中 DDTs

水体中总 DDTs 含量介于 26.8~975.9 ng/L, 其平均值为 188.4 ng/L(表 4)与 HCHs 在水体中分布相似, 最高浓度出现在哑铃湾

(12号站), 1、9、10、13、14号站 DDTs 浓度(>100 ng/L)亦较高(表 4)。超过半数采样站位 DDTs 值超标(一类海水水质标准 DDTs < 50 ng/L), 说明大亚湾水体中 DDTs 对海洋生态系统有潜在危害。沉积物中总 DDTs 含量变化范围从 5、10 号站的 0.14×10^{-9} 到 14 号站 20.27×10^{-9} (表 5)。

水体中各 DDTs 平均值递减顺序: DDT (169.3 ng/L) > DDD (17.9 ng/L) > DDE (1.2 ng/L), 其中 DDT 占总 DDTs 的 90%; 沉积物中各 DDTs 平均值递减顺序: DDT (2.83×10^{-9}) > DDD (0.12×10^{-9}) > DDE (0.41×10^{-9}), 其中 DDT 占总 DDTs 的 93%。在水体和沉积物中, 大部分采样站位 DDT/(DDD+DDE) 比值大大超过 1。表明大亚湾海域 DDTs 最近仍有不断输入。因为 DDT 在天然环境中会不断降解为 DDE, 而 DDE 很难再降解^[16, 17]

3 小 结

大亚湾水体中 PCBs 和有机氯农药含量较高, 而沉积物中其含量与其他海区相近; 大部分海区水体中总 HCHs 值超过 500 ng/L, 部分海区水体中总 DDTs 超过 100 ng/L; DDT/(DDD+DDE)值较大表明仍有 DDTs 输入; 水体和沉积物中有机污染物含量基本相关, 提示沉积物中有机污染物的再溶出对水体有重要影响; 其含量有西部海域高、东部海域低的趋势, 人口多和水产养殖密集的海区污染较重。沿岸种植业、工业废水、生活污水、船舶污水、水产养殖自身污染和水动力等与该海区有机污染物含量密切相关。建议停止使用和加强监测, 深入研究它们对水产养殖和海洋生态系统的影响。

参考文献:

- [1] HOPE B, SCATOLINI S, TITUS E, *et al.* Distribution patterns of polychlorinated biphenyl congeners in water, sediment and biota from Midway Atoll (North Pacific Ocean)[J]. *Mar Poll Bull*, 1997, 34: 548-563.
- [2] 林毅雄. DDT, BHC 对小球藻氨基酸含量的影响[J]. *海洋与湖沼*, 1987, 18(2): 145-150.
- [3] PHAM T, LUM K, LEMIEUX C. Seasonal variation of DDT and its metabolites in the St. Lawrence River (Canada) and four of its tributaries[J]. *The Science of the Total Environment*, 1996, 179: 17-26.
- [4] TKALIN A V. Chlorinated hydrocarbons in coastal bottom sediments of the Japan Sea[J]. *Environ Poll*, 1996, 91: 183-185.
- [5] PATLAK M. Estrogens may link pesticides, breast cancer[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 210A-211A.
- [6] HONG H, XU L, ZHANG L P, *et al.* Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediments of Xiamen and Victoria Harbours[J]. *Mar Poll Bull*, 1995, 31: 229-236.
- [7] WU Y, ZHANG J, ZHOU Q. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems [J]. *Environ Poll*, 1999, 105: 143-150.
- [8] 麦碧娴, 林 峥, 张 干, 等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究——多环芳烃和有机氯农药的分布及特征[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(2): 192-197.
- [9] 陈伟琪, 洪华生, 张珞平, 等. 闽江口—马祖海域表层沉积物中有机氯污染物的残留水平与分布特征[J]. *海洋通报*, 2000, 19(2): 53-58.
- [10] ZHOU J L, HONG H, ZHANG Z, *et al.* Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China[J]. *Water Res*, 2000, 34, 2: 132-140.
- [11] ZHOU J L, FILEMAN T W, EVANS S, *et al.* Seasonal distribution of dissolved pesticides and polynuclear aromatic hydrocarbons in the Humber Estuary and Humber coastal zone[J]. *Mar Poll Bull*, 1996, 32: 599-608.
- [12] ZENG E Y, YU C C, TRAN K. In situ measurements of chlorinated hydrocarbons in the water column off the Palos Verdes peninsula, California[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(3): 392-398.
- [13] ZHOU H Y, CHEUNG R Y H, WONG M H. Residues of organochlorines in sediments and Tilapia collected from island water systems of Hong Kong[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, 36: 424-431.
- [14] TYLER A O, MILLWARD G E. Distribution and partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in the Humber estuary[J]. *Mar Poll Bull*, 1996, 32: 397-403.
- [15] MANSINGH A, WILSON A. Insecticide contamination of Jamaican environment III. Baselines studies on the status of insecticidal pollution of Kingston Harbour[J]. *Mar Poll Bull*, 1995, 30: 640-645.
- [16] PEREIRA W E, HOSTETTLER F D, RAPP J B. Distributions and fate of chlorinated pesticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California[J]. *Mar Environ Res*, 1996, 41: 299-314.
- [17] WEI C. Photode chlorination mechanism of DDT in a UV/surfactant system[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(3): 421-425.