

中国部分沿海海域水体中溶解态有机氯农药和多氯联苯的残留分布特征*

罗 慧, 王新红, 汤 丽, 洪丽玉, 吴水平, 谢 卫

(厦门大学 环境科学研究中心, 近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 分析调查了中国部分海域海水中溶解态有机氯农药 (OCPs 25种) 和多氯联苯 (PCBs 6种) 的残留分布特征。结果表明, 所有采样点都不同程度地受到了 OCPs 和 PCBs 的污染, 其中福建省福州平潭和莆田湄洲岛的 OCPs 污染较为严重, 浓度分别达到 1752.59 和 796.19 ng/L; 而辽宁省的大连老虎滩 OCPs 污染较轻, 浓度为 53.63 ng/L。各采样点海域海水中 HCHs 污染程度一般高于 DDTs, HCHs 主要以早期残留为主; 根据 DDT/DDTs 的比值推测, 在福州平潭、莆田湄洲岛和珠海淇澳岛水体显示有新的 DDT 输入。在各海域水体中溶解态 PCBs 的浓度为 33.55~474.92 ng/L, 均超过了美国环保局规定的海水浓度限值。因此目前我国沿海海域水体中持久性有机污染物有机氯农药和多氯联苯污染仍不能忽视。

关键词: 有机氯农药; 多氯联苯; 残留; 沿海海域

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 10072636(2010)0120115206

Distributions of dissolved organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in China coastal waters

LUO Hui, WANG Xinzhong, TANG Li, HONG Liyu, WU Shuping, XIE Wei

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Centre, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The concentrations of organochlorine pesticides (OCPs 25) and polychlorinated biphenyls (PCBs 6) in seawater collected from China coast were investigated. The results showed that concentrations of OCPs ranged from 53.63 to 1752.59 ng/L in seawater and the highest value was in Pingtan (Fuzhou) while the lowest value was in Laohutan (Dalian Liaoning province). At all of sampling sites, the concentrations of DDTs and HCHs were lower than the limits of national seawater quality standards (class 1), and the concentration of HCHs was higher than that of DDTs. The ratios of DDT/DDTs showed new DDT input in Pingtan (Fuzhou), Meizhoudao (Putian) and Qiadao (Zhuhaiguangdong Province), whereas the isomers characteristics for HCHs showed the residues at all sampling sites. The concentrations of dissolved PCBs ranged from 33.55 to 474.92 ng/L in seawater which were higher than the limit of EPA seawater quality standard. However, the occurrence of OCPs and PCBs in seawater along China coast should be concerned.

Key words: organochlorine pesticides; polychlorinated biphenyls; residue; coastal water

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 和多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 是一类含氯原子的有机化合物, 该化合物在环境中因难降解、易生物富集并能发生长距离迁移, 从而受到各国科学家和政府管理部门的高度重视^[1,2]。首批列入 5 斯德哥尔摩公约的 12 种持久性有机污染物中就包括了 PCBs 和 9 种 OCPs (艾氏剂、氯丹、滴滴涕、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、毒杀芬、六氯

苯和灭蚁灵)^[3]。目前我国明令禁止使用的 OCPs 有六六六、滴滴涕、艾氏剂、狄氏剂和毒杀芬^[4]。研究该类化合物在天然水体中的浓度分布, 对于控制其污染具有重要意义。目前国内外对近岸海域水体中 OCPs 和 PCBs 污染的相关研究已有很多报道, 较多的是比较关注 DDTs 和 HCHs 和个别 PCBs 的污染现状, 但对其它的 OCPs 没有进行全面分析监测^[5-17]。本文对我国 9 个海域 (大连老虎

* 收稿日期: 2008201219 修订日期: 2008204211

基金项目: 国家自然科学基金 (40476048, 20777060); 厦门大学新世纪优秀人才计划基金

作者简介: 罗 慧 (1984), 女, 湖南省长沙市人, 硕士研究生, 主要从事海洋有机污染物的生物地球化学与生态环境研究

通讯作者: 王新红, xhwan@xmu.edu.cn

滩、连云港东连岛、福州平潭、莆田湄洲岛、厦门大嶼和火烧屿、漳州东山、珠海淇澳岛、香港黄金海滩)水体中 25 种 OCPs 和 6 种 PCBs 的残留分布特征进行研究,探讨了近年来近岸海域 OCPs 和 PCBs 污染状况以及目前所处的污染水平,并对其可能的污染来源作了分析,为我国 5 斯德哥尔摩公约 6 的履约以及今后的污染治理提供科学依据。

表 1 中国部分沿海海域水样采集情况

Tab 1 Sampling description

序号	采样点		经纬度	采样时间
1	辽宁省	大连老虎滩	N38°87' 690', E121°67' 534'	2007年 8月
2	江苏省	连云港东连岛	N34°45' 219', E119°29' 290'	2007年 8月
3	福建省	福州平潭	N25°39' 294', E119°46' 866'	2007年 8月
4		莆田湄洲岛	N25°05' 295', E119°08' 346'	2007年 8月
5		厦门大嶼	N24°34' 118', E118°17' 158'	2007年 10月
6		厦门火烧屿	N24°29' 795', E118°30' 945'	2007年 8月
7		漳州东山	N23°43' 394', E117°29' 373'	2007年 8月
8	广东省	珠海淇澳岛	N22°39' 994', E113°63' 004'	2007年 6月
9	香港	香港黄金海滩	N22°22' 354', E113°59' 316'	2007年 6月

1.2 试剂

混标 (Pesticide Mix 1, AccuStandard) 包括 25 种 OCPs 组分 (A2HCH, B2HCH, C2HCH 和 D2HCH; p-pc2DDD, p-pc2DDE, p-pc2DDT, o-pc2DDD, o-pc2DDE, o-pc2DDT; 六氯苯 (HCB); 艾氏剂、异艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂; 硫丹 1 硫丹 0; 七氯、环氧七氯 (异构体 A)、环氧七氯 (异构体 B)、A 氯丹、g 氯丹、氧氯丹; 甲氧滴滴涕和灭蚁灵) 和 6 种多氯联苯 (PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 和 PCB180)。有机氯农药的回收率指示物为四氯内标 (2,4,5,6-四氯间二甲苯), 分析试剂 CH_2Cl_2 和 Hexane 纯度为 HPLC/Spectra 级 (购自 TEDIA 公司)。

1.3 样品预处理

水样经 GF/F 滤膜过滤后, 量取 500 mL 水样于分液漏斗中, 加入回收率指示物和 20 mL 的 CH_2Cl_2 溶液, 振荡萃取 10 min, 然后静止分层 10 min 分离水相, 将水相再用 20 mL 的 CH_2Cl_2 溶液萃取 1 次, 合并两次萃取液于梨形瓶, 并用无水 Na_2SO_4 干燥萃取液。干燥后将萃取液旋转蒸发浓缩并用 Hexane 来转换溶剂, 待萃取液体积浓缩至 1 mL 左右时, 再氮吹浓缩至 0.1 mL, 待 GC/ECD 分析。

1.4 样品分析

采用配有电子捕获检测器的气相色谱 (Agilent 5890 Plus Series GC-ECD) 对 25 种 OCPs 和 6 种 PCBs 进行定量分析, 色谱条件为: HP25 毛细管色谱柱 (60 m @ 0.32 mm @ 0.25 Lm); 载气为高纯氮气; 无分流进样 (进样量 1 LL); 进样口和检测器温度分别为 250°C 和 320°C, 初始炉温 90°C, 稳定 1 min 程序升温: 90~210°C (10°C/min), 恒温 1 min 210~230°C (1°C/min), 恒温 10 min 230~250°C (1°C/min), 整个升温过程共 64 min。

实验过程中做了方法空白实验, 并用回收率指示物 (四氯内标) 监测样品的制备和基质的影响, 结果表明空白实验中没有发现目标化合物, 并且样品中指示物的回

1 材料与方法

1.1 样品采集

2007 年 6~10 月在中国 9 个近岸海域采集表层海水样品, 具体采样点和采样时间如表 1 所示。采回的水样经玻璃纤维滤膜 (47 mm GF/F, 0.7 Lm, 用前在 450°C 下焙烧 4 h) 过滤后, 于 4°C 保存, 待进一步处理。

收率为 62.04%~96.54%。所有化合物用标准曲线进行定量, 并用回收率校准了其浓度。

2 结果与讨论

2.1 各海域水体中溶解态 OCPs 的残留水平

从表 2 可以看出, 我国各海域海水中溶解态 OCPs 浓度在 53.63~1752.59 ng/L 之间, 其中最高值出现在福建省的福州平潭, 其次是莆田湄洲岛和厦门大嶼, 分别为 796.19 和 284.40 ng/L; 其它几个采样点的浓度均低于 200 ng/L, 其中浓度最低的是辽宁省的大连老虎滩。由此可知福州平潭和莆田湄洲岛海域受到的 OCPs 污染较其他海域严重, 同时也说明以农业生产为主的福建省, 农药残留情况不可忽视。另外除福州平潭、莆田湄洲岛和厦门大嶼外, 其它区域的 OCPs 污染以 HCHs 和 DDTs 为主, 这与 HCHs 和 DDTs 曾是我国使用量最大、范围最广的事实相符。

各采样点 HCHs 的浓度分布如图 1 所示, HCHs 浓度为 A2HCH、B2HCH、C2HCH 和 D2HCH 4 种异构体的浓度之和。HCHs 的浓度范围为 26.20~234.06 ng/L, 其中最高值出现在福州平潭, 最低值出现在大连老虎滩, 其它采样点的浓度在 38.95~82.90 ng/L 之间。历史上, HCHs 曾以 2 种形态被使用, 1 种是含有 4 种异构体的工业品六六六, 其含量分为 A2HCH (65%~70%)、C2HCH (12%~14%)、D2HCH (6%) 和 B2HCH (9%~6%)^[18], 另 1 种俗称林丹 (lindane), C2HCH 含量达 99% 以上。研究表明, 4 种异构体中 B2HCH 结构最为稳定, 难以降解, HCHs 在环境中存在的越久, B 异构体的比例越高^[19,20]。另外, 在 25°C 时, A2HCH 在水中的溶解度为 1630 Lg/L, B2HCH 为 700 Lg/L, C2HCH 为 7900 Lg/L, D2HCH 为 21300 Lg/L。在所有的采样海域中, A2HCH 的百分含量都很低, 而 (B2HCH + D2HCH) 的百分含量占了绝大部分 (>80%),

表 2 各采样点 OCPs 和 PCBs 的浓度
Tab 2 Concentrations of OCPs and PCBs at sampling sites

化合物	c/ng# L ⁻¹									
	大连老虎滩	连云港东连岛	福州平潭	莆田湄洲岛	漳州东山	厦门大嶼	厦门火烧屿	珠海淇澳岛	香港黄金海滩	
A- HCH	4.01	10.15	4.03	6.51	6.02	6.35	12.35	8.83	11.38	
B- HCH	11.02	14.98	59.51	21.98	8.54	16.71	12.92	18.37	10.63	
C- HCH	1.66	nd	11.74	6.11	0.30	4.18	0.88	8.29	1.17	
D- HCH	9.51	53.74	158.78	48.30	24.09	22.75	43.65	26.18	24.74	
α-p ² -DDE	2.83	nd	nd	nd	nd	7.16	1.87	nd	nd	
β-p ² -DDE	0.17	1.69	0.98	1.89	4.40	1.95	3.20	1.64	5.36	
α-p ² -DDD	nd	nd	9.96	0.99	1.63	11.46	0.67	8.43	7.06	
β-p ² -DDD	2.81	7.61	5.20	0.99	5.51	2.97	7.64	0.30	7.94	
α-p ² -DDT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
β-p ² -DDT	0.90	1.82	18.16	4.82	6.19	1.84	9.44	10.76	6.66	
艾氏剂	2.47	4.05	54.26	25.62	0.94	6.16	4.86	8.40	3.57	
异艾氏剂	2.00	5.17	101.63	25.37	3.83	9.61	7.15	6.94	4.41	
狄氏剂	1.63	4.08	nd	2.24	4.27	4.77	4.83	nd	6.82	
异狄氏剂	2.29	nd	nd	1.12	4.53	1.58	4.71	0.27	5.75	
七氯	2.67	4.57	16.73	15.71	4.61	5.60	6.01	14.67	5.31	
A- 氯丹	2.61	9.56	15.95	12.53	14.10	3.72	19.14	25.92	18.01	
g- 氯丹	3.21	9.20	9.36	nd	3.67	4.32	6.39	nd	5.83	
环氧七氯 - A / 氧氯丹	0.80	1.12	1260.31	522.90	2.09	148.38	0.58	30.29	1.66	
环氧七氯 - B	nd	nd	nd	2.84	1.04	1.95	2.15	nd	2.13	
硫丹 N	1.59	2.85	3.96	10.42	2.44	8.93	3.86	10.27	7.31	
硫丹 0	nd	2.20	4.99	0.12	1.64	4.75	2.23	4.26	8.27	
六氯苯	0.97	4.20	12.66	2.17	5.58	4.23	5.99	1.39	21.87	
甲氧滴滴涕	0.51	nd	4.37	83.57	2.09	4.59	5.26	13.79	5.93	
灭蚊灵	nd	0.26	nd	nd	0.92	0.44	6.80	0.48	8.54	
OCPs	53.63	137.26	1752.59	796.19	108.40	284.40	172.57	199.47	180.36	
PCB28	3.43	9.13	68.35	21.63	8.64	13.90	8.22	10.30	12.53	
PCB52	22.56	43.89	173.00	54.31	27.77	24.19	32.45	47.18	26.51	
PCB101	1.43	5.95	3.19	nd	2.80	nd	3.80	11.05	3.62	
PCB138	1.61	4.08	164.99	13.76	3.43	27.57	5.83	390.06	8.44	
PCB153	4.52	2.38	1.71	nd	5.82	4.77	7.19	0.66	3.14	
PCB180	nd	nd	5.55	9.14	nd	4.08	4.33	15.68	4.54	
PCBs	33.55	65.43	416.80	98.84	48.46	74.51	61.81	474.92	58.78	

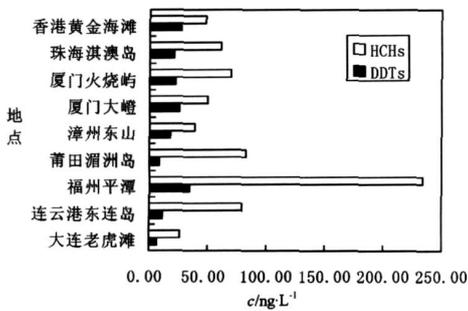


图 1 各采样点 DDTs 和 HCHs 的浓度

Fig 1 Concentrations of DDTs and HCHs with sampling sites
表明所有海域中的 HCHs 以早期残留为主。此外研究发现, 若样品中 A₂HCH / C₂HCH (简称为 A/C) 的比值在 4~7 之间则表明 HCHs 主要源于工业品六六六, 若比值接近于 1 则说明环境中存在林丹的使用, 若样品中 A/C 增大则说明环境中 HCHs 更可能是来源于长距离大气传输^[21]。从图

2 可以看出, 福州平潭、莆田湄洲岛、厦门大嶼和珠海淇澳

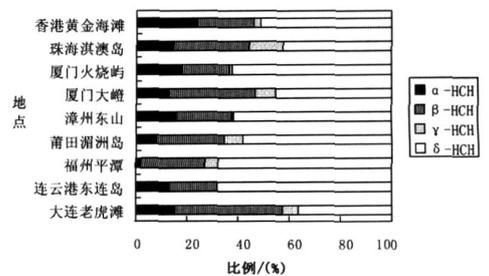


图 2 各采样点 HCHs 的组成

Fig 2 Component of HCHs with sampling sites
岛的比值接近于 1, 说明该区域中既有工业品六六六的使用, 又有林丹的使用。在大连老虎滩、连云港东连岛、厦门火烧屿、漳州东山和香港黄金海滩 A/C 都远大于 1, 说明该区域的 HCHs 可能是来源于长距离大气传输。

各海域水体中 DDTs 的浓度分布如图 1 所示, DDTs

浓度为 α -p2DDE, β -p2DDE, α -p2DDD, β -p2DDD, α -p2DDT 和 β -p2DDT 浓度之和。DDTs 的浓度范围为 6.71~34.30 ng/L, 其中最高值出现在福州平潭, 而大连老虎滩的浓度最低。工业源 DDTs 主要由 β -p2DDT (占 80%~85%) 和 α -p2DDT (占 15%~20%) 组成。DDT 在厌氧条件下通过微生物降解还原脱氯转化为 DDD, 在好氧条件下则转化为 DDE^[22, 28]。因此, 环境中如存在持续的 DDT 输入, DDT 在 DDTs 中的相对含量就会保持在较高水平; 反之, 则根据条件的不同, DDT 相应的降解产物含量就会升高^[20]。分析 DDT/DDTs 和 DDD/DDE 比值, 可以了解 DDT 的输入情况、降解程度及降解过程中的氧化还原条件。在福州平潭、莆田湄洲岛和珠海淇澳岛 DDT/DDTs 的比值都约大于 0.5, 说明近年来有新的 DDT 输入水体。我国近年仍使用含 DDT 较高的三氯杀螨醇来杀死螨类害虫, 这些海域新输入的 DDT 可能与当地三氯杀螨醇的使用有关^[7, 27]。其他采样点均小于 0.5, 说明在这些海域 DDTs 以早期残留为主。另外从图 3 中可以看出, 大部分采样点 DDD 的含量超过 DDE, 可推测, 夏季各海域水体中 DDT 以厌氧降解为主。根据文献^[23], 所有采样点的海水中的 HCHs 和 DDTs 均低于一类海水水质标准中规定的浓度限值 (HCHs < 1 Lg/L, DDTs < 0.05 Lg/L), 在整体上 HCHs 污染程度高于 DDTs。

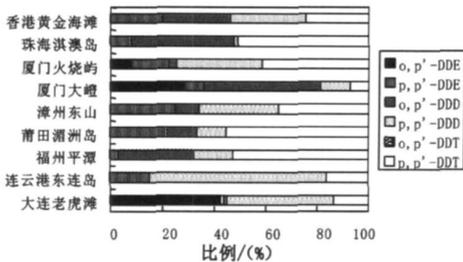


图 3 各采样点 DDTs 的组成

Fig. 3 Component of DDTs with sampling sites

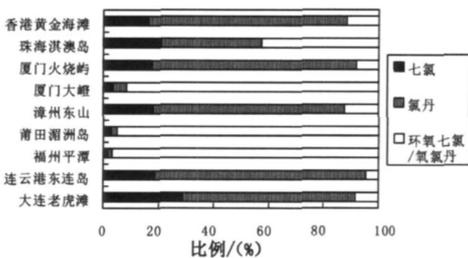


图 4 各采样点七氯和氯丹以及它们的代谢产物的组成
Fig. 4 Component of heptachlor, chlordane and their oxides with sampling sites

七氯和氯丹是两类性质相似的有机氯农药。氯丹是防治白蚁的特效药, 目前我国还没有禁止其生产和使用。七氯作为广谱性杀虫剂, 主要用于喷洒或作玉米、谷物、高粱等作物的拌种, 我国从 20 世纪 80 年代起禁用七氯, 目前我国环境中的七氯更多地源于氯丹施用, 商品氯丹中通常含有相当的七氯 (约 10%), 这些七氯通过施用氯丹直接进入土壤, 并长期残留^[24]。由于七氯的代谢产

物) 环氧七氯 A 和氯丹的代谢产物 - 氧氯丹在进行色谱分析时出现共逸出的现象, 所以本文将两者放在一起讨论分析, 并将七氯和氯丹以及两者的中间代谢产物合称为七氯和氯丹类农药。结合表 1 可以看出, 七氯和氯丹类农药在福州平潭的含量最高, 为 1302.35 ng/L, 其次是莆田湄洲岛, 其浓度为 553.99 ng/L。大连老虎滩含量则最低, 为 9.27 ng/L。图 4 是七氯和氯丹以及它们的代谢产物在各采样点所占的比例, 其中氯丹和环氧七氯分别是两者异构体之和。福州平潭、莆田湄洲岛和厦门大嶼主要以环氧七氯和氧氯丹为主, 说明在这 3 个海域主要以早期的七氯和氯丹污染为主。在其它的六个海域的水体中, 七氯和氯丹的浓度远高于它们的代谢产物, 可以看出有新的污染输入到这些海域。另外除莆田湄洲岛海域七氯的浓度约高于氯丹的浓度外, 其它海域水体中的七氯浓度均小于氯丹的浓度, 这与七氯被禁用而氯丹仍在生产使用的事实相符。研究表明, 海生甲壳纲类动物对七氯特别敏感, 浓度为 0.03 Lg/L 时即可致死。处于生长期的鱼类和无脊椎动物类都对七氯敏感, 所谓的安全浓度分别是 0.1 Lg/L 和 0.01 Lg/L^[25]。福州平潭、莆田湄洲岛、珠海淇澳这 3 处海域的七氯浓度均超过 0.01 Lg/L, 将对该海域的水生生物造成不良影响。

艾氏剂和异艾氏剂是同分异构体, 狄氏剂和异狄氏剂是同分异构体, 艾氏剂在环境中能转化成狄氏剂, 同样异艾氏剂也能在环境中转化为异狄氏剂。所以在此将这 4 种有机氯农药放在一起讨论。在所有采样点中, 这四种有机氯农药的总浓度范围 8.38~155.89 ng/L 之间, 最高值出现在福州平潭, 最低值出现在大连老虎滩。从图 5 看出, 除了漳州东山和香港黄金海滩, 其它海水水体中的艾氏剂和异艾氏剂的浓度之和均大于狄氏剂和异狄氏剂的浓度之和。另外除连云港东连岛和珠海淇澳岛, 艾氏剂和狄氏剂之和稍大于异艾氏剂和异狄氏剂之和外, 其他海域水体中艾氏剂和狄氏剂之和都小于异艾氏剂和异狄氏剂之和, 这与艾氏剂和狄氏剂在我国已明令禁止使用的事实相符。

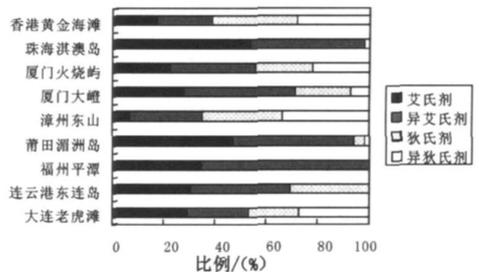


图 5 各采样点艾氏剂、异艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂的组成
Fig. 5 Component of aldrin, isodrin, dieldrin and endrin with sampling sites

工业品硫丹中包含 2 种同分异构体: 硫丹 \hat{N} 和硫丹 \hat{O} , 2 者的比例 $\hat{N} : \hat{O} = 2B1$, 但由于在环境中异构体 \hat{N}

的稳定性不如 $\hat{0}$, 所以根据环境中两种异构体残留量的比值可以判断硫丹在环境中的停留时间^[26]。从表 1 可以看出, 大连老虎滩、莆田湄洲岛和珠海淇澳岛的残留质量浓度硫丹 $\hat{0}$ / 硫丹 $\hat{1}$ 大于 2 说明在当地的环境中有新的污染源输入。而其它海域两者的比值均小于 2, 故这些海域水体中的硫丹污染以早期残留为主。

2.2 各海域中 PCBs 的浓度分布

本研究所检测的 PCBs 为 CES(International Council for Exploration of the Seas)推荐作为评价海洋污染的 6 种三至七氯取代的多氯联苯系列。由表 2 可知, 各海域 6 种 PCBs 的总浓度为 33.55~ 474.92 ng/L, 高值出现在珠海淇澳岛和福州平潭。目前环境中的 PCBs 主要来自于变压器油等 PCBs 制品以及焚烧炉和有氯化氧化的工艺过程(如造纸漂白或脱油墨工艺)。研究表明, 造纸漂白过程和焚烧炉排放所产生的 PCBs 以低氯取代物为主, 而变压器油污染物中的高氯取代物较多。从图 6 可以看出, 除珠海淇澳岛外, 其它海域溶解态的 PCBs 以三、四氯取代 PCBs 为主, 大约占 60% 以上。这表明除珠海淇澳岛外, 其它海域水体中的 PCBs 大部分可能来自沿海周围化工企业排放的污水^[20]。由于我国的地表水环境标准中没有 PCBs 的相关规定, 参考美国环保局的相关标准, PCBs 在海水中的标准为 30 ng/L, 所有海域水体中的 PCBs 浓度都超过美国环保局的标准。

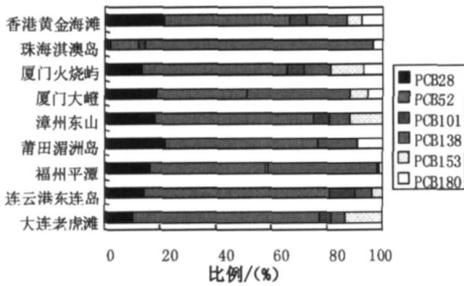


图 6 各采样点 PCBs 的组成

Fig 6 Component of PCBs with sampling sites

2.3 中国各海域水体中 HCHs 和 DDTs 的时空分布

表 3 集中了近 10 a 中国各个海域水体中溶解态 HCHs 和 DDTs 的浓度水平, 结合本研究和表 3 中的数据得出, 我国海域海水中溶解态 HCHs 浓度在 3.05~ 234.06 ng/L 之间, 平均浓度为 81.71 ng/L, 且均低于一类海水水质标准中规定的浓度限值。其中渤海湾、福州平潭、莆田湄洲岛和广东大亚湾的浓度较高, 均超过 100 ng/L。而在大连和海南岛海域的污染程度很低。海水水体中溶解态 DDTs 的在 1.01~ 174.95 ng/L 之间, 平均浓度为 31.25 ng/L。其中福建闽江口和广东大亚湾海域的污染较为严重, 浓度值超过国家一类海水水质标准的浓度限值。而低值同样出现在大连海域和海南海域。从整体上看, 我国沿海海域水体中溶解态 HCHs 的浓度高于 DDTs 的浓度, 这与我国历史上的 HCHs 使用量大于 DDTs 的使用量的事实相符。

表 3 中国其它海域溶解态有机氯农药的浓度

Tab 3 Concentrations of dissolved OCPs in other area

物质	研究区域	采样时间	c/ng# L ²¹
HCHs	大连湾 [34]	1999年 7月	0.96~ 4.90(3.34)
	渤海湾 [20]	2004年 8月	50~ 750(160)
	福建闽江口 [29]	1999年 11月	103~ 515(297)
	厦门西港 [31]	1998年 7月	3.51~ 27.8(8.57)
	九龙江口 [35]	1999年 6月	0.58~ 353(71.8)
	澳门内港 [33]	2001年 4月	18.26
	中国大亚湾 [30]	1999年 8月	35.5~ 1230(285)
	海南岛东寨港 [13]	2005年 9月	1.31~ 5.21(3.05)
	海南小海湾 [32]	2005年 9月	2.39~ 4.59(3.31)
DDTs	大连湾 [34]	1999年 7月	0.65~ 2.02(1.01)
	福建闽江口 [29]	1999年 11月	89.1~ 234(159)
	厦门西港 [31]	1998年 7月	0.95~ 2.25(1.45)
	九龙江口 [35]	1999年 6月	0.16~ 63.2(12.8)
	澳门内港 [33]	2001年 4月	29.76
	中国大亚湾 [30]	1999年 8月	26.8~ 975.9(174.95)
	海南岛东寨港 [13]	2005年 9月	0.80~ 13.59(4.37)
	海南小海湾 [32]	2005年 9月	0.27~ 6.34(3.42)

注: 括号内数值表示平均值

3 结 论

(1) 在所有的采样海域中, 海水中溶解态 OCPs 浓度为 53.63~ 1752.59 ng/L, 其中最高值出现在福州平潭, 接下来是莆田湄洲岛, 大连老虎滩海域水体中的 OCPs 浓度最低。海水中溶解态 PCBs 浓度为 33.55~ 474.92 ng/L, 高值出现在珠海淇澳岛和福州平潭, 且海水中溶解态的 PCBs 以三氯和四氯取代的 PCBs 为主, 同时所有海域水体中的 PCBs 浓度均超过美国环保局的标准。

(2) 所有采样点海水中的 HCHs 和 DDTs 均低于国家一类海水水质标准中规定的浓度限值, 在整体上 HCHs 污染程度高于 DDTs。HCHs 的存在形式在夏季海水中以 B2 HCH 和 DHCH 为主, DDT 的降解主要以厌氧降解为主。在福州平潭、莆田湄洲岛和珠海淇澳岛 DDT / DDTs 的比值都约大于 0.5, 说明新近仍有 DDT 输入水体。所有海域中的 HCHs 以早期残留为主。

(3) 福建福州、莆田和厦门大嶼海域受七氯和氯丹类农药污染严重, 但其以早期污染为主。其他六处表明仍有新的污染输入。另外福州平潭、莆田湄洲岛、珠海淇澳岛这 3 处海域的七氯浓度已达到会对该海域的水生生物造成不良影响的程度。

(4) 福州平潭海水水体中艾氏剂、异艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂这四类农药含量最高, 而且海水水体中艾氏剂和异艾氏剂的浓度高于狄氏剂和异狄氏剂的浓度。

(5) 硫丹的最高值出现在香港黄金海滩海域水体中, 在大连老虎滩、莆田湄洲岛和珠海淇澳岛海域有新的硫丹污染输入, 其它海域以早期残留为主。

(6) 我国近岸海域在不同程度上都受到了 OCPs 和 PCBs 的污染, 在个别海域甚至还很严重, 因此应继续关注各个海域的 OCPs 和 PCBs 污染状况, 并尽快建立海水环境

中 OCPs 和 PCBs 技术管理体系, 包括水环境安全与人体健康的管理标准、评估体系、监测方法与水环境标准等。

参考文献:

- [1] JONES K C, VOOGT P. Persistent organic pollutant (POPs): State of the science [J]. *Environmental Pollution* 1999, 100: 2092221.
- [2] 祁士华, 游远航, 苏秋克, 等. 生态地球化学调查中的有机氯农药研究 [J]. *地质通报*, 2005, 24(8): 7042709.
- [3] 史双昕, 黄业茹. 我国水环境中有机氯杀虫剂类 POPs 的研究进展 [J]. *专家论坛*, 2007, 19(3): 1942197.
- [4] 冯国民. 浅谈禁用农药种类、原因与替代农药品种 [J]. *烟台果树*, 2007, 4(总 100): 627.
- [5] ZHOU J L, MASKAOU I K, QIU Y W, et al. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 113: 3732384.
- [6] SAPOTA G. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in seawater of the southern Baltic Sea [J]. *Desalination* 2004, 162: 1532157.
- [7] 康跃惠, 刘培斌, 王子健, 等. 北京官厅水库永定河水系水体中持久性有机氯农药污染 [J]. *湖泊科学*, 2003, 15(2): 1252131.
- [8] 杨清书, 麦碧娴, 傅家谟, 等. 珠江干流河口水体有机氯农药的研究 [J]. *中国环境科学*, 2005, 25(Supp1): 47251.
- [9] HU X X, XIA D X, HAN Z H, et al. Distribution characteristics and fate of organochlorine pesticides in water/sediment of Suzhou River [J]. *China Environmental Science*, 2005, 25(1): 1242128.
- [10] ZHANG Z L, HONG H S, ZHOU J L. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary Southeast China [J]. *Chemosphere*, 2003, 52: 142321430.
- [11] 谭培功, 赵仕兰, 曾宪杰, 等. 莱州湾海域水体中有机氯农药和多氯联苯的浓度水平和分布特征 [J]. *中国海洋大学学报*, 2006, 36(3): 4392446.
- [12] 张芹, 李强, 张卫东. 毛细管气相色谱法测定地表水中有机氯农药的残留量 [J]. *微量元素与健康研究*, 2007, 24(4): 40242.
- [13] 刘华峰, 祁士华, 李敏, 等. 海南岛东寨港区域水体中有机氯农药组成与时空分布 [J]. *环境科学研究*, 2007, 20(4): 70274.
- [14] 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): 9214.
- [15] 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Ⅱ—中国珠江口区雨季 BHC 和 DDT 的含量与分布 [J]. *海洋环境科学*, 1998, 17(2): 127.
- [16] 丘耀文, 周俊良, 颜文, 等. 大亚湾海域多氯联苯及有机氯农药研究 [J]. *海洋环境科学*, 2002, 21(1): 46251.
- [17] 聂湘平, 蓝崇钰, 栾天罡, 等. 用 SPME 测定珠江河口水体中的 PCBs [J]. *海洋环境科学*, 2002, 21(2): 65268.
- [18] LEE K T, TANABE S, KOH C H. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas Korea [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114(2): 2072213.
- [19] HONG H, XU L, ZHANG L, et al. Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbours [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 31(4): 2292236.
- [20] 王泰, 张祖麟, 黄俊, 等. 海河与渤海湾水体中溶解态多氯联苯和有机氯农药污染状况调查 [J]. *环境科学*, 2007, 28(4): 7302735.
- [21] 刘相梅, 彭平安, 盛国英, 等. 六六六在自然界中的环境行为及研究动向 [J]. *农业环境与发展*, 2001, 18(2): 38240.
- [22] WILFRED E, PEREIRA D, JOSEPH L, et al. Occurrence and accumulation of pesticides and organic contaminants in river sediment, water and clam tissues from the San Joaquin- river and tributaries California [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15(2): 1722180.
- [23] GB 309721997, 海水水质标准 [S].
- [24] 李尧, 左谦, 刘文新, 等. 河北表层土壤中七氯残留污染现状及空间分异特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(1): 2302234.
- [25] ADESHINA F, TODD E L. Application of biological data in cancer risk estimations of chlordane and heptachlor [J]. *Regul Toxicol Pharmacol* 1991, 14(1): 59277.
- [26] 张菲娜, 祁士华, 苏秋克, 等. 福建兴化湾水体有机氯农药污染状况 [J]. *地质科技情报*, 2006, 25(4): 86291.
- [27] 夏凡, 胡雄星, 韩中豪, 等. 黄浦江表层水体中有机氯农药的分布特征 [J]. *环境科学研究*, 2006, 19(2): 11215.
- [28] 杨清书, 麦碧娴, 傅家谟, 等. 珠江干流河口水体有机氯农药的时空分布特征 [J]. *环境科学*, 2004, 25(2): 1502156.
- [29] 张祖麟, 洪华生, 陈伟琪, 等. 闽江口水、间隙水和沉积物中有机氯农药的含量 [J]. *环境科学*, 2003, 24(1): 1172120.
- [30] ZHOU J L, MASKAOU I K, QIU Y W. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 113(3): 3732384.
- [31] 张祖麟, 洪华生, 陈伟琪, 等. 厦门港表层水体中有机氯农药和多氯联苯的研究 [J]. *海洋环境科学*, 2000, 19(3): 48251.
- [32] 王珺, 祁士华, 穆倩, 等. 小海湾水体有机氯农药的浓度水平和特征 [J]. *环境科学与技术*, 2007, 30(8): 33236.
- [33] 杨清书, 麦碧娴, 罗孝俊, 等. 澳门水域水体有机氯农药的垂线分布特征 [J]. *环境科学学报*, 2004, 24(3): 4282434.
- [34] 赵元凤, 吕景才, 徐恒振, 等. 大连湾养殖海域有机氯农药污染研究 [J]. *农业工程学报*, 2002, 18(4): 1082112.
- [35] 张祖麟, 陈伟琪, 周俊良, 等. 九龙江口水体中有机氯农药分布特征及归宿 [J]. *环境科学*, 2001, 22(3): 88292.