

渤海湾的有机氯农药和多氯联苯*

古堂秀 徐贤义 张添佛

(中国科学院海洋研究所)

有机氯农药 (DDT, BHC) 和多氯联苯 (PCB_s) 是人工合成的有机氯化合物。它们的化学性质稳定, 在环境中能持久地残留并不易受环境中各种因素的作用而降解, 它们在生物体内的累积和生物链中的浓缩已构成对人类和生态系统的潜在危害, 早已引起世界各国的关注, 并公认为全球性的环境污染物。许多国家的学者对不同海区、各大洋海水、沿岸海水、沉积物以及海洋生物体内的 DDT, BHC, PCB_s 作了广泛深入的调查研究 (Elear, 1976; Edwand *et al*, 1975; Ehrhardt, 1981; Harvey, 1973; Osterroht, 1977; Robert, 1976)。我国对近海海域有机氯农药污染状况作过一些调查, 但对多氯联苯未见有过报道。1980 年 8 月作者在渤海湾采集了 26 个站位的海水样品, 22 个站位的沉积物样品和 8 个毛蚶 (*Arasubcrenata* Lischke) 样品, 分析了其中 DDT, BHC, PCB_s 的含量水平, 并对其在渤海湾中的分布特征作了初步探讨。

一、方 法

1. 采样方法

用不锈钢 (或铝质) 水桶采集表层水样, 放入 5 L 玻璃瓶内保存。沉积物用表层采泥器 (大洋-50) 采样。毛蚶用底栖拖网采集后放入冰箱保存。

2. 分析方法

(1) 海水分析: 按张添佛等 (1982) 的方法, 用气相色谱分析 PCB_s, DDT 和 BHC, 即: 海水经 0.45 μm 纤维膜抽滤, 取 2L 过滤海水通过 Amberlite XAD-2 树脂富集; 用 40 $^{\circ}\text{C}$ 丙酮洗脱, 石油醚反萃取后, 经混合层析柱净化分离; 先后用石油醚和乙醚-石油醚 (30:70) 洗脱, 取得的洗脱液分别浓缩至干, 加入 0.2 mL 苯溶解, 立即注入气相色谱, 分别测定 PCB_s、DDT 和 BHC 的含量。

(2) 沉积物分析: 将沉积物冷冻干燥, 捣碎研细; 称取 10g 沉积物放入 100mL 锥形烧瓶内 (具磨口塞), 加入 10mL 丙酮, 用超声振荡器振摇 10min; 再加入 10mL 石油醚 (30 $^{\circ}$ -50 $^{\circ}\text{C}$), 重新振摇 20min, 静止过夜, 萃取液浓缩至 1mL, 净化、分离; 测定方法同海水分析。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1400 号。

收稿日期: 1986 年 8 月 12 日。

(3) 生物体分析: 取毛蚶肌肉 20g, 用组织捣碎机捣碎, 置于磨口锥形烧瓶内, 加入丙酮-石油醚 (1:9) 在超声振荡器提取 20min, 净化、分离; 分析方法同海水分析。

(4) 气相色谱分析条件: 用 F-17 气相色谱仪, 条件见文献 (张添佛等, 1982)。

二、结果和讨论

1. 渤海湾有机氯农药和多氯联苯在不同介质中的分布特征

(1) 海水中 DDT, BHC, PCB_s 的分布特征: 在渤海湾 26 个海水样品中都检测到 BHC, DDT 和 PCB_s, Σ BHC 的含量范围是 55.25ng/L—328.25ng/L, 平均值为 152.19 ng/L; Σ DDT 含量范围是 1.28ng/L—6.17ng/L, 平均值为 2.19ng/L; PCB_s 的含量范围是 3.48ng/L—6.67ng/L, 平均值为 5.02 ng/L (表 1)。

Σ BHC, Σ DDT 和 PCB_s 含量的分布见图 2, 3, 4。 Σ BHC, Σ DDT 的分布特征是从近岸河口向渤海湾中部逐渐递减; 近岸河口站位 Σ BHC 平均含量为 224.76 ng/L, Σ DDT 为 2.62ng/L; 远岸站位 Σ BHC 平均含量为 128.54ng/L, Σ DDT 为 1.69ng/L。

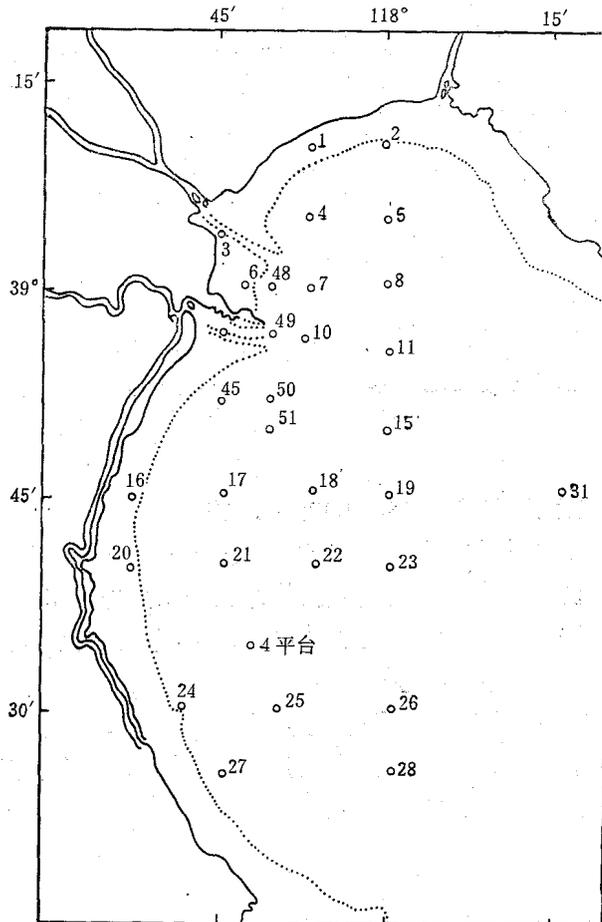
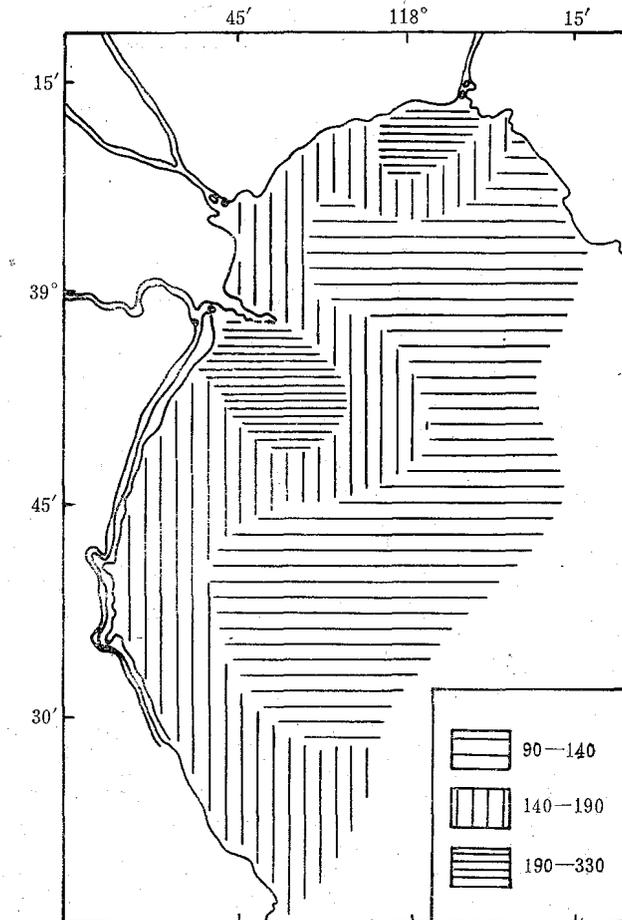


图 1 渤海湾调查站位图

表 1 渤海湾海水中 ΣBHC , ΣDDT , PCB_s 含量 (ng/L)

名称	含量范围	平均值	近岸河口站位平均值	远岸河口站位平均值
ΣBHC	55.25—328.25	152.19	224.76	128.54
ΣDDT	1.28—6.17	2.19	2.62	1.69
PCB_s	3.48—6.67	5.02	5.01	5.02

蓟运河下游河水中丰水期 ΣBHC 平均含量为 1700ng/L, ΣDDT 为 41ng/L; 而在枯水期 ΣBHC 平均值为 4000ng/L, ΣDDT 为 100.0ng/L。永定新河和蓟运河汇合后的北塘河段河水中 ΣBHC 平均含量为 305.7ng/L, ΣDDT 为 3.4ng/L。河水入海口海区均为较高含量区,如北塘河口、大沽口和润河口等海区。这表明渤海湾海水中 ΣDDT , ΣBHC 的含量受大沽河、北塘河等河水携带的陆源 ΣBHC , ΣDDT 所控制。渤海湾海水中 PCB_s 含量除个别站位(50 站及 4 号平台)稍高外,分布较均匀,变化幅度不大。渤海湾海水中 PCB_s 的含量受河口工业区排污的影响不甚明显。

图 2 渤海湾海水中 ΣBHC 含量分布图 (ng/L)

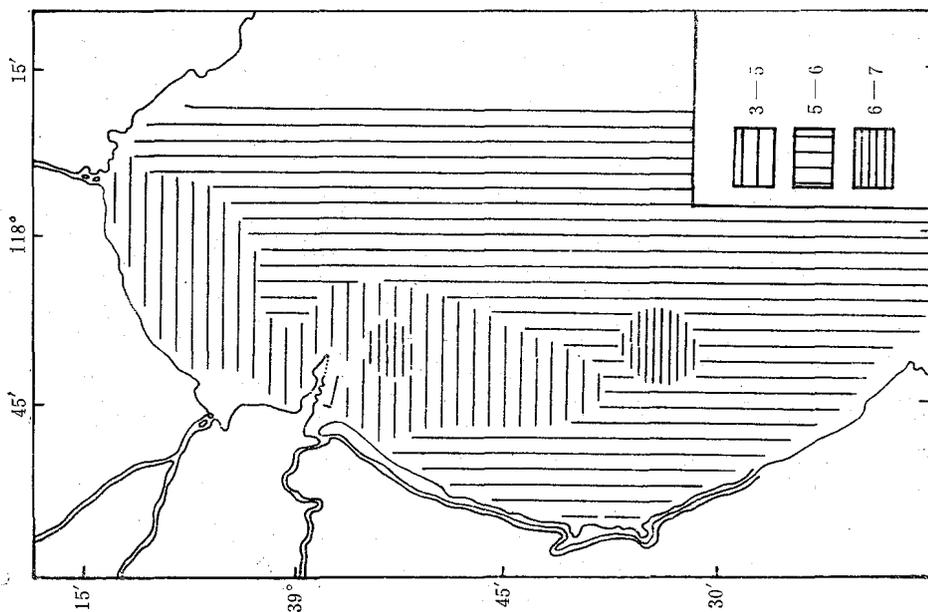


图4 渤海湾海水中 PCB 含量分布图 (ng/L)

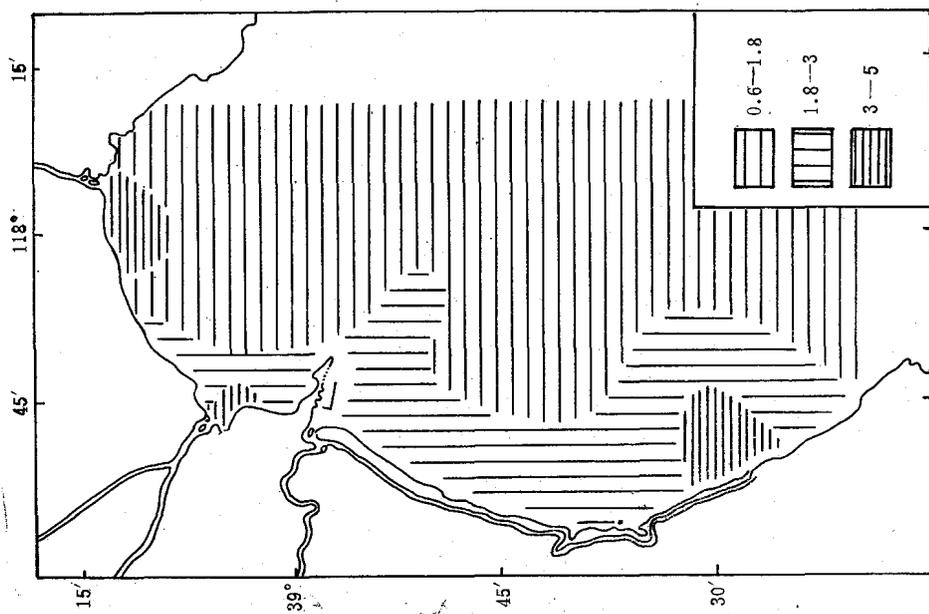


图3 渤海湾海水中 ΣDDT 含量分布图 (ng/L)

(2) 沉积物中 ΣBHC , ΣDDT 和 PCB_s 的分布特征: 在渤海湾 22 个沉积物样品中都检测到 BHC , DDT 和 PCB_s , ΣBHC 的含量范围是 5.58—36.24ng/g, 平均值为 21.79ng/g; ΣDDT 含量范围为 0.27—3.15ng/g, 平均值为 0.69ng/g; PCB_s 含量范围是 2.17—8.78ng/g, 平均值为 5.03ng/g (表 2)。其含量分布见图 5, 6, 7, 其分布特征与 ΣBHC , ΣDDT 和 PCB_s 在海水中的分布有明显的差别。从图 5 可以看出, 位于河北省黄骅县境内的南排污河河口的 24, 25 站 ΣBHC 含量最高, 因该河是沧州地区的农业排污河, 该地区使用 BHC 农药较多, 农药随径流排入该海区而形成高值。北塘口北面近岸海区 BHC 含量比其南面近岸海区稍高。在沉积物中 ΣBHC 含量分布的总趋势是自岸边向湾中部逐渐递增, 再向外又逐渐递减。从图 6 可以看出, 近岸站的 ΣDDT 含量均较低, 向外含量增高, 再向外则相应减少。 PCB_s 高含量区主要集中于大沽口和北塘河口稍外的海区, 由此向外逐渐降低 (见图 7)。沉积物中 ΣBHC , ΣDDT 和 PCB_s 的分布特征大致相似。造成这种分布特征可能因为 BHC , DDT , PCB_s 是脂溶性物质, 不溶于水或难溶于水, 它们主要吸附于悬浮颗粒上, 随河水入海后受海洋环境诸因素 (盐度、 pH 、水动力) 的影响和作用而逐渐沉降在较远岸的沉积物中。

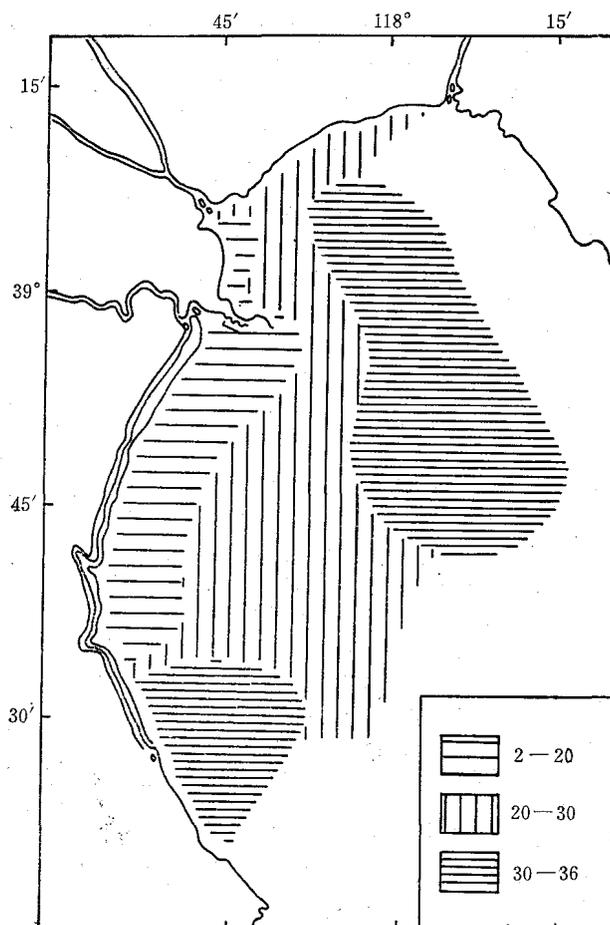


图 5 渤海湾沉积物中 ΣBHC 含量分布图 (ng/g)

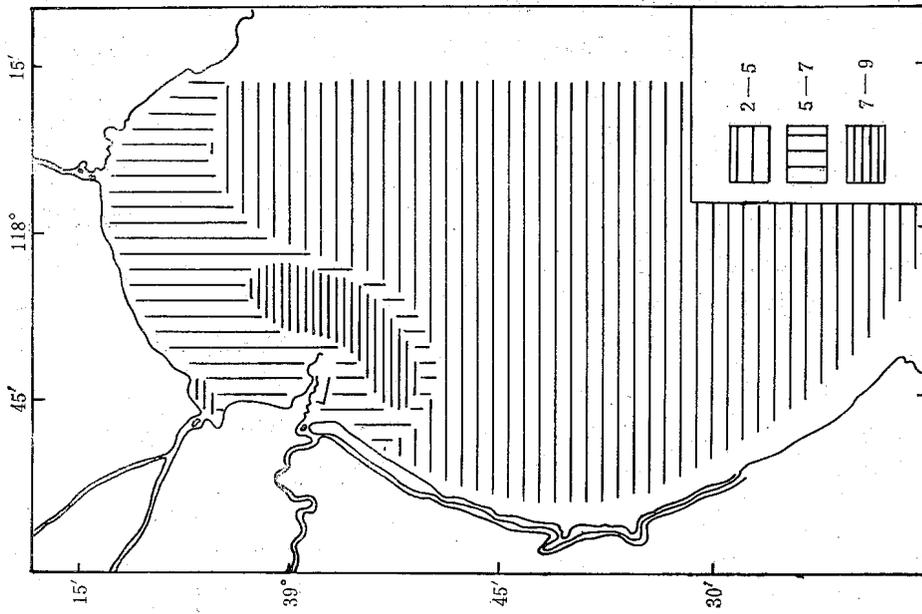


图7 渤海湾沉积物中 PCB₃ 含量分布图 (ng/g)

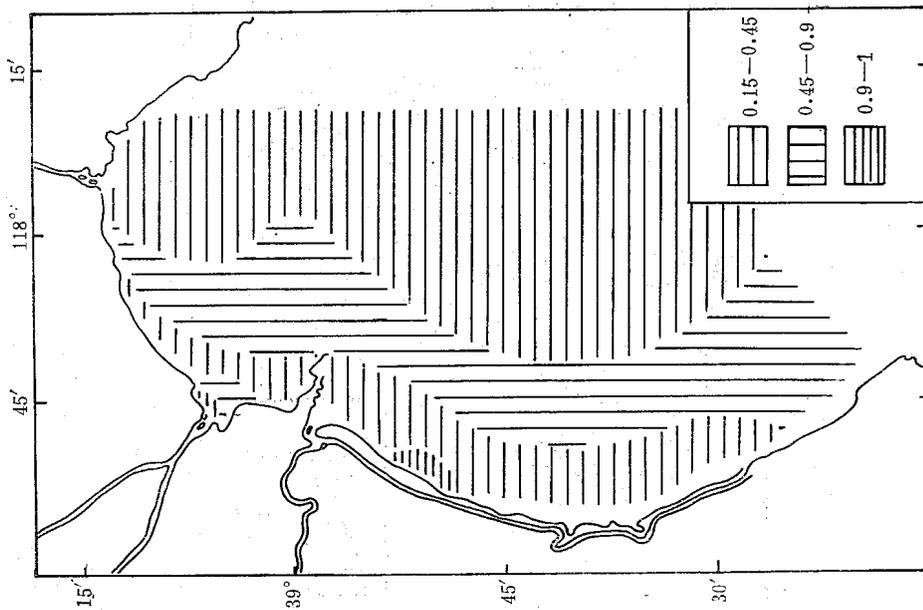


图6 渤海湾沉积物中 ΣDDT 含量分布图 (ng/g)

表2 渤海湾沉积物中 Σ BHC, Σ DDT, PCB_s 的含量 (ng/g)

名称	含量范围	平均值	近岸站位平均值	远岸站位平均值
Σ BHC	5.58—36.24	21.94	17.60	24.61
Σ DDT	0.27—3.15	0.69	0.42	0.55
PCB _s	2.17—8.87	5.03	5.01	5.04

(3) 海水悬浮物中 BHC, DDT 的含量: 渤海湾悬浮物中 Σ BHC 平均含量为 94.9 ng/L, Σ DDT 的平均含量为 318.9 ng/L, 其含量范围见表 3。靠近北塘口及岸边的站位 Σ BHC 和 Σ DDT 含量都较高。因潮汐和风浪的作用, 近岸海水悬浮物增多, 吸附海水中的大部分 DDT 和 BHC, 致使悬浮物中 DDT, BHC 含量增大。这是造成沉积物中 Σ DDT、 Σ BHC 含量增高的主要因素。

表3 渤海湾海水悬浮物中 BHC, DDT 含量 (ng/L)

名称	含量范围	平均值
Σ BHC	65.8—109.8	94.9
Σ DDT	229.2—486	318.9

(4) 毛蚶中 BHC, DDT, PCB_s 的含量分布: 毛蚶中 Σ BHC 的含量范围为 14.4—69.5 ng/g, 平均值为 25 ng/g; Σ DDT 含量范围为 1.80—3.7 ng/g, 平均为 2.8 ng/g (见表 4)。近岸站毛蚶中 Σ BHC, Σ DDT 的含量高于远岸站。毛蚶中 PCB_s 的含量范围是 4.3—8.8 ng/g, 平均为 6.2 mg/kg, 其高含量区与沉积物中 PCB_s 含量较高的海区相对应。

表4 毛蚶中 Σ BHC, Σ DDT, PCB_s 含量 (ng/g)

名称	含量范围	平均值	近岸	远岸
Σ BHC	14.4—69.5	25.0	36.9	17.9
Σ DDT	1.8—3.7	2.6	3.2	2.5
PCB _s	4.3—8.8	6.2	4.9	6.9

毛蚶对海水中 Σ BHC, Σ DDT 和 PCB_s 的累积系数分别为 10^2 — 3×10^2 , 1.5×10^3 — 1.8×10^3 和 8×10^2 — 1.6×10^3 。而 DDT 的异构体 DDE 在毛蚶中的累积系数最大, 为 5×10^3 — 9.8×10^3 。

2. 渤海湾海水、沉积物、毛蚶中 BHC, DDT 各异构体含量的分布

在渤海湾各介质中所测得的 BHC, DDT 异构体含量的分布不尽相同。BHC 异构体在海水中含量大小的排列次序与沉积物中的排列次序有所差别。海水中 BHC 异构体含量的排列次序为 α -BHC > β -BHC > γ -BHC > δ -BHC, 而在沉积物中则为 β -BHC > α -BHC > γ -BHC > δ -BHC。而 DDT 的异构体含量排列次序在海水和沉积物中是相

同的,即 p,p' -DDT $>$ p,p' -DDD $>$ o,p' -DDT $>$ p,p' -DDE。在毛蚶体内 BHC 异构体含量的排列次序与海水相同;而 DDT 异构体在毛蚶体内的排列次序为 p,p' -DDE $>$ p,p' -DDD $>$ p,p' -DDT $>$ o,p' -DDT。环境中 BHC、DDT 异构体的转化是污染物质在环境中的循环过程,是污染物在一定环境条件下迁移、转化结果的综合体现。在 DDT 的工业产品中只含有 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT,而在环境中出现的 p,p' -DDD 和 p,p' -DDE 是 p,p' -DDT 的降解产物。现已发现有多种微生物能使 p,p' -DDT 降解转变为 p,p' -DDD,如甲烷细菌和还原硫酸细菌能使 p,p' -DDT 降解的反应迅速进行。DDE 是 DDT 降解的最后产物,无论在水中的溶解度,还是在大气中的挥发能力,它都要比其母体 DDT 更强,这就大大增加了 DDE 在环境中的循环过程而易于累积。在 BHC 的异构体中 β -BHC 惰性较大,容易在各种介质中残留下来¹⁾。当然, BHC, DDT 以及 PCB_s 在环境中的迁移、转化是受许多环境因素制约的,如温度、湿度、阳光、酸碱度、氧化还原条件以及生物因素等对之都有很大影响。

3. 从渤海湾各介质中所测得的 BHC、DDT 和 PCB_s 数据表明,陆源污染物主要吸附于无机和有机悬浮颗粒上,随径流迁移入海后受到海洋环境复杂因素的作用而随颗粒沉降在沉积物中。悬浮体中 Σ BHC 含量要比海水中 Σ BHC 含量高 570 倍, Σ DDT 高出 1275 倍,结果使沉积物中 Σ BHC 含量高出海水 143 倍, Σ DDT 高出 315 倍。残存在海水中的 Σ BHC, Σ DDT, PCB_s 一部分被生物吸收而累积在生物体内,或被微生物降解,一部分则被海水稀释扩散。

作者注意到,渤海湾沿岸、京津地区周围 BHC, DDT 的生产和使用数量远大于 PCB_s (1982 年以后已停止生产和使用),而且 PCB_s 的使用是封闭式居多²⁾。然而,在渤海湾三种介质中 PCB_s 的含量都大于 DDT 的含量。Thomash, H. Mangh II (1973) 认为,环境中 DDT 等多氯碳氢化合物受紫外线的照射可以转化为多氯联苯,据此可认为 DDT 等多氯碳氢化合物是 PCB_s 的可疑来源之一。因此,须要进一步研究渤海湾 DDT 和 PCB_s 在环境中的变化、迁移过程。

虽然在渤海湾各介质中都检测到 BHC, DDT 和 PCB_s,但与其他国家所测数据相比较 (Sebastian, 1981; 日本海洋学会志,特集号,1975),其含量水平还是较低的,低于我国规定的 I 级渔业海水标准。

参 考 文 献

- 张添佛、古堂秀、徐贤义,1982。海水中氯化烃农药的测定。海洋与湖沼 13(2),124—128。
 海洋環境汚染に關連する調査研究の現状と問題。日本海洋学会誌,1975,特集号。
 Elear, D., 1976. Polychlorinated biphenyls in Northwestern Mediterranean coastal waters. *Marine Pollution Bulletin* 7: 63—64。
 Edward, D. S. and V. E. McClure, 1975. Chlorinated hydrocarbons in seawater: Analytical method and levels in the Northeastern Pacific. *Marine Chemistry* 3: 337—346。
 Ehrhardt, G. M., 1981. Organic substances in the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 12(6): 210—213。

1) 唐以剑、于维新、郑建勋,1980。水体中农药的迁移、转化与循环。
 2) 王极德、蒋可、陈荣莉,1980。关于我国多氯联苯生产与污染状况调查研究及防止多氯联苯有害物质污染的探讨。

- Harvey, G. R., 1973. Polychlorobiphenyls in North Atlantic Ocean water. *Science* 180: 643—644.
- Osterroht, C., 1977. Dissolved PCBs and Chlorinated hydrocarbon insecticides in the Baltic, determined by two different sampling procedures. *Marine Chemistry* 5: 113—121.
- Sebastian, A. G., 1981. *Marine Pollution Diagnosis and Therapy*. Spring-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 164—183.
- Thomas, H. Maugh II., 1973. DDT: An unrecognized source of polychlorinated biphenyls. *Science* 180: 578—579.

ORGANOCHLORINED PESTICIDES AND POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN THE BOHAI BAY*

Gu Tangxiu, Xu Xianyi and Zhang Tianfo

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Determination of the level of organochlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in seawater, organisms and sediment in Bohai Bay showed that the concentrations of total BHC, total DDT and PCBs were in the range of 55.25—328.25 ng/L, 1.28—6.17 ng/L and 3.50—6.70 ng/L in seawater; 5.58—36.24 ng/g, 0.27—3.15 ng/g and 2.17—8.80 ng/g in sediments; and 14.43—69.51 ng/g, 1.80—3.70 ng/g and 4.30—8.80 ng/g in organisms, *Arca subcrenata* Lischke, respectively.

Investigation of the distribution features of DDT, BHC and PCBs in seawater, sediments and organisms in Bohai Bay showed that pollution of DDT, BHC and PCBs were not serious.

* Contribution No. 1400 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.