

大连湾、辽东湾养殖水域有机氯农药污染状况

吕景才¹, 赵元凤¹, 徐恒振², 周传光²,
李洪², 张启华¹, 齐红莉¹, 郭郁¹, 腾跃¹

(1. 大连水产学院, 辽宁 大连 116023; 2. 国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连 116023)

摘要:采用毛细管 GC-ECD 法测定大连湾、辽东湾表层沉积物及表层、微表层海水中 16 种有机氯农药(OCP₁₆)的含量。结果表明, 辽东湾海区表层海水 OCPs 平均质量浓度为 41.94 ng/L, 显著高于大连湾海区 4.52 ng/L 的平均值, 但 2 个湾 OCPs 质量浓度均未超出渔业水质标准。辽东湾表层沉积物 OCPs 平均质量分数为 10.15 ng/g, 也明显高于大连湾表层沉积物 6.17 ng/g 的平均水平。表明辽东湾有机氯农药污染程度较大连湾重。大连湾各站位微表层海水 OCPs 含量显著高于表层水, 显示微表层海水对 OCPs 有较强的富集作用, 平均富集系数为 5.1~15.4。

关键词:有机氯农药; 养殖水域; 大连湾; 辽东湾

中图分类号:X592;P619.215

文献标识码:A

文章编号:1005-8737(2002)01-0073-05

近年来, 大连湾、辽东湾多次发生赤潮及海参、扇贝、海带大批死亡事件, 相关报道较多^[1~3], 但未见到该海域有机氯农药 (Organochlorine pesticides) OCPs 污染状况的报道。OCPs 是海洋环境中一类难降解有毒化合物, 进入表层水体的 OCPs, 除少数被吸附沉淀外, 大部分在这一水层内被浮游生物吸收富集, 富集系数达 $10^2 \sim 10^4$, 从而引起生物慢性中毒, 并通过食物链的传递危害人类健康^[4]。本文研究了大连湾、辽东湾海域表层海水及表层沉积物中 OCPs 含量, 以及大连湾微表层海水中 OCPs 含量, 旨在为大连湾、辽东湾海域渔业环境综合治理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

采集时间为 1999 年 7 月, 采样点见图 1。微表层海水选用平板玻璃采样器, 其他样品采集方法参见《海洋监测规范》^[5]。

1.2 试剂

收稿日期:2001-04-06。

基金项目:国家“九五”重点科技攻关项目(96-922-01-02); 国家自然科学基金资助项目(29777004)。

作者简介:吕景才(1955-), 男, 副教授, 从事水环境研究。

正己烷、丙酮和二氯甲烷均为分析纯(用前重蒸); Na₂SO₄ (A. R., 400 °C 烘 4 h); 中性氧化铝(层析纯, 100~200 目, 400 °C 烘 4 h, 加 4% 水去活化); Florisil(层析纯, 60~100 目, 140 °C 烘 4 h); 高纯 Cu 粉。OCP₁₆ 和 PCB₁₀ 为标准物质, 其纯度均大于 99%, 购于美国 CHEMSERVICE 公司。

1.3 仪器

HP-5989A 质谱仪, HP-5890 II 气相色谱仪, APOLO 400T 计算机数据系统; GC-14B(岛)气相色谱仪, 配 Ni⁶³-ECD 检测器, CBM-101 通信接口, CLASS-GC-10 工作站; 旋转蒸发器; 超声波萃取仪; 玻璃层析柱 400 mm×10 mm。

1.4 仪器条件

GC-MS 操作条件: 30 m×0.25 mm(i.d.), 膜厚 0.25 μm, SE-54 石英毛细管柱; 柱温 80~285 °C, 初温保持 3 min, 升温速率 5 °C/min, 终温保持 20 min; 载气 He 1ml/min; 进样温度 285 °C; GC-MS 界面温度 275 °C; 电子源轰击(EI)温度 250 °C; MS 四极杆温度 100 °C; 电离电压 70 eV; 光电倍增管电压 2 200 V。

GC-ECD 操作条件: 30 m×0.25 mm(i.d.), 膜厚 0.25 μm, EC-5 石英毛细管柱; 柱温 150~270 °C (保持 20 min); 升温速率 4 °C/min; 载气(高纯 N₂);

柱流速 1 ml/min; 补偿气 50 ml/min; 分流比 1:2; 注射口温度 290 °C; 鉴定器温度 290 °C; 脉冲电流 1.0 nA。

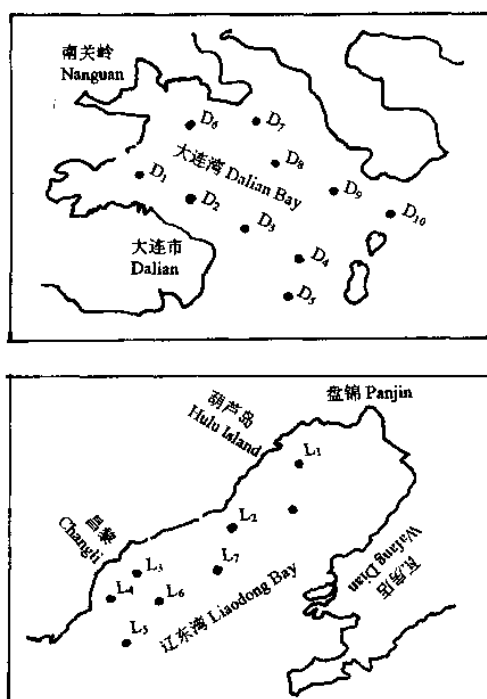


图 1 采样位置图

Fig.1 Sampling sites in Dalian Bay and Liaodong Bay

1.5 样品前处理

取沉积物样品, 置于室内自然风干后, 粉碎研磨过 80 目筛。称取 20.0 g 样品与 20.0 g Na_2SO_4 混匀, 置于 100 ml 比色管内, 加入 60 ml 正己烷/丙酮 (体积比 1:1) 浸泡 24 h 后, 加 1.0 g 高纯铜粉除硫, 超声萃取 5 min。取 1 000 ml 海水样品于分液漏斗中, 加 10 ml 正己烷萃取, 上层提取液装入 100 ml 比色管中, 加入 60 ml 正己烷/二氯甲烷 (体积比 1:1) 浸泡 24 h。超声萃取 20 min, 静置, 将上清液转移至旋转蒸发瓶内, 重复超声萃取 3 次。合并上清液, 浓缩至 1 ml, 全量移入装有 10.0 g 氧化铝的玻璃层析柱 (上层装有 1.0 g Na_2SO_4) 上。用 60 ml 正己烷/二氯甲烷 (1:1) 以 1.0 ml/min 速度淋洗, 淋洗液收集于蒸发瓶内, 于旋转蒸发器上浓缩近干, 用正己烷溶解定容 1.0 ml。再转移至 5.0 g Florisil 柱上, 用 150 ml 正己烷淋洗, 此淋洗液主要为 PCBs。

再依次用 180 ml 20% 正己烷/二氯甲烷和 50 ml 二氯甲烷淋洗, 可将 OCPs 全部洗下, 淋洗液浓缩近干, 用正己烷溶解定容 1.0 ml, 用 GC-ECD 测定 OCPs 含量。

2 结果与讨论

2.1 水体中 OCPs 含量分布

对大连湾、辽东湾表层海水中有有机氯农药 16 种组分的分析结果见表 1。方差分析表明, 大连湾表层海水 OCPs 平均质量浓度显著低于辽东湾 ($P < 0.01$)。大连湾海区各站位 OCPs 总量水平不高, 表明该海区有机氯农药总体污染水平相对较低。辽东湾海区除 1、3 号站位 OCPs 总质量浓度相对较高, 5、6 号站位相对较低外, 其他各站位差异不大, 这可能与农田输入不同有关。据报道^[6], 珠江口表层海水 HCHs 质量浓度在 0.057~0.156 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 0.087 $\mu\text{g/L}$; DDTs 未检出~0.236 $\mu\text{g/L}$, 平均值 0.080 $\mu\text{g/L}$ 。与珠江口海域相比较, 大连湾、辽东湾海区有机氯农药污染水平较低。根据国家海水水质标准 GB3097-1997, 一类海水水质标准要求有机氯农药污染水平 $C_{\text{HCHs}} < 1\,000\text{ ng/L}$, $C_{\text{DDTs}} < 50\text{ ng/L}$ 。大连湾、辽东湾海区表层水中 HCHs 和 DDTs 水平均低于标准值。因此, 该海域在有机氯农药污染方面属一类水质。

2.2 沉积物中有机氯农药的分布特征

大连湾与辽东湾表层沉积物中 OCPs 含量分布见表 2。方差分析表明, 大连湾表层沉积物中 OCPs 总质量分数、HCHs 平均质量分数、DDTs 平均质量分数都明显低于辽东湾 ($P < 0.05$)。与珠江三角洲沉积物中 HCHs 1.18~17.04 ng/g, DDTs 4.94~90.99 ng/g 相比^[4], 大连湾、辽东湾海区沉积物中有机氯农药含量均明显低于珠江三角洲沉积物。

大连湾、辽东湾两海区表层沉积物中检出的 OCPs 均以 HCHs 为主, 这与表层海水检测结果一致。两海区表层沉积物中 HCHs 含量次序均为 $\beta > \gamma > \alpha > \delta$ 。两海区表层沉积物 DDTs 含量次序均为 $\text{DDD} > \text{DDT} > \text{DDE}$ 。大连湾海区沉积物 OCPs 分布特征为 6 号站位最高, 15.92 ng/g; 1 号站位其次, 13.57 ng/g; 位于湾口的 5 号站位最低, 2.64 ng/g。这表明大连湾海区沉积物中有机氯农药污染主要由陆源排放所致。辽东湾海区沉积物中 OCPs 分布特征为近岸海区含量较高, 其中葫芦岛附近的 1 号站位最高, 为 22.75 ng/g; 5、6 号站位相对较低。表明

OCPs 的污染主要来自农田和工业污水的排放, 形成由近岸向远岸、湾里向湾口递减分布。海后直接受近岸潮流的控制, 在近岸海域迁移沉淀,

表 1 大连湾、辽东湾表层海水 OCPs 质量浓度

Table 1 Concentrations of OCPs at surface seawater in Dalian Bay and Liaodong Bay

ng/L

站位 Sampling spot	α -六六六 α -HCH	β -六六六 β -HCH	γ -六六六 γ -HCH	δ -六六六 δ -HCH	PP-滴滴涕 PP-DDE	PP-滴滴涕 PP-DDD	PP-滴滴涕 PP-DDT	六氯苯 HCB	七氯 Heptachlor	艾氏剂 Aldrin	六六六 总量 HCHs	滴滴涕 总量 DDTs	总量 OCPs	
大连湾 Dalian Bay	D2	0.04	0.65	0.24	0.03	0.06	0.11	0.48	ND	0.16	ND	0.96	0.65	1.77
	D4	0.13	1.72	1.81	0.20	0.81	0.15	0.22	ND	0.19	ND	3.86	1.18	5.32
	D6	0.19	1.24	1.79	0.21	0.15	0.23	0.29	ND	0.23	ND	3.43	0.67	4.33
	D8	0.26	1.81	2.66	0.17	0.06	0.22	0.25	ND	0.26	ND	4.90	0.53	5.69
	D10	0.16	1.41	1.83	0.14	0.21	1.01	0.80	ND	0.04	ND	3.54	2.02	5.60
	Average	0.16	1.37	1.67	0.15	0.26	0.34	0.41	ND	0.18	ND	3.34	1.01	4.52
辽东湾 Liaodong Bay	L1	5.30	34.22	7.54	ND	5.33	21.54	9.29	1.63	7.18	4.67	47.10	36.16	83.26
	L2	7.52	29.90	5.08	0.62	ND	ND	ND	1.58	ND	ND	43.12	ND	44.70
	L3	7.84	26.50	4.26	0.65	1.33	6.69	14.50	1.34	ND	ND	39.25	22.52	63.11
	L4	7.90	27.70	4.05	0.77	ND	ND	ND	1.45	ND	ND	40.42	ND	41.87
	L5	5.26	19.30	1.80	0.45	0.72	ND	0.63	0.64	ND	ND	26.81	1.35	29.80
	L6	5.99	18.80	2.96	0.50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	28.25	ND	28.25
	L7	8.06	27.50	4.57	0.64	1.04	2.98	1.45	ND	2.46	ND	40.77	5.47	48.70
	L8	8.98	31.60	4.24	0.69	ND	ND	ND	ND	ND	ND	45.51	ND	45.51
	Average	7.11	26.94	4.31	0.54	1.05	3.90	3.23	0.80	1.21	0.58	38.90	8.19	41.94

注:表中数据为 3 次测定平均值,下同。Data in the table are means of 3 replicates. The same below. ND:未检出 Undetectable.

表 2 大连湾、辽东湾表层沉积物 OCPs 含量

Table 2 Content of OCPs in surface sediments in Dalian Bay and Liaodong Bay

 $\times 10^{-9}$

站位 Sampling spot	α -六 六六 α -HCH	β -六 六六 β -HCH	γ -六 六六 γ -HCH	δ -六 六六 δ -HCH	PP-滴 滴 E PP-DDE	PP-滴 滴 D PP-DDD	PP-滴 滴 D PP-DDT	七氯 Heptachlor	艾氏剂 Aldrin	狄氏剂 Dieldrin	六氯苯 HCB	硫丹 Endosulfan I	六六六 总量 HCHs	滴滴涕 总量 DDTs	总量 OCPs	
大连湾 Dalian Bay	D1	0.79	4.52	1.05	0.15	1.11	1.94	1.52	0.86	0.46	ND	0.13	6.51	4.09	13.57	
	D2	0.18	1.89	1.11	0.03	0.48	0.73	0.26	0.37	0.13	0.04	ND	3.21	1.47	5.22	
	D3	0.04	1.11	0.07	ND	0.29	0.61	1.01	ND	0.14	0.11	ND	1.22	1.91	3.38	
	D4	0.10	1.59	0.09	0.07	0.48	0.42	0.15	0.17	ND	ND	ND	1.85	1.05	3.07	
	D5	0.10	1.52	0.13	0.04	0.29	0.32	0.12	ND	ND	0.08	ND	1.79	0.73	2.64	
	D6	0.82	5.78	1.28	0.08	1.25	2.24	3.23	1.12	ND	ND	0.12	7.96	6.72	15.92	
	D7	0.12	2.03	0.21	0.04	0.42	0.55	0.82	0.34	0.11	ND	ND	2.40	1.79	4.53	
	D8	0.21	2.56	0.17	0.07	0.79	0.63	0.25	0.36	0.29	0.23	0.37	3.01	1.67	5.93	
	D9	0.03	1.08	ND	ND	0.19	0.87	0.37	ND	ND	ND	ND	1.11	1.43	2.54	
	D10	0.09	2.14	0.22	0.09	0.50	0.91	0.79	0.20	ND	ND	ND	2.54	2.20	4.94	
Average	0.25	2.42	0.48	0.07	0.58	0.92	0.81	0.58	0.34	0.19	0.24	0.10	3.16	2.31	6.17	
辽东湾 Liaodong Bay	L1	ND	11.90	2.17	0.04	ND	4.64	0.36	0.88	ND	ND	2.76	ND	14.11	5.00	22.75
	L2	ND	7.13	ND	ND	ND	7.27	0.24	ND	ND	ND	1.39	ND	7.13	7.51	16.03
	L3	0.96	0.59	2.50	ND	ND	1.11	ND	ND	ND	3.28	ND	4.05	1.11	8.44	
	L4	0.66	2.20	0.53	ND	ND	2.66	0.88	ND	ND	2.15	ND	3.39	3.54	9.08	
	L5	0.70	ND	0.39	ND	0.83	0.52	ND	ND	ND	2.59	ND	1.09	1.35	5.03	
	L6	0.63	2.46	1.03	ND	ND	1.15	ND	ND	ND	0.49	ND	4.12	1.15	5.76	
	L7	0.50	ND	0.29	ND	ND	0.51	0.47	ND	ND	0.48	4.40	ND	1.58	0.98	7.44
	L8	0.78	0.93	0.33	ND	ND	2.01	0.96	ND	ND	1.62	ND	2.4	2.04	2.97	6.63
Average	0.71	4.20	1.03	0.04	0.83	2.48	0.58	0.88	ND	0.48	2.34	ND	4.69	2.95	10.15	

2.3 微表层海水的富集效应

国际上关于海洋微表层研究已开展多年, 国内海洋微表层研究刚刚起步。黄西能^[7]报道了西太平洋赤道微表层对营养盐、微量金属的富集特征。得出平均富集因子在 1 以上, 西太平洋赤道海区微表层对 Pb 和 Zn 富集系数可达 22.4 和 60.6。据

Hardy 报道^[8], 微表层对芳香烃富集系数达 100。关于海洋微表层对有机氯农药富集作用的研究尚未见报道。大连湾各站微表层海水 OCPs 各组分含量都显著高于表层水(表 3)。

微表层海水 OCPs 总质量浓度为 9.47~109.07 ng/L, 平均 37.19 ng/L; 其中 HCHs 7.87~92.61

ng/L, 平均 30.38 ng/L; DDTs 0.80~7.77 ng/L, 平均 4.16 ng/L, 都显著高于表层水 ($P < 0.01$)。显示出微表层海水对 OCPs 的较强富集作用。各组分的平均富集系数 E_F 值一般在 5.1~15.4 (表 4)。大连湾海区各站点微表层海水中 OCPs 含量虽然显著高于表层水, 但未超出渔业水质标准 ($\text{HCHs} < 0.02 \text{ mg/L}$, $\text{DDTs} < 0.001 \text{ mg/L}$), 对生活在海洋微表层的浮游生物及鱼虾类的卵和幼体不会产生致毒威

胁。本文虽未对辽东湾微表层海水中 OCPs 浓度进行研究, 但由大连湾海区微表层海水对 OCPs 的富集现象可推论, 辽东湾海区微表层海水对 OCPs 也存在富集效应。由于辽东湾表层海水夏季 OCPs 浓度较高, 推测辽东湾微表层海水中 OCPs 浓度有可能超出渔业水质标准, 因此, 对生活在辽东湾海洋微表层水中浮游生物及一些经济鱼虾类的卵和幼体有可能产生急性或慢性致毒作用。

表 3 大连湾海区微表层、表层海水 OCPs 含量

Table 3 Concentration of OCPs at microlayer and surface of seawater in Dalian Bay ng/L

站位 Sampling spot	α -六六六 α -HCH	β -六六六 β -HCH	γ -六六六 γ -HCH	δ -六六六 δ -HCH	七氯 Heptachlor	PP-滴滴涕 PP-DDE	PP-滴滴涕 PP-DDD	PP-滴滴涕 PP-DDT	六六六总量 HCHs	滴滴涕总量 DDTs	总量 OCPs
D2 _A	1.02	18.46	6.29	1.00	1.50	1.36	1.61	4.80	26.77	7.77	36.04
D2 _B	0.04	0.65	0.24	0.03	0.16	0.06	0.11	0.18	0.96	0.35	1.47
D4 _A	0.72	12.50	2.31	0.68	0.54	2.43	0.45	0.48	16.21	3.36	20.11
D4 _B	0.13	1.72	1.81	0.20	0.19	0.81	0.15	0.22	3.86	1.18	5.23
D6 _A	0.82	10.15	81.11	0.53	10.97	1.08	1.76	2.65	92.61	5.49	109.07
D6 _B	0.19	1.24	1.79	0.21	0.23	0.15	0.23	0.29	3.43	0.67	4.33
D8 _A	0.41	2.62	5.28	0.13	0.23	0.14	0.24	0.42	8.44	0.80	9.47
D8 _B	0.26	1.81	2.66	0.17	0.26	0.06	0.22	0.25	4.90	0.53	5.69
D10 _A	0.25	3.39	4.10	0.13	0.04	0.49	1.51	1.36	7.87	3.36	11.27
D10 _B	0.16	1.41	1.83	0.14	0.04	0.21	1.01	0.80	3.54	2.02	5.60

注: A—微表层海水, Microlayer seawater; B—表层海水 Surface seawater.

表 4 大连湾海区各站位微表层海水对 OCPs 富集系数

Table 4 Coefficient enrichment of OCPs in microlayer and surface seawater in Dalian Bay

站位 Sampling spot	α -六六六 α -HCH	β -六六六 β -HCH	γ -六六六 γ -HCH	δ -六六六 δ -HCH	七氯 Heptachlor	PP-滴滴涕 PP-DDE	PP-滴滴涕 PP-DDD	PP-滴滴涕 PP-DDT
D2	25.5	28.4	26.2	33.3	9.4	22.7	14.6	11.0
D4	5.5	7.3	1.3	3.4	2.8	3.0	3.0	2.2
D6	4.3	8.1	45.3	2.5	47.7	7.2	7.6	9.1
D8	1.5	1.4	1.9	0.8	0.9	2.3	1.1	1.7
D10	1.6	2.4	2.2	0.9	1.0	2.3	1.5	1.7
Average	7.7	9.5	15.4	8.2	12.4	7.5	5.6	5.1

参考文献:

- [1] 王惠卿, 张永波. 大连湾赤潮及其规律的探讨[J]. 海洋环境科学, 1992, 11(2): 28-33.
- [2] 邹景忠. 渤海湾富营养化和赤潮问题的初步探讨[J]. 海洋环境科学, 1983, 2(2): 41-52.
- [3] 吴国功. 大连湾海域水质污染变化趋势分析[J]. 海洋环境科学, 1993, 12(3-4): 53-58.
- [4] 傅家谟. 珠江三角洲及澳门内港沉积物中毒害有机化合物初步研究[A]. 第一届澳门环境与城市发展研讨会科学论文集[C]. 澳门: 澳门基金会出版, 1999. 93-102.
- [5] 国家海洋局. 海洋监测规范[M]. 北京: 海洋出版社, 1991. 69-413.
- [6] 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): 9-13.
- [7] 黄西能, 韩舞鹰, 容荣贵, 等. 西太平洋赤道海区海洋微表层化学的初步观测[J]. 热带海洋, 1990, 9(4): 93-97.
- [8] Hardy J T, Crecelius E A, Antrim L D, et al. Aquatic surface contamination in Chesapeake Bay[J]. Mar Chem, 1990, 28: 333-351.

Contamination of organochlorine pesticides (OCPs) in aquaculture water in Dalian Bay and Liaodong Bay, north China Sea

LU Jing-cai¹, ZHAO Yuan-feng¹, XU Heng-zhen², ZHOU Chuan-guang²,

LI Hong², ZHANG Qi-hua¹, QI Hong-li¹, GUO Yu¹, TENG Yue¹

(1. Dalian Fisheries College, Dalian 116023, China; 2. National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China)

Abstract: The contents of 16 kinds of organochlorine pesticides (OCP₁₆) in the sediments, surface and microlayer seawater in Dalian Bay and Liaodong Bay (Liaoning Province) were determined by capillary GC-ECD. The results show that the average concentration of OCPs in the surface seawater is 41.94 ng/L in Liaodong Bay, significantly higher than 4.52 ng/L in Dalian Bay, but both do not overpass the water quality standard for fisheries of China. The average content of OCPs in the sediments is 10.15 ng/g in Liaodong Bay, significantly higher than 6.17 ng/g in Dalian Bay. But the pollution level in Liaodong Bay is relatively higher than that in Dalian Bay. The OCPs concentration in microlayer seawater is significantly higher than that in the surface seawater of Dalian Bay, which reveals that the surface water has a strong accumulation of OCPs with the average accumulating coefficient of 5.1–15.4.

Key words: organochlorine pesticides; aquaculture water; Dalian Bay; Liaodong Bay