

广东沿海牡蛎体中 BHC 和 DDT 的变化趋势

贾晓平 林 钦 张裕明

(中国水产科学研究院南海水产研究所, 广州 510300)

摘 要 本文根据 1989—1993 年广东沿海 10 个地点牡蛎体 BHC 和 DDT 的测定数据, 论述了广东沿海牡蛎体 BHC 和 DDT 的变化趋势。牡蛎体 BHC 和 DDT 含量的空间分布格局, 1989 年以前呈珠江口海区明显高于粤东和粤西海区的特点, 1989 年以后三个海区间已无显著差异。牡蛎体 BHC 和 DDT 含量的时间变化趋势相似, 均表现出 1983—1989 年和 1989—1991 年两个明显下降时段。1992 年以后, 牡蛎体中二者的含量均已降至检测限水平。

关键词 BHC, DDT, 牡蛎, 广东沿海

BHC 和 DDT 曾是我国使用最广泛、使用量最大的有机氯农药, 虽然这两种农药已于 70 年代末和 80 年代初分别被禁止使用, 但已进入海洋环境的 BHC 和 DDT 由于较难降解, 将在一段时期内存在于海洋环境中海洋生物体中。因此, BHC 和 DDT 的海洋生物地球化学过程一直是海洋有机物污染研究中的热点问题之一。本文根据 1989—1993 年广东沿海 10 个地点牡蛎体 BHC 和 DDT 的测定数据和有关历史资料, 分析广东沿海牡蛎体 BHC 和 DDT 含量的变化趋势。

材 料 和 方 法

(一) 样品的采集与处理

牡蛎采样地点见图 1。在 10 个采样点中, 粤东海区设 4 个采样点(M1—M4), 珠江口海区设 2 个采样点(M5 和 M6), 粤西海区设 4 个采样点(M7—M10)。分别于 1989 年 4 月、1991 年 3 月、1992 年 3 月和 1993 年 3 月在 10 个采样点采样, 每次在各采样点采集 3—4 龄近江牡蛎(*Crassostrea rivularis*) 30 只, 现场剥离软组织, 冰冻保存送至实验室, 打成匀浆后于 -20℃ 条件下保存至分析。

收稿日期: 1995-07-07。

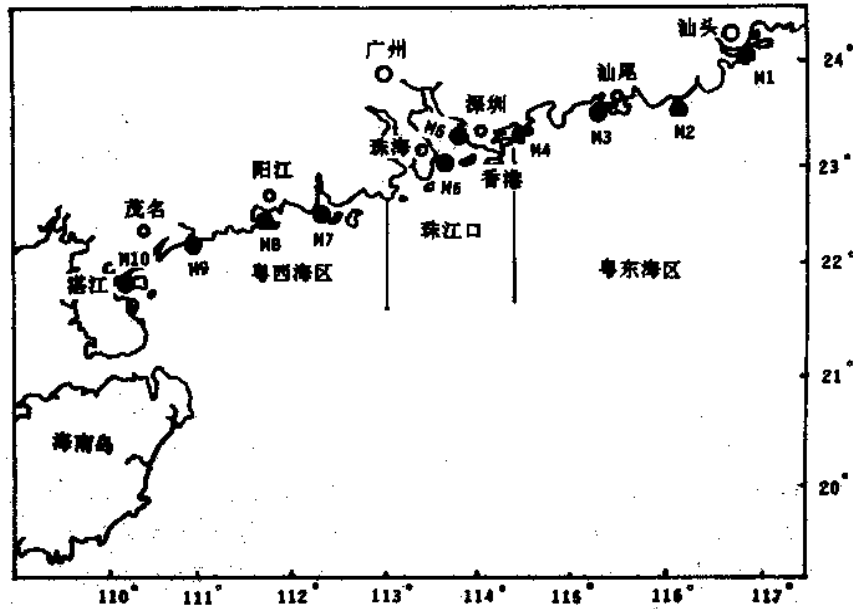


图 1. 牡蛎采样地点示意图

Fig. 1 Sampling sites

(二) 分析

每个样品取平行样, 采用硫酸磺化法分离和净化牡蛎匀浆中的 BHC 和 DDT^[1], 使用 GC-9A 型气相色谱仪测定 BHC 和 DDT 含量。色谱柱规格为 3mm × 200mm, 填充物为 2% OV-17 和 4% OV-210, 固定相为 80-100 目硅藻土 (Chromosorb DMCS)。柱温 180℃, 进样口温度 220℃, 检测器温度 230℃, 氮气流速 60ml/min。采用外标峰高法计算 BHC 和 DDT 的含量, 并以平行样的平均值表示样品的 BHC 和 DDT 含量。

结 果 与 讨 论

(一) BHC 和 DDT 含量的空间分布

广东沿海牡蛎样品的 Σ BHC (包括 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC 和 δ -BHC) 和 DDT (包括 P,P-DDT、O,P-DDT、P,P-DDE 和 P,P-DDD) 含量见表 1。

广东沿海牡蛎体 Σ BHC 含量的空间分布, 在不同的年度表现出不同的特点。1989 年, 广东沿海 10 个地点牡蛎体的 Σ BHC 含量呈现近似均匀的分布方式 (见图 2), 除 M7 (镇海湾) 牡蛎体的 Σ BHC 含量明显较低外 (远低于该年度的平均值), 其余地点牡蛎样品的 Σ BHC 含量相近, 含量范围为 24.8×10^{-9} — 34.3×10^{-9} 。1991—1993 年期间, 各年度 Σ BHC 含量的空间分布方式相似 (见图 2), 而与 1989 年的略有不同, 即各年度的最高值一般出现在 M2 (甲子港)、M6 (香洲湾) 和 M8 (马尾湾), 其含量高于或明显高于各年度的平均值 (1993 年 M8 的含量例外); 而最低值均出现在 M7 (镇海湾)、M10 (湛江港) 和 M4 (大鹏湾), 其含量低于或明显低于各年度的平均值。从珠江口、粤东和粤西等三个海区 Σ BHC 的分布格局来看, 1982—1983 年广东省海岸带污染综合调查结果表明^[2], 珠江口海区贝类 (样品由

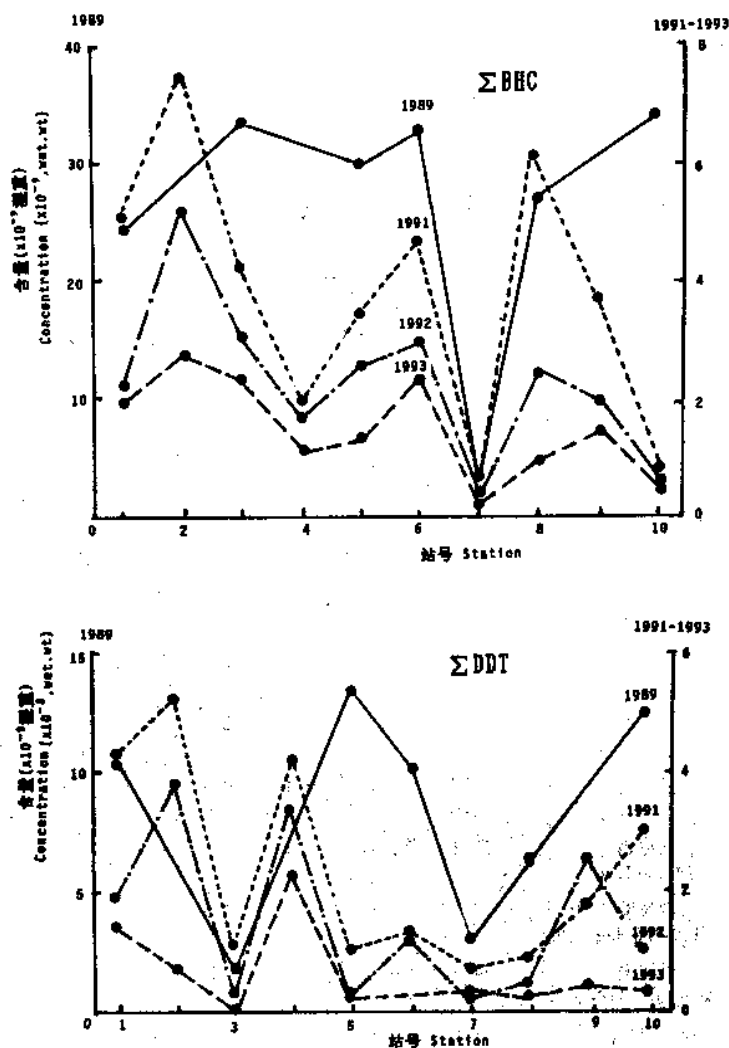
几种双壳类组成,以下两海区样品亦然)的 Σ BHC 平均含量远远高于粤东海区和粤西海区,其数值分别是后二者的 14 倍和 148 倍。这种分布格局,与广东省沿海有机氯农药使用量的分布格局是一致的^[2]。而 1989—1993 年间,各年度牡蛎体 Σ BHC 的含量虽以珠江口或粤东海区的稍高,但三者间已无明显差异。

表 1 广东沿海牡蛎体的 Σ BHC 和 Σ DDT 含量($\times 10^{-9}$, 湿重)

Table 1 Σ BHC and Σ DDT concentrations in oyster *Crassostrea rivularis* from Guangdong provincial coast ($\times 10^{-9}$, wet wt.)

站号 Station	地点 Site	Σ BHC				Σ DDT			
		1989	1991	1992	1993	1989	1991	1992	1993
M1	广澳湾	24.8	5.1	2.3	2.0	10.8	4.2	1.9	1.4
	Guangao Bay								
M2	甲子港	—*	7.5	5.3	2.8	—*	5.3	3.8	0.7
	Jiazi Harbor								
M3	长沙湾	33.6	4.3	3.1	2.4	1.8	1.1	0.3	ND*
	Changsha Bay								
M4	大鹏湾	—*	2.0	1.7	1.2	—*	4.2	3.4	2.3
	Dapeng Bay								
M5	深圳湾	30.0	3.5	2.6	1.4	13.5	1.0	0.3	0.3
	Shenzhen Bay								
M6	香洲湾	33.0	4.7	3.0	2.4	10.1	1.3	1.3	ND
	Xiangzhou Bay								
M7	镇海湾	3.5	0.7	0.3	0.3	3.0	0.7	0.2	0.3
	Zhenhai Bay								
M8	马尾湾	27.1	6.1	2.5	1.0	6.4	0.9	0.5	0.3
	Mawei Bay								
M9	博贺港	—*	3.7	2.0	1.5	—*	1.8	2.6	0.4
	Bohe Harbor								
M10	湛江港	34.3	0.8	0.5	0.5	12.7	3.1	1.0	0.3
	Zhanjiang Harbor								
	珠江口岸段	31.5	4.1	2.8	1.3	11.8	1.2	0.8	0.2
	Pearl River estuary								
	粤东岸段	29.2	4.7	3.1	2.1	6.3	3.7	2.4	1.1
	East Guangdong coast								
	粤西岸段	21.6	2.8	1.3	1.3	7.4	1.6	1.1	0.3
	West Guangdong coast								
平均值 Average value		26.9	3.8	2.4	1.5	8.3	3.1	1.5	0.6

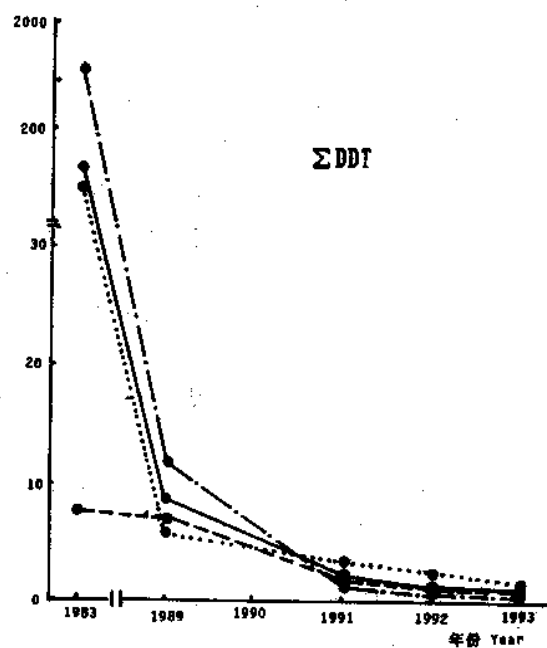
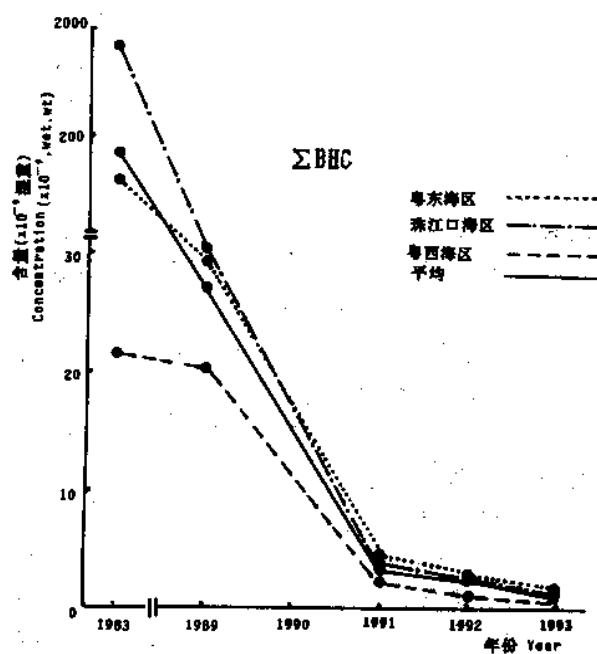
牡蛎体 Σ DDT 含量的空间分布格局与 Σ BHC 的相似,1983 年以珠江口海区的含量最高,分别是粤东海区和粤西海区的 12 倍和 215 倍^[2]。1989 年珠江口海区的含量仍明显高于后二者,而 1991—1993 年间,三个海区的含量间没有明显差异。从 10 个采样地点来看,1989—1993 年间各年度 Σ DDT 含量的分布特点相似(见图 2),最高值一般出现在 M2(甲子港)和 M4(大鹏湾),其含量高于或明显高于各年度的平均值;而最低值一般出现在 M7(镇海湾)、M3(长沙湾)和 M8(马尾湾),其含量低于或明显低于各年度的平均值。

图2 牡蛎体 Σ BHC和 Σ DDT含量的空间分布Fig.2 Spatial distribution of Σ BHC and Σ DDT concentrations in the oysters

(二) 牡蛎体 BHC 和 DDT 含量的时间变化

广东沿海牡蛎体 Σ BHC和 Σ DDT含量的时间变化趋势见表1数据和图3(1983年的数据引自广东省海岸带污染综合调查报告^[2])。

在1983—1993年的10年间,广东沿海牡蛎体的 Σ BHC和 Σ DDT平均含量均降低了两个数量级,并显示出两个显著下降的时段。第一个时段为1983—1989年,6年间 Σ BHC和 Σ DDT的平均含量分别由 173×10^{-9} 和 128×10^{-9} 降至 26.9×10^{-9} 和 8.3×10^{-9} ,分别降低了6.4倍和15倍。第二个时段为1989—1991年,牡蛎体 Σ BHC和 Σ DDT的平均含量分别降至 3.8×10^{-9} 和 3.1×10^{-9} ,仅分别为1989年含量的14%和37%。此后, Σ BHC和 Σ DDT的平均含量降至接近检测限的水平。在粤东、珠江口和粤西等三个海区中,以珠江口海区牡蛎体的 Σ BHC和 Σ DDT含量的降低速率和降幅最大,分别由1983年的 $1670 \times$

图3 牡蛎体 ΣBHC 和 ΣDDT 含量的时间变化Fig.3 Temporal variations of ΣBHC and ΣDDT concentrations in the oysters

10^{-9} 和 1164×10^{-9} 降至1991年的 4.1×10^{-9} 和 1.2×10^{-9} ,分别降低了407倍和970倍(见图3)。在广东沿海的10个采样点中,以M10(湛江港)牡蛎体的 Σ BHC含量下降速率最快,在1989—1991年间,其 Σ BHC含量降低了43倍,而其余地点的下降幅度为4.4—8.6倍。对 Σ DDT含量而言,以M5(深圳湾)、M6(香洲湾)和M8(马尾湾)牡蛎的含量下降最快,在1989—1991年间,其牡蛎体的 Σ DDT含量分别降低了13.5倍、7.8倍和7.1倍,而其余地点的降幅为1.7—4.1倍(见表1)。

许多研究结果表明^[3,4,5],与DDT相比,BHC在环境中的积累性和持久性相对较低,其在海洋生物体中也相对较易被代谢,因此,海洋生物体中BHC的含量一般低于DDT及其代谢产物的含量。美国60年代末停止使用BHC,70年代末至80年代初,“美国杀虫剂监测计划”(NPMP)^[6]曾检测了美国沿海12000多个近海鱼类样品和贝类样品,仅有少数样品的BHC含量在检测限以上。而采自美国沿海180多个地点的8100个海洋贝类样品中,有63%的样品检出DDT。1984年,“美国海洋底栖环境监测计划”(BSP)的监测结果指出^[6],美国沿海已基本不存在BHC污染问题。这项监测结果揭示,在停止使用BHC约15年后,已进入美国沿海的BHC将基本消失。广东沿海牡蛎体的 Σ BHC平均含量的时间变化趋势与此相似。1993年,即我国禁止使用BHC后约15年,广东沿海牡蛎体的 Σ BHC平均含量降至 1.5×10^{-9} ,接近检测限水平。然而,广东沿海牡蛎体 Σ BHC含量的变化趋势还表现出一些独特的方式。1983年,广东沿海贝类的 Σ BHC平均含量高达 173×10^{-9} ,明显高于 Σ DDT的含量。在其后的10年间,虽然 Σ BHC的平均含量下降了约200倍,但其在每个时段的平均含量均高于 Σ DDT的平均含量。究其原因,可能与广东沿海地区BHC的使用量远高于DDT有关,以致较多的残余BHC随地表径流进入沿海水体。另一个可能的原因是,在禁止使用BHC之后,仍有库存的或违禁生产的BHC投入使用,以致在禁用后数年内仍然存在持续性的污染源。

广东沿海牡蛎体 Σ DDT平均含量的时间变化与美国沿海贝类 Σ DDT含量变化的趋势十分相似。美国于1972年禁止使用DDT,根据“美国贻贝观察计划”(USMW)的监测数据^[6],在1972—1986年的15年间,美国沿海贝类DDT的含量降低了80—100倍。在美国停止使用DDT后的头5年中(1973—1977年), Σ DDT含量约降低了20倍,在此后10年间, Σ DDT的含量又比前一时段的含量降低4—5倍。1986年,在采自美国沿海145个地点的牡蛎样品中, Σ DDT含量的中值为 3×10^{-9} 。1983年,广东沿海牡蛎体的 Σ DDT平均含量与美国70年代后期的含量处于同一数量级水平。1991—1992年,广东沿海牡蛎体的 Σ DDT平均含量与美国1986年的平均含量相似,已降至 3.1×10^{-9} — 1.5×10^{-9} 。然而,我国禁止使用DDT却比美国晚10年左右,显然,广东沿海牡蛎体的DDT含量水平下降较快,这与DDT在热带—亚热带海域中降解、代谢的速率较快有密切关系。

在BHC中,不同的异构体在海洋环境和生物体中的代谢和降解速率不同。商品BHC主要由有效成分 γ -BHC(即丙体)及同分异构体 α -BHC、 β -BHC和 δ -BHC组成, γ -BHC一般占总组分的99%。与其它3种同分异构体相比, γ -BHC具有相对大的水溶性和相对低的蒸汽压,其在环境和生物体中具有较低的积累性和持久性。由图4可知,1989年牡蛎体的 γ -BHC含量虽然高于 β -BHC和 δ -BHC,但已低于 α -BHC, γ -BHC/ Σ BHC比值为0.31(见图5)。1989—1991年,4种BHC同分异构体的含量均显著降低,尤其以 γ -BHC和 α -BHC含量的降幅最大, γ -BHC的含量已接近或低于 β -BHC和 δ -BHC的水平, γ -BHC/ Σ BHC的比值降至0.17—0.26,而 δ -BHC的含量虽然也持续下降,但 δ -

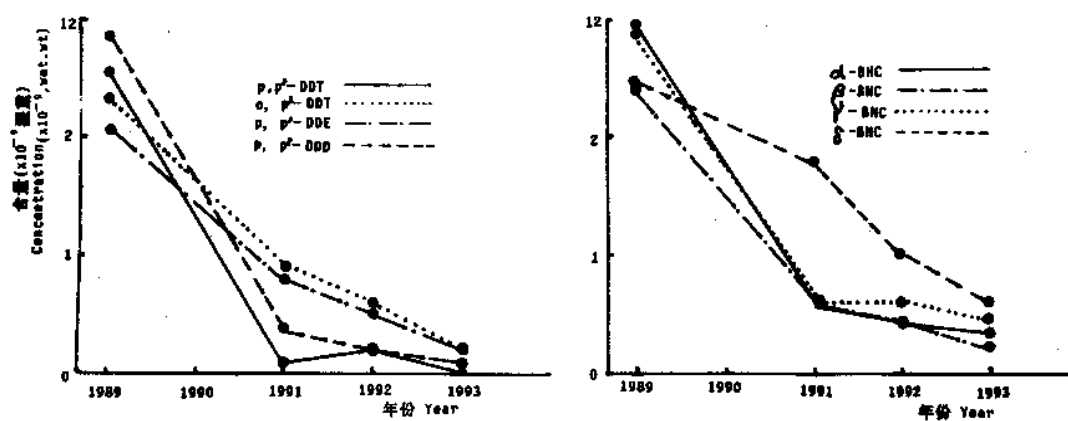


图4 牡蛎体中 BHC 各同分异构体和 DDT 各同系物含量的时间变化

Fig.4 Temporal variations of concentrations of BHC isomers and DDT and its metabolites

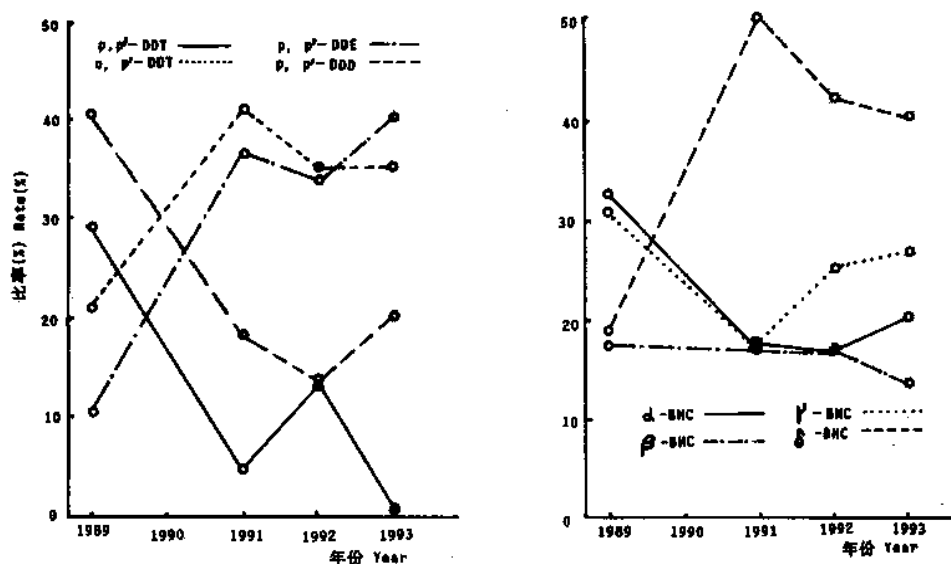


图5 牡蛎体中 BHC 各同分异构体和 DDT 各同系物所占比率的时间变化

Fig.5 Temporal variations of rates of BHC isomers to Σ BHC and DDT and its matabolites to Σ DDT

BHC/ Σ BHC 比值却由 1989 年的 0.19 上升到 1991—1993 年的 0.4—0.5。上述现象与 Σ BHC 含量水平持续下降的趋势表明,已进入广东沿海的 BHC 正逐步消失。

DDT 及其代谢产物在海洋环境中有其不同的行为特点。工业品 DDT 的典型组成是, P,P'-DDT 占总组分的 75%, O,P'-DDT 占 15%, P,P'-DDE 和 P,P'-DDD 是 DDT 的主要代谢产物,在总组分中分别占 5% 和 1% 左右。1989 年,广东沿海牡蛎体中 DDT 及其代谢产物含量的排列顺序为 P,P'-DDD > P,P'-DDT > O,P'-DDT > P,P'-DDE (见图 4),代谢产物 P,P'-DDD 的含量已超过 P,P'-DDT 而居首位。1989—1991 年间,4 种化合物的含量均明显降低,尤以母体 P,P'-DDT 和代谢产物 P,P'-DDD 的降幅最大。1993 年, P,P'-DDT 的含量已降到检测限以下 (见图 4),随着 Σ DDT 含量的逐年下降, P,P'-DDT 的直接代谢产物 P,P'-DDE 在 Σ DDT 中年占比率逐年上升 (见图 5),尤其 M3 (长沙湾)、M5 (深圳湾) 和 M8 (马尾湾) 的牡蛎样品,其 P,P'-DDE/ Σ DDT 比值 1992 年已接近或达到 1.0,这几个地点牡蛎体中的 DDT 几乎或完全由 P,P'-DDE 构成。此外,其余地点牡蛎体的 P,P'-DDE/ Σ DDT 比值在 1992 年后均上升到 0.45—0.55 范围。根据这些比值变化情况和 Σ DDT 含量大幅度降低的趋势,可以判断,广东沿海近 10 年来没有新的 DDT 输入,原先已进入广东沿海的 DDT 正逐步消失。

小 结

1. 广东沿海 10 个地点的牡蛎样品普遍检出 BHC 和 DDT。1983 年,珠江口海区的 Σ BHC 和 Σ DDT 含量分别比粤东海区和粤西海区的高 1—2 个数量级。1991 年后,三个海区间已无显著差异。
2. 1983—1993 年的 10 年间,广东沿海牡蛎体的 Σ BHC 和 Σ DDT 平均含量分别降低了约 115 倍和 213 倍,尤其以 1983—1989 年间的降幅较大。1993 年, Σ BHC 和 Σ DDT 的含量降至检测限附近水平。
3. BHC 和 DDT 中有效成分 γ -BHC 和 P,P'-DDT 所占比率呈显著下降趋势,这种现象与 Σ BHC 和 Σ DDT 含量持续下降的趋势表明,广东沿海近 10 年来没有新的 BHC 和 DDT 输入,已进入广东沿海的 BHC 和 DDT 正逐步消失。

参 考 文 献

- [1] 黄伟坤等编著, 1989. 食品检验与分析, 297—299. 轻工业出版社。
- [2] 广东省海岸带和海涂资源综合调查大队等, 1987. 广东省海岸带和海涂资源综合调查报告, 267—288. 海洋出版社。
- [3] 马连山等译, 1987. 环境卫生基准(9): DDT 及其衍生物, UNEP/WHO 编, 93—106. 中国环境科学出版社。
- [4] 王连生, 1991. 有机污染物化学, 114—125. 科学出版社。
- [5] 周文敏等, 1989. 环境优先污染物, 33—34. 中国环境科学出版社。
- [6] Mearns, A. J., *et al.*, 1989. PCB and chlorinated pesticide contamination in U.S.A fish and shellfish: a historical assessment, NOAA, National Ocean Service.

VARIATION TENDENCY OF BHC AND DDT CONCENTRATIONS IN OYSTERS FROM THE COAST OF GUANGDONG PROVINCE

Jia Xiaoping Lin Qin Zhang Yuming

(South China Sea Fishery Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300)

ABSTRACT Based upon the data of BHC and DDT concentrations in oyster *Crassostrea rivularis* collected from the coast of Guangdong province during 1989 – 1993 and the related historical data, this paper described variation tendency of BHC and DDT concentrations in this organism. Spatial distribution of BHC and DDT concentrations showed that before 1989 BHC and DDT concentrations in the oysters collected from the Pearl River estuarine coast were significantly higher than those in the oysters collected from the East Guangdong coast and West Guangdong coast, and after 1991 BHC and DDT concentrations in the oysters collected from these three coasts were not significantly different. The temporal variation tendencies of BHC and DDT concentrations were similar, which showed that 1983 – 1989 and 1989 – 1991 were two significant decline periods. After 1992 BHC and DDT concentrations in the oysters along the coast of Guangdong province decreased to detectable limit levels.

KEYWORDS BHC, DDT, Oyster, Guangdong province coast