

胶州湾、套子湾及四十里湾表层沉积物中有机氯农药的含量和分布特征

刘艺凯^{1,2}, 钟广财^{1,2}, 唐建辉^{1*}, 潘晓辉¹, 田崇国¹, 陈颖军¹

(1. 中国科学院海岸带环境过程重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东省海岸带环境过程重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 从胶州湾、套子湾及四十里湾海域和邻近河流采集了 48 个表层沉积物样品, 采用气相色谱的分析方法对沉积物中有机氯农药(HCHs、HCB 和 DDTs)进行了测定, 目的是探讨其在该研究区域的分布特征和来源。结果表明, 胶州湾 HCHs、HCB 与 DDTs 的含量平均值分别为 0.33、0.31 和 10.33 ng·g⁻¹; 套子湾及四十里湾的平均值分别为 0.26、0.10 和 4.56 ng·g⁻¹。相对于国内其他海域, 胶州湾沉积物中 OCPs 偏高, 特别是 DDTs 的含量; 而套子湾及四十里湾沉积物中 OCPs 含量水平较低。对 OCPs 的分布特征及其来源进行分析得出, 研究区域 HCHs 主要是历史残留, 但是个别站位高含量的 γ -HCH 则表明了存在林丹的点污染源; 而 DDTs 主要来源于工业 DDTs, 但是在胶州湾青岛港附近的站位 *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT 较高, 暗示该区域受到三氯杀螨醇类型 DDTs 的污染。胶州湾高含量的 DDTs 需要引起足够的重视。

关键词: 有机氯农药; 表层沉积物; 胶州湾; 套子湾; 四十里湾

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)01-0129-08

Concentrations and Distribution of Organochlorine Pesticides in the Surface Sediments of Jiaozhou Bay, Taozi Bay and Sishili Bay

LIU Yi-kai^{1,2}, ZHONG Guang-cai^{1,2}, TANG Jian-hui¹, PAN Xiao-hui¹, TIAN Chong-guo¹, CHEN Ying-jun¹

(1. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Forty-eight surface sediment samples collected from Jiaozhou Bay, Taozi Bay and Sishili Bay were analyzed for organochlorine pesticides (OCPs) by Gas Chromatography. Results showed that average concentrations of HCHs, HCB and DDTs in marine sediments were 0.33, 0.31 and 10.33 ng·g⁻¹ in Jiaozhou Bay and 0.26, 0.10 and 4.56 ng·g⁻¹ in Taozi Bay and Sishili Bay, respectively. Contamination status of OCPs was relatively higher in Jiaozhou Bay than in other inland coastal regions, especially for the levels of DDTs; however, OCPs concentrations were relatively low in Taozi Bay and Sishili Bay. The source of HCHs could be mainly attributed to the heavy historical application in agricultural areas and late transport to coastal region through surface runoff or riverine discharge, and DDTs were primarily originated from the use of technical DDTs. Fresh input of lindane and dicofol-type DDTs were found in several sites, such as Qingdao Port. High concentrations of DDTs in Jiaozhou Bay should arouse much attention.

Key words: organochlorine pesticides; surface sediments; Jiaozhou Bay; Taozi Bay; Sishili Bay

有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)是环境中普遍存在的一类持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)。因其化学性质稳定, 环境残留时间长, 具有长距离迁移能力和生物毒性^[1,2], 对人体健康和环境造成严重威胁^[3,4], 早已成为世界关注的环境焦点。我国的有机氯农药, 如六六六(hexachlorocyclohexane, HCHs), 滴滴涕(dichlorodiphenyltrichloroethane, DDTs)于 20 世纪 50 年代起开始大量应用于农业生产, 虽然在 1983 年已经禁用, 但仍有部分残留于环境中^[5,6]。此外, 新型有机氯农药也进入到环境中去。林丹(>90% γ -HCH)在我国于 1991 年开始使用, 至 2009 年被全球禁用, 目前已经在我国部分河流及沿海地区发

现^[7,8]; 而三氯杀螨醇是广泛应用于农业生产的杀螨剂, 其主要由工业 DDTs 合成的, 因此也被认为是 DDTs 进入环境中新的的重要途径^[9,10]。

近 20 年来, 随着沿海城市的快速发展, 黄渤海沿岸受到了陆源污染的影响, 加上海洋养殖、捕捞及海洋运输等造成的污染, 使得该海域的污染水平呈现逐年加重的趋势。青岛胶州湾和烟台套子湾及四十里湾是山东半岛典型的海湾, 也是受人类活动影响最显

收稿日期: 2012-03-22; 修订日期: 2012-05-15
基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-YW-Q07-04, KZCX2-EW-QN210)
作者简介: 刘艺凯(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋化学, E-mail: ykliu@yic.ac.cn
* 通讯联系人, E-mail: jhtang@yic.ac.cn

著的海湾。目前对山东半岛沿海沉积物中有机氯农药(OCPs)的残留及源解析已展开了一些研究,但这些研究多集中在莱州湾和胶州湾^[7,11],而整个山东半岛沿岸的研究报道较少,特别是烟台的套子湾及四十里湾海域沉积物中有机氯农药的数据还鲜见报道。因此,了解该区域有机氯农药的含量水平和分布状况是很有必要的。本研究针对胶州湾、套子湾及四十里湾海洋沉积物中有机氯农药的污染水平和分布特征进行了分析评价,以期为山东半岛沿岸地区有机氯农药污染状况提供基础性资料。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2010年4月,用不锈钢抓斗式采泥器分别在青岛胶州湾海域采集了表层(0~10 cm)沉积物样品26个,附近河流样品6个;烟台套子湾及四十里湾海域采集表层(0~10 cm)沉积物样品16个,采样点分布如图1、图2所示。样品采集后立即用干净的聚乙烯袋密封并于实验室低温冰箱中冷冻(-20℃)保存至分析。

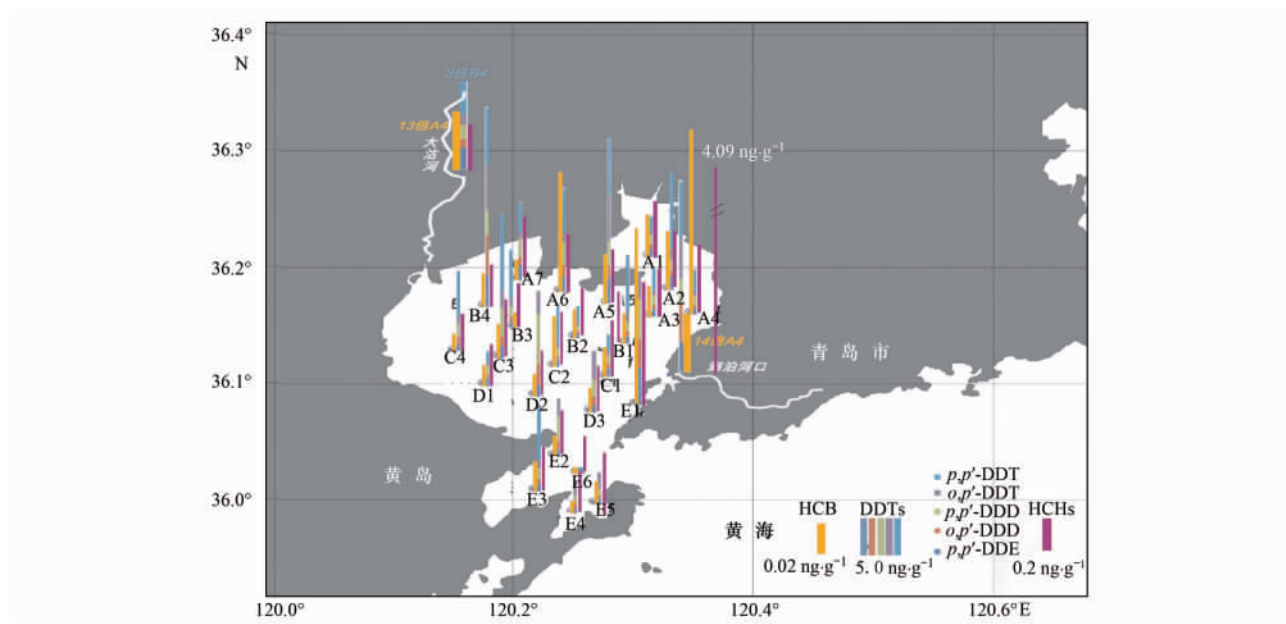


图1 胶州湾采样点及沉积物中HCHs、HCB及DDTs含量分布

Fig. 1 Locations of sampling sites and distributions of HCHs, HCB and DDTs in the sediments of Jiaozhou Bay

1.2 样品处理

采集的沉积物样品经冷冻干燥、研磨和过筛(80目)后,贮存在棕色磨口玻璃瓶中于冰箱(-20℃)保存至分析。

称取沉积物样品约20 g,用预先抽提过的滤纸包好,使用200 mL的二氯甲烷作溶剂索氏抽提48 h。抽提前在样品内加入回收率指示物TemX和PCB209(AccuStandard, USA),并在底瓶中加入适量活化的铜片用于脱硫。抽提液经旋转蒸发浓缩,并用正己烷进行溶剂转换,再旋转蒸发浓缩至1~2 mL。浓缩后的样品经过内径为0.9 cm的玻璃层析柱(柱内填料自下而上为:3 cm 3%去活化氧化铝、3 cm 3%去活化硅胶、3 cm 质量比为1:1的硫酸硅胶、1 cm 无水硫酸钠)净化,用15 mL体积比为1:1的二氯甲烷/正己烷淋洗,淋洗液在柔和的高纯氮气下浓缩至0.5 mL。为了进一步净化去除大分子和脂

肪类物质,浓缩液通过内径为2 cm的凝胶渗透色谱柱(6 g聚苯乙烯凝胶填料,Bio-Rad Laboratories, USA),用体积比为1:1的二氯甲烷/正己烷淋洗,接取15~25 mL的淋洗液,然后在柔和氮气下浓缩约至50 μL,上仪器分析前加入20 ng内标物PCB54(AccuStandard, USA)。实验过程所用到的溶剂均为分析纯并经过二次重蒸。

1.3 样品分析

样品测定采用Agilent 7890气相色谱仪(美国Agilent公司),⁶³Ni的微池电子捕获检测器(μECD)和CP-Sil 8 CB毛细管色谱柱(50 m×0.25 mm×0.25 μm; DB-5 MS, Agilent, USA)。气相条件为:起始温度为60℃,保持1 min,以7℃·min⁻¹升温至180℃,再以3℃·min⁻¹升温至205℃,最后以6℃·min⁻¹升温至290℃,保持30 min,溶剂延迟时间为5 min,以高纯氮气作为载气,流速为1.1 mL·min⁻¹。

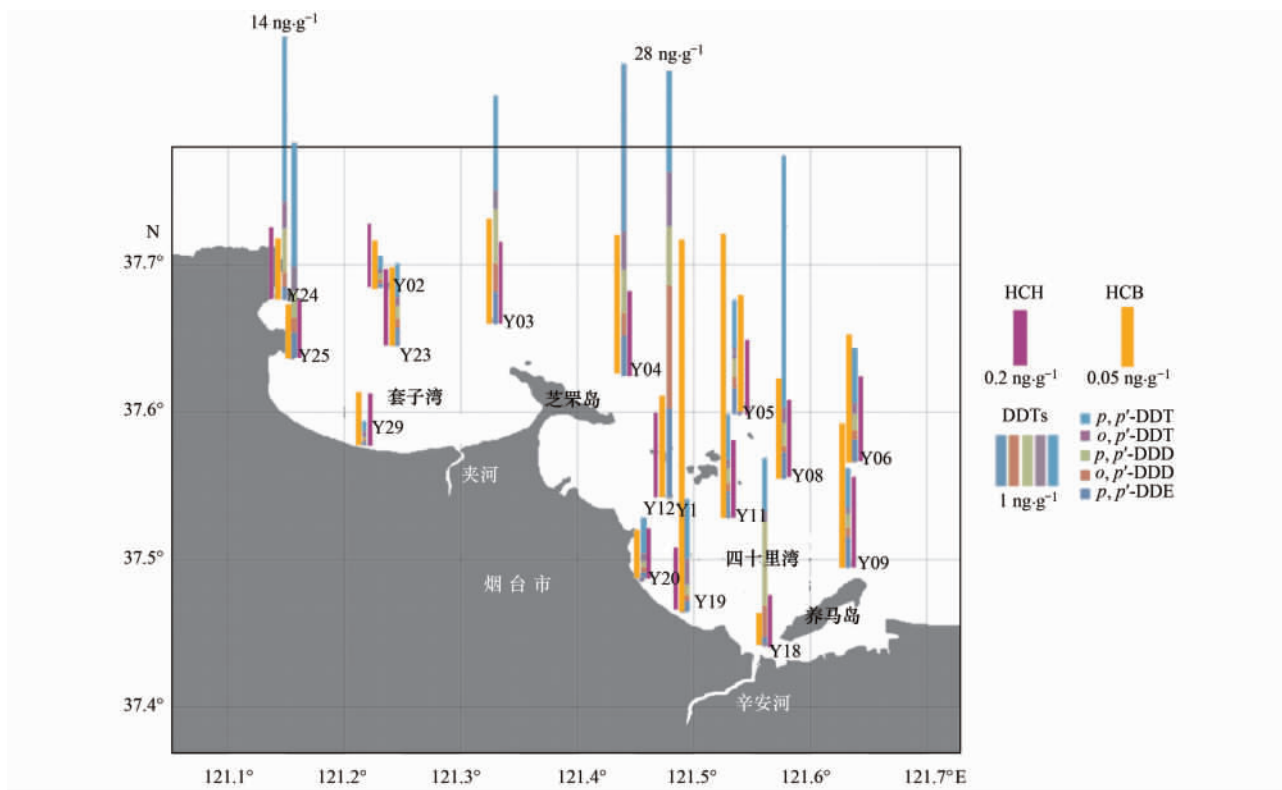


图2 套子湾及四十里湾采样点及沉积物中HCHs、HCB及DDTs含量分布

Fig. 2 Locations of sampling sites and distributions of HCHs, HCB and DDTs in the sediments of Taozi Bay and Sishili Bay

进样量为 $1 \mu\text{L}$, 不分流进样. 进样口的温度为 250°C .

1.4 质量控制及保证(QA/QC)

有机氯农药标准样品包括 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT、 o,p' -DDD、 p,p' -DDD、 p,p' -DDE 和 HCB(AccuStandard, USA). 将标准溶液稀释至所需浓度, 针对每个目标化合物用内标法建立六点校正曲线.

每批样品(18个左右)分析一个方法空白样和一个平行样, 用来控制整个实验流程中存在的潜在污染. 该方法检出限为 $0.001 \sim 0.018 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 胶州湾样品回收率指示物 TcmX 和 PCB209 的回收率控制范围分别为 $53\% \pm 7\%$ 和 $87\% \pm 14\%$, 套子湾及四十里湾 TcmX 和 PCB209 的回收率控制范围分别为 $58\% \pm 7\%$ 和 $88\% \pm 17\%$. 本研究数据没有用回收率校正.

2 结果与讨论

2.1 有机氯农药的含量水平及污染现状

山东沿岸海域表层沉积物中 OCPs 的含量水平如表 1 所示. 所有沉积物样品中 HCHs、HCB 与 DDTs 均有检出, HCHs、HCB 与 DDTs 在胶州湾的

含量分别为 $0.22 \sim 0.78$ (均值为 0.33)、 $0.05 \sim 1.24$ (0.31) 和 $0.91 \sim 26.67$ (10.33) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 在套子湾及四十里湾的含量分别为 $0.18 \sim 0.33$ (0.26)、 $0.03 \sim 0.32$ (0.10) 和 $0.47 \sim 28.32$ (4.56) $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 其中胶州湾沉积物样品中 OCPs 的平均含量是套子湾及四十里湾的 2 倍多. 一方面由于胶州湾西部和北部地区主要是农业区, 而套子湾及四十里湾周边以工业区和生活区为主, 因此胶州湾地区使用的有机氯农药的量可能高于其他两个海域; 另一方面, 胶州湾属于半封闭的海湾, 而套子湾及四十里湾属于半开放的海湾, 因此胶州湾水动力条件较其他两个海湾差, 海水交换及稀释条件也差. 通过对套子湾及四十里湾沉积物样品中 OCPs 含量的比较, 可以看出套子湾 OCPs 的含量明显低于四十里湾. 其可能主要受 TOC 的控制, 因为套子湾沉积物以砂质为主, 而四十里湾主要是泥质且 TOC 含量较高, 所以导致四十里湾 OCPs 的含量也相对较高. 此外, 还可能与渔船船身上涂抹的防污涂料中含有的 DDTs 输入到沉积物中有关^[12]. 四十里湾的渔船明显多于套子湾. 除了上述两个原因, 该研究海域可能也受到排污源及海洋余流的影响: 位于两海湾之间的芝罘岛存在一个套子湾污水处理厂排污口, 而烟台

海域余流方向是西北至东南^[13], 套子湾处于污水排放口上游, 四十里湾处于下游, 可能因此导致四十里湾受污染程度高于套子湾。

与国内其他海域相比(见表2), 胶州湾沉积物中 HCHs 和 HCB 的含量较低, 但是 DDTs 的含量较高, 使得该海域沉积物中总 OCPs 的含量处于偏高的水平; 而套子湾及四十里湾沉积物中 OCPs 的含量则处于较低的水平。与莱州湾和渤海沉积物中 OCPs 含量的比较得出^[7, 14] 胶州湾沉积物中 OCPs 的含量均值

表1 胶州湾、套子湾及四十里湾沉积物样品中有机氯农药的含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 Concentrations of organochlorine pesticides of surface sediments of Jiaozhou Bay, Taozi Bay and Sishili Bay/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

地点	项目	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	HCB	p,p' -DDE	o,p' -DDD	p,p' -DDD	o,p' -DDT	p,p' -DDT	Σ OCPs
胶州湾	平均值	0.10	0.10	0.06	0.06	1.03	1.45	1.19	2.12	1.75	3.82	10.97
	最大值	0.24	0.32	0.09	0.12	1.24	5.05	5.28	6.71	5.90	10.11	26.77
	最小值	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.14	0.08	0.15	0.12	0.05	1.18
套子湾及四十里湾	平均值	0.07	0.08	0.05	0.06	0.10	0.69	0.64	0.70	0.48	2.06	4.93
	最大值	0.10	0.13	0.07	0.08	0.32	5.93	8.16	3.91	3.64	9.01	28.72
	最小值	0.05	0.03	0.05	0.05	0.03	0.04	0.04	0.04	0.06	0.21	0.71

表2 胶州湾、套子湾及四十里湾样品沉积物中有机氯农药的含量与国内其他地区比较¹⁾/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 2 Comparison of OCPs levels in sediments of Jiaozhou Bay, Taozi Bay and Sishili Bay with other regions in China/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

地点	采样时间(年)	Σ HCHs	Σ DDTs	HCB	文献
胶州湾	2010	0.22 ~ 0.78 (0.33)	0.9 ~ 26.27 (10.33) ^a	0.05 ~ 1.24 (0.31)	本研究
套子湾及四十里湾		0.19 ~ 0.31 (0.26)	0.5 ~ 28.3 (4.56) ^a	0.03 ~ 0.25 (0.10)	本研究
海河	2003	1.88 ~ 18.76 (7.33)	0.32 ~ 80.18 (15.94) ^a	—	[5]
莱州湾	2009	0.03 ~ 6.38 (0.39)	0.09 ~ 86.65 (4.91) ^a	n. d. ~ 14.37 (0.58)	[7]
青岛近海	2007	2.71 ~ 19.96 (8.08)	n. d. ~ 15.57 (5.44) ^a	—	[18]
渤海	2006	0.16 ~ 3.17 (0.83)	0.24 ~ 5.67 (1.36) ^a	0.07 ~ 0.94	[14]
珠江口及南海北部湾	2002	0.08 ~ 1.38 (0.36)	0.04 ~ 2.48 (0.87) ^c	—	[19]
海河及海河口地区	2007	0.997 ~ 1.620 (547)	n. d. ~ 155 (18.5) ^a	n. d. ~ 835 (173)	[20]
长江口	2002, 2004	0.5 ~ 17.5 (6.0)	0.9 ~ 33.1 (8.2) ^a	—	[21]
大亚湾	2003	1.79 ~ 4.64 (2.72)	8.69 ~ 34.34 (19.05) ^a	—	[22]

1) 括号中的值为平均值; a = p,p' -DDT + o,p' -DDT + p,p' -DDD + p,p' -DDE; b = p,p' -DDT + o,p' -DDT + p,p' -DDD + o,p' -DDD + p,p' -DDE + o,p' -DDE; c = p,p' -DDT + p,p' -DDD + p,p' -DDE; n. d. = not detected; “—”表示 no data

2.2 有机氯农药的分布及影响因素

胶州湾沉积物中有机氯农药的分布如图1所示, 该地区 OCPs 分布呈现两个特点: 第一, OCPs 含量最高值均出现在河口地区(如大沽河口和海泊河口)。其中大沽河口 DDTs 的含量是临近点 B4 的 3 倍, 而海泊河口 HCB 的含量是临近点 A4 的 14 倍, 且两个河口周围的采样点(如 A4、B4、C3、E1 等)均处于较高的含量, 可见河流是其一个重要的陆地输入源。第二, 胶州湾 OCPs 的含量分布呈现由北向南递减的趋势。位于胶州湾北部和西部地区以砂姜土壤为主, 适合种植业发展, 是主要的农业区, 并且胶州湾东、西、北三面均有河流分布^[15](其附近河流的特点是: 大沽河和洋河净流量和含沙量都较大,

分别是莱州湾和渤海沉积物中 OCPs 含量均值的 15 倍和 3 倍; 但是与国内河流相比, 如大亚湾、海河等, 研究区域 OCPs 含量却相对较低^[5, 20, 22]。

通过对不同地区 OCPs 含量的比较, 不仅可以反映研究区域的污染现状, 而且可以有效地进行区域性控制。总体来看, 研究海域沉积物中 OCPs 的含量较其他海域处于中等偏上的水平, 且主要是 DDTs 的贡献, 因此需要对 DDTs 来源进行深入研究和合理控制。

而海泊河、李村河等带来大量污染物), 因此 OCPs 很可能通过地表径流和河流输入的方式汇入近岸海域。此外, 还可能与胶州湾海流及余流强度有关。在 A2、A3 等北部地区余流速度最小(约 $0.8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$), 对应的 OCPs 含量也较高; 至 B1、B2、C1、C2 等中部地区, 余流规模最大, 此处 OCPs 含量较均匀, 含量处于中等水平(除青岛港 E1 外, 应该受 OCPs 点源污染影响); 而至 E2、E4 南部地区, 余流强度达到最大($13.2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$), 对应的 OCPs 的含量也最低^[16]。对 OCPs 与 TOC 进行相关性分析发现, DDTs 与 TOC ($r = 0.02$, $P = 0.9$) 没有相关性, 说明沉积物中 DDTs 分布的主要控制因素不是 TOC, 而是受其他因素的控制。但是 HCHs 与 TOC ($r =$

0.88 $P < 0.01$) 和 HCB 与 TOC ($r = 0.76$, $P < 0.01$) 具有显著的相关性, 因此 TOC 是 HCHs 和 HCB 分布的一个控制因素。

套子湾及四十里湾沉积物中有机氯农药的分布如图 2 所示。研究结果表明近岸沉积物中 OCPs 的含量低于海湾的中心处, 这可能与这些站点的沉积物类型有很大的关系。因为沉积物颗粒越大, 其比表面积就越小, 不利于有机污染物的吸附^[17]。套子湾及四十里湾的沉积物类型可分为三类, 分别为黏土质粉砂、砂质粉砂和砂(粒径依次增大)。其中近岸站点 Y18、Y19、Y20、Y29 沉积物类型均属于砂, 其 OCPs 含量是最低的(均值为 $2.19 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) , 而位于海湾中心处绝大多数站点如 Y03、Y05、Y08、Y09 等沉积物类型属于黏土质粉砂, 对应的平均含量最高($2.19 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)。研究发现, 虽然套子湾及四十里湾沉积物中 OCPs 与沉积物的粒径没有呈显著的相关性, 可能受到该地区复杂环境的影响。但是一些站点(如 Y24、Y29、Y12、Y18 等) 却反映了粒径大小与 OCPs 含量的负相关性。同时, 对该地区 OCPs 与 TOC 相关性的研究发现, HCHs 与 TOC ($r = 0.76$, $P < 0.01$) 及 HCB 与 TOC ($r = 0.76$, $P < 0.01$) 具有显著的相关性。这一点与胶州湾相同, 而与胶州湾不同的是套子湾及四十里湾 DDT 与 TOC 亦具有显著的相关性($r = 0.54$, $P = 0.01$) , 因此 TOC 是 OCPs 在套子湾及四十里湾分布的一个控制因素。

2.3 有机氯农药的组成与来源解析

2.3.1 HCHs 与 HCB

市场上应用的 HCHs 主要有工业 HCHs [包括 α -HCH (60% ~ 70%)、 β -HCH (5% ~ 12%)、 γ -HCH (10% ~ 15%)、 δ -HCH (6% ~ 10%) 和 ε -HCH (3% ~ 4%)] 和杀虫剂林丹 (> 99% γ -HCH)^[23], 而 α/γ -HCH 的比值常被用来估计 HCHs 的来源。一般而言, 当沉积物中 α/γ -HCH 比值在 0.2 ~ 1 之间, 表明存在林丹的污染; 当该值在 4 ~ 15 之间时, 说明其可能来源于工业 HCHs 的输入^[24], 也可能是 γ -HCH 经过光化学转化成 α -HCH^[25]。在研究区域所有样品中 α/γ -HCH 值均小于 4(如图 3), 因此可以认为工业 HCHs 不是该地区的主要来源, 此外胶州湾 E2、套子湾 Y24 和四十里湾 Y20 站点沉积物中 α/γ -HCH 值均小于 1, 且 γ -HCH 占总 HCH 的百分比比较高, 分别为 30%、28% 和 27%, 说明这几个站点附近存在林丹的点污染源。但是在整个研究区域 γ -HCH 占总 HCH 比例并不高(均值为 19%) 表明了本地区曾经使用过林丹作为杀虫

剂, 而现在检测到的应该属于历史残留。在 HCHs 各异构体中(如图 4) 研究区域 β -HCH 在占 HCHs 的比重较高(均值为 31%)。一方面由于 β -HCH 具有低挥发性和高 $\lg K_{ow}$ ^[7], 易在沉积物中富集; 另一方面 β -HCH 在环境中不易降解^[3], 因此工业产品残留的 β -HCH 可以较稳定地持久存在, 并经过长期积累达到较高含量。此外, Walker 等^[3] 还提出 α -HCH 和 γ -HCH 可经过长期的物理及生化反应可以转换为 β -HCH, 从而导致 β -HCH 所占比例高。通过对研究海域沉积物中 HCHs 异构体之间的相关性分析看出, 胶州湾地区 α -HCH 与 β -HCH 具有很好的相关性($r = 0.79$, $P < 0.01$) β -HCH 与 γ -HCH 亦有较好的相关性($r = 0.73$, $P < 0.01$) , 因此胶州湾可能存在上述异构体的转换; 而在套子湾及四十里湾, 只有 α -HCH 与 β -HCH 具有很好的相关性($r = 0.67$, $P < 0.01$) , 因此可能只存在这两者之间的转化。

HCB 不仅来源于过去农业生产中使用的真菌剂, 也来源于目前某些农业及工业化学品的生产和使用过程中产生的副产物。它还可以通过废物焚烧释放到环境中^[26]。除了胶州湾两个河口及四十里湾 Y19(辛安河入海口) HCB 含量较高, 研究区域 HCB 含量分布较为均匀。通过 HCB 与 TOC 相关性分析得出 HCB 主要受 TOC 的控制。此外, 胶州湾地区 HCHs 与 HCB 具有较好的相关性($r = 0.78$, $P < 0.01$) , 说明该地区 HCH 与 HCB 来自同一个来源或者它们具有相似的环境行为。

2.3.2 DDTs

工业 DDTs 由 p, p' -DDT (75%)、 o, p' -DDT (15%)、 p, p' -DDE (5%)、 o, p' -DDE (< 0.5%)、 p, p' -DDD (< 0.5%)、 o, p' -DDD (< 0.5%) 和 < 0.5% 的其他种类化合物组成^[27]。而 DDT 在进入自然界后会随着环境的不同降解为不同的产物。在厌氧条件下, DDT 通过还原过程脱氯生成 DDD; 在有氧条件下, DDT 主要降解为 DDE^[28]。因此沉积物中 DDD/DDE 的比值可以反映其氧化还原条件。胶州湾和套子湾及四十里湾沉积物中 DDD/DDE 比值的范围分别为 1.4 ~ 6.9(均值为 2.4) 和 1.0 ~ 17.5 [均值 2.5 除 Y09(0.7)、Y11(0.8) 和 Y15(0.9) 小于 1], 说明研究区域以厌氧环境为主, 这与该地区的环境条件有关。套子湾东临芝罘岛, 它是烟台一个重要的水产养殖区, 同套子湾一样, 四十里湾经过多年的滩涂养殖, 富集了大量的有机物, 其中贝类养殖排泄物在污染物总量中居首^[29]; 而胶州湾主要发展的是海洋运输业和炼油项目, 不可避免存在石

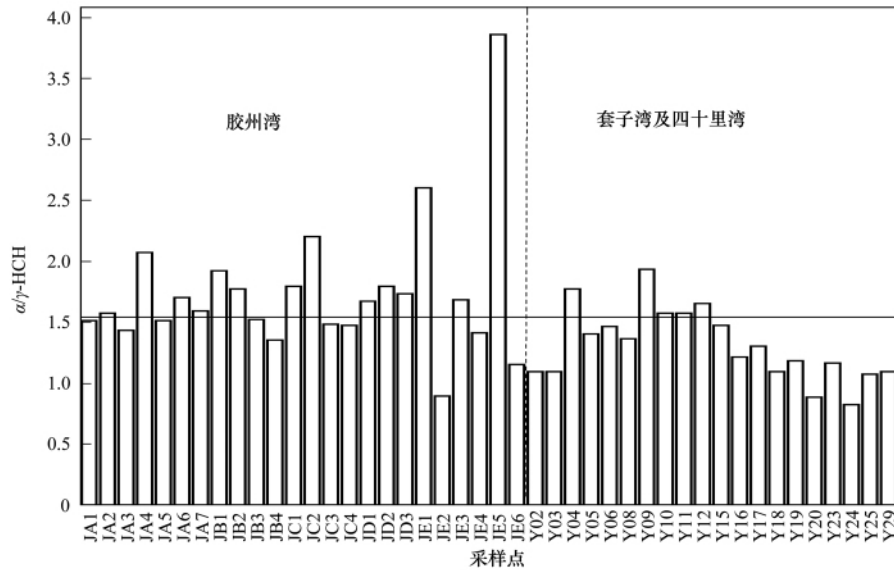
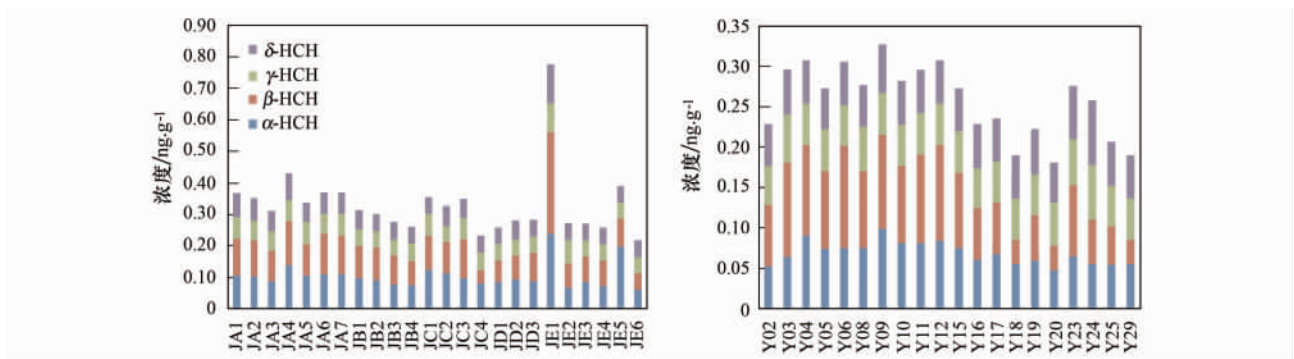
图3 研究区域沉积物中 α/γ -HCH 的比较Fig. 3 Comparisons of α/γ -HCH ratio in the sediments of this study

图4 研究区域沉积物中 HCHs 各异构体的浓度及组成

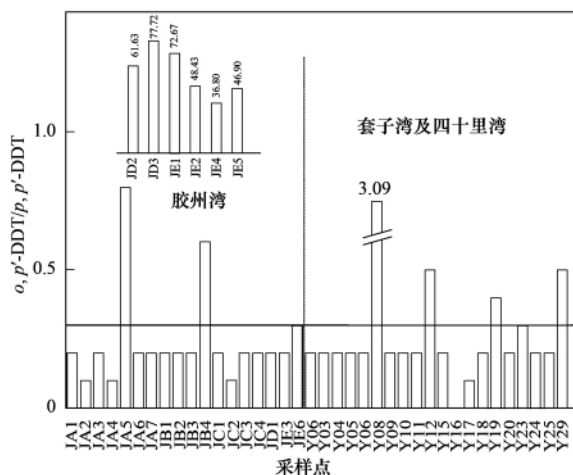
Fig. 4 Concentrations and composition of HCH in the sediment of this study

油的泄漏,可能在这样的环境状态下,DDT 的降解主要是在厌氧条件下还原脱氯得到 DDD。一般来说,还可以通过 $DDT/(DDE + DDD)$ 的比值来推测 DDT 的降解程度并指示是否有新的 DDT 的输入^[28]。在胶州湾和套子湾及四十里湾沉积物样品中, $DDT/(DDD + DDE)$ 比值分别为 0.3 ~ 2.9 (均值 1.3) 和 0.5 ~ 7.6 (1.95),说明研究区域 DDTs 的残留高于降解,也暗示了在胶州湾地区仍然存在着新的 DDTs 输入源。

新 DDTs 的来源主要包括了工业 DDTs 和三氯杀螨醇类型的 DDTs。虽然早在 1983 年工业 DDTs 已经禁止应用于农业生产,但是中国仍然生产 DDTs,用于卫生、出口以及三氯杀螨醇的生产等^[9] 和含 DDT 的防污涂料^[12]。工业 DDTs 中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 约为 0.20 ~ 0.3^[30],而在中国生产的三氯杀螨醇产品中 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的平均值为

7^[9],因此 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 比值可以反映 DDTs 的来源。对胶州湾、套子湾及四十里湾各站点 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 值进行了计算(如图 5),除了 D2、D3、E1、E2、E4 和 E5 站点外,胶州湾各站点 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 值在 0.1 ~ 0.8 (均值为 0.2),说明胶州湾沉积物 DDTs 主要来自工业 DDTs 的广泛使用。前述的 6 个站点点比值偏高,一方面说明可能存在三氯杀螨醇的使用,且 o,p' -DDT 较 p,p' -DDT 更易在环境中稳定存在而导致比值过高^[30],另一个方面这些站点均集中在青岛港附近,可能与青岛港附近排放的污染物有关。在套子湾及四十里湾海域所有站点中(除了 Y08) o,p' -DDT/ p,p' -DDT 均小于 0.5,且含量较其他海域偏低,可以推断该区域 DDTs 可能主要来自残留的工业 DDTs。此外,胶州湾和套子湾及四十里湾沉积物中的 DDTs 分别占 OCPs 的 94% 和 95%,远高于 HCHs 和 HCB 的含量,因此暗

示了研究区域某些站位存在 DDTs 的大量输入,特别是胶州湾地区 DDTs 含量较国内处于偏高水平,因此推测可能来自船身的防污涂料,因为 DDT 生产量的 4% 用于防污涂料的添加剂^[12]。总之,上述列举的 3 个污染源可能是研究区域 DDTs 的主要来源。



- distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of the Bohai Sea , China [J]. *Chemosphere* , 2009 , **77** (5) : 663-672.
- [15] 杨东方,石强,郭军辉,等. 胶州湾水域有机农药 HCH 的分布和稀释过程[J]. *海岸工程*, 2010, **29**(1) : 59-66.
- [16] 王玉海. 胶州湾潮致余环流与水道-沙脊演化[J]. *水道港口*, 2010, **31**(5) : 370-372.
- [17] 杨毅,刘敏,侯立军. 长江口潮滩含氯有机物的分布及与 TOC、粒度的相关性[J]. *上海环境科学*, 2002, **21**(9) : 530-532 553-580.
- [18] 王江涛,谭丽菊,张文浩,等. 青岛近海沉积物中多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药的含量和分布特征[J]. *环境科学*, 2010, **31**(11) : 2713-2722.
- [19] Chen S J , Luo X J , Mai B X , *et al.* Distribution and mass inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments of the Pearl River Estuary and the northern South China Sea [J]. *Environmental Science & Technology* , 2006 , **40** (3) : 709-714.
- [20] Zhao L , Hou H , Zhou Y Y , *et al.* Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surficial sediments from Haihe River and Haihe Estuary Area , China [J]. *Chemosphere* , 2010 , **78** (10) : 1285-1293.
- [21] Liu M , Cheng S B , Ou D N , *et al.* Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary , China [J]. *Environmental Pollution* , 2008 , **156** (1) : 168-173.
- [22] Wang Z Y , Yan W , Chi J S , *et al.* Spatial and vertical distribution of organochlorine pesticides in sediments from Daya Bay , South China [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 2008 , **56** (9) : 1578-1585.
- [23] Kutz F W , Wood P H , Bottimore D P. Organochlorine pesticides and polychlorinated-biphenyls in human adipose tissue [M]. USA: Springer-Verlag , 1991. 1-82.
- [24] Kalantzi O I , Alcock R E , Johnston P A , *et al.* The global distribution of PCBs and organochlorine pesticides in butter [J]. *Environmental Science & Technology* , 2001 , **35** (6) : 1013-1018.
- [25] McConnell L L , Cotham W E , Bidleman T F. Gas exchange of hexachlorocyclohexane in the great-lakes [J]. *Environmental Science & Technology* , 1993 , **27** (7) : 1304-1311.
- [26] Van Birgelen A P. Hexachlorobenzene as a possible major contributor to the dioxin activity of human milk [J]. *Environmental Health Perspectives* , 1998 , **106** (11) : 683-688.
- [27] Kim S K , Oh J R , Shim W J , *et al.* Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 2002 , **45** (1-12) : 268-279.
- [28] Hitch R K , Day H R. Unusual Persistence of DDT in some Western USA Soils [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* , 1992 , **48** (2) : 259-264.
- [29] 高昊东,邓忠伟,孙万龙,等. 烟台四十里湾赤潮发生与生态环境污染研究[J]. *中国环境监测*, 2011, **27**(2) : 50-55, 101.
- [30] Venkatesan M I , Greene G E , Ruth E , *et al.* DDTs and dumptsite in the Santa Monica Basin , California [J]. *Science of the Total Environment* , 1996 , **179** (1-3) : 61-71.