

# 近年渤海与黄海北部沿岸底栖贝类体内微污染物的分布特征

刘文新<sup>1</sup>, 邱炜珣<sup>1</sup>, 陈江麟<sup>2</sup>

(1. 北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 国家海洋局北海标准计量中心, 青岛 266033)

**摘要:**根据近几年的海洋常规监测数据, 确定渤海及黄海北部沿岸底栖贝类体内典型微污染物的含量及其空间分布. 结果表明, 在 36% 以上的站点中, 贝类体内石油烃含量超过国家海洋生物质量第 I 类标准 (15  $\mu\text{g/g}$ , 湿重, 下同), 尤其是大连湾和河北新村附近海域贝类体内含量甚至高出第 III 类标准 (80  $\mu\text{g/g}$ , 以湿重计), 并且, 近年来大部分海域贻贝体内的 PHCs 都保持在较高水平 (高于第 I 类标准). 重金属 As 和 Pb 在少数站点 (如烟台海水养殖区和莱州湾) 出现相对高值; 而 Cd 和 Hg 的高值站点 (超过第 II 类标准, Cd 为 2 000  $\text{ng/g}$ , 以湿重计, Hg 为 100  $\text{ng/g}$ , 以湿重计) 则分别位于大连湾和河北新村海区. 另外, 贝类体内的 Hg 含量在辽东湾、山东半岛附近海域呈现逐年增加的变化趋势. 在所有监测站点, 底栖贝类体内 PCBs 和 HCHs 的含量通常较低. 但与金属 Hg 相似, 在辽东湾等部分海域, 贝类体内两者的浓度也表现出递增的年度变化特点. 新近的监测结果显示, 底栖贝类体内 DDTs 含量的高值站点 (超过第 I 类标准, 10  $\text{ng/g}$ , 以湿重计) 大部分集中在渤海湾的河北省沿岸 (如赵家堡和新村). 这些海域连续多年的监测结果表明, 除历史残留外, 附近可能存在新的 DDT 输入源. 据此, 在大连湾、河北新村附近海域, 底栖贝类体内石油烃 PHCs、Cd 和 Hg 含量相当高 (超过第 II 类标准), 可视为较高潜在生态风险区; 而对于近年来贻贝体内浓度呈现逐年上升趋势 (如 Hg、PCBs 和 HCHs) 的沿岸海区, 如辽东湾、山东半岛周边的黄海海域需要给予必要的重视.

**关键词:**微污染物; 分布; 底栖贝类; 渤海沿岸; 黄海北部沿岸

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)02-0445-07

## Distribution Characteristics of Trace Pollutants in Benthic Mussels from the Coastal Areas of Bohai Sea and North Yellow Sea

LIU Wen-xin<sup>1</sup>, QIU Wei-xun<sup>1</sup>, CHEN Jiang-lin<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. North China Sea Standard and Metrology Center of State Oceanic Administration, Qingdao 266033, China)

**Abstract:** Based on the recent monitoring results, the concentration and distribution of persistent toxic substances in the benthic mussels from the coastal areas of Bohai Sea and North Yellow Sea were determined. The results indicated that, at over 36% of the total sampling sites, the tissue concentrations of petroleum hydrocarbons were higher than the Category I value (15  $\mu\text{g/g}$ , wet weight) of the national marine biological quality standards, especially at the sites near Dalian Bay and Xincun in Hebei Province, the tissue concentrations even exceeded the Category III level (80  $\mu\text{g/g}$ , wet weight). Moreover, higher tissue concentration of PHCs (over the Category I level) during recent years remained in the most monitoring sea areas. At minor sites (mariculture zone in Yantai and Laizhou Bay), the tissue concentrations of As and Pb were relatively higher, and the high levels of Cd (above the Category II value of 2 000  $\text{ng/g}$ , wet weight) and Hg (above the Category II value of 100  $\text{ng/g}$ , wet weight) in mussel bodies presented at several sites situated in coastal areas near Dalian Bay and Xincun of Hebei Province. Additionally, at the sampling sites near Liaodong Bay and Shandong Peninsula, the tissue concentration of Hg showed an annual increase during recent years. At all the monitoring sites, the tissue concentrations of PCBs and HCHs were usually low, while as the case of Hg, the tissue concentrations of PCBs and HCHs in Liaodong Bay increased gradually in these years. The new monitoring results indicated that, most sites with DDTs levels in benthic mussels higher than the Category I value (10  $\text{ng/g}$ , wet weight) were located in the coastal areas of Hebei Province belonged to Bohai Bay (such as Zhaojiapu and Xincun). The continuous monitoring in these sea areas demonstrated that, in addition to the historical residues, there may be some fresh input sources of DDT nearby. Consequently, in the neighboring sea areas of Dalian Bay and Xincun, the tissue concentrations of PHCs, Cd and Hg were fairly high (all over their Category II values), and these sea areas could be of relatively stronger potential ecological risk. In view of the gradual increases in tissue concentrations (e. g., Hg, PCBs and HCHs) during the recent years, the coastal areas, for example, of Liaodong Bay and Shandong Peninsula should be addressed with sufficient concern.

**Key words:** trace pollutants; distribution; benthic mussels; Bohai Sea Coast; Northern Yellow Sea Coast

收稿日期: 2010-02-25; 修订日期: 2010-04-06

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2007AA06Z408)

作者简介: 刘文新 (1967 ~ ), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境生物地球化学, E-mail: wxliu@urban.pku.edu.cn

贻贝通常作为近海底栖生态系统污染状况和食物链暴露风险的重要生物指示物,在亚洲乃至世界范围内已有广泛应用<sup>[1-4]</sup>. 改革开放以来,渤海和黄海北部沿岸地区经济发展迅速、人口增长明显;但大规模人类活动产生的各类污染物通过地表径流、大气沉降、航运运输等途径对近岸海洋资源构成直接威胁. 涵盖大范围、多站点、多物种的第2次全国海洋污染基线调查已结束约10年<sup>[5,6]</sup>;而近期的相关研究大多只涉及局部海区,样点较少且分布不均<sup>[7-11]</sup>. 为较为全面地了解上述海域底栖环境的质量现状,本研究根据最近几年多站点海洋常规监测数据,确定底栖贝类体内微污染物的含量水平、空间分布及其年际变化;在此基础上,开展潜在生态风险的初步评价.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集与前处理

选择2005~2008年期间近海常规监测所设定的52个站点(其中绝大多数与第2次全国海洋污染基线调查站点重合或相近),如图1所示. 采集物种都是当地的经济海产,主要包括:菲律宾蛤仔、蛤蜊(四角蛤蜊)、紫贻贝、牡蛎(褶牡蛎)、文蛤等. 生物样品的采集、前处理及分析方法主要参照文献<sup>[12]</sup>. 在各站点,底栖贻贝物种采集大小相近的完整个体约1.5 kg,现场用海水洗净后,放入广口玻璃瓶中,封口后冰冻保存(-20℃),于24 h内运抵实验室. 用不锈钢刀切开,清除体内杂物,取出柔软组织(不丢失体液),将同种个体合并,混合匀浆后放入广口玻璃瓶中密封,冰冻保存. As、Cd、Pb分析采用干样,而总Hg和主要有机污染物分析采用湿样(鲜样). 样品干重测定过程:①加热烘干. 将容量瓶磨口盖半开并放入烘箱中,2 h后取出至干燥器中冷却30 min. 加盖用天平称重. 取5~10 g样品放入称量瓶,加盖再称重(±0.5 mg). 然后将称量瓶半开盖放入105℃烘箱中,24 h后取出,在干燥器中冷却30 min. 加盖称重. 重复操作,直至前后2次烘干重量差小于总重量的0.5%,由此计算干重和干湿比. ②冷冻干燥. 对高脂样品,准确称取1~2 g制样,冷冻干燥24 h,称重;重复冷冻干燥24 h后再称重. 2次称重的重量差需小于总重量的0.5%;否则继续. 计算干重和干湿比. 干样用玛瑙钵研碎,全部筛过80~100目(尼龙筛).

### 1.2 主要的分析试剂

正己烷用全玻璃蒸馏器重新蒸馏,收集68~

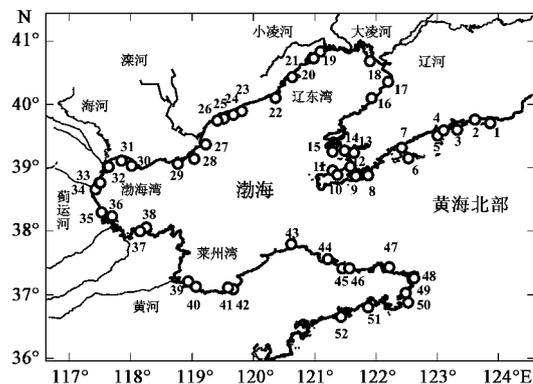


图1 渤海及黄海北部沿岸底栖贝类采样站点分布示意  
Fig. 1 Sampling sites in the coastal areas of Bohai Sea and North Yellow Sea

69℃馏分. 丙酮用全玻璃蒸馏器重新蒸馏,收集58~59℃馏分. 浓硫酸为优级纯. 无水硫酸钠在500℃烘6 h,冷却后置于干燥器中保存;2%无水硫酸钠水溶液:称取20 g无水硫酸钠溶于水中,稀释至1 000 mL. 中性氧化铝(100~200目)在400℃烘干4 h,冷却后加3%~4%水去活化,置于干燥器中保存. 佛罗里硅土(100~200目)在140℃下烘干4 h,冷却后置于干燥器中保存. 有机氯农药混合标准贮存溶液:采用异辛烷配制的16种有机氯农药标准溶液,其中含 $\alpha$ -666、 $\beta$ -666、 $\gamma$ -666、 $\delta$ -666、 $p,p'$ -DDE、 $o,p'$ -DDT、 $p,p'$ -DDD、 $p,p'$ -DDT等有机氯农药,浓度分别为1.0 mg/mL. 有机氯农药混合标准使用溶液配制:使用正己烷稀释有机氯农药混合标准贮存溶液而得,各组分含量为0.05  $\mu$ g/mL.

### 1.3 石油烃(petrohydrocarbons, PHCs)检测

准确称取2 g解冻鲜样于60 mL皂化瓶中,加入20 mL NaOH溶液(6 mol/L)和20 mL无水乙醇,充分振荡. 室温下皂化5~6 h,每隔1~2 h轻摇数次,制得消化液. 再用氟利昂(F113)提取消化液,氟利昂挥发后的残留物在65℃水浴中用环己烷溶解. 利用荧光分光光度法测定,激发波长310 nm,发射波长360 nm. 外标法定量,相对标准偏差(RSD)为7.5%,回收率为70%左右.

### 1.4 重金属类检测

As检测:将0.5 g干样放入砷化氢发生瓶中,加入10 mL浓HNO<sub>3</sub>,在160~180℃电热板上加热蒸发至1 mL左右,取下冷却. 再加入3 mL浓HNO<sub>3</sub>、1 mL浓HClO<sub>4</sub>和2 mL浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,继续加热至冒大量白烟,冷却后用蒸馏水冲洗瓶壁,继续加热至消解液透明清亮. 冷却后加入30 mL蒸馏水,加热溶解,冷

却制得消解液. Cd 和 Pb 检测:称取 0.4 g 干样放入高压罐中,加入 3 mL 浓  $\text{HNO}_3$  并盖紧,在电热恒温箱中  $130^\circ\text{C}$  消解 1.5 h. 取出冷却至室温. 将消解液全量转入 10 mL 容量瓶中,加蒸馏水至刻度标线,混匀后制得消解液. 总 Hg 检测:称取 2.5 g 湿样,放入 100 mL 烧杯中,加入 40 mg  $\text{V}_2\text{O}_5$  和 8 mL 浓  $\text{HNO}_3$ , 在  $140 \sim 160^\circ\text{C}$  电热板上加热 10 min. 稍冷加入 15 mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 继续加热 20 min. 稍冷加入 10 mL 蒸馏水,再加热 30 min. 冷却后全量转入 100 mL 容量瓶中,加蒸馏水稀释至标线,混匀后得到消解液.

### 1.5 六六六(hexachlorocyclohexanes, HCHs) 检测

准确称取 3 g 生物干样与 10 g 无水硫酸钠混匀,放入索氏提取器中加 100 mL 正己烷-丙酮(1:1, 体积比)浸泡 12 h. 在  $75 \sim 80^\circ\text{C}$  水浴中回流提取 16 h;冷至室温后,将提取液转移到已加入 250 mL 2% 无水硫酸钠水溶液的梨型分液漏斗中,分别用 30 mL 丙酮冲洗索氏提取器 3 次,合并于分液漏斗中,振摇 1 min,静置分层,除去水相,收集正己烷相,做为样品提取液待净化.

在层析柱底部加少许经正己烷处理过的玻璃棉,防止填料泄漏. 加入 30 mL 正己烷,称取 6 g 佛罗里硅土或 12 g 中性氧化铝装入层析柱中,上部再加入 1 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . 将浓缩的样品提取液全量移入层析柱上,用 80 mL 二氯甲烷-正己烷(1:1, 体积比)以 1.0 mL/min 的速度淋洗层析柱,收集淋洗液于旋转蒸发器浓缩瓶中,浓缩至 1 mL,做为样品净化液,待测定.

除不加生物样外,加入 20 g 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和 1 mL 有机氯农药混合标准使用溶液,后续步骤与样品的提取和净化相同,最终定容至 1 mL,作为加标样进行测定. 利用配备电子捕获器( $^{63}\text{Ni}$ )的气相色谱仪(GC-ECD, HP 5890)测定. 由 ChemService 购得 HCHs 母体化合物混合标样. 利用标准保留时间识别色谱峰. 外标法定量. 重复性 RSD 为 4.8% ~ 9.8% ( $n=3$ ),平均回收率为 87% ~ 94% ( $n=3$ ).

### 1.6 多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs) 和 DDTs (dichlorodiphenyl trichloroethanes, DDTs) 检测

海洋常规监测项目通常包括 10 种 PCB 同系物,即 PCB28、52、101、112、118、138、153、155、180 及 198(IUPAC 编号). 称取 10 g 鲜样,加 40 g 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混匀,用 300 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶剂(2:1, 体积比)在索氏提取器中提取 8 h( $80^\circ\text{C}$ , 水浴). 提取液通过无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  层析柱后用 K-D 浓缩器收集, $75^\circ\text{C}$  水浴中通  $\text{N}_2$  浓缩至 0.5 mL,再加正己

烷定容至 1 mL. 浓缩液注入多层氧化铝层析柱(20 mL 正己烷,1 cm 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,5 g 佛罗里硅土,1 cm 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),用 100 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂(3:7, 体积比)淋洗,洗脱液于  $80^\circ\text{C}$  水浴通  $\text{N}_2$  浓缩至 0.5 mL,再加正己烷定容至 1 mL. 将净化液装入微型活性炭柱(1 cm 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,1.0 g 活性炭粉),用 100 mL 丙酮淋洗,洗脱液为第一馏分. 再用 100 mL 苯淋洗,淋洗液为第二馏分. 将第一与第二馏分分别于  $70^\circ\text{C}$  和  $90^\circ\text{C}$  水浴通  $\text{N}_2$  浓缩至 0.5 mL,再加正己烷定容至 1.0 mL. 2 个馏分中相应组分之总和即为 PCBs 的总浓度. 检测 4 种 DDTs 组分(*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、*p,p'*-DDD 和 *p,p'*-DDE)的前期提取和净化过程等同于 PCBs 第一馏分. 利用配备电子捕获器( $^{63}\text{Ni}$ )的气相色谱仪(GC-ECD, HP 5890)测定 DDTs 和 PCBs. 利用色谱峰保留时间定性,外标法定量. PCBs 平均回收率为 72% ~ 88%,重复性 RSD 为 2.9% ~ 4.6% ( $n=3$ );DDTs 平均回收率为 84.6% ~ 101.9%,重复性 RSD 为 6.2% ~ 8.5% ( $n=3$ ).

有机污染物检测过程中,每 10 个样品,添加一个程序空白和加标样品,所加标样包括所有目标化合物,以检测可能的干扰和交叉污染. 所有测定结果均为湿重形式. 各污染物分析方法和引用标准参见表 1. 目前,国际上缺乏统一或公认的生态风险评价方法,本研究根据近海污染常规监测的目的和特点,选用国家正式颁布的海洋生物质量最新标准作为潜在生态风险评价的对照基准<sup>[13]</sup>,其中第 I ~ III 类质量标准分别标注为 GB-I ~ GB-III(下文同),以便于与同期进行的其它海区调查结果相对照. 需要指出,限于目前海洋常规监测的条件和上报数据的要求,文中贝类体内的微量有毒物均以总量表示. 另外受条件限制,多数站点通常采集一种代表性底栖贻贝,对少数站点采集的多种贝类则取其含量的平均值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 石油烃类 PHCs

目标海域底栖贝类体内石油烃类 PHCs 的监测结果如图 2 所示.

由图 2,2008 年的监测结果显示,PHCs 相对高值区绝大部分集中在辽东半岛附近的黄海北部、辽东湾和渤海湾,超标情况较为严重的站点所可能引发的潜在生态风险需引起足够重视,如超出 III 类标准的黄海北部站点 8(董家沟,101  $\mu\text{g/g}$ ,以湿重计)、渤海湾站点 36(新村,81  $\mu\text{g/g}$ ,以湿重计)、以及达到 II 类标准的辽东湾站点 24(山海关海域). 根

表 1 贝类体内残毒测试方法及比较标准

Table 1 Analytical methods and comparison standards for toxic residues in mussels

污染物	分析方法	引用标准	评价标准 <sup>1)</sup> (湿重,质量分数或体积分数) × 10 <sup>-9</sup>			评价标准引用 <sup>[13]</sup>
			第 I 类	第 II 类	第 III 类	
As	原子荧光法	GB 17378	1 000	5 000	8 000	GB 18421-2001
Cd	无火焰原子吸收分光光度法	GB 17378	200	2 000	5 000	GB 18421-2001
Hg	原子荧光法	GB 17378	50	100	300	GB 18421-2001
Pb	无火焰原子吸收分光光度法	GB 17378	100	2 000	6 000	GB 18421-2001
PHCs	紫外分光光度法	GB 17378	15 000	50 000	80 000	GB 18421-2001
DDTs <sup>2)</sup>	气相色谱法	GB 17378	10	100	500	GB 18421-2001
HCHs <sup>2)</sup>	气相色谱法	GB 17378	20	150	500	GB 18421-2001
PCBs	气相色谱法	GB 17378	100	100	100	Int. Joint Comm. Aqua. Life Guidelines

1) 评价标准分类适用于不同功能海区,第 I 类适用于海洋渔业水域、海水养殖区、海洋自然保护区、与人类食用直接有关的工业用水区,第 II 类适用于一般工业用水区、滨海风景旅游区;第 III 类适用于港口水域和海洋开发作业区;2) 分别为 DDTR 的 4 种异构体(*p,p'*-DDD、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDT、*o,p'*-DDT)和 HCH 的 4 种异构体( $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -和  $\delta$ -HCH) 总和

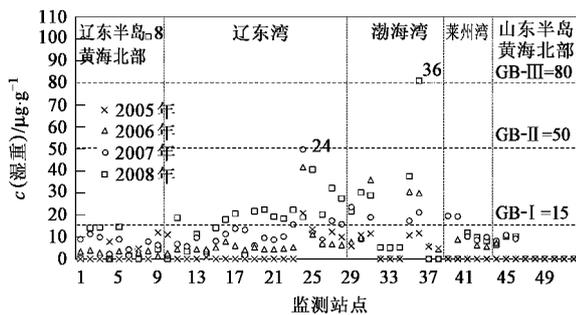
图 2 各站点底栖贝类体内 PHCs 浓度 (*c*) 范围

Fig. 2 Concentration ranges of PHCs in benthic mussels at different sites

据 2008 年的监测数据,贝类体内 PHCs 的监测含量超过国家海洋生物质量第 I 类标准的站点比例已达 36% (19/52) 以上. 而且,渤海及黄海北部沿岸近年贝类的监测水平已超过同期东海沿岸 (1.3 ~ 37.6  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,以湿重计)<sup>[14]</sup>. 自 2005 年以来,在目标海域内的多数站点,底栖贝类体内 PHCs 监测含量呈现逐年上升的变化趋势,尤以辽东湾明显,如图 2 所示. 高值站点周边地区的石油化工与精炼所排放的工业废水可能是主要的污染源<sup>[5,6]</sup>;同时,与附近的大型工业、渔业港口、大型化工、轮胎制造厂也有关系. 此外,邻近海域的海上石油、天然气开采也可能引发一些负面影响,如钻井平台和油船运输中的泄漏.

10 a 前的第 2 次全国海洋污染基线调查结果<sup>[5,6]</sup>显示,在辽东湾的王家窝铺、老河口、葫芦岛(大致对应本研究站点 19 ~ 21)、莱州湾的夹子港(对应本研究站点 40)以及山东半岛威海(对应本研究站点 47)海域内,底栖贝类体内具有较高的 PHCs 含量. 通过结果比较,除夹子港、威海站点贝类体内含量明显降低外,辽东湾的多数站点近几年来仍保持在较高水

平,其潜在的底栖生境的生态风险值得关注.

## 2.2 重金属

痕量重金属在目标海域底栖贝类体内的分布情况如图 3 所示.

依据图 3,2005 ~ 2007 年贻贝体内高含量 As 的站点(超过 GB-I 类标准)主要集中在辽东湾、辽东半岛附近黄海海区、以及渤海湾. 2008 年,目标海区大多数站点的监测数据显示贻贝体内 As 含量较前几年明显下降;只有山东半岛近海、莱州湾及辽东湾的少数站点出现较高水平,尤其是烟台附近的海水养殖区(站点 45 和 46). 而贻贝体内 Cd 的含量普遍较低,新近的监测结果显示只有辽东半岛大连湾的站点 9 超过 GB-II 类标准. 其它往年出现相对高值的站点,如辽东半岛的站点 6 和渤海湾站点 38 都显著降低. 就重金属 Hg 而言,往年的高值站点 37 和 38 在 2008 年表现出明显的下降;而新近的监测结果显示在河北新村海域出现超过 GB-II 类标准的高值站点 36,值得重视. 另外,在辽东湾和渤海湾的许多站点,贻贝体内的 Hg 浓度在 2005 ~ 2008 年期间呈现年际上升的趋势;不过,目标海区的总体含量仍低于 GB-I 类水平. Pb 的情况与 As 类似,监测海区贻贝体内的 Pb 含量总体表现为按年际降低的趋势. 而且,除莱州湾个别站点(如羊口站点 39、滨海滩涂站点 40)外,2008 年的监测结果未出现明显的高值站点. 上述结果与 2005 年同期部分海域的监测结果也大体相当<sup>[15]</sup>.

1998 年第 2 次污染基线调查结果<sup>[5,6]</sup>显示,超过 GB-II 类标准的 As 高值站点出现在莱州湾羊角沟;Cd 高值站点出现在莱州湾羊角沟、辽东湾二界沟、王家窝铺;Hg 高值站点位于莱州湾羊角沟、辽东湾王家窝铺、老河口;而 Pb 高值站点为莱州湾羊角

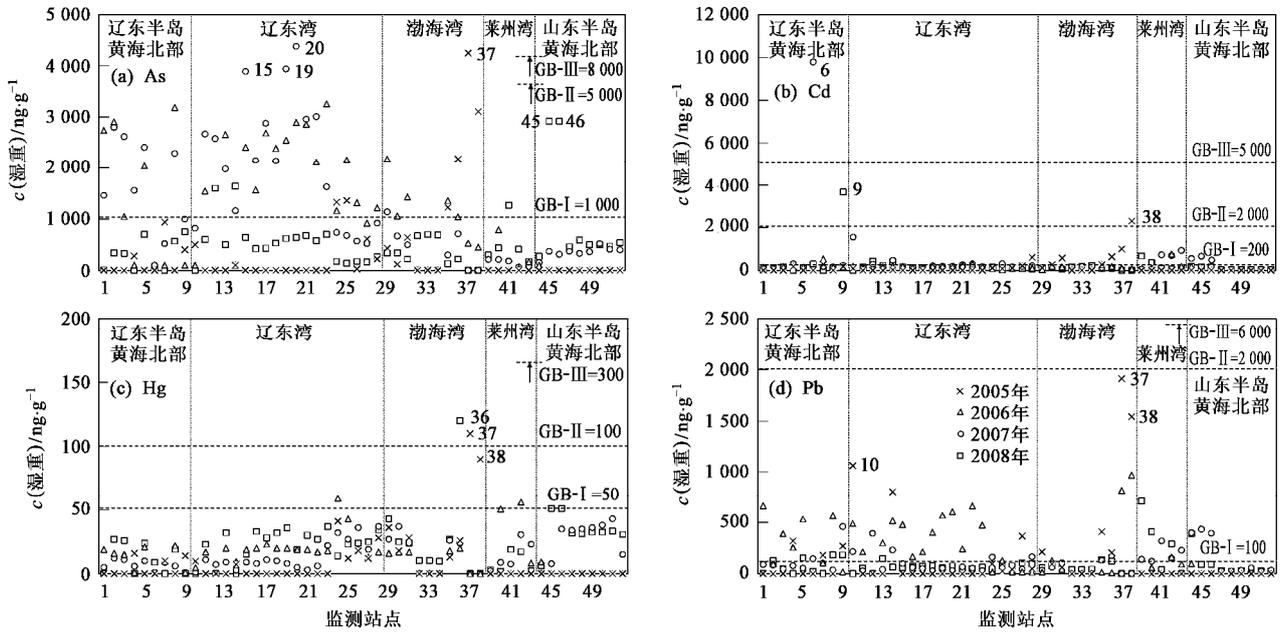


图3 各站点底栖贝类体内痕量金属浓度(c)范围

Fig. 3 Concentration ranges of trace metals in benthic mussels at different sites

沟和辽东湾的复州湾. 据此,基线调查中贝类体内多种金属高值集中出现的站点位于莱州湾的羊角沟(大致对应本研究站点 39). 经比较,该站点除去贻贝体内的 Pb 仍保持较高水平外,其它重金属含量则显著降低.

### 2.3 多氯联苯 PCBs

底栖贝类体内多氯联苯 PCBs 在各监测站点的分布情况如图 4 所示.

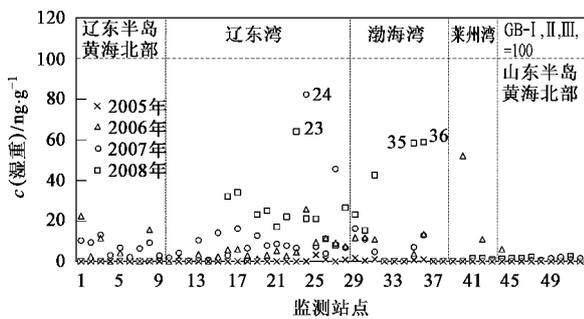


图4 各站点底栖贝类体内 PCBs 浓度(c)范围

Fig. 4 Concentration ranges of PCBs in benthic mussels at different sites

图 4 结果显示,目标海区近岸站点贝类体内 PCBs 的浓度水平普遍不高,低于同期华南沿海海域监测结果<sup>[16]</sup>,也低于相关的海洋生物质量分类标准(如图 4). 贝类体内浓度的年际变化相对明显且呈上升趋势的站点主要集中在辽东湾和渤海湾;而其

它海区的大多数站点波动很小. 在辽东湾站点 23、渤海湾站点 35 和 36 等出现相对高值的站点则需要保持监测. 总体而言,目标海区内 PCBs 的潜在生态风险都较低. 第 2 次污染基线的调查结果<sup>[5,6]</sup>显示,主要的高值站点集中在莱州湾内,如羊角沟;不过,自 2005 年以来,这些站点贝类体内的 PCBs 含量已有显著减低.

### 2.4 滴滴涕类 DDTs 和六六六类 HCHs

在目标海域中,底栖贝类体内残留滴滴涕类 DDTs 和六六六类 HCHs 的空间分布状况如图 5 所示.

我国当前正在实施的评价标准还仅限于 DDTs 的总量. 近期监测结果超过第 II 类标准的站点主要集中在渤海湾,如站点 29(捞鱼尖)、35(赵家堡)和 36(新村). 贻贝体内的残留浓度与往年长江口<sup>[17]</sup>、东海厦门海域<sup>[18]</sup>贝类体内的水平相当. 2008 年辽东半岛站点 9 的监测结果相对往年明显降低;不过,调查海域内超过 GB- II 类标准的贝类体内浓度则远高于地中海(中亚得里亚海)的贝类水平<sup>[19]</sup>. 在以往开展的亚洲沿岸地区海洋底栖动物调查中,我国底栖生物体内的 DDTs 含量当时位居首位<sup>[1]</sup>. 海洋生物体内的 DDT 半衰期约为 10 ~ 20 a<sup>[20]</sup>,尽管国内自 20 世纪 80 年代以来已禁止 DDT 的施用,但其生物残留量仍可保持较高水平<sup>[21,22]</sup>. 除施用后的历史残留(经由陆源径流入海)外,当地小规模违规使

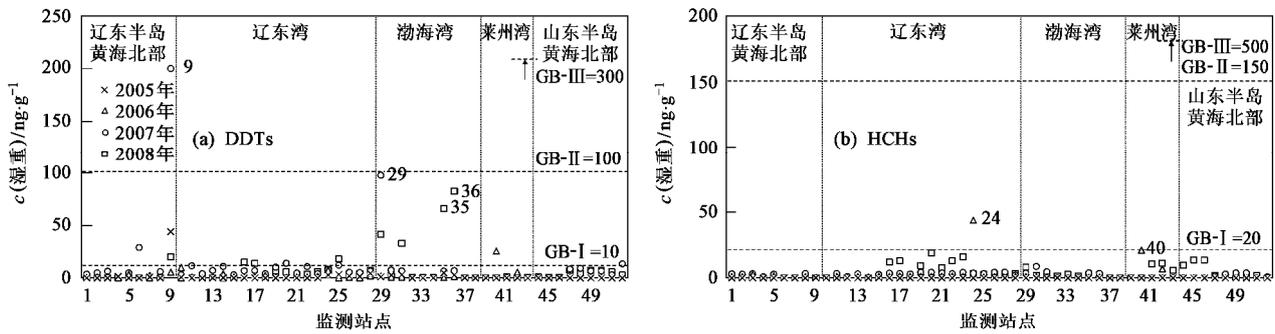


图5 各站点底栖贝类体内 DDTs、HCHs 浓度 ( $c$ ) 范围

Fig.5 Concentration ranges of DDTs and HCHs in benthic mussels at different sites

用 DDT 农药、其它在用农药 (如三氯杀螨醇) 中 DDT 的杂质成分、小型船舶外用涂料 (油漆) 中的杂质、以及异地排放源经大气传输和沉降的输入也是潜在的暴露源<sup>[23-25]</sup>。另据 2005 年的监测结果<sup>[11]</sup>, 在大连金州湾、青岛和烟台近海的贻贝体内都曾检测出高 DDT 含量。对比 10 a 前进行的第 2 次全国海洋污染基线调查有关 DDTs 的结果<sup>[5,6]</sup>, 当时的高值站点大都集中在渤海湾海域, 如黑沿子 (对应本研究站点 30) 和赵家堡 (对应本研究站点 35)。前者贝类体内浓度目前已降至很低水平; 而后者却依然保持较高水平, 这从一个侧面说明附近区域可能仍存在新的 DDT 输入源。

亲脂性的 DDTs 易于沿食物链进行生物放大, 从而对高营养层次的水生生物群落以及人类的生殖和内分泌造成不良影响<sup>[26]</sup>。以往的许多研究显示, 摄食大量污染的海产食品的人群其组织中的污染物残留量远高于普通对照人群, 这一现象业已引起公众和政府的高度重视。美国环保局 USEPA 推荐的针对野生动物的  $p,p'$ -DDT、 $p,p'$ -DDD 以及  $p,p'$ -DDE 的环境质量标准均为 0.2  $\text{ng}/\text{g}$  湿重<sup>[20]</sup>。根据 2008 年的监测数据, DDTs 总含量远远超过 (若按其 50 倍计, 即 GB-I 类水平, 10  $\text{ng}/\text{g}$  湿重) 该质量标准的站点主要位于渤海湾、辽东湾、以及辽东半岛附近的黄海海区。尽管国内的海洋常规监测没有提供有关 DDTs 组分谱的分析结果, 但较高的总量数据从一个侧面也反映出该海区具有一定的潜在暴露风险。

在所监测的近岸海域, 底栖贝类体内的 HCHs 含量普遍较低, 与长江口海域大体相当<sup>[17]</sup>。其中, 2008 年监测结果均低于 GB-I 类水平, 其潜在的生态风险不高。此外, 在辽东湾、莱州湾、山东半岛附近黄海海域内的部分站点, 贻贝体内 HCHs 含量的年际变化表现出增长态势, 值得注意。第 2 次全国海洋污

染基线调查中并没有提供有关 HCHs 的监测数据, 为此, 本研究所提供的结果可用于填补这一空白。需要指明, 由于海洋常规监测数据没有给出 DDTs、HCHs 等持久性有机污染物的组分谱信息 (原因之一在于前述的评价标准还仅考虑污染物总量), 故暂时无法开展污染来源的初步解析。为此, 建议今后的常规监测数据应予以提供。另外, 其它一些具有重要生态环境影响的持久性有毒污染物, 如多环芳烃 PAHs、酞酸酯类 PAEs 和一些高生态风险的内分泌干扰物 EDCs 也应逐步列入海洋常规监测项目。

### 3 结论

(1) 在黄海北部大连湾、渤海湾和辽东湾的近岸海域, 底栖贝类体内石油烃类 PHCs 污染普遍较重, 尤其是含量超过 GB-III 类标准的大连湾附近董家沟和渤海湾河北新村站点。近几年连续监测结果显示, 渤海、黄海北部多数站点贻贝体内石油烃类 PHCs 含量呈现逐年增加的趋势。

(2) 新近的监测结果显示, 贻贝体内 As 含量只在目标海区的少数站点出现相对高值, 重点是烟台附近海水养殖区, Pb 的情况与 As 大体相似, 近期的高值站点主要集中在莱州湾。需要给予关注的是分别在大连湾和渤海湾河北新村海域附近的个别站点出现贝类体内 Cd 和 Hg 含量超过 GB-II 类标准。

(3) 在所有的近岸监测站点, 贝类体内多氯联苯 PCBs 的含量均不高; 但在辽东湾和渤海湾的部分海域, PCBs 浓度呈现逐年递增的趋势, 需要引起重视。

(4) 2008 年贻贝体内 DDTs 残留较高的站点主要集中在渤海湾的河北省沿海岸域。另外, 多年连续监测的结果显示, 除去历史上长期施用且降解缓慢所导致的残留, 上述海域有可能存在新的 DDT 输入来源。在目标海域, 贻贝体内的 HCHs 含量通常较

低,潜在的生态风险也很小;不过,在辽东湾、莱州湾以及山东半岛附近的黄海海区贝类体内 HCHs 的浓度表现出年际递增的趋势。

(5) 综合近几年海洋常规监测的数据资料,在渤海及黄海北部的近岸海区,除去少数站点外,底栖贝类体内的 As、Cd、Pb 含量在多数站点都呈现逐年降低的趋势或基本保持平稳,PCBs 和 HCHs 的含量也普遍较低。但体内石油烃类 PHCs 的浓度仍多年保持较高水平,另外,Hg、PCBs 和 HCHs 在部分海区(如辽东湾、山东半岛周边的黄海海域)呈现逐年增加趋势,值得关注。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Monirith I, Ueno D, Takahashi S, *et al.* Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorines compounds in coastal waters of Asian countries [ J ]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, **46**(3): 281-300.
- [ 2 ] Fung C N, Lam J C W, Zheng G J, *et al.* Mussel-based monitoring of trace metal and organic contaminants along the east coast of China using *Perna viridis* and *Mytilus edulis* [ J ]. *Environmental Pollution*, 2004, **127**(2): 203-216.
- [ 3 ] Deudero S, Box A, March D, *et al.* Temporal trends of metals in benthic invertebrate species from the Balearic Islands, Western Mediterranean [ J ]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, **54**(9): 1523-1558.
- [ 4 ] Borja A, Rodriguez J G, Black K, *et al.* Assessing the suitability of a range of benthic indices in the evaluation of environmental impact of fin and shellfish aquaculture located in sites across Europe [ J ]. *Aquaculture*, 2009, **293**(3-4): 231-240.
- [ 5 ] Liu W X, Chen J L, Fan Y S, *et al.* Residual Concentrations of Micropollutants in Benthic Mussels in the Coastal Areas of Bohai Sea, North China [ J ]. *Environmental Pollution*, 2007, **146**(2): 470-477.
- [ 6 ] Liu W X, Chen J L, Hu J, *et al.* Distribution of persistent toxic substances in benthic bivalves from the inshore areas of the Yellow Sea [ J ]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(1): 57-66.
- [ 7 ] 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.
- [ 8 ] Yang R Q, Yao Z W, Jiang G B, *et al.* HCH and DDT residues in molluscs from Chinese Bohai coastal sites [ J ]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **48**(7-8): 795-799.
- [ 9 ] Liang L N, He B, Jiang G B, *et al.* Evaluation of mollusks as biomonitors to investigate heavy metal contaminations along the Chinese Bohai Sea [ J ]. *Science of the Total Environment*, **324**(1-3): 105-113.
- [ 10 ] Wang Y W, Yang R Q, Jiang G B. Investigation of organochlorine pesticides (OCPs) in mollusks collected from coastal sites along the Chinese Bohai Sea from 2002 to 2004 [ J ]. *Environmental Pollution*, 2007, **146**(1): 100-106.
- [ 11 ] Jin Y N, Hong S H, Li D H, *et al.* Distribution of persistent organic pollutants in bivalves from the northeast coast of China [ J ]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, **57**(6-12): 775-781.
- [ 12 ] GB 17378-1998, 海洋监测规范 [ S ].
- [ 13 ] GB 18421-2001, 海洋生物质量 [ S ].
- [ 14 ] 马继臻, 袁骥, 蒋玫, 等. 东海沿岸不同区域贝类体内石油烃含量的分布特征及其评价 [ J ]. *海洋通报*, 2008, **27**(2): 73-78.
- [ 15 ] 王红, 许强, 杨红生. 中国北方海域扇贝重金属含量的比较与质量评价 [ J ]. *海洋科学*, 2007, **31**(9): 11-18.
- [ 16 ] 甘居利, 贾晓平, 林钦, 等. 中国海洋贻贝观察: 华南沿海近江牡蛎 (*Crassostrea rivularis*) 体多氯联苯含量时空变化 [ J ]. *海洋与湖沼*, 2009, **40**(6): 726-731.
- [ 17 ] Yang Y, Liu M, Xu S, *et al.* HCHs and DDTs in sediment-dwelling animals from the Yangtze Estuary, China [ J ]. *Chemosphere*, 2006, **62**(3): 381-389.
- [ 18 ] Klumpp D W, Hong H, Humphrey C, *et al.* Toxic contaminants and their biological effects in coastal waters of Xiamen, China. I. Organic pollutants in mussels and fish tissues [ J ]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, **44**(8): 752-760.
- [ 19 ] Perugini M, Cavaliere M, Giammarino A, *et al.* Levels of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in some edible marine organisms from the Central Adriatic Sea [ J ]. *Chemosphere*, 2004, **57**(5): 391-400.
- [ 20 ] Kurt P B, Ozkoc H B. A survey to determine levels of chlorinated PAEs, pesticides and PCBs in mussels and seawater from the Mid-Black Sea Coast of Turkey [ J ]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **48**(11-12): 1076-1083.
- [ 21 ] 周明莹, 乔向英, 崔毅, 等. 青岛沿海养殖区贝类体内有机氯农药残留量分布和评价 [ J ]. *海洋环境科学*, 2008, **27**(1): 6-9.
- [ 22 ] 任敏, 叶仙森, 项有堂. 象山港经济贝类中有机氯农药和多氯联苯的残留水平及其变化趋势 [ J ]. *海洋环境科学*, 2006, **25**(2): 48-50.
- [ 23 ] Qiu X H, Zhu T, Yao B, *et al.* Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(12): 4385-4390.
- [ 24 ] Hu L M, Zhang G, Zheng M H, *et al.* Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of the Bohai Sea, China [ J ]. *Chemosphere*, 2009, **77**(5): 663-672.
- [ 25 ] Lin T, Hu Z H, Zhang G, *et al.* Levels and mass burden of DDTs in sediments from fishing harbors: The importance of DDT-containing antifouling paint to the coastal environment of China [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(21): 8033-8038.
- [ 26 ] Hayes W J, Dale W E, Pirkle C I. Evidence of the safety of long-term, high, oral dose of DDT for man [ J ]. *Archives of Environmental Health*, 1971, **71**(22): 19-35.