

徐良, 贺静, 林明兰, 等. 西北太平洋海域黑潮区有机氯农药和多氯联苯的浓度及其组成特征[J]. 海洋学报, 2022, 44(8): 1–10, doi:10.12284/hyxb2022132

Xu Liang, He Jing, Lin Minglan, et al. Concentration and composition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the Kuroshio area of the Northwest Pacific Ocean[J]. Haiyang Xuebao, 2022, 44(8): 1–10, doi:10.12284/hyxb2022132

西北太平洋海域黑潮区有机氯农药和多氯联苯的浓度及其组成特征

徐良¹, 贺静¹, 林明兰¹, 林田^{1*}

(1. 上海海洋大学 海洋生态与环境学院, 上海 201306)

摘要: 由于传统持久性有机污染物 (POPs) 如有机氯农药 (OCPs) 和多氯联苯 (PCBs) 在全球范围内被广泛的限制或禁用, 各种环境介质中的污染物浓度呈现逐年降低的趋势。西北太平洋作为远离大陆的开放性海域, 无明显的污染点源, 其洋流在 POPs 的输送和扩散过程中扮演重要的角色。本研究采集西北太平洋黑潮区表层和次表层 (2~5 m 和 150 m) 水体为研究对象, 分析其中溶解态 OCPs (六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs)、氯丹 (CHLs)) 和 PCBs 的浓度及组成特征。结果显示, 黑潮区表层水体中 HCHs、DDTs、CHLs 和 PCBs 的浓度范围分别为 30.7~68.8 pg/L、6.16~23.8 pg/L、1.07~5.75 pg/L 和 49.8~124 pg/L; 次表层水体中分别为 27.3~68.4 pg/L、7.06~14.1 pg/L、0.518~10.1 pg/L 和 34.1~68.4 pg/L。HCHs 各异构体的比值特征表明该海域以林丹输入为主, 而 DDTs 和 CHLs 的比值结果显示, 该海域水体中滴滴涕和氯丹均主要是来自于历史残留。水体中 PCBs 主要以三氯联苯、四氯联苯为主, 与东亚多氯联苯的历史使用情况吻合。黑潮水团体量巨大且内部分布均匀, 对污染物的垂直分布产生重要影响, 即不同深度水体中 OCPs、PCBs 浓度及其组成相当; 同时黑潮带来的高温、高营养盐水团对其海域生物体内污染物的富集形成潜在风险。

关键词: 有机氯农药; 多氯联苯; 西北太平洋; 黑潮; 水体

中图分类号: X55; P722

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2022)08-0001-10

1 引言

持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 因其具有持久性、长距离迁移性而广泛存在于各种环境介质中, 甚至在极地等偏远地区也可被普遍检出^[1]。大多数半挥发持久性有机污染物, 如多氯联苯 (Polychlorinated Biphenyls, PCBs)、有机氯农药 (Organochlorine Pesticides, OCPs) 等可以在全球范围内迁移、沉降而最终到达远离陆地的海洋环境中。研究表明, 大气沉降和地表径流被认为是 POPs 从陆地进

入海洋的主要途径^[2]。

目前为止, 海洋因其规模庞大、样品不易获取且难以痕量分析等, 成为全球范围内研究较少的持久性有机污染物储存库。1989年, 第一项涵盖世界海洋的全球研究报告称, PCBs 和 OCPs 通过气-水交换吸收是进入大西洋的主要途径^[3]。然而, 由于传统的 PCBs 和 OCPs 在全球范围内被广泛的限制或禁用, 使得各种环境介质 (大气、土壤以及水体) 中有机物污染背景值呈现逐年降低的趋势^[4], 开阔大洋远离大陆又无明显的污染源, 所测浓度基本代表着全球环境背

收稿日期: 2021-10-20; 修订日期: 2022-02-28。

基金项目: 国家自然科学基金 (42076205)。

作者简介: 徐良 (1995—), 男, 安徽省滁州市人, 研究方向为环境地球化学。E-mail: m190401014@st.shou.edu.cn

* 通信作者: 林田, 男, 教授, 主要从事海洋化学研究。E-mail: lintian@vip.gyig.ac.cn

景值,其与大气-水-沉积物界面关系(气-粒分配、水-气交换和水-沉积物分配)基本处于相对平衡状态^[5]。此时,海洋洋流(比如黑潮水团)运移对于远离大陆偏远海域中 POPs 的分布将会产生重要的影响。水体环境对 POPs 的储库能力主要取决于其分配能力,其环境行为不仅受生物地球化学动力学的影响,同时也受物理因素的驱动。具体而言,水团大范围运移和混合过程中温度、盐度、压力以及颗粒物、营养盐浓度变化等,对 POPs 的再分布及源汇效应都会产生重要的影响^[6]。在 20 世纪 90 年代,Harner 等^[7]在北冰洋东部深水海域中发现了六氯环己烷(Hexachlorocyclohexanes, HCHs)的垂直分布;21 世纪初,Carrizo 等^[8]在北冰洋中部盆地采集的样品中,发现了 PCBs 和滴滴涕(DDTs)浓度随深度增加而增加的垂直剖面;Sun 等^[9]也报道了热带大西洋和北大西洋 PCBs 和 OCPs 渗入深海的现象。这些研究结果强烈表明了水团的长时间大尺度运移在海洋 POPs 分布和归趋中扮演着重要角色。

黑潮是北太平洋西部流势最强的暖流,为北赤道暖流在菲律宾群岛东岸向北转向而成。沿台湾东海岸及琉球群岛西侧向北流动,直达日本群岛东南岸。附近与千岛寒流相遇,在盛行西风吹送下,再折向东成为北太平洋暖流。黑潮具有流速快、流量大的特

点,厚度为 500~1 000 m,宽度约 200 km,其将大量高温、高盐的海水从低纬度海域输送到副热带西北太平洋的广大近海区,向高纬度海域输送大量的热量、营养物质以及各类污染物^[10],从而对其流经区域污染物的生物地球化学过程产生重要影响。如此有影响力的黑潮,却很少有 POPs 的相关报道。故本文选取西北太平洋黑潮区域不同深度的水体作为研究对象:(1)黑潮区水体中 OCPs 和 PCBs 的浓度水平及与其他国内外水域研究比较;(2)水体中目标污染物的组成特征及来源解析;(3)探究黑潮对其流经海域污染物生物地球化学过程的潜在影响。

2 材料与方法

2.1 样品采集

本研究海水样品分别采集于 2015 年 4 月执行中国近海及西北太平洋海域调查的“科学三号”科考船以及 2019 年 9 月作业的“崧航号”科考船。2015 年 4 月航次期间,停船作业时,在科考船前甲板用钢桶采集表层水(50 L),采样深度为 2~5 m;2019 年 9 月航次期间,停船作业时,在科考船前甲板用钢桶采集次表层水(50 L),采样深度约为 150 m,在船上的湿处理实验室立即对采集水体进行处理,采样站位见图 1。

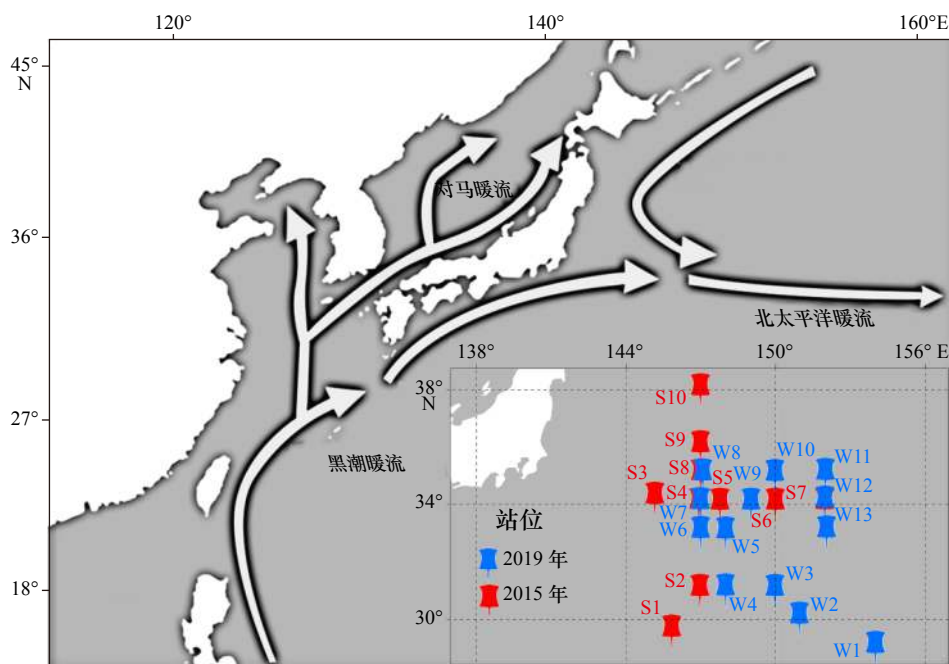


图 1 西北太平洋黑潮区水体采样点

Fig. 1 Sampling sites in the Kuroshio area in the Northwest Pacific Ocean

2.2 样品处理

水样首先通过孔径为 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜过

滤(Pall, USA),去除悬浮颗粒物及其他细微杂物。过滤后的水样采用固相萃取法(XAD 树脂)进行浓缩富

集,具体实施方法参见文献[11]。固相萃取柱(15 cm(长)×1.5 cm(内径))填料为 XAD-2 以及 XAD-4 混合物(质量比为 1:1,约 12 g)。固相萃取柱事先用 20 mL 正己烷(液相色谱柱)淋洗。过滤后的水样以 0.5 L/min 的流速过柱。萃取完毕后,将萃取柱带回实验室并储存于-20℃冰箱中以待进一步分析。样品采集结束后,将萃取柱置于冷冻干燥机中进行冷冻干燥,去除萃取柱中残留的水分。将干燥后的树脂用抽提处理过的滤纸筒紧密包裹,分别在底部和上端加盖一层无水硫酸钠,用二氯甲烷索氏提取 48 h。旋转蒸发浓缩提取液,并将溶剂替换成正己烷。氮吹仪再次浓缩后将提取液流经从下至上依次填充了 3 cm 氧化铝、3 cm 硅胶、1 cm 无水硫酸钠的层析柱(直径为 8 mm),并用二氯甲烷和正己烷的混合溶液(体积比为 1:1)进行洗脱。最后再用氮吹仪浓缩并转移至细胞瓶中待测。

2.3 仪器分析

OCPs 和 PCBs 采用电离(EI)离子源的安捷伦 8890 气相色谱串联 7000D 质谱(GC-MS/MS)系统测定。GC-MS/MS 系统采用不分流进样的方式,进样体积为 1 μL。载气为氦气,流速为 2.25 mL/min,离子源和传输线温度为 280℃。色谱柱为 DB-5MS(30 m(长)×250 μm(外径)×0.25 μm(内径))。气相升温程序如下:初始温度为 70℃,保持 1 min,随后以 10℃/min 升至 160℃,再以 5℃/min 上升至 280℃,保持 5 min,再以 20℃/min 上升至 300℃,保持 5 min,质谱采用多重离子扫描模式(MRM)。OCPs 测定的目标化合物有:滴滴涕(DDTs,包括 *p,p'*-DDD、*p,p'*-DDE 和 *p,p'*-DDT)、六六六(HCHs,包括 α -HCH、 β -HCH 和 γ -HCH)和氯丹(CHLs,包括 α -CHL 和 γ -CHL)共 8 种;PCBs 测定的目标化合物有:三氯联苯(Tri-CBs),包括 PCB18、PCB17、PCB31、PCB28 和 PCB33;四氯联苯(Tetra-CBs),包括 PCB52、PCB49、PCB44、PCB74 和 PCB70;五氯联苯(Penta-CBs),包括 PCB95、PCB101、PCB99、PCB87、PCB110、PCB82、PCB118 和 PCB105;六氯联苯(Hexa-CBs),包括 PCB151、PCB149、PCB153、PCB152、PCB138、PCB158、PCB128、PCB156 和 PCB169;七氯联苯(Hepta-CBs),包括 PCB187、PCB183、PCB177、PCB171、PCB180、PCB191 和 PCB170;八氯联苯(Octa-CBs),包括 PCB199、PCB195、PCB194 和 PCB205;九氯联苯(Nona-CBs),包括 PCB208 和 PCB206 以及十氯联苯(Deca-CBs),包括 PCB209,共 41 种。本研究中测定的 OCPs 和 PCBs 浓度指水体中溶解态 OCPs (OCPs=DDTs+HCHs+CHLs) 和 PCBs (\sum_{41} PCBs) 浓度,

在后面结果和讨论以及结论部分都统一用 OCPs 和 PCBs 浓度表述。

实验过程中用监测目标化合物的回收率来对整个实验进行质量保证与质量控制。同时增加 1 个方法空白,结果未检出目标污染物。空白实验包括溶剂质量空白和实验流程空白。通过两项实验得出,实验过程中产生的污染不影响样品中 OCPs 以及 PCBs 的定量分析。样品回收率如下:OCPs 回收率指示物 TCMX 的回收率为(85±10)%、PCBs 回收率指示物 ¹³C-PCB208 的回收率为(73±12)%。所有监测结果均满足 OCPs 与 PCBs 分析要求。

3 结果与讨论

3.1 黑潮区水体中 OCPs 和 PCBs 的污染水平及与其他水域研究比较

如图 2 所示,2015 年西北太平洋黑潮表层水体中 HCHs、DDTs 和 CHLs 浓度范围分别为 30.7~68.8 pg/L、6.16~23.8 pg/L 和 1.07~5.75 pg/L,平均浓度分别为(43.2±14.4) pg/L、(11.7±5.25) pg/L 和(2.66±1.44) pg/L。2019 年黑潮次表层水体中 HCHs、DDTs 以及 CHLs 浓度范围分别 27.3~68.4 pg/L、7.06~14.1 pg/L 和 0.518~10.1 pg/L,平均浓度分别为(48.8±13.8) pg/L、(11.5±2.32) pg/L 和(5.13±2.86) pg/L。结果表明,西北太平洋黑潮表层和次表层水体中污染物浓度水平基本相当,这可能与黑潮本身为庞大的均匀水团有关。此外,不同水层水体中 OCPs 的浓度由多到少依次为 HCHs、DDTs、CHLs。全球范围内工业生产的 HCHs 使用量大约为 9 700 kt,其中,中国、印度和前苏联是使用量最多的 3 个地区^[12];1950~1993 年间全球 DDTs 总使用量估算大约为 2 600 kt^[13]。据统计,30 多年来,我国累计施用 DDTs 约 40 万 t,占国际用量的 20%^[13];主要用于白蚁控制的 CHLs,在 1945~1988 年间全球总使用量大约是 87 kt^[14],调查结果显示,黑潮水体中 OCPs 的组成特征基本反映周边地区历史使用量;此外,其本身的物理化学属性也是重要原因,HCHs 具有更高的水溶性,它的亲脂性和对颗粒物的吸附能力都比 DDTs 低^[15],故更容易溶解于水中,DDTs 往往更易于随着食物链或者食物网在生物体的脂肪组织中累积和放大;CHLs 不溶于水且一旦被释放进入陆地生态系统,其往往会和土壤颗粒紧密结合在一起,而不易进入水体。

2015 年西北太平洋黑潮表层水体中 PCBs 浓度范围为 49.8~124 pg/L,平均值为(87.2±23.7) pg/L;2019 年黑潮次表层水体中 PCBs 浓度范围为 34.1~68.4 pg/L,

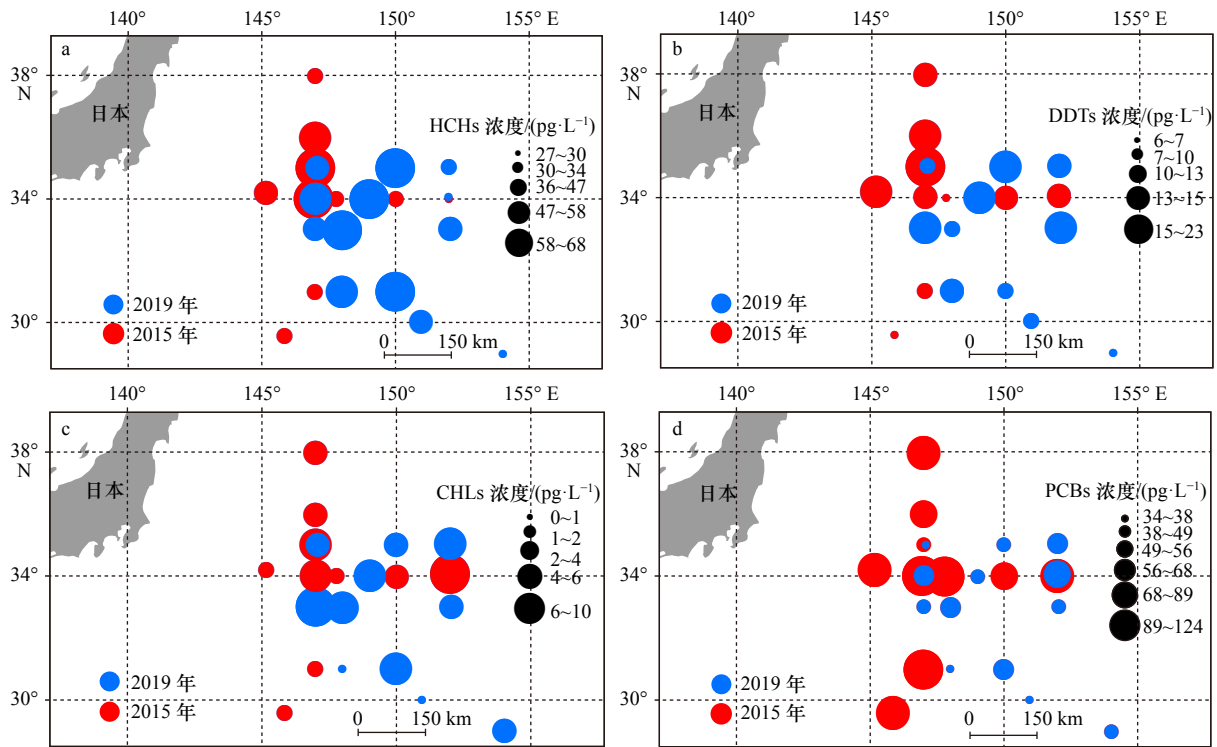


图2 西北太平洋黑潮区水体中HCHs(a)、DDTs(b)、CHLs(c)及PCBs(d)浓度分布

Fig. 2 Concentration of HCHs (a), DDTs (b), CHLs (c) and PCBs (d) in the water of the Kuroshio area in the Northwest Pacific Ocean

平均值为 (48.7 ± 9.11) pg/L。结果表明,黑潮表层水体中PCBs的浓度高于次表层水体。

目前文献对开阔大洋中OCPs和PCBs的研究较少,为了能对西北太平洋水体中OCPs和PCBs的污染水平有更好的了解,本文将其海域水体中OCPs和PCBs的分析结果与其他水域的研究结果进行比较。由表1所示,相较于沿海海域及河口,开阔大洋水体中OCPs浓度要低得多,这表明研究区域水体中所测污染物可能来自于沿海径流和排放污水,在洋流的长距离输送下到达远海,在运输过程中不断稀释导致较低浓度。此外,相较于其他开阔大洋,西北太平洋黑潮水体中OCPs浓度较低,这可能是黑潮主要来自于赤道干净的海域有关。

与OCPs检测结果一致,研究区域水体中PCBs浓度显著低于表2中所列及近海水体中PCBs的浓度。从全球范围来看,北半球PCBs的使用量约占全球总产量的97%,其中大部分的使用是在 $30^{\circ} \sim 60^{\circ} \text{N}$ 之间;美国、日本是历史上PCBs使用量最高的国家^[25]。尽管从20世纪70年代末到80年代初,PCBs就已被全球禁用,但目前其环境水体中高残留浓度表明PCBs造成的污染会长期存在。

3.2 西北太平洋水体中OCPs和PCBs组成特征及来源探讨

一般而言,环境中的HCHs的来源主要有两种:

表1 西北太平洋水域水体中OCPs与其他水体的比较

Table 1 Comparison of the levels of OCPs in the Northwest Pacific Ocean and those in others sea areas

水域	采样时间	HCHs浓度	DDTs浓度	参考文献	
国内	闽江口	2003年	103~515 ng/L	89~234 ng/L	文献[16]
	长江口	2008年	6~15 ng/L	3~26 ng/L	文献[17]
	珠江	2012年	ND~45 ng/L	ND~20 ng/L	文献[18]
	渤海湾	2004年	50~750 ng/L	ND~105 ng/L	文献[19]
	南海	2010年	12.8~14.2 ng/L	4.55~13.3 ng/L	文献[20]
国外	南波罗的海	2003年	0.18~0.75 ng/L	0.05~0.32 ng/L	文献[21]
	阿利坎特湖	1992年	1~2 ng/L	5~13 ng/L	文献[22]
开阔大洋	北冰洋	2010年	107~759 pg/L	-	文献[23]
	北太平洋	2017年	77.4~532 pg/L	2.17~62 pg/L	文献[24]
	西北太平洋	2015年	30.7~68.8 pg/L	6.17~23.9 pg/L	本研究

注: -代表数据缺失; ND代表未检测到。

一种是工业六六六,包括4种同分异构体,其占比分别为 $65\% \sim 70\%$ (α -HCH)、 $12\% \sim 14\%$ (γ -HCH)、 6% (δ -HCH)和 $5\% \sim 6\%$ (β -HCH)^[39];另一种俗称林丹(Lindane),其 γ -HCH浓度达99%以上。其中, α -HCH和 γ -HCH在一定条件下均可转化为 β -HCH。西北太平洋黑潮表层水体中 γ -HCH的浓度范围为 $10.6 \sim$

表2 西北太平洋水域水体中PCBs与其他水体的比较

Table 2 Comparison of the levels of PCBs in the Northwest Pacific Ocean and those in others sea areas

	水域	采样时间	PCBs浓度	化合物数量	参考文献
国内	东海	2012年	0.59~1.68 ng/L	11	文献[26]
	渤海	2013年	5.51~40.3 ng/L	41	文献[27]
	长江三角洲	2011年	1.23~16.6 ng/L	38	文献[28]
	大亚湾	1999年	91.1~1 360 ng/L	12	文献[29]
	莱州湾	2004年	4.5~27.7 ng/L	7	文献[30]
	桑沟湾	2009年	19.6~43.7 ng/L	7	文献[11]
	珠江河口	2000年	33.4~1 060 ng/L	21	文献[31]
国外	日本冲绳岛	2002年	1.59~2.48 ng/L	41	文献[32]
	日本东京湾	2006年	0.04~0.64 ng/L	209	文献[33]
	孟加拉湾	2015年	32.2~161 ng/L	209	文献[34]
	杰纳布河	2015年	1.1~8.5 ng/L	7	文献[35]
	密西西比河	2007年	22.2~163 ng/L	28	文献[36]
开阔大洋	热带大西洋	2013年	ND~8.5 pg/L	14	文献[9]
	北大西洋	1992年	0.2~26 pg/L	36	文献[37]
	赤道太平洋	2006年	2.7~25 pg/L	21	文献[38]
	西北太平洋	2015年	49.8~125 pg/L	41	本研究

注: ND表示未检测到。

37.3 pg/L, 均值为(19.3±8.32)pg/L, 占HCHs总浓度的34%~56%; β -HCH和 α -HCH的浓度范围分别为5.97~20.4 pg/L和5.36~19.2 pg/L, 均值分别为(12.8±4.63)pg/L和(10.9±3.97)pg/L, 分别占总浓度的18%~37%和14%~40%。黑潮次表层水体中 γ -HCH的浓度范围为12.1~43.8 pg/L, 均值为(25.6±10.9)pg/L, 占HCHs总浓度的31%~65%; β -HCH和 α -HCH的浓度范围分别为6.36~21.7 pg/L和6.64~18.3 pg/L, 均值分别为(11.1±4.55)pg/L和(12.1±3.67)pg/L, 分别占总浓度的14%~37%和13%~42%。结果表明, 西北太平洋黑潮表层和次表层水体中 γ -HCH浓度均高于 α -HCH和 β -HCH, 而后两者浓度相当。如图3所示, 表层水体中 α/γ -HCH的比值范围为0.26~0.99(均值为0.60), 次表层水体中的比值范围为0.20~1.11(均值为0.50), 这和Wu等^[24]于2015年从东海沿着西北太平洋采集水体的比值结果相当。一直到2019年, 林丹被允许从中国出口并用于对白蚁的控制, 而日本允许将其用作木材防腐剂, 与此同时, 东亚持续存在的大量工业六六六的储备以及一直埋藏于土壤中“旧”的林丹都导致了 γ -HCH持续释放, 表明其水体可能受到来自于周边东亚国家林丹输入的影响; 另一方面, 在大气长距离迁移传输过程中, 水溶性较高的 γ -HCH会比 α -HCH更快地通过降解或者湿沉降从大气输入到水体中, 致使远海中的 γ -HCH浓度偏高。

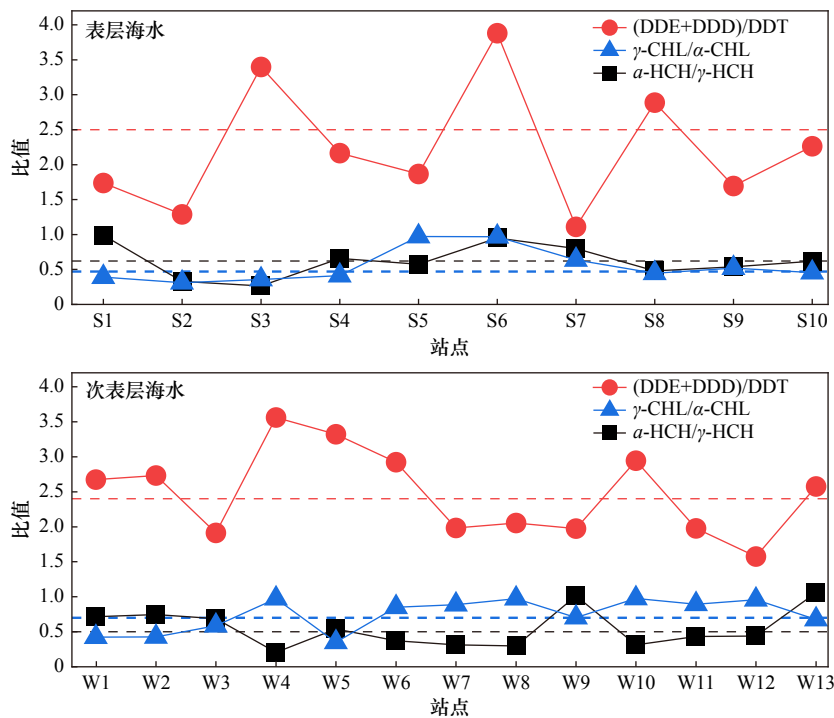


图3 西北太平洋黑潮区表层和次表水体中OCPs各异构体比值

Fig. 3 The ratio of OCPs in surface and subsurface water of the Kuroshio area in the Northwest Pacific Ocean

工业生产的滴滴涕中由 75% 的 p,p' -DDT、15% 的 o,p' -DDT、5% 的 p,p' -DDE 以及浓度低于 0.5% 的 o,p' -DDE、 o,p' -DDD、 p,p' -DDD 组成^[40]。环境中 p,p' -DDT 与 o,p' -DDT 可以在有氧条件下通过氧化作用脱去氯化氢而降解为 p,p' -DDD 和 o,p' -DDE；厌氧条件下，则通过还原作用脱去氢降解为 p,p' -DDD 和 o,p' -DDD^[41]。因此，研究者常用 DDD/DDE(浓度比, 后同)与 (DDD+DDE)/DDT 来示踪环境中 DDT 的代谢转化及降解程度，并根据比值进一步判定研究区域是否有新的 DDT 输入。若 (DDD+DDE)/DDT < 1.0, 表示该区域内有新的滴滴涕农药源的输入；若 (DDD+DDE)/DDT > 1.0, 表示该区域无新的滴滴涕农药源输入，即 DDTs 多为历史残留^[42]。基于以上分析，据检测结果可知，黑潮表层和次表层水体中 (DDD+DDE)/DDT 比值范围分别为 1.73~3.82 和 1.57~3.56，均值分别为 2.52 和 2.47，表明该区域表层水体及次表层水体中均基本无新的滴滴涕农药输入，DDTs 的检出多为历史使用残留。

西北太平洋黑潮表层和次表层水体中 γ -CHL 的残留量分别为 0.24~1.97 pg/L 和 0.21~4.21 pg/L，均值分别为 (0.84±0.69) pg/L 和 (2.08±1.13) pg/L； α -CHL 的残留量分别为 0.66~4.07 pg/L 和 0.26~7.11 pg/L，均值分别为 (1.82±0.93) pg/L 和 (3.06±1.92) pg/L。工业生产的氯丹主要用于防治白蚁对木质建筑以及地下电缆的破坏，成分有 13% 的 γ -CHL、11% 的 α -CHL、

5% 的七氯等其他 30 余种化合物组成，因此工业合成的氯丹中 γ -CHL/ α -CHL 的比值通常为 1.17~1.18。由于 γ -CHL 相较于 α -CHL 更易降解，当比值小于 1.17 时，则意味着污染物为历史的残留；反之，表明有近期的输入^[43]。在本研究中，西北太平洋表层和次表层水体中其比值范围分别 0.31~0.97 和 0.35~0.97，均值分别为 0.47 和 0.76，其值均小于 1(图 2)，意味着研究区域中的 CHLs 污染属于历史使用残留，无近期输入。

如图 4 所示，两航次期间西北太平洋黑潮水体中 PCBs 组成均主要以三氯联苯为主，这和李敏桥等^[26]对东海水体的调查结果一致，同时三氯联苯和五氯联苯是我国主要生产和使用的多氯联苯类型，水体 PCBs 的调查结果与我国多氯联苯历史使用情况吻合，表明研究区域水体中所测污染物可能来自于我国的沿海径流、排放的污水以及大气沉降等，随着水团的迁移和输送到达远海。此外，随着氯原子取代个数的递增，多氯联苯的比例递减(从四氯联苯到七氯联苯)，其中，黑潮表层和次表层水体中七氯联苯均值分别只有 0.9 pg/L 和 1.6 pg/L，两者占总浓度比例均小于 2%。造成这一结果的原因可能如下：一是低氯代 PCBs 比高氯代 PCBs 更易挥发和长距离传输，故输入到偏远大洋海域的低氯代 PCBs 会更多；二是相较于高氯代 PCBs，PCB31 和 PCB28 此类低氯代多氯联苯水溶性

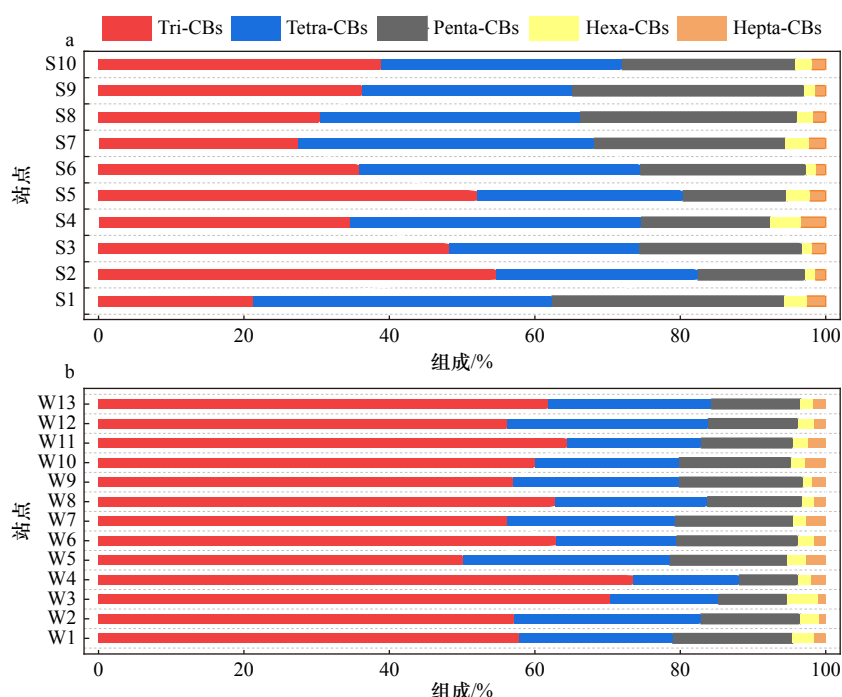


图 4 西北太平洋黑潮区表层(a)和次表层(b)水体 PCBs 各组分组成

Fig. 4 Composition of PCBs in surface (a) and subsurface (b) water of the Kuroshio area in the Northwest Pacific Ocean

较高,辛醇-水分配系数(K_{ow})和有机碳归一化分配系数(K_{oc})偏低,使得低氯取代的PCBs不易被土壤和沉积物吸附而持续存在于水中。然而,进一步研究发现,表层水体中四氯联苯和五氯联苯浓度明显高于次表层水体,六氯联苯和七氯联苯略高于次表层水体,尤其是PCB101、PCB110、PCB138、PCB153和PCB180等单体化合物浓度明显高于次表层水体。原因可能是第一次航次期间采样站点更靠近日本海域,且以冬季西北风为主。日本是历史上PCBs使用量最高的地区之一,而工业使用多氯联苯是多种不同氯代联苯的混合物,其中以Aroclor1254(五氯联苯为主,占71.4%)、Aroclor1260(六氯联苯、七氯联苯为主,分别占43.3%和38.5%)为主要成分,邻近日本海域的黑潮表层区水体可能受到其大气输入、沿海径流输入的影响。

3.3 探究黑潮对水体中污染物生物地球化学过程的潜在影响

在开阔海域中,大气干湿沉降是水体中污染物的主要来源,且通过水体上下流动而使污染物继续往深水区迁移。因此,表层水体中的污染物浓度要远高于深水区。Lohmann等^[44]研究发现,海洋表层POPs浓度要高于水柱深处的浓度。对埃及的亚历山大港海域的研究表明,其表层水体中的16种多环芳烃(PAHs)的浓度为103~523 ng/L,深层浓度为13~120 ng/L^[45];Lim等^[46]研究显示,表层海水中PAHs浓度是深层海水环境污染物浓度的500倍。

黑潮是北太平洋副热带反气旋式大洋环流系统中的重要组成部分,对周边地区的海洋、大气状况以及气候变化有着重要的影响。由于黑潮具有流量大、流速快的特点,其将大量高温、高盐的海水从低纬度海域输送到副热带西北太平洋的广大海区。此时,大量海水的运移且其自身携带的污染物可能会对流经区域产生重要的影响。本研究中,黑潮表层区水体中HCHs、DDTs和CHLs浓度与次表层水体无明显差异,这与Lohmann等^[44]和Carrizo等^[8]的研究结果不一致。其中的原因可能是黑潮本身就是一个500~1000 m厚,宽度约200 km的均匀水团,因此水体中浓度水平并没有随着深度发生显著变化,甚至可能由于温度降低、压力增加而提升深层水体的污染容量。与此同时,黑潮带来的高温和高营养盐适合浮游植物的生长,在表层水体环境中,溶解态的污染物往往很容易与浮游藻类结合,水相中污染物的浓度因此而降低,从而打破污染物在气-水交换中的平衡状态,

促使大气中的污染物不断进入水体并与藻类等颗粒物结合,随着这些浮游藻类的生长、死亡,从而产生沉降行为,这种生物泵效应提升POPs向下迁移效率,促使其在上下水体浓度保持相对稳定。

大规模水团的运移对其流经海域生物体内的污染物的富集同样产生重要的影响。Lohmann等^[44]通过对大西洋的水样采集显示,在6°~11°N之间PCBs浓度相当稳定,在9.7°~11°N之间采集的样本受到亚马逊河与奥里诺科河排放水团影响,致使该区域金枪鱼体内PCBs浓度升高。本研究中,北太平洋西部是鲑鱼的重要生活区域,黑潮带来的高温和高营养盐水体促进着浮游生物的生长,使得这一区域成为全球重要的鲑鱼渔场。研究表明,浮游藻类控制着有机污染物的分布和积累^[47],认为浮游生物的吸收是POPs从水体转移到鱼体的一个关键过程,影响POPs在水环境中的迁移^[48];同时黑潮本身带来的污染物也会通过直接吸收和交换进入鲑鱼体内,并且鲑鱼的生活环境通常在50~150 m区域内,因此黑潮影响下污染物浓度垂向均一性的特征,增加了鲑鱼体内的污染富集,进而增加鲑鱼消费人群的暴露风险。

4 结论

(1)西北太平洋黑潮区表层水体中PCBs、HCHs和DDTs浓度分别为49.8~124 pg/L、30.7~68.8 pg/L和6.16~23.8 pg/L,均值分别为87.2 pg/L、43.2 pg/L和11.7 pg/L;次表层水体中PCBs、HCHs和DDTs浓度分别为34.1~68.4 pg/L、27.3~68.4 pg/L和7.06~14.1 pg/L,均值为48.7 pg/L、48.8 pg/L和11.5 pg/L,该浓度远远低于沿海海域,总体上处于较低的污染水平。

(2)水体中OCPs的浓度由多到少依次为HCHs、DDTs、CHLs。源解析结果表明,西北太平洋黑潮区水体可能受到周边国家林丹输入的影响,DDTs和CHLs污染主要为历史残留。水体中PCBs组成均以三氯联苯、四氯联苯为主,这与2015年东海水体中的调查结果一致,且与我国多氯联苯的使用历史吻合,表明研究水域中该污染物可能来自于我国的沿海径流和大气输入,随着水团的输运到达远海。此外,通过对比黑潮区表层和次表层水体中PCBs的污染浓度,推测靠近日本的黑潮表层水体可能受到日本沿海径流以及大气输入的影响。

(3)黑潮带来的高温、高营养盐水团以及污染物的垂直分布均一性可能会提高该海域次表层水体中POPs污染物的生物富集。

参考文献:

- [1] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(9): 390A–396A.
- [2] Carrizo D, Gustafsson Ö. Distribution and inventories of polychlorinated biphenyls in the polar mixed layer of seven pan-arctic shelf seas and the interior basins[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4): 1420–1427.
- [3] Jurado E, Jaward F M, Lohmann R, et al. Atmospheric dry deposition of persistent organic pollutants to the Atlantic and inferences for the global oceans[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(21): 5505–5513.
- [4] Becker S, Halsall C J, Tych W, et al. Long-term trends in atmospheric concentrations of α - and γ -HCH in the Arctic provide insight into the effects of legislation and climatic fluctuations on contaminant levels[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(35): 8225–8233.
- [5] Okada Y. Surface deformation due to shear and tensile faults in a half-space[J]. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 1985, 75(4): 1135–1154.
- [6] Lohmann R, Jurado E, Pilson M E Q, et al. Oceanic deep water formation as a sink of persistent organic pollutants[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(12): L12607.
- [7] Harner T, Kylan H, Bidleman T F, et al. Removal of α - and γ -hexachlorocyclohexane and enantiomers of α -hexachlorocyclohexane in the eastern Arctic Ocean[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(8): 1157–1164.
- [8] Carrizo D, Sobek A, Salvadó J A, et al. Spatial distributions of DDTs in the water masses of the Arctic Ocean[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14): 7913–7919.
- [9] Sun Caixin, Soltwedel T, Bauerfeind E, et al. Depth profiles of persistent organic pollutants in the north and tropical Atlantic Ocean[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(12): 6172–6179.
- [10] Zhou Peng, Song Xiuxian, Yuan Yongquan, et al. Intrusion of the Kuroshio subsurface water in the southern East China Sea and its variation in 2014 and 2015 traced by dissolved inorganic iodine species[J]. *Progress in Oceanography*, 2018, 165: 287–298.
- [11] 白红妍, 韩彬, 孙丕喜, 等. 桑沟湾水体中多氯联苯的时空分布特征[J]. *环境化学*, 2013, 32(4): 557–563.
Bai Hongyan, Han Bin, Sun Pixi, et al. Temporal and spatial distributions of polychlorinated biphenyls in the seawater of Sanggou Bay[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(4): 557–563.
- [12] Li Y F. Global gridded technical hexachlorocyclohexane usage inventories using a global cropland as a surrogate[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, 104(D19): 23785–23797.
- [13] Voldner E C, Li Yifan. Global usage of selected persistent organochlorines[J]. *Science of the Total Environment*, 1995, 160–161: 201–210.
- [14] Barrie L A, Gregor D, Hargrave B, et al. Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways[J]. *Science of the Total Environment*, 1992, 122(1/2): 1–74.
- [15] Yang Ruiqiang, Jiang Guibin, Zhou Qunfang, et al. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (HCH and DDT) in sediments collected from East China Sea[J]. *Environment International*, 2005, 31(6): 799–804.
- [16] 张祖麟, 洪华生, 陈伟琪, 等. 闽江口水、间隙水和沉积物中有机氯农药的含量[J]. *环境科学*, 2003, 24(1): 117–120.
Zhang Zulin, Hong Huasheng, Chen Weiqi, et al. Contents of organochlorine pesticides in water, pore water and sediment in Minjiang River Estuary of China[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(1): 117–120.
- [17] Liu Min, Cheng Shubo, Ou Dongni, et al. Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze Estuary, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(1): 168–173.
- [18] 穆三妞. 珠江河口滴滴涕、六六六的残留水平及污染特征[D]. 上海: 上海海洋大学, 2012.
Mu Sanni. DDTs and HCHs residues and pollution evaluation in the Pearl River Estuary[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2012.
- [19] 王泰, 张祖麟, 黄俊, 等. 海河与渤海湾水体中溶解态多氯联苯和有机氯农药污染状况调查[J]. *环境科学*, 2007, 28(4): 4730–4735.
Wang Tai, Zhang Zulin, Huang Jun, et al. Occurrence of dissolved polychlorinated biphenyls and organic chlorinated pesticides in the surface water of Haihe River and Bohai Bay, China[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4): 4730–4735.
- [20] 周涛, 韩彬, 徐亚岩, 等. 南中国海海水中有有机氯农药和多氯联苯的含量及分布特征[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(1): 90–95.
Zhou Tao, Han Bin, Xu Yayan, et al. Concentrations and distribution characteristics of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in seawaters of the South Sea[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(1): 90–95.
- [21] Sapota G. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in seawater of the southern Baltic Sea[J]. *Desalination*, 2004, 162: 153–157.
- [22] Golfinopoulos S K, Nikolaou A D, Kostopoulou M N, et al. Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(4): 507–516.
- [23] Cai Minghong, Ma Yuxin, Xie Zhiyong, et al. Distribution and air-sea exchange of organochlorine pesticides in the North Pacific and the Arctic[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, 117(D6): D06311.
- [24] Wu Zilan, Lin Tian, Hu Limin, et al. Atmospheric legacy organochlorine pesticides and their recent exchange dynamics in the Northwest Pacific Ocean[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 727: 138408.
- [25] Breivik K, Sweetman A, Pacyna J M, et al. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—A mass balance

- approach: 1. Global production and consumption[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 290(1/3): 181–198.
- [26] 李敏桥, 林田, 李圆圆, 等. 中国东海水体中多氯联苯的浓度及其组成特征[J]. *海洋环境科学*, 2019, 38(4): 589–593, 601.
Li Minqiao, Lin Tian, Li Yuanyuan, et al. Concentration and composition of polychlorinated biphenyls in the water of the East China Sea[J]. *Marine Environmental Science*, 2019, 38(4): 589–593, 601.
- [27] Men Bin, He Mengchang, Tan Li, et al. Distributions of polychlorinated biphenyls in the Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 78(1/2): 77–84.
- [28] Zhang Lifei, Shi Shuangxin, Dong Liang, et al. Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the surface water of the Yangtze River Delta, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(3): 399–405.
- [29] Zhou J L, Maskouki K, Qiu Yaowen, et al. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 113(3): 373–384.
- [30] 谭培功, 赵仕兰, 曾宪杰, 等. 莱州湾海域水体中有机氯农药和多氯联苯的浓度水平和分布特征[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2006, 36(3): 439–446.
Tan Peigong, Zhao Shilan, Zeng Xianjie, et al. Concentration and distribution characteristic of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in seawater of the Laizhou Bay[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2006, 36(3): 439–446.
- [31] Zhang Zulin, Dai Minhan, Hong Huasheng, et al. Dissolved insecticides and polychlorinated biphenyls in the Pearl River Estuary and South China Sea[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, 4(6): 922–928.
- [32] Sheikh M A, Nakama F, Oomori T. Distribution characteristics of polychlorinated biphenyls (PCBs) in coastal areas of Okinawa Island, Japan[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2007, 25(3): 247–253.
- [33] Kobayashi J, Serizawa S, Sakurai T, et al. Spatial distribution and partitioning of polychlorinated biphenyls in Tokyo Bay, Japan[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, 12(4): 838–845.
- [34] Habibullah-Al-Mamun, Ahmed K, Islam S, et al. Occurrence, distribution and possible sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the surface water from the Bay of Bengal coast of Bangladesh[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 167: 450–458.
- [35] Mahmood A, Malik R N, Li Jun, et al. Levels, distribution profile, and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water and sediment from two tributaries of the River Chenab, Pakistan[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(13): 7847–7855.
- [36] Zhang Shaoyuan, Zhang Qiang, Darisaw S, et al. Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(6): 1057–1069.
- [37] Gioia R, Nizzetto L, Lohmann R, et al. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in air and seawater of the Atlantic Ocean: sources, trends and processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(5): 1416–1422.
- [38] Huang Yumei, Li Jun, Xu Yue, et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and hexachlorobenzene (HCB) in the equatorial Indian Ocean: temporal trend, continental outflow and air-water exchange[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 80(1/2): 194–199.
- [39] Lee K T, Tanabe S, Koh C H. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114(2): 207–213.
- [40] 夏重欢. 中国沿海地区海鱼体内持久性有机污染物痕量元素的污染水平以及对人类健康的风险评估[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011.
Xia Chonghua. Persistent organic pollutants and trace elements in marine fish from Chinese coastal waters: levels, distribution and human health risk assessment[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2011.
- [41] Kim J W, Isobe T, Chang K H, et al. Levels and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in fishes from Manila Bay, the Philippines[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3653–3659.
- [42] Hong Huasheng, Chen Weiqi, Xu Li, et al. Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 39(1/12): 376–382.
- [43] Baqar M, Sadeq Y, Ahmad S R, et al. Organochlorine pesticides across the tributaries of River Ravi, Pakistan: human health risk assessment through dermal exposure, ecological risks, source fingerprints and spatio-temporal distribution[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 618: 291–305.
- [44] Lohmann R, Markham E, Klanova J, et al. Trends of diverse POPs in air and water across the western Atlantic Ocean: strong gradients in the ocean but not in the air[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(14): 9498–9507.
- [45] El Nemr A, Abd-Allah A M A. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in microlayer and subsurface waters along Alexandria coast, Egypt[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(10): 1711–1716.
- [46] Lim L, Wurl O, Karupiah S, et al. Atmospheric wet deposition of PAHs to the sea-surface microlayer[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 54(8): 1212–1219.
- [47] Michelutti N, Liu Huijun, Smol J P, et al. Accelerated delivery of polychlorinated biphenyls (PCBs) in recent sediments near a large seabird colony in Arctic Canada[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(10): 2769–2775.
- [48] Del Vento S, Dachs J. Prediction of uptake dynamics of persistent organic pollutants by bacteria and phytoplankton[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, 21(10): 2099–2107.

Concentration and composition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the Kuroshio area of the Northwest Pacific Ocean

Xu Liang¹, He Jing¹, Lin Minglan¹, Lin Tian¹

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: During the past decades of years, the widespread restrictions and ban on the use of legacy persistent organic pollutants (POPs) such as organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) around the world have resulted in gradual decrease in their concentration in various environmental media. As an open sea area, the Northwest Pacific Ocean is far away from the continental area without obvious pollution point source, the ocean currents play an important role in the transportation and diffusion of POPs. In this study, the surface waters (2–5 m) and subsurface waters (150 m) in the Kuroshio area of the Northwest Pacific Ocean were collected and analyzed for dissolved OCPs and PCBs. The results showed that the concentrations of HCHs, DDTs, CHLs and PCBs in the surface waters ranged from 30.7 pg/L to 68.8 pg/L, 6.16 pg/L to 23.8 pg/L, 1.07 pg/L to 5.75 pg/L and 49.8 pg/L to 124 pg/L, respectively; the concentrations in the subsurface waters ranged from 27.3 pg/L to 68.4 pg/L, 7.06 pg/L to 14.1 pg/L, 0.518 pg/L to 10.1 pg/L and 34.1 pg/L to 68.4 pg/L, respectively. The concentration levels of OCPs in different water bodies were comparable, which may be related to the huge water body and internal homogeneity of the Kuroshio. The ratios of the various isomers of HCHs indicated that the sea area was dominated by lindane input, while the ratio of DDTs and CHLs showed that the DDTs and CHLs in the waters of the sea area were mainly derived from the residues of legacy. PCBs were dominated by tri-PCBs and tetra-PCBs, which consistent with the use of PCBs in East Asia. The large volume and uniform internal distribution of Kuroshio water mass have an important impact on the vertical distribution of pollutants, that is, the concentration and composition of OCPs in water at different depths are similar. At the same time, Kuroshio brings high temperature and high nutrient salt water masses, forming potential risks to the enrichment of pollutants in the marine organisms.

Key words: organochlorine pesticides; polychlorinated biphenyls; Northwest Pacific Ocean; Kuroshio; water body