

珠江河口区翡翠贻贝中有机氯农药和多氯联苯含量及分布

方展强¹, 张润兴², 黄铭洪³ (1. 华南师范大学生物系, 广州 510631; 2. 香港城市大学生物及化学系; 3. 香港浸会大学生物系)

摘要:对分布于珠江河口区海域的翡翠贻贝有机氯农药和多氯联苯的含量进行测定, 结果显示: HCHs 为 ND—1.1 ng·g⁻¹, DDTs 为 9.5—191 ng·g⁻¹, PCBs 为 82.8—615.1 ng·g⁻¹. 尖沙嘴码头(维多利亚港)贻贝积累的 PCBs 浓度最高, 珠江河口桂山岛和外伶仃岛的贻贝积累的 DDTs 和 PCBs 浓度较高, 而荷包岛(珠江河口西海区)的贻贝则检出含量较高的 HCHs 和 DDTs. 贻贝选择性积累含 5—6 个氯原子数的 PCB 异构体. 各采样点贻贝积累的 PCBs 组成分析表明珠江河口区海域存在两个 PCBs 污染源.

关键词:有机氯农药; 多氯联苯; 翡翠贻贝; 珠江河口区

Concentrations and distribution of organochlorinated pesticides and PCBs in green-lipped mussels, *Perna viridis* collected from the Pearl River Estuarine Zone

Fang Zhanqiang¹, Cheung R. Y. H.², Wong M. H.³ (1. Department of Biology, South China Normal University, Guangzhou 510631; 2. Department of Biology and Chemistry, City University of Hong Kong; 3. Department of Biology, Hong Kong Baptist University)

Abstract: Concentrations of HCHs, DDTs and PCBs were determined in the green-lipped mussels (*Perna viridis*), collected from thirteen sites along the Pearl River estuarine zone from July to August 1996. The ranges of HCHs, DDTs and PCBs in mussels were in the ranges of not - detected~1.1 ng g⁻¹, 9.5~191 ng g⁻¹ and 82.8~615.1 ng g⁻¹ (lipid weight basis) respectively. Relative high levels of DDTs and PCBs were found in mussels collected from the mouth of Pearl River. Mussels collected from Tsim Sha Tsui Pier (Victoria Harbour) showed the highest contamination of PCBs, while those collected from Hebao Island (Western estuarine zone) had the relative high contamination of DDTs and HCHs. Pentar and hexachlorinated PCB were selectively accumulated in *Perna viridis*. The isomeric composition analysis of residues in mussels from thirteen coastal locations indicated that there were two different PCBs pollution sources in the Pearl River Estuarine zone.

Key words: organochlorinated pesticides; PCBs; mussels; Pearl River Estuarine Zone

有机氯化合物对海洋环境的污染日益引起全球性的关注. 有机氯污染尤其发生在许多河口区, 据估计通过内河入海的大部分污染物将直接分布到海水中, 而大约三分之一的污染物将被河口区的底泥吸收^[1]. 由于有机氯化合物在自然界的降解半衰期极长并具有高度的累积性, 它们将长期地严重危害河口区的海洋生物. 据统计, 珠江三角洲每年超过 842 t 的有机氯污染物通过内河系统直接排放于珠江^[2], 造成河口区的生态系统逐年恶化. 翡翠贻贝 (*Perna*

收稿日期: 1999-12-27; 修订日期: 2000-04-19

资助项目: 香港城市大学资助

作者简介: 方展强(1953—), 男, 副教授(硕士)

viridis) 是广东沿海岸的优势种,具有滤生摄食习性,能够累积环境污染物,其体内污染物的含量反映了该水域的污染状况,因而被推荐为监测南海海洋环境污染的一种理想指示生物^[3]. 有研究报道了香港水域翡翠贻贝对有机氯农药和多氯联苯的累积^[3, 4],但对整个珠江河口区(包括香港水域)的有机氯污染研究尚未见系统报道. 本工作重点测定和分析珠江河口区翡翠贻贝中多氯联苯(PCB)、有机氯农药滴滴涕(DDT)和六六六(CHC)的含量,从而为监测和评估整个珠江三角洲沿海岸环境的有机氯污染状况提供有益的资料.

1 实验部分

1.1 设点及采样

沿珠江河口区以东从大亚湾西至川山群岛共选择 13 个贻贝采样点(图 1):辣甲岛(S1),吉澳洲(S2),落禾沙(S3),北角码头(S4),尖沙嘴码头(S5)和路氹湾(S6),外伶仃岛(S7),桂山岛(S8),东澳岛(S9),大万山岛(S10),荷包岛(S11),大湾(S12)和打铁湾(S13). 采样于 1996 年 7—8 月进行,从每个点采集壳长 6—8 cm 的翡翠贻贝 25—50 个,即送到香港城市大学生物化学实验室 - 25℃ 冰柜冷藏.

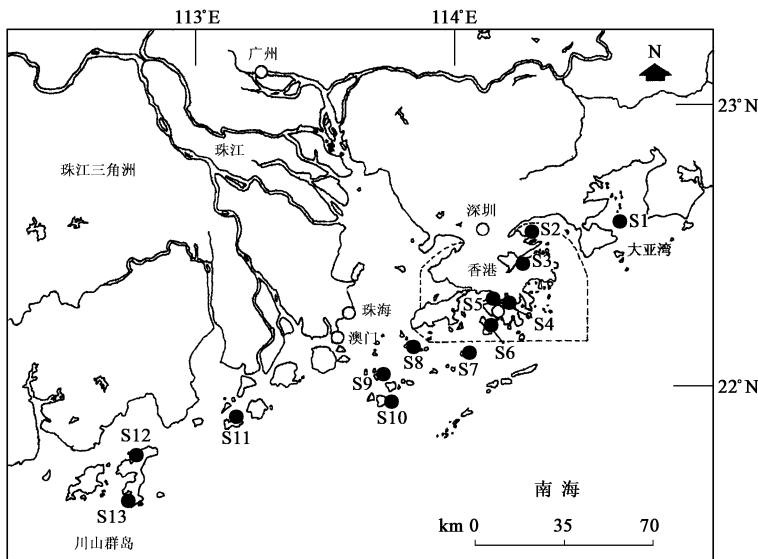


图 1 采样站位图

Fig. 1 Sampling station

1.2 样品处理

样品经解冻,取出整个软体部分搅拌成匀浆,送冷冻干燥机干燥,至恒重. 样品的萃取参照 AOAC^[5]的方法进行. 取 6 g 干燥样品置入萃取器中,加入 80 mL 正己烷,在 80℃ 萃取 8 h. 萃取液经旋转蒸发,自然风干至其重量保持恒定时测定脂含量,然后加入 20 mL 正己烷重新溶解作样品净化. 样品净化程序包括两个步骤:浓硫酸净化和弗罗里(Florisil)柱净化^[5]. 将 20 mL 萃取液移入分液漏斗,加入八氯萘(Octachloronaphthalene, OCN)作为内标. 再加 10 mL 浓硫酸振荡 2 min,静候无机层出现并移去,使用浓硫酸反复数次直到无机层清晰为止. 移出有机层并加入 2% 硫酸钠直到有机层的 pH = 7,再将样品液浓缩至 1 mL,进行弗罗里柱净化.

将样品液转移通过弗罗里微柱,用正己烷冲洗,收集样品液浓缩至 1 mL,待测。

1.3 样品分析

采用 HP6890 气相色谱 (GC) 仪,配以 ^{63}Ni 电子捕获检测器 (ECD)。色谱柱为 DB-5 毛细管柱 (柱长 30m, 内径 0.25mm, 液膜厚度 0.25 μm ; 美国 J & W Scientific Co Ltd 产品)。载气为高纯氮气,柱流量 40 mL/min; HP 气相色谱自动进样系统,进样量为 1 μL 。进样口温度 270 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$; 初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 0.5 min, 再升至 240 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 最后在 240 $^{\circ}\text{C}$ 保持 30 min。利用有机氯农药和多氯联苯标准物质的 GC 保留时间定性,内标法定量,分析由计算机自动完成。标准物质为美国 SUPELCO 公司的产品,包括 DDTs, HCHs 和 PCBs。PCBs 包含 209 种 PCB 同类物通过 DB-5 毛细管柱不能各自完全分离,形成 96 组同族体。样品净化处理前加入 OCN 作为内标,以校正样品净化处理过程中的损失和样品分析时进样量变化带来的误差。根据 OCN 相应的保留时间鉴定 PCB 同类物,由此校正保留时间的漂移误差,只有那些保留时间位于适当范围内含氯同类物的峰值才作定量计算。

1.4 质量控制

使用内标物,对标准物和样品作多次重复分析及使用未受污染的试剂和仪器。在与样品分析流程相同条件下作了空白分析,未出现其它被鉴定的化学物质的峰值,表明分析过程没受到人为有机物污染。有机氯农药和多氯联苯标样在样品中的回收率为 85% 以上,其平均变异系数低于 10%,表明本实验对样品的分析方法是可靠的。

2 结果和讨论

珠江河口区翡翠贻贝样品中的脂含量及 HCHs, DDTs 和 PCBs 含量的调查结果见表 1。样品中 HCHs 含量为 ND—1.1 ng $\cdot\text{g}^{-1}$, 均值 0.44 ng $\cdot\text{g}^{-1}$; DDTs 含量为 9.5—191 ng $\cdot\text{g}^{-1}$, 其均值 70.9 ng $\cdot\text{g}^{-1}$; PCBs 含量为 82.8—615.1 ng $\cdot\text{g}^{-1}$, 其均值 185.6 ng $\cdot\text{g}^{-1}$, 表明各采样点翡翠贻贝已受到不同程度的有机氯化物污染。样品中的 HCHs, DDTs 和 PCBs 含量分别低于 Phillips 等人^[3,4]1985 年对香港水域翡翠贻贝检测的结果。

2.1 有机氯农药

贻贝样品中积累最高的 HCHs 含量 (1.1 ng $\cdot\text{g}^{-1}$) 分别发现于荷包岛和打铁湾,东澳岛和北角码头的贻贝 HCHs 也相对较高,分别为 0.6 ng $\cdot\text{g}^{-1}$ 。样品中最高 DDTs 含量 (191 ng $\cdot\text{g}^{-1}$) 在外伶仃岛发现;荷包岛的贻贝也检出较高的 DDTs (143.9 ng $\cdot\text{g}^{-1}$)。其它采样点的贻贝 HCHs 和 DDTs 含量较低或未检出。表明珠江口和河口西海区受有机氯农药的污染较严重。珠江河口或河口西海区的样品中检出 α -HCH 或 β -HCH;而在香港水域,贻贝样品中仅检出 γ -HCH,表明不同水域贻贝积累的杀虫剂残留物种类不同。从 DDTs 降解产物的含量分布来看,辣甲岛、吉澳洲和落禾沙的贻贝样品中仅发现 DDD 和 DDE,其 DDTs 已经完全降解,表明该地区近年没有新的污染物输入。其它采样点贻贝样品中的 DDT 则占 DDTs 总量的 23%,尚未完全降解。

2.2 多氯联苯

尖沙嘴码头样品中检出的 PCBs 含量最高 (615.1 ng $\cdot\text{g}^{-1}$)。外伶仃岛、桂山岛和荷包岛样品中也积累较高的 PCBs,分别为 289 ng $\cdot\text{g}^{-1}$ 、205 ng $\cdot\text{g}^{-1}$ 和 243.2 ng $\cdot\text{g}^{-1}$,反映了它们已受不同程度的 PCBs 污染。从贻贝积累的 PCBs 成分来看,采自大亚湾和香港海域 (S1—S6) 样品中的 PCBs 组成相类似,可检出 3—9 个氯原子的 PCBs;采自珠江河口和河口西海区 (S7—S13)

的样品中则检出 5—7 个氯原子数的 PCBs 异构体,表明珠江河口区海域的 PCBs 污染源主要来自香港和广州地区. 此外,贻贝有选择性地积累含 5—6 个氯原子数的 PCB 异构体,它们总共约占 PCBs 总量的 55%.

表 1 1996 年 7—8 月珠江河口区翡翠贻贝(*Perna viridis*)中 HCHs、DDTs 和 PCBs 含量(ng g^{-1} 脂重)¹⁾

Table 1 Concentrations of HCHs, DDTs 和 PCBs in green-lipped mussels (*Perna viridis*), collected from the Pearl River Estuarine zone, July to August 1996 (ng g^{-1})

站号	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
脂含量, %	5.0	5.3	4.8	6.5	7.0	5.2	6.9	6.8	5.4	5.8	6.3	4.9	5.4
- HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.4	0.5	ND	0.5
- HCH	ND	ND	ND	0.6	0.5	0.4	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
- HCH	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.6	ND	0.6	ND	0.6
ΣHCHs	0.5	ND	ND	0.6	0.5	0.4	0.5	ND	0.6	0.4	1.1	ND	1.1
<i>p, p'</i> -DDE	4.6	5.9	7.1	19.8	10.1	20.6	46.5	32.5	17.4	13.3	40.5	19.3	19.3
<i>p, p'</i> -DDD	4.9	6.4	5.7	31.5	24.1	42.2	112	59.8	44.2	31.7	65.2	18.9	21.1
<i>p, p'</i> -DDT	ND	ND	ND	21.3	17.2	13.4	32.5	39.1	11.2	9.7	38.2	7.4	7.2
ΣDDTs	9.5	12.3	12.8	72.6	51.4	76.2	191	131.4	72.8	54.7	143.9	45.6	47.6
Mono-	1.0	ND	ND	ND	10.1	16.6	ND	ND	ND	9.4	ND	ND	ND
Di-	4.1	6.8	ND	4.7	4.8	4.4	6.8	ND	7.1	12.9	6.9	5.5	7.6
Tri-	15.6	17	10.7	18.8	21.9	13.3	11.3	12.5	10.2	12	9.8	7.9	13.5
Tetra-	12.2	6.9	5.8	35.1	112.6	19.3	19	11.7	6.4	9.2	28.2	7.3	11.4
Penta-	24.0	17.2	28.0	62.5	220.0	36.0	62.3	39.3	41.4	31.1	88.1	35.1	33.4
Hexa-	12.1	15.1	23.8	42.4	202.2	47.5	180	119	55.3	36.9	104.1	21.2	18.0
Hepta-	22.8	32.1	14.5	28.5	39.7	7.9	8.5	23	4.19	6.2	7.0	3.0	
Octa-	ND	ND	ND	5.0	3.8	ND	1.1	ND	ND	17.5	ND	ND	ND
Nona-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Deca-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ΣPCBs	91.8	109.6	82.8	197.0	615.1	145.0	289.0	205.5	124.5	138.0	243.3	84.0	86.9

ND:未检出

3 小结

翡翠贻贝样品的有机氯含量反映珠江河口区海域已受不同程度的有机氯农药和多氯联苯的污染. 香港维多利亚港受 PCB 污染较为严重;有机氯农药 DDT 和 HCH 污染主要存在珠江口伶仃洋和河口西海区水域.

参考文献:

- [1] Duursma E K, Nieuwenhuize J, van Liere J M. Polychlorinated biphenyl equilibria in an estuarine system [J]. *Sci Total Envir*, 1989, 79:141
- [2] 广东省海岸带和海涂资源综合调查大队和广东省海岸带和海涂资源综合调查领导小组办公室. 广东省海岸带和海涂资源综合调查报告 [Z]. 北京:海洋出版社. 1987. 271
- [3] Phillips DJ H. Organochlorine and trace metals in green-lipped mussels *Perna viridis* from Hong Kong waters: A test of indicator ability [J]. *Mar Ecol Prog Ser*, 1985, 21:251
- [4] Tanabe S, Tatsukawa R, Phillips DJ H. Mussels as bioindicators of PCB pollution: A case study of uptake and release of PCB isomers and congeners in green-lipped mussels (*Perna viridis*) in Hong Kong waters [J]. *Environ Pollution*, 1987, 47: 41
- [5] Association of Official Analytical Chemists (AOAC) (Ed). Kenneth helrich, official methods of analysis, fifteenth edition [M]. Association of Official Analytical Chemists, Inc. Virginia, USA. 1990. 274