

广西钦州湾近江牡蛎体有机氯农药和多氯联苯的残留水平与分布

吴祥庆, 黎小正, 杨姝丽, 吴明媛

(广西水产研究所, 广西 南宁 530021)

摘要: 对广西钦州湾近江牡蛎(*Crassostrea rivularis*)体有机氯农药(HCHs 和 DDTs)和多氯联苯(PCBs)的残留水平进行监测与分析。结果表明: 近江牡蛎体中 HCHs、DDTs 和 PCBs 的质量比分别为 ND~0.23 $\mu\text{g/kg}$ 、0.01~0.21 $\mu\text{g/kg}$ 和 ND~2.3 $\mu\text{g/kg}$; 检出率分别为 45%、100%和 95%, 3 种污染物含量符合国家《海洋生物质量》第一类标准和无公害水产品质量要求。相对国内其他海区而言, 钦州湾近江牡蛎受 HCHs、DDTs 和 PCBs 污染程度处于低污染水平。

关键词: 近江牡蛎(*Crassostrea rivularis*); 有机氯农药; 多氯联苯; 钦州湾

中图分类号: X503.225; X55

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2010)04-0049-05

有机氯农药(HCHs、DDTs)和多氯联苯(PCBs)是持久性有机污染物(Persistent organic pollutants 简称 POPs)。其亲脂憎水性能在生物脂肪或者器官中产生积累。双壳贝类对 HCHs、DDTs 和 PCBs 等污染物有较强的吸附累积能力, 其浓度按食物链的顺序而逐级富集, 人们食用了受污染的海洋贝类后, 人体健康将受到损害。贝类由于其移动能力差, 生活方式较固定而成为海洋污染监测较理想的生物指示种^[1]。

钦州湾位于广西钦州市沿海, 是我国沿海主要的牡蛎天然采苗场和增养殖区之一, 有“中国大蚝之乡”称号, 面积达 90 km², 湾内自然条件良好, 非常适合牡蛎的繁殖和生长, 年产牡蛎 40 多万 t。近江牡蛎(*Crassostrea rivularis*), 又名大蚝, 是广西四大名贵海产之一, 肉可鲜食, 亦可加工成蚝豉、蚝油。作者于 2008 年 6 月和 9 月, 对钦州湾近江牡蛎体 HCHs、DDTs 和 PCBs 残留情况进行监测, 旨在了解近江牡蛎体 HCHs、DDTs 和 PCBs 残留水平, 对其食用安全性进行评价。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

根据钦州湾海域状况, 设置了 20 个采样站位, 站位设置见图 1。于 2008 年 6 月(夏季)、9 月(秋季)采样两次。样品采集、贮存及运输均按照《海洋监测规范(GB 17378.3-2007)》第 3 部分: 样品的采集、贮存与运输^[2]的有关规定进行。每个站位采集近江牡

蛎样品 4~5 kg, 样品采集后当日送回实验室, 将活体开壳, 剥离所得的贝类软组织和体液一起匀浆制成分析样, 然后放于冷柜中-18℃保存待分析。

1.2 主要试剂和仪器

乙酸乙酯、正己烷、丙酮均为分析纯, 由上海国药集团化学试剂有限公司生产; 有机氯农药(HCHs

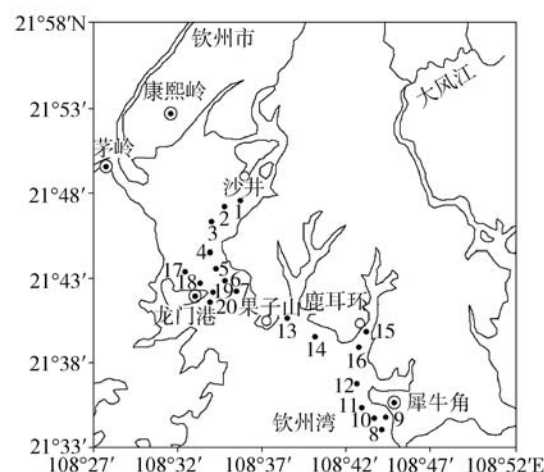


图 1 采样站位

Fig. 1 Sampling stations

收稿日期: 2009-04-29; 修回日期: 2009-08-10

基金项目: 广西自然科学基金项目(桂科自 0728104)

作者简介: 吴祥庆(1977-), 男, 工程师, 主要从事渔业生态环境和水产品检测技术研究工作, 电话: 0771-5314643, E-mail: wuxiangqing19@163.com; 黎小正, 通信作者, E-mail: lixz@tom.com

和 DDTs)和多氯联苯(PCBs)标准品分别由农业部环境保护科研监测所和中国计量科学研究院生产。

GCMS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司),带 EI 源;SK3300LH 超声仪(上海科导仪器公司);BF2000 氮气吹干仪(北京八方世纪公司);B-490 旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司)。

1.3 样品预处理

称取 5.0 g 样品于具塞三角瓶中,加入适量无水硫酸钠混匀,加入 30 mL 正己烷,超声波萃取 15 min,取出上清液;用正己烷 15 mL 重复萃取 1 次,合并 2 次萃取液,过层析柱(层析柱自下而上依次装入少许脱脂棉、无水硫酸钠、活性炭、中性氧化铝),用正己烷淋洗,收集于鸡心瓶,于 50 °C 水浴中旋转蒸发至近干。用少量乙酸乙酯分次洗出,合并至 5 mL 离心管中,50 °C 氮吹至干,用丙酮定容至 1 mL。

1.4 仪器分析的色谱条件和质谱参数

色谱柱为 DB-35MS 毛细管柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm。进样口温度 260 °C,不分流进样,吹扫延迟 1 min。载气为高纯 N₂(99.999%),柱流量 1.0 mL/min。柱箱升温程序:初始温度 100 °C,以 40 °C/min 升至 220 °C,保持 5 min,再以 10 °C/min 升至 280 °C,保持 2 min;进样量 1 μL。

质谱参数:电子轰击(EI),能量为 70 eV,离子源温度为 230 °C,接口温度为 250 °C,选择离子监测(SIM)。

1.5 方法的精密度和准确度

在样品测定过程中,HCHs、DDTs 和 PCBs 加标回收率应在 75%~110%范围内,重复性测定相对标准偏差不得超过 15%。HCHs 检出限为 0.036~0.048 μg/kg,DDTs 检出限为 0.011~0.019 μg/kg,PCBs 检出限为 0.05~0.20 μg/kg。

1.6 样品分析的质量控制

采用空白样品加标回收测定进行质量控制,即在样品净化处理前加入 HCHs、DDTs 和 PCBs 作为内标,在与样品分析流程相同条件下,进行空白样品、加标样品分析等分析过程的质量控制。对标准物质和样品进行平行测定,结果取平行双样测定的均值。样品 HCHs 平行双样测定的相对偏差范围为 1.4%~9.8%;DDTs 平行双样测定的相对偏差范围为 1.9%~9.6%;PCBs 平行双样测定的相对偏差范围为 1.0%~9.8%。样品 HCHs 加标回收率为 79.2%~

90.5%;样品 DDTs 加标回收率为 80.6%~91.3%;样品 PCBs 加标回收率为 80.5%~93.4%。

2 结果与讨论

2.1 近江牡蛎体中 HCHs、DDTs 和 PCBs 残留水平与评价

钦州湾近江牡蛎软组织样品中 HCHs、DDTs 和 PCBs 的含量测定结果见表 1 和表 2。依据测定结果,结合图 1,从海域分布看,牡蛎中的 HCHs、DDTs 和 PCBs 含量在钦州湾海域呈无规律分布状态;从时间上看,同一采样站点在夏季(6 月)和秋季(9 月)采样,HCHs、DDTs 和 PCBs 的含量并不随时间季节的变化而呈现规律性的变化趋势。这与陈伟琪等^[3]报道的厦门岛东部海域僧帽牡蛎体中 PCBs 含量存在季节性变化趋势的结果并不一致,作者认为,这与两次采样时间相隔较短和近江牡蛎体中 HCHs、DDTs 和 PCBs 浓度较低有关。

在钦州湾海域,近江牡蛎体中 HCHs、DDTs 和 PCBs 的质量比分别为 ND~0.23 μg/kg、0.01~0.21 μg/kg 和 ND~2.3 μg/kg,平均质量比分别为 0.05 μg/kg、0.12 μg/kg 和 1.2 μg/kg,就相对高低而言,PCBs 明显高于 HCHs 和 DDTs。在 20 个站位样品中,9 个站位样品检出 HCHs,全部站点样品均检出 DDTs,19 个站位样品检出 PCBs。与浙江口沿岸、深圳湾、湛江港、厦门海域、珠江口和粤西岸段几个海区牡蛎体的含量进行对比(表 3 和表 4),可以看出,钦州湾近江牡蛎体中 HCHs、DDTs 和 PCBs 的含量水平,除 HCHs 含量略高于湛江港外,均低于其他海区,处于较低污染水平。

根据《海洋生物质量(GB 18421-2001)》^[4]第一类标准,牡蛎中 HCHs 和 DDTs 含量的标准值分别为 ≤0.02 mg/kg 和 ≤0.01 mg/kg,依据《农产品安全质量无公害水产品安全要求(GB 18406.4-2001)》^[5]标准,PCBs 含量的标准值为 ≤0.2 mg/kg,钦州湾近江牡蛎体 HCHs、DDTs 和 PCBs 含量远小于标准上限值。符合养殖区环境质量标准,亦符合无公害水产品质量要求。

2.2 近江牡蛎体中 HCHs、DDTs 和 PCBs 的组分分布

本次测定了近江牡蛎体中 HCHs 和 DDTs 的 4 种异构体和含 3~7 个氯原子的 7 种 PCBs 异构体。表 1 的测定结果表明,在 40 份样品中,HCHs 的 4 种异

表 1 钦州湾近江牡蛎体中 HCHs 和 DDTs 含量

Tab. 1 Concentrations of PCBs and HCHs in crassostrea rivularis samples of Qinzhou Bay

站位	W/(μg/kg, 湿质量)									
	α-666	β-666	γ-666	δ-666	总和	p,p'-DDE (4,4'-DDE)	o,p'-DDT (2,4'-DDT)	p,p'-DDD (4,4'-DDD)	p,p'-DDT (4,4'-DDT)	总和
	范围	范围	范围	范围	平均值	范围	范围	范围	范围	平均值
1	ND	ND~0.092	ND	ND	0.048	0.12~0.19	ND	ND~0.021	ND	0.17
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.11	ND	ND	ND	0.06
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.11	ND	ND	ND~0.039	0.08
4	0.091~0.14	0.091~0.14	ND	ND	0.23	0.12~0.13	ND	ND	ND	0.13
5	ND	ND	ND	ND	ND	0.12~0.26	ND	ND~0.034	ND	0.21
6	ND	ND	ND~0.096	ND	0.048	ND	ND	ND	ND~0.019	0.01
7	ND	ND~0.14	ND	ND	0.07	ND~0.26	ND	ND~0.019	ND	0.14
8	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.29	ND	ND	ND~0.018	0.16
9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.021~0.029	0.03
10	ND	ND	ND	ND	ND	0.11~0.16	ND~0.055	ND	ND~0.018	0.17
11	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.31	ND	ND~0.026	ND	0.17
12	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.16	ND	ND~0.029	ND~0.025	0.11
13	ND	0.11~0.15	ND	ND	0.13	ND~0.11	ND	ND~0.021	ND	0.07
14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.025	ND	ND	0.02
15	ND~0.16	ND~0.096	ND~0.21	ND	0.23	ND~0.15	0.025~0.042	0.016~0.019	ND~0.023	0.14
16	ND~0.13	ND	ND	ND	0.04	0.12~0.27	ND~0.021	ND	ND	0.21
17	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.12	ND	ND	ND	0.06
18	ND	ND	ND~0.19	ND	0.10	ND~0.11	ND	ND	ND	0.06
19	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.21	ND~0.051	ND	ND~0.018	0.10
20	ND	0.051~0.19	ND	ND	0.12	0.19	ND	ND	ND~0.019	0.20
检出限	0.036	0.039	0.042	0.048		0.019	0.015	0.011	0.016	

注: ND 为未检出

表 2 钦州湾近江牡蛎体中 PCBs 含量

Tab. 2 Concentrations of PCBs in crassostrea rivularis samples of Qinzhou Bay

站位	W/(μg/kg, 湿质量)							
	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180	总和
	范围	范围	范围	范围	范围	范围	范围	平均值
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	0.32~0.61	ND	0.47
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND~1.2	ND~0.66	0.93
4	ND	ND	ND	0.92	ND	ND	ND~1.2	1.5
5	ND	ND	ND	ND	1.6~2.1	ND	ND	1.9
6	ND	ND	ND	ND~0.92	ND~0.11	ND~0.98	ND~0.33	1.7
7	ND	ND	ND	ND~1.6	ND~0.62	ND	ND~0.53	1.4
8	ND	ND	ND~0.32	ND	ND~1.4	0.31~1.1	ND	1.6
9	ND	ND	ND~0.35	ND~1.2	ND	0.32~33	ND	1.1
10	ND	ND	ND	ND~1.1	0.61~0.93	0.33~56	ND	1.8
11	ND	ND	ND	ND~1.2	ND	ND	ND~0.99	1.1
12	ND	ND	ND	ND	ND~1.6	ND~33	ND~1.2	1.6
13	ND	ND	ND	ND~0.69	ND~0.44	ND	ND	0.57
14	ND	ND	ND	ND	ND~0.41	ND	ND~1.1	0.8
15	ND	ND	ND	ND	ND	0.33~0.55	ND~0.91	0.88
16	ND	ND	ND	0.71~1.1	ND	ND~1.2	ND	1.5
17	ND	ND	ND	0.71~1.3	0.91~0.93	ND	ND~0.33	2.1
18	ND	ND	ND	ND~0.92	ND~0.34	ND~0.31	ND	0.8
19	ND	ND	ND	ND~1.6	ND	ND~1.2	ND	1.4
20	ND	ND	ND	ND	0.72~1.2	ND~3.2	ND	1.1
检出限	0.05	0.08	0.09	0.07	0.11	0.13	0.20	

注: ND 为未检出

表 3 不同海区的牡蛎体中 HCHs 和 DDTs 含量的对比 (μg/kg, 湿质量)

Tab. 3 Comparison of HCHs and DDTs Concentrations (μg/kg) in oyster samples collected from different sea areas

海区	HCHs		DDTs
	年份	平均值	平均值
浙江沿岸 ^[6]	2003	2.2	55.8
深圳湾 ^[7]	2005	0.65	6.90
湛江港 ^[7]	2005	0.04	0.38
钦州湾(本研究)	2008	0.05	0.12

表 4 不同海区的牡蛎体中 PCBs 含量的对比 (μg/kg, 湿质量)

Tab. 4 Comparison of PCBs concentrations (μg/kg) in oyster samples collected from different sea areas

海区	PCBs	
	年份	平均值
厦门海域 ^[8]	2005	20.6
珠江口 ^[9]	2003	1.6
粤西岸段 ^[9]	2003	3.6
钦州湾(本研究)	2008	1.2

表 5 钦州湾近江牡蛎体中 PCBs 异构体检出率比较

Tab. 5 Comparison of detection rates of PCBs Isomers in crassostrea rivularis samples of Qinzhou Bay

	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	CB138	PCB153	PCB180
氯原子数(个)	3	4	5	5	6	6	7
站位数(个)	0	0	2	11	11	12	9
检出率(%)	0	0	10	55	55	60	45

机氯农药(HCHs 和 DDTs)和多氯联苯(PCBs)的污染,但其含量均远低于《海洋生物质量》GB 18421-2001 第一类和《农产品安全质量 无公害水产品安全要求》(GB 18406.4-2001)标准上限值。

(2) 相对 HCHs 和 DDTs 而言,钦州湾近江牡蛎受 PCBs 的污染程度较高,而受 HCHs 污染较小,污染程度顺序依次为 PCBs>DDTs>HCHs。

(3) 从总体上看,相对国内其他海区而言,钦州湾近江牡蛎受有机氯农药(HCHs 和 DDTs)和多氯联苯(PCBs)污染程度属低污染水平。

参考文献:

- [1] 刘仁沿, 吴世培, 王斌. 长江口以北沿海主要经济贝类中有机氯农药和多氯联苯的分布及评价[J]. 海洋环境科学, 1996, 15(2): 29-35.
- [2] GB 17378.3-2007, 样品采集、贮存与运输方法[S].
- [3] 陈伟琪, 张珞平, 王新红, 等. 厦门岛东部和闽江口沿岸经济贝类中持久性有机氯农药和多氯联苯的残

留水平[J]. 台湾海峡, 2001, 20(3): 329-334.

构体, 其中 δ-666 未检出, 而 α-666、β-666 和 γ-666 有少数样品检出; DDTs 4 种异构体均有检出, 其中 p,p'-DDE 检出率达到 80%, 其他组分检出率范围在 25%~45%。

依据表 5 结果, 三氯联苯(PCB28)和四氯联苯(PCB52)均未检出, 五氯联苯(PCB101)只有 2 个站位的样品中检出, 其他 4 种异构体检出率较高。PCBs 是亲脂憎水性物质, 易在脂肪组织和器官中蓄积, 其生物降解能力随其氯原子数的增加而降低, 因此含氯原子数多的相对容易累积于生物体中^[10], 从各站位样品检出率结果来看, 基本符合这一规律。但对含同一氯原子的 PCB, 其检出率也并不相同, 如 PCB101 和 PCB118 同属于含 5 个氯原子的 PCB, 检出率分别为 10%和 55%。因此, 作者认为, 多氯联苯在海洋生物体中积累效应, 不仅随其氯原子数的增加而提高, 而且因其分子结构不同而存在差异。

3 结 论

(1) 钦州湾近江牡蛎已在不同程度上受到了有

- [4] GB 18421-2001, 海洋生物质量[S].
- [5] GB 18406.4-2001, 农产品安全质量: 无公害水产品安全要求[S].
- [6] Loganathan B G, Kannan K. Global Organochlorine Contamination Trends: an Overview[J]. *Ambio*, 1994, 23(3): 187-199.
- [7] 王益鸣, 王晓华, 胡颖琰, 等. 浙江沿岸海产品中有有机氯农药的残留水平[J]. 东海海洋, 2005, 23(1): 54-64.
- [8] 甘居利, 贾晓平, 林钦, 等. 2003~2005 年和 1991~1993 年广东沿海牡蛎体六六六和滴滴涕残留比较[J]. 中国水产科学, 2008, 29(2): 652-658.
- [9] 钟硕良, 蔡玉婷, 董黎明, 等. 海水养殖贝类体中 THP 和 PCBs 的分布和积累研究[J]. 海洋水产研究, 2008, 29(2): 82-88.
- [10] 甘居利, 林钦, 蔡文贵, 等. 广东沿海近江牡蛎氯代烃和石油烃含量分布与变化趋势[J]. 热带海洋学报, 2006, 25(1): 47-50.

(下转第 88 页)