

监测分析

闽江口鱼贝类体内有机化合物的残留水平

孙思恩 刘秀芬 祝心如 焦玉英

(中国科学院生态环境研究中心)

摘要 本文报道了“福州马尾经济技术开发区的生态环境问题及对策研究”的子课题研究结果。应用 GC 和 GC-MS 分析了闽江口采的鱼、贝类样品中 DDT, BHC 及石油的残留量。马尾采的鳗鱼中, Σ DDT 和 Σ BHC 残留量比较高, 分别为 146.5 和 39.8 ppb。此外, 在鱼样品中还鉴定出一些其它有机污染物。闽江污染造成对鱼和滩涂养殖贝类的轻微影响。

关键词 闽江; 鱼贝类; DDT; BHC; 残留分析。

为增加农作物及经济作物产量, 防治病虫害, 曾大量使用 DDT, 666 等有机氯农药。这类农药由于难降解和脂溶性, 能长时间存在于环境中并在生物体内积累。1985 年福州市区内河入江口监测结果为: DDT, 0.21 $\mu\text{g/L}$, 666 为 0.57 $\mu\text{g/L}$; 水生生物蚬子中, DDT, 0.120 mg/kg , 666 为 0.148 mg/kg *。这些结果表明, 闽江福州段已受 DDT, 666 污染。

马尾作为经济特区正在迅速开发, 为了对经济技术开发区环境现状进行评价、规划并提出对策, 有必要研究有机污染物在鱼贝类中的残留水平。

一、实验步骤

(一) 采样点

样点是根据闽江污染特征以及滩涂养殖业的实际情况确定的, 样品也是闽江口及滩涂有代表性的鱼贝类。研究的江段及采样点见图 1。

(二) 实验方法

1. 所用有机溶剂

正己烷, 乙苯, 均经重蒸, 并经 GC 检验无杂峰为准。其他化学试剂, 如高氯酸, 硫酸, 冰醋酸, 柠檬酸钠, 磷酸氢二钠, 硅酸,

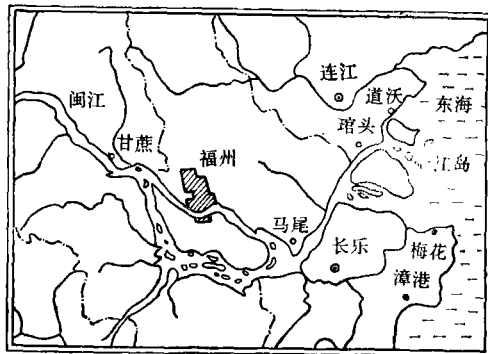


图 1 闽江福州段采样点

1. 甘蔗, 位于福州上游, 鱼样为鳗鱼, 鲤鱼;
2. 马尾, 位于福州下游, 鱼样为鳗鱼, 鲤鱼; 蟹类;
3. 连江道沃, 位于闽江入海口, 为鳗鱼, 鲤鱼;
4. 道沃滩涂, 为文蛤, 花蛤和蛏子;
5. 壶江岛, 位于闽江入海口, 为文蛤, 花蛤和蛏子;
6. 梅花, 位于长乐县滩涂, 为文蛤, 花蛤和蛏子;
7. 樟港近海处, 采驰名中外的名贵贝类西施舌。

Al_2O_3 (800 $^{\circ}\text{C}$ 烘 4 小时, 加 5% 水减活), 以及无水 Na_2SO_4 等均为分析级试剂。

2. 样品预处理

采集活的鱼, 贝类, 在分析之前杀死, 留下净肉, 经多次漂洗, 脱去过量水份, 用生物样品捣碎机捣成浆糊状。只有西施舌是经过冰冻 (-8° 至 -10°C) 后采鲜肉分析的。

* 福州市环境保护办公室, 福州市环境质量评价报告书, 1985 年。

3. 残留分析

要求方法有较好的回收率和足够的灵敏度,为此,我们比较了三种样品处理方法。

(1) 索氏提取法 将样品与无水硫酸钠均匀混合,定量转移至滤纸筒内,加正己烷抽提 8 小时,硫酸净化,2% 硫酸钠水溶液洗,干燥, KD 浓缩器浓缩;

(2) 消化法^[1] 60% 的高氯酸(用浓盐酸调制)和冰醋酸(1:1)在 90℃ 水浴中消化三小时,直至呈棕色液体,待冷却后以蒸馏水(苯洗)稀释,转移到分液漏斗中,之后以正己烷 10 ml × 2 提取,经浓硫酸多次净化,用 2% 硫酸钠水溶液洗两次,再经无水硫酸钠干燥,最后进行浓缩。

(3) 过柱法^[2] 将样品与柠檬酸钠,磷酸氢二钠和无水硫酸钠一起研磨,然后装入下端填有处理过的 Al₂O₃ 和硅酸的玻璃柱,用 40 ml 正己烷淋洗,收集液经 KD 浓缩器浓缩,供分析用。

4. 色谱和色质联用分析

GC 分析有机氯农药,在国产 501 仪器上进行,配有 Ni⁶³ ECD 鉴定器。分离柱为 2 mm i. d., 3 m 长的玻璃柱,填料为 OV-210 + QF-1。其它有机污染物的定性鉴定,用日立 663-50 型色谱仪,配有 FID 鉴定器,装 DB-1 型交链石英毛细管柱。应用 JMS-D300S 色质联用机及 JMA-2000 数据系统,对其它主要有机污染物做了定性分析。

比较三种样品处理方法,对 DDT, 666 及 C₁₆, C₁₉ 烃类的回收率均在 70—75%。以下给出的分析结果,主要是消化法数据,并且是两次平行分析的平均值。

二、结果与讨论

(一) 水质分析结果

表 1 中列出闽江福州段竹岐,罗星塔,琯头三个采样点水质监测结果。

表 1 结果表明,在检测限内,DDT 未测出,666 未超标。自有机氯农药停止使用以

表 1 闽江福州段水质监测结果(1987 年)

样点 (断面)	项 目	石油类 (mg/L)	DDT (mg/L)	666 (mg/L)
竹岐	平均值	0.26	0.00	0.23
	超标率	30.43	—	—
罗星塔	平均值	0.41	0.00	0.17
	超标率	41.67	—	—
琯头	平均值	0.40	0.00	0.18
	超标率	38.89	—	—

来,这类化合物在闽江含量显著低于地表水标准,从超标率看,石油污染是比较严重的,它主要来自排污和航运。这类化合物在水体中主要以乳化油,油膜及悬浮物中的吸附油形式存在,对水生生物有一定毒害作用,是对闽江水质的严重威胁。

(二) 农药残留分析

1. 鱼类分析结果

鲤鱼,鳊鱼,黄颡鱼体内 DDT 残留量列入表 2。结果表明,鲤鱼和鳊鱼中均检出 α -, β -, γ -和 δ -666,其中以 β -666 含量最高,除甘蔗采样点的鲤鱼样品中 β -666 含量较低外,其它点的鲤鱼和鳊鱼体内 β -666 含量比其它的 α -666、 δ -666 和 γ -666 高许多倍。值得注意的是,鳊鱼体内 Σ 666 的残留量明显高于鲤鱼,尤以连江鳊鱼体内 Σ 666 含量最高,平均值达 300 ppb。

666 四种异构体在生物体内的残留比例与原料中的比例不同,这是由于四种异构体具有不同的生化分解过程。 α -666 蒸气压大,比其它三种异构体易分解,最不易分解的是 β -666,通过食物链过程 β -666 更多地残留在鱼体中。

在全部鱼样中都分析出 pp'-DDT 和它的主要降解产物 pp'-DDE 和 pp'-DDD。并且 pp'-DDD 含量均高于 pp'-DDE。如马尾鲤鱼中,pp'-DDD 含量为 14.0 ppb,而 pp'-DDE 则为 5.5 ppb,高近 3 倍。对于同一采样点的鳊鱼中,pp'-DDD 为 83.8 ppb,而 pp'-DDE 则为 24.6 ppb,即高出 3 倍多。在全部鲤鱼样品中均未检出 op'-DDT,

表 2 闽江鱼体内有机氯农药残留量(采样时间: 1987.10)

鱼类名称	采样点	666(BHC) (ppb)					DDT (ppb)				
		α	β	γ	δ	Σ BHC	pp'-DDE	op'-DDT	pp'-DDD	pp'-DDT	Σ DDT
鲤鱼	甘蔗	1.2	0.2	0.2	0.5	2.0	6.4	—*	9.1	—	16.7
	马尾	4.4	6.5	0.5	0.9	12.3	5.5	—	14.0	2.6	22.0
	连江	3.5	12.0	1.0	2.8	19.4	26.1	—	46.0	14.7	86.8
鳗鱼	甘蔗	5.7	20.4	2.0	3.4	31.5	58.4	3.4	132.0	148.5	342.3
	马尾	5.3	30.0	2.8	3.7	39.8	24.6	1.2	83.8	36.5	146.5
	连江	32.2	109.3	48.2	119.3	300.0	155.4	—	530.0	80.2	765.6
黄颡鱼	马尾	11.0	—	2.4	—	26.5	72.1	11.1	117.4	74.4	273.9

表 3 闽江口滩涂养殖贝类中有机氯农药的残留量(采样时间: 1987.10)

贝类名称	采样点	年龄(d)	666(BHC) (ppb)					DDT (ppb)				
			α	β	γ	δ	Σ BHC	pp'-DDE	op'-DDT	pp'-DDD	pp'-DDT	Σ DDT
文蛤	道沃	1	2.4	—	2.3	6.0	11.5	3.2	—	8.0	1.3	12.5
	壶江岛	1	2.6	—	1.9	6.4	11.0	3.2	—	10.7	—	16.4
	梅花	1	1.9	0.1	0.7	2.3	5.0	1.7	—	6.3	2.9	10.8
蛏子	道沃	1	1.9	—	1.7	3.0	6.5	11.4	2.4	28.2	11.0	51.8
	壶江岛	1	4.3	—	1.2	2.9	8.4	11.5	4.5	41.6	20.7	78.2
	梅花	1	1.4	—	0.4	0.8	2.6	6.9	4.5	29.4	19.4	60.1
花蛤	道沃	1	1.2	0.3	0.5	0.6	2.6	1.8	—	4.4	—	5.8
西施舌	樟港	2	1.1	2.9	0.3	0.3	4.5	1.8	—	3.8	—	6.9

* 未检出

即使在甘蔗, 马尾的鳗鱼中 op'-DDT 的残留量也很低, 分别为 3.4 和 1.2 ppb。这些结果表明, 母体化合物 pp'-DDT 绝大部分被降解为更加稳定的 DDE 和 DDD。值得注意的是 Σ DDT (= pp'-DDT + pp'-DDE + pp'-DDD + op'-DDT) 在鳗鱼中的残留量, 要比鲤鱼中高的多。如甘蔗, 马尾, 连江三点鳗鱼中 Σ DDT 残留量, 比同一点的鲤鱼中 Σ DDT 残留量分别高 20.5, 6.7 和 8.8 倍。 Σ 666 和 Σ DDT 在鳗鱼中有如此高的残留量, 这可能与这种鱼的食性和体内高脂肪含量有关。

表 2 结果还表明, 闽江上游甘蔗采集的鱼样中, Σ DDT 和 Σ 666 残留量均比下游连江鱼样低的多, 表明闽江下游水质较上游污染严重。

2. 贝类分析结果

表 3 列出滩涂贝类中有机氯农药的残留结果。比较表 2 和表 3 可见 Σ 666 和 Σ DDT 在贝类中的残留量比鱼类中要低的多。在所研究的贝类中, 均分析出 α 、 γ 和 δ 体 666。有趣的是与鱼类情况相反, 这些样品中 β -666 含量很低, 甚至没有检出。

然而 Σ DDT 的残留情况在不同种贝类中显得不同, 除蛏子外, 其它样品中 op'-DDT 未检出, 而 pp'-DDT, pp'-DDE, pp'-DDD 几乎全检出。 Σ DDT 的残留水平, 对不同点的文蛤在 10—20 ppb 范围, 而对蛏子, 残留水平在 50—80 ppb 范围, 即高出 4 倍左右。西施舌含量最低, 约 7 ppb。因为西施舌生长地距闽江较远 (30 km), 受闽江淡水影响小。

而鲤鱼中只鉴定出 9 种。在同样的生活环境中, 鳊鱼受污染的程度要比其它鱼严重。这与 DDT 和 666 在鳊鱼中残留量高的结果相似。除烃类系列外, 还分析出苯并^[2,3]吡喃, 二甲基苯并吡喃等来自燃油和燃煤污染, 其它有机物来自化工污染, 说明工业“三废”排放对闽江鱼类已经造成不同程度的污染。从表 1 可见, 尽管闽江中 DDT 未检出, 666 含量也很低; 但是在竹岐, 罗星塔, 琯头三断面所采水样中, 石油超标率分别达 30.43, 41.67 和 38.59, 而且随着马尾特区开发, 码头扩建, 航运猛增, 油的污染还会严重, 这对水生生态系统的影响不容忽视。

三、结 论

1. 闽江福州段至入海口石油污染较重, 三个采样点超标率都在 30 以上。DDT 未检出, 666 含量很低, 0.2 $\mu\text{g/L}$ 左右, 说明

有机氯农药停用后, 它在水体中的残留已不构成威胁。

2. 研究表明, 闽江鱼及闽江口附近滩涂贝类受 DDT, 666 的轻度污染, 但与国家颁布的卫生标准 (Σ 666 和 Σ DDT 允许含量分别为 2000 $\mu\text{g/kg}$ 和 1000 $\mu\text{g/kg}$) 相比较, 则均未超过食用标准。

3. 鳊鱼受污染比其它种鱼严重, 由于它们的生活习性和体内较高脂肪含量。

4. 贝类中污染物残留量很低, 说明闽江目前水质状况不会对闽江口外的滩涂养殖业带来严重危害。

参 考 文 献

- [1] 丘昌强等, 环境生物学, 文集第二集, 12(1980).
- [2] NAZIR AHMAD, et. al., J. AOAC, 69(4), 581 (1986)

(收稿日期: 1990 年 11 月 12 日)

流动注射化学发光法测定土壤中的微量铬*

高 向 阳 潘 清 梅** 何 方** 呼 世 斌

(河南农业大学)

(西北农业大学)

摘要 在聚四氟乙烯压力釜中用混酸恒温溶样, 防止了样品的污染和挥发损失。用 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN) 有效地消除了 Co^{2+} 的干扰, 提高了分析的选择性。该法数秒钟即可测定一次试液, 适用于批量样品的测定。检出限为 $6.2 \times 10^{-13} \text{g/ml}$, 多次加标回收率在 94.3~105.7% 之间, $\text{RSD} < 3\%$, 分析结果令人满意。

关键词 压力溶样; 微量铬; 流动注射化学发光分析。

土壤中的微量铬可提高植物体内过氧化酶和多酚氧化酶活性, 增加叶绿素和葡萄糖含量, 使产量较大幅度地提高。但含量大于 $\mu\text{g/g}$ 时会毒害某些植物的根, 阻碍其对钙、镁、磷、铁等元素的吸收, 造成减产甚至死亡^[1]。近年来, 随着化肥施用量和工业排放“三废”量的增加, 土壤受铬污染的可能性增大。所以, 用灵敏准确、经济实用的分析方法监测土壤含铬量及其变化具有重要意义。

化学发光法测铬具有灵敏度高、选择性好、线性范围宽、成本低廉等特点, 已用来测定水体^[2]、生物样品^[3]、钢铁和矿石^[4]中的微量铬, 但用流动注射法快速测定土壤中的微量铬尚未见报道。本文将压力溶样技术和流动注射化学发光分析技术相结合, 研究了土

* 河南省教委资助项目。

** 河南农业大学环保专业一九九〇届毕业生。

Retrieval of Plasticizer from Activated Carbon Mud by Solvent Extraction. Li Jian-xiu, Jiang Tai-xi, Jin Cheng-zhe (Chemical Engineering Department Jilin Institute of Chemical Technology, Changchun): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 46—49

A method of retrieving plasticizer from activated carbon mud by solvent extraction has been developed. The extracted rate of plasticizer exceeds 50% of the activated carbon mud, the solvent recovery reaches 90% and the quality of reclaimed plasticizer products is suitable to the standards concerned.

Key Words: retrieval, plasticizer, activated carbon mud.

Residue Levels of Organic Compounds in Fishes and Shellfishes in the Minjiang Estuary. Sun Si-en, Liu Xiu-fen, Zhu Xin-ru, Jiao Yu-ying (Research Center for Eco-Environmental Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 50—54

This paper presents the research results of a sub-project of "The environmental programming for Fuzhou-Mawei economic development zone". The residue analysis of DDT, BHC and petroleum in the fishes and shellfishes collected from the Minjiang estuary has been undertaken with GC and GC-MS. The higher levels of the residues of Σ DDT and Σ BHC were found to be 146.5 ppb and 39.8 ppb in *Anguilla Japonica* respectively. Moreover, a lot of other organic pollutants have also been identified. The pollutants in the Minjiang River has caused a light influence on the fishes and shellfishes cultured on the seabeach.

Key Words: residue, DDT, BHC, fish and shellfish, Minjiang River.

Determination of Trace Chromium in Soil with Flowing Injection Chemiluminescence Analysis. Gao Xiang-yang et al. (Henan Agricultural University, Zhengzhou); Hu Shi-bin (Northeast Agricultural University, Yangling Town, Shanxi Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 54—58

The paper presents flowing injection chemiluminescence analysis of trace chromium in soil. The method is rapid, sensitive and accurate after the samples are dissolved with mixed acid in a closed teflon vessel under pressure. Most of common ions do not interfere with the determination of chromium, and interference from cobalt may be eliminated by addition of PAN masking agent in solution of pH 4. The detection limit of trivalent chromium is 6.2×10^{-15} g/ml. The relative standard deviation is less than 3% ($n=3$ or 4). The recovery rate is 94.3—105.7%.

Key Words: trace chromium in soil, determination, flowing injection chemiluminescence analysis.

Transition Coefficients of Two Digital Dust-Indicators for Determining Mass-Concentration of Inhalable Dust. Ren Xiao-hua, Wu Chang-cun (Environmental Protection Division, General Research Institute of Non-Ferrous Metals, Beijing); Zhong Xing-ji (Yunnan Tin Corporation, Kunming): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 59—61.

The article introduces that two digital dust-indicators are used in the Labour Protection Institute of Yunnan Tin Corporation, one is Japan-made P-5L2 Typed dust-indicator, the other Germany-made TM- μ P Typed. How to use the instruments? According to China National Standard GB 5748, the relationship between the readings on the digital indicators and the mass concentrations of different inhalable dust should be interrelated. In this paper the transition coefficients are evaluated.

Key Words: optical dust indicator, inhalable dust, mass concentration, transition coefficient.

An Overview concerning Replacement and Treatment of Chlorofluorocarbons (CFCs). Hong Zi-ping (Hanzhou University, Zhejiang Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 62—66

The presence of a number of CFCs in the atmosphere has caused considerable concern in the recent years in view of their contribution to both the greenhouse effect and to ozone layer depletion. This article introduces the present situation of industrial application of CFCs. Some aspects of the problems, such as development of CFC alternatives, rational use and emission control, reclamation and recycle, decomposition and destruction are discussed for confronting the decrease of CFCs production and consumption. Finally the article reviews recent advances in scientific research concerned, and some proposals for solving the problems in China are offered.

Key Words: chlorofluorocarbons (CFCs), alternatives, treatment.

Anaerobic Biological Treatment of Organic Wastewater Containing Sulfate Zuo Jian-e, Hu Ji-cui (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(3), 1991, pp. 67—71

This article reviews the effects of high-concentrated sulfate in wastewater on the processes of anaerobic biological treatment, emphasizing the mechanism of competition between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in substrates and the inhibition of sulfides on containing wastewater and the removal of sulfides from containing wastewater and the removal of sulfides from anaerobic effluents are also discussed.