

研究报告

中国西藏和西德巴伐利亚州鱼体内 有机氯化化合物的残留量

孙 维 相

(中国科学院环境化学研究所)

西藏位于喜马拉雅山北侧,为海拔 3000—5000 米以上的高原。该地区的环境污染状况长期以来为国内外环境科学工作者所关注。中国科学院湖北水生生物研究所于 1974—1976 年在西藏考察期间,采集了一批鱼样。1980 年西德辐射与环境中心生态化学研究所 Korte 教授来华讲学时索取六条鱼样带回西德。笔者当时在该所工作,受 Korte 教授委托,将这几条鱼样和巴伐利亚采集的鱼样作对照,对鱼体内 13 种有机氯化物残留量进行分析测定。

鱼样分属于食草和食底栖动物两类,采集于西藏五个不同地区(见图1),巴伐利亚州鱼样采自该州南部的慕尼黑附近,其种类和鱼龄与西藏的相似,但因环境条件不同,其

体重相差几倍至几十倍(见表 1).

实验部分

西藏鱼样保存在 4% 福尔马林溶液中，巴伐利亚州鱼样保存在 -10℃ 的冰箱内。将分析的鱼体在液氮冷冻条件下粉碎成直径为 2 毫米的细末。取细末 3—5 克，用 30 克海砂和 60 克无水硫酸钠进行研磨，混合均匀后，装入长 60 厘米、内径 2.5 厘米的玻璃柱内。然后以正己烷和丙酮(2:1)混合溶剂，在室温下萃取淋洗 18—20 小时，收集萃取液 300 毫升。将萃取液分成两等份，一份用旋转蒸发器蒸发至干，以供测定鱼体内的脂肪含量。另一份则加入内标物正己烷溶液(含有 0.025 毫微克/微升五氯苯和 0.05 毫微克/微升+氯联苯) 400 微升，然后用 K-D 浓缩器(60—80℃ 水浴，常压)浓缩至 1—2 毫升。接着将浓缩液在凝胶渗透色谱柱上(长 40 厘米、内径 1.4 厘米的玻璃柱，内装 200—400 目球形 SX-8)进行净化，以苯作淋洗液，流速为 1.6 毫升/分。收集 18—48 毫升之间的馏份 30 毫升，加入 1 毫升异辛烷，并在 K-D 浓缩器上浓缩至 1 毫升(60℃ 水浴，水泵抽真空到 -500 毫巴)。浓缩液用高压液相色谱柱(长 25 厘米、内径 0.8 厘米的不锈钢柱，柱内填充 Lichrosorb SI-60，颗粒度 5 微米)再用含有 0.2% 异丙醇的正己烷为淋洗液，流

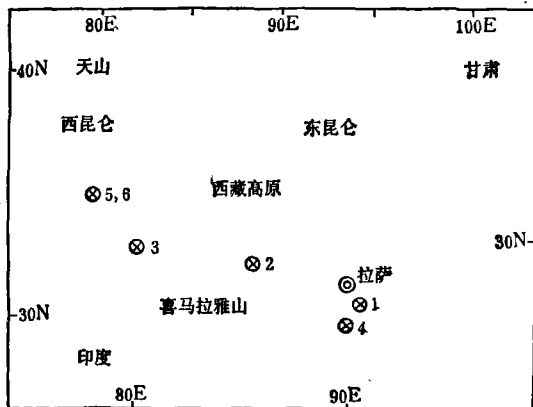


图 1 西藏的鱼样采集位置

表 1 鱼样采集地点、时间、鱼重及脂肪含量

样 品 号	鱼样名称	采集地点	采集日期	鱼重量(湿重) (g)	脂肪含量(%)
1	裸裂尻鱼 <i>Schizopygopsis younghusbandi</i> Regan	北纬 29°36', 东经 91°06' 海拔 3700 米 西藏拉萨附近拉萨河	1974年 7 月	60	5.7
2	裸裂尻鱼 <i>Schizopygopsis younghusbandi</i> Regan	北纬 31°48', 东经 85°54' 海拔 4834 米 西藏阿速尔	1976年 5 月	34	5.1
3	裸裂尻鱼 <i>Schizopygopsis stoliczkaei</i> Steindachner	北纬 32°18', 东经 80°24' 海拔 4539 米 西藏朝喀	1976年 8 月	28	5.0
4	高原裸鲤 <i>Gymnocypris waddelli</i> Regan	北纬 28°54', 东经 90°24' 海拔 4400 米 西藏南喀兹	1975年 9 月	32	5.4
5	小眼条鳅 <i>Nemacheilus microps</i> Steindachner	北纬 34°18', 东经 78°54' 海拔 5000 米 西藏喀喇昆仑	1976年 10 月	3	4.9
6	小眼条鳅 <i>Nemacheilus microps</i> Steindachner	北纬 34°18', 东经 78°54' 海拔 5000 米 西藏喀喇昆仑	1976年 10 月	3.1	5.4
7	鲤 鱼 <i>Cyprinus</i>	西德巴伐利亚州南部 慕尼黑南郊	1981年 9 月	800	7.0
8	鳊 鱼 <i>Salvelinus</i>	西德巴伐利亚州南部 慕尼黑南郊	1981年 9 月	170	7.4
9	鲟 鱼 <i>Phoxinus</i>	西德巴伐利亚州南部 慕尼黑阿姆湖	1981年 8 月	796	14.8

速为 2 毫升/分。收集 8—68 毫升之间的馏份,并在 K-D 浓缩器上 (80℃ 水浴,常压) 浓缩到 1 毫升。取浓缩液 2 微升进行色谱测定。

色谱仪为 Siemens Model L-402,内装长 25 米、内径 0.3 毫米的石英毛细管,固定液 OV-101, Ni^{63} 电子捕获鉴定器。柱程序升温 160—260℃,升温速度 5℃/分,汽化室温度 280℃,检测室温度 280℃。载气 He , 2 毫升/分。检测室补偿气 N_2 , 60 毫升/分。按照上述色谱条件可以将五氯苯、 α -666、 β -666、 γ -666, 六氯苯、七氯、七氯环氧、艾氏

剂、狄氏剂、 p, p' -DDT, o, p' -DDT、 p, p' -DDD、 p, p' -DDE, PCB-clophen A₆₀、十氯联苯等十五种有机氯化物有效地分离。以内标法和色谱峰高定量。检测极限: 多氯联苯 (PCB-clophen A₆₀) 为 4ppb, 其他有机氯化物为 1ppb。

结 果 与 讨 论

有机氯化物在鱼体内的残留量列于表 2。从表中看出,西藏鱼体内的总有机氯残留量为 105—257 毫微克/克。其中六六六占绝大部分,约 71—92%。DDT 次之,其他有机

表 2 鱼体内有机氯残留量($\mu\text{g/g}$ ·湿重)

样品号 有机氯	西藏鱼 (1)	西藏鱼 (2)	西藏鱼 (3)	西藏鱼 (4)	西藏鱼 (5)	西藏鱼 (6)	巴伐利亚鱼 (7)	巴伐利亚鱼 (8)	巴伐利亚鱼 (9)
六氯苯	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	3	2.3	4.8
α -六六六	137	77	57	72	143	157	3	3	13
γ -六六六	22	22	14	17	28	36	4	3	14.5
β -六六六	24	10	11	13	18	15	1	未检出	未检出
七氯	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	2
七氯环氧	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	2
艾氏剂	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	3
狄氏剂	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	1.6	2.5	2.6
p,p' -DDE	48	16	16	20	7	6	20	29	11
p,p' -DDD	14	10	2	4	3	1.3	未检出	未检出	未检出
o,p' -DDT	5	3.5	3	1.5	4	3	未检出	未检出	未检出
p,p' -DDT	7	5	2	4	9	8	未检出	未检出	未检出
多氯联苯 A_{50}	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	263	331	115
总有机氯	257	143	105	132	212	226	296	371	168
总六六六%	71%	76%	78%	78%	89%	92%	2%	2%	16%
多氯联苯%	—	—	—	—	—	—	89%	89%	69%

氯化物未检出。被人们称做全球性污染物的多氯联苯在西藏鱼体内未被检出是值得注意的。这与我国广大地区,包括西藏在内,主要使用六六六和 DDT 作为杀虫剂是相符合的。拉萨附近拉萨河鱼体内(样品号 1)有机氯总量最高(257 毫微克/克),说明拉萨地区受有机氯农药的污染较西藏其他地区为重。

西德巴伐利亚州鱼体内,有机氯残留量为 168—296 毫微克/克,其残留水平与西藏鱼相近,但是所含成份则截然不同,绝大部分为多氯联苯,占 69—89%,六六六占 2—16%。这是因为西德除仍使用 γ -六六六之外,其他有机氯农药已经禁用的缘故。将所测定的西藏和巴伐利亚州鱼体内有机氯残留水平与我国和世界其他地区相比是相当低的,例如中非坦阿尼卡湖为 600 毫微克/克^[1](指鱼体内有机氯残留量)日本东京湾为 700 毫微克/克^[2],美国夏威夷运河为 1000 毫微克/克^[3],南斯拉夫斯洛维尼亚为 1800 毫微克/克^[4]。我国鱼体内总六六六残留水平,据 1976—1977 年测定结果,湖北鸭儿湖为 3.8—6.8 微克/克,蓟运河汉沽河段为 0.6—2.5 微

克/克,官厅水库 0.43—0.63 微克/克,于桥水库为 0.16—0.28 微克/克。

Macek 和 Korn^[5]从研究河流中鲟鱼的食料得出结论,认为食物链是鱼体内 DDT 污染的主要来源。Woodwell 等人^[6]指出,有机氯农药及其代谢物的残留量,是随着营养水平的提高而增加的。Mariarty^[7]对食物链水平与有机氯农药残留量之间的相关性表示怀疑,认为残留量与鱼体内脂肪含量有关。然而 Henderson 等^[8]则认为残留水平与鱼体内脂肪含量无关。本实验所测定的鱼样分属于不同的食性,含有不同的脂肪量,而鱼体内有机氯残留量与上述两个因素无关。更多的监测结果说明,不同地区鱼体内有机氯残留量的差别,主要与该地区的污染程度有关。例如,鸭儿湖和蓟运河汉沽河段鱼体内有机氯残留量大大地高于其他地区,主要是由于两地附近都有有机氯农药厂排放出大量的工业废水所致。可以认为,西藏鱼体内有机氯残留主要是采集鱼样的河流两岸地区施用农药的结果,而巴伐利亚州鱼体内的有机氯残留,由于绝大部分是多氯联苯,则应归因于包括

西德在内的欧洲国家,在有机氯农药禁用之后,使用含有多氯联苯的工业化学品所造成的。因此鱼作为一种生物指示样品,用来监测所在地区有机氯的污染水平是很合适的。

参 考 文 献

[1] Deelstra, H. et al., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **15**, 689 (1976).

- [2] Tomoyuki, Miyazaki et al., *ibid.*, **24**, 1 (1980).
- [3] Shultz, C. D. et al., *ibid.*, **13**, 206 (1975).
- [4] Jan, J. and S. Malnersic, *ibid.*, **24**, 824 (1980).
- [5] Macek, J. and S. Korn, *J. Fish Res. Bd Canada*, **27**, 1496 (1970).
- [6] Woodwell, G. M. et al., *Science*, **156**, 821 (1967).
- [7] Moriarty, F., *Sci. Total Environ.*, **1**, 267 (1972).
- [8] Henderson, C. et al., *Pest. Monit. J.*, **5**, 1 (1971).

河蚬对蓟运河水体污染指示作用的研究*

任 淑 智

(中国科学院动物研究所)

双壳类软体动物是目前研究水环境污染的比较理想的指示生物。它们具有个体较大、生活史较长、分布广泛、活动性小、容易采集等特点。另外,它们对毒物有很高的浓缩系数,因而受到人们的重视。据报道,很多种双壳类软体动物被用来监测重金属、有机杀虫剂和放射性元素等物质的污染^[3-6,10-13]。

河蚬(*Corbicula fluminea*)是广布于蓟运河的双壳类软体动物,从淡水到咸淡水河段均有分布。试验取材方便,为此,我们在1978—1981年以它为材料,对蓟运河的汞、六六六、DDT及其异构体和代谢物的污染进行了研究,探索河蚬作为指示生物的可能性。关于汞、六六六、DDT污染情况已经作了部分报道^[1,2],本文对它们富集、排除规律进行全面的分析。

实 验 方 法

从蓟运河大田河段采集样品,室内驯养8日(每天换蓟运河公路桥附近河水)后,在实验室内分别置于五个2000毫升水族箱内进行实验: I(0.0118毫克汞/升)、II(0.0068毫克汞/升)、III(0.0023毫克汞/升),IV组

在实验期的前15天溶液浓度同I,后15天不再加汞,观测其排除情况。V为对照组。

实验开始后每天换水,借以补给氧气和饵料,保持汞溶液浓度。定期取河蚬样品测定汞含量,同时测定河水中相应汞含量,将所测得水中汞含量计入实验浓度,所以对照组V含汞浓度为水中汞浓度。

将蓟运河内港河段六六六含量较低的样品转移到含量高的汉沽污水库,在污水库设采样点9个,污水自7#站位入库沿西北流向东南,经6#、5#、4#、3#、2#、1#站位定期排入蓟运河。进行两次实验,1980年6月,用尼龙网兜盛样品置于污水库3#、5#两站位水底,使样品接触底泥。11天后样品大多死亡。后又于同年9月选在1#、4#站位改用筐装样品,悬挂在水面下1米(以“中”表示)和2米(以“下”表示)的水中26天。

结 果 与 分 析

一、蓟运河河蚬体内汞、六六六、DDT

* 黄玉瑶、许培礼、仪垂贵、佟明秀、许木启、庞苏娟、赵忠宪、滕德兴、高玉荣同志参加部分工作,在此一并致谢。