

珠江口沙井水域及牡蛎体中石油烃的含量、组成及其变化特点

贾晓平 林 钦 吕晓瑜

(中国水产科学研究院南海水产研究所, 广州 510300)

提 要 本文研究了珠江口沙井水域及牡蛎体中石油烃的含量、组成及其变化特点。两个研究周期的研究结果表明, 沙井水域的石油烃水平没有发生明显变化; 牡蛎体中烃类的特征参数显示出明显的石油烃特点, 其来源可能是燃料油类; 育肥期间牡蛎体中的石油烃存在一个净化过程, 其净化速率和程度与水体中石油烃浓度、盐度和水温等有密切关系。

关键词 牡蛎, 石油烃, 珠江口沙井水域

位于珠江口内伶仃洋东北方的沙井水域, 是广东沿海最负盛名的牡蛎育肥场所和牡蛎出口基地。近10年来, 珠江口海区的石油污染有加剧的趋势, “油味生物”时有反映。为了了解石油污染对沙井牡蛎育肥场可能造成的影响, 加强牡蛎育肥场水域环境的保护和加强商品牡蛎卫生质量的控制, 于1986年9月—1987年3月、1987年9月—1988年3月对沙井牡蛎育肥场(M₁—M₅站)及其周围水域(M₆—M₁₅站)的水体、底质及牡蛎的石油烃的含量、组成及其变化特点进行了两个育肥周期的研究。

材料和方法

(一) 样品的采集和处理

研究水域和采样点分布见图1。

1986年9月和1987年9月, 分别将3—4龄的近江牡蛎投放于沙井牡蛎育肥场的4个观察点(M₁、M₂、M₃和M₄)。投放前, 随机抽取15只牡蛎, 以测定其本底总石油烃含量。育肥期间, 大约每隔一个月采样一次, 每个周期各采样5次, 每次每个观察点采15只牡蛎。采样后立即开壳剥离软组织, 打成匀浆后于-10℃保存至分析。在采集牡蛎样品的同时, 分别采集海水和底质样品。

(二) 分析

1. 牡蛎体的总石油烃分析

取约10克牡蛎软组织匀浆, 加入15ml 6mol·L⁻¹NaOH溶液, 在40℃下消解、皂化12小时, 用35ml乙醚分三次萃取, 将乙醚挥发至干, 用正己烷溶解萃取物并定容至

收稿日期: 1992-03-09。

适当体积供分析。采用岛津 RF-540 型荧光分光光度计测定样品，仪器条件：EX310nm，EM364nm，狭缝 5nm。以大港轻质原油为标准，标准峰高法计算总石油烃的含量。部分样品采用 Sigma 5B Analyser 型气相色谱仪测定，条件：DB-5 型毛细管柱；注射头和 FID 检测器 275℃；程序升温 90—270℃/8℃/min；以 nC₂₀ 为标准，外标峰高法计算含量。

2. 水体和底质的总石油烃分析

按《海洋污染调查暂行规范》中规定的紫外分光光度法分析，仪器为岛津 UV-210A 型紫外分光光度计。

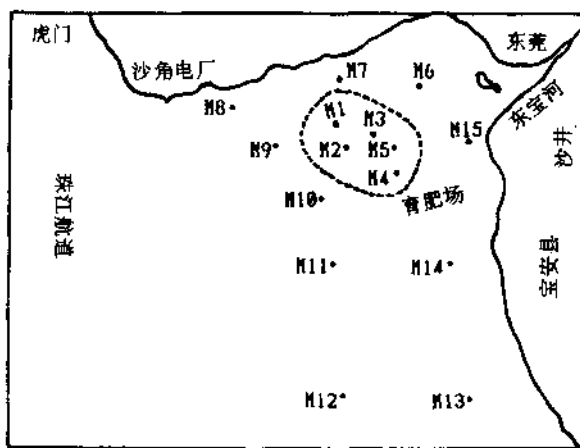


图 1 牡蛎育肥场概位及采样站位示意图

Fig. 1 A sketch of the oyster fattening area and sampling stations

结果和讨论

(一) 牡蛎育肥场及其周围水域中石油烃的时空变化

育肥场及其周围水体、底质石油烃的测定结果见表 1。数据表明，第一周期育肥场及其周围水体石油烃的平均浓度及超标率均高于第二周期，而底质石油烃的平均含量则为第一周期明显低于第二周期，表现出石油烃在底质中积累的迹象。但是，两个周期内底质石油烃含量均未出现超标值。在两个周期中，育肥场水体的石油烃平均浓度及超标率均高于周围环境水体，但育肥场底质的石油烃含量与周围水域的基本一致。在所有检测的样品中，距沙角电厂排污口和码头较近的 M₈、M₇、M₆、M₁ 和 M₉ 站的水体石油烃含量始终处于较低水平(范围为 n·d—36.3μg/L, 平均值为 18.2μg/L), 也未发现石油烃在这几个测站的底质中明显积累(范围 0.5—139.5mg/kg, 平均值为 70.1mg/kg)。而离排污口和码头较远的 M₁₃、M₁₀、M₄ 站水体和底质的石油烃含量较高(含量范围分别为 6.7—50.0μg/L 和 136.0—373.4mg/kg)。这一现象表明，育肥场及其周围水域石油烃的主要来源不是沙角电厂和码头的废水，而是珠江迳流或船舶排污带来的。由于受面源石油烃类不规则排放和迳流的影响，在两个研究周期内，受测水体和底质的石油烃含量均发生不规则的波动，但其平均含量和变幅均不超过历次调查和监测的含量范围，未观察到显著异常的趋势。

表 1 水体和底质的石油烃含量

		水体($\mu\text{g/L}$) Sea water ($\mu\text{g/L}$)		底质(mg/kg 干重) Sediment(mg/kg , d. w.)	
		育肥场	周围水体	育肥场	周围水体
		Fattening ground	Ambient waters	Fattening ground	Ambient waters
含量范围 Range	周期 1 Period 1	n. d.—254	n. d.—50.0	0.5—434.5	0.5—373.4
	周期 2 Period 2	11.0—170	n. d.—35.0	102.5—640.6	80.1—776.2
平均含量 Mean	周期 1 Period 1	70.9	27.1	139.2	146.4
	周期 2 Period 2	37.2	22.7	245.1	250.9
超标率 Exceed criterion (%)	周期 1 Period 1	45.4	12.5	0	0
	周期 2 Period 2	23.5	0	0	0
最大值 站 位 Sta. with max. con.	周期 1 Period 1	M ₂	M ₁₃	M ₄	M ₁₃
	周期 2 Period 2	M ₄	M ₁₀	M ₄	M ₁₂

(二) 育肥期牡蛎体中石油烃的特征

由表 2 特征参数值可知,牡蛎体中正构烷烃的分布范围大致为 $n\text{C}_{14}$ — $n\text{C}_{30}$,其最大值出现在 $n\text{C}_{16}$ 和 $n\text{C}_{28}$ 。在 $n\text{C}_{14}$ — $n\text{C}_{28}$ 之间,相伴出现了一系列支链烷烃,并在这一分布范围内出现了由支链烷烃和环烷烃为主要组分的未分离复杂混合物的驼峰信号(即 UCM),显示了石油烃化合物的复杂组分特点^[3],表明牡蛎体内的烃类主要来源于石油类,而且很可能来源于分子量范围较窄的燃料油类。牡蛎体的 $n\text{C}_{16}$ 指数值(10.8)和 CPI 值(0.55)均在 Clark 等^[4]、Oudot 等^[5]报道的油污海洋贝类的值区范围内,具有明显的石油污染特征。一般而言,在海洋环境中或海洋生物体中,由于正构烷烃和低分子量的同系物一般比支链烷烃和高分子量的同系物易于降解或代谢,因此,经历了一定程度环境风化或生物体降解的油类,其 $n\text{C}_{17}/\text{C}_{19,0}$ 值和 $n\text{C}_{18}/\text{C}_{20,0}$ 值往往小于 1^[3]。而沙井牡蛎的 $n\text{C}_{17}/\text{C}_{19,0}$ 值和 $n\text{C}_{18}/\text{C}_{20,0}$ 值均大于 1,同时, $\Sigma n\text{C}_{14-21}/\Sigma n\text{C}_{21-30}$ 值接近 1,表明牡蛎体内的石油烃组分尚未明显降解,这一现象可能与采样期间沙井水域有少量新鲜油类输入有关。

表 2 牡蛎体中石油烃组分特征参数

	$\frac{\Sigma n\text{C}_{14-20}}{\text{UCM}}$	$\frac{\Sigma n\text{C}_{14-30}}{n\text{C}_{16}}$	CPI ($n\text{C}_{20-30}$)	$\frac{n\text{C}_{17}}{\text{C}_{19,0}}$	$\frac{n\text{C}_{18}}{\text{C}_{20,0}}$	$\frac{\Sigma n\text{C}_{14-21}}{\Sigma n\text{C}_{21-30}}$
参数值 Index	0.079	10.8	0.55	1.44	1.29	0.87

(三) 育肥期牡蛎体内石油烃的变化特点

由于牡蛎体内石油烃在第一周期和第二周期中显示出相同的变化趋势,本文仅就第一周期的数据进行讨论。

1. 育肥期牡蛎体总石油烃含量的变化规律

育肥期间牡蛎体、水体和底质的总石油烃含量及有关参数见表 3 和表 4。

表 3 牡蛎样品的生物学参数及环境因子参数

Table 3 Biological parameters of oysters and some data of important environmental factors

育肥时间(天) Fattening time(d)	0	29	66	94	139
平均壳长(mm) Mean shell length	108.5	115.8	125.7	139.2	—
平均壳宽(mm) Mean shell width	66.7	67.5	70.3	75.3	—
粗脂(mg/g) Total lipid	9.6	7.0	6.6	7.0	17.2
干湿比(%) Wet wt./dry wt.	9.4	8.4	10.7	11.6	20.3
肥满度(%) Condition index	7.2	—	9.0	—	10.6
水温(°C) Sea water temperature	30.5	22.9	18.0	20.0	21.7
盐度 Salinity	4.08	5.45	23.4	19.4	19.0

表 4 牡蛎体、水体和底质的总石油烃含量

Table 4 Concentrations of total petroleum hydrocarbon in oysters, sea water and sediments

育肥时间(天) Fattening time(d)	0	29	66	94	139
牡蛎(mg/kg) Oyster	37.6	39.6	23.9	16.2	3.9
水体($\mu\text{g}/\text{L}$) Sea water	680	60	6	172	4
底质(mg/kg) Sediment	19	122	247	197	164

从表 3、表 4 和图 2 可知, 育肥期间牡蛎体的总石油烃含量随时间呈下降趋势, 仅是在育肥第 29 天时, 牡蛎体的总石油烃含量比背景值略有升高。这可能有两方面的原因, 一是育肥开始时环境水体的石油烃浓度较高(见表 4), 牡蛎从原来的环境转移到新环境后, 其体中的石油烃含量首先趋向于与环境水体建立新的浓度平衡^[6-8]; 二是海水盐度相对较低而水温相对较高(见表 3), “低盐高温”条件则会提高牡蛎对石油烃的摄取^[8]。育肥期间牡蛎体总石油烃含量的下降, 可能是石油烃在牡蛎软组织与水体之间的分配平衡、牡蛎对石油烃化合物的降解和代谢, 以及育肥期间牡蛎软组织迅速增长“稀释”其浓度的综合效应, 但主要是牡蛎体与水体之间的浓

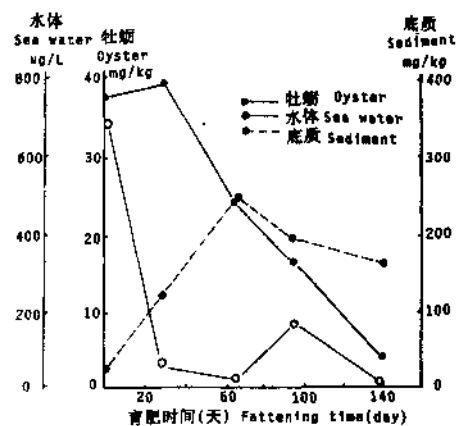


图 2 育肥期牡蛎及水体、底质石油烃含量变化曲线
Fig. 2 Curves of variations of petroleum hydrocarbon in oysters, sea water and surface sediments during fattening period

度分配平衡起控制作用^[1,9,10]。育肥期间牡蛎体释放总石油烃的规律可用生物学半保留期方程 $Tb \frac{1}{2} = \frac{\ln 2}{b}$ 来表达^[1,6,11]。图 3 是育肥期间牡蛎体总石油烃含量对时间的半对数图。图中曲线符合指数方程 $C_t = C_{0e^{-bt}}$ 所描述的规律 ($r = -0.933$)。经计算,牡蛎体中总石油烃的生物学半保留期为 43 天。Farrington 等^[11]、贾晓平^[1]曾分别报道,短期急性曝油后紫贻贝体中的 UCM 生物学半保留期为 14~15 天和 17~35 天。可以看出,低浓度长周期曝油的沙井牡蛎,其体中石油烃的释放速率是较缓慢的。

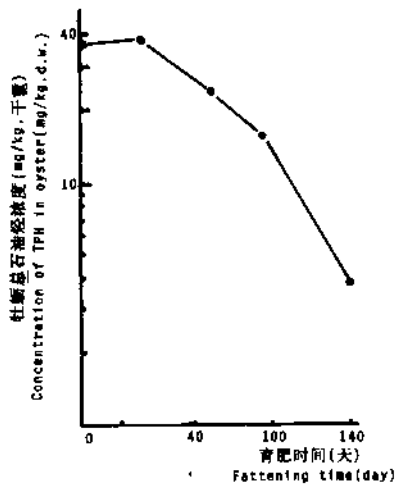


图 3 牡蛎体总石油烃对时间的半对数图

Fig. 3 Semi-log plot of concentrations of total petroleum hydrocarbon in oysters vs. time

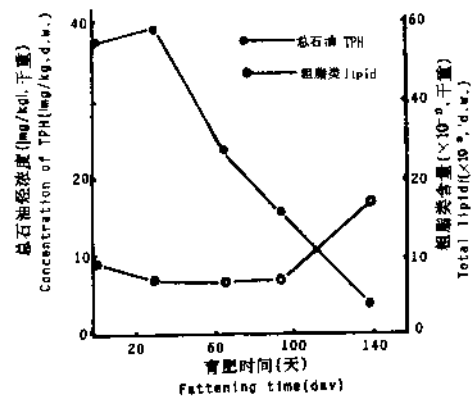


图 4 牡蛎体总石油烃与脂类含量的变化曲线

Fig. 4 Curves of variation of total petroleum hydrocarbon and lipids in oysters

2. 牡蛎体中总石油烃与脂类含量的关系

Stegeman 等^[7]曾发现,在急性高浓度曝油时,牡蛎体的石油烃含量与其脂类含量有直接关系。Neff 等^[10]也指出,海洋贝类净化体内石油烃的过程可能取决于其脂类与水体之间的浓度分配。由此可见,牡蛎体中脂类的含量是其摄取、释放和保留石油烃过程中的一个重要因子。为此,我们分析了育肥期间牡蛎体中的脂类含量与总石油烃含量之间的关系,其变化曲线见图 4。图 4 曲线表明,牡蛎体总石油烃含量最大值出现于育肥第 29 天,脂类含量最大值却出现于 139 天,而此时牡蛎体中的总石油烃含量正下降到最低点。从变化趋势看,它们之间无相同之处。一元直线回归分析也表明二者之间不存在明显的相关关系 ($r < r_{0.20}$)。一些研究者推测^[7,10],牡蛎等海洋贝类的软组织中存在着复杂的多元“隔离仓”。当石油烃化合物进入它们的体组织后,首先在第一类“隔离仓”积累,达饱和后才进入与脂类有密切关系的第二类“隔离仓”,此时,它们的总石油烃含量才取决于这类“隔离仓”的积累能力和限度^[2,7,9,12]。换言之,只有曝油浓度足够高时,与脂类有关的“隔离仓”效应才可能充分反映出来,而在低浓度曝油或在污染程度很低的环境中,这种效应可能不大明显。本研究观察到的是石油烃化合物在牡蛎体中的净化过程,在净化完成而牡蛎体又重新从环境中摄取石油烃建立另一浓度平衡之前,与脂类有关的“隔

离仓”效应未能反映出来。

3. 育肥期牡蛎体内芳香烃化合物的净化

育肥期间牡蛎体中芳香烃的荧光光谱见图 5。由图可知，育肥前牡蛎样品的荧光光谱在 345nm 附近有一主峰，在 335nm 附近有一肩峰，表明二环芳烃化合物的比例占优势，三、四环芳烃化合物的比例也较大，而五环芳烃化合物的比例则很小。育肥第 29 天和第 94 天时，荧光光谱在 345nm 附近的主峰仍然存在，而原来 335nm 附近的肩峰已基本消失，这说明原来占优势的二环芳烃化合物此时已基本不存在。至育肥第 139 天时，牡蛎样品的荧光光谱仅在 395nm 附近出现峰位，原来 345nm 和 335nm 附近的两个峰已完全消失，这说明此时只剩下四、五环芳烃化合物，所以牡蛎体的总石油烃含量显著减少。育肥期间牡蛎样品的荧光光谱特征表明，低分子量、溶解度大的芳香烃化合物比高分子量、溶解度小的更优先被释放和代谢，这与 Farrington 等^[11]、贾晓平^[1]等的研究结果是吻合的。

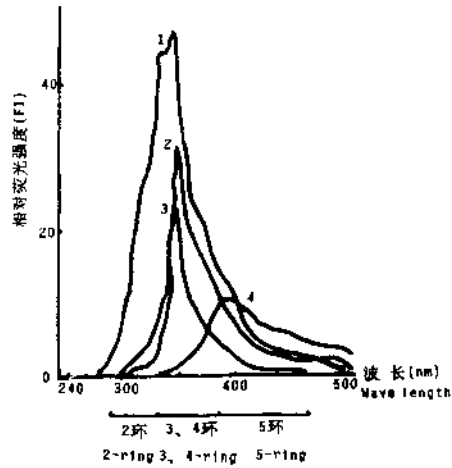


图 5 牡蛎样品的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectrum of oysters

小 结

1. 两个研究周期的数据表明，虽然沙井牡蛎育肥场及其周围水域的水体、底质石油烃含量出现不规则的波动，但平均含量范围均在历次调查的含量范围内，没有异常的变化。

2. 牡蛎体中的烃类具有明显的石油烃特征，在一些批次采样期间，沙井水域可能有新鲜油类输入。

3. 育肥期间牡蛎体中石油烃存在一个净化过程，成品牡蛎的总石油烃含量约是背景值的十分之一。牡蛎体中石油烃的净化与水体中石油烃浓度、盐度和水温有关，未观察到其与脂类含量间存在相关关系。

参 考 文 献

- [1] 贾晓平, 1989. 紫贻贝对 2 号燃油化合物释放的动力学研究. 海洋环境科学, 8(3): 1—9.
- [2] 贾晓平, 1989. 产卵(排精)期间紫贻贝 (*Mytilus edulis*) 软组织中多氯联苯 (PCBs) 的净化. 海洋环境科学, 8(2): 9—13.
- [3] NRC, 1985. Oil in the Sea, 26—30. National Academic Press.
- [4] Clark, R. C., et al., 1973. Paraffin Hydrocarbon Patterns in Petroleum-Polluted Mussels. Mar. Pollut. Bull., 4(2): 172—176.

- [5] Oudot, J., et al., 1981. Hydrocarbon Weathering in Seashore Invertebrates and Sediments over a Two-year Period Following the Amoco Cadiz Oil Spill; Influence of Microbial Metablism. *Environ. Pollut. (series A)*, 26 (1) : 93—109.
- [6] Fassato, V. U. and W. J. Canzonier, 1976. Hydrocarbon Uptake and Loss by the Mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Biol.*, 36(2) : 243—250.
- [7] Stegeman, J. J. and J. M. Teal, 1973. Accumulation, Release and Retention of Petroleum Hydrocarbons by the Oyster *Crassostrea virginica*. *Mar. Biol.*, 22(1) : 37—44.
- [8] Widdows, J., et al., 1987. Physiological Responses of *Mytilus edulis* during Chronic Oil Exposure and Recovery. *Mar. Environ. Res.*, 23(1) : 15—32.
- [9] Livingston, D. R., et al., 1985. Responses of the Cytochrom P—450 Monooxygenase System to Diesel Oil in the Common Mussel *Mytilus edulis* and the Periwinkle, *Littorina littorea*. *Aquatic Toxicology*, 7 : 79—91.
- [10] Neff, J. M., et al., 1976. Accumulation and Release of Petroleum— Derived Aromatic Hydrocarbons by Four Species of Marine Animals. *Mar. Biol.*, 38(2) : 279—289.
- [11] Farrington, J. W., et al., 1982. Retention and Release of No. 2 Fuel Oil Compounds in *Mytilus edulis*. *Mar. Biol.*, 66(1) : 15—26.
- [12] Kawai, S., et al., 1988. Relationship between Lipid Composition and Organochlorine Levels in the Tissues of Striped Dolphin. *Mar. Pollut. Bull.*, 19(3) : 129—133.

VARIATIONAL CHARACTERS OF CONCENTRATION OF PETROLEUM HYDROCARBON IN WATERS AND OYSTERS AROUND SHAJIN, PEARL RIVER ESTUARY

Jia Xiaoping Lin Qin Lü Xiaoyu

(South China Sea Fishery Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300)

ABSTRACT The tendencies and characters of petroleum hydrocarbon in sea water, sediments and oysters around Shajin, Pearl River Estuary, were studied during oyster fattening periods. No obvious differences in concentrations of petroleum hydrocarbon were observed in sea water and sediments between two fattening periods. The characteristic parameters showed that petrogenic hydrocarbons were obvious in oysters and light fuel oils might be the main source. A purification process of petroleum hydrocarbon in oysters was observed. The rate and extent of release of petroleum hydrocarbon in oysters were closely in relation to concentration of petroleum hydrocarbon in sea water, salinity, and temperature.

KEYWORDS Oyster, Petroleum hydrocarbon, Shajin waters in Pearl River Estuary