

DOI: 10.3724/SP.J.1118.2017.16293

海湾扇贝对柴油的富集与消除规律

宫向红¹, 孙珊¹, 刘小静¹, 张秀珍¹, 徐英江¹, 秦华伟¹, 李静², 张华威¹

1. 山东省海洋资源与环境研究院, 山东省海洋生态修复重点实验室, 山东 烟台 264006;

2. 潍坊市康华生物技术有限公司, 山东 潍坊 261023

摘要: 采用半静态动力学富集实验方法, 分别以石油烃、多环芳烃及含硫芳烃、烷烃为指标, 通过分析海湾扇贝 (*Argopecten irradians*) 对轻柴油(–10[#]柴油)、重柴油的富集与消除规律, 探讨柴油污染对海湾扇贝食用安全性的影响。实验结果表明: 海湾扇贝体内石油烃、多环芳烃及含硫芳烃、烷烃含量与富集时间及水中石油烃浓度呈正相关。海湾扇贝不同组织对柴油的富集能力不同, 累积量由高到低依次是内脏>外套膜及鳃等其他组织>闭壳肌。海湾扇贝对柴油的富集量与柴油的种类有关, 相同条件下海湾扇贝对重柴油的富集量更高且消除速率比轻柴油慢, 说明重柴油溢油污染对贝类质量安全的危害更大, 更值得关注。受污染的扇贝移入清洁的海水中, 体内的石油烃可以逐渐消除, 消除速度要慢于富集速度。海湾扇贝对烷烃的富集倍数比多环芳烃低, 消除速率比多环芳烃要快。海湾扇贝体内石油烃的消除主要是烷烃的贡献。受污染的海湾扇贝体内多环芳烃以 2~3 环为主, 其消除速率比高环数多环芳烃快。受污染的海湾扇贝移入清洁的海水中, 短时间内虽然石油烃残留量能下降至正常水平, 但多环芳烃(尤其是高环数多环芳烃)残留仍会存在。因此建议在发生石油污染后, 跟踪监测不仅要关注海水中石油烃, 更要关注贝类体内石油烃, 要将多环芳烃与石油烃的检测结果综合考虑。此外, 出于食品安全考虑, 食用扇贝时尽量去除内脏。

关键词: 海湾扇贝; 柴油; 富集; 消除; 石油烃; 多环芳烃; 食品安全

中图分类号: S94; TS201

文献标志码: A

文章编号: 1005–8737–(2017)04–0811–13

石油及其制品通过海上开采、运输、沿岸城市及工业污水的排放和河流输送等方式进入海洋, 尤其是油轮、油田突发性泄漏事故, 在给海洋生态系统造成灾难的同时对海产品的质量安全也造成严重影响。石油能溶于有机溶剂, 不溶于水, 但可与水形成稳定的乳浊液, 低浓度时许多组分能溶入水中^[1]。石油烃中烃类占 80%~90%, 包括烷烃(正构烷烃、异构烷烃)、环烷烃、芳香烃(单环芳烃、多环芳烃)、环烷芳烃^[2]。柴油是一种轻质石油产品, 分为轻柴油和重柴油两大类, 主要用于车辆、船舶的柴油发动机, 重柴油里的重组分大于轻柴油^[3]。

海洋贝类味道鲜美、营养丰富, 因而深受人

们的喜爱。然而, 贝类属于滤食性生物, 移动性较差, 生活方式固定, 当水环境受到污染后, 在滤食饵料时不可避免地从水中摄入有害物质, 在各类海产品中贝类对石油烃的富集能力最强^[4]。更重要的是, 有害物质会通过食物链的传递进入人体, 进而危及人的健康与安全。

目前尚没有贝类中石油烃的安全限量标准, 因而石油污染对贝类食用安全性的影响缺乏判定依据。研究污染物在生物体内的富集与消除是制定食品安全限量标准的重要基础。近年来, 相继开展的海洋贝类对石油烃的富集与消除研究仅见于缢蛏(*Sinonovacula constricta*)^[5]、牡蛎(*Ostrea plicatula*)^[6]、菲律宾蛤仔(*Ruditapes philippina*–

收稿日期: 2016-10-09; 修订日期: 2016-12-01.

基金项目: 山东省现代农业产业技术体系贝类创新团队项目(SDAIT-14-08); 山东省水生动物营养与饲料泰山学者岗位项目资助.

作者简介: 宫向红(1968–), 女, 研究员, 硕士, 主要从事水产品质量安全研究. E-mail: ggxxhh123@163.com

通信作者: 张秀珍, 研究员. E-mail: zxz0535501@126.com

rum)^[7-9]、紫贻贝(*Mytilus edulis*)^[10]、栉孔扇贝(*Chlamys farreri*)^[11]等种类。海湾扇贝是山东、辽宁重要的养殖贝类,因此,本文以海湾扇贝(*Argopecten irradians*)为受试生物,以-10[#]柴油和重柴油为污染物进行富集及消除研究,以期制定石油烃安全限量标准、正确评价海水贝类的食用安全性提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 主要仪器与试剂 主要仪器:紫外可见分光光度计(日立 U-2900);荧光光谱仪(日立 F-4500);气相色谱质谱联用仪(美国 Agilent 公司, 6890N/5973i, 配有电子轰击离子源(EI));气相色谱仪(美国 Agilent 公司, 7890A, 配有氢火焰离子化检测器(FID));旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司);超纯水仪(Milli-Q Gradient, France, Millipore);超声波清洗器(KQ-600E, 昆山市超声仪器有限公司);冷冻离心机(长沙湘仪仪器有限公司);漩渦混合器(XW-80A, 上海医科大学仪器厂);玻璃缸(130 cm×50 cm×60 cm, 海水 150 L);充氧泵;玻璃层析柱(400 mm×10 mm i.d.);150 mL 皂化瓶;分液漏斗;10 mL 比色管。

试剂:二氯甲烷、正己烷(色谱纯,德国 Meker 公司);无水乙醇(优级纯,国药集团);氯化钠、氢氧化钠(优级纯,天津市光复科技发展有限公司);无水硫酸钠(色谱级,Aladdin Industrial Corporation, 使用前 650℃烘干 4 h,冷却后于干燥器中保存);柱层析硅胶(100~200 目,使用前于 130℃干燥 4 h,冷却后密闭保存)。18 种多环芳烃混标及内标溶液(上海安普科学仪器有限公司);20 种正构烷烃标准溶液($nC_8 \sim nC_{40}$, 各组分浓度分别 500 $\mu\text{g/mL}$, AccuStandard 公司);姥鲛烷,购自上海安普科学仪器有限公司;植烷,购自 Fluka 公司;油标准溶液(国家海洋监测中心);4-甲基-二苯并噻吩(纯度 97%, 购自北京百灵威科技有限公司);4,6-二甲基-二苯并噻吩(纯度 97%, 购自 Sigma-Aldrich 公司)。

1.1.2 海湾扇贝样本 实验受试生物海湾扇贝取自烟台养马岛养殖区,壳高(5.5±0.50) cm。实验前清洗干净,将其置于水族箱中暂养 7 d。期间每天

换水,持续充气。海水盐度为 30, pH 为 8.0, 温度为 16~18℃。每天投喂扁藻。暂养期间海湾扇贝活动正常,健康,死亡率低于 5%。

1.1.3 柴油母液的制备 实验用-10[#]柴油取自烟台加油站;重柴油由山东省海洋环境监测中心提供。

柴油母液的配制:称取柴油 5 g,加入过滤海水 500 mL,超声 2 h,室温下静置 2 h,用虹吸法取表层以下的溶液作为母液,用紫外分光光度法测定母液中石油烃的含量,确定暴露实验中的稀释比例,母液置于棕色瓶中低温密封保存。

1.2 实验设计

1.2.1 海湾扇贝对-10[#]柴油的富集及消除实验

设置 1 个对照组和 3 个实验组,每组两个平行,参照 GB 3097-1997^[12],实验组海水中石油烃浓度理论值分别为 0.05 mg/L、0.3 mg/L、0.5 mg/L。选择 16 个玻璃缸,将暂养后的扇贝随机分到缸内,每缸 35 只,进行富集实验。分别于实验的第 0、2、4、6、8、10、12、24 小时从每缸随机取海湾扇贝 2 只,同时取海水 250 mL,相同石油烃浓度组的扇贝、海水分别合并为一个样品。富集结束后,将扇贝转移到自然海水的玻璃缸中进行消除实验,将相同石油烃浓度组的扇贝合并、重新分到玻璃缸中,使得每缸中扇贝的个数仍为 35 只。于消除实验开始后第 2、6、10、24、48、72、96 小时从每缸随机取扇贝 4 只,同时取海水 500 mL,相同石油烃浓度组的扇贝、海水分别合并为一个样品。消除实验期间不换水。

1.2.2 海湾扇贝对重柴油的富集及消除实验

实验分组设计同 1.2.1。取样时间点分别为富集实验开始的第 0、6、10、24、48、72、96、120、144 小时,及消除实验开始的第 1、2、3、4、5、6、7 天。富集实验期间每天更换含柴油的海水,以维持实验水体中石油烃浓度;消除实验期间不换水。

1.3 指标测定

1.3.1 石油烃的测定 依据 GB 17378.4-2007^[13],采用紫外分光光度法测定水中石油烃。

将每次采集的海湾扇贝用清洁海水冲洗后,解剖,将闭壳肌、内脏团、外套膜及鳃等其他组织分别收集,于-18℃保存备用。依据 GB 17378.6-2007^[14],采用荧光分光光度法测定扇贝组织中的

石油烃。

1.3.2 水中多环芳烃、含硫芳烃及烷烃的测定

提取: 取水样 500 mL, 转入 1000 mL 的分液漏斗中, 加入 1 mg/L 多环芳烃内标溶液 200 μ L, 加入二氯甲烷 20 mL, 充分混匀, 振荡 5 min, 静置分层。将有机相收集于旋转蒸发瓶中, 水相用二氯甲烷 20 mL 重复萃取一次, 合并萃取液, 在 30℃ 水浴旋转蒸发至约 3 mL, 加入正己烷 4 mL, 继续旋蒸至约 2 mL, 转入 15 mL 离心管中, 正己烷 3 mL 淋洗蒸发瓶后合并至 15 mL 离心管中, 共得浓缩液约 5 mL。

浓缩液的净化: 采用正己烷湿法装柱制备硅胶层析柱, 柱高 6 cm, 用正己烷淋洗, 将样品提取液过柱, 先用正己烷 10 mL 洗脱烷烃, 收集洗脱液, 再用正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v) 15 mL 洗脱芳烃, 收集洗脱液, 分别于氮吹仪上 30℃ 浓缩至 0.5 mL, 用正己烷定容至 1 mL, 转移至棕色进样瓶中, 用气相色谱质谱法测定多环芳烃、气相色谱法测定烷烃。

多环芳烃、含硫芳烃测定仪器条件: 色谱柱: J&W DB-17 石英毛细柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m); 升温程序: 50℃ 保持 2 min, 以 6℃/min 升至 290℃, 保持 21 min; 载气(He)流速 1.0 mL/min; 进样口温度 260℃, 不分流进样, 进样量 1 μ L; 质谱条件: EI 源; 电子能量 70 eV; 传输线温度 300℃; 离子源温度 230℃; 四极杆温度 150℃; 溶剂延迟 10 min, 选择离子监测(SIM)模式。

烷烃测定仪器条件: 色谱柱: HP-5(30 m $\times$ 0.32 mm, 0.25 μ m); 升温程序: 50℃ 保持 2 min, 以 6℃/min 升至 300℃, 保持 27 min; 载气(H₂)流速 1.5 mL/min; 进样口温度 290℃, 不分流进样, 进样量 1 μ L。检测器: FID, 温度 320℃。

1.3.3 扇贝组织中多环芳烃、含硫芳烃及烷烃的测定 提取方法见文献[15], 提取液的浓缩、净化、测定同 1.3.2。

1.3.4 扇贝组织中 BaP 等效浓度的计算 按照文献方法[16]计算实验过程中扇贝各组织中 BaP 等效浓度。

1.4 样品分析质量控制

样品分析过程中, 随机取 10% 的样品平行测

定 2 次, 每隔 10 个样品, 进行 QA/QC 控制样品分析, 包括标准溶液、试剂空白、过程空白及加标回收率。

1.5 数据处理

样品测定结果数据用 EXCEL 2003 软件作图分析。

2 结果与分析

2.1 海湾扇贝对石油烃的富集与消除特征

2.1.1 -10[#]柴油实验 水体中石油烃的变化 0.05 mg/L 组石油烃浓度变化不大, 原因是该实验浓度达到一类、二类海水标准, 与本实验使用的自然海水中石油烃浓度(0.035~0.042 mg/L)接近。0.3 mg/L、0.5 mg/L 组在富集实验开始的 12 h 内, 实验海水中石油烃浓度随时间的增加下降幅度较为明显, 至 12 h, 石油烃浓度下降约 50%, 随后变化趋于平缓, 至 24 h, 水中石油烃浓度下降 60% 以上; 消除初期阶段, 实验海水中石油烃浓度随时间的增加而缓慢上升, 至 48 h 达到最高值, 此后下降, 趋于对照组水平。

2.1.2 重柴油实验 水体中石油烃的变化与-10[#]柴油实验趋势一致, 0.05 mg/L 组石油烃浓度变化不大。在富集实验开始的 1 d 内, 0.3 mg/L、0.5 mg/L 组实验海水中石油烃浓度分别下降了约 40%, 而接下来的 5 d, 石油烃浓度变化趋于平缓, 最终分别达到一个相对稳定的浓度, 约为起始浓度的 70%、73%; 消除阶段, 前 2 天海水中的石油烃浓度上升较快, 随后上升的趋势逐渐平缓, 水中石油烃浓度趋于稳定。

2.1.3 -10[#]柴油实验 海湾扇贝各组织中石油烃的变化扇贝闭壳肌、外套膜及鳃等其他组织、内脏中石油烃变化如图 1 所示。

富集实验阶段, 0.05 mg/L 组在 4 h 时 3 种组织中石油烃含量分别达到 5.62 mg/kg、5.62 mg/kg、6.65 mg/kg, 在第 6 小时有所下降, 为 5.24 mg/kg、5.41 mg/kg、6.38 mg/kg, 随后缓慢升高, 至富集实验结束(24 h), 3 种组织中石油烃含量分别为对照组的 1.26 倍、1.46 倍、1.52 倍; 0.3 mg/L 和 0.5 mg/L 组扇贝闭壳肌中石油烃前 8 h 富集较快, 在第 8 小时, 0.3 mg/L 组 3 种组织中石油烃含量分别为

10.4 mg/kg、12.7 mg/kg、14.9 mg/kg, 在 10 h 出现下降, 随后缓慢升高, 至富集实验结束(24 h), 3 种组织中石油烃含量分别为对照组的 2.72 倍、3.02 倍、3.12 倍; 0.5 mg/L 组在第 8 小时 3 种组织中石油烃含量分别为 12.9 mg/kg、14.9 mg/kg、17.6 mg/kg, 在 10 h 出现下降, 随后缓慢升高, 至富集实验结束(24 h), 3 种组织中石油烃含量分别为对照组的 3.02 倍、3.46 倍、3.48 倍。

消除实验阶段, 最初 24 h(总时间 48 h)内, 石油烃消除速度较快, 第 2 个 24 h(总时间 72 h), 0.3 mg/L 和 0.5 mg/L 组扇贝各组织中石油烃略有上升, 随后又下降。经过 4 d 的消除, 0.05 mg/L 组 3 种组织中石油烃分别为对照组的 1.08 倍、1.16 倍、1.22 倍; 0.3 mg/L 组 3 种组织中石油烃分别为对照组的 1.44 倍、1.53 倍、1.55 倍; 0.5 mg/L 组 3 种组织中石油烃分别为对照组的 1.75 倍、1.86 倍、1.92 倍。

2.1.4 重柴油实验 海湾扇贝各组织中石油烃的变化扇贝闭壳肌、外套膜及鳃等其他组织、内脏

中石油烃变化如图 2 所示。

富集实验阶段, 前 3 d, 3 个实验组的石油烃含量明显增加, 第 1 天, 0.05 mg/L 组 3 种组织中石油烃含量分别为对照组的 1.52 倍、1.57 倍、1.58 倍; 0.3 mg/L 组分别为对照组的 2.79 倍、2.81 倍、2.86 倍; 0.5 mg/L 组分别为对照组的 3.08 倍、3.09 倍、3.54 倍。第 3 天, 0.05 mg/L 组 3 种组织中石油烃含量分别达到对照组的 1.90 倍、1.99 倍、2.01 倍; 0.3 mg/L 组分别为对照组的 3.45 倍、3.78 倍、3.97 倍; 0.5 mg/L 组分别为对照组的 3.95 倍、4.24 倍、4.71 倍。随暴露时间的延长, 增加趋于缓慢, 至 6 d 富集实验结束, 0.05 mg/L 组 3 种组织中石油烃含量分别为对照组的 1.97 倍、2.03 倍、2.29 倍; 0.3 mg/L 组分别为对照组的 3.84 倍、4.03 倍、4.29 倍; 0.5 mg/L 组分别为对照组的 4.35 倍、4.76 倍、4.88 倍。

消除实验阶段, 经过 4 d 的消除, 0.05 mg/L 组 3 种组织中石油烃含量分别为对照组的 1.35 倍、1.53 倍、1.66 倍; 0.3 mg/L 组分别为对照组的

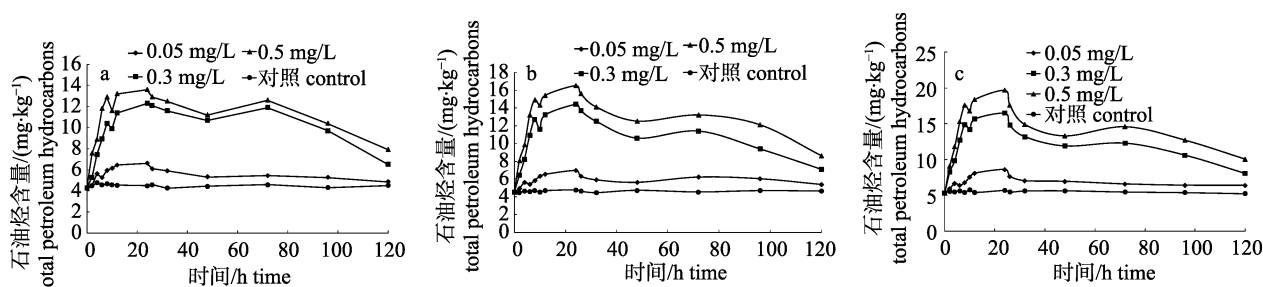


图 1 -10#柴油实验—海湾扇贝组织中石油烃变化趋势

a. 闭壳肌; b. 外套膜及鳃等其他组织; c. 内脏。

Fig. 1 Content of petroleum hydrocarbon in scallops *Argopecten irradians* exposed to No. -10 diesel
a. adductor muscle; b. mantle and the gills and other organs; c. viscera.

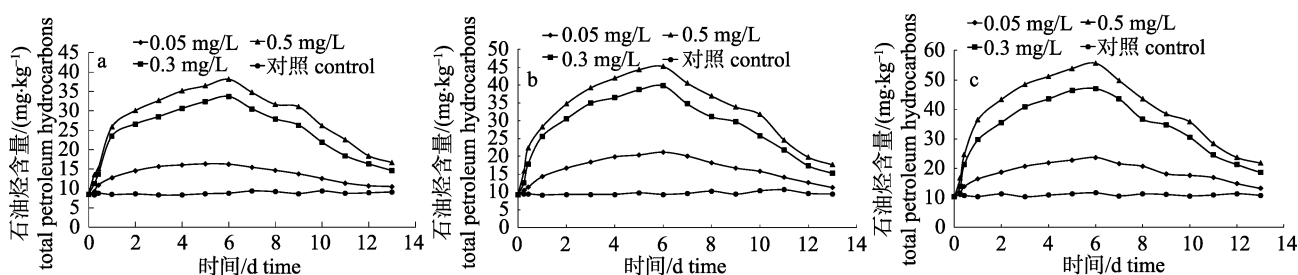


图 2 重柴油实验—海湾扇贝组织中石油烃变化趋势

a. 闭壳肌; b. 外套膜及鳃等其他组织; c. 内脏。

Fig. 2 Content of petroleum hydrocarbon in scallops *Argopecten irradians* exposed to heavy diesel
a. adductor muscle; b. mantle and the gills and other organs; c. viscera.

2.34 倍、2.50 倍、2.89 倍; 0.5 mg/L 组分别为对照组的 2.80 倍、3.08 倍、3.38 倍。至 7 d 的消除实验结束, 0.05 mg/L 组 3 种组织中石油烃含量分别为对照组的 1.16 倍、1.20 倍、1.22 倍; 0.3 mg/L 组分别为对照组的 1.62 倍、1.62 倍、1.72 倍; 0.5 mg/L 组分别为对照组的 1.84 倍、1.88 倍、2.02 倍。

由以上结果可见, 富集阶段扇贝 3 种不同组织对石油烃的积累量由高到低依次为内脏>外套膜、鳃及其他组织>闭壳肌。扇贝体内重柴油的消除比轻柴油慢。

2.2 海湾扇贝对多环芳烃及含硫芳烃的富集与消除特征

本实验共检测了 20 种多环芳烃, 其中包括美国环保署列出的 16 种优先控制多环芳烃、1-甲基萘、2-甲基萘、1,4,6,7-四甲基萘、1-甲基芴 4 种烷基多环芳烃, 以及 4-甲基-二苯并噻吩、4,6-二甲基-二苯并噻吩 2 种含硫芳烃。

2.2.1 -10#柴油实验 水体中多环芳烃及含硫芳烃浓度的变化在富集阶段初期, 水体中多环芳烃浓度(以总量计)逐渐下降, 在 12 h 后基本达到稳定, 其中 0.05 mg/L 组多环芳烃在 12 h 后降至实验用自然海水浓度水平(1.2~1.5 $\mu\text{g/L}$), 0.3 mg/L、0.5 mg/L 组在富集实验开始的 12 h 之内, 实验海水中多环芳烃浓度随时间的增加下降幅度较为明显, 至 12 h, 多环芳烃浓度下降了 30%以上, 随后变化趋于平缓, 至 24 h, 水中多环芳烃浓度下降了约 40%。富集实验海水中多环芳烃检出浓度由高到低依次是: 萘、2-甲基萘、菲、1-甲基萘、芴、苝、荧蒽、1-甲基芴、蒽、苊、苊烯、1,4,6,7-四甲基萘、苯并[a]蒽、蒎, 以 2~3 环化合物占优

势, 2 种含硫芳烃及高环数的多环芳烃未检出。

在消除实验阶段, 第 1 天, 0.3 mg/L、0.5 mg/L 组水体中多环芳烃浓度略上升, 分别为对照组的 1.68 倍、1.77 倍, 此后趋于稳定; 0.05 mg/L 组基本与对照组接近。

2.2.2 重柴油实验 水体中多环芳烃及含硫芳烃浓度的变化与-10#柴油实验趋势一致, 富集阶段 1 d 之内, 0.3 mg/L、0.5 mg/L 组实验海水中多环芳烃总浓度分别下降了约 20%, 而接下来的 5 d, 多环芳烃总浓度变化趋于平缓, 最终分别达到一个相对稳定的浓度, 约为起始浓度的 92%。海水中多环芳烃检出浓度由高到低依次是: 萘、2-甲基萘、1-甲基萘、苝、菲、芴、荧蒽、1-甲基芴、蒽、苊、苊烯、苯并[a]蒽、1,4,6,7-四甲基萘、苯并[b]蒽、蒎、4-甲基-二苯并噻吩、4,6-二甲基-二苯并噻吩, 以 2~3 环化合物占优势。

在消除实验阶段, 0.3 mg/L、0.5 mg/L 组前 2 天海水中的多环芳烃浓度上升较快, 分别为对照组的 2.12 倍、2.25 倍, 后期基本稳定; 0.05 mg/L 组基本与对照组接近。

2.2.3 -10#柴油实验 海湾扇贝各组织中多环芳烃及含硫芳烃的变化扇贝各组织中 2 种含硫芳烃未检出, 多环芳烃总量的变化趋势如图 3 所示。

在富集实验阶段(前 24 h)海湾扇贝各组织中多环芳烃含量(以总量计)随富集时间的延长而增加, 且与水中柴油添加量正相关。至 24 h 富集实验结束, 0.05 mg/L 组 3 种组织中多环芳烃总量分别为对照组的 1.44 倍、1.49 倍、1.65 倍; 0.3 mg/L 组分别为对照组的 2.14 倍、2.57 倍、3.07 倍; 0.5 mg/L 组分别为对照组的 2.97 倍、3.39 倍、3.96 倍。

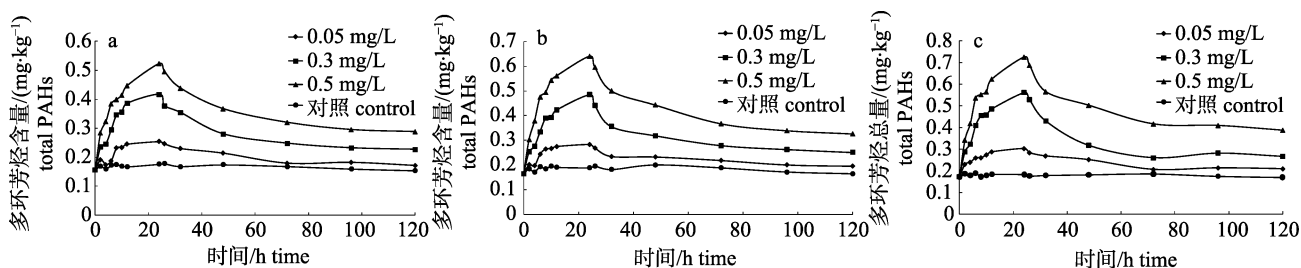


图3 -10#柴油实验-扇贝组织中多环芳烃变化趋势

a. 闭壳肌; b. 外套膜及鳃等其他组织; c. 内脏。

Fig. 3 Content of polycyclic aromatic hydrocarbons in scallops *Argopecten irradians* exposed to No. -10 diesel
a. adductor muscle; b. mantle and the gills and other organs; c. viscera.

在消除实验阶段(24~120 h), 扇贝体内多环芳烃总量随时间的延长显著下降, 尤其是 2~3 环多环芳烃的残留量下降, 而高环数的多环芳烃残留消除速度远低于 2~3 环多环芳烃, 至 120 h 消除试验结束, 0.05 mg/L 组 3 种组织中多环芳烃总量分别为对照组的 1.15 倍、1.25 倍、1.38 倍; 0.3 mg/L 组分别为对照组的 1.59 倍、1.61 倍、1.74 倍; 0.5 mg/L 组分别为对照组的 2.11 倍、2.20 倍、2.76 倍。各实验组高环数多环芳烃残留量明显高于对照组。

富集实验阶段, 各实验组扇贝不同组织中检出目标物的种类一致, 检出值由高到低依次是: 萘、苊、菲、2-甲基萘、荧蒽、芘、1-甲基萘、1-甲基苊、苊、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、蒽、蒽、蒽烯、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘, 其中以 2~3 环化合物占优势, 2 种含硫芳烃未检出, 与水的检测结果基本一致, 但检测值由高到低的排列顺序与水中不同。此外, 在富集 24 h 的扇贝组织中还检测到苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘等高环数的多环芳烃而在水中未检出, 可能与检测方法的灵敏度及这些物质的生物富集系数高有关。

2.2.4 重柴油实验 海湾扇贝各组织中多环芳烃及含硫芳烃的变化扇贝 3 种组织中多环芳烃总量的变化趋势如图 4 所示。

在富集实验阶段(前 6 d)海湾扇贝各组织中多环芳烃总量随富集时间的延长而增加, 且与水中柴油添加量正相关。与石油烃的变化趋势相似, 前 3 d 多环芳烃的富集较快, 第 1 天, 0.05 mg/L 组 3 种组织中多环芳烃总量分别为对照组的 1.51

倍、1.80 倍、1.95 倍; 0.3 mg/L 组分别为对照组的 2.43 倍、2.81 倍、3.14 倍; 0.5 mg/L 组分别为对照组的 3.14 倍、3.64 倍、4.08 倍。第 3 天, 0.05 mg/L 组 3 种组织中多环芳烃总量分别为对照组的 2.28 倍、2.34 倍、2.60 倍; 0.3 mg/L 组分别为对照组的 4.09 倍、4.46 倍、5.23 倍; 0.5 mg/L 组分别为对照组的 4.97 倍、5.47 倍、6.35 倍。至富集实验结束(6 d), 0.05 mg/L 组 3 种组织中多环芳烃总量分别为对照组的 2.58 倍、2.80 倍、3.12 倍; 0.3 mg/L 组分别为对照组的 4.78 倍、5.48 倍、6.72 倍; 0.5 mg/L 组分别为对照组的 5.79 倍、6.77 倍、7.64 倍。

在消除实验阶段(6~13 d)海湾扇贝各组织中多环芳烃残留总量随时间的延长显著下降, 经过 4 d 的消除, 0.05 mg/kg 组 3 种组织中多环芳烃残留总量分别为对照组的 1.80 倍、2.02 倍、2.08 倍; 0.3 mg/kg 组分别为对照组的 3.28 倍、3.58 倍、4.58 倍; 0.5 mg/kg 组分别为对照组的 4.06 倍、4.18 倍、5.23 倍。至 7 d 的消除实验结束, 0.05 mg/L 组 3 种组织中多环芳烃总量分别为对照组的 1.68 倍、1.69 倍、1.83 倍; 0.3 mg/L 组分别为对照组的 3.04 倍、3.13 倍、3.49 倍; 0.5 mg/L 组分别为对照组的 3.49 倍、3.69 倍、4.16 倍, 各实验组高环数多环芳烃残留量更明显高于对照组。

富集实验阶段, 各实验组扇贝不同组织中检出目标物的种类一致, 且与海水中检出种类相同, 检出值由高到低依次是: 萘、苊、2-甲基萘、菲、1-甲基萘、苯并[a]蒽、荧蒽、芘、蒽、1-甲基苊、苊、苊烯、1,4,6,7-四甲基萘、蒽、苯并[b]荧蒽、4-甲基-二苯并噻吩、4,6-二甲基-二苯并噻吩、苯

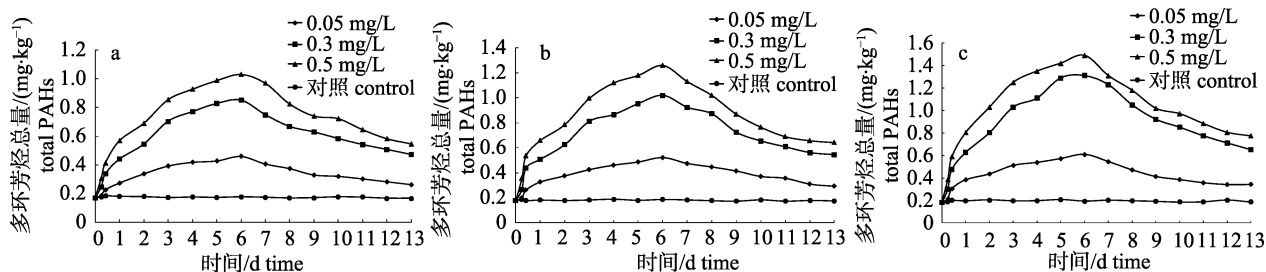


图 4 重柴油实验-扇贝组织中多环芳烃变化趋势

a. 闭壳肌; b. 外套膜及鳃等其他组织; c. 内脏。

Fig. 4 Content of polycyclic aromatic hydrocarbons in scallops *Argopecten irradians* exposed to heavy diesel
a. adductor muscle; b. mantle and the gills and other organs; c. viscera.

并[k]荧蒽、苯并[a]芘,其中以2~3环化合物占优势,与海水的检测结果一致,但检测值由高到低的排列顺序与海水中不同。

扇贝3种组织中多环芳烃总量变化趋势一致,且与海水中多环芳烃浓度变化相对应。多环芳烃在扇贝各组织中的分布规律与石油烃一致,也是内脏中含量最高,闭壳肌中含量最低。单一多环芳烃组分在不同组织中的分布规律也是如此。

2.3 海湾扇贝对烷烃的富集及消除特征

本实验共检测了 $nC_8 \sim nC_{40}$ 的20种正构烷烃及姥鲛烷、植烷2种支链烷烃,在两种柴油富集阶段的海水中, C_{28} 、 C_{30} 、 C_{32} 、 C_{34} 正构烷烃均未检出。

2.3.1 -10[#]柴油实验 水体中烷烃浓度的变化在富集阶段初期,0.05 mg/L组烷烃浓度变化不大,0.3、0.5 mg/L组水体中烷烃浓度(以总量计)逐渐下降,在12 h后基本达到稳定,约为起始浓度的50%。

在消除实验阶段(24~120 h),第1天,0.3 mg/L组、0.5 mg/L组水体中烷烃浓度升高,至48 h达到最高值,此后下降,趋于对照组水平。这与石油烃浓度的变化趋势一致。

实验水体中烷烃检出值由高到低依次是: C_{14} 、 C_{13} 、 C_{16} 、 C_{17} 、 C_{12} 、 C_{19} 、 C_{18} 、 C_{10} 、 C_{11} 正构烷烃、姥鲛烷、 C_{15} 、 C_{20} 、 C_{22} 、 C_9 、 C_8 、 C_{24} 、 C_{26} 正构烷烃,未检出植烷,没有明显的奇偶碳优势。

2.3.2 重柴油实验 水体中烷烃浓度的变化与-10[#]柴油实验趋势一致,0.05 mg/L组烷烃浓度变化不大。在富集实验开始1 d内,0.3、0.5 mg/L组

实验海水中烷烃浓度分别下降了约50%、35%,而接下来的5 d,烷烃浓度变化趋于平缓,最终约为起始浓度的66%、70%。

消除阶段,0.3 mg/L、0.5 mg/L组前2 d海水中的烷烃浓度上升较快,随后上升的趋势逐渐平缓,水中烷烃浓度趋于稳定,至7 d消除实验结束,分别为对照组的1.52倍、2.03倍。

检出值由高到低依次是: C_{15} 、 C_{14} 、 C_{13} 正构烷烃、姥鲛烷、 C_{16} 、 C_{17} 、 C_{18} 、 C_{19} 、 C_{12} 、 C_{22} 、 C_{11} 、 C_{24} 、 C_{10} 正构烷烃、植烷、 C_9 、 C_8 、 C_{20} 、 C_{26} 正构烷烃,没有明显的奇偶碳优势。

2.3.3 -10[#]柴油实验 海湾扇贝各组织中烷烃的变化如图5所示,在富集实验阶段(前24 h)海湾扇贝各组织中烷烃含量(以总量计)随富集时间的延长而增加,且与水中柴油添加量正相关。至24 h富集实验结束,0.05 mg/L组3种组织中多环芳烃总量分别为对照组的1.46倍、1.47倍、1.52倍;0.3 mg/L组分别为对照组的2.69倍、2.93倍、3.24倍;0.5 mg/L组分别为对照组的2.96倍、3.44倍、3.53倍。

在消除实验阶段(24~120 h),扇贝体内烷烃总量随时间的延长显著下降,至120 h消除试验结束,0.05 mg/L组3种组织中烷烃总量分别为对照组的1.06倍、1.21倍、1.21倍;0.3 mg/L组分别为对照组的1.36倍、1.57倍、1.60倍;0.5 mg/L组分别为对照组的1.69倍、1.95倍、1.98倍。

富集24 h扇贝组织中检测到的烷烃种类与海水中一致,检测值由高到低依次为: C_{15} 、 C_{19} 正构烷烃、姥鲛烷、 C_{17} 、 C_{13} 、 C_{12} 、 C_{14} 、 C_{18} 、 C_{16} 、 C_{22} 、 C_{11} 、 C_{10} 、 C_8 、 C_9 、 C_{20} 、 C_{24} 、 C_{26} 正构烷烃,与

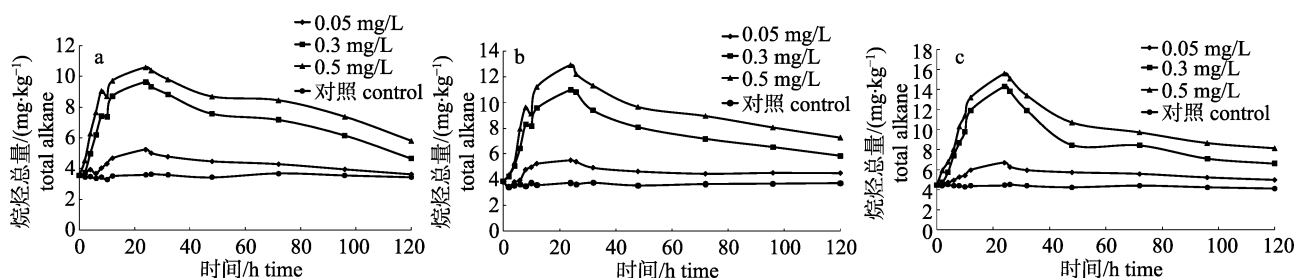


图5 -10[#]柴油实验-扇贝组织中烷烃变化趋势

a. 闭壳肌; b. 外套膜及鳃等其他组织; c. 内脏。

Fig. 5 Content of alkanes in scallops *Argopecten irradians* exposed to No. -10 diesel
a. adductor muscle; b. mantle and the gills and other organs; c. viscera.

海水中顺序不同,且奇碳数烷烃占明显的优势。

2.3.4 重柴油实验 海湾扇贝各组织中烷烃的变化 如图 6 所示,在富集实验阶段(前 6 d)海湾扇贝各组织中烷烃含量(以总量计)随富集时间的延长而增加,前 3 d 增加较快,且与水中柴油添加量正相关。第 1 天,0.05 mg/L 组 3 种组织中烷烃含量分别为对照组的 1.47 倍、1.51 倍、1.60 倍;0.3 mg/L 组分别为对照组的 2.70 倍、2.98 倍、3.03 倍;0.5 mg/L 组分别为对照组的 2.99 倍、3.17 倍、3.23 倍。第 3 天,0.05 mg/L 组 3 种组织中烷烃含量分别达到对照组的 1.60 倍、1.70 倍、1.80 倍;0.3 mg/L 组分别为对照组的 3.19 倍、3.21 倍、3.49 倍;0.5 mg/L 组分别为对照组的 3.59 倍、3.62 倍、3.70 倍。至 6 d 富集实验结束,0.05 mg/L 组 3 种组织中烷烃含量分别为对照组的 1.78 倍、1.80 倍、1.97 倍;0.3 mg/L 组分别为对照组的 3.42 倍、3.51 倍、

3.68 倍;0.5 mg/L 组分别为对照组的 4.01 倍、4.10 倍、4.16 倍。

消除实验阶段,经过 4 d 的消除,0.05 mg/L 组 3 种组织中烷烃含量分别为对照组的 1.30 倍、1.35 倍、1.41 倍;0.3 mg/L 组分别为对照组的 2.01 倍、2.10 倍、2.16 倍;0.5 mg/L 组分别为对照组的 2.51 倍、2.61 倍、2.65 倍。至 7 d 消除实验结束,0.05 mg/L 组 3 种组织中烷烃含量分别为对照组的 1.01 倍、1.03 倍、1.02 倍;0.3 mg/L 组分别为对照组的 1.23 倍、1.51 倍、1.61 倍;0.5 mg/L 组分别为对照组的 1.71 倍、1.84 倍、1.85 倍。

富集 6 d 扇贝组织中烷烃检测值由高到低依次为: C_{15} 、 C_{19} 正构烷烃、姥鲛烷、 C_{17} 、 C_{13} 、 C_{10} 、 C_{18} 、 C_{12} 、 C_{14} 、 C_{16} 、 C_{22} 、 C_8 、 C_9 、 C_{11} 、 C_{20} 、 C_{24} 、 C_{26} 正构烷烃,与海水中不同,奇碳数烷烃占明显的优势且未检出植烷。

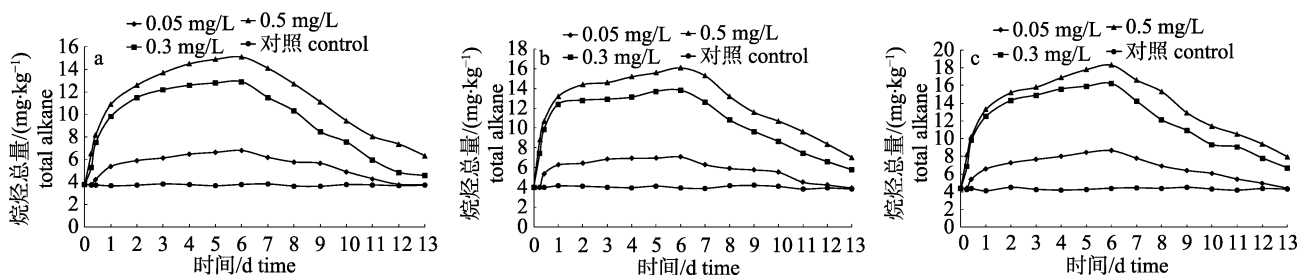


图 6 重柴油实验-扇贝组织中烷烃变化趋势

a. 闭壳肌; b. 外套膜及鳃等其他组织; c. 内脏。

Fig. 6 Content of alkanes in scallops *Argopecten irradians* exposed to heavy diesel
a. adductor muscle; b. mantle and the gills and other organs; c. viscera.

扇贝 3 种组织中烷烃总量变化趋势一致,且与海水中烷烃浓度变化相对应。烷烃在扇贝各组织中的分布规律与石油烃一致,也是内脏中含量最高,闭壳肌中含量最低。单一烷烃组分在不同组织中的分布规律也是如此。

3 讨论

3.1 扇贝体内石油烃的累积与海水中柴油污染程度的关系

由于 $10^{\#}$ 柴油易挥发,母液在水中的稳定性差等原因,将其富集时间设为 1 d,重柴油的富集时间设为 6 d。由实验结果可见,贝体石油烃含量与富集时间及水环境中的石油烃浓度呈正相关,

表明海湾扇贝对石油烃具有较强的富集能力。比较 $10^{\#}$ 柴油与重柴油实验结果可见,富集时间同样为 1 d,扇贝对重柴油的富集量更多,说明扇贝对柴油的富集量还与海水中油的种类有关。在本实验条件下,重柴油 0.05 mg/L 组富集实验期间水中石油烃浓度的实测值最高为 0.048 mg/L,均符合 GB 3097-1997《海水水质标准》中“海洋渔业水域、海水养殖区”要求(石油烃 ≤ 0.05 mg/L),而扇贝组织中石油烃却超过了 GB 18421-2001^[17]《海洋生物质量》中“海洋渔业水域、海水养殖区”要求(15 mg/kg),出现了不能对应的情况,此结果有待进一步验证研究。

受到柴油污染的扇贝在清洁海水中进行暂养

净化, 会将体内大部分石油烃消除, 从而恢复石油烃正常水平。这与牟刚等^[18]报道菲律宾蛤仔对石油烃的富集与释放的结果一致。本实验结果表明, 在消除阶段初期, 扇贝体内的石油烃下降较快, 同时水中石油烃浓度有所上升, 2 d 后基本稳定, 而此时扇贝各组织中石油烃含量也略有回升, 更说明扇贝体内石油烃含量与水中石油烃浓度密切相关。 $-10^{\#}$ 柴油污染后经 4 d 净化暂养, 扇贝中石油烃可恢复到正常水平; 而重柴油污染后需经 7 d 以上才能恢复到正常水平, 说明适当的净化暂养时间对贝类质量安全有重要意义, 发生溢油污染后, 跟踪监测不仅要关注海水中的石油烃, 更要关注贝类体内的石油烃, 因为其消除比海水要滞后一段时间。

3.2 扇贝体内多环芳烃的累积与海水中柴油污染程度的关系

芳烃是石油的重要组成部分, 多环芳烃是其中毒性较大、残留时间长的组分, 对食品安全有较大影响, 因而受到广泛关注。本实验结果表明, 贝体多环芳烃总量与富集时间及水环境中的多环芳烃浓度呈正相关, 与实验海水中柴油的添加量成正比。

扇贝组织中多环芳烃各组分检出值由高到低的排列顺序与海水中不同, 与各组分的生物富集系数有关。这与孙耀等^[10]研究报道燃料油污染后贻贝体内二环、三环和部分四环芳烃含量明显高于其他芳烃的结果一致。此外, 在富集 24 h 的样品中还检测到苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘等高环数的多环芳烃, 而海水中没有检出, 与这些化合物的高生物富集系数有关, 这些化合物的毒性也更强^[19]。

3.3 扇贝体内烷烃的累积与海水中柴油污染程度的关系

烷烃是石油的主要组分。本实验结果表明, 贝体烷烃总量与富集时间及水环境中的烷烃浓度呈正相关, 与实验海水中柴油的添加量成正比。富集与消除实验期间, 扇贝体内烷烃总量的变化趋势与石油烃的变化趋势一致。

在柴油富集阶段的海水中, C_{28} 、 C_{30} 、 C_{32} 、 C_{34} 正构烷烃未检出, 主碳峰处于较低的碳数范围, 且没有明显的奇偶碳优势, 符合石油来源烃类的

组成特点^[20]。 $-10^{\#}$ 柴油实验的海水中未检出植烷, 可能与该柴油的组成有关。在富集实验结束时的贝类组织中检测到的烷烃种类与海水中一致, 但检测值由高到低的顺序与海水中不同。生物体内存在生源烃类, 文献报道^[21-22]水生生物体中奇碳数正构烷烃 nC_{15} 、 nC_{17} 、 nC_{19} 、以及姥鲛烷占明显优势, 本检测结果符合文献报道的规律。 nC_{16} 被认为是典型的石油类正构烷烃的代表性化合物之一, 在未受石油污染的海洋生源脂类中很少出现, 因此 nC_{16} 指数(即 $\sum nC_{14-30}/nC_{16}$ 比值)被作为判断海洋生物体石油污染的重要参数^[23-25]。本研究各实验组扇贝组织中均出现明显的 nC_{16} 峰, 检测值明显高于对照组, nC_{16} 指数在 10 左右, 明显低于对照组(约 20)。

3.4 扇贝对石油烃、芳烃、烷烃累积特征比较

由本实验结果可见, 富集与消除实验期间, 扇贝体内烷烃总量、多环芳烃总量的变化趋势与石油烃的变化趋势一致, 但是多环芳烃的消除速度比石油烃、烷烃明显要慢。

已有研究表明, 牡蛎等双壳贝类对石油烃的累积有选择性, 孙耀等^[10]研究报道燃料油污染后, 紫贻贝对芳烃的累积能力明显高于烷烃。本实验结果显示, 海水中烷烃浓度与多环芳烃浓度的比值远高于扇贝组织中两者的比值, 说明海湾扇贝对多环芳烃的富集倍数明显高于烷烃。

多环芳烃在柴油中所占比例很低, 在扇贝体内的残留量也远低于烷烃和石油烃, 因此扇贝体内石油烃的消除主要是烷烃的贡献。烷烃消除比多环芳烃要快, 一方面烷烃的富集倍数比多环芳烃低, 另一方面可能与扇贝体内代谢途径有关。以重柴油最高浓度(0.5 mg/L)组为例, 在消除实验结束时, 扇贝闭壳肌、外套膜及鳃等其他组织、内脏中石油烃残留量分别为对照组的 1.84 倍、1.88 倍、2.02 倍, 烷烃残留量分别为对照组的 1.71 倍、1.84 倍、1.85 倍, 而多环芳烃残留量分别为对照组的 3.49 倍、3.69 倍、4.16 倍。此外, 在消除阶段, 贝类体内多环芳烃残留总量随时间的延长显著下降, 但这主要是因为 2~3 环多环芳烃的残留量下降, 而高环数的多环芳烃残留消除速度远低于 2~3 环多环芳烃, 至消除实验结束时, 高

环数多环芳烃残留量高于对照组数倍。这说明受柴油污染的扇贝移入无污染的海水中,短时间内虽然石油烃残留量能下降至正常水平,但多环芳烃(尤其是高环数的)残留仍会存在,给扇贝带来潜在的食品安全风险。

3.5 扇贝各组织对石油烃、多环芳烃、烷烃累积特征的比较

柴油污染后石油烃、多环芳烃、烷烃在海湾扇贝各组织中的分布规律一致,累积量均为内脏>外套膜及鳃等其他组织>闭壳肌。单一多组分在不同组织中的分布规律也是如此。

扇贝不同组织对石油烃的累积量不同,累积量由高到低依次是内脏>外套膜及鳃等其他组织>闭壳肌。这与贾晓平等^[26]报道石油烃在牡蛎不同组织中的分布特征一致。扇贝的内脏组织主要是消化系统,扇贝滤食水中的颗粒物质,柴油在水中分散成生物可利用的小油滴^[27]而进入扇贝的消化系统;外套膜和鳃与水体直接接触,能吸附或吸收水中的石油烃。已有文献报道生物体对石油烃的部分组分有代谢消除能力^[28],进入扇贝体内的石油烃经过消化、吸收、代谢、排出等一系列的生理过程,只有部分石油烃残留在各组织中,因此闭壳肌中石油烃含量最低。钟硕良等^[29]研究发现,在养殖贝体中石油烃的含量从高到低为:胃含物>肌肉组织>外套腔液。本文的研究结果略有差异,主要是因为取样部位不同,本文没有单独检测体液,而是与外套膜、鳃等组织混合检测。

3.6 柴油污染对海湾扇贝食用安全性的影响

目前国内外尚没有海产品中石油烃的安全限量标准,GB 18421-2001《海洋生物质量》是通过海洋生物质量反映海洋环境的质量,而非产品质量安全标准,因而只能用于评价海洋环境的污染程度。

柴油中的烷烃组分溶解性差,易挥发,对生物的毒性低,所以对海产品的安全性不构成危害。但在水体中芳香烃组分有较高溶解量,尤其是其中有致癌作用的多环芳香烃,不易被降解,在生物体和水体中的残留时间比较长,是石油烃中最主要的有毒污染物^[30],因此对于海产品中石油烃污染问题进行探讨时,主要是以多环芳烃作

为安全指标。然而目前国内也没有水产品中多环芳烃的安全限量标准,国外只有美国国家环境保护局(EPA)规定在双壳贝类中总多环芳烃(TPAHs)的残留限量 ≤ 6 mg/kg。在本文的实验条件下, $-10^{\#}$ 柴油污染后海湾扇贝体内总多环芳烃均小于1 mg/kg;重柴油污染后海湾扇贝体内总多环芳烃均小于1.6 mg/kg。

研究表明,苯并[a]芘(BaP)是多环芳烃中致癌性最强的物质之一^[31],因此,BaP的含量在很多情况下被作为致癌风险的指标。目前中国对水产品中BaP的安全限量标准仅规定了熏、烤水产品 ≤ 5.0 $\mu\text{g/kg}$ ^[32];欧盟制定了双壳软体动物BaP的残留限量 ≤ 10.0 $\mu\text{g/kg}$ ^[33],韩国制定的限量标准是蛤蜊 ≤ 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 。在本文的实验条件下,柴油污染后海湾扇贝体内BaP残留量最大值为3.9 $\mu\text{g/kg}$ 。

毒性当量法(或BaP当量法)是对PAHs进行健康风险评价常用的方法之一,这方面已有较多的文献报道^[34-35],本文研究了实验过程中扇贝各组织中BaP等效浓度的变化,与多环芳烃相比,净化阶段BaP等效浓度下降速度更慢,但在本文的实验条件下,柴油污染后海湾扇贝体内BaP等效浓度最大值为4.1 $\mu\text{g/kg}$ 。

4 结论

海湾扇贝体内石油烃含量与富集时间及水环境中的石油烃浓度呈正相关,富集速度在实验前期比较快,后期比较慢。扇贝不同组织对石油烃的富集量不同,累积量由高到低依次是内脏>外套膜及鳃等其他组织>闭壳肌。受污染的扇贝移入清洁的海水中,贝体内的石油烃可以逐渐消除,消除速度也是前期快,后期较慢,但是总体上消除速度要慢于富集速度。

海湾扇贝对柴油的富集量与柴油的种类有关,在相同条件下海湾扇贝对重柴油的富集量更高;移入清洁的海水中,扇贝体内重柴油的消除比轻柴油慢。同时,由于轻柴油挥发性强,溢油污染后不易长时间存在,因而对贝类质量安全的危害比重柴油小,而重柴油、原油溢油污染对贝类质量安全的危害更大,更值得关注。

受到柴油污染的海湾扇贝体内烷烃、多环芳烃含量升高, 且与水体中石油烃浓度正相关。扇贝对烷烃的富集倍数比多环芳烃低, 烷烃消除比多环芳烃要快。扇贝体内石油烃的消除主要是烷烃的贡献。受污染的扇贝体内多环芳烃以 2~3 环为主, 其消除速率比高环数多环芳烃快。受污染的扇贝移入清洁的海水中, 短时间内虽然石油烃残留量能下降至正常水平, 但多环芳烃(尤其是高环数的)残留仍会存在。

综合以上研究结果, 建议石油烃不必作为贝类质量安全日常监测指标, 在发生石油污染的情况下, 跟踪监测不仅要关注海水中石油烃, 更要关注贝类体内石油烃残留, 要将多环芳烃与石油烃的检测结果综合考虑。此外, 出于食品安全考虑, 食用扇贝时尽量去除内脏。

参考文献:

- [1] Xia B C. Environmental Pollutants Biodegradation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. [夏北成. 环境污染生物降解[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.]
- [2] Cao Y Z, Li F S. Risk-based environmental management of petroleum hydrocarbons contaminated soil and development of standards: a Review[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, (7): 1225-1231. [曹云者, 李发生. 基于风险的石油烃污染土壤环境管理与标准值确立方法[J]. 农业环境科学学报, 2010, (7): 1225-1231.]
- [3] Cheng L H, Wu J L. Basic Knowledge of Petroleum Products[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2012. [程丽华, 吴金林. 石油产品基础知识[M]. 北京: 中国石化出版社, 2012.]
- [4] Guo N, Luo J, Bo E L. Bioaccumulation and analysis of petroleum hydrocarbons in the aquatic products in liaoning province[J]. Hebei Fisheries, 2015, (5): 12-13, 25. [郭楠, 罗靳, 薄尔琳. 石油烃在辽宁省水产品中的生物富集与分析[J]. 河北渔业, 2015, (5): 12-13, 25.]
- [5] Li L, Jiang M, Wang Y L, et al. A kinetic study of the accumulation of No. 0 fuel oil and Pinghu crude oil in the bivalve *Sinonovacula constricta* tissue[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(4): 1061-1067. [李磊, 蒋玫, 王云龙, 等. 燃料油和原油乳化液在缢蛏(*Sinonovacula constricta*)体内的富集动力学研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(4): 1061-1067.]
- [6] Ruan J S, Luo D L, Xu C Y, et al. Concentration and assessment of heavy metals and petroleum hydrocarbon in the oyster from Meizhou Bay, Fujian Province[J]. Journal of Fujian Fisheries, 2001(4): 1-6. [阮金山, 罗冬莲, 许翠娅, 等. 湄洲湾牡蛎体重金属和石油烃的含量及评价[J]. 福建水产, 2001(4): 1-6.]
- [7] Ma Haiqing, Song Qian, Wang Xuchen. Accumulation of petroleum hydrocarbons and heavy metals in clams (*Ruditapes philippinarum*) in Jiaozhou Bay, China[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2009, 27(4): 887-897.
- [8] Jiang C J, Qiao Q L, Cai Y Q, et al. Kinetic features and threshold value of petroleum hydrocarbons for *Ruditapes philippinarum*[J]. Marine Fisheries, 2006, 28(4): 314-320. [姜朝军, 乔庆林, 蔡友琼, 等. 菲律宾蛤仔对石油烃的污染动力学和阈值研究[J]. 海洋渔业, 2006, 28(4): 314-320.]
- [9] Gao P, Xia B, Cui Y, et al. Accumulation and elimination characteristic of *Ruditapes philippinarum* to petroleum hydrocarbon[J]. Marine Environmental Science, 2013, 32(1): 63-66. [高萍, 夏斌, 崔毅, 等. 菲律宾蛤仔对石油烃的富集与释放特征[J]. 海洋环境科学, 2013, 32(1): 63-66.]
- [10] Sun Y, Lin Q L, Yu H, et al. The accumulation characteristics of fuel oil in *Mytilus edulis*[J]. Acta Oceanologica Scientiae, 1995, 17(1): 105-110. [孙耀, 林庆礼, 于宏, 等. 燃料油在紫贻贝体内的积累及其特征[J]. 海洋学报, 1995, 17(1): 105-110.]
- [11] Zhao M L. Preliminary studies on the accumulation and response to petroleum hydrocarbon by *Chlamys farreri*[D]. Qingdao: First Institute of Oceanography, SOA, 2011. [赵美丽. 栉孔扇贝对石油烃蓄积及响应的初步研究[D]. 青岛: 国家海洋局第一海洋研究所, 2011.]
- [12] GB 3097-1997, Sea water quality standard[S]. Beijing: Standards Press of China, 1997. [GB 3097-1997, 海水水质标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.]
- [13] GB 17378.4-2007, The specification for marine monitoring—Part 4: Seawater analysis[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007. [GB 17378.4-2007, 海洋监测规范—第4部分: 海水分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.]
- [14] GB 17378.6-2007, The specification for marine monitoring—Part 6: Organism analysis[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007. [GB 17378.4-2007, 海洋监测规范—第6部分: 生物体分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.]
- [15] Li J, Han D F, Gong X H, et al. Determination of two polycyclic aromatic sulfur heterocycles in fishery products by GC-MS[J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(5): 223-227. [李静, 韩典峰, 宫向红, 等. 气相色谱质谱法测定水产品中 2 种含硫芳烃[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(5): 223-227.]
- [16] Yu Z L, Lin Q, Gu Y G, et al. Levels and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organ-

- isms from Zhanjiang mangrove waters[J]. Journal of Fishery Sciences of China, 2015, 22(5): 994–1 006. [于紫玲, 林钦, 谷阳光, 等. 湛江红树林海域生物体中多环芳烃污染水平及其健康风险评估[J]. 中国水产科学, 2015, 22(5): 994–1006.]
- [17] GB 18421-2001, Marine biological quality[S]. Beijing: Standards Press of China, 2001. [GB 18421-2001, 海洋生物质量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.]
- [18] Mu G, Chen Y Z, Wang J, et al. The accumulation and discharge of petroleum hydrocarbon by *Ruditapes philippinarum*[J]. China Science and Technology Information, 2013, (13): 34, 36. [牟刚, 陈燕珍, 王静, 等. 菲律宾蛤仔对石油烃的累积和排出规律探讨[J]. 中国科技信息, 2013, (13): 34, 36.]
- [19] Jiang J H, Ding L F. The concentration, bioaccumulation and environmental impacts of polycyclic aromatic hydrocarbons in organism in sea[J]. Environmental Pollution & Control, 2007, 29(5): 394–397. [江锦花, 丁理法. 台州湾五种海洋生物体内多环芳烃的浓度、富集特征及环境效应[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(5): 394–397.]
- [20] Sun P Y, Gao Z H, Cui W L, et al. Development and Application of Oil Fingerprint Identification Technology[M]. Beijing: Ocean Press, 2007: 13–31. [孙培艳, 高振会, 崔文林, 等. 油指纹鉴别技术发展及应用[M]. 北京: 海洋出版社, 2007: 13–31.]
- [21] Klenkin A A, Pavlenko L F, Skrypnik G V, et al. Biogenic Hydrocarbons and Their Effect on Oil Pollution Estimates of the Sea of Azov[J]. Water Res, 2010, 37(5): 699–705.
- [22] Jia X P, Lin Q. Analysis of gas chromatography finger print characteristics of petroleum hydrocarbons and biogenic hydrocarbons in marine fish from the offshore waters of the northern South China Sea[J]. Journal of Fishery Sciences of China, 2004, 11(3): 260–265. [贾晓平, 林钦. 南海北部近岸海域鱼类体中石油烃与生源烃的气相色谱特征指纹分析[J]. 中国水产科学, 2004, 11(3): 260–265.]
- [23] Syakti A D, Asia L, Kanzari F, et al. Indicators of terrestrial biogenic hydrocarbon contamination and linear alkyl benzenes as land-base pollution tracers in marine sediments[J]. Int J Environ Sci Technol, 2015, 12: 581–594.
- [24] Colombo J C, Pelletier E, Brochu C. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and Polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Riodela Plata estuary Argentina[J]. Environ Sci Technol, 1989, 23: 888–894.
- [25] Cao Q M, Chen G Z, Huang X F, et al. Analysis of characteristics of petroleum hydrocarbons in zoobenthos from Shantou Mangroves[J]. Environmental Chemistry, 2009, 28(4): 547–552. [曹启民, 陈桂珠, 黄雄飞, 等. 汕头湿地示范区红树林底栖动物体中石油烃组成特征分析[J]. 环境化学, 2009, 28(4): 547–552.]
- [26] Jia X P, Lin Q, Lü X Y, et al. Studies on the petroleum hydrocarbon pollution of oyster in Guangdong coastal area: petroleum hydrocarbon in *Ostrea rivularis* Gould[J]. Marine Environmental Science, 1990, 9(1): 13–17. [贾晓平, 林钦, 吕晓瑜, 等. 广东沿海牡蛎石油烃污染研究 I. 广东沿海牡蛎(*Ostrea rivularis* Gould)的石油烃[J]. 海洋环境科学, 1990, 9(1): 13–17.]
- [27] Liu J R. Quality and safety of marine products after oil spill and fishery management[J]. China Fisheries, 2013(3): 20–22. [刘俊荣. 溢油后海产品质量安全问题及渔业管理[J]. 中国水产, 2013(3): 20–22.]
- [28] Jia X P, Lin Q. Analysis of gas chromatography fingerprint characteristics of aliphatic hydrocarbons in marine organisms from the pearl river estuary[J]. China Environmental Science, 1997, 17(3): 65–68. [贾晓平, 林钦. 珠江口海洋生物体中脂肪烃组分的气相色谱指纹特征分析[J]. 中国环境科学, 1997, 17(3): 65–68.]
- [29] Zhong S L, Cai Y T, Dong L M, et al. Study on the distribution and accumulation of TPH and PCBs in maricultured bivalves[J]. Marine Fisheries Research, 2008, 29(2): 82–89. [钟硕良, 蔡玉婷, 董黎明, 等. 海水养殖贝类体中 TPH 和 PCBs 的分布和积累研究[J]. 海洋水产研究, 2008, 29(2): 82–89.]
- [30] Wang Q, Song Y, Meng D, et al. Impacts and risk assessments of petroleum hydrocarbon on aquatic product quality and safety[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2014, 5(2): 628–633. [王群, 宋怿, 孟娣, 等. 石油烃对水产品质量安全影响及风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(2): 628–633.]
- [31] Ren J Y, Pan L Q, Miao J J. Effects of benzo(a)pyrene and benzo(k)fluoranthene mixture on the toxicology parameter of scallop *Chlamys farreri*[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(7): 1180–1186. [任加云, 潘鲁青, 苗晶晶. 苯并(a)芘和苯并(k)荧蒽混合物对栉孔扇贝毒理学指标的影响[J]. 环境科学学报, 2006, 26(7): 1180–1186.]
- [32] GB 2762-2012, National food safety standard-maximum residue limits for contaminants in food[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012. [GB 2762-2012, 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.]
- [33] Commission Regulation(Ec) No. 1881/2006, Setting maximum levels for certain contaminants in food stuffs[S]. 2006.
- [34] Wang J Z, Yang Z Y, Chen T H. Source apportionment of sediment-associated aliphatic hydrocarbon in a eutrophicated shallow lake, China[J]. Environl Sci Pollut Res, 2012, 19(9):

4006–4015.

- [35] Darilmaz E, Kucuksezgin F. Distribution of Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in red mullet (*Mullus barbatus*) and

annular sea bream (*Diplodus annularis*) from the Izmir Bay (Eastern Aegean)[J]. B Environ Contam Tox, 2012, 88(2): 283–289.

Accumulation and elimination of diesel in scallop *Argopecten irradians*

GONG Xianghong¹, SUN Shan¹, LIU Xiaojing¹, ZHANG Xiuzhen¹, XU Yingjiang¹, QIN Huawei¹, LI Jing², ZHANG Huawei¹

1. Shandong Marine Resource and Environment Research Institute, Shandong Provincial Key Laboratory of Marine Ecology Restoration, Yantai 264006, China;
2. Weifang Kanghua Biotechnology Company, Weifang 261023, China

Abstract: The aim of this study was to investigate the safety of the consumption of scallops exposed to diesel pollution, so as to provide basic information for the evaluation of the effects of oil pollution on the food safety of marine shellfish. The accumulation and elimination characteristics of scallops (*Argopecten irradians*) to diesel were explored using the semi-static dynamic test in the present study. Scallops were exposed to light (–10[#]) and heavy diesel. After a certain period of time, the scallops were placed in uncontaminated seawater. The content of petroleum hydrocarbon, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and polycyclic aromatic sulfur heterocycles (PASHs), as well as alkanes, in water and scallop tissue at different times was determined by gas chromatography mass spectrometry. The results obtained are as follows: The content of petroleum hydrocarbon, PAHs and PASHs, as well as alkanes, in the scallop tissue was positively associated with the accumulation time and the petroleum hydrocarbon concentrations in water. Different tissues accumulated diesel to differing extents with accumulation being higher in the viscera than in the mantle and higher in the gills and other organs than in the adductor muscle. The accumulation ability of diesels in scallops was also related to the type of diesel. Under the same conditions, the scallop accumulated more heavy diesel than light diesel, while they eliminated heavy diesel more slowly than light diesel. Thus, heavy diesel pollution is more harmful to the quality and safety of shellfish and deserves more attention. When placed in uncontaminated water, the contaminated scallops could gradually eliminate petroleum hydrocarbons accumulated in the body, but the elimination was slower than the accumulation. The bioconcentration factor of alkane was lower than that of PAHs, and alkane in scallops was therefore eliminated faster than PAHs were. However, alkane is the main component of diesels. Thus, the elimination of petroleum hydrocarbon by scallops was mainly because of the elimination of alkane. The low-molecular-weight PAHs (comprising 2–3 aromatic rings) were dominant in the PAHs of contaminated scallops, and they were eliminated faster than high-molecular-weight PAHs (comprising 4–7 aromatic rings). When the contaminated scallops were placed in clean water, the petroleum hydrocarbons residue in the scallops returned to normal levels in a short time, but PAH residues (especially with four or more aromatic rings) remained for a long time. On the basis of the above results, we suggest that petroleum hydrocarbons in shellfish be monitored along with that in the water after an oil spill, and the PAHs residue also be taken into consideration. In addition, in the interest of food safety, the viscera of scallops should be discarded.

Key words: *Argopecten irradians*; diesel; accumulation; elimination; petroleum hydrocarbons; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); food safety

Corresponding author: ZHANG Xiuzhen. E-mail: zxz0535501@126.com