

广东沿海环境中汞的变化趋势* ——南海“贻贝观察体系”的研究之一

宗志伦 贾晓平**

(中国水产科学研究院南海水产研究所, 广州 510300)

摘要 为了监测八十年代末以来广东沿海海洋环境中 Hg 的变化趋势, 作者利用海洋双壳类牡蛎作为指示生物, 测定了自 1989 年至 1993 年间广东沿海 14 个观测站位的牡蛎体中的 Hg。结果表明, 牡蛎体中的 Hg 呈逐年下降之势, 即从 1989 年的 0.046×10^{-6} 降为 1993 年的 0.028×10^{-6} 。Hg 的主要化学形态为有机汞, 作者还对 Hg 的季节变化特点, 空间变化特点进行了分析。

关键词 贻贝观察, 指示生物, Hg, 广东沿海

前言

随着八十年代的改革开放, 广东沿海地区及珠江三角洲地区经济迅猛发展, 随之而来的是工业化进程中对广东沿海, 特别是近岸环境产生了严重威胁。为了对这一海域环境质量进行评估, 我们自 1989 年起, 实施了南海“贻贝观察”计划, 利用南海的双壳类对广东沿海环境质量进行了长期监测。美国及西欧一些国家早在 60 年代^[5,6]就提出并实施了“贻贝观察”计划, 而在中国却起步不久。利用双壳类(贻贝或牡蛎)监测环境具有许多优点^[7]:

1. 双壳类分布广, 几乎遍布全球, 便于数据间的比较。
2. 双壳类总是生活在同一地点, 不会移动, 这样可监测一个固定海域的污染。
3. 很多污染物在海水中的浓度极低, 约 10^{-15} — 10^{-12} , 尽管监测海水中微量污染物的方法已取得了进展, 但还未达到正常使用的水平。双壳类具有富集污染物的能力, 富集系数达 10^2 — 10^5 。因此, 没有必要抽取大量的海水萃取分析, 只要对双壳类组织进行详细的分析就足够了。
4. 由于对双壳类化学污染物的测定, 可评价化学污染物在双壳类中的生物活性。

收稿日期: 1994-05-23。

* 中国水产科学研究院科研基金项目。

** 林钦、周国君、胡石金、全桂英、杨美兰、陆超华、张裕明、吕晓瑜等同志参加了采样工作, 特此致谢!

5. 由于双壳类具有很高的经济价值和营养价值,因此,监测它可以保证食品卫生安全。

汞污染,特别是生物体中的汞污染是海洋环境重点监测项目之一。本文是研究自 1989 年 1 月至 1993 年 3 月间,广东沿海环境中汞的变化趋势,是南海“贻贝观察”体系的研究课题内容之一。

材 料 与 方 法

(一)观察站位

在广东沿海主要港湾、河口和城市附近有牡蛎或贻贝的地点,共设观察站位 14 个。采样时间为 1989 年 1 月至 1993 年 3 月。观察站位见图 1。

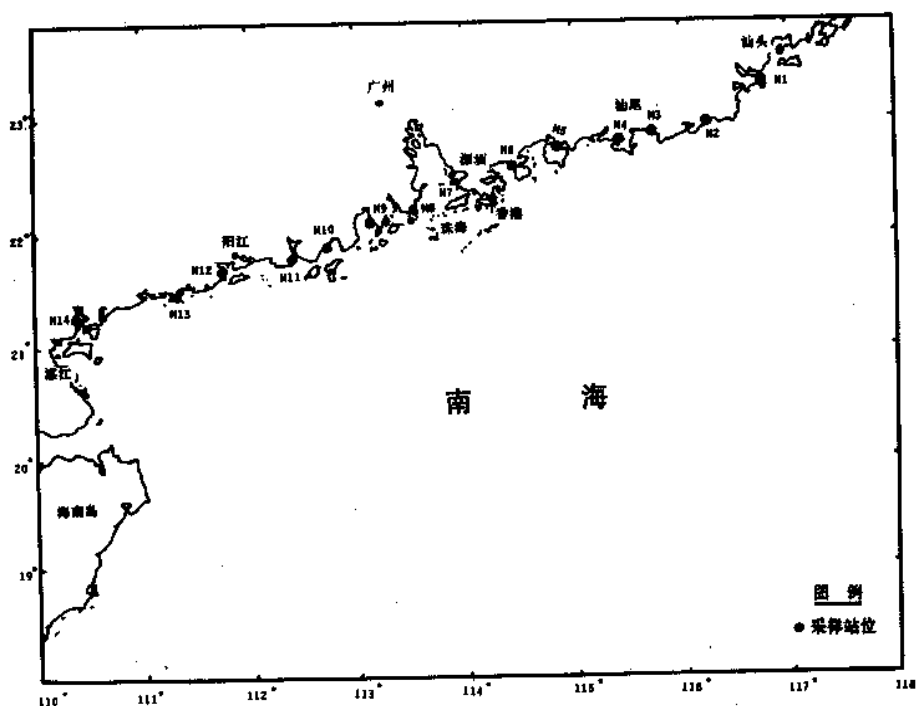


图 1 观察站位

Fig.1 Sampling stations

(二)采样方法

牡蛎在广东沿海分布很广,特别是近江牡蛎(*Oysrea rivularis* Gould)几乎全省都有,而翡翠贻贝(*Perna viridis*)相对少一些^[1],因此选用近江牡蛎作为南海“贻贝观察”计划的主要种类。按美国 NOAA 推荐的采样方法^[6],每个站位采集三龄以上的牡蛎(没有牡蛎的站位则采集贻贝)30 个,不分性别,开壳后取软体部分,用聚乙烯塑料袋包装,冰冻保存,送回实验室,于 -10℃ 以下保存至分析。

1989 年观察站位为 M1、M4、M7、M8、M10、M11、M12、M14 共八个站位,采样频率:各站每季度采样一次。1990 年因故未能实施。1991 年为实施南海“贻贝观察”计划观察站位

最多的一年,共设观察站位 14 个(M1-M14),每个季度采样一次。1992 设观察站位 13 个(无 M5 站),采样为春秋两季。1993 年设观察站位 13 个(无 M5 和 M6),只采了春季的样品。

(三)分析方法

采用刘其中等^[2]提出的方法,即强碱控温消化,用不同浓度的还原剂——锡(Ⅱ)、镉(Ⅱ)分别还原无机汞和总汞,冷原子吸收法测定。总汞、无机汞的检测下限分别为 0.05×10^{-6} 和 0.04×10^{-6} 。

对同一样品同时测定 10 个平行样,测定本实验室方法分析总汞,无机汞和有机汞的精密密度分别为 5.0%、4.1% 和 5.1%。用本实验室方法测定了由中国科学院生态环境研究中心和国家海洋局第二海洋研究制备的国家一级标准物质贻贝样品中的总汞,测定值为 0.058×10^{-6} ,标准值为 0.067×10^{-6} ,误差为 13.4%,符合美国 NOAA 推荐的实验室间的互校误差小于 20%^[6] 的要求。因此,本实验室的测定方法准确度是可靠的。

结 果 与 讨 论

(一)空间变化

1. 89-93 年间的空间变化 广东沿海各观察站位牡蛎体中的 Hg 的含量空间变化见表 1。

广东沿海各观察站位牡蛎体中的 Hg 的含量顺序为: M12 > M10 > M11 > M14 > M2 > M4、M5 > M1 > M13 > M7 > M8、M3 > M6 > M9,就习惯上广东沿海岸段来分,则呈现粤西 > 粤东 > 珠江口(见图 2)。

由图 2 可知,广东沿海各观察站位牡蛎体中的 Hg 的含量以平均值为轴上下波动,波动振幅不大。高于平均值的站位有 6 个,约占总站位数的 46%,低于平均值的站位也是 6 个,约占总站位数的 46%。从这些年的数据分析,各站汞的含量无明显高的站位。

2. 各年度的空间变化 每年度的空间变化曲线图可以反映出短期内 Hg 在广东沿海环境中的分布情况(图 2)。

1989 年,各站含量的平均值为 0.046×10^{-6} ,含量范围为: $0.020 - 0.070 \times 10^{-6}$,各站的含量顺序为: M10 > M11 = M12 > M1 > M4 > M14 > M8 > M7,高于平均值的站位为: M1、M4、M10、M11、M12,低于平均值的站位为 M7、M8、M14。采用 Q 检验法对最高站位进行检验, $Q < Q_{0.95}$,不属于异常值。

1991 年,广东沿海各站位牡蛎体中汞的含量范围为 $0.010 - 0.095 \times 10^{-6}$,平均值为 0.035×10^{-6} 。如图 3 所示,站位间的含量顺序为: M13 > M11 > M2 > M8 = M5 > M6 > M14 > M7 > M1 > M9 > M3 = M4 > M12 > M10。高于平均值的站位有: M2、M7、M10、M12、M13、M14,占总站位数的 46%;低于平均值的站位有: M1、M3、M4、M6、M8、M9、M11,占总站位数的 52%。采用 Q 检验法,未发现异常值。

1992 年,各站的平均值为 0.032×10^{-6} ,含量范围为 $0.029 - 0.057 \times 10^{-6}$,含量顺序为 M8 > M3 > M4 > M12 > M14 > M2 = M13 > M9 = M10 > M7 > M6 > M11 > M1。高于平均值的站位有 M3、M4、M8、M12、M14,占总站位数的 38%;低于平均值的站位为 M1、M6、M7、M9、M10、M11,占总站位数的 46%。采用 Q 检验法未发现异常值。

表 1 广东沿海环境牡蛎体中汞的含量空间($\times 10^{-6}$, 湿重)

Table 1 The concentrations of mercury in bivalves from Guangdong coast (wet weight, ppm)

观察点 Watching spots	站号 Stations	1989	1991	1992	1993	1989 - 1993	
						平均值 Average	变异系数(v%) Coefficient of variation
达濠(广澳湾) Dahao(Guangao Bay)	M1	0.053	0.028	0.020	0.028	0.036	43.4%
甲子(甲子湾) Jiazi(Jiazi Bay)	M2	-	0.045	0.032	0.023	0.38	71.2%
碣石(碣石湾) Jieshi(Jieshi Bay)	M3	-	0.027	0.040	0.027	0.031	31.3%
红草(红草湾) Hongcao(Hongcao Bay)	M4	0.049	0.027	0.039	0.026	0.037	28.7%
铁冲(考洲洋) Tiechong(Kaozhou Sea)	M5	-	0.037	-	-	0.037	37.8%
盐田(大鹏湾) Yantian(Dapeng Bay)	M6	-	0.030	0.026	0.025	0.029	27.4%
蛇口(深圳湾) Shekou(Shenzhen Bay)	M7	0.027	0.042	0.028	0.023	0.031	50.0%
银坑(唐家湾) Yinkeng(Tangjia Bay)	M8	0.031	0.025	0.057	-	0.031	40.0%
香洲(香洲湾) Xiangzhou(Xiangzhou Bay)	M9	-	0.020	0.030	0.023	0.023	35.0%
烽火角(广海湾) Fenghuojiao(Guanghai Bay)	M10	0.060	0.049	0.030	0.025	0.048	50.1%
北陡(镇海湾) Beidou(Zhenghai Bay)	M11	0.056	0.022	0.022	0.028	0.040	49.7%
程村(马尾湾) Chengcun(Mawei Bay)	M12	0.056	0.055	0.035	0.033	0.050	35.0%
鸡笼山(博贺港) Jilongshan(Bohe Harbor)	M13	-	0.036	0.032	0.041	0.035	14.1%
调顺岛(湛江湾) Tiaoshun Island(Zhanjiang Harbor)	M14	0.040	0.042	0.034	0.038	0.039	32.3%

1993 年, 各站的平均值为 0.028×10^{-6} , 含量范围为 $0.023 - 0.041 \times 10^{-6}$, 各站位含量顺序为: $M13 > M14 > M12 > M1 = M11 > M3 > M4 > M6 = M10 > M2 = M7 = M9$ 。高于平均值的站位为 M12、M13、M14, 占总站位数的 25%; 低于平均值的站位为 M2、M3、M4、M6、M7、M9、M10 等 7 个站, 占总站位数的 58%; M1、M11 二站等于平均值。

3. 总体变化与各站位变化的关系 虽然总体空间变化比较平缓, 但各年度空间变化却较大。对于连续几年都比较高的站位 M7、M8、M10、M12, 仍应引起重视。

(二) 时间变化

1. 年际变化

(1) 总体变化

实施南海“贻贝观察”计划的一个重要目的就是监测广东沿海海洋环境的短期和长期污染变化, 评估其污染变化趋势。

结合广东省海岸带和海涂资源综合调查, 1980 年至 1985 年, 广东沿海(包括海南岛)浅

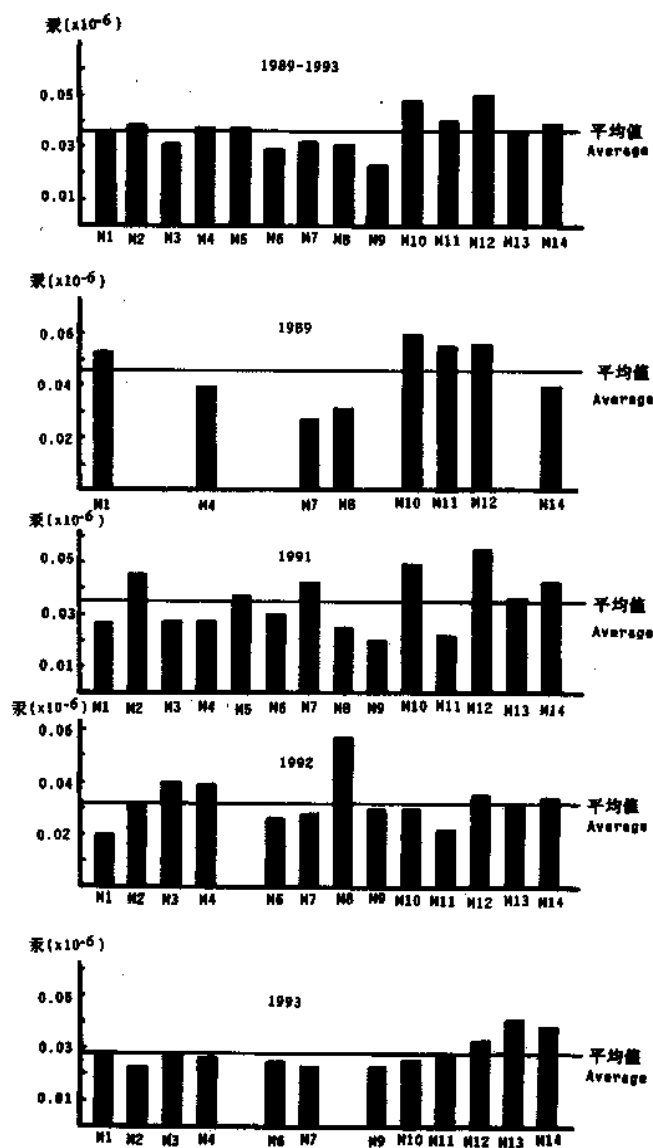


图2 广东沿海牡蛎体中汞的空间分布

Fig.2 The spatial distribution of mercury in bivalves from Guangdong coast

海底栖软体生物(主要为双壳类)体中 Hg 的平均含量为 0.056×10^{-6} (湿重), 可以大致反映出近十年来广东沿海环境中 Hg 的变化趋势。

表2数据表明, 广东沿海牡蛎中 Hg 的年度变化不大, 呈逐年下降之势, 说明改革开放以来广东沿海环境中的 Hg 并没有随着经济的高速发展而升高, 而是有所下降(见图3)。

根据“广东省环境监测年鉴”1989, 1991年的资料, 这二年广东省排入南海的总汞分别为0.07、0.045吨, 污染源较小, 排放量年际变化也不大, 本文的监测结果基本上反映了这种情况。

表 2 广东沿海牡蛎体中汞的年际变化

Table 2 The annual change of mercury in bivalves from Guangdong coast

年份 Year	总汞($\times 10^{-6}$, 湿重) Total Hg(ppm, weight)
1980-1993	0.056
1989	0.046 ± 0.014
1991	0.035 ± 0.011
1992	0.032 ± 0.010
1993	0.028 ± 0.006

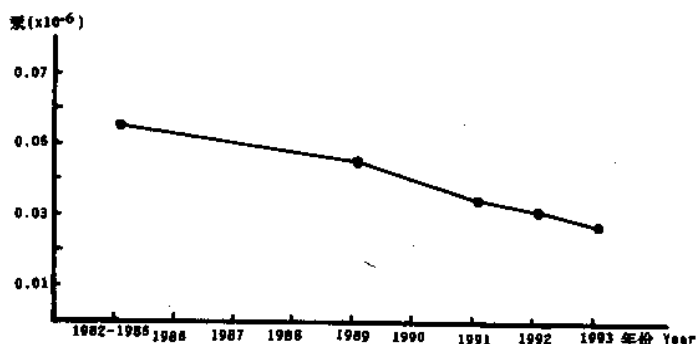


图 3 广东沿海牡蛎体中汞的年际变化

Fig.3 The annual change of mercury in bivalves from Guangdong coast

(2) 各观察站位的年际变化

从各站位的年际变化可以分析出该地点 Hg 污染的变化波动情况。各监测站位的牡蛎体中 Hg 的年际变化各不相同, 其中 M2、M10、M12 三站相似, 呈逐年下降之势; M3、M7、M9 三站非常相似, 呈倒“V”字型; M1、M8、M11、M13 四站也很相似, 呈“V”字型, 先下降, 后升高, 93 年高于 92 年; M4 站则为 89 年达最高值, 91 年下降至最小值, 92 年上升, 93 年又下降至低于 91 年; M11 站为 89 年最高, 91 年下降, 92 年与 91 年水平相当, 93 年又上升; M14 站则为 89-91 年呈上升趋势, 91-92 年下降, 92-93 年又呈上升趋势, 但变化幅度很小(见图 4)。

(3) 总体变化与各观察站位年际变化的关系

图 4 表明, 只有 M2、M10、M12 三个站与总的年际变化曲线相似, 其它站位则相差较远。

89 年至 91 年呈下降趋势的站位有 M1、M4、M8、M10、M11、M12 等五个站, 其中 M1、M4、M10 三个站变化幅度较大; 而 M7、M14 二站则呈相反的趋势, 但上升幅度较小, 曲线平坦, 所以, 89 至 91 年总体呈下降的趋势。

91 年至 92 年呈下降趋势的站位有: M1、M6、M7、M8、M10、M11、M12、M13、M14 等 10 个站, 其中 M2、M7、M10、M12 等四个站下降的幅度较大; 而 M3、M4、M9 等三个站则呈上

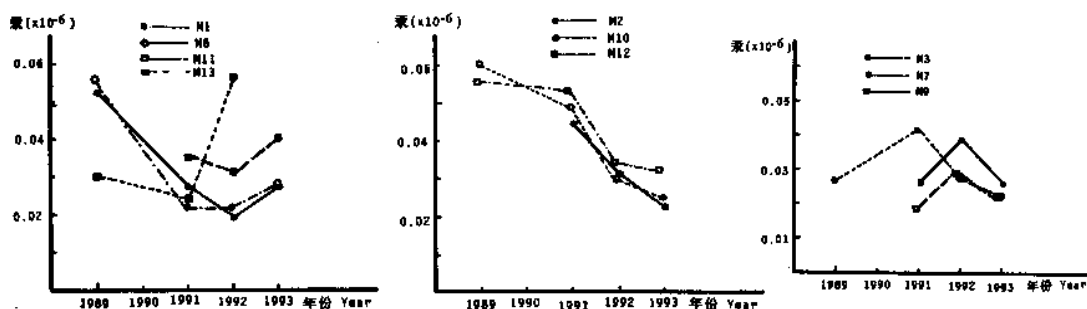


图4 广东沿海各观察站位牡蛎体中汞的年际变化

Fig.4 The annual change of mercury in bivalves in each station

升趋势, 上升幅度较大, 但毕竟只是少数站, 所以总体变化趋势仍呈下降趋势。

92年至93年呈下降趋势的站位有M2、M3、M4、M7、M9、M10、M12等7个站, 图中曲线较为陡峭的有M2、M4二站; 呈上升趋势的站位有M1、M6、M11、M13、M14等五个站, 但上升幅度都不大。综合起来, 总体曲线仍呈下降趋势, 趋势较为缓和。

2. 季节变化

(1) 各年度汞含量的季节变化

各年度Hg含量的季节变化见图5。

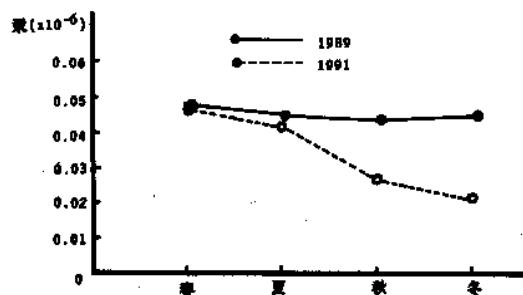


图5 广东沿海牡蛎体中汞的季节变化

Fig.5 The seasonal change of mercury in bivalves from Guangdong coast

1989年, 四季变化很小, 几乎呈一直线。

1991年, 牡蛎体中汞的季节变化明显, 汞的含量顺序为: 春季 $\geq$ 夏季 $>$ 秋季 $>$ 冬季。春季牡蛎体中汞的含量几乎是冬季的两倍。

(2) 总的季节变化与各观察站位各年度季节变化的关系

各观察站位每年度的季节变化差别很大, 无规律性。

产生牡蛎体中汞的季节变化的原因很多, 可能有以下几个方面:

a. 污染源的源强发生了变化。

b. 各种环境因素发生了变化,例如:水温、盐度等变化^[8],引起牡蛎吸收汞的能力发生变化。

c. 牡蛎自身的生理变化也会影响其汞的含量。据 Philips 的研究^[7],牡蛎体中的重金属的含量与其体重呈负相关关系,体重越大,则重金属含量越低。本文的结果与之相一致。春夏季一般为牡蛎的产卵期,产卵后体重减轻,所以汞的含量较高,而秋冬季为牡蛎的育肥期,这一阶段储存了大量的脂类物质,体重增加,因此汞的含量较低。

(三)化学形态特点

汞在生物体中的危害程度,不仅取决于含汞的总量,而且取决于汞的化学形态,因为各种形态的汞的毒性差异很大,有机汞的毒性比无机汞要大得多^[2,8],而且生物对有机汞的富集能力相对要高得多。所以汞的化学形态早已引起了重视。

作者对广东沿海牡蛎体中的汞的化学形态进行了分析(1989,见表3),发现八个站的有机汞含量范围为 $0.015 - 0.050 \times 10^{-6}$, 平均值 0.033×10^{-6} ;无机汞含量范围为 0.005×10^{-6} , 平均值 0.014×10^{-6} ;有机汞占总汞的比例范围为:65.9% - 76.5%, 平均值 70.2%;无机汞占总汞的比例范围为:23.4% - 34.1%, 平均值 29.8%。有机汞、无机汞与总汞的相关关系见图6和图7。

表3 广东沿海牡蛎体中的有机汞和无机汞($\times 10^{-6}$, 湿重 1989)
Table 3 The concentrations of organic mercury and inorganic mercury in bivalves
from Guangdong coast (ppm, weight 1989)

站位 Stations	地点 Spots	总汞 Total Hg	无机汞 Inorganic Hg	有机汞 Organic Hg	无机汞/总汞 Inorganic/Total Hg	有机汞/总汞 Organic Hg/Total Hg
M1	汕头湾 Shantou Bay	0.053	0.018	0.035	34.1%	65.9%
M4	红草湾 Hongcao Bay	0.049	0.014	0.035	29.1%	70.9%
M7	深圳湾 Shenzhen Bay	0.027	0.006	0.021	23.3%	76.6%
M8	唐家湾 Tangjia Bay	0.031	0.010	0.022	30.1%	69.9%
M10	广海湾 Guanghai Bay	0.061	0.018	0.043	28.9%	71.1%
M11	镇海湾 Zhenghai Bay	0.056	0.018	0.038	32.1%	67.9%
M12	马尾湾 Mawei Bay	0.056	0.018	0.038	32.1%	67.9%
M14	湛江湾 Zhanjiang Bay	0.041	0.012	0.029	30.1%	69.9%

图6、图7表明,牡蛎体中有机汞、无机汞与总汞均呈明显的正相关关系,其中有机汞的相关性更显著($r=0.9921$),而且有机汞占总汞的比例约为70%,因此,可以说广东沿海牡蛎体中的汞的主要化学形态为有机汞。

从广东省海岸带生物体内的有机汞占总汞的比例来看^[4],牡蛎体内的有机汞的比例高于其它种类海洋生物(见表4)。

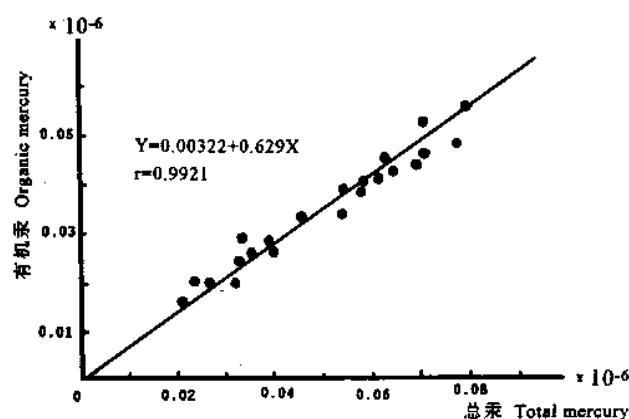


图 6 广东沿海牡蛎体中有机汞与总汞相关关系

Fig. 6 The relationship between organic mercury and total mercury of bivalves from Guangdong coast

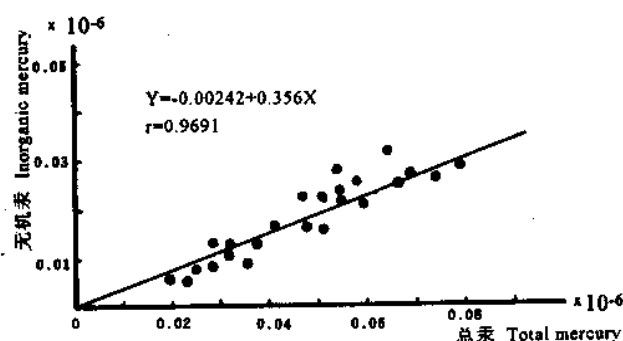


图 7 广东沿海牡蛎体中无机汞与总汞相关关系

Fig. 7 The relationship between organic mercury and total mercury of bivalves from Guangdong coast

表 4 广东省海岸带底栖生物有机汞占总汞的比例 (%)

Table 4 The ratio of organic mercury in total mercury in Guangdong coastal benthos

类别 Species	粤东 Eastern Guangdong	粤西 Western Guangdong	海南岛 Hainan Island	全省 Whole Guangdong
鱼类 Fishes	46.6	67.0	67.0	66.2
棘皮动物 Echinoderm	61.2	50.1	43.6	50.8
甲壳动物 Crustacean	67.0	59.6	56.3	61.6
软体动物 Mollusc	65.4	62.7	45.8	61.6

小 结

1. 广东沿海牡蛎体中汞的含量水平较低,污染不严重。
2. 广东沿海牡蛎体中汞的年际变化不大,且有逐年下降的趋势。
3. 季节变化为春夏季高于秋冬季。
4. 牡蛎体中汞的主要化学形态为有机汞。
5. 空间变化为粤西>粤东>珠江口。

参 考 文 献

- [1] 余勉余等,1990. 广东省浅海滩涂增殖养殖业环境及资源,100-119. 科学出版社。
- [2] 刘其中、黄春英,1985. 海产品(鱼,贝,甲壳类)中有机汞,无机汞和总汞的分别测定方法和研究. 海洋环境科学,4(2):89-98。
- [3] 刘发义,1982. 汞在海洋生物体内的代谢. 海洋科学,(5):58-60。
- [4] 全国海岸带办公室《环境质量调查报告》编写组,1989. 环境质量调查报告,543-545. 海洋出版社。
- [5] Edward D. Goldberg, *et al.*, 1978. The mussel watch. Environmental conservation, summer, 5(2): 101-125.
- [6] Farrington, J.W., *et al.*, 1983. U.S. "Mussel Watch" 1976-1978: An Overview of the trace-metal, DDE, PCB, hydrocarbon and artificial radionuclide data, Environ. Sci. Technol., 17(8): 490-496.
- [7] National academy of science, 1980. The international mussel watch, washington, D.C..
- [8] Denton G.R.W. and C. Burdon-Jones, 1981. Influence of temperature and salinity on the uptake, distribution and depuration of mercury, cadmium and lead by the black-lip oyster *saccostrea echinata*. Marine Biology, 64: 317-326.

THE CHANGE TENDENCY OF MERCURY IN GUANGDONG COASTAL ENVIRONMENT SINCE ——“THE MUSSEL WATCH” IN SOUTH CHINA SEA

Zong Zhilun Jia Xiaoping

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

ABSTRACT In order to monitor the change tendency of mercury in Guangdong coastal environment since the late 1980's, we used marine bivalves as biological indicator, and analyzed the concentrations of mercury in oyster collected from 14 stations along Guangdong coast. The result shows that the mercury in oyster declined annually from 1989's 0.046ppm to 1993's 0.028ppm. And the major chemical speciation was organic mercury. The seasonal and spatial change characters were also studied.

KEYWORDS Mussel watch, Biological indicator, Hg, Guangdong coast