

## 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

贾晓平, 林 钦

(农业部渔业生态环境重点开放实验室, 广东省渔业生态环境重点实验室, 中国水产科学研究院南海水产研究所, 广东广州 510300)

**摘要:**石油污染是南海北部近岸海域最严重的污染问题之一, 为了掌握该海域海洋鱼类石油污染现状及特点, 在近岸6个水域采集了蓝圆鲹(*Decapterus mareausi*)、金线鱼(*Nemipterus virgatus*)、斑鰹(*Clupanodon punctatus*)和花鲈(*Tephrinectes sinensis*)等4种鱼类样品, 采用毛细管气相色谱法分析了鱼类样品的脂肪烃组分( $f_i$ )。其正构烷烃相对分子质量分布范围( $nC_{12} \sim nC_{30}$ )、 $f_1$  UCN (12.9 ~ 35.1 mg/kg)、 $nC_{18}$ 指数(3.27 ~ 140)和CPI(0.73 ~ 2.61)等特征参数表明, 鱼类样品体中的脂肪烃类组分主要来源于石油烃类, 而其某些奇碳数正构烷烃优势组分的出现, 表明少量的脂肪烃类组分来自海洋生源烃类。 $\Sigma nC_{14-30}/f_1$  UCN (0.000 2 ~ 0.002 31)、 $nC_{17}/nC_{18,0}$  (0.06 ~ 1.90) 和  $nC_{18}/nC_{20,0}$  (0.03 ~ 1.93) 比值分析表明, 鱼类样品体内的石油烃已经经历了一定程度的降解和代谢, 反映出该海域低浓度持续性石油污染的特点。

**关键词:**石油烃指纹; 海洋鱼类; 南海北部

**中图分类号:** X502 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-8737-(2004)03-0260-06

石油污染是中国南海北部近岸海域污染中最严重的问题之一。1980年以来, 虽然已经采取了一系列防控和治理措施, 但南海北部近岸海域石油烃的浓度仍然处于较高水平, 这势必对栖息于其间的海洋生物产生影响。为了了解和掌握该海域海洋鱼类石油污染状况及特点, 在南海北部近岸6个水域(图1)采集了蓝圆鲹(*Decapterus mareausi*)、金线鱼(*Nemipterus virgatus*)、斑鰹(*Clupanodon punctatus*)和花鲈(*Tephrinectes sinensis*)等4种鱼类样品, 采用毛细管气相色谱法分析其 $f_i$ 烃类组分, 并对其烃类的组分构成、来源及其行为特点进行探讨。

### 1 材料与方 法

#### 1.1 样品的采集与处理

鱼类样品的采集位置示于图1, 其6个采样点分别为海门湾(M1)、红海湾(M2)、大亚湾(M3)、珠江口(M4)、洋边海(M5)和湛江港(M6)。用机动渔船在6个采样点分别进行底拖网采样, 其中, 海门湾、珠江口和湛江港采集的鱼类样品为蓝圆鲹, 红海湾为金线鱼, 大亚湾为斑鰹, 洋边海为花鲈。每种鱼样随机抽取10尾, 冰冻保存送至实验室, 在室温下自然解冻后取可食性肌肉组织打成匀浆, 于-20℃



图1 南海北部近岸海域鱼类样品采样位置

M1 - 海门湾; M2 - 红海湾; M3 - 大亚湾;  
M4 - 珠江口; M5 - 洋边海; M6 - 湛江港

Fig. 1 Sampling sites for fish in the offshore waters of northern South China Sea

M1 - Haimen Bay; M2 - Honghai Bay; M3 - Daya Bay;  
M4 - Pearl River estuary; M5 - Yangbianhai Bay; M6 - Zhanjiang Harbor

条件下保存备用。

#### 1.2 分析

每个鱼样均取2个平行样, 每个平行样分别取各鱼类样品匀浆5~10g, 按1:2(体积比)比例加入

收稿日期: 2003-11-12; 修订日期: 2004-03-02.

基金项目: 中国水产科学研究院“八五”项目(91-7-1); 农业部渔业局重大渔业环境监测项目(95-97-1).

作者简介: 贾晓平(1949-), 男, 研究员, 从事海洋渔业生态环境研究. E-mail: jiaxiaoping53@163.com

6 mol/L NaOH 溶液,在 40 ℃ 条件下消解、皂化 12 h。用 35 mL 乙醚分 3 次萃取 (1 × 15 mL, 2 × 10 mL), 合并萃取液,在 3 000 r/min 条件下离心 10 min,吸取上清液,挥干乙醚后加入 1 mL 正己烷溶解萃取物。用 5.0 g 60 ~ 200 目层析硅胶和 5.0 g 氧化铝制备的层析柱净化和分离烃类组分,收集最初 20 mL 正己烷洗提液 (烃类组分  $f_1$ ), 浓缩至适当体积供分析。

采用装备 0.32 mm × 25 m DB-5 型毛细管的 Sigma 5B Analyzer 气相色谱仪分析样品。每个平行样分析 1 次,若平行样色谱图间存在差异时,则重新取样分析。分析时仪器条件为:注射头和 FID 检测器温度为 275 ℃;  $N_2$  和  $H_2$  压力为 100 kPa; 空气压力为 150 kPa; 升温程序: 90 ℃ 停留 1 min, 90 ℃ ~ 270 ℃/8 ℃/min, 停留 10 min, 降温至起始温度。采用内标峰高法计算各组分的含量。

## 2 结果和讨论

### 2.1 鱼类体中烃类组分的指纹特征

**2.1.1 组分分布特征与来源识别** 采自南海北部近岸 6 个水域鱼类样品的烃类组分  $f_1$  气相色谱图和特征参数值分别见图 2、表 1 和表 2。在 6 个鱼类样品中,正构烷烃组分的分布范围十分相似,为  $nC_{12}$  ~  $nC_{30}$ , 表现出较宽的相对分子质量分布范围。并且,6 个鱼类样品均在  $nC_{14}$  ~  $nC_{26}$  出现了一系列支链烷烃组分的谱峰 (图 2)。同时,6 个鱼类样品的色谱图上均出现了明显的未分离复杂混合物 ( $f_1$  UCM) 的驼峰信号 (图 2), 其中,3 个采样点蓝圆鲹样品的  $f_1$  UCM 范围相同,均在  $nC_{19}$  ~  $nC_{26}$ , 与上述 3 个海湾样品不同的是,金线鱼、斑鰹和花鲷的  $f_1$  UCM 分布

相对较宽,前二者为  $nC_{19}$  ~  $nC_{28}$ , 后者为  $nC_{16}$  ~  $nC_{28}$ 。以上所述鱼类体中烷烃组分的特点,与石油烃中烷烃的复杂组成特点和分布特点是相一致的,也与一般情况下海洋水体中经历了降解或代谢过程的燃料油和原油的正构烷烃组分的分布范围和分布方式相似<sup>[1-6]</sup>, 表明这些鱼类样品体中的烃类组分主要来源于石油烃类。然而,在蓝圆鲹样品中,采自海门湾和湛江港的奇碳数正构烷烃  $nC_{15}$ 、 $nC_{17}$ 、 $nC_{19}$  以及姥鲛烷 ( $C_{19,0}$ ) 与相邻偶碳数组分相比均占明显优势,而珠江口蓝圆鲹样品则是奇碳数  $nC_{17}$ 、 $nC_{19}$ 、 $nC_{21}$  以及姥鲛烷占明显优势,显示出这些鱼类样品体中的烃类可能部分来源于海洋生源烃类。据文献报道<sup>[7-9]</sup>, 海洋浮游藻类中的甲藻、绿藻和蓝藻都具有奇碳数正构烷烃优势分布,尤以  $nC_{17}$  占优势;而在褐藻和红藻中,  $nC_{15}$  和  $nC_{17}$  分别占绝对优势;硅藻则有  $nC_{21}$ 、 $nC_{23}$  和  $nC_{29}$  分布优势,尤其以  $nC_{21}$  的丰度最高。因此,栖息于中上水层食植性的蓝圆鲹很可能是通过海洋食物链获取并在体内蓄积这些生源烃类的。在其他 3 种鱼类样品中,采自大亚湾的斑鰹体内正构烷烃分布与蓝圆鲹相似,也呈现出  $nC_{15}$ 、 $nC_{17}$ 、 $nC_{19}$  和姥鲛烷的明显分布优势,其原因是斑鰹也属中上层食植性鱼类,奇碳数生源烃类可能通过相同的途径进入并蓄积在其体中。而采自红海湾的金线鱼和洋边海的花鲷属底层杂食性鱼类,其体中奇碳数的  $nC_{15}$  或  $nC_{19}$  虽略占优势,但不甚明显。其原因一是因为这 2 种鱼类的食性与上述鱼类不同,其通过食物链摄入的生源烃较少;二是其体中石油源的烃类占优势,且  $nC_{15}$ 、 $nC_{19}$  等本身也是石油烃的基本组分,因此其生源烃类的分布优势不明显。

表 1 南海北部近岸海域鱼类体中烷烃与  $f_1$  UCM 分布

Table 1 Distribution of alkyl hydrocarbons and  $f_1$  UCM in the fish from the offshore waters of northern South China Sea

| 海 域<br>Waters           | 种 类<br>Species                  | 正构烷烃范围<br>Range of alkyl hydrocarbons | $f_1$ UCM             | 优势正构烷烃<br>Dominant alkyl hydrocarbons         |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|
| 海门湾 Haimen Bay          | 蓝圆鲹 <i>Decapterus maraui</i>    | $nC_{12}$ ~ $nC_{30}$                 | $nC_{19}$ ~ $nC_{26}$ | $nC_{15}$ , $nC_{17}$ , $nC_{19}$             |
| 红海湾 Honghai Bay         | 金线鱼 <i>Nemipterus virgatus</i>  | $nC_{12}$ ~ $nC_{30}$                 | $nC_{19}$ ~ $nC_{28}$ | $nC_{15}$ , $nC_{19}$                         |
| 大亚湾 Daya Bay            | 斑鰹 <i>Clupanodon punctatus</i>  | $C_{12}$ ~ $nC_{30}$                  | $nC_{19}$ ~ $nC_{28}$ | $nC_{15}$ , $nC_{17}$ , $nC_{19}$ , $nC_{21}$ |
| 珠江口 Pearl River Estuary | 蓝圆鲹 <i>Decapterus maraui</i>    | $nC_{12}$ ~ $nC_{29}$                 | $nC_{19}$ ~ $nC_{26}$ | $nC_{17}$ , $nC_{19}$ , $nC_{21}$             |
| 洋边海 Yangbian Bay        | 花鲷 <i>Tephrinectes sinensis</i> | $nC_{12}$ ~ $nC_{28}$                 | $nC_{16}$ ~ $nC_{28}$ | $nC_{15}$ , $nC_{19}$ , $nC_{25}$             |
| 湛江港 Zhanjiang Harbor    | 蓝圆鲹 <i>Decapterus maraui</i>    | $nC_{12}$ ~ $nC_{28}$                 | $nC_{19}$ ~ $nC_{26}$ | $nC_{15}$ , $nC_{17}$ , $nC_{19}$             |

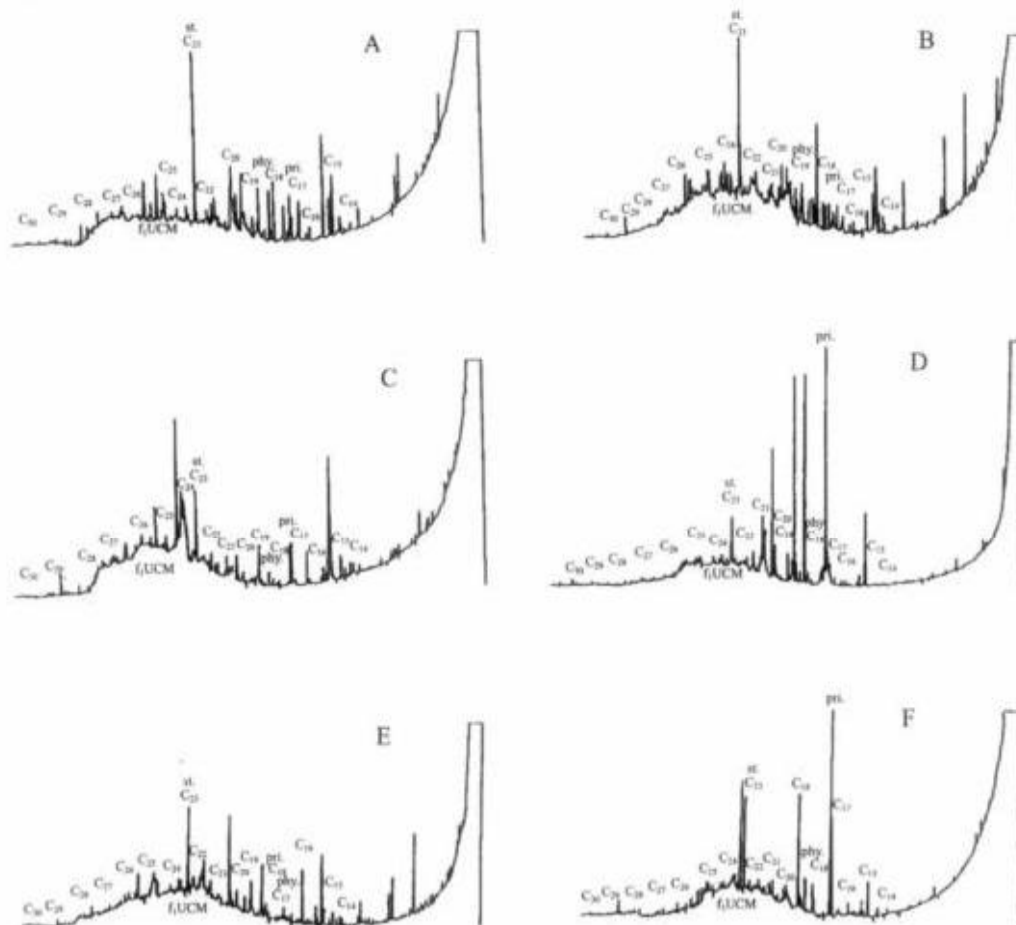


图2 南海北部近岸海域鱼类样品  $f_1$  组分的气相色谱谱图

A. 海门湾; 蓝圆鲀; B. 红海湾; 金线鱼; C. 大亚湾; 斑线; D. 珠江口; 蓝圆鲀; E. 洋边海; 花鲈; F. 湛江港; 蓝圆鲀

Fig. 2 Chart of gas chromatography for  $f_1$  fraction in the fish samples from the offshore waters of northern South China Sea  
A. Haimen Bay; *Decapterus mareausi*; B. Honghai Bay; *Nemipterus virgatus*; C. Daya Bay; *Clupanodon punctatus*; D. Pearl River Estuary; *Decapterus mareausi*; E. Yangbian Bay; *Tephrinectes sinensis*; F. Zhanjiang Harbor; *Decapterus mareausi*

**2.1.2  $nC_{16}$  指数分析**  $nC_{16}$  通常被认为是典型的石油类正构烷烃的代表性化合物之一, 其在未受石油污染的海洋生物源脂类中很少出现<sup>[7-8]</sup>。因此,  $nC_{16}$  指数 (即  $nC_{14-30}/nC_{16}$  比值) 被作为判断海洋生物体石油污染和体中烃类来源的重要依据<sup>[1-3]</sup>。Clark 等<sup>[10]</sup> 曾经报道, 在石油污染较严重的水域中, 海洋生物体的  $nC_{16}$  指数一般低于 30; 在石油污染较轻的水域, 海洋生物体的  $nC_{16}$  指数范围一般为 30~40; 而在未受石油污染的水域中, 海洋生物体的  $nC_{16}$  指数一般大于 50。在本次 6 个采样水域中, 海门湾、红海湾和洋边海样品的  $nC_{16}$  指数值低于 30, 显示出明显的石油污染特征。这 3 个海湾均为重要港

口, 中小型船只较多, 尤其是渔船众多, 船舶含油废水排放尚未得到有效控制, 水体石油污染明显。在这 3 个海湾的鱼类样品中, 洋边海花鲈的  $nC_{16}$  的含量比其他 5 个采样点样品的含量高 1 个数量级, 含量高达  $2.63 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 而其  $nC_{16}$  指数为 3.27, 处于很低的值区范围, 石油污染特征尤为突出, 这一方面, 可能说明洋边海采样水域石油污染相对严重; 另一方面, 也可能与花鲈的底栖习性有关。由于表层沉积物对石油烃有较强的富集能力, 花鲈可能从其栖息的底泥或有机碎屑中被动摄取较多的石油烃。与上述 3 个海湾样品不同的是, 珠江口和湛江港鱼类样品的  $nC_{16}$  指数均处于较高的值区范围, 分别为 140 和 70, 显示出未受明显石油污染的特点。然

而,这是一种假性特征,与珠江口和湛江港水域石油污染较严重的实际情况不符。珠江口和湛江港蓝圆鲹样品出现这种未受石油污染假性特征可能有两方面原因,一是蓝圆鲹等中上层海洋鱼类对低分子量的正构烷烃具有优先降解、代谢和释放的能力<sup>[11-12]</sup>,以致使蓝圆鲹体内的  $nC_{16}$  含量处于很低水平;二是食植性的蓝圆鲹其体内奇碳数生源烃类原有较大的分布优势,例如珠江口蓝圆鲹的  $nC_{17}$ 、 $nC_{19}$  和  $nC_{21}$  的含量分别达到 0.90、1.50 和 4.51  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,而湛江港蓝圆鲹的  $nC_{15}$ 、 $nC_{17}$  和  $nC_{19}$  的含量则分别

高达 1.94、4.54 和 5.51  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,以致使  $\Sigma nC_{14-30}$  处于很高的水平。以上两方面原因使珠江口和湛江港蓝圆鲹的  $nC_{16}$  指数处于高值区范围,在一定程度上掩盖了石油污染的特征。此外,大亚湾斑鰽样品的  $nC_{16}$  指数值也较高(为 67.7),这一方面,表明大亚湾水产自然保护区水域石油污染相对较轻外;另一方面,也是因为食植性的斑鰽其体中生源烃类  $nC_{15}$ 、 $nC_{17}$ 、 $nC_{19}$  含量较高而导致其  $nC_{16}$  指数处于较高值区范围。

表2 南海北部近岸海域鱼类体中烷烃组分的特征参数

Table 2 Characteristic parameters of alkyl hydrocarbon fractions in the fish from the offshore waters of northern South China Sea

| 海域<br>Waters               | 种类<br>Species                      | $nC_{16}$ 指数<br>Index of $nC_{16}$ | CPI  | $f_1$ UCM<br>/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | $\frac{\Sigma nC_{14-30}}{f_1 \text{ UCM}}$ | $\frac{nC_{17}}{C_{19,0}}$ | $\frac{nC_{18}}{C_{20,0}}$ |
|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 海门湾<br>Haimen Bay          | 蓝圆鲹<br><i>Decapterus maraui</i>    | 27.3                               | 0.73 | 14.7                                               | 0.000 6                                     | 0.54                       | 0.19                       |
| 红海湾<br>Honghai Bay         | 金线鱼<br><i>Nemipterus virgatus</i>  | 29.8                               | 0.91 | 12.9                                               | 0.000 5                                     | 0.62                       | 0.63                       |
| 大亚湾<br>Daya Bay            | 斑鰽<br><i>Clupanodon punctatus</i>  | 67.7                               | 0.82 | 18.4                                               | 0.000 6                                     | 1.09                       | 1.93                       |
| 珠江口<br>Pearl River Estuary | 蓝圆鲹<br><i>Decapterus maraui</i>    | 140                                | 2.61 | 25.5                                               | 0.002 3                                     | 0.06                       | 0.03                       |
| 洋边海<br>Yangbian Bay        | 花鲈<br><i>Tephrinectes sinensis</i> | 3.27                               | 2.14 | 35.1                                               | 0.000 2                                     | 1.90                       | 1.40                       |
| 湛江港<br>Zhanjiang Harbor    | 蓝圆鲹<br><i>Decapterus maraui</i>    | 70.0                               | 2.27 | 22.7                                               | 0.001 5                                     | 0.27                       | 0.56                       |

**2.1.3 碳优势指数(CPI)分析** 一般而言,由于石油组分中相邻的奇、偶碳数正构烷烃没有明显的单一分布优势,因此,其 CPI 值一般为 1 左右<sup>[11]</sup>。而海洋生源烃类则往往在某一相对分子质量分布范围内奇碳数正构烷烃占优势,因此其 CPI 值一般大于 2<sup>[10]</sup>。在本次分析的 6 个水域鱼类样品中,海门湾、红海湾和大亚湾鱼类样品的 CPI 值分别为 0.73、0.91 和 0.82(见表 1),均接近碳优势指数值 1,与贾晓平等<sup>[6]</sup>、Clark 等<sup>[10]</sup> 和 Outot 等<sup>[13]</sup> 曾报道的明显受石油污染的海洋生物体的 CPI 值相似。而珠江口、湛江港和洋边海鱼类样品的 CPI 值均大于 2(见表 1)显示出其体内正构烷烃组分除来源于石油烃外,某些生源烃类(如  $nC_{15}$ 、 $nC_{17}$ 、 $nC_{19}$  和  $nC_{21}$  等)占有明显优势,这种生源烃优势分布干扰了样品的 CPI 值,在一定程度上掩盖了其石油烃的特征。

## 2.2 石油烃组分在鱼类体中积累和代谢特点

### 2.2.1 $f_1$ UCM 含量与 $\Sigma nC_{14-30}/f_1$ UCM 比值分析

$f_1$  UCM 组分是由支链烷烃和环烷烃等构成的未分离复杂混合物,其在海洋生物体中的生物学半保留期较长。当其进入并积累在海洋生物体中时,一般较难被代谢或降解。因此,海洋生物体中的  $f_1$  UCM 的含量用于判断其栖息环境石油污染程度,而其与正构烷烃之和( $\Sigma nC_{14-30}/f_1$  UCM)的比值则可作为判断石油烃积累和代谢的参数。

一般而言,栖息于相对未受石油污染水域的海洋鱼类,其  $f_1$  UCM 含量一般小于 5  $\text{mg}/\text{kg}$ ,而明显受石油污染海洋鱼类,其  $f_1$  UCM 含量往往大于 10  $\text{mg}/\text{kg}$ <sup>[1,14-15]</sup>。在本次调查中,采自 6 个不同水域鱼类样品的  $f_1$  UCM 含量范围为 12.9 ~ 35.1  $\text{mg}/\text{kg}$ ,其中,珠江口、湛江港和洋边海鱼类样品的  $f_1$  UCM 含量值相对较高,范围为 22.7 ~ 35.1  $\text{mg}/\text{kg}$ (见表 1),而其余 3 个水域鱼类样品的  $f_1$  UCM 含量相对较低,范围为 12.9 ~ 18.4  $\text{mg}/\text{kg}$ (见表 1),表明上述 6 个不同水域的海洋鱼类均已受到石油污染,其中珠

江口、湛江港和洋边海的石油污染相对较严重,这一结果与上述水域石油污染状况的连续监测结果是相吻合的。

在本次调查中,6个水域鱼类样品的 $\Sigma nC_{14-30}/f_1UCM$ 比值的范围为0.000 2~0.002 3(表1),处于很低的值区范围,显示其栖息水域属于长期低浓度曝油状态,其体中石油烃组分呈长期积累和代谢特点。本次调查 $\Sigma nC_{14-30}/f_1UCM$ 比值显示,在低浓度长周期曝油的情况下,石油烃在进入鱼体前已经经历了海洋环境风化过程,并且在进入鱼体后又经历了生物体代谢过程,其生物学半保留期较短的正构烷烃(即 $nC_{14-30}$ )比 $f_1UCM$ 更优先被降解或代谢,其正构烷烃含量已大大降低或消失,而 $f_1UCM$ 所占比例不断增大,因此, $\Sigma nC_{14-30}/f_1UCM$ 比值很低。然而,也有一些研究结果表明<sup>[4]</sup>,一些栖息在受石油污染水域的海洋鱼类,其 $\Sigma nC_{14-30}/f_1UCM$ 比值很高,范围可达0.18~0.33,比本研究中相应数值高2个数量级。造成上述差异的原因可能有3方面:一是所涉及的鱼类的种类和习性不同,其对石油烃组分的积累和代谢能力有明显差异;二是不同产地的石油类组分有明显差异;三是曝油环境条件不同,南海北部位于亚热带区域,半保留期较短的正构烷烃组分在该海域环境中风化降速率较快,石油组分在进入生物体之前,其 $\Sigma nC_{14-30}/f_1UCM$ 比值已大幅度降低。

**2.2.2  $nC_{17}/C_{19,0}$ 比值和 $nC_{18}/C_{20,0}$ 比值分析** 据文献报道<sup>[16]</sup>,在未经风化或降解的原油或原料油中,其 $nC_{17}/C_{19,0}$ 比值和 $nC_{18}/C_{20,0}$ 比值范围一般是2.0~6.2和2.0~4.5,正构烷烃 $nC_{17}$ 和 $nC_{18}$ 比其相邻的异戊二烯型组分 $C_{19,0}$ 和 $C_{20,0}$ 占有明显优势。但在海洋环境或海洋生物体中,由于 $nC_{17}$ 和 $nC_{18}$ 比 $C_{19,0}$ 和 $C_{20,0}$ 优先被降解和代谢,其比值将发生变化或逆转。Farrington等<sup>[3]</sup>报道,曝油紫贻贝(*Mytilus edulis*)体中 $nC_{17}$ 和 $nC_{18}$ 的生物学半保留期分别为4.5 d和5.5 d,而 $C_{19,0}$ 和 $C_{20,0}$ 的分别为8.7 d和7.7 d。贾晓平等<sup>[5]</sup>的研究结果也表明,曝油海洋贝类体中正构烷烃的生物学半保留期明显短于支链烷烃和异戊二烯型烃类。在本次调查中,6个不同水域鱼类样品的 $nC_{17}/C_{19,0}$ 和 $nC_{18}/C_{20,0}$ 比值范围分别为0.06~1.90和0.03~1.93(表2),所有鱼类样品的两项比值均明显低于原油或燃料油中的比值,尤其是海门湾、珠江口和湛江港的蓝圆鲹样品,其2项比值分别为0.54和0.19,0.06和0.03,0.27和0.56,

石油烃优势组分已从原来的 $nC_{17}$ 和 $nC_{18}$ 转变为 $C_{19,0}$ 和 $C_{20,0}$ ,显示其体中石油烃降解和代谢程度已较深。红海湾金线鱼样品的两项比值略高于蓝圆鲹,而洋边海花鲈样品和大亚湾斑鰽样品的2项比值则相对较高,分别为1.90和1.40,1.09和1.93,其体中的降解和代谢程度相对较轻。贾晓平等<sup>[12]</sup>关于珠江口海洋生物体石油污染研究的结果表明,石油烃在海洋生物体中降解或代谢的大小顺序为蓝圆鲹大于长毛对虾大于火枪乌贼大于近江牡蛎。而本次调查结果也表明,蓝圆鲹体中石油烃降解和代谢的速率最高。

#### 参考文献:

- [1] Mackie P R, Platt H M, Hardy R. Hydrocarbons in the marine environment[J]. Estuarine and Coastal Marine Science, 1978, 6(2): 301-313.
- [2] Rowland S J, Volkman J K. Biogenic and pollutant aliphatic hydrocarbons in *Mytilus edulis* from the North Sea [J]. Mar Environ Res, 1982, 7(2): 117-130.
- [3] Farrington J W, Davis A C, Frew N M. Retention and release of No. 2 fuel oil compounds in *Mytilus edulis* [J]. Mar Biol, 1982, 66(1): 15-17.
- [4] Albaiges J, Farran A, Soler M, et al. Accumulation and distribution of biogenic and pollutant hydrocarbons, PCBs and DDT in tissues of Western Mediterranean fishes [J]. Mar Environ Res, 1987, 8(2): 183-189.
- [5] 贾晓平. 紫贻贝软组织中石油烃化合物释放的动力学研究[J]. 海洋环境科学, 1989, 8(3): 1-9.
- [6] 贾晓平, 林 钦, 郑金树. 牡蛎体中石油组分的气相色谱指纹特征分析[J]. 海洋环境科学, 1991, 10(3): 1-7.
- [7] Blumer M. Hydrocarbons of marine phytoplankton [J]. Mar Biol, 1971, 8(2): 183-189.
- [8] Youngblood W W, Blumer M, Mulin M M. Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae [J]. Mar Biol, 1971, 8(3): 190-201.
- [9] Salot A. Marine organic chemistry [M]. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981. 89-103.
- [10] Clark R C, Finley J S. Paraffin hydrocarbon pattern in petroleum-polluted mussels [J]. Mar Pollut Bull, 1973, 4(4): 172-176.
- [11] NRC. Oil in the sea [M]. Washington, D. C.: National Academy Press, 1985. 18-32.
- [12] 贾晓平, 林 钦. 珠江口海洋生物体中脂肪烃的气相色谱指纹特征分析[J]. 中国环境科学, 1997, 17(3): 256-259.
- [13] Outot J, Fussey P, Praet M V, et al. Hydrocarbon weathering in seashore invertebrates and sediments over a two-year period following the Amoco Cadiz oil spill: influences of microbial metabolism [J]. Environ Pollut (Series A), 1981, 26(1): 93-109.
- [14] Clark R C, Macleod W D. Effects of petroleum on arctic and

- subarctic marine environments and organisms [M]. New York: Academic Press, 1977, 417 ~ 428.
- [15] NEFC. Technical memorandum. NMFS - FNEC - 13. NEFCC. Washington, D. C.: National Academic Press, 1982, 57 ~ 64.
- [16] Blumer M, Saso J. Indigenous and petroleum - derived hydrocarbons in polluted sediment [J]. Mar Pollut Bull, 1972, 6: 92 ~ 94.

## 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

JIA Xiao-ping, LIN Qin

(Key Laboratory of Fishery Ecology Environment, Ministry of Agriculture; Key Laboratory of Fishery Ecology Environment, Guangdong Province; South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China)

**Abstract:** The oil pollution is one of the most serious pollution problems around the offshore waters of the northern South China Sea, while the marine organisms in this waters could be affected from chronic or acute inputs of petroleum hydrocarbons. In order to find out the present status and characteristics of oil pollution in the marine fishes in this waters, six samples, consisted of four species of *Decapterus mareausi*, *Nemipterus virgatus*, *Clupanodon punctatus* and *Tephriinectes sinensis*, were collected from Haimen Bay, Honghai Bay, Daya Bay, Pearl River Estuary, Yangbianhai Bay and Zhanjiang Harbor. The samples were frozen and returned to the laboratory, and 5 ~ 10 g of wet tissue of each sample was saponificated with 6 mol/L NaOH and extracted with ethylether. Aliphatic hydrocarbons were isolated from the extract by column chromatography on alumina over silica gel. The aliphatic fractions were analyzed by glass capillary gas chromatography on a DB-5 column installed in a Sigma 5B GC. The hydrocarbon compounds were quantified by the method of internal standard peak height. The molecular weight distribution of aliphatic hydrocarbons in six species of fish samples was relatively wide,  $nC_{12} - nC_{30}$  in which accompanied with a series of branched alkanes and unresolved complex mixture signal ( $f_1$  UCM). These characteristic parameters were very similar to petroleum hydrocarbons but not marine biologically - derived hydrocarbons, showing that the aliphatic hydrocarbons in the fish samples were mainly petroleum - derived hydrocarbons. This judgment was also confirmed by  $nC_{16}$  index (value range of 3.27 ~ 140) and CPI index (value range of 0.73 ~ 2.61) of the six fish samples. However, among the six fish samples, the *Decapterus mareausi* collected from Haimen Bay, Zhanjiang Harbor and Pearl River Estuary and the *Clupanodon punctatus* collected from Daya Bay showed some dominant fractions of odd-carbon n-alkanes, such as  $nC_{15}$ ,  $nC_{17}$ ,  $nC_{19}$  and  $nC_{21}$ , meaning that a small amount of aliphatic hydrocarbons in the fish samples were biogenic hydrocarbons. In addition, the values of  $\Sigma nC_{14-30}/f_1$  UCM (0.000 2 ~ 0.002 3),  $nC_{17}/C_{19,0}$  (0.06 ~ 1.90) and  $nC_{18}/C_{20,0}$  (0.03 ~ 1.40) showed that the petroleum hydrocarbons in the fish samples had been degraded and metabolized in a certain degree, reflecting a pattern of low level persistent pollution of petroleum hydrocarbons in these waters. The analysis results also showed that the metabolization speed order of aliphatic hydrocarbons in the fish samples was *Decapterus mareausi* > *Nemipterus virgatus* > *Clupanodon punctatus* and *Tephriinectes sinensis*.

**Key words:** petroleum hydrocarbon fingerprint; marine fish; northern South China Sea