

《“南海贻贝观察”体系的研究》
论文汇编

关于海洋动物体石油烃污染 评价标准的探讨

贾晓平 林钦 宗志伦

(中国水产科学研究院南海水产研究所)

提 要 本文在分析石油基本组分的毒理学资料、石油烃在海洋环境和海洋动物体内的行为特点和理论推算值的基础上,综合考虑我国目前的社会、经济和技术条件,提出了海洋鱼类、贝类和甲壳类动物的石油烃污染评价标准。

关键词 海洋生物,石油,评价标准

海洋石油污染是个全球性的问题。我国海岸带和近海污染调查结果表明,石油污染是我国沿海污染最严重的问题之一。对于评价海水和海洋沉积物的石油污染,我国已颁布的《海水水质标准》(GB3097-82)、《渔业水质标准》(GB11607-89)和权威机构推荐的评价标准中已作出了规定。但是,关于海洋动物石油污染评价,至今未提出标准或参考值。近年来,我国近海污染调查与监测、渔业环境质量监测与评价、沿海和海洋工程开发环境影响评价、水产品卫生质量控制等工作越来越多地把海洋生物石油污染监测和评价列为基本项目。因此,探讨和提出海洋生物石油污染评价标准,是十分必要和迫切的。

一、探讨的方法

制定标准,通常是在基准的基础上,依据对本国(或本地区)的社会、经济、技术等因素的综合分析而制定出来的,具有法律权威。因此,这是一项严肃、复杂、周期长、耗资大的工作,所以迄今为止,世界各国及有关国际组织颁布的标准为数不多,远不能满足评价工作日益增长的需要。这就迫使人们寻求和建立耗资少、周期短、又有一定科学依据、在某种程度上可以暂时替代标准的新的度量尺度。

美国环保局于1977年和1980年分别公布了该局工业环境实验室(IEL)用毒理学模式推算出来的数百种化学物质在各种环境介质中的限定值——环境目标值,已在美国环境评价工作中广泛应用。1982年,王化泉、贾晓平等采用了与IEL类似的方法,探讨和提出了海洋生物体中11种污染物的评价标准参考值(其中重金属元素7项、非金属元素1项,有机氯农药2项)。这些标准参考值已于1984年由广东省海岸带和海涂资源综合调查领导小组技术组推荐,在我国海岸带污染调查和其他环境质量评价项目中广泛应用,收到了良好的应用效果。综合IEL和王化泉等采用的方法,主要包括4方面内容:

1. 搜集和参考各国和各国际组织制定的有关标准;
2. 根据FAO/WHO规定的有害物质人体摄取允许量和有关资料进行估算: $R = S \times W \times P/F$;

3. 根据我国《海水水质标准》和《渔业水质标准》中的规定值和海洋生物对环境介质中污染物质的富集倍数估算:

$$R = C \times F$$

4. 掌握相对未污染海区的海洋生物体中的有害物质的基线数据。

根据我们目前掌握的资料, 世界各国尚未提出海洋生物石油烃污染评价标准, FAO/WHO 也未对石油类的人体摄入量作出规定。因此, 我们的探讨方法在上述方法的基础上作了调整, 包括以下几个方面:

1. 石油中基本组分的毒理学资料的综合分析;
2. 各类石油组分在海洋环境中的行为特点分析;
3. 海洋生物体石油烃含量水平及各类石油组分在海洋生物体中的积累特点;
4. 根据我国《渔业水质标准》中石油烃的规定值和海洋生物对石油烃类的富集倍数推算: $R = C \times F$ 。

建立本标准的目的是为海洋生物石油污染监测、研究、评价提供依据, 是以海洋生物为对象, 通过对海洋生物污染评价来反映海域环境的质量, 同时, 也以此来反映和控制海洋经济水产品的卫生质量。因此, 本文在毒理学资料的综合分析方面, 不是分析石油烃组分对海洋生物的毒理影响和效应, 而是分析海洋生物与海洋环境中石油烃的关系, 并把海洋生物作为食物链(网)的一个环节, 从卫生学的角度分析其与消费者之间的关系。

二、海洋动物体石油污染评价标准

海洋动物种类繁多, 在探讨和提出标准时, 我们主要考虑经济价值较高, 与食品卫生和人群健康有密切关系, 在海洋环境监测、调查、研究和海洋开发方面有较大实用价值的种类——鱼类、贝类和甲壳类(限于虾、蟹)。根据前述四个方面的分析结果, 初步拟出评价标准, 见表1。

表1 海洋生物体石油烃污染评价标准 (mg/kg)

重 量	鱼 类	贝 类	甲 壳 类
干重	15	70	25
湿重	3	10	5

表1中的评价标准值, 是以ICES/IOC (1988) 国际实验室互校练习推荐的荧光分光光度法为分析方法, 以大港原油为标准而拟出的。在采用其它油种作标准时, 可采用该种油与蒎之间的比值R进行换算。

三、拟定评价标准的依据

(一) 石油基本组分的毒理学资料的综合分析

海洋环境中的石油烃主要来源于陆源排放、船舶和其它海洋设施的排放、事故性溢油、海底石油天然溢漏和大气沉降等几个方面。动力燃料油和原油是进入海洋环境的两大类油种，是我们分析的重点。

1. 原油和炼制油的基本组分 原油和炼制油的基本组分见表2。

表2 原油和炼制油的基本组分 (wt%)

油 类	饱和烃	烯 烃	芳香烃	其它物质
原 油	34.0-56.3	/	16.5-21.9	4.1-21.4
	54.3-72.8		18.6-28.2	8.6-21.4
汽 油	41-53	2-7	24-39	/
	50-70	5.5-17.5	41.5	
煤 油	75-85	0.5-2	15-20	/
柴 油	70-80	0-2	20-30	/
	61.8		38.2	
重 油	55-66	/	28-42	1-14
	21.1		34.2	44.7

饱和烃（正构烷烃和支链烷烃）和芳香烃是原油和炼制油的主要组分，一般占总重量的50%—70%和20—30%。烯烃的比例很小，多为原油炼制过程中的产物，仅占总重量的百分之几，油中的其它物质主要是石蜡、重金属和含氧、氮、硫的化合物。

我国的大庆、胜利、大港、辽河和任丘等油田生产的原油，饱和烷烃一般占总重量的55—75%，芳香烃占10—25%，在我国动力燃料油消耗量中占很高比例的0号柴油，其饱和烷烃和芳香烃分别约占总重量的65—75%和20—30%。在石油类的基本组分中，多环芳烃化合物是毒性和危害性较高的，但其在石油类中所占的比例很低，例如，原油中的苯（α）并芘一般为0.5~2毫克/升，在燃料油和润滑油中一般只有0.3毫克/升。但是，当化石燃料烃热解不完全时，会产生大量的多环芳烃化合物。

2. 各类石油组分的毒理学资料分析 各类石油组分的毒理学数据和致癌、致畸和致突变（三致）性质见表3和表4。

表3 各类石油组分的毒理学数据

烃 类	危害性指数 ¹⁾	TLm (10 ⁻⁶)	阈限值 (ACGIH) (10 ⁻⁶)	可疑致癌 物调整序码 ²⁾	致癌剂量 (10 ⁻⁶)
饱和烃					
直链烃	4	10—1000	100—600		
支链烃	4	10—1000	100—600		
烯 烃	4—8	10—1000	75—600		
芳香烃					
单 环	4—13	10—100	10—100	3.44	
双 环	5—12	1—10	10		
三 环	3—6		0.04	1.17-44	71-3800
四 环	12—26		0.04	31.5-272809	0.02-99
五环以上	12—30		0.04	7.09-3314500	0.002-720

1) 数值越大，危害性越大

2) 数值越大，致癌剂量越低

表4 石油或石油热解产物中的多环芳烃化合物的致癌、致畸、致突变性质

芳香烃化合物	环数	“三致”性质分类			
		EPA ¹⁾	NAS ²⁾	IARC ³⁾	NCI ⁴⁾
菲	3	PP	—		
萤蒽	4	PP, TP	—		P/Co, M
芘	4	PP	—		P/Co, M
苯并(c)菲	4		III		C
苯并(a)蒽	4	PP, TP	+	C, C	C
蒽	4	PP, TP	±		
苯并(b)萤蒽	5	PP, TP	++	C, C	C
二苯(c, h)并蒽	5	TP	+		C
苯并(k)萤蒽	5	PP, TP	—		S
苯并(a)芘	5	PP, TP	III	C, C	C, M
二苯并(a, h)蒽	5	PP, TP	III	C, C	C
苯并(g, h, i)芘	6	PP	—		P/Co, M
茚并芘	6	PP, TP	+	C, C	C, M

1) 美国环保局：PP 重点污染物质，PT 毒性污染物质

2) 美国科学院：— 非致癌物质，± 可疑或弱致癌物质，+ 致癌物质，++、III 强致癌物质

3) 国际癌症研究署：C. 动物试验证实的致癌物质，C, C 动物实验充分证实的致癌物质

4) 美国癌症研究所：C 确认的致癌物质，S 可疑致癌物质，P 肿瘤或癌症促发物质，M 诱变剂

数据表明，饱和烃和烯烃的毒性较低，只有在大剂量或高浓度情况下才能对人体和水生生物产生明显的损害。而芳香烃类的毒性（单、双环芳香烃）明显大于饱和烃和烯烃。多环芳烃，尤其是四环以上的化合物，许多具有“三致”性质。例如：苯(a)并蒽，苯(C)并菲、二苯(c, h)并蒽和苯(a)并芘等是强致癌物，它们诱发致癌反应的最低剂量分别是2、10、0.006和0.002毫克/公斤。水中多环芳烃的人体健康水平判据分别是9.7毫微克/升(1/10⁵人)，0.97毫微克/升(1/10⁶人)和0.0026毫微克/升(1/10⁷人)。由于多环芳烃化合物的“三致”性质及其可能造成的危害，美国环保局筛选出16种化合物作为重点监测对象，表4中的多环芳烃化合物是其中的一部分。三环以上的多环芳烃在原油和炼制油中所占比例很低，一般不超过总重量的3%。

(二)、各类石油组分在海洋环境中的行为特点分析

1. 海洋环境中的石油烃水平 未受明显油污染的开放性大洋海水中，石油烃浓度一般小于10微克/升。在受污染海域的海水中，油浓度可达 $n \times 10 - n \times 10^2$ 微克/升水平($n < 10$, 下同)。在严重污染的海域，曾有12,700微克/升的纪录。一般而言，未受污染的海洋底质的生源烃含量低于50毫克/公斤(干重)，而受污染的底质石油烃含量范围较宽，一般为 $n \times 10^2 - n \times 10^3$ 毫克/公斤，某些海域底质石油烃含量甚至高达12000毫克/公斤。我国海岸带和近岸海水中的石油烃平均浓度为55微克/升，调查范围内近一半面积海区的石油烃浓度超过我国《海水水质标准》中一类海水水质标准值和我国《渔业水质标准》中的规定值。我国海岸带底质石油烃含量范围为20—829毫克/公斤，大部分测站含量<100毫克/公斤。详细数据见表5。

表5 海岸带和近海海水、底质中石油烃含量

海 区	海水 ($\mu\text{g/L}$)	底质 (mg/kg)
渤 海	32	30—70
黄 海	62	25—118
东 海	68	20—190
南 海	58	50—829

2. 各类油组分在海洋环境中的行为特点 海洋环境中的石油组分由于受物理学(如分散、挥发、溶解、沉积作用等)、化学(光化学氧化等)和生物学(微生物降解等)的作用(即通常所说的风化作用),其各类组分已发生不同程度的变化,这些变化的结果具有以下几个特点:

(1)、正构烷烃的半保留期较短,消失的速率较快,而相同碳数的支链烃消失速率较慢,其在风化油中的比例不断升高。脂环烃与其它饱和烃的比例随油类的风化程度的加深而增高。

(2)、与同碳数的饱和烃类相比,芳香烃化合物的水溶性较大,并且不易被微生物降解,其在风化油中所占比例随风化程度加深而升高,尤其是某些烷基化的多环芳烃化合物。

(3)、分子量较高的化合物比分子量较低的同类化合物在海洋环境中滞留时间更长,因此,在风化油中,分子量较高的化合物所占比率较高。分子量较高的石油烃组分,尤其是多环芳烃化合物容易在底质中长期积累。

由于上述变化结果,海洋环境中已受风化的油类就单位重量而言,一般比未风化的本油毒性高。

(三) 海洋生物体中石油烃的含量水平及各类油组分在海洋生物体中的积累的特点

1、海洋生物体中石油烃的含量水平 表6列出了国内外一些水域海洋生物石油烃含量水平的数据。

表6 海洋生物体中石油烃的含量水平 (mg/kg)

海 区	污染状况	鱼 类	贝 类	甲壳类
国外数海区综合	清洁水域	4—14	1—12	2.8—43.6
南海大陆斜坡	清洁水域	3.84—5.36	—	5.07—6.94
国外数海区综合	污染水域	—	5.5—236	1—25.5
南海北部沿岸	污染水域	7.18—12.1	13.6—71.3	12.7—30.1
大连湾	污染水域	—	18.0	—
北海南部	污染水域	9.7—30	11—380	—
西地中海	污染水域	12.1—37.2	—	—
印度洋	污染水域	12.7—293	—	—
美国东西海岸	污染水域	1—50	5.3—90	15.5—60.4
北海北部	重污染水域	100—300	—	—
波罗的海	重污染水域	—	110—420	—
黑海	重污染水域	94—344	—	—
地中海	重污染水域	152—902	—	—
美国布扎海湾:旧金山湾	重污染水域	25—250	63—530	183—287
马尔他沿海	重污染水域	11—361	55—433	—
南非开普敦港	重污染水域	—	516—618	—

在相对清洁的水域中, 鱼类、贝类和甲壳类(主要指虾、蟹类, 下同)的烃类一般 <10 毫克/公斤, 其烃类构成主要是生源烃类, 由奇碳数占优势的正构烷烃(如 $n-C_{15}$, $n-C_{17}$)、异戊二烯型支链烷烃(如姥鲛烷、植烷)和不饱和度很高的烯烃类构成(如顺式二十一碳六烯 21:6, 角鲨烯 30:6 和 33-35 碳烯烃系列等)。清洁水域中部分海洋动物体中的烃类含量超过 10 毫克/公斤, 主要是这些海洋动物在其某一生命阶段或季节中对生源烃大量积累的结果。在受污染水域中, 鱼类石油烃含量水平大多在 10-20 毫克/公斤, 少数超过 30 毫克/公斤, 甲壳类的含量水平与鱼类的相似, 而贝类的含量水平一般较高, 大多在 50-100 毫克/公斤。重污染水域中的鱼类, 贝类和甲壳类, 含量水平可超过 100 毫克/公斤, 贝类的石油烃含量曾有超过 1000 毫克/公斤的纪录。在突发性溢油严重影响的水域内, 鱼、虾、贝类体中石油烃含量短期内(数小时至数天)可达到 $n \times 10^2 \sim n \times 10^3$ 毫克/公斤水平。

被作为重点监测对象的多环芳烃化合物, 在相对未污染的海域的鱼类、贝类和甲壳类中的含量一般 <0.2 毫克/公斤, 在污染和重污染水域的动物体中可达 2 毫克/公斤以上。在突发性溢油直接影响的区域内, 贝类总芳香烃含量短期内可达 150 毫克/公斤以上。强致癌物 B(a)P 在鱼肉中的含量一般在 $0.1 \sim n \times 10$ 微克/公斤, 也曾有过 107 微克/公斤的记录, 而美国弗吉尼亚牡蛎中致癌物含量出现过 1 毫克/公斤的高值。

1987 年以来, 我们测定了南海 80 种鱼、18 种甲壳动物、8 种软体头足类动物和 7 种贝类共 290 个样品的石油烃含量。结果表明, 相对清洁水域鱼类的石油烃平均含量为 3.84-5.36 毫克/公斤(干重, 下同)。最低值出现在台湾浅滩西部, 南沙群岛和粤东大陆斜坡海域, 含量一般 <2 毫克/公斤。甲壳类的平均含量为 5.07-6.94 毫克/公斤, 最低的仅为 3.08 毫克/公斤。头足类的平均含量范围为 7.28-20.3 毫克/公斤, 最低值出现在粤东大陆斜坡海域。这些数值均在文献报道的基线水平范围内。在明显受污染的南海北部沿海水域内, 鱼类、贝类和甲壳类的石油烃平均含量分别为 7.18-12.1, 13.6-71.3 和 12.7-30.1 毫克/公斤, 其最高值分别为 25.7, 114.0 和 45.9 毫克/公斤。

2、海洋动物积累石油烃化合物的能力 海洋动物对石油烃化合物的积累是一个被动的过程, 海洋鱼类、贝类和甲壳类积累石油烃化合物的能力存在差异。表 7 的数据表明,

表 7 海洋动物石油烃的富集系数

种 类	富集系数	平均值	主要参考值*
鱼 类	4.6×10^1	1.7×10^2	3.2×10^2
	1.4×10^2		
	3.2×10^2		
	1.65×10^3		
贝 类	6.9×10^1	5.4×10^3	1.4×10^3
	1.4×10^3		
	$1.1-4.0 \times 10^3$		
	$1.7-4.6 \times 10^4$		
	2×10^5		
甲壳类	7.7×10^1	4.2×10^2	9.9×10^2
	1.8×10^2		
	9.9×10^2		

* 主要参考值是根据南海海洋动物石油烃含量计算而得

鱼类和甲壳类的富集系数一般在 $n \times 10^2$ 范围,而贝类的一般在 $n \times 10^3 \sim n10^4$ 范围。“美国贻贝观察计划”监测了美国东西海岸 100 多个地点的贻贝和牡蛎的石油烃,测得的富集系数范围为 $5.3 \times 10^5 \sim 4.9 \times 10^7$,平均值为 4.84×10^6 。尤其值得一提的是,贝类对具有“三致”性质的多环芳烃有很高的富集能力,富集系数可达 $10^3 \sim 10^5$ 。在上述三类海洋动物中,鱼类代谢石油烃化合物的能力最强,而贝类体内至今尚未被证实存在完善的酶代谢系统,其对石油烃化合物的代谢能力很弱。一般而言,在相同或相似的污染条件下,上述三类海洋动物的石油烃含量水平有如下顺序:贝类 > 甲壳类 > 鱼类。

3、油污生物的致异味或异臭效应 当某些石油组分在海洋动物体中积累到一定水平,即发生异味或异臭效应,即通常所说的“油味生物”。石油组分中主要的致异味异臭物质是十四碳烷烃类、烷基单环或双环芳香烃类、环烷酸类、酚类以及含氧、氮、硫的杂环化合物。新鲜油类或未经深度风化的油类,其致异味异臭效应较强。一些海洋动物出现异味或异臭时的石油烃含量数据见表 8。

表 8 一些海洋动物出现异味异臭时的石油烃含量

种 类	含 量 (mg/kg)
鱼 类	50—100
	100—200
	50—500
贝 类	70—100
	150—1000
甲 壳 类	12—16

据文献报道,海水中的石油烃浓度为 0.01-0.1 毫克/升,在 24h 内即可使鱼、虾、贝类产生异味或异臭。根据鱼、虾、贝类的石油烃富集系数推算(例如: $F(\text{鱼或虾}) = 5 \times 10^2$, $F(\text{贝类}) = 1.5 \times 10^3$),发生异味或异臭效应时,鱼、虾、贝类的石油烃含量理论值范围为 5—50 和 10—100 毫克/公斤,与表 8 中列出的实测值比较接近。据此可以大体判断,鱼、虾、贝类出现异味或异臭的阈值范围大致是 50~100 毫克/公斤。

由表 6 和表 8 数据可知,前文所述污染水域的一部分海洋动物样品和重污染水域的大部分样品的石油烃含量已达到或超过了致异味或异臭的阈值水平。广东沿海水域尤其是河口、港湾水域(如珠江口、广州湾、镇海湾等)曾有过油臭生物的报道和反映。根据我们近两年的调查和测定,这些水域的鱼类的石油烃含量一般在 10 毫克/公斤左右,甲壳类的在 10—30 毫克/公斤范围,贝类的在 30—110 毫克/公斤范围,后二者的部分样品已接近或达到致异味或异臭的阈值水平。

4. 各类石油组分在海洋动物体中的行为特点 由于各类石油烃组分具有不同的物理性质、化学性质和结构特点,因此它们在海洋动物体中的行为表现出不同的特点。

(1) 积累在海洋动物体中的石油烃化合物,是已在海水中被不同程度风化的石油烃组分。在这些组分中,正构烷烃最容易被动物体释放和代谢。其在动物体中的半保留期比同碳数的支链烷烃和芳香烃化合物短。动物体中脂肪烃与芳香烃的比值,一般小于它们在海水中的比值。

(2) 同系列的石油烃化合物,其在生物体中的半保留期随分子量的增大而延长。

(3) 与不含取代基的芳香烃化合物相比,含取代基的芳香烃化合物的半保留期较长,

而且随取代基数目的增加或碳链的增长而延长。多环芳烃化合物的半保留期较长。

(4) 石油烃化合物主要积累在海洋动物体富含脂类的组织中,尤其是分子量较高,毒性较大的芳香烃化合物,一旦被转移或结合进某些脂类的特殊“隔离仓”,就很难被释放或代谢。

各类石油烃化合物在海洋动物体中的行为特点表明,积累在海洋动物体中的石油烃组分的毒性,比海洋环境中本原油组分的毒性更高。

(四) 海洋动物石油烃污染评价标准的估算

采用公式 $R = C \times F$ 推算评价标准值。

式中 R 表示评价标准值, C 为我国《海水水质标准》(GB3097-82)中一类水质标准和我国《渔业水质标准》(GB11607-89)中石油浓度的限定值(0.05毫克/升)。 F 为海洋动物对石油烃的富集系数。由于表7中几组数据的极值间差异较大,因此,采用富集系数的平均值和主要参考值来进行推算,结果见表9。

表9 海洋动物石油烃污染评价标准推算值

动物种类	水质标准 (mg/L)	F_R	R_1 (mg/kg)	F_i	R_2 (mg/kg)
鱼类	0.05	1.7×10^2	8.5	3.2×10^2	16
贝类	0.05	5.4×10^3	270	1.4×10^3	70
甲壳类	0.05	4.2×10^2	21	9.9×10^2	49.5

如果采用我国《海水水质标准》中二类水质标准限定值0.1毫克/升进行推算,则鱼类、贝类和甲壳类的 R_1 值分别是17、540和42毫克/公斤, R_2 值分别为32、140和99毫克/公斤,有半数数值接近或达到了致异味异臭阈值水平,以此为依据显然偏宽。若以日本渔业用水油类的限定值0.01毫克/升进行推算,则鱼类、贝类和甲壳类的 R_1 值分别为1.7、54和4.2毫克/公斤, R_2 值分别为3.2、14和9.9毫克/公斤。在这组数据中,除贝类的 R_1 54毫克/公斤这一数值外,其余均不超过清洁水域中海洋动物石油烃的背景水平。因此,采用这些数据作为依据可能偏严。 F_R 是国内外一些文献报道的富集系数的均值, F_i 是我国海岸带和近海污染调查的实测结果,能够较准确地反映我国沿海水域中海洋动物与环境水体中石油烃的实际关系,以这些数据 and 我国一类海水水质石油限定值(0.05毫克/升)推算的结果作为主要依据,具有较高的可靠性和合理性。

根据以上4方面的综合分析和推算结果,认真考虑到:

1. 海洋鱼类、贝类和甲壳类的理论推算值分别是8.5和16, 270和70, 21和49.5毫克/公斤;
2. 海洋鱼类、贝类和甲壳类石油烃基线水平一般低于10毫克/公斤;
3. 污染水域中鱼类、贝类和甲壳类石油烃含量一般在10-20, 50-100和10-20毫克/公斤;
4. 海洋鱼类、贝类和甲壳类发生异味或异臭时的石油烃含量一般高于50-100毫克/公斤;
5. 海洋鱼类、贝类和甲壳类积累和代谢石油烃化合物能力的差异;
6. 各类石油组分在海洋环境中 and 海洋生物体中的行为特点;
7. 各类石油组分的毒性和致癌、致畸、致突变性质及其在生物体总石油烃中所占比

例:

8. 我国目前海产品的人均消费量远低于世界上中等发达国家 0.10 公斤/人/周的水平。

据此初步拟出表 1 所列的海洋生物石油污染评价标准。

四、结 语

本文仅对海洋动物石油烃污染评价标准作了初步探讨,拟出的评价标准值是否恰当,尚需实践检验和进一步研究论证。

参 考 文 献

- [1] 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, 中国海岸带和海涂资源综合调查专业报告集, 海洋出版社。
- [2] 广东省海岸带和海涂资源综合调查大队, 广东省海岸带和海涂资源综合调查领导小组办公室, 1988, 广东省海岸带和海涂资源综合调查报告, 海洋出版社。
- [3] 汪晶等编译, 1988, 环境评价数据手册——有毒物质鉴定值, 化学工业出版社。
- [4] 王化泉等, 1984, 关于海洋生物污染评价若干标准的初步探讨, 珠江口海岸带和海涂资源综合调查研究文集 (二), 广东科技出版社。
- [5] 日本化学学会编, 李芥春等译, 1987, 碳氢化合物污染及其对策, 科学出版社。
- [6] NRC, 1985, Oil in the Sea, National Academy Press, Washington, D. C.
- [7] Malins, D. C., 1977, Effects of Petroleum on Arctic and Subarctic Marine Environment and Organisms, Academic Press Inc.
- [8] Mix, M. C., et al., 1983, Concentrations of Unsubstituted Polyneuclear Aromatic Hydrocarbons in Bay Mussels (*Mytilus edulis*) from Oregon, U. S. A., Mar. Environ. Res., 19 (4): 193-209.
- [9] Mix, M. C., et al., 1983, Concentrations of Unsubstituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Softshell Clams from Coos Bay, Oregon, U. S. A., Mar. Pollut. Bull., 14 (3): 94-97.
- [10] Sammut, M. and G. Nicleless, 1978, Petroleum Hydrocarbons in Marine Sediment and Animals from the Island of Malta, Environ. Pollut., 16 (1): 17-30
- [11] Connell, D. W. and G. J. Miller, 1981, Petroleum Hydrocarbons in Aquatic Ecosystems—Behavior and Effects of Sublethal Concentrations, CRC Press Inc.
- [12] NOAA, Technical Memorandum MNFS-F/NEC-13, 1982, Gulf and Atlantic Survey for Selected Organic Pollutants in Finfish, Woods Hole, U. S. A.
- [13] Mironov, O. G., et al., 1981, Saturated Hydrocarbons in Marine Organisms, Mar. Ecol. Prog. Ser., 5 (3): 303-309.
- [14] Law, R. J., 1978, Determination of Petroleum Hydrocarbons in Water, Fish and Sediments Following the Ekofisk Blow-out, Mar. Pollut. Bull., 9 (3): 321-324.
- [15] Albaiges, J., et al., 1987, Accumulation and Distribution of Biogenic and Pollutant Hydrocarbons, PCB and DDT in Tissues of Western Mediterranean Fishes, Mar. Environ. Res., 22 (1): 1-18.
- [16] Burns, K. A. and J. M. Teal, 1979, The West Falmouth Oil Spill: Hydrocarbons in the Salt Marsh Ecosystem, Est. Coastal. Mar. Sci., 8 (3): 349-360.
- [17] 贾晓平等, 1990, 北部湾海洋动物的石油烃含量, 热带海洋, 9 (1): 94-100.
- [18] 贾晓平等, 1990, 广东沿海牡蛎石油烃污染研究, 1 广东沿海牡蛎的石油烃, 海洋环境科学, 9

(1): 13-17.

- [19] 贾晓平等, 1990, 广州湾海洋鱼类的石油烃, 海洋科学, (3): 36-40.
- [20] 王静芳, 1986, 荧光分光光度法测定贻贝中石油烃总量的方法研究, 海洋环境科学, 5 (4): 98.
- [21] Law, R. and E. Andrulewicz, 1983, Hydrocarbons in Water, Sediment and Mussels from the North Baltic Sea, Mar. Pollut. Bull., 4 (8): 289-293.
- [22] Farrington, W. J., et al., 1982, No. 2 Fuel Oil Compounds in *Mytilus edulis*, Mar. Biol., 66 (1): 15-26.
- [23] 贾晓平, 1989, 紫贻贝对2号燃料油化合物释放的动力学研究, 海洋环境科学, 8 (3): 1-9.
- [24] ESB/NRC, 1980, The International Mussel Watch, NAS. Washington, D. C.
- [25] 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.
- [26] Lee, R. F. and G. J. Dobbs, 1972, Uptake, Metabolism and Discharge of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Fish, Mar. Biol., 17 (2): 201-208.
- [27] 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.
- [28] Fossato, V. U. and W. J. Canzonier, 1976, Hydrocarbon Uptake and Loss by the Mussel *Mytilus edulis*, Mar. Biol., 36 (2): 243-250.
- [29] Burns, K. A. and J. L. Smith, 1981, Biological Monitoring of Ambient Water Quality: The Case for using Bivalves as Sentinel Organisms for Monitoring Petroleum Pollution in Coastal Waters, Est. Coastal. Shelf Sci., 13 (3): 433-443.
- [30] Berthou, F., et al., 1987, The Occurrence of Hydrocarbons and Histopathological Abnormalities in Oysters for Seven Years Following the Wreck of the Amoco Caddiz in Brittany (France). Mar. Environ. Res., 23 (2): 103-133.
- [31] Palmork, K. H. and Wolkemsen, S., 1974, Undersøkelse av Fisk fra Olieforurensset Område av Gisundet, Fiskeri Havet, (B) 4 (1): 1-4.
- [32] Sidhu, G. S., et al., 1972, A Kerosene-like Taint in Mullet *Mugil Cephalus*, In Marine Pollution and Sea Life, Ruvio, M., Ed. Fishing News Ltd. Survey.
- [33] Nitta, T., 1972, Marine Pollution in Japan. In Marine Pollution and Sea Life, Ruvil, M., Ed., Fishing News Ltd. Survey.
- [34] Moor, S. F. and R. L. Dwyer, 1974, Effects of Oil on Marine Organisms: A Critical Assessment of Published Data, Water Res., 8: 819-821.
- [35] Paradis, M. A. and R. G. Ackman, 1976, Differentiation between Natural Hydrocarbons and Low Level Diesel Oil Contamination in Cooked Lobster Meat, J. Fish. Res. Board Can. 32 (3): 316-320.
- [36] Cocckieri, R. A., et al., 1990, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Organism from Italian Central Mediterranean Coasts. Mar. Pollut. Bull., 2 (1): 15-18.

**PRELIMINARY STUDIES ON THE ASSESSMENT
STANDARD FOR MARINE ORGANISMS
POLLUTED BY PETROLEUM HYDROCARBON**

Jia Xiaoping, Lin Qin, Zong Zhilun

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

ABSTRACT The preliminary studies on the assessment standard for marine organisms polluted by petroleum hydrocarbon was carried out using the methods described by IEL (USA) and H. Q. Wang. The values of the standard of 15, 70, and 25mg/kg dry weight were suggested for fish, shellfish and shrimp (crab), respectively.

KEYWORDS marine organisms, petroleum, standard

广东沿海牡蛎石油烃污染研究

牡蛎体中的芳香烃化合物

贾晓平 林 钦

(中国水产科学研究院南海水产研究所, 广州, 510300)

摘 要

本文报道了广东沿海9个地点牡蛎体中的总芳香烃含量, 分析了芳香烃化合物的组成和来源。全部牡蛎样品均检出芳香烃, 其总芳香烃的平均含量范围为 $0.61 \times 10^{-6} \sim 12.2 \times 10^{-6}$, 与国外轻污染水域牡蛎的平均含量相近。在已鉴定出的14种芳香烃化合物中, 有6种为“优先污染物”。强致癌物 BaP 和 BaA 的含量高于自然背景水平, 但远低于安全限。广东沿海牡蛎体中芳香烃的主要来源是石油类。

芳香烃化合物是石油的基本组分, 在海洋环境中普遍存在, 尤其是一些具有致癌、致畸和致突变性质的多环芳烃化合物容易在海洋贝类中积累, 对消费者产生潜在的威胁^[1]。到目前为止, 国内很少见到有关海洋贝类体中芳香烃化合物的报道。

1989年至1990年, 我们在广东沿海9个地点采集了近江牡蛎 (*Ostrea rivularis* Gould) 样品, 首次测定了广东沿海牡蛎体中总芳香烃的含量, 分析了芳香烃化合物的组成, 探讨了芳香烃化合物的来源。

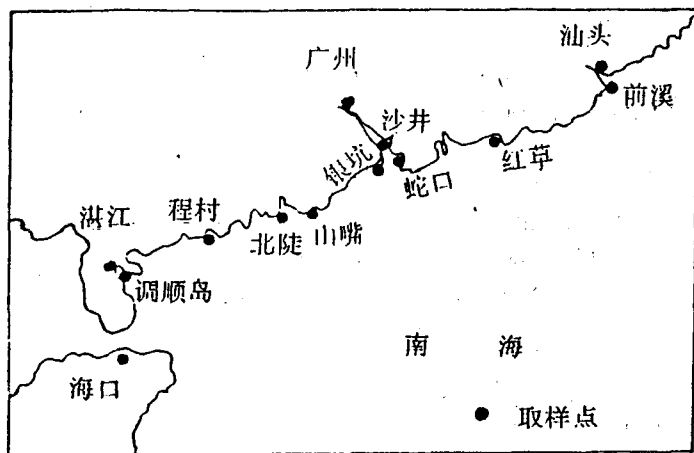


图1 牡蛎采样地点示意图

一、材料和方法

(一)样品的采集与处理

牡蛎样品的采样地点见图1。在9个采样点中, 粤东海区设2个点(前溪, 红草), 珠江口海区设3个点(蛇口、沙井、银坑), 粤西海区设4个点(山嘴、北陡、程村、调顺岛)。在9个采样点中, 蛇口每月采样1次, 连续采样15次, 其余8个地点每季度采样1次, 各采样4次, 每次分别

采集 3~4 龄牡蛎 20~30 只。采样后立即开壳剥离软组织,收集全部体液和软组织,冰冻保存送至实验室,打成匀浆后于 -10°C 下保存至分析。

(二)分析

1. 牡蛎体中总芳香烃的测定

取约 10g 牡蛎样品匀浆,加入 15ml $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液,在 40°C 条件下消解、皂化 12h。用 35ml 乙醚分三次萃取($1\times 15\text{ml}$, $2\times 10\text{ml}$)。萃取物浓缩后经氧化铝/硅胶层析柱分离,弃去最初 20ml 正己烷洗提液,收集 40ml 甲苯—正己烷洗提液($V:V=2:8$),浓缩至一定体积后用岛津 RF-540 型荧光分光光度计测定。仪器条件:EX310nm,EM360nm,狭缝 5nm。以 为标准,峰高法计算总芳香烃含量。

2. 牡蛎体中芳香烃化合物的分析

采用 HP5890 II 型气相色谱仪分析芳香烃化合物。柱型:SE-52 型开口石英毛细管柱, $\Phi 0.32\text{mm}\times 25\text{m}$;注射头温度: 275°C ;FID: 275°C ;氮气: 100kPa ;氢气: 100kPa ;空气: 150kPa ;升温程序: 90°C 停留 1min, $90\sim 270^{\circ}\text{C}/8^{\circ}\text{C}/\text{min}$,停留 10min 后降至起始温度。采用外标图谱定性鉴定各芳香烃化合物以对位三联苯为标准,内标峰高法计算各化合物的含量。

3. 海水石油浓度的分析

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。

二、结果和讨论

(一)广东沿海牡蛎体中的总芳香烃含量

广东沿海 9 个地点牡蛎体的总芳香烃含量见表 1 和图 2。

表 1 广东沿海牡蛎体的总芳香烃含量

地 点	站号	范 围 ($\times 10^{-6}$, 干重)	平 均 ($\times 10^{-6}$, 干重)
前 溪	M1	0.72~4.64	2.51 ± 1.47
红 草	M2	1.05~3.44	1.77 ± 1.12
蛇 口	M3	3.38~10.4	6.39 ± 1.94
沙 井	M4	1.47~7.05	3.58 ± 1.68
银 坑	M5	2.55~12.2	4.68 ± 3.35
山 嘴	M6	0.70~1.84	1.45 ± 0.53
北 陡	M7	0.61~4.91	2.24 ± 1.61
程 村	M8	1.69~3.95	2.51 ± 1.00
调顺岛	M9	2.15~7.10	4.47 ± 1.68
范围、平均		0.61~12.2	4.07 ± 2.49

广东沿海 9 个地点牡蛎体总芳香烃的含量范围为 $0.61\times 10^{-6}\sim 12.2\times 10^{-6}$ (干重,下同),总平均含量为 4.07×10^{-6} 。其中,总芳香烃的最高值出现在珠江口海区的银坑(12.2×10^{-6}),最低值出现在粤西海区的北陡(0.61×10^{-6})和山嘴(0.70×10^{-6})。配对 t 检验结果表明,广东沿海 9 个地点牡蛎体总芳香烃的平均含量可分为四个等级($P<0.05$):蛇口>银坑、调顺岛、沙井>前溪、程村、北陡>红草、山嘴。上述分布趋势表明,珠江口海区牡蛎体的总芳香烃水平最高,而粤东、粤西海区中除调顺岛站

位牡蛎的含量较高外,其余地点样品的含量相对较低。

广东沿海牡蛎体中总芳香烃的含量属首次测定,国内文献中也未见到过有关报道,因此,目前尚无国内数据可供比较。表 2 列出了国外报道的一些数据,据此进行粗略的比较并大致判断广东沿海牡蛎体总芳香烃的污染水平。在表 2 的数据中,与本文报道的数据最有比较价值的

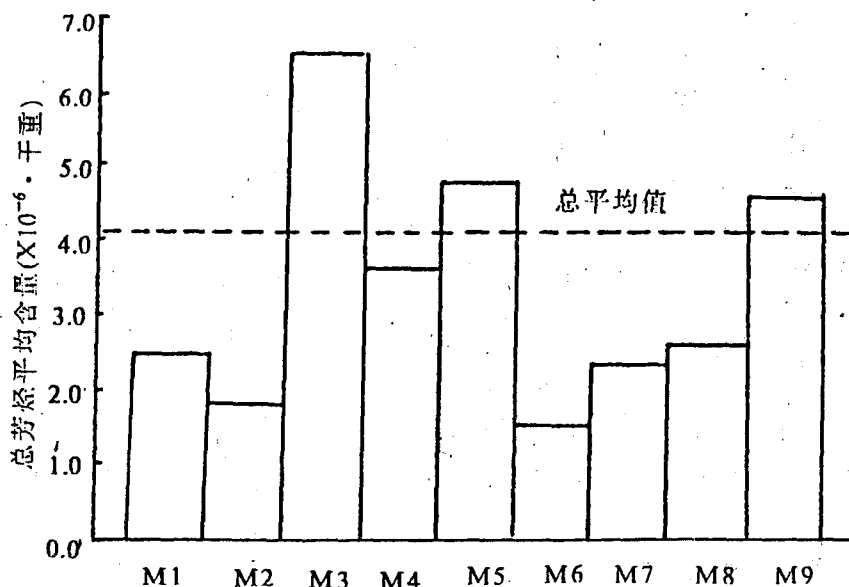


图2 广东沿海牡蛎体总芳香烃含量分布

是采用荧光分光光度法(FS)测定的数据,所列气相色谱-质谱法(GCMS)和高效液相色谱法(HPLC)测定的数据仅供参考。

数据表明,广东沿海牡蛎体总芳香烃的总平均含量高于南斯拉夫沿海贝类的平均含量水平,介于法国布列塔尼湾相对清洁和相对污染水域中牡蛎

的平均含量之间,而低于布列塔尼湾污染水域中牡蛎的平均含量。若从广东沿海各采样点牡蛎体的总芳香烃平均含量看,则除蛇口、银坑、调顺岛和沙井等4个地点牡蛎的含量与文献报道的相对污染水域的相近外,其余5个地点牡蛎的含量大体相当于国外清洁水域牡蛎的含量水平。

表2 不同海域海洋贝类总芳香烃含量的比较

海 域	种 类	分析方法	水域状况	总芳香烃 ($\times 10^{-6}$, 干重)	参考文献
广东沿海	牡蛎	FS		0.61~12.2(4.07) ¹⁾	本文
布列塔尼湾(法国)	扇贝	FS	污 染	1.7~11.2(5.99)	[2]
	牡蛎	FS	相对清洁	(1.6)	[3]
	牡蛎	FS	相对清洁	4.9~7.6(6.1)	[3]
	牡蛎	FS	污 染	10.6~30.3(21.6)	[3]
南斯拉夫沿海	石蛏	FS		0.41~5.62(2.23)	[4]
亚奎那湾(美国)	贻贝	HPLC	相对清洁	0.99~2.81(1.92)	[5]
法国沿海	贻贝	HPLC	污 染	2.29~69.5(22.5)	[6]
西班牙沿海	贻贝	GCMS		0.4~66(13.2)	[7]
加州沿海(美国)	贻贝	GCMS		3~11 ²⁾ (5)	[8]

1)括号内数字为平均值;2)未包括港湾、河口样品

(二)广东沿海牡蛎体芳香烃的组分及含量

芳香烃化合物种类繁多,其结构、性质和危害性差别很大。为了进一步了解危害性较大的芳香烃化合物的含量水平,我们选择分析了蛇口(珠江口海区)、红草(粤东海区)和程村(粤西海区)等3个地点牡蛎样品的芳香烃组成。由于可供定性鉴定的芳香烃标准物有限,目前我们

仅鉴定出 14 种芳香烃化合物(图 3 和表 3)。其中,红草站位的牡蛎样品鉴定出 12 种芳香烃化

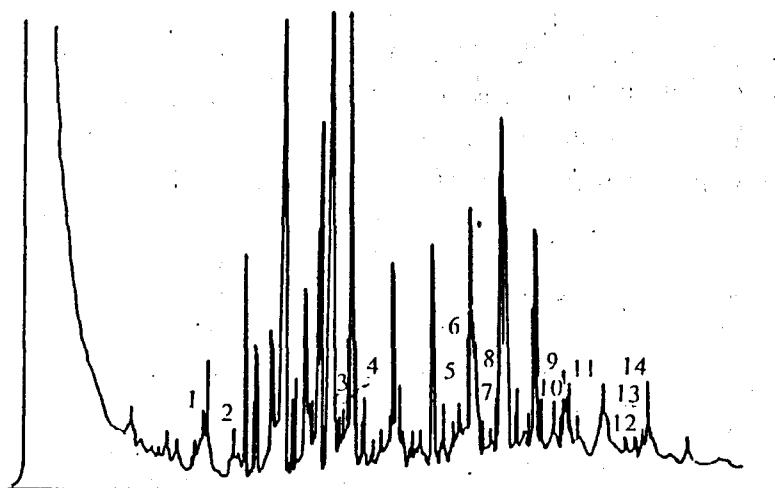


图 3 广东沿海牡蛎体中芳香烃化合物的气相色谱图

合物,蛇口站位的牡蛎样品和程村站位的牡蛎样品分别鉴定出 13 种芳香烃化合物。表 3 的数据显示,3 个地点牡蛎样品中均以 5 环苯(a)并芘 BaP) 含量最低,3 $\frac{1}{2}$ 环的萤蒎 (FL) 含量最高,其余似乎没有明显的差异。一般而言,2 环芳烃的水溶性比 3 环芳烃大 1~2 个数量级,比 4 环芳烃大 2~3 个数量级,而比 5 环芳烃高约 4 个数量级。文献曾报道^[5,9,10],分子量较小(或环数较少)、水溶性较大的芳香烃化合物在海洋贝类体中的积累比分子量较大(或环数较多)、水溶性较小的芳香烃化合物的高 1~2 个数量级。然而,本文的数据却表明,在广东沿海牡蛎体中,除萤蒎(3 $\frac{1}{2}$ 环)的含量外,其余 2 环、3 环和 4 环芳香烃化合物的含量大致处于同一数量级水平($n10^1 \times 10^{-9}$, $n < 10$),而只有 5 环芳烃化合物的含量水平比之低 1~2 个数量级,其中原因,目前尚不清楚。

表 3 广东沿海牡蛎体芳香烃化合物的含量

化合物	色谱图号	环数	含量($\times 10^{-9}$, 湿重)		
			红草(M2)	蛇口(M3)	程村(M8)
萘	1	2	32	52	14
1-甲基萘	2	2	16	13	96
二苯并噻吩	3	2 $\frac{1}{2}$	24	31	50
菲	4	3	31	29	23
2-甲基菲	5	3	64	44	89
萤蒎	6	3 $\frac{1}{2}$	113	186	125
芘	7	4	12	35	14
1-甲基芘	8	4	28	59	17
苯(a)并蒎	9	4	9	18	5
7,12-二甲基苯(a)并蒎	11	4	n. d.	71	35
	10	4	14	28	n. d.
苯(a)并比	13	5	0.3	0.3	0.9
苯(e)并比	12	5	n. d.	1.7	2.5
	14	5	n. d.	n. d.	29

n. d. = 未检出

在14种已鉴定出的芳香烃化合物中,菲、萤蒽、芘、苯(a)并蒽、和苯(a)并芘等6种化合物的危害性较大,已被美国环保局规定为“优先污染物”,尤其是苯(a)并芘(BaP)和苯(a)并蒽(BaA),是已经确定的强致癌物质,其危害性指数分别为27.5和26,最低致癌剂量分别为 2×10^{-9} 和 2×10^{-6} ^[11]。表4的数据表明,广东沿海牡蛎体的BaP和BaA的含量与文献报道的相对清洁水域或轻污染水域牡蛎的含量相近,而远低于其最低致癌剂量,也低于通常烹调过的鱼、肉或熏制食品中的含量(例如熏肉和香肠中BaP的含量一般为 $1 \times 10^{-9} \sim 30 \times 10^{-9}$),对消费者是安全的。

表4 不同海域海洋贝类的BaP和BaA含量

海 域	种 类	污染状况	BaP	BaP	参考文献
			($\times 10^{-9}$, 湿重)	($\times 10^{-9}$, 湿重)	
广东沿海	牡 蛎		0.3~0.9(0.5)*	5~18(11)	本文
亚奎那湾(美国)	贻 贝	相对清洁	0.8~2.7(1.3)	7.0~49.6(30.9)	[5]
	贻 贝	相对污染	17.0~33.1(26.2)	58.3~154.3(94.2)	[5]
库斯湾(美国)	蛤	相对清洁	0.3~5.6(1.3)	2.0~4.5(2.9)	[9]
	蛤	相对污染	2.9~32.5(13.2)	25.3~71.5(41.7)	[9]
新贝德福特港(美国)	贻 贝	污 染	0.3~5.8(2.6)	14.7~165(63.5)	[12]
意大利沿海	贻 贝		(5)	(29)	[13]
特迈科斯湾(希腊)	贻 贝		(2)	2~4(3)	[14]
大堡礁(澳大利亚)	蛤	清 洁	<0.01~0.02	—	[15]

* 括号内为平均值。

(三)广东沿海牡蛎体中芳香烃的来源

海洋环境中的芳香烃化合物主要有三个来源:石油类的直接输入,烃类热解产物通过大气输入和海洋生物自身合成^[1]。一般而言,烃类的热解产物主要由沸点较高、分子量较大的多环芳烃化合物构成,很少单环或双环化合物,除了大规模化石燃料烃类火灾(如油田火灾)或大规模森林火灾等点源定向输送热解产物外,来自面源的热解产物对局部水域造成特征性影响的可能性很小。而海洋生物合成的芳香烃一般表现出组成简单、某种化合物具有明显优势、无系列芳香烃化合物等特点^[1]。因此,从广东沿海牡蛎体中芳香烃化合物的组成来看,其主要来源不太可能是上述二者,而可能来源于石油类的污染。为了证实这一判断,我们采用一元直线回归法分析了牡蛎体中总芳香烃含量与其栖息水体石油烃浓度间的相关关系。结果表明,广东沿海9个地点牡蛎体总芳香烃平均含量与其栖息水体总石油烃的平均浓度之间存在着显著的正相关关系,其回归方程为: $\bar{Y}_{(牡蛎)} = 1.040 + 0.0805 X_{(水)}$, ($n=9, r=0.8254, P<0.05$)。蛇口站加密采样分析结果也表明(每月采集牡蛎、海水样品各1次,连续采样15次),二者之间存在显著的正相关关系, $\bar{Y}_{(牡蛎)} = 2.615 + 0.1768 X_{(水)}$, ($n=15, r=0.8628, P<0.01$)。

同时,广东沿海污染源调查结果表明^[16],广东沿海水域,尤其是港湾、河口水域,是陆源含油污水和船舶含油污水的主要受纳场所,广东沿海石油污染源的主要成分是燃料油类,其芳香烃组分一般占总油组分的20~30%。因此,广东沿海牡蛎体中芳香烃的主要来源应是石油类,尤其是燃料油类。