

天津地区鱼塘中的 HCHs 残留

潘波¹, 施治¹, 何新春¹, 范巍¹, 邢冠华¹, 冯小娟¹, 徐福留¹,
李本纲¹, 曹军¹, 王学军¹, 陶澍¹, 沈伟然², 秦宝平², 孙韧²,
张文具²

(1. 北京大学环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 天津市环境检测中心, 天津 300191)

摘要: 在天津郊区选择 2 处代表性鱼塘, 采集了水、悬浮物、沉积物、鲫鱼和鲢鱼样品, 测定了各种样品中的六六六含量, 发现六六六在各相中均有较高残留。水相、悬浮物和沉积物中六六六平均浓度分别为 $19.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, $1160.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $8.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。两鱼塘相差 2~10 倍。鱼塘各相六六六含量与周边土壤状况密切相关。各相六六六含量高的鱼塘位于农业土壤遭受严重污染的地区。污染严重的鱼塘中鱼体六六六富集量也大大高于相对浓度较低鱼塘。采自两鱼塘的鱼的肌肉中平均六六六含量分别为 $71.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $19.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。以水相浓度为基准的生物富集系数分别为 2.06×10^3 和 5.36×10^3 。肝胰脏、肠、鳃、卵巢等器官都富集了更高浓度的六六六。

关键词: 六六六; 鱼; 鱼塘; 天津

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2004)02-0368-04

Hexachlorocyclohexanes (HCHs) Residuals in Fishponds in Tianjin

PAN Bo¹, SHI Zhi¹, HE Xin-chun¹, FAN Wei¹, XING Guan-hua¹, FENG Xiao-juan¹, XU Fu-liu¹, LI Ben-gang¹, CAO Jun¹,
WANG Xue-jun¹, TAO Shu¹, SHEN Wei-ran², QIN Bao-ping², SUN Ren², ZHANG Wen-ju²

(1. Laboratory for Earth Surface Processes, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Environmental Monitoring Center of Tianjin, Tianjin 300191, China)

Abstract: Hexachlorocyclohexanes (HCHs) were measured in water, suspended solids (SS), sediment, and fish (*Carassius auratus* and *Hypophthalmichthys molitrix*) samples collected from two typical fishponds of Tianjin suburbs. HCHs contamination was severe for all of the media. Mean concentrations of HCHs in water, SS and sediment were $19.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, $1160.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, $8.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively, which varied with fishponds and the differences between the two fishponds reached 2~10 times. The levels of fishpond contamination significantly correlated to those of the surrounding soil. HCHs concentrations of various media were much higher in the fishpond located in an area with severe HCHs contamination of agricultural soil than the pond sit in an area with less soil contamination. The average HCHs concentrations in the fish muscles were $71.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and $19.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and the bioconcentration factors (BCF) based on water concentrations were 2.06×10^3 and 5.36×10^3 respectively in these two fishponds. In addition, livers, pancreas, intestines, gills and ovaries of fish concentrated higher amounts of HCHs.

Keywords: HCHs; fish; fishpond; Tianjin

作为典型的持久性有机污染物, 六六六 (HCHs) 对生态系统的危害受到高度重视。由于长期施用和大量生产, 天津地区是我国遭受 HCHs 污染最严重的地区之一。自 20 世纪 50 年代初起, HCHs 混剂在该地区

大量施用达 30 a 之久, 其后纯品 γ -HCH (林丹) 的使用也有 10 a 以上历史。尽管 20 世纪 90 年代初以来包括林丹在内的 HCHs 大规模农业施用被禁止, 但以中间产品和出口为目的的大规模工业生产一直持续到上个世纪末。

由于降解缓慢, 环境中的 HCHs 能够残留很长时间。尽管停用多年, 最近在天津地区农业土壤、河水、作物和蔬菜中仍然检测到相当高含量的 HCHs 残

收稿日期: 2003-08-10

基金项目: 国家自然科学基金(40031010, 40024101)

作者简介: 潘波 (1976—), 男, 博士生, 研究方向: 环境地球化学。

联系人: 陶澍, E-mail: taos@urban.pku.edu.cn

留^[1,2]。和其它持久性有机污染物一样,HCHs的另一重要环境特征是其亲脂性和在生物体内的高度富集,从而导致对生态系统和人类的毒害^[3]。除生物富集(和放大)外,由于其很低的溶解度和与有机相的高亲和性,水生系统中的HCHs也有在富含有机质的固相中富集的倾向。一般而言,水体沉积物和悬浮物中的HCHs含量远远高于水相,从而在一定程度上限制了其水迁移活性^[4]。也是由于同样的原因,水相溶解态天然有机物的存在则会增加其在水相的溶解度^[5]。

天津地区人工鱼塘发展很快,由于缺水,许多鱼塘直接使用污水或严重污染的地表水养殖。这些污水含有各类污染物,其中一些污染物很可能在鱼体中大量富集。本研究选择天津地区的典型鱼塘,采样并测定了鱼体各器官中的HCHs含量,同时测定了包括水、悬浮物和沉积物在内的各介质中的HCHs含量和相关参数,藉以了解HCHs在鱼塘系统中的分布以及在天津地区人工鱼塘鱼体中的富集程度,为生态和健康风险分析提供基础依据。

1 研究方法

在天津地区选择2处具有代表性的鱼塘,分别位于西青区高庄子(A, 117°20'52"E, 39°02'49"N)和津南区大南河(B, 117°06'19"E, 39°01'53"N)。于2002年9月采集样品,采集的样品包括:鲫鱼、鲢鱼、水、沉积物和悬浮物。动物样品冷藏保存运回实验室,分析前于-18℃冷冻保存,测定前取出肌肉、肠、肝胰脏、鱼鳃和卵巢等组织和器官。悬浮物和水用减压抽滤分离,悬浮物含量和HCHs测定分别使用恒重后的0.45 μm微孔滤膜(北京化工学校)和玻璃纤维滤膜(Sartorius, Φ=47 mm)。生物样品、沉积物和悬浮物均

用冷冻干燥(EYELA-FDU-830)脱水。

分析所有样品中的HCHs含量(包括α、β、γ和δ4种异构)。样品均用加速溶剂提取仪(Dionex ASE-300)提取,提取和净化条件在预备性实验中确定,其中沉积物测定方法详见另文^[6]。悬浮物测定同沉积物。鱼样HCHs提取条件为:125℃, 1×10⁷Pa(1500 psi),静态10 min,循环2次。提取剂为1:1正己烷与二氯甲烷(V/V)。提取液用二甲基甲酰胺(DMF)及弗洛里硅土层析净化。1 mL浓缩提取液在分液漏斗中用10 mL已被正己烷饱和过的DMF连续萃取3次。萃取液中加入100 mL 2%硫酸钠溶液和10 mL正己烷,振荡、分层后取正己烷相旋转蒸发至1 mL左右^[7]。层析柱装有活化过的弗洛里硅土6 g(9%蒸馏水脱活),样品上柱后依次用50 mL正己烷和50 mL正己烷/二氯甲烷混合液(体积比2:8)淋洗。洗脱液浓缩至1 mL待测。水样HCHs用固相微萃取方法测定。选用Supelco手动进样手柄和100 μm PDMS涂层的萃取纤维,使用前在250℃老化2 h。取4.3 mL水样于4.3 mL萃取瓶(Supelco)中测定,在1000 r·min⁻¹搅拌条件(Eyela RCN-3D, 10×3 mm搅拌子)下萃取30 min。GC进样时解吸4 min。所有样品HCHs测定用GC-ECD(Agilent 6890 plus)进行,详细条件见有关文献^[6]。除HCHs外,还分析了水中悬浮物(SS)和水溶性有机碳(DOC)含量、沉积物的有机碳含量(TOC)和粒径分布。DOC和TOC用岛津总有机碳分析仪(TOC-5000A)测定,粒度分析使用激光粒度仪(Malvern 2000)。

2 结果与讨论

2.1 鱼塘各介质中的HCHs含量

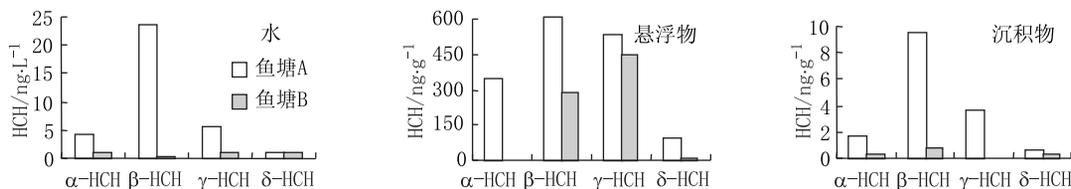


图1 鱼塘水、悬浮物和沉积物中HCHs含量

Figure 1 HCHs concentrations in the water, SS and sediments of the fishponds

表1 鱼塘中各介质有关理化参数测定结果

Table 1 Properties of various media from the fishponds

参数	水 DOC/mg·L ⁻¹	水 SS/mg·L ⁻¹	沉积物 TOC/%	沉积物 pH	沉积物粘粒/%
鱼塘 A(高庄子)	23.3	85.3	1.83	8.7	22.8
鱼塘 B(大南河)	16.8	92.7	1.38	8.4	23.7

注:粘粒为粒径 <5 μm 颗粒。

采自 2 个鱼塘的水、悬浮物和沉积物中 HCHs 各异构平均含量在图 1 中给出。表 1 则列举了各介质有关理化参数测定结果。

鱼塘 B 水相、悬浮物和沉积物中 ΣHCHs 含量为 $3.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, $741 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 而鱼塘 A 为 $34.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, $1580 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $15.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别为前者的 9.4、2.1 和 11.8 倍。虽然 2 鱼塘中前者(A)地处非污灌区, 后者(B)位于典型的污灌区, 通常认为污灌区鱼塘水直接取自污水灌渠(经 2~3 个月澄清后放养), 但无论从有机质含量还是 HCHs 残留量看, 前者污染显然较后者更严重。相关的表土样有机氯含量调查发现, 2 鱼塘邻近表土样 HCHs 总量 ΣHCHs 差别在一个数量级以上, 分别为 $417.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $21.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (当地表土平均浓度为 $45.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, $n = 188$)。两鱼塘中各介质含量间的显著差异显然与周边土壤污染程度有关。Miglioranza 等人也发现农业土壤中的有机氯农药是鱼塘污染的主要来源^[8]。此外, 鱼塘 A 沉积物和水相相对较高的有机质含量也是其中 ΣHCHs 相对富集的原因之一。

悬浮物中 ΣHCHs 含量比沉积物高 2 个数量级, 虽然没有足够样品量测定悬浮物的粒径分布和有机碳含量, 但一般认为, 较细的粒径特别是相对较高的有机质含量是悬浮物富集大量 ΣHCHs 的主要原因。事实上, 悬浮物样品中相当部分是天然和污染来源有机大分子化合物的絮凝产物, 它们通常具有巨大的比表面和对 HCHs 的强亲和性。

如果考察不同 HCH 异构的分布可以看到它们在不同介质间的显著相关关系, 图 2 是 4 种异构体在沉积物和水相、悬浮物和沉积物中含量的关系, 两幅图表现出各异构分布在水相、悬浮物和沉积物(特别是后 2 者)之间的高度一致性。可见, 所研究鱼塘不同介质中的 HCHs 基本同源, 且维持着相对紧密的平衡关系。不同异构相互关系可以沉积物为例。根据所研究 2 鱼塘的平均含量, 沉积物中 $\gamma\text{-HCH}$ 占总量的比例

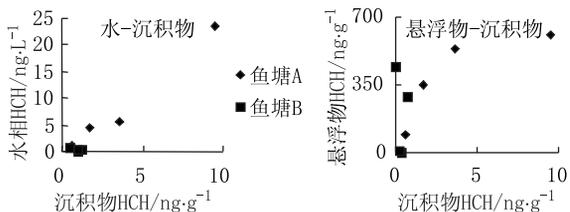


图 2 鱼塘水相、悬浮物和沉积物中 4 种 HCHs 异构分布

Figure 2 Isomers distributions of HCHs in water, SS, and sediment from the fishponds

(22.2%) 远远高于当地表土均值 (12.1%)^[11]。虽然 HCHs 混剂和林丹在我国禁用多年, 由于当地大规模生产一直持续到 2000 年, 故不能排除鱼塘有局部近期输入的可能。

2.2 HCHs 在鱼体中的富集

图 3 为采自两鱼塘的鲫鱼和鲢鱼肌肉和主要器官中的 ΣHCHs 含量均值(左)和肌肉中 HCH 异构的分布(右)。鲫鱼和鲢鱼肌肉总平均含量分别为 $36.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $54.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 与窦薇^[9]等于 1995 年测定的白洋淀草食性鱼肌肉含量在量级上一致。微量有机污染物在鱼器官中的富集有很多报道^[10], 本研究中测定的两种鱼所有器官中 ΣHCHs 含量也都高于肌肉。虽然鲢鱼和草鱼食性及脂肪含量均有差异, 但考虑到个体差异和测定误差, 图 3 中 2 种鱼类肌肉和各器官富集量的不同不一定代表其真实差别。肌肉中 HCH 异构的分布与水相分布(图 1)大体一致。

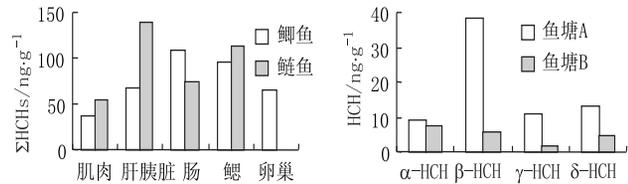


图 3 肌肉及主要器官中 ΣHCHs 平均含量 (鲢鱼卵巢无数据)(左)及肌肉中 HCH 异构的分布(右)

Figure 3 Mean concentrations and distribution of ΣHCHs in the muscles and the major organs

根据平均肌肉浓度和水相浓度计算了两鱼塘鱼肌肉的平均生物富集系数(BCF, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$), 结果分别为 2.06×10^3 和 5.36×10^3 。这些值略高于相关文献报道的均值(1×10^3 左右)。本研究涉及的鱼塘至少在两方面与文献资料的测试条件不同: (1) 严重污染导致很高的鱼塘水相悬浮物和 DOC 含量。由于 BCF 计算基于水相浓度, 富集了大量 HCHs 的悬浮物(图 1)为鱼体吸收提供了另一条重要途径。高浓度悬浮物含量和悬浮物中大量富集的有机物可能导致较高的富集量和计算富集系数; (2) 另一方面, 鱼对污染物的吸收可能受水相溶解态有机质(DOM)影响。大量存在的 DOM 可以通过与憎水微量有机污染物的相互作用改变其生物有效性, 从而降低生物吸收量^[11]。可见, 本研究涉及鱼塘中的悬浮物和 DOM 可能从相反方向影响生物富集系数。

2.3 HCHs 在鱼肌肉和主要器官中的分布

图 4 为 ΣHCHs 在 2 处鱼塘中采集的鲫鱼和鲢鱼肌肉和主要器官中的含量。与上述各介质情况相同,

污染严重的鱼塘 B 中鱼体 HCHs 富集量大大高于鱼塘 A。但是不同器官的差别很大,差别最大的为肝脏,生长在污染程度严重的鱼塘 A 中鱼肝脏 (HCHs 在 $180 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,比鱼塘 B 中同种鱼肝脏浓度高 1 个数量级 (前者为后者的 10.3 倍)。该比值与 2 鱼塘水相浓度比大体一致 (9.4 倍)。有趣的是,2 鱼塘鱼鳃中 ΣHCHs 含量差别不大 (1.2 倍),但是浓度都很高。这与 2 处鱼塘悬浮物中 HCHs 的富集情况相仿。悬浮物中 ΣHCHs 含量远在沉积物之上 (图 1),而两鱼塘差别也不是很大 (2.1 倍)。可见对鱼鳃吸收微量有机污染物的主要途径而言,富集在悬浮物上的物质同样不容忽视。一般认为,鱼体富集微量有机污染物的途径包括摄食、鳃部吸收和皮肤吸收^[12]。有关研究发现吸附在颗粒物上的金属对鱼鳃具有间接有效性^[13],有机污染物是否可以通过类似方式被吸收值得进一步探讨。在比较 ΣHCHs 在两鱼塘鱼体肌肉和不同器官中的富集比发现,两鱼塘肌肉和肝脏中含量关系与肠道相当一致,和鱼鳃差别较大。这或许说明上述两种吸收途径中肠道吸收更为重要。此外,鱼塘 B 中相对较高的富集量与其中悬浮物 HCHs 含量相对较高有关。

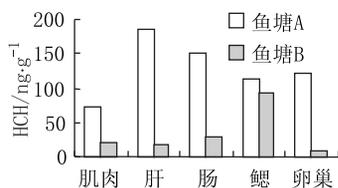


图 4 鲫鱼和鲢鱼肌肉及主要器官中的 ΣHCHs 含量

Figure 4 ΣHCHs in the fish muscles and the major organs

3 结论

天津地区鱼塘中残留了大量 HCHs。2 鱼塘水相 ΣHCHs 分别为 $3.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $34.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,沉积物中浓度为 $1.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $15.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,悬浮物中含量极高,达 $741 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1580 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。两处鱼塘鱼肌

肉平均富集系数为 2.06×10^3 和 5.36×10^3 。肝胰脏、肠、鳃及卵巢等器官富集浓度更高。

参考文献:

- [1] 龚钟明. 天津地区有机氯农药在土壤与农作物中的含量和分布. 博士学位论文. 北京大学,北京,2003.
- [2] 何新春. 天津地区河流系统中的有机氯农药污染[D]. 北京:北京大学,2003.
- [3] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(15): 2197 - 2207.
- [4] Kannan K, Tanabe S, Tatsukawa R. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in fish of tropical Asia and Oceania[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(10): 2673 - 2683.
- [5] Kalbitz K, Popp P, Geyer W, Hanschmann G. β -HCH mobilization in polluted wetland soils as influenced by dissolved organic matter[J]. *Sci Total Environ*, 1997, 204(1): 37 - 48.
- [6] 施治,潘波,范巍,等. 含硫沉积物中有机氯农药的样品提取、净化与测定[J]. 农业环境科学学报,待发表.
- [7] 樊德方. 农药残留量分析与检测[M]. 上海:上海科学技术出版社,1982.
- [8] Miglioranza KSB, Gonzalez SMA, Aizpun de Moreno JE, et al. Agricultural soil as a potential source of input of organochlorine pesticides into a nearby pond[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2002, 9(4): 250 - 256.
- [9] 窦薇,赵忠宪. 白洋淀几种不同食性鱼类对六六六、DDT的富集[J]. 环境科学进展,1996,4(6): 51 - 56.
- [10] Nowak R M, Lange G M, Karpovich D S. Organ-specific accumulation of the pesticide DDT in fish[J]. *Abstr Pap Am Chem S*, 2001, 221: 496.
- [11] Haitzer M, H?ss S, Traunspurger W, Steinberg C. Relationship between concentration of dissolved organic matter (DOM) and the effect of DOM on the bioconcentration of benzo[a]pyrene[J]. *Aquat Toxicol*, 1999, 45(2 - 3): 147 - 158.
- [12] van der Oost R, Beyer J, Vermeulen NPE. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review[J], *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2003, 13(2): 57 - 149.
- [13] Tao S, Liu C F, Dawson R, et al. Uptake of cadmium adsorbed on particulates by gills of goldfish (carassius auratus)[J]. *Ecotox Environ Safety*, 2000, 47(3): 306 - 313.