

文章编号: 1004-7271(2007)05-0500-05

· 研究简报 ·

长江口九段沙中华绒螯蟹体内重金属和有机氯农药的分布特征

郝永梅, 孙振中, 张玉平, 戚隽渊, 林惠山

(上海市水产研究所, 上海市水产品质量监督检验站, 上海 200433)

摘要:对采自长江口九段沙湿地的雌性和雄性中华绒螯蟹身体肌肉、肝胰腺和性腺中重金属和有机氯农药的含量分布进行了研究。结果表明,雌蟹肝胰腺和性腺对 Pb、Cd、Cr、As 的富集能力较强,而雄蟹肝胰腺对 Cd、As 的富集能力较强。DDTs 和 BHCs 的个体富集能力性别差异不明显,但是表现出肝胰腺 > 性腺 ≥ 肌肉的器官分布差异。BHCs 中 β -BHC 的异常高值和 α -BHC 与 γ -BHC 的比值小于 3,说明中华绒螯蟹体内的 BHCs 具有较长的环境存留时间,并可能有林丹的新近输入。(DDE + DDD)/DDT 的比值远大于 1,说明该地区中华绒螯蟹洄游和生活的水体环境中没有新的 DDTs 污染源。

关键词:中华绒螯蟹;重金属;有机氯农药;组织器官;富集能力

中图分类号:S 917 文献标识码:A

Distribution of heavy metals and organochlorine pesticides in mitten crab, *Eriocheir sinensis* from Jiuduansha wetland of Yangtze River Estuary

HAO Yong-mei, SUN Zhen-zhong, ZHANG Yu-ping, QI Jun-yuan, LIN Hui-shan

(Shanghai Fisheries Research Institute, Shanghai Testing & Supervising Station on Aquatic Products Quality, Shanghai 200433, China)

Abstract: Concentrations and distributions of heavy metals and organochlorine pesticides were determined in the anatomical parts (body muscle, liver and pancreas, gonad) of adult male and female mitten crab, collected from Jiuduansha intertidal wetland of Yangtze River Estuary in December 2004. As the results indicated, gonad and liver-pancreas of adult female mitten crab showed higher bioaccumulative abilities on Pb, Cd, Cr and As, while for the male crab, the liver-pancreas part had higher bioaccumulative ability on Cd and As. The male and female crab did not show different accumulative abilities on DDTs and BHCs, but for the anatomical parts, the accumulative abilities on these two kinds of organochlorine pesticides followed the rules of liver-pancreas > gonad ≥ body muscle. On average, β -BHC occupying the most part of BHC, and the ratios of α -BHC/ γ -BHC smaller than 3, together indicated that the aquatic environment for mitten crab living has long been exposed to BHCs pollution, and newly polluted by lindane. The ratios of (DDE + DDD)/

收稿日期:2007-03-21

基金项目:上海市重大项目(04DZ19306)

作者简介:郝永梅(1972-),女,吉林榆树人,工程师,主要从事渔业环境和水产品安全研究。Tel:021-65482263, E-mail: ymhao_yongmei@163.com

DDT were much larger than 1, which indicated that the mitten crab was not newly polluted by DDTs.

Key words: mitten crab; heavy metals; organochlorine pesticides; anatomical parts; bioaccumulative abilities

重金属和有机氯农药是广泛存在于环境中的两类有毒污染物,具有持久性,难于降解,可在大气、水体、土壤以及生物体等各种环境介质间发生迁移和转化,并经食物链富集、放大,最终危害人类的健康^[1,2]。岩石和土壤的组成元素经过生物地球化学作用进入环境造成重金属的本底污染,但是人类活动的排放是导致环境重金属污染的最主要来源。双对氯苯基三氯乙烷(俗称滴滴涕,DDTs)和六氯环己烷(俗称六六六,BHCs)是人工合成的两种有机氯农药,具有“三致”效应,对人体健康有着严重危害^[3]。长江口区已经受到重金属和有机氯农药等有毒污染物的污染^[4-8]。中华绒螯蟹有生殖洄游习性,在长江流域每年9-10月间其性腺趋向成熟,开始降河洄游。长江口九段沙及其临近水域是其最大的天然产卵场。通过对长江口九段沙地区中华绒螯蟹的身体肌肉、肝胰腺和性腺中重金属、DDTs和BHCs的含量分析,了解该地区中华绒螯蟹的重金属和两种有机氯农药污染水平及其体内分布,为制定更加合理的限量标准和更为准确的健康风险评估提供参考依据。

1 材料与方 法

1.1 采样点区域位置及样品采集

于2004年12月在长江口九段沙湿地附近水域采集中华绒螯蟹样品,采样点见图1所示。样品采集后在现场用水冲洗干净,进行生物学指标测量后冷冻保存并及时带回实验室进行样品前处理工作。蟹的头胸甲长(5.1 ± 0.43) cm,体高(2.5 ± 0.02) cm,体重(60.2 ± 13.87) g,采样量25.8 kg。

1.2 样品前处理及仪器检测

中华绒螯蟹的肌肉、肝胰腺和性腺是整个蟹体的三大可食部分,取出所有蟹样的身体肌肉、肝胰腺和性腺(取样的过程中避免不同组织之间的相互污染),分别制成混样,匀浆,冷冻保存。在分析过程中,增加QA/QC控制样品分析:方法空白、加标空白、样品平行样。QA/QC样品的整个分析流程与实际样品相同。采用外标法对样品进行定量。目标化合物的回收率范围分别是Cu 89.2%~101.3%、Zn 87.6%~103.5%、Pb 87.5%~109.7%、Cd 81.3%~107.7%、Cr 95.9%~109.9%、Hg 78.2%~99.4%、总As 81.3%~86.2%、DDT 50%~90%、BHC 58%~93%。数据结果未经回收率校正。

中华绒螯蟹组织器官样品按《食品卫生检验方法》(GB/T 5009—2003)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 重金属在中华绒螯蟹体内的含量与分布

2.1.1 生命必需元素

各种重金属在雄蟹和雌蟹身体肌肉、肝胰腺和性腺中的含量分布(湿重)见图2和图3所示。蟹体内重金属含量存在着极为显著的差异,生命必需元素Cu和Zn的含量比其它非生命必需元素的含量要高出2~3个数量级。主要是由于在正常的自然环境下,生命必需元素的背景含量常高于非生命必需元素背景含量,另一方面原因是生物对生命必需元素具有强烈的选择性吸收作用。

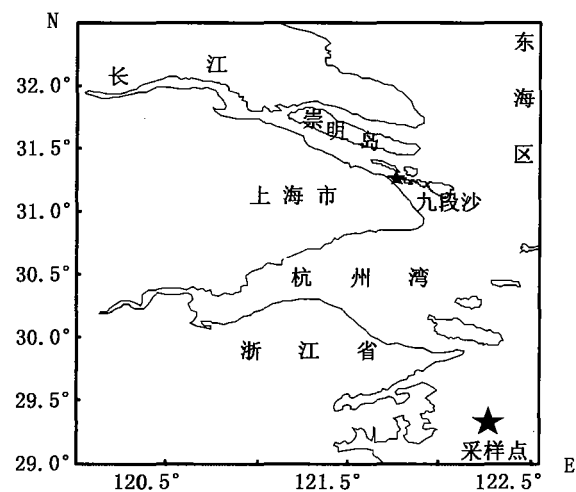


图1 采样点区域位置

Fig. 1 Sampling location in Jiuduansha intertidal wetland of Yangtze River Estuary

从图2中可见,肝胰腺对Cu的富集能力最强,为 (42.67 ± 15.17) mg/kg,雌蟹肝胰腺中的含量是雄蟹含量的2倍以上。杨志彪等^[9]的研究结果也表明,随着水环境中 Cu^{2+} 浓度的增加,肝胰腺是 Cu^{2+} 最主要的积累和代谢器官。Cu在肌肉和性腺中的含量差不多,而且在这两个器官中浓度分布的性别差异不明显。

对生命必需元素Zn的富集存在性别差异,雌蟹高于雄蟹。雌蟹的肌肉、肝胰腺和性腺中Zn含量变化不大,为 (36.29 ± 3.69) mg/kg,而对于雄蟹对Zn的富集则是肌肉>肝胰腺>性腺,肌肉中浓度是性腺中浓度的3倍以上。

2.1.2 非生命必需元素

生物生长需要不断地从环境中吸收营养物质以满足其生长发育,同时还会主动或被动地从环境中吸收许多非生长必需物质。吸附有高浓度重金属的长江悬浮泥沙的沉积及未经处理或弱处理的工业废水的排放成为长江口重金属的主要污染源^[10]。

Cd 与其它元素相比,Cd的组织(器官)分布差异最为显著,在雄蟹和雌蟹肝胰腺中的含量分别是3.62 mg/kg和3.33 mg/kg,比肌肉和性腺中浓度高1~2个数量级,在肌肉和性腺中的含量差异不大,说明中华绒螯蟹肝胰腺对Cd的富集能力远远高于肌肉和性腺,与李庆等^[11]的研究结果相一致。

Pb 与Cd的富集情况不同,Pb在雄、雌蟹的肌肉中富集浓度最高,分别是0.26 mg/kg和0.16 mg/kg,其次是性腺,最低是肝胰腺中的浓度,仅为肌肉中浓度的二分之一。Pb的浓度分布存在性别差异,表现为肌肉和肝胰腺中的浓度均为雌蟹高于雄蟹,而性腺中的浓度是雄蟹高于雌蟹。

Cr 在三种组织(器官)中Cr的含量顺序为性腺 $[(0.265 \pm 0.035)$ mg/kg] > 肝胰腺 $[(0.145 \pm 0.035)$ mg/kg] > 肌肉 $[(0.065 \pm 0.002)$ mg/kg],同时雌蟹的肌肉、肝胰腺、性腺中Cr的浓度高于雄蟹相对应的组织(器官)中的浓度,说明重金属Cr在中华绒螯蟹中的富集存在着组织和性别的差异。

Hg Hg在几种目标元素中含量最低,在各组织(器官)中的含量是 (0.029 ± 0.006) mg/kg,而且分布的性别差异和组织差异均不明显。从图3中看出,对总As富集能力最强的分别是雄蟹肝胰腺和雌蟹的性腺,含量为0.41 mg/kg和0.47 mg/kg。但是从总体上来看,对总As的富集能力性腺 $[(0.37 \pm 0.1)$ mg/kg] > 肝胰腺 $[(0.275 \pm 0.135)$ mg/kg] > 肌肉 $[(0.136 \pm 0.064)$ mg/kg],雄蟹肌肉和肝胰腺中总As的浓度均高于雌蟹,但是在性腺中反之。

2.2 BHCs、DDT在中华绒螯蟹体内的含量分布

环境中的残留农药,将通过各种途径对生物的存在、生长、繁殖、产量和质量产生影响。由于有机氯农药具有亲脂性、半衰期长和高度累积性等特点,使它们在生物体内有明显的富集作用,尤其是进入食物链后,它们在生物体内的浓度随着营养级的升高而不断增加。有研究表明,虽然环境中农药的残留浓度一般很低,但是通过食物链和生物浓缩,可使生物体内的农药浓度提高至几千倍甚至几万倍。

2.2.1 BHCs

图4是中华绒螯蟹肌肉、肝胰腺、性腺中BHCs各异构体的含量柱状图。由图中可以看出,在湿重基础上,无论是BHCs的总量还是各异构体的含量,雌蟹BHCs的含量都略大于雄蟹的含量,说明BHCs在进入中华绒螯蟹体内时,性别差异不明显。由图4看出,各组织(器官)中含量最多的是 β -BHC,占BHCs总量的70%左右,在肝胰腺中的含量高于在其它两种组织中的含量。

BHCs的脂溶性使其易通过食物链在动物体内富集,生物种类不同,富集的程度不同,富集的部位

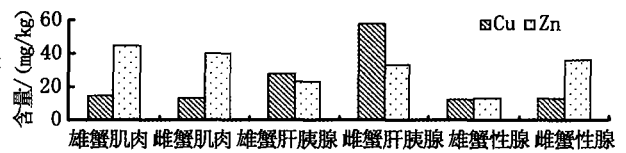


图2 中华绒螯蟹不同组织(器官)中Cu和Zn的含量
Fig. 2 Concentrations of Cu and Zn in different anatomical parts of mitten crab

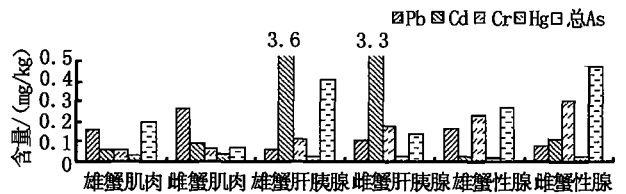


图3 中华绒螯蟹不同组织(器官)的重金属的含量
Fig. 3 Concentrations of Pb, Cd, Cr, Hg and total As in different anatomical parts of mitten crab

也有差异,有些物种可以作为环境有机污染的监测。人类通过饮食、环境接触、以及母乳摄入 BHCs,因年龄和性别不同,受害的程度也不同。因此,不论是在野生动物还是在人类体内的 BHCs 各种同分异构体的百分含量的变化都可作为 BHCs 污染来源及存在形式的间接指示。

α -BHC 和 γ -BHC 在土壤、水以及空气中广泛分布,二者之比可作为追踪农药林丹[主要成份 γ -BHC(99%)]的释放源以及可作为 BHCs 迁移的指标。如果异构体间没有相互转化,通常混合 BHCs 中 α -BHC 和 γ -BHC 之比在 3~7 之间,混合 BHCs 进入环境中后,由于 γ -BHC 较 α -BHC 易降解,且在一定条件下, γ -BHC 可能转化为 α -BHC^[12],经过混合后 BHCs 的长时间禁用后,环境中 α -BHC 与 γ -BHC 的比值会大于 7。但周围环境中如果有林丹的输入,其值会小于 3。因此,可以利用其比值的大小来进行源解析。在本研究中二者之比均在 1 左右变化(表 1),说明林丹的使用对中华绒螯蟹的洄游和生活区域的重要贡献。

有研究表明,相对于 α -BHC 和 γ -BHC 而言, β -BHC 有更长的半衰期^[13]。无论是雌蟹还是雄蟹,在所研究的三种组织中,均表现出 β -BHC 的异常高值,说明中华绒螯蟹体内的 BHCs 具有较长的环境存留时间。

表 1 中华绒螯蟹体内两种 BHCs 的降解比值

Tab. 1 Ratio of β -BHC/ γ -BHC in different anatomical parts of mitten crab

降解比值	雄蟹肌肉	雄蟹肝胰腺	雄蟹性腺	雌蟹肌肉	雌蟹肝胰腺	雌蟹性腺
β -BHC/ γ -BHC	1.2	0.7	0.7	1.3	0.7	0.6

2.2.2 DDTs

图 5 是中华绒螯蟹肌肉、肝胰腺、性腺 DDTs 的含量柱状图。从图中可以看出,与 BHCs 的分布特征类似,DDTs 在中华绒螯蟹体内分布的性别差异也很小。DDTs 各异构体在其体内各组织(器官)中含量分布差异明显,其中最多的是 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD,占 DDTs 总量的 80% 左右, p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 的含量较低而且两者浓度差异不大。就 DDTs 总量及各降解异构体在中华绒螯蟹体内不同组织的分布特征而言,肝胰腺中的含量要稍高于肌肉和性腺,其原因是由于 DDTs 具有较强的亲脂性,而肝胰腺中的脂肪含量较高,同时肝胰腺又是生物体内重要的解毒器官。

与 BHCs 相比,DDTs 在蟹体内的含量是前者的近 10 倍。这是由于 DDTs 相对于 BHCs 有更高的正辛醇-水分配系数,更强的脂溶性,也就是说生物体更容易富集 DDTs。

DDTs 在厌氧条件下可以通过土壤/沉积物中的微生物降解转化为 DDD,在好氧条件下转化为 DDE。进入环境中的 DDT 通过在各种环境介质中的迁移和转化后,(DDE + DDD)/DDT 的比值一般大于 1,经历的时间越长,该比值将会越大^[14]。

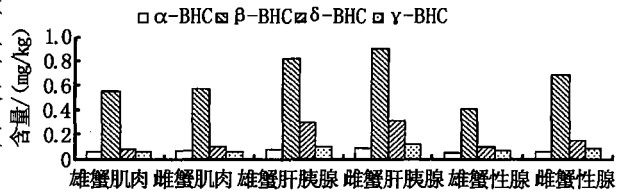


图 4 中华绒螯蟹不同组织(器官)中 BHC 异构体的含量分布

Fig. 4 Distributions of BHC in different anatomical parts of mitten crab

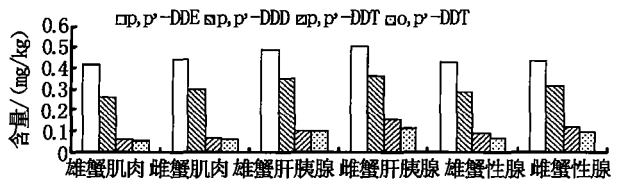


图 5 中华绒螯蟹体内不同组织(器官)的 DDTs 含量分布

Fig. 5 Distributions of DDTs in different anatomical parts of mitten crab

表2 中华绒螯蟹体内 DDTs 的降解比值

Tab.2 Ratio of DDTs in different anatomical parts of mitten crab

降解比值	雄蟹肌肉	雄蟹肝胰腺	雄蟹性腺	雌蟹肌肉	雌蟹肝胰腺	雌蟹性腺
(DDE + DDD)/DDT	6.09	4.23	4.82	6.25	3.24	3.59
DDE/DDD	1.58	1.39	1.49	1.46	1.40	1.37

从表2中可以看出,(DDE + DDD)/DDT的比值范围是3.24~6.25,同时DDE/DDD的比值也大于1,这说明DDTs被蟹利用之前已经经历了很长时间的微生物降解和较长时间/距离的迁移、转化以后才积累于蟹体的,同时也说明在中华绒螯蟹洄游和生活的水体环境中没有新排放的DDTs污染源。

3 结论

(1)长江口九段沙地区中华绒螯蟹已经受到重金属、BHCs和DDTs的污染。(2)重金属在中华绒螯蟹体内的浓度分布存在性别和/或组织器官差异。(3)中华绒螯蟹体内BHCs和DDTs的污染没有明显的性别差异,但是表现出肝胰腺>性腺≥肌肉的器官分布差异。(4)BHCs中β-BHC的异常高值和α-BHC/γ-BHC的比值小于3,说明中华绒螯蟹体内的BHCs具有较长的环境存留时间,并可能有林丹的新近输入。(5)(DDE + DDD)/DDT的比值远大于1,说明该地区中华绒螯蟹洄游和生活的水体环境中没有新的DDTs污染源。

参考文献:

- [1] 荆延德,何振立,杨肖娥.汞在SPAC-人体系统中的转递及主要影响因素[J].生态学报,2006,26(11):3854-3860.
- [2] Kishimba M A, Henry L, Mwevura H, *et al.* The status of pesticide pollution in Tanzania. *Talanta* [J]. 2004, 64(1):48-53.
- [3] 刘维屏. 农药环境化学[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [4] 杨毅,刘敏,许世远,等.长江口潮滩表层沉积物中PCBs和OCPs的分布[J].中国环境科学,2003,23(2):215-219.
- [5] 孙平跃,王斌. Zn, Cu, Pb在无齿相手蟹体内的积累和分布[J].海洋环境科学,2003,22(1):43-47.
- [6] 孙平跃,王斌.长江口区河蚶体内的重金属含量及其污染评价[J].应用与环境生物学报,2003,10(1):079-083.
- [7] 张念礼,高效江,吴灵灵,等.长江口潮滩沉积物中活性重金属的提取方法比较研究[J].复旦学报(自然科学版),2003,42(3):481-485.
- [8] Liu M, Yang Y, Hou L, *et al.* Chlorinated organic contaminants in surface sediments from the Yangtze Estuary and nearby coastal areas, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46:672-676.
- [9] 杨志彪,赵志龙,周忠良,等.水体铜对中华绒螯蟹体内铜分布和消化酶活性的影响[J].水产学报,2005,29(4):496-501.
- [10] 康勤书,周菊珍,吴莹,等.长江口滩涂湿地重金属的分布格局和研究现状[J].海洋环境科学,2003,22(3):44-47.
- [11] 李庆,蔡友琼,沈晓盛.中华绒螯蟹中微量元素的分布及评估[J].上海水产大学学报,2006,15(2):207-210.
- [12] Walker K, Vallerio D A, Lewis R G. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(24):4373-4378.
- [13] Satpathy S N, Rath A K, Miishra S R, *et al.* Organ chlorines and eggshell thinning in northern Gannets from eastern Canada [J]. *Chemosphere*, 1997, 34:2663-2671.
- [14] 康跃惠,麦碧娴,张干,等.珠江三角洲河口及其临近海区表层沉积物中含氯有机化合物的分布特征[J].中国环境科学,2000,20(3):245-249.