

文章编号: 1674-5566(2025)04-0887-09

DOI: 10.12024/jsou.20241204725

涠洲岛珊瑚礁区有机氯农药的污染水平、来源和生物富集特征研究

秦贵帮^{1,2,3}, 张瑞杰^{1,2,3}, 王煜轩^{1,2,3}, 康亚茹^{1,2,3}, 史敬文^{1,2,3}, 王辰燕^{1,2,3}, 韩民伟^{1,2,3}, 余克服^{1,2,3,4}

(1. 广西大学 海洋学院, 广西 南宁 530004; 2. 广西南海珊瑚礁研究重点实验室, 广西 南宁 530004; 3. 广西大学珊瑚礁研究中心, 广西 南宁 530004; 4. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广东 广州 511458)

摘要: 为探究广西涠洲岛珊瑚礁区有机氯农药 (Organochlorine pesticides, OCPs) 的暴露情况, 使用气相色谱串联三重四极杆质谱 (GC-MS/MS) 对涠洲岛周围西北、西南和东面 3 个方位的珊瑚礁区海水、沉积物、珊瑚宿主 (珊瑚虫) 组织和共生虫黄藻中 7 种 OCPs 的污染水平、来源和生物富集特征进行了研究。结果显示, 涠洲岛珊瑚礁区海水普遍存在 OCPs, 滴滴涕 (DDTs) 是 OCPs 中的主要成分, 其中海水 Σ -OCPs 的含量为 (119 ± 118) pg/L, Σ -DDTs 的含量为 (84.1 ± 82.3) pg/L, 沉积物、珊瑚宿主组织和虫黄藻中 Σ -OCPs 的含量分别为 (0.27 ± 0.22) ng/g dw、 (1.90 ± 2.04) ng/g dw 和 (17.70 ± 7.29) ng/g dw。珊瑚宿主组织和共生虫黄藻中 7 种目标 OCPs 的 lgBAFs 的平均值为 2.04~3.44 和 2.25~4.06, 表明共生虫黄藻比珊瑚宿主对 OCPs 具有更强的富集能力, 这种更高的富集能力是否会带来更高的生态风险值得深入研究。生态风险评价结果显示, 当前涠洲岛珊瑚礁区沉积物和海水中 7 种目标 OCPs 的生态风险都处于较低水平。来源解析结果显示, 历史残留物质是涠洲岛珊瑚礁区 DDTs 的主要来源, 其中以三氯杀螨醇产品为主。

关键词: 珊瑚; 有机氯农药; 来源解析; 生态风险评价; 生物富集

中图分类号: X 592 文献标志码: A

珊瑚礁生态系统被誉为“海底热带雨林”和“海底花园”, 其面积仅占整个海洋的不到 0.2%, 却为超过 25% 的海洋生物提供了生存空间, 是海洋中最具生物生产力和多样性的生态系统。

但同时珊瑚礁生态系统也是敏感脆弱的^[1], 人为对珊瑚礁的压力已经超过了珊瑚的再生能力, 造成物种组成的急剧变化和严重的生态及经济损失^[2]。在南海, 由于过度捕捞、污染、疾病和气候变化等, 活珊瑚覆盖率出现了急剧下降的问题^[3-4]。由有毒物质(如农用化学品、工业毒素和生活垃圾等)引起的水质退化往往对近岸珊瑚造成更大程度的影响^[4-5]。

化学污染物可以通过各种途径进入珊瑚礁系统, 被认为是导致珊瑚礁系统衰退的重要因素之一。持久性有机污染物 (Persistent organic pollutants, POPs) 具有长距离运输、持久性、生物

蓄积性和生物毒性等特点而备受关注。有机氯农药 (Organochlorine pesticides, OCPs) 是一种典型的 POPs, 可通过长距离大气输送、洋流和动物迁移等各种途径在局部和全球范围内传播, 导致其在空气、海水、湖泊、沉积物和生物体内普遍存在^[6-8]。现有数据表明, 近年来由于与生产和使用有关的 OCPs 主要来源的减少, 大多数 OCPs 的环境水平都有所下降。然而, 由于二次排放, 如旧库存(沉积物、土壤和水等)中的释放、少数含有 OCPs 的旧类型设备仍在使用, OCPs 污染仍然值得进一步关注^[9]。

涠洲岛位于北部湾东北部, 是广西沿岸最大的岛屿, 拥有典型的滨海珊瑚礁生态系统。在珊瑚生存严重受全球变暖影响的大背景下, 涠洲岛拥有较高纬度的地理位置, 是中国最高纬度的大面积珊瑚礁生长区域, 可以为珊瑚生存提供一个

收稿日期: 2024-12-10 修回日期: 2025-04-30

基金项目: 国家自然科学基金 (42030502, 42090041); 广西科技基地和人才专项 (桂科 AD25069075)

作者简介: 秦贵帮(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为海洋科学。E-mail: qguibang@163.com

通信作者: 张瑞杰, E-mail: rjzhang@gxu.edu.cn

版权所有 ©《上海海洋大学学报》编辑部 (CC BY-NC-ND 4.0)

Copyright © Editorial Office of Journal of Shanghai Ocean University (CC BY-NC-ND 4.0)

<http://www.shhydxxb.com>

拥有较低温度海水的“避难所”,研究涠洲岛珊瑚生境对未来珊瑚向高纬度扩散生长的适应性有重要意义。然而有机污染物也在威胁着涠洲岛珊瑚的生存,已有研究揭露了2015、2016、2018年涠洲岛珊瑚礁区海水、鱼类、浮游生物、珊瑚宿主组织和黏液中的OCPs的污染水平^[9-11],但对于珊瑚宿主生存提供大部分能量的珊瑚共生虫黄藻体内的OCPs含量水平以及富集特征尚不明确。本研究的结果将有助于了解涠洲岛珊瑚礁区代表性OCPs的污染水平、来源与生态风险,为涠洲岛珊瑚礁生态系统的保护与修复提供科学依据与理论基础。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究于2021年9月根据《海洋监测规范》(GB17378—2007)在北部湾涠洲岛珊瑚礁区西北、西南和东边3个区域(图1)采集了3个海水样品、6个沉积物样品和10个珊瑚样品。3个采样区域都是涠洲岛珊瑚覆盖率较高区域,与涠洲岛陆地的最短距离几乎一致。其中,位于西南的S1区域靠近种植大量甘蔗和香蕉的村庄,农业活动可能是OCPs的排放源之一。位于西北的S2区域位于港口附近,频繁活动的船只可能是DDT的重要来源。位于东边的S3区域靠近多个旅游景区。除污染源外,水文特征和生物地球化学转化过程也会在污染物的空间分布中发挥重要作用。由于采样区域水深不足10 m,本研究仅采集表层水样,每个样品采集25 L海水,用玻璃纤维滤膜(Whatman, GF/F, 0.7 μm)过滤,滤液以1 L/min速度透过净化后的聚氨酯泡沫(PEF)对溶解态OCPs进行现场富集。珊瑚及沉积物样品通过水肺潜水采集,采集的样品用铝箔样品袋封口进行低温保存。全部样品密封冷藏后运回实验室,在-20 °C的冰箱保存等待后续分析。

1.2 目标物标准品、化学试剂与药品

选取六氯苯(HCB)和6种DDTs为主要目标化合物,2,4,5,6-四氯-间二甲苯(TCMX)、2,4,6-三氯联苯(PCB30)、2,2',3,4,4',5,6,6'-八氯联苯(PCB204)为3种回收率指示剂,¹³C标记2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(¹³C₁₂-PCB138)为内标化合物,它们均购自美国Accustandard公司。二氯甲烷(色谱纯)、正己烷(色谱纯)和丙酮(色谱纯)均

购自上海安谱公司。70~230目中性氧化铝购自德国Merck公司,在烤箱250 °C烘烤12 h,马弗炉450 °C灼烧6 h,冷却后按质量加入3%蒸馏水活化。无水硫酸钠购自上海安谱公司,于马弗炉450 °C灼烧6 h。80~200目硅胶购自德国Merck公司,烤箱180 °C烘烤12 h,马弗炉450 °C灼烧6 h,冷却后加入占总质量一半的硫酸进行酸化。

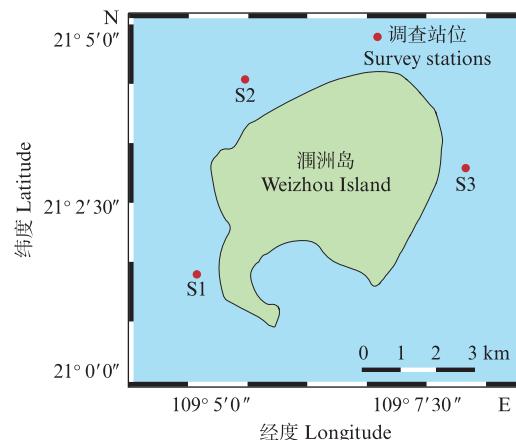


图1 涠洲岛珊瑚礁区采样点站位信息

Fig. 1 Station information of sampling points in the coral reef area of Weizhou Island

1.3 样品预处理

采用CAROSELLI等^[12]的方法,使用高压水枪将珊瑚宿主组织与骨骼冲洗分离。冲洗液使用电动匀浆器以10 s/次机械破坏珊瑚宿主组织3次。匀浆液于4 °C条件下5 000 r/min离心5 min,将共生虫黄藻从珊瑚宿主组织中分离,并收集离心管底部的共生虫黄藻,使用光学显微镜对收集到的虫黄藻进行形态学鉴定,确认收集到的是虫黄藻。上清液重复离心3次后,收集离心后的所有上清液和共生虫黄藻,其中上清液包含珊瑚宿主组织。将上清液和共生虫黄藻冷冻干燥以待OCPs的萃取。采用DING等^[9]的方法,冷冻干燥后的珊瑚宿主组织和共生虫黄藻,在加入20 ng回收率指示剂(TCMX、PCB204、PCB30)后,使用体积比为1:1的正己烷和丙酮混合溶剂在恒温水浴条件下索氏提取48 h。移取2 mL虫黄藻抽提液于4 mL规格的棕色瓶中,用温和的氮气吹扫浓缩提取液至刚刚盖住瓶底,加入丙酮以置换原混合溶剂(重复3次),使用Arnon法测定虫黄藻中叶绿素a(Chlorophyll a, Chl.a)的含量^[13]。剩余抽提液使用旋转蒸发仪浓缩至约1 mL,加入3 mL正己烷继续浓缩以置换原溶剂,

重复3次。将提取液转移到4 mL棕色样品瓶中,使用温和的氮气将浓缩液吹扫至约1 mL。将浓缩液移入由上至下依次装有1 cm无水硫酸钠、3 cm酸性硅胶和3 cm中性氧化铝的玻璃层析柱进行分离和纯化。利用体积比为1:1的正己烷和二氯甲烷混合溶剂洗脱玻璃层析柱,洗脱液装入15 mL规格的棕色样品瓶中。用温和的氮气将浓缩液吹扫至200 μ L,加入100 ng $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB138作为内标,待仪器分析。

沉积物样品冷冻干燥,充分研磨过筛后混匀。准确称量10.00 g沉积物干样品,并用滤纸包裹置于抽提筒中以待OCPs的索氏抽提。另外再取2 g沉积物干样品于离心管中,加入1 mL 1 mol/L的盐酸溶液超声1.5 h,重复多次,直至去除全部无机碳。使用超纯水调节pH至中性后于烘箱中低温烘干,取100 mg干样品于元素分析仪上测定总有机碳百分数(TOC)。

富集海水样品的PUF冷冻干燥后放入抽提筒中等待抽提。沉积物和PUF,在加入20 ng回收率指示剂(TCMX、PCB204、PCB30)后,使用二氯甲烷在恒温水浴条件下索氏提取48 h。抽提液使用旋转蒸发仪浓缩至1 mL左右,加入约3 mL正己烷继续浓缩以置换原溶剂,重复3次后转移至4 mL棕色样品瓶中。后续处理方法与珊瑚和虫黄藻样品的处理方法一致。

1.4 仪器分析

使用安捷伦7890B气相色谱串联7000C三重四极杆质谱仪(GC-MS/MS)对样品进行分析。使用安捷伦公司生产的HP-5MS石英弹性毛细管柱(30 m \times 250 μ m, 0.25 μ m)对OCPs进行分离。MS电离采用电子冲击(EI)源,在多反应监测(MRM)模式下进行数据采集^[9]。7种目标OCPs、3种回收率指示剂和内标(ISTD)的GC-MS/MS参数见表1。

表1 目标OCPs、回收率指示剂及内标物的GC-MS/MS参数
Tab. 1 GC-MS/MS parameters of target OCPs, recovery indicators and internal standards

污染物 Contaminants	保留时间 Retention time/min	定量离子对 Quantitative ion pairs/(m/z)	定性离子对 Qualitative ion pairs/(m/z)	电离模式 Ionization mode
ISTD	23.4	371.9 \rightarrow 301.9	299.9 \rightarrow 229.9	+
HCB	10.6	283.8 \rightarrow 213.9	283.8 \rightarrow 248.8	+
o,p'-DDT	21.6	235.0 \rightarrow 165.0	237.0 \rightarrow 165.0	+
p,p'-DDT	23.3	235.0 \rightarrow 165.0	237.0 \rightarrow 165.0	+
o,p'-DDD	21.1	235.0 \rightarrow 165.0	237.0 \rightarrow 165.0	+
p,p'-DDD	22.6	235.0 \rightarrow 165.0	237.0 \rightarrow 165.0	+
o,p'-DDE	18.0	246.0 \rightarrow 176.0	248.0 \rightarrow 176.0	+
p,p'-DDE	21.1	246.0 \rightarrow 176.0	316.0 \rightarrow 246.0	+
TCMX	9.2	244.0 \rightarrow 208.8	244.0 \rightarrow 173.7	+
PCB204	25.9	429.8 \rightarrow 359.8	427.8 \rightarrow 357.8	+
PCB30	11.3	256.0 \rightarrow 186.0	258.0 \rightarrow 186.0	+

1.5 质量控制

整个实验过程严格按照相关标准,设置了实验室流程空白、野外空白、回收率指示剂、平行样和分析仪器检出限来进行质量控制。采用内标法定量分析目标OCPs含量。每批10个样品中加入实验室流程空白和对照样品来评估实验过程可能造成的污染,同时检测仪器的稳定性。回收率指示剂TCMX、PCB30和PCB204的回收率分别为(74 \pm 15)%、(85 \pm 13)%和(102 \pm 9)%。OCPs含量未经回收率指示剂校正。仪器的检出限(IDLs)定义为信噪比为3时的含量。

1.6 统计分析

采用Shapiro-Wilk检验数据的正态性。当数据服从正态分布时,分组数据之间的差异和相关性分别采用独立样本t检验和皮尔逊相关性检验(IBM SPSS Statistics 26.0),否则采用非参数检验和非参数秩相关性检验。 $P<0.05$ 时为差异性或相关性显著, $P<0.01$ 为差异性或相关性极显著。

1.7 生态风险评估

使用生物的半数效应浓度(EC_{50} , ng/L)或半数致死浓度(LC_{50} , ng/L)计算海水或沉积物中OCPs的风险熵(RQ),由公式(1)和(2)计算:

$$PNEC = \frac{EC_{50}}{AF} \text{ 或 } PNEC = \frac{LC_{50}}{AF} \quad (1)$$

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \quad (2)$$

式中: MEC 为海水或沉积物中 OCPs 的环境浓度或含量, ng/L 或 ng/g, 如果未检出则使用 1/2 MDLs 代替计算; PNEC 为 OPEs 的预测无效应浓度或含量, ng/L 或 ng/g; AF 为评价因子, 取 1 000。当 $RQ \geq 1.0$ 表示高风险, $0.1 \leq RQ < 1.0$ 表示中风险, $0.01 \leq RQ < 0.1$ 表示低风险^[14]。

2 结果与讨论

2.1 涠洲岛珊瑚礁区海水和沉积物中有机氯农药的含量水平和组成特征

如表 2 的研究结果所示, OCPs 在涠洲岛珊瑚礁区普遍存在, 海水中 7 种目标 OCPs 检出率均达到 100%, 其含量之和 (Σ , OCPs) 平均为 (119 ± 118) pg/L, 其中 Σ , DDTs 的含量为 (84.1 ± 82.3) pg/L, 与 2018 年涠洲岛海水 [Σ , DDTs (55.9 ± 12.0) pg/L] 相比^[11], 含量显著增加 ($P < 0.01$)。 Σ , DDTs 浓度 [(84.1 ± 82.3) pg/L] 低于中国海水水质标准 (GB3097—1997) 的最严格限值 (< 50 ng/L),

满足一类水体要求。沉积物中 7 种目标 OCPs 的检出率相对海水较低, 为 17%~83%, Σ , OCPs 平均含量为 (0.27 ± 0.22) ng/g dw (干质量), 与中国 14 个典型潮间带的 OCPs 平均含量 (0.655 ± 211.109) ng/g 相比^[15], 处于较低水平。沉积物以珊瑚砂为主, 珊瑚和贝壳碎片较多, 无机碳酸盐在沉积物中的质量占比为 69%~94%。因此, 沉积物中 TOC 使用无机碳酸盐的质量进行了校准。沉积物中 TOC 范围为 0.30%~2.59%, 校准后 TOC 范围为 0.09%~0.48%。沉积物中 Σ , OCPs 与校准后的 TOC 具有显著相关性 ($P < 0.05$), 表明 TOC 是影响该区域沉积物中 OCPs 水平的主要因素之一。如图 2 所示, 不同的 DDT 在海水和沉积物中有不同的组成, 在海水中 p, p' -DDE 占比最高, 达到 90%; 沉积物中 o, p' -DDD、 p, p' -DDE 和 p, p' -DDD 为主要成分, 分别占 38%、31% 和 18%。如图 3 所示, 不同采样区域相比, 位于港口附近的 S2 区域水体中 Σ , OCPs 含量最高, 并远远高于 S1 和 S3 区域, 这可能与船舶防污漆中 DDTs 的释放相关。S1 站点并没有预想中较高的 OCPs 含量, 说明相比于港口, 农业源残留的 OCPs 较低。

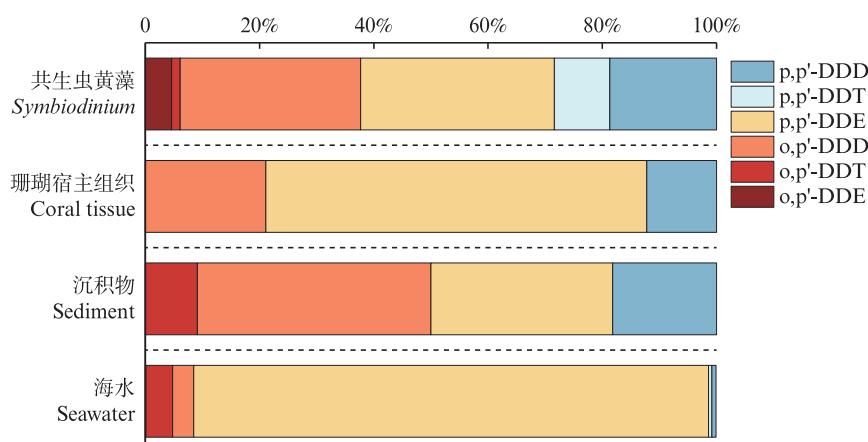


图 2 涠洲岛珊瑚礁区海水、沉积物、珊瑚宿主组织和共生虫黄藻中 DDTs 的组成特征
Fig. 2 Composition of DDTs in seawater, sediment, coral tissues and *Symbiodinium* in the coral reef area of Weizhou Island

结果表明, 在涠洲岛珊瑚礁区 DDTs 占检出 OCPs 中的较大部分, 这与过去几十年中国大量生产和使用 DDT 有关。KANG 等^[11]对涠洲岛珊瑚礁区、DING 等^[9]对南海鱼类以及 LYU 等^[15]对中国潮间带沉积物的研究结果也得出了类似的结论。在 1983 年禁止 DDT 在农业生产的使用之前, 中国商业用途的 DDTs 生产总量超过 43 万 t。

直接使用技术性 DDT 和含 DDT 的三氯杀螨醇都可能使 DDT 进入环境。从 1950 年到 2005 年, 中国平均每年利用 250 t DDT 来生产防污涂料^[16], 研究表明, 防污涂料是中国渔港 DDT 的重要来源。尽管在 1983 年斯德哥尔摩公约和 2014 年实施的相关政策已经禁止了技术性 DDT 和防污涂料中加入 DDT, 但是我国目前仍然存在 4 个

DDTs的来源,包括历史上使用DDTs造成过污染的土壤和海洋等、直接用于进行疾病防控(如疟疾等)的DDTs和含有DDTs的防污涂料以及三氯杀螨醇^[15]。

疾等)的DDTs和含有DDTs的防污涂料以及三氯杀螨醇^[15]。

表2 涠洲岛珊瑚礁区海水和沉积物中OCPs检出率及含量水平
Tab. 2 Detection rates and concentrations of OCPs in seawater and sediments in the coral reef area of Weizhou Island

污染物 Contaminants	海水 Seawater/(pg/L)			沉积物 Sediment/(ng/g)		
	检出率 Detection rate	范围 Range	平均值±标准差 Mean±SD	检出率 Detection rate	范围 Range	平均值±标准差 Mean±SD
HCB	100%	6.93~85.18	34.82±35.57	83%	nd~0.10	0.04±0.03
o,p'-DDE	100%	0.04~0.20	0.10±0.07	50%	nd~0.01	nd
o,p'-DDT	100%	0.09~9.83	3.98±4.21	33%	nd~0.09	0.02±0.03
o,p'-DDD	100%	0.43~8.02	3.15±3.45	50%	nd~0.22	0.09±0.09
p,p'-DDE	100%	19.90~180.75	75.59±74.27	83%	nd~0.15	0.07±0.05
p,p'-DDT	100%	0.21~0.85	0.49±0.27	17%	nd~0.02	nd
p,p'-DDD	100%	0.38~0.88	0.57±0.02	67%	nd~0.12	0.04±0.04
Σ DDTs		23.96~200.40	84.07±82.27		nd~0.59	0.22±0.19
Σ OCPs		34.79~285.57	118.89±117.86		nd~0.69	0.27±0.22

注:nd表示无检出。

Notes: nd means no detected.

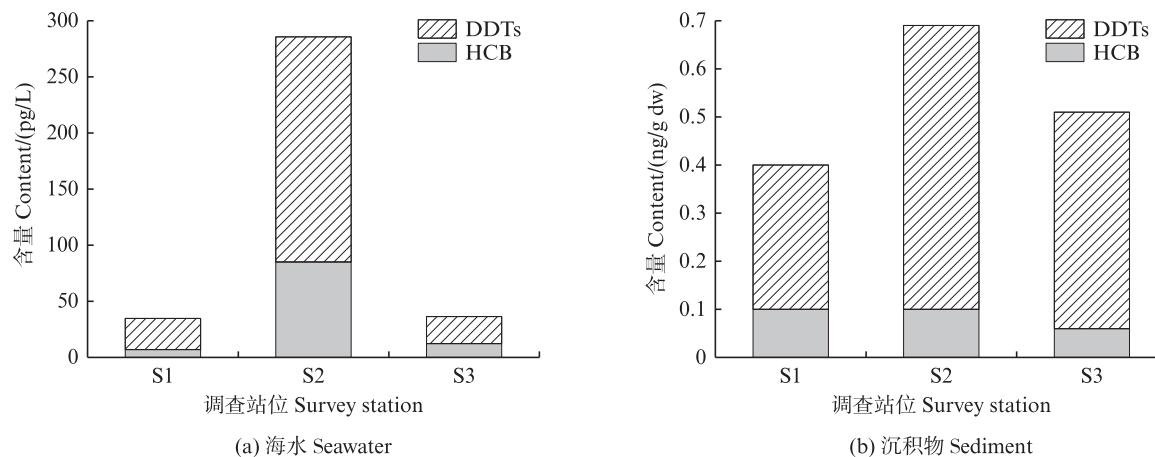


图3 涠洲岛3个不同站位的海水和沉积物中OCPs的含量

Fig. 3 Concentrations of OCPs in seawater and sediments at three different stations near Weizhou Island

2.2 珊瑚宿主组织和共生虫黄藻中有机氯农药的含量水平和组成特征

珊瑚共生虫黄藻中 Σ OCPs含量[(17.70±7.29) ng/g dw]显著高于珊瑚宿主组织中 Σ OCPs含量[(1.90±2.04) ng/g dw](P<0.01),其中珊瑚共生虫黄藻中DDTs的含量显著高于珊瑚宿主组织中DDTs的含量(P<0.01),但HCB含量两者之间并无显著差异(P>0.05)。珊瑚宿主组织中 Σ DDTs含量与南海沿岸珊瑚宿主组织中 Σ DDTs含量[(22.00±15.10) ng/g dw]和南海近海珊瑚宿主组织中 Σ DDTs含量[(3.23±5.06) ng/g dw]^[10]相比

处于较低水平。与2018年涠洲岛珊瑚礁区珊瑚宿主组织中 Σ DDTs含量[(1.05±1.02) ng/g dw]相比略微增大(图4)。

珊瑚共生虫黄藻富集OCPs的能力比珊瑚宿主组织更强,这可能会严重阻碍共生虫黄藻为珊瑚宿主提供能量的效率,进一步影响珊瑚的生长状态,破坏整个珊瑚礁生态系统的稳定。

2.3 涠洲岛珊瑚宿主组织和共生虫黄藻中有机氯农药的生物富集特征

图5展示了7种目标OCPs在涠洲岛珊瑚宿主组织和共生虫黄藻中的lgBAFs,珊瑚宿主组织

和共生虫黄藻中7种目标OCPs的lgBAFs的平均值为2.04~3.44和2.25~4.06,表明总体上虫黄藻比珊瑚宿主表现出更强的对OCPs的富集能力。化合物的辛醇-水分配系数(Kow)通常被认为是揭示化合物亲脂性能大小的指标。涠洲岛珊瑚礁区中7种目标OCPs的lgBAFs和lgKow在珊瑚宿主组织和共生虫黄藻中相关性均不显著($P=0.544>0.05, P>0.05$)。这可能是因为样本数量较少,削弱了lgBAFs和lgKow之间的相关性,抑或是珊瑚表层黏液的存在影响了组织和虫黄藻对污染物的吸收。除此之外,在涠洲岛珊瑚礁区内7种目标OCPs在海水与珊瑚之间的平衡应当还存在其他不确定的影响因素,例如OCPs在海洋生物体内被吸收的速率可能较慢,并且经历了降解等过程。环境因素(如温度、溶解有机碳等)也可能潜在影响着OCPs的生物富集能力^[9]。REN等^[17]认为,摄食模式也是生物群落中OCPs生物富集潜力的重要因素。因此,影响珊瑚富集污染物的因素需要通过室内实验进一步探索和分析。除此之外,珊瑚宿主组织和共生虫黄藻对OCPs的富集也可能反过来影响OCPs在环境中的分布,使得珊瑚礁区作为OCPs的汇集,让生活在珊瑚礁生态系统中的生物富集更多的OCPs,这一点也需要进一步开展实验探究。

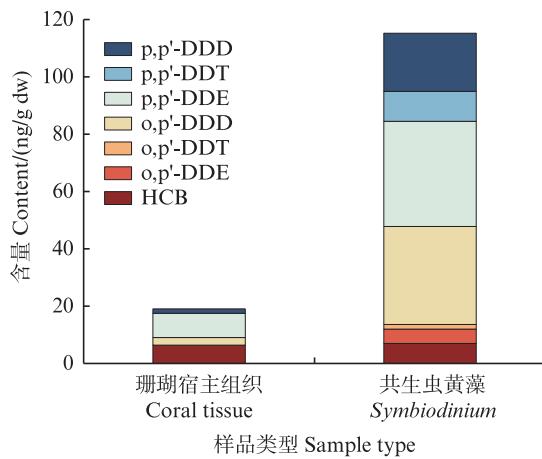


图4 涠洲岛珊瑚礁区珊瑚宿主组织和共生虫黄藻中OCPs的含量

Fig. 4 Concentrations of OCPs in coral tissues and *Symbiodinium* in the coral reef area of Weizhou Island

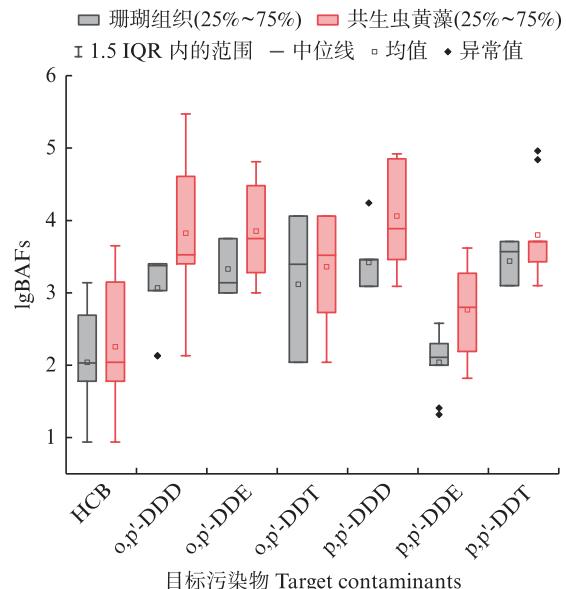


图5 涠洲岛珊瑚宿主组织和共生虫黄藻中OCPs的lgBAFs

Fig. 5 The lgBAFs of OCPs in the coral tissues and *Symbiodinium* of Weizhou Island

2.4 涠洲岛珊瑚礁区海水、沉积物与珊瑚中DDTs的来源解析

根据DDTs中DDT及其代谢产物DDE、DDD之间的不同组合比例可以指示DDTs的可能来源。根据图2可知海水中对DDTs贡献最大的是p,p'-DDE(90.1%),其次是o,p'-DDT(4.7%)、o,p'-DDD(3.7%)、p,p'-DDD(0.7%)、p,p'-DDT(0.6%)和o,p'-DDE(0.1%);沉积物中贡献最大的是o,p'-DDD(40.9%)和p,p'-DDE(31.8%),其次是p,p'-DDD(18.2%)和o,p'-DDT(9.1%)。通常,DDT可以在好氧条件下生物降解为DDE,在厌氧条件下生物降解为DDD。表达式(DDE+DDD)/DDTs>0.5表明DDTs来自历史残留,而(DDE+DDD)/DDTs<0.5表示DDTs存在新的输入^[18]。在本研究中,该比值为0.81~1.00,表明历史残留是涠洲岛珊瑚礁区DDTs的主要来源。o,p'-DDT与p,p'-DDT的比值可用于区分技术性DDT与三氯杀螨醇造成的DDT污染^[19]。ZHOU等^[21]的研究表明,技术性DDT的主要成分是p,p'-DDT(75%),o,p'-DDT(15%)和p,p'-DDE(5%),其他代谢产物的贡献<5%。o,p'-DDT/p,p'-DDT的值在技术性

DDT 中为 0.2 至 0.3, 在三氯杀螨醇中为 1.3 至 9.3 或更高。本研究中 o, p' -DDT / p, p' -DDT 的数值为 0.44~15.67, 表明该区域 DDTs 主要来源于三氯杀螨醇。

珊瑚宿主组织中存在多种 DDTs 低于检出限 (o, p' -DDE, o, p' -DDT, p, p' -DDT), DDT 含量低于检测限可能是由于生物代谢转化过程的结果^[20], DDT 转化为 DDE、DDD、DDMS 和 DDMU 等高阶代谢产物。

2.5 涠洲岛珊瑚礁区海水、沉积物与珊瑚共生体中有机氯农药的生态风险评估

对比表 3 和表 4 的数据, 根据公式 1 和 2 计算

结果可知, 涠洲岛珊瑚礁区沉积物和海水中 7 种目标 OCPs 的生态风险都处于较低水平。

当前关于 OCPs 对珊瑚礁无脊椎动物毒性的信息较少, 无法评估 OCPs 对珊瑚礁共生体的慢性潜在影响。先前的一项实验室研究表明, 千孔珊瑚 (*Acropora millepora*) 暴露在含低浓度 (0.3~1.0 $\mu\text{g/L}$) 硫丹的水环境中, 会导致其沉降和变形减少 50%~100%^[23]。结合 DING 等^[24]之前的研究, 涠洲岛珊瑚礁区生物体内多氯联苯 (PCBs) 和有机氯农药 (OCPs) 的部分化合物出现了随鱼类食物链持续积累的现象, 结合食物链和食物网对有机氯农药的毒性研究是很有必要的。

表 3 涠洲岛珊瑚礁区表层沉积物中 OCPs 生态风险

Tab. 3 Ecological risks of OCPs in the surface sediments of the coral reef area of Weizhou Island

污染物名称 Name of pollutant	PNEC	WZ-01	WZ-02	WZ-03
HCB	3	3.47×10^{-2}	3.32×10^{-2}	1.89×10^{-2}
o, p' -DDD	37.9	5.69×10^{-4}	6.50×10^{-4}	5.74×10^{-4}
p, p' -DDD	9	2.59×10^{-3}	1.34×10^{-2}	1.03×10^{-2}
o, p' -DDT	30	3.33×10^{-4}	3.07×10^{-3}	9.61×10^{-4}
p, p' -DDT	9	1.11×10^{-3}	2.64×10^{-3}	1.11×10^{-3}
o, p' -DDE	15	5.69×10^{-4}	5.69×10^{-4}	5.69×10^{-4}
p, p' -DDE	53.5	2.33×10^{-3}	2.34×10^{-3}	3.14×10^{-3}

注: PNEC 数据来源于文献[21]。

Notes: The data are sourced from the literature [21].

表 4 涠洲岛珊瑚礁区海水中 OCPs 生态风险

Tab. 4 Ecological risks of OCPs in the seawater of the coral reef area of Weizhou Island

污染物名称 Name of pollutant	PNEC	WZ-01	WZ-02	WZ-03
DDTs	130	2.14×10^{-4}	1.5×10^{-3}	1.84×10^{-4}

注: PNEC 数据来源于文献, DDTs 表示 o, p' -DDD, p, p' -DDD, o, p' -DDT, p, p' -DDT, o, p' -DDE 和 p, p' -DDE 的总和^[22]。

Notes: Data from the literature, DDTs represents the sum of o, p' -DDD, p, p' -DDD, o, p' -DDT, p, p' -DDT, o, p' -DDE and p, p' -DDE.

3 结论

2021 年 9 月涠洲岛周边珊瑚礁区海水中 7 种目标 OCPs 普遍存在, 总含量为 $(119 \pm 118) \text{ pg/L}$, 其中 $\sum \text{DDTs}$ 达 $(84.1 \pm 82.3) \text{ pg/L}$, 较 2018 年显著上升 ($P < 0.01$), 表明海水 OCPs 污染加重, 尤其是港口的人类活动会增加涠洲岛 OCPs 污染。沉积物中 7 种目标 OCPs 检出率为 17%~83%, $\sum \text{OCPs}$ 含量为 $(0.27 \pm 0.22) \text{ ng/g dw}$, 低于中国 14 个典型潮间带。共生虫黄藻中 $\sum \text{OCPs}$ 含量 $[(17.7 \pm 7.29) \text{ ng/g dw}]$ 显著高于珊瑚宿主组织 $[(1.90 \pm 2.04) \text{ ng/g dw}]$ ($P <$

0.01), 主要由 DDTs 贡献, HCB 在二者之间的差异不显著 ($P > 0.05$)。珊瑚宿主组织中 $\sum \text{DDTs}$ 含量较 2018 年略增。珊瑚宿主组织与共生虫黄藻 7 种目标 OCPs 的 lgBAFs 均值分别为 2.04~3.44 和 2.25~4.06, 虫黄藻比珊瑚宿主组织表现出更高的 OCPs 富集能力。来源解析表明, 三氯杀螨醇相关产品是 DDTs 主要来源, 且以历史残留为主。生态风险评估显示, 当前该区域沉积物与水体中 7 种目标 OCPs 的生态风险均较低。

作者声明本文无利益冲突。

参考文献:

- [1] 余克服.珊瑚礁科学概论[M].北京:科学出版社,2018.
- YU K F. Introduction to the science of coral reefs [M]. Beijing: China Science Publishing & Media Ltd., 2018.
- [2] BELLWOOD D R, HUGHES T P, FOLKE C, et al. Confronting the coral reef crisis [J]. Nature, 2004, 429 (6994): 827-833.
- [3] BURKE L, SELIG E, SPALDING M. Reefs at risk in Southeast Asia [M]. World Resources Institute, 2002.
- [4] YU K F. Coral reefs in the South China Sea: their response to and records on past environmental changes [J]. Science China Earth Sciences, 2012, 55(8): 1217-1229.
- [5] LEWIS S E, BRODIE J E, BAINBRIDGE Z T, et al. Herbicides: a new threat to the Great Barrier Reef [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(8/9): 2470-2484.
- [6] LOHMANN R, BREIVIK K, DACHS J, et al. Global fate of POPs: current and future research directions [J]. Environmental Pollution, 2007, 150(1): 150-165.
- [7] WANG G, LU Y L, HAN J Y, et al. Hexachlorobenzene sources, levels and human exposure in the environment of China [J]. Environment International, 2010, 36(1): 122-130.
- [8] SUN Y X, HU Y X, ZHANG Z W, et al. Halogenated organic pollutants in marine biota from the Xuande Atoll, South China Sea: levels, biomagnification and dietary exposure [J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 118 (1/2): 413-419.
- [9] DING Y, WU Z Q, ZHANG R J, et al. Organochlorines in fish from the coastal coral reefs of Weizhou Island, south China sea: levels, sources, and bioaccumulation [J]. Chemosphere, 2019, 232: 1-8.
- [10] KANG Y R, ZHANG R J, YU K F, et al. First report of organochlorine pesticides (OCPs) in coral tissues and the surrounding air-seawater system from the South China Sea: distribution, source, and environmental fate [J]. Chemosphere, 2022, 286: 131711.
- [11] KANG Y R, ZHANG R J, YU K F, et al. Organochlorine pesticides (OCPs) in corals and plankton from a coastal coral reef ecosystem, South China Sea [J]. Environmental Research, 2022, 214: 114060.
- [12] CAROSELLI E, FRAPICCINI E, FRANZELLITI S, et al. Accumulation of PAHs in the tissues and algal symbionts of a common Mediterranean coral: skeletal storage relates to population age structure [J]. Science of the Total Environment, 2020, 743: 140781.
- [13] 段光明.叶绿素含量测定中Arnon公式的推导[J].植物生理学通讯,1992,28(3):221-222.
- DUAN G M. Derivation of the Arnon formula in the determination of chlorophyll content [J]. Plant Physiology Communications, 1992, 28(3): 221-222.
- [14] SONG W W, LIAO Z Y, WANG L F, et al. The distribution and ecological risks of antibiotics in the sediments from a diverging area of the bifurcated river: effects of hydrological properties [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 320: 115787.
- [15] LYU M, LUAN X L, GUO X T, et al. A national-scale characterization of organochlorine pesticides (OCPs) in intertidal sediment of China: occurrence, fate and influential factors [J]. Environmental Pollution, 2020, 257: 113634.
- [16] YU H Y, SHEN R L, LIANG Y, et al. Inputs of antifouling paint-derived dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) to a typical mariculture zone (South China): potential impact on aquafarming environment [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(12): 3700-3705.
- [17] REN J, WANG X P, WANG C F, et al. Biomagnification of persistent organic pollutants along a high-altitude aquatic food chain in the Tibetan Plateau: processes and mechanisms [J]. Environmental Pollution, 2017, 220: 636-643.
- [18] YU H Y, BAO L J, LIANG Y, et al. Field validation of anaerobic degradation pathways for dichloro diphenyl trichloroethane (DDT) and 13 metabolites in marine sediment cores from China [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(12): 5245-5252.
- [19] QIU X H, ZHU T, YAO B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(12): 4385-4390.
- [20] CORSOLINI S, ANCORA S, BIANCHI N, et al. Organotropism of persistent organic pollutants and heavy metals in the Greenland shark *Somniosus microcephalus* in NE Greenland [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 87 (1/2): 381-387.
- [21] 邹彬,张涵,王芝麟,等.黄土高原北洛河表层沉积物中有机氯农药的分布、来源及生态风险评估[J].地球与环境,2023,51(6):641-654
- ZOU B, ZHANG H, WANG Z L, et al. Distribution, source and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in surface sediments of the Beiluo River on the Loess Plateau [J]. Earth and Environment, 2023, 51(6): 641-654.
- [22] 王意,刘静,久嵒颖,等.海水利用排放水中典型有机氯农药的环境安全性[J].环境监测管理与技术,2012,24(6):35-38.
- WANG Y, LIU J, JIU L Y, et al. Environmental safety on typical organochlorine pesticides in the drain of seawater utilization [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2012, 24 (6) : 35-38.
- [23] MARKEY K L, BAIRD A H, HUMPHREY C, et al.

- Insecticides and a fungicide affect multiple coral life stages [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2007, 330: 127-137.
- [24] 丁洋. 涠洲岛珊瑚礁鱼类中OCPs、PCBs和OPEs生物积累的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2019.
- DING Y. Bioaccumulation of OCPs, PCBs and OPEs in coral reef fish from Weizhou Island [D]. Nanning: Guangxi University, 2019.

Occurrence, sources and bioaccumulation of organochlorine pesticides in the Weizhou Island coral reef area

QIN Guibang^{1,2,3}, ZHANG Ruijie^{1,2,3}, WANG Yuxuan^{1,2,3}, KANG Yaru^{1,2,3}, SHI Jingwen^{1,2,3}, WANG Chenyan^{1,2,3}, HAN Minwei^{1,2,3}, YU Kefu^{1,2,3,4}

(1. School of Marine Sciences, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 2. Guangxi Laboratory on the Study of Coral Reefs in the South China Sea, Nanning 530004, Guangxi, China; 3. Coral Reef Research Center of China, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 4. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou), Guangzhou 511458, Guangdong, China)

Abstract: To explore the exposure situation of organochlorine pesticides (OCPs) in the coral reef area of Weizhou Island, Guangxi, gas chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS) was used to study the pollution levels, sources, and bioaccumulation characteristics of seven kinds of OCPs in seawater, sediments, coral host (i.e., coral polyp hosts) tissues, and *Symbiodinium* in the coral reef areas in the northwest, southwest, and east directions around Weizhou Island. The results showed that OCPs were commonly present in the seawater of the coral reef area of Weizhou Island. DDTs were the main components among OCPs. The concentration of Σ_7 OCPs in seawater was (119 ± 118) pg/L, and the concentration of Σ_6 DDTs was (84.1 ± 82.3) pg/L. The concentrations of Σ_7 OCPs in sediments, coral host tissues, and zoanthellae were (0.27 ± 0.22) ng/g dry weight, (1.90 ± 2.04) ng/g dry weight, and (17.7 ± 7.29) ng/g dry weight, respectively. The average values of lg BAFs of the seven target OCPs in coral host tissues and *Symbiodinium* were 2.04–3.44 and 2.25–4.06, indicating that *Symbiodinium* had a stronger enrichment ability for OCPs than coral hosts. Whether this higher enrichment ability will bring higher ecological risks is worthy of in-depth study. The results of ecological risk assessment showed that the ecological risks of the seven target OCPs in the sediments and seawater of the coral reef area of Weizhou Island were currently at a relatively low level. The results of source apportionment showed that historical residues were the main sources of DDTs in the coral reef area of Weizhou Island, mainly dominated by dicofol products.

Key words: coral reef; organochlorine pesticides; source analysis; ecological risk assessment; bioaccumulation