第34卷第8期
2010年8月

水 产 学 报
JOURNAL OF FISHERIES OF CHINA

Vol. 34, No. 8
Aug., 2010

文章编号:1000-0615(2010)08-1260-10 DOI:10.3724/SP.J.1231.2010.06942

闽东沿岸生态监控区经济水产品中六六六、滴滴涕残留与风险评价

叶 玫*, 阮金山, 钟硕良, 董黎明, 罗冬莲, 余 颖, 李秀珠
(福建省水产研究所,福建 厦门 361012)

摘要: 于2005-2007年夏季采集闽东沿岸生态监控区68个经济水产品样品,用气相色谱法测定其中的六六六(BHCs)、滴滴涕(DDTs)的残留量,并对其残留水平、分布趋势和组成特征,以及污染现状、食用安全和人体健康风险进行探讨与评价。结果表明:贝类、虾类、蟹类和鱼类的BHCs的残留范围分别为未检出~1.53 μg/kg、未检出~0.830 μg/kg、未检出~1.21 μg/kg、未检出~4.02 μg/kg(湿重),DDTs的残留范围分别为0.184~66.9 μg/kg、未检出~2.87 μg/kg、8.04~126 μg/kg、0.891~310 μg/kg(湿重)。BHCs污染指数均小于0.5,未受到BHCs的污染;71.2%的样品DDTs的污染指数在0.581~31.0之间,不同程度受到DDTs的污染。与国内外其它海域相比,闽东沿岸生态监控区经济水产品中BHCs残留量处于较低水平,而DDTs残留量处于国内邻近海域中等水平、亚太等国外海域较高水平。贝类和鱼类的*p*,*p*′-DDT的含量较高,*p*,*p*′-DDT/DDTs平均含量比分别为43.8%和49.1%,推测有新的DDTs类污染物输入。闽东沿岸生态监控区经济水产品中BHCs、DDTs的残留量符合我国的无公害水产品质量安全标准,低于欧盟、美国、日本的食品安全限量;参照美国环保局(US EPA,2000)推荐的危害参考剂量*RfD*和可疑化学物质致癌斜率因子的接触风险指数*ERI*和致癌风险指数*CRI*分析表明,闽东沿岸生态监控区经济水产品消费引起的BHCs、DDTs的接触风险和潜在致癌风险均为可接受风险。

关键词: 水产品; 六六六; 滴滴涕; 风险评价; 闽东沿岸生态监控区
中图分类号: X 825 **文献标识码:** A

六六六(BHCs)、滴滴涕(DDTs)因其高效广谱,是使用最早、应用最广的有机氯杀虫剂,由于有机氯农药在环境中的强持留性、在生物体内的高度积累性、以及对人体健康显著的危害作用,上世纪70年代起,六六六、滴滴涕的农业使用在世界范围内相继被禁止,但至今其残留在全球环境中仍普遍检出,其持久性的污染特点,对生态系统和人类健康产生深远的负面影响[1-3]。海洋被认为是持久性有机污染的最终汇集地[4],人体中难降解的有机污染物,大多来自食物,尤其是水产品[5-6],因此,六六六、滴滴涕对海洋环境和海洋生物污染效应成为国内外学者的研究热点[7-8]。近年我国某些沿海地区滴滴涕的残留水平,未能承接1990年代的降势,出现反弹现象,引起环境和食品安全领域研究者的关注[9-10]。

闽东沿岸生态监控区是国家海洋局2004年以来选建的18个海洋生态监控区之一,位于福建省的东北部沿海,范围包括宁德市蕉城区、福安市、霞浦县、福鼎市沿海近岸海域、滩涂,海岸线长878 km,总面积5 063 km^2。闽东沿岸是福建省重要的水产捕捞和养殖基地,2006年的海洋捕捞产量29.2万t;水产养殖面积3.8万hm^2,产量46.1万t。监控区内还有全国最大的大黄鱼养殖基地以及省级官井洋大黄鱼繁殖保护区、东吾洋对虾产卵场、沙埕港蛏苗基地等。本文根据2005-2007年"福建省闽东沿岸生态监控区监测计划"项目对六六六、滴滴涕的监测,分析研究了闽东沿岸生态监控区的经济鱼类、贝类及甲壳类六六六、

收稿日期:2010-04-28 **修回日期:**2010-06-11
资助项目:福建省海洋与渔业局专项基金资助(闽海渔2005-227,2006-78,2007-69)
通讯作者:叶 玫,E-mail:yemei808@sohu.com

滴滴涕的残留水平、变化趋势和积累特征,并对监控区内经济水产品六六六、滴滴涕的污染现状、食用安全和人体健康风险进行初步的评价,以期为我国沿海渔业环境保护和近岸海域经济水产品质量安全管理提供基础资料和科学依据。

1　材料与方法

1.1　样品的采集和预处理

闽东沿岸生态监控区分 3 个监控水域,即沙埕港(站位 B1 ~ B9)、福宁湾(站位 B10 ~ B16)、三都湾(站位 B17 ~ B29)海域。2005 – 2007 年的 8 – 9 月间三次采样,在沙埕港共采集贝类样品 3 种 8 个、甲壳类样品 4 种 8 个、鱼类样品 6 种 8 个,在福宁湾共采集贝类样品 4 种 7 个、甲壳类样品 4 种 5 个、鱼类样品 7 种 8 个,在三都湾共采集贝类样品 3 种 10 个、甲壳类样品 6 种 7 个、鱼类样品 4 种 7 个。样品采集点见图 1。29 个站位共采集样品 68 个,其中贝类样品 25 个,种类为僧帽牡蛎(*Saccostrea cucullata*)、缢蛏(*Sinonovacula constricta*)、菲律宾蛤仔(*Ruditapes philippin*)、泥蚶(*Tegillarca granosa*);甲壳类样品 20 个,种类为凡纳滨对虾(*Litopenaeus vannamei*)、刀额新对虾(*Metapwnaeus ensis*)、哈氏仿对虾(*Parapenaeopsis hardwickii*)、锯缘青蟹(*Scylla serata*)、三疣梭子蟹(*Portunus trituberculatus*);鱼类样品 23 个,种类为大黄鱼(*Larimichthys crocea*)、叫姑鱼(*Johnius belengerii*)、鲻(*Mugil cephalus*)、黄姑鱼(*Nibea albiflora*)、鲵(*Nibea miichthioides*)、真鲷(*Pagrosomus major*)、鲈(*Lateolabras japnicus*)和美国红鱼(*Sciaenops ocellatus*)。刀额新对虾、哈氏仿对虾、叫姑鱼、黄姑鱼为海洋捕捞品种,其余的为养殖品种。鱼、虾类样品采样量1 ~ 2 kg,贝、蟹类样品采样量 2 ~ 5 kg,采集后贮存于冷藏箱,当日送回实验室,取样品可食部分,匀浆后 – 18 ℃冷冻保存待分析。

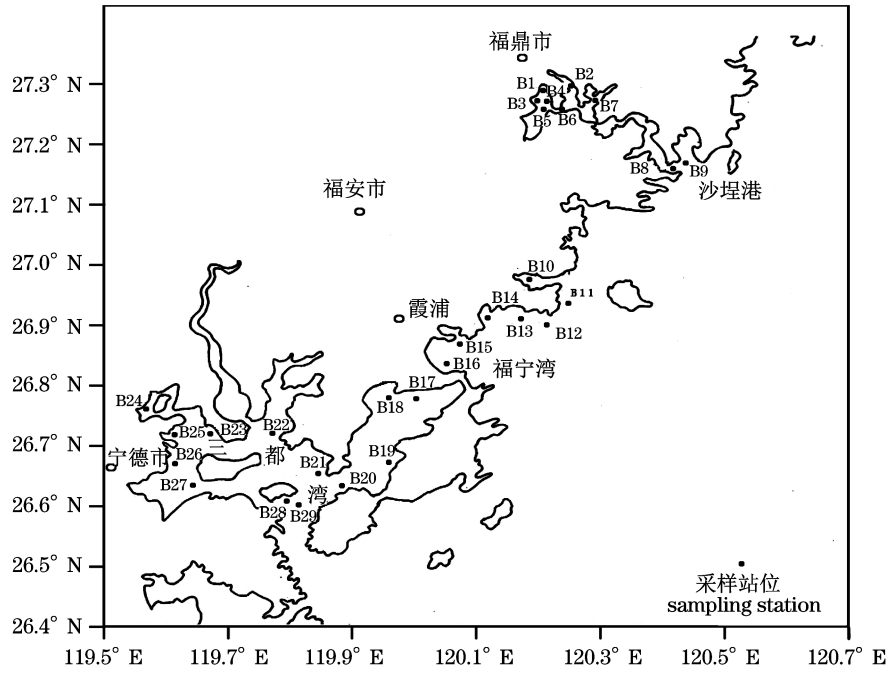

图 1　闽东沿岸生态监控区采样站位

Fig. 1　Map of sampling stations (Mindong ecological monitoring zone, Fujian east coast, China)

1.2　分析方法

以气相色谱法测定样品中有机氯残留量。取 5 g(准确至 0.01 g,湿重)试样,正已烷超声萃取,浓硫酸净化,减压旋转蒸发至干,定容至 1.00 mL,气相色谱分析,外标法定量。气相色谱条件:美国 Agilent 公司 6 890 N 气相色谱仪、HP – 5 毛细管柱(30 m ×0.32 mm ×0.30 μm)、^{63}N 微电子捕获检测器,高纯氮流速 1.5 mL/min、进样量 1.0 μL、进样口温度 250 ℃、检测器温度 300 ℃;柱温箱升温程序:80 ℃保持 1 min,以 25 ℃/min

速率升至 190 ℃,以 5 ℃/min 速率升至 280 ℃,再以 25 ℃/min 速率升至 300 ℃,保持 2 min。BHCs 包括 α-BHC、β-BHC、γ-BHC、δ-BHC,DDTs 包括 *p*,*p*′-DDE、*p*,*p*′-DDD、*o*,*p*′-DDT、*p*,*p*′-DDT,标准溶液 BHCs、DDTs 单体浓度为 100 μg/mL(由国家标准物质研究中心提供),BHCs 和 DDTs 的检测限分别为 0.02 μg/kg(湿重)、0.03 μg/kg(湿重)。每批样品测定时,作标准曲线、试剂空白和加标回收实验,BHCs 和 DDTs 单体添加量为 20 μg/kg 时,回收率分别为 72% ~100%、84% ~117%。

1.3 风险评价方法

闽东沿岸生态监控区经济水产品 BHCs 和 DDTs 的污染现状以 GB 18421—2001《海洋生物质量》[11]第一类标准、采用《海洋生物质量监测技术规程》[12]规定的单因子污染指数评价方法,即评价模式 $P_i = C_i/C_o$,其中 P_i 为 BHCs、DDTs 的污染指数,C_i 为样品中 BHCs、DDTs 残留量的检测值,C_o 为GB18421—2001《海洋生物质量》第一类 BHCs、DDTs 的标准值(20 μg/kg,10 μg/kg)。污染指数 $P_i < 0.5$ 表示未受到污染,$0.5 \leq P_i \leq 1.0$表示受到污染,$P_i > 1.0$ 表示已受到污染。经济水产品质量安全状况按现行的国内外六六六、滴滴涕限量标准进行符合性评价。

参照美国环保局(US EPA,2000)推荐的相关危害参考剂量 *RfD*(reference dose)和可疑化学物质致癌斜率因子 $q1^*$(cancer slope factor),见表 1[13],对闽东沿岸生态监控区经济水产品 BHCs 和 DDTs 残留的人体接触风险和潜在致癌风险进行评估。根据 *RfD*、每人每千克体重日均水产品的消费量 *CW*(按中国沿海居民日均消费水产品 100 g[14]、成年男子平均体重 60 kg[5]估算)、水产品中农药的残留量 C_i 估算某种农药的接触风险指数 *ERI*(exposure risk index),即 $ERI = C_i \times CW/RfD$,当 $ERI \leq 1$,接触风险被认为可以接受[15-16];根据 $q1^*$ 估算某种农药的致癌风险指数 *CRI*(carcinogenic risk index),即 $CRI = C_i \times CW \times q1^*$,将 $CRI \leq 10^{-4}$ 作为可接受的潜在致癌风险[13,16]。

表 1 六六六、滴滴涕的参考剂量和致癌斜率因子

Tab.1 Reference doses and cancer slope factors of BHCs and DDTs

农药名称 pesticide name	α-BHC	β-BHC	γ-BHC	*p*,*p*′-DDE	*p*,*p*′-DDD	*p*,*p*′-DDT
参考剂量[μg/(kg·d)]reference dose	8.0	0.5	0.3	/	/	0.5
致癌斜率因子[mg/(kg·d)]cancer slope factor	6.3	1.8	1.3	0.34	0.24	0.34

2 结果与分析

2.1 BHCs 和 DDTs 的残留水平和种间差异

表 2 为 2005 –2007 年在闽东沿岸生态监控区 3 次采集的 68 个经济水产品测得的 BHCs 和 DDTs 残留量范围和平均值,贝类、虾类、蟹类和鱼类的 BHCs 的残留范围分别为未检出 ~1.53 μg/kg(湿重,下同)、未检出 ~0.830 μg/kg、未检出 ~1.21 μg/kg、未检出 ~4.02 μg/kg;DDTs 的残留范围分别为 0.184 ~66.9 μg/kg、未检出 ~2.87 μg/kg、8.04 ~126 μg/kg、0.891 ~310 μg/kg。DDTs 的残留水平比 BHCs 高 1 ~2 个数量级,64% 的贝类、83% 的虾类、63% 的蟹类、37% 的鱼类的 BHCs 残留低于检测限,这与 BHCs 比 DDTs 易降解的事实一致。闽东生态监控区经济水产品有机氯农药污染以 DDTs 为主要污染特点,DDTs 的污染问题亦是本文的研究重点。

闽东生态监控区经济水产品 BHCs 和 DDTs 的残量在种类间存在一定的差异,由表 2 可见,鱼类的残留量最高,蟹类次高,贝类次低,虾类最低,分布趋势与大亚湾[17]、深圳湾[18]的监测结果相近。所检的 4 种双壳贝类,缢蛏、泥蚶和菲律宾蛤仔为滩涂养殖贝类,僧帽牡蛎为浅海筏式养殖贝类。3 种滩涂养殖贝类 BHCs 的均值相近,在 0.352 ~0.407 μg/kg 之间,而浅海筏式养殖的僧帽牡蛎 BHCs 相对较低,均值为 0.145 μg/kg,滩涂底栖贝类受 BHCs 的污染程度较浅海筏式养殖贝类大。DDTs 残留量均值由大到小依次为:缢蛏、牡蛎、泥蚶、菲律宾蛤仔。软体双壳类营水管或鳃滤食生活,除栖息环境外,其滤水率的大小直接影响其对污染物的积累,据报道,福建闽南四种贝类滤水率的大小次序:僧帽牡蛎 > 缢蛏 > 翡翠贻贝 > 菲律宾蛤仔[19]。滩涂底栖、滤水率较高的缢蛏 DDTs 含量最高,滤水率最高、浅海筏式养殖的僧帽牡蛎 DDTs 含量次之,贝类种间 DDTs 的分布趋势与浙江沿岸的监测结果[9]相似。缢蛏和牡蛎 DDTs 残留量均值相近(22.4,21.3 μg/kg),与泥蚶和菲律宾蛤仔(6.04,5.87 μg/kg)存

在极显著差异($P<0.01$)。有机氯农药的疏水性特征,使得脂含量成为影响其在生物体内富集的重要因素,研究表明,生物体中有机氯含量与其脂含量具有明显的正相关性;有机氯的累积还与生物脂的组分有关,非极性脂含量越高越易富集有机氯,生物脂的组分不同,导致不同生物体内有机氯含量存在差异[16,20-21]。同为甲壳类生物,所检的蟹和虾的 DDTs 含量存在极显著的差异($P<0.01$),蟹的 DDTs 含量均值(48.5 μg/kg)是虾(1.22 μg/kg)的 37 倍,与蟹的脂含量(4.10%)比虾(0.96%)高存在相关性。鲩、鲈、大黄鱼的脂含量分别为 1.7%、3.1%、3.4%,BHCs 和 DDTs 残留量亦依次增高,DDTs 均值分别为 41.6、72.3、176 μg/kg;鲈和大黄鱼的脂含量相近,但大黄鱼的 DDTs 残留量为鲈的 2.4 倍,除了两者的脂含量和生物脂组成的差别外,还可能与它们的生物特性、养殖方式和环境因素等相关。

表 2　闽东沿岸生态监控区不同种类经济水产品中的六六六和滴滴涕的残留量

Tab. 2　BHCs and DDTs residues in different species of commercial aquatic products in Mindong ecological monitoring zone　　**μg/kg, wet weight**

种类 species	样品 sample	样品数 number	BHCs 范围 range	BHCs 均值 mean	DDTs 范围 range	DDTs 均值 mean
双壳贝类 bivalve	菲律宾蛤仔 *Ruditapes philippin*	2	nd ~ 0.804	0.407	3.50 ~ 8.24	5.87
	泥蚶 *Tegillarca granosa*	6	nd ~ 0.908	0.402	2.05 ~ 15.8	6.04
	僧帽牡蛎 *Saccostrea cucullata*	6	nd ~ 0.822	0.145	0.635 ~ 66.9	21.30
	缢蛏 *Sinonovacula constricta*	11	nd ~ 0.604	0.352	3.49 ~ 65.8	22.40
	合计 total	25	nd ~ 1.530	0.298	0.184 ~ 66.9	14.80
甲壳类(虾) crustacean(shrimp)	凡纳滨对虾 *Litopenaeus vannamei*	6	nd	nd	nd ~ 1.45	0.906
	哈氏仿对虾 *Parapenaeopsis hardwickii*	4	nd ~ 0.830	0.215	0.615 ~ 2.87	1.41
	刀额新对虾 *Metapwnaeus ensis*	2	nd	nd	0.351 ~ 2.80	1.58
	合计 total	12	nd ~ 0.830	0.0845	nd ~ 2.87	1.22
甲壳类(蟹) crustacean(crab)	锯缘青蟹 *Scylla serata*	5	nd ~ 1.210	0.564	12.5 ~ 69.0	43.70
	锯三疣梭子蟹 *Portunus trituberculatus*	3	nd	nd	8.04 ~ 126	48.50
	合计 total	8	nd ~ 1.210	0.359	8.04 ~ 126	45.40
鱼类 fish	叫姑鱼 *Johnius belengerii*	2	nd	nd	5.19 ~ 36.4	20.80
	美国红鱼 *Sciaenops ocellatus*	2	nd	nd	19.0 ~ 54.2	36.60
	鲩 *Nibea miichthioides*	5	nd ~ 2.350	0.478	0.891 ~ 100	46.10
	鲈 *Lateolabras japnicus*	4	nd ~ 0.775	0.251	12.2 ~ 144	72.30
	真鲷 *Pagrosomus major*	1	0.620	0.620	95.8	95.80
	黄姑鱼 *Nibea albiflora*	1	0.816	0.816	185	185
	鲻鱼 *Mugil cephalus*	1	0.836	0.836	240	240
	大黄鱼 *Larimichthys crocea*	7	0.471 ~ 4.020	1.680	68.0 ~ 310	176
	合计 total	23	nd ~ 4.020	0.800	0.891 ~ 310	104

注:nd 为未检出;表 2、表 3 计算均值时,未检出者按其检测限一半计算。

Notes: nd-undetected; the values reported in Table 2 &3 were average value, and 50% of detection limit were used for those undetected samples.

2.2　BHCs 和 DDTs 残留的区域分布

图 2 所示,沙埕港海区缢蛏 DDTs 的残留量均值最高(32.3 μg/kg),分别为福宁湾、三都湾的 1.5 倍、2.4 倍;沙埕港、福宁湾的对虾 DDTs 残留量均值相近(1.40,1.39 μg/kg),是三都湾的 1.6 倍;沙埕港海区大黄鱼 DDTs 的残留量均值最高(242 μg/kg),是三都湾的 1.5 倍、福宁湾的 2.9 倍。沙埕港海区经济水产品的 DDTs 残留水平总体高于福宁湾和三都湾,这可能与该水域的地理特点有关,三个监控水域同为福建省重要的渔港,但沙埕港修造船业较发达,且水域相对三都湾和福宁湾狭长封闭,纵深长达 37 km,湾口宽仅 1.76 km,呈狭长弯曲状[22],水体交换能力差,影响船舶、航运及陆源污染物的稀释和扩散,加速了污染物的生物富集和食物链的放大作用。闽东沿岸生态监控区经济水产品 BHCs 目前处于极低含量水平,区域差异表现不明显。

2.3　BHCs 和 DDTs 残留的年际变化

表 3 给出了 2005 – 2007 年闽东生态沿岸监控区经济水产品 BHCs 和 DDTs 残留水平。贝类、虾类和蟹类的 DDTs 含量年际间呈上升之势,蟹类的 DDTs 含量升幅较大,鱼类的 DDTs 含量有微弱下降。以采样量较大的缢蛏、对虾和大黄鱼含量的年际间变化进行统计如图 3 所示,缢蛏、

对虾呈上升趋势,而大黄鱼则呈下降趋势。但2005－2007年闽东沿岸生态监控区经济水产品的DDTs残留总体水平年际间无显著差异($P>0.05$),未有下降趋势。2005－2007年闽东沿岸生态监控区经济水产品的BHCs残留有小幅波动,但含量水平很低,有待于更多的监测和研究。

因对闽东生态沿岸监控区环境介质中BHCs和DDTs残留缺少长期系统的观测研究,可比对的相关历史研究资料不多。2002年福建省养殖贝类农药残留检测结果显示,闽东沿岸双壳贝类BHCs残留量为未检出,DDTs残留量落在2.8～6.1 μg/kg之内,平均值4.6 μg/kg[23]。2005－2007年闽东沿岸生态监控区双壳贝类BHC残留量介于未检出～1.53 μg/kg之间,有小幅波动;DDTs残留量在0.184～66.9 μg/kg之间,均值14.8 μg/kg,较2002年有明显的上升。闽东沿岸邻近海域的相关监测,也有相似的结果:2003－2005年广东沿海牡蛎体DDTs含量为1991－1993年的5.54倍,变化趋势由过去的小幅下降变为明显上升[10];浙江沿岸软体动物1998年、2001年、2003年DDTs的年均含量分别为23.9 μg/kg、60.6 μg/kg、69.3 μg/kg,年际间有较大的升幅[9]。

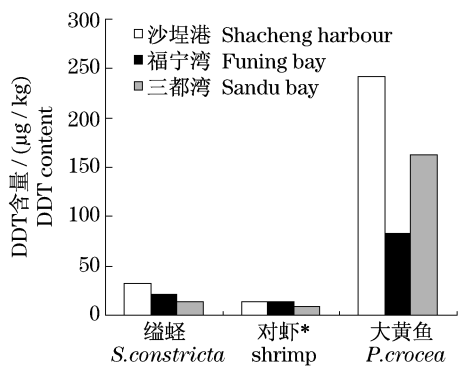

图2 闽东沿岸生态监控区经济水产品滴滴涕残留量区域分布

图2、图3中对虾的DDTs的残留量为显示值的1/10。

Fig.2 DDTs residues comparison for commercial aquatic products at 3 areas in Mindong ecological monitoring zone

The DDTs residue for prawn was 1/10 of the value showed in Fig.2 &3.

表3 闽东沿岸生态监控区经济水产品中六六六和滴滴涕的残留量的年际差异

Tab.3 Residues of BHCs and DDTs for commercial aquatic products in Mindong ecological monitoring zone by year μg/kg wet weight

种类 species	项目 item	2005		2006		2007		合计 total	
		BHCs	DDTs	BHCs	DDTs	BHCs	DDTs	BHCs	DDTs
贝类	范围 range	nd～0.656	0.635～45.4	nd～0.636	6.81～21.8	nd～1.53	3.38～66.9	nd～1.53	0.184～66.9
shellfish	均值 mean	0.0687	13.5	0.114	13.1	0.816	18.3	0.298	14.8
甲壳类(虾)	范围 range	nd	nd～1.45	nd	0.351～2.80	nd～0.830	0.615～2.87	nd～0.830	nd～2.87
crustacean(shrimp)	均值 mean	nd	0.800	nd	1.51	0.215	1.41	0.0845	1.22
甲壳类(蟹)	范围 range	nd～0.818	8.04～67.0	nd～0.794	12.5～126	nd～1.21	44.1～69.5	nd～1.21	8.04～126
crustacean(crab)	均值 mean	0.279	28.8	0.271	54.8	0.610	56.6	0.359	45.4
鱼类	范围 range	nd～1.63	0.891～310	nd～2.82	28.2～282	nd～4.02	5.19～240	nd～4.02	0.891～310
fish	均值 mean	0.363	116	1.40	103	0.791	93.3	0.800	104

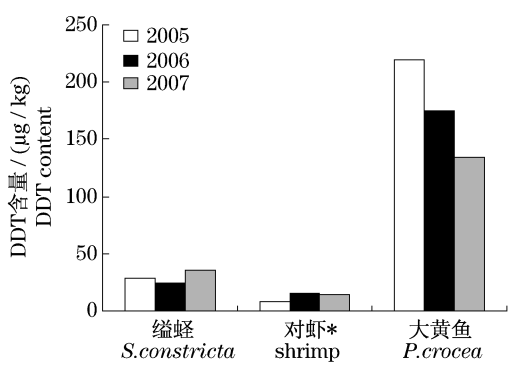

图3 闽东沿岸生态监控区经济水产品中滴滴涕残留量的年际差异

Fig.3 Residues of DDTs for commercial aquatic products in Mindong ecological monitoring zone by year

2.3 BHCs和DDTs残留的各同分异构体组成特征

BHCs进入环境的时间越长,α(γ)-BHC/BHCs的比值越低;环境介质中高的p,p'-DDT/DDTs比值标志较多新的DDTs存在的可能性[17,24]。闽东沿岸生态监控区经济水产品中BHCs的积累以δ-BHC为主,各同分异构体百分组成由大至小依次为:δ-BHC 47.6%、β-BHC 19.8%、α-BHC 18.1%、γ-BHC 14.6%,显示该区域近期无BHCs污染源输入。DDTs同分异构体组成见表4,DDTs同分异构体百分组成均值p,p'-DDT 36.3% >p,p'-DDE 29.6% >p,p'-DDD

28.9% >0,p,p'-DDT 6.34%,以 p,p'-DDT 占优势;p,p'-DDT 百分组成均值鱼类 49.1% >贝类 43.8% >虾类 35.9% >蟹类 16.4%;20% 的贝类、30.4% 的鱼类 p,p'-DDT/DDTs >0.5,部分站位的 p,p'-DDT 百分组成较高,如:沙埕港福鼎桐城外墩(B3 站位)缢蛏 72.7%、福宁湾霞浦州洋乡青岐海区(B15 站位)缢蛏 67.7%、沙埕港福鼎桐城叠下村(B5 站位)凡纳滨对虾 65.0%,据此推测监控区局部海域近期有新的 DDTs 污染源输入。

表 4　闽东沿岸生态监控区经济水产品中滴滴涕同分异构体的构成比例

Tab.4　DDTs congeners' component ratios for commercial aquatic products in Mindong ecological monitoring zone

种类 species	项目 item	比值(%)ratio			
		pp'-DDE/DDTs	*pp'*-DDD/DDTs	*op'*-DDT/DDTs	*pp'*-DDT/DDTs
贝类 shellfish	范围 range	8.86 ~ 36.4	16.3 ~ 51.4	0.436 ~ 28.1	1.06 ~ 72.7
	均值 mean	17.0	34.0	8.65	43.8
甲壳类(虾) crustacean(shrimp)	范围 range	11.1 ~ 100	0 ~ 48.4	0 ~ 23.7	0 ~ 65.0
	均值 mean	40.2	21.1	2.87	35.9
甲壳类(蟹) crustacean(crab)	范围 range	40.9 ~ 74.3	0 ~ 50.3	0 ~ 49.4	0 ~ 32.1
	均值 mean	47.5	31.9	6.69	16.4
鱼类 fish	范围 range	8.29 ~ 38.5	2.67 ~ 40.7	0 ~ 32.7	0 ~ 61.3
	均值 mean	13.5	28.8	7.13	49.1
合计 total	范围 range	8.29 ~ 100	0 ~ 51.4	0 ~ 49.4	0 ~ 72.7
	均值 mean	29.6	28.9	6.34	36.3

2005 – 2007 年闽东沿岸生态监控区经济水产品的 DDTs 残留水平较 2002 年高,并未见有下降的趋势,部分原因可能是近年来闽东沿岸大规模的海湾围填海及土地开发[22],环境中历史残留的 DDTs 重新释放,造成持续污染;关于进入环境介质新的 DDTs 的污染源,国内外学者认为与三氯杀螨醇(dicofol)的使用有关[1,10,25],三氯杀螨醇为广谱高效的有机氯杀螨剂,目前被许多国家(包括我国)广泛应用于种植业。2004 年调查表明,我国 73% 的滴滴涕作为中间体用于三氯杀螨醇的生产,市售的三氯杀螨醇产品含 DDTs 杂质 14% 以上,种植区土壤中三氯杀螨醇中的 DDTs 杂质随径流汇集于水环境中成为新的 DDTs 输入的陆源污染;此外,目前含有 DDTs 的船舶防污漆仍在使用[26],闽东沿岸是我国东南沿海的港口重镇,港口航运、修造船业亦可能是沿岸水域 DDTs 的污染源。

2.4　海域间 BHCs 和 DDTs 的残留水平的比较

表 5 引用了近年的国内外部分海域海洋生物 BHCs 和 DDTs 残留水平的研究资料。与国内临近海域的监测资料比较,闽东沿岸生态监控区贝类 BHCs 均值 0.298 μg/kg,低于广东沿海,远低于浙江沿岸;虾类 BHCs 均值 0.084 5 μg/kg,略高于大亚湾,低于深圳湾,远低于浙江沿岸;蟹类 BHCs 均值 0.359 μg/kg,高于大亚湾,低于深圳湾,远低于浙江沿岸;鱼类 BHCs 均值 0.800 μg/kg,高于大亚湾、深圳湾,低于浙江沿岸。闽东沿岸生态监控区贝类 DDTs 均值 14.8 μg/kg,高于广东沿海,远低于浙江沿岸;虾类 DDTs 均值 0.122 μg/kg,均低于大亚湾、深圳湾,远低于浙江沿岸;蟹类 DDTs 均值 45.4 μg/kg、鱼类 DDTs 均值 104 μg/kg,高于大亚湾和浙江沿岸,略低于深圳湾。闽东沿岸生态监控区经济水产品中 BHCs 含量处于国内比较海域的较低水平,而 DDTs 居中等水平。与亚太等地区海域的调查资料比较,闽东沿岸生态监控区经济水产品中 BHCs 含量处于国外比较海域较低水平,而 DDTs 含量,除贝类远低于埃及红海之外,均高于国外比较海域近一个数量级。

3　风险评价

3.1　污染现状

根据本次调查结果计算的各类经济水产品的 BHCs、DDTs 的污染指数列于表 6。闽东沿岸生态监控区经济水产品的 BHCs 污染指数均小于 0.5,未受到 BHCs 的污染,此结果也从另一个侧面说明闽东沿岸生态监控区近期无明显的 BHCs 输入。24% 的贝类未受到 DDTs 的污染;24% 的贝类受到 DDTs 的污染,其中,缢蛏 16.7%、牡蛎 16.7%、泥蚶 33.3%、菲律宾蛤仔 50%;52% 的贝

类已受到 DDTs 的污染,其中,缢蛏 66.7%、牡蛎 66.7%、泥蚶 16.7%。虾类的污染指数均小于 0.5,未受到 DDTs 的污染。12.5% 的蟹类、4.17% 的鱼类受到 DDTs 的污染;87.5% 的蟹类、91.6% 的鱼类已受到 DDTs 的污染。结果表明,闽东沿岸生态监控区经济水产品已不同程度受到 DDTs 的污染,对其进行例行监测是必要的。

表 5 国内外部分海域海洋生物六六六、滴滴涕残留量的比较

Tab. 5 BHCs and DDTs residues of marine organisms in other areas of China and other countries

海域 sea area	种类 species	调查年份 year	BHCs	DDTs	参考文献 reference
大亚湾 Daya Bay	虾类 shrimp	2003	0.07	10.2	[19]
	蟹类 crab		0.16 ±0.07	56.6 ±24.9	
	鱼类 fish		0.30 ±0.18	57.1 ±52.9	
深圳湾 Deep Bay	虾类 shrimp	2004	0.23	16.8	[20]
	蟹类 crab		0.60	111.35	
	鱼类 fish		0.08 ~1.85(0.41)	1.84 ~287(124)	
广东沿海 Guangdong coast	牡蛎 shellfish	2003 –2005	nd ~1.21(0.46)	0.11 ~76.3(9.61)	[10]
	双壳贝类 bivalve		1.2 ~14.3(5.1)	3.3 ~82.1(52.9)	
浙江沿岸 Zhejiang coast	虾类 shrimp	1998 –2003	0.5 ~4.7(2.47)	nd ~56.8(21.1)	[9]
	蟹类 crab		nd ~11.5(4.27)	nd ~91.8(20.9)	
	鱼类 fish		nd ~71.5(6.4)	1.0 ~326(37.3)	
香港 Hong Kong	鱼类 fish	1999	<0.1 ~15	3.9 ~26	[8]
韩国 Korea	双壳贝类 bivalve	1999	0.17 ~65.7(0.98)	0.32 ~18.8(3.13)	[27]
	鱼类 fish	1997 –2001	0.38 ~2.08(0.94)	1.25 ~27.0(8.96)	[8]
旧金山湾 San Francisco Bay	鱼类 fish	1997	~	4.9 ~69.27	[8]
斯里兰卡 Sri Lank	鱼类 fish	2001	0.09 ~0.27	1.3 ~120	[8]
埃及红海岸 Egyptian Red Sea coast	双壳贝类 bivalve	2000	16.2 ~183(54.9)	125 ~772(412)	[28]
澳大利亚 Australia	鱼类 fish	1992 –1993	<0.01 ~2.1(0.034)	0.14 ~230(22)	[7]
闽东沿岸 Mindong coast	双壳贝类 bivalve	2005 –2007	nd ~1.53(0.298)	0.184 ~66.9(14.8)	本研究 in this study
	虾类 shrimp		nd ~0.830(0.0845)	nd ~2.87(1.22)	
	蟹类 crab		nd ~1.21(0.359)	8.04 ~126(45.4)	
	鱼类 fish		nd ~4.02(0.0800)	0.891 ~310(104)	

表 6 闽东沿岸生态监控区经济水产品六六六和滴滴涕的污染指数

Tab. 6 BHCs and DDTs contamination index in commercial aquatic products in Mindong ecological monitoring zone

种类 species	项目 item	$P_i<0.5$		$0.5\leqslant P_i\leqslant 1.0$		$P_i>1.0$	
		P_i	%	P_i	%	P_i	%
贝类 shellfish	BHCs	0 ~0.076 5	100	/	0	/	0
	DDTs	0.063 5 ~0.350	24	0.581 ~0.824	24	1.09 ~6.09	52
甲壳类(虾) crustacean(shrimp)	BHCs	0 ~0.041 5	100	/	0	/	0
	DDTs	0 ~0.287	100	/	0	/	0
甲壳类(蟹) crustacean(crab)	BHCs	0 ~0.060 5	100	/	0	/	0
	DDTs	/	0	0.804	12.5	1.28 ~12.6	87.5
鱼类 fish	BHCs	0 ~0.201	100	/	0	/	0
	DDTs	0.089 1	4.17	0.519	4.17	1.22 ~31.0	91.6
合计 total	BHCs	0 ~0.201	100	/	0	/	0
	DDTs	0 ~0.350	27.9	0.581 ~0.824	11.8	1.09 ~31.0	60.3

3.2 产品质量分析

表 7 列出部分国家和地区现行的水产品中六六六、滴滴涕的最大残留限量。本调查在闽东沿岸生态监控区 3 次采集的 68 个经济水产品测得的 BHCs 和 DDTs 残留量范围分别为未检出 ~ 4.02 μg/kg 和未检出 ~ 310 μg/kg,符合我国的无公害水产品质量安全标准要求,并远低于日本、欧盟等发达国家相关的最大残留限量。

表 7　部分国家和地区水产品六六六、滴滴涕的最大残留限量

Tab. 7　Maximum residual limits for BHCs and DDTs of aquatic products in some countries and areas

国家 country	最大残留限量(μg/kg) MRLs		参考文献 reference
	BHCs	DDTs	
中国 China	2 000	1 000	[29]
澳大利亚 Australia	10	1 000	[30]
联合国食品法典委员会 CAC	/	5 000	[30]
欧盟 EU	300	1 000	[30]
韩国 Korea	2 000	5 000	[30]
日本 Japan	1 000	3 000	[30]
美国 America	/	5 000	[30]

3.3　人体健康风险评估

2005 – 2007 年闽东沿岸生态监控区经济水产品中 α-BHC、β-BHC、γ-BHC、*p*,*p*′-DDT 的接触风险指数 *ERI* 介于 2.1×10^{-6} ~ 0.17 之间(表 8),均小于 1;α-BHC、β-BHC、γ-BHC、*p*,*p*′-DDE、*p*,*p*′-DDD、*p*,*p*′-DDT 的致癌风险指数 *CRI* 值在 2.2×10^{-8} ~ 2.9×10^{-5} 之间,6 种农药的总 *CRI* 落在 1.2×10^{-6} ~ 5.8×10^{-5} 范围内(表 9),均小于 1.0×10^{-4};因此,闽东沿岸生态监控区经济水产品消费引起的 BHCs 、DDTs 的接触风险和潜在致癌风险为可接受风险。但个别采样站位大黄鱼 *p*,*p*′-DDT 的 *CRI* 值较高,如沙埕港福鼎前岐下屿(B7 站位)大黄鱼 *CRI* 值 1.07×10^{-4},在可接受的致癌风险临界限;福鼎沙埕港海区(B6 站位)大黄鱼 *CRI* 值 0.92×10^{-4},接近可接受的致癌风险临界限。

表 8　闽东沿岸生态监控区经济水产品中六六六、滴滴涕接触风险指数

Tab. 8　Exposure risk index of BHCs and DDTs in commercial aquatic products in Mindong ecological monitoring zone　　$\times10^{-3}$

种类 species	α-BHC	β-BHC	γ-BHC	*p*,*p*′-DDT
贝类 shellfish	0.011	0.177	1.3	22
甲壳类(虾) crustacean(shrimp)	0.002 1	0.092	0.056	2.8
甲壳类(蟹) crustacean(crab)	0.007 0	0.46	1.4	19
鱼类 fish	0.13	0.68	4.7	172

注:表 7、表 8 计算风险指数时,各单体农药浓度 C_i 取均值,未检出者按其检测限一半计算。

Notes: The mean value of pesticide's concentration C_i was used in calculating risk index, and 50% of the detection limit were used for those undetected samples reported in tables 7 & 8.

表 9　闽东沿岸生态监控区经济水产品中六六六、滴滴涕致癌风险指数

Tab. 9　Carcinogenic risk index of BHCs and DDTs in commercial aquatic products in Mindong ecological monitoring zone　　$\times10^{-4}$

种类 species	α-BHC	β-BHC	γ-BHC	*p*,*p*′-DDE	*p*,*p*′-DDD	*p*,*p*′-DDT	合计 total
贝类 shellfish	0.005 7	0.001 6	0.005 0	0.014	0.020	0.037	0.083
甲壳类(虾) crustacean(shrimp)	0.001 0	0.000 83	0.000 22	0.002 8	0.001 9	0.004 8	0.012
甲壳类(蟹) crustacean(crab)	0.003 5	0.004 2	0.005 3	0.091	0.043	0.032	0.18
鱼类 fish	0.065	0.006 2	0.018	0.078	0.12	0.29	0.58

水产品是人类接触有机氯农药 BHCs 和 DDTs 的主要来源之一,2000 年中国居民膳食中农药残留研究表明,在谷物、果蔬、豆、奶、蛋、肉、水产等各大类食物中,中国居民从水产类食物摄入 BHCs、DDTs 的比例最高,分别占总摄入量的 46.2%、33.5%[5]。我国 1983 年禁止 BHCs 和 DDTs 在农业中的使用以来,水产品中 BHCs、DDTs 的残留量持续下降,但近年来,DDTs 在某些海域的残留出现明显的反弹,有新的污染源输入的迹象,由此引起的食品安全问题不容忽视。

参考文献:

[1] 刘征涛. 持久性有机污染的主要特征和研究进展[J]. 环境科学研究,2005,18(3):93 – 102.

[2] Wania F, Macka D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants [J]. Environ Sci Technol,1996,30(9):391 – 396.

[3] Binelli A, Provini A. DDT is still a problem in developed countries: the heavy pollution of Lake Maggiore[J]. Chemosphere,2003,52:717 – 723.

[4] Iwata H, Tanabe S, Aramoto M, *et al*. Persistent organochlorine residues in sediments from the chukchi sea, Bering Sea and Gulf of Alaska[J]. Marine Pollution Bulletin,1994,28(12):746 – 753.

[5] 赵云峰,吴永宁,王绪卿,等. 中国居民膳食中农药残留的研究[J]. 中华流行病学杂志,2003,24(3):661 – 664.

[6] Dougherty C P, Holtz S H, Reinert J C, *et al*. Dietary exposures to food contaminants across the United

States [J]. Environmental Research, 2000, 84: 170 – l85.

[7] Kannan K, Tanabe S, Tatsukawa R. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in fish tropical Asia and Oceania [J]. Environ Sei Technol, 1995, 29: 2673 – 2683.

[8] Yim U H, Hong S H, Shim W J, *et al.* Levels of persistent organochlofine contaminants in fish from Korea and their potential health risk [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2005, 48(3): 358 – 366.

[9] 王益鸣,王晓华,胡颢琰,等. 浙江沿岸海产品中有机氯农药的残留水平[J]. 东海海洋,2005,23(1): 54 – 64.

[10] 甘居利,贾小平,林钦,等. 2003 – 2005 年和 1991 – 1993 年广东沿海牡蛎体六六六和滴滴涕残留比较[J]. 中国水产科学,2008,15(4):652 – 658.

[11] GB 18421—2001,海洋生物质量[S].

[12] 徐恒振(主编). 海洋生物质量监测技术规程[S]. 北京:国家海洋局,2002:5 – 8.

[13] Karen H W, Frank W D, Arunthavarani T, *et al.* Fish tissue quality in the lower Mississippi River and health risks from fish consumption[J]. The Science of the Total Environment, 2003, 302: 109 – 126.

[14] 李秀珠. 福建三都湾渔业环境和养殖生物体总汞含量及人体暴露健康风险评价[J]. 中国水产科学,2008,15(6):17 – 25.

[15] Barnes D G, Dourson M. Reference dose (RfD): description and use in health risk assessments[J]. Regul Tox icol Pharmcol, 1998, 8: 471 – 486.

[16] 甘居利,林钦,贾小平,等. 广东近江牡蛎(*Crassostrea rivularis*)有机氯农药残留与健康风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26 (6): 2323 – 2328.

[17] 丘耀文,张干,郭玲利,等. 大亚湾海域典型有机氯农药生物积累特征及变化因素研究[J]. 海洋学报,2007,29(2):51 – 58.

[18] 丘耀文,郭玲利,张干. 深圳湾典型有机氯农药的生物积累及其人体健康风险[J]. 生态毒理学报, 2008,3(1):42 – 47.

[19] 林元烧,曹文清,罗文新,等. 几种养殖贝类滤水率的研究[J]. 海洋学报,2003,25(1):86 – 91.

[20] Bentzen E, Lean D R S, Taylor W D, Mackay D. Role of food web structure on lipid and bioaccumulation on organic contaminants by lake trout [J]. Can J Fish Aquat Sci, 1996, 53: 2397 – 2407.

[21] Evans M S, Noguchi G E, Rice C P. The biomagnifications of polychlorinated biphenyls, toxaphene, and DDT compounds in a Lake Michigan offshore food web [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1991, 20: 87 – 93.

[22] 余兴光,马志远,林志兰,等. 福建省海湾围填海规划环境化学与环境容量影响评价[M]. 北京:科学出版社,2008:17.

[23] 薛秀玲,袁东星,吴翠琴,等. 福建沿海养殖贝类中农药残留的含量及来源分析[J]. 海洋环境科学, 2004,23(2):40 – 42.

[24] Aguilar A. Relationship of DDE/DDT in Marine Mammals to the Chronology of DDT input into the ecosystem[J]. Can J Fish Squat Sci, l984, 41(6): 840 – 844.

[25] Yang X L, Wang S S, Bian Y R, *et al.* Dicofol application resulted in high DDTs residue in cotton fields from northhern Jiangsu Province, China[J]. J Hazardous Mater, 2008, 150: 92 – 98.

[26] 李惠娟,王国建. 船舶防污涂料的研究与发展[J]. 上海涂料,2005(1):14 – 19.

[27] Kim S K, Oh J R, Shim W J, *et al.* Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea [J]. Mar Pollut Bull, 2002, 45: 268 – 279.

[28] Azza K, Ahmed E N, Tarek O S, *et al.* Polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in mussels from the Egyptian Red Sea coast[J]. Chemosphere, 2004, 54: 1407 – 1412.

[29] GB 18406.4—2001,农产品质量安全 无公害水产品质量安全[S].

[30] 葛志农,李元平,黄冠胜,等. 主要贸易国家和地区食品中农兽药残留限量标准[S]. 北京:中国标准出版社,2004.

Residue and risk assessment of BHCs and DDTs for commercial aquatic products in Mindong ecological monitoring area, Fujian East Coast, China

YE Mei*, RUAN Jin-shan, ZHONG Shuo-liang, DONG Li-ming,
LUO Dong-lian, YU Ying, LI Xiu-zhu
(*Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen　361012, China*)

Abstract: During the summers of years 2005, 2006 and 2007, 68 species of commercial aquatic products were collected from Mindong ecological monitoring area, Fujian east coast, P. R of China, and the residues of hexachlorobenzene (BHCs) and dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDTs) were quantified by gas chromatography. The residues levels, distribution patterns and compositions of BHCs and DDTs, as well as the pollution status and the risk to human health were also evaluated and discussed. The results showed that, the residues of BHCs in shell-fish, shrimps, crabs and fishes ranged from undetected to 1.53 μg/kg, undetected to 0.830 μg/kg, undetected to 1.21 μg/kg, undetected to 4.02 μg/kg, in wet weight respectively; and the residues of DDTs ranged from 0.184 to 66.9 μg/kg, undetected to 2.87 μg/kg, 8.04 to 126 μg/kg, 0.891 to 310 μg/kg, in wet weight respectively. BHCs pollution index was below 0.5, which indicated that commercial aquatic products along Mindong ecological monitoring area had not been polluted by BHCs. 71.2% of tested samples with the DDTs pollution index range from 0.581 to 31.0, which indicated they had been more or less polluted by DDTs. BHCs levels in organisms from Mindong ecological monitoring area were lower compared with those reported in other sea waters at home and abroad. DDTs residues were in the middle levels compared with those reported in domestic adjacent waters and were relatively higher compared with those reported in Asia-Pacific region waters. The average ratios of *p*, *p*′-DDT/DDTs in shellfishes and fishes were 43.8% and 49.1% respectively. High percentage of *p*, *p*′-DDT content may suggest that some contaminants such as DDTs had input into the Mindong ecological monitoring area in recent years. The residues levels of BHCs and DDTs were below the Maximum Residual Limits published by the European Union, USA and Japan; and met the sea food safety index set by Chinese government. The risk of organochlorine pesticides to human health was assessed according to *RfD* (reference dose), and cancer slope factor suggested by EPA (US EPA, 2000). The analyzing of *ERI* (exposure risk index) and *CRI* (carcinogenic risk index) indicated that the exposure risk and carcinogenic potential arising from the exposure to BHCs and DDTs due to the consumption of aquatic product in Mindong ecological monitoring zone were within acceptable ranges.

Key words: aquatic product; BHCs; DDTs; risk assessment; Mindong ecological monitoring area

Corresponding author: YE Mei. E-mail: yemei808@sohu.com