

## 广东沿岸牡蛎体内 DDTs 的时空变化趋势

王清云<sup>1,2</sup>, 甘居利<sup>1</sup>, 陈海刚<sup>1,2</sup>, 马胜伟<sup>1</sup>, 张 喆<sup>1</sup>, 蔡文贵<sup>1</sup>, 贾晓平<sup>1\*</sup>

(1. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 广东省渔业生态环境重点实验室,  
农业部南海渔业资源开发利用重点实验室, 农业部南海渔业资源环境科学观测实验站, 广东 广州 510300;  
2. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

**摘要:** 为了解广东沿岸牡蛎体内滴滴涕 (DDTs) 的残留水平和时空分布情况, 于 1989—1993 年和 2003—2012 年间每年 3 月份采集广东沿海岸域的近江牡蛎, 用气相色谱法测定其 DDTs 的含量, 同时结合 1980—1985 年广东省海岸带污染调查的相关数据, 分析了广东沿岸牡蛎体内 DDTs 的残留量、时空分布和组成特征, 并评价了其食用安全性与生物质量。结果显示, 广东沿岸牡蛎体内 DDTs 检出率为 96.9%, 检出的样品中含量范围为 0.11 ~ 76.3 ng/g, 平均值是 (3.87 ± 7.40) ng/g。在时间上, 广东沿岸牡蛎体内 DDTs 含量呈现明显的阶段性变化特点, 20 世纪 80 年代至 90 年代初期, 为显著下降阶段, 2003—2007 年先小幅反弹后略微下降, 2008—2012 年总体呈归于平稳的趋势, 且该时段各年份间无显著差异。空间上, 20 世纪 80 年代初期, 珠江口岸段牡蛎体 DDTs 含量远高于粤东、粤西岸段, 随着时间推移, 3 个岸段之间含量差距逐渐缩小, 1989 年之后各年间 3 个区域 DDTs 平均含量在统计学上没有显著差异。DDTs 的组分特征分析显示, 广东沿岸海域牡蛎体内 DDTs 主要来源于历史使用残留, 但在 1989—1993 年和 2003—2007 年时段内可能有三氯杀螨醇来源的 DDTs 输入。结果表明, 就 DDTs 而言, 广东沿岸海域所有样品均未超我国相关残留限量标准, 近年来大部分站点牡蛎食用安全, 生物质量状况良好。

**关键词:** 近江牡蛎; DDTs; 时空变化; 组分特征; 广东沿岸

**中图分类号:** X 592; S 917.4

**文献标志码:** A

滴滴涕 (DDTs) 是《斯德哥尔摩公约》中优先控制的 12 类持久性有机污染物之一。我国曾是世界上 DDTs 生产和消费大国, 尽管早在 1983 年我国就禁止其在农业上的使用, 但由于 DDTs 的持久性和难降解性, 至今在环境中仍被普遍检出。一些研究表明<sup>[1-3]</sup>, 广东省沿海区域曾经是我国 DDTs 使用量较大的区域之一, 因此其近岸海域 DDTs 的生物地球化学动态特征研究一直是热点问题。

水产养殖造成的水质污染问题和贝类食用安全问题备受公众关注, 牡蛎等双壳贝类具有分布广、富集污染物能力强等特点, 被证明是沿岸海域

污染物的优良指示生物。同时鱼贝类等水产品的摄入是人体 DDTs 的主要暴露途径之一, 在一项沿海城市的调查中发现, 有 75% 的 DDTs 是通过海鲜类水产品摄入的<sup>[4]</sup>。因此, 对牡蛎体内 DDTs 研究工作从渔业环境保护和水产品质量安全管理角度都具有重要意义。

近年来, 国内对浙江、福建、广东等沿岸生物体内的 DDTs 残留与分布情况研究有所增多<sup>[5-7]</sup>, 但总体上缺乏区域的广泛性和时间的连续性, 因此难以在较大时间和空间尺度下判断污染物的变化趋势。本研究根据“南海贻贝观

收稿日期: 2012-08-30 修回日期: 2012-12-03

资助项目: 科技部科研院所社会公益研究专项 (2005DIB3J021); 广东省科技计划项目 (2009B030600001, 2011A050902006); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (2009YD01, 2010YD04, 2010TS12); 广东省渔业生态环境重点实验室重点开放课题 (GDKL2010-001)

通信作者: 贾晓平, E-mail: jxp60@tom.com

察”<sup>[8]</sup> 1989—2012 年的监测数据并结合 1980—1985 年广东省海岸带污染调查的研究结果对广东沿岸海域牡蛎体内 DDTs 含量的时空变化特征进行分析,并对研究海域牡蛎的食用安全性和生物质量做了评价。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

广东沿岸海域牡蛎样品 16 个采样站点见图 1, S1~S16 按编号依次为柘林湾、广澳湾、甲子港、碣石湾、长沙湾、考洲洋、哑铃湾、深圳湾、唐家湾、广海湾、镇海湾、马尾湾、博贺港、水东港、湛江港、雷州湾。按地理位置,将采样站点划分为粤东(S1~S7)、珠江口(S8~S9)和粤西(S10~S16)3 个岸段。1989—1993 年(1990 年未采)和 2003—2012 年间,每年 3 月份在每个采样站点采集 3~4 龄的近江牡蛎(*Crassostrea rivularis*)样品 30 只以上,开壳后收集其软组织和体液,冰冻保存送至实验室备用。另外,本研究使用的 1980—1985 年的数据资料来自广东省海岸带污染调查的研究结果<sup>[3]</sup>。

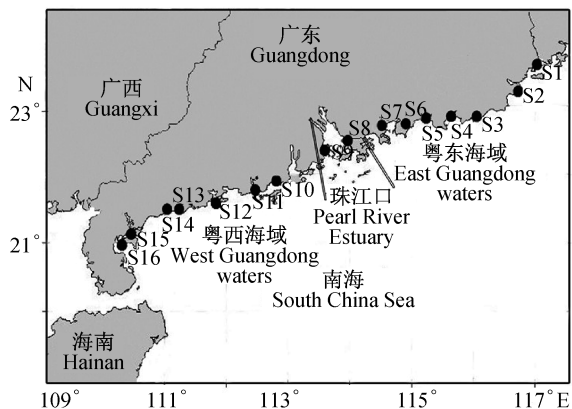


图 1 广东沿岸牡蛎采样点示意图

Fig. 1 Map of sampling stations for oysters along Guangdong coast

### 1.2 样品分析

样品经解冻、均质 准确称取 5 g 试样,用  $V_{\text{正己烷}}:V_{\text{二氯甲烷}} = 1:1$  的混合液超声萃取,提取液经浓硫酸净化,无水硫酸钠脱水,硅胶/氧化铝柱层析,旋转蒸发至干后定容至 1.00 mL,待气相色谱分析。

气相色谱条件 美国 Agilent 公司 HP6890N 型气相色谱仪、DB-701 型石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)、<sup>63</sup>Ni 微电子捕

获检测器,高纯氮气做载气,恒压(70 kPa),进样口、检测器温度分别为 220、250 °C。升温程序:150 °C 保持 1 min,以 25 °C/min 速率升至 180 °C 保持 5 min,再以 5 °C/min 速率升至 220 °C 保持 9 min。标准物质溶液由国家标准物质研究中心提供,DDTs 包括 o, p'-DDT, p, p'-DDT, p, p'-DDD, p, p'-DDE。仪器检测限为  $2 \times 10^{-12}$  g,方法检测限为 0.04 ng/g。方法中空白实验没有目标物检出,平行双样测定的相对偏差范围为 9.7%~13.7%,加标回收率为 80.4%~106%。

### 1.3 评价方法

食用安全与生物质量评价采用单因子指数评价法: $P_i = C_i/S_i$ ,其中  $P_i$  为  $i$  污染物的单因子指数, $C_i$  为污染物的实际浓度, $S_i$  为污染物的评价标准。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DDTs 的残留情况

1989—1993 (除 1990 年,下同)和 2003—2012 年间,在广东沿岸海域累积共采集的 195 份的近江牡蛎样品,其中只有 6 份样品未检出 DDTs (包括 o, p'-DDT; p, p'-DDT; p, p'-DDD; p, p'-DDE; 下同),总体检出率为 96.9%,表明广东近岸海域牡蛎体内普遍含有 DDTs 残留。在所有检出 DDTs 牡蛎样品中( $n = 189$ ),含量范围为 0.11~76.3 ng/g(湿重,下同),平均值是  $(3.87 \pm 7.40)$  ng/g,中值是 1.71 ng/g。其中 0.1~5.0 ng/g DDTs 的出现频率最高,占全部样品的 78.8%,其次为 5.0~10.0 ng/g,占全部样品的 19.6%,而含量高于 10.0 ng/g 的出现频率仅为 6.9%。检验表明,广东沿岸牡蛎样品中 DDTs 含量的出现频率为偏正态分布(图 2)。

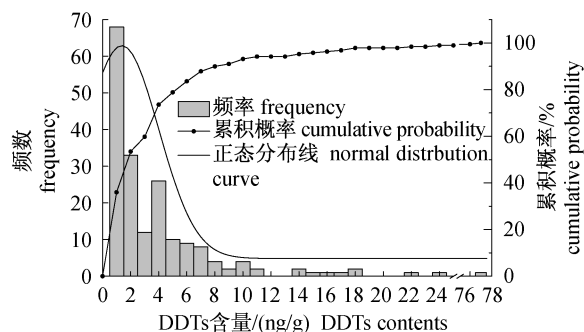


图 2 广东沿岸牡蛎体内 DDTs 含量的频数分布

Fig. 2 Frequency distributions of DDTs in oysters along Guangdong coast

## 2.2 DDTs的时间变化趋势

我国从20世纪50年代到80年代初期累计使用DDTs约40万t,占国际用量的20%<sup>[8]</sup>。而广东在20世纪80年代初期DDTs和HCHs的年使用量高达3万t<sup>[3]</sup>。从20世纪80年代初期在我国DDTs被禁用以来,广东沿岸牡蛎体内DDTs含量随着时间推移呈现出3个具有不同变化特点的阶段(图3)。

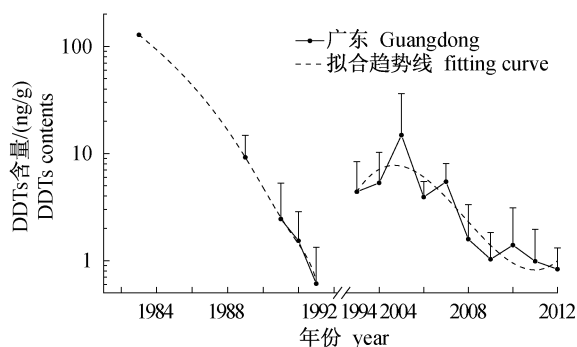


图3 广东沿岸牡蛎体内DDTs含量的时间变化特点

Fig.3 The temporal trends of DDTs in oysters along Guangdong coast

第一个时段为20世纪80年代初期至90年代初期,牡蛎体内DDTs平均含量降低了约两个数量级。相关性分析表明,该时段广东沿岸牡蛎体内DDTs含量与年份之间呈显著的线性负相关(Pearson秩相关检验,  $r = -0.95$ ,  $P < 0.05$ , 其中1980—1985年数据按1983年计)。广东沿岸牡蛎体内DDTs平均含量由1980—1985年的128.00 ng/g快速下降到1989年的(9.20 ± 5.58) ng/g,然后在1991—1993年保持缓慢下降趋势,到1993年时DDTs含量为(0.61 ± 0.71) ng/g,仅是1980年初期的0.48%,表明在禁用DDTs后的近10年间牡蛎体内DDTs含量降幅非常显著。其主要原因有两点,一是DDTs污染源的短期内的大幅度削减,二是由于广东沿岸地处热带亚热带海域,DDTs的降解代谢速率较快,因此牡蛎体内DDTs含量在禁用初期经历了从一个从高浓度背景水平下快速下降的阶段。

鉴于DDTs含量已经大幅下降,1994—2002年期间停止了对跟踪检测,但2003年之后的检测显示广东沿岸牡蛎体内DDTs含量出现了新的变化情况,即2003—2007年,DDTs含量没有延续第一阶段大幅度下降趋势而出现小幅反弹迹象。其中在2003—2005年逐年升高,2005年平均含

量高达(14.83 ± 21.34) ng/g,2006—2007年略微下降,这5年的平均含量[(6.73 ± 10.46) ng/g,  $n = 77$ ]是1991—1993年的平均值[(1.53 ± 1.95) ng/g,  $n = 30$ ]的4.4倍,虽然这两个时间段中采样点个数后者有所增多,但具体到各个站点的时间变化趋势也显示2003—2005年含量偏高,特别是在2005年一些站点如长沙湾(S5)、镇海湾(S11)和碣石湾(S4)等DDTs含量偏高(21.5 ~ 76.3 ng/g),造成2005年平均值偏高。

在该时段内,一些研究也指出珠江三角洲水体、沉积物<sup>[10-11]</sup>和人体母乳<sup>[1]</sup>中DDTs浓度有升高的现象,同时,在我国的黄海<sup>[12]</sup>、东海<sup>[13]</sup>、浙江<sup>[5]</sup>、福建<sup>[6]</sup>等沿岸海域沉积物或生物体DDTs浓度也有上升趋势。DDTs浓度反弹的原因可从以下方面考虑:(1)大规模的土地、海域开发利用、水土流失等导致贮存在土壤和沉积物中残留的DDTs的重新释放到水体等环境介质中。(2)使用含DDTs杂质的三氯杀螨醇农药。有研究报道,我国市售的三氯杀螨醇产品含DDTs杂质14%以上<sup>[14]</sup>,1988—2002年间因为三氯杀螨醇的使用而带入环境中的DDTs杂质约有8770 t<sup>[15]</sup>。仅2003年,广东珠三角地区三氯杀螨醇的销售量就达70 t这可能是该地区目前DDTs的主要输入途径之一<sup>[16]</sup>。(3)使用含DDTs的船舶防污漆。我国近年仍在使用含DDTs的防污漆建造和养护船体。据联合国开发计划署(UNDP)报道,我国每年消耗10000 t防污漆,其中5000 t包括DDTs成分,每年将向环境中释放出250 t DDTs<sup>[17]</sup>。广东沿岸港口众多,船舶工业和航运业发达,因此港口航运、修造船业亦可能是广东沿岸海域DDTs的重要污染源。至于2005年个别站点DDTs含量偏高的原因,可能是由于这些站点在该年份曾有过较大的海域开发活动,或使用大量三氯杀螨醇农药和含DDTs的船舶防污漆,但尚无充分证据支持这些推断,有待进一步的调查研究。

第三个时段是2008—2012年,DDTs呈略微下降后总体趋于平稳趋势,各年份间无显著差异( $P > 0.05$ ),该时段总体平均值仅为(1.17 ± 1.25) ng/g,是2003—2007年间总体平均值(6.73 ± 10.46) ng/g的17.3%。这个时段牡蛎体内DDTs含量的变化特点反应了我国对DDTs污染源削减的成功实践。2004年11月《斯德哥尔摩公约》正式在我国生效,按照我国履行公约的

《国家实施计划》要求,到2009年5月我国停止了 DDTs 等杀虫剂的生产、使用和进出口,以 DDTs 为原料的非封闭三氯杀螨醇生产也全面禁止。我国还分别在2007年和2009年开展了“中国用于防污漆生产的滴滴涕替代项目”和“中国含滴滴涕三氯杀螨醇生产控制和 IPM 技术全额示范项目”。在这种政策背景下,该时段 DDTs 的变化趋势没有承接上一时段微弱反弹现象,而是延续了我国禁用 DDTs 农药之后,环境介质中 DDTs 含量逐渐下降的总的趋势。

### 2.3 DDTs 空间分布特征

在广东沿岸海域 16 个采样站点的牡蛎样品中,DDTs 站点平均含量在不同的时段内高低排序有所不同,1989—1993 年时段内各年间 DDTs 平均值以广海湾 (S10, 6.61 ng/g)、广澳湾 (S2, 5.58 ng/g)、深圳湾 (S8, 4.79 ng/g) 站点最高;2003—2007 年时段则以长沙湾 (S5, 21.60 ng/g)、镇海湾 (S11, 15.51 ng/g)、广澳湾 (S2, 10.93 ng/g) 站点最高;2008—2012 时段则以广海湾 (S10, 2.6 ng/g)、镇海湾 (S11, 2.2 ng/g) 站点最高。

从 DDTs 岸段间的分布格局来看,1980—1985 年粤东、珠江口和粤西 3 个岸段贝类体内 DDTs 的含量比为 0.085:1:0.005,而 1989—1993 年 3 个岸段的含量比为 0.75:1:0.63,2003—2007 年 3 个岸段的含量比为 2.00:1:1.18,2008—2012 年 3 个岸段的含量比 0.79:1:1.12 (图 4)。但 1989 年之后,各年间 3 个区域的 DDTs 平均值在统计学上没有显著差异 ( $P > 0.05$ )。

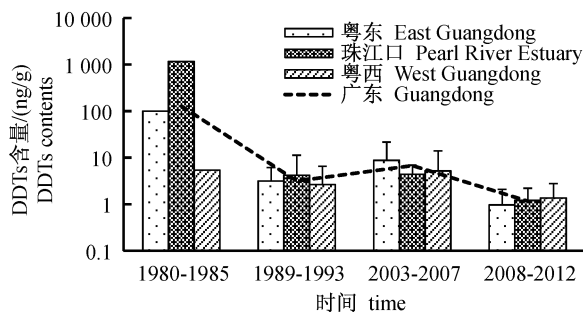


图 4 广东沿岸海域牡蛎体内 DDTs 含量的空间变化特点

Fig. 4 The spatial trends of DDTs in oysters along Guangdong coast

在 20 世纪 80 年代初期,广东沿岸 3 个岸段的牡蛎体 DDTs 含量的差距很大,珠江口岸段 DDTs 含量分别比粤东、粤西岸段高一个数量级和两个数

量级,这主要与各岸段 DDTs 的历史使用量有关。据报道,广东在 20 世纪 80 年代初期 DDTs 和 HCHs 的年使用量最高的是珠江口岸段,其次是粤东岸段,最低是粤西岸段<sup>[3]</sup>,与同时段牡蛎体的 DDTs 含量分布一致。在 1989—1993 年间,DDTs 含量仍是珠江口岸段的略高,而在 2003—2007 年间则是珠江口岸段略低于粤东和粤西岸段,至 2008—2012 年间珠江口岸段略高于粤东岸段而略低于粤西岸段。这种空间分布格局上的变化,主要原因 DDTs 禁用后,其含量随着时间总体呈大幅度下降趋势,高浓度背景区域的 DDTs 相对而言下降的速度更快,且没有高强度的持续性污染源输入,使得 3 个岸段之间的含量差距也逐渐缩小。

### 2.4 DDTs 的组分特征及来源分析

工业 DDTs 是一种混合物,其主要包括约 75% 的  $p, p'$ -DDT; 15% 的  $o, p'$ -DDT; 5%  $p, p'$ -DDE 及其他少量化合物<sup>[18]</sup>。DDT (包括  $p, p'$ -DDT 和  $o, p'$ -DDT, 下同) 在厌氧条件下还原脱氯生成 DDD, 在氧化条件下则主要降解为 DDE; 一般认为,  $DDT / (DDD + DDE)$  的比值越高 ( $> 1$ ), 则环境中近期有新的 DDTs 污染物质输入的可能性越大<sup>[19]</sup>。本研究中,广东沿岸牡蛎体内 DDTs 的 4 种同分异构体的组分特征按时间变化的 3 个时段分别分析 (图 5), 发现在 1989—1993 年的牡蛎样品中,  $o, p'$ -DDT 和  $p, p'$ -DDE 占绝对优势,  $o, p'$ -DDT (31.0%) =  $p, p'$ -DDE (31.0%)  $> p, p'$ -DDD (23.4%)  $> p, p'$ -DDT (14.9%); 在 2003—2007 年,  $o, p'$ -DDT 占绝对优势,  $o, p'$ -DDT (40.0%)  $> p, p'$ -DDE (23.7%)  $> p, p'$ -DDT (20.5%)  $> p, p'$ -DDD (16.0%); 而在 2008—2012 年,  $p, p'$ -DDE 占绝对优势,  $p, p'$ -DDE (50.3%)  $> p, p'$ -DDD (18.1%)  $> p, p'$ -DDT (17.0%)  $> o, p'$ -DDT (14.6%)。各时段  $DDE / DDD > 1$ , 表明广东沿岸牡蛎体中 DDTs 主要进行有氧降解。1989—1993 年、2003—2007 年和 2008—2012 年时段内  $DDT / (DDD + DDE)$  的比值分别是 0.84、1.52、0.46, 同时, 粤西、珠江口和粤东岸段在 3 个时段的  $DDT / (DDD + DDE)$  比值的变化趋势与广东全海区的变化趋势一致, 这表明在 1989—1993 年, 特别是 2003—2007 年很可能有新的 DDTs 输入源, 而在 2008—2012 年期间主要来源于历史使用残留。

有关研究认为,三氯杀螨醇可能是我国环境

中 DDTs 的主要新源<sup>[15,17]</sup>。与工业 DDTs 组分构成不同,三氯杀螨醇中 *o,p'*-DDT 占优势,其 *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT 值 (>1) 远比在工业 DDTs 中的高,因此这一比值可作为判别三氯杀螨醇污染源的指标,本研究中 *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT 的比值在 1989—1993 年、2003—2007 年和 2008—2012 年 3 个时段分别是 2.06、1.93 和 0.86,表明 1989—1993 年和 2003—2007 年新的 DDTs 输入源很可能与三氯杀螨醇的使用有关。1989—1993 年有新 DDTs 污染源输入的推断并不与在该时段 DDTs 含量下降的事实矛盾,因为工业 DDTs 未禁用前的使用量巨大,1989 年左右其历史残留量仍较高,同时三氯杀螨醇类新污染源的贡献相对较小,没有改变 DDTs 下降的大趋势,因此该时段可能来源于历史使用残留和三氯杀螨醇等新来源两个方面的贡献。随着时间推移,DDTs 历史输入的残留量进一步减少,三氯杀螨醇、含 DDTs 船舶防污漆的使用及土地开发等人类活动等造成的 DDTs 再释放的因素逐渐突出,到 2003—2007 年间,DDTs 阶段性微反弹迹象已经很明显。而 2008—2012 年,随着我国对《斯德哥尔摩公约》履约行动的开展,广东沿岸海域基本没有新的 DDTs 污染源输入,残留水平较低且趋于平稳。

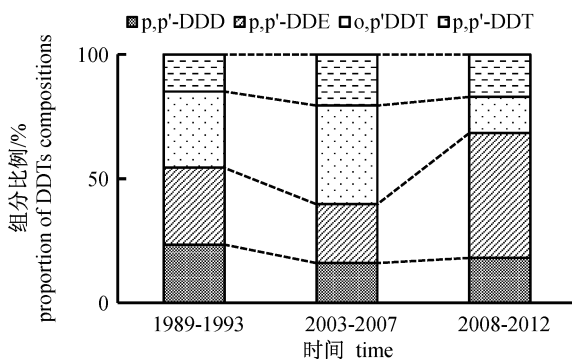


图5 广东沿岸牡蛎体内 DDTs 组分比例  
Fig. 5 Proportion of DDTs compositions in oysters along Guangdong coast

### 2.5 食用安全与生物质量评价

我国《无公害食品 水产品中有毒有害物质限量》(NY 5073 - 2001) 对 DDTs 残留量的要求是不超过 1 000 ng/g (湿重,下同),而我国《食品中农药最大残留限量标准》(GB 2763 - 2005) 规定了水产品中 DDTs 的允许的最大残留量为 500 ng/g,欧盟制订的水产品中的 DDTs 最大残留量

为 1 000 ng/g<sup>[6]</sup>,同时欧盟还规定脂肪含量小于 5% 的食品中 DDTs 不超过 50 ng/g (本研究所有牡蛎样品脂肪含量 < 5%)<sup>[20]</sup>。采用这些标准对广东沿岸牡蛎体 DDTs 残留状况进行评价,结果表明 1989—2012 年全部牡蛎样品 DDTs 残留量均远低于我国相关残留限量标准,除极个别样品外,但也符合欧盟相关标准。若按照美国环保局 (EPA) 基于人体健康风险和水产品消费量 (以 124 g/d 计) 建议的含量值 (14.4 ng/g,湿重)<sup>[21]</sup>,则广东沿岸牡蛎 DDTs 样品超过该值的样品为样品总数的 4.6%,且这些样品仅出现在 1989 年和 2003—2005 年间。实际上,根据唐洪磊等<sup>[22]</sup> 膳食结构的调查结果,广东沿岸居民虾蟹贝类平均消费量为 66.6 g/d,小于 EPA 参照的水产品消费量 (124 g/d),因此,目前广东沿岸居民在正常食用水平下因食用监测海域的牡蛎而受到 DDTs 危害的可能性不大,牡蛎食用安全。

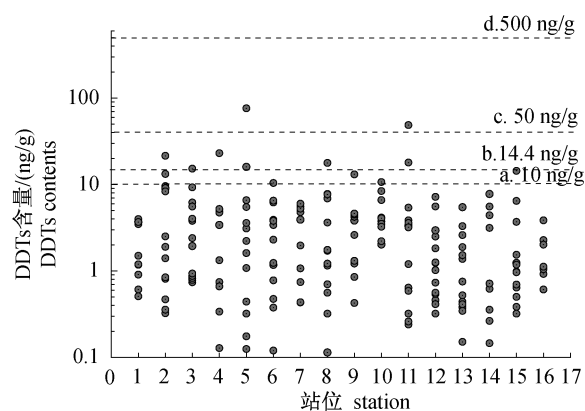


图6 1989—2012 年广东沿岸牡蛎体 DDTs 含量分布  
●代表某年牡蛎体 DDTs 含量,a~d.4 条虚线分别代表中国《食品中农药最大残留限量标准》、欧盟限量标准、美国 EPA 建议值和中国《海洋生物质量》一类标准。

Fig. 6 Distribution of DDTs contents in oysters from 1989 to 2012 along Guangdong coast

● represents DDTs contents in oysters in a given year, the four dotted line (a - d) represent maximum residue limits for pesticides in food of China, EU residual limits, US EPA reference limits and the first grade of marine biological quality standard of China, respectively.

我国《海洋生物质量》(GB 18421 - 2001) 一类标准规定海域贝类中 DDTs 含量不得超过 10 ng/g,比我国《食品中农药最大残留限量标准》和欧盟标准均要严格的多,也严于美国环保局基于人体健康风险和水产品消费量计算的含量标准。若采用此标准进行评价,则广东沿岸牡蛎样品中

约有 6.7% 样品超标(污染指数  $P_i > 1.0$ )。其中,1989—1993 年时段内超标率为 7.9%,该时段内以 1989 年深圳湾(S8)和湛江港(S15)  $P_i$  值(分别为 1.78 和 1.44)较高;2003—2007 年时段内超标率为 13.0%,以 2005 年长沙湾(S5)、镇海湾(S11)和碣石湾(S4)  $P_i$  值(分别为 7.63、4.88 和 2.31)最高;2008—2012 年时段内超标率为 0,该时段各年份各站点  $P_i$  值均很低,最高值也只有 0.60,出现在 2010 年哑铃湾(S7)。由此可见,自 1980 年后期以来,广东沿岸海域大部分站点牡蛎体 DDTs 的生物质量状况良好,尤其是 2008—2012 年以来,广东沿岸海域全部样品均符合我国《海洋生物质量》一类标准。

本研究部分采样和分析工作由南海水产研究所渔业环境研究室的相关工作人员协助完成,特此谢忱!

#### 参考文献:

- [1] Wong M H, Leung A O, Chan J K, *et al.* A review on the usage of POP pesticides in China, with emphasis on DDT loadings in human milk [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(6): 740 - 752.
- [2] 贾晓平,林钦,张裕明. 广东沿海牡蛎体中 BHC 和 DDT 的变化趋势[J]. *中国水产科学*, 1996, 3(2): 75 - 83.
- [3] 广东省海岸带与海涂资源综合调查大队. 广东省海岸带与海涂资源综合调查报告[M]. 北京:海洋出版社, 1987: 300 - 303.
- [4] Nakata H, Kawazoe M, Arizono K, *et al.* Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl residues in food stuffs and human tissues from China; Status of contamination historical trend and human dietary exposure [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, 43(4): 473 - 480.
- [5] 王益鸣,王晓华,胡颖琰,等. 浙江沿海海产品中有机氯农药的残留水平[J]. *东海海洋*, 2005, 23(1): 54 - 64.
- [6] 叶玫,阮金山,钟硕良,等. 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[J]. *水产学报*, 2010, 34(8): 1260 - 1269.
- [7] 甘居利,贾晓平,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): 628 - 652.
- [8] 贾晓平,林钦,李纯厚,等. 南海渔业生态环境与生物资源的污染效应研究[M]. 北京:海洋出版社, 2004: 3 - 67.
- [9] 华小梅,单正军. 我国农药的生产、使用状况及其污染环境因子分析[J]. *环境科学进展*, 1996, 4(2): 33 - 45.
- [10] Luo X J, Mai B X, Yang Q S, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48(11 - 12): 1102 - 1115.
- [11] Mai B X, Fu J M, Sheng G Y, *et al.* Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 117(3): 457 - 474.
- [12] Liu W X, Hu J, Chen J L, *et al.* Distribution of persistent toxic substances in benthic bivalves from the inshore areas of the Yellow Sea [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(1): 57 - 66.
- [13] 刑青云,尹方,黄宏,等. 长江口和东海近岸表层沉积物中有机氯农药赋存特征[J]. *海洋环境科学*, 2011, 30(1): 52 - 56.
- [14] 周明莹,乔向英,崔毅,等. 青岛沿海养殖区贝类体内有机氯农药残留量分布和评价[J]. *海洋环境科学*. 2008, 27(1): 7 - 9.
- [15] 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.
- [16] 安太成,陈嘉鑫,傅家谟,等. 珠三角地区 POPs 农药的污染现状及控制对策[J]. *生态环境*, 2005, 14(6): 981 - 986.
- [17] Jin Y, Hong S H, Li D, *et al.* Distribution of persistent organic pollutants in bivalves from the northeast coast of China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 57(6 - 12): 775 - 781.
- [18] Heberer T, Dünbier U. DDT Metabolite Bis (Chlorophenyl) acetic acid: The Neglected Environmental Contaminant [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(14): 2346 - 2351.
- [19] Liu Z, Zhang H M, Tao M H, *et al.* Organochlorine pesticides in consumer fish and mollusks of Liaoning Province, China; distribution and human exposure implications [J]. *Archives of Environment Contamination and Toxicology*, 2010, 59(3): 444 - 453.
- [20] Binelli A, Provini A. POPs in edible clams from

- different Italian and European markets and possible human health risk [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46(7):879–886.
- [21] Kong K Y, Cheung K C, Wong C K, *et al.* The residual dynamic of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in fishponds of the Pearl River delta, South China [J]. *Water Research*, 2005, 39(9):1831–1843
- [22] 唐洪磊, 郭英, 孟祥周, 等. 广东省沿海城市居民膳食结构及食物污染状况的调研 - 对持久性卤代烃和重金属的人体暴露水平评价 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(2):329–336.

## Spatial-temporal distribution characteristics of DDTs in oysters (*Crassostrea rivularis*) along Guangdong coast, China

WANG Qingyun<sup>1,2</sup>, GAN Juli<sup>1</sup>, CHEN Haigang<sup>1,2</sup>, MA Shengwei<sup>1</sup>,  
ZHANG Zhe<sup>1</sup>, CAI Wengui<sup>1</sup>, JIA Xiaoping<sup>1\*</sup>

(1. *South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Key Laboratory of Fishery Ecology and Environment, Guangdong Province, Key Laboratory of South China Sea Fishery Resources Exploitation Utilization, Ministry of Agriculture, Scientific Observing and Experimental Station of South China Sea Fishery Resources DDTs Environments, Ministry of Agriculture, Guangzhou 510300, China;*  
2. *College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China*)

**Abstract:** In each spring during 1989—1993 and 2003—2012, oyster samples (*Crassostrea rivularis* Gould) were collected from 16 sites along Guangdong coast, China. The contents of DDTs (including o, p'-DDT, p, p'-DDT, p, p'-DDD, p, p'-DDE) were detected by gas chromatography with electron capture detector. Based upon the detected data of DDTs in oysters along Guangdong coast and the data taken from the pollution investigations of Guangdong coastal zone, China during 1980—1985, the residues levels, spatial and temporal trends and compositions of DDTs in oysters were analyzed and discussed. Also, food safety and biological quality of DDTs in oysters were assessed. The results indicated that DDTs was detected in 95.9% of the samples, and in the detectable samples, DDTs contents ranged from 0.11 to 76.3 ng/g with an average of 3.87 ng/g on wet weight basis. DDTs contents decreased obviously during the early period after DDTs was banned from 1980s to early 1990s, but presented a gentle increase owing to possible inputs of new DDTs in 2003—2007, and with the national implementation measures for the Stockholm Convention, DDTs contents maintained steady finally between in 2008—2012. In early 1980s, DDTs contents in Pearl River Estuary were much higher than East Guangdong coast and West Guangdong coast, but the difference of DDTs contents from these three coasts narrowed gradually with time and became not significant statistically since 1989 ( $P > 0.05$ ). The composition analysis of DDTs in the oyster samples showed that DDTs residues were sourced mainly from the historical usage, but the higher ratios of DDT/(DDD + DDE) and o, p'-DDT/p, p'-DDT ( $> 1$ ) indicated that there was probably new input of DDTs which might come from dicofol in periods of 1989—1993 and 2003—2007. The DDTs residues levels of all oyster samples were below the national residual limit standards, during the period of 1980s—1990s and 2003—2007, there was only 4.6% of oyster samples exceeded US EPA reference limits (14.4 ng/g), and 6.7% of samples exceeded the requirement of the first grade of the National Marine Biological Quality Standard of China (10 ng/g). The biological quality of DDTs in oysters was good and the food safety has been acceptable in recent years.

**Key words:** *Crassostrea rivularis*; DDTs; spatial-temporal characteristics; Guangdong coast

**Corresponding author:** JIA Xiaoping, E-mail: jxp60@tom.com