

## 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

甘居利, 贾晓平, 林钦, 蔡文贵

(农业部渔业生态环境重点开放实验室, 广东省渔业生态环境重点实验室, 中国水产科学研究院南海水产研究所, 广东广州, 510300)

**摘要:** 于 2003~2005 年的每年春季, 在广东沿岸 10 个海湾, 每个海湾采集近江牡蛎 (*Crassostrea rivularis*) 成体 30 只, 测定其中六六六 (BHCs) 和滴滴涕 (DDTs) 的含量。结果显示, 2003~2005 年近江牡蛎体中 DDTs 平均含量是 68.7 ng/g (干重), 为 1991~1993 年的 5.54 倍。样品中 DDTs 年平均含量在 2003~2005 年快速增加, 但在 1991~1993 年前是缓慢减少。2003~2005 年 DDE/DDTs 含量比为 12.8%~39.1%, 比 12 年前的 45%~55% 明显更低。2003~2005 年牡蛎样品中 BHCs 平均含量是 3.27 ng/g (干重), 仅相当于 1991~1993 年的 16%。样品中 BHCs 年平均含量在 2003~2005 年持续降低, 降速比 1991~1993 年缓慢。2003~2005 年  $\gamma$ -BHC/BHCs 平均含量比为 19.6%, 低于 12 年前的 26%。样品中 BHCs、DDTs 区域平均含量由高到低依次为粤东沿岸、珠江口、粤西沿岸 / 粤东沿岸、粤西沿岸、珠江口, 与 12 年前的区域分布格局相同。本研究采集的牡蛎样品中, BHCs、DDTs 含量范围分别是未检出~ $1.21 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $0.11\sim76.3 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (湿重), 均低于中国和欧美的最低残留限量 (湿重)。[ 中国水产科学, 2008, 15(4): 652~658]

**关键词:** 牡蛎; 六六六; 滴滴涕; 地理分布; 变化趋势

**中图分类号:** X8      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1005-8737-(2008)04-652-07

六六六 (BHCs) 和滴滴涕 (DDTs) 是人工合成的有机氯杀虫剂, 在环境中残留时间过长, 它们亲脂性强、容易经食物链 (网) 富集在动物组织内, 对生态环境、动物和人体的危害都很大, 因而成为食品和环境安全领域关注的热点。BHC 和 DDT 在 20 世纪 70~80 年代相继被多国禁用, 是国际贻贝观察、亚太贻贝观察和中国贻贝观察的重要内容<sup>[1~4]</sup>, 1998 年被列入首批《中国禁止或严格限制的有毒化学品名录》, 也是多年来国内外水产品质量安全的必检项目<sup>[5]</sup>。

“贻贝观察” (The Mussel Watch) 属于生物监测技术, 以海洋双壳贝类作为指示生物, 宏观监测近岸海域污染物时空变化, 于 20 世纪 60 年代提出, 70~80 年代得以发展, 之后渐成体系, 目前全球性的或区域性的观察计划已经实施<sup>[1~4]</sup>。中国水产科学研究院南海水产研究所在 20 世纪 90 年代, 以贻贝、牡蛎作为指示生物, 建立了“南海贻贝观察”体系<sup>[1]</sup>, 近年逐步推广, 以期形成“中国贻贝观察”体系。笔者于 2003~2005 年采集广东沿岸海域的近江牡

蛎 (*Crassostrea rivularis*), 测定了其软组织内持留性有机污染物的残留量, 并分析了 BHCs、DDTs 残留量的地理分布及其变化趋势, 同时与相关资料进行对比分析, 以期为中国沿海渔业环境的安全评价提供基础依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

污染指示生物的选择及其采集方法按照国际贻贝观察的相关规定<sup>[1]</sup> 进行。采样地点见图 1, 分别归入 3 个区域, 即 S1~S4 站位于粤东、S5 和 S6 在珠江口、S7~S10 在粤西。每年春季在每站采集近江牡蛎, 选择个体肥满度相近的样本 30 只, 壳长在 85~93 mm 之间, 在同站各年份的平均壳长无统计学差异。现场剥离软组织, 冰冻保存送至实验室, 将每站次的 30 只样本混合打成匀浆, 于 -20 °C 保存。

#### 1.2 方法

取 5 g (准确至 0.001 g, 湿重) 试样, 经解冻、均质、超声萃取、浓硫酸净化、佛罗里硅土 / 氧化铝柱层析, 收集滤液旋转蒸发至干, 最后定容至

收稿日期: 2007-12-21; 修订日期: 2008-04-23.

基金项目: 社会公益研究专项资金项目 (2005DIB3J021); 广东省科技计划项目 (2003B21501); 中国水产科学研究院基金项目 (2003-5-4).

作者简介: 甘居利 (1958-), 男, 硕士, 研究员, 主要从事渔业环境及水产品质量监控与研究. Tel: 020-89108307; E-mail: ganjuli@163.com

1.00 mL, 待气相色谱分析<sup>[6~7]</sup>。气相色谱条件: 美国 Agilent 公司 HP 6890 N 型气相色谱仪、DB-1701 型石英毛细管柱(长度 30 m、内径 0.32 mm、涂膜厚 0.25 μm)、<sup>63</sup>Ni 微电子捕获检测器, 高纯氮气柱头压 70 kPa, 进样量 1.0 μL, 进样口、检测器温度分别为 220 °C、250 °C。柱箱升温程序: 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, BHCs 包括  $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、 $\gamma$ -BHC 和  $\delta$ -BHC, DDTs 包括 *o*, *p*-DDT、*p*, *p'*-DDT、*p*, *p'*-DDD 和 *p*, *p'*-DDE。

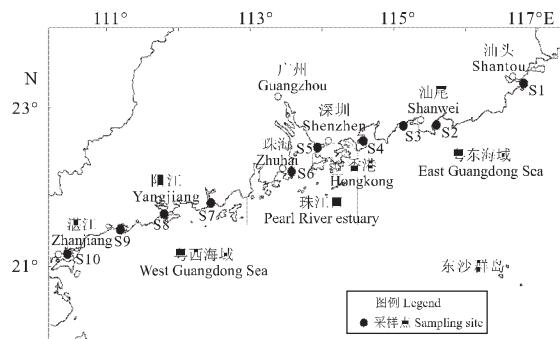


图 1 广东沿岸海域采样点

S1- 广澳湾; S2- 甲子港; S3- 长沙湾; S4- 大鹏湾; S5- 深圳湾; S6- 珠海; S7- 镇海湾; S8- 马尾湾; S9- 博贺港; S10- 湛江港。

Fig.1 Sampling sites along coast of Guangdong  
S1-Guangao Bay; S2-Jiazi fish port; S3-Changsha bay; S4-Dapeng Bay; S5-Shenzhen Bay; S6-Zhuhai Bay; S7-Zhenhai Bay; S8-Mawei Bay; S9-Bohe Bay; S10-Zhanjiang Harbour.

用 HP 化学工作站软件采集和处理气相色谱数据, 根据相对保留时间定性、外标峰面积法定量。取峰高信噪比  $\geq 3$ , 则 BHCs、DDTs 的仪器检测限为  $5 \times 10^{-13}$  g、 $2 \times 10^{-12}$  g, 方法检测限为  $0.01 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.04 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (湿重)。当试样中  $\gamma$ -BHC、*o*, *p*-DDT 的添加量分别为  $1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 方法回收率为 73.6%~96.8%。空白试样的色谱图上无干扰峰, 表明分析过程未引入污染。结果取平行双样测定的均值, 相对偏差为 0.61%~6.8%。为便于同评价标准、参考文献或历史资料一致, 含量单位酌情用“ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (湿重)”或“ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重)”表示。

## 2 结果与分析

### 2.1 污染物的残留状况

2003~2005 年, 广东沿海 10 个采样站的 30 份近江牡蛎样本中, BHCs、DDTs 含量范围分别是未检出~ $1.21 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.11$ ~ $76.3 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (湿重, 下同), 均符合中国无公害水产品质量要求, 即分别不超过  $2000 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[8]</sup>, 并远低于欧美国家的残留限量<sup>[9]</sup>。中国《海洋生物质量》一类标准适用于海洋渔业水域, 其中规定 BHCs、DDTs 分别不超过  $20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[10]</sup>。与之比较, 30 站次的 BHCs 残留量全部远低于该类标准值, DDTs 残留量有 7 站次超标, 2005 年在粤东的长沙湾(S3)、粤西的镇海湾(S7) 和粤东的广澳湾(S1), DDTs 分别超标 5.6 倍、3.9 倍、1.1 倍(表 1)。

表 1 2003~2005 年广东沿海牡蛎体中六六六、滴滴涕含量

Tab. 1 Contents of BHCs and DDTs in oyster along Guangdong coastal line from 2003 to 2005

采样点 Sampling site	编号 Sampling code	BHCs			DDTs			$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (WW)
		2003	2004	2005	2003	2004	2005	
广澳湾 Guangao Bay	S1	1.21	0.59	0.76	9.06	13.3	21.5	
甲子渔港 Jiazi fish port	S2	0.24	0.36	0.92	1.94	6.19	15.3	
长沙湾 Changsha Bay	S3	0.80	0.24	0.36	16.0	5.49	76.3	
大鹏湾 Dapeng Bay	S4	0.91	0.34	0.41	3.92	4.79	7.77	
深圳湾 Shenzhen Bay	S5	< 0.01	0.06	0.65	0.11	1.71	6.90	
珠海 Zhuhai	S6	0.51	0.35	0.49	3.82	4.30	4.49	
镇海湾 Zhenhai Bay	S7	0.50	0.39	0.55	3.34	18.0	48.8	
马尾湾 Mawei Bay	S8	0.40	0.14	0.47	2.95	1.02	0.54	
博贺渔港 Boho fish port	S9	0.52	0.15	0.13	5.47	1.40	1.52	
湛江港 Zhanjiang harbor	S10	0.29	0.33	0.04	1.24	0.64	0.38	
部分国家最高残留限量 <sup>[9]</sup> Maximum residual limit in some countries		2000 (中国, 瑞典 / China, Sweden), 300 (法国 / France), 500 (德国 / German)	1000 (中国 / China), 200 (法国 / France), 2000~5000 (瑞典、美国、加拿大、德国、丹麦、卢森堡 / Sweden, USA, Canada, Denmark, Luxembourg)					
中国《海洋生物质量》一类标准 <sup>[10]</sup> Grade A in Marine Biological Quality of China		20			10			

## 2.2 污染物的年际变化

表1的统计结果表明,2003年、2004年、2005年广东沿海近江牡蛎样品中,BHCs年平均含量分别为 $0.60\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.30\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.48\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重),总体水平以及3个区域单个水平皆呈先略降后略升的趋势;DDTs年平均含量分别为 $4.8\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $5.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $18.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重),总体水平以及3个区域单个水平皆呈上升趋势,粤东和粤西沿岸比珠江口的上升趋势更明显。各测站BHCs、DDTs含量的年际变化与总体的趋势不尽相同,分下降、上升、V型变化等几种。

## 2.3 污染物的空间分布

2003~2005年的广东沿海牡蛎样品中,粤东沿

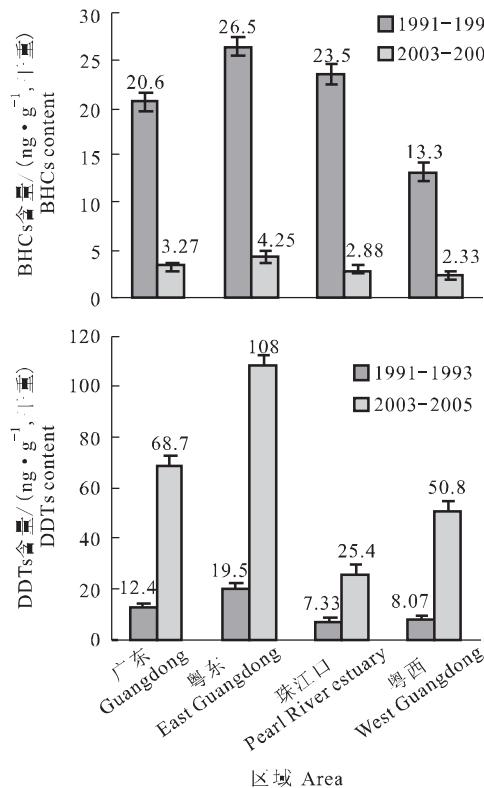


图2 广东沿岸牡蛎体内六六六、滴滴涕含量区域分布对比  
Fig.2 Area comparison of BHCs and DDTs in oyster along Guangdong coastal line

## 3 讨论

### 3.1 海域间的比较

与部分沿海海域双壳贝类研究结果相比较(表2),2003~2005年中国广东省近江牡蛎样品中,BHCs平均含量( $0.46\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,湿重)比泰国、菲律宾和中

岸、珠江口的BHCs区域平均含量分别是粤西沿岸的1.8倍、1.2倍,粤东沿岸、粤西沿岸的DDTs区域平均含量分别是珠江口的4倍、2倍(图2);BHCs的站平均含量由高到低依次为:广澳湾、大鹏湾、甲子港、镇海湾、长沙湾、珠海、深圳湾、马尾湾、博贺港、湛江港,广澳湾的最高值 $0.85\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重)与湛江港的最低值相差3.9倍;DDTs的站平均含量由高到低依次为:长沙湾、镇海湾、广澳湾、甲子港、大鹏湾、珠海、深圳湾、博贺港、马尾湾、湛江港,长沙湾和镇海湾的明显较高,分别为湛江港最低值( $0.75\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重)的43倍和31倍(图3)。

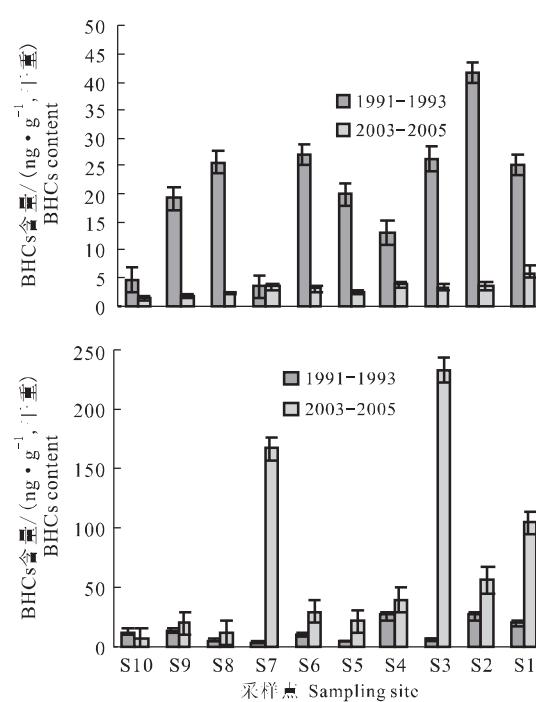


图3 广东沿岸牡蛎体内六六六、滴滴涕含量站间差异  
Fig.3 Site comparison of BHCs and DDTs in oyster along Guangdong coastal line

国福建省的略高,比韩国的略低,比埃及、印度和中国浙江省的低很多;DDTs平均含量( $9.61\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,湿重)比中国福建省的略低,比泰国、菲律宾、印度和韩国的略高,比埃及、中国浙江省的低很多。这表明,广东省近江牡蛎样品中,BHCs含量处于所比较海域的较低水平,DDTs处于中等水平。

表 2 双壳贝类六六六、滴滴涕残留量比较

Tab. 2 Comparison on residues of BHCs and DDTs in bivalve

沿岸海域 Coastal sea area	种类 Species	采样年份 Sampling year	测站数 Sites	BHCs	DDTs	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (WW) 参考文献 Reference
中国广东 Guangdong China	近江牡蛎 <i>Crassostrea rivularis</i>	2003~2005	10	未检出 - 1.21 (0.46)	0.11~76.3 (9.61)	本文
中国福建 Fujian China	双壳贝类 Bivalve	2002	7	< 0.2	1.9~20.7 (13.3)	[11]
中国浙江 Zhejiang China	双壳贝类 Bivalve	1998~2003	13	1.2~14.3 (5.1)	3.3~82.1 (52.9)	[12]
泰国 Thailand	双壳贝类 Bivalve	1994~1995	21	未检出 - 0.33 (0.19)	1.3~38 (2.4)	[13]
印度 India	双壳贝类 Bivalve	1994~1995	19	1.5~12 (5.4)	0.93~40 (6.2)	[13]
菲律宾 Philippines	双壳贝类 Bivalve	1994~1997	13	未检出 - 0.19 (0.13)	0.19~4.2 (1.6)	[13]
韩国 Korea	双壳贝类 Bivalve	1999	68	0.17~65.7 (0.98)	0.32~18.8 (3.13)	[14]
埃及 Egyptian Red Sea coast	双壳贝类 Bivalve	2000	11	16.2~183 (54.9)	125~772 (412)	[15]

注: 括号内外数值分别为平均值、含量范围。

Note: Range and average is listed outside and inside the bracket.

### 3.2 空间分布格局的变化

在广东沿海同区域采集的牡蛎样品中, 2003~2005 年 BHCs 区域平均含量由高到低依次为粤东沿岸、珠江口、粤西沿岸, 含量比为 1.8:1.2:1, 与 1991~1993 年的区域分布格局相同<sup>[1]</sup>, 但相对于 1991~1993 年的含量比 2.0:1.8:1<sup>[1]</sup>来说, 珠江口同粤东的差距扩大、同粤西的差距缩小。2003~2005 年 DDTs 区域平均含量由高到低依次为粤东沿岸、粤西沿岸、珠江口, 含量比约为 4:2:1, 与 1991~1993 年的区域分布<sup>[1]</sup>相同, 但 1991~1993 年的含量比为 2.7:1.1:1<sup>[1]</sup>, 说明目前粤西沿海同粤东的差距缩小、与珠江口的差距扩大(图 2)。

1991~1993 年牡蛎体内 BHCs 的站平均含量由高到低依次为: 甲子港、珠海、长沙湾、马尾湾、广澳湾、深圳湾、博贺港、大鹏湾、湛江港、镇海湾<sup>[1]</sup>。2003~2005 年湛江港 BHCs 含量保持位置较后, 在深圳湾保持中偏后位置, 在珠海和马尾湾均后退了 4 位, 广澳湾前移 4 位变为第一, 大鹏湾前移 7 位变为第二, 镇海湾从第十变为第四(图 3)。

牡蛎体内 DDTs 站平均含量在 1991~1993 年由高到低依次为: 大鹏湾、甲子港、广澳湾、博贺港、湛江港、珠海、长沙湾、马尾湾、深圳湾、镇海湾<sup>[1]</sup>, 在 2003~2005 年, 粤东的长沙湾前移 6 位变为第一, 粤西的镇海湾前移 8 位变为第二, 粤东的广澳湾保持第三, 大鹏湾退后 4 位变为第五, 珠海保持第六, 粤西的博贺港退后 4 位变为第八, 粤西的湛江港退后 5 位变为第十。值得注意的是, 站间的 DDTs 含量差异比 1991~1993 年扩大, 部分站的 DDTs 含量在 2003~2005 年比 1991~1993 年有大幅度的上升,

镇海湾 (S7)、长沙湾 (S3)、广澳湾 (S1) 的 DDTs 含量分别上升约 52 倍、42 倍、5 倍(图 3)。

### 3.3 变化趋势比较

在 2003~2005 年的牡蛎样品中, 广东沿海牡蛎体 DDTs 平均含量  $68.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重, 下同) 为 1991~1993 年的 5.54 倍, BHCs 平均含量为  $3.27 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 下降至 12 年前的 16%。粤东沿海 DDTs 平均含量  $108 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是 12 年前的 5.54 倍; BHCs 平均含量  $4.25 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 为 12 年的 16%。在珠江口, DDTs 平均含量  $25.4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是 12 年前的 3.46 倍; BHCs 平均含量  $2.88 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 为 12 年前的 12%。粤西沿海 DDTs 平均含量  $50.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 为 12 年前的 6.3 倍; BHCs 平均含量  $2.33 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 约为 12 年前的 18%(图 4)。

无论整个广东沿岸还是其中各区域的牡蛎样品中, BHCs 年平均含量在 2003~2005 年明显低于 1991~1993 年, 年际变化趋势从过去的明显下降变为小幅波动。DDTs 年平均含量在 2003~2005 年明显高于 1991~1993 年, 年际变化趋势从过去的小幅下降变为明显上升, 粤东沿岸的上升比珠江口和粤西沿岸的更明显(图 4)。与此结果相似的是, 1998 年、2001 年和 2003 年的浙江省沿海贝类样品中, BHCs 年均含量分别为  $5.4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2.37 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $5.2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重), DDTs 年均含量分别为  $23.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $60.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $69.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重)<sup>[12]</sup>。

$\gamma$ -BHC 是相对不稳定的 BHC 同分异构体, DDT 的降解产物 DDE 和 DDD 性质更稳定, 根据环境介质中 DDE/DDTs 含量比值是否降低, 或  $\gamma$ -BHC/BHCs 比值的升高, 可推测研究地区是否存

在新的 BHC、DDT 输入<sup>[2-4]</sup>。2003~2005 年广东近江牡蛎体中  $\gamma$ -BHC/BHCs 比值平均为 19.6%，较其在 12 年前的平均比值 26%<sup>[8]</sup> 进一步降低。2003~2005 年广东近江牡蛎样品中 DDE/DDTs 比

值在 12.8%~39.1% 之间，比 12 年前的 45%~55%<sup>[8]</sup> 明显更低。据此推测，广东沿岸海域近年没有新的 BHC 输入，但有新的 DDT 输入。

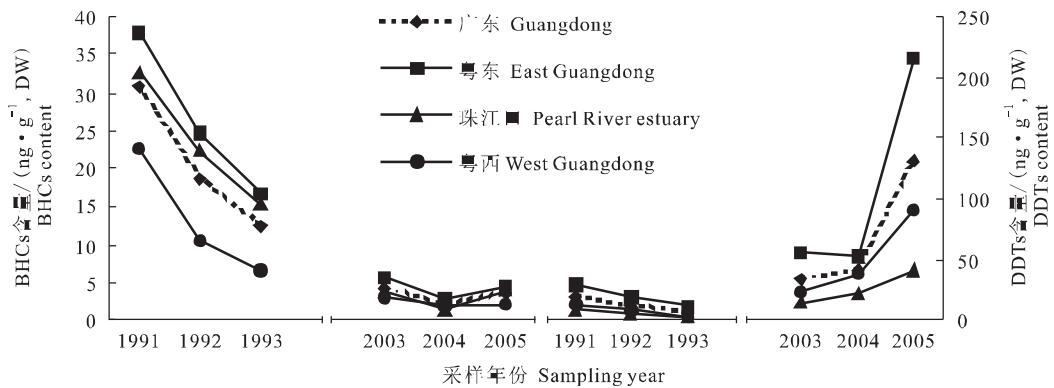


图 4 BHCs 和 DDTs 含量变化趋势对比

Fig.4 Trend comparison of BHCs and DDTs contents

### 3.4 污染物的来源及时空变化原因

中国政府于 1983 年和 1984 年明令禁止生产、使用 DDT 和 BHC<sup>[1]</sup>，但 2003~2005 年广东沿海牡蛎样品中仍有 BHCs 残留，DDTs 含量并未承接 1991~1993 年的降势，而是明显反弹，空间分布格局和时间变化趋势与 12 年前也不同。造成这种现象的原因较复杂，可能主要有以下 3 方面：

第一，使用含 DDT 的三氯杀螨醇和防污漆，间接导致 DDT 污染海洋环境。中国政府明文禁止将 DDT 用作农药已有 20 多年，但实际上仍在生产和使用 DDT，年产量超过 6 000 t，其中约 23% 出口用于疟疾防治，73% 用于生产三氯杀螨醇，约 4% 用于生产船舶防污剂<sup>[16]</sup>。中国沿海地区船舶工业和航运业发达，近年仍在使用含 DDT 的防污漆建造和养护船体，以驱避海洋贝类附着于船外壳。因其具有高效的防污性能和低廉的价格，在中国沿岸海域的中小型渔船年消耗含 DDT 的防污漆约 5 000 t<sup>[16]</sup>。三氯杀螨醇于 20 世纪 50 年代问世，之后逐渐成为 DDT 等禁用有机氯杀虫剂的重要替代品，目前在许多国家（包括中国）被广泛用于杀灭果树、棉花、花卉的螨虫。三氯杀螨醇以 DDT 作原料中间体，产品中含有 DDT。2002~2004 年的调查发现，市场销售或种植区使用的 7 种三氯杀螨醇产品中，平均含  $o, p$ -DDT 11.4%、 $o, p$ -DDE 4.4%、 $p, p'$ -DDT 1.7%<sup>[17]</sup>。种植区植被和土壤中残留的三氯

杀螨醇及其 DDTs 杂质，通过地表径流进入水环境。据估计，1988~2002 年，中国因使用三氯杀螨醇而进入环境的 DDTs 为 8 770 t<sup>[17]</sup>。在其他国家也曾发现三氯杀螨醇中  $o, p$ -DDT 含量较高<sup>[18]</sup>，国内外多种环境介质内 DDT 含量升高，被认为与三氯杀螨醇的使用有关<sup>[19-21]</sup>。

第二，环境中残留的 BHC、DDT 重新释放，造成持续污染。据报道，发达国家即使在禁用 BHC、DDT 30 年后，一些环境介质中 DDTs 含量仍然较高，BHCs 仍有残留<sup>[22]</sup>。何况中国曾生产和使用了大量的 BHCs 和 DDTs，广东省是主要使用区域之一，因而环境介质中 BHCs 和 DDTs 背景值较高。DDE 和 DDD 在环境中难以进一步降解或代谢，可能在沿岸局部区域的开发过程中重新释放，因而广东沿岸牡蛎体中 DDT 含量难以持续下降。

第三，经济发展的差异和不定期的点源污染，导致 DDTs 含量的空间差异和年际变化较大。珠江三角洲近 20 年工业化、城市化进程相对较快，农药施用量迅速减少，逐渐远离种植业的影响。而在粤西、粤东沿海的部分地区，果树、花卉的种植比过去增加，大量渔船往来或停泊于海湾，渔民自行拆卸旧船，使用含 DDT 的防污漆建造和保养渔船。因此，近年广东沿海牡蛎样品中 DDTs 含量在粤东、粤西局部较高，在珠江口相对较低，甚至在同一站位的年际变化也较大。

#### 4 小结

根据本研究测定结果, 2003~2005 年广东沿海的近江牡蛎样品中, BHCs、DDTs 含量分别是未检出~ $1.21 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (湿重) 和  $0.11\sim76.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (湿重), 分别处于国内外部分沿岸海域双壳贝类的较低水平、中等水平, 均符合中国无公害水产品质量要求, 并远低于欧美国家残留限量, 但 23% 站次的样品中 DDTs 含量超过中国《海洋生物质量》中适用于海洋渔业水域的一类标准值。

近年, 广东沿海的近江牡蛎样品中, BHCs 年平均含量明显低于 1991~1993 年, 年际变化趋势从过去的明显下降变为小幅波动; DDTs 年平均含量明显高于 12 年前, 年际变化趋势从过去的小幅下降变为明显上升, 粤东沿岸的上升比珠江口和粤西沿岸的更明显。BHCs、DDTs 区域平均含量由高到低依次为粤东沿岸、珠江口、粤西沿岸 / 粤东沿岸、粤西沿岸、珠江口, 保持了 12 年前的区域分布格局。DDE/DDTs 含量比为 12.8%~39.1%, 比 12 年前的 45%~55% 明显更低, 据此推测广东沿岸海域近年有新的 DDT 输入。

广东沿海的近江牡蛎样品中, BHCs、DDTs 含量的时空分布特点和 DDTs 含量的反弹, 与环境中残留污染物的重新释放、使用含 DDT 的三氯杀螨醇和防污漆、经济发展的差异和不定期的点源污染有一定联系。BHCs、DDTs 含量未来的时空变化趋势有必要继续观测, 污染物的来源和控制有待进一步研究和分析。

致谢: 本研究所李纯厚、杨美兰、黄洪辉、王增煥、吕晓瑜等同志参加了本研究中的部分工作, 特致谢忱!

#### 参考文献:

- [1] 贾晓平, 林钦, 李纯厚, 等. 南海渔业生态环境与生物资源污染效应研究 [M]. 北京: 海洋出版社, 2004: 4~20, 26~32.
- [2] Villeneuve J P, Carvalho S W, Fowler S W, et al. Levels and trends of PCBs, chlorinated pesticides and petroleum hydrocarbons in mussels from the NW Mediterranean coast: comparison of concentrations in 1973/1974 and 1988/1989[J]. The Science of the Total Environment, 1999, 237/238: 57~65.
- [3] Monirith I, Ueno D, Takahashi S, et al. Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries[J]. Mar Pollut Bull, 2003, 46: 281~300.
- [4] Andrew S, Cornish W C, Valerie C M, et al. Trace metals and organochlorines in the bamboo shark *chiloscyllium plagiosum* from the southern waters of Hong Kong, China[J]. Sci Total Environ, 2007, 376: 335~345.
- [5] 林洪. 水产品安全性 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 48~50.
- [6] 徐恒振, 马永安, 周传光, 等. 海岸带环境难降解有机污染物的分析 [J]. 海洋学报, 2000, 22(增刊): 384~391.
- [7] 甘居利, 贾晓平, 李纯厚, 等. 南海北部三种金线鱼属鱼类 BHC、DDT 残留研究 [J]. 海洋学报, 2007, 29(5): 95~101.
- [8] GB18406.4-2001, 农产品质量安全无公害水产品安全要求 [S].
- [9] 王初升, 许章程, 郑金树, 等. 研究海洋环境质量生物标准的意义及其内容 [J]. 海洋环境科学, 1999, 18(3): 22~27.
- [10] GB18421-2001, 海洋生物质量 [S].
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Tanabe S, Prudente M S, Kan-atireklap S, et al. Mussel Watch: Marine Pollution monitoring of butyltins and organochlorine in coastal waters of Thailand[J]. Philippines and India Ocean Coastal Management, 2000, 43: 819~839.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] [http://blog.sina.com.cn/s/reader\\_490dfe9901000bed.html](http://blog.sina.com.cn/s/reader_490dfe9901000bed.html)
- [17] Qiu X H, Zhu T, Yao B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China[J]. Environment Sci Technol, 2005, 39(12): 4385~4390.
- [18] Gillespie M J, Lythgo C M, Plumb A D, et al. A survey comparing the chemical composition of dicofol formulations sold in the UK before and after the introduction of the EC ‘Prohibition Directive 79/117/EEC’ [J]. Pesticide Science, 1994, 42: 305~314.
- [19] Tao B G, Li X C, He W X, et al. Spatial and temporal variations and possible sources of dichlorodiphenyltrichloroeth

- ane (DDT) and its metabolites in rivers in Tianjin, China [J]. Chemosphere, 2007, 68(1): 10–16.
- [20] Lerche D, Plassche E, Schwegler A, et al. Selecting chemical substances for the UN-ECE POP protocol [J]. Chemosphere, 2002, 47: 617–630.
- [21] Yang X L, Wang S S, Bian Y R, et al. Dicofol application resulted in high DDTs residue in cotton fields from northern Jiangsu province, China [J]. J Hazardous Mater, 2008, 150: 92–98.
- [22] Binelli A, Provini A. DDT is still a problem in developed countries: the heavy pollution of Lake Maggiore [J]. Chemosphere, 2003, 52: 717–723.

## Concentrations of BHCs and DDTs in oyster tissues from Guangdong coasts: Comparison between 1991–1993 and 2003–2005

GAN Ju-li, JIA Xiao-ping, LIN Qin, CAI Wen-gui

(Key Laboratory of Fishery Ecology Environment, Ministry of Agriculture, Key Laboratory of Fishery Ecology Environment, Guangdong Province, South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China)

**Abstract:** In every spring during 2003–2005, Jinjiang oysters (*Crassostrea rivularis*) were collected from ten bays along coasts of Guangdong province, China. Thirty adult individuals were fetched at each site every time. All soft tissues of the thirty individuals were stripped with stainless knife, wrapped in an aluminum foil, then transported with ice to our laboratory. The tissue samples were pretreated through thaw, homogenization, ultrasonic extraction with organic solvents, purification with oil of vitriol, dehydration with sodium sulfate, column chromatograph with florsil and alumina, vaporizing inspissation and so on. Contents of dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDTs) and hexachlorobenzene (BHCs) in the tissue samples were determined by gas chromatography. The test system composes of HP 6890 N gas chromatograph-meter, a HP 7683 B auto-injector, a DB-1701 capillary column (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm), and a <sup>63</sup>Ni micro electric capture detector. The results indicated that the mean content of DDTs in tissue samples was 68.7 ng/g in dry weight during 2003–2005, corresponded 5.54 times to that during 1991–1993. The annual average of DDTs content increased quickly from 2003 to 2005, but decreased slowly from 1991 to 1993. The DDE/DDTs ratios ranged between 12.8 % and 39 % from 2003 to 2005, and were less than those between 45 % and 55 % twelve years ago. The mean content of BHCs was 3.27 ng/g dw during 2003–2005, only equaled 16 % of 20.6 ng/g in dry weight during 1991–1993. The annual average of BHCs content sequentially decreased from 2003 to 2005 with slower velocity than that from 1991 to 1993. The mean ratio of γ-BHC/BHCs was 19.6 % from 2003 to 2005, and reduced compared with that of 26 % twelve years ago. The mean contents of BHCs and DDTs in oyster tissues from various sampling areas generally kept the following orders: GEC (Guangdong east coast) > PRE (Pearl River Estuary) > GWC (Guangdong West Coast), GEC > GWC > PRE, respectively. In our present study, the contents of BHCs and DDTs in oyster tissue samples ranged from undetected to 1.21 μg·kg<sup>-1</sup>, and from 0.11 to 76.3 μg·kg<sup>-1</sup> in wet weight, and were below the Maximum Residual Limit in wet weight compared with the standards of China and Occident. [Journal of Fishery Sciences of China, 2008, 15(4): 652–658]

**Key words:** Guangdong coast; oyster; BHCs; DDTs; geographical distribution; temporal tendency