

DOI: 10.3724/SP.J.1118.2012.00482

福建省海水贝类养殖区表层沉积物及贝类滴滴涕的残留与风险评价

叶玫, 阮金山, 钟硕良, 董黎明, 罗冬莲, 李秀珠

福建省水产研究所, 福建 厦门 361012

摘要: 为了评估福建省海水贝类养殖区滴滴涕(DDTs)的残留水平和风险, 于2005年8月和2006年8月, 采集养殖区20个站位的表层沉积物样品20个、养殖贝类样品46个, 用气相色谱法测定其中DDTs的残留量, 并对其残留水平、分布趋势和组成特征进行分析, 以期对该地区污染状况、生态风险及贝类食用安全进行探讨与评价。结果表明, 福建省贝类养殖区表层沉积物DDTs含量范围为1.93~56.6 $\mu\text{g/kg}$ (干重), 平均值15.8 $\mu\text{g/kg}$; 40%的样品DDTs的污染指数在0.697~2.83之间, 不同程度受到DDTs的污染, 提示存在一定的潜在生态风险。养殖贝类DDTs含量范围为2.04~107 $\mu\text{g/kg}$ (湿重), 平均21.7 $\mu\text{g/kg}$; 贝体DDT残留量符合中国无公害水产品质量安全标准, 低于欧盟、美国、日本的食物安全限量; 以每人50 g/d的摄食量估算, 沿海居民食用养殖贝类的DDTs暴露量远低于WHO暂定的TDI值、美国EPA推荐的RfD值, 由此引起的健康风险小。与国内邻近海域相比较, 福建省贝类养殖区表层沉积物和养殖贝类体中DDTs残留量处于中等水平, 与亚太等国外海域相比较, 处于较高水平; 从DDTs的组成特征推测, 调查区部分海域有新的DDTs污染源输入。

关键词: 滴滴涕; 表层沉积物; 海水养殖贝类; 风险评价; 福建沿岸

中图分类号: S96

文献标志码: A

文章编号: 1005-8737-(2012)03-0482-09

有机氯农药进入海洋, 给海洋环境及海洋生物造成长期的污染和危害。滴滴涕(DDTs)是使用最早、曾应用最广的有机氯杀虫剂之一, 疏水性比六六六(BHCs)强, 生物富集系数比BHCs高2~3个数量级, 在环境中降解的速度较BHCs慢, 因此对海洋生物和人体的危害更加令人关注^[1]。2000年以来, 对浙江、广东等沿海地区的调查表明, 有机氯农药污染以DDTs为主, DDTs在环境和生物体中的残留量较BHCs高1~2个数量级^[2-7], 在某些海域的残留未能延续20世纪90年代的降势, 出现明显反弹, 表明有新污染源输入的迹象^[7-10]。福建是海水贝类的养殖和消费大省, 2006年福建沿海海水贝类养殖面积为84 222.96 hm^2 , 占全省海水养殖总面积的55.3%, 产量2 394 276 t, 占全省海水养殖总产量的76.8%。贝类具有非选择性滤食习性, 对环境中的污染物基本没有规避能

力, 养殖区分布在近岸浅海滩涂, 其质量安全受环境因素的影响程度尤其大, 贝类体中污染物含量的高低亦反映其所处环境相应污染物的背景水平^[2,11-12]。为了全面了解福建省贝类养殖区环境及养殖贝类产品中DDTs的残留水平, 及可能的危害风险, 本研究根据2005–2006年福建省近岸海域环境污染状况与趋势性监测资料, 研究了贝类养殖区表层沉积物及贝类体中DDTs残留水平、分布特征和污染现状, 并对养殖贝类食用安全 and 人体健康风险进行初步的评价。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

在福建沿海由北向南选择5个贝类养殖海区, 设置20个采样站位(图1), 即宁德贝类养殖区设置5个站位(B1–B5), 福州贝类养殖区设置6个站

收稿日期: 2011-07-29; 修订日期: 2011-10-04.

基金项目: 福建省海洋与渔业局福建省近岸海域环境污染状况与趋势性监测项目(闽海渔 2005-217, 闽海渔 2006-76).

作者简介: 叶玫(1962–), 女, 副研究员, 主要从事水产品质量安全和渔业环境监测研究. E-mail: yemei808@sohu.com

位(B6-B11), 莆田贝类养殖区设置2个站位(B12-B13), 泉州贝类养殖区设置2个站位(B14-B15), 漳州贝类养殖区设置5个站位(B16-B20)。2006年, 5个研究区域的海水养殖贝类产量占全省的97%。于2005年8月和2006年8月分别采集养殖区内大宗养殖贝类品种各1次, 每个站位采集1~2个样品, 共计样品46个, 品种分别为僧帽牡蛎(*Saccostrea cucullata*)、缢蛏(*Sinonovacula constricta*)、菲律宾蛤仔(*Ruditapes philippin*)、泥蚶(*Tegillarca granosa*); 2006年8月同时采集各站位表层沉积物样品1次, 共计样品20个。样品的采集和制备方法参照《海洋监测规范 样品的采集与贮运》^[13], 贝类样品量2~5 kg, 放入冷藏箱内当日送回实验室, 剥开鲜活贝, 收集全部体液和软

组织, 匀浆后-15℃冷冻保存待分析; 表层沉积物约300 g, 经自然风干后研磨成粉末, 过80目筛, 装在玻璃瓶中置于干燥器中保存待分析。

1.2 分析方法

以气相色谱法测定样品中DDTs残留量。取贝类试样5 g(准确至0.01 g, 湿重), 正己烷萃取, 浓硫酸净化; 沉积物试样5 g(准确至0.01 g, 干重), 正己烷-丙酮混合溶剂提取, 佛罗里土柱净化。净化液经减压旋转蒸发至干, 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6890N气相色谱仪、HP-5毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.30 μm)、⁶³Ni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

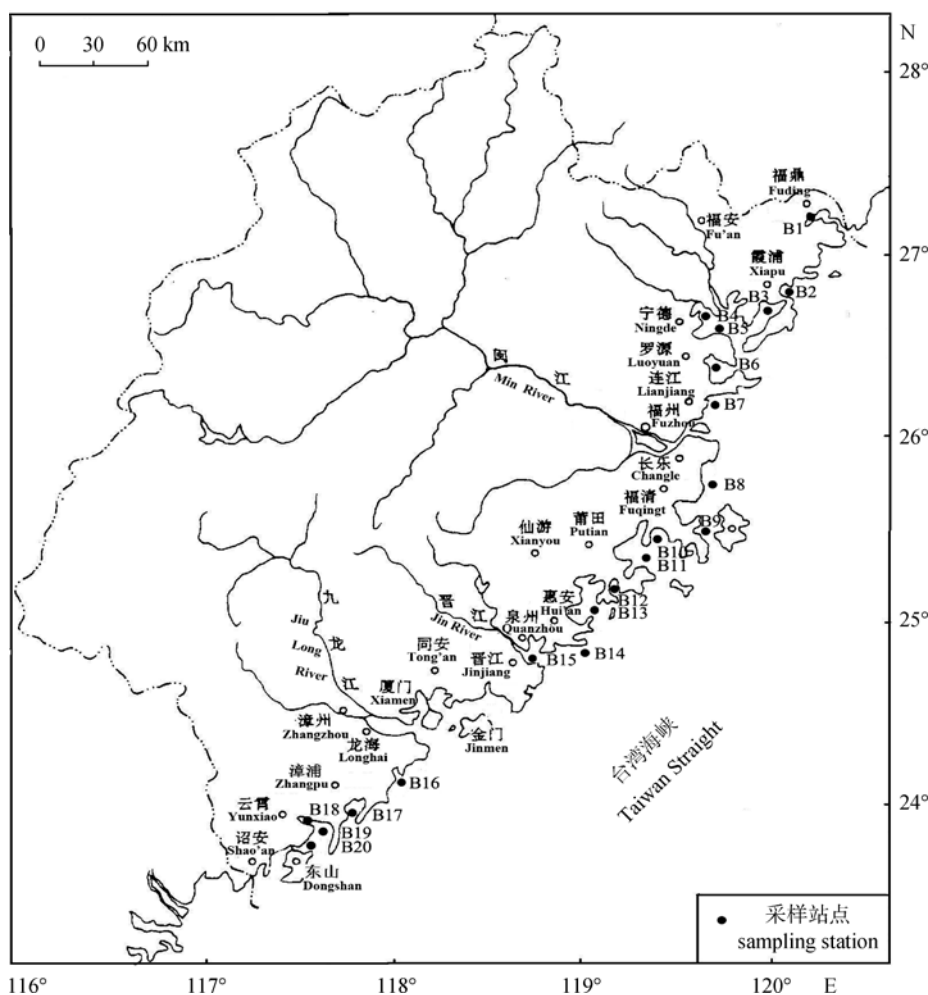


图1 采样站位

Fig. 1 Map showing the sampling sites

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。DDTs 包括 *p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT, 标准溶液 DDT 单体浓度为 100 µg/mL(由国家标准物质研究中心提供), 贝类、沉积物样品中 DDTs 的检测限分别为 0.025 µg/kg(湿重)、0.03 µg/kg(干重)。每批样品测定时, 作标准曲线、试剂空白和加标回收实验, DDTs 单体添加量为 20 µg/kg 时, 回收率 73%~117%。

2 结果与分析

2.1 养殖区表层沉积物和贝类体中 DDTs 残留量

5 个贝类养殖区 20 个站位表层沉积物 DDTs 含量范围 1.93~56.6 µg/kg(干重, 下同), 平均值 15.8 µg/kg。各采样点表层沉积物的 DDTs 含量呈非均一性, 变异系数 106%, 高值点位于福州贝类养殖区的 B6 站位(罗源湾迹头海区)、漳州贝类养殖区的 B20 站位(东山湾钱岗海区), 表层沉积物 DDTs 含量为 56.6、55.4 µg/kg; 次高值点位于漳州贝类养殖区的 B19、B17 站位(东山湾沙西头村海区、佛昙湾霞美镇白石海区)、泉州贝类养殖区的 B14 站位(大港湾港乾海区), 表层沉积物 DDTs 含量为 32.9、31.2、28.9 µg/kg, 其他站位表层沉积物的 DDTs 含量介于 1.93~19.6 µg/kg 之间(表 1)。

5 个贝类养殖区 4 种养殖贝类 DDTs 含量范围为 2.04~107 µg/kg(湿重, 下同), 平均值 21.7 µg/kg, 其中缢蛏的残留量最高, 僧帽牡蛎其次, 泥蚶再次, 菲律宾蛤仔最低, 种间 DDTs 的分布趋势与浙江沿岸的监测结果^[9,11]相似。经方差检验, 缢蛏和牡蛎 DDTs 残留量均值相近(30.7 µg/kg, 26.6 µg/kg), 与泥蚶和菲律宾蛤仔(7.79 µg/kg, 6.33 µg/kg)存在极显著差异($P<0.01$)。不同贝类对 DDTs 的积累差异与其生理特性、生长周期、环境因素、养殖方式和脂肪含量等相关。软体双壳类为非选择性滤食习性, 生长位置固定, 对污染物的吸收和积累与其滤水率呈正相关^[14], 福建闽南 4 种养殖贝类滤水率由大到小依次为僧帽牡蛎、缢蛏、翡翠贻贝、菲律宾蛤仔, 僧帽牡蛎的滤水

率是菲律宾蛤仔的 1.4 倍^[15], 本研究的监测数据显示, 僧帽牡蛎 DDT 的残留量均值为菲律宾蛤仔的 4.2 倍。一般情况下, 福建沿海养殖的僧帽牡蛎、菲律宾蛤仔 1 年内就可收获, 缢蛏、泥蚶养殖周期为 1~2 年, DDTs 具持久性和生物累积性等特点, 贝类对 DDTs 的富集程度与生长时间呈正相关; 所检的 4 种双壳贝类中, 缢蛏、泥蚶和菲律宾蛤仔为潮间带底栖养殖贝类, 僧帽牡蛎为浅海筏式养殖贝类, 潮间带受陆源污染影响程度较浅海区域大; 泥蚶和菲律宾蛤仔体内 DDTs 含量显著低于缢蛏和僧帽牡蛎, 这说明生物体内 DDTs 含量高低不仅取决于环境的污染程度、滤水率的高低和养殖周期的长短, 生物本身的生物特性也是决定其 DDTs 富集能力的一个主要因素。尽管所测贝体的 DDTs 含量因不同采样地点、不同生物种类而异, 但养殖贝类中 DDTs 含量一般都高于相应养殖区表层沉积物 DDTs 含量, 特别是缢蛏和牡蛎, 为沉积物的几倍至百倍不等(若贝类以 90% 的含水率折算), 显示贝类对有机氯有明显的富集作用(表 1)。

2.2 不同养殖区 DDTs 残留量的分布

各养殖区表层沉积物 DDTs 平均含量分布如图 2 所示, 漳州贝类养殖区表层沉积物的 DDTs 含量均值 31.4 µg/kg, 明显高于其他 4 个贝类养殖区, 是 5 个贝类养殖区总平均值的 2.1 倍; 次高值为泉州贝类养殖区, DDTs 含量均值 19.8 µg/kg, 是 5 个贝类养殖区总平均值的 1.3 倍; 福州、宁德、莆田 3 个养殖区的表层沉积物 DDTs 含量均值低于总平均值, 其中莆田养殖区为最低, DDTs 含量均值为 5.69 µg/kg, 是 5 个贝类养殖区总平均值的 0.37 倍。福建省 5 个贝类养殖区表层沉积物 DDTs 平均含量的地理分布总体呈闽南养殖区较高, 闽中、闽东养殖区较低的格局。漳州地区是福建省农业生产的主产区, 有机氯农药曾作为主要杀虫剂在该地区使用, 耕地、果园土壤中残留的 DDTs 随地表径流、农田灌溉、雨水冲刷进入浅海滩涂; 泉州地区人口密集, 近年来工业发展迅速, 境内的洛阳江和晋江携大量的工农业废水和城市生活污水在泉州湾汇集, 导致这两个海域贝类养殖区

表 1 福建沿海贝类养殖区表层沉积物和养殖贝类中 DDTs 残留量
Tab.1 DDTs residues in surface sediment and culture shellfish from shellfish culture areas along Fujian coast

		$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ }^{\text{a}}$					
种类 species	样品数 n	项目 item	pp' -DDE	pp' -DDD	op' -DDT	pp' -DDT	DDTs ^b
僧帽牡蛎 <i>Saccostrea cucullata</i>	20	范围 range	0.825 ~ 10.5	1.18 ~ 23.6	0.525 ~ 14.0	1.51 ~ 60.0	4.26 ~ 107
		均值 mean	3.22	6.23	3.06	14.0	26.6
缢蛏 <i>Sinonovacula constricta</i>	12	范围 range	0.744 ~ 9.86	0.922 ~ 23.8	0.768 ~ 6.20	1.44 ~ 47.4	3.49 ~ 86.8
		均值 mean	4.79	9.72	1.91	14.3	30.7
菲律宾蛤仔 <i>Ruditapes philippin</i>	8	范围 range	0.560 ~ 3.56	1.08 ~ 5.18	ND ^c ~ 1.30	1.28 ~ 4.70	3.02 ~ 11.1
		均值 mean	1.35	2.19	0.677	2.11	6.33
泥蚶 <i>Tegillarca granosa</i>	6	范围 range	0.380 ~ 3.48	0.449 ~ 8.12	ND ~ 0.942	0.836 ~ 5.04	2.04 ~ 15.8
		均值 mean	1.57	3.34	0.499	2.38	7.79
均值 mean	46	范围 range	0.380 ~ 10.5	0.449 ~ 23.8	ND ~ 14.0	0.836 ~ 60.0	2.04 ~ 107
		均值 mean	3.09	6.05	2.02	10.5	21.7
沉积物 sediment	20	范围 range	0.209 ~ 6.16	0.735 ~ 41.1	ND ~ 6.10	0.855 ~ 30.4	1.93 ~ 56.6
		均值 mean	1.78	7.92	1.05	5.99	15.8

注: ^a 贝类样品中 DDTs 残留量以湿重计, 沉积物样品中 DDTs 残留量以干重计; ^b DDTs 为 pp' -DDE、 pp' -DDD、 op' -DDT、 pp' -DDT 4 种单体的总和; ^c ND 为未检出, 计算均值时, 未检出者按其检测限一半计算。
Note: ^a DDTs residue of shellfish samples was valued in wet weigh and that of sediment samples was valued in dry weight. ^b DDTs= pp' -DDE+ pp' -DDD+ op' -DDT+ pp' -DDT. ^c ND donates undetected. When calculating the average value, 50% of detection limit were assigned for those undetected samples.

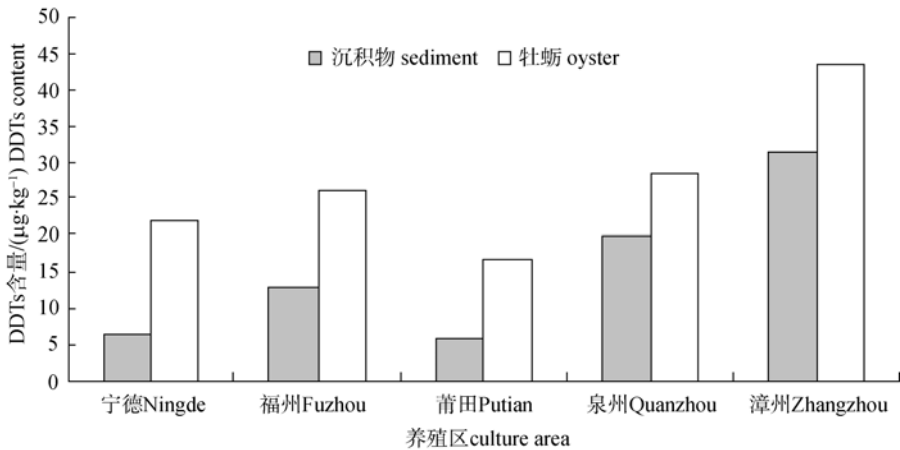


图 2 福建沿海不同养殖区表层沉积物和养殖牡蛎中 DDTs 残留量

Fig.2 DDTs residues in surface sediment and culture oyster from different shellfish culture areas along Fujian coast

表层沉积物受污染较重。

选取本调查中样品数较多的牡蛎, 对福建沿海各养殖区养殖贝类 DDTs 含量地理分布特征进行分析。5 个贝类养殖区牡蛎 DDTs 含量均值由大到小依次为漳州、泉州、福州、宁德、莆田, 漳州、泉州养殖区牡蛎 DDTs 含量均值高于 5 个贝类养殖区牡蛎 DDTs 总平均值, 分别是总平均值的 1.6 倍和 1.1 倍; 福州、宁德、莆田养殖区牡蛎 DDTs 含量均值低于总平均值, 分别是总平均值

的 0.98、0.82 和 0.63 倍。各养殖区牡蛎 DDTs 含量的地理分布特征与表层沉积物 DDTs 含量的分布特征相同, 两者之间呈显著正相关($r=0.98$, $P<0.01$)。而潮间带滩涂养殖贝类缢蛏、泥蚶和菲律宾蛤仔 DDTs 含量与其养殖区表层沉积物 DDTs 含量之间的相关性不显著($P>0.05$), 这可能是潮间带滩涂养殖贝类与陆地邻接, 受局部陆源污染物排放影响较大, 并与潮汐、潮流等水动力学条件以及水温、盐度等的因素变化较大有关(图 2)。

2.3 DDTs 残留的组成特征

DDT在有氧条件下生物降解为DDE, 厌氧条件下则为DDD, 分析环境介质中DDT同分异构体的组成特征, 有助于了解DDT的降解程度和降解模式, 以及推测是否有新的DDT污染源输入, 因为环境介质中高的DDT/(DDE+DDD)比值(>1)标志较多新的DDT存在的可能性^[3,16-17]。图 3 表示福建沿海贝类养殖区表层沉积物和养殖贝类中DDTs同分异构体的构成比例。养殖区表层沉积物DDT降解产物DDD/DDE比值范围为 1.34 ~ 32.5, 均值为 3.53, DDT以厌氧降解为主要方式, 水底大量有机质分解形成沉积物厌氧还原环境; DDT/符(DDE+DDD)比值介于 0.255 ~ 1.81 之间, 均值 0.725, 40%的采样点表层沉积物DDT/(DDE+DDD) >1 , 部分采样点比值较高, 如福州贝类养殖区的B6 站位为 1.81, 宁德贝类养殖区的B4 站位为 1.29。养殖贝类DDT降解产物DDD/DDE比值范围为 0.918 ~ 3.50, 均值 2.02, DDT降解以厌氧生物降解方式占优势; DDT/(DDE+DDD)比值落在 0.270 ~ 3.32 范围内, 均值 1.49, 其中牡蛎和缢蛏DDT同分异构体中以 p,p' -DDT 为优势组分, DDT/(DDE+DDD)比均值分别为 1.91 和 1.20; 90%的牡蛎、50%的缢蛏、37.5%的菲律宾蛤仔、33.3%的泥蚶的DDT/(DDE+DDD) >1 ; 部分采样点养殖贝类DDT/(DDE+DDD)比值较高, 如: 宁德贝类养殖区的牡蛎(B4 站位)3.33、福州贝类养殖区的牡蛎(B6 站位)2.23。由上述的分析可推测, 福建省贝类养殖区部分海域近期仍有新的DDT污染源

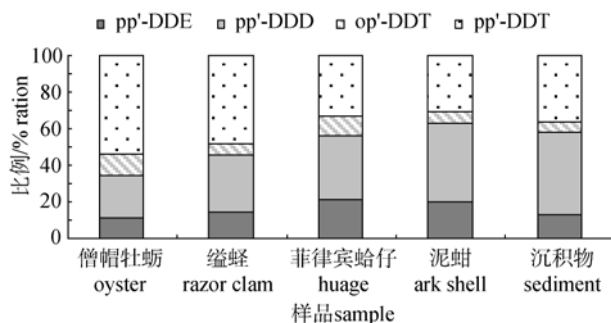


图 3 福建沿海贝类养殖区表层沉积物和养殖贝类中 DDTs 同分异构体的构成比例

Fig. 3 DDTs congeners' component ratios for surface sediment and culture shellfish from shellfish culture areas along Fujian coast

输入; 养殖贝类DDT/(DDE+DDD)均值显著高于其表层沉积物, 这种差异表明海洋贝类对新输入的DDT具有较高的富集能力, 新输入的DDT污染物可能首先进入水体被养殖贝类吸附富集, 再逐渐转移到沉积环境中继续发生降解, 这与浙江沿岸的监测结果^[9]相似。

2.4 海域间 DDTs 残留水平的比较

与国内临近海域同时期的监测资料比较, 福建省养殖贝体DDTs残留量低于长江口^[5]、浙江沿岸^[8]、黄渤海沿岸^[4], 高于广东沿海^[9]; 福建省贝类养殖区表层沉积物DDTs残留量低于渤海湾潮间带^[18], 略低于大亚湾^[3], 稍高于粤西海域^[6], 高于长江口和东海近岸^[7]。与亚太等国外海域的调查资料比较, 福建省养殖贝体DDTs残留量远低于污染严重的埃及红海岸^[19], 但明显高于韩国^[20]、泰国^[21]、菲律宾^[22]等比较海域; 福建省贝类养殖区表层沉积物DDTs残留量与墨西哥西南^[23]相近, 但较印度孟加拉湾^[24]、阿根廷^[25]、新加坡^[26]等比较海域高 1~2 个数量级。由此可见, 福建省养殖贝类及贝类养殖区表层沉积物DDTs残留量处于国内比较海域中等水平, 居亚太等国外比较海域较高水平(表 2)。

3 风险评价

3.1 表层沉积物的污染指数和生态风险评价

采用《海水增养殖区监测技术规程》^[27]规定的单因子污染指数评价方法, 参照《GB18668 海洋沉积物质量》^[28]第一类标准进行评价。评价模式为 $P_i = C_i / C_0$, 其中 P_i 为DDTs的污染指数, C_i 为样品中DDTs残留量的检测值, C_0 为《GB18668 海洋沉积物质量》第一类标准值($20 \mu\text{g}/\text{kg}$, 干重); 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。污染指数分析表明, 各站位表层沉积物中DDTs的污染指数为 0.097~2.830。60%站位 $P_i < 0.5$, 表明沉积物未受到DDTs污染; 15%站位 P_i 介于 0.697~0.980 之间, 表明受到DDTs轻度污染; 25%站位 $P_i > 1.0$, 如漳州养殖区的B20、B19、B17 站位, 泉州养殖区B14 站位, 福州养殖区的B6 站位, P_i 落在 1.56~2.83 范围内, 这

些区域沉积物已受DDTs污染, DDTs含量已超过《GB18668海洋沉积物质量》^[27]中的一类标准值。

关于海洋和河口沉积物有机污染物潜在的生态风险评价, 目前国内外学者较多地采用 Long等^[29-30]给出的ERL/ERM风险评价标准, 即当沉积物中污染物的含量低于风险效应区间低值 (effects range low, ERL), 对生物极少产生负面影响, 风险几率<25%; 当污染物含量介于ERL值和风险效应区间中值 (effects range median, ERM), 可能产生的负面生态效应的风险几率为 25%~75%; 当含量高于ERM值, 发生负面生态效应的风险几率>75%。按Long等^[29-30]的评价标准, 福建省贝类养殖区所有采样点 DDTs水平均超过ERL, 90%站位DDTs介于ERL和ERM之间, 表明该地区表层沉积物DDTs污染潜在的生态风险总体处于中等水平(表 3)。其中, *p,p'*-DDE产生负面生态风险几率较小, *p,p'*-DDD其次, *p,p'*-DDT的风

表 2 国内外部分海域贝类和表层沉积物 DDTs 残留量
Tab.2 DDTs residues of shellfish and surface sediment in other area of china and other countries

μg·kg ⁻¹					
海域 sea area	种类 species	调查年份 sampling year	样品数 <i>n</i>	DDTs含量(平均值) DDTs content(average)	参考文献 reference
长江口 Changjiang Estuary		2006–2007	10	4.06~281.73(57.52)	[5]
浙江沿岸 Zhejiang Coast	贝类 shellfish	1998–2003	14	3.3~126.7(47.9)	[8]
黄、渤海沿海 Yellow Sea and Bohai Sea Coast		2006	20	4.5~147.8(44.7)	[4]
广东沿海 Guangdong Coast	牡蛎 oyster	2003–2005	10	0.11~76.3(9.61)	[9]
埃及红海岸 Egyptian Red Sea Coast		2000	11	125~772(412)	[19]
韩国 Korea	贝类 shellfish	1999	68	0.32~18.8(3.13)	[20]
泰国 Thailand		1994–1995	21	1.3~38(2.4)	[21]
菲律宾 Philippines, Manila Bay	牡蛎 oyster	1998	15	2.6~15.1	[22]
福建沿海 Fujian Coast	养殖贝类 culture shellfish	2005–2006	46	2.04~107(21.7)	本研究 this study
渤海湾 Bohai Bay		2007	5	5.18~45.02(28.25)	[18]
大亚湾 Daya Bay		2003	14	8.7~34.3(19.0±6.95)	[3]
粤西海域 western coastal of Guangdong		2007	6	6.18~13.40(9.06)	[6]
东海近岸 coastal area of East China Sea		2006	10	0.69~5.94(3.13)	[7]
墨西哥西南岸 Southwest Mexico	表层沉积物 surface sediment	2006	40	ND~70.72	[23]
印度孟加拉湾 Bay of Bengal, India		1998	20	0.04~4.79	[24]
阿根廷沿岸 Argentina's Coast		2005–2009	49	0.88	[25]
新加坡沿岸 Singapore's coastal area		2004	6	0.05~0.290(0.088)	[26]
福建沿海 Fujian Coast		2005–2006	20	1.93 ~ 56.6(15.8)	本研究 in this study

表 3 福建沿海贝类养殖区表层沉积物 DDTs 生态风险评价
Tab.3 Ecological risk assessment of DDTs in surface sediments from shellfish culture areas along Fujian coast

化合物 compound	ERL	ERM	DDTs含量 DDTs content	比例 ratio		
				<ERL	ERL ~ ERM	>ERM
<i>p,p'</i> -DDT	1	7	0.855~30.4	10%	60%	30%
<i>p,p'</i> -DDD	2	20	0.735~41.1	30%	65%	5%
<i>p,p'</i> -DDE	2.2	27	0.209~6.16	70%	30%	0
DDTs	1.58	46.1	1.93~56.6	0	90%	10%

注: ERL 表示风险效应区间低值, ERM 表示风险效应区间中值。
Note: ERL represents effects range low. ERM represents effects range median.

险几率较大; B20 站位的 p,p' -DDD, B4、B6、B14、B17、B19、B20 站位的 p,p' -DDT, B6、B20 站位的 DDTs 残留量超过 ERM, DDTs 暴露对这部分区域海洋生物和底栖环境产生的负面生态风险的几率较大, 与上述的单因子污染指数评价法的结果基本一致。除宁德贝类养殖区的 B4 站位外, 单因子评价法也表明, 这部分监测区沉积物已受 DDTs 污染, 因此需进一步溯源调查和分析控制, 以减少污染源的输入。

3.2 养殖贝类的产品食用安全性和人体暴露健康风险评估

中国《GB 18406.4-2001 农产品安全质量 无公害水产品安全要求》^[31]标准中, DDTs 的限量值为 1 mg/kg, 中国的主要贸易国家和地区水产品等动物源食品中 DDTs 的限量值分别为: 澳大利亚和欧盟 1 mg/kg, 日本 3 mg/kg, CAC、韩国、美国、加拿大 5 mg/kg^[32]。2005–2006 年两次采集的福建省养殖贝类 46 个样品中 DDTs 含量范围为 2.04 ~ 107 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均值 21.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, DDTs 的残留量符合中国的无公害水产品质量安全标准要求, 并远低于日本、欧美等发达国家的水产品等动物源食品的最大残留限量。

水产膳食摄入是人体持久性有机污染物暴露的主要途径, 2000 年中国居民膳食中农药残留研究表明, 在各大类食物中, 从水产类食物摄入 DDTs 的比例最高, 占总摄入量的 33.5%^[33]; 香港特别行政区食物环境卫生署食物安全中心 2006 年发布的一份化学物危害风险评估报告显示, 香港中学生从海产品摄入的 DDTs 占总膳食摄入量的 39%^[34]。2000 年联合国粮农组织/世界卫生组织(FAO/WHO)农药残留联合专家会议(JMPR)暂定的 DDTs 每日耐受摄入量(tolerable daily intake, TDI)为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (体质量)^[35], 美国环保局(USEPA, 2000)推荐的 p,p' -DDT 参考剂量(reference dose, RfD)为日均 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (体质量)^[36], 用于评估人体 DDTs 暴露的风险。《中国居民营养与健康现状》^[37]统计表明, 2002 年中国城市居民水产品的平均摄入量为 44.9 g/(人·d), 考虑沿海居民水产品的消费量偏高, 本研究以 50 g/(人·d)估算贝类

产品的人均摄入量, 成年人的平均体质量以 60 kg 计。按此估算, 本研究中福建省养殖贝类 DDTs 残留范围为 2.04 ~ 107 $\mu\text{g}/\text{kg}$, p,p' -DDT 残留范围为 0.836 ~ 60.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 沿海居民摄入养殖贝类的 DDTs 日均暴露量为 1.70 ~ 89.2 ng/kg(体质量), 远低于 FAO/WHO 暂定的 TDI 值; p,p' -DDT 日均暴露量为 0.697 ~ 50.0 ng/kg(体质量), 亦远低于 EPA 推荐的 RfD 值, 因此, DDTs 通过养殖贝类膳食的暴露, 不会对该区域人体健康产生危害, 但与其他污染物形成的复合毒性对人体健康潜在的危害仍需进一步评估。

4 结论

海水贝类养殖区通常分布在近岸浅海潮间带, 是陆源污染物迁移转化的归宿地与蓄积库, 生态环境相对敏感而脆弱; 海湾区域往往还并存多种海洋产业, 承载造地、防洪、养殖、港口、航运等多种人类活动的功能, 面临较大的环境压力。而贝类营非选择性滤食习性, 生长位置固定, 对环境中的污染物没有回避能力, 有很强的富集能力, 养殖贝类质量安全受养殖环境污染物影响的风险尤其大。本研究的监测结果表明, 福建省贝类养殖区不同程度受到 DDTs 的污染, 局部有新的 DDTs 污染源输入的迹象; 部分调查站点表层沉积物 DDTs 含量超过中国《海洋沉积物质量》中的一类标准值, 存在一定的潜在生态风险。因此, 养殖区 DDTs 的生态环境风险仍需持续关注, 污染物的溯源和控制有待于进一步研究和监测。

参考文献:

- [1] 金相灿. 有机化合物污染化学—有毒有机物污染化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1989.
- [2] 陈伟琪, 张珞平, 王新红, 等. 厦门岛东部和闽江口沿岸经济贝类中持久性有机氯农药和多氯联苯的残留水平[J]. 台湾海峡, 2001, 20(3): 299–334.
- [3] 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.
- [4] 马绍赛, 周明莹, 赵俊. 黄渤海沿海贝类体中六六六(HCH)与滴滴涕(DDT)残留水平评价与分析[J]. 海洋水产

- 研究, 2008, 29(5): 70-74.
- [5] Ma J, Shen X, Yuan Q, et al. Concentrations and distribution of organochlorine pesticides in shellfish from Changjiang estuary[J]. *Chin J Oceanol Limnol*, 2008, 26(4): 388-393.
- [6] 施震, 张大文, 黄小平, 等. 有机氯农药在粤西海域沉积物和生物体中的累积研究[J]. *热带海洋学报*, 2010, 29(3): 114-119.
- [7] 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.
- [8] 王益鸣, 王晓华, 胡颖琰, 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.
- [9] 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.
- [10] 李磊, 王云龙, 袁骥, 等. 浙江沿岸海域经济贝类中有机氯农药和多氯联苯的残留分布与污染评价[J]. *海洋学研究*, 2010, 28(3): 52-59.
- [11] FAO, IOC, IAEA. Reference methods for marine pollution studies [M]// Guidelines for monitoring chemical contaminants in the sea using marine organisms. UNDP, 1993: 6.
- [12] 刘仁沿, 吴世培, 王斌. 长江口以北沿海主要经济贝类中有机氯农药和多氯联苯的分布及评价[J]. *海洋环境科学*, 1996, 15(2): 29-35.
- [13] 17378.2-2007, 海洋监测规范 样品的采集与贮运[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 1-13.
- [14] 钟硕良. 福建沿海养殖贝类体石油烃总量水平的分布特征[J]. *海洋通报*, 2005, 24(6): 33-39.
- [15] 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.
- [16] Aguilar A. Relationship of DDE/DDT in marine mammals to the chronology of DDT input into the ecosystem [J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1984, 41(6): 840-844.
- [17] 袁东星, 杨东宁, 陈猛, 等. 厦门西港及闽江口表层沉积物中多环芳烃和有机氯污染物的含量及分布[J]. *环境科学学报*, 2001, 21(1): 107-112.
- [18] 秦延文, 张雷, 郑丙辉, 等. 渤海湾潮间带表层和柱状沉积物中有机氯农药的沉积记录[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(10): 9-14.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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]. *Philippine Ocean Coast Manag*, 2000, 43: 819-839.
- [22] Carvalho F P, Villeneuve J P, Cattini C, et al. Organic contaminants in the marine environment of Manila Bay, Philippines[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2009, 57: 348-358.
- [23] Robledo-Marengo M L, Botello A V, Romero-Banuelos C A, et al. Presence of persistent organochlorine pesticides in estuaries of the subtropical Mexican Pacific[J]. *Intl J Environ Poll*, 2006, 26: 284-294.
- [24] Rajendran R B, Imagawa T, Tao H, et al. Distribution of PCBs, HCHs and DDTs, and their ecotoxicological implications in Bay of Bengal, India[J]. *Environ Int*, 2005, 31(4): 503-512.
- [25] Arias A H, Pereyra M T, Marcovecchio J E. Multi-year monitoring of estuarine sediments as ultimate sink for DDT, HCH, and other organochlorinated pesticides in Argentina[J]. *Environ Monit Assess*, 2011, 172: 17-32.
- [26] Wurl O, Obbard J P. Distribution of organochlorine compounds in the sea-surface microlayer, water column and sediment of Singapore's coastal environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 62: 1105-1115.
- [27] 王立俊, 梁玉波, 韩庚辰, 等. 海水增养殖区监测技术规范[S]. 北京: 国家海洋局, 2002: 3-6.
- [28] GB 18668-2002, 海洋沉积物质量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 1-3.
- [29] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects with range of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. *Environ Manag*, 1995, 19(1): 81-97.
- [30] Long E R, Field L J, Macdonald D D. Predicting toxicity marine sediments with numerical sediment quality guidelines[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1998, 17(4): 714-727.
- [31] GB 18406.4-2001, 农产品安全质量 无公害水产品安全要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001: 25-28.
- [32] 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[M]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [33] 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.

- [34] 香港特别行政区食物环境卫生署食品安全中心风险评估研究第二十四号报告书: 中学生从食物摄取滴滴涕情况[R/OL]. <http://www.cfs.gov.hk/sindex.html>
- [35] JMPR. Pesticide residues in food 2000: DDT[R/OL]. <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v00pr03.htm>
- [36] 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]. *Sci Total Environ*, 2003, 302: 109–126.
- [37] 中国居民营养与健康现状[R/OL]. http://news.xinhuanet.com/video/2004-10/12/content_2080855.htm

Residue and risk assessment of DDTs in surface sediment and cultured shellfish along the Fujian coast, China

YE Mei, RUAN Jinshan, ZHONG Shuoliang, DONG Liming, LUO Donglian, LI Xiuzhu

Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361012, China

Abstract: We measured the residual levels, distribution, and composition of dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDTs) in areas containing cultured shellfish along the Fujian coast, China. In addition, we evaluated the risk posed by exposure to DDTs in this region. We collected 20 samples of surface sediment and 46 samples of cultured shellfish from 20 sites in August 2005 and 2006. We measured the residual DDT in each sample using gas chromatography. The residue ranged from 1.93 to 56.6 $\mu\text{g/kg}$ (net weight, mean 15.8 $\mu\text{g/kg}$) in the surface sediment. Forty percent of samples' pollution indexes for the DDTs was between 0.697 and 2.83, which suggested there was a potential ecological risk for DDTs pollution on some extent. The DDT residues ranged from 2.04 $\mu\text{g/kg}$ to 107 $\mu\text{g/kg}$ (net weight, mean: 21.7 $\mu\text{g/kg}$) in the shellfish samples. These levels were below the Maximum Residual Limits published by the European Community, USA, and Japan, and met the sea food safety index set by the Chinese government. Assuming a person ingested a maximum of 50 g/(person·day) cultured shellfish, their intake of DDT would be well below the TDI regulated by WHO and RfD and suggested by US EPA, indicating that the health risk arising from exposure to DDTs is low. DDT residues in the surface sediment and shellfish were within the middle of the range reported in nearby domestic water sources, but were relatively high when compared with those reported in water within the Asia-Pacific region. The relative composition of DDT isomers suggested that there has been input into this area in recent years.

Key words: DDTs; surface sediment; sea-culture shellfish; risk assessment; Fujian coast