

doi: 10.3969/j.issn.2095-0780.2012.04.009

东莞及其邻近海域经济鱼类体内滴滴涕残留 特征及风险评价

张琳玲, 黄健生, 邹潍力, 梁建锋
(东莞市海洋与渔业环境监测站, 广东 东莞 523888)

摘要: 采用 Agilent 7890N 型气相色谱仪、毛细管色谱柱 (HP-5 30 m × 320 μm × 0.25 μm) 和 ECD 检测器测定了东莞及其邻近海域 6 种经济鱼类体内的滴滴涕 (DDTs) 残留量。结果显示, 鱼类体内残留的 $w(\text{DDTs})$ 为 1.527 ~ 24.842 μg·kg⁻¹, 最高的为凤鲚 (*Coilia mystus*), 其后为尖尾鳊 (*Uroconger lepturus*) 和龙头鱼 (*Harpadon nehereus*); 鱼类体内 DDTs 的 4 种同分异构体中, $w(\text{P, P}'\text{-DDE})$ 最高, 其后为 $w(\text{P, P}'\text{-DDD})$ 、 $w(\text{P, P}'\text{-DDT})$ 和 $w(\text{O, P}'\text{-DDT})$, 其所占总量百分比的平均值分别为 44.55%、29.19%、22.01% 和 4.25%; 东莞及其邻近海域内应无新的 DDTs 污染源输入, 鱼体内的 DDTs 可能来自过去的污染, 对人体健康不构成威胁。

关键词: 滴滴涕; 经济鱼类; 残留特征; 风险评价

中图分类号: X 835

文献标志码: A

文章编号: 2095-0780-(2012)04-0057-05

Residues and risk assessment of dichlorodiphenyl trichloroethanes in commercial fishes from Dongguan and its adjacent waters

ZHANG Linling, HUANG Jiansheng, ZOU Weili, LIANG Jianfeng
(Dongguan Marine and Fishery Environment Monitoring Station, Dongguan 523888, China)

Abstract: We determined the residues of dichlorodiphenyl trichloroethanes (DDTs) in 6 species of commercial fishes from Dongguan and its adjacent waters by Agilent 7890N GC, capillary column (HP-5 30 m × 250 μm × 0.25 μm) and ECD detector. Results show that the DDTs residues in those fishes are 1.527 ~ 24.842 μg·kg⁻¹. *Coilia mystus* has the highest content of DDTs residues, followed by *Uroconger lepturus* and *Harpadon nehereus*. The average content of P, P'-DDE, P, P'-DDD, P, P'-DDT and O, P'-DDT is 44.55%, 29.19%, 22.01% and 4.25%, respectively. Since no new pollution source of DDTs was found, the DDTs in those fishes might come from the past pollution and pose no significant threat to human health.

Key words: dichlorodiphenyl trichloroethane (DDT); commercial fish; characteristics of residues; risk assessment

有机氯农药滴滴涕 (DDTs) 是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》中的禁用物质^[1], 因高效和低成本等优点曾在全球范围内广泛使用, 在 1950 年 ~ 1970 年间, 全世界共使用了约 450×10^4 t^[2], 而中国在 1983 年禁用前共生产了 40×10^4 t^[3]。DDTs 性质稳定, 不易降解, 有积累性和脂溶性^[4-6], 在鱼体内半衰期长^[7], 且能通过食物链作

用蓄积在人类体内, 具有致癌、致畸和干扰内分泌等危害作用^[6,8-9]。过去使用的 DDTs 通过雨水冲刷或全球水汽循环等途径汇集到江河、海洋水体和底质中, 并通过食物链向高营养级生物传递、累积, 富集在海洋鱼类体内^[10], 最终可能经海洋捕捞进入水产品流通市场, 经食用后蓄积在人体内, 对人们健康造成潜在威胁。珠江口及其周边海域是

收稿日期: 2012-05-21; 修回日期: 2012-06-10

资助项目: 东莞市科技计划项目 (K10017K); 广东省渔业生态环境重点实验室开放课题基金项目 (LFE-2011-02)

作者简介: 张琳玲 (1986 -), 女, 助理工程师, 从事海洋与渔业环境监测。E-mail: zll@dg.cn

通讯作者: 黄健生, E-mail: zgqncfd@163.com

中国南海近海的重要渔场之一, 每年生产大量海产品, 过去对该海域经济鱼类的 DDTs 残留报道不多, 主要有丘耀文等^[10]、骆世昌和余汉生^[11]对海洋生物体的相关研究, 因此, 加强该海域经济鱼类体内 DDTs 的研究对提高海产品质量安全系数和保障消费者健康具有重要意义。笔者采集了东莞及其邻近海域常见的 6 种经济鱼类进行 DDTs 分析, 研究更加贴近工业活动频繁地区, 填补了东莞海域的研究空白, 以期为该地区海产品食用安全及 DDTs 的生物地球化学变动规律研究提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器设备 及试剂

试验使用的主要仪器设备和试剂有 Agilent 7890N 气相色谱仪(配 ECD 检测器和 HP-5 30 m × 320 μm × 0.25 μm 色谱柱), 瑞士 BUCHI 多样品浓缩仪, IQ-300VED 超声波, 正己烷和二氯甲烷为色谱纯。所检测的 DDTs 标准品购自 Dr. Ehrenstorfer 公司。

1.2 样品采集 与分析

2011 年 11 月从东莞及其邻近海域从事海洋捕捞的渔船上采集凤鲚(*Coilia mystus*)、尖尾鳎(*Uroconger lepturus*)、龙头鱼(*Harpadon nehereus*)、皮氏叫姑鱼(*Johnius belengerii*)、鲈(*Lateolabrax japonicus*)和棘头梅童鱼(*Collichthys lucidus*), 各种类采集样品大于 1.0 kg, 在冷藏条件下运回实验室于 -20 °C 保存备用。前处理与测定方法参照国家标准《海洋监测规范》(GB 17378.6-2007)^[12]中生物体 DDTs 的分析方法, 取鱼样肌肉进行均质, 称取样品 10.0 g 进行萃取、分离、纯化和浓缩, 最后用气相色谱仪测定。

与鱼类样品分析流程相同条件下进行空白样品分析, 无干扰物质的峰值, 处理分析过程未受到人为有机物污染。对样品加入 40.0 ~ 200.0 ng 的 O, P'-DDT、P, P'-DDD、P, P'-DDE、P, P'-DDT 进行加标回收和平行样测试, 回收率为 83.2% ~ 88.8%, 变异系数为 1.5% ~ 10.2%, 可满足生物体分析要求。

2 结果与讨论

2.1 鱼类的 $w(\text{DDTs})$

研究分析了东莞及其邻近海域 6 种经济鱼类体内 DDTs 的残留情况, $w(\text{DDTs})$ 为 1.527 ~ 24.842

$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 最高的为凤鲚, 其后依次分别为尖尾鳎、龙头鱼、皮氏叫姑鱼和鲈, 最低的为棘头梅童鱼, 其中 $w(\text{DDTs})$ 较高的前 4 种鱼类比较低的 2 种鱼类质量分数高 1 个数量级(表 1)。鱼类体内 $w(\text{DDTs})$ 高低与其生活习性、摄食、年龄和自身脂肪质量分数等因素有关。一般情况下肉食性鱼类体内 $w(\text{DDTs})$ 比浮游生物食性鱼类相对高一些, 如 KONG 等^[13]研究发现加州鲈(*Micropterus salmoides*)、乌鳢(*Channa argus*)和鳊(*Siniperca chuatsi*)体内的 $w(\text{DDTs})$ 要高于罗非鱼(*Tilapia*)、草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)、团头鲂(*Megalobrama amblycephala*)和鳙(*Aristichthys mobilis*), 其主要原因是罗非鱼和团头鲂均以有机碎屑及其他植物性饲料为主食, 草鱼以水生和陆生植物为主食, 鳙主要滤食浮游动物, 而加州鲈、乌鳢和鳊均属于肉食性鱼类。凤鲚属河口性洄游鱼类, 以多毛类、毛颚类、糠虾类、磷虾类和鱼类等浮游动物为主食^[14-15]; 活动水域更接近人类活动频繁地带, 曾出现在东莞市内东江河段水域, 与其他鱼类相比更容易受到生产活动带来的污染, 其生物学特性可能对蓄积 DDTs 起到一定作用。此研究中凤鲚的 $w(\text{DDTs})$ 亦比其他 5 种鱼类高出 2 倍以上。与其他海域相比, 东莞及其邻近海域经济鱼类的 $w(\text{DDTs})$ 比周边沿岸深圳湾(1.84 ~ 286.83 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和大亚湾(57.10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的鱼类略低 1 ~ 2 个数量级, 与广东省内粤西海域(0.60 ~ 18.40 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的鱼类水平相当, 比广东省外东海舟山海域(0.45 ~ 8.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的大致高 1 个数量级, 与亚洲韩国海域(0.85 ~ 27.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和印度海域(15.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)的鱼类水平^[16]相当。

2.2 DDT 的组成特征

分析了 DDTs 的 4 种同分异构体在东莞及其邻近海域 6 种经济鱼类体内的残留情况, 其中 $w(\text{P, P'-DDE})$ 最高(1.529 ~ 9.762 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 占总量的 39.30% ~ 50.58%, 平均为 44.55%; 其次为 $w(\text{P, P'-DDD})$ (0.818 ~ 8.962 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和 $w(\text{P, P'-DDT})$ (0.432 ~ 5.105 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 分别占总量的 22.81% ~ 36.25% 和 14.29% ~ 33.94%, 平均为 29.19% 和 22.01%; $w(\text{O, P'-DDT})$ 最低(< 1.013 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 不足总量的 8.71%, 平均为 4.25%(表 1 和图 1)。由此可知, 经济鱼类的 DDTs 主要组成物是 P, P'-DDE, 且各异构体在不同鱼类间的组成特征基本一致。这与丘耀文等^[10]对广东大亚湾海

表1 东莞及其邻近海域经济鱼类体内 $w(\text{DDTs})$ 表

Tab. 1 Content of DDTs in commercial fishes from Dongguan and its adjacent waters

 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

种类 species	$w(\text{O}, \text{P}'\text{-DDT})$	$w(\text{P}, \text{P}'\text{-DDD})$	$w(\text{P}, \text{P}'\text{-DDE})$	$w(\text{P}, \text{P}'\text{-DDT})$	$w(\text{DDTs})$
棘头梅童鱼 <i>Collichthys lucidus</i>	0.244	0.818	1.529	0.432	3.023
凤鲚 <i>Coilia mystus</i>	1.013	8.962	9.762	5.105	24.842
龙头鱼 <i>Harpadon nehereus</i>	-	2.866	5.180	4.134	12.180
鲈 <i>Lateolabrax japonicus</i>	0.348	0.911	1.776	0.959	3.994
皮氏叫姑鱼 <i>Johnius belengerii</i>	0.292	3.214	5.322	2.089	10.917
尖尾鳎 <i>Uroconger lepturus</i>	0.271	5.079	5.839	2.821	14.010

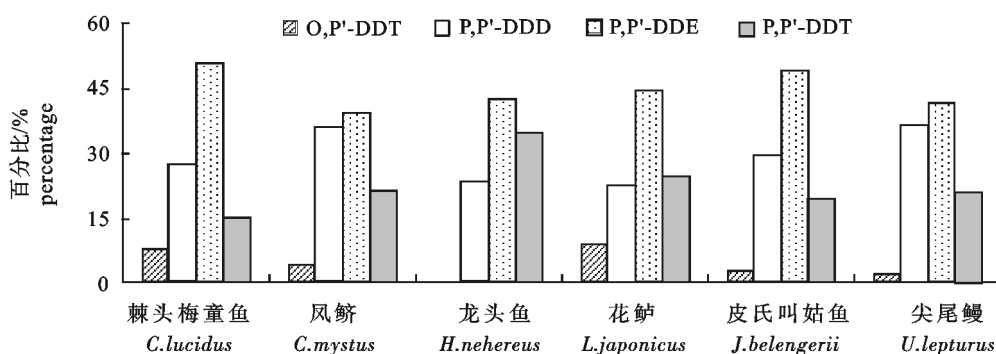


图1 东莞及其邻近海域经济鱼类体内 DDTs 组成特征

Fig. 1 Composition characteristics of DDTs residues in commercial fishes from Dongguan and its adjacent waters

域鱼类 DDTs 累积研究结果 [$w(\text{P}, \text{P}'\text{-DDE})$ (40%) $> w(\text{P}, \text{P}'\text{-DDT})$ (38%) $> w(\text{P}, \text{P}'\text{-DDD})$ (19%) $> w(\text{O}, \text{P}'\text{-DDT})$ (3%)] 基本相符。据报道 P, P'-DDE 在鱼类组织中的半衰期为 5~7 年, P, P'-DDT 的半衰期则为 8 个月^[7,17], 且 DDT 在好氧条件下通过微生物脱氯转化为 P, P'-DDE, 在厌氧条件下则转化为 P, P'-DDD^[18-19]。在 DDTs 已禁用多年的情况下, P, P'-DDE 成为海洋鱼类体内 DDTs 存在的主要同分异构体。在工业原粉 DDT 中, O, P'-DDT 和 P, P'-DDT 组成的百分率分别为 25% 和 75%。参考钟硕良和董黎明^[19]报道的当 $(\text{DDE} + \text{DDD})/\text{DDTs} > 0.5$, 表明环境中 DDTs 降解较完全且无新的 DDTs 污染源输入, 此研究 6 种经济鱼类的 $(\text{DDE} + \text{DDD})/\text{DDTs}$ 为 0.66~0.78, 均大于 0.5, 表明东莞及其邻近海域鱼类体内的 DDTs 大部分已降解成为 DDE 和 DDD, 且近年来无新的 DDTs 污染物质输入, 鱼体中的 DDTs 应来自过去的污染源。

2.3 经济鱼类食用风险评价

根据联合国粮农组织和世界卫生组织 (FAO/

WHO) 规定的 DDTs 每日人体允许摄入量 ($10\ 000\ \text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[20], 见式(1), 对东莞及其邻近海域经济鱼类体内 $w(\text{DDTs})$ 安全进行评价。

人体每天 DDTs 的摄入量 ($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$) = 鱼体内 $w(\text{DDTs})$ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) \times 人体每天的食鱼量 ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$) / 人体平均体质量 (60 kg) (1)

参照当前报道, 人体平均体质量按 60 kg 计算, 每人每天吃鱼量约为 $50\ \text{g}$ ^[6,21], 可得出棘头梅童鱼、凤鲚、龙头鱼、鲈、皮氏叫姑鱼和尖尾鳎人体每天每千克体质量 DDTs 的摄入量分别为 2.52 ng、20.70 ng、10.15 ng、3.33 ng、9.10 ng 和 11.68 ng, 远低于 FAO/WHO 标准, 介于其规定量的 0.025%~0.117% 之间。此外, 参照中国国家标准《农产品安全质量无公害水产品安全要求》^[22] $w(\text{DDTs}) \leq 1\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 此研究的 6 种鱼类 $w(\text{DDTs})$ 仅占其规定量的 0.302%~2.484%。因此, 东莞及其邻近海域 6 种经济鱼类体内的 DDTs 对人体健康不构成威胁。但此研究仅在 2011 年冬

季采集了6种鱼类进行分析, 仍需采集更多样品进行分析研究, 进一步证明以上结论。

3 小结

东莞及其邻近海域6种经济鱼类体内 DDTs 的残留量为 $1.527 \sim 24.842 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, $w(\text{DDTs})$ 最高的为凤鲚, 其后依次为尖尾鳗、龙头鱼、皮氏叫姑鱼、鲈和棘头梅童鱼。鱼类体内 DDTs 的4种同分异构体中 $w(\text{P}, \text{P}'\text{-DDE})$ 最高, 其后依次为 $w(\text{P}, \text{P}'\text{-DDD})$ 、 $w(\text{P}, \text{P}'\text{-DDT})$ 和 $w(\text{O}, \text{P}'\text{-DDT})$, 所占总量百分比的平均值分别为 44.55%、29.19%、22.01% 和 4.25%。东莞及其邻近海域应无新的 DDTs 污染源输入, 鱼体中的 DDTs 可能来自过去的污染。富集在东莞及其邻近海域6种经济鱼类体内的 $w(\text{DDTs})$ 较低, 正常食用对人体健康不构成威胁。

参考文献:

- [1] United Nations Environment Programme. The Stockholm Convention on certain persistent organic pollutants[Z]. Stockholm: United Nations Environment Programme, 2001.
- [2] HUA X, SHAN Z. The production and application of pesticides and factor analysis of their pollution in environment in China[J]. Adv Environ Sci, 1996, 4: 33-45.
- [3] NAKATA H, NASU T, ABE S, et al. Organochlorine contaminants in human adipose tissues from China: mass balance approach for estimating historical Chinese exposure to DDTs [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39 (13): 4714-4720.
- [4] 刘会, 甘居利, 贾晓平. 鲸类体内持久性有机氯残留研究的进展[J]. 南方水产, 2008, 4(5): 74-80.
LIU Hui, GAN Juli, JIA Xiaoping. Progress and status of research on persistent organochlorine compounds in Cetaceans [J]. South China Fish Sci, 2008, 4(5): 74-80. (in Chinese)
- [5] 刘会, 甘居利, 贾晓平. 广东红海湾海域银杏齿喙鲸体组织中 DDT 含量的分布特征与污染评价[J]. 南方水产, 2009, 5(3): 15-22.
LIU Hui, GAN Juli, JIA Xiaoping. The distribution characteristics and pollution assessment of DDTs residues in tissues of ginkgo-toothed beaked whale (*Mesoplodon ginkgodens*) collected from Honghai Bay, Guangdong province, China [J]. South China Fish Sci, 2009, 5(3): 15-22. (in Chinese)
- [6] 孟祥周, 余莉萍, 郭英, 等. 滴滴涕类农药在广东省鱼类中的残留及人体暴露水平初步评价[J]. 生态毒理学报, 2006, 1(2): 116-122.
MENG Xiangzhou, YU Liping, GUO Ying, et al. DDT residues in typical fishes of Guangdong province and Human exposure via fish consumption [J]. Asian J Ecotoxicol, 2006, 1(2): 116-122. (in Chinese)
- [7] EINAR M B, MAGNE G I, JON K. DDT contamination of fish and sediments from Lake Orsjoen, southern Norway: comparison of data from 1975 and 1994 [J]. Chemosphere, 1996, 33 (11): 2189-2200.
- [8] 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.
GAN Juli, JIA Xiaoping, LI Chunhou, et al. Residue of BHC and DDT in three species of *Nemipterus* fish from continental shelf of northern South China Sea [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2007, 29(5): 95-101. (in Chinese)
- [9] 余刚, 黄俊, 张彭义. 持久性有机污染物: 倍受关注的全球环境问题[J]. 环境保护, 2001(4): 37-39.
YU Gang, HUANG Jun, ZHANG Pengyi. Persistent organic pollution: one of the important global environmental problems [J]. Environ Prot, 2001(4): 37-39. (in Chinese)
- [10] 丘耀文, 张干, 郭玲利, 等. 大亚湾海域典型有机氯农药生物累积特征及变化因素研究 [J]. 海洋学报, 2007, 29(2): 51-58.
QIU Yaowen, ZHANG Gan, GUO Lingli, et al. Study of typical organochlorine pesticides bioaccumulation and influence factors in Daya Bay [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2007, 29(2): 51-58. (in Chinese)
- [11] 骆世昌, 余汉生. 珠江口及附近海域生物体中 BHC 和 DDT 的含量研究 [J]. 海洋通报, 2001, 20(2): 44-50.
LUO Shichang, YU Hansheng. Studies on the contents of BHC and DDT in the organisms in the Peal River Estuary and adjacent sea area [J]. Mar Sci Bull, 2001, 20(2): 44-50. (in Chinese)
- [12] 马永安. 海洋监测规范第6部分: 生物体分析 [M] // 徐恒振, 于涛. 666、DDT 气相色谱法. 北京: 中国标准出版社, 2008: 43-47.
MA Yongan. The specification for marine monitoring (Part 6): organism analysis [M] // XU Hengzhen, YU Tao. BHC&DDT-by gas chromatography. Beijing: Standards Press of China, 2008: 43-47. (in Chinese)
- [13] KONG K Y, CHEUNG K C, WONG C K, et al. The residual dynamic of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in fish ponds of the Pearl River Delta, South China [J]. Water Res, 2005, 39(9): 1831-1843.
- [14] 倪勇, 王云龙, 蒋玫, 等. 长江口凤鲚的渔业生物学特性 [J]. 中国水产科学, 1999, 6(5): 69-71.
NI Yong, WANG Yunlong, JIANG Mei, et al. Biological characteristics of *Coilia mystus* in the Changjiang Estuary [J]. J Fish Sci China, 1999, 6(5): 69-71. (in Chinese)
- [15] 曾强, 董方勇. 凤鲚繁殖群体的生物学特性及因数关系的研究 [J]. 湖泊科学, 1993, 5(2): 164-170.
ZENG Qiang, DONG Fangyong. Study on the biological characteristics and factor correlation of *Coilia Mystus* propagating population [J]. J Lake Sci, 1993, 5(2): 164-170. (in Chinese)
- [16] 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.
- SHI Zhen, ZHANG Dawen, HUANG Xiaoping, et al. Bioaccumulation of organochlorine pesticides in organisms and sediments in the western coastal waters of Guangdong province [J]. *J Trop Oceanogr*, 2010, 29(3): 114-119. (in Chinese)
- [17] BINELLI A, PROVINI A. DDT is still a problem in developed countries: the heavy pollution of Lake Maggiore [J]. *Chemosphere*, 2003, 52(4): 717-723.
- [18] 李荣, 徐进, 甘金华, 等. 长江宜昌江段几种鱼类体中六六六、滴滴涕的残留水平[J]. 长江流域资源与环境, 2008, 17(1): 95-100.
- LI Rong, XU Jin, GAN Jinhua, et al. Research on HCH and DDT residues in fishes of Yichang section of the Yangtze River[J]. *Resour Environ Yangtze Basin*, 2008, 17(Suppl 1): 95-100. (in Chinese)
- [19] 钟硕良, 董黎明. 厦门海域贝类养殖环境中有机氯农药的积累和降解[J]. 应用生态学报, 2011, 22(9): 2447-2456.
- ZHONG Shuoliang, DONG Liming. Accumulation and degradation of organochlorine pesticides in shellfish culture environment in Xiamen sea area [J]. *Chin J Appl Ecol*, 2011, 22(9): 2447-2456. (in Chinese)
- [20] AMATO C D, TORRES J P, MALM O, et al. DDT in fishes from four different Amazon sites: exposure assessment for breast feeding infants[J]. *Organohalogen Compd*, 2004, 66: 2483-2490.
- [21] 丘耀文, 郭玲利, 张干. 深圳湾典型有机氯农药的生物累积及其人体健康风险[J]. 生态毒理学报, 2008, 3(1): 42-47.
- QIU Yaowen, GUO Lingli, ZHANG Gan. Levels of organochlorine pesticides in organisms from deep bay and human health risk assessment[J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2008, 3(1): 42-47. (in Chinese)
- [22] 中华人民共和国国家标准. GB 18406.4-2001 ICS65.150[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2001. National Standard of the People's Republic of China. GB 18406.4-2001 ICS65.150[S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2001. (in Chinese)