

福建沿海养殖贝类中农药残留的含量及来源分析

薛秀玲¹, 袁东星¹, 吴翠琴¹, 李秀珠², 罗冬莲²

(1. 厦门大学 环境科学研究中心, 福建 厦门 361005; 2. 福建省水产研究所, 福建 厦门 361002)

摘要: 对福建省 15 个缢蛏和牡蛎样品中的有机氯农药(六六六、DDTs)、PCBs、及有机磷农药残留进行了监测, 并对其污染源进行了探讨。结果表明, 有机磷农药敌敌畏、甲胺磷和有机氯农药滴滴涕的检出率较高, 敌敌畏和甲胺磷的平均含量分别为 0.80 和 2.58×10^{-9} (湿重), 滴滴涕平均质量分数为 8.84×10^{-9} (湿重)。六六六和多氯联苯未检出。福建省内的闽江口和泉州湾的污染程度相对较高, 但贝类体内污染物的含量均在食用卫生标准的控制下。

关键词: 有机磷农药; 六六六; 滴滴涕; 多氯联苯; 养殖贝类

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2004)02-0040-03

Analysis of contents and sources of pesticides in cultured shellfish of Fujian coastal areas

XUE Xiou-ling¹, YUAN Dong-xing¹, WU Cui-qin¹, LI Xiou-zhu², LUO Dong-lian²

(1. Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Fishery Research Institute of Fujian, Xiamen 361012, China)

Abstract: The concentrations of organophosphorous pesticides, HCHs, DDTs and PCBs in 15 cultured shellfish samples (*Ostrea gigas* Thunberg and *Sinonovacula constricta*) collected from Fujian coastal areas were determined. The possible sources of these pollutants were discussed. The results showed that the shellfish samples were polluted mostly by organophosphorous pesticides, dichlorvos and methamidophos, as well as organochlorine pesticides DDTs. The average concentrations of dichlorvos and methamidophos in the shellfish were 0.80 and 2.58×10^{-9} (ww), respectively, while DDTs were 8.84×10^{-9} (ww). HCHs and PCBs were not detected. The water column in the Minjiang Estuary and Quanzhou Bay were more polluted than other coastal areas in Fujian. However, the pollutants in the cultured shellfish were still controlled.

Key words: organophosphorous pesticides; HCHs; DDTs; PCBs; cultured shellfish

福建省港湾多, 滩涂广, 贝类养殖发展迅速。2000 年的贝类养殖面积就已达 $3.92 \times 10^4 \text{ hm}^2$, 产量达 $1.13 \times 10^6 \text{ t}^{[1]}$ 。缢蛏、牡蛎的养殖产量居贝类首位。为了解福建沿海地区养殖贝类的卫生质量及养殖环境的污染状况, 2002 年 9 月, 本课题组在福建沿海主要贝类养殖区的 15 个站位采集了 15 个缢蛏和牡蛎样品, 对其体内的有机磷农药、PCBs、HCHs、DDTs 的含量进行了分析, 并对污染原因进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

采样站位如图 1 所示。在霞浦、连江、莆田、泉州、晋江等主要贝类养殖区设置 15 个采样点, 采集缢蛏或牡蛎。每份样品的贝类数量为 30~50 个。牡蛎样品的壳长为 2.5~6.2 cm, 缢蛏体长为 4.8

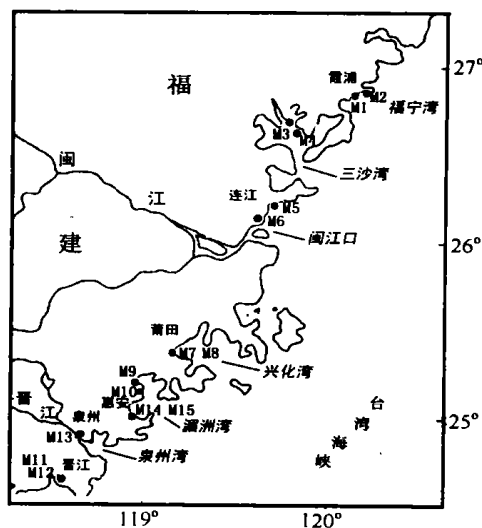


图 1 采样站位

Fig. 1 Sampling stations

收稿日期: 2003-08-25, 修改稿收到日期: 2003-10-31

作者简介: 薛秀玲(1975-), 女, 河南安阳人, 博士研究生, 主要从事环境化学研究。

~ 6.5 cm。样品采集后用现场海水洗净,装入聚乙烯塑料袋,并贮于装有冰块的塑料泡沫箱,回实验室后立即进行样品预处理。

1.2 主要试剂和仪器

磷酸三丁酯为分析纯,购自上海化学试剂公司;PCB₁₀₃购自美国 Chem Service 公司;有机磷、有机氯农药、PCB3 和 PCB5 标准品购自中国标准技术开发公司;乙酸乙酯,丙酮和正己烷均为色谱纯。

超声波清洗器(美国 Watts 公司);HHS 恒温水浴锅(江苏省金坛市环宇科学仪器厂);台式离心机(上海安亭科学仪器厂);CP3800 气相色谱仪(美国 Varian 公司),带脉冲火焰光度检测器;HP4890 气相色谱仪(美国 Agilent 公司),带电子捕获检测器。

1.3 样品预处理

以二次去离子水冲洗样品外壳,取出软组织,用家用食物搅拌机搅碎混匀。

1.3.1 测定有机磷农药的样品预处理

称取 10 g 样品于离心管中,依次加入适量无水硫酸钠、内标物磷酸三丁酯和 15 mL 乙酸乙酯,超声波萃取 10 min,于 3 000 r/min 离心 5 min,上清液转移至装有无水硫酸钠的漏斗中过滤,滤液收集于收集管。重复萃取一次。合并两次滤液,于 50 °C 水浴中用 N₂ 吹脱溶剂至约 0.5 mL,定容至 1 mL。

1.3.2 测定有机氯化化合物的样品预处理

称取样品 10 g 于离心管中,依次加入适量无水硫酸钠、内标物 PCB₁₀₃和 20 mL 丙酮/正己烷混合溶剂(3:10),超声波萃取 10 min,于 3 000 r/min 离心 5 min,取出上清液;用正己烷 10 mL 再萃取

一次,离心后合并上清液。上清液过层析柱(层析柱至下而上依次装入少许玻璃毛、无水硫酸钠、中性氧化铝、弗罗里硅藻土),用丙酮/正己烷混合溶剂(1:2)淋洗,收集洗脱液于收集管中,于 50 °C 水浴中用 N₂ 吹脱溶剂至约 0.5 mL,定容至 1 mL。

1.4 仪器分析参数

1.4.1 测定有机磷农药的色谱参数

色谱柱为 HP-50 毛细管柱,30 m × 0.32 mm × 0.25 μm。进样口温度 280 °C,不分流进样。检测器温度 300 °C;载气为高纯 N₂,流速 1.0 mL/min。柱箱升温程序:初始温度 80 °C,以 2 °C/min 升至 90 °C,再以 30 °C/min 升至 260 °C,保持 8 min;进样量 1 μL。

1.4.2 测定有机氯化化合物的色谱参数

色谱柱为 HP-5 毛细管柱,30 m × 0.32 mm × 0.25 μm。载气为高纯 N₂,柱前压 8.0 psi。进样口温度 260 °C,不分流进样;检测器温度 310 °C;柱箱升温程序:初始温度 140 °C,保持 0.1 min 后以 2.5 °C/min 升至 265 °C,再以 15 °C/min 升至 290 °C;进样量 1 μL。

2 结果与讨论

各样品中有机磷农药、HCHs、DDTs、PCBs 含量的测定结果列于表 1。有机磷农药的方法检测限为 $(0.2 \sim 2) \times 10^{-9}$ (湿重);HCHs、DDTs 和 PCBs 的方法检测限分别为 $(0.1 \sim 0.2) \times 10^{-9}$ 、 $(0.1 \sim 0.5) \times 10^{-9}$ 和 $(0.5 \sim 0.8) \times 10^{-9}$ (湿重),因各目标物的不同而略有差别。

表 1 贝类样品中有机磷农药、HCHs、DDTs 和 PCBs 的含量 ($\times 10^{-9}$ 湿重)
Tab. 1 Concentration of some organophosphorous pesticides, HCHs, DDTs and PCBs in shellfish samples of Fujian ($\times 10^{-9}$ ww)

站位号	站位地点	贝类种类	敌敌畏	甲胺磷	氧化乐果	二嗪农	久效磷	甲基对硫磷	毒死蜱	HCHs	DDTs	PCBs
M1	福宁湾后岐	缢蛏	0.56	4.3	6.3	1.0	ND	ND	1.5	ND	6.1	ND
M2	福宁湾沙塘街	僧帽牡蛎	0.29	ND	1.7	0.2	ND	ND	ND	ND	2.8	ND
M3	三都沃漳湾	缢蛏	5.1	3.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.5	ND
M4	三都沃二都	僧帽牡蛎	0.23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.0	ND
M5	连江晓澳	缢蛏	1.2	0.53	ND	ND	0.71	ND	ND	ND	1.6	ND
M6	连江筱埕村	长牡蛎	0.27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20.7	ND
M7	莆田江口	缢蛏	0.26	7.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	11.4	ND
M8	莆田江口	僧帽牡蛎	ND	ND	2.8	0.2	ND	ND	ND	ND	6.1	ND
M9	泉州峰尾镇	僧帽牡蛎	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.4	ND
M10	泉州山腰盐场	缢蛏	0.42	1.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.1	ND
M11	晋江东石	缢蛏	0.63	20.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	16.0	ND
M12	晋江东石	僧帽牡蛎	ND	0.27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15.1	ND
M13	泉州陈埭	缢蛏	2.5	0.51	ND	ND	ND	ND	0.3	ND	21.6	ND
M14	惠安东桥	缢蛏	0.58	0.66	1.8	ND	ND	ND	ND	ND	1.9	ND
M15	惠安东桥	僧帽牡蛎	ND	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10.3	ND

注:“ND”为低于方法检测限。

2.1 有机磷农药的含量和来源分析

由表 1 可知,敌敌畏、甲胺磷在 15 个缢蛏和牡蛎样品体内的检出率和含量均较高;氧化乐果的检出率和含量较低,而二嗪农、久效磷、甲基对硫磷和毒死蜱几乎未检出。这可能与当地农民主要使用甲胺磷、敌敌畏等有机磷农药有关。根据中国农村统计年鉴^[2]及张一宾^[3]的报道,1997 年中国有五种有机磷农药,甲胺磷、敌敌畏、马拉硫磷、氧化乐果和乐果的使用量占有有机磷农药使用总量的 53%。另据研究^[4]报道,福建省五小川流域和九龙江口水体中检出的农药也以这五种有机磷农药为主。目前尚无水产品中有机磷农药残留限量标准,但参考食品中敌敌畏、乐果、马拉硫磷、对硫磷最大残留限量卫生标准(GB 5127-1998 ND ~ 1.0 × 10⁻⁶),福建沿海养殖贝类中有机磷农药残留均在控制范围内。

研究还发现,缢蛏体内的有机磷农药含量基本上都比相近海区的牡蛎的高。这可能与两种贝类的生活方式和有机磷农药的溶解-吸附平衡差异有关。

2.2 HCHs、DDTs 和 PCBs 的含量和来源分析

由表 1 还可看出,HCHs 和 PCBs 在贝类样品中均未检出。这可能是因为福建地区与 HCHs、PCBs 相关的工业污染源较少。贝类样品中 DDTs 的检出率为 100%,含量在(1.6 ~ 21.6) × 10⁻⁹(湿重)。但这些样品中 DDTs 的含量均低于国家食品卫生标准(GB2763 的 DDTs < 1 × 10⁻⁶)。DDT 在

我国已被禁用 20 年,目前所检测到的 DDT 应归罪于仍在使用的杀虫杀螨剂三氯杀螨醇。连江筱埕村(M6)的滩涂养殖区位于闽江口,闽江中、上游的工农业污染物随闽江水迁移,在该海域沉积。东石(M11、12)是晋江重要的港口之一,与接纳了晋江西部分大部分乡镇工农业废水的安海湾相邻。泉州陈埭海区(M13)位于泉州湾口,西与晋东平原主要的水田区为邻,东与泉州湾相连,西北则承接晋江,由晋江和洛阳江携带的大量工农业污染物在这里汇集。因此,污染较严重的这 3 个海区内的贝类体内就可能积蓄较多的 DDTs。流入兴化湾的木兰溪横贯莆田境内,是莆田主要的农田灌溉水和携污河流,莆田江口养殖区(M7、M8)位于兴化湾内,所养殖的贝类受到兴化湾水质的影响,所幸污染不严重。湄洲湾内(M9、M10、M14、M15)水质较好,附近盐场居多,农田较少,因而污染也较小。相比之下,福宁湾和三都沃养殖区(M1-M4)的污染更轻一些。

DDTs 在缢蛏和牡蛎体内的含量不似有机磷农药那样有明显差异,基本上处在相当的水平。

表 2 比较了本研究结果与文献^[5]报道的 1995 年福建沿海养殖贝类样品中 HCHs、DDTs 和 PCBs 的含量。由表 2 可知,现今福建沿海贝类样品中 HCHs、DDTs 和 PCBs 的含量,与福建本省 1995 年所测结果相比有所下降,其中 HCHs 和 PCBs 均未检出,说明环境状况有所好转。

表 2 福建不同年份和海区养殖贝类中有机氯化合物含量的比较(×10⁻⁹湿重)

Tab. 2 Comparison of HCHs, DDTs and PCBs concentrations in shellfish of Fujian in different years and areas(×10⁻⁹ww)

海区	年份	HCHs		DDTs		PCBs	
		含量范围	均值	含量范围	均值	含量范围	均值
福宁湾(本研究)	2001	ND	ND	2.8 ~ 6.1	4.45	ND	ND
闽江口(本研究)	2001	ND	ND	1.6 ~ 20.7	11.2	ND	ND
湄洲湾(本研究)	2001	ND	ND	6.1 ~ 11.4	8.8	ND	ND
泉州湾(本研究)	2001	ND	ND	1.9 ~ 21.6	10.6	ND	ND
厦门岛东部 ^[5]	1995	0.018 ~ 34.5	4.36	7.52 ~ 214.3	76.8	ND ~ 23.4	3.71
闽江口 ^[5]	1995	ND ~ 0.507	0.257	2.15 ~ 239.6	69.4	ND ~ 0.678	0.282

注:“ND”为低于方法检测限。

3 结 语

(1) 福建沿海养殖区都不同程度地受到有机磷农药和 DDTs 的污染,但污染物的含量均在食用卫生标准的控制下。

(2) 有机磷农药在贝类样品中的含量虽不高,但若不加以合理使用,也将造成养殖贝类质量的降低。

(3) DDTs 对福建沿海经济贝类的污染较明显,可能有新的污染源输入,应引起有关部门注意。

参考文献:

- [1] 福建省海洋与渔业局. 2000 年福建省水产业统计资料[Z]. 福州:福建省海洋与渔业局,2001.
- [2] 国家统计局农村社会经济调查总队编. 中国农村统计年鉴[Z]. 北京:中国统计出版社,2000.
- [3] 张一宾,孙 晶. 国内外有机磷农药的概况及对我国有机磷农药发展的看法[J]. 农药,1999,38(7):1-3.
- [4] 张祖麟. 河口流域有机农药污染物的环境行为及其风险影响评价[D]. 厦门:厦门大学,2001.
- [5] 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):329-334.