

杨丰源, 和庆, 陈以芹, 等. 南黄海苏北浅滩浒苔体内的农药污染与食用风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1108–1116.

YANG Feng-yuan, HE Qing, CHEN Yi-qin, et al. Evaluation of pesticide accumulation and edibility risk associated with consumption of *Enteromorpha* from the Subei Shoal of the North Yellow Sea, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6): 1108–1116.

南黄海苏北浅滩浒苔体内的农药污染与食用风险评价

杨丰源^{1,2}, 和庆^{1,2}, 陈以芹², 蔡春尔², 陈彦百², 李娟英^{1,2*}

(1.上海海洋大学水产动物遗传育种中心协同创新中心, 上海 201306; 2.上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306)

摘要:为探讨南黄海苏北浅滩浒苔在农药方面的食用风险, 本文以位于南黄海苏北浅滩的如东、大丰和吕四等地所采集的浒苔为研究对象, 采用气相色谱质谱法(GC-MS, Agilent 7890A/5975C)分析 8 种有机氯(OCPs)、4 种菊酯(PEs)和 9 种有机磷农药(OPPs)的残留浓度及食用风险评价。结果表明: 浒苔体内 OCPs、PEs 和 OPPs 的浓度范围分别为 15.86~56.93 ng·g⁻¹、42.03~133.49 ng·g⁻¹ 和 9.42~13.36 ng·g⁻¹; 浒苔对 PEs 的富集能力最强, 其次是 OCPs, 富集能力最弱的是 OPPs; 浒苔体内的 8 种 OCPs、4 种 PEs 和 9 种 OPPs 农药的食用风险评估中单一风险(aveTHQ)值和总风险指数(HI)值均远小于 1; 从长期和短期摄入量可得出, 浒苔体内农药的风险商值均小于 1。研究表明, 南黄海苏北浅滩的浒苔由三类农药造成的风险在可控范围内, 本文研究结果为日后南黄海苏北浅滩浒苔的大规模食用提供了科学依据。

关键词:有机氯农药; 拟除虫菊酯类农药; 有机磷农药; 食用风险评价; 浒苔

中图分类号:X171.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2018)06-1108-09 **doi:**10.11654/jaes.2017-1595

Evaluation of pesticide accumulation and edibility risk associated with consumption of *Enteromorpha* from the Subei Shoal of the North Yellow Sea, China

YANG Feng-yuan^{1,2}, HE Qing^{1,2}, CHEN Yi-qin², CAI Chun-er², CHEN Yan-bai², LI Juan-ying^{1,2*}

(1. Shanghai Collaborative Innovation Center for Aquatic Animal Genetics and Breeding, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Turning *Enteromorpha* into a commercial seaweed product can not only solve the related algal bloom problem but also supply consumers with essential nutrients. In order to evaluate the health risks to the consumers posed by pollutants such as pesticides that might be enriched in *Enteromorpha*, in this study, the levels of organochlorine pesticides(OCPs), pyrethroids(PEs), and organophosphorus pesticides(OPPs) in *Enteromorpha* were analyzed using a GC-MS Agilent 7890A/5975C and the health risks from these pollutants were estimated. The concentrations were in the ranges of 15.86~56.93 ng·g⁻¹, 42.03~133.49 ng·g⁻¹, and 9.42~13.36 ng·g⁻¹ for OCPs, PEs, and OPPs, respectively. Followed by OCPs and OPPs, PEs showed the greatest bioaccumulation in *Enteromorpha*. The individual and total health risk(HI) index values of eight OCPs, four PEs, and nine OPPs were all calculated to be far below 1, and the risk entropy values were all calculated as less than 1 with short-term and long-term consumption, indicating no significant dietary risk would be present if people consume *Enteromorpha* from the Subei Shoal as food. This study provides a scientific basis for the large-scale utilization of *Enteromorpha* in the Southern Yellow Sea.

Keywords: organochlorine pesticides; pyrethroid pesticides; organophosphorus pesticides; edibility risk assessment; *Enteromorpha*

自 2007 年以来, 我国南黄海近海海域连续 10 年爆发浒苔形成的大规模绿潮, 覆盖海域面积最大超过

1000 km², 规模堪称世界之最^[1]。绿潮爆发对黄海近海海域生态环境和功能造成严重破坏, 也造成巨大经济

收稿日期: 2017-11-21 录用日期: 2018-01-24

作者简介: 杨丰源(1994—), 女, 吉林辽源人, 硕士研究生, 主要从事环境化学研究。E-mail: 2226081828@qq.com

* 通信作者: 李娟英 E-mail: jyli@shou.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC1402105); 水产动物遗传育种中心协同创新中心项目(A1-2037-16-0001-12)

Project supported: The National Key Research and Development Plan(2016YFC1402105); Shanghai Collaborative Innovation Center for Aquatic Animal Genetics and Breeding(A1-2037-16-0001-12)

损失^[2]。因此,解决绿潮爆发带来的危害,探索浒苔资源化利用的有效途径,对系统解决海洋绿潮带来的环境、生态和经济问题具有重要意义。研究表明,浒苔是重要的食品、饲料、医药和新能源材料^[3-8]。其中,食用既能解决浒苔的爆发问题,又可以提供有营养的海洋藻类。浒苔是一种高蛋白(26.46%~29.01%)、低脂肪(0.76%~0.91%)和富含纤维(4.87%~6.58%)的海藻食品,并且含有丰富的氨基酸(17种)、脂肪酸(13种)和多种矿物质(Ca、Fe和Zn等)^[5-6],其中铁含量在中国食物营养成分表上记载为我国食物之最。如今,在日本及我国福建南部、江苏和浙江等地浒苔已成为一种大受欢迎的食品^[9]。目前所使用的农药种类大致可分为有机磷类、有机氯类、拟除虫菊酯类和氨基甲酸酯类等。虽然我国从1983年开始禁止使用有机氯农药(OCPs),很多地区环境中OCPs污染也逐年减轻,但仍有部分残留。有机磷(OPP)和拟除虫菊酯类农药(PEs)是继OCPs之后两类大量生产和使用的农药^[10],调查研究发现,南黄海沉积物中的OCPs范围是0.5~7.6 ng·g⁻¹^[11];浒苔爆发的另一区域山东省近海胶州湾海域,水体中OPP的含量在0.2~77.6 ng·L⁻¹^[12],沉积物中OCPs的含量为7.7~213 ng·g⁻¹^[13];该区域内的条斑紫菜、坛紫菜、海带、裙带菜和龙须菜等5种海藻体内的OCPs浓度为18.13~60.3 ng·g⁻¹^[14]。由此可见,海域环境中的农药可能导致浒苔体内某种程度的残留,从而影响浒苔的质量和食用安全,并给后续消费浒苔的人群带来一定的健康风险。

因此本文针对南黄海苏北浅滩地区的浒苔进行了农药残留的检测,选择在浒苔爆发严重的南黄海苏北浅滩地区如东、大丰和吕四等地进行研究。该地区的浒苔种类包括肠浒苔、曲浒苔、缘管浒苔、盘浒苔和浒苔属浒苔等5种。采用微波萃取-气相色谱质谱联用法,对浒苔中8种OCPs、4种PEs和9种OPP农药进行了检测,并在此基础上对浒苔食用的健康风险进行评价,结果不仅为南黄海地区浒苔能否食用提供了数据支撑,同时也可以为该地区农药的科学使用提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 试剂

无水硫酸钠、Florisil 硅土(100~200目)、层析硅胶(80~100目)和氧化铝(均购自国药集团,使用前分别于马弗炉中在450、650、650℃和400℃下干燥6h,其中层析硅胶和氧化铝在冷却一段时间后加3%蒸

馏水混匀脱活,所有试剂在干燥室中冷却至室温,储存于干燥器内待用);色谱纯试剂:甲醇(赛默飞世尔有限公司)、乙酸乙酯(国药集团)、丙酮(默克股份两合公司)、二氯甲烷(国药集团)和正己烷(上海Sigma公司)等有机溶剂;分析纯试剂:无水硫酸钠、硅胶、Florisil 硅土和铜片等(均购自国药集团)。8种OCPs标液包括 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、p,p'-DDD、p,p'-DDE、六氯苯和环氧七氯,购自德国Dr. Ehrenstorfer公司;4种PEs标液包括氯氟氰菊酯、联苯菊酯、氯菊酯和甲氰菊酯,购自国家标准物质研究中心;9种OPP标液包括乐果、敌敌畏、马拉硫磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、三唑磷、啶硫磷、伏杀硫磷和毒死蜱,购自安普实验科技股份有限公司,且标液均在有效期内。

1.2 研究区域

苏北浅滩养殖区是早期爆发绿潮的重要区域^[1],本研究区域(图1)主要位于我国江苏省沿海大丰、如东和吕四境内,该区域北临黄海,东接东海,属于苏北浅滩紫菜养殖区域,养殖面积可达上万公顷,根据紫菜养殖区面积大小进行细化,其中,如东0.82万hm²,大丰大约0.67万hm²,吕四大约0.07万hm²,因此,将如东和大丰的采样点分成RD1、RD2和RD3以及DF1、DF2、DF3和DF4多个样点。浒苔是附着生长在紫菜养殖筏架上的一种大型绿藻,大量养殖筏架为苏北浅滩区的浒苔提供了重要的附着基,故该区域是浒苔的主要生长区,浒苔在冬季附着在紫菜养殖筏架上,随着温度的上升,浒苔开始大量繁殖,可达至数千吨^[15]。6、7月份是浒苔大量繁殖的季节。

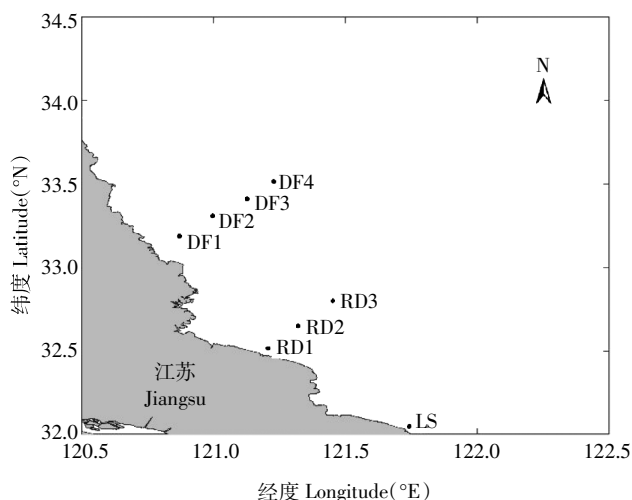


图1 采样点示意图

Figure 1 Sampling sites schematic

1.3 样品采集

于2016年1—8月分别在江苏如东、大丰、吕四等紫菜养殖筏架进行浒苔的采集。所采浒苔样品由科研人员从养殖筏架上混合采集,并置于加入冰袋的保温箱中运回实验室,储存在-80℃冰箱中保存;实验同时采集了养殖筏架下的沉积物样品。每个养殖筏架按对角线布点法用彼得森采泥器(DXCNI/40)采集多个分点的表层沉积物,混匀装入铝罐中,放置于加入冰袋的保温箱中运回实验室后于-20℃冰箱保存;48 h内完成浒苔样品的前处理,7 d内完成样品分析。

1.4 样品前处理

生物和沉积物样品中OCPs、PEs和OPP的萃取、净化及测定方法参见参考文献[16-18],简述如下,首先,分别称取冷冻干燥后的3 g沉积物和1 g浒苔样品,每个样品2个平行,用二氯甲烷溶液对样品进行微波萃取,之后合并萃取液,向萃取液中加入铜片去除硫化物,然后将萃取液全部转移至旋转蒸发瓶,浓缩至1~2 mL后用石油醚进行脱脂。最后,浓缩液通过预淋洗过的净化柱净化,再用洗脱液洗脱,OCPs、PEs和OPP的洗脱液分别是正己烷、正己烷/二氯甲烷(体积比7:3)和丙酮/二氯甲烷(体积比1:1),最后利用旋转蒸发器将收集到的溶液蒸发至近干,加入正己烷定容至500 μL,并抽取100 μL到内插管中待GC-MS分析。

1.5 气质分析条件

采用GC-MS(Agilent 7890A/5975C)和DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)色谱柱进行分离分析;以流速为1.2 mL·min⁻¹的氦气(99.99%)为载气;进样方式为脉冲不分流进样,进样量为1 μL。气相条件:进样口温度为280℃;色谱柱升温程序:初温50℃,以25℃·min⁻¹升到100℃,再以5℃·min⁻¹升到300℃,保留5 min;质谱条件:离子源为EI源,能量为70 eV,离子源温度为230℃,传输线温度为300℃,质量分析器为四极杆,四极杆温度为150℃,扫描方式为选择离子扫描(SIM),根据标准色谱图中各组分的保留时间,对样品中的各组分进行定性分析,采用单点外标法峰面积计算法进行定量分析,农药中目标化合物的定性、定量离子见表1。

1.6 质量控制

实验前对浒苔及沉积物样品进行了OCPs、PEs和OPP的回收率实验,其回收率在85%~105%之间,相对标准偏差在6%~10%,浒苔方法检出限分别为1.5、2.04 μg·kg⁻¹和1.43 μg·kg⁻¹,沉积物方法检出

表1 GC-MS分析农药中目标化合物的定性、定量离子

Table 1 Quantification and identification ions for the GC-MS analysis of the target compounds

农药 Pesticides	定性离子 Quantification ions(<i>m/z</i>)	定量离子 Identification ions(<i>m/z</i>)
α-六六六	109, 111, 181, 183, 219	109
六氯苯	107, 142, 282, 284, 286	284
β-六六六	109, 181, 183, 217, 219	181
γ-六六六	109, 111, 181, 183, 217, 219	181
δ-六六六	109, 111, 181, 183, 217, 219	181
环氧七氯	81, 263, 351, 353, 355	81
p,p'-DDE	176, 246, 248, 316, 318	246
p,p'-DDD	165, 235, 237	235
联苯菊酯	97, 165, 166, 181, 182, 265	181
甲氰菊酯	97, 165, 166, 181, 182, 265, 349	349
高效氯氟氰菊酯	181, 197, 208, 449	181
氯菊酯	163, 165, 183, 184, 189, 190	163
敌敌畏	15, 79, 109, 185	109
乐果	87, 93, 125	125
甲基对硫磷	79, 109, 125, 263	263
杀螟硫磷	125, 260, 277	277
马拉硫磷	125, 127, 273	125
毒死蜱	97, 197, 314	314
啉硫磷	146, 156, 157, 190	157
三唑磷	77, 97, 161, 172	161
伏杀硫磷	182, 367	367

限分别为1.5、0.40 μg·kg⁻¹和0.50 μg·kg⁻¹。为保证实验结果准确性和科学性,浒苔和沉积物中农药含量测定实验设定了1个空白样和2个平行样。

1.7 食用风险评价

1.7.1 农药日摄入量(Estimated Daily Intake, EDI)

市民因食用浒苔摄入的三类农药含量的计算表达式如下:

$$EDI = c \times C_m / B_w \quad (1)$$

式中:EDI代表农药日摄入量,ng·kg⁻¹·d⁻¹(dw);*c*代表浒苔中农药残留,ng·g⁻¹(dw);*C_m*代表市民每日平均浒苔消耗量,本文*C_m*以0.182 kg·周⁻¹计算,即0.026 kg·d⁻¹[19](由于人们日常食用浒苔较少,其消费量难以确定,但明显低于其他水产品的消费量,为了保守评估,此处参照鱼虾等其他食用水产品的摄入量0.026 kg·d⁻¹,作为浒苔的日摄入量);*B_w*代表市民平均体重,约为70 kg[20]。

1.7.2 目标危险系数(Target Hazard Quotient, THQ)

THQ是以测定的人体摄入剂量与参考剂量的比值为评价标准,适用于单一污染物评价,假设人体摄

入剂量等于吸收剂量。

$$THQ=EDI/ADI \quad (2)$$

式中:ADI(Acceptable Daily Intake)代表每日允许摄入量, $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;参考 GB 2763—2014《食品中农药最大残留限量》进行计算,其中, α -六六六、 δ -六六六、联苯菊酯、甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、乐果、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、啶硫磷和三唑磷分别为 5×10^3 、 5×10^3 、 1×10^4 、 3×10^4 、 4×10^4 、 5×10^4 、 2×10^3 、 3×10^3 、 6×10^3 、 3×10^5 、 1×10^4 、 5×10^2 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 1×10^3 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

若 $THQ < 1$, 则无显著健康风险;若 $THQ > 1$, 暴露人群有明显健康风险。 THQ 值越大, 相应的风险越大。

1.7.3 风险指数(Hazard Index, HI)

HI 用于评价复合污染的健康风险, 公式如下:

$$HI = \sum_{n=1}^i THQ_n \quad (3)$$

式中:HI 代表风险指数, 若 $HI < 1$, 表明复合农药污染无显著健康风险;若 $HI > 1$, 则存在明显健康风险。HI 值越大, 相应的风险越大。

1.7.4 风险商

根据农业部颁发的《食品中农药残留风险评估指南》对苏北南黄海浅滩地区的浒苔中农药残留进行风险评估, 结果依据 GB 2763—2014《食品中农药最大残留限量》进行判定, 其中最大残留限量值(MRL)的指标按国标判定, 无 MRL 值的结果不判定。农药残留风险评估分短期(急性)和长期(慢性)摄入, 其中短期摄入量(NESTI)和长期摄入量(NEDI)计算依据联合国粮食及农业组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)联合管理的三个专家咨询机构之一的农药残留联席会议(JMPR)建议方法^[21], 引入短期参考剂量(ARfD)和长期参考剂量(ADI)值判定风险商。

$$NESTI=LP \times HR \quad (4)$$

$$NEDI=C_m \times LP/B_w \quad (5)$$

$$HQ_{ADI}=NEDI/ADI \times 100\% \quad (6)$$

$$HQ_{ARfD}=NESTI/ARfD \times 100\% \quad (7)$$

本研究中采集到的浒苔样品个体质量 3~5 g 之间, 中位值 3.24 g, 即浒苔个体质量采用 3.24 g (< 25 g); LP 是摄入量; B_w 是消费者平均体重; C_m 是农药残留量的中值或平均值, 本研究平均值高于中位值, 参照最严风险评估原则, 计算中选取平均值^[22]。借鉴欧盟(EU)推荐的评估方法和技术, HQ 代表风险商, 表示其风险程度, $HQ < 1$ 表示摄入食品是风险可接受, 风险较低, HQ 值越大风险越高^[23]。

2 结果与讨论

2.1 南黄海苏北浅滩浒苔中农药类污染物的残留水平

根据南黄海苏北浅滩浒苔体内农药的检测结果(表 2)可知, Σ OCPs 浓度范围为 15.86~56.93 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 8 种有机氯农药中 α -六六六、六氯苯和 δ -六六六均有检出, 浓度高低顺序为 α -六六六 $>$ 六氯苯 $>$ δ -六六六; Σ PEs 的浓度检出范围为 42.03~133.49 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 4 种拟除虫菊酯类农药均有检出, 其检出率均较高, 其中联苯菊酯的浓度最高(64.05 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$); Σ OPPs 浓度范围为 9.42~13.36 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 9 种有机磷中被检出的有乐果、甲基对硫磷、毒死蜱、杀螟硫磷、马拉硫磷、啶硫磷和三唑磷, 其中甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、啶硫磷和三唑磷的检出率较高, 三唑磷浓度最高, 达 6.32 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 其余每种 OPPs 的浓度均小于 5 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由上述讨论可知, 三类农药在浒苔体内的浓度以 PEs 的残留量为最高, OCPs 次之, 含量最少的是 OPPs。这种差异可能与农药的环境行为、归趋密切相关, 比如在不同环境条件中的半衰期、稳定性、光解和水解性质等以及农药的化学结构和理化性质, 其中农药的正辛醇/水分配系数($\lg K_{ow}$)最为重要^[24], 三类农药中, PEs 的 $\lg K_{ow}$ 在 6~7 之间^[25], 高于 OCPs 的 $\lg K_{ow}$ 4 左右^[26-27], 而 OPPs 的 $\lg K_{ow}$ 值最小, 基本在 4 以下^[28], 由于分配系数与农药在浒苔体内的富集能力呈正相关^[29], 因此浒苔体内三类农药的浓度顺序为 PEs $>$ OCPs $>$ OPPs。

除了测定浒苔体内农药的残留浓度外, 本文也将浒苔与其他文献中的海洋藻类进行了比较, 位于福建省沿海地区的坛紫菜中 Σ OCPs(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、p,p'-DDT、o,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD 和六氯苯)浓度为 6.59~23.49 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 同位于福建省沿海地区的海带, 其 Σ OCPs 浓度为 3.68~10.32 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[30], 大连的裙带菜体内 Σ OCPs 浓度为 1.37~2.81 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[31], 江苏省连云港的条斑紫菜体内 Σ OCPs 浓度为 10.5~11 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[32], 本文南黄海地区浒苔体内的 Σ OCPs 浓度稍高于其他地区海藻中的浓度, 但仍属于同一浓度水平。福建省紫菜的 Σ PEs(联苯菊酯、甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯和氯菊酯)浓度为 13.1~24.7 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 福建省海带的 Σ PEs 浓度为 12.75~24.18 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[33], 本文的浒苔中 Σ PEs 浓度与其相似, 其中联苯菊酯含量最高且检出率高达 100%, 在其他海藻中联苯菊酯的检出率也是最高的且浓度最大, 是由于联苯菊酯的 $\lg K_{ow}$ 为 6, 易富集在生物体内, 所以联苯菊酯的浓度较高。山东省青岛市的紫菜中 Σ PEs 含量较

表 2 浒苔体内 3 类农药的组成及浓度($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)
Table 2 Composition and concentrations of 3 types of pesticides in *Enteromorpha*($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)

项目 Item	RD1	RD2	RD3	DF1	DF2	DF3	DF4	LS
α -六六六 α -benzene-hexachloride	25.79 $\pm$ 9.83	37.81 $\pm$ 6.99	21.52 $\pm$ 2.17	45.26 $\pm$ 12.93	14.07 $\pm$ 0.99	33.50 $\pm$ 1.35	41.96 $\pm$ 28.76	25.52 $\pm$ 4.59
六氯苯 Hexachloro-benzene	2.96 $\pm$ 2.04	3.44 $\pm$ 1.53	7.05 $\pm$ 7.30	11.67 $\pm$ 1.56	1.78 $\pm$ 0.04	8.94 $\pm$ 7.75	1.95	25.54 $\pm$ 32.9
δ -六六六 δ -benzene-hexachloride	nd	nd	4.43 $\pm$ 1.76	nd	nd	nd	nd	nd
Σ OCPs	22.92 $\pm$ 18.55	34.00 $\pm$ 7.06	27.40 $\pm$ 1.44	56.93 $\pm$ 23.49	15.86 $\pm$ 0.95	42.43 $\pm$ 6.40	42.94 $\pm$ 27.38	51.06 $\pm$ 37.49
联苯菊酯 Bifenthrin	51.16 $\pm$ 3.42	51.33 $\pm$ 17.66	50.03 $\pm$ 2.51	46.08 $\pm$ 2.89	64.05 $\pm$ 2.99	40.88 $\pm$ 15.96	42.03 $\pm$ 9.13	58.80 $\pm$ 30.14
甲氧菊酯 Fenprothrin	138.89	17.93 $\pm$ 23.20	41.74 $\pm$ 58.07	48.44 $\pm$ 16.84	nd	7.60 $\pm$ 6.69	nd	15.26 $\pm$ 8.95
高效氯氟氰菊酯 Lambda-cyhalothrin	21.77 $\pm$ 5.08	18.11 $\pm$ 2.78	23.30 $\pm$ 5.12	nd	37.49 $\pm$ 1.93	22.14 $\pm$ 0.48	nd	17.10 $\pm$ 2.99
氯菊酯 Permethrin	21.08 $\pm$ 5.23	25.39 $\pm$ 5.87	22.41 $\pm$ 3.68	nd	31.95 $\pm$ 3.18	21.64 $\pm$ 1.75	nd	15.79 $\pm$ 2.96
Σ PEs	94.57 $\pm$ 4.79	101.84 $\pm$ 35.80	104.09 $\pm$ 17.91	95.12 $\pm$ 13.94	133.49 $\pm$ 8.10	89.73 $\pm$ 22.65	42.03 $\pm$ 9.13	101.86 $\pm$ 42.07
乐果 Dime-thoate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.56 $\pm$ 0.01	nd
甲基对硫磷 Methylparathion	3.58 $\pm$ 1.72	3.40 $\pm$ 0.15	3.78 $\pm$ 0.10	nd	4.72 $\pm$ 0.16	2.20 $\pm$ 0.18	2.33 $\pm$ 0.04	2.55 $\pm$ 0.19
杀螟硫磷 Fenitrothion	2.02 $\pm$ 0.03	2.13 $\pm$ 0.10	2.16 $\pm$ 0.01	2.00 $\pm$ 0.09	nd	2.20 $\pm$ 0.03	nd	2.16 $\pm$ 0.04
马拉硫磷 Malathion	1.50 $\pm$ 0.01	1.51 $\pm$ 0.09	1.73 $\pm$ 0.05	1.38 $\pm$ 0.02	nd	1.59 $\pm$ 0.04	nd	1.49 $\pm$ 0.03
毒死蜱 Chlorpyrifos	1.50	2.00 $\pm$ 0.06	2.21 $\pm$ 0.04	1.98 $\pm$ 0.45	nd	nd	nd	nd
喹硫磷 Quinalphos	3.78 $\pm$ 0.77	3.51 $\pm$ 0.37	2.89 $\pm$ 0.19	3.09 $\pm$ 1.58	4.07 $\pm$ 0.93	3.29 $\pm$ 0.14	3.00 $\pm$ 0.31	4.77 $\pm$ 1.71
三唑磷 Triazophos	5.14 $\pm$ 1.86	5.00 $\pm$ 0.65	6.32 $\pm$ 0.76	1.96	2.66 $\pm$ 0.41	2.39 $\pm$ 0.45	2.14 $\pm$ 0.15	2.75 $\pm$ 0.09
Σ OPPs	13.36 $\pm$ 4.85	12.88 $\pm$ 2.88	12.58 $\pm$ 0.75	9.42 $\pm$ 0.76	11.45 $\pm$ 0.69	10.57 $\pm$ 0.47	11.02 $\pm$ 0.12	12.38 $\pm$ 1.50

注:nd 为低于检出限;以上数据是平均值 $\pm$ 标准差。下同。

Note:nd is below the detection limit;The data listed are mean $\pm$ standard deviation. The same below.

低,且只有三唑磷被检出,其浓度是 $44\sim 184\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[34],而本文浒苔的 Σ OPPs 浓度范围为未检出至 $20.87\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,比紫菜的浓度低,且都是三唑磷浓度最高,目前三唑磷已成为长江流域防治水稻螟虫的主打药品^[35],故江苏沿海地区使用量较大,导致三唑磷残留浓度较高。

2.2 南黄海苏北浅滩浒苔中农药的富集效应

为了进一步了解三类农药在浒苔体内的富集效应,用生物-沉积物富集因子(BSAF=浒苔体内某农药类污染物的浓度/沉积物中某农药类污染物的浓度)^[36](图 2)来描述浒苔对沉积物中农药的累积程度。沉积物中, Σ OCPs、 Σ PEs 和 Σ OPPs 浓度范围分别为 $191.83\sim 314.04$ 、 $1.10\sim 1.84\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.74\sim 7.63\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (表 3)。根据 BSAF 的计算结果可知,OCPs 的 BSAF 值均小于 1,OPP 的 BSAF 值为 1~10 之间,而 PEs 的 BSAF 值最大,在 10~100 范围内。由于浒苔体内 Σ PEs 浓度最大,而沉积物中 Σ PEs 浓度又最小,所以 PEs 的 BSAF 值最大,无论是浒苔还是沉积物中的 Σ OPPs 浓度都是三类农药中最小的且数值相近,因此,OPP 的 BSAF 值接近于 1,而 Σ OCPs 在沉积物中含量最大,且高于 Σ OCPs 在浒苔体内的含量,故 OCPs 的 BSAF 值均小于 1。由三类农药的 BSAF 值大小可知,其与沉积物中农药的含量相关,而沉积物中农药的含量与农

药在沉积物有机碳与上覆水之间的分配系数 K_{oc} 有关,这和浒苔中农药含量与 $\lg K_{ow}$ 有关相似。其中,OCPs 的 $\lg K_{oc}$ 值均大于 3^[29],OPP 的 $\lg K_{oc}$ 值大多小于 3^[37],故沉积物中 OCPs 的浓度大于 OPPs,PEs 例外,由于 PEs 在水中能快速降解^[38],因此,沉积物中 PEs 含量最低。

2.3 南黄海苏北浅滩浒苔中农药类污染物的食用风险评价

本文所研究的浒苔体内有 3 种 OCPs、4 种 PEs 及 7 种 OPPs 农药被检出。其中,六氯苯的 ADI 值于 20 世纪 70~80 年代撤销,无法进行健康风险评价,故进行相关健康风险评价的农药有 2 种 OCPs、4 种 PEs

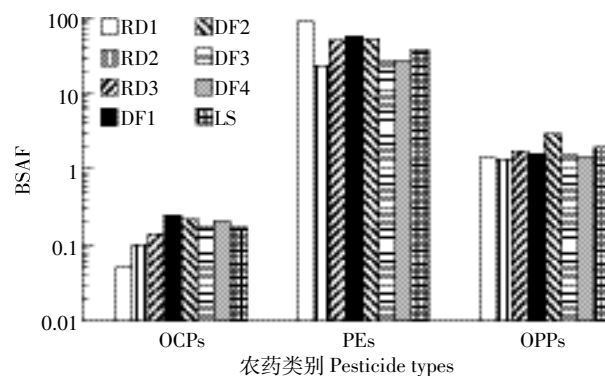


图 2 浒苔-沉积物富集因子(BSAF)
Figure 2 The BSAF of *Enteromorpha*

表 3 沉积物体内 3 类农药的组成及浓度($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)
Table 3 Composition and concentrations of 3 types of pesticides in sediment($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)

项目 Item	RD1	RD2	RD3	DF1	DF2	DF3	DF4	LS
α -六六六 α -benzenehexachloride	228.92 $\pm$ 12.00	314.04 $\pm$ 244.75	191.83 $\pm$ 44.32	237.87 $\pm$ 77.64	239.89 $\pm$ 49.45	214.55 $\pm$ 126.93	208.21 $\pm$ 77.94	208.74 $\pm$ 17.41
Σ OCPs	228.92 $\pm$ 12.00	314.04 $\pm$ 244.75	191.83 $\pm$ 44.32	237.87 $\pm$ 77.64	239.89 $\pm$ 49.45	214.55 $\pm$ 126.93	208.21 $\pm$ 77.94	208.74 $\pm$ 17.41
甲氰菊酯 Fenprothrin	0.45 $\pm$ 0.02	0.73 $\pm$ 0.04	0.69 $\pm$ 0.02	0.67 $\pm$ 0.14	0.65	0.56 $\pm$ 0.02	0.52 $\pm$ 0.02	0.72 $\pm$ 0.32
高效氯氟氰菊酯 Lambda-cyhalothrin	0.54 $\pm$ 0.01	0.60	0.59 $\pm$ 0.01	0.58 $\pm$ 0.02	0.57 $\pm$ 0.01	0.56	0.56 $\pm$ 0.01	0.57
氯菊酯 Permethrin	0.46	0.51 $\pm$ 0.03	0.54 $\pm$ 0.05	0.49 $\pm$ 0.03	0.46 $\pm$ 0.02	0.46 $\pm$ 0.01	0.45 $\pm$ 0.01	0.54 $\pm$ 0.10
Σ PEs	1.10 $\pm$ 0.19	1.84 $\pm$ 0.07	1.83 $\pm$ 0.04	1.74 $\pm$ 0.20	1.68 $\pm$ 0.04	1.58 $\pm$ 0.03	1.52 $\pm$ 0.01	1.83 $\pm$ 0.42
乐果 Dimethoate	0.74 $\pm$ 0.06	0.86 $\pm$ 0.13	0.96 $\pm$ 0.41	0.69 $\pm$ 0.04	0.65 $\pm$ 0.05	1.40 $\pm$ 0.21	1.20 $\pm$ 0.16	0.88 $\pm$ 0.17
甲基对硫磷 Methylparathion	0.99 $\pm$ 0.16	0.86 $\pm$ 0.04	0.94 $\pm$ 0.03	0.86 $\pm$ 0.01	0.88 $\pm$ 0.04	0.93 $\pm$ 0.02	0.94 $\pm$ 0.03	1.02 $\pm$ 0.08
杀螟硫磷 Fenitrothion	0.68 $\pm$ 0.03	0.70 $\pm$ 0.01	0.66 $\pm$ 0.01	0.70 $\pm$ 0.05	0.69	0.70 $\pm$ 0.03	0.69 $\pm$ 0.02	0.70 $\pm$ 0.01
马拉硫磷 Malathion	0.68 $\pm$ 0.18	0.68 $\pm$ 0.01	0.53 $\pm$ 0.03	0.58 $\pm$ 0.02	0.55 $\pm$ 0.02	0.55 $\pm$ 0.02	0.58 $\pm$ 0.01	0.62 $\pm$ 0.01
毒死蜱 Chlorpyrifos	nd	nd	nd	nd	0.67	nd	nd	nd
啶硫磷 Quinalphos	3.85 $\pm$ 0.42	3.66 $\pm$ 0.11	2.66 $\pm$ 0.13	2.23 $\pm$ 0.44	2.17 $\pm$ 0.24	2.87 $\pm$ 0.13	2.83 $\pm$ 0.69	2.82 $\pm$ 0.30
三唑磷 Triazophos	1.01 $\pm$ 0.31	1.02 $\pm$ 0.07	1.20 $\pm$ 0.67	1.03 $\pm$ 0.01	0.85 $\pm$ 0.17	1.04 $\pm$ 0.20	1.40 $\pm$ 0.25	1.09 $\pm$ 0.07
Σ OPPs	7.27 $\pm$ 0.87	7.43 $\pm$ 0.35	5.74 $\pm$ 0.86	6.09 $\pm$ 0.46	6.47 $\pm$ 0.43	7.48 $\pm$ 0.55	7.63 $\pm$ 0.81	6.77 $\pm$ 0.46

和 7 种 OPPs(表 4),maxTHQ 值为每种农药在所有样点中的最大目标危险系数,顺序如下: α -六六六>啶硫磷>三唑磷>联苯菊酯>甲氰菊酯>乐果>甲基对硫磷>高效氯氟氰菊酯>氯菊酯> δ -六六六>杀螟硫磷>毒死蜱>马拉硫磷,所测的 maxTHQ 值均小于相应的 ADI 值,并且 THQ 值均远小于 1,证明浒苔中每种农药单体对人体健康都没有潜在风险。aveTHQ 值为每种农药在 22 个样点中的算数平均目标危险系数, α -六六六在 OCPs 中的贡献率为 99.54%,联苯菊酯在 PEs 中的贡献率为 80.51%,啶硫磷在 OPPs 中的贡献

率为 58.74%,表明从单一农药的平均含量看, α -六六六在 OCPs 中贡献最大,联苯菊酯在 PEs 中贡献最大,啶硫磷在 OPPs 中贡献最大。同时,每种农药的 aveTHQ 值都远小于 1,对人体健康没有危害;HI 值的分析结果显示:OPPs>PEs>OCPs,三类农药中 OPPs 贡献最大。

浒苔中三类农药于样点 S1~S22 的复合污染 HI 值如图 3 所示,其中,由于浒苔样品在 3 至 5 月为爆发中期,故以该时段所采集的全部浒苔样品为研究对象,可发现 OCPs、PEs 和 OPPs HI 范围分别为 8.74 $\times$

表 4 食用浒苔 3 类农药摄入量与相关的健康风险评价
Table 4 Estimated daily intake and health risk of 3 types of pesticides in *Enteromorpha*

类别 Types	农药 Pesticides	ADI/ $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	aveEDI/ $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	aveTHQ	aveHI	maxEDI/ $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	maxTHQ	maxHI
OCPs	α -六六六	5×10^3	1.09×10^{-5}	2.18×10^{-9}	2.19×10^{-9}	3.29×10^{-5}	6.58×10^{-9}	6.58×10^{-9}
	δ -六六六	5×10^3	7.48×10^{-8}	1.50×10^{-11}		1.65×10^{-6}	3.29×10^{-10}	
PEs	联苯菊酯	1×10^4	1.90×10^{-5}	1.90×10^{-9}	2.36×10^{-9}	3.71×10^{-5}	3.71×10^{-9}	4.10×10^{-9}
	甲氰菊酯	3×10^4	4.55×10^{-6}	1.52×10^{-10}		5.16×10^{-5}	1.72×10^{-9}	
	高效氯氟氰菊酯	4×10^4	6.84×10^{-6}	1.71×10^{-10}		1.56×10^{-5}	3.90×10^{-10}	
OPPs	氯菊酯	5×10^4	7.17×10^{-6}	1.43×10^{-10}		1.66×10^{-5}	3.33×10^{-10}	
	乐果	2×10^3	6.01×10^{-8}	3.00×10^{-11}	4.12×10^{-9}	1.32×10^{-6}	6.61×10^{-10}	8.48×10^{-9}
	甲基对硫磷	3×10^3	5.00×10^{-7}	1.67×10^{-10}		1.75×10^{-6}	5.83×10^{-10}	
	杀螟硫磷	6×10^3	6.53×10^{-7}	1.09×10^{-10}		1.12×10^{-6}	1.87×10^{-10}	
	马拉硫磷	3×10^5	3.99×10^{-7}	1.33×10^{-12}		7.69×10^{-7}	2.56×10^{-12}	
	毒死蜱	1×10^4	1.38×10^{-7}	1.38×10^{-11}		9.21×10^{-7}	9.21×10^{-11}	
	啶硫磷	5×10^2	1.21×10^{-6}	2.42×10^{-9}		2.95×10^{-6}	5.91×10^{-9}	
	三唑磷	1×10^3	1.38×10^{-6}	1.38×10^{-9}		3.88×10^{-6}	3.88×10^{-9}	

注:aveEDI 为农药平均日摄入量;aveTHQ 为目标平均危险系数;maxEDI 为农药最大日摄入量;maxTHQ 为目标最大危险系数。

Note:aveEDI is the average daily intake of pesticides;aveTHQ is the target average risk coefficient;maxEDI is the maximum daily intake of pesticides;maxTHQ is the target maximum risk coefficient.

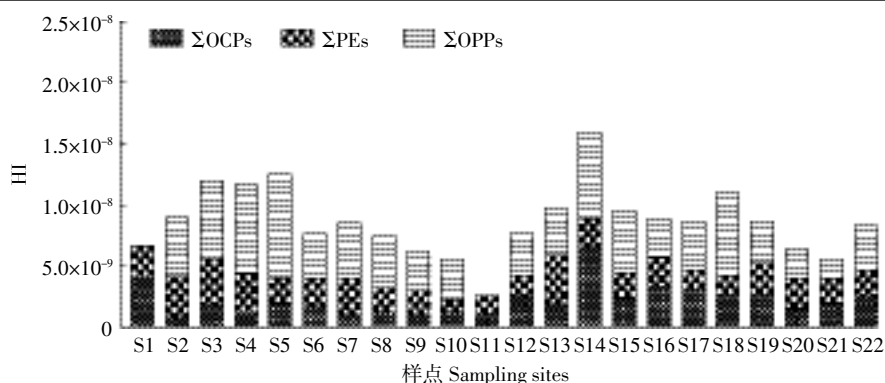


图3 浒苔中复合农药污染的健康风险指数(HI)

Figure 3 Health hazard index(HI) of pesticides mixture in *Enteromorpha*

10^{-10} ~ 6.58×10^{-9} 、 1.03×10^{-9} ~ 4.10×10^{-9} 和 0 ~ 8.48×10^{-9} , 三类农药的总 HI 值为 2.62×10^{-9} ~ 1.59×10^{-8} , 远小于 1, 说明南黄海苏北浅滩浒苔体内被检测的三类农药浓度远低于能够危害人体健康的浓度水平。三类农药中, OPPs 的贡献最大, 在 9 种 OPPs 中检测出 7 种, 是三类农药中被检测出数量最多的, 并且在这 7 种农药中, 啶硫磷的 ADI 值是 $5 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 是三类农药中最小的, 同时其 ADI 值远小于其他农药。因此, 啶硫磷的 THQ 最大, 故啶硫磷是 OPPs 中贡献最大的, 所以, OPPs 的 HI 值最高, 与其他农药相比, OPPs 对人类的健康风险是最大的。尽管 PEs 在风险监控中略低于 OPPs, 但是, PEs 在浒苔体内的残留浓度和富集程度均是三类农药中最高的, 其 HI 值较低, 原因在于 PEs 检测的种类少于 OPPs, 故 PEs 的复合污染 HI 值低于 OPPs, 因此, 仍需加强对 PEs 的控制。

根据《食品中农药残留风险评估指南》评估结果, 从长期(慢性)摄入量可看出, 与上述 THQ 值所得结论一致, 从短期(急性)摄入量可看出, OPPs 中三唑磷的健康风险最大, 其后依次是乐果、甲基对硫磷、杀螟硫磷、毒死蜱和马拉硫磷, PEs 中联苯菊酯的风险最大, 高效氯氟氰菊酯的风险最小。短期评估与长期评估结果一致。三唑磷($\text{ARfD}=0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ bw}$)、乐果($\text{ARfD}=0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ bw}$)、联苯菊酯($\text{ARfD}=0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ bw}$)和高效氯氟氰菊酯($\text{ARfD}=0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ bw}$)急性毒性大, ARfD 值小, 则风险商值大, 但风险程度最大的三唑磷残留风险商为 3.64%, 且远小于 1, 说明其健康风险相对较低。

3 结论

(1)通过对浒苔体内三类农药含量的基础调查研究, 可知浒苔体内农药含量为 $\text{PEs} > \text{OCPs} > \text{OPPs}$, 且

PEs 农药含量远高于其他两类农药。浒苔与其他可食用海藻相比, 浒苔中 OCPs 和 PEs 的含量比其他地区的藻类高, 而浒苔中 OPPs 的残留量略低于其他海藻。

(2)通过对目标物的生物-沉积物富集因子(BSAF)分析发现, 浒苔对 PEs 的富集能力最强, OPPs 的富集能力次之, 而对 OCPs 的富集能力最弱, 农药的富集能力可能与农药的环境行为、归趋以及农药的化学结构和理化性质有关, 主要因素是农药的 K_{oc} 和降解程度。

(3)对浒苔食用风险评价的结果表明, 从单一农药的平均含量看, α -六六六、联苯菊酯和啶硫磷在三类农药中贡献最大, 由于农药 ADI 值小, 则风险商值大, 但每种农药的 aveTHQ 值都远小于 1, 对人体健康没有危害; 从复合污染 HI 值分析, 三类农药的总 HI 值为 2.62×10^{-9} ~ 1.59×10^{-8} , 且远小于 1, 说明南黄海苏北浅滩的浒苔从农药角度分析食用是安全的。

(4)根据《食品中农药残留风险评估指南》评估结果显示, 从长期摄入量可得出与食用风险评价一致的结果, 从短期摄入量可得出, 有机磷农药中三唑磷的健康风险最大, 拟除虫菊酯类农药中联苯菊酯的风险最大。由于农药 ARfD 值小, 则风险商值大, 但风险程度最大的三唑磷残留风险商为 3.64%, 且远小于 1, 说明南黄海苏北浅滩地区浒苔农药中健康风险相对较低。

参考文献:

- [1] 于仁成, 刘东艳. 我国近海藻华灾害现状、演变趋势与应对策略[J]. 中国科学院院刊, 2016, 31(10): 1167-1174.
YU Ren-cheng, LI Dong-yan. Harmful algal blooms in the coastal waters of China: Current situation, long-term changes and prevention strategies[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2016, 31(10): 1167-1174.

- [2] 张林慧, 张建恒, 赵升, 等. 2014年青岛海域消亡漂浮浒苔生理特征研究[J]. 上海海洋大学学报, 2016, 25(4): 591–598.
ZHANG Lin-hui, ZHANG Jian-heng, ZHAO Sheng, et al. Physiological characteristics of the floating ulva macroalgae along Qingdao coast in 2014[J]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2016, 25(4): 591–598.
- [3] 何清, 胡晓波, 周峙苗, 等. 东海绿藻缘管浒苔营养成分分析及评价[J]. 海洋科学, 2006, 30(1): 34–38.
HE Qing, HU Xiao-bo, ZHOU Zhi-miao, et al. Evaluation on nutrition components of *Enteromorpha linza*[J]. *Marine Sciences*, 2006, 30(1): 34–38.
- [4] 王文娟, 赵宏, 米锴, 等. 大型绿藻浒苔属植物研究进展[J]. 湖南农业科学, 2009(8): 1–4.
WANG Wen-juan, ZHAO Hong, MI Kai, et al. Research advances on *Enteromorpha*: Large green algae[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2009(8): 1–4.
- [5] 林英庭, 朱风华, 徐坤, 等. 青岛海域浒苔营养成分分析与评价[J]. 饲料工业, 2009, 30(3): 46–49.
LIN Ying-ting, ZHU Feng-hua, XU Kun, et al. The nutrition analysis and evaluation on *Enteromorpha prolifera* at Qingdao sea area[J]. *Feed Industry Magazine*, 2009, 30(3): 46–49.
- [6] 赵明, 陈建美, 蔡葵, 等. 浒苔堆肥化处理及对大白菜产量和品质的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2010(2): 66–70.
ZHAO Ming, CHEN Jian-mei, CAI Kui, et al. Effects of *Enteromorpha prolifera* composting on yield and quality of Chinese cabbage[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2010(2): 66–70.
- [7] 孙昊, 王万章, 王秀仑. 利用孔石莼类海藻制作生物质板材的工艺[J]. 农业工程学报, 2009, 25(4): 309–312.
SUN Hao, WANG Wan-zhang, WANG Xiu-lun. Technical process for producing the biomass boards using sea alga *Ulva pertusa kjellman* species[J]. *Transactions of the Chinese of Agricultural Engineering*, 2009, 25(4): 309–312.
- [8] 佚名. 海洋藻类或可成为新型能源[J]. 江西煤炭科技, 2008(3): 4.
YI Ming. Marine algae or can be a new energy source[J]. *Jiangxi Coal Science & Technology*, 2008(3): 4.
- [9] 于波, 汤国民, 刘少青. 浒苔绿潮的发生、危害及防治对策[J]. 山东农业科学, 2012, 44(3): 102–104.
YU Bo, TANG Guo-min, LIU Shao-qing. Occurrence, harm and prevention of *Enteromorpha prolifera* tidal[J]. *Shandong Agricultural Science*, 2012, 44(3): 102–104.
- [10] 黄群腾. 水环境中36种农药残留的同时分析方法及其应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
HUANG Qun-teng. Simultaneously determination method for 36 pesticides in aquatic environment and its application[D]. Xiamen: Xiamen University, 2008.
- [11] 王教凯. 生物标志物指南黄海沉积物中有机氯农药的分布及来源的可行性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
WANG Jiao-kai. Feasibility study on biomarkers indicating the distribution and source of organochloride pesticides in sediment from Southern Yellow Sea[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [12] 王凌. 海洋环境中典型有机磷污染物分析及其生态效应研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006.
WANG Ling. Study on analytical methods of typical organophosphorus pesticide pollutants in marine environment and their ecologic effects[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2006.
- [13] 李星, 曹彦忠, 张进杰, 等. ASE-SPE/GC-MS/MS同时测定海洋沉积物中71种农药残留[J]. 分析测试学报, 2013, 32(10): 1180–1186.
LI Xing, CAO Yan-zhong, ZHANG Jin-jie, et al. Simultaneous determination of 71 pesticides residues in marine sediments by ASE-SPE/GC-MS/MS[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013, 32(10): 1180–1186.
- [14] 彭全材, 宋金明, 李琛, 等. 胶州湾5种海藻中的多不饱和脂肪酸与有机氯农药共摄入风险的评估研究[J]. 海洋与湖沼, 2014, 45(1): 80–87.
PENG Quan-cai, SONG Jin-ming, LI Chen, et al. Risk assessment of ingesting polyunsaturated fatty acids and organochlorine pesticide residues in five seaweeds from Jiaozhou Bay[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2014, 45(1): 80–87.
- [15] 蔡子豪, 杜晶, 孙彬, 等. 南黄海绿潮藻的分子鉴定及营养价值初探[J]. 浙江农业学报, 2016, 28(7): 1206–1215.
CAI Zi-hao, DU Jing, SUN Bin, et al. Molecular identification of green tide algae in the South Yellow Sea and preliminary study on its nutritive value[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2016, 28(7): 1206–1215.
- [16] 陈美娜. 基于脱附动力学评价养殖底泥中疏水性有机污染物生物有效性的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2016.
CHEN Mei-na. Research on bioavailability of sediment-associated of aquaculture zone hydrophobic organic contaminants based on their desorption kinetics[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2016.
- [17] 李振华. 固相微萃取用于评价养殖底泥中菊酯类农药生物有效性和预测生物累积的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015.
LI Zhen-hua. Research on bioavailability of sediment-associated pyrethroids and prediction of biological accumulation based on solid phase microextraction[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2015.
- [18] 徐佳艳, 彭自然, 和庆, 等. 长三角地区池塘养殖水产品体内农药类污染与食用风险评价[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(3): 485–495.
XU Jia-yan, PENG Zi-ran, HE Qing, et al. Assessment pesticide residues in pond aquaculture products in Yangtze River Delta and the health hazard for human consumption[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(3): 485–495.
- [19] 高俊全, 李筱薇, 赵京玲. 2000年中国总膳食研究: 膳食铅、镉摄入量[J]. 卫生研究, 2006, 35(6): 750–754.
GAO Jun-quan, LI Xiao-wei, ZHAO Jing-ling. 2000 Chinese total diet study: The dietary lead and cadmium intakes[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2006, 35(6): 750–754.
- [20] Zhuang P, McBride M B, Xia H P, et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, south China[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(5): 1551–1561.
- [21] World Health Organization. Principles and methods for the risk assessment of chemicals in food—Chapter 6: Dietary exposure assessment of chemicals in food[M]. Geneva: World Health Organization, 2010: 112–115.

- [22] 张磊, 刘兆平. 食品化学物风险评估中一些重要参数的选择和利用[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27(3):308-311.
ZHANG Lei, LIU Zhao-ping. The choices and usage of some important parameters in risk assessment of food chemicals[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2015, 27(3):308-311.
- [23] Authority E F S. Scientific opinion on risk assessment for a selected group of pesticides from the triazole group to test possible, methodologies to assess cumulative effects from exposure through food from these pesticides on human health[J]. *EFSA Journal*, 2009, 7(9):1167.
- [24] Mailhot H. Prediction of algal bioaccumulation and uptake rate of nine organic compounds by ten physicochemical properties[J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, 21(10):1009-1013.
- [25] Feo M L, Ginebreda A, Eljarrat E, et al. Presence of pyrethroid pesticides in water and sediments of Ebro River Delta[J]. *Journal of Hydrology*, 2010, 393(3):156-162.
- [26] 毕峻奇. 六六六、滴滴涕和多环芳烃在茶树体内迁移的模拟研究[D]. 福州:福建农林大学, 2013.
BI Jun-qi. Simulation study on transfer of HCHs, DDTs and PAHs in tea tree[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2013.
- [27] 许国飞, 张治国, 孟俊, 等. 我国大气中有机氯杀虫剂的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(6):2690-2693.
XU Guo-fei, ZHANG Zhi-guo, MENG Jun, et al. Research progress on organochlorine pesticides in atmosphere in China[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(6):2690-2693.
- [28] Benfenati E, Gini G, Piclin N, et al. Predicting logP of pesticides using different software[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(9):1155-1164.
- [29] 沈国兴, 严国安, 彭金良, 等. 农药对藻类的生态毒理学研究 II: 毒性机理及其富集和降解[J]. 环境科学进展, 1999(6):131-140.
SHEN Guo-xing, YAN Guo-an, PENG Jin-liang, et al. Study on ecotoxicology for pesticides to algae II: Toxic mechanism and accumulation, degradation[J]. *Advances in Environmental Science*, 1999(6):131-140.
- [30] 叶江雷, 弓振斌, 金贵娥, 等. 福建沿海地区可食性海洋贝、藻类体中 HCH、DDT 的分布特征[J]. 福建水产, 2012, 34(6):455-460.
YE Jiang-lei, GONG Zhen-bin, JIN Gui-e, et al. Distribution characteristics of HCH, DDT in the edible marine shellfish and algae of Fujian coast[J]. *Journal of Fujian Fisheries*, 2012, 34(6):455-460.
- [31] 吴金浩, 李爱, 刘桂英, 等. 微波辅助萃取-气相色谱法检测裙带菜中的多氯联苯和有机氯农药残留[J]. 环境化学, 2013, 32(1):156-161.
WU Jin-hao, LI Ai, LIU Gui-ying, et al. Determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticide residues in wakame by gas chromatography with electron capture detection using microwave-assisted extraction[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(1):156-161.
- [32] 周明莹, 曲克明, 陈碧鹃, 等. 紫菜中六六六、滴滴涕和扑草净的检测[J]. 渔业科学进展, 2014, 35(6):128-132.
ZHOU Ming-ying, QU Ke-ming, CHEN Bi-juan, et al. Residual determination method of HCHs, DDTs and prometryn in porphyra[J]. *Progress in Fishery Sciences*, 2014, 35(6):128-132.
- [33] 谢湘云. 海洋环境样品中痕量有机氯和拟除虫菊酯农药的测定方法研究[D]. 厦门:厦门大学, 2007.
XIE Xiang-yun. Determination of trace organochlorine and pyrethroid pesticides in marine environmental samples[D]. Xiamen: Xiamen University, 2007.
- [34] 孙晓杰, 郭萌萌, 王苏玥, 等. 分散固相萃取-在线凝胶色谱-气相色谱-质谱联用法快速检测紫菜中的农药多残留[J]. 色谱, 2014, 32(10):1124-1130.
SUN Xiao-jie, GUO Meng-meng, WANG Su-yue, et al. Rapid determination of pesticide multiresidues in porphyra by dispersive solid-phase extraction coupled with online gel permeation chromatography-gas chromatography mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(10):1124-1130.
- [35] 杨英利, 朱小燕, 李爱民, 等. 3 种淡水藻对三唑磷的降解研究[J]. 环境科学研究, 2007, 20(1):85-89.
YANG Ying-li, ZHU Xiao-yan, LI Ai-min, et al. Study on biodegradation of triazophos by three species of freshwater algae[J]. *Research of Environmental Science*, 2007, 20(1):85-89.
- [36] 苏秋克, 祁士华, 吴辰熙, 等. 洪湖特色水产品对湖水及沉积物中有机氯农药的积累模式[J]. 地质科技情报, 2007(4):85-90.
SU Qiu-ke, QI Shi-hua, WU Chen-xi, et al. Organism productions accumulating model of organochlorine pesticides in water and sediments from Honghu Lake, Hubei Province, China[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2007(4):85-90.
- [37] Daré J K, Silva C F, Freitas M P. Revealing chemophoric sites in organophosphorus insecticides through the MIA-QSPR modeling of soil sorption data[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 144:560-563.
- [38] 岳文洁. 氯氰菊酯农药对海洋微藻和大型海藻的毒性效应研究[D]. 广州:暨南大学, 2009.
YUE Wen-jie. Studied the toxic effects of cypermethrin on marine microalgae and seaweed[D]. Guangzhou: Jinan University, 2009.