

东部近海海产品中有机氯和菊酯类农药的分布特征与健康风险评估

李梦娜, 马海川, 陈潘毅, 束胜男, 尹杰, 李娟英

引用本文:

李梦娜, 马海川, 陈潘毅, 束胜男, 尹杰, 李娟英. 东部近海海产品中有机氯和菊酯类农药的分布特征与健康风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(7): 1444–1453.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

桂林会仙湿地表层土壤中有机氯农药污染现状

程铖, 刘威杰, 胡天鹏, 邢新丽, 毛瑶, 石明明, 许安, 苏业旺, 李星谕, 余海阔, 祁士华
农业环境科学学报. 2021, 40(2): 371–381 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0751>

内蒙古农牧业区土壤中有机氯农药的分布特征及健康风险评估

孟佩俊, 李淑荣, 和彦苓, 张艾华, 张丽萍, 靳敏, 梁青青, 张凌燕
农业环境科学学报. 2017, 36(3): 539–546 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1218>

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, 和庆, 陈以芹, 蔡春尔, 陈彦百, 李娟英
农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1108–1116 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1595>

桂林会仙岩溶湿地水体中有机氯农药分布特征及混合物环境风险评估

符鑫, 梁延鹏, 覃礼堂, 曾鸿鹄, 莫凌云, 王敦球, 覃璐玫
农业环境科学学报. 2018, 37(5): 974–983 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1339>

会仙湿地水体有机磷农药污染特征及生态风险

张健威, 曾莎莎, 梁延鹏, 覃礼堂, 曾鸿鹄, 马诚佑
农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1990–1997 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0208>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李梦娜, 马海川, 陈潘毅, 等. 东部近海海产品中有机氯和菊酯类农药的分布特征与健康风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(7): 1444–1453.

LI M N, MA H C, CHEN P Y, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of organochlorine and pyrethroid pesticides in seafood off the eastern shore of China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(7): 1444–1453.

东部近海海产品中有机氯和菊酯类农药的分布特征与健康风险评估

李梦娜¹, 马海川³, 陈潘毅¹, 束胜男¹, 尹杰^{1,2*}, 李娟英^{1,2}

(1. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306; 2. 上海河湖生物链构建与资源化利用工程技术研究中心, 上海 201702; 3. 上海七宝中学附属鑫都实验中学, 上海 201101)

摘 要:为全面了解我国东部近海海产品中有机氯农药(OCPs)和菊酯类农药(PYRs)的残留特征及健康风险,本研究以我国东部近海附近海域的典型海产品为研究对象,使用气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(GC-MS/MS)对其体内两类农药的含量进行测定和相关分析。结果显示:东部近海海产品中, Σ OCPs 残留范围为 2.2~1 864.7 ng·g⁻¹ (均值为 72.5 ng·g⁻¹, 以干质量计), Σ PYRs 浓度范围为 5.2~761.7 ng·g⁻¹ (均值为 57.9 ng·g⁻¹)。与软体动物类和甲壳类相比, Σ OCPs 更容易蓄积在脂肪含量更高的鱼类中, 而 Σ PYRs 在 3 类生物中的残留量差异不显著;空间分布上, 两类农药在海洋生物体内残留量的空间差异性均不显著(除烟台海域外);来源分析表明, OCPs 污染主要源于历史残留, 而 PYRs 可能与近海范围内陆域的城市卫生防护活动密切相关。研究表明, 不同海产品中两类农药的总风险指数远小于 1, 健康风险处于安全水平。

关键词:有机氯农药;菊酯类农药;东部近海;海产品;健康风险评估

中图分类号:X55;X820.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)07-1444-10 doi:10.11654/jaes.2022-1004

Distribution characteristics and health risk assessment of organochlorine and pyrethroid pesticides in seafood off the eastern shore of China

LI Mengna¹, MA Haichuan³, CHEN Panyi¹, SHU Shengnan¹, YIN Jie^{1,2*}, LI Juanying^{1,2}

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of River and Lake Biochain Construction and Resource Utilization, Shanghai 201702, China; 3. Xindu Experimental Middle School Affiliated to Shanghai Qibao Middle School, Shanghai 201101, China)

Abstract: To comprehensively understand the residual characteristics and food hazards of organochlorine (OCP) and pyrethroid (PYR) pesticides in marine products from the eastern China coastal seas, typical marine products from the target area were collected and analyzed using gas chromatography-tandem mass spectrometry. The Σ OCPs ranged from 2.2 ng·g⁻¹ to 1 864.7 ng·g⁻¹ (calculated by dry matter), with a mean of 72.5 ng·g⁻¹, and Σ PYRs ranged from 5.2 ng·g⁻¹ to 761.7 ng·g⁻¹, with a mean of 57.9 ng·g⁻¹. Σ OCPs were more likely to accumulate in fish with higher fat content than in mollusks and crustaceans; however, the bodily residues of Σ PYRs showed no significant difference among the three types of organisms. In addition, the spatial differences of the two pesticides in marine organisms were not significant (except Yantai coastal water). OCPs mainly left over by history, while PYRs may be closely related to human activities in the land area near the offshore. The total risk index of two types of pesticides in seafood was much lower than 1, with no significant health risk.

Keywords: organochlorine pesticide; pyrethroid pesticide; eastern China coastal sea; seafood; health risk assessment

收稿日期:2022-10-10 录用日期:2022-12-30

作者简介:李梦娜(1996—),女,河南新乡人,硕士研究生,主要从事海洋环境化学研究。E-mail:Limengna77@163.com

*通信作者:尹杰 E-mail:jieyin@shou.edu.cn

基金项目:上海市科学技术委员会项目(22dz1202602);自然资源部海洋生态监测与修复技术重点实验室项目(MEMRT202117)

Project supported: Shanghai Municipal Science and Technology Commission (22dz1202602); Key Laboratory of Marine Ecological Monitoring and Restoration Technology, Ministry of Natural Resources(MEMRT202117)

海产品因含有丰富的蛋白质、不饱和脂肪酸、维生素和矿物质等营养物质而正在成为受人们关注的食物。我国东部沿海拥有黄渤海渔场、舟山渔场、吕四渔港、石浦渔港以及沈家门渔港,其为我国特别是东部沿海居民提供丰盛的海产品。东部沿海地区现代种植业、养殖业等农业相关活动相对聚集,农业生产活动使用的农药、化肥等污染物可能会通过大气沉降、河流输送等过程迁移至海洋环境,从而危害海洋生态系统。余新威等^[1]发现浙江沿海棒锥螺体内 Σ OCPs的含量范围为 $8.6\sim 26.1\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (以湿质量计);杨丰源等^[2]发现南黄海浒苔体内有机氯农药(OCPs)、菊酯类农药(PYRs)和有机磷农药(OPPs)的残留量分别达到 $15.6\sim 56.9$ 、 $42.0\sim 133.5\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $9.4\sim 13.4\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (以干质量计);刘潇博等^[3]搜集了2000—2019年间沿海水生生物体内不同污染物含量的相关数据,发与农药类污染物具有种类多、检出频率高和残留时间长等特点。在农药类污染物中,虽然有机氯农药(OCPs)从1983年开始已经在我国禁止使用,但是由于早期农业生产的使用量较大,尤其是DDTs,除用于农业生产外,还广泛用作船舶防污油漆的活性物质和生产农药三氯杀螨醇的中间体,因此环境中可能仍存在较大OCPs残留^[4]。此后新开发的农药品种中,如菊酯类农药(PYRs)因其用量少、残效期短和杀虫谱广等优点,逐渐作为有机氯、有机磷、氨基甲酸酯类等的替代品,被广泛用于农田果蔬杀虫、水产养殖和卫生保健过程中^[5],部分残留农药极易通过地表径流、雨水冲刷、生活废水等途径进入海洋环境,对海洋环境和海洋生物造成日益严重的危害。

海产品摄入是人体暴露农药的重要途径,这些污染物会随食物链传递最终进入人体并造成潜在威胁。目前关于海洋环境中OCPs的研究主要集中在海洋沉积物,即使是关于海产品积累的研究,也主要集中在鱼类和贝类^[6]。而对于PYRs,其在海产品中残留和有关风险评价的报道较少,现有研究也主要集中在PYRs对生物的毒性效应及其在天然水体和淡水养殖池塘等水体和沉积物中的残留^[7]。因此,本研究从东部近海区域采集常见海产品,包括软体动物、甲壳类和鱼类三大类典型海产品,对其体内两类农药(包括OCPs和PYRs)污染物的残留水平进行测定和分析,以进一步了解我国东部近海海产品体内两类农药的残留水平及污染特征,分析其潜在的污染来源,评价食用各类海产品对儿童、青壮年和中老年人的健康风险,以期评价东部沿海地区海产品的质量安全提供

数据支持,为东部沿海地区环境保护、水资源管理与污染防治等提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2020年7月至2021年5月,从北至南依次在我国黄渤海海域[包括天津海域(S1)、烟台海域(S2)、青岛海域(S3)、连云港海域(S4)],长三角海域[吕四海域(S5)、舟山海域(S6)、石浦海域(S7)]和东南沿海海域[福州海域(S8)、厦门海域(S9)]对生物样品进行采集。本研究所采集生物样品不仅是我国东部近海典型海洋生物物种,也是我国东部海鲜市场常见以及居民日常消费的海产品。采集样品时,样品大小和质量等随机选取,保证样品的随机性,每个区域大约采集10种左右,分为软体动物、甲壳类和鱼类三大类(采集样品信息见表1),其中软体动物采集于附近海岸滩涂,鱼类和甲壳类采集于港口附近海鲜市场,并跟渔民确认海产品是来源于附近海域。采集完成后,将样品分类标号装于铝箔袋中,低温运回实验室,测量体长后对样品进行解剖并取肌肉组织进行均质化,冷冻干燥后,研磨过筛于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.2 实验材料与试剂

PYRs混合标准溶液(胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯)购自德国Dr. Ehretorfer公司。OCPs混合标准溶液:六六六(HCHs: α -HCH、 β -HCH、 δ -HCH、 γ -HCH)、DDTs(o,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD、p,p'-DDT)及内标物 D_{12} 购自安谱实验科技股份有限公司;乙腈、丙酮、二氯甲烷、正己烷、石油醚[均为色谱级(HPLC)]购自美国supelco公司;无水硫酸钠[分析纯(AR)]和Florisil色谱吸附剂(100~200目)均购自美国Aladdin公司,二者使用前分别于马弗炉中 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥4 h,冷却后转移到干燥器中保存待用;超纯水,电阻率 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1.3 样品测定与分析

1.3.1 样品前处理

生物样品中PYRs和OCPs的萃取、净化及测定方法参考本课题组徐佳艳^[9]的研究结果并进行适当优化。称取冷冻干燥后的 0.50 g 样品粉末置于微波萃取管中,加入 15 mL 正己烷/丙酮($V:V=1:1$)混合溶剂进行微波萃取,之后合并萃取液,并浓缩至近干;向浓缩液中加入 4 mL 乙腈,溶解残留物,再加入 4 mL 乙腈饱和的石油醚,漩涡振荡使其充分混合,然后以

表1 采集样品信息

Table 1 Basic information of collected marine organisms

生物种类 Biological specy		数量 Number/个	体长 Body length/mm	脂肪含量 Lipid content ^[8] /%
软体动物 Mollusk	牡蛎(<i>Ostrea gigas thunberg</i>)	60~63	77~140	2.1
	贻贝(<i>Mytilidae</i>)	65~70	51~130	1.4
	菲律宾帘蛤(<i>Ruditapes philippinarum</i>)	60~67	27~46	0.6
	疣荔枝螺(<i>Thais clavigera</i>)	70~75	26~50	1.0
	缢蛭(<i>Sinonovacula constricta</i>)	60~65	48~74	4.9
	毛蚶(<i>Scapharca subcrenata</i>)	65~69	29~57	1.0
	扇贝(<i>Pectinidae</i>)	55~63	57~110	0.6
	脉红螺(<i>Rapana peichiliensi</i>)	55	63~84	1.0
	文蛤(<i>Meretrix meretrix</i> L.)	55	30~40	0.6
甲壳类 Crustacean	南美白对虾(<i>Litopenaeus vannamei</i>)	45~52	110~170	0.8
	日本对虾(<i>Penaeus japonicus</i>)	40~45	100~210	0.8
	口虾蛄(<i>Oratosquilla oratoria</i>)	50~54	93~150	2.3
	刀额新对虾(<i>Metapenaeus ensis</i>)	60	110~120	1.4
	三疣梭子蟹(<i>Portunus trituberculatus</i>)	25~30	57~110	3.1
	日本蟳(<i>Charybdis japonica</i>)	35~37	37~67	1.6
	锈斑蟳(<i>Charybdis feriata</i>)	28	76~86	2.6
鱼类 Fish	大黄鱼(<i>Pseudosciaena crocea</i>)	6~8	260~372	2.5
	小黄鱼(<i>Larimichthys polyactis</i>)	15~17	160~250	3.0
	鲷鱼(<i>Pomfret</i>)	5~6	160~350	7.8
	鲈鱼(<i>Scomberomorus niphonius</i>)	3~4	400~580	3.1
	多宝鱼(<i>Pandalichthys lethostigma</i>)	13~16	290~440	3.2
	带鱼(<i>Trichiurus lepturus</i>)	10~12	560~880	4.9
	梭鱼(<i>Chelon haematocheilus</i>)	9	260~270	4.8

3 000 r·min⁻¹离心10 min,弃去上层石油醚后取乙腈层氮吹近干,加1 mL正己烷/二氯甲烷(V:V=7:3)的混合溶液复溶,待过层析柱净化。在层析柱内放入少许脱脂棉,依次加入2.0 g无水硫酸钠、3.5 g Florisil色谱吸附剂(100~200目)和2.0 g无水硫酸钠,用洗耳球轻轻敲打层析柱玻璃壁使其内部填料达到紧实状态。用20 mL正己烷预淋洗柱子,再将上述浓缩液过柱,最后滴加50 mL正己烷/二氯甲烷(V:V=7:3)洗脱液进行洗脱,收集洗脱液约50 mL,氮吹近干,最后用正己烷分3次润洗定容至200 μL到进样瓶内插管中待测。

1.3.2 GC-MS/MS色谱条件

样品分析使用气相色谱-三重四级杆串联质谱仪(GC-MS/MS, Agilent 8890-7000D, Agilent Technologies),配备HP-5-MS(30 m×0.25 mm,膜厚0.25 μm)色谱柱。柱箱升温程序是70 ℃保持1 min,然后以10 ℃·min⁻¹程序升温至160 ℃,再以5 ℃·min⁻¹升温至280 ℃,保持5 min,再以20 ℃·min⁻¹升温至300 ℃,保持5 min;高纯氦气(≥99.999%,流速为1 mL·min⁻¹)

为载气。进样模式为不分流进样,进样口温度250 ℃,传输线温度280 ℃,进样量2.0 μL,采用多反应检测扫描模式(MRM)。

1.4 质量控制与质量保证

随机选取3类海产品,分别通过高(100 ng·g⁻¹)、中(20 ng·g⁻¹)、低(5 ng·g⁻¹)3个加标含量进行基质加标验证,回收率在62.9%~116.8%之间,相对标准偏差小于6.2%。每个生物样品设置2组平行,每批15个样品设置1个程序空白,在样品处理流程中,将不添加生物样品的空白样置于与待测因子相同的容器(材质、大小相同),按照与实际样品一致的实验流程进行分析测定,PYRs和OCPs定量采用内标法。

1.5 健康风险评估

1.5.1 农药日摄入量

农药每日摄入量(Estimated daily intake, EDI)常被用来评估居民通过饮食摄入产生的污染物暴露风险,其计算公式为:

$$EDI = \frac{C \times IR}{BW} \quad (1)$$

式中: EDI 代表农药每日摄入量, $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$; C 代表海产品中农药残留量, $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (以干质量计),含水率按平均值80%计算; IR 是水产品的日均膳食量, $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$; BW 表示人体平均体质量, kg 。水产品的每日消费量基于文献,具体为:儿童软体动物、甲壳类和鱼类3类海产品的摄入量分别为18、21 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ 和16 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[10];青少年3类海产品的摄入量分别为21、43 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ 和22 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$,成人3类海产品的摄入量分别为24、31 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ 和19 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[11]。根据不同年龄组进行分类,儿童、青少年、成人3类人群人均体质量分别为17、36 kg 和60 kg ^[12]。

1.5.2 目标危险系数

目标危险系数(Target hazard quotient, THQ)是以测定的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,具体计算方法为:

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

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《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2021)进行计算,联苯菊酯、甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯7种PYRs对应的 ADI 值分别为 1×10^4 、 3×10^4 、 2×10^4 、 5×10^4 、 2×10^4 、 2×10^4 、 1×10^4 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, HCHs(α -HCH、 β -HCH、 δ -HCH、 γ -HCH)和DDTs(o 、 p' -DDT、 p 、 p' -DDE、 p 、 p' -DDD、 p 、 p' -DDT)对应的 ADI 值分别为 5×10^3 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 1×10^4 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 。我国现行标准中暂无胺菊酯的 ADI 值,此处采用澳大利亚国家健康与医药研究和药物管理局的前农药与农用化学品专家委员会推荐使用的胺菊酯 ADI ^[13],为 2×10^4 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 。

$THQ>1$ 表示暴露人群有明显健康风险; $THQ\leq 1$ 表示无明显健康风险。 THQ 值越大,相应的风险越大。

1.5.3 风险指数

风险指数(Hazard index, 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: n 代表复合污染物单体数。 $HI\leq 1$ 表明复合污染为可接受风险,对健康没有影响; $HI>1$ 表明存在明显的健康风险。 HI 值越大,相应的风险越大。

2 结果与讨论

2.1 农药残留特征

如表2所示,东部近海海产品中 Σ OCPs的残

留量范围为2.2~1 864.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为72.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,其中 Σ HCHs残留量范围为 nd ~47.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值为5.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), Σ DDTs残留量范围为2.2~1 854.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值为67.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)。与国内外其他地区海洋生物体内 Σ OCPs平均残留水平相比,本研究区域海产品体内OCPs的整体残留水平较低(图1a),且以DDTs为主,其所占比例高达71.1%~100%(平均值为87.7%),主要贡献单体为 p 、 p' -DDD(图1b),这与马继臻^[14]、Yim等^[15]以及Sudaryanto等^[16]分别对我国东海沿岸、韩国海岸和印度尼西亚等地区海洋生物中OCPs分布特征研究的结果一致。与HCHs相比,DDTs的疏水性更强(HCHs的 $\lg k_{ow}$ 在3~4之间,DDTs的 $\lg k_{ow}$ 在6~7之间),且生物富集系数(BCF)比HCHs高2~3个数量级^[17],致使其在生物中的累积能力较HCHs强,在海产品中的残留量较高。软体动物类、甲壳类和鱼类体内 Σ OCPs的残留量范围分别为2.2~593.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值56.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、2.3~342.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值39.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和2.3~1 864.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值116.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$),可见鱼类 Σ OCPs的平均污染水平最高($P<0.05$,图2a),软体动物类和甲壳类的污染水平相当($P>0.05$)。这与三类海产品的脂质含量(表1)密切相关,鱼类的脂肪含量明显大于甲壳类和软体动物类($P<0.05$),且软体动物类和甲壳类体内的脂肪含量相当($P>0.05$)。空间上,S2附近海域海产品体内OCPs的平均残留水平是其他海域的2~12倍,其主要归因于DDTs的浓度贡献(Σ DDTs的残留量是其他海域的2~13倍)。有研究表明,DDTs虽被禁用几十年,但在部分地区的环境中DDTs检出量仍较高,这可能与三氯杀螨醇的使用有关,其作为DDTs的替代品被广泛用于农田、果树和蔬菜的病虫害防治^[18],这种药的主要原料为工业品DDTs,因残留提炼环节不过关,导致大批三氯杀螨醇成品中DDTs含量超标^[19]。据调查,S2区域地处我国的农业大省——山东省,山东省2015—2021年的农林牧渔总产值均位居全国第一,而S2所处的烟台市的农林牧渔总产值更在山东省排名第一^[20],因此,S2海域海产品体内OCPs的平均残留水平较高可能与周边历史农业活动中病虫害的防治有关。

Σ PYRs残留量范围为5.2~761.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值为57.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,表2),其中胺菊酯为优势组分,所占比例为30.9%~44.1%(图3a)。胺菊酯作为世界卫生组织(WHO)推荐的公共卫生杀虫剂之一,其对蚊、蝇、蟑螂等卫生害虫有良好的防治作用,如国内市场上杀

表2 东部近海海产品中农药残留($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table 2 Pesticide residues in marine organisms collected from the eastern ports of China($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

采样点 Sampling site	生物种类 Biological specy	Σ HCHs	均值 Mean	Σ DDTs	均值 Mean	Σ OCPs	均值 Mean	Σ PYRs	均值 Mean
S1	软体动物	nd~2.5	3.6	2.2~27.5	17.5	2.2~29.9	20.0	12.5~28.9	43.4
	甲壳类	1.9~6.1		7.9~21.1		9.8~27.2		26.1~247.6	
	鱼类	nd~6.1		8.5~88.1		8.5~88.1		15.5~61.6	
S2	软体动物	1.3~6.1	4.3	7.4~16.8	220.5	8.7~20.6	224.8	8.2~83.5	135.5
	甲壳类	1.3~6.0		7.3~336.1		8.6~342.1		18.4~128.0	
	鱼类	1.3~9.7		11.4~1 854.0		13.0~1 864.7		56.7~761.7	
S3	软体动物	nd~5.8	2.4	7.2~592.5	67.1	7.7~593.1	69.3	13.6~58.4	25.0
	甲壳类	0.1~2.4		2.3~26.2		2.5~28.6		8.4~29.3	
	鱼类	1.3~6.3		7.4~224.0		8.6~231.4		16.1~27.3	
S4	软体动物	nd~23.3	5.3	9.4~332.8	63.4	10.8~339.1	68.5	11.3~447.9	52.6
	甲壳类	1.3~10.0		7.3~48.7		8.6~54.9		12.5~63.6	
	鱼类	1.3~5.9		9.7~161.5		11.1~167.2		6.7~42.3	
S5	软体动物	nd~5.7	3.8	4.6~40.0	67.1	4.6~76.3	70.4	5.3~347.3	68.7
	甲壳类	nd~5.7		2.3~11.6		2.3~17.4		13.9~94.7	
	鱼类	1.4~7.4		15.0~403.7		16.7~411.1		7.9~93.8	
S6	软体动物	nd~2.2	3.6	2.8~22.6	16.3	2.8~22.8	18.9	7.4~23.8	16.4
	甲壳类	nd~5.4		2.9~8.8		4.1~14.2		6.7~25.9	
	鱼类	nd~26.2		3.3~106.2		3.3~132.4		10.4~37.4	
S7	软体动物	nd~24.8	8.9	9.2~250.6	78.9	10.5~257.0	87.1	16.9~190.2	80.5
	甲壳类	1.4~23.8		8.6~40.4		10.0~64.2		26.9~160.9	
	鱼类	0.1~6.5		2.3~246.8		2.3~253.3		5.8~86.5	
S8	软体动物	nd~6.4	7.6	4.7~65.0	22.9	4.7~71.5	29.1	6.9~224.7	55.0
	甲壳类	nd~23.6		4.4~31.1		4.7~54.8		5.2~80.3	
	鱼类	0.1~5.8		7.2~135.3		8.8~141.1		11.3~89.1	
S9	软体动物	0.6~14.9	7.2	11.2~460.3	96.1	12.6~465.9	103.3	11.4~142.8	63.8
	甲壳类	1.3~47.0		43.3~89.7		44.8~99.9		15.1~138.7	
	鱼类	1.3~6.9		25.3~328.0		26.6~334.9		9.6~197.8	

注:nd表示未检出,计算平均值用1/2 LOD代替。
Note:nd means not detected,calculated the average using 1/2 LOD instead.

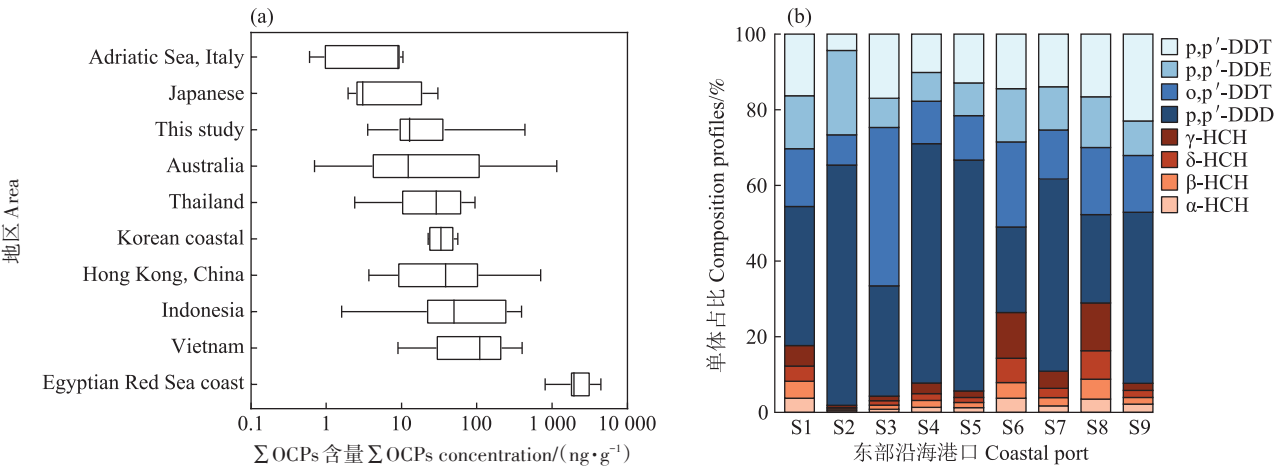


图1 世界范围内海洋生物中 Σ OCPs的含量比较及各港口海产品中OCPs的单体构成
Figure 1 Worldwide comparison of Σ OCPs in marine organisms and composition profiles of OCPs in different ports

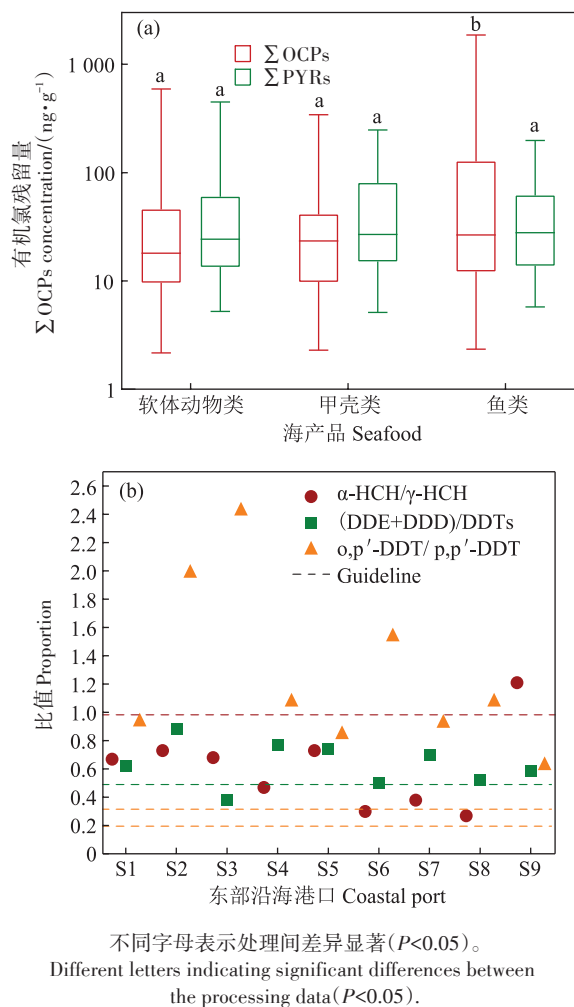


图2 不同种类海产品间的有机氯农药残留量对比和海产品中 α -HCH/ γ -HCH、(DDE+DDD)/DDTs和 o,p' -DDT/ p,p' -DDT的比值

Figure 2 Comparison of the residues OCPs in different types of seafood and ratios of α -HCH/ γ -HCH, (DDE+DDD)/DDTs and o,p' -DDT/ p,p' -DDT in seafood from the coastal waters of east China

虫气雾剂等家用杀虫剂的有效成分主要是胺菊酯等PYRs原药,且为扩大防治谱、提高药效、延缓害虫抗药性的产生,胺菊酯经常与其他有效成分联合使用,进而降低用药量和生产成本^[21]。研究表明,家庭用途和公共卫生是我国杀虫剂的主要市场,分别占据93.3%和6.7%的市场份额^[22]。目前在卫生杀虫剂中PYRs占84.5%,其中胺菊酯在卫生农药登记产品数量中占比最高(占比14.2%),说明我国使用含胺菊酯的卫生杀虫剂较多。目前已有欧盟、日本、联合国粮农组织(FAO)和WHO等有关组织和国家^[23]对个别单一菊酯在海产品中的最高残留限量(MRL)作出规定,

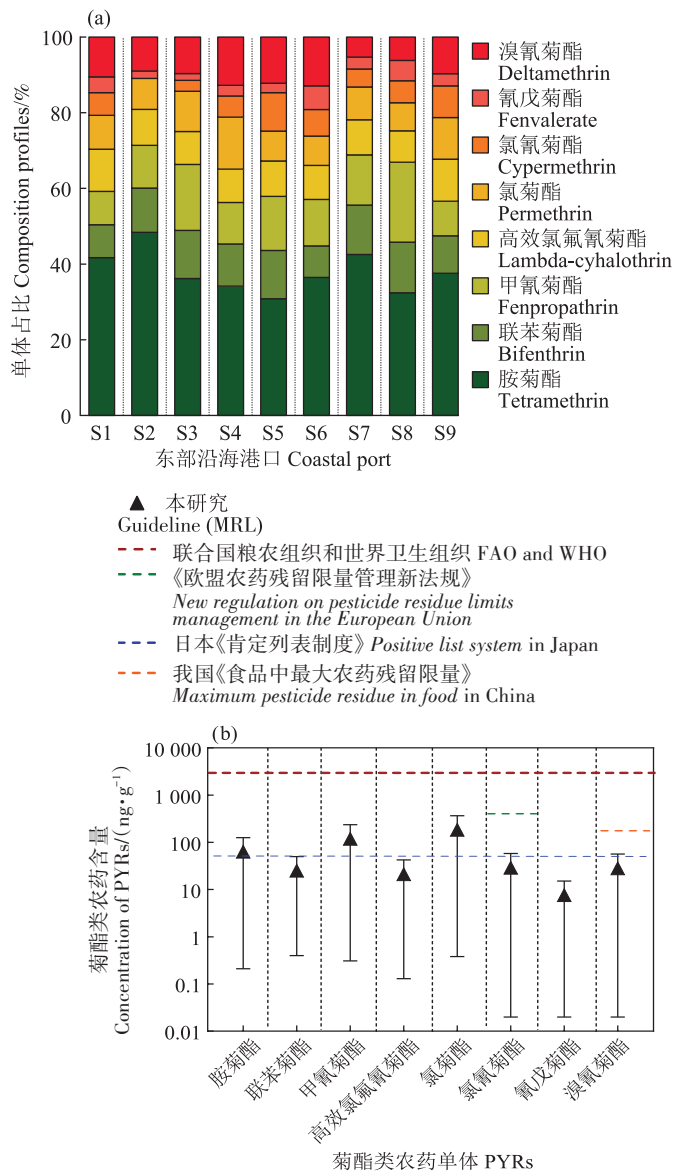


图3 海产品中8种PYRs含量占比及含量(干质量)分布(中位数和含量范围)

Figure 3 Concentration proportions and concentration (calculated by dry matter) distribution of 8 PYRs in seafood (median and concentration range)

与现有各国标准相比,本研究部分海产品体内胺菊酯、甲氧菊酯和氯菊酯含量超过日本《肯定列表制度》农药化学物质的MRL值(日本《肯定列表制度》中规定,标准中未涉及的农药化学物质的残留量一律按照0.01 mg·kg⁻¹限量执行,本研究部分海产品体内胺菊酯、甲氧菊酯和氯菊酯残留量范围分别为0.2~234.9、0.3~236.5 ng·g⁻¹和0.4~368.2 ng·g⁻¹),超标率为2.3%~13.0%(图3b),因此,本研究海产品体内胺菊酯、甲氧菊酯和氯菊酯可能存在一定的潜在风险。ΣPYRs在

软体动物类、甲壳类和鱼类中的残留量范围分别为 $5.2\sim 447.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值 $59.4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、 $5.1\sim 247.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值 $53.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 $5.8\sim 761.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值 $61.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) (表2), 其在3类海产品之间的残留分布均不存在显著差异 ($P>0.05$, 图2a), 这与钟硕良等^[24]研究得出的不同种类水生生物对水体中菊酯类农药的积累能力存在明显的种间差异的结论不同, 这可能与水生生物种类、环境介质以及PYRs的含量水平等因素有关。此外, S2附近海域海产品体内PYRs的平均残留水平为其他海域的2~8倍(表2), 这可能与S2区域城镇人口增加, GDP增长速率提高以及城镇化速度加快从而促进对PYRs需求量不断增大有关。吴亚东^[25]的研究表明PYRs农药残留主要依赖于当地社会经济发展, 且据国家统计局数据调查, 与本研究其他几个区域相比, S2区域近5年来的城镇化增长速率(6.5%)高于其他几个区域(0.5%~6.3%), 越来越多的城镇化建设可能对卫生杀虫剂的需求增加, 在城市卫生防护过程中, 草坪花园用气雾剂, 杀跳蚤、飞虫和爬虫等使用的大宗产品的气雾剂用量正在上升, 蝇香、蟑香、电热蚊香和蚊香等高含量菊酯类卫生用品也成为家庭和公共场所不可或缺的产品^[26]。

2.2 农药的来源分析

$\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$ 的比值常用来判定HCHs的来源, 工业源的比值在4~7之间, 农用林丹比值接近于1^[27]。本研究区S1~S9采样点海产品的 $\alpha\text{-HCH}/\gamma\text{-HCH}$ 范围为0.3~1.2(图2b), 表明我国东部海产品中的HCHs来自于农业源。 $(\text{DDE}+\text{DDD})/\text{DDTs}$ 的比值常用来判断DDTs的残留是来自历史残留(>0.50)还是新的DDTs输入(≤ 0.50)^[28]。本研究除点位S3外, 其余点位 $(\text{DDE}+\text{DDD})/\text{DDTs}$ 的比值均大于0.50(图2b), 表明DDTs主要来自历史残留, 新的DDTs输入有限。此外, 常用于棉花、果树、花卉、蔬菜等的螨虫防治的三氯杀螨醇, 其合成原料和代谢产物即为DDTs, 若 $o,p'\text{-DDT}/p,p'\text{-DDT}$ 的比值高于工业中的比值(0.2~0.3), 则表明污染源与农业中三氯杀螨醇的使用有关^[29]。本研究区域海产品中 $o,p'\text{-DDT}/p,p'\text{-DDT}$ 的比值范围为0.6~2.4(图2b), 表明本研究区域OCPs与历史农业活动中三氯杀螨醇的使用密切相关。研究表明, 自1983年禁令颁布以来, 大部分食物样品中的OCPs残留量已显著降低, 但动物体内的生物浓缩和生物放大作用, 使得海产品中OCPs的含量有增加的趋势^[2]。如王益鸣等^[30]对浙江沿海海产品的分析发现, 从1998—2003年, 海产品中DDTs的残留量上升

了107%; 1996—2008年, 在渤海湾、胶州湾、长江口、福建沿海、山东沿海等区域海产品中均检出了OCPs, 其来源分析表明当地OCPs污染多为历史性残留和采样区域存在三氯杀螨醇的使用^[19]; 刘宪杰等^[31]在2011年对全国25个沿海城市海产品中OCPs的污染调查显示, HCHs和DDTs在海产品中污染较为普遍, 其中HCHs含量普遍较低, DDTs污染较严重。可以看出东部沿海历史时期一直存在OCPs污染, 且历年的OCPs残留并未完全分解, 因此结合本研究结果, OCPs的残留污染现象仍需持续关注。

PYRs在农业、畜牧业、水产养殖业、医学和家庭病虫害防治中具有多种用途, 具体可分为主要应用于城市卫生防护的城市源和大量应用于农田水果和蔬菜病虫害防治的农业源。近几年城市化进程的不断加快, 东部沿海城市人口的不断增加, 导致用于公共卫生防护的PYRs杀虫剂使用量不断增加, 人们对PYRs的使用正在由农业源向城市源不断转换。目前作为家用杀虫剂的原药大多数为PYRs, 主要有胺菊酯及其系列产品、氯氰菊酯及其系列产品、溴氰菊酯、氯菊酯、氰戊菊酯等, 其中胺菊酯使用量最大^[22], 且目前卫生用药企业主要分布在沿海省份^[32]。因此, 我国东部近海海产品中PYRs污染可能主要与城市公共卫生的防护有关。

2.3 健康风险评价

从图4可知, 本文所研究的海产品体内OCPs和PYRs两类农药残留的HI值均小于0.035, 远小于1, 说明本研究的海产品中农药残留产生的健康风险相对较低。王莎莎^[33]、王薇等^[34]和张春辉^[35]分别对渤海湾海域海产品中的多溴联苯(PCBs)和多溴联苯醚(PBDEs)、辽东半岛海域海产品中的OCPs以及广州沿海海产品中的OCPs和多环芳烃(PAHs)等疏水性有机污染物的研究表明, 其健康风险都在可接受范围内, 这与本研究结果相似。但与本课题组对此区域海产品中有机锡(OTCs)残留产生的风险商值^[36](均小于2.4)相比, 健康风险值低1~2个数量级。因此, PYRs和OCPs可能并非是我国东部近海海产品中影响人体健康的主要贡献污染物。

虽然农药残留对人体产生的健康风险较低, 但通过比较不同人群之间的HI值(儿童均小于0.035、青少年均小于0.023、成人均小于0.012)仍可以发现, 本研究海产品体内两类农药的残留对儿童群体产生的风险最高(图4)。但是, 目前尚缺乏沿海城市各个年龄段人群的海产品摄入量数据, 据国家统计局调查各

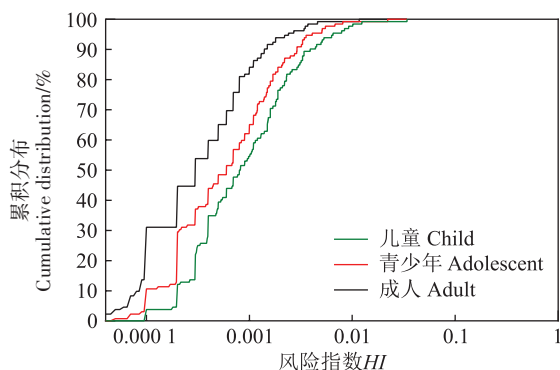


图4 海产品中农药的风险指数(HI)累积概率

Figure 4 Cumulative distribution of hazard index(HI) of pesticides in offshore seafood in east China

省市居民海产品平均摄入量显示,南方沿海地区居民海产品平均摄入量相对高于北方沿海地区,因此,本文中采用广东省儿童平均摄入量数据进行风险计算,结果更为保守。此外,海产品体内不同农药对人体健康的风险贡献与残留量贡献存在一定差异(图5),OCPs对风险的贡献相对残留量的贡献有所升高,其中DDTs的贡献从40.7%上升到48.9%,HCHs的贡献从5.0%上升到11.5%;而PYRs中仅联苯菊酯和溴氰菊酯对风险的贡献有小幅上升。在两类农药的健康风险中,残留量较高的DDTs和胺菊酯是主要贡献者。

3 结论

(1)我国东部近海海产品中OCPs和PYRs均有检出,其中 Σ OCPs残留量总体处于较低水平,更容易蓄积在营养级更高的鱼类体内;海产品体内 Σ PYRs残留量未超过国内相关标准,且在3类生物体内的残留量无明显差异。两类农药除在烟台海域具有较高残

留量外,空间分布上也无显著性差异。

(2)OCPs主要来自历史残留,其中HCHs主要来源于农业源,DDTs可能与农业中三氯杀螨醇的使用有关; Σ PYRs的残留主要与用于公共卫生防护杀虫剂的城市源有关。

(3)两类农药总的风险指数均小于0.035,远低于能够危害人体健康的残留水平。不同人群相比较而言,两类农药对儿童产生的风险较高,但仍在可接受风险范围内,且OCPs相对PYRs对人体的健康风险贡献更大。此外,在PYRs中除需关注主要风险贡献者胺菊酯外,风险贡献有所上升的联苯菊酯和溴氰菊酯带来的潜在风险也需额外关注。

参考文献:

- [1] 余新威,王婕好,方力.浙江省沿海棒锥螺中有机氯农药的含量及分布现状[J].中国卫生检验杂志,2013,23(13):2739-2741. XU X W, WANG J Y, FANG L. Contents and distribution status of organochlorine pesticides (OCPs) in *Turritella bacillum* from the coastal region of Zhejiang[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2013, 23(13):2739-2741.
- [2] 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 F Y, HE Q, CHEN Y Q, 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.
- [3] 刘潇博,黄海宁,吴扬雨,等.中国沿海水生生物污染数据集及食用水产品的健康危害评估[J].生态毒理学报,2021,16(3):252-263. LIU X B, HUANG H N, WU Y Y, et al. Dataset on the contamination of aquatic organisms and their health risk assessment in Chinese coastal areas[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2021, 16(3):252-263.
- [4] 胡彦兵.烟台金城湾养殖区六六六、滴滴涕、有机锡生态风险评估模型的构建与应用[D].青岛:中国海洋大学,2013. HU Y B. Development of an ecological risk assessment model for DDT, Dieldrin, and organotin in the Jincheng Bay aquaculture area of Yantai, China[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.

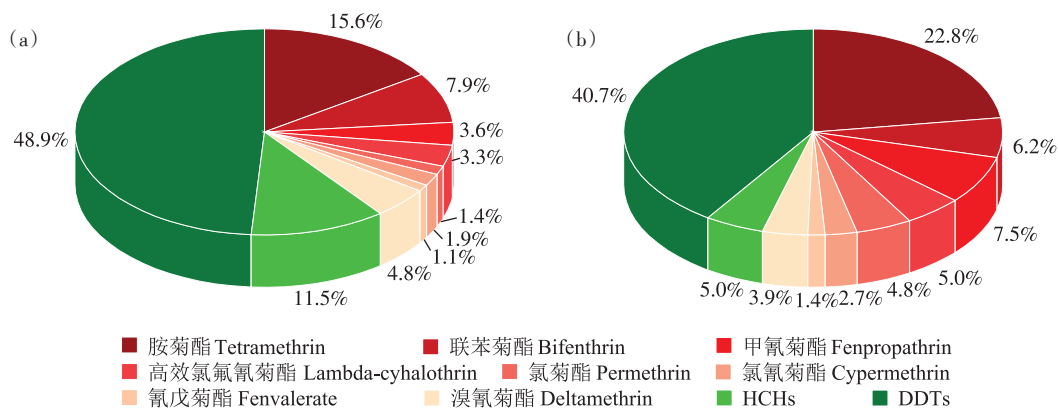


图5 海产品中不同农药对人体健康风险的贡献(a)及对农药残留量的贡献(b)

Figure 5 Contribution of pesticide individuals to human health(a) and body burden in seafood(b)

- opment of ecological risk assessment models for HCHs, DDTs and organotin in the Jincheng bay mariculture area of Yantai and its application[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [5] 狄楠楠. 典型拟除虫菊酯在渤海海岸带环境中的迁移与转化[D]. 北京: 燕山大学, 2010. DI N N. The migration and transformation of typical pyrethroids in Bohai coastal environment[D]. Beijing: Yanshan University, 2010.
- [6] 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(中文版), 2007, 29(2): 51-58. QIU Y W, ZHANG G, GUO L L, et al. Study of typical organochlorine pesticides bioaccumulation and influence factors in Daya Bay[J]. *Acta Oceanologica Sinica (Chinese Version)*, 2007, 29(2): 51-58.
- [7] 黄晓丽, 高磊, 汤施展, 等. 东北地区养殖淡水鱼有机氯和拟除虫菊酯农药残留及健康风险评价[J]. 中国渔业质量与标准, 2022, 12(2): 1-9. HUANG X L, GAO L, TANG S Z, et al. Investigation and risk assessment of organochlorine and pyrethroid pesticide residues in cultured freshwater fish, northeast China[J]. *China Fishery Quality and Standards*, 2022, 12(2): 1-9.
- [8] 杨月欣. 中国食物成分表[M]. 标准版第6版. 北京: 北京大学医学出版社, 2019: 117-143. YANG Y X. Chinese food composition[M]. Standard Edition, 6th Edition. Beijing: Peking University Medical Press, 2019: 117-143.
- [9] 徐佳艳. 池塘养殖水产品体内农药和多溴联苯醚残留及基于固相微萃取技术的预测研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2018. XU J Y. Study on residues of pesticides and polybrominated diphenyl ethers in pond aquaculture aquatic products and prediction based on solid phase microextraction[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2018.
- [10] WANG Q, CHU L L, PENG F F, et al. Contribution of aquatic products consumption to total human exposure to PAHs in Eastern China: the source matters[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115339.
- [11] LI P, FENG X B, LIANG P. Erratum; mercury in the seafood and human exposure in coastal area of Guangdong Province, south China[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(4): 967.
- [12] CHEN C, CHEN L, HUANG Q, et al. Organotin contamination in commercial and wild oysters from China: increasing occurrence of triphenyltin[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650(2): 2527-2534.
- [13] 张微, 潘灿平. 一些农药和兽药的ADI值[J]. 中国兽药杂志, 2005, 39(3): 39-45. ZHANG W, PAN C P. ADI values of some pesticides and veterinary drugs[J]. *Chinese Journal of Veterinary Drug*, 2005, 39(3): 39-45.
- [14] 马继臻. 东海沿岸贝类体内石油烃和有机氯农药的分布特征及评价[D]. 青岛: 中国科学院(海洋研究所), 2008. MA J Z. Distribution feature and assessment of petroleum hydrocarbon and organochlorine pesticides in shellfish from the East China Sea coastal areas[D]. Qingdao: Chinese Academy of Sciences(The Institute of Oceanography), 2008.
- [15] YIM U H, HONG S H, SHIM W J, et al. Levels of persistent organochlorine contaminants in fish from Korea and their potential health risk[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, 48(3): 358-366.
- [16] SUDARYANTO A, MONIRITH I, KAJIWARA N, et al. Levels and distribution of organochlorines in fish from Indonesia[J]. *Environment International*, 2007, 33(6): 750-758.
- [17] 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, 1990: 266-275. JIN X C. Pollution chemistry of organic compounds: pollution chemistry of toxic organic compounds[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1990: 266-275.
- [18] 罗冬莲, 姜琳琳, 余颖, 等. 福建漳江口水域表层水、沉积物及水生生物中三氯杀螨醇的残留研究[J]. 福建水产, 2015, 37(2): 119-126. LUO D L, JIANG L L, YU Y, et al. HCHs and DDTs residues in aquatic products from Zhangjiang River Estuary and human health risk assessment[J]. *Fujian Fisheries*, 2015, 37(2): 119-126.
- [19] 杜瑞雪, 范仲学, 魏爱丽, 等. 山东沿海经济贝类中有机氯农药含量分析及安全性评价[J]. 山东农业科学, 2010, 7: 98-101. DU R X, FAN Z X, WEI A L, et al. Content analysis and safety evaluation of organochlorine pesticides in economic shellfish of Shandong coastal areas[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2010, 7: 98-101.
- [20] 山东省统计局. 山东统计年鉴[EB/OL]. (2022-06-21)[2022-09-30] <http://tjj.shandong.gov.cn/tjnj/nj2021/zk/indexch.htm>. Shandong Provincial Bureau of Statistics. Shandong statistical yearbook [EB/OL]. (2022-06-21)[2022-09-30] <http://tjj.shandong.gov.cn/tjnj/nj2021/zk/indexch.htm>.
- [21] 柴春煊, 俞小林. 三种杀虫剂与两种增效剂联合使用的增效效果观察[J]. 医学动物防制, 1989, 5(2): 106-107. CHAI C X, YU X L. Observation on the synergistic effect of three insecticides combined with two synergistic agents[J]. *Medical Animal Control*, 1989, 5(2): 106-107.
- [22] 杨华林. 我国卫生杀虫剂应用现状和行业导向[J]. 中华卫生杀虫药械, 2012, 18(5): 433-439. YANG H L. Current and trade guide of hygienic insecticides in China[J]. *Chinese Journal of Hygienic Insecticides and Equipment*, 2012, 18(5): 433-439.
- [23] 苏雪莲. 国内外食品中农药残留标准体系的对比分析[J]. 食品安全导刊, 2019(30): 46. SU X L. Comparative analysis of pesticide residue standard systems in food at home and abroad[J]. *Food Safety Guide*, 2019(30): 46.
- [24] 钟硕良, 郑惠东, 陈宇锋, 等. 溴氰菊酯对4种海水养殖生物的毒性及其积累[J]. 渔业科学进展, 2017, 38(6): 139-147. ZHONG S L, ZHENG H D, CHEN Y F, et al. The acute toxicity and bioaccumulation of deltamethrin in four species of mariculture organisms[J]. *Progress in Fishery Science*, 2017, 38(6): 139-147.
- [25] 吴亚东. 巢湖流域水体和沉积物中有机磷和菊酯类农药污染研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015. WU Y D. The research of organophosphorus pesticides and synthetic pyrethroid in water and sediment around Chaohu Lake[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015.
- [26] 王以燕, 李富根, 姜志宽. 从低碳经济角度浅谈我国卫生用农药的发展[J]. 中华卫生杀虫药械, 2010, 16(6): 411-414. WANG Y Y, LI F G, JIANG Z K. Discussion on the development of health pesticides in China from the perspective of low carbon economy[J]. *Chinese Journal of Hygienic Insecticides and Equipment*, 2010, 16(6): 411-414.
- [27] TAO S, LI B G, HE X C, et al. Spatial and temporal variations and

- possible sources of dichlorodiphenyl-richloroethane (DDT) and its metabolites in rivers in Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(1): 10-16.
- [28] 王江涛, 谭丽菊, 张文浩, 等. 青岛近海沉积物中环芳烃、多氯联苯和有机氯农药的含量和分布特征[J]. *环境科学*, 2010, 31(11): 2713-2722. WANG J T, TAN L J, ZHANG W H, et al. Concentration and distribution characteristics of PAHs, PCBs and OCPs in the surface sediments of Qingdao coastal area[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(11): 2713-2722.
- [29] QIU X H, ZHU T, YAO B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(12): 4385-4390.
- [30] 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. WANG Y M, WANG X H, HU H Y, et al. Residues of organochlorine pesticides in coastal seafood of Zhejiang Province[J]. *Donghai Marine Science*, 2005, 23(1): 54-64.
- [31] 刘宪杰, 王萃, 贾宏亮, 等. 我国海产品体内有机氯农药对人体暴露水平及潜在的风险评估[J]. *海洋环境科学*, 2012, 31(6): 867-871. LIU X J, WANG L, JIA H L, et al. Human exposure level and risk assessment on organochlorine pesticides in seafood of Chinese coastal area[J]. *Marine Environmental Science*, 2012, 31(6): 867-871.
- [32] 王以燕, 姜志宽, 张子明, 等. 我国卫生用药 60 年的发展历程[J]. *中华卫生杀虫药械*, 2009, 15(6): 433-438. WANG Y Y, JIANG Z K, ZHANG Z M, et al. Development history of hygienic pesticide in 60 years[J]. *Chinese Journal of Hygienic Insecticides and Equipment*, 2009, 15(6): 433-438.
- [33] 王莎莎. 渤海湾海域不同海鱼体内持久性有机污染物的污染特征研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2015. WANG S S. Level distributions of the persistent organic pollutants in different species of marine fish of Bohai bay, China[D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2015.
- [34] 王薇, 李清波, 王晨祥, 等. 辽东半岛海域鱼贝中有机氯农药残留及其风险评估[J]. *生态毒理学报*, 2015, 10(3): 135-143. WANG W, LI Q B, WANG C X, et al. Residues and risk assessment of organochlorine pesticides in fish and shellfish samples of Liaodong Peninsula[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(3): 135-143.
- [35] 张春辉. 广东沿海食用鱼中持久性有机污染物的生物累积与健康风险评估[D]. 贵州: 贵州大学, 2015. ZHANG C H. Bioaccumulation of persistent organic pollutants and health risk assessment in edible fish from Guangdong Province coastal area[D]. Guizhou: Guizhou University, 2015.
- [36] 束胜男. 中国东部沿海港口有机锡污染特征及风险评估[D]. 上海: 上海海洋大学, 2022. SHU S N. Pollution characteristics and risk assessment of organotin in eastern coastal ports of China[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2022.

(责任编辑: 李丹)