

# 桑沟湾农药残留及贝毒对海洋环境质量影响 和主要食用贝类健康风险评估\*

孙丕喜<sup>1</sup>, 郝林华<sup>1</sup>, 杜蓓蓓<sup>1</sup>, 韩 彬<sup>1</sup>, 高春蕾<sup>1</sup>  
张志新<sup>2</sup>, 连 岩<sup>2</sup>, 田金玲<sup>2</sup>, 赵城南<sup>2</sup>, 孔昊明<sup>2</sup>, 李连森<sup>2</sup>

(1. 国家海洋局第一海洋研究所, 山东 青岛 266061;  
2. 山东省荣成市渔业技术推广站, 山东 威海 264300)

**摘 要:**根据 2009-04—2010-02 隔月 6 个航次桑沟湾 9 个调查站位贝类养殖区有机氯(OCPs)、有机磷(OPPs)农药残留和麻痹性贝毒(PSP)的调查资料,分析了它们在该海域海水中、表层沉积物中和主要贝类(栉孔扇贝、太平洋牡蛎和菲律宾蛤仔)体内的含量水平,就农药残留及贝毒污染对海洋环境质量的影响进行综合评价和类别划分,并对主要食用贝类中农药残留和贝毒的暴露水平进行健康风险评估。结果表明,桑沟湾贝类养殖区海水质量、沉积物质量和养殖贝类质量水平范围为 1~2 级,平均分别为 2 级、1 级和 1 级,养殖生态环境综合质量水平为 2 级;总体上,该海域海洋环境综合质量处于良好水平,贝类产区生态环境质量为 1 类区(清洁区)。即该海域农药残留及贝毒污染对海洋环境质量影响较小或无明显影响。另外,针对食用桑沟湾贝类水产品的消费人群进行了农药残留及贝毒污染的健康风险评估,结果表明调查人群食用贝类中 OCPs 中的 HCHs 和 DDTs、OPPs 中的马拉硫磷和甲基对硫磷、PSP 的日摄入量分别为 0.75, 2.11, 0.19, 0.09 和 1.22  $\mu\text{g}/(\text{人}\cdot\text{d})$ ,其摄入量低于 ADI 的推荐限值,因此桑沟湾主要食用贝类中农药残留及贝毒污染的健康风险处于安全范围。

**关键词:**桑沟湾;海洋环境质量;农药残留;麻痹性贝毒;食用贝类;健康风险评估

中图分类号:X145

文献标识码:A

文章编号:1671-6647(2015)01-0081-11

桑沟湾位于山东半岛东端,湾口朝东,口门北起青鱼嘴(37°08'49"N, 122°34'32"E),南至褚岛(37°02'32"N, 122°34'14"E),南北口长 11.5 km,东西宽 7.5 km,是面向黄海的半封闭式港湾。桑沟湾水域广阔,海湾面积 163.20 km<sup>2</sup>,岸线长 74.4 km,湾内平均水深 7~8 m,最大水深 15~17 m。湾内水域面积 133.33 km<sup>2</sup>,底质类型为基岩、沙砾、中细沙、粉沙及泥质粉沙五类。入湾的河流有沽河、崖头河、桑干河、小落河等,年径流量为(1.68~2.26)×10<sup>8</sup> m<sup>3</sup>,年输沙量约为 17.07×10<sup>4</sup> t。桑沟湾是我国著名的海珍品和大型藻类养殖基地,湾内养殖面积约 66.67 km<sup>2</sup>,扇贝、牡蛎、鲍鱼、海参、菲律宾蛤仔、海带、裙带菜、石花菜和紫菜等增养殖业成果卓著<sup>[1-2]</sup>。

近些年来,水产品质量安全事件频发,引起社会广泛的关注和重视。贝类水产品分布广,在水产品产量中占有较大比重<sup>[3]</sup>。在贝类养殖环境中的有机污染状况呈现日益加重的趋势。有机农药残留物 HCHs(六六六)、DDTs(滴滴涕)、马拉硫磷、甲基对硫磷和麻痹性贝毒(PSP)是近岸海域环境中危害较大的有机污染物。贝类属于异养性的海洋生物,靠滤食自然海区的浮游植物或底栖藻类等营养物质维系生命和生长。水体中的有毒有害物质通过这种食物关系被带入贝体,经长时间积累富集,其体内的一些有毒有害物质会超过产品的安全限量。如果人食用这些贝类,就有可能危及身体健康。HCHs、DDTs、马拉硫磷与甲基对硫磷毒性大,其化学性质稳定,在残留物中半衰期可达几十年,通常称为持久性有毒有害物质<sup>[4-9]</sup>。残留在环境中的农药具有持久性和较强的脂溶性,能广域扩散迁移,在水体、土壤及生物体内残存蓄积<sup>[10-12]</sup>。人、畜摄入体

\* 收稿日期:2014-06-27

资助项目:海洋公益性行业科研专项——黄渤海重点海域贝类养殖环境安全评价及其监控体系技术研究(200805031)

作者简介:孙丕喜(1955-),男,山东青岛人,研究员,主要从事海洋化学及生态环境安全等方面研究。E-mail:pxsun@fio.org.cn

(高 峻 编辑)

内,可蓄积在肝脏、脂肪等组织中,有致突、致畸、致癌作用。我国从水产品质量安全的角度出发,规定了贝类产品中有机氯农药(OCPs),有机磷农药(OPPs)和 PSP 的最高限量<sup>[13-15]</sup>,以期保护公众安全,特别是避免敏感人群受 OCPs,OPPs 和 PSP 污染的风险。

根据 2009-04—2010-02 对桑沟湾贝类养殖区有机农药 HCHs、DDTs、马拉硫磷、甲基对硫磷残留及麻痹性贝毒(PSP)的调查资料,采用海水质量评价指数( $S_w$ )、沉积物质量评价指数( $S_s$ )、贝类质量评价指数( $S_b$ )以及养殖生态环境质量综合评价指数(SI)就该海域 OCPs,OPPs 和 PSP 污染对海洋环境质量的影响进行综合评价和类别划分。同时参照食品中农药和 PSP 最大残留限量中暂定每日耐受(允许)摄入量 PTDI(ADI)值<sup>[15]</sup>,初步对食用桑沟湾贝类水产品的消费人群进行了农药残留及贝毒污染的健康风险评估。为实施贝类生产环境区划,加强贝类养殖生态环境保护,避免贝类水产品高消费人群受到农药残留及贝毒污染危害身体健康,保障水产品的卫生安全,实行贝类市场准入制度提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集时间与站位

2009-04—2010-02 在桑沟湾海域贝类养殖区布设 9 个调查站位(图 1,表 1),进行隔月 6 个航次(2009-04,2009-06,2009-08,2009-10,2009-12 和 2010-02)的表、底层海水和 3 种养殖贝类现场同步采样;1 个航次(2009-06)的表层沉积物采样;采集了 6 个站位(C2,C4,C5,C6,C7 和 C9)的 3 种养殖贝类样品,即栉孔扇贝(*Chlamys farreri*)、太平洋牡蛎(*Crassostrea gigas*)和菲律宾蛤仔(*Ruditapes philippinarum*),C1,C3 和 C8 站未进行贝类采样(无非律滨蛤仔底播养殖)。栉孔扇贝和太平洋牡蛎养殖方式为筏式吊养,菲律宾蛤仔为底播增殖。各种样品的采集、贮存与运输均按《海洋监测规范》的标准<sup>[16]</sup>执行。

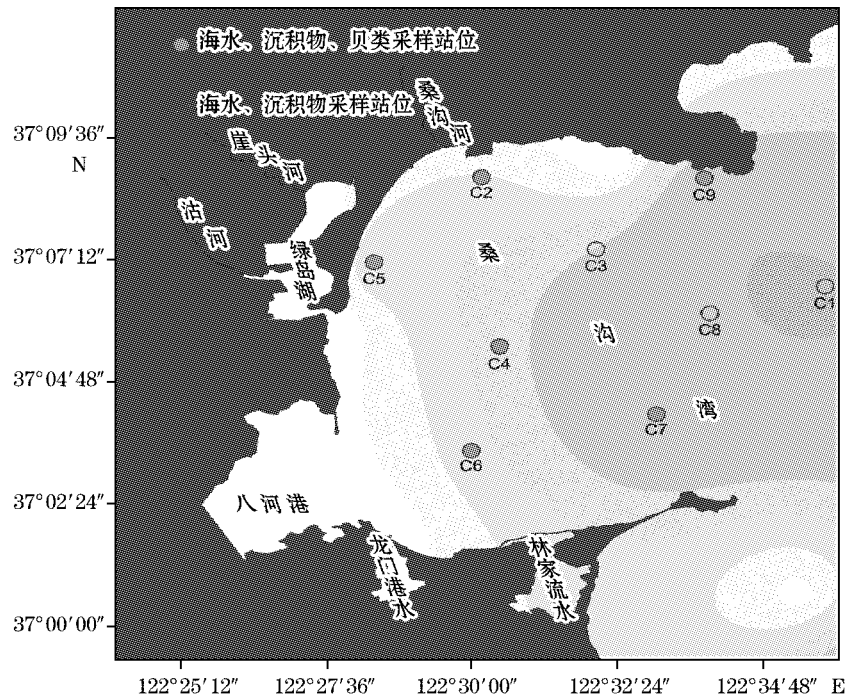


图 1 桑沟湾海水、沉积物和养殖贝类采样站位图

Fig. 1 Sampling stations of seawater, sediments and cultivating species in Sanggou Bay

表 1 桑沟湾海水、沉积物和养殖贝类采样站位

Table 1 Locations of sampling station of seawater, sediments and cultivated species in Sanggou Bay

站 位	经 度	纬 度	采样项目
C1	122°35'49.80"E	37°06'17.22"N	海水、沉积物
C2	122°30'09.42"E	37°08'25.62"N	海水、沉积物、贝类
C3	122°32'02.88"E	37°07'01.14"N	海水、沉积物
C4	122°30'27.24"E	37°05'06.72"N	海水、沉积物、贝类
C5	122°28'23.28"E	37°06'45.96"N	海水、沉积物、贝类
C6	122°29'59.40"E	37°03'04.02"N	海水、沉积物、贝类
C7	122°33'02.64"E	37°03'46.74"N	海水、沉积物、贝类
C8	122°33'55.68"E	37°05'45.90"N	海水、沉积物
C9	122°33'50.10"E	37°08'24.72"N	海水、沉积物、贝类

## 1.2 分析项目与方法

### 1.2.1 分析内容

在桑沟湾贝类养殖区(简称本海区)监测分析了表层、底层海水和表层沉积物中的 4 种农药残留,即有机氯农药(OCPs)中的 HCHs 和 DDTs,有机磷农药(OPPs)中的马拉硫磷和甲基对硫磷;贝体中的有机氯农药(OCPs)、有机磷农药(OPPs)和麻痹性贝毒(PSP)共 5 种因子,3 种介质中各检测因子的分析均按《海洋监测规范》规定的方法<sup>[17-19]</sup>进行。

### 1.2.2 分析方法

在本海区采集 9 个站位的表、底层海水样品共计 120 份(6 次采样),表层沉积物 9 份样品(1 次采样),6 个站位的 3 种养殖贝类样品共计 108 份(6 次采样)。海水、沉积物和贝类样品按《海洋监测规范》的方法<sup>[9]</sup>进行采集、贮存与运输。海水样品在 4 °C 环境下存放不超过 48 h。样品采集及试验所用容器均为玻璃材质,容器使用前先用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 混合酸(体积比为 1:1)浸泡过夜,去离子水淋洗,再在马弗炉中 450 °C 加热 4 h。海水样品采用 0.22 μm 玻璃纤维滤膜过滤。滤膜使用前先在 1 mol/L HCl 中浸泡 24 h,以去离子水淋洗至中性后进行空白试验,确认未检出有机氯、磷化合物时方可使用。膜滤水样立即进行液液萃取。采集的表层沉积物样品,每个样品约 300 g,放入处理干净的 500 mL 棕色广口磨口玻璃瓶中,盖紧瓶盖,后放入低温冷藏箱中运回实验室低温(4 °C)保存至分析。现场采集成品鲜活贝类样品,事先用养殖区海水洗去贝类壳上附着的泥土和杂物后,将其装入处理干净的聚乙烯塑料袋中,冷藏保存运送到实验室。单站采集贝类样品量为 2~5 kg。剥取鲜活贝,收集全部体液和软组织匀浆后冷冻保存待分析。

### 1.2.3 仪器分析条件

海水、沉积物和贝类体 OCPs,OPPs 和 PSP 样品测定所用分析仪器:1)气相色谱质谱仪(美国 Agilent 公司 6896N-5973N 型)和自动进样器(美国 Agilent 公司 7694A 型)。气相色谱条件:色谱柱为 Agilent HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)。色谱柱温程序:70 °C 初温,以 20 °C/min 升至 150 °C,再以 7 °C/min 升至 300 °C,保留 7 min;载气为高纯氦气;流速 1 mL/min,恒流方式;气化室温度 250 °C;传输线温度 280 °C;进样方式为不分流进样;进样量 1 μL。质谱条件:电离源为电子轰击离子源;扫描范围 45~500 amu;离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;扫描方式为选择离子扫描(SIM)。2)麻痹性贝毒(PSP)检测分析采用 Os-hima 的高效液相色谱分析方法(HPLC)<sup>[20]</sup>。具体色谱条件:HPLC 系统(美国 Waters 公司 600-FD 系统),包括:600E 四元梯度泵、Waters 717 自动进样器、Waters 2475 荧光检测器、Alltech 301 柱后衍生剂输出泵及柱后衍生温度控制仪。

分析所用试剂均为分析纯或色谱纯,所用的水为经 Millipore 纯水系统制备的高纯水。使用的标准毒素(包括 STX,neoSTX,dcSTX,GTX1,GTX4,GTX2,GTX3,dcGTX2,dcGTX3,C1 和 C2)购自加拿大国家研究院海洋生物研究所。

### 1.3 贝类养殖生态环境质量综合评价方法

#### 1.3.1 评价标准

本海区海水、沉积物和贝体中农药残留、麻痹性贝毒综合分析采用的质量评价标准:海水中 4 种因子的质量评价采用《海水水质标准》第二类标准<sup>[21]</sup>;沉积物中 2 种因子的质量评价采用《海洋沉积物质量》第一类标准<sup>[22]</sup>;贝体中 5 种因子的质量评价采用《海洋生物质量和限量标准》第一类和限量标准<sup>[13-15]</sup>(表 2)。

表 2 海水、沉积物和海洋生物质量评价标准

Table 2 Standard of assessment for seawater, sediment and cultured shellfish quality in Sanggou Bay

项 目	海水/mg · L <sup>-1</sup>	沉积物/×10 <sup>-6</sup>	贝类(鲜重)/mg · kg <sup>-1</sup>	
	二类标准	一类标准	一类标准	限量标准
HCHs	≤0.002	≤0.50	≤0.02	≤0.1
DDTs	≤0.0001	≤0.02	≤0.01	≤0.5
马拉硫磷	≤0.001	—	—	≤1.0
甲基对硫磷	≤0.001	—	—	≤1.0
PSP	—	—	≤0.8	≤0.8

注:“—”无质量标准值

#### 1.3.2 评价方法

海水、表层沉积物和养殖贝类三者是相互影响、不可分隔的一个整体。表层沉积物质量的好坏对底栖贝类的影响尤其明显。因此,我们将本海区表层沉积物质量亦列入贝类生产环境质量的评价范围内,以便更为客观、全面地体现贝类养殖生态环境质量状况。对海区生态环境质量评价引用钟硕良等的评价方法<sup>[23]</sup>,即将单因子标准指数法和内梅罗(Nemerrow)环境质量综合评价指数法,扩展为养殖区海水、表层沉积物和贝类质量指数评价法,并以此形成贝类养殖生态环境质量综合评价和类别划分方法——综合指数评价法。

海水质量评价公式:

$$S_{ij}^w = \frac{C_{ij}^w}{C_{sj}^w} \quad (1)$$

$$S_j^w = \sqrt{\frac{(S_{ij}^w)_{\max}^2 + (S_{ij}^w)_{\text{avr}}^2}{2}} \quad (2)$$

表层沉积物质量评价公式:

$$S_{ij}^s = \frac{C_{ij}^s}{C_{sj}^s} \quad (3)$$

$$S_j^s = \sqrt{\frac{(S_{ij}^s)_{\max}^2 + (S_{ij}^s)_{\text{avr}}^2}{2}} \quad (3)$$

养殖贝类质量评价公式:

$$S_{ij}^o = \frac{C_{ij}^o}{C_{sj}^o} \quad (5)$$

$$S_j^o = \sqrt{\frac{(S_{ij}^o)_{\max}^2 + (S_{ij}^o)_{\text{avr}}^2}{2}} \quad (6)$$

贝类养殖生态环境质量综合评价和类别划分公式:

$$SI = \frac{1}{3}(S_j^w + S_j^s + S_j^o) \quad (7)$$

式(1)~(7)中, $S_{ij}^w$ ,  $S_{ij}^s$  和  $S_{ij}^o$  分别为海水、表层沉积物和贝体中各评价因子的标准指数; $C_{ij}^w$ ,  $C_{ij}^s$  和  $C_{ij}^o$  分别为各评价因子实测浓度的算术平均值; $C_{sj}^w$ ,  $C_{sj}^s$  和  $C_{sj}^o$  分别为各评价因子的标准值(表 2); $S_j^w$ ,  $S_j^s$  和  $S_j^o$  分别为质量指数; $(S_{ij}^w)_{\max}$ ,  $(S_{ij}^s)_{\max}$  和  $(S_{ij}^o)_{\max}$  分别为各评价因子的标准指数中数值最大的标准指数; $(S_{ij}^w)_{\text{avr}}$ ,  $(S_{ij}^s)_{\text{avr}}$  和

$(S_{ij}^o)_{avr}$  分别为此 3 种介质中各评价因子标准指数的平均值;  $SI$  为贝类养殖生态环境质量综合评价指数,即海水质量指数( $S_j^o$ )、沉积物质量指数( $S_j^s$ )和养殖贝类质量指数( $S_j^o$ )的平均值。

### 1.3.3 养殖生态环境质量等级和类别

根据《贝类生产环境卫生监督暂行规定》<sup>[24]</sup>和《贝类净化技术规范》<sup>[25]</sup>,将贝类产区分成 1 类区(贝类养殖生态环境质量符合国家有关标准)、2 类区(养殖环境受到不同程度污染,贝类须净化达标后方可上市)、3 类区(贝类养殖生态环境受到严重污染,禁止养殖)。为区分 2 类区的污染程度,又将其细分为 2a,2b 和 2c 类区。贝类养殖生态环境质量的等级和类别<sup>[23]</sup>见表 3。

表 3 贝类养殖生态环境质量等级和类别

Table 3 Grade and category of the eco-environmental quality of shellfish-culture

$S_j$ 和 $SI$ 指数范围	等 级	质量状况	类 别	污染状况
< 0.25	1	优良	1	自然本底
0.25~0.50	2	良好	1	清 洁
0.50~0.75	3	较好	2a	较清洁
0.75~1.00	4	一般	2b	轻度污染
1.00~1.25	5	较差	2c	中度污染
1.25~1.50	6	差	3	重度污染
>1.50	7	较差	3	很重污染

## 2 结果与讨论

### 2.1 贝类养殖生态环境质量评价

#### 2.1.1 海水质量评价

本海区海水中有有机氯农药(OCPs—HCHs 和 DDTs),有机磷农药(OPPs—马拉硫磷和甲基对硫磷)残留的 4 种评价因子的标准指数( $S_{ij}^o$ )和质量指数( $S_j^o$ )及其水平等级见表 4。

6 个检测月海水中所测定的 4 种评价因子的标准指数均为 0~1,表明本海区这 4 种评价因子的海水质量现状均符合国家第二类水质标准,该海域水质环境未受到 OCPs 和 OPPs 的污染;海水质量指数( $S_j^o$ )及其水平等级为 1~3 级,其中,2 月和 12 月为 1 级,6 月为 2 级,4 月、8 月和 10 月为 3 级,全年平均等级为 2 级,质量状况总体处于良好水平;贝类产区生态环境质量为 1 类区,海水中有有机农药 OCPs 和 OPPs 残留污染状况达清洁水平。

表 4 桑沟湾贝类养殖区海水质量水平\*与等级

Table 4 Quality levels and grades of seawater of shellfish-cultivating areas in Sanggou Bay

采样时间	HCHs	DDTs	马拉硫磷	甲基对硫磷	$(S_{ij}^o)_{avr}$	$S_j^o$	等 级	质量状况	类 别	污染状况
2009-04	0.004	0.77	0.42	0.04	0.31	0.59	3	较好	2a	较清洁
2009-06	0.006	0.31	0.34	0.03	0.17	0.27	2	良好	1	清 洁
2009-08	0.027	0.44	0.95	0.01	0.36	0.72	3	较好	2a	较清洁
2009-10	0.025	0.33	0.95	0.60	0.48	0.75	3	较好	2a	较清洁
2009-12	0.023	0.23	0.22	0.02	0.12	0.18	1	优良	1	自然本底
2010-02	0.016	0.22	0.23	0.04	0.13	0.19	1	优良	1	自然本底
平均值	0.017	0.38	0.52	0.12	0.26	0.45	2	良好	1	清 洁

注“\*”为海水表、底层各评价因子平均值标准指数和质量指数值

### 2.1.2 沉积物质量评价

本海区表层沉积物中只评价了有机氯农药(OCPs—HCHs 和 DDTs),因马拉硫磷和甲基对硫磷无沉积物评价标准,未作评价。2 项评价因子的标准指数( $S_{ij}^s$ )和质量指数( $S_j^s$ )及其水平等级见表 5。

对本海区评价表层沉积物中 HCHs 和 DDTs 的标准指数均为 0~1,该海域表层沉积物环境中未受到 HCHs 和 DDTs 的污染,表明本海区表层沉积物中 HCHs 和 DDTs 的质量现状均符合国家第一类沉积物质量标准;表层沉积物质量指数( $S_j^s$ )及其水平等级为 1~2 级,其中,C5 测站为 2 级,其他 8 个测站为 1 级,平均等级为 1 级,质量状况总体处于优良水平;贝类产区生态环境质量为 1 类区;表层沉积物中 OCPs 的污染水平为自然本底状况,本海区表层沉积物环境质量优良。

表 5 桑沟湾贝类养殖区表层沉积物质量水平与等级

Table 5 Quality levels and grades of surface sediment of shellfish-cultivating areas in Sanggou Bay

站号	HCHs	DDTs	$(S_{ij}^s)_{avr}$	$S_j^s$	等级	质量状况	类别	污染状况
C1	0.040	0.00	0.020	0.03	1	优良	1	自然本底
C2	0.000	0.00	0.000	0.00	1	优良	1	自然本底
C3	0.000	0.00	0.000	0.00	1	优良	1	自然本底
C4	0.000	0.00	0.000	0.00	1	优良	1	自然本底
C5	0.000	0.35	0.175	0.28	2	良好	2a	较清洁
C6	0.000	0.25	0.125	0.20	1	优良	1	自然本底
C7	0.160	0.10	0.130	0.15	1	优良	1	自然本底
C8	0.000	0.00	0.000	0.00	1	优良	1	自然本底
C9	0.080	0.00	0.040	0.06	1	优良	1	自然本底
平均值	0.030	0.08	0.055	0.08	1	优良	1	自然本底

### 2.1.3 养殖贝类质量评价

本海区 3 种养殖贝类体内有机农药(OCPs 和 OPPs)残留和麻痹性贝毒(PSP),5 项评价因子的标准指数( $S_{ij}^s$ )和质量指数( $S_j^s$ )及其水平等级见表 6。

1) 菲律宾蛤仔的 5 项评价因子的标准指数均为 0~1,表明该海域养殖的菲律宾蛤仔体内未受到这 5 项因子的污染。评价结果显示本海区养殖的菲律宾蛤仔生物质量现状均符合国家第一类和限量标准;菲律宾蛤仔的质量指数( $S_j^s$ )及其水平等级全年均为 1 级,质量总体处于优良水平;贝类产区生态环境质量达 1 类区水平,本海区养殖的菲律宾蛤仔体内有机农药(OCPs, OPPs)残留和 PSP 的污染状况为自然本底。

2) 栉孔扇贝的 5 项评价因子的标准指数均为 0~1,表明该海域养殖的栉孔扇贝体内未受到这 5 项因子的污染。评价结果显示本海区养殖的栉孔扇贝生物质量现状均符合国家第一类和限量标准;栉孔扇贝的质量指数( $S_j^s$ )及其水平等级为 1~3 级,其中,8 月为 3 级,其它各月份均为 1 级,全年平均等级为 1 级,质量状况总体处于优良水平;贝类产区生态环境质量达 1 类区水平,本海区养殖的栉孔扇贝体内有机农药(OCPs 和 OPPs)残留和 PSP 的污染状况为自然本底。

3) 太平洋牡蛎的 5 项评价因子的标准指数均为 0~1,表明本海区养殖的太平洋牡蛎体内未受到这 5 项因子的污染。评价结果显示本海区养殖的太平洋牡蛎生物质量现状均符合国家第一类和限量标准;其质量指数( $S_j^s$ )及水平等级范围为 1~2 级,其中,2 月、4 月、6 月、8 月和 12 月为 1 级,10 月为 2 级,全年平均为 1 级,质量状况总体处于优良水平;贝类产区生态环境质量达 1 类区水平;本海区养殖的太平洋牡蛎体内有机农药(OCPs 和 OPPs)残留和 PSP 的污染状况仍为自然本底。

表 6 桑沟湾贝类养殖区 3 种养殖贝类的质量水平与等级

Table 6 Quality level and grade of 3 kinds of cultured shellfish in Sanggou Bay

贝类	采样时间	HCHs	DDTs	马拉硫磷	甲基对硫磷	PSP	$(S_j)_{avr}$	$S_j$	等级	质量状况	类别	污染状况
菲律宾蛤仔	2009-04	0.000	0.004	0.001	0.000	0.000	0.001	0.003	1	优良	1	自然本底
	2009-06	0.206	0.037	0.001	0.003	0.133	0.078	0.155	1	优良	1	自然本底
	2009-08	0.000	0.007	0.003	0.000	0.010	0.004	0.008	1	优良	1	自然本底
	2009-10	0.076	0.058	0.000	0.000	0.000	0.031	0.057	1	优良	1	自然本底
	2009-12	0.000	0.026	0.000	0.001	0.000	0.005	0.019	1	优良	1	自然本底
	2010-02	0.115	0.008	0.001	0.000	0.000	0.025	0.083	1	优良	1	自然本底
	平均值	0.066	0.023	0.001	0.001	0.024	0.024	0.054	1	优良	1	自然本底
栉孔扇贝	2009-04	0.008	0.000	0.004	0.000	0.005	0.003	0.006	1	优良	1	自然本底
	2009-06	0.008	0.006	0.001	0.000	0.000	0.003	0.006	1	优良	1	自然本底
	2009-08	0.893	0.054	0.001	0.000	0.013	0.195	0.646	3	较好	2a	较清洁
	2009-10	0.000	0.025	0.001	0.000	0.000	0.005	0.018	1	优良	1	自然本底
	2009-12	0.008	0.004	0.000	0.000	0.005	0.004	0.006	1	优良	1	自然本底
	2010-02	0.096	0.005	0.002	0.000	0.000	0.020	0.069	1	优良	1	自然本底
	平均值	0.169	0.016	0.002	0.000	0.004	0.038	0.125	1	优良	1	自然本底
太平洋牡蛎	2009-04	0.008	0.029	0.000	0.000	0.000	0.008	0.021	1	优良	1	自然本底
	2009-06	0.177	0.010	0.002	0.002	0.000	0.039	0.129	1	优良	1	自然本底
	2009-08	0.023	0.000	0.000	0.002	0.008	0.008	0.017	1	优良	1	自然本底
	2009-10	0.488	0.079	0.002	0.001	0.000	0.128	0.357	2	良好	1	清洁
	2009-12	0.015	0.115	0.000	0.000	0.000	0.026	0.084	1	优良	1	自然本底
	2010-02	0.193	0.010	0.001	0.000	0.000	0.041	0.139	1	优良	1	自然本底
	平均值	0.476	0.041	0.001	0.001	0.001	0.107	0.124	1	优良	1	自然本底

#### 2.1.4 贝类养殖生态环境质量综合评价

本海区贝类养殖生态环境质量综合评价指数(SI)、等级和类别见表7。贝类养殖生态环境质量综合评价全年等级为2级,质量状况总体处于良好水平。其中,海水、表层沉积物和养殖贝类质量水平的平均值分别为2,1和1级,总体分别处于良好水平和优良水平。贝类产区生态环境质量达1类区水平,贝类养殖生态环境综合污染状况为清洁。这表明本海区贝类养殖生态环境质量的分布总体上呈良好的格局。

表 7 桑沟湾贝类养殖生态环境质量综合指数、等级和类别

Table 7 Comprehensive index, grade and category of the eco-environmental quality of shellfish culture in Sanggou Bay

采样时间	$S_j$	$S_j$	$S_j$	SI	等级	类别	质量状况	污染状况
2009-04	0.58	0.08	0.01	0.23	1	1	优良	清洁
2009-06	0.27	0.08	0.10	0.15	1	1	优良	自然本底
2009-08	0.72	0.08	0.22	0.34	2	1	良好	清洁
2009-10	0.73	0.08	0.14	0.33	2	1	良好	清洁
2009-12	0.19	0.08	0.04	0.10	1	1	优良	自然本底
2010-02	0.19	0.08	0.10	0.12	1	1	优良	自然本底
平均值	0.45	0.08	0.10	0.21	2	1	良好	清洁

## 2.2 食用贝类中农药残留和贝毒污染的健康风险评估

### 2.2.1 食用贝类中农药残留和贝毒摄入量估算

评估本海区养殖贝类体内有机农药 OCPs 和 OPPs 残留、PSP 的食用暴露量,日暴露量的计算公式<sup>[26]</sup>:

$$E = \frac{C \times I \times k}{B_w} \quad (8)$$

式(8)中, $E$ 为日暴露量; $C$ 以桑沟湾3种贝类体内 HCHs、DDTs、马拉硫磷、甲基对硫磷和 PSP 的含量水平

的平均值表示;  $I$  为食用量;  $k$  为吸收率;  $B_w$  为体质量。根据 2000 年中国总膳食研究成果<sup>[27]</sup> 可知, 全国城乡水产品每日消费量平均为 53.7 g/(人·d), 沿海地区水产品消费量高于其它地区平均水平。因此我们假定桑沟湾沿海地区居民每日贝类食用量的上限为 100 g(贝肉)/(人·d) 进行估算;  $k$  取值 1, 表示通过食用摄入 HCH、DDT、马拉硫磷、甲基对硫磷和 PSP 的吸收率为 100%;  $B_w$  为成年男子体质量(北方一区), 定为 63.0 kg<sup>[27]</sup>。

根据对健康的不良影响, 暴露风险评估也分为急性暴露评估和慢性暴露评估。急性暴露评估是一顿饭或 24 h 内的暴露情形, 以及以最高残留水平计算的高暴露值。慢性暴露风险评估是 6 个月以上至终身暴露的情形, 由平均残留水平计算出的平均暴露值。我们主要是根据本海区养殖的 3 种贝类(菲律宾蛤仔、栉孔扇贝和太平洋牡蛎)调查与检测的实际数据, 进行慢性暴露健康风险评估(表 8)。对于食用贝类水产品中的 OCPs、OPP 和 PSP 而言, 其摄食途径主要是食用摄入。

表 8 食用桑沟湾养殖贝类的沿海居民 OCPs、OPP 和 PSP 的日暴露量

Table 8 Daily intake of OCPs, OPPs and PSP in dietary shellfish for coast residents of Sanggou Bay

项 目	HCHs	DDTs	马拉硫磷	甲基对硫磷	PSP/ $\mu\text{g} \cdot 100\text{g}^{-1}$
PTDI 或 ADI 值/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (体质量)	2.0	10.0	300.0	3.0	$\leq 80$
菲律宾蛤仔/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	1.33	11.62	1.20	0.69	1.90
栉孔扇贝/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	3.38	7.79	1.65	0.21	0.30
太平洋牡蛎/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	9.52	20.42	0.93	0.85	0.10
平均值/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	4.74	13.28	1.26	0.58	0.77
日暴露量( $E$ )/ $\mu\text{g} \cdot (\text{人} \cdot \text{d})^{-1}$	0.75	2.11	0.19	0.09	1.22
占 PTDI 或 ADI 的比例/%	37.62	21.08	20.00	3.07	1.53

### 2.2.2 食用桑沟湾养殖贝类农药残留和贝毒污染的健康风险评估

暴露健康风险评估标准参照食品中农药最大残留限量, 暂定每日耐受(允许)摄入量 PTDI(ADI)值<sup>[15]</sup>: HCHs 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ (体质量), DDTs 10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ (体质量), 马拉硫磷 300.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ (体质量), 甲基对硫磷 3.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ (体质量); 可麻痹性贝类毒素(PSP)很少量时就对人类产生高度毒性, 联合国卫生组织规定 100 g 贝类可食部分的 PSP 限量为 80  $\mu\text{gSTXeq}/100 \text{g}$ <sup>[28]</sup>。参照该评价标准, 对食用桑沟湾养殖贝类的沿海居民有机农药(OCPs 和 OPPs)残留和麻痹性贝类毒素(PSP)污染的健康风险进行了初步评估。

1) 食用贝类体中的 HCHs 日暴露(摄入)量为 0.75  $\mu\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$ , 居民食用贝类 HCHs 摄入量占 ADI 值的 37.62%, 桑沟湾沿海居民食用养殖贝类水产品中的 HCHs 摄入量低于 ADI 值, 在假定的每日最高贝类食用量 100 g 水平下, 食用贝类摄入 HCHs 的暴露量处于安全范围; 2) 食用贝类体中的 DDTs 日暴露(摄入)量为 2.11  $\mu\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$ , 居民食用贝类 DDTs 摄入量占 ADI 值的 21.08%, 桑沟湾沿海居民食用养殖贝类水产品中的 DDTs 摄入量低于 ADI 值, 在假定的每日最高贝类食用量 100 g 水平下, 食用贝类摄入 DDTs 的暴露量处于安全范围; 3) 食用贝类体中的马拉硫磷日暴露(摄入)量为 0.19  $\mu\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$ , 居民食用贝类马拉硫磷摄入量占 ADI 值的 20.0%, 桑沟湾沿海居民食用养殖贝类水产品中的马拉硫磷摄入量低于 ADI 值, 在假定的每日最高贝类食用量 100 g 水平下, 食用贝类摄入马拉硫磷的暴露量处于安全范围; 4) 食用贝类体中的甲基对硫磷日暴露(摄入)量为 0.09  $\mu\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$ , 居民食用贝类甲基对硫磷摄入量占 ADI 值的 3.07%, 桑沟湾沿海居民食用养殖贝类水产品中的甲基对硫磷摄入量低于 ADI 值, 在假定的每日最高贝类食用量 100 g 水平下, 食用贝类摄入甲基对硫磷的暴露量处于安全范围; 5) 食用贝类体中的麻痹性贝类毒素(PSP)日暴露(摄入)量为 1.22  $\mu\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$ , 居民食用贝类体中 PSP 摄入量占 ADI 值的 1.53%, 桑沟湾沿海居民食用养殖贝类水产品中的 PSP 摄入量低于 ADI 值, 在假定的每日最高贝类食用量 100 g 水平下, 食用贝类摄入 PSP 的暴露量处于安全范围。

### 3 结 论

通过对研究海区海水、表层沉积物和养殖贝类体内有机农药(OCPs和OPP<sub>s</sub>)残留、麻痹性贝毒(PSP)含量的分析检测,采用单因子标准指数和养殖生态环境质量综合评价指数对该海域养殖生态环境质量进行了综合评价和类别划分,并就食用桑沟湾养殖贝类的人群OCPs和OPP<sub>s</sub>残留、PSP污染的健康风险进行了评估。得出如下结论:

1)本海区海水质量、表层沉积物质量和养殖贝类质量水平范围为1~2级,平均分别为2级、1级和1级;养殖生态环境综合质量水平为2级。总体上,本海区海水质量处于良好水平,表层沉积物和养殖贝类质量处于优良水平。因此,该海域养殖生态环境综合质量处于良好水平,贝类产区生态环境质量为1类区(清洁区),桑沟湾贝类养殖生态环境质量的分布总体上呈良好的格局。

2)食用桑沟湾养殖贝类的消费人群有机农药(OCPs和OPP<sub>s</sub>)残留和麻痹性贝毒(PSP)的摄入量低于ADI相应的推荐限值,因此食用桑沟湾养殖贝类中OCPs和OPP<sub>s</sub>残留、PSP的暴露量和人类健康风险处于安全范围。

#### 参考文献(References):

- [1] SUN P X, ZHANG Z H, HAO L H, et al. Nutrient distribution and potential eutrophication analysis of seawater in Sanggou Bay[J]. *Advances in Marine Science*, 2007, 25(4): 436-445. 孙丕喜,张朝晖,郝林华,等.桑沟湾海水中营养盐分布及潜在性富营养化分析[J]. *海洋科学进展*, 2007, 25(4): 436-445.
- [2] YAN Z, REN J L, LIU S M, et al. Distribution and seasonal variation of total dissolved inorganic arsenic in Sanggou Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2008, 27(5): 432-436. 闫哲,任景玲,刘素美,等.桑沟湾总溶解态无机砷的分布与季节变化[J]. *海洋环境科学*, 2008, 27(5): 432-436.
- [3] QI M H, MA S S, QU K M, et al. The formation of sulfide in the marine sediments and its relationships to cultivation of shellfish[J]. *Marine Fisheries Research*, 2004, 25(1): 85-89. 祁铭华,马绍赛,曲克明,等.沉积物环境中硫化物的形成及其与贝类养殖的关系[J]. *海洋水产研究*, 2004, 25(1): 85-89.
- [4] CAO L, HAN B, ZHENG L, et al. Concentrations and distribution characteristics of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in seawaters of the Sanggou Bay[J]. *Marine Sciences*, 2011, 35(4): 44-50. 曹磊,韩彬,郑立,等.桑沟湾水体中有机氯农药和多氯联苯的浓度水平及分布特征[J]. *海洋科学*, 2011, 35(4): 44-50.
- [5] MA S S, ZHOU M Y. Assessment and analysis of PCBs residues in shellfish in Yellow Sea and Bohai Sea[J]. *Marine Environmental Science*, 2009, 28(3): 261-263. 黄渤海沿海贝类体内多氯联苯(PCBs)残留量评价与分析[J]. 马绍赛,周明莹. *海洋环境科学*, 2009, 28(3): 261-263.
- [6] COLHORN T, SMOLEN M J, ROLLAND R. Environmental neurotoxic effects: The search for new protocols in functional teratology[J]. *Toxicology and Industrial Health*, 1998, 14: 9-13.
- [7] MA S S, ZHOU M Y, ZHAO J. Assessment and analysis of HCH and DDT residues in shellfish along Yellow Sea and Bohai Sea coasts[J]. *Marine Fisheries Research*, 2008, 29(5): 70-74. 马绍赛,周明莹,赵俊.黄、渤海沿海贝类体内六六六(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.
- [8] KONG F Z, XU Z J, YU R C, et al. Paralytic shellfish poison(PSP) monitoring and analysis in the Bohai and Yellow Seas[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2007, 37(2): 305-309. 孔凡洲,徐子钧,于仁成,等.黄渤海海域贝类麻痹性贝毒的检测与分析[J]. *中国海洋大学学报*, 2007, 37(2): 305-309.
- [9] BAI H Y, HAN B, ZHENG L, et al. Concentrations and distribution characteristics of organochlorine pesticides in the sea water of Sanggou Bay[J]. *Rock and Minera Analysis*, 2012, 31(4): 632-637. 白红妍,韩彬,郑立,等.桑沟湾水体中有机磷农药残留组成与分布[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(4): 632-637.
- [10] LI X C. Safety quality management of aquatic products[J]. *Fishery Modernization*, 2002, 6: 3-4. 李晓川.水产品的安全与质量管理[J]. *渔业现代化*, 2002, 6: 3-4.
- [11] LIU X M, XU X R, ZHANG X T, et al. Organochlorine pesticides and PCBs in Dalian Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2001, 20(4): 40-44. 刘现明,徐学仁,张笑天,等.大连湾沉积物中的有机氯农药和多氯联苯[J]. *海洋环境科学*, 2001, 20(4): 40-44.

- [12] LIU G C, HUANG Q H, LI J H, et al. Studies on organochlorine pesticides in sediments of south branch of Yangtze estuary[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(4): 503-507. 刘贵春, 黄清辉, 李建华, 等. 长江口南支表层沉积物中有机氯农药的研究[J]. *中国环境科学*, 2007, 27(4): 503-507.
- [13] GB 18421—2001 Marine biological quality[S]. Beijing: China Standard Press, 2001. GB 18421—2001 海洋生物质量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [14] GB 2744—1996 Hygienic standard of sea-shellfish[S]. Beijing: China Standard Press, 1996. GB 2744—1996 海水贝类卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [15] GB 2762—2005 Maximum levels of contaminants in foods[S]. Beijing: China Standard Press, 2005. GB 2762—2005 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [16] GB 17378. 3—2007 The specification for marine monitoring—Part 3: Sample collection, storage and transportation[S]. Beijing: China Standard Press, 2007. GB 17378. 3—2007. 海洋监测规范—第 3 部分: 样品采集、贮存与运输[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [17] GB 17378. 4—2007 The specification for marine monitoring—Part 4: Seawater analysis[S]. Beijing: China Standard Press, 2007. GB 17378. 4—2007 海洋监测规范—第 4 部分: 海水分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [18] GB 17378. 5—2007 The specification for marine monitoring—Part 5: Sediment analysis[S]. Beijing: China Standard Press, 2007. GB 17378. 5—2007 海洋监测规范—第 5 部分: 沉积物分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [19] GB 17378. 6—2007 The specification for marine monitoring—Part 6: Organism analysis [S]. Beijing: China Standard Press, 2007. GB 17378. 6—2007 海洋监测规范—第 6 部分: 生物体分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [20] OSHIMA Y. Post-column derivatization HPLC methods for paralytic shellfish poisons[C]// *Manual of harmful marine microalgae*. Paris: UNESCO's Workshops, 1995: 81-94.
- [21] GB 3097—1997 Sea water quality standard[S]. Beijing: China Standard Press, 1997. GB 3097—1997 海水水质标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [22] GB 18668—2002 Marine sediment quality[S]. Beijing: China Standard Press, 2002. GB 18668—2002 海洋沉积物质量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [23] ZHONG S L, RUAN J S, WU L F, et al. Study on assessment of the environmental quality and grading of shellfish—culture areas in Xiamen Bay[J]. *Marine Fisheries Research*, 2008, 29(6): 15-26. 钟硕良, 阮金山, 吴立峰, 等. 厦门海域贝类养殖生态环境质量评价和类别划分研究[J]. *海洋水产研究*, 2008, 29(6): 15-26.
- [24] Administration of Fishery and Fishing Harbor Supervision of the Peoples Republic of China. The provisional regulation for hygiene supervision of shellfish production environments[S]. Beijing: Agriculture Press, 1997. 中华人民共和国渔政渔港监督管理局. 贝类生产环境卫生监督管理暂行规定[S]. 北京: 农业出版社, 1997.
- [25] SC/T 3013—2002 Technical specifications for shellfish depuration[S]. Beijing: Agriculture Press, 2002. SC/T 3013—2002 贝类净化技术规范[S]. 北京: 农业出版社, 2002.
- [26] WANG Z H, LIN Q, WANG X N. Analysis of lead content in marine organisms and risk assessment in Daya Bay[J]. *South China Fisheries Science*, 2010, 6(1): 54-58. 王增焕, 林钦, 王许诺. 大亚湾海洋生物体内铅的含量与风险评估[J]. *南方水产*, 2010, 6(1): 54-58.
- [27] GAO J Q, LI X W, ZHAO J L. 2000 Chinese total diet study—the dietary lead and cadmium intakes[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2006, 35(6): 750-754. 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.
- [28] WANG P Y, ZHAO H, CHEN A, et al. Risk assessment of algal bloom poisoning residues in aquatic product[J]. *Journal of Zhejiang Ocean University: Natural Science*, 2008, 27(2): 144-150. 王萍亚, 赵华, 陈皓, 等. 水产品中赤潮毒素残留的风险评价[J]. *浙江海洋学院学报: 自然科学版*, 2008, 27(2): 144-150.

## Effects of Pesticide Residues and Shellfish Toxin on Marine Ecological Environment Quality in Sanggou Bay and Health Risk Evaluation in Dietary Cultured Shellfish

SUN Pi-xi<sup>1</sup>, HAO Lin-hua<sup>1</sup>, DU Bei-bei<sup>1</sup>, HAN Bin<sup>1</sup>, GAO Chun-lei<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-xin<sup>2</sup>,  
LIAN Yan<sup>2</sup>, TIAN Jin-ling<sup>2</sup>, ZHAO Cheng-nan<sup>2</sup>, KONG Hao-ming<sup>2</sup>, LI Lian-sen<sup>2</sup>

(1. *The First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China;*

2. *Fisheries Technical Extension Station of Rongcheng, Weihai 264300, China*)

**Abstract:** Based on the data of pesticide residues (OCPs, OPPs) and shellfish toxin (PSP) in 9 stations of Sanggou Bay from 6 environmental bimonthly surveys from April 2009 to February 2010, the contents of OCPs, OPPs and PSP in seawater, surface sediment and cultured shellfish (*Chlamys farreri*, *Crassostrea gigas* and *Ruditapes philippinarum*) were analyzed, and the ecological environment quality of shellfish culture areas were synthetically assessed and classified. And the health risk of pesticide residues and shellfish toxin in dietary shellfish was also evaluated. Results showed that the quality grades of seawater, surface sediment and cultured shellfish were grade 2, 1 and 1, respectively. On the average, the ecological environment quality of shellfish culture areas ranked grade 2. Overall, the ecological environment quality in Sanggou Bay was good, and that of the shellfish culture areas ranked class 1 (clean area), indicating that the pesticide residues and shellfish toxin in the shellfish areas have no or no obvious effects on marine environment quality. In addition, the evaluation on health risk of pesticide residues and shellfish toxin for the consumers was conducted. The estimated daily intakes (DI) of OCPs, OPPs and PSP in dietary shellfish for the coast residents were 0.75, 2.11, 0.19, 0.09 and 1.22  $\mu\text{g}$  per person per day, respectively, which were lower than the corresponding acceptable daily intake (ADI) value based on JECFA recommendation. Therefore, the human health risks of pesticide residues and shellfish toxin pollution levels in dietary shellfish were in a safe range.

**Key words:** Sanggou Bay; Marine ecological environment quality; Pesticide residues; Shellfish toxin; Dietary shellfish; Health risk evaluation

**Received:** June 27, 2014