

文章编号: 0254 - 5357(2012)04 - 0632 - 06

桑沟湾水体中有机磷农药残留组成与分布

白红妍^{1,2}, 韩彬¹, 郑立¹, 杨东方², 王小如¹, 孙丕喜^{1*}

(1. 国家海洋局第一海洋研究所, 山东 青岛 266061;

2. 上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306)

摘要: 采用气相色谱-质谱法定量测定桑沟湾海域水体中有机磷农药残留, 分析了其组成与分布特征。2009年4月(春季)和10月(秋季)桑沟湾海域水体中8种有机磷农药的含量测定结果表明: 桑沟湾有机磷农药的总浓度水平是春季小于秋季, 有机磷农药的总浓度范围为0.001~0.265 μg/L, 均值为0.061 μg/L。该海域水体中共检出6种有机磷农药, 马拉硫磷和对硫磷是桑沟湾水体中主要的有机磷农药污染物。有机磷农药分布特征大致呈现春季表层水体中近岸高, 离岸低, 由湾口向湾内递减, 底层水体中在湾口处浓度最高; 秋季表层水体中由西北岸、东北湾口向湾中央渐增, 底层水体中呈现由湾内向湾口递增的趋势。本研究提供的数据可为了解该海域的有机磷农药污染分布情况提供参考。

关键词: 桑沟湾; 有机磷农药; 气相色谱-质谱法

中图分类号: O657.63; S482.33 文献标识码: A

Composition and Distribution Characteristics of Organophosphorus Pesticides in the Sea Water of Sanggou Bay

BAI Hong-yan^{1,2}, HAN Bin¹, ZHENG Li¹, YANG Dong-fang², WANG Xiao-ru¹, SUN Pi-xi^{1*}

(1. First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China;

2. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Organophosphorus pesticides (OPPs) of composition and distribution characteristics in the sea waters of Sanggou Bay have been studied by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Eight OPPs in the seawaters of Sanggou Bay were determined by using GC-MS with the external standard quantitative method in the Spring and Autumn of 2009. The range of concentration of Σ OPPs in the bay was 0.001 - 0.265 μg/L with an average of 0.061 μg/L. Six different types of OPPs were detected with the main pollutants being malathion and parathion. The distribution of OPPs from the survey in Sanggou Bay are presented in this paper. The results show that the concentration of OPPs is higher in the centre, lower far from the shore and decreasing from the outside to the inside of the bay at the surface water body, with the highest concentration at the bottom water body near the mouth of the bay in Spring. The concentration of OPPs increases from northwest and northeast outside of the bay to inside at the surface water body and increases from inside to outside at the bottom water body in Autumn. The results provide some references for the distribution characteristics of OPPs in this region.

Key words: Sanggou Bay; organophosphorus pesticides; Gas Chromatography-Mass Spectrometry

收稿日期: 2011 - 11 - 04; 接受日期: 2012 - 04 - 27

基金项目: 海洋公益性行业科研专项(200805031); 国家海洋局海洋赤潮灾害立体监测技术与应用重点实验室基金项目(MATHAB200913)

作者简介: 白红妍, 硕士研究生, 主要从事海洋有机污染物分析技术研究。E-mail: hongyanbaia@163.com。

通讯作者: 孙丕喜, 研究员, 主要从事海洋化学、生态环境与赤潮的研究。E-mail: pxsun@fio.org.cn。

自20世纪70年代有机氯农药禁用后,有机磷农药(OPPs)成为我国使用最多、应用最广的一类杀虫剂^[1],有机磷农药产品占我国农药产量总量的70%^[2]。喷洒在作物上的有机磷等农药一般只有10%~20%附着,其余大部分进入环境,残留在土壤或漂浮在空气中,通过降雨、沉降和径流的冲刷进入地下水、河流、湖泊,最终流入海洋,造成水体污染^[3]。大多数有机磷农药脂溶性强,微量有机磷农药便会对生物体产生严重危害^[4]。近年来,沿岸海域受有机磷农药污染造成鱼、虾、贝大量死亡时有发生,近岸养殖品种数量锐减甚至灭绝,威胁到海水养殖业的可持续发展^[5]。很多国家将乐果、滴滴畏、对硫磷等有机磷农药确定为环境优先污染物^[6-9]。我国沿岸水域中有机磷农药调查评价中,李永玉等^[10]和张祖麟等^[11]分别对总有机磷农残含量较高的厦门海域和九龙江口海域进行了调查和评价,发现有机磷农药(如乐果)对厦门海域存在潜在的危害。

桑沟湾是我国北方典型的半封闭筏式养殖海域^[12-13],是著名的海珍品和大型藻类养殖基地^[14-15],其地处山东半岛东端(37°01'~37°09' N, 122°24'~122°35' E),四周无大河输入,入湾的河流均为山溪性河流,有沽河、崖头河、桑沟河、小落河等,年平均径流总量为 $1.7 \times 10^8 \sim 2.3 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[14]。曹磊等^[16]研究了桑沟湾水体中有机氯农药残留的状况,有机磷农药残留方面的研究尚未见报道。为了解桑沟湾水体中有机磷农药的污染情况及其目前的污染水平,本文采用气相色谱-质谱法(GC-MS)对桑沟湾3个断面,9个调查站位的表层、底层水中8种常见的有机磷农药进行了定量测定,探讨了桑沟湾水体中有机磷农药的组成、含量及分布特征,并与国内外其他海域的污染水平进行对比分析。

1 材料与方法

1.1 样品采集和过滤

在2009年4月(春季)和10月(秋季),2个航次采集了桑沟湾3个断面,9个调查站位表层、底层海水样品1.2 L,在4℃环境下存放不超过48 h,采样站位示于图1。样品采集及试验所用容器均为玻璃材质,容器使用前先用 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ 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℃加热4 h。

海水样品采用0.7 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

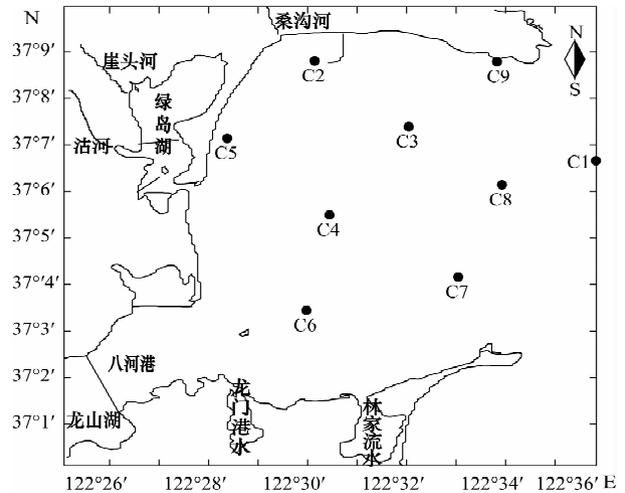


图1 桑沟湾采样站位图

Fig. 1 Sampling stations in Sanggou Bay

水淋洗至中性后进行空白试验,确认未检出有机磷化合物时方可使用。膜滤水样立即进行液液萃取。

1.2 标准与主要试剂

有机磷农药单标纯品:甲胺磷、敌敌畏、敌百虫、氧化乐果、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷,均购自上海泉岛科贸有限公司。

丙酮、乙酸乙酯均为农残分析级。

弗罗里硅土(Florisil, 60~100 mm):在650℃灼烧6 h,使用之前加5%的水去活。

无水 Na_2SO_4 :在马弗炉中400℃烘烤4 h后,置于干燥器冷却至室温。

层析柱用玻璃棉:在马弗炉中400℃烘烤12 h后,置于干燥器冷却至室温。

玻璃纤维滤膜(0.7 μm, Whatman公司)。

1.3 样品前处理

准确量取1 L过滤后水样于分液漏斗中,加入25 mL乙酸乙酯,充分振荡10 min,静置分层,收集萃取液;继续向水样中加入25 mL乙酸乙酯,重复萃取一次,合并萃取液供净化操作使用。在1 cm (i. d.) × 20 cm玻璃层析柱底部加少许玻璃棉,依次加入0.5 cm高的无水 Na_2SO_4 、1 g Florisil、0.5 cm高的无水 Na_2SO_4 、10 mL乙酸乙酯调节净化柱,加入萃取液,用20 mL乙酸乙酯淋洗净化柱,收集洗脱液。用温和氮气气流吹扫净化得到的洗脱液,使其浓缩至1.0 mL以下,并用乙酸乙酯定容至1.0 mL。

1.4 仪器分析条件

Agilent 6890N - 5973N型气相色谱质谱仪(美国Agilent公司), Agilent 7694A自动进样器。

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℃初温,以20℃/min升至150℃,再以7℃/min升至300℃,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℃;传输线温度280℃;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℃;四极杆温度150℃;扫描方式为选择离子扫描(SIM)。

2 结果与讨论

2.1 有机磷农药标准色谱图

有机磷农药标准色谱图(图2)所示,在测定过程中,8种目标化合物中的敌百虫转化为敌敌畏,敌敌畏与敌敌畏的峰互相重合,其他6种化合物均已达到基线分离。

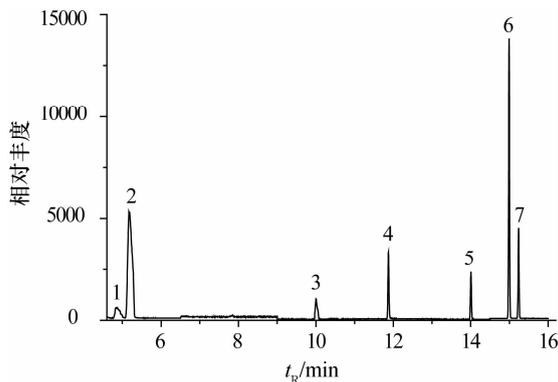


图2 8种有机磷类农药分离的典型色谱图

Fig.2 Standard chromatogram of OPPs

1—甲胺磷; 2—敌敌畏 + 敌百虫; 3—氧化乐果; 4—乐果; 5—甲基对硫磷; 6—马拉硫磷; 7—对硫磷。

2.2 标准曲线、检出限、精密度和回收率

有机磷农药标准曲线的测定:配制浓度梯度为100、250、500、750、1000 μg/L的有机磷农药混合标准溶液,采用上述条件重复测定3次。有机磷农药标准曲线的相关系数均大于0.996,采用3倍噪声法计算得方法的检出限为0.001 ~ 0.153 μg/L。

选取8种有机磷农药混合标准500 μg/L进行回收率实验,分别取20 μL混合标准加入到1.0 L去离子水和桑沟湾海水中,按上述方法进行前处理和分析测定。8种有机磷化合物的空白加标回收率以及样品加标回收率见表1。

2.3 桑沟湾海域水体中有机磷农药的浓度水平

2009年4月和10月两次采集的桑沟湾各站

表1 8种有机磷的空白加标和样品加标回收测定结果

Table 1 Recovery data of 8 OPPs from spiked blank and sample

化合物	空白加标		样品加标	
	回收率 R/%	RSD/%	回收率 R/%	RSD/%
甲胺磷	87.3	6.9	91.3	9.8
敌敌畏 + 敌百虫	119.0	2.0	116.4	4.4
氧化乐果	88.6	5.0	95.0	6.5
乐果	99.7	4.1	100.0	5.3
甲基对硫磷	90.9	4.7	98.9	5.6
马拉硫磷	121.6	1.7	126.2	3.6
对硫磷	103.4	3.7	120.1	3.7

海水中有有机磷农药的浓度水平见表2和表3。共检出6种有机磷农药,甲胺磷和氧化乐果未检出。4月份(春季)桑沟湾海域水体中总有机磷农药(ΣOPPs)的浓度范围为0.001 ~ 0.141 μg/L,均值为0.059 μg/L。4月份对硫磷检出率为100%,甲基对硫磷除了站位C4表层未检出,检出率达到94.44%,乐果、马拉硫磷检出率分别为88.89%、72.22%,敌敌畏 + 敌百虫为11.11%。10月份(秋季)桑沟湾海域水体中总有机磷农药的浓度范围为0.018 ~ 0.265 μg/L,均值为0.062 μg/L。10月份马拉硫磷的检出率为100%,对硫磷为72.22%,甲基对硫磷、敌敌畏 + 敌百虫分别为33.33%、16.67%。桑沟湾有机磷农药的总浓度特征是春季小于秋季,全年有机磷农药的总浓度范围为0.001 ~ 0.265 μg/L,均值为0.061 μg/L。马拉硫磷和对硫磷是桑沟湾水体中典型的有机磷农药污染物,在一定程度上符合我国农药的使用特点,说明该农药在研究区具有与全国相似的施用特点^[11]。春季水体中有机磷农药浓度低,可能与大量生物复苏,引起颗粒物数量的增加,颗粒吸附后沉降等因素相关;秋季水体中有机磷农药浓度高,可能与陆源丰水期沽河、崖头河、桑沟河和小落河等河流径流携带的工农业废水和城市污水进入该湾所致。

2.4 桑沟湾海域水体中有机磷农药的分布特征

桑沟湾检出率较高的几种有机磷农药分布状况见图3。4月份,由图3a可看出,对硫磷浓度在表层水体中为近岸高,离岸低,由湾口向湾内递减,底层水体中以湾口处站位C8为中心有较高的浓度;马拉硫磷浓度表、底层分布趋势相似,呈现为近岸高,离岸低,由湾口向湾内递减(图3b)。10月份,对硫磷在表层水体中浓度分别由西北岸、东北湾口向湾中央渐增,底层水体中呈现由东北湾口向湾内递减的趋势(图3c);马拉硫磷浓度在表层、底层水体中呈

表2 4月桑沟湾水体中有机磷农药的含量

Table 2 Concentration of OPPs in seawater of Sanggou Bay in April

站位	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$							
	甲胺磷	敌敌畏 + 敌百虫	氧化乐果	乐果	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷	Σ OPPs
C1 表	N. D.	N. D.	N. D.	0.014	0.001	0.035	0.005	0.056
C1 底	N. D.	N. D.	N. D.	0.014	0.002	0.046	0.001	0.063
C2 表	N. D.	N. D.	N. D.	0.015	0.003	0.078	0.003	0.100
C2 底	N. D.	N. D.	N. D.	0.065	0.005	0.033	0.001	0.104
C3 表	N. D.	N. D.	N. D.	0.007	0.004	N. D.	0.003	0.013
C3 底	N. D.	N. D.	N. D.	0.006	0.008	N. D.	0.003	0.017
C4 表	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.001	0.001
C4 底	N. D.	N. D.	N. D.	0.024	0.003	0.020	0.001	0.048
C5 表	N. D.	0.009	N. D.	0.030	0.009	0.082	0.005	0.126
C5 底	N. D.	N. D.	N. D.	0.061	0.007	0.072	0.002	0.141
C6 表	N. D.	N. D.	N. D.	0.009	0.002	N. D.	0.002	0.012
C6 底	N. D.	N. D.	N. D.	0.014	0.004	0.056	0.005	0.079
C7 表	N. D.	N. D.	N. D.	0.041	0.004	0.020	0.001	0.066
C7 底	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.002	N. D.	0.001	0.003
C8 表	N. D.	N. D.	N. D.	0.008	0.004	0.012	0.001	0.025
C8 底	N. D.	0.008	N. D.	0.014	0.008	0.063	0.018	0.104
C9 表	N. D.	N. D.	N. D.	0.023	0.004	0.045	0.004	0.077
C9 底	N. D.	N. D.	N. D.	0.007	0.001	0.024	0.001	0.034
检出率/%	0.00	11.11	0.00	88.89	94.44	72.22	100	-

注:“N. D.”表示低于检出限,“-”表示无此项。

表3 10月桑沟湾水体中有机磷农药的含量

Table 3 Concentration of OPPs in seawater of Sanggou Bay in October

站位	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$							
	甲胺磷	敌敌畏 + 敌百虫	氧化乐果	乐果	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷	Σ OPPs
C1 表	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.026	N. D.	0.026
C1 底	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.001	0.078	0.006	0.085
C2 表	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.034	0.007	0.041
C2 底	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.036	0.010	0.046
C3 表	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.042	0.006	0.048
C3 底	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.046	0.007	0.053
C4 表	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.040	0.009	0.049
C4 底	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.006	0.078	0.054	0.138
C5 表	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.018	N. D.	0.018
C5 底	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.057	0.008	0.065
C6 表	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.024	0.011	0.035
C6 底	N. D.	0.008	N. D.	N. D.	0.003	0.014	0.029	0.054
C7 表	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.001	0.032	N. D.	0.033
C7 底	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.027	0.010	0.037
C8 表	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.019	N. D.	0.019
C8 底	N. D.	0.008	N. D.	N. D.	0.004	0.027	0.045	0.084
C9 表	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.018	N. D.	0.018
C9 底	N. D.	0.074	N. D.	N. D.	0.009	0.026	0.155	0.265
检出率/%	0.00	16.67	0.00	0.00	33.33	100	72.22	-

注:“N. D.”表示低于检出限,“-”表示无此项。

现为四周向湾中央增加的趋势,高值中心出现在湾西北部的沽河入海口周围的站位 C4 附近(图 3d)。可能与处于湾西北部的沽河携带工业废水和城市污水进入桑沟湾有关,约占该海域等标污染负荷比的 99.03%^[17]。站位 C4 和 C8 的有机磷农药浓度呈现的高值中心是点污染源的特征。

在春季表层水体中,主要有机磷农药浓度为 N. D. ~ 0.082 $\mu\text{g}/\text{L}$,平均为 0.008 $\mu\text{g}/\text{L}$;底层水体浓度为 N. D. ~ 0.072 $\mu\text{g}/\text{L}$,平均为 0.010 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。秋季表层水体中主要有机磷农药浓度为 N. D. ~ 0.042 $\mu\text{g}/\text{L}$,平均为 0.005 $\mu\text{g}/\text{L}$;底层水体浓度为 N. D. ~ 0.155 $\mu\text{g}/\text{L}$,平均为 0.013 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。可见春

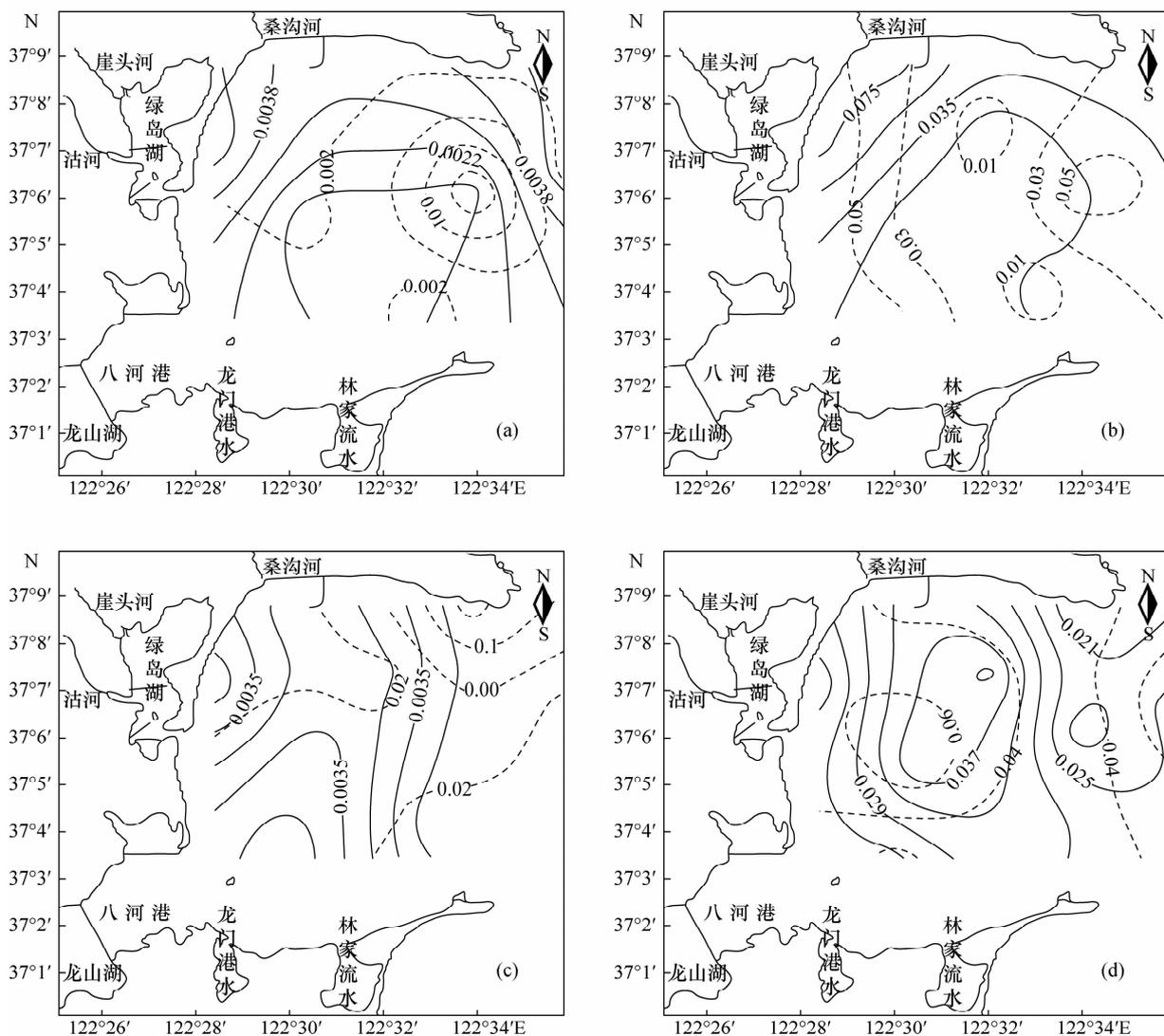


图3 桑沟湾海水中有有机磷农药分布

Fig.3 Distribution of OPPs in the Sanggou Bay

(a)—4月表、底层水体中对硫磷;(b)—4月表、底层水体中马拉硫磷;(c)—10月表、底层水体中对硫磷;(d)—10月表、底层水体中马拉硫磷。图中的实线和虚线分别表示表层和底层水体中相应有机磷农药的分布。

季表层水体中主要有有机磷农药浓度略低于底层,秋季表层水体中主要有有机磷农药浓度低于底层。秋季水体表层浮游生物数量多,光合作用强,消耗有机磷较多,由于有机磷的疏水性,底层沉积物含量较高,有机磷通过沉积物的扰动进入水体,致使底层水体有机磷农药浓度高于表层。

2.5 与国内外类似水体的比较

本研究区域有机磷农药含量的分析结果与国内外其他研究区域结果的对比见表4。可以看出,在我国桑沟湾水体总有机磷农药的浓度(0.001 ~ 0.265 μg/L)低于珠江口(4.44 ~ 635 ng/L)^[18],远

远低于污染严重的九龙江口和厦门海域(不含马銮湾);高于南海、莱州湾、九龙江口和厦门西海域等海域。与国外研究有机磷农药单体相比,桑沟湾水体中(表层)马拉硫磷的浓度为 N. D. ~ 0.082 μg/L,高于英国 Humber 河口地区马拉硫磷的水平(1 ~ 9 ng/L)^[21],远远低于污染严重的 Indian 河口马拉硫磷含量(1373 ~ 13013 ng/L)^[23];桑沟湾水体中甲基对硫磷的浓度为 N. D. ~ 0.009 μg/L,低于 California 湾的甲基对硫磷含量(1.13 ~ 11.05 ng/L)^[22]。可见,与国内外其他区域相比,桑沟湾检出的有机磷农药浓度处于中下级别。

表4 本文测定值与其他水域有机磷农药浓度的比较

Table 4 Comparison of the results of this paper and other sea areas

调查海域	ρ (有机磷农药)/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	采样时间	参考文献
厦门海域 (不含马銮湾)	16.26 ~ 263.89 (125.53)	2003年5月11日	[10]
九龙江口	134.8 ~ 354.6 (227.2)	2000年12月	[11]
珠江口	4.44 ~ 635 (88.31)	2000年	[18]
南海	1.27 ~ 122 (17.72)	2000年	[18]
莱州湾	0.2 ~ 79.1	2005年5月	[19]
九龙江口和 厦门西海域	13.1 ~ 425.0 (18.82)	2007年12月 2008年5月	[20]
英国 Humber 河	1 ~ 9	1995年	[21]
California 湾	1.13 ~ 11.05	1997年	[22]
Indian 河	1373 ~ 13013	1998年	[23]
桑沟湾	1 ~ 265(61)	2009年4月10日	本研究

注: 括号内的数据是有机磷农药浓度的平均值。

3 结语

桑沟湾海域表层、底层水体中的有机磷农药污染物是马拉硫磷和对硫磷。桑沟湾水体有机磷农药残留分布状况与其复杂的来源输入及水动力影响密切相关。与国内外其他研究区域相比,桑沟湾水体所检出的有机磷农药浓度较低。本文的研究结果可为了解该海域有机磷农药组成和分布特征及进一步污染防治工作提供数据支持。

4 参考文献

[1] 李顺. 动物胆碱酯酶的制备及其在有机磷农药残留快速监测中的应用[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2007: 5-8.

[2] 郑虹, 汤鸣强. 微生物降解有机磷农药的研究进展[J]. 福建师范大学福清分校学报, 2008(2): 26-29.

[3] Macdonald R W, Barrie L A, Bidleman T F. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding source, occurrence and pathways [J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 254(2-3): 93-234.

[4] 刘茜, 刘晓宇, 邱朝坤, 李爱芳. 有机磷农药在水生动物体内残留研究进展[J]. 农产品加工(学刊), 2007(8): 17-20.

[5] Abdel-Halim K Y, Salama A K, El-khateeb E N, Bakry N M. Organophosphorus pollutants (OPP) in aquatic environment at Damietta Governorate, Egypt: Implications for monitoring and biomarker responses [J]. *Chemosphere*, 2006, 63(9): 1491-1498.

[6] 穆大刚, 孟范平, 朱小山, 何东海, 杨正先. 海鱼 AChE 监测海水有机磷农药的可行性研究[J]. 海洋湖沼通

报, 2004(1): 68-73.

[7] 白洁, 李岍然, 唐学玺, 李永祺. 久效磷对中国对虾体内 SOD 活力影响的初步研究[J]. 海洋通报, 1998, 17(4): 41-45.

[8] 汤亚飞, 王焰新, 蔡鹤生, Broder J Merkel. 有机磷农药的使用与污染[J]. 武汉化工学院学报, 2004, 26(1): 11-14.

[9] 林玉锁, 龚瑞忠, 朱忠林. 农药与生态环境保护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 38-44.

[10] 李永玉, 洪华生, 王新红, 洪丽玉, 叶翠杏. 厦门海域有机磷农药污染现状与来源分析[J]. 环境科学学报, 2005, 25(8): 1071-1077.

[11] 张祖麟, 余刚, 洪华生, 陈伟琪, 王新红. 河口水体中有机磷农药的环境行为及其风险影响评价[J]. 环境科学, 2002, 23(Z1): 47-87.

[12] 樊星, 魏皓. 近岸典型养殖海区潮流垂直结构的数值研究[J]. 渔业科学进展, 2010, 31(4): 78-84.

[13] 史洁, 魏皓. 半封闭高密度筏式养殖海域水动力场的数值模拟[J]. 中国海洋大学学报, 2009, 39(6): 1181-1187.

[14] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志(第三分册)[M]. 北京: 海洋出版社, 1991: 377-424.

[15] 肖作贤. 桑沟湾增殖养殖环境综合调查研究[M]. 青岛: 青岛出版社, 1988: 61-84.

[16] 曹磊, 韩彬, 郑立, 杨东方, 王小如, 孙丕喜. 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.

[17] 武晋宣. 桑沟湾养殖海域氮、磷收支及环境容量模型[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2005: 18.

[18] Zhang Z, Dai M, Hong H. Dissolved insecticides and polychlorinated biphenyls in the Pearl River Estuary and South China Sea [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, 4(6): 922-928.

[19] 王凌, 黎先春, 殷月芬, 徐晓琴, 周文辉, 王小如. 莱州湾水体中有机磷农药的残留监测与风险影响评价[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(3): 83-85.

[20] 孙广大. 九龙江河口及厦门西海域水环境中 103 种农药污染状况及其初步风险评价[D]. 厦门: 厦门大学, 2009: 52-91.

[21] Zhou J L, Fileman T W, Evans S, Donkin P, Mantoura R F C, Rowland S J. Seasonal distribution of dissolved pesticides and polynuclear aromatic hydrocarbons in the humber estuary and humber coastal zone [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1996, 32(8/9): 599-608.

[22] Reyes J G, Fossato V U, Villagrana L C, Dolci F. Pesticides in water, sediments, and shrimp from a coastal lagoon of the Gulf of California [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 38(9): 837-841.

[23] Sujatha C H, Nair S M, Chacko J. Determination and distribution of endosulfan and malathion in an Indian Estuary [J]. *Water Research*, 1999, 33(1): 109-114.