

桑沟湾水体及沉积物中有机磷农残时空分布特征

白红妍^{1,2}, 韩彬¹, 孙丕喜¹, 郑立¹, 曹磊², 杨东方², 王小如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: 以气相色谱-质谱法(GC-MS)分析并结合外标法, 定量测定了2009年4月—2010年2月6个航次桑沟湾海域水体和沉积物中常见的8种有机磷农药, 探讨了该海域有机磷农药组成以及时空分布特征。结果表明: 桑沟湾水体中共检出有机磷农药6种, 其中甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷等3种有机磷农药在各航次均有检出。沉积物中有机磷农药含量的水平分布呈现由湾口向湾内海域逐渐降低的趋势。该海域水体中有机磷农药含量呈现10月份较高, 4月、6月和8月份次之, 12月和2月份最低的月份分布特征。与国内外类似水体相比, 桑沟湾海域中总有机磷农药含量处于轻度污染水平, 甲基对硫磷、马拉硫磷等单组分含量也处于较低水平。

关键词: 桑沟湾; 气相色谱质谱; 有机磷农药; 时空分布

中图分类号: X834, O657 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2013)01-0054-08

有机磷农药 (Organophosphorous Pesticides, OPPs) 是一类具有较好的选择性和广谱性的杀虫剂, 在农业生产中得到广泛的使用。有机磷农药能通过蒸发、吸附、沉降和冲刷等方式不断释放到环境中^[1], 据沈国兴等^[2]报道, 日常使用农药的过程中, 只有大约1%的农药作用于靶生物, 其余的或残留于土壤, 或通过径流进入水域, 后经雨水冲刷、河流及大气搬运而进入海洋。近岸海域海洋环境中有机磷农药污染可引起鱼、虾、贝类中毒死亡, 也可通过食物链进入人体, 诱发多种疾病, 还可转化为某种持久性的有机污染物 (Persistent organic pollutants, POPs)^[3], 其对海洋生态环境和人类健康已构成潜在性威胁。因此对水体尤其是养殖区海域中有机磷农残的研究显得尤为重要。

桑沟湾位于山东半岛东端, 湾口朝东, 北、西和南三面为陆地环抱, 是一个面向黄海的半封闭型海湾, 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)。入湾的河流均为季节性河流, 年平均径流总量为 $1.7 \times 10^8 \sim 2.3 \times 10^8$ m³。桑沟湾是我国北方一个重要的养殖业基地, 也是我国著名的海珍品和大型藻类养殖基地, 养殖面积约为 60 km²^[4,5]。桑沟湾海域虽有多次海洋综合调查研究, 但是关于桑沟湾的有机磷农药残留以及时空分布尚未见报道。因此, 本文对2009年4月—2010年2月6个航次所采集的桑沟湾表、底层水体以及沉积物中常见的8种有机磷农药定量测定, 概述了该区

域海水及沉积物中有机磷农药的组成以及时空分布规律。通过与国内外其他海域的污染水平对比, 探讨了桑沟湾水体的有机磷污染情况以及其目前所处的污染水平。

1 材料与方法

1.1 样品采集和过滤

2009年4月、6月、8月、10月和12月, 2010年2月6个航次采集了桑沟湾3个断面, 9个调查站位表层(水面下0.5 m)、底层(底质上1 m)海水样品各1 L, 且于2009年6月采集9个调查站位沉积物样品。

样品采集及试验所用容器均为玻璃材质, 用前先在混合酸(H₂SO₄-HNO₃, 1:1)中浸泡过夜, 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 溶液中浸泡24 h, 以去离子水淋洗至中性后进行空白试验, 确认未检出有机磷化合物时方可使用。膜滤水样立即进行液液萃取。采样站位示于图1。

收稿日期: 2012-03-28; 修回日期: 2012-06-15

基金项目: 海洋公益性行业科研专项项目(200805031); 国家海洋局第一海洋研究所基本科研业务费专项(2010G14); 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开放基金(MATHAB200913)

作者简介: 白红妍(1988-), 女, 河南平顶山人, 硕士研究生, 主要从事海洋持久性有机污染物研究, 电话: 0532-88967105, E-mail: hongyan-baia@163.com; 韩彬, 通信作者, E-mail: hanbin@fio.org.cn

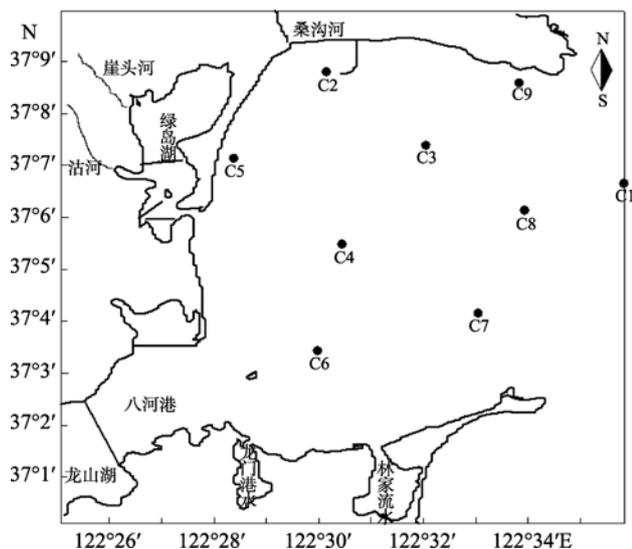


图 1 桑沟湾采样站位图
Fig. 1 Sampling stations in the Sanggou Bay

1.2 实验试剂及样品前处理

1.2.1 试剂及材料

农药标准品：甲胺磷(methamidophos)、敌敌畏(dichlorvos)、敌百虫(dipterex)、氧化乐果(omethoatw)、乐果(dimethoate)、甲基对硫磷(methyl-parathion)、马拉硫磷(malathion)、对硫磷(parathion)均购自德国 Dr.Ehrenstorfer 公司。丙酮、乙酸乙酯均为农残分析级，弗罗里硅土(Florisil, 60~100 目)：在 650 °C 灼烧 6 h，用之前加 5%水降活，放置过夜后装柱，无水 Na₂SO₄(马弗炉中 400 °C 烘烤 4 h 后，置于干燥器冷却至室温)，层析柱用玻璃棉(马弗炉中 400 °C 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)等。

1.2.2 样品前处理

水体中农药的提取：准确量取 250 mL 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。

沉积物中农药的提取：取 5 g 沉积物样品，加入 34 mL 的快速溶剂萃取仪萃取池中。所用溶剂为二氯甲烷与丙酮的混合溶剂(体积比为 1 : 1)，温度 80 °C，压力为 1700 Pa，静态萃取 10 min，循环 2~3 次。用溶剂快速冲洗样品，氮气吹扫收集全部提取液。提取液于旋转蒸发器上蒸发浓缩至近干，换成丙酮溶剂。

样品净化及浓缩：在 1 cm(ID) × 20 cm 玻璃层析柱中，底部加少许玻璃棉，依次加入 1 g 弗罗里硅土

和 0.5 cm 高的无水 Na₂SO₄，10 mL 乙酸乙酯调节净化柱子，加入提取液，用 20 mL 乙酸乙酯淋洗净化柱，收集洗脱液。用温和 N₂ 气流吹扫净化得到的洗脱液，使其浓缩至 1 mL 以下，并用乙酸乙酯定容至 1.0 mL。

1.3 仪器及工作条件

Agilent 6890N-5973N 型气相色谱质谱仪；Agilent 7693A 自动进样器；色谱柱为 Agilent HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。

仪器工作条件：载气为高纯氦气；流速为 1 mL/min，恒流方式；气化室温度为 250 °C；传输线温度为 280 °C；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；进样采用不分流进样，进样量为 1 μL；质谱电离源为电子轰击离子源模式；离子源温度为 230 °C；四极杆温度为 150 °C；扫描方式：选择离子扫描(SIM)。

2 结果与讨论

2.1 有机磷的标准色谱图、方法的检出限和回收率

2.1.1 标准色谱图

有机磷农药标准色谱图(图 2)所示，8 种目标化合物中敌百虫测定过程中转化为敌敌畏，故敌百虫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(R_s 1.5)。

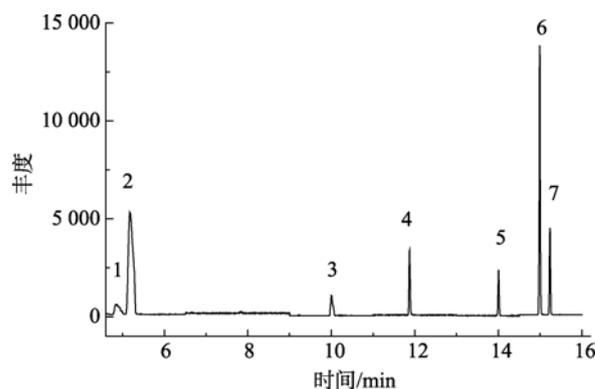


图 2 8 种有机磷类农药分离的典型色谱图

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
1. methamidophos; 2. dichlorvos+dipterex; 3. Omethoatw; 4. Dimethoate; 5. methyl-parathion; 6. Malathion; 7. parathion

2.1.2 校准曲线线性、检出限、精密度和回收率

有机磷化合物工作曲线的测定: 采用上述条件重复测定 3 次 100 ~ 1 000 μg/L 浓度范围的有机磷化合物混合标准溶液, 浓度梯度为: 100, 250, 500, 750, 1 000 μg/L。有机磷化合物校准曲线回归的相关系数均大于 0.996, 线性测定范围为 5.0 ~ 500 ng/L。采用 3 倍噪声法计算得方法的检出限为 0.005 ~ 0.153 ng/L。

选取 8 种有机磷混合标准 500 μg/L 进行回收率实验, 分别取 20 μL 混合标准品加入 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, 测定结果表明, 8 种有机磷化合物的空白加标回收率范围为 87.3% ~ 121.6%, 相对标准偏差为 1.7% ~ 6.9%。样品加标回收率为 91.3% ~ 126.2%, 相对标准偏差为 3.6% ~ 9.8%。

2.2 水体及沉积物中有机磷农药的组成及分布特征

2.2.1 有机磷农药的主要检出成分

桑沟湾水体中有机磷农药的分析结果(表 1)展示了海水中有机磷农药的主要检出成分。由表 1 可看出 2009 年和 2010 年桑沟湾表层水体中总有机磷农药的含量范围为 0.038 ~ 0.538 ng/L, 均值为 0.282 ng/L; 底层水体中总有机磷含量范围为 0.117 ~ 2.549 ng/L, 均值为 0.691 ng/L; 沉积物中有机磷农药含量为 N.D. ~ 0.002 μg/g, 平均为 0.001 μg/g。桑沟湾水体中总有机磷浓度(表层和底层)为 0.177 ~ 2.834 ng/L, 均值为 0.973 ng/L。2009 年 4 月和 6 月水体中均检出敌敌畏、敌百虫、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷和

对硫磷共 6 种; 2009 年 8 月为甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷 3 种; 2009 年 10、12 月及 2010 年 2 月为敌敌畏、敌百虫、甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷共 5 种。可见桑沟湾水体中主要的有机磷农药为甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷 3 种。桑沟湾沉积物中有机磷农药的分析结果(表 1)展示了沉积物中有机磷农药的组成。2009 年桑沟湾沉积物中共检出乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷 4 种, 以检出有机磷农药的站位数除以总的调查站位数计算得出其检出率, 沉积物中马拉硫磷的检出率最高为 55.56%, 站位 C2、C3、C4 和 C8 底泥中均未检测出有机磷农药。可见, 甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷为桑沟湾水体和沉积物中主要的有机磷污染物, 其中甲基对硫磷和对硫磷存在于由联合国粮农组织及环境规划署制定的“Pharmaceutical Inspection Convention(PIC)”受限高毒有机磷农药公约名单中^[6]。

2.2.2 有机磷农药的时空分布特征

2.2.2.1 有机磷农药表底层分布特征

桑沟湾水体表底层及沉积物中总有机磷农药含量(表 2)以及均值的月份变化情况(图 3)。由图 3 可知, 桑沟湾水体中, 2009 年 4 月、8 月、10 月和 12 月以及 2010 年 2 月表层有机磷农药含量均低于底层含量。水体中有机磷农药底层高于表层符合一般规律, 可能是表层生物量较多及表层海水中悬浮颗粒物吸附有机磷下沉等原因所致。8 月和 12 月处于丰水期沿岸河流注入, 稀释了表层海水 OPPs 含量, 加上颗粒物质和生物体将 OPPs 从表层带到底层所引起的底层浓度高于表层; 4 月大量生物开始复苏并繁殖消耗大量有机磷, 而处于冬季的 12 月和 2 月该湾陆源

表 1 桑沟湾水体以及沉积物中有机磷农药的组成及含量

Tab. 1 Composition and concentration of OPPs in seawater and sediment from the Sanggou Bay

化合物	海水(ng/L)												沉积物 (μg/g)
	2009-04		2009-06		2009-08		2009-10		2009-12		2010-02		
	表层	底层	表层	底层	表层	底层	表层	底层	表层	底层	表层	底层	2009-06
敌敌畏/ 敌百虫	0.010	0.009	0.010	0.010	N.D.	N.D.	N.D.	0.026	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
乐果	0.164	0.228	0.089	0.017	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.002
甲基对 硫磷	0.034	0.044	0.029	0.031	0.006	0.005	0.001	0.399	0.004	0.005	0.020	0.031	N.D.
马拉硫磷	0.303	0.349	0.310	0.257	0.309	0.338	0.280	1.910	0.054	0.108	0.018	0.109	0.002
对硫磷	0.028	0.037	0.015	0.009	0.005	0.006	0.004	0.214	0.002	0.004	N.D.	0.002	0.001
∑OPP _s	0.538	0.667	0.452	0.324	0.319	0.348	0.285	2.549	0.060	0.117	0.038	0.141	0.005

注: N.D.为低于检出限

表 2 桑沟湾水体和沉积物中有机磷农药的含量

Tab. 2 Concentration of OPPs in seawater and sediment from the Sanggou Bay

化合物	2009-04		2009-06		2009-08		2009-10		2009-12		2012-02		2009-06
	表层	底层	表层	底层	表层	底层	表层	底层	表层	底层	表层	底层	沉积物
C1	0.555	0.633	0.677	0.264	0.426	0.255	0.263	0.792	0.012	0.353	0.171	N.D.	0.037
C2	1.003	1.042	0.691	0.539	0.325	0.208	0.348	0.366	0.168	N.D.	0.035	N.D.	N.D.
C3	0.133	0.174	0.183	0.42	0.012	0.009	0.422	0.462	N.D.	N.D.	0.024	0.045	N.D.
C4	0.007	0.475	0.344	0.118	0.009	0.005	0.409	1.891	0.153	0.267	N.D.	0.173	N.D.
C5	1.346	1.409	0.398	0.099	N.D.	0.007	0.183	0.576	0.132	0.351	N.D.	N.D.	0.002
C6	0.124	0.785	0.859	0.259	0.424	1.032	0.25	1.079	N.D.	N.D.	0.018	0.225	0.008
C7	0.66	0.032	0.286	0.274	0.304	0.457	0.325	0.276	N.D.	N.D.	0.052	0.084	0.001
C8	0.25	1.116	0.475	0.615	0.844	0.479	0.188	10.009	N.D.	N.D.	0.014	0.427	N.D.
C9	0.764	0.335	0.151	0.324	0.528	0.683	0.177	7.492	0.075	0.078	0.024	0.313	0.001
∑OPP _s	4.843	6.002	4.064	2.912	2.872	3.135	2.565	22.943	0.54	1.049	0.338	1.267	0.048
均值	0.538	0.667	0.452	0.324	0.319	0.348	0.285	2.549	0.06	0.117	0.038	0.141	0.005
最小值	0.007	0.032	0.151	0.099	N.D.	0.005	0.177	0.276	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
最大值	1.346	1.409	0.859	0.615	0.844	1.032	0.422	10.009	0.168	0.353	0.171	0.427	0.037

注: N.D.为低于检出限

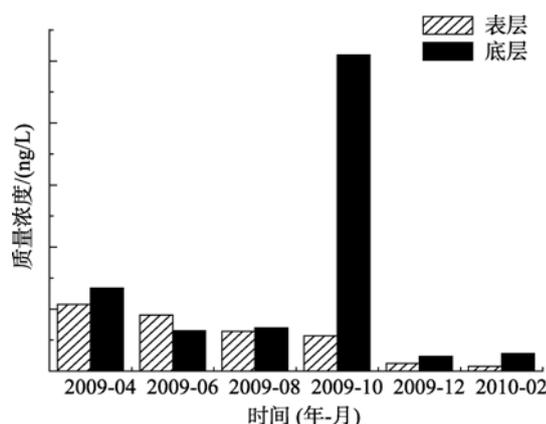


图 3 桑沟湾水体中有机磷农药质量浓度均值的表底层分布
Fig. 3 The distribution of OPPs in the surface and bottom seawater of the Sanggou Bay

输入较少。只有 2009 年 6 月表层有机磷农药含量高于底层含量,这可能是受沿岸丰水期沽河、崖头河、桑沟河和小落河等河流流水携带大量去年残留在河床上含 OPPs 污染物进入该海域所致。

2.2.2.2 有机磷农药水平分布特征

桑沟湾海域表层海水有机磷农药含量的水平分布(图 4)显示: 2009 年 4 月、6 月、8 月和 2010 年 2 月均呈现由湾内向湾口至外海域逐渐增加的趋势, 2009 年 10 月和 12 月则呈相反的趋势。从沽河口邻近海域至湾的西北、西南沿岸海域以及湾内的 C3 和 C8 站位有相对高值区, 褚岛以北的中部海区及湾口海域为低值区, 这一趋势可能与 OPPs 的输入以及该湾的水动力条件有关。桑沟湾潮流性质应属于正规

半日潮类型。桑沟湾的海水运动形式主要是周期性的期流运动, 涨潮流由湾的北口流入湾内, 在湾西部近岸转南, 然后朝东流出湾外; 落潮流向相反。流速一般不大, 湾口潮流较强, 转流时间较晚, 转流快; 湾内潮流较弱, 转流时间早, 转流慢^[7]。由于陆源性径流输入是桑沟湾有机磷农药的主要来源; 桑沟湾又为内湾, 水体交换滞缓, 物理自净能力较差的海域^[7], 且在湾中部和连接湾口水域, 由于环流的存在, 水体交换活跃, 有利于污染物的迁移, 导致这部分海域有机磷农药的含量较低。特有多元养殖模式^[8]的快速发展在一定程度上影响了湾内的海水交换, 使湾内 OPPs 的含量较高。

桑沟湾海域底层海水有机磷农药含量的水平分布(图 4)整体在 2009 年 4 月、8 月和 12 月均呈现由湾内向湾口至外海域逐渐增加的趋势, 2009 年 6 月、10 月和 2010 年 2 月则呈现相反的趋势。底层中 OPPs 的来源主要是悬浮物吸附后的沉降、表底层水体交换及沉积物的解吸过程。2009 年 8 月水体中表底层含量变化一致, 呈现以 C8 站位为高值中心由湾内向湾口至外海域以及由湾内向西北沿岸逐渐降低的趋势。2009 年 4 月和 10 月表底层含量变化一致, 呈现由湾内向湾口至外海域以及湾内向沿岸逐渐增加的趋势。2009 年 6 月、12 月和 2010 年 2 月表底层含量变化相反。此种分布特征可能与该湾表底层潮流流向有关^[9]。

桑沟湾海域沉积物中有机磷农药含量浓度的水平分布(图 4 中的 b 图)呈现由湾口向湾内海域逐渐降

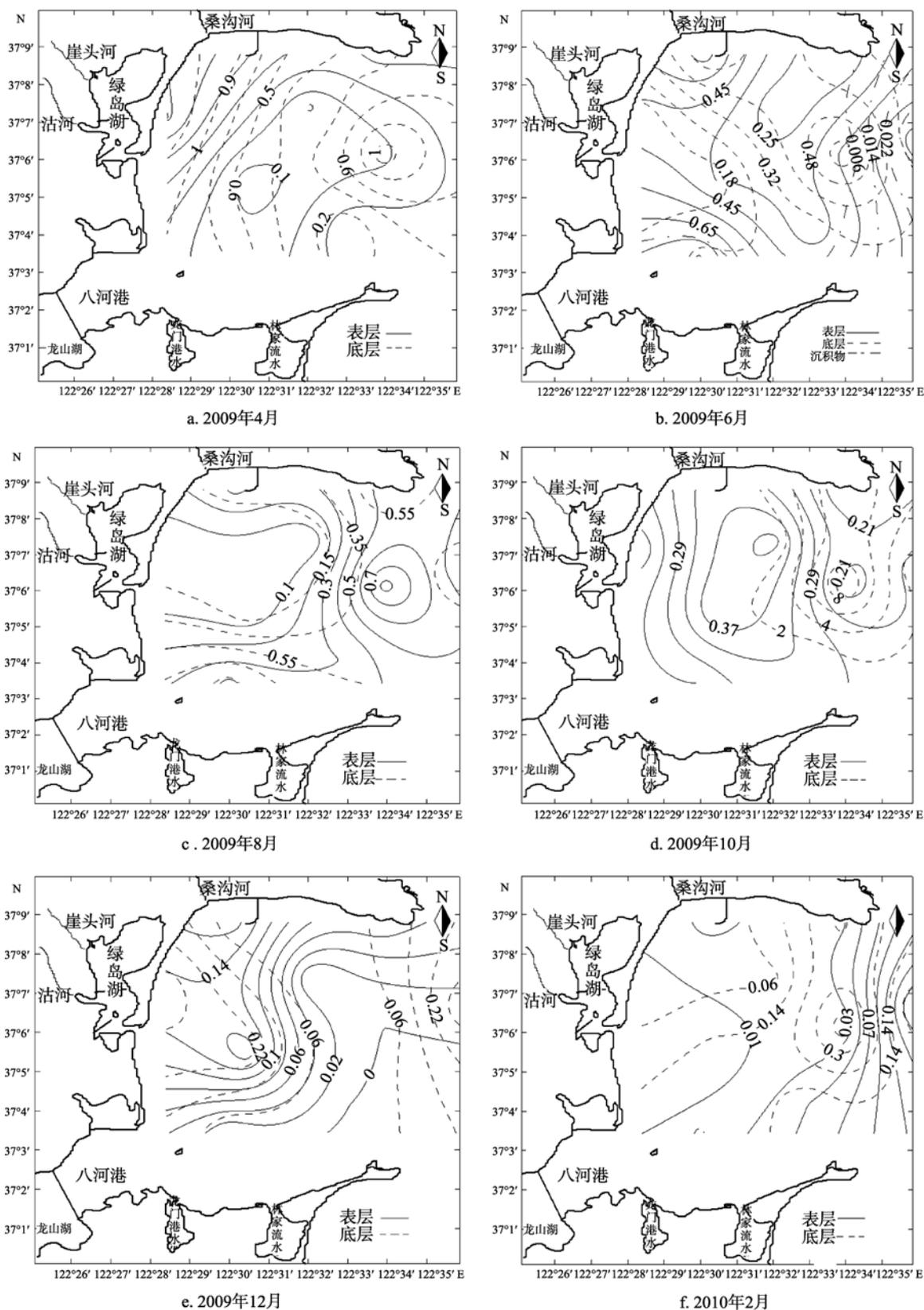


图4 桑沟湾海水及沉积物中有机磷农药水平分布图

Fig. 4 Horizontal distributions of OPPs in the seawater and sediment of the Sanggou Bay

低的趋势。沉积物中 OPPs 含量与表层含量分布一致,与底层含量则相反,此种现象与有机磷污染物在海水与沉积物中的迁移过程相关,污染物可通过悬浮物吸附后沉积至沉积物中,反过来又可以通过海水的扰动进入水体。

可见,水体和沉积物是 OPPs 聚集的主要场所之一。水体中 OPPs 主要以溶解在水中和吸附在悬浮颗粒物上两种状态存在,吸附在悬浮颗粒上的 OPPs 通过沉积作用沉降到底泥中,而底泥中的 OPPs 在一定条件可以向上覆水体释放,两者处于动态平衡之中。然而,由于海洋环境的复杂多变,桑沟湾海域有机磷农药的含量分布并不是均匀分布,主要取决于各点所处的地理位置和周围环境状况,同时还受到该海域潮流、潮汐、波浪、日光和风等多种因素影响^[10-11]。

2.2.2.3 有机磷农药月份分布特征

桑沟湾水体中 OPPs 表底层含量均值的月份变化特征(图 5)。桑沟湾海域有机磷农药含量月份变化呈现 10 月份较高,4 月、6 月和 8 月份次之,12 月和 2 月份最低的分布特征。2009 年桑沟湾水体中有机磷农药含量 6 月份略高于 8 月份。2010 年桑沟湾水体中有机磷农药含量 2 月份略高于 2009 年 12 月份含量。10 月份浓度较高可能与陆源丰水期沽河、崖头河、桑沟河以及小落河等河流径流水携带的工农业废水中所含的有机磷农药及大气中 OPPs 通过海气相互作用的输入有关,也可能与渤南沿岸流对湾内水动力影响开始增强有关^[7]。6 月和 8 月份处于夏季的浓度高主要是正值雨季和汛期高潮期,陆源沽

河、崖头河、桑沟河等河流径流水携带的工农业废水中可能含有 OPPs 组分进入该湾有关。4 月份海水中海带等大型藻类生长繁殖旺盛及浮游植物数量较高,藻、贝和鱼的养殖数量和养殖设施的增多限值了海水交换^[12],导致湾内海水中 OPPs 浓度较低。12 月和 2 月处于冬季进入枯水期,工农业废水所排放带来的 OPPs 类污染物主要残留在河床上,进入海湾的量减少,造成海水的 OPPs 浓度显著降低。

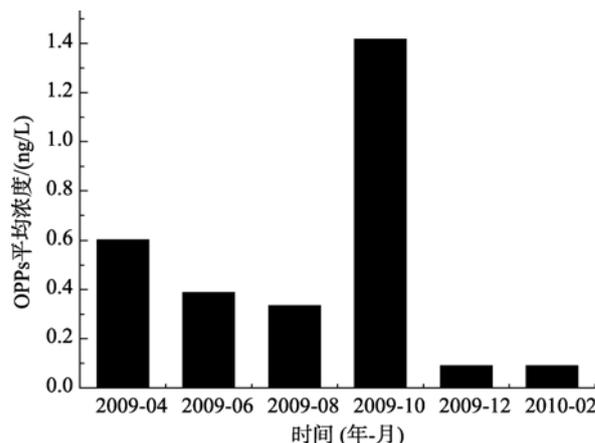


图 5 桑沟湾水体中表底层有机磷质量浓度均值的月份变化
Fig. 5 Monthly variations of the average concentration of OPPs in the seawater of the Sanggou Bay

2.2.3 有机磷农药污染情况

桑沟湾水体中有机磷农药与其他水体的比较如表 3 所示。桑沟湾的总有机磷农药的含量均低于厦门海域、莱州湾、九龙江口等调查的水域,处于有机

表 3 本文测定值与其他水域有机磷农药浓度的比较

Tab. 3 Comparison of the results of this paper with other sea areas

调查区域	监测农药种类	浓度范围		文献
		水样品(ng/L)	沉积物(μg/g)	
莱州湾	OPPs	0.2 ~ 79.1	—	[13]
厦门海域(不含马銮湾)	17 种 OPPs	16.26 ~ 263.89	—	[14]
九龙江口	17 种 OPPs	134.8 ~ 354.6	—	[15]
九龙江口和厦门西海域	11 种 OPPs	N.D. ~ 172.2	N.D. ~ 18.8	[16]
九龙江口和厦门西海域	24 种 OPPs	13.1 ~ 425.0	1.0 ~ 60.0	[17]
珠江口	17 种 OPPs	4.44 ~ 635	—	[18]
南海	17 种 OPPs	1.27 ~ 122	—	[18]
Humber 河口	马拉硫磷	1 ~ 9	—	[19]
California 湾	甲基对硫磷	1.13 ~ 11.05	—	[20]
Indian 河口	马拉硫磷	1373 ~ 13013	—	[21]
Choluteca 流域	甲基对硫磷	20 ~ 100 μg/L	—	[22]
桑沟湾	8 种 OPPs	0.177 ~ 2.834	N.D. ~ 0.002	本研究

注: N.D.为低于检出限

磷农药轻度污染海域。从单组分来看,与国内外其他水体相比,常见有机磷农药(马拉硫磷、甲基对硫磷等)的浓度,桑沟湾水体中马拉硫磷浓度为 0.159 ~ 2.787 ng/L,甲基对硫磷浓度为 0.009 ~ 0.303 ng/L 远远低于印度的 Indian 河、洪都拉斯的 Choluteca 河、英国的 Humber 河、加利福尼亚的 California 湾等。桑沟湾沉积物中的 OPPs 含量明显低于 2007 年和 2008 年九龙江口和厦门西海域沉积物中的含量。

3 结论

(1)2009 年 4 月—2010 年 2 月桑沟湾水体中总有机磷浓度(表层和底层)范围为 0.177 ~ 2.834 ng/L,均值为 0.973 ng/L。沉积物中有机磷农药含量为 N.D. ~ 0.002 $\mu\text{g/g}$,平均为 0.001 $\mu\text{g/g}$ 。甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷 3 种有机磷农药在所有航次中均有检出,其在桑沟湾水体中有机磷污染物中占主要部分。

(2)桑沟湾海域有机磷农药含量月份变化呈现 10 月份较高,4 月、6 月和 8 月份次之,12 月和 2 月份最低的分布特征。

(3)桑沟湾水域中的有机磷农药的总量与国内外其他区域对比,水体和沉积物均处于轻度污染水平;从单组分来看,常见有机磷农药(马拉硫磷、甲基硫磷等)含量处于低水平。

参考文献:

- [1] Gómez-Arroyo S, Cortés-Eslava J, Villalobos-Pietrini R, et al. Differentiated mutagenic response of *Salmonella typhimurium* to the plant—metabolized organophosphorus insecticides, phoxim and azinphos methyl [J]. *Toxicol in Vitro*, 2007, 21(5): 950-955.
- [2] 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. 环境科学进展, 1999, 7(6): 131-140.
- [3] Macdonald R W, Barie L A, Bidleman T F. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways[J]. *The Science of the total Environment*, 2000, 254 (2-3): 93-234.
- [4] 国家海洋局第一海洋研究所. 桑沟湾增养殖环境综合调查研究[M]. 青岛: 青岛出版社, 1988.
- [5] 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.
- [6] 李海屏. 世界杀虫剂发展趋势[J]. 农资科技, 2004(3): 30-32.
- [7] 孙耀, 赵俊, 周诗贲, 等. 桑沟湾养殖海域的水环境特征[J]. 中国水产科学, 1998, 5(3): 69-75.
- [8] 郝林华, 孙丕喜, 姜美洁, 等. 桑沟湾海域石油烃的分布特征及其与环境因子的相关性[J]. 海洋科学进展, 2011, 29 (3): 386-394.
- [9] 刘爱霞, 郎印海, 薛荔栋, 等. 沉积物中有机污染物生态风险分析方法研究[J]. 海洋湖沼通报, 2009, (3): 17-23.
- [10] Ma H Q, Song Q, Wang X C. Accumulation of petroleum hydrocarbons and heavy metals in clams (*Ruditapes philippinarum*) in Jiaozhou Bay, China[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2009, 27(4): 887-897.
- [11] Axiak V, George J J, Moore M N. Petroleum hydrocarbons in the marine bivalve *Venus verrucosa*: accumulation and cellular responses[J]. *Marine Biology*, 1988, 97(2): 225-230.
- [12] 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.
- [13] 王凌, 黎先春, 殷月芬, 等. 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.
- [14] 李永玉, 洪华生, 王新红, 等. 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.
- [15] 张祖麟, 余刚, 洪华生, 等. 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(S1): 47-87.
- [16] 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.
- [17] 张祖麟. 河口流域有机磷农药污染物的环境行为及其风险影响评价[D]. 厦门: 厦门大学, 2001.
- [18] Zhang Z, Dai M, Hong H. Dissolved insecticides and polychlorinated biphenyls in the Pearl River Estuary and South China Sea[J]. *J Environmental Monitoring*, 2002, 4(6): 922-928.
- [19] Zhou J L, Fileman T W, Evans S. et al. Seasonal distribution of dissolved pesticides and polynuclear aromatic hydrocarbons in the humber estuary and humber coastal zone[J]. *Ma-*

- rine Pollution Bulletin, 1996, 32(8/9): 599-608.
- [20] Reyes J G, Fossato V U, Villagrana C, et al. Pesticides in water, sediments, and shrimp from a coastal lagoon of the Gulf of California[J]. Mar Pollut Bull, 1999, 38(9): 837-841.
- [21] Suhatha 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.
- [22] Kammerbauer J, Moncada J. Pesticide residue assessment in three selected agricultural production systems in the Choluteca River Basin of Honduras. Environmental Pollution, 1998, 103(2/3): 171-181.

Temporal and spatial distributions of Organophosphorus pesticides in the seawater and sediment of Sanggou Bay

BAI Hong-yan^{1,2}, HAN Bin¹, SUN Pi-xi, ZHENG Li¹, CAO Lei², YANG Dong-fang², WANG Xiao-ru¹

(1. First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China; 2. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Received: Mar., 28, 2012

Key words: Sanggou Bay; GC-MS; Organophosphorus pesticides; spatial and temporal distribution

Abstract: Six cruises were completed in the period from April 2009 to February 2010 to investigate the concentrations of eight Organophosphorus pesticides (OPPs) in Sanggou Bay. With GC-MS with external standard quantitative method, the temporal and spatial distributions and the composition of OPPs were analyzed. The results showed that six compounds of OPPs in seawater from the Sanggou Bay were detected, and methyl-parathion, malathion and parathion were detected in every cruise. The horizontal distribution of OPPs in the sediment showed that the concentration decreased gradually from bay mouth to inner area. The seasonal distribution of OPPs showed that the concentration of OPPs reached its maximum in October, and was the intermediate level in April, June and August, and hit lowest level in December and February. Compared with other waters at home and abroad, the total concentration of OPPs was at the lower level in Sanggou Bay, and the concentration of OPPs such as methyl-parathion, malathion was also at the lower level.

(本文编辑: 康亦兼)