

几种有机氯杀虫剂对鱼的毒性和残留效应^{*}

李 娟^{1,2} 甘居利^{1**}

(1. 中国水产科学研究院南海水产研究所 农业部海水养殖生态与质量控制重点开放实验室, 广东省渔业生态环境重点实验室, 广州, 510300; 2. 上海海洋大学海洋学院, 上海, 210306)

摘 要 硫丹、氯丹、五氯苯酚、三氯杀螨醇等有机氯杀虫剂,只允许在特殊场合使用,禁止在动物养殖业使用,但在世界上普遍存在限而不严、禁而不止的状况,威胁渔业环境安全和水产品质量。中国是水产品的生产大国和重要输出国,鱼类是中国主要的水产品。本文概述这几种杀虫剂的用途、水环境行为、渔业生产中的来源、对鱼类的毒性、对渔业的影响、中国渔业相关标准。寻找作物丰收、公共卫生、虫害防治与鱼类健康养殖的平衡点,必须多管齐下,控制硫丹、氯丹、五氯苯酚、三氯杀螨醇的负面影响就是其中的一项重要任务。

关键词 硫丹,氯丹,五氯苯酚,三氯杀螨醇,毒性效应,残留效应。

为了作物丰收、公共卫生和建筑物安全,人类越来越离不开杀虫剂。有机氯杀虫剂曾大量使用,后因其广泛扩散性、环境持久性、生物累积性、动物危害性而陆续被禁止使用或限制使用。禁用的以滴滴涕、六六六等最为熟知,限用的以硫丹、氯丹、五氯苯酚、三氯杀螨醇等为代表。中国是水产品的生产大国和重要输出国,鱼类是中国主要的水产品。因此,归纳这几种杀虫剂的用途、水环境行为、渔业生产中的来源、对鱼类的毒性、对渔业的影响、中国渔业相关标准,具有重要意义和参考价值。

1 限用或禁用概况

为了保护生物和生态环境,大部分发达国家、少数发展中国家或地区,相继限制或禁止硫丹、氯丹、五氯苯酚和三氯杀螨醇的生产与使用。

150多个国家和地区在2001年签署了斯德哥尔摩公约,将氯丹列入首批淘汰和削减的12类持久性有机污染物^[1],并淘汰三氯杀螨醇的非封闭生产方式^[2]。欧盟从2009年4月起不再登记三氯杀螨醇用作杀螨剂,各成员国的库存只能销售和使用到2010年3月^[3]。中国从2004年起履行该公约,氯丹削减计划于2004—2014年分步实施,从2006年起在局部示范,关闭大型生产设备,试验白蚁综合防控新方法。中国的三氯杀螨醇清洁生产项目于2006年启动,2007—2011年进行示范,计划于2011—2014年在全国推广,2014年关闭非密封生产线。

氯丹在1971—1988年先后被瑞典、南斯拉夫、新加坡、保加利亚、厄瓜多尔、瑞士、朝鲜、肯尼亚、列支敦士登、巴拿马、欧盟禁用;在1969—1988年,相继被阿根廷(家畜及人食种子禁用)、塞浦路斯(限防治白蚁和非农业用途)、中国(限处理种子和地下害虫)、委内瑞拉(限公共卫生)、智利(饲料、种子和谷物禁用)、日本(需经特许)、哥伦比亚(限处理木材)、墨西哥和多米尼加(玉米和高粱禁用)限用,被美国、加拿大和伯利兹限于地下和防治白蚁。

五氯苯酚于1975—1991年先后被科威特、瑞典、印度尼西亚、瑞士、新西兰和印度全面禁用,1980—1992年陆续被奥地利(限科研)、中国(限木材防腐)、伯利兹(限持证者防腐)和欧盟(限非公共场所)限用,后被美国列入环境激素、优先控制污染物。

硫丹于1972年被阿根廷、保加利亚禁用,1966—1983年陆续被加拿大、丹麦、芬兰、匈牙利、以色列、新西兰、菲律宾限用,比如:限于棉花、蔬菜、小麦、梨,不能在水域附近和食用动物养殖业使用。2005年欧盟取消对硫丹的农药授权,并立法禁止使用硫丹,例外允许希腊、西班牙和波兰在种植棉花、番茄、马铃薯、梨时暂用,但要求抓紧研制替代品,澳大利亚已暂停生产所有含硫丹的农药^[4]。

2010年8月7日收稿。

^{*} 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(编号2009-YS-12)。

^{**} 通讯联系人, E-mail: ganjuli@163.com

2 水环境中的来源

只允许在种植业、木材加工等场所使用的杀虫剂, 以及其生产三废中的杀虫剂, 相当一部分经大气循环、降水裹挟、土壤淋溶、地表径流、废物排放等途径, 进入海洋、河流、湖泊、池塘等大小水体, 成为水体中杀虫剂的主要来源。

五氯酚钠广泛用于杀菌、杀虫、除草、落叶、木材防腐等^[5], 在我国从 1958 年以来主要用于杀灭钉螺以控制血吸虫病传播^[6], 1988—2000 年的产量 $>7000 \text{ 吨} \cdot \text{a}^{-1}$, 之后维持约 $3000 \text{ 吨} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[7]。

硫丹在各国用于防治棉花、谷物、咖啡、茶树、果树、烟草、部分蔬菜的害虫, 少数国家用其杀灭养殖水体中的螺蛳、轮虫等, 种植业喷洒的硫丹 90% 以上进入水体, 1994—2006 年中国 16 个省区市 41 家企业登记硫丹产品 51 个^[8]。据统计, 硫丹产量近年在全球超过 1 万吨 $\cdot \text{a}^{-1}$, 在中国为 1500—2000 吨 $\cdot \text{a}^{-1}$, 并将呈上升趋势^[9]。

氯丹自 20 世纪 70 年代起广泛用于防治高粱、小麦、玉米、大豆、树苗等的害虫, 以及多类建筑物、电缆等的白蚁, 在我国从 20 世纪 80 年代起在种植业使用, 1993 年建设部发布了《关于认真做好新建房屋白蚁预防工作的通知》以后大量用作房屋周围土壤的化学屏障, 用量以每年数百吨计。

三氯杀螨醇对螨类有触杀和胃毒作用, 自 20 世纪 70 年代以来逐步替代禁止用于种植业的滴滴涕, 在许多国家(包括中国)用于防治棉花、柑桔、苹果、荔枝、龙眼、玉米、茶树、小麦、部分蔬菜及其它作物的螨害, 截至 2006 年 6 月, 在中国登记的生产企业 23 家, 其中 3 家生产原药^[10]。

违反限用或禁用规章, 误用含有违禁药的消毒杀菌剂, 会把有机氯杀虫剂带入水产养殖水体。这部分来源所占比例总体上很小, 但在局部有时不容忽视。比如, 水产养殖池塘中存在违禁使用或误用五氯酚钠的情况, 个别渔民用其清塘除杂鱼, 误认为其药性在半个月消失。但调查发现, 五氯酚钠使用后 15 d、30 d, 鱼池水中浓度分别为 0.02 、 $0.015 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 超过 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 GB11607—89《渔业水质标准》^[11], 并在池塘沉积物和养殖生物体内残留^[12]。

3 水环境污染现状

进入水体的杀虫剂部分被悬浮物吸附, 经絮凝和沉降由水相进入沉积相。当沉积相受扰动, 其中部分颗粒重新悬浮, 反复把杀虫剂带入水体, 造成多次污染, 沉积相变成水相的污染源。水体或沉积物中的杀虫剂, 可通过呼吸、体表接触和食物链(网)等进入水生动物体内。水中暂留、沉积相存储、生物积累, 是杀虫剂在水环境中的重要归宿。

3.1 硫丹

据报道, 在印度尼西亚苏拉威西岛北部沿岸海域的海藻、沉积物中, 硫丹的干重分别达 $660 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $32296 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[13]。在印度 Kollro 湿地精养池水和底泥中, 硫丹平均含量分别为 $0.099 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $238 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (湿重)^[14]。在西非 Queme 河的 19 种鱼中 84% 的样本检出硫丹, 在坦桑尼亚坦噶尼喀湖的 7 种鱼中有 3 种检测到硫丹^[15]。在中国闽江口的水体和底泥中, 硫丹含量分别为 $0.108 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.0037 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (湿重)^[16]。硫丹在北京市的官厅水库、通惠河水中分别为 $0.022 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.081 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在底泥中分别为 $0.0022 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.0011 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (湿重)^[17], 部分超过了 $0.0065 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的美国淡水环境质量标准。

栖息在受硫丹污染水体中的鱼体内硫丹平均残留量为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在硫丹浓度为 $2.05 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水中急性暴露后, 鱼体中富集可达 600 倍; 欧洲鳗 *Anguilla Anguilla* 在 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫丹中药浴 5 h, 在 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫丹中药浴 3 天半, 鱼体中硫丹残留分别为 1.02 、 $1.26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别是水体中的 20 倍、126 倍; 把金鱼放在硫丹为 $0.007 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水中, 肌肉中 5 d 后残留 $2.54 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (363 倍于水体) 20 d 后为 $1.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (156 倍于水体)^[14]。

3.2 三氯杀螨醇

三氯杀螨醇分解较慢, 用药后 1 年在农业环境或林业环境中仍有残留, 也曾在美国加州的圣·乔奎因(San Joaquin)河中检出^[18], 近年在中国北京市官厅水库和天津市的一些河道中检出^[2, 17]。实验表明, 一些生物对三氯杀螨醇有较强的生物富集作用。实验 5 d, 三氯杀螨醇在水中从 $0.032 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $0.006 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而其在小头丽脂鲤 *Astyanax bimaculatus* 中从 $0.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (10.6 倍于水体) 升至

1.44 mg·kg⁻¹ (240 倍于水体)^[19].

三氯杀螨醇除通过肝脏、胆汁代谢外, 主要依赖复杂的生化反应转化为水溶性产物随体液排出, 产物有 1,1-2-(4-氯苯基)-2,2-二氯乙醇(DCD)、*p*-*p'*-二氯苯甲醛和 *p*-*p'*-二氯苯甲酮, 以及转化中间体. 产脂固氮螺菌 *Azospirillum lipoferum* 使三氯杀螨醇富集于生物膜(577 倍于水体), 而且阻止其水解, 延长其在生物体内残留时间^[20].

3.3 氯丹和五氯苯酚

各种环境介质中均存在五氯苯酚(酸性环境)或其钠盐(碱性环境)^[5]. 比如, 中国天津市海门大桥河段、湖南省洞庭湖水中五氯苯酚浓度分别为 2.01 μg·L⁻¹^[6]、0.005—104 μg·L⁻¹. 在一些近期并未用过五氯酚钠的池塘底泥中含量达 12—20 mg·kg⁻¹^[12], 中国的洞庭湖、江苏省南京市长江沉积物中五氯苯酚含量分别为 0.18—48.3 μg·kg⁻¹^[21]、0.49—4.6 μg·kg⁻¹^[22].

氯丹在其生产厂区的表层土壤中含量高达 2928 mg·kg⁻¹, 已扩散到周边和深层土壤, 并可能波及周边水体^[23]. 珠江三角洲部分水田、菜地和非耕作土样品中, 反式氯丹和顺式氯丹含量分别是 <0.01—13.7 ng·g⁻¹ 和 <0.01—15.7 ng·g⁻¹^[24].

4 对鱼类的毒性效应

三氯杀螨醇可干扰鱼体类固醇的合成^[25], 对鱼类和人体产生雌激素效应^[26-27]. 三氯杀螨醇对幼体蓝鳃太阳鱼(bluegill sunfish)、大口鲈鱼(largemouth bass)、羊头鱼(sheepshead minnow)、鲶鱼(catfish)、草鱼(grass carp)和鳊鱼(fathead minnow)的 96 h 半致死浓度(96 h LC₅₀)分别为 0.51、0.45、0.37、0.30、0.29 和 0.18 mg·L⁻¹^[28], 对鳊鱼、虹鳟(rainbow trout)的安全浓度为 0.0045 mg·L⁻¹^[29].

硫丹对虹鳟、斑马鱼(zebra fish)的 96 h LC₅₀分别为 0.0018、0.0016 mg·L⁻¹^[30]. 硫丹在动物体内分解产生 SO₂, SO₂与动物体内的硫胺素结合, 扰乱糖和蛋白质的代谢^[31].

氯丹对虹鳟、蓝鳃太阳鱼的 96 h LC₅₀分别为 0.09、0.07 mg·L⁻¹. 氯丹易累积在动物体脂肪和含脂肪的器官, 能损伤肝脏和肾脏, 影响内分泌、生殖、免疫和神经系统, 并潜伏致畸、致突变的危险, 被国际癌症研究机构列为可疑致癌物^[32].

五氯苯酚对鲮鱼(minnow)、鲶鱼、大马哈鱼(salmon)、虹鳟、蓝鳃太阳鱼的 96 h LC₅₀分别为 0.205、0.068、0.068、0.052、0.032 mg·L⁻¹, 可损害鱼类中枢神经系统、肝、肾等^[12], 并导致异囊鳃 heteropneustes fossilis 染色体的断裂、偏移、畸形等^[33].

上述数据与其它研究结果对比表明, 硫丹、氯丹、五氯酚和三氯杀螨醇的急性毒性对不同的生物差别较大, 一般呈水生生物 > 水陆两栖动物 > 陆地啮齿动物, 大都与暴露浓度和时间呈正相关. 与国际经济合作和发展组织近年提出的急性毒性分级标准^[34]对照, 硫丹、氯丹、五氯酚和三氯杀螨醇对上述鱼类的 96 h LC₅₀ < 1 mg·L⁻¹, 属于急性毒性极强的有机氯杀虫剂. 另外必须指出, 比急性毒性更普遍和更严重的是, 它们的慢性危害较为隐蔽, 短期之内难以察觉, 不一定发生在本代, 可延至下一代或第三代才表现出来. 它们在水环境中的浓度即使很低, 也可伤害水生动物的胚胎或幼体, 长期暴露也可危害成体, 导致生物富集与残留, 降低或丧失鱼类的食用价值.

5 对渔业影响的举例和剖析

限用有机氯杀虫剂在水生食物链(网)中传递, 被高营养级的生物摄取和生物放大, 这些生物若是人的食物并富集到一定程度, 还会威胁人类健康.

国际上对食品安全日益重视, 多年来先后制定/修订了食品中有机氯杀虫剂残留限量(mg·kg⁻¹鲜重,下同). 世界卫生组织规定, 人体每天摄入硫丹、五氯苯酚、三氯杀螨醇的量分别不得超过 0.006、0.003、0.002 mg·kg⁻¹体重. 关于水产品中硫丹的残留限量, 欧盟过去规定为 0.3 mg·kg⁻¹, 但 2006 年修改为 0.01 mg·kg⁻¹, 同年日本规定为 0.004 mg·kg⁻¹. 美国、英国、澳大利亚、韩国、中国等先后颁布了畜禽肉中硫丹限量, 日本、澳大利亚等发布了畜禽肉和水产品中氯丹限量, 国际食品法典委员会、世界卫生组织、世界粮农组织、欧盟、英国、加拿大、韩国和中国等发布了畜禽肉中氯丹限量. 欧盟、日本、美国、加拿大、澳大利亚、新西兰、韩国、英国、瑞士、中国、泰国等规定了畜禽肉中三氯杀螨醇限量, 从 0.02—

5 mg·kg⁻¹不等,其中以欧盟的规定最严格.通过比较还发现,国外对水产品中硫丹的限制是目前所有农产品硫丹残留限量中最严格的.

据中国渔业年鉴统计,2008年中国鱼类产量达2862.8万吨,占水产品总产量4895.6万吨的58.5%,人均占有鱼类21.45千克.但是,我国部分食品(包括部分水产品)近几年因硫丹、三氯杀螨醇等残留而影响出口,如鳗鱼和泥鳅曾因此被日本和韩国退回或销毁几十吨,在出口欧盟、美国时不能通关,造成重大损失.

2005年以来,韩国数次从中国进口的肉类中检出硫丹等杀虫剂超标,2010年拟检查每件中国入境泥鳅中硫丹.2006年,日本从中国输日的一批鳗鱼、两批泥鳅中检出硫丹略高于日本限量,次年又从中国输日活鳗中检出硫丹略超限,进而实施更严格的检查^[35].2009年,中国山东某地的3批活泥鳅因硫丹略超标被日本退回,中国广东某地1500千克活鳗因三氯杀螨醇3倍于日本限量被日本退回,韩国宣布进口鳗鱼及其产品不得检出三氯杀螨醇.

目前虽然未见中国食品因氯丹和五氯苯酚而影响出口的事例,但是存在安全隐患.2003—2004年中国江苏省部分地区的鱼类样品中,五氯苯酚含量为未检出—0.067 mg·kg⁻¹,均值为0.052 mg·kg⁻¹,在鲫鱼中含量较高^[12],个别已超国外限量;珠江口内深圳湾的鱼样中,氯丹含量为0.00045—0.119 mg·kg⁻¹,在肉食性鱼类中较高^[36],个别也已超国外限量.

部分鱼类样品中检出这些杀虫剂的原因较复杂,笔者初步认为检出五氯苯酚的内外因素都存在.近年来,五氯酚钠由于廉价及杀菌、杀虫等效果好,仍在世界各地广泛使用,我国南方血吸虫病控制区依赖其杀灭钉螺.个别池塘养殖户违规使用五氯酚钠的现象时有发生^[12].其它3种的检出则以外因为主,内因也有可能.输出鱼品超国外限量的原因主要是近年的标准更严格.

6 中国渔业相关标准

6.1 关于渔业投入品

渔药、渔用饲料等渔业生产中的投入品对养殖鱼的质量有重要影响,因此,农业行业标准 NY/T 755—2003《绿色食品 渔药使用准则》允许使用微生物制剂、生物源渔用免疫增强剂、生物杀虫剂或杀菌剂、通过农业部颁标准的诊断检测试剂盒、该准则附录A推荐的制剂、安全的中草药及其成药制剂、灭活的口服疫苗和浸浴疫苗;允许使用安全的消毒剂、允许使用高效、低毒、低残留的符合本准则附录B的化学合成渔药、抗生素,但使用中应严格遵守规定的作用与用途、使用对象、作用途径、作用剂量、疗程、停药期和注意事项;限制使用活疫苗,灭活注射疫苗的佐剂未被动物完全吸收前,其产品不能作为AA级绿色食品;禁止使用化学合成渔药、抗生素、含转基因制品的渔药.禁用具有“三致效应”(致畸、致癌、致突变)的药物、人工合成的激素和生长促进剂、NY 5071—2002《无公害食品 渔用药物使用准则》规定禁用的药物、容易在水产动物体内和养殖环境中残留的药物.

五氯苯酚被列入 NY5030—2006《无公害食品 畜禽饲养兽药使用准则》“食品动物禁用的兽药及其它化合物清单”,属 NY5071—2002 中的禁用渔药和 NY/T472—2006《绿色食品 兽药使用准则》“生产A级绿色食品禁止使用的兽药”.硫丹、氯丹、三氯杀螨醇均不是 NY/T 755、NY 5071 允许使用的药物,虽未入禁药清单,但具有高残留性、“三致效应”或雌激素效应(上已述及),其实也属于禁用药物.

6.2 关于渔业环境

养鱼先养水,水质对鱼的质量影响极大. GB11607—89《渔业水质标准》中规定五氯酚钠应低于0.01 mg·L⁻¹, GB 11607—89、NY5051—2001《无公害食品 淡水养殖用水水质》、NY5052—2001《无公害食品 海水养殖用水水质》、GB 18668—2002《海洋沉积物质量》对六六六、滴滴涕都有限制,但这4项标准均未规定其它有机氯杀虫剂的残留限量.另外,在《禁止在饲料和动物饮用水中使用的药物品种目录》(中华人民共和国农业部公告[2002]第176号)中,未包括有机氯杀虫剂.国内尚未见公布水质或沉积物中硫丹、氯丹、三氯杀螨醇测定方法标准与质量评价标准,水质或沉积物中相关的调查研究极少或没有,监控工作尚未开展.

6.3 关于渔业产品

GB2763—2005《食品中农药最大残留限量》对水产品中六六六、滴滴涕有限量规定,其第1号修改

单于 2007 年 12 月 26 日批准并实施(国标委农函[2007]81 号) ,增加了畜肉、禽肉中硫丹、氯丹的限量. NY 5070—2002《无公害食品 水产品中渔药残留限量》要求,不得检出氯霉素,六六六、滴滴涕分别不得超过 0.3、0.2 mg·kg⁻¹. 我国迄今尚未发布动物源食品中五氯苯酚和三氯杀螨醇、水产品中硫丹和氯丹的残留限量标准.

2001 年以来,中国开展了水产品中氯霉素药残监控. 2007 年启动了对水产品中五氯酚钠的监督抽查. 2009 年中国首次将硫丹列入水产品质量安全普查项目,氯丹、三氯杀螨醇也已受到密切关注. 它们在动物源食品(部分含水产品) 中残留量的检验方法标准在国内主要有: SC/T 3030—2006《水产品五氯苯酚及其钠盐残留量的测定 气相色谱法》、SC/T 3039—2008《水产品中硫丹残留量的测定 气相色谱法》、SC/T 3040—2008《水产品中三氯杀螨醇残留量的测定 气相色谱法》、《SN/T 1873—2007 进出口食品中硫丹残留量的检测方法 气相色谱-质谱法》和 GB/T 17332—2008《食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多种残留的测定》、GB/T 20771—2006《蜂蜜、果汁和果酒中 420 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》、GB/T 19426—2006《蜂蜜、果汁和果酒中 497 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》.

7 小结与展望

由于成本低、使用方便、杀虫灭菌效果好,以及虫害日益严重,硫丹、氯丹、五氯苯酚、三氯杀螨醇并未停止生产和使用,削减或淘汰力度参差不齐,很多欠发达地区(特别是一些发展中的农业国、林业国或人口大国) 和部分发达地区还将依赖它们,没有削减或替代的规划. 因为在生态环境中迁移、滞留和累积,限用有机氯杀虫剂将在较长时间内仍继续污染世界环境,威胁农产品质量安全. 中国渔业有关标准近年有所发展,监控工作已经起步,但需要及时补充和逐步完善,尽可能减少硫丹、氯丹、五氯苯酚、三氯杀螨醇的安全隐患. 寻找作物丰收、公共卫生、蚊害防治与渔业健康发展的平衡点,必须多管齐下,还有大量工作要做,控制硫丹、氯丹、五氯苯酚、三氯杀螨醇对渔业的负面影响就是其中的一项重要任务.

参 考 文 献

- [1] Li J, Zhang G, Qi S, et al. Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China[J]. Science of the Total Environment, 2006, 372(1): 215-224
- [2] Tao S, Li B G, He X C, et al. Spatial and temporal variations and possible sources of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its metabolites in rivers in Tianjin, China [J]. Chemosphere, 2007, 68(1): 10-16
- [3] 张百臻. 欧盟几种农药的废止日期[J]. 农药科学与管理, 2009, 32(2): 12.
- [4] 亢卫民, 肖德雄, 郭少忠. 硫丹残留警钟再次敲响[J]. 中国检验检疫, 2007, (5): 16-17
- [5] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for pentachlorophenol (update): Report of Department of Health and Human Services [R]. Public Health Service, U S. Atlanta: DHHS, 2001: 152-163
- [6] 张兵, 郑明辉, 刘帆岩 等. 五氯苯酚在洞庭湖环境介质中的分布[J]. 中国环境科学, 2001, 21(2): 165-167
- [7] 谭大, 张剑波. Top-down 法计算中国五氯酚钠消费分布[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(3): 18-21
- [8] 过戌吉. 硫丹产品登记动态概要[J]. 山东农药信息, 2007, 12: 23
- [9] 任南琪, 张晓丹, 周广红, 等. 硫丹致生精细胞凋亡及其机制研究[J]. 环境科学, 2008, 22(2): 386-390
- [10] 肖义夫, 甘源, 赵舰. 气相色谱法同时测定食品中六六六、滴滴涕和三氯杀螨醇残留量[J]. 现代预防医学, 2006, 9(33): 1630-1635
- [11] 国家环境保护总局. GB11607—1989 中华人民共和国国家标准《渔业水质标准》[S]. 北京: 中国环境科学出版社
- [12] 张彤晴, 蒋丽娟, 葛家春 等. 五氯苯酚对渔业环境的危害与对策研究进展[J]. 江苏农业科学, 2007, (4): 256-259
- [13] Rachmansyah U, Yulianingsih R, Radiarta I N. Distribution of endosulfan residue along the west coast of South Sulawesi (Indonesia) [J]. Journal Penelitian Perikanan Indonesia, 1999, 5(2): 1-3
- [14] Rao D M R. Studies on the relative toxicity and metabolism of endosulfan to the Indian major carp *Catla catla* with special reference to some biochemical changes induced by the pesticide[J]. Pest Biochem Physiol, 1989, 33(3): 220-229
- [15] Nowak B, Julli M. Residues of endosulfan in wild fish from cotton growing areas in New South Wales, Australia[J]. Toxicological and Environmental Chemistry, 1991, 33(3-4): 151-167
- [16] Wu Y, Zhang J, Zhou Q. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems[J]. Environmental Pollution, 1999, 105: 143-150.
- [17] Xue N D, Zhang D R, Xu X B. Organochlorinated pesticide multi-residues in surface sediments from Beijing Guanting reservoir[J]. Water

- Res ,2006 ,40(2) : 183-194
- [18] Domagalski J. Occurrence of dicofol in the San Joaquin River , California[J]. Bull Environ Contam Toxicol ,1996 ,57(3) : 284-291
- [19] Lancas F M , Sa O R , Rissato S R , et al. GC-ECD Evaluation of dicofol toxicity to tropical *Astyanax bimaculatus* Schubarti [J]. Chromatographia ,1996 ,43(11-12) : 663-667
- [20] Denise M S , Buff K , Clausen E , et al. Bioaccumulation and enhanced persistence of the acaricide dicofol by *Azospirillum lipoferum* [J]. Chemosphere ,1996 ,33(8) : 1609-1619
- [21] 王宏 杨霓云 沈英娃 等. 海河流域几种典型有机污染物环境安全性评价[J]. 环境科学研究 ,2003 ,16(6) : 35-36
- [22] 许士奋 蒋新 谭永睿 等. 长江沉积物中痕量氯代酚类化合物的测定[J]. 环境化学 ,2000 ,19(2) : 154-158
- [23] 王琪 赵娜娜 黄启飞 等. 氯丹和灭蚊灵在污染场地中的空间分布研究[J]. 农业环境科学学报 ,2007 ,26(5) : 1630-1634
- [24] 李军 张干 祁士华 等. 珠江三角洲土壤中氯丹的残留特征[J]. 土壤学报 ,2007 ,44(6) : 1058-1062
- [25] Jadaramkunti U C , Kaliwal B B. Dicofol formulation induced toxicity on testes and accessory reproductive organ in albino rats [J]. Environmental Contamination Toxicology. 2002 ,69(7) : 741-748
- [26] Rémi T , Cinta P. Effects of endocrine disruptors on sex steroid synthesis and metabolism pathways in fish [J]. Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology ,2004 ,92: 485-494
- [27] Hoekstra P F , Burnison B K , Garrison A W , et al. Estrogenic activity of dicofol with the human estrogen receptor: Isomer and enantiomer-specific implications [J]. Chemosphere ,2006 ,64(1) : 174-177
- [28] 陈洁文 柯常亮 甘居利. 三氯杀螨醇对草鱼和南美白对虾的急性毒性[J]. 水生生物学报 ,2010 ,34(4) : 877-879
- [29] 刘永梅 陈伟 李敦海 等. 三氯杀螨醇对大型蚤的毒性和环境雌激素效应[J]. 水生生物学报 ,2004 ,3(28) : 330-332.
- [30] 胡国成 甘炼 吴天送 等. 硫丹对斑马鱼的毒性效应[J]. 动物学杂志 ,2008 ,43(4) : 1-6
- [31] 韩丽 郭德华 邓晓均 等. 气相色谱-负离子化学电离质谱法测定水产品中残留的硫丹及其代谢物[J]. 色谱 ,2007 ,25(6) : 902-906
- [32] International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: Pentachlorophenol [M]. Lyon , France ,1983 ,53: 1589
- [33] Ali M , Niamat A W. Effect of pentachlorophenol on chromosomes of a catfish , *heteropneustes fossilis* [J]. Indian J Exp Biol ,1998 ,36(3) : 304-307
- [34] 胡启之. OECD 新发布急性经口毒性试验方法简介[J]. 毒理学杂志 ,2005 ,19(4) : 323-325
- [35] 肖乐 胡国成 王峰. 硫丹超标事件再次说明了什么[J]. 中国水产 ,2006 , (9) : 13-15
- [36] 丘耀文 郭玲利 张干. 深圳湾典型有机氯农药的生物累积及其人体健康风险[J]. 生态毒理学报 ,2008 ,3(1) : 42-47

ACCUMULATION AND TOXIC EFFECT OF ORGANOCHLORINE INSECTICIDES IN FISH

LI Juan^{1 2} GAN Juli¹

(1. South China Sea Fisheries Research Institute , Chinese Academy of Fishery Sciences , Key Lab. of Mariculture , Ecology and Quality Control , Ministry of Agriculture , Key Lab. of Fishery Ecology Environment , Guangdong Province of China , Guangzhou , 510300 , China; 2. College of Marine Science and Technology , Shanghai Ocean University , Shanghai , 210306 , China)

ABSTRACT

Some organochlorine insecticides such as endosulfan , chlordan , pentachlorophenol and dicofol can be used in special situations , but are forbidden in animal breeding industries. Improper use of these insecticides occurs globally , and it impacts safety of water environment and quality of aquatic products. China is the largest fishery country in the world , fish are the main aquatic products in China. This paper sketches out insecticides application , behavior in water environment , fishery sources , toxicity to fish , effect on fishery , and related government standards in Chinese fishery. In order to reach an equilibrium point among crop harvest , public hygiene , healthy aquaculture , we must take multiple approaches. Among them it is important to control the negative effect of endosulfan , chlordan , chlorophenasic acid and dicofol to fishery.

Keywords: endosulfan , chlordan , chlorophenasic acid , dicofol , toxicity , residual , fish.