

黄海近岸底栖贝类体内典型有机污染物分布

刘文新¹, 胡璟¹, 陈江麟², 范永胜¹, 陶澍¹

(1. 北京大学城市与环境学院地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 国家海洋局北海分局, 青岛 266033)

摘要: 根据第二次全国海洋污染基线调查数据, 确定黄海近岸底栖贝类体内典型有机污染物的含量、分布及其潜在的生态风险。结果表明, 在 35% 以上的站点, 物种体内石油烃含量超过国家海洋生物质量第一类标准 (15 000 ng/g), 大连湾附近海域贝类体内含量甚至高出第二类标准 (50 000 ng/g)。在威海、大连湾和胶州湾出现多环芳烃和酞酸酯少数相对高值站点 (300 ng/g 左右), 而其它大多数站点贝类体内多环芳烃和酞酸酯的含量都较低。中、高环组分占优指示近岸海区的多环芳烃主要来源于热解过程; 二丁基酞酸酯和 2-乙基己基酞酸酯是酞酸酯的主要组分。在所有站点, 底栖贝类体内 PCBs 的含量普遍很低 (< 10 ng/g)。贝类体内 DDTs 含量超过第一类标准 (10 ng/g) 的站点大部分集中在南黄海沿岸, 海州湾内一站点已超出第二类标准 (100 ng/g), 而组分以代谢产物 DDD 和 DDE 为主。在所有站点的贝类体内都有 *p*, *p'*-DDT 检出, 尤其在北黄海的大连湾和蓬莱附近海区 (比例高于 50%), 指示周边地区存在潜在的 DDT 输入源。据此, 大连湾、威海、胶州湾沿岸贝类体内石油烃和多环芳烃含量较高, 胶州湾、海州湾附近海域贝类体内 DDTs 含量较高, 这些属于较高生态风险区, 而大连湾、蓬莱近岸可能的 DDT 新输入对底栖环境构成一定威胁。

关键词: 典型有机污染物; 分布; 底栖贝类; 黄海近岸

中图分类号: X174 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1336-06

Distribution of Typical Organic Pollutants in Benthic Mussels from the Inshore Areas of Yellow Sea

LIU Wen-xin¹, HU Jing¹, CHEN Jiang-lin², FAN Yong-sheng¹, TAO Shu¹

(1. Key Laboratory for Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. North Sea Branch of State Oceanic Administration, Qingdao 266033, China)

Abstract: Based on the second national baseline survey on marine pollution, the concentration, distribution and potential ecological risk of typical organic pollutants in the benthic mussels from the inshore areas of Yellow Sea were determined. The results indicated that, at over 35% of the total sampling sites, the tissue concentrations of petroleum hydrocarbons were higher than the Category I (15 000 ng/g) of the national marine biological quality standards, and at the sites near Dalian Bay, the tissue concentrations even exceeded the Category II (50 000 ng/g). At minor sites located in Dalian Bay, Weihai and Jiaozhou Bay, relatively high concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and phthalate esters (PAEs) occurred, while the concentrations of PAHs and PAEs in mussels at most other sites were low. The dominant median and high rings components indicated pyrolytic procedures as the main source of local PAHs, and DBP and DEHP were the major constitution of phthalate esters. At all the sites, the tissue concentrations of PCBs were generally low (< 10 ng/g). The sites with DDTs concentrations over the Category I of the national quality standards were mainly situated in the southern coasts of Yellow Sea, and the predominant fractions were the metabolites of DDT, i.e., DDD and DDE. *p*, *p'*-DDT was detected in mussel species at all the monitoring sites, especially at the sites close to Dalian Bay and Penglai (fraction > 50%), which indicated potential inputs from the neighboring areas. Accordingly, petroleum hydrocarbons and PAHs in mussels at the coastal areas of Dalian Bay, Weihai and Jiaozhou Bay were high, the tissue DDTs levels at the sites near Jiaozhou Bay and Haizhou Bay were high, these sea areas had therefore higher ecological risk, and new inputs of DDT in the inshore areas of Dalian Bay and Penglai may threaten on the benthic surroundings.

Key words: typical organic pollutants; distribution; benthic mussels; inshore areas of Yellow Sea

底栖贝类生命周期长、分布广、易富集污染物, 并通过食物链被高等生物与人类摄入, 常用作海洋生态系统污染暴露与效应的生物指示物^[1,2]和海洋食品安全的风险评价^[3]。近 20 年来, 黄海沿岸地区经济快速增长、人口显著膨胀; 人类活动产生的“三废”导致当地陆生环境和近岸海洋资源遭受严重破坏。全国海洋污染基线调查具有范围大、站点密、项目多的特点, 而以往的相关研究仅涉及局部海区, 样

点较少且分布不均^[3-5]。为全面了解沿岸海区的环境质量现状, 本研究依据第二次全国海洋污染基线调查结果, 分析黄海近岸海域底栖贝类中典型有机

收稿日期: 2007-05-25; 修订日期: 2007-07-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40571139); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2003CB415004, 2002CB410810); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目

作者简介: 刘文新 (1967 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境生物地球化学, E-mail: wxliu@urban.pku.edu.cn

污染物的空间分布和组成特征, 并对潜在的生态风险进行初步评价。

1 材料与方法

1.1 样品采集与前处理

近岸海区(按距海岸线 10~20 km 为界)选定 28 个站点, 如图 1 所示。采集物种都是当地的经济海产, 主要包括: 菲律宾蛤仔、毛蚶、紫贻贝、长牡蛎、四角蛤蜊、文蛤等。样品的采集、前处理及分析方法参照文献[6], 其中, 酞酸酯类的检测方法参照文献[7]。在各站点, 每个物种采集大小相近的完整个体约 1.5 kg, 现场用海水洗净后, 放入广口玻璃瓶中, 封口后冰冻保存(−20℃), 于 24 h 内运抵实验室。用不锈钢刀切开, 清除体内杂物, 取出柔软组织(不丢失体液), 将同种个体合并, 混合匀浆后放入广口玻璃瓶中密封, 冰冻保存。

准确称取 2 g 解冻鲜样于 60 mL 皂化瓶中, 加入 20 mL(6 mol/L)NaOH 溶液和 20 mL 无水乙醇, 充分振荡。室温下皂化 5~6 h, 每隔 1~2 h 轻摇数次, 制得消化液。再用氟利昂(F113)提取消化液, 氟利昂挥发后的残留物在 65℃ 水浴中用环己烷溶解。利用荧光分光光度法测定, 激发波长 310 nm, 发射波长 360 nm。外标法定量, 相对标准偏差(RSD)为 7.5%, 回收率为 70% 左右。

1.3 多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)检测

PAHs 包括 10 种母体化合物: 萘(Nap)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyrene)、苯并[a]蒽(BaA)、(Chr)、苯并[a]芘(BaP)以及苯并[e]芘(BeP)。称取 20 g 鲜样, 加入 40 g 无水 Na₂SO₄, 搅匀后装入索氏提取器。用 300 mL 正己烷(二氯甲烷混合剂(体积比, 2:1)提取 16~24 h。提取液冷却后加入 20 g 无水 Na₂SO₄, 静置 4 h 后旋蒸浓缩至近干, 再加入 50 mL 正己烷浓缩至 2 mL。将浓缩液注入硅胶/氧化铝(体积比, 1:2)层析柱。用 40 mL 正己烷预洗, 弃去洗脱液, 再用 80 mL 含 20%(体积比)二氯甲烷的正己烷溶液淋洗, 淋洗液旋蒸浓缩至 1.0 mL。利用色谱-质谱联用仪(GC-MS, HP 5989A)测定, HP-5 毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 升温程序(60℃ 保持 4 min, 自 60℃ 以 10℃/min 升温至 270℃)。由 ChemService 购得 PAHs 母体化合物混合标样。利用标准保留时间识别色谱峰。外标法定量。RSD 为 5%~10%(n=3), 平均回收率为 60%~99%。

1.4 酞酸酯类(phthalate ethers, PAEs)检测

样品提取、净化过程与 PAHs 相似, 在层析柱最上层另添加 1 cm 高纯铜粉。利用 GC-MS(HP 5890II/5972)测定, 目标成分包括二丁基酞酸酯(DBP)、二异丁基酞酸酯(DIBP)和 2-乙基己基酞酸酯(DEHP)。样品前处理及测定全过程中不能使用塑料制品以避免可能的污染。

1.5 多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)和 DDTs(dichlorodiphenyl trichloroethanes, DDTs)检测

本次调查包括 10 种 PCB 同系物, 分别为 PCB28、52、101、112、118、138、153、155、180 及 198 (IUPAC 编号)。称取 10 g 鲜样, 加 40 g 无水 Na₂SO₄ 混匀, 用 300 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶剂(体积比, 2:1)在索氏提取器中提取 8 h(80℃, 水浴)。提取液通过无水 Na₂SO₄ 层析柱后用 K-D 浓缩器收集, 75℃ 水浴中通 N₂ 浓缩至 0.5 mL, 再加正己烷定容至

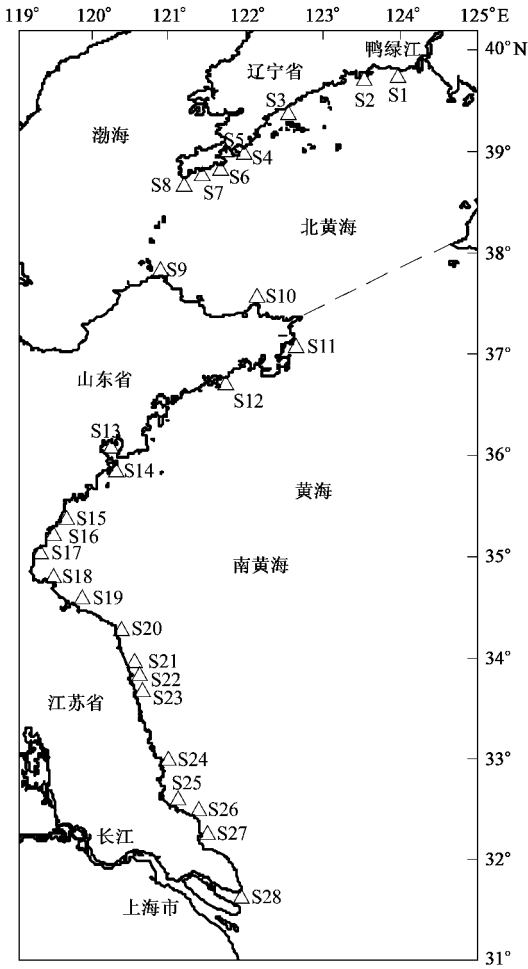


图 1 黄海近岸底栖贝类采样站点分布

Fig.1 Sampling sites in the coastal areas of the Yellow Sea

1.2 石油烃(petrohydrocarbons, PHCs)检测

1 mL 浓缩液注入多层氧化铝层析柱(20 mL 正己烷, 1 cm 无水 Na_2SO_4 , 5 g 弗罗里土, 1 cm 无水 Na_2SO_4), 用 100 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂(体积比, 3:7)淋洗, 洗脱液于 80℃ 水浴通 N_2 浓缩至 0.5 mL, 再加正己烷定容至 1 mL. 将净化液装入微型活性炭柱(1 cm 无水 Na_2SO_4 , 1.0 g 活性炭粉), 用 100 mL 丙酮淋洗, 洗脱液为第一馏分. 再用 100 mL 苯淋洗, 淋洗液为第二馏分. 将第一与第二馏分分别于 70℃ 和 90℃ 水浴通 N_2 浓缩至 0.5 mL, 再加正己烷定容至 1.0 mL. 2 个馏分中相应组分之和即为 PCBs 的总浓度. 检测 4 种 DDTs 组分(*o*, *p*'-DDT、*p*, *p*'-DDT、*p*, *p*'-DDD 和 *p*, *p*'-DDE)的前期提取和净化过程等同于 PCBs 第一馏分. 利用配备电子捕获器(^{63}Ni)的气相色谱仪(GC-ECD, HP 5890)测定 DDTs 和 PCBs. 利用色谱峰保留时间定性, 外标法定量. PCBs 平均回收率为 72% ~ 88%, RSD 为 2.9% ~ 4.6% ($n = 3$); DDTs 平均回收率为 79% ~ 97%, RSD 为 3.3% ~ 5.1% ($n = 3$).

有机污染物检测过程中, 每 10 个样品, 添加 1 个程序空白和加标样品, 所加标样包括所有目标化合物, 以检测可能的干扰和交叉污染. 所有测定结果均为湿重形式. 目前, 国际上缺乏统一或公认的评价方法, 本研究依据海洋污染基线调查的目的和特点, 选用国家正式颁布的海洋生物质量最新标准作为评价基础^[8], 以便于与同期进行的其它海区调查结果相对照.

2 结果与讨论

2.1 石油烃类 PHCs 与多环芳烃类 PAHs

如图 2 所示, 在黄海近岸海域 35% 以上的站点 (10/28), 其 PHCs 浓度超过国家海洋生物质量的第一类标准 (第一 ~ 三类标准分别标注为 Category I ~ III, 下同). 大连湾站点 (S5) 的贝类组织浓度已全部超过第二类标准, 周边地区石油化工与精炼的工业废水可能是其主要污染源. 另一 PHCs 浓度峰值 (123 000 ng/g) 出现在威海站点 S10 的菲律宾蛤仔体内, 甚至高出第三类标准 (80 000 ng/g) 50%, 这与大型工业、渔业港口 (威海) 和附近大型化工、轮胎制造厂有关, 另外, 邻近海上石油、天然气开采也可能引发一些负面影响, 如钻井平台和油船运输中的泄漏. 其它高含量站点 S13 和 S14 靠近港口城市青岛, 其主要来源与 S10 相似^[9].

黄海近岸底栖贝类体内 PAHs 总浓度分布如图

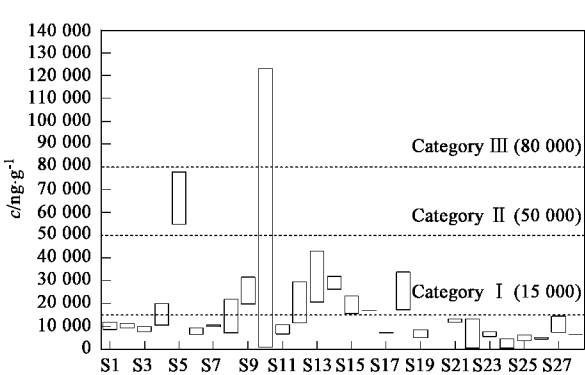


图 2 各站点底栖贝类体内 PHCs 浓度(*c*)范围
Fig.2 Concentration ranges of PHCs in the different benthic mussel species at the different sites

3 所示 (个别站点数据缺失). 2 个含量高值分别出现在站点 S10 和 S25, 与毗邻的渤海贝类体内的平均浓度相比, 高出近 1 个数量级^[10]. 与 PHCs 的情况类似, 在威海附近站点 S10, 物种含量之间出现较大差别 (菲律宾蛤仔和魁蚶/赤贝). 除此之外, 其它站点的浓度都比较低. 鉴于海洋贝类体内 PAHs 的国家环境质量标准尚未公布, 本研究难以进一步开展相应的风险评价.

大部分站点的 PAHs 组成都十分相似 [如图 4 (a) 所示], 除站点 S25 以 2 ~ 3 环的低环化合物占优外, 主要为 4 ~ 5 环的中、高环化合物, 指示区域内 PAHs 的主要来源是热解过程, 如高温燃烧及车辆尾气排放^[2, 11]. 另外, 经常用于 PAHs 源解析的特征化合物比值也在图 4(b) 中显示. 一般认为, 利用中、高环同分异构体的浓度比值进行源解析相对可靠^[11-13], 但限于有限的检测数据, 这里仅使用低环和中环的成对特征化合物比值 (Phe/Ant 与 Fla/Pyr) 来大体区分 PAHs 的不同来源. 显然, 由于所有监测

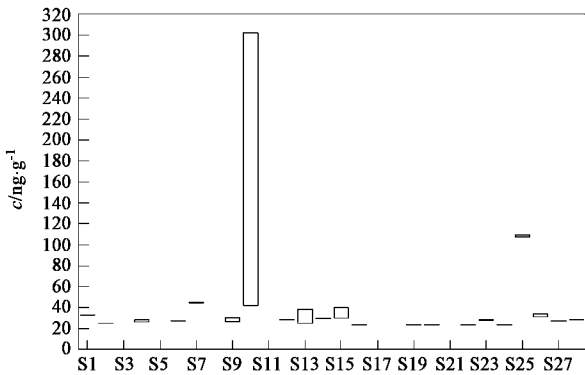


图 3 各站点底栖贝类体内 PAHs 浓度(*c*)范围
Fig.3 Concentration ranges of PAHs in the different benthic mussel species at the different sites

站点的 Phe/Ant 远低于阈值 10 或 15, 区域内 PAHs 主要源自各类热解过程^[14, 15]. 此外, Fla 与 Pyr 的比值范围还可用以指明混合热解源: 如交通尾气排放 (Fla/Pyr = 0.6 ~ 0.8)、高温工业活动 (Fla/Pyr = 0.7 ~ 1.4) 和化石燃料泄漏 (Fla/Pyr = 1 ~ 5) 等^[16], 其中, 在

威海站点 S10、胶州湾站点 S13 和 S14, PAHs 混合热解源的一部分来自原油等化石燃料泄漏, 这与上文所述相关站点 PHCs 污染源的分布情况表现出一定的相关性 (大连湾站点 S5 的比值数据缺失).

2.2 酞酸酯类 PAEs

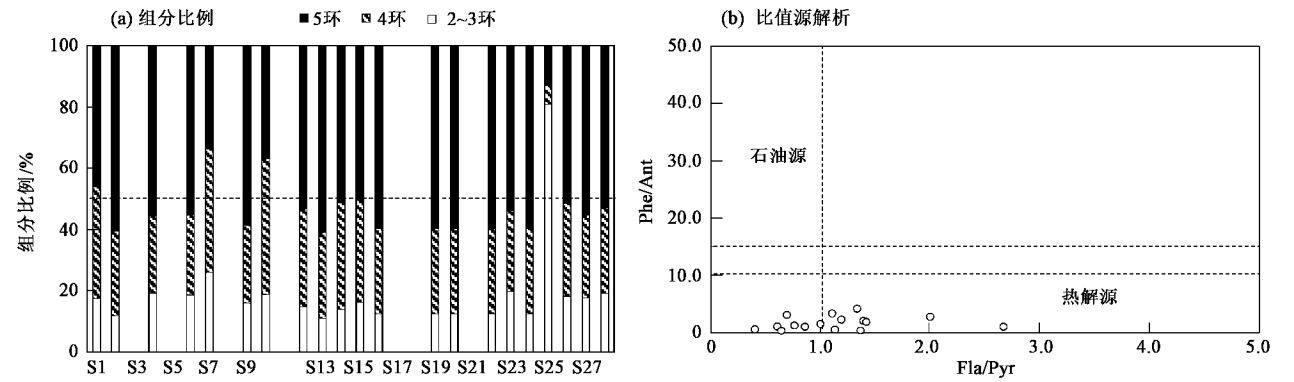


图 4 各站点底栖贝类体内 PAHs 平均组分比例与同系物比值源解析
Fig.4 Averaged fractions of PAHs and isomeric ratios in the different benthic mussel species at the different sites

PAEs 在底栖贝类体内的残留浓度已在图 5 中标出 (个别站点数据缺失). 显然, 站点 S6 (临近大连湾) 和站点 S14 (位于胶州湾) 均表现出较高的体内浓度, 分别为 305 ng/g (菲律宾蛤仔) 和 287 ng/g (紫贻贝). 在所考察的 3 种 PAEs 中, DBP 和 DEHP 所占比例最大 (如图 6 所示). 鉴于某些 PAEs 组分属于内分泌干扰物质 (EDCs), 生物体内出现较高水平有可能造成潜在的威胁, 需要引起注意. 与 PAHs 的情况类似, 有关 PAEs 的海洋生物质量国家标准尚未公布, 这里暂时无法给出其生态风险评价结果.

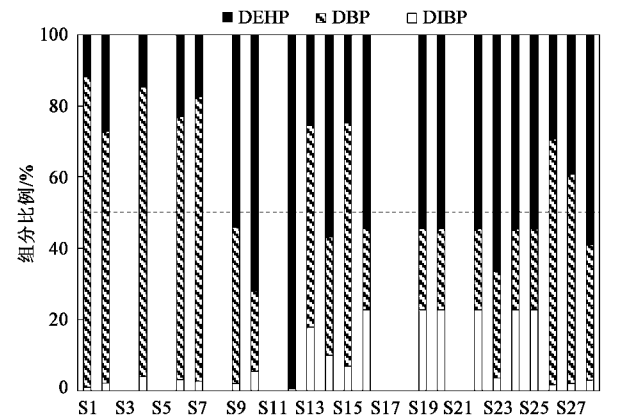


图 6 各站点底栖贝类体内 PAEs 平均组分比例
Fig.6 Averaged fractions of PAEs in the different benthic mussel species at the different sites

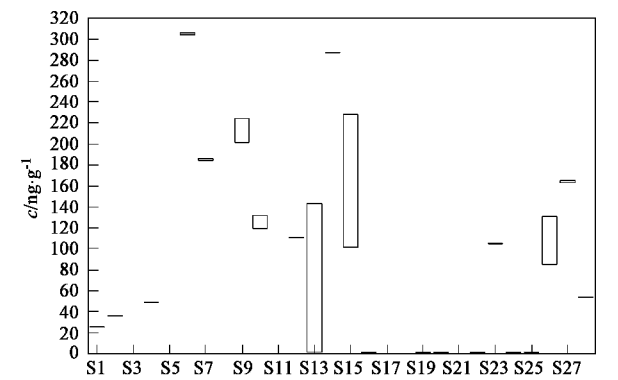


图 5 各站点底栖贝类体内 PAEs 浓度 (c) 范围
Fig.5 Concentration ranges of PAEs in the different benthic mussel species at the different sites

2.3 多氯联苯 PCBs

区别于其它有机污染物, 黄海近岸所有站点的贝类体内 PCBs 的浓度水平大体相似, 均远低于相关的海洋生物质量分类标准 (如图 7 所示). 总体而言, 贝类体内的 PCBs 浓度与邻近海域处于同一数量级^[10], 也与以往黄海部分海域的研究结果相一致^[1]. 这说明近 10a 来贝类体内 PCBs 的残留量没有发生明显变化, 区域内 PCBs 的潜在生态风险也较低.

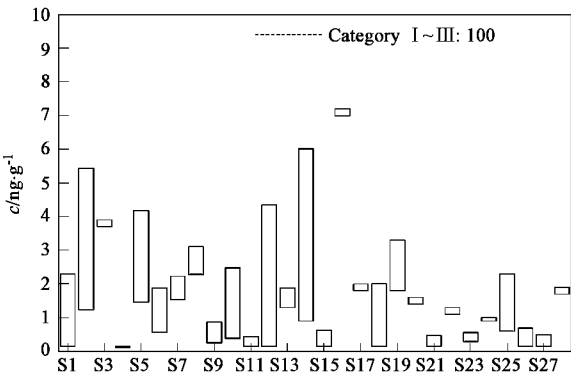


图 7 各站点底栖贝类体内 PCBs 浓度(c)范围

Fig.7 Concentration ranges of PCBs in different benthic mussel species at different sites

2.4 滴滴涕类 DDTs

DDTs 在黄海底栖贝类体内残留浓度空间分布如图 8 所示. 其平均浓度总体上远高于渤海海域^[10], 而与东海海域的水平相当^[17]. 近 30% (8/28) 站点的贝类体内浓度均值超过第一类标准, 其中大部分位于南黄海, 海州湾内的站点 S16 甚至超过第二类标准, 为 162 ng/g, 比中亚得里亚海的地中海贝类水平高出 2 个数量级^[18]. 近年来开展的亚洲沿岸海洋底栖动物调查中, 我国底栖生物体内的 DDTs 含量位居首位^[1].

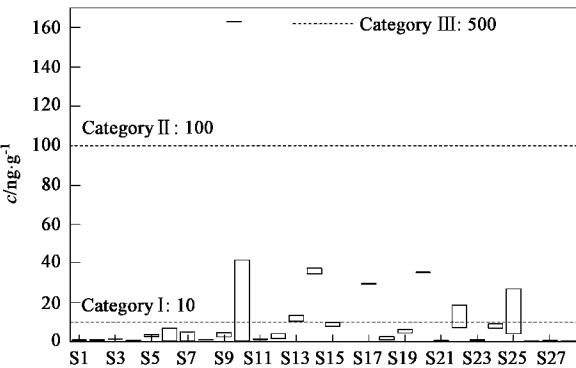


图 8 各站点底栖贝类体内 DDTs 浓度(c)范围

Fig.8 Concentration ranges of DDTs in different benthic mussel species at different sites

图 9 显示相应的贝类体内 DDTs 的组成情况. 在本研究中, 所有站点均检测出 p, p' -DDT, 在北黄海的 2 个站点 S6 和 S9, 其比例甚至超过 50%. 这表明其周边区域存在新的 DDT 输入源(如小规模非法使用 DDT, 或者施用其它含 DDT 杂质的农药, 如三氯杀螨醇^[19]), 这也与其它研究相一致^[4, 10]. 在站点

S16, o, p' -DDT 占据优势, 其原因尚不明确. 除此之外, 其它站点的 DDT 主要以其代谢物形式存在, 即 p, p' -DDD 和 p, p' -DDE, 这可能是因为海洋生物体主要代谢和排泄 DDT 而不是 DDD 和 DDE 所致^[20].

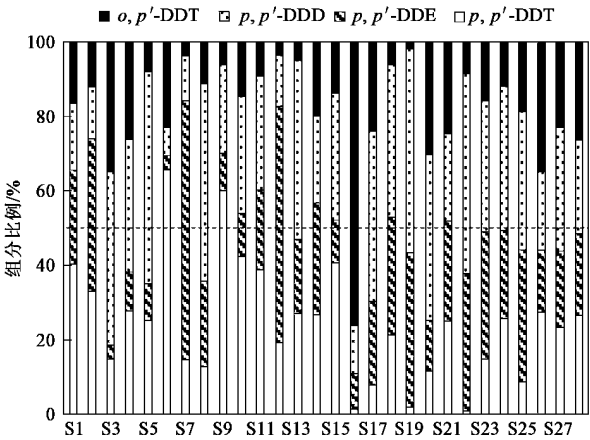


图 9 各站点底栖贝类体内 DDTs 平均组分比例

Fig.9 Averaged fractions of DDTs in the different benthic mussel species at different sites

由于亲脂性的 DDTs 可被生物放大, 因此可能对高营养层次的水生生物群落以及人类的生殖和内分泌产生不良影响^[21]. 许多研究显示摄食大量污染的海产食品的人群其组织中的污染物残留含量远高于普通人群, 已引起公众和政府的高度重视. USEPA 推荐的针对野生动物的 p, p' -DDT、 p, p' -DDD 以及 p, p' -DDE 环境质量标准(以湿重计)均为 0.2 ng/g^[20]. 本研究中超过该质量标准的站点比例分别为: p, p' -DDT 约 60%、 p, p' -DDE 约 60%、 p, p' -DDD 约 70%. 由此说明黄海沿岸地区 DDTs 的污染依然存在, 并可能引发当地底栖生态系统的暴露风险.

3 结论

- (1) 黄海近岸海域底栖贝类体内石油烃类污染普遍较重, 尤其是北黄海的大连湾和威海近岸海域.
- (2) 除靠近威海、大连湾和胶州湾的少数站点, 多数站点底栖贝类体内多环芳烃、酞酸酯的浓度较低. 多环芳烃主要来各类热解过程.
- (3) 在所有近岸站点, 贝类体内的多氯联苯 PCBs 含量均很低.
- (4) 在所有站点的贝类体内都有 p, p' -DDT 检出, 尤其在北黄海的大连湾、蓬莱海域, 指示附近区域存在新的 DDT 输入源.

参考文献:

[1] Monirith I, Ueno D, Takahashi S, *et al.* Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorines compounds in coastal waters of Asian countries [J]. *Mar Pollut Bull*, 2003, **46**: 281-300.

[2] Fung C N, Lam J C W, Zheng G J, *et al.* Mussel-based monitoring of trace metal and organic contaminants along the east coast of China using *Perna viridis* and *Mytilus edulis* [J]. *Environ Pollut*, 2004, **127**: 203-216.

[3] Kim S K, Oh J R, Shim W J, *et al.* Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea [J]. *Mar Pollut Bull*, 2002, **45**: 268-279.

[4] Yang R Q, Yao Z W, Jiang G B, *et al.* HCH and DDT residues in molluscs from Chinese Bohai coastal sites [J]. *Mar Pollut Bull*, 2004, **48**: 795-799.

[5] Wang Y W, Yang R Q, Jiang G B. Investigation of organochlorine pesticides (OCPs) in mollusks collected from coastal sites along the Chinese Bohai Sea from 2002 to 2004 [J]. *Environ Pollut*, 2007, **146**: 100-106.

[6] GB 17378-1998, 海洋监测规范 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.

[7] 美国环境保护局(中国环境监测总站译). 固体废弃物试验分析评价手册 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 247-251.

[8] GB 18421-2001, 海洋生物质量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.

[9] Liu R Y, Wu S P, Wang B. Distribution and evaluation of the organic chlorine pesticide and PCB in the economic shellfish from North of the Changjiang Mouth [J]. *Mar Environ Sci (China)*, 1996, **15**(3): 29-35.

[10] Liu W X, Chen J L, Lin X M, *et al.* Residual concentrations of micropollutants in benthic mussels in the coastal areas of Bohai Sea, North China [J]. *Environ Pollut*, 2007, **146**: 470-477.

[11] Mai B X, Qi S H, Zeng E Y, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis [J]. *Environ Sci & Technol*, 2003, **37**: 4855-4863.

[12] Yunker M, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. *Organic Geochem*, 2002, **33**: 489-515.

[13] Zhang X L, Tao S, Liu W X, *et al.* Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach [J]. *Environ Sci & Technol*, 2005, **39**: 9109-9114.

[14] Readman J W, Fillmann G, Tolosa I, *et al.* Petroleum and PAH contamination of the Black Sea [J]. *Mar Pollut Bull*, 2004, **44**: 48-62.

[15] Zheng G J, Man B K W, Lam J C W, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of a sub-tropical coastal wetland [J]. *Water Res*, 2002, **36**: 1457-1468.

[16] Viguri J, Verde J, Irabien A. Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**: 157-161.

[17] Klump D W, Hong H, Humphrey C, *et al.* Toxic contaminants and their biological effects in coastal waters of Xiamen, China. I. Organic pollutants in mussels and fish tissues [J]. *Mar Pollut Bull*, 2002, **44**: 752-760.

[18] Perugini M, Cavaliere M, Giammarino A, *et al.* Levels of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in some edible marine organisms from the Central Adriatic Sea [J]. *Chemosphere*, 2004, **57**: 391-400.

[19] Qiu X H, Zhu T, Yao B, *et al.* Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. *Environ Sci & Technol*, 2005, **40**: 4385-4390.

[20] Kurt P B, Ozkoc H B. A survey to determine levels of chlorinated PAEs, pesticides and PCBs in mussels and seawater from the Mid-Black Sea Coast of Turkey [J]. *Mar Pollut Bull*, 2004, **48**: 1076-1083.

[21] Hayes W J, Dale W E, Pirkle C I. Evidence of the safety of long-term, high, oral dose of DDT for man [J]. *Arch Environ Health*, 1971, **71**: 19-35.