

养殖贻贝各组织有机氯农药和多氯联苯的污染特征和影响因素

孙文婧, 王佳旻, 王珂, 徐良, 林明兰,
谢婧倩, 林田

(上海海洋大学 海洋科学与生态环境学院, 上海 201306)

摘要: 有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 和多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 是两类传统的持久性有机污染物, 易在环境中富集并对水生生态系统造成潜在风险。贝类对水体中的污染物具有很强的积蓄能力, 可作为评估环境行为、毒理效应、生态和健康风险的指示生物。本文以花鸟岛养殖贻贝为研究对象, 分析各组织中 OCPs 和 PCBs 的污染特征。总体来看, OCPs 化合物中滴滴涕 (DDTs) 含量最高, 硫丹 (ENDs) 含量最低, 分别为 $1.1 \sim 74 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.0050 \sim 0.22 \mu\text{g}/\text{kg}$ (湿重计, 下同); PCBs 化合物中五氯、六氯和七氯联苯含量较高, 分别为 $(10 \sim 220) \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $(14 \sim 240) \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $(7.3 \sim 200) \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$; 从组织角度来看, 性腺是富集污染物最多的组织, 较高的脂含量有利于脂溶性有机物的富集, 其中以降解产物和更稳定化合物为主。此外, 本研究发现, 高毒害化合物在体内传递过程中, 会优先被外部组织吸收, 贻贝存在自我保护机制。各化合物的致癌风险值范围为 $(0.0037 \sim 14) \times 10^{-6}$, 均小于 10^{-4} , 说明养殖贻贝几乎不会产生致癌风险, 可放心食用。

关键词: 有机氯农药; 多氯联苯; 含量; 贻贝; 健康风险评价

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2025)03-0387-08

Pollution characteristics and factors of OCPs and PCBs in cultured mussels

SUN Wenjing, WANG Jiamin, WANG Ke, XU Liang, LIN Minglan,
XIE Jingqian, LIN Tian

(College of Oceanography and Ecological Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) are two kinds of traditional persistent organic pollutants, they are capable of accumulating in the environment and pose potential risks to aquatic ecosystems. As bioindicators, shellfish exhibit a strong capability to accumulate waterborne pollutants that can be used to assess environmental behaviors, toxicological effects and ecological health risks. In this study, cultivated mussels were collected from Huaniao Island and analyzed for OCPs and PCBs with the objective of examining their pollution characteristics. In general, among OCPs compounds, dichlorodiphenyltrichloroethane (DDTs) exhibited the highest content, while endosulfan (ENDs) displayed the

收稿日期: 2024-05-11, 修订日期: 2024-06-20

基金项目: 长江水环境教育部重点实验室(同济大学)开放基金项目(YRWEF202201); 浙江省污染暴露与健康干预重点实验室开放基金项目(20220203)

作者简介: 孙文婧(2000—), 女, 江苏南京人, 硕士研究生, 主要研究方向为毒性有机污染物的环境生物地球化学, E-mail: 17351040616@163.com

通信作者: 林田(1981—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为海洋环境中持久性有机污染物的地球化学, E-mail: tlin@shou.edu.cn

lowest, they ranged from 1.1 to 74 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.0050 to 0.22 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively (wet weight, the same below). Among PCBs compounds, pentachloro, hexachloro and heptachloro biphenyls showed higher contents, ranging from 10 to 220 ($\times 10^{-3}$ $\mu\text{g}/\text{kg}$), 14 to 240 ($\times 10^{-3}$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) and 7.3 to 200 ($\times 10^{-3}$ $\mu\text{g}/\text{kg}$) respectively. The gonads are the most enriched tissue for pollutants, with their elevated lipid content facilitating the accumulation of lipophilic organic compounds, which own more degradation products and stable compounds. In addition, the research found highly toxic compounds are preferentially absorbed by external tissues during the transformation, mussels have self-protection mechanism. The carcinogenic risk index of each compound ranged from 0.0037 to 14 ($\times 10^{-6}$), all lower than 10^{-4} , indicating that cultivated mussels hardly produced carcinogenic risk and could be safely consumed.

Key words: organochlorine pesticides; polychlorinated biphenyls; contents; mussels; health risks assessment

随着海洋经济发展壮大,海洋生态环境污染加剧,各种化学污染物排入海洋,其中 OCPs 和 PCBs 具有疏水性、难降解、易吸附和脂溶性特征,具有致畸、致癌和致突变效应,能够在水体中迁移转化并部分积蓄在海洋生物体内^[1]。贻贝是中国重要的水产品种,作为滤食性海洋生物,能够大量富集水体中的 OCPs 和 PCBs,对食用人群造成潜在伤害^[2]。贻贝被认为是海洋污染监测比较理想的指示生物^[3],目前关于贻贝体内污染物检测和评价的研究已较为完善,但关于污染物在贻贝组织间分配特征的研究较少。本研究测定了养殖贻贝足丝、外套膜、鳃、肌肉和性腺组织中的 OCPs 和 PCBs 含量,分析各组织的污染特征,研究结果可用于评估环境行为、毒理效应、生态和健康风险,并为污染物的控制和管理提供依据^[4-5]。

1 材料与方 法

1.1 样品采集与处理

本研究于 2021 年 1 月至 11 月季节性采集贻贝样品,共采集 5 批,采样区域为浙江省花鸟岛(122°67'E—122°71'E, 30°84'N—30°86'N)延绳贻贝养殖产业区,通过渔船停船作业,每批收集同一条绳上的贻贝样品,采集到的样品标记后置于密封袋中冷冻保存,运回实验室后处理。每批次选取大小相似的贻贝,分离足丝、外套膜、鳃、肌肉和性腺组织,将相同组织混合制成 1 个待测样品,共得到 21 个待测样品。样品的采集、贮运、预处理和分析测定方法均按照《海洋监测规范 第 6 部分:生物体分析》(GB 17378.6—2007)相关规定进行。

1.2 贻贝预处理

将同批次同组织匀浆混合后的样品放入已提前编号的铝箔袋中称重,得到样品的湿重,后放入冷干机冷冻干燥 48 h 后再次称重,得到样品的干重。再加入无水硫酸钠将样品研磨成粉末,采用固相萃取法、旋蒸和氮吹联用的前处理方法,得到样品的脂重。利用凝胶渗透色谱柱去除脂肪和杂质,得到的洗脱液通过旋蒸、氮吹浓缩至 0.5 mL 左右,过 SPE 小柱得到待测液。样品湿重、干重和脂重数据见表 1。

1.3 仪器分析

本实验采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS/MS)进行分析,其中色谱采用电子捕获检测器(ECD),质谱采用多重离子扫描模式(MRM)。

OCPs 目标化合物共 4 类,即六六六(HCHs,包括 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH)、滴滴涕(DDTs,包括 p,p' -DDD、 p,p' -DDE 和 p,p' -DDT)、氯丹(CHLs,包括反式氯丹 TC、顺式氯丹 CC 和七氯)和硫丹(ENDs,包括 α -硫丹和 β -硫丹)^[6]。PCBs 目标化合物共 41 种,分别是三氯联苯(PCB 17、PCB 18、PCB 28、PCB 31、PCB 33)、四氯联苯(PCB 44、PCB 49、PCB 52、PCB 70、PCB 74)、五氯联苯(PCB 82、PCB 87、PCB 95、PCB 99、PCB 101、PCB 105、PCB 110、PCB 118)、六氯联苯(PCB 128、PCB 138、PCB 149、PCB 151、PCB 152、PCB 153、PCB 156、PCB 158、PCB 169)、七氯联苯(PCB 170、PCB 171、PCB 177、PCB 180、PCB 183、PCB 187、PCB 191)、八氯联苯(PCB 194、PCB 195、PCB 199、PCB 205)、九氯联苯(PCB 206、PCB 208)和十氯

表1 贻贝基本信息(使用)
Tab.1 Information of mussels (used)

| 时间 | 组织 | 湿重/g | 干重/g | 脂重/g |
|----------|-----|------|------|-------|
| 2021年1月 | 足丝 | 10 | 5.4 | 0.27 |
| | 外套膜 | 19 | 3.8 | 0.088 |
| | 鳃 | 15 | 2.1 | 0.17 |
| | 肌肉 | 19 | 4.4 | 0.14 |
| | 性腺 | 23 | 6.6 | 1.0 |
| 2021年4月 | 足丝 | / | / | / |
| | 外套膜 | 25 | 2.9 | 0.046 |
| | 鳃 | 12 | 1.7 | 0.12 |
| | 肌肉 | / | / | / |
| | 性腺 | 39 | 6.3 | 0.58 |
| 2021年7月 | 足丝 | / | / | / |
| | 外套膜 | 34 | 5.2 | 0.38 |
| | 鳃 | 21 | 3.4 | 0.37 |
| | 肌肉 | / | / | / |
| | 性腺 | 26 | 7.0 | 0.86 |
| 2021年9月 | 足丝 | 24 | 10 | 0.024 |
| | 外套膜 | 21 | 3.7 | 0.17 |
| | 鳃 | 12 | 1.8 | 0.11 |
| | 肌肉 | 40 | 10 | 0.23 |
| | 性腺 | 22 | 7.2 | 0.97 |
| 2021年11月 | 足丝 | 35 | 18 | 0.033 |
| | 外套膜 | 43 | 8.2 | 0.26 |
| | 鳃 | 20 | 2.6 | 0.16 |
| | 肌肉 | 21 | 5.6 | 0.68 |
| | 性腺 | 12 | 5.2 | 0.66 |

注: “/” 表示该数据缺失

联苯(PCB 209)^[7]。

1.4 QA/QC

每12个样品设置程序空白和平行样品,以评估实验过程中可能存在的污染和分析方法的准确性。OCPs和PCBs目标化合物对应回收率指示物分别是TCMX和¹³C-PCB-208,检出限(limit of detection, LOD)以检测到空白样品的3倍标准偏差计算,样品中低于LOD的目标物浓度以“/”标记,结果显示程序空白和平行样品中均未检出目标化合物。本研究中OCPs和PCBs的LOD分别为0.06~2.09 ng/g和0.01~0.34 ng/g[湿重, wet weight(w.w.)], OCPs和PCBs的回收率分别为60.9%~139.4%和72.6%~

126.5%。

1.5 健康风险评价

贻贝中残留的OCPs和PCBs会危害到消费者的健康。本研究采用USEPA提出的健康风险评估模型,评价贻贝各组织中各类OCPs和PCBs的致癌风险^[8-9]。具体公式如下:

$$CRI = C_i \times C_w \times CSF$$

式中: C_i 为贻贝体内污染物 i (OCPs 和 PCBs) 的含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$); C_w 为每人每千克体重的日均贻贝摄入量 [本研究以 $0.1 \text{ kg}/(60 \text{ kg}\cdot\text{d})$ 计]; CSF 为致癌斜率因子 ($\text{kg}\cdot\text{d}/\text{mg}$), 指暴露于某一致癌物中发生癌症的概率(95% 上限)评估值, 部分数据参考值列于表2^[10-11]。

表2 OCPs和PCBs的CSF值

Tab.2 CSF of OCPs and PCBs

| 化合物 | CSF/ $\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1}$ |
|---------------|--|
| α -HCH | 2.7 |
| β -HCH | 1.5 |
| γ -HCH | 1.1 |
| δ -HCH | / |
| p,p' -DDE | 0.34 |
| p,p' -DDD | 0.24 |
| p,p' -DDT | 0.34 |
| 氯丹 | 0.35 |
| 七氯 | 4.5 |
| 硫丹 | 0.35 |
| PCBs | 2.0 |

USEPA规定,若 $CRI \leq 10^{-6}$,则不具备致癌风险; $10^{-6} < CRI < 10^{-5}$ 表示存在潜在风险; $10^{-5} \leq CRI \leq 10^{-4}$ 认为有较大的潜在风险; $CRI > 10^{-4}$ 则认为有严重的致癌风险^[12-13]。

2 结果与讨论

2.1 养殖区贻贝各组织含水率、干重率和含脂率

本研究采集了贻贝5个组织样品,各组织含水率、干重率和含脂率的具体数值见表3。各组织含水率范围为47%~88%,其中平均值较高的组织是鳃(85%)和外套膜(83%);干重率范围为13%~53%,足丝(49%)是平均值最高的组织;含

表3 贻贝各组织含水率、干重率和含脂率

Tab.3 The water content, dry weight and lipid content of mussel tissues

| 组织 | 个数 | 含水率/(%) | | 干重率/(%) | | 含脂率/(%) | |
|-----|----|---------|-------|---------|-------|---------|----------|
| | | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 | 平均值 | 范围 |
| 足丝 | 3 | 51 | 47~58 | 49 | 42~53 | 0.92 | 0.10~2.6 |
| 外套膜 | 5 | 83 | 80~88 | 17 | 17~20 | 0.63 | 0.19~1.1 |
| 鳃 | 5 | 85 | 84~87 | 15 | 13~16 | 1.1 | 0.81~1.8 |
| 肌肉 | 3 | 74 | 72~76 | 26 | 24~27 | 1.6 | 0.59~3.3 |
| 性腺 | 5 | 70 | 58~84 | 30 | 16~42 | 3.8 | 1.5~5.3 |

脂率范围为 0.10%~5.3%, 平均值最高的组织是性腺(3.8%), 其他组织脂肪含量差距不明显(0.63%~1.6%)。

2.2 养殖区贻贝各组织化合物含量水平

2.2.1 各组织 OCPs 含量水平

本文对 4 类 OCPs 化合物进行具体分析, 相关数据列于表 4。总体来看, 目标化合物检出率均为 100%, DDTs 含量最高, 足丝、外套膜、鳃、肌肉和性腺组织中的含量均值分别为 4.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、

3.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 36 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ENDs 是在所有组织中含量最少的化合物, 在足丝、外套膜、鳃、肌肉和性腺组织中的含量均值分别为 0.037 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.027 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.044 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.028 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。由于 DDTs 历史使用量大且难于降解, 广泛使用后在环境介质中长期存在并缓慢释放进入贻贝体内, 因此 DDTs 含量最高; ENDs 含量低的原因则是硫丹历史使用时间短且相较于其他化合物更易降解。

表4 贻贝各组织中 OCPs 的含量均值、标准差和区间

Tab.4 The mean value, Standard Deviation and range of OCPs content in mussel tissues

| OCPs 化合物 | 组织/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}(\text{w.w.})$ | | | | |
|---------------------|---|--------------|-------------|-------------|------------|
| | 足丝 | 外套膜 | 鳃 | 肌肉 | 性腺 |
| HCHs | 0.14±0.10 | 0.13±0.068 | 0.21±0.10 | 0.68±0.39 | 0.43±0.23 |
| | 0.038~0.24 | 0.056~0.21 | 0.10~0.31 | 0.52~1.1 | 0.17~0.77 |
| DDTs | 4.8±6.2 | 3.7±2.1 | 4.3±1.9 | 5.5±2.7 | 36±24 |
| | 1.1~12 | 1.7~7.2 | 4.4~5.8 | 3.4~8.5 | 14~74 |
| CHLs | 0.024±0.0099 | 0.16±0.18 | 0.12±0.067 | 0.075±0.065 | 0.48±0.39 |
| | 0.013~0.030 | 0.028~0.46 | 0.027~0.21 | 0.032~0.15 | 0.11~1.1 |
| ENDs | 0.037±0.044 | 0.027±0.023 | 0.044±0.016 | 0.028±0.024 | 0.11±0.074 |
| | 0.011~0.087 | 0.0050~0.063 | 0.030~0.061 | 0.011~0.055 | 0.028~0.22 |
| ΣOCPs | 5.0±6.1 | 4.1±2.2 | 5.5±2.0 | 6.3±3.1 | 41±23 |
| | 1.4~12 | 1.8~7.6 | 4.8~6.4 | 4.0~9.8 | 14~76 |

2.2.2 各组织 OCPs 的组成特征

从图 1a 可以发现, 各组织中 HCHs 主要由 β -HCH 和 δ -HCH 组成, 其中 β -HCH 在足丝、外套膜、鳃、肌肉和性腺组织中分别占比 44%、31%、29%、35% 和 30%, δ -HCH 分别占比 20%、30%、32%、38% 和 19%, 大部分组织中占比最小的是 α -HCH, 尤其是足丝和肌肉中仅占 3%, γ -HCH 在足丝、外套膜、鳃、肌肉和性腺各组织中占比相差不大, 分别是 33%、23%、25%、25% 和 22%。环境中 HCHs 主要来源于工业用六六六和农业用林丹, 前者含有 65% 以上 α -HCH 和少量 β -

HCH、 γ -HCH 和 δ -HCH, 后者含有 90% 以上的 γ -HCH; 但是 α -HCH 和 γ -HCH 在环境中并不稳定, 能通过反应转化成 β -HCH, 且 β -HCH 具有稳定、不易降解的特性。通过 (α -HCH+ γ -HCH) 与 (β -HCH+ δ -HCH) 的比值大小可以判断 α -HCH 和 γ -HCH 在环境中的降解情况, 如果比值大于 3, 说明环境中仍存在大量 α -HCH 和 γ -HCH, 比值小于 3 则说明 α -HCH 和 γ -HCH 已进行了长时间降解。本研究中, 足丝、外套膜、鳃、肌肉和性腺组织比值均值分别是 0.57、0.65、0.65、0.38 和 1.0, 按肌肉、足丝、鳃、外套膜和性腺的顺序

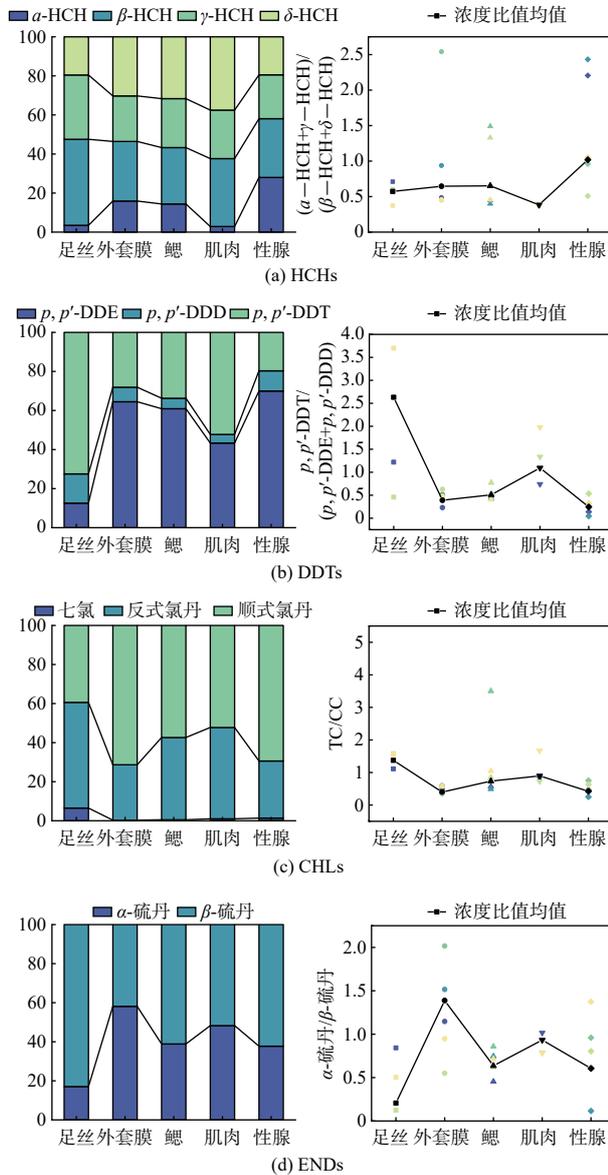


图1 各组织中(a)HCHs、(b)DDTs、(c)CHLs和(d)ENDs的占比和比值

Fig. 1 The proportion and ratio of (a) HCHs, (b) DDTs, (c) CHLs and (d) ENDs in each tissue

呈递增趋势,说明贻贝体内以更稳定的 β -HCH为主,与大部分组织化合物富集情况相符,但性腺的比值略高,说明农药活性成分 α -HCH和 γ -HCH在性腺中积蓄更多^[14-15]。

在图1b中, p,p' -DDE在外套膜、鳃和性腺中占比最大,分别为61%、64%和68%, p,p' -DDT在肌肉中占比略大,为52%; p,p' -DDD在上述组织中占比最小,分别为7%、5%、10%和4%;足丝中各化合物占比与其他组织略有不同,为 p,p' -

DDT $>p,p'$ -DDD $>p,p'$ -DDE。曾广泛使用的工业级滴滴涕中 p,p' -DDT占比高达70%~80%, p,p' -DDT在厌氧条件下会还原为 p,p' -DDD,好氧条件下会氧化生成 p,p' -DDE。通过 p,p' -DDT与(p,p' -DDE+ p,p' -DDD)的比值可以判断 p,p' -DDT在环境中的降解情况,如果比值大于1,说明环境中原始产物 p,p' -DDT较多,比值小于1则说明降解产物 p,p' -DDE和 p,p' -DDD更多,足丝、外套膜、鳃、肌肉和性腺组织比值均值分别是2.6、0.39、0.51、1.1和0.25,按足丝、肌肉、鳃、外套膜和性腺的顺序呈递减趋势,说明贻贝体内DDTs以降解产物为主,并且性腺富集了较其他组织更多、更稳定的 p,p' -DDE,这一点和HCHs的结果存在显著差异^[16]。

图1c表明各组织中CHLs同系物占比不同,足丝中TC的占比最大,为54%,在外套膜、鳃、肌肉和性腺中CC的占比最大,分别为71%、57%、52%和69%,主要是因为CC在环境中不易降解,七氯在各组织中占比都是最低的,足丝达到了7%,其他组织均占1%左右,说明贻贝所处环境历史上并没有使用过七氯,这和我国的使用情况是一致的^[17]。通过TC与CC的比值可以判断CHLs在环境中的降解情况,如果比值大于1,说明环境中更多易降解化合物TC,比值小于1则说明TC已进行了长时间降解,足丝、外套膜、鳃、肌肉和性腺组织比值均值分别是1.4、0.40、0.73、0.90和0.42,按足丝、肌肉、鳃、性腺和外套膜的顺序呈递减趋势,性腺仍然是比值较低的组织,说明贻贝所处环境中TC已发生了长时间降解,并且性腺富集了较其他组织更多、更稳定的CC。

在图1d中, α -硫丹在外套膜中占比略大,为58%,其他组织中 β -硫丹的占比更大,分别是83%、61%、52%和62%,主要是因为 α -硫丹相较于 β -硫丹更容易在环境中降解^[18]。通过 α -硫丹与 β -硫丹的比值可以判断ENDs在环境中的降解情况^[19],如果比值大于2,说明环境中的ENDs降解时间不长,足丝、外套膜、鳃、肌肉和性腺组织比值均值分别为0.21、1.4、0.64、0.93和0.61,按外套膜、肌肉、鳃、性腺和足丝的顺序呈递减趋势,说明该区域ENDs已经在环境中降

解了较长时间。另外,性腺仍然是比值较低的组织,富集了更多、更稳定的 β -硫丹,但外套膜比值较高,与其在其他化合物中的表现不一致,推测是因为硫丹在天然水体中的残留浓度不高,水体中降解的 α -硫丹优先被外套膜吸收^[20]。

通过对4类化合物及其同系物的分析可以发现,贻贝体内各组织中OCPs化合物已经在环境中降解了较长时间,HCHs在组织中的富集表现与DDTs、CHLs和ENDs不同,其他化合物在性腺中富集更多的是更稳定的同系物,推测是因为HCHs的 $\log K_{ow}$ 值较低(3.7~4.1),在贻贝各组织中(除性腺外)生物富集能力不足^[21]。从组织角度来看,足丝内化合物没有像其他组织一样呈现出明显的富集规律,推测是因为足丝活动在贻贝体外,更易受到环境变化的影响。

2.2.3 各组织 PCBs 的含量和组成特征

从表5和图2可以发现,PCBs化合物在组织中检出率为100%,六氯联苯含量最多,在足丝、外套膜、鳃、肌肉和性腺组织中平均含量分别为 $20 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $31 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $46 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $73 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $100 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$,含量最少的是十氯联苯,在足丝、外套膜、鳃、肌肉和性腺组织

中含量均值分别为 $0.087 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.096 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.28 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.34 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $7.4 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$ 。从占比来看,化合物组间分配相同,五氯联苯和六氯联苯为主要化合物且加起来均在50%左右,其次是四氯联苯和七氯联苯。中国历史上主要生产和使用1号和2号PCB,其中2号PCB以五氯联苯为主,推测其是该区域PCBs的主要来源^[22]。

贻贝各组织中PCBs并没有表现出显著的组间差异,同系物在各组织中占比相差不大。渤海海区和闽南地区等区域贝类体内PCBs均以四氯、五氯和六氯联苯为主,与此区域贻贝体内PCBs的组成相似^[23-24],这与我国生产并使用PCBs的历史较短和品种单一有关;此外,PCBs化合物的占比还与其化学性质有关,氯原子越多的多氯联苯 $\log K_{ow}$ 值越大,其越不易在环境中代谢和降解。有研究表明,当 $\log K_{ow}$ 值大于7时,生物富集污染物的能力下降,PCBs同系物中六氯和七氯联苯的 $\log K_{ow}$ 值接近7,具有最强的生物富集能力,而九氯联苯和十氯联苯的 $\log K_{ow}$ 值均大于8,因此这两类化合物在各组织占比较少^[25-26]。

表5 贻贝各组织中 PCBs 的含量均值、标准差和区间

Tab.5 The mean value, standard deviation and range of PCBs content in mussel tissues

| PCBs化合物 | 组织/ $10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (w.w.) | | | | |
|---------------|---|-------------|-----------|-----------|----------|
| | 足丝 | 外套膜 | 鳃 | 肌肉 | 性腺 |
| 三氯联苯 | 1.3±0.064 | 2.8±3.5 | 3.3±0.95 | 4.2±2.3 | 35±69 |
| | 1.2~1.4 | 0.94~9.0 | 2.5~4.6 | 1.6~6.0 | 1.4~160 |
| 四氯联苯 | 5.1±2.2 | 17±22 | 23±22 | 20±17 | 48±60 |
| | 3.7~7.7 | 3.0~55 | 7.5~60 | 4.6~39 | 12~150 |
| 五氯联苯 | 14±1.2 | 22±18 | 33±8.2 | 45±26 | 83±84 |
| | 13~15 | 10~54 | 25~46 | 17~67 | 14~220 |
| 六氯联苯 | 20±1.6 | 31±23 | 46±11 | 73±42 | 100±93 |
| | 19~22 | 14~69 | 40~63 | 25~100 | 20~240 |
| 七氯联苯 | 11±0.99 | 12±4.7 | 24±5.9 | 33±19 | 70±78 |
| | 9.8~11 | 7.3~19 | 19~34 | 13~51 | 11~200 |
| 八氯联苯 | 5.5±0.48 | 5.6±1.4 | 12±3.0 | 16±11 | 38±44 |
| | 5.1~6.1 | 3.8~7.2 | 9.6~17 | 6.9~27 | 5.7~110 |
| 九氯联苯 | 0.66±0.096 | 0.64±0.15 | 1.5±0.3 | 1.8±1.2 | 16±30 |
| | 0.57~0.76 | 0.49~0.83 | 1.2~2.0 | 0.80~3.0 | 0.95~70 |
| 十氯联苯 | 0.087±0.0023 | 0.096±0.016 | 0.28±0.14 | 0.34±0.29 | 7.4±15 |
| | 0.084~0.089 | 0.081~0.12 | 0.17~0.49 | 0.11~0.67 | 0.12~34 |
| Σ PCBs | 58±3.2 | 90±72 | 140±50 | 190±100 | 400±460 |
| | 55~61 | 44~210 | 110~230 | 70~270 | 110~1200 |

2.3 不同校正方式下贻贝各组织数据对比
不同学者研究生物体内OCPs和PCBs的富

集情况会使用不同的校正方式得到分析数据,包括湿重浓度、干重浓度和脂重浓度,并相互对比

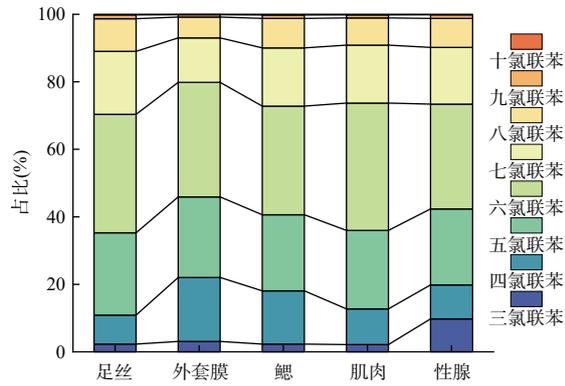


图2 各组织中 PCBs 同系物占比

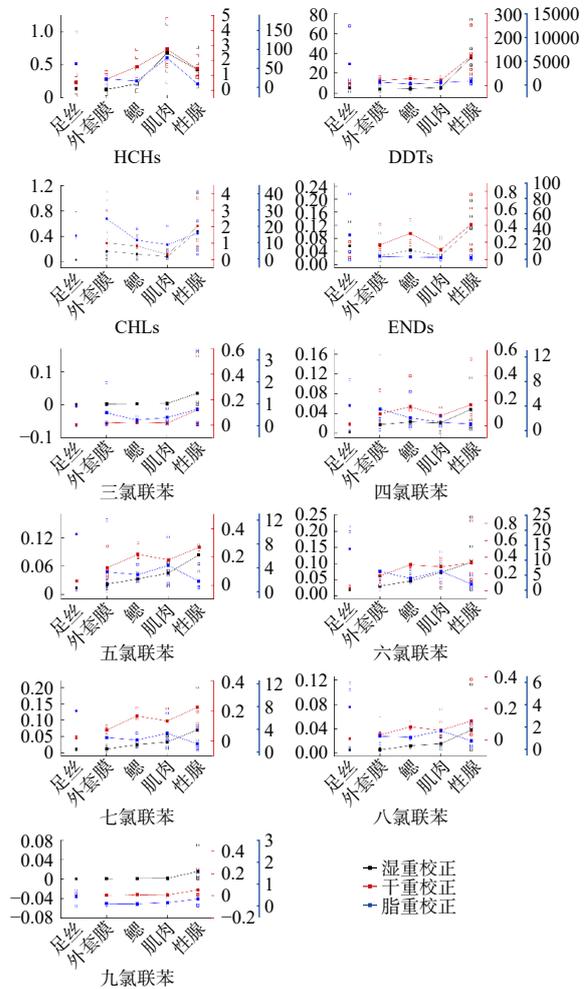
Fig. 2 The proportion of PCBs homologues in each tissue

以判断区域污染水平,但目前很少有研究关注同一数据在不同校正模式下是否存在差异。此外,校正方式与造成污染物组间差异的影响因素关联,其中干重浓度代表组织去除水分后的污染物含量,脂重浓度代表组织脂肪中的污染物含量。本文利用校正方式得到数据并绘制图3进行分析,观察表现差异并判断造成差异的原因。

通过观察湿(干)重和脂重浓度对比图,可以将化合物大致分成两类:一类在不同校正方式下具有相似的组间分配,包括 HCHs、CHLs、三氯联苯和九氯联苯;另一类在脂重校正方式下的组间分配与另外两种表现不同,主要体现在性腺成了富集化合物含量较低的组织,包括 DDTs、ENDs、五氯联苯、六氯联苯、七氯联苯和八氯联苯。说明其他组织已经留存了较多的污染物,性腺作为含脂率最高的组织,在污染物扩散的过程中并没有吸收到其脂肪饱和的量,性腺脂肪中污染物含量的减少是贻贝选择的结果,各组织间可能存在自我保护机制,保护幼体出生前少受亲脂性污染物的毒性影响^[27]。

2.4 健康风险评估

根据最新食品安全国家标准中 OCPs 和 PCBs 最大残留限量判定贻贝中检出的各类化合物的污染水平^[28-29]。《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2021)规定水产品中 HCHs 和 DDTs 的最大残留限量分别为 0.1 mg/kg 和 0.5 mg/kg,水产品中氯丹、七氯和硫丹的最大残留限量未作规定,故选择禽肉类标准即 0.5 mg/kg、0.2 mg/kg 和 0.03 mg/kg 进行评估。

图3 不同校正方式下各组织 OCPs 和 PCBs 污染物含量
Fig. 3 OCPs and PCBs pollutant content in each tissue under different correction methods

评估 PCBs 选择的文件是《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2022),其中将原 2017 版规定的水产动物及其制品最大 PCBs 限量从 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 提高至 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$,与结果对比可知该养殖区贻贝受 OCPs 和 PCBs 污染程度较低。

利用健康风险评估公式将污染物含量值转化为风险值,判断贻贝体内的 OCPs 和 PCBs 污染物是否会对人类产生危害。从表 6 可以发现,各组织中 HCHs、CHLs 和 ENDs 的致癌风险值均小于 10^{-6} ,不存在致癌风险;DDTs 同系物在大多数组织中存在潜在致癌风险,其中 *p,p'*-DDE 潜在风险较大,性腺中的 *p,p'*-DDE 甚至具有较大的潜在风险;大部分组织中 PCBs 的致癌风险值小于 10^{-6} ,不存在致癌风险,但性腺中 PCBs 的致癌风险值在 10^{-6} 和 10^{-5} 之间,存在潜

表6 各组织 OCPs 和 PCBs 的致癌风险值($\times 10^{-6}$)
Tab.6 Carcinogenic risk values of OCPs and PCBs in each tissue ($\times 10^{-6}$)

| 化合物 | 足丝 | 外套膜 | 鳃 | 肌肉 | 性腺 |
|---------------|-------|--------|--------|--------|-------|
| α -HCH | 0.022 | 0.091 | 0.14 | 0.089 | 0.54 |
| β -HCH | 0.16 | 0.097 | 0.15 | 0.60 | 0.32 |
| γ -HCH | 0.085 | 0.054 | 0.097 | 0.31 | 0.18 |
| δ -HCH | nd | nd | nd | nd | nd |
| p,p' -DDE | 0.34 | 1.4 | 1.5 | 1.4 | 14 |
| p,p' -DDT | 0.29 | 0.11 | 0.091 | 0.098 | 1.5 |
| p,p' -DDD | 2.0 | 0.60 | 0.82 | 1.6 | 4.0 |
| 氯丹 | 0.013 | 0.094 | 0.069 | 0.043 | 0.28 |
| 七氯 | 0.012 | 0.0037 | 0.0045 | 0.0055 | 0.049 |
| 硫丹 | 0.022 | 0.016 | 0.025 | 0.016 | 0.065 |
| PCBs | 0.19 | 0.30 | 0.48 | 0.65 | 1.3 |

在致癌风险。可见性腺是潜在风险最大的组织,关注养殖贻贝对人体健康的危害更应关注性腺的污染状况。

3 结论

(1) 贻贝组织中 OCPs 以 DDTs 的含量最高。PCBs 以五氯联苯、六氯联苯和七氯联苯为主要污染物,主要来源于我国历史上多氯联苯工业产品的使用。从组织角度来看,性腺是 OCPs 和 PCBs 平均含量最高的组织,并且富集了更多降解产物和更稳定的化合物。

(2) 不同校正方式下贻贝各组织中污染物含量存在组间差异,性腺高脂肪含量使其富集了更多化合物,但在污染物传递过程中选择性地减少了对高毒害化合物的吸收,说明贻贝存在自我保护机制。

(3) 该区域养殖贻贝各组织目标化合物含量未超标,致癌风险 CRI 均小于 1×10^{-4} ,几乎不会产生致癌风险,可放心食用。

参考文献:

- [1] 于永兴, 张晓娜, 姚琳, 等. 双壳贝类中的持久性有机污染物生物标志物的研究及其应用 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(12): 8151-8156.
- [2] SANTOS L L, MIRANDA D, HATJE V, et al. PCBs occurrence in marine bivalves and fish from Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 154: 111070.
- [3] 刘海新, 余颖, 席英玉, 等. 福建闽南沿海养殖牡蛎食用健康风险评估 [J]. *上海海洋大学学报*, 2017, 26(06): 921-932.
- [4] 王佳旻. 长江口贻贝养殖区持久性有机污染物的赋存、归趋及健康风险评估 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2023.
- [5] 龚立科, 任韧, 王姝婷, 等. 市售栉孔扇贝不同组织中微量元素的分布特征 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2023, 33(17): 2142-2147.
- [6] 徐琳雅. 有机氯农药在大连湾海域食物网中营养级放大效应研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2022.
- [7] LUARTE T, HIRMAS-OLIVARES A, HÖFER J, et al. Occurrence and diffusive air-seawater exchanges of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Fildes Bay, King George Island, Antarctica[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 908: 168323.
- [8] 张爱芹. 内蒙古典型功能区土壤中 POPs 的污染特征及人体暴露风险评估 [D]. 北京: 中央民族大学, 2021.
- [9] USEPA. IRIS (Integrated Risk Information System)[EB/OL]. <http://www.epa.gov/iris>, 2021-04-02.
- [10] 张坤峰, 付青, 涂响, 等. 武汉典型饮用水水源中典型 POPs 污染特征与健康风险评估 [J]. *环境科学*, 2021, 42(12): 5836-5847.
- [11] SIDDIQUE S, CHAUDHRY M N, AHMAD S R, et al. Ecological and human health hazards; integrated risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) from the Chenab River, Pakistan[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 882: 163504.
- [12] 冉雪玲. 报废汽车拆解基地大气、水和土壤中多环芳烃的污染特征、来源以及人体健康风险评估 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2023.
- [13] JIA J P, BI C J, GUO X, et al. Characteristics, identification, and potential risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in road dusts and agricultural soils from industrial sites in Shanghai, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(1): 605-615.

(下转第 442 页)

CDOM的补偿校正模型,提高检测精度。

参考文献:

- [1] 卢敏时, 钟理, 朱金雄. 改性纤维过滤技术在海洋石油平台含油污水处理中的应用[J]. *广东化工*, 2015, 42(19): 116-118.
- [2] 盛朝辉. 浅谈海洋石油平台污水的处理技术[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2013(16): 66-67.
- [3] 马军花, 朱文发, 朱文会. 小议含油污水处理[J]. *科技创新导报*, 2008(27): 125.
- [4] 王书涛, 崔彦彦. 光纤荧光式测水中矿物油浓度[J]. *红外与激光工程*, 2012, 41(3): 780-783.
- [5] 黄妙芬, 宋庆君, 唐军武, 等. 石油类污染水体后向散射特性分析——以辽宁省盘锦市双台子河和绕阳河为例[J]. *海洋学报*, 2009, 31(3): 12-20.
- [6] 冯新泸, 史永刚. 近红外光谱及其在石油产品分析中的应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002: 22-28.
- [7] LAMBERT P, GOLDTHORP M, FIELDHOUSE B, et al. Field fluorimeters as dispersed oil-in-water monitors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 102(1): 57-79.
- [8] LI J F, FULLER S, CATTLE J, et al. Matching fluorescence spectra of oil spills with spectra from suspect sources[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 514(1): 51-56.
- [9] LAMBERT P. A literature review of portable fluorescence-based oil-in-water monitors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 102(1): 39-55.
- [10] 赵友全, 邹瑞杰, 陈玉榜, 等. 近红外散射法测定水中矿物油含量研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(5): 1213-1216.
- [11] 许金钩, 王尊本. 荧光分析法[M]. 3版. 北京: 科学出版社, 2006: 6-16.
- [12] WAKEHAM S G. Synchronous fluorescence spectroscopy and its application to indigenous and petroleum-derived hydrocarbons in Lacustrine sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1977, 11(3): 272-276.
- (本文编辑: 胡莹莹)
-
- (上接第 394 页)
- [14] HAYWARD M J, PARK F D S, MANZELLA L M, et al. Sputtered protons during surface-induced dissociation (SID) tandem mass spectrometry (MS/MS)[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1995, 148(1/2): 25-30.
- [15] 董华强, 梁焯琼, 郭五珍, 等. 北江佛山段水体 HCHs 和 DDTs 污染特征和来源解析[J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(6): 2531-2533.
- [16] 阚可聪, 谷孝鸿, 李红敏, 等. 固城湖及出入湖河道表层水体、沉积物和鱼体中有机氯农药分布及风险评估[J]. *环境科学*, 2020, 41(3): 1346-1356.
- [17] 韦皓元, 林贵英, 姚晓龙, 等. 江苏河网区地表水沉积物中 OCPs 的赋存特征及风险[J]. *中国环境科学*, 2024, 44(2): 923-931.
- [18] 谢新末, 胡立嵩, 张彩香, 等. 官厅水库流域水体中硫丹的分布特征及风险评价[J]. *武汉工程大学学报*, 2019, 41(3): 219-225, 231.
- [19] SCHUSTER J K, HARNER T, RAUERT C. Impacts of proximity to primary source areas on concentrations of POPs at global sampling stations estimated from land cover information[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(39): 36016-36024.
- [20] 陆光华, 覃冬茹, 宗永臣. 硫丹对鱼类的毒性效应研究进展[J]. *水资源保护*, 2018, 34(3): 9-16.
- [21] AMIRBEKOV A, VRCHOVECKA S, RIHA J, et al. Assessing HCH isomer uptake in *Alnus glutinosa*: implications for phytoremediation and microbial response[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 4187.
- [22] 房倩, 王艳, 李玉华, 等. 衡山大气中 PCBs 的浓度水平及来源分析[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(9): 1559-1564.
- [23] 张安. 海产品中 POPs 的暴露水平及其风险分析[D]. 大连: 大连海事大学, 2013.
- [24] 钱卓真. 闽南地区水生生物中典型化学污染物研究及人体健康风险评估[D]. 厦门: 厦门大学, 2017.
- [25] 罗孝俊, 何明靖, 曾艳红, 等. 溶解有机质对生物富集因子计算的影响: 以东江鱼体中多溴联苯醚的生物富集为例[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 188-193.
- [26] 孙闰霞. 珠江三角洲水生生物中卤代有机污染物的时空分布、生物积累及人体暴露评估[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2016.
- [27] 丁洋. 涠洲岛珊瑚礁鱼类中 OCPs、PCBs 和 OPEs 生物积累的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2019.
- [28] 国家卫生健康委员会, 农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [29] 李蓉, 黄雪. 《食品安全国家标准 食品中污染物限量》新标准解读[J]. *食品安全导刊*, 2023(5): 10-15.
- (本文编辑: 胡莹莹)