

doi: 10.12131/20180238

山东养殖贝类中有机氯农药与多氯联苯污染特征及风险评价

杜 静^{1,2}, 黄 会², 张华威², 官向红², 张秀珍²

(1. 山东省海洋资源与环境研究院, 山东省海洋生态修复重点实验室, 山东 烟台 264006;

2. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要: 利用气相色谱法同时测定了山东沿海主要养殖区贝类 [四角蛤蜊 (*Macra veneriformis*)、菲律宾蛤仔 (*Ruditapes decussatus*)、长牡蛎 (*Ostrea gigas*) 等] 体内有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs)、多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 等 15 种持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 的含量, 与国内外的调查结果进行了比较, 并对污染物在贝类体内的残留水平、空间分布及季节分布特征进行了分析。采用美国环保署 (Environmental Protection Agency, EPA) 推荐的方法进行了风险评价。结果显示, 贝类中六六六 (hexachlorocyclohexane, HCHs)、滴滴涕 (dichlorodiphenyl trichloroethane, DDTs)、PCBs 的质量分数分别为 n.d.~17.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、2.68~66.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 n.d.~36.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (湿质量, 下同)。所有贝类中 HCHs 均符合国家标准《海洋生物质量》中一类生物质量评价标准; 73% 的贝样中 $w(\text{DDTs})$ 介于一类标准与二类标准之间。所有样品 OCPs 和 PCBs 均未超过中国《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》和《食品安全国家标准 食品中污染物限量》的标准限值。致癌风险在可接受范围内, 没有接触风险。与国内外部分沿海海域贝类相比, 山东沿海养殖贝类中 HCHs、DDTs 和 PCBs 的含量均处于中等水平。

关键词: 贝类; 有机氯农药; 多氯联苯; 残留; 风险评价

中图分类号: X 835

文献标志码: A

文章编号: 2095-0780-(2019)03-0001-13

Pollution characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in shellfish from Shandong coastal area

DU Jing^{1,2}, HUANG Hui², ZHANG Huawei², GONG Xianghong², ZHANG Xiuzhen²

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Restoration for Marine Ecology, Shandong Marine Resource and Environment Research Institute, Yantai 264006, China; 2. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: We analyzed 15 persistent organic pollutants (POPs) residues such as organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in cultured shellfish (*Macra veneriformis*, *Ruditapes decussatus* and *Ostrea gigas*, etc.) in Shandong coastal areas by gas chromatography (GC), comparing with the data at home and abroad, and investigated their residual level, spatial distribution and seasonal distribution characteristics. The risk assessment was evaluated by EPA method. The results show that $w(\text{HCHs})$, $w(\text{DDTs})$ and $w(\text{PCBs})$ were n.d.-17.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 2.68-66.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and n.d.-36.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (wet mass, the same below). HCHs residues accorded with the first-class biological quality evaluation standard in Marine Biological Quality. Besides, 73% of samples had DDTs between the first and the second standards. OCPs and PCBs residues in all samples did not exceed the standard limits in National Food Safety Standard-Maximum Residue Limits for Pesticides in Food, Contaminant. There were no exposure risks and cancer risks were at ac-

收稿日期: 2018-10-26; 修回日期: 2018-12-20

资助项目: 国家重点研发计划子课题 (2017YFC1600702); 山东省现代农业产业技术体系贝类产业创新团队 (SDAIT-14-08)

作者简介: 杜 静 (1993 —), 女, 硕士研究生, 从事水产品质量安全研究。E-mail: dujing0327@163.com

通信作者: 张秀珍 (1964 —), 女, 研究员, 从事水产品质量安全与标准化研究。E-mail: zxz0535501@126.com

ceptable level. Compared with the shellfish in other coastal waters, the residues of HCHs, DDTs and PCBs in the shellfish in Shandong coastal waters are at medium level.

Key words: shellfish; organochlorine pesticides; polychlorinated biphenyls; residue; risk assessment

持久性有机污染物 (POPs) 是一组有毒的化学物质, 有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 类和多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 类污染物是其典型代表。六六六 (hexachlorocyclohexane, HCHs) 和滴滴涕 (dichlorodiphenyl trichloroethane, DDTs) 曾是生产和使用的主要 OCPs 类化合物, 1950—1983 年中国用于农业生产的 HCHs 和 DDTs 分别达 400×10^4 t 和 46×10^4 t^[1], 虽然 DDT 已经禁用了 30 多年, 但其在土壤、水、食品及人体中仍广泛存在^[2-6]。PCBs 主要作用是热载体、绝缘油和润滑油, 同时也用作农药中的添加剂^[7]。在 1930—1970 年间作为添加剂大量用于染料、塑料、油漆等工业产品^[8]。1965—1974 年中国约生产了 1×10^4 t PCBs, 占全球产量的 1%^[9], 从 1974 年起完全停止生产。

海洋是 POPs 的一大归宿地, POPs 的污染范围已到达全球海洋的最深处。调查结果显示, 在太平洋马里亚纳海沟和克马德克海沟采集的甲壳类动物脂肪组织内, 取样检测出了高浓度的 PCBs 等 POPs, 其中一些早已被许多国家禁用^[10]。国内已有较多关于海洋贝类中 POPs 含量的研究, 但近 5 年的研究很少, 且北方地区针对养殖贝类的调查很少。POPs 具有稳定性、持久性和远距离迁移性, 由于难以自然降解, 这类有害化合物可长期存在于环境中。HCHs、DDTs 和 PCBs 作为海洋环境污染研究的重要污染物, 易被海水中悬浮颗粒吸附并沉降到海底, 由于 POPs 具有疏水亲脂性, 海水中的 POPs 会被水生物富集, 特别是滤食性双壳贝类。而贝类是人类重要的蛋白质来源之一, 其中一部分人群可能通过海产品摄食从而暴露 POPs 产生的健康风险。因此对沿海地区贝类体内 POPs 的监测, 对于贝类食品安全评价和人类健康风险评估十分重要。

本研究以山东沿海贝类为对象, 对贝类中 15 种 POPs 的残留及分布特征进行调查, 涉及的 POPs 有 4 种 HCHs (α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC)、4 种 DDTs (p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT) 和 7 种 PCBs [全球环境监测系统/食品规划中规定的指示性 PCBs (PCB28、PCB52、

PCB101、PCB118、PCB138、PCB153 和 PCB180)], 并对其进行初步的风险评价, 以期为贝类食品安全评价提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集和预处理

本实验于 2017 年 4 月至 10 月在山东沿海 13 个主要养殖区采集贝类样品, 主要有四角蛤蜊 (*Macra veneriformis*)、菲律宾蛤仔 (*Ruditapes deussatus*)、文蛤 (*Meretrix meretrix*)、青蛤 (*Cyclina sinensis*)、栉孔扇贝 (*Chlamys farreri*)、牡蛎 (*Ostrea gigas*)、海湾扇贝 (*Argopectens irradians*)、贻贝 (*Mytilus edulis*) 和毛蚶 (*Scapharca subcrenata*) 9 个品种。每个养殖区于春、夏、秋季 (夏季渤海养殖区取样 2 次) 采集主要养殖贝类品种 1~3 个, 每个养殖区每个品种每批次制成 1 个检样, 共制成 48 个检样, 站位分布见图 1。将采集后的样品贮存于冷藏箱中, 当日送回实验室后, 取样品的全部软体部分, 匀浆处理后于 -18 °C 冷冻保存, 待分析。

1.2 仪器与试剂

气相色谱仪 (6890N, 配电子捕获检测器, 美国 Agilent 公司); 超纯水仪 (法国 Millipore 公司); H2050R 高速冷冻离心机 (长沙湘仪离心机仪器有限公司); VORTEX 4 旋涡混匀器 (德国 IKA 公司); Laborota4001 旋转蒸发仪 (德国 Heidolph 公司); KQ-600E 超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); Accuprep Mps 凝胶色谱仪 (美国 J2 Scientific 公司); N-EVAPTM112 氮吹仪 (美国 Organomation Associates 公司)。乙酸乙酯 (色谱纯, 美国 Merck 公司); 环己烷 (色谱纯, 美国 Tedia 公司); 无水硫酸钠 (农残级, 上海晶纯生化科技股份有限公司); 实验用水均为 Millipore 超纯水仪制备的超纯水。

8 种 OCPs 标准品为 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT; 7 种指示性 PCBs 标准品包括 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB153、PCB138 和 PCB180 (德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

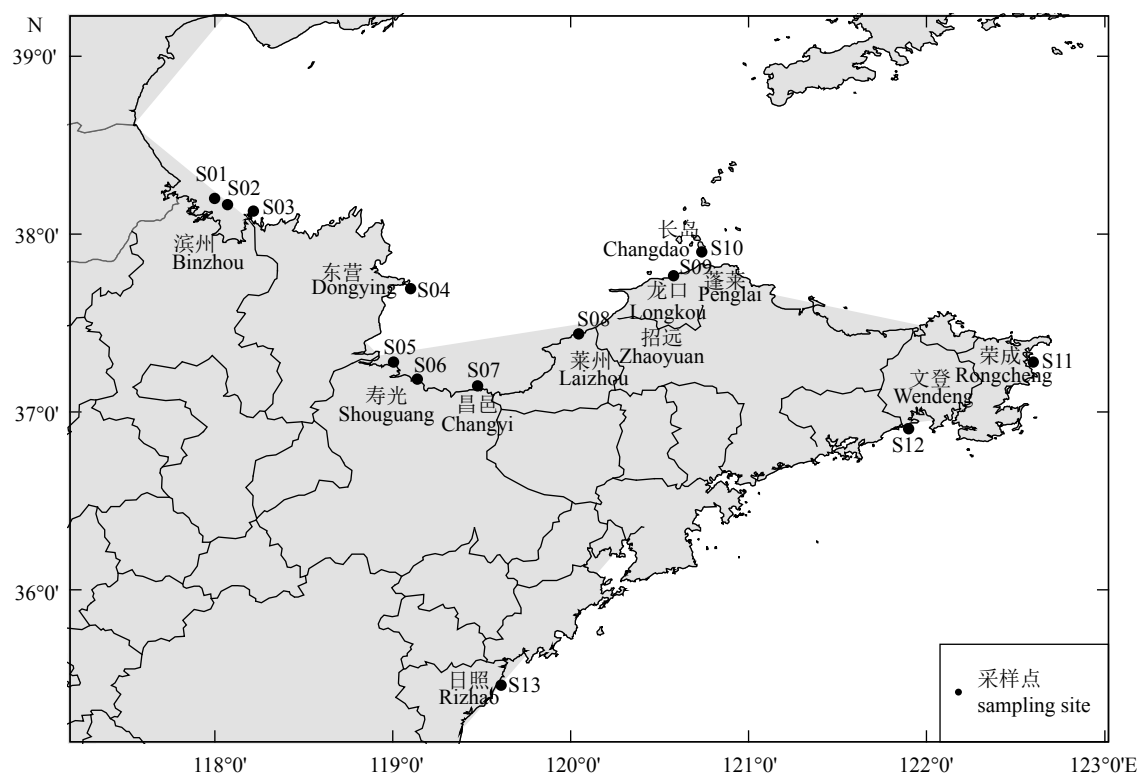


图1 山东沿海采样地点分布图

Fig.1 Sampling stations in Shandong coastal area

凝胶渗透色谱装置(美国 J2 Scientific 公司), 玻璃柱(300 mm×25 mm), 填料为 Bio Beads (S-X3), 200~400 目, 25 g, 流动相为乙酸乙酯和环己烷混合液(体积比 1:1), 流速 4.7 mL·min⁻¹; 固相萃取柱为 BE 硅胶柱(美国 Agilent 公司)。

1.3 样品前处理

称取 10 g 贝类匀浆样品于 250 mL 具塞三角烧瓶中, 加入 30 mL 丙酮, 振荡混匀, 超声提取 20 min, 静置 30 min。上清液用滤纸过滤至分液漏斗中, 残渣再用 20 mL 丙酮提取 10 min, 静置 10 min, 如上过滤, 合并提取液。向分液漏斗中加入 20 g·L⁻¹ 硫酸钠溶液 60 mL, 正己烷 30 mL, 振荡 1 min。静置分层后弃去下层水相, 正己烷相经无水硫酸钠脱水。用 10 mL 正己烷分 2 次洗涤分液漏斗并经无水硫酸钠脱水, 最后用 5 mL 正己烷淋洗无水硫酸钠。收集全部正己烷于鸡心瓶内。向鸡心瓶中加入 V (乙酸乙酯): V (环己烷)=1:1 的混合液 10 mL, 在旋涡仪上溶解残留物, 4 000 r·min⁻¹ 离心 15 min, 上清液经凝胶渗透色谱装置净化、收集于鸡心瓶内, 收集时间为 11~14 min。40 °C 旋蒸浓缩至近干, 加入 1 mL 正己烷, 在旋涡仪上混匀 1 min。硅胶柱用 8 mL 丙酮

活化, 用泵抽干后再用 4 mL 正己烷活化, 液面降至柱床表面时, 将样品溶液转移到柱上, 流出液不收集, 不抽干柱子。用 10 mL 正己烷和丙酮混合液(体积比 85:15)洗脱, 收集洗脱液于离心管中, 柱子不抽干, 氮气吹干, 加 1 mL 正己烷溶解, 旋涡 1 min, 超声 1 min, 待 GC 分析。

1.4 仪器条件

色谱柱为 J & W DB-5 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度 230 °C, 不分流进样, 进样量 1 μL; 载气(N₂)流速 1.0 mL·min⁻¹; μECD 检测器温度 300 °C; 升温程序为初始温度 100 °C; 以 21 °C·min⁻¹ 升至 200 °C, 以 4 °C·min⁻¹ 升至 230 °C 保持 3.5 min, 以 25 °C·min⁻¹ 升至 280 °C, 保持 5 min。

1.5 质量控制

在空白样品中添加 HCHs、DDTs 和 PCBs 混合标准溶液, 按照本研究建立的方法测定, 以信噪比(S/N)≥3 计算检出限(LOD), 信噪比(S/N)≥10 且回收率在 60%~110% 范围内计算定量限。结果表明, α-666、PCB101、*p,p'*-DDE、PCB118、*p,p'*-DDD、PCB153、PCB138、PCB180 定量限均为 1.0 μg·kg⁻¹; β-666、PCB28、PCB52 定量限均

为 $1.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; δ -666、 γ -666、 o,p' -DDT 定量限均为 $1.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; p,p' -DDT 定量限为 $2.0 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

在样品分析过程中,做方法空白、样品平行样和样品加标回收实验。进行 $2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 共 3 种水平的添加,每个水平平行测定 6 次,进行加标回收率和精密度实验,结果见表 1。3 个加标质量分数下,加标回收率为 60.1%~111%,相对标准偏差为 1.70%~9.80%,表明该方法的准确度和精密度能满足 OCPs 和 PCBs 残留分析要求。

1.6 风险评价方法

本研究根据 OCPs 和 PCBs 在贝类体内残留情况,采用美国环保局 (EPA) 推荐的接触风险指数 (exposure risk index, ERI) 和致癌风险指数 (cancer risk index, CRI) 作为标准进行计算,初步评估人体经摄食贝类而产生的 HCHs、DDTs 和 PCBs 暴露的健康安全风险。

具体计算方法为:

$$\text{ERI} = (C_i \times \text{CW}) / \text{RfD} \quad (1)$$

$$\text{CRI} = C_i \times \text{CW} \times \text{CSF} \quad (2)$$

式中 C_i 为贝类中污染物 i 质量分数; CW 为每人每千克体质量的日均贝类摄入量,本研究以 $0.1 \text{ kg}\cdot(60 \text{ kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 计^[11]; RfD 是污染物 i 的每日摄入参考剂量 [reference dose, $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$]; CSF 为致癌斜率系数 [cancer slope factor, $\text{kg}\cdot(\text{d}\cdot\text{mg})^{-1}$]。评价所需的 HCHs、DDTs 和 PCBs 分别对应的 RfD 及 CSF 参数值见表 2。

一般认为,若 $\text{CRI} \leq 10^{-6}$,则不具备致癌风险; $10^{-6} < \text{CRI} < 10^{-5}$ 表示存在潜在风险; $10^{-5} < \text{CRI} < 10^{-4}$ 认为有较大的潜在风险;而 $\text{CRI} > 10^{-4}$ 则认为有严重的致癌风险。ERI 以 1 为限值,ERI < 1 时,为可接受风险,对健康没有影响。

2 结果与分析

2.1 贝类中 OCPs 和 PCBs 残留情况

HCHs、DDTs、PCBs 的质量分数和均值按生

表1 贝类样品中8种有机氯农药和7种多氯联苯的平均回收率和相对标准偏差

Tab.1 Average recovery rates and relative standard deviation (RSD) of eight OCPs and seven PCBs in shellfish samples

%; $n=6$

| 化合物 compound | 代号 code | 加标水平 $2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ spike level | | 加标水平 $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ spike level | | 加标水平 $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ spike level | |
|--|---------------|--|--------------|--|--------------|---|--------------|
| | | 平均回收率 average recovery rate | 相对标准差 RSD | 平均回收率 average recovery rate | 相对标准差 RSD | 平均回收率 average recovery rate | 相对标准差 RSD |
| 甲体六六六 alpha-hexachlorocyclohexane | α -666 | 60.7 | 7.4 | 68.8 | 4.9 | 84.6 | 4.3 |
| 乙体六六六 beta-hexachlorocyclohexane | β -666 | 79.9 | 8.6 | 69.2 | 7.7 | 75.2 | 5.9 |
| 丁体六六六 delta-hexachlorocyclohexane | δ -666 | 61.1 | 8.4 | 70.4 | 4.5 | 83.5 | 3.1 |
| 丙体六六六 (林丹) gamma-hexachlorocyclohexane | γ -666 | 64.3 | 9.6 | 75.2 | 5.7 | 78.9 | 2.5 |
| 多氯联苯28 polychlorinated biphenyl 28 | PCB28 | 67.2 | 9.8 | 82.1 | 5.2 | 81.0 | 6.4 |
| 多氯联苯52 polychlorinated biphenyl 52 | PCB52 | 62.6 | 7.1 | 93.9 | 4.8 | 106.0 | 4.7 |
| 多氯联苯101 polychlorinated biphenyl 101 | PCB101 | 63.9 | 7.5 | 105.0 | 6.2 | 78.9 | 3.7 |
| 4,4'-滴滴伊 2,2-bis(4-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene | p,p' -DDE | 67.2 | 9.3 | 68.1 | 5.6 | 72.3 | 5.2 |
| 多氯联苯118 polychlorinated biphenyl 118 | PCB118 | 111.0 | 7.2 | 81.4 | 3.1 | 71.4 | 4.0 |
| 2,4'-滴滴涕 1-(2-chlorophenyl)-1-(4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane | o,p' -DDT | 60.1 | 7.3 | 83.0 | 3.2 | 66.9 | 3.4 |
| 4,4'-滴滴涕 2,2-bis(4-chlorophenyl)-1,1-dichloroethane | p,p' -DDD | 69.3 | 7.6 | 79.4 | 8.5 | 71.2 | 1.7 |
| 多氯联苯153 polychlorinated biphenyl 153 | PCB153 | 64.8 | 9.2 | 101.0 | 4.5 | 80.5 | 7.6 |
| 4,4'-滴滴涕 2-(2-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane | p,p' -DDT | 60.1 | 7.8 | 78.4 | 6.6 | 80.6 | 4.2 |
| 多氯联苯138 polychlorinated biphenyl 138 | PCB138 | 66.0 | 9.7 | 72.0 | 6.0 | 74.4 | 5.1 |
| 多氯联苯180 polychlorinated biphenyl 180 | PCB180 | 66.4 | 8.5 | 104.0 | 3.7 | 83.0 | 2.8 |

表2 六六六、滴滴涕和多氯联苯的RfD^[12]和CSF值^[13-14]

Tab.2 RfD and CSF value of HCHs, DDTs and PCBs

| 污染物种类 type of pollutant | 六六六 HCHs | 滴滴涕 DDTs | 多氯联苯 PCBs |
|---|-------------|-------------|--------------|
| 参考剂量/ $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ RfD | 0.80 | 0.50 | 0.02 |
| 致癌斜率系数/ $\text{kg}\cdot(\text{d}\cdot\text{mg})^{-1}$ CSF | 1.80 | 0.34 | 2.00 |

物种类统计见表3。48个贝类样品中分别有50%、0%和27%的样品中HCHs、DDTs和PCBs残留低于检测限。调查期间, HCHs、DDTs、PCBs在贝类体内质量分数范围分别为n.d.~17.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、2.68~66.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和n.d.~36.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (湿质量), 表明该调查站位的贝类不同程度上已受到OCPs和PCBs的污染。

所有贝类样品中 $w(\text{HCHs})$ 均符合国家标准GB 18421—2001《海洋生物质量》中第一类海洋生物质量评价标准; 27%的贝类样品中 $w(\text{DDTs})$ 符合第一类标准, 73%的贝类样品中 $w(\text{DDTs})$ 介于第一类与第二类标准之间, 说明海洋环境中的DDTs污染需引起重视。所调查的站位贝类体内HCHs、DDTs的质量分数均符合并远远低于GB 2763—2016《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定的限量值, $w(\text{PCBs})$ 远低于GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定的食品中PCBs限量指标(0.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 表明调查区域贝类受HCHs、DDTs及PCBs污染程度较低, 能满足食品安全要求。

调查海域贝类从污染物质量分数平均值来看, 污染程度依次为DDTs>PCBs>HCHs, OCPs以DDTs为主要污染特征。相比之下HCHs的质量分数较低, 可能是由于农业上的禁用以及其化学结构与DDTs和PCBs相比, 更易被生物体转化降解。DDTs的残留水平比HCHs和PCBs高1~2个量级, 可能因为: 1) DDTs脂溶性更强, 生物富集系数(BCFs)比HCHs高2到3个数量级^[15]; 2) 以DDT为中间体(3%~5%)生产的工业三氯杀螨醇和/或工业DDT产品在中国的使用; 3) 曾经在小型船舶上使用DDT作为防污漆。

本研究采样共涉及9种贝类, 其中HCHs检出率较高的有青蛤、菲律宾蛤仔和栉孔扇贝, 四角蛤蜊检出率最低。但是本调查仅S07站位有青蛤, 代表性不够。DDTs检出率达100%。菲律宾蛤仔中PCBs检出率较高, 夏秋季达100%, 其次是文

蛤和栉孔扇贝; 四角蛤蜊中检出率最低。OCPs和PCBs等POPs水溶性极低, 脂溶性极强, 在海水中主要以颗粒相和溶解相2种状态存在。贝类的主要食物来源有悬浮颗粒物、浮游藻类和浮游动物^[16], 海洋贝类通过过滤大量的海水选择性地滤食, OCPs和PCBs等经过呼吸和滤水最终富集于贝类体内。检出率的差别在于: 1) 由于PCBs和OCPs的富集系数不同, 贝对PCBs和OCPs等POPs的富集能力有差距; 2) 与地理分布有关, 不同海区污染状况存在差异, 如同季节不同站位间牡蛎污染物残留量的差别, 可能与海区污染程度有关。由于大部分养殖区贝类养殖品种单一, 无法比较同一站位同季节不同贝类品种间残留水平的差异。

2.2 贝类中OCPs和PCBs残留的空间分布

13个站位均有不同程度的污染物残留, HCHs的最大值出现在S07站位2017年10月采集的青蛤中, 其质量分数为17.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表3), 该站位地处淮河入海口附近, 可能与陆源污染有关, HCHs最小值为n.d.(图1); DDTs的最大值出现在S03站位2017年9月采集的菲律宾蛤仔中, 其质量分数为66.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 可能与陆源污染有关, 最小值为S12站位5月的牡蛎, 其质量分数为2.68 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; S05站位距离小清河河口较近, PCBs的最大值出现在该站位的菲律宾蛤仔中, 其质量分数为36.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 可能与附近渔港、商港及小清河流域的陆源污染有关。总体来看, HCHs以S03和处于莱州湾湾底的S06、S07站位尤为突出, DDTs以S03、S06、S11站位尤为突出, PCBs以S05、S09、S12站位比较突出, 相对而言, S03和S06站位HCH和DDT污染均较重, 其原因有待进一步调查研究。S11、S12站位采集的样品均为牡蛎, S11站位 $w(\text{DDTs})$ 明显高于S12, 反映出S11海洋环境中DDTs背景浓度大于S12环境中DDTs的背景浓度, 而S12 $w(\text{PCBs})$ 高于S11, 可能与2个站位环境污染情况不同有关; S08站位贝类中OCPs和PCBs残留检出较少, 说明此处海洋环境受OCPs和PCBs污染较少。

2.3 贝类中OCPs和PCBs残留的季节分布

各站位贝类体内HCHs、DDTs、PCBs季节分布柱状图(图2)显示, $w(\text{OCPs})$ 和 $w(\text{PCBs})$ 的变化受季节影响, 且季节分布变化相似, 即秋季高于春、夏季。贝类中HCHs、DDTs、PCBs的质量分数从2017年4月到10月总体呈递增趋势。秋季贝类摄食量增加, 肥满度较高, 贝类体内脂肪含量的

续表3

| 编号 No. | 采样时间 sampling time | 站点 station | 样品种类 species | 化合物 compound | | | | | | | | | | | | | | to be continued | | | |
|-----------|-----------------------|---------------|-----------------|-----------------|--------------|---------------|---------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------|-------|--------|--------|-----------------|--------|--------|--------|
| | | | | α -666 | β -666 | γ -666 | δ -666 | Σ HCHs | p,p' -DDE | o,p' -DDT | p,p' -DDD | p,p' -DDT | Σ DDTs | PCB28 | PCB52 | PCB101 | PCB118 | | PCB153 | PCB138 | PCB180 |
| 27 | 2017.07* | S07 | 青蛤 | 1.91 | 3.90 | 2.16 | - | 7.97 | 5.74 | 3.91 | 10.3 | - | 20.0 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 28 | 2017.10 | S07 | 青蛤 | 4.79 | 7.90 | 4.95 | - | 17.6 | 10.4 | 5.09 | 12.5 | - | 28.0 | 4.89 | 1.91 | 1.24 | 2.28 | 2.10 | - | 12.4 | |
| 29 | 2017.04 | S08 | 牡蛎 | - | 3.87 | - | - | 3.87 | - | 2.26 | 4.16 | - | 6.42 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 30 | 2017.07 | S08 | 菲律宾蛤仔 | - | - | - | - | - | 1.52 | 3.12 | - | - | 4.64 | - | 4.63 | - | - | - | - | 4.63 | |
| 31 | 2017.07* | S08 | 菲律宾蛤仔 | - | - | - | - | - | 1.64 | 3.21 | 1.00 | - | 5.85 | - | - | - | 3.80 | - | - | 3.80 | |
| 32 | 2017.09 | S08 | 海湾扇贝 | - | - | - | - | - | 4.45 | 1.79 | 1.99 | - | 8.23 | 2.89 | - | - | - | - | - | 2.89 | |
| 33 | 2017.05 | S09 | 栉孔扇贝 | - | - | - | - | - | 2.58 | - | - | - | 2.77 | 5.35 | - | - | 2.22 | - | - | 2.22 | |
| 34 | 2017.07 | S09 | 栉孔扇贝 | 3.16 | 2.62 | - | - | 5.78 | 10.1 | 1.85 | 2.01 | 14.6 | 28.6 | - | - | 15.1 | 20.0 | - | - | 35.1 | |
| 35 | 2017.10 | S09 | 海湾扇贝 | 4.75 | 3.28 | - | - | 8.03 | 7.55 | 2.15 | 4.02 | 13.9 | 27.6 | - | 2.57 | 12.6 | 13.7 | - | - | 28.9 | |
| 36 | 2017.04 | S10 | 栉孔扇贝 | - | - | - | - | - | - | - | 1.47 | 4.39 | 5.86 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 37 | 2017.07 | S10 | 栉孔扇贝 | 3.10 | 2.74 | - | - | 5.84 | 12.6 | 1.84 | 5.90 | - | 20.3 | 2.28 | - | 2.28 | 3.98 | - | 3.10 | 10.0 | |
| 38 | 2017.07 | S10 | 栉孔扇贝 | 2.52 | 2.80 | - | - | 5.32 | 14.1 | - | 5.15 | - | 19.3 | - | - | 2.25 | 8.40 | - | 2.52 | 5.15 | |
| 39 | 2017.10 | S10 | 栉孔扇贝 | 4.20 | 5.05 | - | - | 9.25 | 15.3 | - | 1.60 | 5.81 | 22.7 | 1.53 | - | - | 10.0 | - | - | 8.94 | |
| 40 | 2017.04 | S11 | 牡蛎 | - | - | - | - | - | 6.60 | 1.94 | 1.34 | 5.40 | 15.3 | - | - | - | - | 2.14 | - | 2.14 | |
| 41 | 2017.07 | S11 | 牡蛎 | 3.19 | - | - | - | 3.19 | 10.4 | 15.1 | 14.6 | 6.40 | 46.5 | - | 7.15 | - | - | - | - | 7.15 | |
| 42 | 2017.10 | S11 | 牡蛎 | 4.02 | 1.54 | 1.20 | - | 6.76 | 14.7 | 15.9 | 11.7 | 7.55 | 49.9 | 1.57 | 3.03 | 3.95 | 1.60 | - | - | 10.2 | |
| 43 | 2017.05 | S12 | 牡蛎 | - | - | - | - | - | 1.01 | - | 1.67 | - | 2.68 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 44 | 2017.07 | S12 | 牡蛎 | - | - | - | - | - | 1.35 | - | 2.85 | - | 4.20 | 6.00 | - | 18.3 | - | - | - | 24.3 | |
| 45 | 2017.10 | S12 | 牡蛎 | - | - | - | - | - | 3.96 | 3.70 | 3.29 | 3.08 | 14.0 | 5.37 | 6.06 | 11.5 | 3.20 | - | - | 26.1 | |
| 46 | 2017.05 | S13 | 牡蛎 | 1.01 | 1.66 | - | - | 2.67 | 1.56 | - | - | - | 4.23 | - | - | - | - | - | 1.01 | 1.01 | |
| 47 | 2017.07 | S13 | 栉孔扇贝 | 3.12 | 2.28 | - | - | 5.40 | 11.2 | 7.40 | 2.02 | 17.8 | 38.4 | - | 2.57 | - | 12.6 | - | - | 3.12 | 18.3 |
| 48 | 2017.09 | S13 | 贻贝 | 1.70 | 4.30 | - | - | 6.00 | 15.6 | 4.25 | 3.35 | 9.60 | 42.8 | 4.58 | - | 5.10 | 3.86 | - | 1.70 | 15.2 | |

注: Σ HCHs 为 4 种(α -666、 β -666、 γ -666、 δ -666) 之和; Σ DDTs 为 4 种(p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT)之和; Σ PCBs 为 7 种(PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB153、PCB138、PCB180)之和; -, 未检出; *, 夏季第二批次所采集样品; 下表同此

Note: Σ HCHs is the sum of α -666, β -666, γ -666 and δ -666; Σ DDTs is the sum of p,p' -DDE, o,p' -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDT; Σ PCBs is the sum of PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138, PCB180; -, not detected; *, the second batch of sampling in summer; the same case in the following tables.

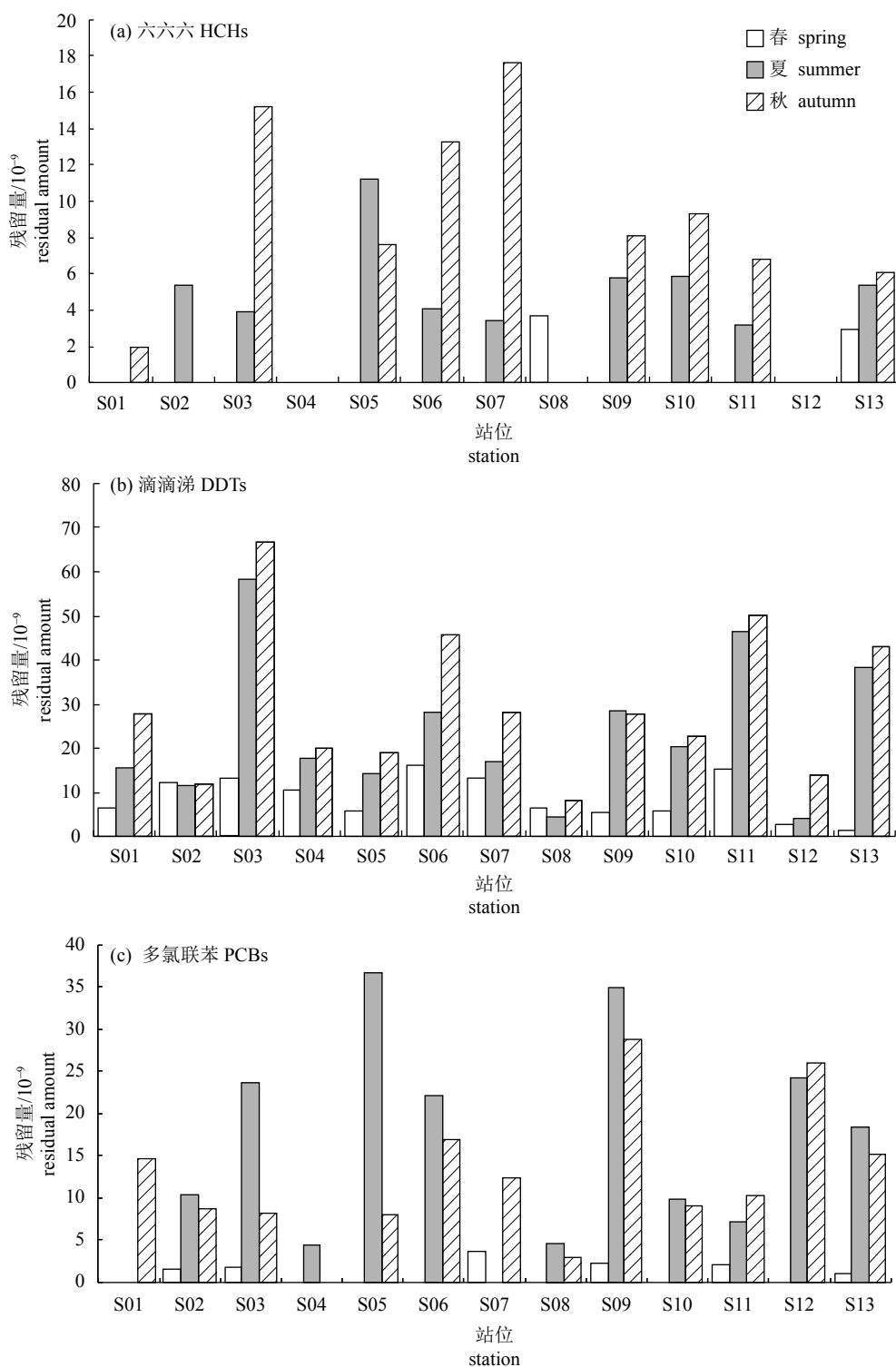


图2 山东沿海站位贝类体内六六六、滴滴涕和多氯联苯质量分数的季节变化

Fig.2 Seasonal variations of HCHs residual amounts in shellfish cultured in Shandong coastal area

增加有利于 OCPs 和 PCBs 这类脂溶性化学物质在其体内的累积。这种变化趋势也可能与不同季节 POPs 的排放源强度变化有关。

2.4 OCPs 和 PCBs 残留的人类健康风险评价

山东沿海 48 份贝类样品中 HCHs、DDTs 和

PCBs 的接触风险指数 ERI 介于 $0 \sim 3.07 \times 10^{-3}$ (表 4), 均远小于 1, 是可接受的接触风险, 对健康没有影响; HCHs、DDTs 和 PCBs 的致癌风险指数 CRI 介于 $0 \sim 1.22 \times 10^{-6}$ (表 5), 多数小于 10^{-6} , 不具备致癌风险。仅 S05 站位夏季菲律宾蛤仔和 S09

表4 山东沿海站位贝类体内六六六、滴滴涕和多氯联苯接触风险指数

Tab.4 Exposure risk index of HCHs, DDTs and PCBs in shellfish in Shandong coastal area

×10⁻³

| 站位 station | 六六六 HCHs | | | | 滴滴涕 DDTs | | | | 多氯联苯 PCBs | | | |
|---------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| | 春 spring | 夏 summer | 夏* summer | 秋 autumn | 春 spring | 夏 summer | 夏* summer | 秋 autumn | 春 spring | 夏 summer | 夏* summer | 秋 autumn |
| S01 | 0 | 0 | 0 | 0.004 | 0.022 | 0.052 | 0.049 | 0.092 | 0 | 0 | 0.164 | 1.220 |
| S02 | 0 | 0.563 | 0 | 0 | 0.041 | 0.039 | 0.018 | 0.040 | 0.132 | 0.867 | 0.657 | 0.723 |
| S03 | 0 | 0.017 | 0.017 | 0.032 | 0.050 | 0.195 | 0.104 | 0.223 | 0.163 | 1.964 | 0.763 | 0.677 |
| S04 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.035 | 0.062 | 0.056 | 0.067 | 0 | 0.372 | 0.393 | 0 |
| S05 | 0 | 0.137 | 0 | 0.016 | 0.019 | 0.047 | 0.020 | 0.064 | 0 | 3.070 | 0 | 0.663 |
| S06 | 0 | 0.125 | 0.026 | 0.028 | 0.054 | 0.094 | 0.186 | 0.153 | 0 | 1.850 | 1.610 | 1.410 |
| S07 | 0 | 0.119 | 0.017 | 0.037 | 0.044 | 0.057 | 0.067 | 0.093 | 0.298 | 0 | 0 | 1.040 |
| S08 | 0.008 | 0 | 0 | 0 | 0.021 | 0.016 | 0.020 | 0.027 | 0 | 0.386 | 0.317 | 0.241 |
| S09 | 0 | 0.012 | | 0.017 | 0.018 | 0.095 | | 0.092 | 0.185 | 2.930 | | 2.410 |
| S10 | 0 | 0.012 | 0.011 | 0.019 | 0.020 | 0.068 | 0.064 | 0.076 | 1.000 | 0.835 | 0.429 | 0.745 |
| S11 | 0 | 0.007 | | 0.014 | 0.051 | 0.155 | | 0.166 | 0.178 | 0.596 | | 0.850 |
| S12 | 0 | 0 | | 0 | 0.009 | 0.014 | | 0.047 | 0 | 2.030 | | 2.180 |
| S13 | 0.006 | 0.011 | | 0.013 | 0.005 | 0.128 | | 0.143 | 0.084 | 1.530 | | 1.270 |

表5 山东沿海站位贝类体内六六六、滴滴涕和多氯联苯致癌风险指数

Tab.5 Cancer risk index of HCHs, DDTs and PCBs in shellfish in Shandong coastal area

×10⁻⁸

| 站位 station | 六六六 HCHs | | | | 滴滴涕 DDTs | | | | 多氯联苯 PCBs | | | |
|---------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| | 春 spring | 夏 summer | 夏* summer | 秋 autumn | 春 spring | 夏 summer | 夏* summer | 秋 autumn | 春 spring | 夏 summer | 夏* summer | 秋 autumn |
| S01 | 0 | 0 | 0 | 5.70 | 3.69 | 8.82 | 8.38 | 15.71 | 0 | 0 | 6.57 | 48.77 |
| S02 | 0 | 16.20 | 0 | 0 | 6.98 | 6.58 | 3.01 | 6.78 | 5.27 | 34.67 | 26.07 | 28.93 |
| S03 | 0 | 11.70 | 23.70 | 45.45 | 8.52 | 33.10 | 17.60 | 37.79 | 6.53 | 78.57 | 64.53 | 27.10 |
| S04 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5.93 | 10.59 | 9.59 | 11.37 | 0 | 14.87 | 15.73 | 0 |
| S05 | 0 | 33.57 | 0 | 22.71 | 3.24 | 8.01 | 3.45 | 10.82 | 0 | 122.63 | 0 | 26.53 |
| S06 | 0 | 12.36 | 37.41 | 39.69 | 9.24 | 16.01 | 31.69 | 25.96 | 0 | 74.10 | 30.50 | 56.27 |
| S07 | 0 | 10.44 | 23.91 | 52.92 | 7.46 | 9.63 | 11.31 | 15.86 | 11.93 | 0 | 0 | 41.40 |
| S08 | 11.61 | 0 | 0 | 0 | 3.64 | 2.63 | 3.32 | 4.66 | 0 | 15.43 | 12.67 | 9.63 |
| S09 | 0 | 17.34 | | 24.09 | 3.03 | 16.21 | | 15.64 | 7.40 | 117.00 | | 96.33 |
| S10 | 0 | 17.52 | 15.59 | 27.75 | 3.32 | 11.53 | 10.91 | 12.87 | 40.00 | 33.40 | 17.17 | 29.80 |
| S11 | 0 | 9.57 | | 20.28 | 8.67 | 26.35 | | 28.28 | 7.13 | 23.83 | | 34.00 |
| S12 | 0 | 0 | | 0 | 1.52 | 2.38 | | 7.93 | 0 | 81.00 | | 87.00 |
| S13 | 8.01 | 16.20 | | 18.00 | 0.88 | 21.76 | | 24.25 | 3.37 | 61.00 | | 50.67 |

表6 国内外沿海海域贝类中六六六、滴滴涕和多氯联苯质量分数比较
Tab.6 Comparison of HCHs, DDTs and PCBs residual amounts in shellfish in coastal waters at home and abroad

| 调查地区 survey area | 调查年份 survey year | 样品种类 sampling species | HCHs质量分数 HCHs mass fraction | 平均值 average | DDTs质量分数 DDT's mass fraction | 平均值 average | PCBs质量分数 PCBs mass fraction | 平均值 average | 参考文献 Reference |
|---|---------------------|---|--------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|-------------------|
| 福建沿海 Fujian, China | 2005—2006 | 僧帽牡蛎、缢蛏、菲律宾蛤仔、泥蚶 | — | — | 2.04~107 | 21.7 | — | — | [17] |
| 厦门海城 Xiamen, Fujian, China | 2005 | 僧帽牡蛎、泥蚶、菲律宾蛤仔、缢蛏 | 0.66~1.98 | 1.03 | 6.25~46.9 | 18.8 | — | — | [18] |
| 福建漳江口 Zhangjiang River Estuary, Fujian, China | 2010—2011 | 牡蛎、泥蚶、菲律宾蛤仔、缢蛏 | n.d.~1.59 | 1.04 | 9.02~78.0 | 37.0 | — | — | [19] |
| 福建泉州湾 Quanzhou Bay, Fujian, China | 2005 | 双壳贝类 | 0.19~0.45 | 0.27 | 0.56~53.77 | 23.76 | — | — | [20] |
| 福建兴化湾 Xinghua Bay, Fujian, China | | | 0.18~0.93 | 0.48 | 0.83~109.32 | 26.5 | — | — | [20] |
| 诏安湾 Zhao'an Bay, Fujian, China | 2010 | 牡蛎、缢蛏 | n.d.~0.65 | 0.09 | 0.09~63.13 | 23.63 | n.d.~7.32 | 1.32 | [21] |
| 闽东沿岸 Mindong Fujian, China | 2005—2007 | 僧帽牡蛎、泥蚶、菲律宾蛤仔、缢蛏 | n.d.~1.53 | 0.298 | 0.184~66.9 | 14.8 | — | — | [22] |
| 海南岛沿岸 Hainan Island, China | 2006—2012 | 牡蛎 波纹巴非蛤、泥蚶、僧帽牡蛎、菲律宾蛤仔、 缢蛏、杂色鲍、华贵栉孔扇贝 | — | — | n.d.~4.51 | 1.45 | — | — | [23] |
| 福建东山湾 Dongshan Bay, Fujian, China | 2011 | 缢蛏、杂色鲍、华贵栉孔扇贝 牡蛎、紫蛤贝、菲律宾蛤仔、 四角蛤蜊、泥蚶 | — | — | 1.68~26.60 | 15.70 | n.d.~26.10 | 11.90 | [24-25] |
| 浙江沿海 Zhejiang, China | 2006—2007 | 贻贝、紫蛤贝、太平洋牡蛎、缢蛏、 文蛤、泥蚶、青蛤 | n.d.~7.86 | 1.50 | 0.72~281.73 | 33.65 | n.d.~97.95 | 19.56 | [26] |
| 浙南海域 South Zhejiang, China | 2009 | 贻贝、紫蛤贝、太平洋牡蛎、缢蛏、 文蛤、泥蚶、青蛤 | 0.15~1.66 | 0.40 | 3.3~259.9 | 26.7 | — | — | [27] |
| 舟山近岸 Zhoushan, Zhejiang, China | 2012 | 缢蛏、毛蚶、僧帽牡蛎、 泥螺、厚壳蛤贝 | n.d. | n.d. | 0.60~62.2 | — | — | — | [28] |
| 旅顺 Lvshun, Liaoning, China | 2011 | 菲律宾滨帘蛤、毛蚶 | 48.28~90.65 | 69.47 | 45.36~240.29 | 142.83 | — | — | [29] |
| 象山港 Xiangshan Harbour, Zhejiang, China | 2001—2003 | 菲律宾滨帘蛤、缢蛏、文蛤、毛蚶 | 2.26~12.65 | — | 7.32~27.25 | — | 13.54~22.57 | — | [30] |
| 桑沟湾 Sanggou Bay, Shandong, China | 2009 | 蛤、扇贝、牡蛎 | n.d.~2.04 | 0.30 | 0.13~3.36 | 0.97 | 0.01~3.20 | 0.59 | [31] |
| 莱州湾 Laizhou Bay, Shandong, China | 2011 | 魁蚶、扁玉螺、脉红螺 | n.d.~1.93 | 0.513 | 0.720~24.0 | 9.99 | n.d.~0.876 | 0.443 | [11] |
| 山东沿海 Shandong coastal area, China | 2008 | 牡蛎、紫蛤贝、菲律宾滨帘蛤、花蛤 | n.d. | n.d. | n.d.~0.310 | 0.0518 | — | — | [32] |

µg·kg⁻¹

to be continued

| 调查地区 survey area | 调查年份 survey year | 样品种类 sampling species | HCHs质量分数 HCHs mass fraction | 平均值 average | DDTs质量分数 DDTs mass fraction | 平均值 average | PCBs质量分数 PCBs mass fraction | 平均值 average | 参考文献 Reference |
|--|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|-------------------|
| 山东沿海 Shandong, China | | | - | - | - | - | - | 2.25 | [33] |
| 浙江沿海 Zhejiang, China | | | - | - | - | - | - | 6.06 | [33] |
| 辽宁沿海 Liaoning, China | 2010 | 牡蛎 | - | - | - | - | n.d. | n.d. | [33] |
| 福建沿海 Fujian, China | | | - | - | - | - | - | 8.06 | [33] |
| 广东沿海 Guangdong, China | | | - | - | - | - | - | 2.73 | [33] |
| 粤西沿海 Western coastal waters of Guangdong Province, China | 2007 | 疣荔枝螺 | 14.9 | 14.9 | 3.35 | 3.35 | - | - | [34] |
| 马来西亚沿海 Malaysia | 1988—2010 | 贝类 | - | - | - | - | 56~89 | - | [35] |
| 埃及地中海 Mediterranean, Egypt | 2014 | 贝类 | 1.95~16.84 | 5.50 | 2.32~14.97 | 8.94 | 15.13~37.49 | 25.72 | [36] |
| 马尔马拉海 Marmara Sea | 2016 | 紫贻贝 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | [37] |
| 克罗地亚亚得里亚海 Adriatic Sea, Croatia | 2014 | 蓝贻贝 | 0.011~1.47 | - | 0.15~2.61 | - | 0.007~7.66 | - | [38] |
| 柬埔寨 Cambodia | | | 5.5~96 | - | 120~40 000 | - | 3.8~300 | - | [39] |
| 香港 Hongkong, China | | | 3.8~18 | - | 720~58 000 | - | 30~1 200 | - | [39] |
| 印度 India | | | 7.2~230 | - | 200~640 | - | 56~1 400 | - | [39] |
| 日本 Japan | | | 15~100 | - | 42~280 | - | 83~2 000 | - | [39] |
| 韩国 Korea | 2007 | 贝类 | 1.1~82 | - | 21~400 | - | 17~1 000 | - | [39] |
| 马来西亚 Malaysia | | | 2.4~16 | - | 45~91 | - | 25~160 | - | [39] |
| 菲律宾 Philippines | | | 1.8~7.7 | - | 61~150 | - | 1 100~1 900 | - | [39] |
| 越南 Vietnam | | | 1.3~7.9 | - | 430~53 000 | - | 26~290 | - | [39] |
| 山东沿海 Shandong coastal area, China | 2017 | 四角蛤蜊、菲律宾蛤仔、文蛤、毛蚶、青蛤、牡蛎、海湾扇贝、栉孔扇贝、贻贝 | n.d.~17.6 | 3.67 | 2.68~66.7 | 20.56 | n.d.~36.8 | 8.62 | 本研究 |

注: -, 未提及

Note: -, not mentioned

站位夏季栉孔扇贝 PCBs 的 CRI 值为 1.23×10^{-6} 及 1.17×10^{-6} , 存在潜在致癌风险; S09 站位秋季海湾扇贝 (*Argopectens irradians*) PCBs 的 CRI 值为 0.96×10^{-6} , 接近 EPA 推荐的潜在致癌风险临界限值。

2.5 山东养殖贝类 OCPs 和 PCBs 污染情况与国内外调查数据的比较

与国内外其他沿海海域中贝类相比, 总体来看本研究调查山东沿海养殖贝类中 $w(\text{HCHs})$ 高于福建沿海^[17-22]、浙江沿海^[26-28] 等海域, 低于粤西沿海^[34], 与埃及地中海^[36] 海域相当, 处于中等水平; $w(\text{DDTs})$ 高于闽东沿岸^[25]、粤西沿海^[34] 及埃及地中海^[35] 海域, 与厦门海域^[18]、福建泉州湾^[23]、兴化湾^[23] 及诏安湾^[24] 相当, 低于福建漳江口^[22] 及浙江沿海^[26-27] 海域, 远低于 2007 年香港、越南、柬埔寨等^[39], 处于中等水平; $w(\text{PCBs})$ 高于诏安湾^[24]、广东沿海^[33] 海域, 与刘慧慧等^[11] 测得的莱州湾海域及苏惠等^[28] 测得的山东沿海地区 PCBs 质量分数相当, 但远低于浙江沿海^[26]、埃及地中海^[36] 及 2007 年日本、菲律宾等^[27] 海域, 处于中等水平(表 6)。

不同调查报告中贝类中持久性有机污染物的残留水平不一致, 这主要与采样物种、采样地点、采样时间不同有关, 例如本研究调查关注的是山东近海养殖双壳贝类, 与刘慧慧等^[11] 调查的贝类品种不同; 并且从采样点来看, 贝类增殖区站位比海洋资源调查站位分布离岸更近, 更容易受到陆源污染。也可能与 PCBs 同系物和分析方法的差异有关。

3 结论

本研究结果表明, 山东沿海主要养殖贝类体内 HCHs 的质量分数均符合一类海洋生物质量评价标准; 27% 的贝类样品中 DDTs 质量分数符合一类标准, 73% 的贝类样品中 DDTs 质量分数介于第一类与第二类标准之间, 说明海洋环境中的 DDTs 污染应引起重视。与国内外同类研究结果相比, 山东沿海贝类中 HCHs、DDTs、PCBs 质量分数处于中等水平。本研究调查山东沿海贝类中 HCHs、DDTs、PCBs 的质量分数均低于食品安全国家标准中规定的限量值, 因此 OCPs 和 PCBs 的污染程度较低, 符合食用安全要求。空间分布研究表明, 工农业较发达地区 OCPs 和 PCBs 检出量相对较高。季节分布研究表明, OCPs 和 PCBs 质量

分数 2017 年 4—10 月总体呈上升趋势。风险评价结果表明, 山东沿海海域贝类体内 HCHs、DDTs、PCBs 对人体健康的接触风险指数均远小于 1, 为可接受风险, 对健康没有影响; 致癌风险指数多数小于 10^{-6} , 不具备致癌风险, 仅 2 个样品中 PCBs 的致癌风险指数超过 1×10^{-6} , 可能存在潜在致癌风险。

参考文献:

- [1] TAO S, LIU W, LI Y, et al. Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(22): 8395.
- [2] CETIN B. Investigation of PAHs, PCBs and PCNs in soils around a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey: concentrations, distributions, sources and toxicological effects[J]. Sci Total Environ, 2016, 560/861: 160-169.
- [3] WU Y L, WANG X H, LI Y Y, et al. Polybrominated diphenyl ethers, organochlorine pesticides, and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from the Jiulong River Estuary, China: levels, distributions, influencing factors, and risk assessment[J]. Environ Sci Poll Res, 2017, 24(10): 8933-8945.
- [4] 邓力, 余铁松. 同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定土壤和沉积物中 27 种有机氯农药 [J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(7): 907-913.
- [5] 周涛, 韩彬, 徐亚岩, 等. 南中国海海水中有有机氯农药和多氯联苯的含量及分布特征 [J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 90-95.
- [6] CHIESA L M, NOBILE M, MALANDRA R, et al. Food safety traits of mussels and clams: distribution of PCBs, PBDEs, OCPs, PAHs and PFASs in sample from different areas using HRMS-Orbitrap (R) and modified QuEChERS extraction followed by GC-MS/MS[J]. Food Add Contam A, 2018, 35(5): 959-971.
- [7] 胡文兰, 王勤. 多氯联苯测定方法的研究进展 [J]. 中国卫生检验杂志, 2012(9): 2262-2266.
- [8] 刘云兴, 王国梁. 多氯联苯生物降解技术研究进展 [J]. 环境科学与管理, 2012, 37(12): 72-75.
- [9] ZHENG X Y, CHEN D Z, LIU X D, et al. Spatial and seasonal variations of organochlorine compounds in air on an urban-rural transect across Tianjin, China[J]. Chemosphere, 2010, 78(2): 92-98.
- [10] 黄培昭. 人类污染侵蚀海洋最深处 [N]. 人民日报, 2017-02-16 (22).
- [11] 刘慧慧, 徐英江, 邓旭修, 等. 莱州湾及东营近岸海域生物体中有机氯农药和多氯联苯污染状况与风险评价 [J]. 海洋与湖沼, 2013, 44(5): 1325-1332.
- [12] 程晨, 陈振楼, 毕春娟, 等. 上海市黄浦江水源六六六、滴滴涕类内分泌干扰物污染特征分析及健康风险评价 [J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 705-710.
- [13] United States Environmental Protection Agency. Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories,

- volume 2: risk assessment and fish consumption limits[EB/OL]. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/volume2.pdf>.
- [14] 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.
- [15] 沈新强, 李磊. 累积性环境污染因子在海洋贝类体内的生物累积研究进展 [J]. 海洋湖沼通报, 2011(2): 27-34.
- [16] 张奥, 李由明. 影响贝类摄食的主要因素分析 [J]. 南方农业, 2017(24): 85-86.
- [17] 叶玫, 阮金山, 钟硕良, 等. 福建省海水贝类养殖区表层沉积物及贝类滴滴涕的残留与风险评价 [J]. 中国水产科学, 2012, 19(3): 482-490.
- [18] 钟硕良, 董黎明. 厦门海域贝类养殖环境中有机氯农药的积累和降解 [J]. 应用生态学报, 2011, 22(9): 2447-2456.
- [19] 罗冬莲, 姜琳琳, 余颖, 等. 福建漳江口水产品中六六六和滴滴涕的残留及其人体健康风险 [J]. 福建水产, 2015, 37(1): 54-61.
- [20] YATAWARA M, QI S H, OWAGO O J, et al. Organochlorine pesticide and heavy metal residues in some edible biota collected from Quanzhou Bay and Xinghua Bay, Southeast China[J]. J Environ Sci, 2010, 22(2): 314-320.
- [21] 刘四光, 陈岚, 王键, 等. 诏安湾海洋生物体中多氯联苯(PCBs)和有机氯农药(OCPs)污染特征及对人体健康影响评价 [J]. 福建水产, 2014, 36(1): 62-70.
- [22] 叶玫, 阮金山, 钟硕良, 等. 闽东沿岸生态监控区经济水产品中六六六、滴滴涕残留与风险评价 [J]. 水产学报, 2010, 34(8): 1260-1269.
- [23] 王清云, 甘居利, 陈海刚, 等. 海南岛沿岸牡蛎体内 DDTs 的时空分布特征及评价 [J]. 南方水产科学, 2012, 8(5): 1-8.
- [24] 余颖, 姜琳琳, 钟硕良. 福建省东山湾生态环境中多氯联苯的残留特征 [J]. 南方水产科学, 2014, 10(1): 64-70.
- [25] 姜琳琳, 余颖, 苏捷, 等. 福建省东山湾生态环境中滴滴涕(DDTs)的分布特征及风险评价 [J]. 中国水产科学, 2013, 20(5): 1057-1065.
- [26] 李磊, 王云龙, 袁骥, 等. 浙江沿岸海域经济贝类中有机氯农药和多氯联苯的残留分布与污染评价 [J]. 海洋学研究, 2010, 28(3): 52-59.
- [27] 邱进坤, 姚炜民, 张树刚, 等. 浙南海域贝类体内有机氯农药的残留水平 [J]. 环境科学与技术, 2012(s1): 406-409.
- [28] 王晓华, 母清林, 张庆红, 等. 舟山近岸海域贝类中有机氯农药残留水平及人体健康风险评估 [J]. 环境污染与防治, 2014, 36(10): 59-62, 67.
- [29] 王薇, 李清波, 王晨祥, 等. 辽东半岛海域鱼贝中有机氯农药残留及其风险评估 [J]. 生态毒理学报, 2015, 10(3): 135-143.
- [30] 任敏, 叶仙森, 项有堂. 象山港经济贝类中有机氯农药和多氯联苯的残留水平及其变化趋势 [J]. 海洋环境科学, 2006, 25(2): 48-50.
- [31] 白红妍, 韩彬, 徐亚岩, 等. 桑沟湾经济贝类有机氯农药和多氯联苯残留水平及分布特征 [J]. 海洋科学, 2013, 37(7): 47-52.
- [32] 杜瑞雪, 范仲学, 魏爱丽, 等. 山东沿海经济贝类中有机氯农药含量分析及安全性评价 [J]. 山东农业科学, 2010(7): 98-101.
- [33] 苏惠, 蔡友琼, 于慧娟, 等. 中国部分沿海海域牡蛎体内多环芳烃和多氯联苯的空间分布及组分特征 [J]. 食品科学, 2012, 33(10): 218-222.
- [34] 施震, 张大文, 黄小平, 等. 有机氯农药在粤西海域沉积物和生物体中的累积研究 [J]. 热带海洋学报, 2010, 29(3): 114-119.
- [35] KAW H Y, KANNAN N. A review on polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in South Asia with a focus on Malaysia[J]. Rev Environ Contam Toxicol, 2016, 242: 153-181.
- [36] SIKAILY A E. Organochlorines and their risk in marine shellfish collected from the Mediterranean coast, Egypt[J]. Eg J Aquat Res, 2014, 40(2): 93-101.
- [37] ULUSOY Ş, ÖZDEN Ö, PÄPKE O. Distribution of OCPs and PCBs in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Marmara Sea Coastal Sites[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2016, 97(2): 191-197.
- [38] HERCEG-ROMANIC S, KLJAKOVIC-GASPIC Z, KLINCIC D, et al. Distribution of persistent organic pollutants (POPs) in cultured mussels from the Croatian coast of the Adriatic Sea[J]. Chemosphere, 2014, 114(22): 69-75.
- [39] RAMU K, KAJIWARA N, SUDARYANTO A, et al. Asian mussel watch program: contamination status of polybrominated diphenyl ethers and organochlorines in coastal waters of Asian countries[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(13): 4580-4586.