

文章编号: 1674-5566(2024)03-0658-12

DOI: 10.12024/jsou.20230204102

## 花鸟岛贻贝养殖区六氯环己烷、双对氯苯基三氯乙烷和多氯联苯的赋存及健康风险评价

王佳旻, 徐良, 王珂, 林田

(上海海洋大学 海洋科学与生态环境学院, 上海 201306)

**摘要:** 为了探究长江口花鸟岛贻贝养殖区不同介质(水体、土壤与贻贝)中传统持久性有机污染物(POPs)的浓度、组成、介质间分布特征,使用气相质谱联用仪(GC-MS/MS)对水体、土壤和贻贝样品中的六氯环己烷(HCHs)、双对氯苯基三氯乙烷(DDTs)和多氯联苯(PCBs)含量进行测定分析。研究表明:传统POPs在样品中广泛检出,HCHs、DDTs和PCBs在贻贝中含量分别为10.8~49.1、169~900和10.4~34.4 ng/g(脂重),在水体中为0.22~1.76、0.07~0.29 ng/L和9.45~51.8 pg/L,在土壤中为0.18~10.40、2.62~69.60和0.40~0.69 ng/g(干质量)。DDTs是贻贝中主要的污染化合物。养殖区水体和土壤中目标化合物组成反映其受到污染排放残留影响,贻贝中PCBs和DDTs降解产物占主导地位,符合生物积累特征。土壤中HCHs、DDTs和PCBs存在很多显著正相关,贻贝同样,这反映了污染物可能存在相似的来源,在主成分分析中可以看出贻贝组织与非生物介质间的关系。健康风险评价表明,人群摄食长江口贻贝几乎不会引起接触风险和致癌风险。本研究可为了解贻贝养殖区传统POPs在介质中的归趋及人群食用贻贝提供依据。

**关键词:** 六氯环己烷; 双对氯苯基三氯乙烷; 多氯联苯; 贻贝; 赋存; 健康风险评价

**中图分类号:** X 820.4; X 714 **文献标志码:** A

持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs)是一类对环境和生物具有危害的化学物质,并且在自然环境中难以降解和分解<sup>[1]</sup>,主要用于工业生产、农业、家庭用品等领域。控制和减少POPs的排放和使用,对保护环境和人类健康有至关重要的意义。多氯联苯(PCBs)、六氯环己烷(HCHs,俗名六六六)和双对氯苯基三氯乙烷(DDTs,俗名滴滴涕)是环境中广泛存在<sup>[2-4]</sup>的传统POPs,作为绝缘油和农药曾被广泛使用现已禁用,它们具有低水溶性和高脂溶性,对光解、化学和生物降解有高抵抗力,易于在生物体内积累,对生物体具有较大的毒害作用<sup>[5]</sup>。当它们进入海水时,这些化合物分布在水相和充当吸附剂的颗粒物质之间,最终积聚在沉积物和生物群中。贻贝被大量用作观察沿海系统中污染物的哨兵生物,因为它们对环境污染敏感,并且在地理上分布广泛。由于滤食行为和固着

生活,贻贝不可避免地暴露于水体和沉积物的污染,加之贻贝无法代谢有机氯并且对亲脂性污染物具有高亲和力,积累的污染物可以反映环境中的污染状况。选择贻贝进行研究为POPs的生态风险评价和管理提供重要的数据支持,对认识污染物赋存特征具有重要意义。

花鸟岛位于长江口,是舟山群岛最北部的岛屿,拥有独特的地理位置,同时岛上产业稀少,几乎不存在本土污染,是观察长江口污染背景值的理想地点。贻贝是花鸟岛的经济海产品之一,有较为稳定的采样条件。过去长江口污染物的监测更多围绕大气、水和沉积物开展<sup>[6-9]</sup>,近年来随着环境中污染物浓度背景持续降低,介质残留包括生物残留情况需要进一步确认。此外,过去对长江口污染物的调查多集中在单一非生物介质或生物介质中,本研究采集了长江口花鸟岛的土壤、水和贻贝样品,对3种介质中的PCBs、HCHs

收稿日期: 2023-02-27 修回日期: 2023-07-01

基金项目: 上海市科学技术委员会上海外国专家项目(21WZ2501700)

作者简介: 王佳旻(1998—),女,硕士研究生,研究方向为微环境地球化学。E-mail: wjmdyxswd@163.com

通信作者: 林田, E-mail: tlin@shou.edu.cn

版权所有 ©《上海海洋大学学报》编辑部(CC BY-NC-ND 4.0)

Copyright © Editorial Office of Journal of Shanghai Ocean University (CC BY-NC-ND 4.0)

<http://www.shhydx.com>

和 DDTs 水平进行了检测,以掌握污染物在介质间的赋存,为贻贝养殖区环境保护与传统 POPs 的监测和治理提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域与样品采集

花鸟岛是舟山群岛最北端的岛屿,位于长江口以东约 100 km 处。全国贻贝海水养殖 2020 年产量 88.69 万 t,嵊泗县(20.95 万 t)贻贝产量占近四分之一,花鸟岛上的贻贝产业是该地的重要经济产业,且受工业影响小,适合监测背景污染,故选取该岛进行采样。在 2020 年 12 月至 2021 年 11 月间采集贻贝共 6 次,每份 10 kg,标记后置于密封袋中冷冻保存。水样在采集贻贝时通过渔船停船作业,于贻贝养殖区用钢桶采集表层水(50 L),采样深度为 0.5 m。在 2021 年 7 月选取花鸟岛 7 个位置,采集去除残渣的表层 20 cm 的土壤,收集混匀样品 1 kg,共采集 7 份。样品采集点见图 1,贻贝信息见表 1。样品采集后置于密封袋中,冷冻保存,隔天运回实验室存于 -20 °C 冰箱中。

### 1.2 样品处理

#### 1.2.1 水样处理

使用孔径为 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜(Pall, USA)过滤水样,去除悬浮颗粒物及其他杂物。采用固相萃取法(XAD 树脂)对过滤后水样浓缩富集。固相萃取柱[15 cm(长)×1.5 cm(内径)]填料为索提过的 XAD-2 和 XAD-4 混合物(质量比为 1:1,约 12 g)。固相萃取柱事先用 20 mL 正己烷淋洗。过滤后的水样以 0.5 L/min 的流速过柱。萃取完毕后,将萃取柱带回实验室并储存于 20 °C 冰箱中。将萃取柱冷冻干燥,取出其中的 XAD。

用抽提处理过的滤纸紧密包裹好 XAD,用无水硫酸钠覆盖 XAD 底部和顶部,加入定量的回收率指示物[2,4,5,6-四氯间二甲苯(2,4,5,6-Tetrachloro-m-Xylene, TCMX)与 <sup>13</sup>C-PCB-208 10 ppb],索氏提取 48 h,溶剂为 200 mL 二氯甲烷。旋转蒸发提取液至 5 mL。使用氮吹仪氮吹浓缩后将提取液流经(3 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3 cm SiO<sub>2</sub>:1 cm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)层析柱,分 3 次用体积比为 1:1 的二氯甲烷和正己烷的混合溶液洗脱。最后用氮吹仪浓缩并转移至进样瓶中待测。

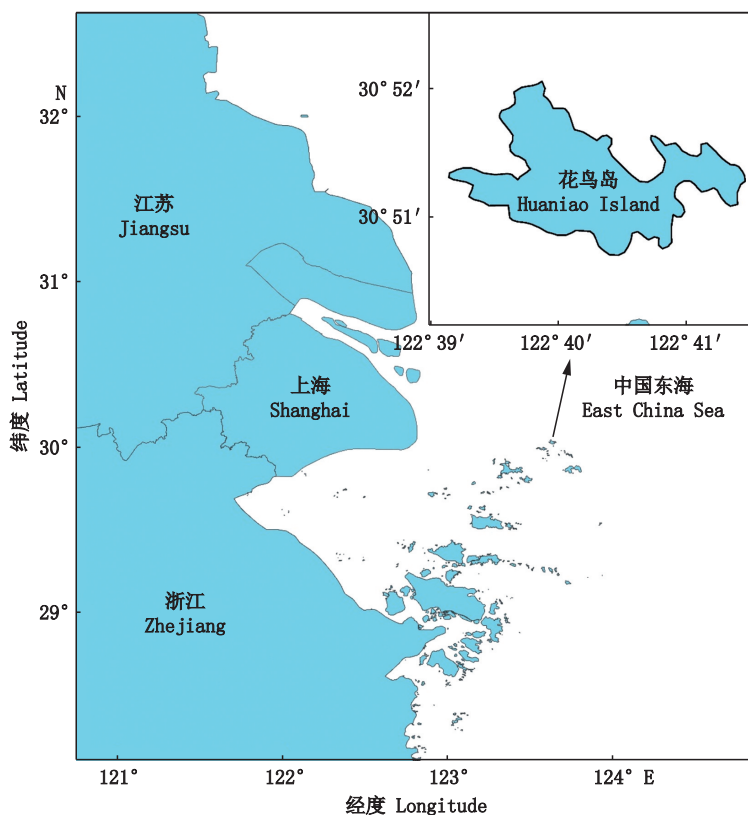


图 1 采样区域地图

Fig. 1 Map of sampling location

表 1 贻贝基本信息表  
Tab. 1 Information of mussels

样品编号 Sample No.	采样时间 Sample time	年龄 Age	体长 Body length/cm	脂肪含量 Lipid content/%
1	2020年12月	4个月	3.74±0.50	0.32
2	2020年12月	1年4个月	6.49±0.25	0.70
3	2020年12月	1年4个月	6.49±0.25	0.69
4	2021年1月	1年5个月	6.53±0.35	0.53
5	2021年1月	2年5个月	6.85±0.45	0.50
6	2021年1月	2年5个月	6.85±0.45	0.48
7	2021年4月	2年8个月	7.74±0.46	0.53
8	2021年4月	2年8个月	7.74±0.46	0.46
9	2021年7月	1年11个月	6.57±0.48	0.78
10	2021年7月	2年11个月	8.92±0.36	0.88
11	2021年7月	2年11个月	8.92±0.36	0.82
12	2021年9月	1年1个月	6.63±0.44	0.62
13	2021年9月	2年2个月	6.82±0.45	0.51
14	2021年9月	2年2个月	6.82±0.45	0.67
15	2021年9月	3年2个月	9.14±0.24	0.49
16	2021年11月	1年4个月	6.63±0.44	1.64
17	2021年11月	2年4个月	6.92±0.49	1.39
18	2021年11月	2年4个月	6.92±0.49	0.60
19	2021年11月	3年4个月	9.20±0.26	1.51

### 1.2.2 土壤处理

土样首先从密封袋中取出解冻,用天平称取 5 g 转移至用抽提过的滤纸中包裹,加标后用 200 mL 二氯甲烷溶剂索氏提取 48 h,旋蒸至 5 mL,氮吹浓缩后将提取液流经层析柱,分 3 次用体积比为 1:1 的二氯甲烷和正己烷的混合溶液洗脱。最后用氮吹仪浓缩并转移至进样瓶中待测。

### 1.2.3 贻贝处理

贻贝在室温下解冻。用干净的小刀、镊子和剪刀(工具使用甲醇、二氯甲烷、正己烷各超声 30 min 后进行实验)取得肌肉,匀浆。取约 20 g 样品放入铝箔袋中(铝箔袋提前编号称重)称重,冷冻干燥 48 h 后将样品称重,加入无水硫酸钠研磨成粉末,用抽提过的滤纸包裹。加标后的样品经过 200 mL 二氯甲烷索氏 55 °C 恒温 48 h 提取后,40 转速 33 °C 压力 600 Pa 条件下旋转蒸发至 5 mL,氮吹浓缩,转移至进样瓶中,进行恒重并记录脂重。

恒重后样品过凝胶渗透色谱柱(15×250 mm 玻璃层析柱,填料为 Bio-Beads S-X3)去除脂肪及杂质,接取 50~170 mL 淋洗液,旋转蒸发、氮吹浓缩,过固相萃取柱,用 10 mL 正己烷淋洗并接取淋洗液再用 7 mL 混合溶剂和 3 mL 二氯甲烷淋洗并接取淋洗液,将两份淋洗液分别氮吹浓缩,定容

至 100  $\mu$ L 等待进样。

### 1.3 仪器分析

本实验采用电离(EI)离子源的安捷伦 8890 气相色谱串联 7000D 质谱系统测定目标化合物。GC-MS/MS 系统采用不分流进样的方式,进样体积为 1  $\mu$ L。载气为氦气,流速为 2.25 mL/min,离子源和传输线温度为 280 °C。色谱柱为 DB-5MS [30 m(长)×250  $\mu$ m(外径)×0.25  $\mu$ m(内径)]。气相升温程序如下:初始温度为 70 °C,保持 1 min,随后在 9 min 中升至 160 °C,再经过 24 min 升至 280 °C,保持 5 min,于 1 min 中上升至 300 °C,保持 5 min,质谱采用多重离子扫描模式(MRM)。

测定的目标化合物有 HCHs(包括  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH 和  $\delta$ -HCH)、DDTs(包括  $p$ 、 $p'$ -DDD、 $p$ 、 $p'$ -DDE 和  $p$ 、 $p'$ -DDT)。测定的 PCBs 目标化合物如下所示:PCB 18、PCB 17、PCB 31、PCB 28、PCB 33、PCB 52、PCB 49、PCB 44、PCB 74、PCB 70、PCB 95、PCB 101、PCB 99、PCB 87、PCB 110、PCB 82、PCB 151、PCB 149、PCB 118、PCB 153、PCB 152、PCB 105、PCB 138、PCB 158、PCB 187、PCB 183、PCB 128、PCB 177、PCB 171、PCB 156、PCB 180、PCB 191、PCB 169、PCB 170、PCB 199、PCB 208、PCB 195、PCB 194、PCB 205、

PCB 206和PCB 209,共计41种。

### 1.4 QA/QC

每批10个样品中包括程序空白(带有回收率指示剂的溶剂)和对照样品,以评估整个仪器测试过程中可能存在的污染并监控仪器状态。在程序空白中未检测到目标化合物。此外,在实验室空白中未观察到目标化合物或低于检测限。使用TCMX和<sup>13</sup>C-PCB-208评估整个分析过程的可靠性。方法检测线(Method Detection Limit, MDL)定义为所有实验空白样的平均值加上其3倍的标准偏差,样品中低于MDL的目标物浓度以n.d.标记。本研究HCHs、DDTs和PCBs的MDL在贻贝中以脂质量计分别为0.01~0.36、0.02~0.57和0.001~0.16 ng/g,在土壤中以干质量计分别为0.01~0.13、0.01~0.15和0.01~0.24 ng/g,在水体中分别为0.04~0.22、0.08~0.29和0.02~0.36 pg/L。本研究最终结果均扣除空白,HCHs、DDTs和PCBs在贻贝的回收率分别为83.5%~99.7%、92.1%~115.0%和74.3%~112.0%,水体为90.0%~101.4%、92.5%~117.5%和86.7%~121.4%,土壤为73.7%~97.2%、82.8%~105.8%和73.8%~118.2%。

### 1.5 健康风险评估

本研究根据HCHs、DDTs和PCBs在水产品中的残留情况,采用USEPA推荐的健康风险评估模型,对贻贝摄食中目标化合物所致的健康风险进行评价。接触风险(当人体对某种可疑致癌化学物的接触量不超过危害剂量参考值)和致癌风险(暴露于致癌物质导致的一生超过正常水平癌症发病率)分别用接触风险评价(Expose Risk Index, ERI)和致癌风险评价(Cancer Risk Index, CRI)估算。具体公式如下:

$$I_{ER} = \frac{C_i \times CW}{RfD} \quad (1)$$

$$I_{CR} = C_i \times CW \times CSF \quad (2)$$

式中:  $C_i$ 指污染物*i*(HCHs、DDTs和PCBs)在贻贝中的含量,μg/kg;  $CW$ 指日人均每千克体质量贻贝消费量,本研究中以 $5.25 \times 10^{-4} \text{ kg}/(60 \text{ kg} \cdot \text{d})$ 计算,数据来源于2021年中国渔业统计年鉴的贻贝产量和2021年国家统计局统计的人均水产消费量,人均体质量以60 kg计;  $RfD$ 指推荐参考剂量;  $CSF$ 指致癌概率因子。本研究中 $RfD$ 和 $CSF$ 数据来自USEPA。

一般认为ERI以1为限值,ERI<1时,为可接受风险。美国环保局提出CRI≤10<sup>-6</sup>不具备致癌

风险;10<sup>-6</sup><CRI≤10<sup>-5</sup>存在潜在风险,10<sup>-5</sup><CRI≤10<sup>-4</sup>认为有较大的潜在风险,但人体可接受;当CRI≥10<sup>-4</sup>,具有较大风险。

表2 POPs的RfD和CSF  
Tab.2 RfD and CSF of POPs

化合物 Compounds	推荐参考剂量 RfD μg/(kg·d)	致癌斜率因子 CSF kg·d/mg
HCHs <sup>a</sup>	0.3	1.3
DDTs <sup>b</sup>	0.5	0.34
PCBs	0.02	2.0

注:a. 本研究中指*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD和*p,p'*-DDT;b. 指林丹,本研究中指α-HCH、β-HCH和γ-HCH。  
Notes: a refers to *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD and *p,p'*-DDT in this study; b. refers to lindane, α-HCH, β-HCH and γ-HCH in this study.

多种化合物的暴露接触风险ERI和致癌风险CRI公式如下:

$$I_{ER} = \sum ERI_i \quad (3)$$

$$I_{CR} = \sum CRI_i \quad (4)$$

### 1.6 数据分析

采用Microsoft Excel 2010和SPSS(version 26.0)进行数据处理,数据结果均以平均数±标准差(Mean±SD)表示。采用比值法和主成分分析法分析不同介质HCHs、DDTs和PCBs。采用ArcMAP 10.8、Origin Pro 2023和Adobe illustrator 2022绘制所需图示。

## 2 结果与分析

### 2.1 养殖区介质中传统POPs浓度水平

从表3可知,水体、土壤、贻贝样品中HCHs和DDTs目标化合物(除δ-HCH外)检出率为100%,表明其在花鸟岛水体、土壤、贻贝中广泛存在。与国内其他地区相比,本研究贻贝的浓度水平属于中等偏低的水平(表4)。以HCHs平均浓度看,贻贝以脂质量计β-HCH含量最高[(13.5±6.51) ng/g],α-HCH次之[(7.03±2.88) ng/g],γ-HCH最低[(2.16±1.31) ng/g]。水体与土壤的HCHs单体含量水平与贻贝不同,在土壤中γ-HCH[(1.44±2.72) ng/g]>β-HCH[(0.76±0.74) ng/g]>α-HCH[(0.40±0.51) ng/g],在水体中β-HCH[(0.25±0.14) ng/L]≈α-HCH[(0.24±0.22) ng/L]>γ-HCH[(0.12±0.04) ng/L]。考虑到β-HCH难降解<sup>[10]</sup>且可能由γ-HCH转化<sup>[11]</sup>而来,可能会进一步造成β-HCH在贻贝中积累。



观察3种介质中DDTs单体,贻贝中以脂质量计 $p,p'$ -DDE平均浓度最高, $p,p'$ -DDE [(302±142) ng/g] >  $p,p'$ -DDT [(129±61.5) ng/g] >  $p,p'$ -DDD [(51.2±20.4) ng/g]。水体中 $p,p'$ -DDD [(0.06±0.04) ng/L] >  $p,p'$ -DDT [(0.05±0.03) ng/L] >

$p,p'$ -DDE [(0.02±0.005) ng/L], 土壤中 $p,p'$ -DDT [(12.6±12.5) ng/g] >  $p,p'$ -DDE [(5.92±7.67) ng/g] >  $p,p'$ -DDD [(1.89±1.66) ng/g]。贻贝中DDT以降解产物DDE为主(占比>60%),且高于水体和土壤的水平。

表3 养殖区不同介质中HCHs和DDTs的浓度  
Tab. 3 Concentration of HCHs and DDTs in different medium in the mariculture area

组分 Groups	水 Water/(ng/L)		土壤 Soil/(ng/g) <sup>a</sup>		贻贝 Mussel/(ng/g) <sup>b</sup>	
	范围 Range	平均值±标准差 Mean±SD	范围 Range	平均值±标准差 Mean±SD	范围 Range	平均值±标准差 Mean±SD
α-HCH	0.05~0.91	0.24±0.22	0.07~1.60	0.40±0.51	3.33~13.8	7.03±2.88
β-HCH	0.06~0.67	0.25±0.14	0.07~2.33	0.76±0.74	2.01~29.1	13.5±6.51
γ-HCH	0.02~0.18	0.12±0.04	0.04~7.94	1.44±2.72	0.96~6.20	2.16±1.31
δ-HCH		n.d.		n.d.		n.d.
ΣHCHs	0.22~1.76	0.61±0.38	0.18~10.4	2.61±3.51	10.8~49.1	22.7±10.1
$p,p'$ -DDE	0.01~0.03	0.02±0.005	0.71~24.4	5.92±7.67	102~586	302±142
$p,p'$ -DDD	0.02~0.16	0.06±0.04	0.43~4.47	1.89±1.66	22.3~95.1	51.2±20.4
$p,p'$ -DDT	0.02~0.16	0.05±0.03	1.48~40.8	12.6±12.5	30.0~254	129±61.5
ΣDDTs	0.07~0.29	0.13±0.06	2.62~69.6	20.4±21.5	169~900	482±203

注:a.干质量; b.脂质量。

Notes: a.dry weight; b.lipid weight.

表4 我国部分海域贻贝中HCHs、DDTs与PCBs的含量  
Tab. 4 Contents of HCHs, DDTs and PCBs in mussels in some sea areas of China ng/g

研究区域 Study location	采样年份 Year	检出种类 Group	含量水平 Content	均值 Mean	来源 Sources
南海北部	2016	DDTs	248~4.65×10 <sup>3</sup>	807	SUN等 <sup>[12]</sup>
山东沿海	2017	HCHs	6.00 <sup>a</sup>	6.00 <sup>a</sup>	杜静 <sup>[13]</sup>
		DDTs	42.8 <sup>a</sup>	42.8 <sup>a</sup>	
		Σ7PCBs	15.2 <sup>a</sup>	15.2 <sup>a</sup>	
浙江沿海	2006—2007	HCHs	Nd~5.48 <sup>a</sup>	1.39 <sup>a</sup>	李磊等 <sup>[14]</sup>
		DDTs	5.36~128 <sup>a</sup>	33.7 <sup>a</sup>	
		ΣPCBs	1.61~56.3 <sup>a</sup>	34.0 <sup>a</sup>	
浙南海域	2009	HCHs	0.28~1.66 <sup>a</sup>	0.76 <sup>a</sup>	邱进坤等 <sup>[15]</sup>
		DDTs	17.6~27.6 <sup>a</sup>	22.2 <sup>a</sup>	
舟山群岛海域	2012	HCHs	Nd		王晓华等 <sup>[16]</sup>
		DDTs	17.2 <sup>a</sup>	17.2 <sup>a</sup>	
长江口以北	1990	HCHs	1.80~40.7 <sup>a</sup>	-	刘仁沿等 <sup>[17]</sup>
		DDTs	Nd~10.1 <sup>a</sup>	-	
		ΣPCBs	Nd~15.0 <sup>a</sup>	-	
青岛市售	-	Σ7PCBs	-	31.9 <sup>a</sup>	刘芸 <sup>[18]</sup>
海口市售	2017	Σ7PCBs	-	47.43 <sup>b</sup>	肖春霖等 <sup>[19]</sup>

注:a为湿质量; b为干质量。

Notes: a means wet weight; b means dry weight.

从表5可知,水体中七氯联苯均值只有0.99±0.52 pg/L,远小于三氯到五氯联苯。可能原因有:一是低氯代PCBs比高氯代PCBs更易挥发和长距离传输,故输入到长江口贻贝养殖区的低氯代PCBs会更多;二是相较于高氯代PCBs,低氯代PCBs水溶性较高,以及低氯代PCBs有偏低的辛

醇-水分配系数和有机碳归一化分配系数,从而不易被沉积物吸附,导致其在水体中长期存在。在图2中,土壤中PCBs的组成结果与水体中情况相近,三氯联苯(44.06%~63.95%、40.80%~62.38%)占比最高,其次四氯联苯(18.19%~29.26%、16.32%~26.14%)。水体与土壤均是三氯

联苯占比最大,与我国过去主要使用的多氯联苯工业产品主要为三氯联苯(用于电力电容器的生产)的情况基本吻合<sup>[20]</sup>。以七种指示性PCBs(PCB 28、PCB 52、PCB 101、PCB 118、PCB 138、PCB 153和PCB 180)来看,水体中单体含量最高为PCB 28[1.16~8.88 pg/L,平均值(4.66±1.96) pg/L],其次为PCB 31[1.34~7.49 pg/L,平均值(3.94±2.07) pg/L], PCBs在土壤中最高的单体为PCB

31[0.09~0.14 ng/g,平均值(0.12±0.01) ng/g]。贻贝中以脂质量计PCB 138含量水平最高[1.89~7.49 ng/g,平均值(4.10±1.67) ng/g],其次是PCB 153[0.70~3.38 ng/g,平均值(1.80±0.83) ng/g]。显然贻贝对高氯代PCBs有较强积累能力,环境中相对高浓度的低氯代PCBs在贻贝生物中的相对含量很低。由于高氯代PCBs具有高脂溶性,在贻贝中积累导致与非生物介质明显的区别。

表5 养殖区水、土壤、贻贝中多氯联苯的浓度  
Tab. 5 Concentration of PCBs in water, soil and mussels in the mariculture area

组分 Groups	水 Water/(pg/L)		土壤 Soil/(ng/g) <sup>a</sup>		贻贝 Mussel/(ng/g) <sup>b</sup>	
	范围 Range	平均值±标准差 Mean±SD	范围 Range	平均值±标准差 Mean±SD	范围 Range	平均值±标准差 Mean±SD
三氯联苯 Trichlorobiphenyls	5.07~33.1	15.8±7.08	0.19~0.35	0.27±0.05	0.73~4.16	1.94±0.95
四氯联苯 Tetrachlorobiphenyls	1.78~12.0	7.40±2.52	0.07~0.14	0.11±0.03	0.94~3.33	2.01±0.78
五氯联苯 Pentachlorobiphenyls	1.20~7.39	3.88±1.36	0.03~0.06	0.04±0.01	2.15~8.56	5.05±2.01
六氯联苯 Hexachlorobiphenyls	0.30~3.27	2.01±0.62	0.03~0.15	0.07±0.04	4.88~16.3	9.54±3.78
七氯联苯 Heptachlorobiphenyls	0.29~2.09	0.99±0.52	0.00~0.05	0.02±0.02	1.08~4.35	2.41±1.00
多氯联苯 ΣPCBs	9.45~51.8	30.9±11.2	0.40~0.69	0.52±0.11	10.4~34.4	21.0±8.03

注:a.干质量; b.脂质量。

Notes: a.dry weight; b.lipid weight.

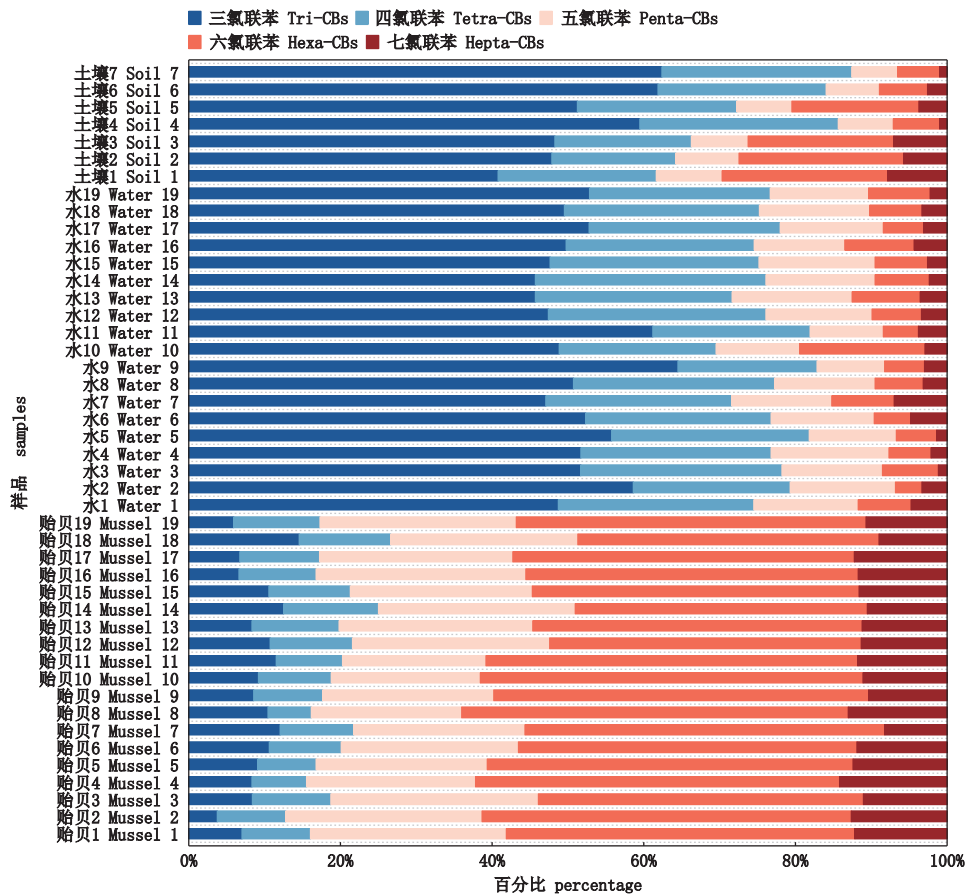


图2 样品中PCB同族化合物占比  
Fig. 2 Percentage of PCB homologues in the samples

## 2.2 养殖区介质传统 POPs 来源分析

使用  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH 的值指示 HCHs 的来源: 比值为 4~7 表明主要来自工业六六六的来源; 比值接近于 1, 说明有林丹输入; 比值在 1~4, 则认为同时存在工业六六六和林丹输入; 比值 > 7 则说明 HCHs 可能来源于大气长距离的传输。本研究中水体与土壤中  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH 比值范围分别为 0.38~4.91 (平均值 1.97) 和 0.20~2.75 (平均值 1.37), 低于贻贝 2.17~5.52 (平均值 3.56), 3 种介质中均存在工业六六六和林丹的历史输入。土壤和水体中相对较高浓度的  $\gamma$ -HCH 反映出工业六六六禁用后, 林丹替代使用的基本情况<sup>[21-22]</sup>。

由于 DDT 可降解为 DDE 与 DDD, 当环境中 DDT 占 DDTs 的总量低于 50% 时, 认为无新源污染。土壤和水体中存在高浓度的  $p,p'$ -DDT, 其中土壤存在 DDT/DDTs 超过 0.5, 表明仍有新鲜滴滴涕农药污染的输入, 可能来源是三氯杀螨醇<sup>[23-25]</sup>或船舶涂料废弃物的处置不当。据报道, 船体防污涂料是中国渔港 DDTs 的重要来源<sup>[26]</sup>。三氯杀螨醇是现代农业和畜牧业广泛使用的有机氯杀虫剂之一, 是用滴滴涕农药合成的<sup>[27]</sup>。由于花鸟岛旅游业与捕捞业发达, 船舶涂料的来源可能性较大。土壤和水体中 HCHs 和 DDTs 表明水体和土壤的组成基本符合污染物排放残留特征。

环境中 PCBs 主要来源于多种多氯联苯化工产品以及水泥行业、钢铁烧结、炼焦工业等无目的排放, 此外包括降水、大气沉积和地表径流在内的不同迁移路径对 PCBs 的分布具有更为重要的影响, 因此很难准确识别环境中 PCBs 的潜在来源。7 种指示性 PCBs 更多来自过去有目的生产的多氯联苯产品, 而近年来染料生产或燃烧过程中的无目的排放多氯联苯的贡献持续增加<sup>[28]</sup>, 通过 7 种指示性 PCBs 在总 PCBs 中的占比可识别 PCBs 污染来源于历史排放或新源排放。贻贝中占比均值为 50%, 水体和土壤分别为 30% 和 33%。整体来看, 在贻贝养殖区介质中的 PCBs 更多来源于近期无目的新源排放污染, 和 Zhao 等<sup>[29]</sup>指出的无目的排放的 PCBs 已成为中国的主要排放源是吻合的。

贻贝中的不同类型化合物比值关系不同土壤、水, 与化合物高脂溶性和生物降解特性有关。比如, HCHs 历史使用量大于 DDTs (约 10 倍<sup>[30]</sup>),

在表 3 中可以发现, 贻贝中 DDTs 含量高于 HCHs, 且 DDTs/HCHs 的比值远大于土壤的结果, 这是由于 DDTs 比 HCHs 具有更高脂溶性以及更高抗降解等理化性质有关。随着传统 POPs 禁用时间的增长, 贻贝中污染物目标化合物组成与非生物介质之间的分异愈发明显, 非生物介质表现污染物的历史排放残留特征, 贻贝中的目标化合物赋存特征体现生物对化合物的积累和降解作用。

## 2.3 不同介质中 POPs 归趋及作用机制

从上述养殖区周边土壤, 水体以及贻贝中 HCHs、DDTs 和 PCBs 的浓度水平和来源分析发现: 水体与土壤组成符合污染物排放残留特征。贻贝与其他两者存在差异。为了整体地观察贻贝与土壤、水体中污染差异, 将三种介质中 HCHs、DDTs 和 PCBs 组成分别作相关性分析和三元图与主成分分析。

### 2.3.1 相关性分析

介质中的 HCHs、DDTs 和 PCBs 相关性分析结果显示, 在土壤和贻贝中分别存在较多相关性显著且在 0.01 水平上显著正相关, 水体则较少 (如表 3 所示)。水体中化合物之间不存在相关性或相关性较弱主要归结于目标化合物疏水性特点, 在水体中容易受到环境因素变化影响而显著变化迁移路径。考虑到我国已禁用传统 POPs, 土壤中的化合物主要来自历史残留。贻贝中检出的化合物之间表现出很好的相关性, 表明这些化合物主要通过生物选择性积累最终进入贻贝体内。

### 2.3.2 主成分分析

图 4 可以发现: 不同于土壤和水体, 贻贝污染物的组成差异性较小, 以 HCHs 为例, 水体、土壤与贻贝  $\beta$ -HCH/HCHs 的比值分别为 0.42、0.51 和 0.58, 使得不同样品之间并没有明显的区分, 然而水体和土壤组成上的显著变化表明其符合污染物排放残留特征。相比较而言, 贻贝内 HCHs 污染物浓度是长期富集的结果, 并不会随着短时间内水体浓度的变化而发生改变。对于 DDTs 和 PCBs, 贻贝与土壤、水体之间同样具有显著的组成差异, 这种差异清晰地反映出传统 POPs 在非生物和生物介质中不同的归趋特征。

观察 PCA 可知, PC1 占总变量的 69.4%, PC2 占总变量的 19.8%, PC3 占总变量的 5.8%。95% 的数据可以用前三个主成分解释。DDTs、 $\alpha$ -HCH

和β-HCH显著相关,低氯代PCBs和其他污染物不同,不存在相关性。进一步来看,PCA分析结果表明尽管贻贝生活在水中, HCHs、DDTs与PCBs组成以土壤为起点,朝不同的方向(即PC1与PC2)离散,并非与水体(PC2)一致。表明土壤中污染物残留是养殖区的主要源,其中水体以低氯联苯的为主,贻贝体内的相对高浓度化合物有高氯联苯及DDTs。虽然以往的研究认为贻贝能有效地指示地区的污染状况,但本研究表明伴随污染物的持续禁用,传统 POPs在各介质中组成出现差异。

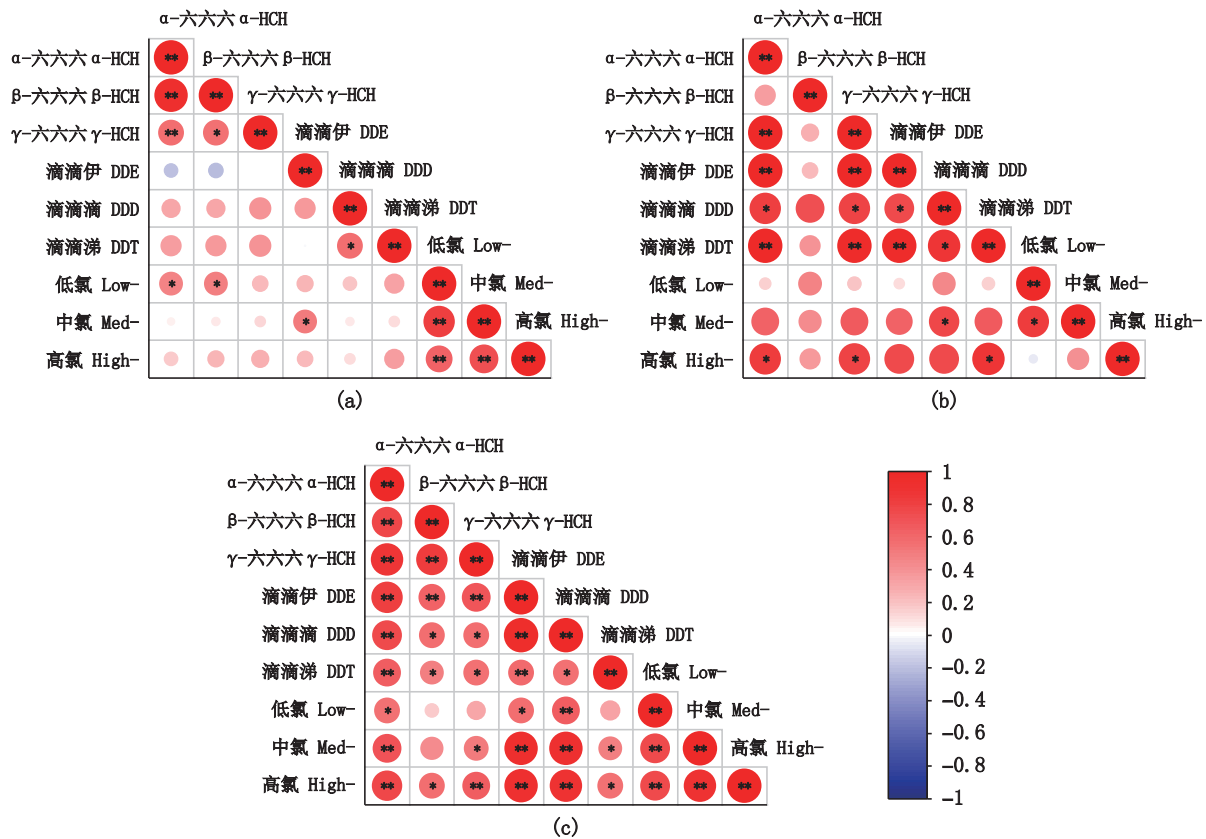
### 2.4 健康风险评价

贻贝体内的污染物残留情况与水体不同,为了更加明确贻贝中HCHs、DDTs和PCBs的检出量与食用风险间的关系,把污染物绝对值转化为

可以度量的风险值,通过这些转化评价贻贝的食用风险,给出饮食方面的建议与意见。

从HCHs、DDTs和PCBs污染水平分析,样品均未产生接触风险,目标化合物均小于 $10^{-6}$ ,不造成致癌风险。目标化合物CRI小于 $10^{-4}$ ,处于可接受水平。总体而言,养殖区贻贝中的目标化合物无接触风险,致癌风险较低,对食用人群基本不造成健康风险。人群可安心食用。

本研究可能存在的不确定性包括:(1)本研究采用的标准参考全球多个地区,未必适合本研究区域;(2)使用估算的日人均每千克体重贻贝消费量来计算暴露水平;(3)不同的污染物可能有协同或拮抗作用时实际结果与计算结果不符;(4)不同的年龄组会消耗不同量的食物,导致不同的暴露水平。



“\*\*”表示极显著相关( $P \leq 0.01$ ); “\*”表示显著相关( $P \leq 0.05$ ); “低氯”表示三氯及以下的多氯联苯; “中氯”表示四氯和五氯联苯; “高氯”表示六氯及以上的多氯联苯。

“\*\*” indicates highly significant correlation ( $P \leq 0.01$ ); “\*” indicates significant correlation ( $P \leq 0.05$ ); ‘Low-CBs’ indicates PCBs of trichlorobiphenyl and below; ‘Med-CBs’ indicates tetrachlorobiphenyl and Pentachlorobiphenyl-CBs; ‘High’ indicates PCBs of hexachlorobiphenyl and above.

图3 贻贝养殖区(a)水体、(b)土壤和(c)贻贝中传统 POPs 相关性

Fig. 3 Correlation of legacy POPs in (a) water, (b) soil and (c) mussels in mussel mariculture area



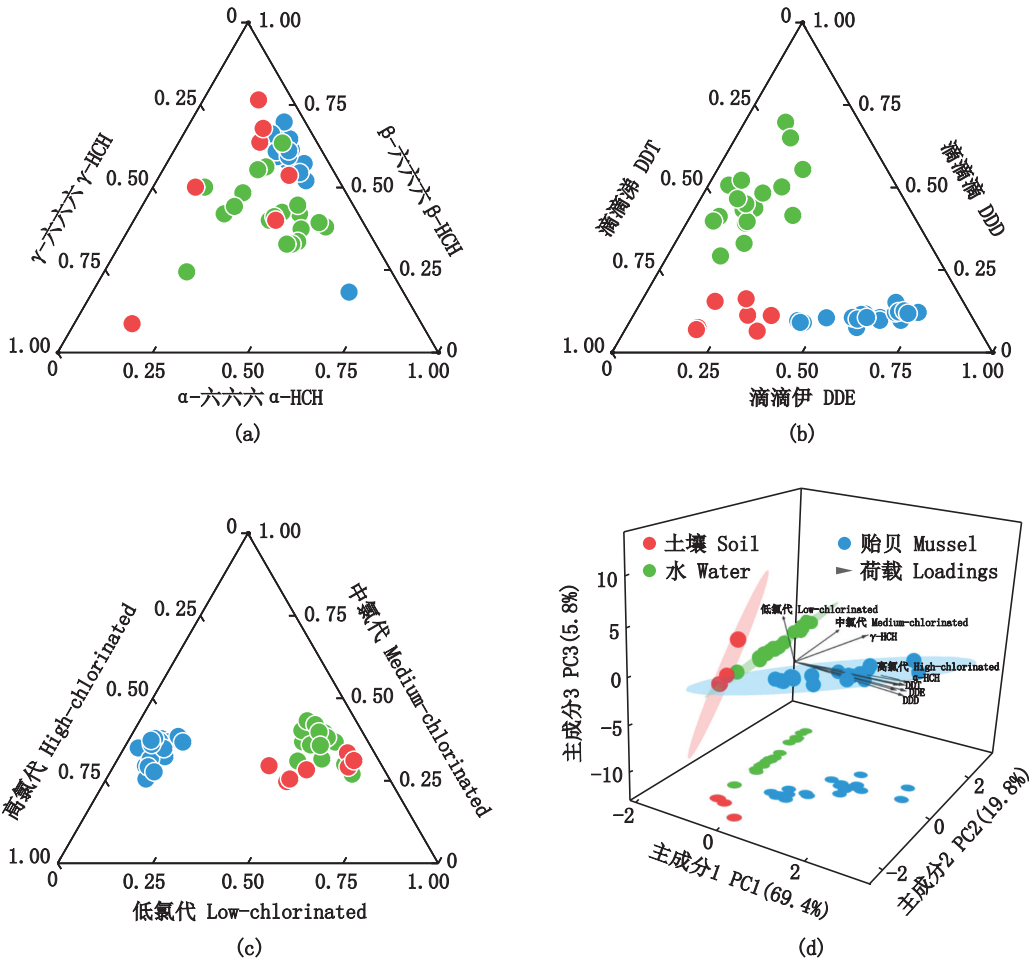


图4 贻贝、水体及土壤的(a)HCHs、(b)DDTs与(c)PCBs组成特征及(d)各环境介质中污染物的主成分分析  
 Fig. 4 Composition characteristics of (a) HCHs, (b) DDTs and (c) PCBs of mussels, water and soil, and (d) principal component analysis of pollutants in each environmental medium

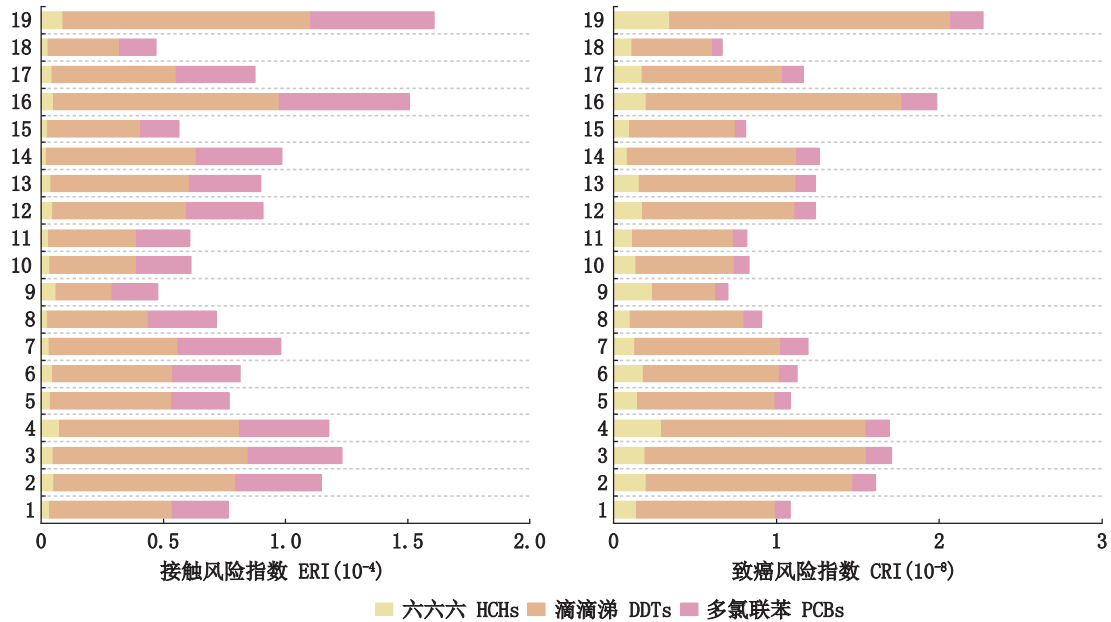


图5 贻贝 POPs 摄入的接触风险指数和致癌风险指数  
 Fig. 5 ERI and CRI for POPs intake in mussel

### 3 结论

贻贝养殖区水样中HCHs、DDTs和PCBs总浓度分别为0.22~1.76、0.07~0.29 ng/L和9.45~51.8 pg/L,土壤中浓度分别为0.18~10.4、2.62~69.6 ng/g和0.40~0.69 ng/g,贻贝中以脂质量计浓度分别为10.8~49.1、169~900 ng/g和10.4~34.4 ng/g。DDTs是贻贝中主要的污染化合物。总体而言,本研究区域测定化合物的浓度较低,在中国环境报告数据中处于中等偏下水平。

在土壤中发现新鲜输入的DDT,土壤和水体中有潜在的PCBs输入。贻贝中化合物遵循生物积累特征,生物积累以高脂溶性和降解化合物为主。研究进一步明确伴随环境中传统POPs浓度持续降低,贻贝中传统POPs组成与土壤、水体等非生物介质出现差异。

长江口附近居民通过食用贻贝在饮食中接触传统POPs造成的接触风险指数ERI远小于1,摄食引起的致癌风险CRI远小于 $1 \times 10^{-4}$ 。几乎不会因食用贻贝造成接触与致癌风险。

### 参考文献:

- [1] 阙雪洋,尹登花,宋超,等. 长江中下游5头死亡长江江豚POP<sub>s</sub>含量分析[J]. 上海海洋大学学报, 2023, 32(1): 134-141.  
KAN X Y, YIN D H, SONG C, et al. Analysis of POP<sub>s</sub> content in five dead Yangtze finless porpoises in the middle and lower reaches of the Yangtze River [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2023, 32(1): 134-141.
- [2] 姜珊,孙丙华,徐彪,等. 巢湖主要湖口水体和表层沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评价[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1228-1236.  
JIANG S, SUN B H, XU B, et al. Characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides in water and surface sediment from main estuaries of Chaohu Lake [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(6): 1228-1236.
- [3] 蔡一枝,李发明,刘凌峰,等. 汕尾近岸水体和沉积物中有机氯农药的残留特征及生态风险评价[J]. 海洋环境科学, 2022, 41(3): 387-394.  
CAI Y Z, LI F M, LIU L F, et al. Residue characteristics and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in coastal waters and sediments of Shanwei [J]. Marine Environmental Science, 2022, 41(3): 387-394.
- [4] WANG L, ZHANG Z F, LIU L Y, et al. National-scale monitoring of historic used organochlorine pesticides (OCPs) and current used pesticides (CUPs) in Chinese surface soil: old topic and new story [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 443: 130285.
- [5] YOGUI G T, SANTOS M C O, BERTOZZI C P, et al. Levels of persistent organic pollutants and residual pattern of DDTs in small cetaceans from the coast of São Paulo, Brazil [J]. Marine Pollution Bulletin, 2010, 60(10): 1862-1867.
- [6] GUO T F, LI Y Y, LIN T, et al. Exchange dynamics of typical emerging and legacy persistent organic pollutants at the air-water interface over a strongly human-influenced large river estuary [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2020, 125(13): e2019JD031853.
- [7] ZHAO T G, GUO Z G, YAO P, et al. Deposition flux and mass inventory of polychlorinated biphenyls in sediments of the Yangtze River Estuary and inner shelf, East China Sea: implications for contributions of large-river input and e-waste dismantling [J]. Science of the Total Environment, 2019, 647: 1222-1229.
- [8] LIN T, NIZZETTO L, GUO Z G, et al. DDTs and HCHs in sediment cores from the coastal East China Sea [J]. Science of the Total Environment, 2016, 539: 388-394.
- [9] LI Z X, LIN T, LI Y Y, et al. Atmospheric deposition and air-sea gas exchange fluxes of DDT and HCH in the Yangtze River Estuary, East China Sea [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2017, 122(14): 7664-7677.
- [10] HONG H, XU L, ZHANG L, et al. Special guest paper: environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbours [J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, 31(4/12): 229-236.
- [11] 徐良,贺静,林明兰,等. 西北太平洋海域黑潮区有机氯农药和多氯联苯的浓度及其组成特征[J]. 海洋学报, 2022, 44(8): 1-10.  
XU L, HE J, LIN M L, et al. Concentration and composition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the Kuroshio area of the northwest Pacific Ocean [J]. Haiyang Xuebao, 2022, 44(8): 1-10.
- [12] SUN R X, YU J, LIAO Y H, et al. Geographical distribution and risk assessment of dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites in *Perna viridis* mussels from the northern coast of the South China Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 151: 110819.
- [13] 杜静. 山东沿海主要养殖贝类中持久性有机污染物的残留与风险评价[D]. 上海: 上海海洋大学, 2019.  
DU J. Residues and risk assessment of persistent organic pollutants in main cultured shellfish from Shandong coastal area [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2019.
- [14] 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.  
LI L, WANG Y L, YUAN Q, et al. Residue levels and

- distribution and evaluation of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in shellfish samples of Zhejiang coastal areas [J]. *Journal of Marine Sciences*, 2010, 28(3): 52-59.
- [15] 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, 35(6 I): 406-409.
- QIU J K, YAO W M, ZHANG S G, et al. Residue levels of organochlorine pesticides in shellfish in coastal waters of south Zhejiang [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(6I): 406-409.
- [16] 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.
- WANG X H, MU Q L, ZHANG Q H, et al. Residue level of organochlorine pesticides in shellfish of Zhoushan coastal areas and assessment of its risk to human health [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2014, 36(10): 59-62, 67.
- [17] 刘仁沿, 吴世培, 王斌. 长江口以北沿海主要经济贝类中有机氯农药和多氯联苯的分布及评价[J]. *海洋环境科学*, 1996, 17(3): 29-35.
- 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]. *Marine Environmental Science*, 1996, 17(3): 29-35.
- [18] 刘芸. 青岛市市售贝类中多环芳烃和多氯联苯的含量水平、组成特征及居民健康影响风险分析[D]. 青岛: 青岛大学, 2019.
- LIU Y. Residues and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls of shellfish in Qingdao [D]. Qingda: Qingdao University, 2019.
- [19] 肖春霖, 严峰. 海口市售6种海洋贝类中多氯联苯(PCBs)含量及其潜在致癌风险评价[J]. *生态与农村环境学报*, 2018, 34(12): 1091-1095.
- XIAO C L, YAN F. Concentrations and potential cancer risks of indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in molluscs from market of Haikou City [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2018, 34(12): 1091-1095.
- [20] 聂海峰, 赵传冬, 刘应汉, 等. 松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布、来源及风险评价[J]. *环境科学*, 2012, 33(10): 3434-4342.
- NIE H F, ZHAO C D, LIU Y H, et al. Distribution, sources and ecological risk assessment of polychlorinated biphenyl in sediments from Songhua River Basin [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(10): 3434-3442.
- [21] MA Y, YUN X T, RUAN Z Y, et al. Review of hexachlorocyclohexane (HCH) and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) contamination in Chinese soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 141212.
- [22] IWATA H, TANABE S, UEDA K, et al. Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the Lake Baikal Region, Russia [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(3): 792-801.
- [23] 李绘, 祁士华, 金梦云, 等. 福州表层土壤有机氯农药分布特征与生态风险评价[J]. *安全与环境工程*, 2016, 23(4): 77-82.
- LI H, QI S H, JIN M Y, et al. Distribution and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil of Fuzhou City, China [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2016, 23(4): 77-82.
- [24] 袁红明, 叶思源, 赵广明. 黄河三角洲表层土壤有机氯农药分布及生态风险评价[J]. *海洋地质前沿*, 2012, 28(11): 43-46.
- YUAN H M, YE S Y, ZHAO G M. Distribution of organochlorine pesticides in surface soil of the Yellow River delta and ecological risk assessment [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2012, 28(11): 43-46.
- [25] WU Z L, LIN T, HU L M, et al. Semi-centennial sediment records of HCHs and DDTs from the East China marginal seas: role of lateral transport in catchment [J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128100.
- [26] ZHOU S S, YANG H Y, ZHANG A P, et al. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea: implication of transport, sources and trends [J]. *Chemosphere*, 2014, 114: 26-34.
- [27] LV M, LUAN X L, GUO X T, et al. A national-scale characterization of organochlorine pesticides (OCPs) in intertidal sediment of China: occurrence, fate and influential factors [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113634.
- [28] MASTIN J, HARNER T, SCHUSTER J K, et al. A review of PCB-11 and other unintentionally produced PCB congeners in outdoor air [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2022, 13(4): 101364.
- [29] ZHAO S Z, JONES K C, LI J, et al. Evidence for major contributions of unintentionally produced PCBs in the air of China: implications for the national source inventory [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(4): 2163-2171.
- [30] LI J, ZHANG G, QI S H, 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.

## Occurrence and health risk assessment of HCHs, DDTs and PCBs in the mussel mariculture area of Huaniao Island

WANG Jiamin, XU Liang, WANG Ke, LIN Tian

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

**Abstract:** Hexachlorobenzene (HCHs), dichlorodiphenyltrichloroethane (DDTs) and poly-chlorinated biphenyls (PCBs) were determined in water, soil and mussel samples using GC-MS/MS, in order to investigate the concentrations, composition and distribution characteristics of legacy persistent organic pollutants (POPs) in different medium in the mussel mariculture area of the Huaniao Island, Yangtze estuary. The results showed that legacy POPs were widely detected in the samples, and the concentrations of HCHs, DDTs and PCBs ranged from 10.8 to 49.1, 169 to 900 and 10.4 to 34.4 ng/g (lipid weight) in mussel, 0.22 to 1.76, 0.07 to 0.29 ng/L and 9.45–51.8 pg/L in water, and 0.18 to 10.4, 2.62 to 69.6 and 0.40 to 0.69 ng/g (dry weight) in soil, respectively. DDTs were the main pollution compounds in mussel. The composition of target compounds in water and soil samples from the mariculture area reflected their exposure to residual pollutant emissions, with a dominance of highly chlorinated PCBs and DDT degradation products in mussels, which was associated with bioaccumulation characteristics. There were many significant positive correlations among HCHs, DDTs and PCBs in soils, as well as in mussels, reflecting the possible existence of similar sources of contaminants. The relationship between mussel tissues and non-biological medium can be seen in the principal component analysis. Health risk assessment showed that population ingestion of local mussels posed little risk of exposure and carcinogenic potential. This study can provide a basis for understanding the fate of legacy POPs among the different medium in the mussel mariculture area and the risk of mussel consumption by the population.

**Key words:** hexachlorobenzene; dichlorodiphenyltrichloroethane; polychlorinated biphenyls; mussels; occurrence; health risks assessment