

渤海中部海域生物体内多氯联苯污染状况与风险评价

周明莹， 陈碧鹃， 崔正国， 乔向英， 张 艳， 杨 茜， 曲克明

(农业部海洋渔业可持续发展重点实验室,山东省渔业资源与生态环境重点实验室,中国水产科学研究院
黄海水产研究所,山东 青岛 266071)

摘 要:2013 年和 2014 年,对渤海中部 14 个站位进行海洋生物采集,采集的样品共 119 个,主要品种是鱼类、甲壳类和头足类。利用气相色谱-电子捕获监测器(GC-ECD)测定样品体内 7 种指示性多氯联苯(PCBs)含量,对其残留水平及污染程度进行分析。结果表明,2013 年采集的鱼类、甲壳类、头足类体内 7 种指示性 PCBs 检出率分别为 58.80%、55.56%、33.33%,含量范围分别为 ND~10.60×10⁻⁹、ND~9.75×10⁻⁹、ND~3.32×10⁻⁹;2014 年采集的鱼类、甲壳类、头足类体内 7 种指示性 PCBs 含量检出率分别为 44.90%、23.08%、50.00%,含量范围分别为 ND~3.80×10⁻⁹、ND~3.12×10⁻⁹、ND~1.32×10⁻⁹。按单因子污染指数法对研究海域生物体进行污染状况评价,2013 年生物样品 PCBs 的污染指数范围在 0~0.106 之间,2014 年在 0~0.038 之间。综上所述,本研究共检测的样品体内 7 种 PCBs 总含量均符合海洋生物质量污染评价标准值,该海域生物 PCBs 含量处于较低水平。

关键词:渤海中部;多氯联苯;海洋生物;气相色谱

中图分类号:Q178.53 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-6336(2017)01-0056-05

Concentrations of PCBs in organisms from the central area of Bohai Sea and risk assessments

ZHOU Ming-ying, CHEN Bi-juan, CUI Zheng-guo, QIAO Xiang-ying,
ZHANG Yan, YANG Qian, QU Ke-ming

(Key Laboratory of Sustainable Development of Marine Fisheries, Ministry of Agriculture, Shandong Provincial Key Laboratory of Fishery Resources and Ecological Environment, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract: Marine organisms were collected from 14 stations in the central area of Bohai Sea in 2013 and 2014. The number of samples was 119, including fishes, crustaceans and cephalopods. The contents of 7 specified polychlorinated biphenyls (PCBs) were determined by gas chromatography and electron capture detector (GC-ECD) to analyze their residue levels and pollution levels. The results indicated that, in 2013, the detection rates of the 7 specified polychlorinated biphenyls (PCBs) in fishes, crustaceans and cephalopods were 58.80%, 55.56% and 33.33%, respectively. The ranges were ND~10.60×10⁻⁹, ND~9.75×10⁻⁹, and ND~3.32×10⁻⁹, respectively. In 2014, the detection rates of the 7 specified polychlorinated biphenyls (PCBs) in fishes, crustaceans and cephalopods were 44.90%, 23.08% and 50.00%, respectively. The ranges were ND~3.80×10⁻⁹, ND~3.12×10⁻⁹, ND~1.32×10⁻⁹, respectively. Single factor pollution index method was used to assess the pollution situations of marine organisms in the cen-

收稿日期:2016-03-15, 修订日期:2016-05-13
基金项目:农业部溢油专项“渤海生态环境监测与评估”(农办渔【2012】117号);“应对溢油关键技术专项研究”(2012-NZ-5739)
作者简介:周明莹(1964-),女,山东青岛人,高级工程师,主要从事海洋环境和水产品质量监测评价研究,E-mail:zhoumy@ysfri.ac.cn
通讯作者:曲克明,男,研究员,E-mail:Qukm@ysfri.ac.cn

tral area of Bohai Sea. In 2013, the pollution indexes of PCBs in the organism samples ranged from 0 to 0.106. In 2014, the pollution indexes of PCBs in the organism samples ranged from 0 to 0.038. Above all, 7 specified polychlorinated biphenyls (PCBs) are meet the the Marine biological quality. The PCBs content is relatively low in the central area of Bohai Sea.

Key words: middle of Bohai Sea; polychlorinated biphenyls (PCBs); marine organisms; gas chromatography

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 是一类人工合成的氯代芳烃类化合物, 分子式为 $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ ($n = 1 \sim 10$), 根据 Cl 的取代位置和数量不同, 共有 209 种同族体。由于其具有良好的化学稳定性、抗热性、阻燃性、低电导率、低蒸汽压和高介电常数等优点, 曾作为热交换剂、润滑剂、绝缘介质用在一些封闭系统 (如变压器), 以及油漆和塑料中^[1]。PCBs 属于持久性有机污染物 (POPs), 对生物具有致畸、致癌、致突变作用^[2-3], 上个世纪 70 年代在世界范围内 PCBs 被禁止生产, 我国上个世纪 80 年代停止生产。目前 PCBs 主要的污染源是来自含有 PCBs 的工业废弃物如废气、废渣的排放, 废旧电器拆解业污染物排放, 以及垃圾焚烧等。PCBs 在自然界中不易分解, 具有持久性, 可以在大气环境中远距离迁移, 随降水和地表径流汇入河流和大海, 对海洋环境造成污染。这类化合物极难溶于水, 易溶于脂肪, 在水生食物链中蓄积, 通过食物链的传递, 富集于生物体内, 人类食用后会对健康产生危害^[4-5]。

渤海是中国的内海, 位于辽东半岛和胶东半岛之间, 被辽宁省、河北省、天津市、山东省陆地环抱, 仅东部以渤海海峡与黄海相通, 是多种鱼、虾、蟹的产卵、索饵、洄游及生活场所^[6]。关于我国近岸海域生物体中 PCBs 的残留量水平已经有些报道^[5,7-8], 但未见渤海湾中部海域生物体内 PCBs 残留水平和污染状况的报道。为了了解渤海生物体受 PCBs 的污染程度和污染特征, 在渤海湾中部海域共布设 14 个站位, 分别于 2013 年和 2014 年进行 8 个航次渔业生物样品采集, 并对渔获物体内的 PCBs 含量进行检测与评价, 为该海域海洋环境保护和水产品质量安全管理提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

1.1.1 站位设置和调查频次

在渤海中部海域布设 14 个调查站位 (图 1)。于 2013 年和 2014 年, 分别在 5 月、6 月、8 月和 10

月进行海洋生物样品采集调查。

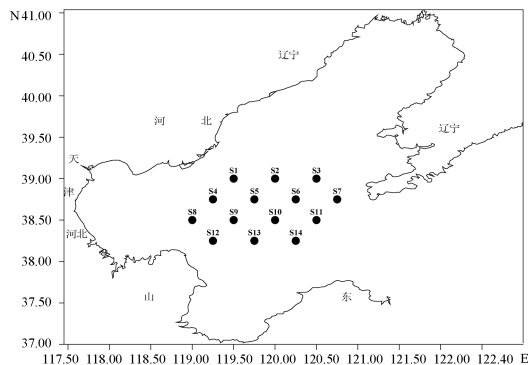


图 1 调查区域和站位分布

Fig. 1 Location of sampling stations

1.1.2 采集方法

采用底拖网方式采样, 使用 300 Hp 双拖网船, 网口宽度为 22.6 m, 平均拖速 3.0 nm/h, 每网拖曳 60 min。对渔获物现场用海水冲洗干净, 进行分类、鉴定后, 装入聚乙烯塑料袋中, 通过保温箱低温 (4℃ 左右) 保存带回实验室。

1.2 分析测定方法

采用 GB/T5009.190《食品中指示性多氯联苯含量的测定》^[9] 中气相色谱-电子捕获监测器法 (GC-ECD), 对生物体内 7 种指示性 PCBs 进行定量分析。

1.2.1 样品预处理

样品预处理: 鱼类, 个体稍大的鱼 (舌鳎、许氏平鲈、黄鲛鲷) 去鳞、去皮, 沿脊背取肌肉, 个体小的鱼取其全部; 虾类, 去头、去壳、去附肢, 取可食肌肉部分; 蟹类取可食肌肉部分 (肉及性腺); 头足类取其全部。于小型匀浆机上将样品捣碎、匀浆。

1.2.2 主要仪器和色谱条件

气相色谱仪 (GC): Agilent 7890A, 配有 ^{63}Ni 电子捕获检测器 (ECD)。色谱柱为 DB-1701 石英毛细管柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm)。检测器温度为 300℃; 进样口温度为 240℃; 以高纯 N_2 为载气; 进样方式为不分流进样; 进样体积: 1 μL; 柱箱温度采用程序升温: 初始柱温 100℃, 维持 1

min,以 25 ℃/min 升至 200 ℃,3 ℃/min 升至 250 ℃,维持 5 min。

1.3 质量控制

在每批样品测定的同时,作标准曲线、样品空白和加标回收实验。多氯联苯标准溶液购自农业部环境保护科研监测所,使用时用正己烷稀释至适当浓度。

在空白鱼肉样品中添加标准样品进行加标回收测定,当 PCBs 单体添加量为 10×10^{-9} 时,各组分回收率为 76% ~ 110%。各组分的方法检出限均为 0.5×10^{-9} 。未检出部分按照检出限的一半 (0.25×10^{-9}) 进行统计。

1.4 评价标准与评价模式

本文以 7 种指示性 PCBs (PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153 和 PCB180) 的检出浓度总和作为评价依据。以海洋生物质量 PCBs 污染评价标准值 ($\leq 0.1\text{ mg/kg}$) 和《海洋生

物质量监测技术规程》规定的单因子污染指数评价方法进行评价^[10]：

$$P_i = \frac{C_i}{C_{io}}$$

式中: P_i 为 PCBs 的污染指数; C_i 为 PCBs 的实测浓度; C_{io} 为 PCBs 的评价标准值。

海洋生物质量评价以单因子污染指数 1.0 作为 PCBs 是否对生物体产生污染的基本分界线,小于 0.5 为生物体未受 PCBs 污染;介于 0.5 ~ 1.0 之间为生物体受到 PCBs 污染;大于 1.0 表明 PCBs 含量超标,生物体已受到 PCBs 严重污染。

2 结果与讨论

2.1 生物体中指示性 PCBs 污染状况

经过两年 8 个航次的调查,共采集 119 个生物样品,主要是鱼类、甲壳类(虾、蟹)和头足类。样品采集情况和指示性 PCBs 的检出情况见表 1。

表 1 2013 年和 2014 年样品采集情况和 7 种指示性 PCBs 的检出情况(湿重)
Tab. 1 Sample situation and content of PCBs in 2013 and 2014 (in wet weight)

样品种类	2013			2014		
	数量	Σ_7 PCBs 含量范围/ $\times 10^{-9}$	检出率/(%)	数量	Σ_7 PCBs 含量范围/ $\times 10^{-9}$	检出率/(%)
鱼类	34	ND ~ 10.60	58.80	47	ND ~ 3.80	44.90
甲壳类	9	ND ~ 9.75	55.56	14	ND ~ 3.12	23.08
头足类	6	ND ~ 3.32	33.33	8	ND ~ 1.32	50.00

生物体中指示性 PCBs 的污染现状采用海洋生物质量 PCBs 污染评价标准值 ($\leq 0.1\text{ mg/kg}$),按单因子污染指数法对研究海域生物体进行污染状况评价^[10]。结果表明,2013 年生物样品 PCBs 的污染指数范围在 0 ~ 0.106 之间,2014 年在 0 ~ 0.038 之间。共检测 119 个渔业生物样品,所有生物体中 7 种指示性 PCBs 污染指数均小于 0.5,说明该海域生物体未受到 PCBs 污染。通过调查发现,研究海域沿岸没有生产和使用 PCBs 的工厂企业,而且调查站位离岸较远,该海域生物体中微量的 PCBs 可能主要与其远距离迁移性有关。

2.2 PCBs 平均含量季节变化和年际变化特征

在海洋环境中,各种生物的活动范围较大,因此海洋生物体内 PCBs 含量,并不像沉积物那样与污染源有明显的相关性。另外在每一次出海调查时,所采到的生物种类不一定相同,个体大小差别很大,无法对同一站位、同一季节、不同生物种类进行比较,因此本文只将每次采到的生物体检

测结果进行平均,研究季节变化和年际变化特征(表 2)。

表 2 不同季节生物体中 PCBs 残留量平均值 ($\times 10^{-9}$ 湿重)
Tab. 2 Different season average residual PCBs in organisms ($\times 10^{-9}$ wet weight)

采集年份	5 月	6 月	8 月	10 月
2013	3.51	4.23	0.77	0.58
2014	0.58	1.15	0.98	0.28

通过表 2 可以看出,PCBs 平均含量随季节变化明显,呈现出 6 月份最高,10 月份最低的变化趋势。究其原因:在我国黄海近岸和渤海内,海洋生物产卵期一般为 5 ~ 10 月,6 月为产卵盛期,8 月为产卵中期,10 月为产卵末期。产卵期脂肪含量最高,产卵末期脂肪含量最低^[11-13]。由于 PCBs 难溶于水,能溶于富含脂肪的动物组织和器官,并在其中积聚^[14]。郝青等^[15]通过研究证明,鱼体肌肉组织中 PCBs 浓度与脂肪含量有显著的正相关关系,随着海洋生物体内脂肪含量的升高,富集

的 PCBs 含量逐渐升高,6 月达到最高值。10 月随着脂肪含量的降低,PCBs 含量随之降低。

同时看出,相比 2013 年检测结果,2014 年生物样品体内指示性 PCBs 平均含量总体下降趋势明显。说明随着我国对环境保护越来越重视,严禁生产和使用含 PCBs 的制品,海洋生态环境得到改善。但由于监测周期太短,捕获到的生物体品种和数量相对偏少,上述结论,有待于更进一步的监测和研究。

2.3 研究海域生物体中指示性 PCBs 组成特征及其来源分析

通过对样品中检出的 7 种指示性 PCBs 各组分分析发现(见表 3),PCB138 为主要污染物,其次是 PCB153、PCB118、PCB101,这与陈蓉芳^[16]、刘慧慧^[7]等研究的结果类似。陈蓉芳等认为,动

物对 PCBs 的代谢率主要取决于氯取代基的数目,氯化程度越高,代谢率越低。PCB153 和 PCB138 均为六氯联苯,氯化程度高于三氯联苯(PCB28)、四氯联苯(PCB52)、五氯联苯(PCB101、118),容易在生物体内蓄积。刘慧慧等认为,五氯联苯(PCB101、118)、六氯联苯(PCB138、153)检出率高的原因,主要是由于工业中使用的多氯联苯主要为三氯至六氯联苯,三、四氯联苯主要用于电容器浸渍剂,一般为密封保存,流入环境的较少,而五氯联苯、六氯联苯流入环境的相对较多,从而导致环境中五氯联苯、六氯联苯含量高于其他组分。七氯联苯(PCB180)在所采集的生物样品中未曾检出,原因是高氯联苯具有较强的吸附性和较低的挥发性,在环境中稳定存在,不容易积累在生物体内。

表 3 不同多氯联苯在海洋生物体内的检出率(%)
Tab. 3 The detection rates of different PCBs in organisms(%)

样品种类	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
鱼类	8. 31	1. 52	30. 92	36. 91	52. 33	40. 12	0. 00
甲壳类	5. 52	0. 00	25. 31	41. 53	56. 71	47. 63	0. 00
头足类	0. 00	0. 00	22. 60	18. 41	45. 12	35. 63	0. 00
平均	4. 61	0. 51	26. 28	32. 28	51. 39	41. 13	0. 00

2.4 安全性风险评价

经过两年 8 个航次的调查,共采集 119 个生物样品,并进行 PCBs 含量分析,检测结果显示(表 1),所有样品全部符合 GB 2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物的限量》($\leq 0.5\text{ mg/kg}$)^[17]要求。说明渤海中部海域海洋生物体内 PCBs 含量处于较低水平,食用后不会对人体造成危害。

2.5 研究海域与其它地区海洋生物体中 PCB 残留水平比较

与国内其他海域相比,2013 年渤海中部地区鱼类体内 PCBs 含量高于莱州湾及东营近岸海域,低于宁波地区周边海域,与渤海湾海域相近;

虾类 PCBs 含量高于莱州湾及东营近岸海域,与宁波地区周边海域相近;蟹和头足类低于宁波地区周边海域和莱州湾及东营近岸海域。2014 年渤海中部地区鱼类、蟹和头足类体内 PCBs 含量低于其他海域;虾类 PCBs 含量高于莱州湾及东营近岸海域,低于宁波地区周边海域(见表 4)。

通过地理位置看,莱州湾及东营近岸海域相对渤海湾沿岸,工厂分布少,工业污染少,而宁波沿海尤其杭州湾两岸为经济发达地区,工厂分布多,使得渤海中部海域生物体中 PCBs 含量高于莱州湾及东营近岸海域,而低于宁波地区周边海域。

表 4 不同海域间生物体中 PCBs 含量比较($\times 10^{-9}$ 湿重)
Tab. 4 PCBs concentrations in organisms from different sea areas

海域	鱼	虾	蟹	头足类
渤海湾海域 ^[5]	0. 19 ~ 8. 37	/	/	/
莱州湾及东营近岸海域 ^[7]	ND ~ 5. 46	ND ~ 1. 54	ND ~ 4. 67	ND ~ 6. 51
宁波地区周边海域 ^[18]	ND ~ 224. 5	ND ~ 10. 2	ND ~ 28. 6	/
2013 年渤海中部(本研究)	ND ~ 10. 60	ND ~ 9. 75	ND ~ 3. 22	ND ~ 3. 32
2014 年渤海中部(本研究)	ND ~ 3. 80	ND ~ 3. 12	ND ~ 2. 22	ND ~ 1. 32

注:ND 表示未检出

3 结 论

(1)2013 年至 2014 年间,共检测 119 个生物样品,所有样品 PCBs 的污染指数均小于 0.5,表明该海域未受到 PCBs 污染,生物体内 PCBs 含量处于较低水平,不会对人体造成危害。

(2)生物体内 PCBs 平均含量随季节变化明显,呈现出 6 月份高,10 月份低的变化趋势。相比 2013 年检测结果,2014 年生物样品体内指示性 PCBs 平均含量总体呈下降趋势。

(3)检测到的指示性 PCBs 中,PCBI38 为主要污染物,其次是 PCB153、PCB118、PCB101。

(4)与国内其他海域相比,渤海中部海域海洋生物体内 PCBs 含量低于宁波地区周边海域,与渤海湾海域、莱州湾及东营近岸海域相近。

参考文献:

[1] 毕新慧,徐晓白. 多氯联苯的环境行为[J]. 化学进展,2000, 12(2):152-160.

[2] 吴江平,管运涛,张 荧,等. 广东电子垃圾污染区水体底层鱼类对 PCBs 的富集效应[J]. 中国环境科学,2011,31(4): 637-641.

[3] 于 强,李亚明,张 华,等. 近海贻贝、牡蛎中有机氯农药和多氯联苯的气相色谱法测定[J]. 分析测试学报,2002,21(2): 91-93.

[4] 张 微,杨天雄,柯跃建,等. 环境中 PCBs 的污染现状和风险评估[J]. 能源环境保护,2013,27(5):1-7.

[5] 王莎莎,高丽荣,田益玲,等. 渤海湾海域 10 种鱼类中二噁英

类及指示性多氯联苯的污染特征研究及风险评价[J]. 环境科学,2014,35(6):2281-2286.

[6] 张 旭. 黄河口海域渔业资源调查及现状评价的初步研究 [D]. 青岛:中国海洋大学,2009.

[7] 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.

[8] 王清云,甘居利,陈海刚,等. 南海北部沿岸牡蛎体内 PCBs 的时空分布特征及评价[J]. 中国环境科学,2013,33(10): 1791-1798.

[9] GB/T 5009. 190-2006,食品中指示性多氯联苯含量的测定 [S].

[10] HY/T 078-2005,海洋生物质量监测技术规程[S].

[11] 沙学绅,何桂芬,张孝威. 蓝点马鲛卵子和仔、稚鱼形态特征的观察[J]. 海洋与湖沼,1966,8(1):1-8.

[12] 张 衡,张 波,金显仕,等. 黄海中南部水域鳀鱼脂肪含量的季节变化[J]. 海洋水产研究,2004,25(1):9-14.

[13] 中国海洋渔业水域图(第一批):黄渤海区渔业水域图(第一批)[J]. 中国水产,2002(6):17-19.

[14] NOLLETL M L. 水分析手册[M]. 袁洪福,褚小立,王艳斌,译. 北京:中国石化出版社,2005:601-615.

[15] 郝 青,孙毓鑫,徐向荣,等. 广州市食用鱼体内 PCBs 和 DDTs 的残留水平及食用风险评估[J]. 热带海洋学报,2014,33(5):84-91.

[16] 陈蓉芳,彭少杰,田明胜,等. 市售海水产品中指示性多氯联苯污染及膳食暴露情况[J]. 上海预防医学杂志,2009,21(7):333-335.

[17] GB 2762-2012,食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].

[18] 施家威,李和生,王玉飞. 2007-2008 年宁波地区海产品中多氯联苯污染状况分析[J]. 中国预防医学杂志,2010,11(1): 62-65.