

北部湾潮间带波纹巴非蛤体内石油烃和多氯联苯的分布及风险评价*

周 游 孟范平** 程凤莲 杜秀萍 李祥蕾 白卫南

(中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛, 266100)

摘 要 2011年春季在北部湾沿岸潮间带布设9个站位,采集双壳类动物波纹巴非蛤(*Paphia undulata*)并测定其软组织中的石油烃(TPH)和多氯联苯(PCBs)含量,研究两种污染物的分布特征、评价其生物质量并对巴非蛤体内残留PCBs可能造成的人体健康风险进行评价.结果表明,各站位TPH和 Σ PCBs含量范围分别为56.76—199.49 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和14.19—52.71 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (干质量(dw)),就PCBs的组成而言,高氯代PCBs(PCB153、PCB180、PCB194)为优势同族体,所占比重较大.污染指数计算结果显示,除北海西场海域外,各站位的巴非蛤均受到TPH的重度污染,港口区尤为严重;而所有站位的巴非蛤均未受到PCBs污染.健康风险评价结果显示,所有站位的巴非蛤体内PCBs的非致癌风险处于可接受水平($\text{RQ} < 1$),但是,大多数站位的致癌风险指数(0.83×10^{-6} — 3.53×10^{-6})高于可接受的致癌风险低值(1×10^{-6}),而存在一定的潜在致癌风险.

关键词 北部湾, 石油烃(TPH), 多氯联苯(PCBs), 波纹巴非蛤, 健康风险评价.

北部湾是南海西北部一个半封闭大海湾,面积约 $13 \times 10^4 \text{ km}^2$,由中国的广西沿海、广东雷州半岛、海南西部以及越南的东北部围成,是我国较为清洁的海域之一.近年来,中国石油千万吨级炼油项目、钦州电厂、防城港千万吨级钢铁基地等重大项目纷纷落户北部湾,给北部湾经济区带来发展机遇的同时也引进了石油烃(TPH)等有机污染物.海洋中的TPH组成十分复杂,含有多种难以降解的致癌物质,如多环芳烃(PAHs)等,主要来自石油勘探和开发、陆源排放和海上船只排放^[1].多氯联苯(PCBs)是一种典型的持久性有机污染物(POPs),具有高毒、持久、生物积累性等特点,尽管我国已于1974年开始停止使用PCBs,大多数含PCBs的产品已集中回收处置,但仍有PCBs的点源污染存在,主要来源于变压器与电容器中冷却剂的泄漏、电子产品的拆解以及钢铁冶炼产生的副产物等^[2],严重影响海洋生态系统的健康.

自上世纪80年代以来,双壳类动物因其对有机污染物具有极强的吸收和浓缩能力、能提供污染水平时空变化的信息,而被广泛用作海洋和河口污染的指示生物^[3].PCBs等有机污染物能够在双壳类动物的脂质中富集并通过食物链危害人类健康,因此测定双壳类动物体内的污染物含量,能够指示其生存环境的污染状况,进而直接表征环境的生态风险^[4].但是,目前有关北部湾双壳类动物中有机污染现状的研究较少.波纹巴非蛤(*Paphia undulata*),亦称波纹横帘蛤,隶属于软体动物门、瓣鳃纲、异齿亚纲、帘蛤科,是一种营埋栖生活的贝类,广泛分布于我国福建、广西、广东沿海,多栖息于低潮区至水深40m的泥砂中^[5],是北部湾沿岸的优势物种.

本研究根据2011年春季对北部湾沿岸波纹巴非蛤的采样调查数据,分析TPH及PCBs在北部湾双壳类动物体内残留量的分布特征,评价北部湾潮间带的生物质量,并对北部湾潮间带巴非蛤体内残留PCBs对人体的潜在健康风险进行评价,为今后追踪北部湾经济发展对沿岸双壳类动物有机污染程度的影响提供基础资料.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2011年4月,在北部湾沿海城市(湛江、北海、钦州、防城港)的潮间带,选择港口区、海湾人口密集

2011年8月4日收稿.

* 国家海洋公益性行业科研专项经费(201005012)资助.

** 通讯联系人, Tel: 0532-66782875; E-mail: fanpingm@tom.com

区、养殖区等不同功能区,设置 9 个采样站位(表 1).按照《海洋监测规范》(GB17378—2007)^[6]第 7 部分(近海污染生态调查和生物监测)的规定采集波纹巴非蛤,所取样品数不少于 500 只/站,挑选壳长(2.5±0.5)cm 的波纹巴非蛤(*P. undulata*),用海水冲洗干净后于 4℃ 冷藏保存,立即运回实验室,取其全部软组织于-20℃ 冷冻保存,用于污染物含量分析.

表 1 北部湾波纹巴非蛤(*P. undulata*) 采样站位的位置
Table 1 Locations of bivalve(*P. undulata*) sampling stations along the Beibu Gulf

编号	站点名	经度(E)	纬度(N)	所在城市
1	北港码头	110°07'31.5"	20°16'50.5"	广东湛江市
2	乐民镇	109°41'48.4"	21°09'18.9"	广东湛江市
3	钦州湾	108°37'34.7"	21°40'40.0"	广西钦州市
4	防城港西湾	108°20'32.9"	21°37'42.2"	广西防城港市
5	防城港东湾	108°20'21.1"	21°35'24.8"	广西防城港市
6	月亮湾	108°18'43.6"	21°34'16.2"	广西防城港市
7	北海西场	109°01'23.3"	21°37'06.8"	广西北海市
8	北潭	109°54'03.9"	21°24'21.1"	广东湛江市
9	江洪	109°42'13.0"	21°02'09.7"	广东湛江市

1.2 实验试剂

含 7 种 PCBs (PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153、PCB180、PCB194) 的混标、十氯联苯 PCB209 (Accustandard 公司);丙酮(J. T. Baker 公司);正己烷、二氯甲烷、石油醚、无水乙醇 (Merck 公司);佛罗里土(100—200 目)、无水硫酸钠(国药公司);牡蛎中有机氯农药、多氯联苯、多环芳烃成分分析标准(GBW(E)080541)、20-3#油标准(GBW(E)080913)(国家标准物质研究中心).

1.3 有机污染物测定方法

1.3.1 TPH 测定

TPH 的测定按照《海洋监测规范》(GB17378.6—2007)^[6]的荧光分光光度法.

样品预处理:准确称取(3±0.0001) g 巴非蛤软组织样品于 100 mL 皂化瓶中,加入 6 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液 20 mL,在室温下避光皂化 12 h,加入 20 mL 无水乙醇溶液,充分摇匀,4 h 后,将皂化液转入 500 mL 分液漏斗中,依次加入 10 mL CH₂Cl₂、30 mL NaCl 饱和溶液和 100 mL H₂O,振荡萃取 3 min,静置分层后将有机相转入旋转蒸发瓶中;重复萃取 1 次,将两次的有机相合并.在 50℃ 水浴中,用 R-3 型旋转蒸发器(瑞士 BUCHI 公司)浓缩至约 0.5 mL,N₂吹至近干,准确加入 10.0 mL 脱芳石油醚,使残留物溶解,待测.按同样方法制备空白样品.

样品分析:采用 F4600 型荧光分光光度计(日本日立公司),在激发波长 310 nm、发射波长 360 nm 的条件下,依次测定样品的荧光强度(*I_i*)和空白的荧光强度(*I₀*),根据样品的相对荧光强度(*I_i* - *I₀*)代入标准曲线进行 TPH 定量.

1.3.2 PCBs 测定

样品提取与净化:参照《海洋监测规范》(GB17378.6—2007)^[6]中的毛细管气相色谱法,略有改动.将解冻后的巴非蛤软组织用 XHF-D 型高速分散器(宁波新芝生物科技股份有限公司)捣碎,准确称取(15±0.01) g 匀浆样品,加入 60 g 无水 Na₂SO₄,混匀呈松散状态,用 150 mL 正己烷/丙酮(1:1 V/V)混合溶液浸泡 12 h,于 60℃ 水浴中索氏提取 12 h.将所得提取液通过装有 5 g 无水 Na₂SO₄的层析柱,收集于蒸发瓶中,用 R-3 型旋转蒸发器浓缩至约 1 mL,将所得浓缩液经 1 支 5 g 佛罗里土柱净化,用 100 mL 二氯甲烷/正己烷(3: 7 V/V)混合溶液进行洗脱,淋洗液收集于蒸发瓶内,旋转蒸发至约 0.5 mL;将浓缩液经第 2 支 5 g 佛罗里土柱分离净化,用正己烷进行洗脱,以消除有机氯农药(OCPs)对 PCBs 测定的干扰^[7].所得净化液用 R-3 型旋转蒸发器浓缩至约 1 mL,N₂吹至 0.5 mL,加入内标物 PCB209,用正己烷定容至 1 mL,转入气相进样瓶中,待测.

样品分析:采用 GC 2010AF 型气相色谱仪(日本岛津公司),配⁶³Ni 电子捕获检测器(ECD),色谱柱为 DB-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)(安捷伦公司);进样口温度为 280℃,检测器温度为

320 ℃,进样量为 1 μL,不分流进样,载气为高纯 N₂;程序升温条件:初始温度为 120 ℃(保持 1 min),以 20 ℃·min⁻¹升至 220 ℃,再以 3 ℃·min⁻¹升至 250 ℃(保持 3 min),最后以 18 ℃·min⁻¹升至 300 ℃(保持 10 min).采用内标-标准曲线法进行定量计算,该方法可克服标准曲线法中因每次样品分析时色谱条件很难完全相同而造成的定量误差^[8],将含 7 种 PCBs 的标准物质配制成 5.00、10.00、20.00、40.00、80.00 μg·L⁻¹的系列标准溶液,分别加入等量的内标物 PCB209,以标准溶液浓度为横坐标,以目标化合物色谱峰面积与内标化合物峰面积之比为纵坐标,绘制标准曲线,相关系数 r 在 0.9990—0.9996 之间.

1.3.3 分析质量控制

TPH 的分析质量控制采用空白分析和样品加标方法.在与实际样品分析流程相同的条件下,样品空白测定值的相对标准偏差(RSD) < 8%;样品加标回收率在 95.4%—109.1% 之间.

PCBs 的分析质量控制采用空白分析、样品加标和标准物质方法.在与实际样品分析流程相同的条件下,空白样品中未检出目标污染物,表示分析过程中未引入人为的有机污染;样品加标回收率在 73.0%—113.6% 之间;同步测定国家标准物质中心生产的标准物质“牡蛎中有机氯农药、多氯联苯、多环芳烃成分分析标准”(GBW(E)080541),所测 PCBs 各同族体(PCB28、PCB101、PCB138、PCB153、PCB180)含量均在标准物质给定范围之内.

1.3.4 数据统计方法

各站位样品的 TPH 和 PCBs 均平行测定 3 次,结果以平均值 ± 标准差(mean ± SD)表示.数据统计分析使用 SPSS 18.0 软件,通过单因素方差分析(ANOVA)及 Tukey's post-hoc 多重比较检验(Tukey's post-hoc multiple comparison tests)检测不同站位各指标的差异,统计显著性水平为 $P < 0.05$.

1.4 生物质量评价及风险评价

按照《海洋生物质量监测技术规程》^[9],采用单因子污染指数法评价北部湾潮间带波纹巴非蛤体内 TPH 和 PCBs 的污染现状,按公式(1)计算. $P_i < 0.5$ 时,表示生物体未受到污染; $0.5 \leq P_i \leq 1.0$ 时,表示受到污染(轻度); $P_i > 1.0$ 时,表示已受到污染(重度).

$$P_i = C_i / S_i$$

(1)

式中, C_i 为污染物 i 的实测浓度值; S_i 为污染物 i 的一类评价标准.依据《海洋生物质量》(GB18421—2001)^[10]和《农产品安全质量无公害水产品安全要求》(GB18406.4—2001)^[11],TPH 和 PCBs 的评价标准值分别为 15 μg·g⁻¹(湿质量(ww))和 200 ng·g⁻¹(ww).

参照美国环保局(US EPA,1996)推荐的方法^[12],评估北部湾巴非蛤体内 PCBs 残留对人体的非致癌风险和致癌风险.非致癌风险用风险商(RQ)表示,按公式(2)计算,当 $RQ \leq 1$ 时认为非致癌风险可以接受;以食物链摄入为暴露途径的致癌风险指数 CRI 按公式(3)计算,当 CRI 值在 1×10^{-6} — 1×10^{-4} 范围时表示致癌风险可以接受^[13-14].

$$RQ = \frac{CW_1 \times IR}{RfD \times BW}$$

(2)

$$CRI = \frac{CW_2 \times IR \times ED}{BW \times LT} \times CSF$$

(3)

式中, CW_1 、 CW_2 为巴非蛤中 PCBs 的含量,ng·g⁻¹(ww);IR 为长期人均日摄入量,24.5 g·d⁻¹^[15];ED 为暴露持续时间,30 a^[12];BW 为体重,60 kg^[16];LT 为寿命,70 a^[12];CSF 为 PCBs 的致癌斜率因子,2.0 (mg·kg⁻¹·d⁻¹)⁻¹^[17];RfD 为 PCBs 慢性可接受摄入量参考值,0.02 μg·kg⁻¹·d⁻¹^[17].

2 结果与讨论

2.1 波纹巴非蛤中有机污染物的分布特征

2.1.1 TPH

北部湾潮间带 9 个采样站位的巴非蛤软组织中 TPH 含量在 56.76—199.49 μg·g⁻¹(dw)之间,平均含量为 117.46 μg·g⁻¹(dw),检出率为 100%(表 2).经 Tukey's post-hoc 多重比较检验,TPH 含量在多数站位间具有显著性差异($P < 0.05$),表现出明显的空间变化.4[#]、5[#]、9[#]站位的 TPH 含量相近,但较其它

站位偏高,分别为 166.73、199.49 和 193.95 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}(\text{dw})$ 。4[#]站位在防城港市西海湾跨海大桥下,其南侧 500—1000 m 处依次分布着港通码头、旅游码头、工作船码头,由于该区域的水文动力条件较差、污染物不易得到稀释扩散,使生长于该区域的巴非蛤软组织中积累了高含量的 TPH;5[#]及 9[#]站位分别位于防城港市东海湾和湛江市江洪镇。前者毗邻防城港市港务局码头 16 号泊位,与广顺化工码头、顺誉化工码头相距约 2 km;后者为湛江市的江洪渔业码头,约有百艘渔船停泊。两个站位的海上运输业发达、船只来往频繁,可能向海中排放较多含石油类的废水,而使巴非蛤软组织中 TPH 含量较高。相对而言,7[#]站位的巴非蛤软组织中 TPH 含量最低,该站位处于北海市西场镇南部海域,近岸主要为鱼、虾养殖池,船舶通行量较小,TPH 的污染源少;此外,周围分布有大片红树林,红树林根系发达,具有较高生物多样性,其中丰富的微生物能够降解 B[a]P 等有机污染物^[18],巴非蛤对 TPH 的吸收和积累量较少。1988 年,贾晓平等^[19]调查得到北部湾涠洲岛海域某种扇贝(*Pectinidae*)的 TPH 平均含量为 9.27 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}(\text{dw})$,本研究(2011 年)所测得的巴非蛤软组织中 TPH 含量约为前者的 6—22 倍,表明近 20 年来北部湾沿岸油田开发以及港口规模化发展等人为活动已加重了该海湾底栖动物的 TPH 污染程度,而港口区底栖动物 TPH 含量增加幅度尤为明显。

表 2 北部湾波纹巴非蛤软组织中 TPH 含量

Table 2 Contents of TPH in the soft tissue of <i>P. undulata</i> along the Beibu Gulf					
站位	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
干质量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	72.62 ± 1.69 ^{ab}	114.13 ± 9.48 ^c	97.06 ± 28.03 ^{bc}	166.73 ± 9.19 ^d	199.49 ± 4.25 ^d
湿质量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	15.41 ± 0.36 ^a	19.14 ± 1.59 ^a	18.17 ± 5.25 ^a	31.89 ± 1.76 ^b	43.81 ± 0.93 ^c
站位	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	标准值 ¹⁾
干质量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	76.94 ± 10.87 ^{abc}	56.76 ± 7.21 ^a	81.70 ± 12.89 ^{abc}	193.95 ± 16.07 ^d	
湿质量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	18.19 ± 2.57 ^a	12.36 ± 1.57 ^a	15.71 ± 2.48 ^a	40.09 ± 3.32 ^c	15

注:1)《海洋生物质量》(GB18421—2001)的一类标准限值^[10];表中标有相同字母者,表示差异不显著($P>0.05$);标有不同字母者,表示差异显著($P<0.05$)。

将本研究结果与国内外其它海域的双壳类动物 TPH 含量进行比较(表 3),北部湾波纹巴非蛤(*P. undulata*)体内 TPH 含量明显高于东海沿岸的文蛤(*Meretrix meretrix*)、四角蛤蜊(*Macra veneriformis*)、杭州湾的彩虹明樱蛤(*Moerella iridescens*)、青蛤(*Cyclina sinensis*)、福建沿海和厦门海域菲律宾蛤仔(*Ruditapes philippinarum*)以及波斯湾科威特沿岸的文蛤(*M. meretrix*)、海瓜子蛤(*Circentia callipyga*)体内 TPH 含量。可见,北部湾潮间带巴非蛤体内 TPH 污染在世界范围内处于较高水平,港口区尤其严重。

2.1.2 PCBs

(1)PCBs 的含量及空间分布特征

表 4 列出了北部湾 9 个站位的巴非蛤软组织中 PCBs 含量。PCBs 总量在 14.19—52.71 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}(\text{dw})$ 之间,其中,4[#]站位最高(52.71 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$),而 2[#](14.19 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)及 6[#]站位(19.57 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)最低,三者与其它站位之间存在显著性差异($P<0.05$)。有研究认为,高浓度 PCBs 污染主要出现于工业复合区^[20]及港口区^[21]附近。北部湾巴非蛤体内 PCBs 含量具有明显的空间差异性,表明其沿岸某些海域受到点源输入的 PCBs 污染影响。例如,4[#]站位位于广西防城港市西海湾,根据现场调查,该城市有为数众多的废旧电瓶、电脑等电子产品回收拆解公司,其生产过程可能造成 PCBs 的流失而进入海湾中^[22],导致这些海域的巴非蛤体内的 ΣPCBs 较高;1[#]、7[#]、8[#]、9[#]站位则处于港口区,巴非蛤中较高的 ΣPCBs 可能是因港口船舶液压油泄漏所致^[23]。与此相反,2[#]站位处于湛江市乐民镇敦文村附近的潮间带,周围分布百余条渔船,无任何工厂分布;6[#]站位为防城港市月亮湾,与防城港码头隔海相望,距离约 4 km,周围无工业分布,仅有零星养殖池(大部分已废弃),因而这些区域的巴非蛤软组织中 ΣPCBs 较低。

与国内外沿岸海域双壳类动物的 PCBs 含量进行比较(表 3)可见,北部湾的波纹巴非蛤体内 ΣPCBs 含量处于中等水平,即:明显低于韩国沿海和杭州湾的青蛤(*C. sinensis*)、浙江沿海的四角蛤蜊(*M. veneriformis*);明显高于杭州湾的彩虹明樱蛤(*M. iridescens*)、北海的文蛤(*M. meretrix*)、波斯湾的海瓜子蛤(*C. callipyga*)及威尼斯泻湖的菲律宾蛤仔(*Tapes philippinarum*);而与厦门海域、浙江沿海的

菲律宾蛤仔 (*R. philippinarum*)、波斯湾沿岸的文蛤 (*M. meretrix*) 相近. 这种差异可能与不同海域的 PCBs 污染程度有关,也可能与不同种类双壳类动物对 PCBs 的富集能力存在差异有关^[4].

表 3 国内外海洋双壳类动物的 TPH、PCBs 含量比较
Table 3 Worldwide TPH and PCBs concentrations in marine bivalves

地点	年份	双壳类生物	TPH 含量 /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	PCBs 含量 /($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	文献
东海沿岸	2006	文蛤 (<i>M. meretrix</i>)	1.50—13.71 ^{ww}		[24]
		四角蛤蜊 (<i>M. veneriformis</i>)	2.13—12.87 ^{ww}		
杭州湾	2003	彩虹明樱蛤 (<i>Moerella iridescens</i>)	1.3—4.7 ^{ww}	ND—4.42 ^{ww}	[25]
		青蛤 (<i>Cyclina sinensis</i>)	1.9—3.6 ^{ww}	ND—319.56 ^{ww}	
浙江沿海	2006	菲律宾蛤仔 (<i>R. philippinarum</i>)		1.63—8.13 ^{ww}	[26]
		四角蛤蜊 (<i>M. veneriformis</i>)		ND—50.12 ^{ww}	
厦门海域	2005	菲律宾蛤仔 (<i>R. philippinarum</i>)	2.89—12.1 ^{ww}	5.06—19.0 ^{ww}	[27]
福建沿海	2004	菲律宾蛤仔 (<i>R. philippinarum</i>)	2.57—13.1 ^{ww}		[28]
北海沿岸	2008	文蛤 (<i>M. meretrix</i>)		ND—2.2 ^{ww}	[29]
威尼斯泻湖 (意大利)	2003	菲律宾蛤仔 (<i>T. philippinarum</i>)		1.68—4.01 ^{ww}	[30]
黄海 (韩国沿岸)	2002	青蛤 (<i>C. sinensis</i>)		4.4—152.6 ^{dw}	[31]
		菲律宾蛤仔 (<i>R. philippinarum</i>)			
波斯湾 (科威特沿岸)	2005	文蛤 (<i>M. meretrix</i>)	15—40 ^{dw}	0.99—20.81 ^{dw}	[32]
波斯湾 (沙特阿拉伯沿岸)	2005	海瓜子蛤 (<i>C. callipyga</i>)	26—28 ^{dw}	1.11—1.46 ^{dw}	
波罗的海沿岸	2001	波罗的海蛤 (<i>Macoma balthica</i>)		1.7—4.3 ^{ww}	[33]
北部湾沿海	2011	波纹巴非蛤 (<i>P. undulata</i>)	12.36—43.81 ^{ww}	2.38—10.08 ^{ww}	本研究
			56.76—199.49 ^{dw}	14.19—52.71 ^{dw}	本研究

注:dw 标注为干质量;ww 标注为湿质量.

(2) PCBs 的组成分布特征

就 PCBs 的组成分布而言,本次对北部湾波纹巴非蛤的调查共测定了含 3—8 个氯原子的 7 种 PCBs 同族体,其中,以 PCB138 的检出率最低,为 44%;PCB101、PCB153 及 PCB180 的检出率最高,均为 89%。除了 2[#] 站位,其它站位的巴非蛤中,占优势的 PCBs 同族体均为含氯原子数较多的 PCB153、PCB180、PCB194,含 6—8 个氯原子的 PCBs 占 Σ PCBs 的百分比在 61.22%—95.08% 之间(表 4 及表 5)。其它海域的调查中也存在类似规律. 渤海湾及黄海沿岸采集的双壳类生物体内 PCBs 组分特征显示:5—7 个氯原子的 PCBs 分别占总量的 28%、29% 和 26%,明显高于低氯代 PCBs 的含量^[34]。Pikkarainen 调查波罗的海沿岸的波罗的海蛤 (*M. balthica*) 体内 7 种 PCBs 含量,结果亦证明高氯代的 PCB138 及 PCB153 是优势同族体^[33]。造成高氯代 PCBs 在生物体内蓄积量较高的原因可能有以下 3 各方面:①PCBs 同族体中含氯原子越多,其蒸汽压和水溶性就越小,而亲脂性越高,易在脂肪组织和器官中蓄积;②由于生物降解能力随 PCBs 氯代程度的增加而降低,因此含氯原子数多的异构体较难排出生物体而在生物体内有较高累积量^[35];③低氯代 PCBs 和高氯代 PCBs 分别通过溶解渗透和摄食通道进入海洋生物体内,而波纹巴非蛤 (*P. undulata*) 是典型的滤食性双壳类生物,能够通过摄食使高氯代 PCBs 在其体内蓄积^[36]。另外发现,PCB138 和 PCB153 虽同属含 6 个氯原子的 PCBs,但检出率不同,分别为 44% 和 89%。可见,PCBs 在海洋生物体内的累积效应,不仅随其所含氯原子数增加而提高,而且因其分子结构不同而存在差异^[37]。

2.2 北部湾巴非蛤生物质量评价

按照 1.3 节的方法计算得到 9 个站位巴非蛤 TPH 和 PCBs 的单因子污染指数 P_i ,见表 6。北部湾潮间带的巴非蛤均受到 TPH 的污染,尤其以广西防城港东海湾的污染最重, $P_i = 2.93$;而北海西场的污染相对较轻, $0.5 < P_i < 1$,这说明北部湾沿岸存在明显的 TPH 输入,降低了沿岸巴非蛤的生物质量,使其食用风险性增加。各站位的巴非蛤体内 PCBs 含量普遍较低, P_i 值在 0.012—0.050 之间,表明北部湾沿岸巴非蛤尚未受到 PCBs 的污染。

2.3 北部湾巴非蛤中 PCBs 健康风险评价

由于本研究未测定 TPH 各组成成分的含量,无法运用 1.3 节的方法评估 TPH 对人体的健康风险,

因此仅对巴非蛤中 PCBs 对人体的健康风险进行评价.

表 4 北部湾波纹巴非蛤软组织中 PCBs 含量(ng·g⁻¹)

Table 4 Contents of PCBs in the soft tissue of clams (<i>P. undulata</i>) along the Beibu Gulf (ng·g ⁻¹)									
站位	PCB28	PCB52	PCB101	PCB138	PCB153	PCB180	PCB194	Σ PCBs	Σ PCBs(ww)
1 [#]	2.53±0.48	6.38±2.20	1.95±0.09	ND	12.36±1.24	8.66±2.40	5.00±0.17	36.88±6.24 ^c	7.46±1.26 ^{bc}
2 [#]	4.69±3.15	ND	7.18±0.60	ND	ND	ND	2.31±0.32	14.19±3.44 ^a	2.38±0.58 ^a
3 [#]	ND	1.44±0.25	0.47±0.13	4.13±0.28	6.33±0.72	12.77±6.54	19.31±0.95	44.74±6.79 ^{cd}	8.38±1.27 ^{bc}
4 [#]	5.94±2.81	3.04±2.55	3.55±2.56	ND	13.75±6.03	15.28±6.26	11.12±7.15	52.71±8.74 ^d	10.08±1.07 ^d
5 [#]	2.21±0.63	2.96±0.16	3.32±0.24	ND	2.59±0.02	7.02±1.60	3.81±0.01	21.92±2.67 ^{ab}	4.82±0.59 ^{ab}
6 [#]	1.32±1.67	0.44±0.00	0.76±0.13	4.90±0.15	1.17±0.71	10.97±0.08	ND	19.57±2.19 ^a	4.63±0.52 ^{ab}
7 [#]	0.50±0.38	1.49±0.19	ND	ND	1.11±0.20	6.90±1.20	13.95±10.19	23.96±8.22 ^{ab}	5.25±1.79 ^{ab}
8 [#]	ND	3.11±2.33	1.16±0.14	6.14±0.99	5.12±4.16	10.42±2.98	8.16±1.70	33.12±8.36 ^{bc}	6.56±1.61 ^{ab}
9 [#]	0.29±0.15	3.47±1.16	1.94±0.80	4.08±1.68	7.18±0.95	25.17±6.41	ND	42.15±6.63 ^{cd}	8.71±1.37 ^{bc}
标准值									≤200

注:①ND 表示未检出或低于检出限(0.059 ng·g⁻¹),在计算 ΣPCBs 时,标识 ND 的同族体含量按“0”计算;②除最后一列数据为湿质量(ww)外,表中其它数据均为干质量(dw);③最后 2 列数据中,标有相同字母者,表示差异不显著($P>0.05$);标有不同字母者,表示差异显著($P<0.05$);④“标准值”为《农产品安全质量无公害水产品安全要求》(GB18406.4—2001)^[11]对 ΣPCBs 含量的限值.

表 5 北部湾波纹巴非蛤软组织中含 6—8 个氯原子的 PCBs 占 ΣPCBs 的百分比(%)

Table 5 Percentage of the PCB congeners with 6—8 chlorine atoms of the total PCBs in the soft tissue of <i>P. undulata</i> along the Beibu Gulf (%)									
站位	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
百分比	70.55	16.28	95.08	76.19	61.22	87.07	91.62	90.97	86.42

表 6 北部湾波纹巴非蛤 TPH 和 PCBs 的污染指数

Table 6 Contamination index of TPH and PCBs in the soft tissue of <i>P. undulata</i> along the Beibu Gulf						
	站位	站点名	$P_{i\text{ TPH}}$	污染程度	$P_{i\text{ PCBs}}$	污染程度
广东海域	1 [#]	北港码头	1.03		0.037	
	2 [#]	乐民镇	1.28	重度	0.012	未受污染
	8 [#]	北潭	1.05		0.033	
	9 [#]	江洪	2.67		0.044	
广西海域	3 [#]	钦州湾	1.21		0.042	
	4 [#]	防城港西海湾	2.13	重度	0.050	
	5 [#]	防城港东海湾	2.93		0.024	未受污染
	6 [#]	月亮湾	1.21		0.023	
	7 [#]	北海西场	0.83	轻度	0.026	

虽然生物质量评价结果显示 PCBs 并未对巴非蛤产生污染,但由于 PCBs 具有高致癌性,且能随食物链富集,最终危害人体健康.因此,按 1.3 节的方法对北部湾潮间带巴非蛤体内残留 PCBs 进行人体健康风险评价(非致癌风险与致癌风险),评价结果见表 7.

通过计算北部湾巴非蛤 PCBs 的日均摄入量与 EPA 规定参考剂量($RfD=0.02\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)的比值(即风险商 RQ),可判断其非致癌风险水平:北部湾潮间带所有站位巴非蛤体内残留 PCBs 的 RQ 均小于 1,表明其非致癌风险水平较低,但是,4[#]站位巴非蛤的 RQ 计算值(0.95)已接近于最大可接受风险水平限值($RQ=1$).PCBs 的致癌风险指数 CRI 介于 0.83×10^{-6} — 3.53×10^{-6} 之间,在可接受风险范围(1×10^{-4} — 1×10^{-6})内,除 2[#]站位外,其余站位 CRI 均高于可接受致癌风险低值(1×10^{-6}),若长期食用则存在一定的潜在致癌风险.因此应采取有效防范措施降低 PCBs 的入海量,防止非致癌风险与致癌

风险的进一步增大.

表 7 北部湾波纹巴非蛤中 PCBs 的致癌风险指数(CRI)及风险商(RQ)
Table 7 Carcinogenic risk index(CRI) and risk quotient(RQ) of PCBs in the *P. undulata* along the Beibu Gulf

	站位	站点名	CW ₁ (ww) ¹⁾	CW ₂ (ww)	RQ _{PCBs}	CRI _{PCBs}
广东海域	1 [#]	北港码头	32.25	7.46	0.66	2.61 × 10 ⁻⁶
	2 [#]	乐民镇	9.95	2.38	0.20	0.83 × 10 ⁻⁶
	8 [#]	北潭	25.70	6.56	0.52	2.30 × 10 ⁻⁶
	9 [#]	江洪	43.55	8.71	0.89	3.05 × 10 ⁻⁶
广西海域	3 [#]	钦州湾	23.55	8.38	0.48	2.93 × 10 ⁻⁶
	4 [#]	防城港西海湾	46.35	10.08	0.95	3.53 × 10 ⁻⁶
	5 [#]	防城港东海湾	19.9	4.82	0.41	1.69 × 10 ⁻⁶
	6 [#]	月亮湾	23.15	4.63	0.47	1.61 × 10 ⁻⁶
	7 [#]	北海西场	10.95	5.25	0.22	1.84 × 10 ⁻⁶
可接受风险水平					1	1 × 10 ⁻⁶ —1 × 10 ⁻⁴

注:1)由于 PCBs 的 RfD 值是基于 Aroclor1254 提出的,因此,在简便评估 PCBs 的非致癌风险时,以 6 种指示性 PCBs (PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153、PCB180)含量之和的 5 倍作为 PCBs 总量^[38],用 CW₁表示;ww 标注为湿质量.

3 结论

北部湾潮间带波纹巴非蛤软组织的 TPH 含量在 56.76—199.49 μg·g⁻¹(dw)之间,污染指数在 0.83—2.93 之间,除北海西场海域外,其它海域的潮间带巴非蛤均受到 TPH 重度污染,其中以港口区的污染最为严重.

北部湾潮间带波纹巴非蛤软组织的 ΣPCBs 在 14.19—52.71 ng·g⁻¹(dw)之间,高含量 PCBs 出现在港口区及工业复合区附近海域;在所测定的 7 种 PCBs 同族体中,以 PCB138 的检出率最低(44%);PCB101、PCB153、PCB180 的检出率最高(均为 89%).绝大多数站位中,占优势的 PCBs 同族体均为含氯原子数较多的 PCB153、PCB180、PCB194.各站位的污染指数在 0.012—0.050 之间,均未受到 PCBs 的污染.健康风险评价表明,巴非蛤体内 PCBs 产生的致癌风险和非致癌风险均在可接受范围内,但是长期食用仍存在一定的潜在致癌风险.

参 考 文 献

[1] Ou S M, Zheng J H, Zheng J S, et al. Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surficial sediments of Xiamen Harbour and Yuan Dan Lake, China[J]. Chemosphere, 2004, 56(2): 107-112

[2] Xing Y, Lu Y L, Dawson, R W, et al. A spatial temporal assessment of pollution from PCBs in China[J]. Chemosphere, 2005, 60(6): 731-739

[3] Orbea A, Ortiz-Zarragoitia M, Sole' M, et al. Antioxidant enzymes and peroxisome proliferation in relation to contaminant body burdens of PAHs and PCBs in bivalve mollusks, crabs and fish from the Urdaibai and Plentzia estuaries (Bay of Biscay) [J]. Aquatic Toxicology, 2002, 58(1/2): 75-98

[4] Fred A O. Organochlorine (PCBs and pesticides) in the bivalves *Anadara (Senilis) senilis*, *Crassostrea tulipa* and *Perna perna* from the lagoons of Ghana[J]. Science of the Total Environment, 2005, 348(1/3): 102-114

[5] 宋利华,周红,王婷婷. 贝类中药材动物养殖技术[M]. 北京:中国林业出版社,2001: 154-155

[6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 海水监测规范(GB17378—2007)[S]. 北京:中国标准出版社,2008

[7] 周传光,徐恒振,马永安,等. 毛细管 GC-ECD 测定环境样品中的 PCBs[J]. 海洋环境科学,2000, 19(4): 57-61

[8] 汪正范. 色谱定性与定量[M]. 北京:化学工业出版社,2000: 170-172

[9] 中华人民共和国国家海洋局. 海洋生物质量监测技术规程(HY/T 078-2005)[S]. 北京:中国标准出版社,2005

[10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 海洋生物质量(GB18421—2001)[S]. 北京:中国标准出版社,2004

[11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 农产品安全质量无公害水产品安全要求(GB18406.4—2001)[S]. 北京:中国标准

出版社, 2001

- [12] US Environmental Protection Agency. PCBs: Cancer Dose-response Assessment and Application to Environmental Mixtures[S]. EPA 600. P-96-001 F. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1996
- [13] Watanabe K H, Desimone F W, Thiyagarajah A, et al. Fish tissue quality in the lower Mississippi River and health risks from fish consumption[J]. The Science of the Total Environment, 2003, 302(1/3): 109-126
- [14] Jiang Q T, Lee T K M, Chen K, et al. Human health risk assessment of organochlorines associated with fish consumption in a coastal city in China[J]. Environmental Pollution, 2005, 136(1): 155-165
- [15] Guo J Y, Wu F C, Shen R L, et al. Dietary intake and potential health risk of DDTs and PBDEs via seafood consumption in South China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2010, 73(7): 1812-1819
- [16] 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
- [17] U. S. Environmental Protection Agency. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories. Volume II: Risk Assessment and Fish Consumption Limits[S]. EPA 823-B-94-008. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2000
- [18] 骆苑蓉, 胡忠, 郑天凌, 等. 红树林沉积物中的微生物对苯并[a]芘的降解研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44(S): 76-79
- [19] 贾晓平, 林钦, 吕晓瑜. 北部湾海洋动物的石油烃含量[J]. 热带海洋, 1990, 9(1): 94-100
- [20] Hong S H, Yim U H, Shim W J, et al. Nationwide monitoring of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediments from coastal environment of Korea[J]. Chemosphere, 2006, 64(9): 1479-1488
- [21] Hong, S H, Yim U H, Shim W J, et al. Congener specific survey for polychlorinated biphenyls in sediments of industrialized bays in Korea: regional characteristics and pollution sources[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(19): 7380-7388
- [22] 张晓岭, 杨方星, 闻胜, 等. 电子废物污染地区水生生物体内多氯联苯的异构体分布特征和毒性[J]. 水生生物学报, 2009, 33(5): 811-817
- [23] Kima S K, Oh J R, Shimb W J, et al. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 45(1/2): 268-279
- [24] 马继臻, 袁骥, 蒋玫, 等. 东海沿岸不同区域贝类体内石油烃含量的分布特征及其评价[J]. 海洋通报, 2008, 27(2): 74-79
- [25] 王美珍. 杭州湾南岸滩涂贝类养殖环境中污染物的调查[J]. 宁波大学学报(理工版), 2005, 18(3): 323-328
- [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] 钟硕良, 蔡玉婷, 董黎明, 等. 海水养殖贝类体中 TPH 和 PCBs 的分布和积累研究[J]. 海洋水产研究, 2008, 29(2): 82-89
- [28] 钟硕良. 福建沿海养殖贝类体石油烃总量水平的分布特征[J]. 海洋通报, 2005, 24(6): 33-40
- [29] 吴祥庆, 黎小正, 杨姝丽, 等. 北海沿海文蛤体有机氯农药和多氯联苯的残留水平及分布[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(2): 199-203
- [30] Boscolo R, Cacciatore F, Berto D, et al. Polychlorinated biphenyls in clams *Tapes philippinarum* cultured in the Venice Lagoon (Italy): Contamination levels and dietary exposure assessment[J]. Food and Chemical Toxicology, 2007, 45(6): 1065-1075
- [31] Kima 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]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 45(1/12): 268-279
- [32] Mora S d, Tolosa I, Fowler S W, et al. Distribution of petroleum hydrocarbons and organochlorinated contaminants in marine biota and coastal sediments from the ROPME Sea Area during 2005[J]. Marine Pollution Bulletin, 2010, 60(12): 2323-2349
- [33] Pikkarainen A L. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Baltic Sea sediments and bivalves[J]. Chemosphere, 2007, 68(1): 17-24
- [34] Jin Y N, Hong S H, Li D H, et al. Distribution of persistent organic pollutants in bivalves from the northeast coast of China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, 57(6/12): 775-781
- [35] 甘居利, 贾晓平, 林钦, 等. 中国海洋贻贝观察: 华南沿海近江牡蛎(*Crassostrea rivularis*)体多氯联苯含量时空变化[J]. 海洋与湖沼, 2009, 40(6): 726-731
- [36] Gilek M, Bjork M, Naf C. Influence of body size on the uptake, depuration and bioaccumulation of PCB congeners by Baltic Sea blue mussel, *Mytilus edulis*[J]. Marine Biology, 1996, 125(3): 499-510
- [37] 吴祥庆, 黎小正, 杨姝丽, 等. 广西钦州湾近江牡蛎体内有机氯农药和多氯联苯的残留水平与分布[J]. 海洋科学, 2010, 34(4): 49-52
- [38] Schwenk M, Gabrio T, Pöpke O, et al. Human biomonitoring of polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofuranes in teachers working in a PCB-contaminated school[J]. 2002, Chemosphere, 47(2): 229-233

Distribution and pollution assessment of total petroleum hydrocarbon and polychlorinated biphenyls in the intertidal clam *Paphia undulata* along the Beibu Gulf

ZHOU You MENG Fanping* CHENG Fenglian DU Xiuping LI Xianglei BAI Weinan

(Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China)

ABSTRACT

Marine bivalve *Paphia undulata* samples were collected from 9 sampling sites distributed in the intertidal zone along the Beibu Gulf in the spring of 2011. Concentrations of total petroleum hydrocarbon (TPH) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in the soft tissue of bivalve samples were determined in order to study the spatial distribution of these organic pollutants, and assess the biological quality and the human health risk from PCBs. The results showed that the contents of TPH in bivalve samples ranged from 56.76 to 199.49 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (dry weight), the total PCBs (ΣPCBs) ranged from 14.19 to 52.71 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (dry weight). For the components of PCBs, the higher chlorinated congeners such as PCB153, PCB180, PCB194 were predominant. Calculation of Pollution Index showed that, all the samples (except the Xichang station in Beihai, Guangxi Province) from Beibu Gulf intertidal zone were suffering serious TPH pollution, especially in the harbor areas, while all the samples were not contaminated by PCBs. All the stations' non-carcinogenic risk were acceptable ($\text{RQ} < 1$), but the carcinogenic risk index within the scope of 0.83×10^{-6} — 3.53×10^{-6} for PCBs in most locations exceeded the lowest baseline level of acceptable carcinogenic risk (1×10^{-6}), which may cause health risk to humans to some extent.

Keywords: Beibu Gulf, total petroleum hydrocarbons (TPH), polychlorinated biphenyls (PCBs), *Paphia undulata*, health risk assessment.