

文章编号: 1674-5566(2026)01-0119-11

DOI: 10.12024/jsou.20241204744

舟山渔场水生生物中多氯联苯的污染特征和健康风险

张瀚麟^{1,2}, 涂淑仪¹, 兰若¹, 汪振华¹, 李铁军³, 朱剑³, 谢婧倩¹,
林田¹

(1. 上海海洋大学 海洋科学与生态环境学院, 上海 201306; 2. 华东师范大学 生态与环境科学学院, 上海 200241;
3. 浙江省海洋水产研究所, 浙江 舟山 316021)

摘要: 舟山渔场是中国东南沿海的重要渔业资源区, 面临海洋环境污染物的潜在威胁。为评估水生生物中多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)的含量、组成特征及其影响因素并分析健康风险, 于2023年3月至6月采集舟山渔场37种水生生物为研究对象, 采用GC-MS/MS检测其肌肉中41种PCBs同系物的含量和组成特征。通过单因素分析探讨PCBs含量的影响因素, 并结合毒性当量(Toxic equivalent quantity, TEQ)和健康风险评估模型评估摄食风险。结果显示, \sum_4 PCBs含量为5.70~338.17 ng/g 脂重(lw), 以五氯和六氯化合物为主, 7种指示性PCBs含量与总PCBs含量呈显著线性相关, PCB 138和PCB 153为主要单体。不同生物类别的PCB含量和组成差异不显著, 其单体含量与 $\log K_{ow}$ 值呈抛物线关系(拐点约为7), 与脂质含量呈负相关, 与体长和体质量无显著相关性。PCBs总毒性当量为ND~ 9.42×10^{-5} ng TEQ/g, 非致癌风险(HI<1)和致癌风险(CRI<10⁻⁴)均处于可接受范围。本研究为舟山渔场水生生物资源保护及人类健康风险管理提供了重要科学依据。

关键词: 多氯联苯; 水生生物; 赋存特征; 生物富集; 影响因素; 风险评估; 舟山渔场

中图分类号: S 912 文献标志码: A

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)是一类由联苯苯环上的氢被不同数量的氯取代而形成的多氯芳香烃类化合物, 具有高度稳定的物理化学性质, 包括耐酸碱性强和抗氧化性高, 曾广泛应用于工业领域^[1]。作为典型的持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs), 尽管PCBs已被禁用多年, 仍可在环境中长期滞留, 并通过大气环流实现长距离迁移, 在全球范围内广泛存在^[2]。PCBs因其高脂溶性和代谢缓慢的特性, 易在水生生物体内蓄积, 成为水生态系统背景污染水平的重要反映^[3]。同时, PCBs在捕食者体内高度富集, 将造成免疫系统、神经系统、行为认知等方面的危害^[4-5]。

水生生物体内PCBs的赋存水平不仅受环境背景污染影响, 还与化学品的理化性质(如分子

量、 K_{ow} 值等)、生物物种特性以及生理参数(如体型、年龄、性别、脂质含量)密切相关。低营养水平的生物, 如浮游生物, 通常通过吸入或皮肤接触受到污染, 而高营养水平的生物通常通过饮食受到污染, 由于它们的身体代谢缓慢, 高脂肪组织和亲脂性, 积累高浓度的PCBs^[6]。如WU等^[7]在中国南方电子垃圾回收车间周围的水库中采集的6种野生物种中, PCBs含量为20.2~25 958.0 ng/g湿质量, 呈现出明显的物种相关性。EQANI等^[8]研究了巴基斯坦Chenab河11种食用鱼类的PCBs污染, 其中肉食性鱼类的 \sum PCBs含量为2.5~108.0 ng/g湿质量, 而草食性鱼类为3.1~93.7 ng/g湿质量, 可能产生健康风险。

舟山渔场是中国最大的近海渔场, 海产品年产量达130万t, 占全国水产品产量的十分之一以

收稿日期: 2024-12-25 修回日期: 2025-09-16

基金项目: 广东省应用海洋生物学重点实验室运行项目(2023B1212060047); 长江水环境教育部重点实验室开放课题(YRWEF202205); 浙江省污染暴露与健康干预重点实验室开放基金(20220101)

作者简介: 张瀚麟(2002—), 女, 硕士研究生, 研究方向为污染物环境行为。E-mail: hanlinzhang02@163.com

通信作者: 谢婧倩, E-mail: jqxie@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.shhydxxb.com>

上^[9]。然而,作为毗邻长江三角洲这一城市化和工业化高度集中的地区,舟山渔场承受着显著的污染压力^[10]。PCBs的亲脂性、难降解性、生物富集性和毒性对该区域的生态环境与人类健康构成了潜在威胁。因此,本研究通过分析舟山渔场37种水生生物中41种PCB同系物的污染特征及影响因素,并评估其健康风险,为舟山渔场生态环境改善、渔业资源保护和公众健康管理提供了科学依据,也为实现舟山渔场的可持续发展提供了重要保障。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况与样品采集

1.1.1 研究区域概况

舟山渔场位于长江口东南方向,29°30'N~31°00'N,120°30'E~125°00'E,面积约 $5.3\times10^4\text{ km}^2$,是我国最大的近海渔场。该区域地处长江、钱塘江、甬江的入海交汇处,受沿岸寒流、台湾暖流和黄海冷水团等自然因素的共同影响,为水生生物提供了丰富的食物资源和适宜的生存环境^[11]。舟山渔场年海产品产量约 $1.3\times10^6\text{ t}$,以大黄鱼、小黄鱼、带鱼和乌贼等物种为主,是浙江、江苏、福建、上海以及我国台湾省渔民的重要传统作业区^[9]。

1.1.2 样品采集

本研究所涉及的生物样品由浙江省海洋水产研究所于2023年3—6月通过单船底拖网作业方式采集所得。舟山渔场水生生物的物种分类依据《浙江鱼类志》《浙江甲壳志》《东海鱼类志》《中国海洋生物名录》。样品包括37个物种,涵盖25种鱼类、5种虾类、3种蟹类、2种腹足类、1种口足类和1种头足类。所有分析样品信息如表1所示。运至实验室后,对生物样品体质量、体长等生物学信息进行测量。对于各物种的样本选择,确保每种物种选取了3个大小和质量相似的生物肌肉样本,并将这些样本混合成1个复合样本,以减少样品间的个体差异性。鱼类样品取肌肉组织,虾类样品去壳取腹部肌肉,蟹类样品去壳后取螯肢肌肉,螺类样品取腹足部分肌肉,头足类

样品取胴体肌肉,口足类去壳取腹部肌肉为样品,均保存在铝箔袋中放置-20℃,直至进行分析。

1.2 实验试剂和材料

二氯甲烷(农残级)、正己烷(农残级)、甲醇(HPLC级)均购于上海百灵威公司,丙酮(AR级)购于柯林斯公司。PCBs混标(含41种PCB单体,PCB 17、PCB 18、PCB 28、PCB 31、PCB 33、PCB 44、PCB 49、PCB 52、PCB 70、PCB 74、PCB 82、PCB 87、PCB 95、PCB 99、PCB 101、PCB 105、PCB 110、PCB 118、PCB 128、PCB 132、PCB 138、PCB 149、PCB 151、PCB 153、PCB 156、PCB 158、PCB 169、PCB 170、PCB 171、PCB 177、PCB 180、PCB 183、PCB 187、PCB 191、PCB 194、PCB 195、PCB 199、PCB 205、PCB 206、PCB 208、PCB 209,浓度200~800 mg/L)购于o2si公司。四氯间二甲苯(TCMX)和五氯硝基苯(PCNB)购自o2si公司。凝胶色谱柱填料(Bio-Beads S-X3)和硅胶(Silica gel 60,0.063~0.200 mm)分别购自美国Bio-Rad公司和德国Merck公司。

1.3 样品前处理

样品冷冻干燥后,研磨粉碎。称取适量样品加入硅藻土研磨成细粉末,填装至萃取池中。每个样品中加入1 ng TCMX回收率指示物,利用加速溶剂萃取仪(Accelerated solvent extractor, LabTech,北京)进行3个循环提取,旋转蒸发浓缩样品。脂肪含量测定采用重量法^[12]。含脂率为脂肪质量和样品湿质量之比。样品脂质恒重后,利用GPC柱去除脂肪和其他大分子干扰物。 $V(\text{正己烷}) : V(\text{二氯甲烷}) = 1:1$ 洗脱样品,并收集洗脱液。收集的淋洗液经旋蒸、氮吹浓缩,用正己烷替换溶剂,继续浓缩至约1 mL。将浓缩后的溶液转移到经过活化的SPE柱中进一步洗脱和分离。10 mL正己烷洗脱SPE柱,得到F1组分。7 mL $V(\text{正己烷}) : V(\text{二氯甲烷}) = 1:1$ 和3 mL二氯甲烷继续洗脱SPE柱,得到组分F2。收集淋洗液浓缩,加入1 ng PCNB作为内标,后定容至100 μL 保存。

表1 舟山渔场水生生物样品信息
Tab. 1 Sample information of aquatic organisms from Zhoushan fishing ground

样品类别 Species	样品名称 Sample name	拉丁名 Latin name	缩写 Abbreviation	平均体长 Average body length/ mm	平均体质量 Average body mass/g	平均含脂率 Average lipid content/%	性别 Sex
鱼类 Fish	暗纹东方豚	<i>Takifugu obscurus</i>	TO	140	62.4	2.3	M
	刺鲳	<i>Psenopsis anomala</i>	PPA	89	8.1	2.8	F
	大黄鱼	<i>Larimichthys crocea</i>	LC	144	38.1	20.7	F
	刀鲚	<i>Coilia nasus</i>	CN	279	27.6	23.8	M
	带鱼	<i>Trichiurus lepturus</i>	TL	679	150.2	10.2	F
	单指虎鮋	<i>Minous monodactylus</i>	MMD	135	50.0	2.4	F
	凤鲚	<i>Coilia mystus</i>	CM	195	24.8	18.6	F
	黄姑鱼	<i>Nibea albiflora</i>	NA	195	117.2	19.9	M
	黄鲫	<i>Setipinna taty</i>	ST	169	31.6	12.6	F
	红狼牙虾虎	<i>Odontamblyopus rubicundus</i>	OR	157	7.0	2.2	M
	海鳗	<i>Muraenesox cinereus</i>	MC	430	64.0	12.1	F
	叫姑鱼	<i>Johnius grypotus</i>	JG	190	86.5	9.4	F
	尖头黄鳍牙鮀	<i>Chrysochir aureus</i>	CA	281	249.8	4.6	M
	棘头梅童	<i>Collichthys lucidus</i>	CL	147	34.5	10.6	F
	绿鳍鱼	<i>Chelidonichthys kumu</i>	CK	115	12.1	8.2	M
	龙头鱼	<i>Harpodon nehereus</i>	HN	254	63.6	9.7	F
	蓝圆鲹	<i>Decapterus maruadsi</i>	DM	130	12.4	9.6	M
	鮓鱼	<i>Miichthys miuy</i>	MTM	354	258.0	3.4	M
	前肛鳗	<i>Dysomma anguillaris</i>	DA	392	56.2	18.6	M
	小黄鱼	<i>Larimichthys polyactis</i>	LP	175	46.5	7.1	M
	细条天竺鲷	<i>Jaydia lineata</i>	JL	86	10.1	3.4	F
	银鲳	<i>Pampus argenteus</i>	PA	175	25.0	27.7	M
	紫斑舌鳎	<i>Cynoglossus purpureomaculatus</i>	CP	200	33.3	1.8	M
	中华海鮀	<i>Arius sinensis</i>	AS	265	124.7	7.2	F
	中华栉孔虾虎	<i>Chinensis steindachneri</i>	CS	143	11.4	1.7	F
虾类 Shrimp	哈氏仿对虾	<i>Parapenaeopsis hardwickii</i>	PH	106	12.4	3.5	-
	脊尾白虾	<i>Exopalaemon carinicauda</i>	EC	40	0.6	5.8	-
	细巧仿对虾	<i>Batepenaeopsis tenella</i>	BT	65	2.4	4.2	-
	鹰爪虾	<i>Trachypenaeus curvirostris</i>	TC	105	12.4	4.1	-
	中华管鞭虾	<i>Solenocera crassicornis</i>	SC	81	5.9	3.5	-
蟹类 Crab	锯缘青蟹	<i>Scylla serrata</i>	SS	117	309.4	2.9	M
	日本蟳	<i>Charybdis japonica</i>	CJ	31	6.2	4.1	F
	三疣梭子蟹	<i>Portunus trituberculatus</i>	PT	132	131.0	4.1	F
腹足类 Gastropod	脉红螺	<i>Rapana venosa</i>	RV	96	156.0	6.3	-
	香螺	<i>Neptunea cumingi</i>	NC	159	172.5	1.5	-
口足类 Stomatopoda	口虾蛄	<i>Oratosquilla oratoria</i>	OO	132	32.8	5.5	M
头足类 Cephalopoda	长蛸	<i>Octopus variabilis</i>	OV	1 120	199.2	4.9	F

注:M表示雄性;F表示雌性;-表示性别未知。

Notes: M represents male; F represents female; and - represents unknown sex.

1.4 样品仪器分析

采用安捷伦8890气相色谱-7000D三重四极杆质谱联用(GC-MS/MS)系统,通过电子电离(EI)源对PCBs进行测定。样品采用不分流进样

模式,进样体积为1 μL。使用氦气作为载气,流速设定为2.25 mL/min,离子源和传输线温度均保持在280 °C。色谱柱为DB-5MS(30 m×250 μm×0.25 μm)。气相升温程序如下:初始温度为

70 °C, 保持时间 1 min, 随后以 10 °C/min 升至 160 °C, 再以 5 °C/min 上升至 280 °C, 保持 5 min, 再以 20 °C/min 上升至 300 °C 保持 5 min, 质谱采用多重离子扫描模式(MRM)。

1.5 质量控制与质量保证

为确保分析方法的准确性和可靠性, 每个样品中均加入 TCMX 作为回收率指示物, 并使用 PCNB 作为内标物。实验室分析过程中, 每 10 个生物样品均添加 1 个程序空白样品、1 个空白溶剂样品和 1 个平行样品, 以监控实验过程中的污染、溶剂干扰及分析结果的重复性, 确保数据的质量和可靠性。结果显示所有程序空白样品和空白溶剂样品中 PCBs 含量均低于检测限, 表明在本实验的分析过程中, 所用器皿、溶剂等均未引入可干扰检测结果的 PCBs 污染, 其实验过程中不存在人为操作或其他环境因素导致的样品污染情况。样品的回收率范围为 80.27%~106.52%。检出限(Limits of detection, LOD)和定量限(Limits of quantification, LOQ)分别定义为 3 和 10 倍信噪比所对应的 PCBs 含量, 得到的 LOD 为 0.01~1.28 ng/g 脂重(lw), LOQ 为 0.04~2.94 ng/g lw。

1.6 数据分析

目标化合物含量均以 lw 为单位进行报告。数据分析采用 IBM SPSS Statistics 26.0 软件(IBM 公司开发)进行。采用单因素方差分析(ANOVA)评估数据间的差异性, 相关性分析则通过 Pearson 检验法进行, *P* 值小于 0.05 时, 认为差异具有统计学意义。图形的绘制主要采用 Origin 2024。

1.7 健康风险评估

为全面评估舟山渔场水生生物中 PCBs 的健康风险, 本研究采用国际公认的方法对其毒性、非致癌风险及致癌风险分别进行了详细评价。根据世界卫生组织(WHO)推荐的毒性当量因子(TEFs)方法, 评估了舟山渔场 37 种水生生物中 4 种类二噁英 PCB 同系物(DL-PCBs, 分别为 PCB 105、PCB 118、PCB 156、PCB 169)的毒性。其计算公式如下:

$$TEQs = \sum_i^n C_i \times TEF_i \quad (1)$$

式中: TEQs 为总毒性当量; C_i 为 PCB 同系物 i 的含量; TEF_i 为 PCB 同系物 i 的 WHO-TEF^[13]。

根据美国环境保护局 2009 年发布的人类

健康风险评估模型, PCBs 的健康风险评估可分为致癌风险和非致癌风险。成人通过水产品饮食摄入 PCBs 的平均日剂量可根据公式计算。

$$ADD = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (2)$$

式中: ADD 为日平均摄入量, ng/(kg·d); C 为水产品中的 PCBs 含量, ng/g; IR 为个人对水产品的摄入率, 成人每日水产品摄入量参考中国居民膳食指南中的建议值, 选择 30 g/d 作为平均摄入量, 符合舟山渔场区域居民的实际情况^[1]; EF 为暴露频率, 天/年; ED 为暴露持续时间, 年; BW 为平均体质量, 成年人参考体质量为 60 kg; AT 为平均暴露时间, d。PCBs 的非致癌风险评估指数(HI)可根据公式计算:

$$HI = \frac{ADD}{RfD} \quad (3)$$

式中: HI 为非致癌风险的危险指数, 当 HI<0.1 时, 没有非致癌健康风险, 当 HI 在 0.1 到 1 之间时, 可能会出现较低的非致癌健康风险, 当 HI>1 时, 可能会出现较高的潜在健康风险; RfD 为依据 EPA 推荐值参考剂量。

其致癌风险评估指数(CRI)可根据公式计算:

$$CRI = ADD \times SF \quad (4)$$

式中: CRI 为致癌风险指数, 美国环保局推荐的海产品可接受的 CRI 为 10⁴; SF 为依据 EPA 推荐值致癌物质的斜率因子^[1]。

2 结果

2.1 舟山渔场水生生物中多氯联苯的含量和组成

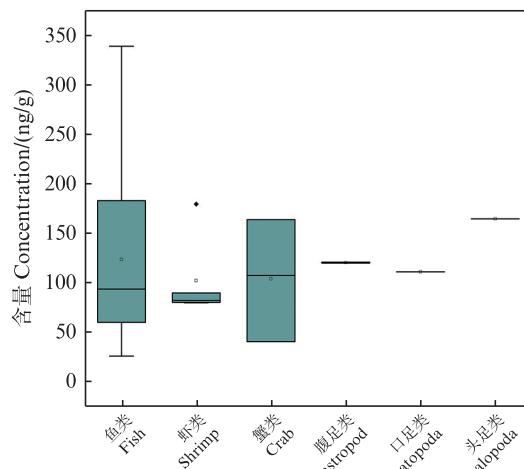
2.1.1 PCBs 的残留水平

舟山渔场水生生物中 $\sum_{41}^{} PCBs$ 含量为 24.8~338.2 ng/g(图 1a, 1b)。按鱼类、虾类、蟹类、腹足类、口足类和头足类分类, 其 $\sum_{41}^{} PCBs$ 含量分别为 24.8~338.2 ng/g、78.7~178.5 ng/g、39.4~162.8 ng/g、118.8~119.8 ng/g、109.9 ng/g 和 163.7 ng/g(图 1a)。ANOVA 分析表明, 不同物种类别间 PCBs 含量无显著性差异($P>0.05$), 见图 1a。7 种指示性 PCBs 的含量与总 PCBs 含量呈显著线性相关($r=0.989, P<0.0001$), 见图 1c。6 个样品类别中, $\sum_7^{} PCBs$ 占 $\sum_{41}^{} PCBs$ 比例为 33.11%~42.90%。从单一物种来看, 暗纹东方豚、中华栉孔虾虎鱼和刺鲳的肌肉组织中的 PCBs 含量最高, $\sum_{41}^{} PCBs$ 分

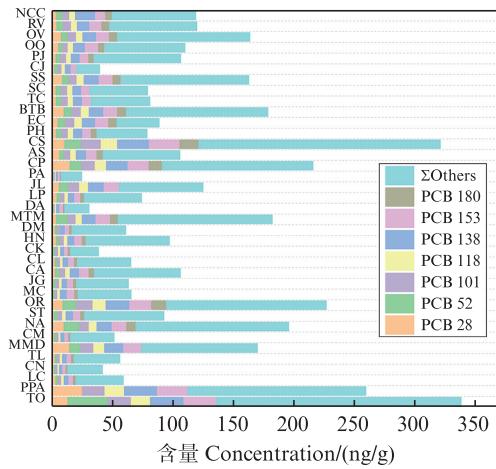
别为338.2、320.9和259.4 ng/g, Σ_7 PCBs含量分别为135.8、121.5和112.4 ng/g。相对而言,银鲳和前肛鳗的PCBs含量最低,其肌肉组织中 Σ_{41} PCBs分别为5.70和8.69 ng/g, Σ_7 PCBs含量为2.7 ng/g和6.4 ng/g。

本研究发现,舟山渔场水生生物中PCBs含量处于中低水平,与世界其他近岸海域相比较低。其PCBs含量与2005年珠江口水生生物的检测水平相当,但略高于2013年珠江口和北波罗的海水生生物的检测结果^[14-15]。相比之下,ZHOU

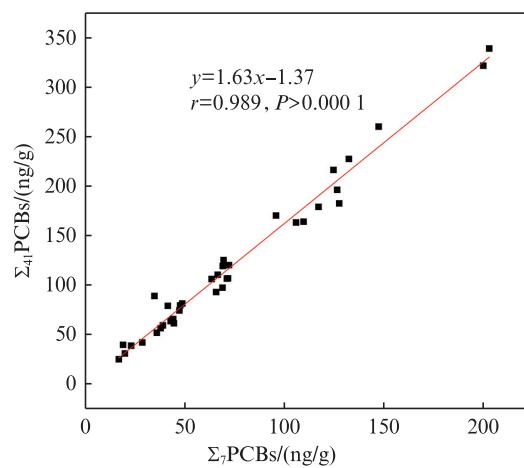
等^[10]于2011年在舟山渔场检测到的PCBs含量(71.20~1 159.23 ng/g)以及MADGETT等^[16]在苏格兰海域检测到的PCBs含量(<0.02~139 800 ng/g)均明显高于本研究结果。与欧美国家不同,中国PCBs的使用和生产历史较短,污染物积累较少。自20世纪90年代以来,中国在环境保护和污染治理方面不断加强,特别是对有毒化学物质的禁用政策严格执行,因此环境中PCBs污染水平显著降低^[17]。



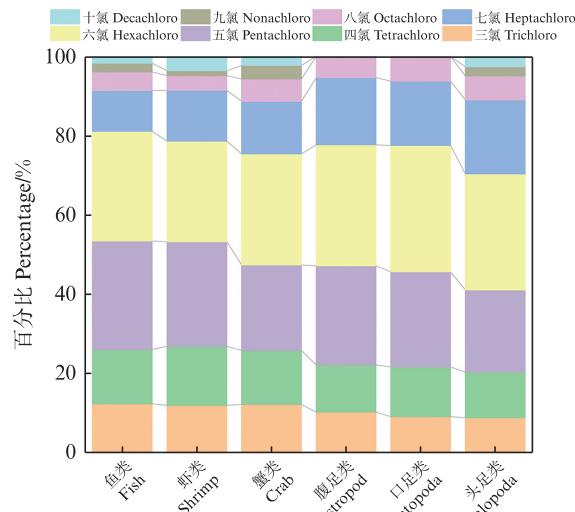
(a) 不同种类水生生物中PCBs含量
Concentrations of PCBs in different aquatic organisms



(b) 不同水生生物中PCBs组成特征
Composition characteristics of PCBs in different aquatic organisms



(c) 7种PCBs与总PCBs之间的相关性
Correlation between seven indicator PCBs and total PCBs



(d) 不同种类水生生物中按氯含量划分的PCBs分布特征
PCBs in different aquatic organisms classified by chlorine content

图1 舟山渔场不同水生生物中PCBs组成特征

Fig. 1 PCBs composition characteristics of different aquatic organisms in Zhoushan fishing ground

2.1.2 PCBs的组成特征

舟山渔场水生生物中的PCBs以五氯联苯(Penta-CBs)和六氯联苯(Hexa-CBs)为主(图1d),其中Penta-CBs占比为20.72%~27.34%,Hexa-CBs占比为25.37%~31.86%。其次为三氯联苯(Tri-CBs,8.87%~12.38%)、四氯联苯(Tetra-CBs,11.49%~14.87%)和七氯联苯(Hepta-CBs,10.26%~18.66%)。八氯联苯(Octa-CBs,3.73%~6.26%)、九氯联苯(Nona-CBs,0~3.41%)和十氯联苯(Deca-CBs,0~3.63%)占比较低。总体来看,舟山渔场水生生物中以中、低氯代PCBs为主,高氯代PCBs占比极低。这一分布模式与孙闰霞等^[11]对珠江口鱼体PCBs组成的研究结果一致,均以Penta-CBs和Hexa-CBs为主要同系物。商业PCBs产品(如Aroclor系列)的环境迁移和转化可能是造成这一污染模式的主要原因^[17]。Aroclor1254是最常见的商业产品,主要由Tetra-CBs(11%)、Penta-CBs(49%)、Hexa-CBs(34%)和Hepta-CBs(7%)组成^[18],其氯代组成与本研究结果相似。我国以Penta-CBs为主的商业PCBs曾广泛用于油漆和润滑油,储量约为2万t^[19]。这类历史遗留污染物可能是舟山渔场水生生物中以中氯代PCBs为主的重要原因。低氯代PCBs因水溶性和挥发性较强,更易在环境中迁移并增加生物暴露的可能性^[14]。同时,随着氯原子取代数量的增加,PCBs的亲脂性增强,使其更易被生物体富集^[20]。然而,高氯代PCBs分子质量和体积较大,难以穿过细胞膜,因此在生物体内的富集能力相对较低^[21]。

41种PCB单体中,PCB 138和PCB 153是主要成分。这一结果与其他地区的研究一致。NIEVES等^[22]研究发现,7种典型PCBs中,PCB 153和PCB 138占总含量的70%以上;丁洋等^[17]在涠洲岛鱼类的分析中也发现,PCB 138和PCB 153是主要单体。这两种同系物化学降解速率较低,在水环境中滞留时间较长,因此更容易在水生态系统中发生生物富集^[17]。研究还表明,它们具有高代谢稳定性,难以通过生殖过程从母体传递至后代^[10]。从分子结构上看,PCB 153和PCB 138为苯环间位和对位氯取代的单体,其氯取代位置增强了对细胞色素P450代谢的抵抗力,使其在生物体内难以被分解^[23]。此外,PCB 28、PCB 52、PCB 99和PCB 101也是次要的目标单体。

2.2 舟山渔场水生生物中多氯联苯含量特征的影响因素

2.2.1 PCBs化合物性质

PCB同系物性质差异是导致生物富集能力不同的重要因素之一。其中,log K_{ow} 是衡量亲脂性化合物生物富集程度的关键指标。本研究发现,PCBs的含量与log K_{ow} 呈抛物线关系($P<0.05$),当log K_{ow} 小于7时,生物富集水平随log K_{ow} 增加而升高,当log K_{ow} 大于7时,生物富集水平随log K_{ow} 增加而下降(图2)。这一趋势与其他研究结果一致^[10,24],与PCB同系物氯化程度的变化密切相关。研究表明,氯原子取代数量的增加会增强化合物的疏水性并降低其生物转化率,从而影响生物体内的富集水平^[10,23]。

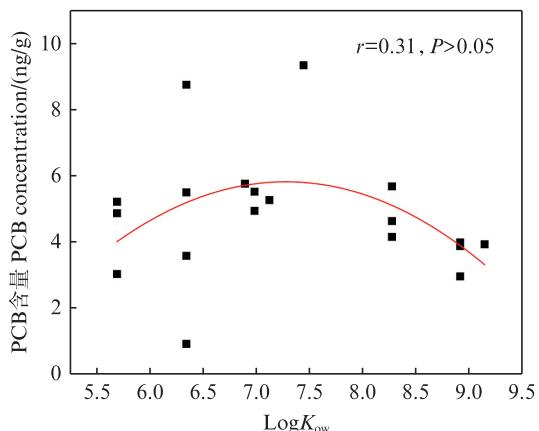


图2 log K_{ow} 值与PCBs含量的关系

Fig. 2 Relationship between log K_{ow} and concentration of PCBs

2.2.2 生物生理参数

PCBs作为强亲脂性化合物,通常更易富集于脂肪含量较高的生物体或组织中。大量研究表明,脂质含量与亲脂性化合物的生物富集水平呈正相关关系^[25]。然而,本研究发现,舟山渔场水生生物中脂质含量与PCBs含量呈显著负相关,脂质含量越高,PCBs含量反而越低(图3)。这种现象可能受到摄食行为、繁殖阶段、能量储备及季节性变化等内外源性因素的影响^[26]。本研究中,雌性水生生物占比超过一半(表1),采样时间处于春夏季的产卵期。繁殖过程中,雌性个体将大量能量以脂质形式投入卵内,而这些脂质常作为有机污染物的主要载体,对于半衰期较长的疏水性化合物尤为重要。这一过程可能显著降低母体内PCBs的含量,从

而导致脂质含量与 PCBs 浓度之间的负相关性^[26-27]。此外,已有研究表明,雌性水生生物在繁殖期间会优先将高氯代 PCBs 转移至子代体内,这可能进一步解释脂质与 POPs 相关性的不确定性^[28]。

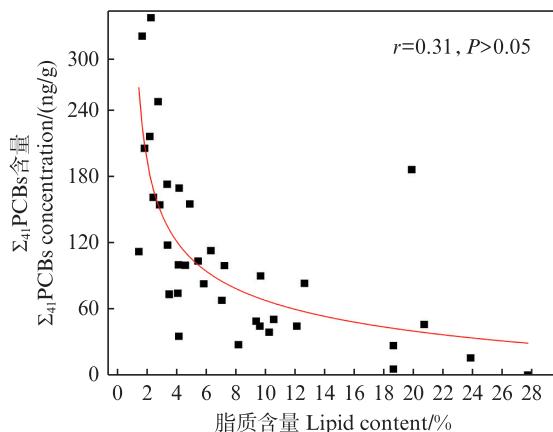
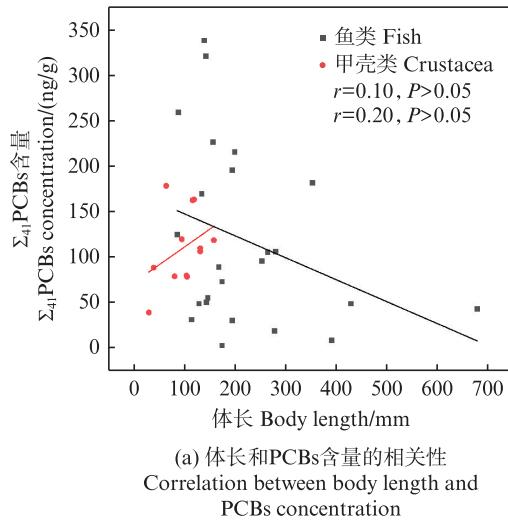


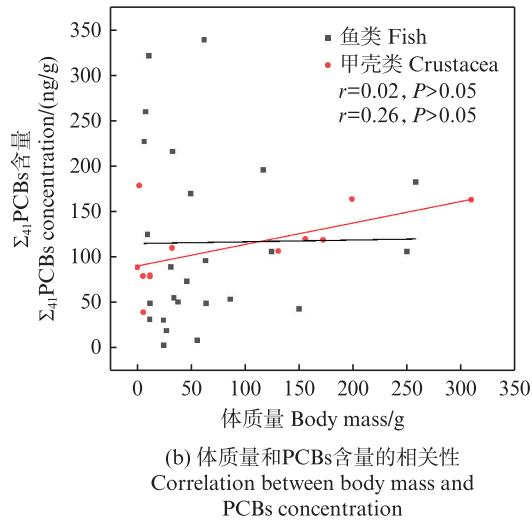
图3 舟山渔场水生生物脂质含量与 PCBs 含量的关系
Fig. 3 Relationship between lipid content of aquatic organisms and occurrence level of PCBs in Zhoushan fishing ground



(a) 体长和PCBs含量的相关性

Correlation between body length and PCBs concentration

海洋生物的体型和年龄变化会在一定程度上影响 PCBs 的吸收和代谢,并在长期尺度上导致生物体内 PCBs 富集水平的差异^[29]。本研究通过体长和体质量分析生物体型与 PCBs 富集的关系。结果显示,鱼类体内 PCBs 含量与体长呈负相关,与体质量呈正相关(图 4a);甲壳类体内 PCBs 含量与体长和体质量均呈正相关(图 4b),但相关性均不显著($P>0.05$)。鱼类中这种关系可能与其快速生长期的生理特性有关:生长阶段中鱼类表面积与体积比下降,对蛋白质需求增加^[30]。同时代谢和排泄速率提高,从而增强对污染物的降解能力,导致污染物浓度降低(生物稀释现象)^[31]。相比体型,脂质含量与 PCBs 生物污染物富集的相关性更强。这表明在快速生长期,鱼类更倾向于满足蛋白质需求而非脂肪储存。由于脂肪是污染物的主要富集部位,其在鱼类体内占比的减少进一步降低了 PCBs 的富集水平。这种脂质变化与生长发育对 PCBs 含量的共同影响解释了舟山渔场水生生物体内污染物的分布特征。



(b) 体质量和PCBs含量的相关性

Correlation between body mass and PCBs concentration

图4 舟山渔场水生生物体长和体质量与 PCBs 含量的关系

Fig. 4 Relationship between body length and body mass of aquatic organisms and concentrations of PCBs in Zhoushan fishing ground

2.3 PCBs 的毒性和健康风险评估

PCBs 可通过呼吸、饮食和皮肤吸收等途径进入人体,其中约 90% 的总暴露量源自食物摄入^[32]。鱼类、贝类和虾类等水生生物是人类重要的蛋白质来源,其体内 PCBs 的蓄积对人类健康构成潜在威胁。本研究中,PCB 105 的 TEQ 范围

为 $ND \sim 1.66 \times 10^{-5}$ ng TEQ/g, PCB 118 为 $ND \sim 3.87 \times 10^{-5}$ ng TEQ/g, PCB 156 为 $ND \sim 5.55 \times 10^{-5}$ ng TEQ/g, 而 PCB 169 未被检出。4 种 DL~PCBs 的总 TEQ 范围为 $ND \sim 9.42 \times 10^{-5}$ ng TEQ/g, 其中 PCB 156 对总 TEQ 贡献最大,表明其在舟山渔场水生生物中的影响较为显著,应加强监测和评估。

表2 舟山渔场水生生物体内PCBs的毒性当量
Tab. 2 TEQs of aquatic organisms from Zhoushan fishing ground

样品 Sample	PCB 105	PCB 118	PCB 156	PCB 169	\sum_4 PCBs
TO	1.34×10^{-5}	1.08×10^{-5}	—	—	2.42×10^{-5}
PPA	—	1.33×10^{-5}	—	—	1.33×10^{-5}
LC	1.66×10^{-5}	1.36×10^{-5}	1.84×10^{-5}	—	4.86×10^{-5}
CN	—	—	—	—	0
TL	7.59×10^{-6}	5.56×10^{-6}	—	—	1.32×10^{-5}
MMD	7.84×10^{-6}	6.54×10^{-6}	—	—	1.44×10^{-5}
CM	1.24×10^{-5}	8.70×10^{-6}	—	—	2.11×10^{-5}
NA	—	3.87×10^{-5}	5.55×10^{-5}	—	9.42×10^{-5}
ST	1.48×10^{-5}	1.13×10^{-5}	1.37×10^{-5}	—	3.98×10^{-5}
OR	—	7.10×10^{-6}	—	—	7.10×10^{-6}
MC	1.06×10^{-5}	7.90×10^{-6}	—	—	1.85×10^{-5}
JG	8.14×10^{-6}	5.87×10^{-6}	—	—	1.40×10^{-5}
CA	6.83×10^{-6}	5.20×10^{-6}	7.42×10^{-6}	—	1.94×10^{-5}
CL	7.91×10^{-6}	6.23×10^{-6}	7.70×10^{-6}	—	2.18×10^{-5}
CK	5.24×10^{-6}	4.36×10^{-6}	6.29×10^{-6}	—	1.59×10^{-5}
HN	1.10×10^{-5}	8.50×10^{-6}	1.05×10^{-5}	—	3.00×10^{-5}
DM	7.07×10^{-6}	—	7.44×10^{-6}	—	1.45×10^{-5}
MTM	6.64×10^{-6}	5.12×10^{-6}	6.91×10^{-6}	—	1.87×10^{-5}
DA	—	—	—	—	0
LP	7.46×10^{-6}	5.94×10^{-6}	8.32×10^{-6}	—	2.17×10^{-5}
JL	—	7.54×10^{-6}	1.11×10^{-5}	—	1.86×10^{-5}
PA	—	—	—	—	0
CP	—	5.13×10^{-6}	—	—	5.13×10^{-6}
AS	—	9.97×10^{-6}	1.32×10^{-5}	—	2.32×10^{-5}
CS	8.53×10^{-6}	6.77×10^{-6}	—	—	1.53×10^{-5}
PH	—	4.70×10^{-6}	—	—	4.70×10^{-6}
EC	—	1.10×10^{-5}	—	—	1.10×10^{-5}
BTB	1.02×10^{-5}	8.32×10^{-6}	1.15×10^{-5}	—	3.00×10^{-5}
TC	—	5.28×10^{-6}	—	—	5.28×10^{-6}
SC	—	4.49×10^{-6}	—	—	4.49×10^{-6}
SS	6.45×10^{-6}	5.09×10^{-6}	6.79×10^{-6}	—	1.83×10^{-5}
CJ	—	3.41×10^{-6}	—	—	3.41×10^{-6}
PT	6.11×10^{-6}	4.88×10^{-6}	7.02×10^{-6}	—	1.80×10^{-5}
OO	9.58×10^{-6}	7.24×10^{-6}	8.44×10^{-6}	—	2.53×10^{-5}
OV	—	7.86×10^{-6}	1.10×10^{-5}	—	1.89×10^{-5}
RV	—	9.31×10^{-6}	—	—	9.31×10^{-6}
NCC	2.63×10^{-6}	2.09×10^{-6}	—	—	4.72×10^{-6}

本研究评估了食用舟山渔场37种水生生物的非致癌健康风险和致癌健康风险。HI值范围为0.02~0.97,均小于1(图5)。其中,21.6%的生物(8种)无非致癌风险(HI<0.1),其余78.4%的生物(29种)表现出较低的非致癌风险(0.1<HI<1)。相较于其他物种,黄姑鱼的非致癌风险最高(HI=

0.97),需对其加强监测和关注。CRI值范围为 8.64×10^{-7} ~ 3.89×10^{-5} (图5),同样表现出黄姑鱼具有最强的致癌风险潜力(3.89×10^{-5})。然而,总体而言,所有样品的CRI值均不超过美国环保局设定的安全标准(CRI< 10^{-4}),表明舟山渔场的水生生物对人类健康不构成致癌风险。

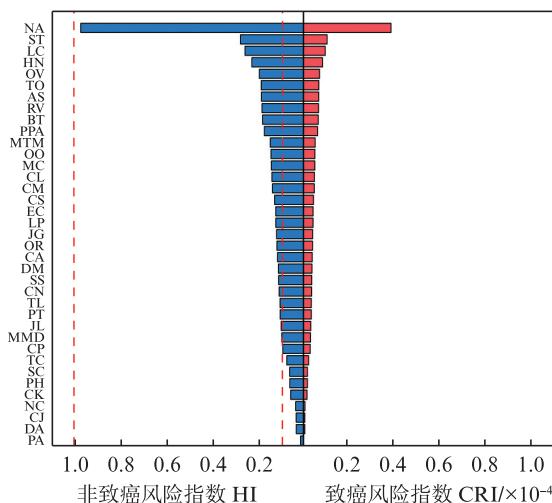


图5 舟山渔场水生生物的非致癌风险指数和致癌风险指数

Fig. 5 Non-carcinogenic risk and carcinogenic risk of aquatic organisms from Zhoushan fishery

3 结论

本研究中舟山渔场37种水生生物体内41种PCB同系物的总含量范围为5.70~338.17 ng/g,不同生物类别间差异不显著。Penta-CBs和Hexa-CBs占比最高,其中代谢稳定性较高的PCB 138和PCB 153为主要检出单体。7种指示性PCBs与总PCBs含量呈显著正相关。PCBs单体的富集水平与 $\log K_{ow}$ 呈抛物线关系(拐点为7),与脂质含量呈负相关,与体长和体质量无显著相关性。所有样品均未表现出非致癌和致癌风险。这些结果为理解舟山渔场的生态污染状况提供了科学依据,并对环境管理和资源保护具有重要意义。未来应加强区域污染源管控,实施更广范围和多时段的长期监测,优化风险评估模型,并重点关注高毒性PCBs单体在食物链中的累积效应。此外,应增强公众对海洋污染和食品安全的认识。这些措施将为舟山渔场的生态保护和渔业资源的可持续开发提供有力支持。

作者声明本文无利益冲突。

参考文献:

- [1] 徐丽君. 持久性含氯有机污染物在鱼体中的分布、富集和迁移规律[D]. 长沙: 中南大学, 2022.
- [2] 崔庆兰. 太湖不同营养级水生生物体中多氯联苯和有机氯农药的分布特征及其健康风险初探[D]. 南京: 南京大学, 2011.
- [3] CUI Q L. Distribution and preliminary health risk assessment of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in aquatic biotas on different trophic level from Taihu Lake in China [D]. Nanjing: Nanjing University, 2011.
- [4] HAYNES D, MOSSE P, OSWALD L. The use of transplanted cultured mussels (*Mytilus edulis*) to monitor pollutants along the ninety mile beach, Victoria, Australia- II. polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans [J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, 30 (12): 834-839.
- [5] KHAIRY M, BRAULT E, DICKHUT R, et al. Bioaccumulation of PCBs, OCPs and PBDEs in marine mammals from West Antarctica [J]. Frontiers in Marine Science, 2021, 8: 768715.
- [6] NGOUBEYOU P S K, WOLKERSDORFER C, NDIBEWU P P, et al. Toxicity of polychlorinated biphenyls in aquatic environments-a review [J]. Aquatic Toxicology, 2022, 251: 106284.
- [7] VISHA A, GANDHI N, BHAVSAR S P, et al. A Bayesian assessment of polychlorinated biphenyl contamination of fish communities in the Laurentian Great Lakes[J]. Chemosphere, 2018, 210: 1193-1206.
- [8] WU J P, LUO X J, ZHANG Y, et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in wild aquatic species from an electronic waste (e-waste) recycling site in South China [J]. Environment International, 2008, 34 (8) : 1109-1113.
- [9] EQANI S A M A S, MALIK R N, CINCINELLI A, et al. Uptake of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) by river water fish: the case of River Chenab [J]. Science of the Total Environment, 2013, 450-451: 83-91.
- [10] WANG X Y, ZHANG H X, ZHANG L, et al. Assessment on dioxin-like compounds intake from various marine fish from Zhoushan Fishery, China [J]. Chemosphere, 2015, 118: 163-169.
- [11] ZHOU S S, ZHU H B, HUANG S R, et al. Biomagnification and risk assessment of polychlorinated biphenyls in food web components from Zhoushan fishing ground, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 142: 613-619.
- [12] 余新威. 舟山海域主要鱼类中典型污染物的蓄积效应及食用风险评估[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [13] YU X W. Bioaccumulative characteristics and risk assessment of typical pollutants in main kinds of fishes from Zhoushan sea area [D]. Hangzhou: Zhejiang

- University, 2020.
- [12] XIE J Q, TAO L, WU Q, et al. Bioaccumulation of organochlorine pesticides in Antarctic krill (*Euphausia superba*) : profile, influencing factors, and mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 426: 128115.
- [13] VAN DEN BERG M, BIRNBAUM L S, DENISON M, et al. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, 93(2): 223-241.
- [14] 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: 中国科学院广州地球化学研究所, 2016.
- SUN R X. Organohalogenated pollutants in aquatic organisms from the Pearl River Delta, South China: spatial and temporal distribution, bioaccumulation and human dietary exposure assessment [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [15] STRANDBERG B, BANDH C, VAN BAVEL B, et al. Concentrations, biomagnification and spatial variation of organochlorine compounds in a pelagic food web in the northern part of the Baltic Sea [J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 217(1/2): 143-154.
- [16] MADGETT A S, YATES K, WEBSTER L, et al. The concentration and biomagnification of PCBs and PBDEs across four trophic levels in a marine food web [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 309: 119752.
- [17] 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.
- DING Y. Bioaccumulation of OCPs, PCBs and OPEs in coral reef fish from Weizhou island [D]. Nanning: Guangxi University, 2019.
- [18] NFON E, COUSINS I T, BROMAN D. Biomagnification of organic pollutants in benthic and pelagic marine food chains from the Baltic Sea [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 397(1/3): 190-204.
- [19] HUANG Z F, QADEER A, ZHENG S S, et al. Fatty acid profile as an efficient bioindicator of PCB bioaccumulation in a freshwater lake food web: a stable isotope guided investigation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127121.
- [20] 张可欣, 劳齐斌, 汤清清, 等. 泉州湾食用鱼中有机氯农药和多氯联苯污染状况与食用安全性的研究[J]. 海洋环境科学, 2019, 38(3): 413-419.
- ZHANG K X, LAO Q B, TANG Q Q, et al. Research on organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls pollution and food safety in edible fish in Quanzhou bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2019, 38(3): 413-419.
- [21] BORJA J, TALEON D M, AURESENIA J, et al. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation [J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(6): 1999-2013.
- [22] NIEVES C, ISABEL G, MARÍA I, et al. Spatial and temporal variability of organochlorine compounds in wild mussels from Galician Rías (2010-2019) [J]. *Environmental Advances*, 2022, 9: 100258.
- [23] JIANG Y F, WANG X T, JIA Y, et al. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170 (2/3) : 989-997.
- [24] WU J P, LUO X J, ZHANG Y, et al. Biomagnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls in a highly contaminated freshwater food web from South China [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(3): 904-909.
- [25] GIOIA R, DACHS J, NIZZETTO L, et al. Atmospheric transport, cycling and dynamics of polychlorinated biphenyls (PCBs) from source regions to remote oceanic areas [M]. Washington: American Chemical Society, 2013: 3-18.
- [26] POLISCHUK S C, NORSTROM R J, RAMSAY M A. Body burdens and tissue concentrations of organochlorines in polar bears (*Ursus maritimus*) vary during seasonal fasts[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(1): 29-39.
- [27] PENG H, ZHANG K, WAN Y, et al. Tissue distribution, maternal transfer, and age-related accumulation of dechloranes in Chinese Sturgeon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (18) : 9907-9913.
- [28] XIE J Q, TU S Y, HAYAT K, et al. Trophodynamics of halogenated organic pollutants (HOPs) in aquatic food webs[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 899: 166426.
- [29] PATERSON G, DROUILLARD K G, LEADLEY T A, et al. Long-term polychlorinated biphenyl elimination by three size classes of yellow perch (*Perca flavescens*) [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2007, 64(9): 1222-1233.
- [30] BORGÅ K, KIDD K A, MUIR D C G, et al. Trophic magnification factors: considerations of ecology, ecosystems, and study design [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2012, 8 (1): 64-84.
- [31] GOBAS F A P C, MUIR D C G, MACKAY D. Dynamics of dietary bioaccumulation and faecal elimination of hydrophobic organic chemicals in fish[J]. *Chemosphere*, 1988, 17(5): 943-962.
- [32] SONG Q B, LI J H. A systematic review of the human body burden of e-waste exposure in China [J]. *Environment International*, 2014, 68: 82-93.

Occurrence and health risks of polychlorinated biphenyls (PCBs) in aquatic organisms in the Zhoushan fishing ground

ZHANG Hanlin^{1,2}, TU Shuyi¹, LAN Ruo¹, WANG Zhenhua¹, LI Tiejun³, ZHU Jian³, XIE Jingqian¹, LIN Tian¹

(1. College of Oceanography and Ecological Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. School of Ecological and Environmental Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 3. Zhejiang Marine Fisheries Research Institute, Zhoushan, 316021, Zhejiang, China)

Abstract: The Zhoushan fishing ground, an important fishery resource area in southeast China, faces potential threats from marine environmental pollutants. This study investigates the concentration, composition, influencing factors, and health risks of polychlorinated biphenyls (PCBs) in aquatic organisms from the Zhoushan fishing ground. We collected and analysed 37 species of aquatic organisms from the area between March and June 2023. Using GC-MS/MS, concentrations and compositional profiles of 41 PCB congeners in their muscle were measured. A univariate analysis was employed to explore the factors influencing PCB accumulation. Additionally, toxic equivalent quantity (TEQ) and health risk assessment models were applied to evaluate dietary risks. The results showed that the \sum_{41} PCBs concentrations ranged from 5.70 to 338.17 ng/g lipid weight (lw). Pentachlorinated and hexachlorinated compounds were the most abundant. The concentrations of seven indicator PCBs were strongly correlated with total PCB concentrations, with PCB 138 and PCB 153 being the dominant congeners. No significant differences were observed in PCB concentrations or compositions among different species. PCBs accumulation exhibited a parabolic relationship with $\log K_{ow}$ values (with a turning point around 7) and was negatively correlated with lipid content. No significant correlation were observed with body length or weight. The total toxic equivalency of PCBs ranged from ND to 9.42×10^{-5} ng TEQ/g. Both non-carcinogenic risk ($HI < 1$) and carcinogenic risk ($CRI < 10^{-4}$) were within acceptable limits. These findings provide valuable scientific evidence for the protection of aquatic resources and human health in the Zhoushan Fishing Ground.

Key words: polychlorinated biphenyls; aquatic organisms; distribution; bioaccumulation; influencing factors; risk assessment; Zhoushan fishing ground