

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240206004

浙江温州地区海产品中石油烃的含量 分析及膳食风险评估

何依娜, 张小军, 陈霞霞, 胡红美*

(浙江省海洋水产研究所, 浙江省海洋渔业资源可持续利用技术研究重点实验室, 舟山 316021)

摘 要: **目的** 掌握浙江温州地区海产品中石油烃的污染状况及其对人群膳食暴露影响。**方法** 采集 2022 年浙江温州地区 30 个品种 217 批次海产品, 取各样品可食部分, 经组织匀质后, 经 6 mol/L 氢氧化钠溶液 40°C 恒温振荡皂化 6 h、二氯甲烷萃取、旋转蒸发浓缩至干、脱芳石油醚复溶, 取上清液采用分子荧光仪测定其石油烃含量。采用单因子指数法和商值法分别评价其污染程度和膳食暴露健康风险。**结果** 所有海产品均存在不同程度的石油烃检出(范围 1.06~26.60 mg/kg, 均值 9.73 mg/kg), 其中 13.4% 的样品中石油烃含量超出 NY 5073—2006《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》中规定的限值, 分别为缢蛏、泥蚶、馒头蟹。总体上检出浓度依次排序, 养殖贝类>海捕头足类>海捕蟹>海捕虾>海捕鱼>养殖藻类。所测海产品石油烃危害商在 0.01226~0.30760 之间, 均小于 1, 致癌风险指数范围为 4.9×10^{-7} ~ 7.6×10^{-5} , 小于 1×10^{-4} , 其中养殖贝类中缢蛏、泥蚶、贻贝的危害商和致癌风险指数相对较高。**结论** 浙江温州地区海产品中石油烃的健康风险较低, 但应密切关注长期或大量食用缢蛏、泥蚶、贻贝带来的不利影响。

关键词: 海产品; 石油烃; 健康风险评估; 膳食风险评估

Occurrence and dietary risk assessment of petroleum hydrocarbons in seafood from Wenzhou, Zhejiang Province

HE Yi-Na, ZHANG Xiao-Jun, CHEN Xia-Xia, HU Hong-Mei*

(Key Laboratory of Sustainable Utilization of Technology Research for Fisheries Resources of Zhejiang Province, Zhejiang Marine Fisheries Research Institute, Zhoushan 316021, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the occurrence of petroleum hydrocarbons in seafood samples in Wenzhou, Zhejiang Province and assess their implications for human exposure. **Methods** Two hundred and seventeen samples of thirty species were collected from Wenzhou, Zhejiang Province in 2022. The edible portions of each sample were homogenized and saponified by 6 mol/L sodium hydroxide solution at 40°C for shaking 6 h, and then extracted with dichloromethane. The extracts were concentrated to dry by rotating evaporation, and then reconstituted with dearomatic petroleum ether. The supernatant was taken for molecular fluorometer analysis. The pollution levels and potential health risks were estimated by single factor index method and quotient method, respectively. **Results** The results showed that

基金项目: 浙江省基础公益研究计划项目(LTGC24B050013)、舟山市科技计划项目(2024C31044、2021C31011)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Zhejiang Province, China (LTGC24B050013), and the Science and Technology Project of Zhoushan City (2024C31044, 2021C31011)

*通信作者: 胡红美, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为海洋环境监测及水产品质量安全研究。E-mail: huhm@zju.edu.cn

*Corresponding author: HU Hong-Mei, Ph.D, Senior Engineer, Zhejiang Marine Fisheries Research Institute, No.28, Tiyu Road, Dinghai District, Zhoushan 316021, China. E-mail: huhm@zju.edu.cn

petroleum hydrocarbons were detected in all seafood samples to varying degrees (the ranges were 1.06–26.60 mg/kg, with an average of 9.73 mg/kg), and percentage of 13.4% samples exceeded the standard NY 5073—2006 *Non-polluted food limits of toxic and hazardous substances in aquatic products*, which were *Sinonovacula constricta*, *Tegillarca granosa*, and *Calappa*. Generally, the concentrations of petroleum hydrocarbons were in the order of cultured shellfish>marine cephalopods>marine crabs>marine shrimp>marine fish>cultured algae. The hazard quotient values of petroleum hydrocarbons in measured seafood samples ranged from 0.01226 to 0.30760, less than 1, and the carcinogenic risk index ranged from 4.9×10^{-7} to 7.6×10^{-5} , less than 1×10^{-4} . Among the cultured shellfish, the hazard quotient values and the carcinogenic risk index of *Sinonovacula constricta*, *Tegillarca granosa*, and *Mytilus edulis* were relatively high. **Conclusion** The health risk of petroleum hydrocarbons in seafood from Wenzhou, Zhejiang Province is relatively low, but the adverse effects of long-term or large consumption of *Sinonovacula constricta*, *Tegillarca granosa*, and *Mytilus edulis* should be paid close attention.

KEY WORDS: seafood; petroleum hydrocarbons; health risk assessment; dietary risk assessment

0 引言

石油作为重要的能源商品,在全球经济贸易中发挥着不可替代作用,但其带来的环境和健康风险不容小觑^[1]。据海洋运输年度统计,每年平均溢油 463 万 t,严重影响海洋环境、渔业资源和生态群落结构^[2]。此外,海底油田的开采、水上货运的增多、渔港码头的基础设施建设、含油废水的排放、工业和城市径流等人类活动也导致石油间接或直接进入了海洋水体,吸附于沉积物,通过食物链蓄积在生物体内,对海洋环境和海产品质量安全构成一定威胁^[3–4]。作为石油中的烃类物质,石油烃已然成为最常见的环境污染物,并列入优先污染物控制清单^[5]。石油烃成分复杂,由多种短链、长链脂肪烃和芳香族化合物组成。在这些化合物中,芳烃最为稳定,在环境中持久存在,能产生较强的急性或慢性毒性^[6]。其中多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)约占原油中总烃的 20%,不易降解,毒性作用最强,对 RNA、蛋白质和 DNA 等大分子具有很强的亲和力,具有致畸、致癌、诱变风险^[5,7]。而单环芳烃,如苯、二甲苯,通常比 PAHs 占比更高,挥发性更强。研究表明,石油烃污染普遍存在于水^[8]、沉积物^[9]、海洋鱼类^[10]中,并通过干扰海洋生物的繁殖、生长和其他重要功能,对海洋生物产生不利影响^[11]。

东海渔业资源丰富,在海和海岸之间,形成了或宽或窄的滩涂,适合各种贝类的生长。相比鱼类和甲壳类,贝类属于滤食性生物,不易迁移,石油烃更易富集于底栖贝类中^[12–14],如江苏^[12]、沧州^[13]、广东^[14]等沿岸海域贝类平均含量(8.1–12.16 mg/kg)明显高于甲壳类(4.53–7.1 mg/kg)和鱼类(2.94–4.3 mg/kg)。而在波斯湾北部可食用海洋生物体中石油烃含量却呈现了不同的趋势(蟹>鱼>虾>双壳类),这可能与其样品数量(18 个)和含量范围(0.67–3.36 mg/kg)较小有关^[15]。海产品鱼虾蟹贝类及藻类被石油烃污染后会有异味,降低美食体验,严重污染时还会产生毒性,不仅

给海洋生态环境和渔业资源带来致命性危害,还会给居民健康带来风险^[16–17],目前海产品石油烃的污染已引起世界各国的高度关注^[7,18–21]。但目前国内外关于海产品石油烃的限量标准还尚未统一,如我国规定海洋贝类、无公害水产品、蛭、蚶等石油烃限值均为 15 mg/kg,而国外并未对石油烃进行限量规定,仅对石油烃中的毒性最大的苯并[a]芘(benzo[a]pyrene, BaP)作了规定,且不同国家不同水产品限值不同(0.002–0.01 mg/kg)^[18],这同时也限制了海产品中石油烃对人体健康风险的系统研究^[20]。海洋污染危及海产品质量安全,影响生态系统和人类健康,科学评价和预测石油烃风险水平,积极采取有效的预防措施,保护水生生物资源已成为当务之急^[22]。然而,目前针对多种类别海产品中石油烃含量及膳食风险评估研究仍然较少,基于此,本研究采用分子荧光法对 2022 年温州地区采集的 30 个品种 217 批次海水养殖产品及海捕产品中石油烃的含量水平进行分析,并基于商值法评估其膳食暴露风险,为今后科学控制石油烃污染提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

2022 年 7 月、9–11 月在浙江省温州市苍南、瑞安、洞头、平阳、乐清、龙港地区等地的海水养殖场及温州海域共采集 30 个品种 217 批次样品,样品类型包含养殖贝类、养殖藻类、海捕虾、蟹、鱼、头足类,样品采集过程严格按照相关标准要求^[23]。

氯化钠(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠(优级纯,上海凌峰化学试剂有限公司);石油醚(分析纯,沸点 60–90℃,南京化学试剂有限公司);二氯甲烷、无水乙醇(色谱纯,德国默克公司);海洋环境监测石油标准物质(1000 mg/L,国家海洋环境监测中心)。

1.2 仪器与设备

Cary Eclipse 分子荧光仪(美国安捷伦公司); THZ-92A

气浴振荡器(上海博迅实业有限公司); YP6002B 电子天平(精度 0.01 g, 金诺天平仪器有限公司); GRD 平行研磨仪(10000~12000 r/min, 微思行北京科技有限公司); EV321 旋转蒸发仪(莱伯泰科有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

参照 GB/T 30891—2014《水产品抽样规范》附录 B 制样要求取各样品可食部分, 经组织匀质后, 冷冻保存。

1.3.2 样品测定

参照实验室前期研究^[24], 准确称取(3.00±0.03) g 室温解冻样品, 经 6 mol/L 氢氧化钠溶液 40℃恒温振荡皂化 6 h、二氯甲烷萃取、旋转蒸发浓缩至干、脱芳石油醚复溶, 取上清液用分子荧光仪测定石油烃含量, 设定狭缝宽度(5 nm)、激发波长(310 nm)、发射波长(360 nm), 同时进行空白实验。在 0.0~10.0 mg/L 质量浓度范围, 石油烃含量与荧光强度值呈线性相关($R^2>0.999$), 检出限为 0.20 mg/kg。对鲳鱼、贻贝样品分别进行 2.0、5.0、10.0 mg/kg 3 个添加水平回收实验, 回收率和相对标准偏差分别为 81.0%~94.2%和 1.61%~4.74% ($n=6$), 符合方法质量控制要求。

1.4 质量评价

检测结果根据中华人民共和国农业部发布的 NY 5073—2006《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》标准限值 15 mg/kg, 进行单因子指数法评价, 本研究石油烃超标指数 $P=C/15$, C 为海产品中石油烃测定含量, mg/kg, $P>1$, 则表明海产品中石油烃超标, 反之, 则未超标。

1.5 健康风险评估

通过石油烃日摄入量进行风险评估, 摄入量按照公式(1)进行计算:

$$EDI = \frac{C \times CR}{BW} \quad (1)$$

式中, EDI 为居民每日暴露量, mg/(kg·d); C 为海产品中石油烃测定含量, mg/kg; CR 为海产品日摄入量, g/d; BW 为平均居民体重, kg; 参照前期研究^[25], 本研究海产品日摄入量为 142.2 g/d, 居民体重以成人 60 kg 计算。

由于石油烃具有潜在的致癌性, 采用危害商和致癌风险指数对石油烃同时评估致癌风险和非致癌风险。按照公式(2)~(3)进行计算:

$$HQ = \frac{EDI}{RfD} \quad (2)$$

$$CRI=EDI \times CSF \quad (3)$$

式中, HQ 为危害商, RfD 为参考剂量, mg/(kg·d), 当 $HQ>1$ 时表明存在健康风险, 反之风险可接受。 CRI 为致癌风险指数, CSF 为癌症斜率因子, (kg·d)/mg, 根据各国制定的可接受风险水平^[26], CRI 在 10^{-6} ~ 10^{-4} 范围内表明无致癌风险, 超出并大于该范围则认为有致癌风险。

1.6 数据处理

采用 Excel 2016 进行数据处理和膳食风险评估, 利用 Origin 85 进行作图分析。

2 结果与分析

2.1 总体情况分析

对采集的 217 批次海产品进行分析, 如表 1 所示, 所有样品中均有石油烃检出, 含量范围为 1.06~26.60 mg/kg, 平均值为 9.73 mg/kg。不同类别海产品中石油烃含量分布如图 1 所示, 总体上养殖贝类(范围 1.06~26.60 mg/kg, 均值 13.20 mg/kg)>海捕头足类(3.84~12.30 mg/kg, 10.10 mg/kg)>海捕蟹(3.92~18.80 mg/kg, 9.92 mg/kg)>海捕虾(3.22~14.80 mg/kg, 8.66 mg/kg)>海捕鱼(2.59~14.20 mg/kg, 8.19 mg/kg)>养殖藻类(2.53~8.58 mg/kg, 4.76 mg/kg), 养殖贝类最高, 海捕产品次之, 养殖藻类最低, 海捕产品中头足类略大于甲壳类和鱼类。贝类中石油烃平均含量大于甲壳类和鱼类的研究结果与文献[12~14]报道基本保持一致。其中, 徐志华等^[12]研究表明 2021—2022 年江苏近岸海域双壳类(<0.20~14.7 mg/kg, 8.1 mg/kg), 头足类(4.6~15.3 mg/kg, 7.9 mg/kg), 甲壳类(<0.20~25.1 mg/kg, 7.1 mg/kg)中石油烃含量总体高于鱼类(<0.20~15.0 mg/kg, 4.3 mg/kg)。孙雷等^[13]研究表明沧州近岸海域贝类(4.14~23.05 mg/kg, 12.16 mg/kg)高于虾类(<0.20~8.19 mg/kg, 4.53 mg/kg)和鱼类(<0.20~6.62 mg/kg, 2.94 mg/kg)。此外在广东沿岸海域, 相比甲壳类动物和鱼类, 2001—2010 年调查发现海洋软体动物石油烃积累能力更强(牡蛎浓度范围<0.20~36 mg/kg, 平均值 9.4 mg/kg), 但其代谢和消除能力远小于鱼类^[14]。但受采样时间、调查区域等影响, 不同时空不同类别海产品的石油烃含量还是有所差别, 但总体上, 贝类最高, 甲壳类和鱼类次之。此外, 目前海产品石油烃的研究主要集中在水产动物, 对藻类植物研究缺乏, 本研究一定程度上填补了我国养殖海藻石油烃数据空白。

2.2 不同类别海产品中石油烃的超标情况分析

根据单因子指数法进行相关分析和评价, 结果表明所有样品石油烃超标指数 P 在 0.07~1.77 之间, 平均值为 0.65, 其中 29 批次样品 $P>1$, 分别为缢蛏(19)、泥蚶(9)、馒头蟹(1), 以养殖贝类为主(占比 96.6%), 其他样品 $P<1$, 样品合格率为 86.6%。合格样品为海捕鱼、海捕虾、海捕头足类和养殖藻类, 养殖贝类和海捕蟹中石油烃超标率分别为 39.4%和 3.3%, 最大超标倍数分别为 0.77 倍和 0.25 倍。沧州近岸海域鱼类、虾类均合格, 13.3%的贝类超标, 最大超标倍数为 0.54, 与本研究结果基本保持一致^[13]。主要原因为虑食性贝类混合氧化代谢系统具有局限性, 对石油烃具有高度富集性, 但清除能力明显小于鱼类和甲壳类^[18]。由图 2 可知, 超标海产品中, 养殖贝类缢蛏的 P 值(范围

表 1 海捕鱼、虾、蟹、头足类及养殖贝类和藻类中石油烃含量
Table 1 Petroleum hydrocarbon content in marine fishing, shrimp, crabs, cephalopods, and farmed shellfish and algae

类别	物种(样品数)	最大值/(mg/kg)	最小值/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	超标样品数
海捕鱼(30)	白姑鱼(2)	9.15	8.86	9.00	0
	鲳鱼(4)	13.20	7.77	10.40	0
	红娘鱼(2)	8.00	7.43	7.72	0
	黄姑鱼(7)	4.36	2.59	3.41	0
	马鲛鱼(1)	-	-	5.87	0
	梅童鱼(3)	12.60	8.05	9.67	0
	鲹鱼(2)	13.30	5.20	9.25	0
	青占鱼(5)	14.20	11.60	13.20	0
	鲈鱼(1)	-	-	5.31	0
	小黄鱼(1)	-	-	4.94	0
	真鲷(2)	8.55	8.50	8.53	0
海捕虾(30)	哈氏仿对虾(8)	6.99	5.24	5.87	0
	鹰抓虾(7)	14.80	9.32	12.30	0
	中华管鞭虾(8)	12.40	8.37	10.60	0
	脊尾白虾(7)	7.44	3.22	6.04	0
	馒头蟹(3)	18.80	10.50	13.90	1
海捕蟹(30)	日本蟳(2)	7.78	7.69	7.74	0
	梭子蟹(14)	13.20	3.92	8.33	0
	武士蟳(11)	13.30	8.93	11.30	0
海捕头足类(20)	乌贼(8)	11.40	7.06	10.10	0
	鱿鱼(5)	12.30	9.77	11.10	0
	章鱼(7)	11.00	3.84	9.29	0
	牡蛎(3)	3.42	1.06	1.91	0
	泥蚶(16)	17.40	8.64	13.20	9
养殖贝类(71)	青蛤(7)	11.10	6.17	8.21	0
	文蛤(9)	11.50	5.17	7.78	0
	贻贝(16)	13.50	6.53	11.30	0
	缢蛏(20)	26.60	6.70	20.60	19
养殖藻类(36)	羊栖菜(8)	8.58	7.97	8.27	0
	紫菜(28)	5.05	2.53	3.75	0

注: -代表无相关数据。

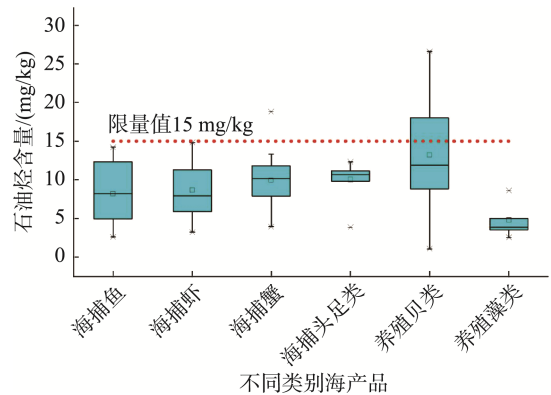


图 1 不同类别海产品中石油烃含量分布图

Fig.1 Distribution map of petroleum hydrocarbon content in different categories of seafood

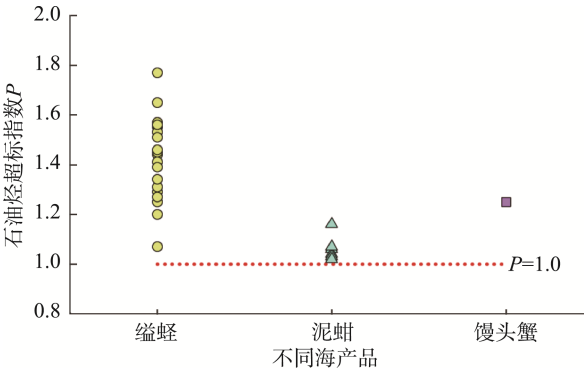


图 2 超标海产品石油烃超标指数

Fig.2 Petroleum hydrocarbon excess index of unqualified seafood

1.07~1.77, 均值 1.42)远高于泥蚶(1.02~1.16, 1.05), 这主要受其生理构造和生活习性影响, 泥蚶以鳃丝纤毛运动滤食, 缢蛏通过进出水管进行呼吸、取食和代谢, 缢蛏与水体环境接触较多^[27], 因而富集效率大于泥蚶。海捕蟹中个别馒头蟹超标, 这可能与馒头蟹的生活环境有关, 馒头蟹属于高温高盐生态群落的蟹类^[28], 高温高盐的环境导致各种降解菌活性降低^[29], 因而石油烃的含量相对比较高。

2.3 健康风险评估

参照美国总石油烃工作组^[30], 石油烃被分为 13 种馏分, 本研究选择 7 种芳香族馏分, 其总和约占石油烃的 18%, 各馏分组成比例及参考剂量见表 2。石油烃具有潜在致癌性主要由 PAHs 所致, 五元环 BaP 作为 PAHs 中致癌性最强的物质之一, 常作为 PAHs 标志物。据报道, BaP 占石油烃的比例为 0.000825%~0.01647%^[26], 本研究以 BaP 作为石油烃的代表, 以其癌症斜率因子 7.3 (kg·d)/mg^[26], 作为计算值来分析危害商和致癌风险指数, 不同类别海产品的危害商和致癌风险指数如表 3。总体上居民通过食用养殖贝类暴露石油烃的危害商及致癌风险指数最高, 海捕产品次之, 养殖藻类最低, 且所有样品石油烃危害商均小于 1, 致癌风险指数范围为 4.9×10⁻⁷~7.6×10⁻⁵, 小于 1×10⁻⁴, 说明通过食用上述海产品摄入的石油烃对暴露人群无明显的健康风险, 不会对人体产生致癌危害。但值得注意的是, 养殖贝类中缢蛏、泥蚶、贻贝的危害商和致癌风险指数相对较高(表 4), 最大致癌风险指数接近 1×10⁻⁴, 为安全起见, 建议不要长期食用这些贝

表 2 芳香族馏分比例及参考剂量		
Table 2 Aromatic fraction ratio and reference dose		
芳香族馏分碳当量	馏分组成比例/%	参考剂量/(mg/(kg·d))
>5~7(如苯)	0.02	0.002
>7~8(如甲苯)	0.08	0.2
>8~10	2.5	0.04
>10~12	3.0	0.04
>12~16	6.0	0.04
>16~21	4.0	0.03
>21~35	1.7	0.03

表 3 不同类别海产品危害商及致癌风险指数		
Table 3 Hazard quotients and carcinogenic risk index in different categories seafood		
样品类别	危害商(范围, 均值)	致癌风险指数
养殖贝类	0.01226~0.3076, 0.1526	4.9×10 ⁻⁷ ~7.6×10 ⁻⁵
养殖藻类	0.02925~0.09921, 0.05504	7.2×10 ⁻⁷ ~2.4×10 ⁻⁵
海捕鱼	0.02995~0.1642, 0.09470	6.2×10 ⁻⁷ ~4.0×10 ⁻⁵
海捕虾	0.03723~0.1711, 0.1001	10.0×10 ⁻⁷ ~4.2×10 ⁻⁵
海捕蟹	0.04533~0.2174, 0.1147	1.1×10 ⁻⁶ ~5.4×10 ⁻⁵
海捕头足类	0.04440~0.1422, 0.1168	1.6×10 ⁻⁶ ~3.5×10 ⁻⁵

表 4 养殖产品危害商及致癌风险指数		
Table 4 Hazard quotients and carcinogenic risk index in aquaculture products		
样品种类	危害商(范围, 均值)	致癌风险指数
牡蛎	0.01226~0.03955, 0.02209	4.9×10 ⁻⁷ ~9.7×10 ⁻⁶
文蛤	0.05978~0.1330, 0.08996	1.6×10 ⁻⁶ ~3.3×10 ⁻⁵
青蛤	0.07135~0.1284, 0.09493	1.6×10 ⁻⁶ ~3.2×10 ⁻⁵
贻贝	0.07551~0.1561, 0.1307	1.9×10 ⁻⁶ ~3.8×10 ⁻⁵
泥蚶	0.09991~0.2012, 0.1526	2.5×10 ⁻⁶ ~5.0×10 ⁻⁵
缢蛏	0.07747~0.3076, 0.2382	3.8×10 ⁻⁶ ~7.6×10 ⁻⁵
紫菜	0.02925~0.05839, 0.04336	7.2×10 ⁻⁷ ~1.4×10 ⁻⁵
羊栖菜	0.09216~0.09921, 0.09563	1.2×10 ⁻⁶ ~2.4×10 ⁻⁵

类, 且日摄入量不宜超过 142.2 g/d。另外, 调查显示, 我国大多数省份人均海产品日摄入量未达到 75 g^[31], 因此通过海产品摄入石油烃仍然处于安全范围。关丽等^[7]研究表明, 当鱼类和贝类可以通过异味辨识出石油烃的存在时, 已经超标, 而虾、蟹类可以通过异味辨识出石油烃的存在时, 基本在限量值之下。在食用鱼类和贝类时, 对于气味不耐受或者特别注重海产品口感的消费者, 可以通过直观的感官分辨规避部分膳食暴露风险。

2.4 风险评估不确定度

不确定度分析是膳食风险评估中一个重要的步骤, 其主要受情景、参数因素以及人为等影响^[32]。其一, 石油烃含量的不确定性。首先, 本研究样品来源于浙江温州地区养殖场和附近海域, 受采样瞬时性影响。其次, 样品直接采自产地, 忽略了运输及加工过程中石油烃消减的影响, 本研究假定运输和加工过程中石油烃含量不变, 这会带来样品石油烃含量的不确定性。另外, 石油烃测定过程中的皂化不完全、标准曲线溶液的配制及拟合过程可能也是不确定度的重要来源^[33-35]。其二, 饮食暴露的不确定性。在进行风险评估过程中, 日均摄入量和体重都以固定的一个数值进行计算, 而实际情况是受地区和饮食习惯影响, 海产品的日均摄入量有所变化, 沿海地区海产品日均摄入量普遍会偏高, 内陆地区日均摄入量会有所降低, 与此同时, 体重也会因个体差异而上下浮动, 这些都会影响风险评估的不确定性。其三, 本研究仅选择了 7 种芳香族馏分进行危害商计算, 忽略了毒性较低的脂肪烃馏分的暴露风险, 且馏分比例可能与实际略有出入。同时石油烃中 PAHs 种类较多, 以单一 BaP 为代表计算致癌风险指数, 未考虑多种 PAHs 的联合毒性效应, 也会造成评估的不确定性。

3 讨论与结论

本研究发现浙江温州地区养殖贝类、养殖藻类、海捕虾、蟹、鱼、头足类中石油烃普遍检出, 表明石油烃在海产品中广泛存在。其中 29 批次样品石油烃超标指数 $P>1$,

样品超标率为 13.4%，超出 NY 5073—2006《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》中规定的限值，以养殖贝类居多，这主要与其遗传特征、生活习性、栖息环境相关。总体上，石油烃含量养殖贝类中最高，养殖藻类最低，海捕产品次之，与文献报道基本保持一致。经健康风险评估，所研究的海产品中石油烃的危害商均小于 1，致癌风险指数均小于 1×10^{-4} ，健康风险较低，但仍应密切关注长期食用缢蛏、泥蚶、贻贝对健康的不利影响。

本研究仅选择 7 种芳香族馏分，以及以 BaP 的癌症斜率因子来评估石油烃的膳食暴露风险，忽略了脂肪烃馏分和多种 PAHs 共存时的联合暴露风险。且除了 PAHs，石油烃中苯、二甲苯等单环芳烃，占比更高，其影响也不容忽视。石油烃有味道自限性，可通过异味辨识规避部分膳食暴露风险。为减少风险评估的不确定性，今后需进一步加强海产品中 PAHs 实时监测，并通过石油烃和 PAHs 数据联合分析，对比健康风险评估结果，为监管部门的有效监管和风险管控提供技术支持。

参考文献

- [1] MA YF, ZHU H, LIU HW, *et al.* Degrading characteristics of oil-degrading bacteria and its study of petroleum hydrocarbon metabolites [J]. *Clean-Soil Air Water*, 2023, 202300163.
- [2] GUO W, WANG X, LIU S, *et al.* Long-term petroleum hydrocarbons pollution after a coastal oil spill [J]. *J Mar Sci Eng*, 2022, 10: 1380.
- [3] HU Y, ZHOU CS, XU KL, *et al.* Pollution level and health risk assessment of the total petroleum hydrocarbon in marine environment and aquatic products: A case of China [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2022, 29: 86887–86897.
- [4] ANYANWU IN, BEGGEL S, SIKOKI FD, *et al.* Pollution of the Niger Delta with total petroleum hydrocarbons, heavy metals and nutrients in relation to seasonal dynamics [J]. *Sci Rep*, 2023, 13(1): 14079.
- [5] VARJANI SJ. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons [J]. *Bioresource Technol*, 2017, 223: 277–286.
- [6] TURNER NR, RENEGAR DA. Petroleum hydrocarbon toxicity to corals: A review [J]. *Mar Pollut Bull*, 2017, 119(2): 1–16.
- [7] 关丽, 郭欣硕, 徐小雅, 等. 中华绒螯蟹对石油烃的富集代谢规律及阈值研究[J]. *渔业研究*, 2022, 44(5): 500–507.
GUAN L, GUO XS, XU XY, *et al.* Accumulation and elimination characteristic and the threshold value of *Eriocheir sinensis* to petroleum hydrocarbons [J]. *J Fish Res*, 2022, 44(5): 500–507.
- [8] MISHRA AK, KUMAR GS. Weathering of oil spill: Modeling and analysis [J]. *Aquat Procedia*, 2015, 4: 435–442.
- [9] LI L, SHEN XQ, JIANG M. Characteristics of total petroleum hydrocarbon contamination in sediments in the Yangtze Estuary and adjacent sea areas [J]. *Cont Shelf Res*, 2019, 175: 110–115.
- [10] ZAKIR AA, CLASSY D, SHAHIN B. Total petroleum hydrocarbon in the tissues of some commercially important fishes of the Bay of Bengal [J]. *Mar Pollut Bull*, 2012, 64: 2564–2568.
- [11] RICO-MARTÍNEZ R, SNELL TW, SHEARER TL. Synergistic toxicity of Macondo crude oil and dispersant Corexit 9500A to the *Brachionus plicatilis* species complex (Rotifera) [J]. *Environ Pollut*, 2013, 173: 5–10.
- [12] 徐志华, 夏子涵, 刘熠, 等. 江苏近岸海域城市海产品石油烃含量调查与污染分析[J]. *海洋环境科学*, 2023, 42(6): 886–891.
XU ZH, XIA ZH, LIU Y, *et al.* Determination and analysis of petroleum hydrocarbons in seafood caught along the coastal of Jiangsu Province [J]. *Mar Environ Sci*, 2023, 42(6): 886–891.
- [13] 孙雷, 贾方, 刘江. 沧州近岸海域水产品中石油烃含量调查与分析[J]. *河北渔业*, 2015, 12: 14–19.
SUN L, JIA F, LIU J. Investigation and analysis on the petroleum hydrocarbon contents in aquatic product from offshore area in Cangzhou [J]. *Hebei Fish*, 2015, 12: 14–19.
- [14] 甘居利, 古小莉, 李刘冬, 等. 广东沿岸海域牡蛎和鱼虾中石油烃的残留与风险评估[J]. *海洋环境科学*, 2018, 37(2): 187–192.
GAN JL, GU XL, LI LD, *et al.* Residual and risk assessment of petroleum hydrocarbons in the oyster, fish and shrimp along Guangdong coast [J]. *Mar Environ Sci*, 2018, 37(2): 187–192.
- [15] NOZAR S, PAUZI MZ, SALARPOURI A, *et al.* Total petroleum hydrocarbons in edible marine biota from northern Persian Gulf [J]. *Environ Monit Assess*, 2015, 187(4): 1–6.
- [16] OLADI M, SHOKRI MR. Multiple benthic indicators are efficient for health assessment of coral reefs subjected to petroleum hydrocarbons contamination: A case study in the Persian Gulf [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 409: 124993.
- [17] IHUNWO OC, ONYEMA MO, WEKPE VO, *et al.* Ecological and human health risk assessment of total petroleum hydrocarbons in surface water and sediment from Woji Creek in the Niger Delta Estuary of Rivers State, Nigeria [J]. *Heliyon*, 2021, (656): e07689.
- [18] 王群, 宋铎, 孟娣, 等. 石油烃对水产品质量安全影响及风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(2): 628–633.
WANG Q, SONG Y, MENG D, *et al.* Impacts and risk assessments of petroleum hydrocarbon on aquatic product quality and safety [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(2): 628–633.
- [19] 汤施展, 陈中祥, 黄丽, 等. 红外光谱法测定水产品中石油烃残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(14): 4650–4656.
TANG SZ, CHEN ZX, HUANG L, *et al.* Determination of petroleum hydrocarbon residues in aquatic products by infrared spectroscopy [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(14): 4650–4656.
- [20] WIRNKOR VA, OPARA AI, EBERE EC, *et al.* Petroleum hydrocarbons and heavy metals risk of consuming fish species from Oguta Lake, Imo State, Nigeria [J]. *J Chem Health Saf*, 2021. DOI: 10.22034/jchr.2020.584959.1017
- [21] 许乃霞, 陆皓茜, 刘腾飞, 等. 食品中多环芳烃的来源、污染状况与检测分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(2): 44–55.
XU NX, LU HQ, LIU TF, *et al.* Sources, contamination status and detection analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(2): 44–55.
- [22] TIAN YT, ZENG Y, LI CH, *et al.* Ecological risk assessment of petroleum

- hydrocarbons on aquatic organisms based on multisource data [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2020, 192: 110262.
- [23] 李赞. 食品采样及样品制备的基本要求分析[J]. *食品安全导刊*, 2019, (12): 40.
- LI Y. Analysis of basic requirements for food sampling and sample preparation [J]. *China Food Saf Magaz*, 2019, (12): 40.
- [24] 龙举, 曾军杰, 梅光明. 荧光分光光度法测定海捕鱼中石油烃含量[J]. *浙江海洋大学学报(自然科学版)*, 2022, 41(1): 56–62.
- LONG J, ZENG JJ, MEI GM. Determination of petroleum hydrocarbons in sea fishes by fluorescence spectrophotometry [J]. *J Zhejiang Univ (Nat Sci)*, 2022, 41(1): 56–62.
- [25] 张露, 胡红美, 李铁军, 等. 海产品中邻苯二甲酸酯的检测及健康风险评估[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(5): 258–265.
- ZHANG L, HU HM, LI TJ, *et al.* Determination and risk assessment of phthalic acid esters in seafood [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2020, 20(5): 258–265.
- [26] 关丽, 蔺翠翠, 郑怀东, 等. 中华绒螯蟹中石油烃风险评估[J]. *水产科学*, 2018, 37(6): 812–817.
- GUAN L, LIN CC, ZHENG HD, *et al.* Health risk assessment of chinese mitten handed crab *Eriocheir sinensis* exposed to petroleum hydrocarbons [J]. *Fish Sci*, 2018, 37(6): 812–817.
- [27] 钟志, 刘士忠, 郭远明, 等. 三唑磷在养殖泥蚶和缢蛏中的积累和消除规律[J]. *中国兽药杂志*, 2007, (5): 18–20.
- ZHONG Z, LIU SZ, GUO YM, *et al.* Accumulate and elimination of triazophos in bred bloody clam and razor clam [J]. *Chin J Vet Drug*, 2007, (5): 18–20.
- [28] 陈小庆. 东海中南部外海虾蟹类群落结构特征的研究[D]. 舟山: 浙江海洋学院, 2010.
- CHEN XQ. Community characteristics of shrimps and crabs in the offshore waters of the id-Southern East China Sea [D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2010.
- [29] 史君贤, 陈忠元, 胡锡钢. 海洋微生物对石油烃降解的研究I. 浙江省海岛海域石油烃降解细菌的生态分布[J]. *东海海洋*, 1997, 15(4): 38–45.
- SHI JX, CHEN ZY, HU XG. A study on the ecological distribution of petroleum-degradating bacteria in the waters surround the island-masses of Zhejiang [J]. *Donghai Mar Sci*, 1997, 15(4): 38–45.
- [30] Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group. Human health risk-based evaluation of petroleum release sites: Implementation of the working group approach, volume 5 [M]. Amherst, Massachusetts: Amherst Scientific Publishers, 1999.
- [31] 苏畅, 王志宏, 贾小芳, 等. 2015年中国十五省(区、市)18–59岁居民水产品类食物摄入状况分析[J]. *营养学报*, 2018, 40(1): 23–26.
- SU C, WANG ZH, JIA XF, *et al.* An analysis on marine food consumption among Chinese adults aged 18 to 59 years old in 15 provinces in 2015 [J]. *Acta Nutr Sin*, 2018, 40(1): 23–26.
- [32] 王曦, 刘子琪, 康珊珊, 等. 农药残留膳食暴露评估模型研究进展[J]. *食品科学*, 2023, 44(3): 269–277.
- WANG X, LIU ZQ, KANG SS, *et al.* Research progress on assessment models for dietary exposure to pesticide residues [J]. *Food Sci*, 2023, 44(3): 269–277.
- [33] 许岩, 李勃, 丁勇, 等. 贝类产品中石油烃测定的不确定度评估[J]. *河北渔业*, 2014, (7): 32–35.
- XU Y, LI B, DING Y, *et al.* Evaluation of the uncertainty of determination of petroleum hydrocarbons in shellfish products [J]. *Hebei Fish*, 2014, (7): 32–35.
- [34] 胡月, 任焱, 王鹭, 等. 石墨炉原子吸收法测定水产品中镉的不确定度[J]. *食品工业*, 2022, 43(12): 286–289.
- HU Y, REN D, WANG L, *et al.* Uncertainty evaluation for determination of cadmium in aquatic products by GFAAS [J]. *Food Ind*, 2022, 43(12): 286–289.
- [35] 吴祥庆, 杨妹丽, 吴明媛, 等. 液相色谱-串联质谱法测定小龙虾中硝基喹啉类代谢物残留量的不确定度评定[J]. *企业科技与发展*, 2023, (11): 41–45.
- WU XQ, YAGN SL, WU MY, *et al.* Uncertainty evaluation for determination of nitrofurans metabolites residual amount in cray by LC-MS/MS [J]. *Sci-Technol Dev Enterp*, 2023, (11): 41–45.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



何依娜, 工程师, 主要研究方向为水产品加工与质量安全。

E-mail: heyina229@126.com



胡红美, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为海洋环境监测及水产品质量安全研究。

E-mail: huhm@zju.edu.cn