

## 环境中 PCBs 的污染现状和风险评估

张微<sup>1</sup>, 杨天雄<sup>2</sup>, 柯跃建<sup>2</sup>, 葛勇<sup>2</sup>, 丁华慧<sup>2</sup>, 徐达<sup>3</sup>

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032;

2. 台州市黄岩区环境保护局, 浙江 台州 318020;

3. 浙江省环境监测中心, 浙江 杭州 310015)

**摘要:**多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是一类典型的持久性有机污染物, 具有稳定的理化性质。它的难降解性和在环境中的高残留性, 使其成为最受关注的污染物之一。文章结合欧美和亚洲地区近年的检测数据和最新研究概况, 对 PCBs 在全球的污染现状进行了总结。同时, 综述了 PCBs 对生态和健康安全的影响, 主要包括其急性毒性研究, 类雌、抗雄激素和类甲状腺素等内分泌干扰效应, 以及细胞毒性等方面的最新研究进展, 并针对 PCBs 在环境中的污染广泛持久和会对环境产生巨大伤害的特点, 对 PCBs 今后的研究进行展望。

**关键词:**多氯联苯; 污染现状; 环境安全; 健康评价

中图分类号: X820.6

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2013)05-0001-07

## THE POLLUTION AND RISK ASSESSMENT OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBS)—A REVIEW

ZHANG Wei<sup>1</sup>, YANG Tian-xiong<sup>2</sup>, KE Yue-jian<sup>2</sup>, GE Yong<sup>2</sup>, DING Hua-hui<sup>2</sup>, XU Da<sup>3</sup>

(1. College of Biological & Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China, 2. Environmental Protection Bureau of Huangyan, Taizhou 318020, China, 3. Environmental Monitoring Center of Zhejiang Province, Hangzhou 310015, China)

**Abstract:** Polychlorinated biphenyls are a class of man-made pollutants known as persistent organic pollutants, which are extremely resistance to oxidation and elimination from environment. Great concern has been given on the environmental and health risk assessment of PCBs with regard to the nature of its high persistence. The present study herein, summarized the globally status of PCBs pollution by conclusion the latest detection data and experimental research available in both at home and abroad. Ecological safety and environmental risk assessment of PCBs were also reviewed in this study, including the acute toxicity, endocrine-disrupting (estrogenic mimic, anti-androgen, and thyroxine mimic, etc.), and cytotoxicity. Further, we give the perspective for this review. Considering the features of wide pollution, huge harm and longtime persistent in environment, the present study could provide insight for PCBs investigation in the future.

**Keyword:** Polychlorinated biphenyls, Pollution status, Environmental safety, Health risk assessment

收稿日期: 2013-01-08

基金项目: 本研究受国家自然科学基金(21077094)资助

第一作者简介: 张微(1986-), 女, 浙江义乌人, 硕士研究生。

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 是一类典型的持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs)。早在 1996 年, PCBs 就被 UNEP 列为斯德哥尔摩公约首批限制的 12 种对人类和自然环境最具危害的持久性有机污染物之一, 历史上曾爆发过一系列的 PCBs 环境污染事件: 日本北九川福岗县误食被 PCBs 污染的米糠油事件、美国通用电器公司排放废水导致 Hudson 河中出现严重的 PCBs 污染事件等。从 1966 年瑞典科学家报道了环境中 PCBs 的存在开始<sup>[1]</sup>, 到现在短短数十年, 全球关于 PCBs 的文献报道超过 20000 篇, PCBs 迅速得到全球范围的广泛关注, 并成为环境研究领域的热点之一。

## 1 PCBs 的污染现状

PCBs 从 1930 年产生到现在, 作为一种物理化学性质良好的阻燃剂、热载体等广泛的运用在工农业中。在生产、运用和废弃的过程中, 大量的 PCBs 流入环境介质。据研究者估算, 1930 年到 1993 年全球共生产近 132.4 万 tPCBs, 其中大部分已近或即将进入环境中<sup>[2]</sup>, 1930 年到 1980 年, 环境中 PCBs 以每年 200% 的幅度上升, 即每年以 0.0 034 ng/L 的速度增加。1970 年开始, 一些国家禁止生产和使用 PCBs, 其含量在 1980 年-2002 年有所下降, 但是, 全球范围内的 PCBs 含量还是较高<sup>[3]</sup>。

此外, 氯化程度较高的 PCBs 半衰期很长, 在土壤介质中达 40 年<sup>[4]</sup>。缓慢的生物降解、代谢等转化作用使得 PCBs 各异构体和同系物残留于水体、土壤和沉积物中, 这些 PCBs 经迁移和转化后, 遍布全球的各个角落。土壤和沉积物是 PCBs 的主要环境归宿之一, 不论是在各地农田土、流域沉积物还是近海域沉积物中都有 PCBs 的存在<sup>[5]</sup>, 部分污染严重的地区, PCBs 的含量非常高, 如美国印第安州卡拉麦特河 (Calumet River) 支流地区测得表面沉积物中 PCBs 的总量最高为 35 000 ng/g<sup>[6]</sup>。我国台州路桥区河流沉积物中 PCBs 总量最高为 5 930 ng/g<sup>[7]</sup>。

环境中高浓度 PCBs 的存在, 增大了动植物的暴露风险, 大量研究发现 PCBs 广泛存在于各地的蔬菜水果、鱼类、鸟禽及其卵内<sup>[8][9]</sup>, 甚至北极地区的哺乳动物体内都检测出 PCBs (1~12 900  $\mu\text{g/g}$  湿重)<sup>[10]</sup>。人类处于食物链顶层, 除了直接受

表 1 第三次 WHO 毒性研究报告及母乳中 DL-PCBs 数据<sup>[11]</sup>

Country	Number of pools	PCDD/Fs WHO <sub>098</sub> TEQ pg g <sup>-1</sup> fat		PCBs WHO <sub>098</sub> TEQ pg g <sup>-1</sup> fat	
		Median	Range	Median	Range
Australia	2	5.57	5.39-5.75	2.89	2.52-3.26
Belgium	2	16.92	14.78-19.07	12.6	11.22-13.98
Brazil	11	3.92	2.73-5.34	1.77	1.30-12.28
Bulgaria	3	6.14	5.08-7.11	4.21	3.74-4.70
Croatia	2	6.40	5.99	-6.80	7.17
Czech Republic	3	7.78	7.44-10.73	15.24	14.32-28.48
Egypt	9	22.33	14.90-51.50	5.48	4.41-8.26
Fiji	2	3.34	3.17-3.51	1.75	1.70-1.80
Finland	2	9.44	9.35-9.52	5.85	5.66-6.03
Germany	4	12.53	11.14-12.72	13.67	12.80-14.31
Hong Kong SAR	11	8.69	5.80-10.09	4.73	2.80-6.58
Hungary	3	6.79	5.26-7.46	2.87	2.38-4.24
Ireland	4	7.72	6.19-8.82	4.57	2.72-5.19
Italy	4	12.66	9.40-14.83	16.29	11.02-19.33
Luxembourg	2	14.97	13.68-16.25	13.67	12.98-14.36
New Zealand	3	6.86	6.08-7.00	3.92	3.50-4.71
Norway	2	7.30	7.16-7.43	8.08	6.56-9.61
Philippines	2	3.94	3.664-4.24	2.38	2.22-2.54
Romania	3	8.86	8.37-12.00	8.06	8.05-8.11
Russia	7	9.36	7.16-12.93	13.45	12.92-22.95
Slovak Republic	4	9.07	7.84-9.87	12.60	10.72-19.49
Spain	6	11.56	10.24-18.68	9.42	6.93-17.94
Sweden	1	9.58	-	9.71	-
The Netherlands	3	18.27	17.09-21.29	11.57	10.90-13.08
Ukraine	3	10.04	8.38-10.16	19.95	14.10-22.00

到环境介质中 PCBs 的暴露影响, 动植物体内的 PCBs 也可通过食物链的生物富集和放大作用进入人体。研究数据显示, 各地区的人体内都含有 PCBs 类物质, 以最受关注的孕妇母乳为例, 表 1<sup>[11]</sup> 列举出第三次世界卫生组织 (WHO) 毒性研究报告及多个国家人群母乳中二噁英类多氯联苯 (DL-PCBs) 的含量数据。

十九世纪七十年代开始, 欧美国家通过法律法规的严格禁止 PCBs 的生产和使用, 但是从表 1 数据中可以看出, 德国 (12.80-14.31 pg/g), 俄罗斯 (12.92-22.95 pg/g), 意大利 (11.02-19.33 pg/g) 等欧洲国家母乳中 DL-PCBs 含量明显高于其他地区。欧美国家 PCBs 的消耗量占全世界总消耗的 80% 以上<sup>[2]</sup>, 尽管已经停止生产使用, PCBs 在环境介质中还是大量存在, 特别是在特定区域内残留仍非常高, 在人群体内也是普遍存在, 环境安全

及生态和健康风险仍值得关注<sup>[12][13]</sup>。

与欧美国家相比,由于对 PCBs 禁止的时间较晚,随着近二十年电子垃圾拆卸业的兴起,亚洲国家 PCBs 的污染情况和潜在危害日趋严重。有报告指出,全世界 80% 的电子垃圾集中于亚洲地区<sup>[14]</sup>,电子垃圾中存在的大量 PCBs 将会进入环境,给该地区的人群健康带来巨大的危害和影响。研究人员在中国的 12 个省市进行母乳样品调查,研究发现中国 50% 的人口血液中都含有 PCBs 的组分<sup>[15]</sup>。中国浙江省母乳样品中 PCBs 的总量最高达 124.6 ng/g 脂肪当量<sup>[16]</sup>,而印度孟买的数据最高达 170 ng/g 脂肪当量<sup>[17]</sup>。在韩国的另一项研究中发现,在女性脂肪组织中,DL-PCBs 占测得的二噁英物质总量的 48% 以上,而多氯二苯并呋喃 (polychlorinated dibenzofuran, PCDFs) 和多氯二苯并-对-二恶英 (polychlorinated dibenzo-p-dioxin, PCDDs) 分别只占了 28% 和 24%<sup>[18]</sup>。PCBs 已经成为危害当地人群健康污染物中最重要的组成部分。

从全球范围来看,PCBs 虽然被禁止生产很多年,但在环境介质和工业商品中的残留量惊人,对生态环境的影响还在持续,生物依然受到暴露风险和健康影响。不论在 PCBs 消耗量最大的欧美地区,还是在污染现状严峻的亚洲地区 PCBs 的危害和潜在风险都要受到关注。

## 2 PCBs 的环境安全与健康风险研究现状

PCBs 具有低水溶性、高脂溶性的特征,通过食物链的传递、富集及放大,环境中被植物和水生生物吸收的 PCBs 的富集系数会达到数百万倍。当体内的 PCBs 达到一定浓度,就会对生物产生不同的毒性影响,甚至威胁到生命。其中的二噁英类 PCBs,不仅是一类典型的环境荷尔蒙物质,而且被称为目前人类创造的地球上毒性最强的毒物,对生物具有很强的毒性效应<sup>[19]</sup>。长久以来,研究者对大部分 PCBs 的单体或工业商品混合物 Aroclor 系列的急性毒性、细胞毒性及内分泌干扰都进行了研究。

### 2.1 PCBs 的急性毒性

PCBs 的急性毒性诊断自 20 世纪 80 年代开始,受试生物广泛涉及大型蚤 (*Daphnia magna*)、

绿藻 (Green algae)、草虾 (Grass shrimp)、虹鳟鱼 (rainbow trout)。对于大部分水生生物都是在水环境中加入一定剂量的 PCBs 进行实验,而对于陆地生物大部分通过食物摄取的方式进行暴露<sup>[20]</sup>。

1974 年 Nebeker 等人发现大型蚤在 504h 的 Aroclors A-1221, A-1242, A-1248, A-1254, A-1260, A-1262 和 A-1268 急性毒性实验中,半致死剂量 (LC50) 分别为 180, 67, 25, 31, 36, 43 和 253  $\mu\text{g/L}$ <sup>[21]</sup>;绿藻在 5  $\mu\text{g/L}$  Aroclors A-1242 的处理下,2 d 内无明显影响,但 9 d 后细胞数量大量减少<sup>[22]</sup>;虹鳟鱼在含有 Aroclors A-1242, A-1248, A-1254, A-1260 的环境中 600h, LC50 分别为 12, 2.4, 27, 49  $\mu\text{g/L}$ <sup>[23]</sup>;在 96h 时 Aroclors A-1016 的影响下,草虾、褐虾 (Brown shrimp) 和东方牡蛎 (Eastern Oyster) 的 LC50 分别为 12.5, 10.5, 10.2。早年对 PCBs 的急性毒性研究大多是针对 Aroclors A-1221 等混合样品,选择的暴露终点多为死亡率。

随着检测、实验技术的不断发展和对 PCBs 急性毒性研究的不断深入,近年来相关的文献报道表明,研究者将研究重点转移到单个 PCBs 对受试生物的毒性,暴露终点也不再单一。并对产生这种毒性影响的原因做出更深入的解释, Feng Guo 等人对 PCB126 进行研究,96 h 的急性暴露实验中日本虎斑猛水蚤的 LC50 为 2.83 mg/L,其幼虫对 PCB126 的反应更加敏感, LC50 为 1.2 mg/L<sup>[24]</sup>;在 PCB28 和 PCB153 对大型蚤的急性毒性实验中, LC50 分别为 27.08 和 579.16  $\mu\text{g/L}$ <sup>[25]</sup>。美国研究者 Ian lai 等人用低剂量的 PCB126 对雄性成年大鼠进行二周的暴露实验,发现大鼠肝脏质量增加 42%,并且对其肝脏细胞的一些指标和酶的活性都有显著地影响,这一结果在 Fisher 等人的研究结果相近<sup>[26][27]</sup>。

PCBs 的急性毒性研究发展至今,日趋成熟和深入。研究者不再满足于它对受试生物的致死致畸效应,而将其与基因工程,分子生物学相结合,更加关注产生这种结果的原因,从而对 PCBs 的毒性进行综合评估。

### 2.2 PCBs 的内分泌干扰效应

PCBs 是一类典型的内分泌干扰物,1970 年有研究证明低氯代的 Aroclor 混合物和邻位取代的 PCBs 具有类雌激素活性<sup>[28]</sup>,经过四十余年的研究和发展,人们对 PCBs 的内分泌干扰效应有了

更加深入和全面的认识。

2.2.1 类雌、抗雄激素系统的效应

PCBs 的商品混合物 Aroclor 系列和各单体的类雌、抗雄激素效应在过去做了大量的体内、体外模型的研究,Decastro 等人采用 MCF-7 细胞增殖法对环境介质和人体组织中存在的三十四种 PCBs 进行研究,结果表明其中 13 种 PCB 17、18、30、44、49、66、74、82、99、103、110、128、179 具有微弱的雌激素效应<sup>[29]</sup>,大量研究发现多种 PCBs 单体和混合物具有内分泌干扰效应,见表 2。

随着研究的不断深入,人们的关注重点不再是 PCBs 对动物体内模型或人类细胞(MCF-7)等体外模型的内分泌干扰效应,而是在效应的基础上,与流行病学、病理学相结合,PCBs 的暴露对青春期的影响已经在很多的流行病学研究中提到,

研究发现 PCBs 对女性个体的青春期无明显影响,而对男性个体的青春期存在明显的延迟作用<sup>[29][30]</sup>。

Toft 等人对瑞典渔民、格林兰岛、乌克兰哈尔科夫以及波兰华沙居民的精液质量研究中发现,血清中 PCB-153 的浓度影响精子染色体完整性和运动性,且与其呈反比<sup>[31]</sup>,相似的研究发现人群体内 PCB-153 的含量对精子内部抗凋亡分子 Bcl-xL 的水平和 DNA 的完整性都有显著影响<sup>[32]</sup>。PCBs 可以诱发 C1q 受体基因的表达,导致人类滋养层细胞的凋亡,从而造成人体非正常的流产。研究表明男性患前列腺癌与体内 PCB153 的含量有关<sup>[33]</sup>,一项病理学研究也发现电容器制造厂的男性工人暴露在较高浓度的 PCBs 环境中与他们患前列腺癌死亡率有很大的关联<sup>[34]</sup>。

表 2 部分 PCBs 的内分泌干扰效应研究结果

实验组	PCB	效应	
雌鼠	Aroclor1221、1232、1242	子宫湿重增加 <sup>[35]</sup>	
雌鼠	PCB54	子宫湿重显著增加 <sup>[36]</sup>	
雄性大鼠	Aroclor 1254	精子数量减少、运动能力减弱 <sup>[37]</sup>	
体内 (in vivo)	雄性小鼠	Aroclor 1254	暴露 50 天精子数量减少,但睾酮水平和雌激素受体表达的水平没有明显影响 <sup>[38]</sup>
	怀孕大白鼠	Aroclor1221	前腹侧室周核的细胞凋亡存在性别差异 <sup>[39]</sup>
	虹鳟鱼	Aroclor 1260	低浓度使雌性性腺异常卵母细胞发育异常 高浓度可使性分化异常,雄性个体比例上升 <sup>[40]</sup>
	切除卵巢的小鼠	PCB104	子宫湿重增加,引发阴道上皮细胞角质化 <sup>[41]</sup>
	人类雌激素受体	Aroclor 1016, 1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1260, 拮抗二氢睾酮的(DHT)的活性,表现出抗雄激素效应 <sup>[42]</sup> 5432, 5442	
	人类雄激素受体	PCB49, 66, 74, 105, 118, 138, 153, 156	拮抗二氢睾酮的(DHT)的活性,表现出抗雄激素效应 <sup>[42]</sup>
		PCB138	具有抗雄效应 <sup>[43]</sup>
		PCB138、153、180	与核受体的二个配体竞争结合,从而影响荷尔蒙的合成 <sup>[43]</sup>
体外 (in Vitro)	(MCF-7)	PCB153	暴露 48h-6d 期间显著刺激 MCF-7 细胞增殖 <sup>[44]</sup>
	人体乳腺癌 细胞	PCB118	暴露 48 h 内刺激 MCF-7 细胞增殖 <sup>[44]</sup>
		PCB101、138	暴露 6 天物无明显影响 <sup>[44]</sup>
		PCB104、188	促进 MCF-7 细胞大量增殖 <sup>[45]</sup>
		PCB155	显著的抗雌激素效应 <sup>[41]</sup>
		PCB 58	无明显效应,肝细胞卵黄蛋白原也无明显效应 <sup>[45]</sup>

### 2.2.2 对甲状腺激素系统的影响

除了影响性激素的水平,PCBs 对甲状腺激素系统的干扰和影响也很明显,一些 PCBs 单体和混合物可以通过不同途径,直接或间接影响动物体内总甲状腺激素(total thyroxine,TT4)、血清中游离甲状腺激素(free thyroxine,FT4)等激素的水平<sup>[46]</sup>,PCB153 可以抑制促甲状腺激素释放激素(thyrotropin releasing hormone,TRH)受体的活性,从而减少了总甲状腺激素,游离甲状腺激素和促甲状腺激素(thyroid stimulating hormone,TSH)的分泌<sup>[47]</sup>。研究发现在 PCB126 的作用下,促甲状腺激素的含量增加而血清中甲状腺激素的水平却下降。PCBs 还能在不影响促甲状腺激素的前提下改变游离甲状腺激素的水平<sup>[48]</sup>。

近年来,研究者们除了通过体内体外模型研究 PCBs 的单体或混合物的内分泌干扰效应外,还深入研究了 PCBs 对大脑皮层,下丘脑等神经系统的影响,从而更好地认识其产生内分泌干扰效应的机理和原因<sup>[49]</sup>。另外,也有科学家开始思考 PCBs 与肥胖症的关系<sup>[50]</sup>。

PCBs 的内分泌干扰效应的研究经过长期的发展,虽然研究者们有了较为深入的认识,但是由于 PCBs 单体和混合体种类较多,研究者对其采用的试验方法和评价方法的差异,所以得到的内分泌干扰活性存在一定的差异,对其产生的作用机理的认识也需要更深入的研究。

### 2.3 PCBs 的细胞毒性

细胞毒性实验是评估环境污染物对生物细胞的凋亡,增殖等作用的一项基本方法,PCBs 的细胞毒性研究集中探究不同 PCBs 的同类物对生物细胞的毒性作用,如共平面 PCB(coplanar PCB)与非共平面 PCB(noncoplanar PCB)在细胞毒性上的区别,Shen 等人在 PCB126 和 PCB153 对肾脏细胞的暴露实验中发现共平面 PCB 与非共平面 PCB 对细胞的致死机制存在差异<sup>[51]</sup>,很多文献也有类似结果的报道,且得出非共平面 PCB 的细胞毒性更大的结论<sup>[52][53]</sup>。

在 PCBs 对细胞产生毒性的机理研究中发现,PCBs 能够引起细胞内  $Ca^{2+}$  和活性氧(ROS)水平的变化,对细胞产生毒性效应<sup>[54]</sup>。大部分 PCBs 可能还有很强的神经毒性,可以通过干扰细胞神经递质的释放来影响细胞的生存,Kodavanti, PRS 等人在二十世末对大鼠的研究中发现,PCB 同系

物对大鼠具有潜在的神经毒性作用<sup>[52]</sup>,Lee, DW 和其他研究者的研究表明,PCBs 能影响细胞内多巴胺的含量,产生细胞凋亡等毒性作用<sup>[53]</sup>,神经元细胞中,PCB 通过调节细胞凋亡蛋白酶的活性,诱导神经元细胞的凋亡<sup>[54]</sup>。

对 PCBs 的环境安全和健康风险的评估,仅仅了解其急性毒性、内分泌干扰效应和细胞毒性是远远不够的,还要对 PCBs 的毒性机制和其它潜在的毒性影响进行更加深入的研究。

## 3 展望

自 20 世纪 70 年代禁止使用到现在,PCBs 的环境浓度虽然在全球范围内有所下降,但在环境介质中还是广泛存在。我国已经成为亚洲甚至世界上最大的电子垃圾拆卸中心,成为 PCBs 污染严重的国家之一,给国家的人群健康和生态环境系统造成巨大的潜在威胁,因此对 PCBs 的分布特点追踪和环境风险的评估是非常重要的。

在今后的研究中,我们应该把重点放在:(1)继续加强对 PCBs 污染源的管理,消减 PCBs 进入环境的总量;(2)研究和发 展 PCBs 以及其代谢产物的处理技术;同时关注手性 PCBs 的对映体选择性;(3)将 PCBs 的环境风险评估与分子毒理学,临床医学,流行病学等学科的理论和方法相结合,更加深入的研究 PCBs 影响生物的机理,全方位的了解 PCBs 对环境中生物的作用;(4)对污染严重地区的水体,土壤,沉积物以及人群和野生动物体(血液,乳汁等)中 PCBs 进行定期监测,并开展地区流行病学调查,从实际环境的暴露浓度来探讨 PCBs 对人群健康的影响;(5)研究 PCBs 同系物对生态环境和人群健康的同时,也要关注 PCBs 与其他环境污染物,如重金属、农药、个人护理品等的联合作用。

## 参考文献

- [1]Jensen, Soren. Report of a new chemical hazard[J]. New Scientist. 1966, 612: 247-250.
- [2]Knut Brevik, Andy Sweetman, Jozef M. Pacyna, Kevin C. Jones. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—a mass balance approach I. Global production and consumption[J]. The Science of the Total Environment. 2002, 290: 181-198.
- [3]Roger Fuoco. A snow/??m four-century record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorobiphenyls (PCBs) at Talos

- Dome (Antarctica) [J], *Microchemical Journal*. 2012, 105: 133–141.
- [4] 聂湘平, 多氯联苯的环境毒理研究动态 [J]. *生态科学*. 2003, 22: 171–176. NIE Xiang-ping. The advance in environmental eco-toxicology of polychlorinated biphenyls. *Ecological Science*. 2003, 22: 171–176. (in chinese)
- [5] Nobuyoshi Yamashiita, Kurunthachalam Kannan, et al. Vertical profile of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, Naphthalenes, Biphenyls, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Alkylphenols in a sediment core from Tokyo Bay, Japan [J]. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34: 3560–3567.
- [6] Andres Martinez, Karin Norström, et al. Polychlorinated biphenyls in the surficial sediment of Indiana Harbor and Ship Canal, Lake Michigan [J]. *Environment International*. 2010, 36: 849–854.
- [7] 王学彤, 李元成, 等. 电子废物拆解区河流沉积物中多氯联苯的污染水平、分布及来源 [J]. *环境科学*, 2012, 33 (7): 2347–2351. Wang Xue-tong, Li Yuan-cheng, et al. Levels, distribution and possible sources of polychlorinated biphenyls in river sediments from an electronic waste recycling area. *Environmental Science*. 2012, 33(7): 2347–2351. (in chinese)
- [8] Maria Maddalena Storelli, Grazia Barone, et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dioxins and furans (PCDD/Fs): Occurrence in fishery products and dietary intake [J]. *Food Chemistry*. 2011, 127: 1648–1652.
- [9] Yin-ping Liu, Jing-guang Li, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine fish from four areas of China [J]. *Chemosphere*. 2011, 83: 168–174.
- [10] 余刚, 黄俊, 等. 持久性有机污染物: 倍受关注的全球性环境问题 [J]. *环境保护*. 2001, 4: 37–40. Gang Yu, Jun Huang. Persistent organic pollutants: one of the important global environmental problems [J]. *Environmental Protection*. 2001, 4: 37–40. (in chinese).
- [11] Van Leeuwen, F.X.R., Malisch, R. Results of the third round of the WHO coordinated exposure study on the level of PCBs, PCDDs, and PCDFs in human milk [J]. *Organochlorine Compd.* 2002, 56: 311–316.
- [12] S. Alivernini, C. L. Battistelli, L. Turrio-Baldassarri. Human Milk as a Vector and an indicator of exposure to PCBs and PBDEs: temporal trend of samples collected in Rome [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*. 2011, 87: 21–25.
- [13] Luisa R. Bordajandi, Esteban Abad, et al. Occurrence of PCBs, PCDD/Fs, PBDEs and DDTs in Spanish breast milk: Enantiomeric fraction of chiral PCBs [J]. *Chemosphere*. 2008, 70: 567–575.
- [14] Puckett J and Smith T. Exporting harm: the high-tech trashing of Asia The Basel Action Network. Seattle: Silicon Valley Toxics Coalition: 2002
- [15] Jingguang Li, Lei Zhang, et al. A national survey of polychlorinated dioxins, furans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) in human milk in China [J]. *Chemosphere*. 2009, 75: 1236–1242.
- [16] Haitao Shen, Gangqiang Ding, et al. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk from Zhejiang, China. *Environment International*. 2012, 42: 84–90.
- [17] Gnanasekaran Devanathan, Annamalai Subramanian, et al. Persistent organochlorines in human breast milk from major metropolitan cities in India [J]. *Environmental Pollution*. 2009, 157: 148–154.
- [18] Moon, Hyo-Bang Lee, Duk-Hee; Lee, Yoon Soon; Kannan, Kurunthachalam, Concentrations and accumulation profiles of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in adipose fat tissues of Korean women [J]. *Journal of Environmental Monitoring*. 2011, 13: 1096–1101.
- [19] 赵高峰. 电子垃圾中多氯联苯的环境转移和潜在的健康风险 [D]. 湖北: 中国科学院水生生物研究所. 2006. Gao Feng-Zhao. Studies on environmental transfer and potential health risk of Polychlorinated Biphenyls from electrical and electronic waste [D]. Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Hu Bei province. 2006. (in chinese)
- [20] N. K. Nagpal, Ph. D. Water Quality Branch Water Management Division. Ministry of environment, lands and parks province of british Columbia. 1992.
- [21] Nebeker, A.V. and F.A. Puglisi. Effect of polychlorinated biphenyls (PCBs) on survival and reproduction of *Daphnia*, *Gammarus*, and *Tanytarsus* [J]. *Trans. Amer. Fish. Soc.* 1974, 103: 722–728.
- [22] Glooschenko, V.W. Glooschenko. Effect of polychlorinated biphenyl compounds on growth of Great Lakes phytoplankton [J]. *Can. J. Bot.* 1975, 53: 653–659.
- [23] Mayer, F. L.P. M. Mehrle. Residue dynamics and biological effects of polychlorinated biphenyls in aquatic organisms [J]. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1977, 5: 501–511.
- [24] Feng Guo, Lei Wang, et al. Acute and chronic toxicity of polychlorinated biphenyl 126 to *Tigriopus Japonicus*: effects on several, growth, reproduction, and intrinsic rate of population growth [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2012, 31(3): 639–645.
- [25] Li, N Nie, X-P Li, et al. Toxicity Effects of PCB sub (153) and PCB sub (28), on *Daphnia magna* [J]. *Journal of Agro-Environment Science*. 2012, 31(5): 891–897.
- [26] Fisher JW, Campbell J, et al. Effect of PCB 126 on hepatic metabolism of thyroxine and perturbations in the hypothalamic-pituitary-thyroid axis in the rat [J]. *Toxicol Sci.* 2006, 90: 87–95.
- [27] Ian Lai, Yingtao Chai, Don Simmons, et al. Acute toxicity of 3,3', 4,4', 5-pentachlorobiphenyl (PCB 126) in male Sprague-Dawley rats: Effects on hepatic oxidative stress, glutathione and metals status [J]. *Environment International*. 2010, 36: 918–923.
- [28] Bitman J, Cecil H C. Estrogenic activity of DDT and polychlorinated biphenyls [J]. *J Agr Food Chem.* 1970, 18: 1108–1112.
- [29] DeCastro BR, Korrick SA, et al. Estrogenic activity of polychlorinated biphenyls present in human tissue and the environment. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40: 2819–2825.
- [30] Guo YL, Lambert GH, et al. Health effects of prenatal exposure to polychlorinated biphenyls and dibenzofurans [J]. *Int Arch Occup Environ Health* 2004, 77: 153–158.
- [31] Toft G, Rignell-Hydbom A, et al. Semen quality and exposure to persistent organochlorine pollutants [J]. *Epidemiology*. 2006, 17 (4): 450–458.

- [32]Stronati A, Manicardi GC, Cecati M, et al. Relationships between sperm DNA fragmentation, sperm apoptotic markers and serum levels of CB-153 and p,p'-DDE in European and Inuit populations[J]. *Reproduction*. 2006, 132(6): 949-958.
- [33]Hardell, L; Andersson, SO, et al. Adipose tissue concentrations of persistent organic pollutants and the risk of prostate cancer[J]. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*. 2006, 48: 700-707.
- [34]Prince, MM, Ruder, AM, et al. Mortality and exposure response among 14,458 electrical capacitor manufacturing workers exposed to polychlorinated biphenyls (PCBs) [J]. *Environmental Health Perspectives*. 2006, 114: 1508-1514.
- [35]Qin Z F, Zhou J M, et al. Effects of Chinese domestic polychlorinated biphenyls (PCBs) on gonadal differentiation in *Xenopus laevis* [J]. *Environ Health Persp*. 2003, 114: 553-556.
- [36]Arcaro K F, Yi L, et al. 2,2',6,6'-Tetrachlorobiphenyls is estrogenic in vitro and in vivo[J]. *J Cell Biochem*. 1999, 72: 94-102.
- [37]Krishnamoorthy G, Venkataraman P, et al. Ameliorative effect of vitamins (alpha-tocopherol and ascorbic acid) on PCB (Aroclor 1254) induced oxidative stress in rat epididymal sperm [J]. *Reprod Toxicol*. 2007, 23(2): 239-245.
- [38]Cai, JL, Wang, CG, et al. Disruption of spermatogenesis and differential regulation of testicular estrogen receptor expression in mice after polychlorinated biphenyl exposure [J]. *Toxicology*. 2011, 287: 21-28.
- [39]Dickerson, SM, Cunningham, SL, et al. Prenatal PCBs disrupt early neuroendocrine development of the rat hypothalamus[J]. *Toxicology And Applied Pharmacology*. 2011, 252: 36-46.
- [40]Matta M B, Cairncross C, et al. Possible effects of polychlorinated biphenyl on sex determination in rainbow trout [J]. *Environ Toxicol Chem*. 1998, 17: 26-29.
- [41]Fielden, MR, Chen, L, et al. Examination of the estrogenicity of 2,4,6,2',6'-pentachlorobiphenyl (PCB 104), its hydroxylated metabolite 2,4,6,2',6'-pentachloro-4-biphenylol (HO-PCB 104), and a further chlorinated derivative, 2,4,6,2',4',6'-hexachlorobiphenyl (PCB 155) [J]. *Environmental Health Perspectives*. 1997, 105: 1238-1248.
- [42]Schrader T J, Cooke G M. Effects of Aroclors and individual PCB congeners on activation of the human androgen receptor in vitro [J]. *Reprod Toxicol*. 2003, 17: 15-23.
- [43]Bonefold-Jorgensen E, Andersen A, et al. Effect of highly bioaccumulated polychlorinated biphenyl congeners on estrogen and androgen receptor activity[J]. *Toxicology*. 2001, 158: 141-153.
- [44]Radice, S, Chiesara, E, et al. Different effects of PCB101, PCB118, PCB138 and PCB153 alone or mixed in MCF-7 breast cancer cells [J]. *Food And Chemical Toxicology*. 2008, 46: 2561-2567.
- [45]Andersson, PL, Blom, A, et al. Assessment of PCBs and hydroxylated PCBs as potential xenoestrogens: In vitro studies based on MCF-7 cell proliferation and induction of vitellogenin in primary culture of rainbow trout hepatocytes [J]. *Archives Of Environmental Contamination And Toxicology*. 1999, 37: 145-150.
- [46]Miller, VM, Sanchez-Morrissey, S, et al. Developmental coexposure to polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers has additive effects on circulating thyroxine levels in rats[J]. *Toxicological Sciences*. 2012, 127: 76-83.
- [47]Liu, CJ, Ha, M, et al. JNK pathway decreases thyroid hormones via TRH receptor: A novel mechanism for disturbance of thyroid hormone homeostasis by PCB153[J]. *Toxicology*. 2012, 302: 68-76.
- [48]Michael S. Bloom, John E. Vena, et al. Assessment of polychlorinated biphenyl congeners, thyroid stimulating hormone, and free thyroxine among New York State anglers [J]. *Environ. Health*. 2009, 212: 599-611.
- [49]Anne-Simone Parent, Elise Naveau, et al. Effects of prenatal exposure to endocrine disruptors on cerebral cortex development [J]. *Research and Perspectives in Endocrine Interactions*. 2011, 27: 43-49.
- [50]Tang-Peronard, JL, Andersen, HR, et al. Endocrine-disrupting chemicals and obesity development in humans: A review [J]. *Obesity Reviews*. 2011, 12: 622-636.
- [51]Shen, KL, Shen, CF, et al. Morphological alterations of Vero cell exposed to coplanar PCB 126 and noncoplanar PCB 153 [J]. *Environmental Toxicology*. 2012, 27: 26-31.
- [52]Kodavanti, PRS, Tilson, HA. Structure-activity relationships of potentially neurotoxic PCB congeners in the rat [J]. *Neurotoxicology*. 1997, 18: 425-441.
- [53]Shen, KL, Shen, CF, et al. PCB congeners induced mitochondrial dysfunction in Vero cells [J]. *Journal Of Hazardous Materials*. 2011, 185: 24-28.
- [54]Zieminska, E, Stafiej, A, et al. Cultures of rat cerebellar granule cells outweighs the effects of polychlorinated biphenyls [J]. *POLISH Journal Of Environmental Studie*. 2012, 21: 1079-1087.
- [55]Coccini, T, Castoldi, AF, et al. Developmental exposure to methylmercury and 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB153) affects cerebral dopamine D1-like and D2-like receptors of weanling and pubertal rats [J]. *Archives Of Toxicology*. 2011, 85: 1281-1294.
- [56]Sanchez-Alonso, JA, Lopez-Aparicio, P, et al. Polychlorinated biphenyl mixtures (Aroclors) induce apoptosis via Bcl-2, Bax and caspase-3 proteins in neuronal cell cultures [J]. *Toxicology Letters*. 2004, 153: 311-326.