

云南省淡水湖泊鱼虾中多氯联苯食用安全性评估

栾杰, 许燕*, 林 佶, 段毅宏, 李承蹊, 赵晓慧

(云南省疾病预防控制中心, 昆明 650022)

摘要: 目的 对云南省5个淡水湖泊中鱼虾体内的多氯联苯(polychlorinated biphenyl, PCBs)污染水平进行调查研究。**方法** 采用气相色谱-质谱联用仪进行检测分析, 根据检测结果对云南省淡水湖泊中的鱼虾体内多氯联苯的含量进行食用安全性评估。**结果** 云南省淡水湖泊中鱼虾体内的多氯联苯检出率为90%, 多氯联苯的含量范围为ND~1.16 $\mu\text{g/kg}$, 平均含量为0.27 $\mu\text{g/kg}$, 低于国家标准限量。云南省淡水湖泊中鱼虾体内的多氯联苯按照世界卫生组织(World Health Organization, WHO)规定的多氯联苯毒性当量(toxic equivalent quantity, TEQ)分布于ND~ 6.51×10^{-5} $\mu\text{g/kg}$, 平均值为 1.21×10^{-5} $\mu\text{g/kg}$, 低于欧盟的行动标准限量。**结论** 云南省居民从云南省淡水湖泊鱼虾体内摄入持久性有机污染物多氯联苯的剂量较低, 引起的健康风险较低。

关键词: 云南淡水湖泊; 鱼虾; 多氯联苯; 食用安全性评估

Risk assessment of polychlorinated biphenyl in fish and shrimp from freshwater lakes in Yunnan province

LUAN Jie, XU Yan*, LIN Ji, DUAN Yi-Hong, LI Cheng-Xi, ZHAO Xiao-Hui

(Yunnan Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650022, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the pollution level of polychlorinated biphenyl (PCBs) in fish and shrimp from five freshwater lakes in Yunnan province. **Methods** The PCBs content of fish and shrimp were determined by gas chromatography-mass spectrometry for assessing the PCBs risk of fish and shrimp in freshwater lakes in Yunnan province. **Results** Detection rate of PCBs in fish and shrimp from freshwater lakes in Yunnan province was 90%, the content ranged from ND to 1.16 $\mu\text{g/kg}$, and the average value was 0.27 $\mu\text{g/kg}$, which was far below the maximum residue limits of PCBs in standard of China. The toxicity equivalent quantity (TEQ) content of the World Health Organization (WHO) rules were ND~ 6.51×10^{-5} $\mu\text{g/kg}$, and the average value was 1.21×10^{-5} $\mu\text{g/kg}$ in fish and shrimp from Yunnan freshwater lakes. The TEQ content was low in accordance with the standard of European Union action limitation. **Conclusion** People from Yunnan province have a lower dose of PCBs and a low risk of health by ingestion of PCBs from fish and shrimp in freshwater lakes of Yunnan province.

KEY WORDS: freshwater lakes in Yunnan province; fish and shrimp; polychlorinated biphenyls; risk assessment

基金项目: 云南省应用基础研究计划项目(2014FD097)

Fund: Supported by Yunnan Provincial Applied Basic Research Projects (2014FD097)

*通讯作者: 许燕, 副主任技师, 主要研究方向为理化检验、食品风险监测与食品安全。E-mail: 286392468@qq.com

*Corresponding author: XU Yan, Associate Chief Technician, Yunnan Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650022, China. E-mail: 286392468@qq.com

1 引言

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是联苯苯环上的氢原子为氯所取代而形成的一类氯化物^[1]。多氯联苯是由人类合成的、能持久存在于环境中、通过生物食物链积累、并对人类健康造成有害影响的化学污染物。多氯联苯进入人体内,有可能造成人体的内分泌系统紊乱^[2]、生殖^[3,4]和免疫系统破坏,诱发癌症和神经性疾病^[5,6]。许多发达国家对 PCBs 的监测较早^[7,8],通过开展人类膳食摄入暴露量的研究和评估,制定了本国的食品及其环境的污染限量标准。近年来,PCBs 类化合物的污染现状,消解技术和方法等成为我国研究人员新的研究热点^[9],而关于云南省淡水湖泊中水生生物的 PCBs 污染现状未见报道。

PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153、PCB180 囊括了自然界最常见的三氯、四氯、五氯、六氯及七氯化合物,它们在绝大多数环境样品中都有分布,具有代表性、可比性。因此,本文选取这 6 种联合国全球环境监测系统/食品污染和评估项目(Global Environment Monitoring System-Food Contamination Monitoring and Assessment Programme, GEMS/Food)中规定的单体作为研究的目标物质,采用国际上公认的膳食摄入是人类暴露多氯联苯的主要途径^[10],对云南省淡水湖泊中鱼虾多氯联苯的污染状况展开调查。

为掌握云南省淡水湖泊多氯联苯的污染现状,选取云南省最主要的淡水湖泊及其云南地区居民主要食用的鱼虾品种为研究对象,对云南省淡水湖泊鱼虾中持久性有机污染物-多氯联苯(PCBs)食用安全性进行调查,评估云南省淡水湖泊中鱼虾的 PCBs 对人体产生危害的风险。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

TSQ 8000 气相色谱质谱仪(美国 Thermo 公司); VAP Precision 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司); Mixer B-400 匀浆机(瑞士 Buchi 公司); DN-24w 氮气浓缩仪(上海五久公司)。

PCBs 标准品(纯度为 99%,德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司)。PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153、PCB180 标准品批号为分别为: 3040910, 2070510, 2072010, 5012310, 3120210, 2110710。

正己烷、丙酮、二氯甲烷、甲醇、异辛烷(农残级,美国 J.T. Baker 公司); 无水硫酸钠(优级纯,天津市风船化学试剂有限公司); 色谱用硅胶(100~200 目,国药集团)。

2.2 样品采集

在云南省主要淡水湖泊抚仙湖、洱海、阳宗海、滇池草海和异龙湖设置了采样点。按照随机抽样原则采集各淡

水湖泊中的鲤鱼(*Cyprinus carpio*)、草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)、鲢鱼(*Hypophthalmichthys molitrix*)、中国毛虾(*Acetes chinensis*)4 类共 20 个样品,质量为 3~5 kg,采集后密封,并放入小型冷冻箱中运输到实验室,-10℃冷藏。

2.3 检测方法

采集的样品均参照 GB 5009.190-2014《食品中指示性多氯联苯含量的测定》^[11]检测含量。

2.3.1 样品前处理

将样品均浆后用无水硫酸钠干燥并充分混匀。称取一定量的样品放入于提取的纸套筒中,加入 ¹³C 标记的 PCBs 的定量内标,以体积比 1:1 的正己烷:二氯甲烷混合溶剂索氏提取 24 h。提取液使用旋转蒸发仪浓缩至 1 mL,分别采用酸净化柱、复合净化柱、碱净化柱进行洗脱、净化和富集。收集的 PCBs 洗脱液在细小的氮气流下浓缩,定容后封盖待上机分析。

2.3.2 仪器条件

色谱条件:毛细管柱:DB-5ms(30 m×0.25 mm, 25 μm); 进样口温度:300℃;载气:高纯氮,纯度大于 99.99%; PCBs 升温程序:初始温度为 100℃,保持 2 min,15℃/min 升温至 180℃,3℃/min 升温至 240℃,10℃/min 升温至 285℃并保持 10 min。

质谱条件:离子源 EI 温度 250℃,电子能量 70 eV;定性分析以全扫描方式,扫描范围 *m/z* 为 35~500;定量分析选择离子检测方式。

2.4 质量控制

分析过程中,增加 QA/QC 控制样品分析,样品的整个分析流程与实际样品的分析流程相同。采用内标法对样品进行定量。

3 结果与分析

3.1 PCBs 污染的总体状况

云南省淡水湖泊鱼虾中持久性有机物多氯联苯的检出率为 90%,含量在 ND~1.16 μg/kg,平均值为 0.27 μg/kg。在所检的鱼类中,鲤鱼的富集量最高,总量的平均值为 0.50 μg/kg;其次为草鱼,总量的平均值为 0.30 μg/kg;鲢鱼总量的平均值为 0.23 μg/kg。采集各淡水湖泊中鱼虾样品的多氯联苯含量总量(湿重,*n*=3)、平均值、最大值及其欧盟行动限量标准(toxic equivalent quantity, TEQ)结果见表 1。

3.2 多氯联苯单体的污染情况

所检测的 6 种 PCBs 单体的色谱图见图 1,其中检出率最高的是 PCB101,检出率达 85%。检出量最高为 PCB101。结果见表 2。结果表明,PCB101 是样品中最主要的污染单体。

表 1 淡水湖泊鱼虾中持久性有机污染物多氯联苯的含量
Table 1 PCBs content of fish and shrimp in freshwater lakes

地点	种类	总量(μg/kg)	平均值(μg/kg)	相对标准偏差(%)	最大值(g/kg)	WHO-TEQ(μg/kg)
抚仙湖	鲤鱼	0.23	0.038	5.6	0.21	6.79×10 ⁻⁶
	草鱼	0.02	0.003	5.0	0.02	0.613×10 ⁻⁶
	鲢鱼	0.03	0.004	3.0	0.03	0.751×10 ⁻⁶
	虾	0.06	0.010	10.8	0.06	1.79×10 ⁻⁶
洱海	鲤鱼	0.05	0.009	2.8	0.05	1.64×10 ⁻⁶
	草鱼	0.15	0.025	1.8	0.15	4.45×10 ⁻⁶
	鲢鱼	0.22	0.036	4.0	0.19	6.53×10 ⁻⁶
	虾	ND	ND	ND	ND	ND
阳宗海	鲤鱼	0.03	0.004	12.0	0.02	0.647×10 ⁻⁶
	草鱼	0.03	0.004	8.2	0.02	0.647×10 ⁻⁶
	鲢鱼	0.28	0.047	9.1	0.26	8.44×10 ⁻⁶
	虾	0.08	0.013	12.3	ND	2.26×10 ⁻⁶
滇池	鲤鱼	1.01	0.169	0.7	0.52	30.4×10 ⁻⁶
	草鱼	0.02	0.004	10.1	0.02	0.708×10 ⁻⁶
	鲢鱼	0.63	0.105	1.9	0.52	19.0×10 ⁻⁶
	虾	ND	ND	ND	ND	ND
异龙湖	鲤鱼	1.16	0.193	1.6	0.57	65.1×10 ⁻⁶
	草鱼	0.65	0.108	4.4	0.36	40.4×10 ⁻⁶
	鲢鱼	0.56	0.094	3.0	0.41	45.9×10 ⁻⁶
	虾	0.20	0.033	9.1	0.17	4.95×10 ⁻⁶

注: ND 表示未检出

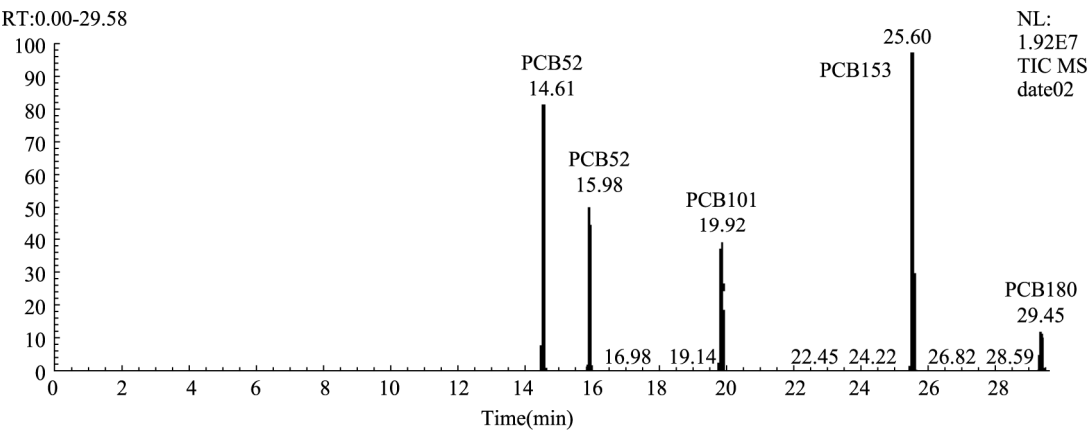


图 1 6 种 PCBs 单体的色谱图
Fig. 1 Chromatogram of 6 kinds of PCB

表 2 各淡水湖泊多氯联苯单量的含量
Table 2 Individual PCB content of fish and shrimp in freshwater lakes

地点	种类	PCB28(μg/kg)	PCB52(μg/kg)	PCB101(μg/kg)	PCB138(μg/kg)	PCB153(μg/kg)	PCB180(μg/kg)
抚仙湖	鲤鱼	ND	ND	0.02	0.21	ND	ND
	草鱼	ND	ND	0.02	ND	ND	ND
	鲢鱼	ND	ND	0.03	ND	ND	ND
	虾	ND	ND	0.06	ND	ND	ND
洱海	鲤鱼	ND	ND	0.05	ND	ND	ND
	草鱼	ND	ND	ND	0.15	ND	ND
	鲢鱼	ND	ND	0.02	0.19	ND	ND
	虾	ND	ND	ND	ND	ND	ND
阳宗海	鲤鱼	0.01	ND	0.02	ND	ND	ND
	草鱼	0.01	ND	0.02	ND	ND	ND
	鲢鱼	ND	ND	0.02	0.26	ND	ND
	虾	ND	ND	0.08	ND	ND	ND
滇池	鲤鱼	ND	ND	0.52	ND	ND	0.49
	鲢鱼	ND	ND	0.02	ND	ND	ND
	草鱼	ND	ND	0.10	0.53	ND	ND
	虾	ND	ND	ND	ND	ND	ND
异龙湖	鲤鱼	ND	0.43	0.57	0.16	ND	ND
	草鱼	0.14	0.36	0.12	0.02	ND	ND
	鲢鱼	ND	0.41	0.15	ND	ND	ND
	虾	0.03	ND	0.17	ND	ND	ND

注: ND 表示未检出

3.3 各淡水湖泊中多氯联苯的总量分布

从 PCBs 总量的区域分布看, 异龙湖地区的 PCBs 总量高于其他地区, 达到 2.57 μg/kg, 其次为滇池地区, 为 1.68 μg/kg, 洱海、阳宗海和抚仙湖地区的 PCBs 总量分别为 0.43、0.4、0.34 μg/kg。结果见图 2。

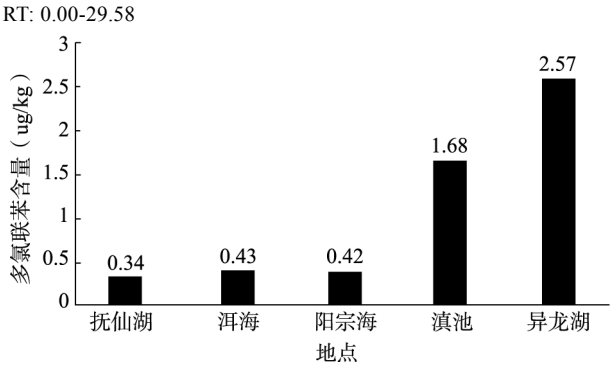


图 2 各淡水湖泊中多氯联苯总量分布

Fig. 2 Total PCBs content in different freshwater lakes

3.4 多氯联苯食用安全性评估

根据检测结果可知, 所采集的样品中多氯联苯(PCBs)的含量远远低于 GB 2760-2005《食品中污染物限量》^[12]规定的总量 2.0 μg/kg, 单体 0.5 μg/kg。

本次实验中云南省淡水湖泊中鱼虾的毒性当量 WHO-TEQ 的平均值为 1.2×10^{-5} μg/kg, 毒性当量 WHO-TEQ 最大值为 6.51×10^{-5} μg/kg, 均小于 2014 年 9 月欧盟官方发布 2014/663/EU 号委员会建议中二噁英类多氯联苯的触发动作水平(WHO-TEQ)规定的 2.5 μg/kg。

对多氯联苯人体暴露水平的研究, 采用美国环保署提出的居民膳食暴露水平评价方法, 计算公式为:

$$Em = \frac{Cm \times CR}{BW}$$

。Em 为居民摄入多氯联苯的含量 (μg/(kg·d)); Cm 为多氯联苯的浓度; CR 为居民每日摄入的量。BW 为居民的体重。

根据中国营养协会 2016 版《中国居民膳食指南》提供的每日摄入鱼产品的量为 0.05 kg, 居民的体重采用平

均 60 kg 计, 多氯联苯的残留量的平均值为 0.00022 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, 与美国环保署推荐的慢性可接受参考计量 0.2 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 相比, 云南地区的摄入量较低, 引起的健康风险也较小。

采用美国环保署提出的患症风险 LR , 公式为:
$$LR = \frac{Cm \times CR \times ED}{BW \times LT} \times CSF$$
, 式中 ED 为暴露时间 30 y, LT 为寿命 70 y^[13], CSF 为致癌系数 2.0 $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ^[14]。当 LR 在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ 时表示致癌风险可以接受^[14]。根据计算, 平均 LR 为 1.9×10^{-10} , 引起致癌的风险较小。

4 结论与讨论

从检测的样品来看, PCB101 为主要贡献污染物, 与其他研究结果相一致^[15,16]。表现出水生生物对高氯联苯富集量高于低氯联苯的共同特点。但全面评价云南地区人群最终从食物中所得到的多氯联苯暴露量, 还需进一步深入研究样品中 12 种多氯联苯化合物的浓度。

研究结果表明, 异龙湖、滇池的鱼虾中 PCBs 含量高于抚仙湖、洱海、阳宗海。根据 2015 年云南省水资源公报数据: 异龙湖、滇池为重度污染; 抚仙湖为水质良好; 洱海为轻度污染; 阳宗海为中度污染。样品中多氯联苯的含量与水体的质量存在一定相关性, 不易挥发的持久性有机污染物多氯联苯有从水体中向生物体中转移的趋势。因此长期监测云南省主要淡水湖泊中的多氯联苯的含量, 减少居民膳食中多氯联苯暴露风险的十分必要的。

根据本次调查研究, 云南省淡水湖泊中鱼虾体内受到多氯联苯的污染较小, 对食用云南省淡水湖泊鱼虾中多氯联苯对人体产生风险危害较小。但应当对云南省淡水湖泊鱼虾体内多氯联苯的展开长期的监测, 以更好地保障食品安全、人民健康。

参考文献

- [1] Marquis PJ, Hanson RL. Analytical methods for a national study of chemical residues in fish: II: Pesticides and polychlorinated biphenyls [J]. Chemosphere, 1994, 29(3): 509–521.
- [2] Bertazzi PA, Consonni D, Bachetti S, et al. Health effects of dioxin exposure: a 20-year mortality study [J]. Am J Epidemiol, 2001, 153(11): 1031–1044.
- [3] Latchoumycandane C, Chitra C, Mathur P. Induction of oxidative stress in rat epididymal sperm after exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin [J]. Arch Toxicol, 2002, 76(2): 113–118.
- [4] Timms BG, Peterson RE, Saal FS. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin interacts with endogenous estradiol to disrupt prostate gland morphogenesis in male rat fetuses [J]. Toxicol Sci, 2002, 67(2): 264–274.
- [5] Cole P, Trichopoulos D, Pastides H, et al. Dioxin and cancer: A critical review [J]. Regul Toxicol Pharm. 2004, 38(3): 378–388.
- [6] Huff J. 2,3,7,8-TCDD-a potent and complete carcinogen in experiment-animals [J]. Chemosphere, 1992, 25(1/2): 173–176.
- [7] Howell NL, Suarez MP, Rifai HS, et al. Concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water, sediment, and aquatic biota in the Houston Ship Channel, Texas [J]. Chemosphere, 2008, 70(4): 593–606.
- [8] Lisa A T, Paul A B, Cari L G, et al. Dynamic air-water exchange of polychlorinated biphenyls in the New York-New Jersey Harbor Estuary[J]. EST, 2001, 35(19): 3834–3840.
- [9] 吴永宁. 现代食品安全科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. Wu YN. Modern food safety science [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [10] McGregor DB, Partensky C, Wilbourn J, et al. An IARC evaluation of polychlorinated dibenzodioxins and polychlorinated dibenzofurans as risk factors in human carcinogenesis [J]. Environ Health Persp, 1998, 106(Suppl 2): 755–760.
- [11] GB 5009.190-2014 食品中指示性多氯联苯含量的测定[S]. GB 5009.190-2014 Determination of indicative polychlorinated biphenyls content in the food [S].
- [12] GB 2760-2005 食品中污染物限量[S]. GB 2760-2005 Contaminants in food [S].
- [13] 鲁嘉, 卜晓阳, 王静, 等. 有机氯农药与肿瘤相关基因 DNA 间的作用机制研究[J]. 分析化学, 2014, 42(4): 482–488. Lu J, Pu XY, Wang J, et al. Spectrometric study on interactions between organochlorine pesticides and DNA [J]. Chin J Anal Chem, 2014, 42(4): 482–488.
- [14] Guo J, Wu F, Shen R, et al. Dietary intake and potential health risk of DDTs and PBDEs via seafood consumption in South China [J]. Ecotox Environ Saf, 2010, 73(7): 1812–1819.
- [15] 余颖, 姜琳琳, 钟硕良. 福建省东山湾生态环境中多氯联苯的残留特征[J]. 南方水产科学, 2014, 10(1): 64–70. Yu Y, Jiang LL, Zhong SL. Residual characteristics of PCBs in ecological environment of Dongshan Bay in Fujian Province [J]. South China Fish Sci, 2014, 10(1): 64–70.
- [16] 何闪闪, 何闪英, 王晓宇. 浙江沿海海洋水产动物的多氯联苯检测分析[J]. 水生生态学杂志, 2010, 3(4): 96–101. He SS, He SY, Wang XY. Detection and analysis of polychlorinated biphenyls in aquatic animals from Zhejiang coastal area [J]. J Hydroecol, 2010, 3(4): 96–101.

(责任编辑: 姜 珊)

作者简介



栾 杰, 硕士, 检验技师, 主要研究方向为食品理化检验。
E-mail: 250453179@qq.com



许 燕, 副主任技师, 主要研究方向为理化检验、食品风险监测与食品安全。
E-mail: 286392468@qq.com