

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240725004

市售进口冷冻深海海产品中二噁英和二噁英类多氯联苯的健康风险评估

葛晓鸣, 赵海英, 王如坤, 王宁渤, 朱海强, 钟莺莺*

(宁波海关技术中心, 宁波 315012)

摘要: **目的** 调查 4 种市售冷冻深海海鲜产品中 29 种二噁英和二噁英类多氯联苯同系物的本底浓度, 并评估相关的健康风险。**方法** 采用高分辨气相色谱-高分辨质谱法(high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry, HRGC-HRMS)测定了冷冻深海水产中的 29 种二噁英和二噁英类多氯联苯类物质, 基于 2005 年世界卫生组织毒性当量因子(toxic equivalence factors, WHO₂₀₀₅-TEFs)计算样本中二噁英类物质的毒性当量(toxic equivalent, WHO₂₀₀₅-TEQs), 评估从海产品中摄入二噁英类物质的健康风险。**结果** 4 种类型深海海鲜产品中二噁英类多氯联苯显示出相互之间的显著差异, 所有样本中都检测到 3,3',4,4'-四氯联苯、2,3,3',4,4'-五氯联苯和 2,3',4,4',5-五氯联苯, 其中 2,3',4,4',5-五氯联苯的含量最高。从鱼、虾、蟹和双壳贝类中摄入多氯联苯二噁英和多氯联苯呋喃与二噁英类多氯联苯的平均日膳食摄入量为 0.062~0.356 pg TEQ/(kg·d), 相当于摄入量安全阈值的 1.549%~8.911%。**结论** 人群通过海产品摄入二噁英和二噁英类多氯联苯的风险较低, 本研究强调了食用冷冻深海海产品的潜在健康风险和持续监测的必要性。

关键词: 深海海鲜产品; 二噁英; 二噁英类多氯联苯; 毒性当量值; 健康风险

Health risk assessment of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls in commercially available imported frozen deep-sea seafood products

GE Xiao-Ming, ZHAO Hai-Ying, WANG Ru-Kun, WANG Ning-Bo,
ZHU Hai-Qiang, ZHONG Ying-Ying*

(Ningbo Customs Technology Center, Ningbo 315012, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the concentrations of 29 kinds of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls congeners in 4 kinds of commercially available frozen deep-sea seafood products and assess the associated health risks. **Methods** Twenty-nine kinds of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls in frozen deep-sea aquatic products were determined by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS). The toxic equivalence factors (WHO₂₀₀₅-TEFs) were used to calculate the toxic equivalence (WHO₂₀₀₅-TEQs) of these substances in the samples based on the WHO₂₀₀₅-TEFs to assess the health risk

基金项目: 宁波市自然科学基金项目(2023J187)、浙江省教育厅一般项目(Y202045000)、海关总署科研项目(2023HK101)

Fund: Supported by the Ningbo Municipal Natural Science Foundation of China (2023J187), the General Project of Education Department of Zhejiang Province (Y202045000), and the Scientific Research Project of General Administration of Customs (2023HK101)

***通信作者:** 钟莺莺, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全分析。E-mail: farfarocean@126.com

***Corresponding author:** ZHONG Ying-Ying, Senior Engineer, Ningbo Customs Technology Centre, No.66, Qingyi Road, Gaoxin District, Ningbo 315012, China. E-mail: farfarocean@126.com

of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls from seafood. The health risk of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls from seafood was assessed. **Results** The results showed that dioxin-like polychlorinated biphenyls in 4 types of deep-sea seafood products showed significant differences from each other. The 3,3',4,4'-TeteaCB, 2,3,3',4,4-PentaCB, and 2,3',4,4',5-PentaCB were detected in all samples. The highest concentration was found for 2,3',4,4',5-PentaCB. The average daily dietary intake of polychlorinated dibenzo-dioxins and polychlorinated dibenzo-furan and dioxin-like polychlorinated biphenyls from fish, shrimps, crabs and bivalves was 0.062–0.356 pg TEQ/(kg·d), which corresponded to 1.549%–8.911% the safety threshold for intake. **Conclusion** The risk of human intake of these chemicals through seafood is low. This study highlights the potential health risks of consuming frozen deep-sea seafood and the need for continuous monitoring.

KEY WORDS: deep-sea seafood products; dioxin; dioxin-like polychlorinated biphenyls; toxic equivalent value; health risks

0 引言

海产品是人类饮食中易于消化的动物蛋白质的优质来源。各种海产品含有丰富的维生素、必需脂肪酸、蛋白质和矿物质,包括钙、磷、铁、锌、碘、镁和钾,可缓解微量营养素缺乏症^[1]。联合国粮食及农业组织的统计数据显示,鱼类约占全球人类动物蛋白摄入量的 16%,占蛋白质总消费量的 6%^[2]。如今,不以海鲜为主食的国家正在通过进口冷冻海鲜来增加海鲜消费量。由于海产品在出口过程中被收集、加工和运输到不同的包装中,有关再加工是否会导致最终食品受到污染的数据十分匮乏^[3]。

二噁英类化合物可导致脂质过氧化,是一种依赖于细胞色素 P450 诱导的氧化损伤过程,会增加癌症风险并损害免疫系统^[4-7],即使暴露量极低也会产生不良影响,因此评估进口冷冻海产品中的二噁英以及二噁英类多氯联苯(dioxin-like polychlorinated biphenyls, dl-PCBs)的暴露量并保持持续监测至关重要。2005 年世卫组织计划引入了涵盖

这些化合物的毒性当量因子(toxic equivalence factors, TEF)^[5],各监管机构制定了根据 TEF 计算得到的毒性当量限定值,超过设定的限定值可能会对人类健康构成风险,因此评估与海产品消费相关的非致癌和致癌风险仍是当务之急^[8-11]。

先前的研究已经关注了来自全球商业深海养殖和捕捞活动的鱼类和贝类产品中的重金属浓度等污染物^[12-15],但对评估作为进口冷冻水产品消费的物种中的多氯联苯二噁英和多氯联苯呋喃(polychlorinated dibenzo-dioxins and polychlorinated dibenzo-furan, PCDD/Fs)以及 dl-PCBs 同系物的重视程度还不够。对于市售水产品的膳食暴露风险评估也主要聚焦在养殖类的海鲜产品^[16-19]。本研究旨在调查市售冷冻深海鱼、虾、蟹和双壳贝中 17 种 PCDD/Fs 和 12 种 dl-PCBs(具体化合物信息如表 1 所示)的浓度分布,并探讨成人和儿童从海产品膳食中 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的暴露风险,为制定成人与儿童的安全膳食指南提供了科学依据,对于公共健康保护和环境保护具有重要意义。

表 1 17 种 2,3,7,8-取代 PCDD/Fs 和 12 种 dl-PCBs 名称、CAS 号
Table 1 Names and CAS Numbers of 17 types of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs and 12 types of dl-PCBs

化合物	中文名称	英文全称	简称	CAS 号
PCDD/Fs	2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英	2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin	2,3,7,8-TCDD	1746-01-6
	2,3,7,8-四氯代二苯并呋喃	2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran	2,3,7,8-TCDF	51207-31-9
	1,2,3,7,8-五氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,7,8-pentachlorodibenzo-p-dioxin	1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4
	1,2,3,7,8-五氯代二苯并呋喃	1,2,3,7,8-pentachlorodibenzofuran	1,2,3,7,8-PeCDF	57117-41-6
	2,3,4,7,8-五氯代二苯并呋喃	2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran	2,3,4,7,8-PeCDF	57117-31-4
	1,2,3,4,7,8-六氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxin	1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227-28-6
	1,2,3,6,7,8-六氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,6,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxin	1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7
	1,2,3,7,8,9-六氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,7,8,9-hexachlorodibenzo-p-dioxin	1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3
	1,2,3,4,7,8-六氯代二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofuran	1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648-26-9
	1,2,3,6,7,8-六氯代二苯并呋喃	1,2,3,6,7,8-hexachlorodibenzofuran	1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117-44-9
	1,2,3,7,8,9-六氯代二苯并呋喃	1,2,3,7,8,9-hexachlorodibenzofuran	1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918-21-9
	2,3,4,6,7,8-六氯代二苯并呋喃	2,3,4,6,7,8-hexachlorodibenzofuran	2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851-34-5

表 1(续)				
化合物	中文名称	英文全称	简称	CAS 号
dl-PCBs	1,2,3,4,6,7,8-七氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzo-p-dioxin	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-46-9
	1,2,3,4,6,7,8-七氯代二苯并呋喃	1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzofuran	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562-39-4
	1,2,3,4,7,8,9-七氯代二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8,9-heptachlorodibenzofuran	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673-89-7
	八氯代二苯并-对-二噁英	octachlorodibenzo-p-dioxin	OCDD	3268-87-9
	八氯代二苯并呋喃	octachlorodibenzofuran	OCDF	39001-02-0
	3,3',4,4'-四氯联苯	3,3',4,4'-TeteaCB	PCB_77	32598-13-3
	3,4,4',5-四氯联苯	3,4,4',5-TeteaCB	PCB_81	70362-50-4
	2,3,3',4,4-五氯联苯	2,3,3',4,4-PentaCB	PCB_105	32598-14-4
	2,3,4,4',5-五氯联苯	2,3,4,4',5-PentaCB	PCB_114	74472-37-0
	2,3',4,4',5-五氯联苯	2,3',4,4',5-PentaCB	PCB_118	31508-00-6
	2',3,4,4',5-五氯联苯	2',3,4,4',5-PentaCB	PCB_123	65510-44-3
	3,3',4,4',5-五氯联苯	3,3',4,4',5-PentaCB	PCB_126	57465-28-8
	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	2,3,3',4,4',5-HexaCB	PCB_156	38380-08-4
	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	PCB_157	69782-90-7
	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	2,3',4,4',5,5'-HexaCB	PCB_167	52663-72-6
	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	3,3',4,4',5,5'-HexaCB	PCB_169	32774-16-6
	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	PCB_189	39635-31-9

1 材料与方法

1.1 样品收集

2023 年 1 月至 8 月期间购买了市售的 4 种商业深海海产品: 鱼类(4 种类型鱼类共 17 份样本)、虾类(2 种类型虾共 4 份样本)、蟹类(2 种类型蟹共 4 份样本)和双壳贝类(2 种类型贝类共 4 份样本), 每一种样本均采集 3 个平行样保存待用。样品均从超市采购, 由于包装无法追溯到确切的原产地, 因此无法确定海产品养殖的确切海域地点, 尽管如此, 这些仍是目前市场占有率最大的冷冻海产品类型。深海鱼类包括三文鱼、银鳕鱼、比目鱼和多春鱼; 虾类包括红虾和甜虾; 蟹类包括帝王蟹和雪蟹; 双壳贝类包括北极贝和青口贝。样本数量分布见图 1 所示。样品用去离子水清洗后, 获取每个样本的肌肉(可食用部分)并进行均质, 然后立即将剩余部分真空冷冻干燥, 用于二噁英检测。

1.2 试剂与仪器

正己烷、甲苯、二氯甲烷、甲醇、壬烷(色谱纯, 美国 TEDIA 公司); 无水硫酸钠(分析纯)、盐酸、浓硫酸、氢氧化钾、硝酸银(优级纯)(国药集团化学试剂有限公司); 17 种 PCDD/Fs 的 5 个浓度系列标准混合溶液(CS1~CS5)(以壬烷为溶剂, 加拿大惠灵顿实验室标准品公司)。

XPE205 型电子天平(感量为 0.001 g, 瑞士梅特勒托利多公司); ASE350 型加速溶剂萃取仪(美国戴安公司); Thermo DFS 型高分辨气质联用仪(美国赛默飞世尔科技公司); KA RV8 型旋转蒸发仪(德国 IKA 公司); MD 200 型氮吹仪(杭州奥盛公司)。

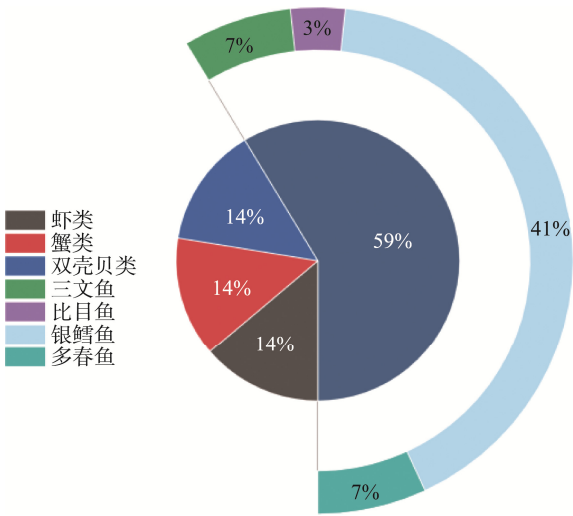


图1 样本类型与数量分布
Fig.1 Sample type and quantity distribution

1.3 溶液配制

17 种 PCDD/Fs 的 5 个浓度系列标准混合溶液(CS1-CS5): 5 个系列中 2,3,7,8-TCDD、2,3,7,8-TCDF 的质量浓度分别为 0.5、2.0、10.0、40.0、200.0 ng/mL, 5 个系列中 1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 的质量浓度分别为 2.5、10.0、50.0、200.0、1000.0 ng/mL,

5 个系列中 OCDD、OCDF 的质量浓度分别为 5.0、20.0、100.0、400.0、2000.0 ng/mL。

12 种 PCBs 的 5 个浓度系列混合标准混合溶液 (CS1~CS5), 以壬烷为溶剂, 质量浓度分别都为 1.0、5.0、50.0、400.0、2000.0 ng/mL

混合内标溶液: ^{13}C 标记的 17 种 PCDD/Fs 和 12 种 PCBs, 质量浓度均为 100 ng/mL。

回收率内标溶液: ^{13}C -1,2,3,4-TCDD 和 ^{13}C -1,2,3,7,8,9-HxCDD 质量浓度均为 200 ng/mL; ^{13}C -2,2',5,5'-TetraCB、 ^{13}C -2,2',4,5,5'-PentaCB 和 ^{13}C -2,2',3,4,4',5-HexaCB 质量浓度均为 100 ng/mL。

1.4 二噁英和二噁英类多氯联苯的定量检测

测定方法依据 GB 5009.205—2013《食品安全国家标准 食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定》, 在铝箔上称量冻干样品(4~5 g), 然后加入约 10 g 硅藻土并充分混合。在萃取池底部放置 1 片纤维素膜并加入少量硅藻土, 然后将混合均匀的样品放入萃取池中, 在上面加入少量硅藻土并留出部分间隙, 再加入同位素标记的混合内标溶液 (10 μL)和 1 片纤维素膜, 并在萃取池头部盖上盖子。然后将其放入加速溶剂萃取仪中, 以甲烷:正己烷 1:1 (V:V)为流动相进行收集。运行结束后, 使用流动相(甲烷:正己烷, 1:1, V:V)转移到已称重的 500 mL 平底烧瓶中, 旋转蒸发至干, 称重, 计算脂肪含量。然后将溶液溶解在 2~3 mL 甲烷:正己烷 1:1 (V:V)的流动相溶液中, 然后用氮气吹扫至液体不飞溅后, 加入 20 μL 壬烷和 5 μL 回收率内标溶液, 振荡均匀, 待测。仪器升温程序设定如下: 140 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$, 然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$, 保持 16 min, 然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 235 $^{\circ}\text{C}$, 保持 7 min, 最后 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 310 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min。每隔一段时间重复分析样品, 以验证测量的重现性(单次测定)。每 7 个样品一组附带一个实验室空白, 每 5 组样品都有一个质控池。根据欧盟委员会第 644/2017 号法规^[20], 确定了 29 种同系物每个样品的定量限^[21-23]。

1.5 质量保证和质量控制

PCDD/Fs 和 dl-PCBs 参照欧盟委员会第 644/2017 号法规的标准, 在中国计量认证和中国合格评定国家认可委员会认可的食品理化检测实验室进行分析。

1.6 样品中二噁英的风险评估

风险评估一般基于 2005 年世界卫生组织毒性当量因

子(World Health Organization 2005-toxic equivalence factors, WHO₂₀₀₅-TEFs)来计算毒性当量(World Health Organization 2005-toxic equivalent, WHO₂₀₀₅-TEQs)。根据毒性当量(toxic equivalent, TEQ), 海产品中同系物混合物(17 种 PCDD/Fs 和 12 种 dl-PCBs)的总毒性是由每种同系物的检测浓度值乘以 WHO₂₀₀₅-TEFs 得出, 结果采用下限和上限法表示^[24]。在下限和上限方法中, 如果某一同系物的结果小于最低检测限, 则分别用 0 和最低检测限的数值代替^[25]。根据目标物类型的不同, 数据以 7 种多氯二苯并对二噁英 (polychlorinated dibenzo-dioxins, PCDDs)和 10 种多氯二苯并呋喃 (polychlorinated dibenzo-furan, PCDFs) 的总和 (WHO₂₀₀₅-PCDD/Fs-TEQ)、12 种 dl-PCB 的总和(WHO₂₀₀₅-PCBs TEQ)或全部 29 种同系物的总和 (WHO₂₀₀₅-PCDD/Fs-dl-PCBs-TEQ 或 WHO₂₀₀₅-TEQ)表示^[25], 根据样品含水量换算后单位以 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/(湿重 g)表示。

本研究对成人和儿童的膳食数据进行比较, 参照世界卫生组织规定的每日二噁英类物质的可容忍摄入量 (tolerable intake, TDI) (4 pg TEQ/kg 体重/日)^[4], 对各年龄段的膳食暴露进行评估。通过 2023 年版《中国居民膳食指南》^[26]中的食物消费量数据和海产品中 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的 TEQ 来评估从海产品中摄入 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的风险。

1.7 数据处理

每个样本重复测定 3 次, 所有检验均采用 95%的置信区间。所有统计分析均使用 SPSS 19.0 进行, 图表则使用 OriginLab 2021b 绘制。

2 结果与分析

2.1 冷冻海产品中二噁英与二噁英类多氯联苯物质的含量

表 2 显示本研究所用海产样本的 PCDDs/PCDFs 和 dl-PCBs 的含量。总的来说, 所有海产样本的 dl-PCBs 总和均高于 PCDDs/PCDFs 总和。鱼、虾、蟹和双壳贝类的 PCDDs/PCDFs 含量不存在显著差异, 分别为(1.86 $\pm$ 1.02)、(1.15 $\pm$ 0.04)、(0.89 $\pm$ 0.15)和(6.50 $\pm$ 5.82) ng/(kg dw)。鱼、虾、蟹和双壳贝类中的 dl-PCBs 含量分别为(357.67 $\pm$ 36.91)、(16.31 $\pm$ 0.03)、(1.44 $\pm$ 0.01)和(9.26 $\pm$ 0.02) ng/(kg dw)。统计分析结果显示(表 2), 4 种海产品中的 dl-PCBs 含量差异显著 ($P<0.05$)。所有海产品中 dl-PCBs 的平均含量[ng/(kg dw)]

表 2 不同种类海产品肉质中 PCDD/PCDFs 和 dl-PCBs 的含量
Table 2 PCDD/PCDFs and dl-PCBs content in meat of different seafood species

	鱼类(n=17)	虾类(n=4)	蟹类(n=4)	双壳贝类(n=4)
PCDD/PCDF 含量/[ng/(kg dw)]	1.86 $\pm$ 1.02 ^a	1.15 $\pm$ 0.04 ^a	0.89 $\pm$ 0.15 ^a	6.50 $\pm$ 5.82 ^a
dl-PCBs 含量/[ng/(kg dw)]	357.67 $\pm$ 36.91 ^a	16.31 $\pm$ 0.03 ^b	1.44 $\pm$ 0.01 ^d	9.26 $\pm$ 0.02 ^c

注: 不同小写字母表示组间差异显著($P<0.05$)。

分别为: PCB_118 (150.88)>PCB_105 (43.66)>PCB_56 (13.08)>PCB_167 (10.16)>PCB_157 (4.41)>PCB_123 (4.08)>PCB_123 (4.08)>PCB_114 (2.98)>PCB_169 (2.38)>PCB_189 (1.34)>PCB_77 (1.28)>PCB_126 (1.17)>PCB_81 (0.20)。

2.2 各种二噁英与二噁英类多氯联苯物质同系物检出率分析

对海产品样本中各种类型 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的检出率分析表明, 各类 PCDDs/PCDFs 和 dl-PCBs 的检出率并不完全相同(表 3)。在检测到的 7 种 PCDDs 中, 5 种二噁英(2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD 和 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD)在所有样品中的含量均低于样品检出限, 而 1,2,3,4,7,8-HxCDD 和 OCDD 的检出率分别为 46% 和 4%。在检测到的 10 个呋喃目标物中, 除 OCDF 在样品中未检测到(低于样品检出限)外, 其余 9 个目标物均检测到, 含量在 0.20~150.88 ng/(kg dw)之间。在检测到的 dl-PCBs 目标物中, 在所有样本中 100%检测到 PCB_77、PCB_105 和 PCB_118。

表 3 各类 PCDD/Fs and dl-PCBs 的检出率 Table 3 Detection rates of PCDD/Fs and dl-PCBs	
同系物名称	检出率/%
2,3,7,8-TCDD	n.d
1,2,3,7,8-PeCDD	n.d.
1,2,3,4,7,8-HxCDD	46
1,2,3,6,7,8- HxCDD	n.d.
1,2,3,7,8,9- HxCDD	n.d.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	n.d.
OCDD	4
2,3,7,8-TCDF	23
1,2,3,7,8-PeCDF	58
2,3,4,7,8- PeCDF	54
1,2,3,4,7,8-HxCDF	35
1,2,3,6,7,8- HxCDF	4
2,3,4,6,7,8- HxCDF	31
1,2,3,7,8,9- HxCDF	8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	35
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	12
OCDF	n.d.
PCB_77	100
PCB_81	7
PCB_105	100
PCB_114	89
PCB_118	100
PCB_123	89
PCB_126	59
PCB_156	98
PCB_157	78
PCB_167	78
PCB_169	33
PCB_189	70

注: n.d.表示数值低于样本检出限。

2.3 样品中二噁英与二噁英类多氯联苯物质的毒性当量贡献率

根据 7 种 PCDDs、10 种 PCDFs、12 种 dl-PCBs 的 TEQ 值乘以各同系物的测定浓度值, 得到不同类型二噁英类物质的 TEQ 值(图 2)。29 种同系物结算结果表明 4 种海产品肌肉中的 TEQ 贡献率相当。如图 2 所示, 鱼类、虾类、蟹类和双壳贝类以 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 计的 TEQ 值分别为 0.445、0.277、0.204 和 0.724 pg TEQ/(g dw)。以 PCDD/Fs 计的 TEQ 值明显低于欧盟法规 EC1881/2006 中列出的限值水平: WHO-TEQ 为 3.5 pg TEQ/(g dw), 以 PCDD/Fs 和 dl-PCB 计的 WHO-TEQ 为 6.5 pg TEQ/(g dw)^[27]。在所有类型的海产品中, dl-PCBs 的检测浓度远高于 PCDD/Fs。PCB_118、PCB_105 和 PCB_156 的原始浓度约占同系物总量的 88%。在所有同系物中, PCB-118 的浓度最高, 约占总量的 64%。当采用毒性当量时, 2,3,7,8-TCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、2,3,4,7,8-PeCDF、PCB_126 和 PCB_169 约占毒性当量总量的 90%, 这与之前在油鱼和海产品中的发现一致^[28]。在所有这些海产品中, PCB_126 和 PCB_169 约占 TEQ 总量的 42%。虽然在所有物种中检测到的 PCDD/Fs 的浓度都很低, 但在这些类型的海产品中, PCDD/Fs 占同系物总和的比例更高。

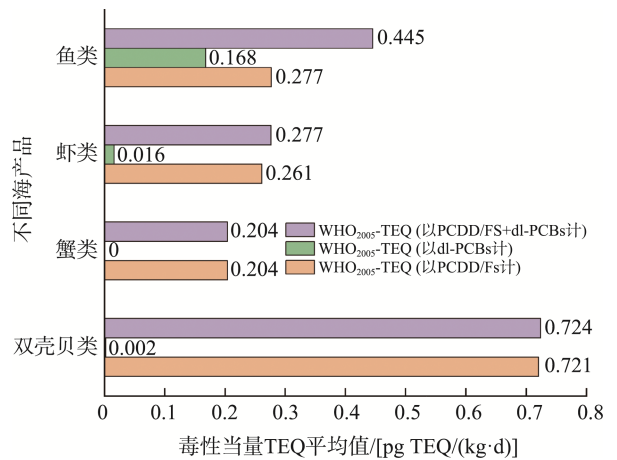


图2 4种海产品中的同系物TEQs分布
Fig.2 Distribution of toxic equivalents TEQs of congeners in 4 kinds of seafood species

2.4 海产品中二噁英与二噁英类多氯联苯物质的膳食摄入风险评估

为了保护公众免受暴露于环境污染物的有害影响, 美国环保局(United States Environmental Protection Agency, EPA)等机构制定了健康和安全阈值, 如毒性当量参考值 TDI^[14]。TDI 规定了每天每公斤体重中二噁英的毒性当量, 日本和韩国将其设定为小于 4 pg TEQ/(kg·d), 荷兰和德国设定为 1 pg TEQ/kg/day, 加拿大设定为 10 pg TEQ/(kg·d)。

由于与亚洲地区日本和韩国的人群相似,本研究采用了日本和韩国使用的 4 pg TEQ/(kg·d)的 TDI 值作为参考^[4]。假定成人和儿童的平均体重分别为 80 kg 和 15 kg(表 4)。成人和儿童每天从鱼、虾、蟹和双壳贝类膳食中摄入 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的总平均量为 0.062~0.356 pg TEQ/(kg·d),相当于摄入量安全阈值的 1.549%~8.911%(表 5)。虽然与其他食物基质中的二噁英浓度相比,海产品样本中的二噁英浓度相对较高,但由于海产品的摄入量低于谷物的摄入量,因此人群通过海产品摄入这类化学物质的风险较低。

表 4 用于估算食用海产品造成的健康风险的暴露参数 (EPA, 2014 年)^[29]

Table 4 Exposure parameters used to estimate health risks from seafood consumption (EPA, 2014)^[29]

参数	数值	
	儿童	成人
体重/kg	15	80
曝光频率/(天/年)	350	350
暴露持续时间/年数	6	20
海鲜摄入量/(g/d)	我国消费者每天 24.3 g ^a	

注: ^a数据来自 2023 年版《中国居民膳食指南》^[25]。

表 5 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的膳食暴露量和估计日摄入量
Table 5 Dietary exposure and estimated daily intake of PCDD/Fs and dl-PCBs

		鱼类	虾	螃蟹	双壳类
膳食暴露量 /[pg TEQ/(kg·d)]	成人	0.135	0.084	0.062	0.220
	儿童	0.219	0.136	0.100	0.356
%TDI	成人	3.383	2.100	1.549	5.500
	儿童	5.480	3.403	2.510	8.911

3 讨 论

本研究通过计算从海产品中摄入的 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的日均膳食摄入量(%TDI),来评估这些污染物是否会对膳食健康造成危害。计算时考虑了样本中不同目标物质的毒性当量、受影响人群的平均体重和平均每日膳食摄入量等变量。由于无法确定成人和儿童每日膳食摄入量的差异,本研究采用了《中国居民膳食指南》中每天 24.3 g 的数值作为计算基础^[28],结果显示所有样本中的 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 含量都没有超过建议的总摄入量参考值,这表明所调查的海产品样本对这类物质的摄入量是安全的。然而,确切的安全食用值需要结合其他数据来确定,如人口的饮食特点、海鲜消费模式、对健康确切影响以及替代食物来源的可获得性,以便提供全面的健康建议。

本研究评估方法的不确定性首先来源于样本的局限性,虽然本研究是针对目前进口贸易量最大或是市场占比

高的高价值进口海产品类型进行布控采样,数据具有较强的代表性,但是对于长期监测来说,样品的地理分布、季节变化及品种多样性等因素可能影响样品的代表性,从而导致评估结果存在偏差。因此后期可以进行这类海产品的持续监测来降低膳食暴露评估的不确定性。其次在于人群多样性与食品摄入量差异带来的不确定性,本研究依据 2023 年版《中国居民膳食指南》中的食物消费量数据来进行评估,后续研究中如能获取更为准确的深海海产品的食物消费量可以进一步减小评估的不确定性。

随着生活水平的提高,人们对含有二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸、维生素 D、微量元素和其他高营养价值的市售深海海产品的需求预计会增加^[30]。然而,由于养殖环境、捕捞和运输过程,这些食品可能含有有害物质。因此,未来的研究应包括对海产品消费的全面风险效益评估,并进行跟踪调查,以准确衡量其对人类健康的影响。

4 结 论

本研究评估了 4 种重要市售商用冷冻海产品中 17 种 PCDD/Fs 和 12 种 dl-PCBs 的浓度、污染状况和健康风险。在 4 种海产品样本中,dl-PCBs 显示出相互之间的显著差异,所有样本中都检测到 PCB_77、PCB_105 和 PCB_118,其中 PCB_118 的含量最高。成人和儿童从鱼、虾、蟹和双壳贝中摄入 PCDD/Fs 与 dl-PCBs 的平均日膳食摄入量为 0.062~0.356 pg TEQ/kg/day,相当于摄入量安全阈值的 1.549%~8.911%。因此,食用海产品中接触这类化学物质的安全风险几率相对较低,但仍然需要定期进行布控监测。

参考文献

[1] GUERRA-GARCIA JM, CALERO-CANO S, DONÁZAR-ARAMENDÍA I, et al. Assessment of elemental composition in commercial fish of the Bay of Cadiz, Southern Iberian Peninsula [J]. Mar Pollut Bull, 2022, 187: 114504.

[2] World Health Organization, Food and Agriculture Organization of the United Nations & Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain contaminants in food: Seventy-second [72nd] report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives [EB/OL]. [2011-02]. <https://www.who.int/publications/i/item/9789241209595> [2024-09-23].

[3] World Health Organization. Preventing disease through healthy environments: exposure to dioxins and dioxin-like substances: A major public health concern [EB/OL]. [2019-05-01]. <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-CED-PHE-EPE-19.4.4> [2024-09-23].

[4] 王颜红, 王姗姗, 王世成, 等. 欧盟消费者膳食暴露风险评估策略及在我国的适用性[J]. 食品科学, 2009, 30(1): 288-293.

WANG YH, WANG SS, WANG SC, et al. Strategy for dietary exposure risk assessment for consumers in the European Union and its applicability in China [J]. Food Sci, 2009, 30(1): 288-293.

[5] 安捷伦. 食品中的二噁英及其对人体健康的危害[J]. 食品安全导刊,

- 2019(7): 62.
- AN JL. Dioxins in food and their harm to human health [J]. China Food Saf Magaz, 2019(7): 62.
- [6] 李依玲. 中国居民膳食中二噁英及类似物导致癌症的疾病负担研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2023.
- LI YL. Study on the disease burden of cancer caused by dioxins and dioxin-like compounds in the diet of Chinese residents [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2023.
- [7] VAN DB, BIRNBAUM LS, DENISON M, *et al.* The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds [J]. Toxicol Sci, 2006, 93(2): 223e241.
- [8] ULLAH AA, MAKSUD MA, KHAN SR, *et al.* Dietary intake of heavy metals from eight highly consumed species of cultured fish and possible human health risk implications in Bangladesh [J]. Toxicol Rep, 2017, 4: 574–579.
- [9] 朱淑怡, 张露艺, 陈晨, 等. 杭州市售食品中持久性有机污染物膳食暴露评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(11): 4439–4444.
- ZHU SY, ZHANG LY, CHEN C, *et al.* Dietary exposure assessment of persistent organic pollutants in food sold in Hangzhou City [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(11): 4439–4444.
- [10] 张雨, 黄桂英, 刘自杰. 中国食品安全的现状及其与国外的差距[J]. 中国食物与营养, 2003(3): 13–16.
- ZHANG Y, HUANG GY, LIU ZJ. The current situation of food safety in China and its gap with foreign countries [J]. China Food Nutr, 2003(3): 13–16.
- [11] 唐晓纯, 许建军, 瞿哈屹, 等. 欧盟 RASFF 系统食品风险预警的数据分析研究[J]. 食品科学, 2012, 33(5): 285–292.
- TANG XC, XU JJ, QU HY, *et al.* Data analysis research on the food risk early warning system of the European RASFF [J]. Food Sci, 2012, 33(5): 285–292.
- [12] SHALINI R, JEYASEKARAN G, SHAKILA RJ, *et al.* Dietary intake of trace elements from commercially important fish and shellfish of Thoothukudi along the southeast coast of India and implications for human health risk assessment [J]. Mar Pollut Bull, 2021, 173(Pt A): 113020.
- [13] ARISEKAR U, SHAKILA RJ, SHALINI R, *et al.* Accumulation potential of heavy metals at different growth stages of Pacific white leg shrimp, *Penaeus vannamei* farmed along the Southeast coast of Peninsular India: A report on ecotoxicology and human health risk assessment [J]. Environ Res, 2022, 212(Pt A): 113105.
- [14] 王春萍, 郭琴, 马一丁. 2017—2022 年山东省威海市市售食品重金属监测结果分析[J]. 预防医学论坛, 2024, 30(2): 137–141.
- WANG CP, GUO Q, MA YD. Analysis of heavy metal monitoring results in commercial foods in Weihai City, Shandong Province from 2017 to 2022 [J]. Prev Med Trib, 2024, 30(2): 137–141.
- [15] 钟映雄, 陈佳佳, 陈观兰, 等. 广东沿海常见水产品中砷含量分析及健康风险评估[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(6): 254–260.
- ZHONG YX, CHEN JJ, CHEN GL, *et al.* Analysis of arsenic content and health risk assessment in common aquatic products along the Guangdong coast [J]. Food Ferment Ind, 2023, 49(6): 254–260.
- [16] 王春玲, 丰东升, 张维谊, 等. 上海市常见养殖水产重金属残留与膳食风险评估[J]. 工业微生物, 2023, 53(2): 136–142.
- WANG CL, FENG DS, ZHANG WY, *et al.* Heavy metal residues and dietary risk assessment in common aquaculture products in Shanghai [J]. Ind Microbiol, 2023, 53(2): 136–142.
- [17] 丁金良, 夏永鹏, 韩丽芳, 等. 2017—2021 年绍兴市上虞区水产品中铅、镉、总汞、总砷污染及膳食暴露风险评估[J]. 江苏预防医学, 2024, 35(2): 223–226.
- DING JL, XIA YP, HAN LF, *et al.* Pollution and dietary exposure risk assessment of lead, cadmium, total mercury, and total arsenic in aquatic products in Shangyu District, Shaoxing City from 2017 to 2021 [J]. Jiangsu Prev Med, 2024, 35(2): 223–226.
- [18] 孙蕾. 市售水产品氯霉素残留污染状况及健康风险评估[J]. 现代食品, 2022, 28(22): 171–173.
- SUN L. Contamination status and health risk assessment of chloramphenicol residues in commercial aquatic products [J]. Mod Food, 2022, 28(22): 171–173.
- [19] 龚立科, 王姝婷, 薛鸣, 等. 杭州市售水产品中有害元素污染状况及膳食暴露风险评估[J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(17): 2132–2137.
- GONG LK, WANG ST, XUE M, *et al.* Pollution status and dietary exposure risk assessment of harmful elements in commercial aquatic products in Hangzhou [J]. Chin Health Inspect J, 2022, 32(17): 2132–2137.
- [20] HASANEIN SS, MOURAD MH, HAREDI AM. The health risk assessment of heavy metals to human health through the consumption of *Tilapia* spp and catfish caught from Lake Mariut, Egypt [J]. Heliyon, 2022, 8(7): e09807.
- [21] 王燕, 张敏, 朱晓艳, 等. 基于化学激活荧光素酶表达基因法和标准方法评估动物源性固态食品中 17 种二噁英类化合物毒性当量的相关性比较[J]. 理化检验-化学分册, 2024, 60(1): 1–8.
- WANG Y, ZHANG M, ZHU XY, *et al.* Comparison of the correlation between toxic equivalents of 17 dioxin-like compounds in animal-derived solid foods assessed by chemically activated luciferase expression gene assay and standard methods [J]. Phy Chem Exam-Chem Sect, 2024, 60(1): 1–8.
- [22] 陆静, 申甜甜, 焦艳娜, 等. 基于 GC-MS/MS 法测定鱼肉中二噁英和二噁英类多氯联苯[J]. 中国食品学报, 2023, 23(9): 376–387.
- LU J, SHEN TT, JIAO YN, *et al.* Determination of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls in fish meat by GC-MS/MS [J]. J Food Sci China, 2023, 23(9): 376–387.
- [23] 张睿, 李磊, 杨琛, 等. 甘肃省市售食品中二噁英类化合物污染现状研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(10): 3913–3918.
- ZHANG R, LI L, YANG C, *et al.* Study on the current pollution status of dioxin-like compounds in commercial foods in Gansu Province [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(10): 3913–3918.

- [24] EFSA CONTAM, European Food Safety Authority, panel on contaminants in the food chain. Scientific opinion. Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food [J]. EFSA J, 2018, 16(11): e05333.
- [25] MANDY S, CHRIISTIN H, KATRIN B, *et al.* The first German total diet study (BfR MEAL Study) confirms highest levels of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls in foods of animal origin [J]. Food Chem X, 2022, 16: 100459.
- [26] 中国营养学会. 中国膳食指南科学研究报告[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2023.
- Chinese Nutrition Society. Chinese dietary guidelines scientific research report [M]. Beijing: People's Health Publishing House, 2023.
- [27] European Commission. Commission Regulation (EC) No 488/2014 of 12 May 2014 amending Regulation (EC) N 1881/2006 as regards maximum levels for cadmium in foodstuffs [J]. Off J Eur Union, 2014, 75–79.
- [28] VAN LF, FEELRY M, SCHRENK D, *et al.* Dioxins: WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited [J]. Chemosphere, 2022, 40: 1095–1101.
- [29] US EPA. Risk-based concentration table [EB/OL]. 2014. <http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/index> [2024-09-23].
- [30] NØSTBAKKEN OJ, RASINGER JD, HANNISDAL R, *et al.* Levels of

omega 3 fatty acids, vitamin D, dioxins and dioxin-like PCBs in oily fish; a new perspective on the reporting of nutrient and contaminant data for risk-benefit assessments of oily seafood [J]. Environ Int, 2020, 147: 106322.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)

作者简介



葛晓鸣, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 13393994@qq.com



钟莺莺, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全分析。
E-mail: farfarocean@126.com