

韩妹媛, 余应新, 李俊岭, 等. 2010 上海地区肉类和鱼类食品中多氯联苯含量特征及其对人体的生物有效性 [J]. 环境科学学报, 30(6): 1322-1330

Han S Y, Yu Y X, Li J L, *et al*. 2010 Concentrations and human bioaccessibility of polychlorinated biphenyls in meat and fish in Shanghai [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(6): 1322-1330

上海地区肉类和鱼类食品中多氯联苯含量特征及其对人体的生物有效性

韩妹媛¹, 余应新^{1*}, 李俊岭¹, 王德庆¹, 吴明红³, 盛国英^{1, 2}, 傅家谟^{1, 2}

1 上海大学环境与化学工程学院环境污染与健康研究所, 上海 200444

2 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

3 上海大学环境与化学工程学院上海射线应用研究所, 上海 200444

收稿日期: 2009-09-17 修回日期: 2009-12-11 录用日期: 2010-03-09

摘要: 分析测定了上海地区居民经常食用的 4 种肉类、3 种鱼类中多氯联苯 (PCBs) 的含量与分布特征。同时, 应用体外实验 (*in vitro* test) 模拟人体胃肠液, 测定了 PCBs 对人体的生物有效性。结果表明, 上海地区肉类和鱼类中 PCBs 含量在 51.6~1206.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (以鲜重计) 之间, 与其他国家和地区相比属于较低水平, 三~七氯代联苯占主要地位。不同食品中 PCBs 对人体的生物有效性不同, 鱼类中 PCBs 的生物有效性要显著高于肉类, 脂肪含量是重要决定因素之一。最后, 结合上海市居民对这三种食品的人均摄入量, 对该地区居民 PCBs 的日平均暴露量进行了评估。结果显示, 通过肉类食品的日平均暴露量总和为 738.7 $\mu\text{g d}^{-1}$, 而鱼类达到了 6173.6 $\mu\text{g d}^{-1}$, 食用同等量的肉类和鱼类, 食用鱼类 PCBs 对人体的暴露量是肉类的 20 倍。

关键词: 多氯联苯; 食品; 体外实验; 生物有效性; 暴露评估

文章编号: 0253-2468(2010)06-1322-09 中图分类号: X32 文献标识码: A

Concentrations and human bioaccessibility of polychlorinated biphenyls in meat and fish in Shanghai

HAN Shuyuan¹, YU Yingxin^{1*}, LI Junling¹, WANG Deqing¹, WU Minghong³, SHENG Guoying^{1, 2}, FU Jiamo^{1, 2}

1 Institute of Environmental Pollution and Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444

2 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640

3 Shanghai Applied Radiation Institute, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444

Received 17 September 2009 received in revised form 11 December 2009 accepted 9 March 2010

Abstract Concentrations and congener distribution profiles of PCBs were determined in four types of meat and three types of fish that are consumed frequently by Shanghai residents. The results showed that the concentrations of PCBs in these foods ranged from 51.6 to 1206.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (by wet weight). Tri- to hepta-PCBs were dominant congeners in most of the food samples. The levels of PCB contamination in Shanghai were lower than those in most other countries. In addition, the bioaccessibility of PCBs was investigated using an *in vitro* test that simulated the digestion process in the human gastrointestinal tract. The results demonstrated that the bioaccessibility of PCBs was higher in fish than in meat. Fat content was one of the most important factors influencing the bioaccessibility of PCBs. Finally, the average exposure of PCBs was evaluated for Shanghai residents considering the per capita intake of these foods. The results indicated that the average daily intake of PCBs through fish and meat was 6173.6 and 738.7 $\mu\text{g d}^{-1}$, respectively. The exposure to PCBs was 20-fold higher through intake of fish than meat when the same amounts of fish and meat were consumed.

Keywords PCBs; food; *in vitro* test; bioaccessibility; exposure assessment

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20807026); 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (No. 2008CB418205); 上海市重点学科 (No. S30109); 上海大学研究生创新基金 (No. SHUCX092258)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20807026), the National Basic Research Program of China (No. 2008CB418205), the Key Program of Shanghai (No. S30109) and the Shanghai University Postgraduate Innovation Fund (No. SHUCX092258)

作者简介: 韩妹媛 (1985-), 女, E-mail: hsy-820928@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: yuyingxi@staff.shu.edu.cn

Biography: HAN Shuyuan (1985-), female, E-mail: hsy-820928@163.com; * Corresponding author, E-mail: yuyingxi@staff.shu.edu.cn

1 引言 (Introduction)

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls PCBs) 是广泛应用于电器、染料等领域的典型持久性有机污染物 (POPs)。有关动物实验和病理学研究表明, PCBs 可通过食物链传递并对生物及人类健康造成极大的危害 (Hertz-Picciotto *et al.*, 2008; Kanae *et al.*, 2009; 曹先仲等, 2008)。自 20 世纪 70 年代, 世界各国因公害原因均已禁止 PCBs 的生产 (Weintraub *et al.*, 2008)。虽然商业上不再生产 PCBs, 但由于它们使用时间长、范围广、数量大且随着大量含多氯联苯制品的废弃、淘汰, 含多氯联苯制品的堆放场、封存场、填埋场、非科学性销毁场乃至江河湖海等倾倒地所又成为最严重的污染源, 不断向环境中释放 PCBs 因此, 这类极难降解的 POPs 目前仍广泛存在于环境中, 尤其涉及到食品安全、人类健康问题, 已成为近年来的研究热点 (Meng *et al.*, 2007)。

饮食摄入是人体暴露于 POPs 的主要途径之一, 尤其是鱼类、肉类食品。因为 PCBs 等亲脂性污染物更易于富集在这些高脂性食品中, 在饮食健康备受关注的今天, 研究这些食品中 PCBs 的含量, 评估其对人体的暴露风险具有重要意义。然而, 常规的评估方法只考虑食品中污染物的总含量, 往往忽略其在人体摄入过程中的有效量 (即其吸收因子), 使评价结果往往被高估 (Ramesh *et al.*, 2004; Bradon *et al.*, 2006)。为了得到更加客观、有效的评估结果, 通过模拟人体胃肠液来研究污染物在人体胃肠道中的生物有效性 (bioaccessibility) 已经越来越受到关注 (张东平等, 2008; Xing *et al.*, 2008; Yu *et al.*, 2009; Tao *et al.*, 2009)。这类体外实验 (*in vitro* test) 自 20 世纪 70 年代以来也常被各国学者应用于测定土壤中重金属和有机物对人体生物有效性方面, 技术相对成熟, 其实验结果与动物活体实验 (*in vivo*) 测定的生物利用度 (bioavailability) 之间有显著的相关性 (Ruby *et al.*, 1996; Oomen *et al.*, 2002; Adenuga *et al.*, 2008)。然而我国在体外实验方面的研究起步较晚, 近几年才有所涉及, 尤其是相关食品的研究更为稀缺 (Tang *et al.*, 2006; Tao *et al.*, 2009)。有关食品中 PCBs 对人体生物有效性的研究也较为少见, 仅 Adenuga 等 (2008) 研究了 4 种海产品中 PCBs 的生物有效性, Xing 等 (2008) 研究了浙江台州地区两种淡水鱼和两种蔬菜中 PCBs 的生物有效性。

因此, 本文在上海地区不同大型超市或菜场采

集不同食品, 对其中 PCBs 含量水平进行研究。同时, 通过体外实验测定不同食品中 PCBs 对人体的生物有效性, 并结合上海居民相关食品的平均摄入量, 对 PCBs 通过不同食品对人体的暴露量进行评估。以初步了解上海地区市售鱼类、肉类食品中 PCBs 的浓度水平, 对本地区居民的饮食暴露情况和健康风险进行初步探讨和评估, 并为相关部门制定法律和法规提供参考和依据。

2 实验 (Experimental)

2.1 试剂与材料

PCBs (包括 PCB16, 18, 19, 22, 25, 28, 44, 56, 66, 67, 71, 74, 82, 87, 99, 110, 138, 146, 147, 153, 173, 174, 177, 179, 180, 187, 194, 195, 198, 203, 206 等 31 种) 混合标样购自美国 AccuStandard 公司; PCB209 购自美国 Supelco 公司; ^{13}C -PCB141 和 ^{13}C -PCB208 购自美国剑桥同位素实验室 (Cambridge Isotope Laboratories); 木聚糖、(+)-阿拉伯半乳聚糖和胶质购自美国 Fluka 公司; 淀粉、D-(+)-葡萄糖 (SigmaUltra 99.5%, 色谱纯)、粘蛋白和胆粉购自美国 Sigma 公司; 蛋白胨、胃蛋白酶、胰酶和酵母粉购自德国 Merck 公司。

分析纯的丙酮、正己烷和二氯甲烷购自上海国药集团化学试剂有限公司, 经全玻璃系统重蒸后使用。硅胶 (80~100 目) 和中性氧化铝 (100~200 目) 用二氯甲烷索氏抽提 72 h 干燥, 分别于 180 和 250 °C 活化 12 h 后加入 3% (w/w) 去离子水平衡过夜后于正己烷中保存。向活化后的硅胶中加 25% (w/w) 的 NaOH ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 或 44% (w/w) 的浓 H_2SO_4 制成碱性硅胶和酸性硅胶, 摇匀平衡过夜后于正己烷中保存。S-X3 生物珠 (Bio-Beads S-X3, 200~400 目) 购自美国 Bio-Rad 公司。纯水由美国 Millipore 公司 Elk 系统制备, 无菌水采用纯水 121 °C 高温灭菌 25 min 制备。

2.2 采样信息

本研究选取的食物均为日常饮食中较为常见且所占比重较大的肉类食品, 包括猪肉 (瘦肉)、牛肉、鸡肉、鸭肉、草鱼 (淡水鱼)、鲫鱼 (淡水鱼) 和鲳鱼 (黄立鲳, 海水鱼) 共 7 种。其中, 猪肉、草鱼和鲫鱼采集了 5 个样品, 其余种类各采集 6 个样品, 共计 39 个样品。所有样品均采自上海市不同区域 (闸北区、杨浦区、浦东区、徐汇区、宝山区、闵行区) 不同大型超市 (如大润发、好又多、麦德龙、乐购、华联) 和菜市场, 采集时间为 2008 年 9 月至 10 月。样品运回实验室后, 将肉类瘦肉部分、鱼类可食用部分用

不锈钢刀割下,切成小块,用搅拌器搅碎后冷冻干燥恒重,磨成细粉后于 -20°C 保存待分析。

2.3 PCBs定量分析

定量称取样品粉末 6g 加入回收率指示物 ^{13}C -PCB141和 PCB209,用 250 mL 正己烷/丙酮($V/V=1/1$)混合溶剂索氏抽提 72 h 抽提液浓缩定容后分出部分样品,应用重量差法测其脂肪含量,剩余样品过凝胶渗透色谱柱(GPC, 填料为 200~400目的 S-X3 生物珠)去除脂肪, GPC 柱用正己烷/二氯甲烷($V/V=1/1$)淋洗,收集 115~280 mL 组分,然后用 300 mL 溶剂冲洗色谱柱。将收集的组分浓缩后,用硅胶-氧化铝复合层析柱提纯净化。层析柱从下到上依次为:脱脂棉、6 cm 氧化铝、2 cm 中性硅胶、5 cm 碱性硅胶、2 cm 中性硅胶、6 cm 酸性硅胶和 1 cm 无水硫酸钠。用 70 mL 的正己烷/二氯甲烷($V/V=1/1$)混合溶剂淋洗、收集,该组分加内标 ^{13}C -PCB208 后浓缩、转移到 2 mL 的棕色样品瓶,用微弱的氮气吹干后定容至 100 μL , 样品放于 4°C 冰箱待仪器分析。

2.4 生物有效性测定

2.4.1 体外消化过程 体外实验处理过程同文献(Yu *et al.*, 2009),并按表 1 配制模拟消化液。向含

表 1 模拟消化液成分含量表

Table 1 Compositions and concentrations of simulated gastrointestinal solution

消化液	组成	浓度 / (g L^{-1})
食物液 ¹⁾	(+)-阿拉伯半乳糖	1.0
	胶质(苹果胶质)	2.0
	木聚糖(白桦树木聚糖)	1.0
	淀粉(土豆淀粉)	3.0
	D-(+)-葡萄糖(99.5%色谱纯)	0.4
	酵母粉	3.0
	蛋白胨(家禽蛋白胨)	1.0
	粘蛋白(猪胃部粘蛋白)	4.0
	L-半胱氨酸	0.5
胃酸液	胃蛋白酶(猪胃粘膜胃蛋白酶)	0.09
	盐酸溶液 ²⁾	0.1 ³⁾
胃液	食物液/胃酸液($V/V=8/1$)	
小肠液 ²⁾	碳酸氢钠	12.5
	胆汁盐(牛胆汁盐)	6.0
脂肪酸	胰酶 ⁴⁾ (蛋白酶活性为 $350\text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$, 活性为 $6000\text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$, 淀粉酶活性为 $7500\text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.9

注: 1): 121°C 高温灭菌 25 min; 2): 用 1 L 无菌水配制; 3): 单位为 mol L^{-1} ; 4): 此处为国际药学会联合会(FIP)定义的酶活单位。

有约 2~3 mL 二氯甲烷的棕色培养瓶中定量加入 PCBs 混合标样, 然后加入 0.2 g 食物样品, 充分混合之后使二氯甲烷挥发, 制成受 PCBs 污染的食物样品。消化过程: 首先向上述样品中加入 12 mL 模拟胃液, 培养瓶用内垫为硅胶-Teflon 垫的开孔螺旋盖旋紧密封, 充氮除氧后在 37°C 避光的恒温培养箱中垂直混合培养 2 h 然后再以 $V(\text{胃液})/V(\text{肠液})=2/1$ 的比例继续向培养瓶中加入模拟小肠液, 同样条件下培养 6 h

2.4.2 样品提纯过程 上述消化培养过程结束后将样品离心、过 0.45 μm 膜, 分离上清液和残渣。用移液管定量取上清液 10 mL 转移至分液漏斗中, 用丙酮和正己烷/二氯甲烷($V/V=1/3$)混合溶剂萃取 3 次, 萃取液合并(陆敏等, 2009)。样品经旋转蒸发浓缩后用浓硫酸净化, 再过复合硅胶氧化铝柱(柱子填料如 2.3 节所述)分离提纯, 用正己烷/二氯甲烷($V/V=1/1$)混合溶剂淋洗柱子, 收集 0~70 mL 组分, 该组分加内标、浓缩、氮吹定容后于 4°C 冰箱保存待分析。

2.5 仪器分析

样品测定在电子冲击离子源(EI) 6890N-5975 气相色谱-质谱联用仪(GC/MS, Agilent)上完成。以高纯氦气为载气, 进样口温度 280°C , 1 μL 无分流进样, 离子源温度为 230°C , 采用选择离子模式(SM), 选择离子为分子离子。色谱柱为 DB-5MS ($60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$, J&W Scientific, USA), 载气柱流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 反应气柱流速为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温程序: 110°C 保留 1 min 后以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 200°C , 再以 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 250°C , 然后以 $8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 290°C , 保留 10 min 最后 300°C 下运行 10 min

2.6 生物有效性计算

根据文献(Yu *et al.*, 2009), 污染物在人体胃肠环境条件下的生物有效性(BA)的计算公式为:

$$\text{BA} = \frac{m_{\text{释放}}}{m_{\text{总}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $m_{\text{释放}}$ 为消化液中 PCBs 的质量 (ng); $m_{\text{总}}$ 为消化前食品基质中 PCBs 的总质量 (ng)。

2.7 质量控制与质量保证

实验中所用玻璃仪器均先用 30% (w/w) 重铬酸钾/浓硫酸混合洗液浸泡, 再用自来水和去离子水清洗、烘干, 最后在 450°C 烘干 4h 后使用。在进行样品分析过程中, 每个样品都添加回收率指示物以控制整个流程的回收率。在进行样品分析的同时,

进行方法空白、基质加标及样品平行样分析, 体外消化过程中, 每 7 个样品做一个方法空白, 每个样品进行 3~5 个平行样分析。样品定量分析采用 7 种质量浓度的混合标样 ($2 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 用内标法绘制工作曲线, 除个别化合物外, 绝大部分回归曲线的拟合程度良好 ($R^2 > 0.99$)。每个工作日测定样品前, 采用已知浓度的标准溶液检测已经建立的工作曲线是否可用, 测定值与已知值之差必须在 20% 以内, 否则需重新建立工作曲线。实验结果表明, 回收率指示物 $^{13}\text{C} - \text{PCB}141$ 的平均回收率为 96.4% (82.4% ~ 118.3%), $\text{PCB}209$ 的平均回收率为 85.3% (74.5% ~ 112.5%), PCBs 标样回收率达到 91.8% (71.1% ~ 121.4%), 平行样品分析相对标准偏差 (RSD) < 15.0% (0.05% ~ 12.03%), 均符合样品分析要求。本文采用约为 5 倍信噪比浓度的标样, 平行分析 6 次, 取其标准偏差 s , 以 $3.36s$ 为仪器检出限 (DL)。采用该方法, PCBs 的仪器检出限为 $0.4 \sim 3.0 \mu\text{g}$ 。根据仪器检出限, 以 4 g 干燥样品为试样, 样品处理后定容体积为 $100 \mu\text{L}$ 为基准, 以上化合物的方法检出限 (MDL) 为 $10.6 \sim 76.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干重计)。

3 结果 (Results)

3.1 PCBs 的含量及分布特征

本文对 39 个样品中的 31 种 PCBs 的含量进行了测定, 低于检出限 (MDL) 的以 $1/2\text{MDL}$ 计算, 结果以 $\sum_{31} \text{PCBs}$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 以鲜重计) 表示 (表 2)。由表 2 可知, 所有样品中均检出 PCBs , 测得的 $\sum_{31} \text{PCBs}$ 范围为 $51.6 \sim 1206.4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对不同食品种类进行对比可知, 鲕鱼和鸡肉中 PCBs 含量分别为最高和最低, 其含量分别为 $(566.4 \pm 339.4) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(110.3 \pm 34.9) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 鱼类中 PCBs 平均含量 ($278.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 要高于肉类食品 ($139.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。当以脂重计时, PCBs 含量达到 $7.4 \sim 10.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 鲕鱼中 PCBs 平均含量最高, 猪肉和鸭肉中 PCBs 平均含量相等且最低。与其他国家和地区相比, 本研究上海地区食品 PCBs 含量属于较低水平 (表 3)。我国对于鱼类中 PCBs 的限制标准为 $2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (可食用部分), 肉类食品暂无标准 (赵高峰, 2006), 上海地区食用鱼类中 PCBs 的含量远远低于国家标准。

表 2 各采样点样品 $\sum_{31} \text{PCBs}$ 含量

Table 2 Concentrations of $\sum_{31} \text{PCBs}$ in samples collected from different sampling sites

采样点	$\sum_{31} \text{PCBs} / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$						
	猪肉	牛肉	鸡肉	鸭肉	草鱼	鲫鱼	鲕鱼
闸北	-	303.8	51.6	305.9	-	-	237.3
杨浦	74.9	118.4	103.1	75.3	158.1	126.6	806.4
徐汇	114.5	101.7	103.0	102.6	109.7	164.7	284.3
闵行	139.3	90.3	121.7	120.0	120.3	208.5	439.6
浦东	112.5	140.4	112.0	155.4	107.6	65.8	1206.4
宝山	171.8	219.6	170.4	208.6	109.2	166.9	424.8
平均值 ¹⁾	122.6 ± 32.1	162.4 ± 75.9	110.3 ± 34.9	161.3 ± 77.2	121.0 ± 19.1	146.5 ± 48.0	566.4 ± 339.4
脂肪 ²⁾	1.8%	2.1%	1.3%	2.2%	1.9%	1.8%	5.2%

注: 1): 各采样点样品 $\sum_{31} \text{PCBs}$ 平均值 \pm 标准偏差; 2): 样品脂肪含量平均值 (以鲜重计); “-” 代表无数据。

表 3 国内外各地区食品中 PCBs 的含量

Table 3 Summary of PCB concentrations in food from other area in the world

地点	采样种类	采样时间	n	含量范围 / ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均值 / ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
美国佛罗里达 ¹⁾	9 种鱼类	2004	88	195~2890	1080	Johnson-Restrepo <i>et al.</i> , 2005
瑞典波罗的海 ²⁾	鲱鱼	1998	6	-	336.83	Burreau <i>et al.</i> , 2006
	青鱼		5	-	560.35	
	鲑鱼		10	-	1513.6	
美国菲尼克斯 ²⁾	罗非鱼	1998, 2000	100	-	< 50	Barber <i>et al.</i> , 2006
	食蚊鱼			-	2400	
加拿大 ³⁾	偏顶蛤	2006-9	17	5.38~11.70	8.66	Adrian <i>et al.</i> , 2009
美国普吉湾 ²⁾	大鳞大马哈鱼	-	-	10~220	53	O'Neill <i>et al.</i> , 2009

续表 3

地点	采样种类	采样时间	<i>n</i>	含量范围 / (ng g ⁻¹)	平均值 / (ng g ⁻¹)	参考文献
意大利 ²⁾	黑鲈	2007-10~ 2008-1	133	3 412~ 18. 176	-	Trocino <i>et al.</i> , 2009
美国比斯坎湾 ²⁾	宽吻海豚 (雄性和幼年)	2002-5~ 2003-3 2003-11, 2004-3	45	13400~ 29400	199. 00	Liz <i>et al.</i> , 2007
	宽吻海豚(雌性)			574~ 138. 0	891	
珠江三角洲 ²⁾	贻贝	1996-7~ 1996-8	13	82. 8~ 615. 1	185. 6	方展强等, 2001
北京 ³⁾	鲤鱼	2006-9, 2006-11	4	3. 36~ 23. 48	12. 74	Wang <i>et al.</i> , 2007
	罗非鱼		3	2. 41~ 13. 51	7. 62	
	鲈鱼		4	13. 0~ 59. 5	32. 86	
	鲫鱼		5	47. 5~ 86. 2	62. 22	
广东省 ³⁾	13种鱼类	2004-11~ 2005-1	390	< 0. 02~ 7. 65	-	Meng <i>et al.</i> , 2007
大连 ²⁾	5种鱼类	2002-4	24	1. 11~ 8. 04	-	Yang <i>et al.</i> , 2006
天津 ²⁾	7种鱼类	2002-4	30	1. 26~ 5. 60	-	Yang <i>et al.</i> , 2006
上海 ²⁾	7种鱼类	2002-4	18	0. 83~ 11. 40	-	Yang <i>et al.</i> , 2006
北京 ²⁾	4种鱼类	2006-5	36	< nd~ 22. 7	-	Liet <i>et al.</i> , 2008
江苏长江流域 ²⁾	3种鱼类	2004, 2005	-	< 0. 01~ 23. 10	-	Hu <i>et al.</i> , 2009
上海	3种鱼类和 4种肉类	2008-9~ 2008-10	39	0. 05~ 1. 21 ²⁾	0. 2 ²⁾	本文
				7. 4~ 10. 7 ¹⁾	8. 5 ¹⁾	

注: 1)结果以脂重计; 2)结果以鲜重计; 3)结果以干重计; *n*为采样数量;“-”代表无相关信息。

3.2 不同食品中 PCBs的生物有效性

在人体消化过程中,食品在胃的停留时间较短,有机污染物的释放量很小,对于生物有效性影响较小,而物质的吸收过程主要发生小肠阶段。因此,以下讨论为化合物通过胃液消化后再经过小肠液消化后的释放,其生物有效性为3~5次测定的

平均值。从表4可以看出,不同食品中 PCBs的平均生物有效性有显著差别,鲈鱼最高,为46.8% ± 5.7%,鸡肉最低,为2.8% ± 0.2%,二者相差一个数量级。总体而言,肉类食品中 PCBs的平均生物有效性(10.6% ± 6.7%)要显著低于鱼类食品(41.3% ± 5.3%)。

表4 不同食品 PCBs的对人体生物有效性

Table 4 The average human bioaccessibility of PCBs in different foods

食品	生物有效性							脂肪含量	
	TrCB	TetraCB	PentaCB	HexaCB	HeptaCB	OctaCB	NonaCB		平均值
草鱼	22.8% ± 3.6%	36.7% ± 5.6%	30.5% ± 5.5%	40.4% ± 9.9%	35.7% ± 5.4%	39.0% ± 4.9%	34.7% ± 4.7%	34.3% ± 4.4%	17.00%
鲫鱼	29.5% ± 3.5%	41.5% ± 2.8%	38.9% ± 2.2%	45.4% ± 6.7%	46.7% ± 4.1%	50.8% ± 2.6%	47.8% ± 6.4%	43.0% ± 3.0%	15.20%
鲈鱼	28.7% ± 3.4%	41.0% ± 5.3%	41.0% ± 6.3%	55.7% ± 4.9%	50.3% ± 7.6%	59.1% ± 10.8%	51.9% ± 10.9%	46.8% ± 5.7%	13.90%
猪肉	3.2% ± 0.9%	5.8% ± 1.4%	5.2% ± 1.3%	5.4% ± 1.7%	5.7% ± 0.6%	6.3% ± 1.7%	6.0% ± 1.1%	5.4% ± 0.9%	5.00%
牛肉	9.7% ± 3.5%	14.6% ± 4.4%	13.8% ± 4.2%	17.3% ± 5.1%	16.0% ± 4.8%	17.7% ± 6.6%	16.3% ± 5.5%	15.1% ± 4.8%	9.10%
鸡肉	2.3% ± 0.1%	3.8% ± 1.3%	3.1% ± 0.4%	2.3% ± 0.8%	2.6% ± 0.4%	2.5% ± 1.6%	2.9% ± 0.7%	2.8% ± 0.2%	6.60%
鸭肉	12.9% ± 2.4%	20.3% ± 3.3%	17.8% ± 2.1%	21.0% ± 3.7%	20.5% ± 2.9%	22.4% ± 4.3%	19.4% ± 1.3%	19.2% ± 2.7%	13.40%

注:标准数据为3次测定的平均值 ± 标准偏差;脂肪含量为体外实验样品脂肪含量平均值(以干重计)。

4 讨论 (Discussion)

4.1 PCBs的分布特征

PCBs为亲脂性有机物,主要在生物体脂肪组织中蓄积,一般来讲,脂肪含量越高相应的持久性有机污染物含量越大。本研究中 PCBs含量(以鲜重计)与脂肪含量(以湿重计)之间关系如图1所示。

由图1可知,食物中 PCBs含量与其脂肪含量之间呈线性关系($R^2 = 0.76$, $p < 0.001$)。但脂肪含量并不是决定环境介质中 PCBs含量的唯一因素,除此之外,生物体的生活环境、个体大小、年龄、生理状况等因素对 PCBs的摄入、代谢及生物累积能力均会影响组织中 PCBs的含量。O'Neill等(2009)研究发现,大鳞大马哈鱼的个体大小及脂肪含量对 PCBs

含量水平的总影响只有 37%, 可能还受其生活的海洋生态环境的影响, 这与本研究结果观点相一致。

2009)。另外, 环境样品中 PCBs 的污染水平也会受到 PCBs 使用情况的影响, 通过图 2 中 5 种 PCBs 工业品的主要成分分布与本研究的对比可以推测, 本研究中的样品有可能受到工业品 Aroclor 1016, Aroclor 1232, Aroclor 1242 和 Aroclor 1260 使用的污染(赵高峰, 2006)。

4.2 影响 PCBs 生物有效性的因素

PCBs 的生物有效性与脂肪含量关系如图 3 所示, 随着脂肪含量(以干重计)的增加, PCBs 的生物有效性也逐渐增加。线性拟合结果表明, 其可决系数 $R^2 = 0.74, p = 0.012$ 说明在 95% 的置信度下两者具有显著线性关系。这一结果与文献报道的脂肪对有机污染物的生物有效性有正影响一致, 如陆敏等(2009)的研究表明, 胡萝卜中滴滴涕(DDTs)的生物有效性随着添加食用豆油量的增大而增大。本研究中鱼类食品中 PCBs 的生物有效性(22.8% ~ 59.1%)与 Adenuga 等的研究结果(30% ~ 82%)相似, 但与 Xing 等(2008)研究结果差异较大, 在他们的研究中, 两种淡水鱼(鳙鱼和亚洲气候鱼)中 PCBs 的生物有效性平均值为 3%, 最大值仅为 7%, 此结果远低于本研究中鱼类食品 PCBs 的平均生物有效性(41.3%)。这一方面可能是由于本研究采用加标方式测定 PCBs 的生物有效性, 增大了其释放效率; 另一方面, 可能是由于两者采用不同的消化模型所致。Oamen 等(2002)对比了 5 种不同的体外实验方法, 结果表明, 由于不同体外实验模型采用的消化液的组分、pH 值、消化时间的差异, 测定同种标准土样中重金属的生物有效性, 得到的结果有一定的差异。Yu 等(2009)发现模型中消化培养时间、液固比例、pH 值等均对草鱼中多溴联苯醚(PBDEs)

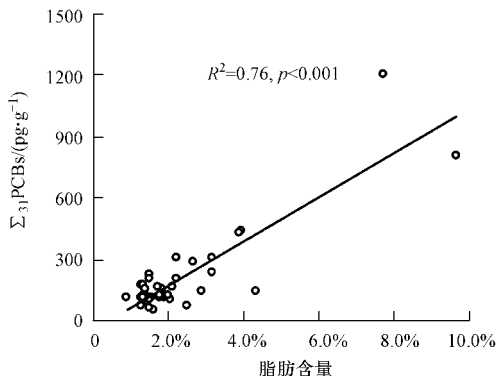


图 1 PCBs 含量与脂肪含量的关系

Fig. 1 Relationship between the fat content and concentrations of Σ_{31} PCBs

在所有测定的样品中, 不同氯原子数取代的 PCBs 同系物在样品中分布如图 2 所示。从图 2 可以看出, 样品中以三~七氯联苯为主, 高氯代同系物含量显著低于低氯代同系物含量。这主要是因为高氯代联苯具有较低的挥发性、水溶性和较强的吸附性, 相对较为稳定, 而低氯代联苯易于迁移溶解和生物积累。其次, 高氯代联苯因相对分子质量和分子结构较大, 不易透过组织半透膜进入生物体, 即使产生累积的那部分也可能在生物体内发生代谢、降解, 脱氯生成了低氯代产物。据报道, PCBs 在生物体中的富积与其氯原子数呈现抛物线关系, 即中等氯原子取代的同系物在生物体中的富积因子高于低、高氯原子取代的 PCBs 同系物 (Wu et al.,

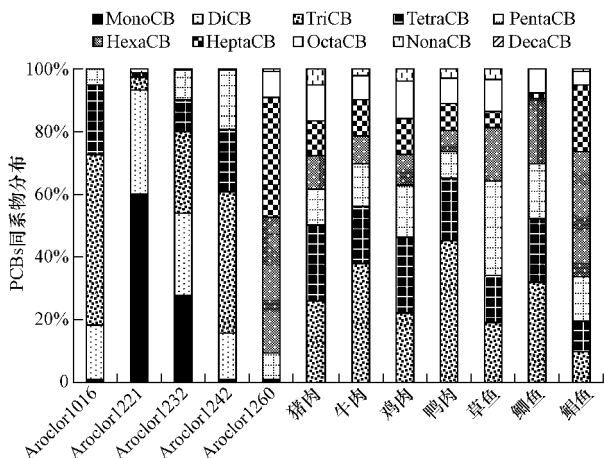


图 2 PCBs 商业混合物及本文各食品 PCBs 同系物分布特征

Fig. 2 Distribution profiles of PCBs congeners in the foods in this study and several commercial products

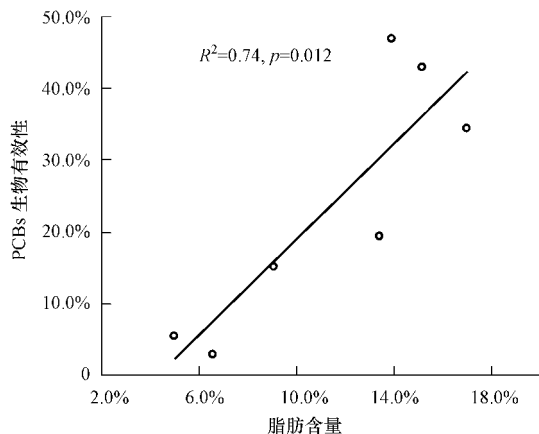


图 3 PCBs 生物有效性与脂肪含量的关系

Fig. 3 Relationship between PCBs' bioaccessibility and fat content

的生物有效性有重要影响. 此外, 消化酶也是影响生物有效性测定的重要因素(陆敏等, 2008). 不仅如此, 污染物在胃肠中的生物有效性还受多种其他因素的影响, 比如与其他化合物及食品成分之间的相互作用. Kulkarni等(2007)研究发现, 食品中草酸、纤维、多酚和肌醇六磷酸等化合物对小麦草中锌、铁等的生物有效性均有不同程度的抑制作用. 陆敏等(2009)分别在胡萝卜中添加菠菜、白菜和猪肉作为混合食品后发现, DDTs的生物有效性均明显降低, 且使其下降程度最大的为菠菜, 其次为白菜, 猪肉影响最小, 而添加大米之后, DDTs的生物有效性却有所增大.

4.3 人体暴露评估

常规污染物人体暴露评估中往往是直接利用污染物浓度来评价, 即认为污染物进入人体后100%被吸收. 但实际情况并非如此, 这种方法得到的评估结果因没有考虑化合物进入人体的生物有效性而通常被高估. 本文在评估中将此因素考虑在内, 以期使结果更加客观, 为人体健康评估提供更

加科学的数据, 并通过公式(2)对PCBs人体日暴露量进行评估.

$$ADI = 10^{-3} C_{BA} \cdot m \quad (2)$$

式中, ADI为PCBs平均日摄入量($\text{pg} \cdot \text{d}^{-1}$), C_{BA} 为食品中PCBs的生物有效浓度($\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$), 即其环境浓度乘以PCBs的生物有效性(Kulkarni *et al.*, 2007), m 为食品人均日摄入量($\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$).

根据式(2)计算得到上海市居民通过进食肉类食品对PCBs的暴露量(表5). 结果表明, 该地区居民通过摄入4种肉类(猪肉、牛肉、鸡肉、鸭肉)食品的平均日暴露量总和为 $738.7 \text{ pg} \cdot \text{d}^{-1}$, 而鱼类达到了 $6173.6 \text{ pg} \cdot \text{d}^{-1}$. 由此可知, 在相同条件下, 虽然该地区居民食用这4种肉类($20.7 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$)的量约为鱼类($8.8 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$)的2.4倍, 但食用鱼类对PCBs的暴露量是食用肉类的8.4倍. 如果食用量相等的前提下, 人体通过食用鱼类对PCBs的暴露量可达到肉类的20倍, 可见食用鱼类摄入PCBs对人体的健康风险远远大于肉类.

表5 上海市居民通过饮食对PCBs的日暴露量

Table 5 Human exposure to PCBs by dietary intake for Shanghai residents

食品	$C_{BA}^{1)} / (\text{pg} \cdot \text{g}^{-1})$							$\sum_{31} C_{BA}^{2)}$ $/ (\text{pg} \cdot \text{g}^{-1})$	$m^{3)}) /$ $(\text{g} \cdot \text{d}^{-1})$	ADI
	TriCB	TetraCB	PentaCB	HexaCB	HeptaCB	OctaCB	NonaCB			
猪	4.2	7.2	3.2	2.9	3.3	3.8	1.5	26	12	311.1
牛	240	17.3	12	10.3	11.51	9	2.1	86.1	1.8	154
鸡	2.2	4.1	2.2	1	1.2	1.3	0.5	12.6	5.1	64.4
鸭	39.5	28.2	10.6	10.1	12	12.4	4.1	116.9	1.8	209.2
草鱼	27.1	33.5	57.4	42.4	12.1	24.8	7.1	204.4	8.8 ⁴⁾	6173.6 ⁵⁾
鲫鱼	163.8	177.8	141.6	198.1	14.9	80.1	2	778.2		
鲳鱼	64.3	92.2	135	500.2	245	61.6	8.8	1112.2		

注: 1): 不同食品中不同氯代同系物的生物有效浓度; 2): \sum_{31} PCBs的生物有效浓度; 3): 人均食品日摄入量, 取2008年上海市城市居民家庭平均每人每天消费量(上海统计年鉴, 2009); 4): 此统计数据为鱼类总消费量; 5): 按公式 $AD_{\text{鱼类}} = (C_{BA\text{草鱼}} + C_{BA\text{鲫鱼}} + C_{BA\text{鲳鱼}}) \times m_{\text{鱼类}} / 3$ 计算.

5 结论 (Conclusions)

1) 上海地区肉类和鱼类食品中PCBs含量较低, 与世界其他国家和地区相比较居于较低水平. 不同氯代程度的PCBs对PCBs总量的贡献不同, 以三~七氯代联苯所占比重最大.

2) 不同种类食品中PCBs的含量水平各不相同, 鱼类食品的平均含量高于肉类食品. PCBs含量与脂肪含量基本符合线性关系, 但脂肪含量并非PCBs含量水平的唯一影响因素, 同时还受生物个体特征及生活环境的影响.

3) 与PCBs含量结果相似, 鱼类食品中PCBs对人体的生物有效性要显著高于肉类食品; 脂肪含量是重要决定因素之一.

4) 结合生物有效浓度和上海居民对不同种类食品的日摄入量对该地区居民的饮食暴露进行健康风险评估, 结果显示, 食用鱼类摄入的PCBs要显著高于肉类, 对人体的健康风险更高.

责任作者简介: 余应新(1976—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事环境污染与健康研究. E-mail yuyingxi@staff.shu.edu.cn

参考文献 (References):

- Adenugba A A, McMartin D W, Beck A J. 2008. *In vitro* approaches to assess bioavailability and human gastrointestinal mobilization of food-borne polychlorinated biphenyls (PCBs) [J]. *Journal of Environmental Science and Health (Part B)*: 43(5): 410-421
- Barber L B, Keeffe S H, Antweiler R C, *et al*. 2006. Accumulation of contaminants in fish from wastewater treatment wetlands [J]. *Environmental Science & Technology* 40: 603-611
- Brandon E F A, Oomen A G, Rumpelberg C J M, *et al*. 2006. Consumer product *in vitro* digestion model bioaccessibility of contaminants and its application in risk assessment [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 44: 161-171
- Bureau S, Zebuhr Y, Brunan D, *et al*. 2006. Biomagnification of PBDEs and PCBs in food webs from the Baltic Sea and the northern Atlantic ocean [J]. *Science of the Total Environment* 366: 659-672
- Debruyn A M H, Meloche L M, Lowe C J. 2009. Patterns of bioaccumulation of polybrominated diphenyl ether and polychlorinated biphenyl congeners in marine mussels [J]. *Environmental Science & Technology* 43: 3700-3704
- 曹先仲, 陈花果, 申松梅, 等. 2008. 多氯联苯的性质及其对环境的危害 [J]. *中国科技论文在线*, 3(5): 375-381
- Cao X Z, Chen H G, Shen S M, *et al*. 2008. The nature and environmental impact of PCBs [J]. *Sciencepaper Online*, 3(5): 375-381 (in Chinese)
- 方展强, 张润兴, 黄铭洪, 等. 2001. 珠江河口区翡翠贻贝中有机氯农药和多氯联苯含量及分布 [J]. *环境科学学报*, 21(1): 113-116
- Fang Z Q, Zhang R X, Huang M H, *et al*. 2001. Concentrations and distribution of organochlorinated pesticides and PCBs in green-lipped mussels *Perna viridis* collected from the Pearl River Estuarine Zone [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 21(1): 113-116 (in Chinese)
- Hertz-Picciotto I, Jusko T A, Wilman E J, *et al*. 2008. A cohort study of *in utero* polychlorinated biphenyl (PCB) exposures in relation to secondary sex ratio [J]. *Environmental Health* 7(37): 1-8
- Hu G J, Sun C, Li J, *et al*. 2009. POPs accumulated in fish and benthos bodies taken from Yangtze River in Jiangsu area [J]. *Ecotoxicology*, 18: 647-651
- Johnson-Restrepo B, Kannan K, Addink R, *et al*. 2005. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in a marine food web of coastal Florida [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(21): 8243-8250
- Jones K C, de Voogt P. 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science [J]. *Environmental Pollution*, 100: 209-221
- Kanae K, Seko S, Shizue K, *et al*. 2009. Prenatal exposure to PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs in relation to birth weight [J]. *Environmental Research* 109(7): 906-913
- Kulkarni S D, Achary A R, Rajuk A R N S, *et al*. 2007. Evaluation of bioaccessibility of some essential elements from wheatgrass (*Triticum aestivum* L.) by *in vitro* digestion method [J]. *Food Chemistry*, 103: 681-688
- Li X M, Gan Y P, Yang X P, *et al*. 2008. Human health risk of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in edible fish from Huairou Reservoir and Gaobeidian Lake in Beijing, China [J]. *Food Chemistry* 109: 348-354
- Liz J A, Garrison L P, Fieber L A, *et al*. 2007. Fine-scale spatial variation of persistent organic pollutants in Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) in Biscayne Bay, Florida [J]. *Environmental Science & Technology*, 41: 7222-7228
- 陆敏, 余应新, 张东平, 等. 2009. 胡萝卜中滴滴涕对人体生物有效性影响因素的体外研究 [J]. *环境化学*, 28(2): 220-224
- Lu M, Yu Y X, Zhang D P, *et al*. 2009. Effect factor analysis of bioaccessibility of DDTs in Carrot to human using an *in vitro* model [J]. *Environmental Chemistry*, 28(2): 220-224 (in Chinese)
- 陆敏, 张帆, 韩妹媛, 等. 2009. 食物成分对胡萝卜中滴滴涕生物有效性的影响 [J]. *食品科学*, 30(13): 44-47
- Lu M, Zhang F, Han S Y, *et al*. 2009. Effects of food components on bioavailability of DDTs in carrots [J]. *Food Science*, 30(13): 44-47 (in Chinese)
- Maj B X, Zeng E Y, Luo X J, *et al*. 2005. Abundance, depositional fluxes and homolog patterns of polychlorinated biphenyls in dated sediment cores from the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 39: 49-56
- Meng X Z, Zeng E Y, Yu L P, *et al*. 2007. Persistent halogenated hydrocarbons in consumer fish of China: regional and global implications for human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 41: 1821-1827
- O'Neill S M, West J E. 2009. Marine distribution, life history traits and the accumulation of polychlorinated biphenyls in chinook salmon from Puget Sound, Washington [J]. *Transactions of the American Fisheries Society*, 138: 616-632
- Oomen A G, Hack A, Minkus M, *et al*. 2002. Comparison of five *in vitro* digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 15: 3326-3334
- Oomen A G, Rumpelberg C J M, Bruil M A, *et al*. 2003. Development of an *in vitro* digestion model for estimating the bioaccessibility of soil contaminants [J]. *Archives of Environment Contamination and Toxicology*, 44: 281-287
- Oomen A G, Sips A J A M, Groten J P, *et al*. 2000. Mobilization of PCBs and lindane from soil during *in vitro* digestion and their distribution among bile salt micelles and proteins of human digestive fluid and the soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 34(2): 297-303
- Ramesh A, Walker S A, Hood D B, *et al*. 2004. Bioavailability and risk assessment of orally ingested polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *International Journal of Toxicology*, 23: 301-333
- Ruby M V, Davis A, Kempton J H, *et al*. 1992. Lead bioavailability: dissolution kinetics under simulated gastric conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 26: 1242-1248
- Ruby M V, Davis A, Schoof R, *et al*. 1996. Estimation of lead and

- arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test [J]. *Environmental Science & Technology*, 30: 422—430
- Ruby M V, Schoof R, Brattin W, *et al* 1999. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment [J]. *Environmental Science & Technology*, 33: 3697—3705
- 上海统计年鉴. 2009 主要年份城市居民家庭平均每人主要消费品消费量 [OL]. 2009-09-01. <http://www.stats-sh.gov.cn/2003shtj/tjnj/nj09.htm?d1=2009tjnj/C0919.htm>
- Shanghai Statistical Yearbook. 2009. The per capita consumption of major consumer goods for urban households on main year [OL]. 2009-09-01 <http://www.stats-sh.gov.cn/2003shtj/tjnj/nj09.htm?d1=2009tjnj/C0919.htm> (in Chinese)
- Tang X Y, Tang L, Zhu Y G, *et al* 2006. Assessment of the bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing using an *in vitro* test [J]. *Environmental Pollution* 140: 279—285
- Tao S, Lu Y, Zhang D Y, *et al* 2009. Assessment of oral bioaccessibility of organochlorine pesticides in soil using an *in vitro* gastrointestinal model [J]. *Environmental Science & Technology*, 43 (12): 4524—4529
- Trocino A, Majolini D, Xicabò G, *et al* 2009. PCBs contamination in farmed European sea bass from different Italian rearing systems [J]. *Chemosphere*, 76: 250—254
- US EPA. 1997. EPA/600/P95/002. Exposure Factors Handbook. National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development [S]. USA EPA: Exposure Factors Handbook
- Wang Y W, Li X M, Li A, *et al* 2007. Effect of municipal sewage treatment plant effluent on bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the recipient water [J]. *Environmental Science & Technology*, 41 (17): 6026—6032
- Weintraub M, Birbaum L S 2008. Catfish consumption as a contributor to elevated PCB levels in a non-Hispanic black subpopulation [J]. *Environmental Research*, 107: 412—417
- Wu J P, Luo X J, Zhang Y, *et al* 2009. Biomagnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls in a highly contaminated freshwater food web from South China [J]. *Environmental Pollution* 157: 904—909
- Xing G H, Yang Y, Chan J K Y, *et al* 2008. Bioaccessibility of polychlorinated biphenyls in different foods using an *in vitro* digestion method [J]. *Environmental Pollution* 156(3): 1218—1226
- Yang N Q, Matsuda M, Kawano M, *et al* 2006. PCBs and organochlorine pesticides (OCPs) in edible fish and shellfish from China [J]. *Chemosphere* 63: 1342—1352
- Yu Y X, Han S Y, Zhang D P, *et al* 2009. Factors affecting the bioaccessibility of polybrominated diphenylethers in an *in vitro* digestion model [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 133—139
- Yu Y X, Lu M, Jia W L, *et al* 2008. Carbon isotope effects of DDTs in carrot during the digestion process using an *in vitro* test [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 22(18): 2803—2808
- 赵高峰. 2006. 电子垃圾中多氯联苯的环境转移和潜在的健康风险 [D]. 武汉: 中国科学院水生生物研究所. 1—140
- Zhao G F. 2006. Studies on environmental transfer and potential health risk of polychlorinated biphenyls from electrical and electronic waste [D]. Wuhan: Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences. 1—140 (in Chinese)