

水产品中二噁英污染研究进展

张佳明¹, 陈国强¹, 牛纪元¹, 陈培根¹, 沈伟健²

(1. 苏州出入境检验检疫局, 江苏苏州 215021; 2. 江苏出入境检验检疫局, 江苏南京 210001)

摘要 二噁英是影响水产品质量安全的重要毒害物质。对国际上制定的水产品二噁英限量标准、水产品中二噁英污染水平及其对人体生理指标影响近期的研究成果进行综述, 为今后相关的科学研究和有关部门对水产品质量安全决策提供参考。

关键词 水产品; 二噁英; 限量标准; 污染水平

中图分类号 S859.84 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)22-0018-02

Research Progress on Dioxin in Aquatic Products

ZHANG Jia-ming, CHEN Guo-qiang, NIU Ji-yuan et al (1. Suzhou Import and Export Inspection and Quarantine Bureau, Suzhou, Jiangsu 215021; 2. Jiangsu Import and Export Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing, Jiangsu 210001)

Abstract Dioxin was important toxic substance affecting quality safety of aquatic products. Limited amount index of dioxin and pollution level in aquatic products and research results of effect of dioxin on physiological indexes of human body were reviewed. It can provide reference for related research and quality safety decision-making of relevant departments for aquatic products.

Key words Aquatic products; Dioxin; Limit standard; Pollution level

二噁英(Dioxin)是多氯二苯并-对-二英(polychlorinated dibenzo dioxin, PCDDs)和多氯二苯并呋喃(poly-chlorinated dibenzo furan, PCDFs)2类近似平面状芳香族杂环化合物的统称, 总共有210种同类异构体。化学性质稳定, 熔点约为303~305℃, 当温度达到705℃以上时开始分解; 难溶于水, 易溶于有机溶剂和脂肪。在大气环境中超过80%的二噁英分布在大气颗粒物中, 大部分的二噁英在生物体内不易被代谢, 具有生物蓄积与生物放大作用。二噁英对环境的污染以及对人体健康的影响已受到公众的极大关注, 其毒性具有毒性大、非直接性、稳定性、世代遗传性等多种特性。多氯联苯(PCBs)是一类苯环上与碳原子连接的氢被氯不同程度取代的联苯化合物, 迄今为止已能人工合成209种这类化合物。多氯联苯与二噁英的理化性质相似, 在环境中广泛存在, 有时被称为“二噁英类似物”。多氯联苯有剧毒, 为脂溶性, 是目前发现的最毒的化学物质之一, 易积累于生物体内的脂肪组织中, 不易被降解和排出。多氯联苯进入人体的途径主要是通过含脂肪较多的食品和水产品。

水产品是人类重要的食物来源。我国是水产养殖大国, 经过多年发展2012年水产品人均占有量约为43.63 kg, 远远超过16.00 kg的世界平均水平^[1]。水产品在我国居民食品消费结构中比重逐步上升。然而由于陆源污染物质的输入, 水质不断恶化, 赤潮频发, 水产品的质量安全问题日趋严重, 对食用人群产生危害的现象频繁出现。贝毒、多氯联苯和有机锡等是对水产品造成污染的几种重要物质污染物。其中, 二噁英和二噁英类多氯联苯逐渐引起政府和社会组织的关注。

2016年11月1日, 香港食环署通报江苏2家公司发运至香港的河蟹全部可食用部分二噁英含量超出欧盟6.5 pg TEQ/g湿重限量标准, 暂停企业向香港输入河蟹。该事件

后, 江苏出口至香港的河蟹贸易全部暂停, 导致当年贸易量同比下降22%。贸易暂停引起的合同违约、库存处理等问题给企业带来较大的经济损失。

对国际上制定的水产品二噁英限量标准、水产品中二噁英污染水平及对人体生理指标影响近期的研究成果进行综述, 为今后相关的科学研究和有关部门对水产品质量安全决策提供参考。

1 部分国家和地区水产品二噁英限量标准

由于二噁英的超痕量、高毒性特点, 需要高灵敏度的检测设备才能分析出结果, 对其开展检测研究要求具备深厚的检测科技能力。目前, 只有少数发达国家和地区具备开展二噁英相关研究的条件, 欧盟、新加坡等国家处于领先水平。这些国家对水产品中二噁英限量做出规定, 具体限量标准见表1。

2 水产品中二噁英污染水平

2006年欧盟设定两项水产品二噁英标准, 鱼类和贝类二噁英(PCDD/Fs)最高残余水平(MRL)为4.0 pg (TEQ)/g(湿重), 二噁英类多氯联苯总量(PCDD/Fs、DL-PCBs) MRL为8.0 pg (TEQ)/g(湿重)。Van Leeuwen等^[3]研究荷兰市场上多种水产品PCDD/Fs、DL-PCBs含量, 发现11种鱼类和贝类PCDD/Fs含量与DL-PCBs总量水平均低于欧盟标准。鳀鱼、金枪鱼、鲈鱼样品3种物质总量超出8.0 pg (TEQ)/g(湿重)。39个野生鳗鱼样品PCDD/Fs水平为0.2~7.9 pg (TEQ)/g(湿重), PCDD/Fs与DL-PCBs总量为0.9~52.0 pg/g(湿重), 其中20个超出12 pg (TEQ)/g(湿重)的鳗鱼最高残留水平。养殖和进口的鳗鱼二噁英类多氯联苯总量未超出标准。全部鳗鱼样品DL-PCBs占到总毒性当量的61%~97%, 其他鱼类和贝类DL-PCBs占到总毒性当量的53%(鲱鱼)~83%(金枪鱼)。

德国居民对水产品的消费量将逐渐增加, 学者Karl等^[4]研究不同区域与捕捞季节鲱鱼的二噁英和二噁英类多氯联苯(dl-PCBs)水平。结果显示捕捞的鲱鱼二噁英含量范

基金项目 苏州出入境检验检疫局技术性贸易措施课题(SISC201702)。
作者简介 张佳明(1982—), 男, 山西文水人, 硕士, 从事动物检疫工作。
收稿日期 2018-04-12; **修回日期** 2018-04-20

围在 0.43~3.04 pg/g(湿重)。1997—2004 年经过饲养的鲱鱼和鲑鱼体内二噁英含量显著降低,这与肉食性鱼类饲料组成的变化有密切关系。经过饲料喂养的鲱鱼和鲑鱼肌肉中

脂肪含量增加,导致以脂肪重量为基准计算的污染物水平降低,表现出目标物质相对较少的“稀释效应”。

表 1 部分国家和地区水产品二噁英限量

Table 1 Limited amount index of dioxinin aquatic products in some countries and regions

序号 No.	水产品 Aquatic product	欧盟 EU		新加坡 Singapore	中国台湾 Taiwan of China
	食品(动物性食品不包括内脏) Food (animal food without visceral)	二噁英总量 Total quantity of dioxin	二噁英类多氯联苯总量 PCDD/Fs, DL-PCBs	二噁英类多氯联苯总量 PCDD/Fs, DL-PCBs	二噁英类多氯联苯总量 PCDD/Fs, DL-PCBs
1	鱼和水产品(不包括鳗鱼、蟹肉和龙虾及大甲壳类水产品的头部和喉部)	湿重 4.0 pg(TEQ)/g	湿重 8.0 pg(TEQ)/g		
2	鳗鱼肉及其制品	湿重 4.0 pg(TEQ)/g	湿重 12.0 pg(TEQ)/g		
3	水产品油脂(直接用于消费 的鱼身体油、鱼肝脏油和其他水产品的组织油)	2.0 pg(TEQ)/g (fat)	10.0 pg(TEQ)/g (fat)		
4	鱼肝脏及其制品,不包括水产品油脂		湿重 25.0 pg(TEQ)/g		
5	蟹肉		湿重 6.5 pg(TEQ)/g		
6	河蟹所有可食用部分			湿重 6.5 pg(TEQ)/g	
7	河蟹肌肉部分				湿重 6.5 pg(TEQ)/g

注:表中欧盟限量参考文献^[2],新加坡限量参考官方信函通报,中国台湾限量参考《台湾地区行政院卫生署卫署食字第 0950402677 号令》。
Note:Limited amount index of EU resourced from reference^[2],limited amount index of Singapore resourced from official document,limited amount index of Chinese Taiwan resourced from Department of health, Taiwan Executive Yuan NO.0950402677

许多研究者收集水产品分析二噁英各种同系物的残留水平。Tsutsumi 等^[5]研究 2007—2014 年日本市场含有动物油的营养补充剂二噁英(PCDD、PCDF、DL-PCBs)水平。分析对象包括日本市场上采购的鱼油、海洋哺乳动物、蛋黄等 46 份产品。其中,43 份种产品二噁英水平为 0.000 15~67.000 00 pg(TEQ)/g。二噁英水平最高的样品是在 2 年时间内收集的 5 份鲨鱼肝油产品,这 5 份产品导致二噁英的摄入量分别达到 2.3~2.8 pg(TEQ)/(kg·d),占到日本人群每千克体重日摄入量[TDI,4 pg(TEQ)/(kg·d)]的 58%~70%。其他大部分产品二噁英摄入量低于 TDI 的 5%。水产品油脂为主要成分的食品添加剂可能含有相对高水平二噁英,导致人体二噁英摄入量大幅增加。这与 Toyoda 等^[6]报道日本人群大量食用水产品从鱼类和贝类摄入 PCDDs、PCDFs 和 Co-PCBs 占总摄入毒性当量 62.4%的结果一致。Takekuma 等^[7]同样认为水产品可能是日本人群二噁英积累的主要途径。

近期国内学者也开展了相关研究。广东省零售食品中 PCDDs、PCDFs、DL-PCBs 等持久性有毒污染物含量和同系物组成还不清楚。Wu 等^[8]对广东市场上的牛肉、淡水鱼和猪肉中 PCDDs、PCDFs 和 DL-PCBs 含量、同系物和饮食摄入进行评估。2013—2015 年广东省 4 个地区随机市场采购 226 份牛肉、淡水鱼和猪肉样品检测 PCDD/Fs 和 DL-PCBs。结果表明,除来自受污染地区的 26 个样品外,大部分样品总毒性当量(TEQs)低于最高限值。3 种样品总毒性当量中间值分别为 0.174、0.488 和 0.113 pg(TEQ)/g(湿重),结果表明所研究食品受污染状况并不严重。3 种食物同系物组成模式显著不同,但主要毒性物质都是 2,3,4,7,8-PeCDF。每种食物不同地区间二噁英同系物组成有差异,这可能与地区间环境中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 水平不同有关。研究评估了男童、女童、成年男性、成年女性共 4 组人群对 3 种食物 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 饮食摄入的潜在风险影响,结果表明全部低于 FAO/WHO 食品添加剂联合专家委员会设定的月摄入耐受

量[PTMI,70 pg(TEQ)/(kg·月)]。在这些食物中,通过淡水鱼摄入的 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的量是最高的,占 PTMI 的 20%,表明淡水鱼是二噁英摄入的主要途径。这与 Beck 等^[9]、Furst 等^[10]的研究鱼类和贝类二噁英含量高于其他食物观点一致。

3 部分水产品二噁英污染水平对人体生理指标的影响
Kitayama 等^[11]研究鱼类摄入量与日本人群血液 PCDDs、PCDFs、DL-PCBs 水平之间的关系。研究项目调查的年龄 15~73 岁之间 1656 人来自日本 90 个地区,其中有男性 755 名和女性 901 名。以发放问卷形式调查生活方式、饮食习惯等。采用高分辨率气相色谱/质谱(high-resolution gas chromatography/mass spectrometry)分析 29 种血液中二噁英同系物。结果显示调查对象血液二噁英总毒性当量(TEQ)中间值是 17 pg(TEQ)/g(脂质),其中含 4~6 个氯原子的 6 种 PCDDs/PCDFs、10 种 DL-PCBs 水平与鱼类摄入量呈正相关关系。这可能与鱼类、贝类较强的生物富集作用,同时日本人群消费大量鱼类有关。

食用鱼类和贝类摄入 PCDD/PCDF 与人体皮肤氯痤疮、色素沉着有关联。Azlan 等^[12]报道马六甲海峡 3 个社区渔民食用鱼类和贝类导致 PCDD/PCDF 摄入的影响,研究采取当面询问、血压测试和现场检查、调查食谱(FFQ)等方式,由皮肤病专家对渔民进行皮肤氯痤疮与色素沉着检查。采用 HRGC/HRMS 分析 48 种鱼类贝类 17 种 PCDD/PCDF 同系物。所有海产品 PCDD/PCDF 总含量范围是 0.12~1.24 pg(TEQ)/g(湿重)[4.6~21.8 pg(TEQ)/g(脂质)]。来自不同区域的同种类海产品 PCDD/PCDF 含量未见显著差异。脂质含量和 PCDD/PCDF 含量之间存在正相关关系。毒性最强的 2,3,7,8-TCDD 在所有样品中水平是 0.01~0.11 pg(TEQ)/g(湿重)[1.9 pg(TEQ)/g(脂质)]。除灰鲢鳊外,所有海产品 PCDD/PCDF 含量均低于 1pg(TEQ)/g(湿重)。被调查者每人每天食

(下转第 33 页)

不断摸索总结找到最合理的小麦搭配比例^[3]。研究表明,新麦 26 的麦谷蛋白亚基构成和面包烘焙品质均较优^[4],具有最佳高低麦谷蛋白亚基,烘焙效果好,是面包专用粉的优质原料。郑麦 7698 与新麦 26 搭配使用可显著改善面包的烘焙品质;新麦 26 占比为 50% 以上时,可生产出质量高且品质稳定的面包粉^[5]。新麦 26 的籽粒硬度、稳定时间、吸水率、拉伸面积等多个指标具有优异的表现。因此,育种单位和制粉企业应加大对该品种的理化指标分析,充分利用其品质优势,实现节本增效,创造更高的社会效益和经济效益。

(2) 坚持走种粮一体化模式,实现订单化生产。逐步实现规模化,实现专种、专收、专储、专用。解决产供销产业链条长期衔接不畅的问题,不仅在种植技术上做到良种良法配套,降低种植风险,而且要保证高标准的粮源生产供应,满足制粉企业的需求,从而加快新麦 26 的产业化进程。

(3) 加强良种繁育,严防种子退化。新麦 26 突出的优质强筋小麦品质特性满足了小麦加工企业高档产品的顶级原料需求。目前由于受市场供给量不足等原因的影响,种子供应良莠不齐,因此搞好品种提纯保优工作,加速种子繁育和更新速度,保证原种供应迫在眉睫^[4,6]。

(4) 加快新品种选育。育种单位应充分研究新麦 26 双亲性状,结合田间表现,引进和利用新的种子资源,拓宽遗传背景,扩大利用优势,利用其优良的品质性状,选育出在产量、品质和综合抗性上有创新和突破的新品种,满足生产和

市场的需要。同时,作为强筋品种创新的亲本材料,新麦 26 将具有很好的利用前景^[7]。运用基因工程手段将该品种的优良基因转移到相应的目标植物中,或者定向改良该品种中的不良特性,对作物育种也具有重大意义^[8]。

当前国际竞争日益激烈,农产品价格受国际关系和气候影响价格波动较大,因此一定要不断培育新品种,充分利用好现有的优良品种,挖掘利用潜力,生产能够满足国内生产需要的更多、更好的粮食,满足人们高品质生活的需要。新麦 26 将会成为黄淮海区广泛种植的优质专用强筋小麦主要品种之一。

参考文献

[1] 黄金华,王蕊,王士坤,等.强筋小麦新品种新麦 26 号栽培技术[J].种子科技,2012,30(8):37-38.
[2] 贾祥祥,曹阳,王圣宝,等.2016 年部分地区强筋小麦及普通小麦品质分析[J].粮食与饲料工业,2017(8):8-15.
[3] 杨路加,孙丽华,康美丽,等.3 种国产优质小麦质量分析[J].粮食科技与经济,2014,39(5):44-46.
[4] 王美芳,雷振生,张建伟,等.黄淮冬麦区强筋小麦品种的产量及品质分析[J].麦类作物学报,2017,37(1):94-101.
[5] 咎香存,许为钢,王会伟,等.郑麦 7698 加工品质及配粉特性研究[J].麦类作物学报,2015,35(5):650-654.
[6] 赵酒林.国审强筋小麦新麦 26 号品质与产业化[J].农家参谋(种业大观),2013(11):31-33.
[7] 董昀,王映红,盛坤,等.超强筋品种新麦 26 系谱和品质性状遗传分析[J].山东农业科学,2011(5):12-13.
[8] 王美芳,雷振生,吴政卿,等.面包面条兼用型强筋小麦品种郑麦 366 品质评价[J].中国粮油学报,2012,27(8):1-4.

(上接第 19 页)

用 2.02~44.06 g 鱼类和贝类,经该途径摄入体内的 PCDD/PCDF 量为 0.01~0.16 pg(TEQ)/(kg·d)。皮肤检查结果显示,2.2 % 被调查者出现色素沉着症状,没有发现氯痤疮病例,研究认为马六甲海峡渔民适度食用鱼类贝类是安全的,不会导致皮肤疾病。过量食用海产品的潜在影响应在未来继续监测。

4 展望

目前,二噁英降解方式有光降解、生物降解、热降解、化学降解、超声波降解以及多相催化加氢反应等^[13],研究多集中在土壤、水等环境中污染物的降解,对于食品中二噁英降解研究尚不足。Karl 等^[4]认为对鱼类进行加工和处理可以改变二噁英污染水平,但具体方式未见报道。荷兰传统熏制加工鳗鱼对产品 PCDD/Fs 与 DL-PCBs 总量几乎没有影响^[3],这可能与熏制后长时间静置挥发有关。水产品二噁英含量高可能与其脂肪含量高、生物富集速度快有关,未来应关注不同生态系统中二噁英分布,了解二噁英在物种间传递规律。

参考文献

[1] 孙琛,王建国,张海清.中国大城市居民水产品消费水平和消费特征对比分析[J].中国农学通报,2015,31(8):86-92.
[2] 李莎莎,李翠枝.二噁英污染事件初步文献调查[J].畜牧与饲料科学,2011,32(4):23-28.
[3] VAN LEEUWEN S P J,LEONARDS P E G,TRAAG W A,et al.Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in fish from the

Netherlands; Concentrations, profiles and comparison with DR CALUX bioassay results[J].Anal Bioanal Chem,2007,389(1):321-333.
[4] KARL H,LAHRSEN-WIEDERHOLT M.Factors influencing the intake of dioxins and dioxin-like PCBs via fish consumption in Germany[J].Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit,2013,8(1/2):27-35.
[5] TSUTSUMI T,TAKATSUKI S,TESHIMA R,et al.Dioxin concentrations in dietary supplements containing animal oil on the Japanese market between 2007 and 2014[J].Chemosphere,2017,191:514-519.
[6] TOYODA M,UCHIBE H,YANAGI T,et al.Dietary daily intake of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs by total diet study in Japan[J].J Food Hygienic Soc Jpn,1999,40(1):98-110.
[7] TAKEKUMA M,SAITO K,OGAWA M,et al.Levels of PCDDs,PCDFs and Co-PCBs in human milk in Saitama, Japan, and epidemiological research[J].Chemosphere,2004,54:127-135.
[8] WU W L,DENG X L,ZHOU S J,et al.Levels, congener profiles, and dietary intake assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in beef, freshwater fish, and pork marketed in Guangdong Province, China[J].Science of the total environment,2018,615:412-421.
[9] BECK H,ECKART K,MATHAR W,et al.PCDD and PCDF body burden from food intake in the Federal Republic of Germany[J].Chemosphere,1989,18:417-424.
[10] FÜRST P,F RST C,GROEBEL W.Levels of PCDDs and PCDFs in food-stuffs from the Federal Republic of Germany[J].Chemosphere,1990,20:787-792.
[11] KITAYAMAA,ARISAWA K,UEMURA H,et al.Correlations of fish intake and plasma docosahexaenoic acid levels with each congener of PCDDs/PCDFs/dioxin-like PCBs in blood from the Japanese population[J].Int Arch Occup Environ Health,2011,84:927-935.
[12] AZLANA,NASIR N N M,SHAMSUDIN N,et al.PCDD and PCDF exposures among fishing community through intake of fish and shellfish from the Straits of Malacca[J].BMC Public Health,2015,15:1-13.
[13] 张振全,刘婷,邹川.环境中的二噁英及降解技术的研究[J].广东化工,2013,40(3):116-117.