

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2023.01.017

张炜, 杨永坛. 稻米中多氯联苯及多溴联苯醚残留及风险评估[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(1): 135-142.

ZHANG W, YANG Y T. Analysis of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyl ethers in rice and their risk assessment[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(1): 135-142.

稻米中多氯联苯及多溴联苯醚 残留及风险评估

张 炜, 杨永坛✉

(国家粮食和物资储备局科学研究院 粮油质量安全研究所, 北京 100037)

摘 要: 通过分析稻米样品中指示型多氯联苯(PCBs)和12种代表性多溴联苯醚(PBDEs)的存留状况及含量水平, 通过膳食风险评估, 阐明PCBs和PBDEs在稻米中的安全风险。稻米样品粉碎后, 采用直接提取法-酸性硅胶净化法对样品进行前处理, 通过气相色谱-串联质谱法对其中7种指示型PCBs和12种代表性PBDEs进行同时检测。45个稻米样品中, PCBs的检出率为42%, 合计含量水平在0~78 pg/g干重之间, 稻米中PCBs主要检出单体为PCB-28和PCB-52, 特征符合我国多氯联苯的生产历史情况; 仅在一个样品中检出PBDEs, 合计含量为41 pg/g干重。稻米中的PCBs和PBDEs污染水平低, 经过风险评估, 其未造成稻米的食物安全风险。

关键词: 多氯联苯; 多溴联苯醚; 稻米; 风险评估

中图分类号: TS207.5 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2023)01-0135-08

Analysis of Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Biphenyl Ethers in Rice and Their Risk Assessment

ZHANG Wei, YANG Yong-tan✉

(Institute of quality and safety of grain and oil, Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China)

Abstract: The risk of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) in 45 rice samples was assessed. The rice samples were collected and ground, and all ground samples were treated according to the direct extraction-acidic silica purification pretreatment method. The analysis of 7 indicator of PCBs and 12 representative of PBDEs was performed with gas chromatography-tandem mass spectrometric method. In these 45 rice samples, PCBs was detectable in 42% samples and the total amount was between 0~78 pg/g dw. The main congeners of PCBs in rice were PCB-28 and PCB-52, which was accordance with the production profile of PCBs in China. PBDEs were detected only in one of the 45 samples with a concentration of 41 pg/g dry weight. The concentrations of PCBs and PBDEs in rice was low and they had no risk to human health as well.

收稿日期: 2022-08-01

基金项目: 中央级公益性基本科研业务费专项资金项目(ZX2012)

Supported by: Fundamental Research Funds of non-profit Central Institutes (No. ZX2012)

作者简介: 张炜, 男, 1978年出生, 博士, 助理研究员, 研究方向为粮油质量安全。E-mail: zw@ags.ac.cn.

通讯作者: 杨永坛, 男, 1971年出生, 博士, 研究员, 研究方向为粮油质量安全和快检技术。E-mail: yyt@ags.ac.cn.

Key words: polychlorinated biphenyl; polybrominated biphenyl ether; rice; risk assessment

持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)是一系列具有长期残留性、高毒性、生物累积性和半挥发性的天然或人工合成的有机污染物,可以通过大气、水和生物等介质进行长距离迁移,对环境和生物体有严重危害性^[1]。多氯联苯(Polychlorinated Biphenyl, PCBs)和多溴联苯醚(Polybrominated Diphenyl Ethers, PBDEs)是典型的持久性有机污染物。PCBs曾作为电容器和变压器的绝缘油、热交换剂、润滑油和阻燃剂,广泛应用在电力工业、化工业和冶金业等领域^[2]。PBDEs是应用最广的添加型溴代阻燃剂,在20世纪70年代大量生产并商品化,广泛用于电子、化工、建材、纺织、石油、采矿等多个领域^[3]。随着人们对PCBs和PBDEs的了解,发现这些物质具有神经毒性、肝毒性,会造成人和动物的内分泌失调,免疫障碍,而且可能导致癌症^[4]。因此,世界各国相继停止PCBs和PBDEs的生产。2004年,PCBs被列入“斯德哥尔摩公约”的A类消除名单;之后,2009年和2017年,五溴联苯醚、八溴联苯醚以及十溴联苯醚也相继被列入A类名单,禁止生产和使用。

根据记载,我国在1965—1974年间曾生产1万余吨PCBs,其中9000t为三氯联苯,主要用于电容器浸渍剂,其余1000多吨主要为五氯联苯,用于油漆添加剂;同时,也通过进口电容器的方式引入了其它类型的PCBs。虽然PCBs和PBDEs已被禁止生产,但由于其过去生产量巨大,在使用过程中不断渗漏到周围环境中,而且其分子结构稳定,在环境介质之中长期存在,并通过食物链进入生物体内进行蓄积,危害人体健康。人体对PCBs和PBDEs的主要暴露途径为食品摄入(约90%)^[5-6]。因此,对食品中PCBs和PBDEs的含量分析和风险评价一直受到关注^[7]。欧盟和我国均制定了法规和标准对食品中PCBs的最高限量进行了规定,但其中均未包括稻米等谷物类食品。采用2011年欧盟法规^[8]中对肉蛋奶类食品规定的指示型PCBs($\Sigma 6$ PCBs)最高限量值(0.8 ng/g)和我国国家标准GB2762—2017^[9]

中规定的水产品动物及其制品PCBs($\Sigma 7$ PCBs)限量标准(0.5 mg/kg),但稻米等主粮中并未制定相关的限量标准。

稻米是我国人们生活中最主要的主食之一^[10],稻米的质量安全关系到人们身体健康和社会稳定。水稻处于食物链最底层,直接与环境介质作用,环境中残留的PCBs和PBDEs可能通过根系吸收或空气沉积方式进入水稻,并传递到稻谷籽粒^[11]。本研究通过对45个稻米样品中的7种指示性多氯联苯和12种代表性PBDEs的污染水平进行检测,评估相应的居民膳食暴露健康风险,以期为我国食品中持久性有机污染物的污染状况和风险评估及趋势分析提供科学数据。

1 材料与方法

1.1 试剂和样品

正己烷、乙酸乙酯、异辛烷(农残级):百灵威科技有限公司;二氯甲烷(农残级)、44%硫酸酸化(*m/m*)硅胶:上海安谱公司;无水氯化钠无水硫酸镁(分析纯):上海阿拉丁公司。

7种指示型多氯联苯单独标准溶液(浓度均为100 $\mu\text{g/mL}$,溶于异辛烷):PCB-28(2,4,4'-三氯联苯)、PCB-52(2,2',5,5'-四氯联苯)、PCB-101(2,2',4,5,5'-五氯联苯)、PCB-118(2,3',4,4',5-五氯联苯)、PCB-138(2,2',3,4,4',5'-六氯联苯)、PCB-153(2,2',4,4',5,5'-六氯联苯)、PCB-180(2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯):上海安谱公司。

12种PBDEs单独标准溶液(浓度均为50 $\mu\text{g/mL}$ 于异辛烷):BDE-15(4,4'-二溴联苯醚)、BDE-25(2,3',4-三溴联苯醚)、BDE-28(2,4,4'-三溴联苯醚)、BDE-47(2,2',4,4'-四溴联苯醚)、BDE-99(2,2',4,4',5-五溴联苯醚)、BDE-100(2,2',4,4',6-五溴联苯醚)、BDE-153(2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚)、BDE-154(2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚)、BDE-183(2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚)、BDE-203(2,2',3,4,4',5,5',6-八溴联苯醚)、BDE-206(2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚)、BDE-209(十溴联苯醚):百灵威科技有限公司。

定量内标: PCB-156-d3 (2,3,3',4,4',5-六氯联苯-d3) (纯度 98%, 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 于正己烷): 上海安谱公司。

1.1.1 标准溶液配制和标准曲线

分别精确移取 7 种 PCBs 和 12 种 PBDEs 的标准溶液混合, 以异辛烷进行稀释, 配制为混合标准储备液, 其中 PCBs 和 BDE-3、15、25、28、47、99、100、153、154 的质量浓度为 2 $\mu\text{g/mL}$, BDE-183、203、206、209 的质量浓度分别为 4、6、8、10 $\mu\text{g/mL}$ 。定量内标以异辛烷进行稀释, 配置为质量浓度为 100 ng/mL 的工作液。所有储备液和工作液在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下避光保存。

将 19 种持久性有机物的混合标准储备液用异辛烷进行稀释, 并加入定量内标工作液, 配制成 10 个浓度梯度的标准曲线溶液, 浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 ng/mL (其中 BDE-183 为 2 倍、BDE-203 为 3 倍、BDE-206 为 4 倍、BDE-209 为 5 倍); PCB-156-d3 浓度为 10 ng/mL 。

1.1.2 样品的提取和净化

稻谷样品经脱壳制成糙米后, 用粉碎机粉碎成粉后装入自封袋中常温密封避光保存。准确称取糙米粉 10.0 g (精确至 0.1 g), 置于 50 mL 塑料离心管中, 加入 100 μL 定量内标, 振荡均匀后放置 2 h; 加入 10 mL 水, 充分振荡水化后, 加入 15 mL 乙酸乙酯, 充分振摇 3 min; 依次加入 3 g 氯化钠和 3 g 无水硫酸镁, 再次充分摇匀 3 min; 将混合物在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 10 000 r/min 离心 5 min; 取上清有机层; 向剩余样品中再次加入 15 mL 乙酸乙酯, 充分振摇 1 min, 再次离心 5 min ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 000 r/min), 取上层有机层, 合并有机提取液, 待净化。

将有机提取液在旋转蒸发仪上蒸发近干, 剩余油状物使用约 1 mL 正己烷复溶后, 采用酸性硅胶固相净化柱净化。固相柱由 5 g 44% ($m:m$) 酸性硅胶装填而成, 首先用 10 mL 正己烷/二氯甲烷混合液 (3/1, V/V) 和 10 mL 正己烷依次淋洗。上样后, 再依次使用 6 mL 正己烷和 20 mL 正己烷/二氯甲烷混合液 (3/1, V/V) 进行淋洗, 收集上样后所有淋洗液。将收集的淋洗液在旋转蒸发

仪上除去大部分溶剂至约 0.5 mL, 转移至 2 mL 离心管中, 使用 1 mL 正己烷/二氯甲烷 (3/1, V/V) 混合液洗涤鸡心瓶, 并与样品合并。将溶剂经氮气流吹干后, 剩余物中加入 1.0 mL 异辛烷混匀后转移至气相进样瓶中待分析。

1.2 仪器与设备

8890B 气相色谱-7000D 三重四极杆质谱 (GC-MS/MS), DB-5MS 毛细管色谱柱 (15 $\text{m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.1\text{ }\mu\text{m}$), 配有 MMI 多功能进样口及 7693A 自动进样器: 美国安捷伦公司; Practum213 高精度天平 (精度 0.001 g): 德国赛多利斯公司; N-EVAP112 氮吹仪: 美国 Organomation 公司; Rotavapor R-300 旋转蒸发仪: 瑞士 BUCHI 公司; 5810R 低温高速离心机: 德国 Eppendorf 公司; Fotector Plus 自动固相萃取仪: 睿科公司; Laboratory Mill 3310 粉碎机: 瑞典波通公司。

1.3 气相色谱-三重四极杆串联质谱法分析条件

色谱条件参见本实验室前期已经建立的方法^[12]。色谱柱: DB-5MS 毛细管色谱柱 (15 $\text{m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.1\text{ }\mu\text{m}$); 载气: 氦气, 流速: 1.2 mL/min; 进样方式: 程序升温加压不分流模式, 进样口初始温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 0.1 min, 以 $600\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持至分析结束; 进样口压力: 25 psi, 保持 1.2 min; 进样量: 2 μL ; 柱温箱升温程序: 初始温度 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 0.5 min, 以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。

离子源: 电子轰击源; 离子源温度: $300\text{ }^{\circ}\text{C}$; 质谱传输线温度: $290\text{ }^{\circ}\text{C}$; Q1、Q3 四极杆温度: $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; 碰撞气: 氮气, 流速为 1.5 mL/min; 淬灭气: 氦气, 流速为 2.25 mL/min; 质谱采用动态多反应检测模式 (dynamic multiple reaction monitoring, dMRM), MRM 质谱条件见表 1; 电子倍增器增益因子: 15; 扫描次数: 5 次/s。

1.4 分析方法和质量控制

样品分析时, 每分析 15 个样品, 加 1 个溶剂空白溶液和 1 个溶液混标以确定仪器正常和无残留。采用内标法进行定量。7 个指示型 PCBs 和 12 个 PBDEs 的定量范围, 在稻米基质中的方法检出限和定量限见表 2。

表 1 PCBs 和 PBDEs 的 GC-MS/MS 参数
Table 1 GC-MS/MS parameters of the target PCBs, PBDEs and the internal standard

化合物	保留时间/min	定量离子对/(m/z)	碰撞能量/eV	定性离子对/(m/z)	碰撞能量/eV
PCB-28	12.95	257.7/186.1	30	255.7/186.1	30
PCB-52	14.30	291.7/220.0	30	289.7/220.0	30
BDE-15	15.43	327.7/168.1	20	327.7/139.1	55
PCB-101	17.38	327.7/256.0	30	323.6/253.9	35
BDE-25	19.08	247.8/139.1	40	245.8/139.1	40
PCB-118	19.49	325.6/256.0	35	323.6/254.0	35
BDE-28	19.60	247.8/139.1	35	245.8/139.1	35
PCB-138	20.30	359.6/289.9	35	357.6/287.9	35
PCB-153	21.04	359.6/289.9	35	357.6/287.9	35
PCB-180	22.37	395.6/323.9	35	393.6/323.9	35
BDE-47	22.42	325.6/219.1	35	325.6/138.1	55
BDE-100	23.53	565.7/405.9	25	563.7/403.9	30
BDE-99	23.84	565.7/405.9	25	563.7/403.9	40
BDE-154	24.53	643.7/483.8	30	483.6/374.6	40
BDE-153	24.89	643.7/483.7	20	483.6/373.7	45
BDE-183	25.76	563.7/454.6	45	561.7/454.7	50
BDE-203	26.86	643.7/534.6	50	639.6/532.6	50
BDE-206	28.19	721.7/561.7	50	719.7/559.6	55
BDE-209	29.81	801.6/641.6	55	799.6/641.6	50
PCB-156-d3*	22.07	362.6/292.9	35	360.6/290.9	35

注: *定量内标。

Note: *Quantitative internal standard.

1.5 检测结果分析

GC-MS/MS 分析结果采用 MassHunter Quantitative 进行处理和浓度计算。采用内标进行回收率校正,之后根据取样量计算样品中的浓度。结果进行逐个样品比对,当计算所得 PCBs 和 PBDEs 单体浓度在相应方法定量限 (LOQ) 以上的样品,采用校正曲线进行定量;计算结果在方法定量限以下的样品,如果信噪比在 2 以上,判断为阳性样品,并以方法检出限 (LOD) 为估计浓度。

1.6 膳食暴露风险评估

1.6.1 危害物每日膳食摄入评估

根据所测稻米中 PCBs 和 PBDEs 的含量,结合国家统计局年鉴^[10]和中国居民营养与健康状况监测数据^[13],估算成人稻米摄入量,计算通过稻米每日摄入的污染物的量 (Estimated Daily Intake, EDI)。计算公式为:

$$EDI = \frac{C \times I}{BW}$$

式中: EDI 为 PCBs 或 PBDEs 的每日摄入量 (pg/kg bw); C 为稻米中污染物的含量 (pg/kg dw); I 为成人稻米摄入量 (g/d, 以 200 g/d 计); BW 为成人消费者的平均体重 (60 kg)^[14]。

表 2 稻米中 7 种指示型 PCBs 和 12 种 PBDEs 的线性回归方程、检出限和定量限

Table 2 Linear equations, LODs and LOQs of 7 indicative PCBs and 12 PBDEs in rice

化合物	线性范围/(ng/mL)	线性方程	决定系数(r^2)	LOD/(ng/g)	LOQ/(ng/g)
PCB-28	0.1~20.0	$Y=3.828X+0.0067$	0.999	0.003	0.011
PCB-52	0.1~20.0	$Y=2.179X+0.0035$	0.999	0.002	0.007
PCB-101	0.1~20.0	$Y=1.282X+0.0012$	0.999	0.002	0.007
PCB-118	0.1~20.0	$Y=1.526X+0.0023$	0.999	0.004	0.012
PCB-138	0.1~20.0	$Y=1.109X+0.00087$	0.998	0.002	0.006
PCB-153	0.1~20.0	$Y=0.923X+0.0014$	0.999	0.005	0.018
PCB-180	0.1~20.0	$Y=0.814X+0.0015$	0.999	0.002	0.007
BDE-15	0.1~20.0	$Y=0.353X+0.00091$	0.999	0.004	0.013
BDE-25	0.1~20.0	$Y=0.713X+0.0024$	0.999	0.005	0.017
BDE-28	0.1~20.0	$Y=0.497X+0.0027$	0.999	0.003	0.010
BDE-47	0.1~20.0	$Y=0.267X+0.00094$	0.999	0.008	0.026
BDE-99	0.2~50.0	$Y=0.116X-0.00077$	0.996	0.009	0.029
BDE-100	0.2~50.0	$Y=0.137X+0.00041$	0.998	0.010	0.035
BDE-153	0.5~100.0	$Y=0.048X+0.00021$	0.996	0.026	0.087
BDE-154	0.5~100.0	$Y=0.065X+0.00045$	0.997	0.028	0.093
BDE-183	0.6~200.0	$Y=0.00027EX^2+0.0239X+0.00069$	0.999	0.056	0.185
BDE-203	4~300	$Y=0.00096X^2+0.00820X+0.00017$	0.999	0.330	1.090
BDE-206	6~400	$Y=0.00077X^2+0.0038X+0.00038$	0.999	0.488	1.609
BDE-209	25~500	$Y=0.00028X^2+0.00119X-0.00077$	0.999	1.543	5.091

1.6.2 危害物暴露风险评估

参考美国环保局 (U.S. Environmental Protection Agency, EPA) 推荐的健康风险评估模型,通过暴露风险指数 (Expose Risk Index, ERI) 估算由稻米摄入 PCBs 和 PBDEs 的暴露风险^[15],计算公式为:

$$ERI = \frac{EDI}{ADI}$$

式中: ADI 为危害物每日允许摄入量 (WHO 和欧盟建议 PCBs 每日允许最大摄入量为 10 ng/kg bw^[16]; 美国有毒物质和疾病登记处 (ASTDR) 建议 PBDEs 每日允许最大摄入量为 0.06 mg/kg bw^[17])。

ERI 数值应远小于 1 认为无暴露风险;ERI>1 时认为暴露可对人体产生慢性毒作用风险;ERI 接近 1 (大于或等于 0.9) 时被认为“有风险”。

2 结果与讨论

2.1 稻米中 PCBs 和 PBDEs 检出情况

稻米样品中 PCBs 和 PBDEs 检测结果见表 3 和表 4。42% 稻米样品中均检出 PCBs; PCBs 总体含量 ($\Sigma 7$ PCBs) 在 0~78 pg/g 之间, 平均值为 5.6 pg/g。在 1 个样品中检测到 PDBEs, 总含量 ($\Sigma 12$ PBDEs) 为 41 pg/g。

根据检出单体的分布, PCB-28 单体检出率最

高, 为 42%; 其中, 4 个样品中的 PCB-28 的含量水平 (11~23 pg/g) 略高于方法定量限; 其余阳性样品为估计浓度。16% 的样品中检出 PCB-52 单体, 但只有 1 个样品的含量 (12 pg/g) 略高于方法定量限, 其余样品均根据质谱色谱图判断为阳性并估计浓度。所有检出 PCB-52 的样品中均同时检出 PCB-28。在一个样品中, 检出所有目标 PCBs 单体, 各单体浓度均略高于相应方法检出限; 该样品中同时检出 4 个 PBDEs 单体, 分别为 BDE-15、25、28、47, 其中 BDE-15、28 和 47 含量水平 (11~23 pg/g) 略高于相应方法定量限, BDE-25 含量为估算值。

表 3 稻米样品中 7 种指示型 PCBs 污染状况

Table 3 The contamination level and risk of 7 indicative PCBs in rice

	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-138	PCB-153	PCB-180	$\Sigma 7$ PCBs
阳性样品个数	19	7	1	1	1	1	1	19
阳性样品百分率/%	42	16	2	2	2	2	2	42
最大值 [*] /(pg/g)	23	12	10	11	10	5	7	78
最小值 [*] /(pg/g)	0	0	0	0	0	0	0	0
平均值 [*] /(pg/g)	3.9	0.8	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	5.6
EDI $_{\Sigma 7}$ PCBs/(pg/kg bw)								18.6
ERI $_{\Sigma 7}$ PCBs [#]								0.002

注: *干重; #PCBs 每日允许摄入量 ADI 以 WHO 和欧盟建议值 10 ng/kg bw 计算。

Note: *Dry weight; #Calculated on ADI of PCBs of ASTDR suggestion.

表 4 稻米样品中 12 种 PBDEs 的污染状况

Table 4 The contamination level and risk of 12 PBDEs in rice

	BDE-15	BDE-25	BDE-28	BDE-47	BDE-99	BDE-100	BDE-153	BDE-154	BDE-183	BDE-203	BDE-206	BDE-209	$\Sigma 12$ PBDEs
阳性样品个数	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
阳性样品百分率/%	2	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	
含量 [*] /(pg/g)	15	5	12	9	0	0	0	0	0	0	0	0	41
EDI $_{\Sigma 12}$ PBDEs/(pg/kg bw)													136.6
ERI $_{\Sigma 12}$ PBDEs [△]													0.002

注: *干重; [△]PBDEs 每日允许摄入量 (ADI) 以 ASTDR 建议值 0.06 mg/kg bw 计算。

Note: *Dry weight; [△]Calculated on ADI of PBDEs of ASTDR suggestion.

2.2 人群膳食指示性 PCBs 和 PBDEs 日摄入量评估和暴露风险评估

以稻米中 PCBs 总体均值计算人群日摄入量 (EDI $_{\Sigma 7}$ PCBs) 为 18.6 pg/kg bw, 相应暴露风险指数 (ERI $_{\Sigma 7}$ PCBs) 为 0.002 (表 3)。稻米中只有一个样品检测出 PBDEs, 以 $\Sigma 12$ PBDEs 合计值计算人群日摄入量 (EDI $_{\Sigma 12}$ PBDEs), 为 136.6 pg/kg bw, 相应暴露风险指数 (ERI) 为 0.002 (表 4)。

2.3 讨论

本研究结果显示, 稻米中 PCBs 和 PBDEs 的含量较低。与其它国家的调查结果比较, 本研究所得稻米中 PCBs 的含量与日本^[18-19]、西班牙^[20-21]、意大利^[22]的调查结果处于相同水平, 低于韩国^[23]和巴基斯坦^[24-25]稻米中 PCBs 的含量。稻米中 PBDEs 含量与西班牙^[26]和芬兰^[27]的调查结果持平, 低于巴基斯坦^[28]稻米中 PBDEs 含量。国内

针对稻米中 PCBs 和 PBDEs 污染水平的研究主要集中于受污染地区稻米样品中污染物含量的分析^[29-38], 本研究所得的结果均远低于这些地区稻米样品中 PCBs 或 PBDEs 的含量, 与未受污染地区稻米中污染物的含量相当^[39]。

在本研究中, 稻米中主要 PCBs 单体为 2,4,4'-三氯联苯 (PCB-28) 和 2,2',5,5'-四氯联苯 (PCB-52), 其单体组成和含量水平与我国 PCBs 生产历史和环境背景值基本相符, 说明稻米中的 PCBs 应为我国生产的 PCBs 在环境介质中的痕量残留物, 没有新的污染出现。我国虽然曾经大量生产 PBDEs, 但仅为十溴联苯醚, 未生产过其它 PBDEs 工业品, 本研究仅在 1 个样品中检出痕量 BDE-15、25、28、47 四种低取代溴联苯醚单体, 未检出十溴联苯醚 BDE-209 说明该样品所在地曾经可能受到电子垃圾的轻度污染。我国稻米总体未受到 PBDEs 的污染。

WHO 与欧洲国家建议每日 PCBs 摄入最高限值为 10 ng/kg bw^[16]; 美国有毒物质和疾病登记处 (ASTDR)^[17] 建议每日最高低取代 PBDEs 的限量值为 0.06 mg/kg。根据本研究结果, PCBs 通过稻米的人均日摄入量 ($\Sigma 7$ PCBs) 约为 18.6 pg/kg bw, 远低于 WHO 与欧洲国家建议的 PCBs 摄入最高限值。PBDEs 通过稻米的人均日摄入量 ($\Sigma 12$ PBDEs) 最高为 136.6 pg/kg bw, 远低于 ASTDR 的建议限量值。稻米中 PCBs 和 PBDEs 的暴露风险指数 (ERI) 均远小于 1, 表明其对人体无健康风险。

3 结论

通过对我国 45 份稻米中 PCBs 和 PBDEs 污染水平的检测, 我们发现虽然 42% 稻米样品中均检出 PCBs, 1 份样品中检出 PDBEs, 但是 PCBs 和 PBDEs 在稻米中的污染水平均比较低, PCBs 总体含量 ($\Sigma 7$ PCBs) 在 0~78 pg/g 之间, 平均值为 5.6 pg/g, PBDEs 总含量 ($\Sigma 12$ PBDEs) 为 41 pg/g。经过膳食风险评估, 未发现稻米中此两种持久性有机污染物对人群存在膳食暴露风险。在后续研究中, 需要进一步扩展监测污染物目标范围, 同时扩大稻米样品采集地区和样品数量, 从而更为

全面有效地对稻米中持久性有机污染物进行监测和管理, 为保障粮食质量安全, 维护我国民众的身体健康提供依据。

参考文献:

- [1] FERNANDEZ P, GRIMALT J O. On the global distribution of persistent organic pollutants[J]. *Chimia*, 2003, 57: 1--13.
- [2] ERICKSON M D, KALEY II R G. Applications of polychlorinated biphenyls[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, 18(2): 135-151.
- [3] LA G M J, HALE R C, HARVEY E. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(20): 6247-6254.
- [4] ALHARBI O M L, BASHEER A A, KHATTAB R A, et al. Health and environmental effects of persistent organic pollutants[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 263: 442-453.
- [5] CARPENTER D O. Polychlorinated biphenyls (PCBs): routes of exposure and effects on human health[J]. *Reviews on Environmental Health*, 2006, 21(1): 1-23.
- [6] DOMINGO J L. Human exposure to polybrominated diphenyl ethers through the diet[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1054: 321-326.
- [7] GUO W, PAN B, SAKKIAH S, et al. Persistent organic pollutants in food: contamination sources, health effects and detection methods[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(22): 4361-4390.
- [8] The European Commission. Commission Regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 Amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs[J]. *Official Journal of the European Union*, 2011, 50: 18-23.
- [9] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China; China Food and Drug Administration, Limits of contaminants in foods: GB 2762—2017[S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [10] 国家统计局. 中国统计年鉴-2020[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020: 387.
National Bureau of Statistics. China statistical yearbook-2020 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2020: 387.
- [11] ZHANG Y, LUO X J, MO L, et al. Bioaccumulation and translocation of polyhalogenated compounds in rice (*Oryza sativa* L.) planted in paddy soil collected from an electronic waste recycling site, South China[J]. *Chemosphere*, 2015, 137: 25-32.
- [12] 张炜, 杨永坛, 王松雪, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法测

- 定稻米中 27 种持久性有机污染物[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(3): 909-916.
- ZHANG W, YANG Y T, WANG S X, et al. Determination of 27 kinds of persistent organic pollutants in rice by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(3): 909-916.
- [13] 常继乐, 王宇. 中国居民营养与健康状况监测 2010-2013 年综合报告[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2016.
- CHANG J L, WANG Y. *Comprehensive Report of the Nutrition and Health Status of Chinese Residents from 2010 to 2013*[M]. Beijing, Peking University, Medical Press, 2016.
- [14] 贺媛, 曾强, 赵小兰. 中国成人体质指数、年龄与血压水平相关性分析[J]. 中国公共卫生, 2016, 32(1): 69-72.
- HE Y, ZENG Q, ZHAO X L, et al. Associations of body mass index and age with blood pressure among Chinese adults[J]. *Chinese Journal of Public Health*, 2016, 32(1): 69-72.
- [15] KUMAR B, VERMA V K, KUMAR S, et al. Probabilistic health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in urban soils from a tropical city of India[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2013, 48(10): 1253-1263.
- [16] Food and Agriculture Organization/World Health Organization, 2001. Food Standards Program, Codex Committee on Food Additives and Contaminants, The Netherlands.
- [17] <https://www.cdc.gov/TSP/MRLS/mrlslisting.aspx>.
- [18] MATO Y, SSUZUKI N, KATATANI N, et al. Human intake of PCDDs, PCDFs, and dioxin like PCBs in Japan, 2001 and 2002[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(9): S247-255.
- [19] TSUTSUMI T T, YANAGI M, NAKAMURA Y, et al. Update of daily intake of PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs from food in Japan[J]. *Chemosphere*, 2001, 45(8): 1129-1137.
- [20] LIOBET J M A, BOCIO J L, DOMINGO A, et al. Levels of polychlorinated biphenyls in foods from Catalonia, Spain: estimated dietary intake[J]. *Journal of Food Protection*, 2003, 66(3): 479-484.
- [21] MARIN S P, VILLALBA J, DIAZ-FERRERO G, et al. Congener profile, occurrence and estimated dietary intake of dioxins and dioxin-like PCBs in foods marketed in the Region of Valencia (Spain)[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(9): 1253-1261.
- [22] FATTORE E, FANELLI R, DELLATTE E, et al. Assessment of the dietary exposure to non-dioxin-like PCBs of the Italian general population[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(1 Suppl): S278-283.
- [23] SON M H, KIM J T, PARK H, et al. Assessment of the daily intake of 62 polychlorinated biphenyls from dietary exposure in South Korea[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(8): 957-963.
- [24] MAHMOOD A, SYED J H, MALIK R N, et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in air, soil, and cereal crops along the two tributaries of River Chenab, Pakistan: concentrations, distribution, and screening level risk assessment[J]. *Science of The Total Environment*, 2014, 481: 596-604.
- [25] MUMTAZ M, MEHMOOD A, QADIR A, et al. Polychlorinated biphenyl (PCBs) in rice grains and straw; risk surveillance, congener specific analysis, distribution and source apportionment from selected districts of Punjab Province, Pakistan[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 543(Pt A): 620-627.
- [26] BOCIO A, LILOBET J M, DOMINGO J L, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in foodstuffs: human exposure through the diet. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*[J]. 2003, 51(10): 3191-3195.
- [27] DOMINGO J L, MARTI-CID R, CASTELL V, et al. Human exposure to PBDEs through the diet in Catalonia, Spain: temporal trend. A review of recent literature on dietary PBDE intake[J]. *Toxicology*, 2008, 248(1): 25-32.
- [28] MAHMOOD A, MALIK R N, SYED J H, et al. Dietary exposure and screening-level risk assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and dechloran plus (DP) in wheat, rice, soil and air along two tributaries of the River Chenab, Pakistan[J]. *Chemosphere*, 2015, 118: 57-64.
- [29] CHU S G, CAI M L, XU X B. Soil-plant transfer of polychlorinated biphenyls in paddy fields[J]. *Science of The Total Environment*, 1999, 234(1-3), 119-126.
- [30] BI X, CHU S, MENG Q, et al. Movement and retention of polychlorinated biphenyls in a paddy field of WenTai area in China[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2002, 89(3): 241-252.
- [31] ZHAO G, XU Y, LI W, et al. PCBs and OCPs in human milk and selected foods from Luqiao and Pingqiao in Zhejiang, China[J]. *Science of The Total Environment*, 2007, 378(3): 281-292.
- [32] 邓绍坡, 骆永明, 宋静, 等. 典型地区多介质环境中多氯联苯、镉致癌风险评估[J]. 土壤学报, 2011, 48(4): 731-742.
- DENG S, LUO Y, SONG J, et al. Carcinogenic risk assessment of the polychlorinated biphenyl and cadmium in multi-media of a typical area[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(4): 731-742.
- [33] XING G H, WU S C, WONG M H. Dietary exposure to PCBs based on food consumption survey and food basket analysis at Taizhou, China-the world's major site for recycling transformers[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(10): 1239-1244.
- [34] SONG Y, WU N, HAN J, et al. Levels of PCDD/Fs and DL-PCBs in selected foods and estimated dietary intake for the local residents of Luqiao and Yuhang in Zhejiang, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(3): 329-334.
- [35] 潘静, 杨永亮, 盖楠, 等. 吉林省典型工农业地区多介质样品中有机氯农药和多氯联苯分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(11): 2210-2217.
- PAN J, YANG Y L, GAI N, et al. Distribution of OCPs and PCBs in multi-medium environmental samples from typical industrial and agricultural areas in Jilin Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11): 2210-2217.
- [36] ZHAO G, ZHOU H, WANG D, et al. PBBs, PBDEs, and PCBs in foods collected from e-waste disassembly sites and daily

- intake by local residents[J]. *Science of The Total Environment*, 2009, 407(8): 2565-2575.
- [37] LI Q, WANG Y, LUO C, et al. Characterization and risk assessment of polychlorinated biphenyls in soils and rice tissues in a suburban paddy field of the Pearl River Delta, South China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(15): 11626-11633.
- [38] WU Q, LEUNG J Y S, DU Y, et al. Trace metals in e-waste lead to serious health risk through consumption of rice growing near an abandoned e-waste recycling site: Comparisons with PBDEs and AHFRs[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 46-54.
- [39] NAKATA H, KAWAZOE M, ARIZONO K, et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl residues in foodstuffs and human tissues from china: status of contamination, historical trend, and human dietary exposure[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2002, 43(4): 473-480. 