

# 宁波居民食用水产品中多环芳烃的富集规律及健康风险评估

王保锋<sup>1</sup>, 翁佩芳<sup>1</sup>, 段青源<sup>2</sup>, 钟惠英<sup>2</sup>, 柴丽月<sup>2</sup>, 苏晴<sup>1</sup>, 吴祖芳<sup>1</sup>, 张鑫<sup>1</sup>

(1. 应用海洋生物技术教育部重点实验室, 宁波大学, 浙江宁波 315211)

(2. 宁波市海洋与渔业研究院, 浙江宁波 315021)

**摘要:** 利用 GC-MS 测定 2013 年-2014 年不同季节宁波市居民日常食用 29 种水产品中多环芳烃 (PAHs) 的含量, 分析季节性富集规律, 并估算宁波市居民食用水产品的 PAHs 暴露量, 评估水产品中 PAHs 的人体健康风险及不确定性。研究发现, 水产品中 16 种 PAHs 总含量 (以湿重计) 分别为 (46.31±40.19) ng/g (春季)、(46.01±22.20) ng/g (秋季)、(31.93±19.13) ng/g (冬季)、(30.70±24.41) ng/g (夏季); 城镇和农村居民食用水产品造成的 PAHs 暴露量分别为 (4584.01±1212.68) ng/d 和 (3523.81±932.21) ng/d; 城镇和农村居民终身增量健康风险分别为 (5.27±5.78) ×10<sup>-5</sup> 和 (2.94±1.81) ×10<sup>-5</sup>, 高于 USEPA 建议的可接受风险 (1.0×10<sup>-6</sup>), 而低于较高的致癌风险 (1.0×10<sup>-4</sup>), 表明宁波居民食用水产品存在潜在的致癌风险, 应予以关注。居民食用水产品造成的 PAHs 致癌风险不确定性变异系数农村 (0.20) 高于城镇 (0.16), E<sub>D</sub> 是风险评估中需要控制的关键因素。

**关键词:** 水产品; 多环芳烃; GC-MS; 健康风险评估; 终生癌症风险

文章编号: 1673-9078(2016)1-304-312

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.1.048

## Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Accumulation Patterns and Related Health Risk Assessment of Aquatic Products in Ningbo

WANG Bao-feng<sup>1</sup>, WENG Pei-fang<sup>1</sup>, DUAN Qing-yuan<sup>2</sup>, ZHONG Hui-ying<sup>2</sup>, CHAI Li-yue<sup>2</sup>, SU Qing<sup>1</sup>,  
WU Zu-fang<sup>1</sup>, ZHANG Xin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Applied Marine Biotechnology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(2. Institute of Marine and Fisheries, Ningbo 315021, China)

**Abstract:** The content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in 29 different aquatic products consumed by residents of Ningbo from 2013 to 2014 was determined using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to analyze seasonal accumulation patterns. The PAH exposure dose in the aquatic products consumed by Ningbo residents and the resultant health risk were evaluated. The results showed that the total contents of 16 PAHs (wet weight) were 46.31 ± 40.19 (spring), 46.01 ± 22.20 (fall), 31.93 ± 19.13 (winter), and 26.62 ± 24.41 ng/g (summer). The average dose of exposure to PAHs of the urban and rural populations via consumption of contaminated aquatic products were 4584.01 ± 1212.68 and 3523.81 ± 932.21 ng/d, respectively. The incremental lifetime cancer risks for urban and rural populations were 5.27 ± 5.78 × 10<sup>-5</sup> (urban) and 2.94 ± 1.81 × 10<sup>-5</sup> (rural), respectively, which were higher than the acceptable risk (1.0 × 10<sup>-6</sup>) and lower than that suggested by the United States Environmental Protection Agency (1.0 × 10<sup>-4</sup>). These results indicate that there is a potential risk of cancer to Ningbo residents consuming local aquatic products, requiring urgent attention. The uncertainty coefficient of variation of cancer risk associated with PAHs for the rural area (0.20) was higher than that for the urban area (0.16). E<sub>D</sub> is an important factor that should be controlled to reduce health risks.

**Key words:** aquatic products; polycyclic aromatic hydrocarbons; gas chromatography-mass spectrometry; health risk assessment; incremental lifetime cancer risk

收稿日期: 2015-03-25

基金项目: 宁波市科技局农业重点项目 (2013C11027); 受宁波大学水产浙江省重中之重一级学科开放基金资助 (XKZSC1427)

作者简介: 王保锋 (1988-), 男, 硕士研究生, 主要从事食品安全与质量控制研究; 通讯作者: 翁佩芳 (1963-), 女, 教授, 硕士生导师

多环芳香烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是一类具有亲脂性和挥发性的持久性有机污染物<sup>[1]</sup>, 由于对人体具有潜在的致癌、致畸和致突变性<sup>[2-5]</sup>等毒性作用而备受关注<sup>[6-7]</sup>。环境中的多环芳烃来源于石油污染 (船舶、海上运输事故溢出的油)、空气污染

(燃料燃烧)和地面径流(城市污水排放和工业废水)。PAHs 进入水体后微溶于水,首先积累和吸附在沉积物和悬浮颗粒中,在水中活化后被生物体吸收,其吸收率高,但生物无法对其进行有效的代谢。由于 PAHs 潜在的毒性<sup>[8-9]</sup>,美国环保局(USEPA)已将 16 种多环芳烃列为优先控制的污染物。

据报道目前在世界范围内每年有约 4.3 万 t PAHs 释放大气中,同时有 2.3 万 t 进入海洋环境<sup>[10]</sup>。在我国自改革开放以来,随着城市化和工业化的快速发展,工农业排废和生活排污与日俱增,而污水处理和排污监控的发展却严重滞后,海洋污染呈现出不断加重的趋势<sup>[11]</sup>。基于 PAHs 的持久性和长距离迁移的特点,经食物链传递就很容易在较高营养级的生物体内高浓度蓄积下来,从而对人类具有极大的潜在危害性<sup>[12]</sup>。为了解宁波居民日常食用水产品中 PAHs 的污染特征及其安全性现状,有必要对其中的 PAHs 残留情况及其健康风险进行研究。

目前,虽然有研究者对水产品中的 PAHs 进行检测分析和健康风险评估发表的相关报道<sup>[13-15]</sup>,但鲜有关于 PAHs 在水产品中的季节性分布特征及对居民健康影响的报道。本文通过季节性采样,分析宁波居民日常食用的主要水产品中 PAHs 含量和富集规律,并参考 USEPA 推荐的健康风险评估方法对食用水产品造成的 PAHs 致癌风险进行评估,希望能为海洋环境研究及水产品安全调查提供一定的参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

分别于 2013 年 10 月(秋季)和 12 月(冬季)及 2014 年 4 月(春季)和 7 月(夏季),按照水产品的销量,在宁波市最大的水产品交易市场即路林市场,对 29 种宁波市居民日常消费量较大的水产品进行随机抽样,每个品种随机采样点 3 个,每个采样点随机采集三份样品,每份样品采样量 2.00 kg,采样一批共 261 个样品,4 批次采样共计 1044 个样品。包括 22 种鱼类:小黄鱼(*Pseudosciaena polyactis*)、大黄鱼(*Pseudosciaena crocea*)、多宝鱼(*Panalichthys lethostigma*)、星斑川蝶(*Platichthys stellatus*)、卵形鲳鲹(*Trachinotus ovatus*)、乌鲳(*Formio niger*)、鲳鱼(*pomfret*)、鲈鱼(*Miichthys miiuy*)、带鱼(*Trichiurus lepturus*)、青石斑(*Epinephelus awoara*)、鳙鱼(*Aristichthys nobilis*)、鳊鱼(*Lophius litulon*)、乌鳢(*Channidae*)、海鳗(*Anguilliformes*)、三文鱼(*Oncorhynchus keta*)、真鲷(*Pagrosomus major*)、

马鲛鱼(*Scomberomorus niphonius*)、黄占(*Trachurus japonicus*)、青占鱼(*Pneumatophorus japonicus*)、鲈鱼(*Lateolabrax japonicus*)、舌鳎鱼(*Cynoglossus robustus*)、马面鱼(*Navodon septentrionalis*)；5 中软体动物类:鱿鱼(*calamary*)、乌贼(*Sepia torsa*)、紫贻贝(*Mytilus edulis*)、缢蛭(*Sinonovacula constrzcta*)、红螺(*Rapana bezona Linnaeus*)；2 种节支动物类:梭子蟹(*Portunus trituberculatus*)、南美白对虾(*Parapenaeopsis hardwickii*)。

样品采集后,分类放入 4 °C 和 -20 °C 冰箱进行保藏,并进行样品的预处理。同一种类的样品以个体为单位分三份,进行平行实验。对鱼类去头去内脏、剔骨去皮,取其肌肉(腹部、背部和尾部),虾类去头去壳,蟹和贝去壳,均取可食部分;用组织捣碎机将肉绞碎,混匀,放置 -20 °C 冰箱冷冻;将样品切薄片精确称取 50 g 进行真空冷冻干燥 48 h,用研钵研碎置于干燥器中保存。

### 1.2 试剂

多环芳烃混合标准贮备溶液(2000 mg/L):美国 Supelco 公司,以二氯甲烷-苯溶液(1+1)为溶剂,萘、蒽、芘、苊、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘 16 种多环芳烃的浓度均为 2000 mg/L;多环芳烃内标贮备溶液(500 mg/L):美国 Supelco 公司,蒽-D<sub>10</sub>(AC-D<sub>10</sub>)、菲-D<sub>10</sub>(PHE-D<sub>10</sub>)、屈-D<sub>12</sub>(CHR-D<sub>12</sub>)、芘-D<sub>12</sub>(PE-D<sub>12</sub>)浓度均为 500 mg/L;正己烷、环己烷、二氯甲烷:农残级,美国 sigma 公司;甲醇、氢氧化钾、二甲基甲酰胺:分析纯,国产;硫酸:优级纯,国产;无水硫酸钠:分析纯,国产;超纯硅胶:加拿大,粒径 60 μm~200 μm。

### 1.3 仪器设备

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS):美国 Finnigan Trace DSQ;旋转蒸发器:瑞士 BBCHIR215;超纯水仪:美国 Millipour 公司;真空冷冻干燥机:中国 SCIENTZ-18N;低速冷冻离心机:上海离心机研究所 DL-8M;分液漏斗振荡器:日本 MMV-1000W。

### 1.4 样品的处理方法

参考行业标准 SC/T 3042-2008《水产品中 16 种多环芳烃的测定气相色谱-质谱法》<sup>[13]</sup>进行。

### 1.5 PAHs 的检测及可靠性验证

所有待测样品的 PAHs 组分测定均采用 GC-MS。GC 条件: DB-17MS 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 柱箱升温程序: 初始柱温为 60 °C, 以 15 °C/min 升至 110 °C, 保持 1 min, 再以 20 °C/min 升至 180 °C, 然后以 2 °C/min 升至 203 °C, 5 °C/min 升至 250 °C, 2 °C/min 升至 310 °C; 保持 2 min 载气: 高纯 He, 流速 1.0 mL/min; 进样口: PTV 进样口, 恒温不分流模式, 温度为 260 °C; 进样方式: 无分流进样, 0.75 min 后开阀, 进样量为 2.0 μL。MSD 条件: EI 电离源 70 eV, 离子源温度: 230 °C; 传输线温度: 250 °C; 测定方式: SIM 监测模式。

为验证方法的可靠性, 首先进行加标回收率和方法检出限实验, 通过方法空白和程序空白试验来验证 PAHs 测定方法的可靠性。PAHs 单体的回收率范围为 83%~105%, 平均为 98%, 该分析方法中 PAHs 的定量限范围为 0.5 ng/g~2.0 ng/g。

## 1.6 膳食暴露评估

通过 16 种优控 PAHs 的联合致癌效应来评估某种水产品中 BaP 的致癌毒性, 即以它们的 BaP 等毒性当量因子 (TEF) 转化为等毒性效应的 BaP<sub>eq</sub> 进行估算, 常用的等毒性当量因子转换系数如表 1<sup>[17]</sup>。某种水产品中 16 种优控 PAHs 的 BaP<sub>eq</sub> (BEC) 的计算公式<sup>[13]</sup>如公式 (1)。

$$BEC = \sum_{i=1}^n C_i \times TEF_i \quad (1)$$

公式 (1) 中 n=16, C<sub>i</sub> 为第 i 种 PAHs 同系物在水产品中的浓度, TEF<sub>i</sub> 为第 i 种 PAHs 同系物的 TEF。

以某种水产品中每种单体 PAHs 的 BaP<sub>eq</sub> 总和来估算 16 种 PAHs 的致癌效力。

表 1 PAHs 的 BaP 等毒性当量因子

Table 1 Benzo(a)pyrene (BaP) toxic equivalent factors (TEFs)

of PAHs			
PAHs(英文缩写)	TEF	PAHs(英文缩写)	TEF
萘(NA)	0.001	苯并(a)蒽(BaA)	0.1
蒽(ACL)	0.001	蒽(CHR)	0.01
芘(AC)	0.001	苯并(b)荧蒽(BbFA)	0.1
苊(FL)	0.001	苯并(k)荧蒽(BkFA)	0.1
菲(PHE)	0.001	苯并(a)芘(BaP)	1
蒽(AN)	0.01	二苯并(a,h)蒽(DBahA)	5
荧蒽(FA)	0.001	茚酚(1,2,3-cd)芘(IP)	0.1
芘(PY)	0.001	苯并(g,h,i)芘(BghiP)	0.01

将宁波居民分为两组, 即城镇组和农村组, 每组日膳食 BEC 暴露水平 (E<sub>D</sub>) 计算公式<sup>[13]</sup>如公式 (2):

$$E_D = \sum_{j=1}^n IR_j \times BEC \quad (2)$$

公式 (2) 中 BEC 为水产品中 PAHs 的 BaP 当量浓度 (ng/g); IR<sub>j</sub> 为每日摄入的 j 水产品的量 (g/d); 根据 2008 年浙江省城乡居民膳食结构调查报告, 浙江省城市和农村居民鱼虾类食品的人均摄入量分别是 121.54 g/d 和 93.43 g/d<sup>[18]</sup>。通过概率论的方法遵循对数正态分布和正态分布对公式 (2) 中的 BEC<sub>i</sub> 和 IR<sub>j</sub> 进行处理。

## 1.7 健康风险评估

居民通过膳食暴露 PAHs 引起的增量终生癌症风险 (ILCR, Incremental Lifetime Cancer Risk) 的计算公式<sup>[13]</sup>如公式 (3)。

$$ILCR = E_D \times EF \times ED \times SF \times CF / (BW \times AT) \quad (3)$$

式中, ILCR 为膳食暴露的增量终生癌症风险 (无量纲); E<sub>D</sub> 为膳食 BEC 暴露水平 (ng/d); EF 为暴露频率 (365 d/a); ED 为暴露历时, 致癌物一般取 70 a; SF 为化学致癌物的致癌斜率系数, 经口暴露取值为 7.3 kg d/mg<sup>[19-22]</sup>; CF 为转换因子 (10<sup>-6</sup> mg/ng); BW 为平均人体体重 (59.25 kg)<sup>[15]</sup>; AT 为致癌物的有效致癌时间 (70 a×365 d/a); 通过概率论的方法对公式 (3) 中的 E<sub>D</sub>, SF 和 BW 进行处理。

## 1.8 不确定性与灵敏度分析

为获得稳定的风险评估结果, 控制不确定性, 通过 R 语言软件进行蒙特卡罗模拟 5000 次抽样实验。此外还可以利用 R 语言对风险评估中的不确定性因素进行定量考察, 并进行灵敏度分析, 最终计算出所输入的变量对风险方差的贡献, 从而计算所输入变量的敏感性<sup>[23]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水产品中 PAHs 的含量

宁波地区各个季节水产品中 16 种多环芳烃平均含量见表 2, 由表 2 可知各个采样季节的水产品中 PAHs 均以低环为主, 但是水产品中中环和高环 PAHs 总量在春季和夏季所占比例偏高, 分别为 42.55% 和 34.47%, 说明春季和夏季水产品中中环和高环 PAHs 富集程度较高。此外, 水产品中 PAHs 的平均检出率较高的有 ACL (95.33%)、AC (91.00%)、PHE (90.33%)、FL (86.67%)、NA 为 (76.67%)、BaA (76.00%), 而 BghiP 的检出率仅为 6.33%。

不同采样季节的水产品中 16 种 PAHs 含量如图 1

所示,从图1可见,秋季PAHs含量最高的三种水产品分别是三文鱼(102.87 ng/g)、真鲷(79.70 ng/g)、青占鱼(74.81 ng/g),含量最低的是鲈鱼(11.02 ng/g),水产品中PAHs的平均含量为(46.01±22.20) ng/g;冬季PAHs含量最高的三种水产品分别是马鲛鱼(79.43 ng/g)、青占鱼(64.48 ng/g)、三文鱼(60.04 ng/g),含量最低的是星斑川鲷(6.41 ng/g),水产品中PAHs的平均含量为(31.93±19.13)ng/g;春季PAHs

含量最高的三种水产品分别是鲳鱼(221.23 ng/g)、真鲷(87.65 ng/g)、红螺(84.53 ng/g),含量最低的是鮫鰵(5.55 ng/g),水产品中PAHs的平均含量为(46.31±40.19) ng/g;夏季PAHs含量最高的三种水产品分别是鲈鱼(87.70 ng/g)、乌鳢(80.30 ng/g)、鳊鱼(75.04 ng/g),含量最低的是马面鱼(3.72 ng/g),水产品中PAHs的平均含量为(26.62±24.41) ng/g。

表2 宁波居民食用水产品中16种PAHs的含量(ng/g)

Table 2 Content of 16 PAHs in aquatic products consumed by Ningbo residents

PAH	秋季		冬季		春季		夏季		平均检出率/%
	含量/(ng/g)	含量范围/(ng/g)	含量/(ng/g)	含量范围/(ng/g)	含量/(ng/g)	含量范围/(ng/g)	含量/(ng/g)	含量范围/(ng/g)	
NA	7.92±2.59	0.00~23.20	3.90±2.09	0.00~13.79	4.66±2.65	0.00~19.81	10.77±7.71	0.00~52.57	76.67
ACL	0.67±0.43	0.00~3.10	1.29±0.44	0.00~3.91	1.29±0.48	0.11~3.76	0.28±0.12	0.00~0.90	95.33
AC	1.69±0.75	0.22~6.46	1.36±0.54	0.00~4.51	1.23±0.85	0.00~7.05	0.69±0.32	0.00~2.68	91.00
FL	4.88±2.12	0.00~17.83	5.31±2.56	0.00~17.30	3.15±1.45	0.00~11.06	1.48±0.94	0.00~6.73	86.67
PHE	18.89±6.43	0.00~52.14	10.47±4.53	0.00~31.63	14.21±0.66	0.00~105.29	6.24±4.15	0.00~24.47	90.33
AN	0.16±0.43	0.00~4.64	0.81±0.54	0.00~4.14	1.98±1.38	0.00~13.33	0.62±0.48	0.00~3.40	49.33
FA	1.10±1.19	0.00~10.77	1.28±1.18	0.00~12.11	2.50±1.55	0.00~10.77	2.57±1.71	0.00~10.45	58.33
PY	1.39±1.77	0.00~13.48	0.39±0.58	0.00~5.99	7.21±8.63	0.00~87.95	2.97±1.92	0.00~12.66	47.33
BaA	0.83±0.56	0.16~6.33	2.20±1.17	0.00~6.71	1.44±1.15	0.00~8.25	1.25±0.76	0.00~3.68	76.00
CHR	0.00	0.00	0.03±0.05	0.00~0.45	1.04±1.00	0.00~6.46	0.33±0.26	0.00~1.84	23.67
BbFA	0.42±0.59	0.00~5.25	0.11±0.12	0.00~0.75	0.42±0.57	0.00~3.98	0.13±0.18	0.00~1.62	30.67
BkFA	1.51±1.43	0.00~12.95	0.75±0.72	0.00~4.10	1.82±1.88	0.00~15.24	0.76±0.70	0.00~3.60	44.33
B[a]P	2.60±1.56	0.00~13.82	0.41±0.57	0.00~3.73	0.90±1.73	0.00~16.39	1.53±1.17	0.00~7.21	29.33
IP	2.93±0.92	0.00~4.14	2.63±1.42	0.00~9.02	2.80±2.16	0.00~17.70	0.65±0.85	0.00~5.81	57.00
DBahA	1.02±1.13	0.00~5.97	0.77±0.93	0.00~5.88	0.74±1.34	0.00~5.81	0.21±1.15	0.00~1.25	24.33
BghiP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.77±1.08	0.00~9.99	0.21±0.20	0.00~1.43	6.33
低环 PAHs	34.20±10.31 (74.35)	6.32~96.84	23.14±8.81 (72.95)	0.11~63.08	26.52±13.71 (57.45)	1.13~130.60	20.09±11.57 (65.53)	0.03~65.79	-
中环 PAHs	3.33±3.04 (7.22)	0.16~22.38	3.89±1.91 (12.30)	0.05~20.33	12.18±9.11 (26.39)	0.00~90.63	7.12±3.89 (23.22)	0.00~26.89	-
高环 PAHs	8.48±2.65 (18.43)	0.06~21.26	4.67±2.36 (14.75)	0.00~15.14	7.46±5.14 (16.16)	0.00~37.48	3.45±1.84 (11.25)	0.00~10.06	-
BEC	8.30±5.79	0.06~33.30	4.85±4.71	0.02~30.38	5.35±5.24	0.01~30.40	2.69±2.83	0.07~6.14	-
∑PAHs	46.01±22.20	11.02~102.8	31.93±19.1	6.41~79.43	46.31±40.19	5.55~221.23	26.62±24.41	3.72~81.70	-

注:表中括号内数据表示水产品中低环、中环和高环PAHs含量占水产品中PAHs总含量的百分比(%)。

此外,由图1可见春季哈氏仿对虾和马面鱼中高环PAHs含量所占比例高达86.36%和83.80%,夏季乌贼、带鱼和马面鱼中高环PAHs含量所占比例分别高达92.41%、88.79%和97.02%,明显高于其他水产品,但由于其总含量偏低,故正常食用安全性也较高。

图中1~29依次为鲈鱼、鳊鱼、乌鳢、紫贻贝、红螺、缢蛏、鲈鱼、乌贼、梭子蟹、哈氏仿对虾、鳊鱼、

黄占、星斑川鲷、青石斑、真鲷、卵形鲳鲆、鮫鰵、马鲛鱼、鳊鱼、带鱼、大黄鱼、鲳鱼、小黄鱼、多宝鱼、三文鱼、舌鳎鱼、青占鱼、乌鳢、马面鱼。

根据国内报道,太原市场鱼类PAHs湿重含量均值为160.30 ng/g<sup>[13]</sup>,香港地区鱼类的PAHs湿重含量为15.5 ng/g~118 ng/g<sup>[24]</sup>,天津地区鱼类的PAHs湿重含量为61.2 ng/g, BEC值为1.52 ng/g<sup>[25]</sup>,巢湖水产品

中 PAHs 的平均含量为  $(320.90 \pm 147.50)$  ng/g, 其 BEC 均值为  $(4.14 \pm 6.68)$  ng/g<sup>[15]</sup>, 虽然宁波地区水产品中 PAHs 含量均值低于以上国内水产品中的含量, 但是前者 BEC 却比后者大, 主要是因为前者所含的较高环数的 PAH 浓度高, 且环数较高的 PAHs 其 TEF 倾向于偏大, 因此 BEC 值也就越高。

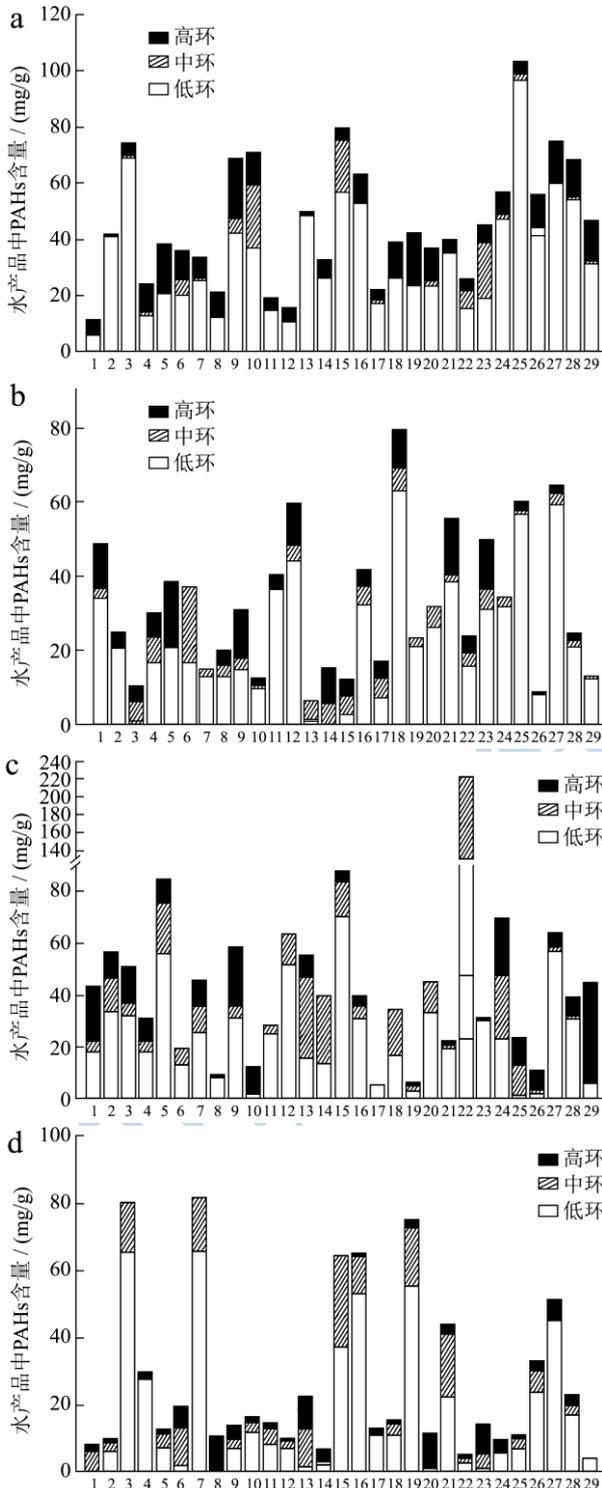


图1 宁波地区不同季节水产品中 PAHs 含量

Fig.1 Seasonal content of 16 PAHs in aquatic products from Ningbo

注: a.秋季, b.冬季, c.春季, d.夏季。

与国外的研究相比, 宁波地区水产品中 PAHs 含量及 BEC 值远高于 Catalonia 地区鱼体中 PAHs 含量 (8.01 ng/g, 湿重)<sup>[26]</sup> 及韩国鱼体中 BEC 值 (0.31 ng/g)<sup>[27]</sup>。

尽管如此, 以水产品中检测到的 PAHs 最高含量为例, 由图 1 可见检测到水产品中 PAHs 含量以春季鲕鱼 221.23 ng/g 为最高, 还是远低于国标 GB 2762-2012 食品中污染物限量 5.0 μg/kg 的规定<sup>[28]</sup>, 表明宁波居民日常食用水产品中 PAHs 含量水平在安全范围内。

## 2.2 PAHs 的日暴露量估算

在参考美国环保署 (USEPA) 暴露评估模型对居民食用水产品造成的 PAHs 暴露水平进行计算时, 考虑到宁波周边城镇与农村居民水产品消费水平的不同, 在水产品食用的 PAHs 暴露量估算时, 分为城镇与农村居民分别进行估算。由于宁波居民在日常食用各种水产品时有很大的随机性, 又由于年龄、性别和个人喜好不同, 对宁波居民日常摄入各种水产品的量很难权重, 故在进行暴露水平计算时按水产品中的 PAHs 的平均含量计算日暴露量。

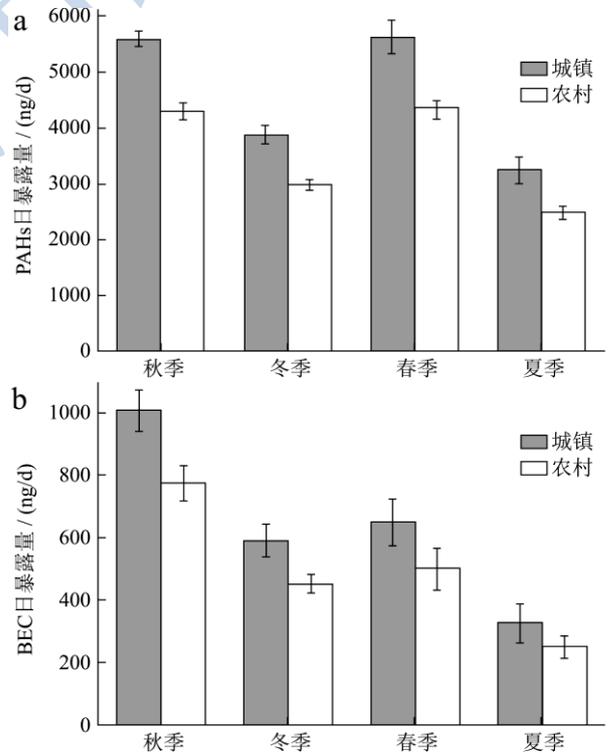


图2 宁波地区居民食用水产品的 PAHs 日暴露量 (a) 和 BEC 日暴露量 (b)

Fig.2 Daily exposure dose to PAHs (a) and BEC (b) via consumption of aquatic products by Ningbo residents

图 2 为宁波居民 2013 年~2014 年四个季节的

PAHs 及 BEC 日暴露量评估结果。由图 2 可见, 城镇和农村居民 PAHs 日暴露量为: 春季>秋季>冬季>夏季, 结合图 1 各种水产品中 PAHs 含量, PAHs 日暴露量最高的水产品为春季的鲳鱼, 秋季的三文鱼次之, 日暴露量最低的水产品为夏季的马面鱼、春季的鮫鳢鱼和冬季的星斑川鲈。宁波地区居民食用水产品的平均 PAHs 日暴露量, 城镇与农村居民分别为  $(4584.01 \pm 212.68)$  ng/d 和  $(3523.81 \pm 932.21)$  ng/d。同理, 城镇和农村居民的 BEC 日暴露量为: 秋季>春季>冬季>夏季, 城镇和农村居民食用水产品的 BEC 日暴露量分别为  $(643.54 \pm 64.38)$  ng/d 和  $(494.70 \pm 46.54)$  ng/d。

通过 R 语言软件绘制出宁波地区城镇居民和农村居民 BEC 日膳食暴露累积概率分布曲线如图 3, 曲线越远离纵轴, 则表明该暴露方式对 BEC 暴露贡献值也就越大, 风险越大。通过 R 语言软件计算, 城镇和农村居民 BEC 日暴露中位数分别为 108.60 ng/d 和 148.08 ng/d, 75%分位数分别为 453.12 ng/d 和 546.18 ng/d。由图 3 可见, 城镇居民比农村居民的 BEC 暴露累积概率分布曲线离纵轴较远, 表明了前者 BEC 暴露水平的风险高于后者。

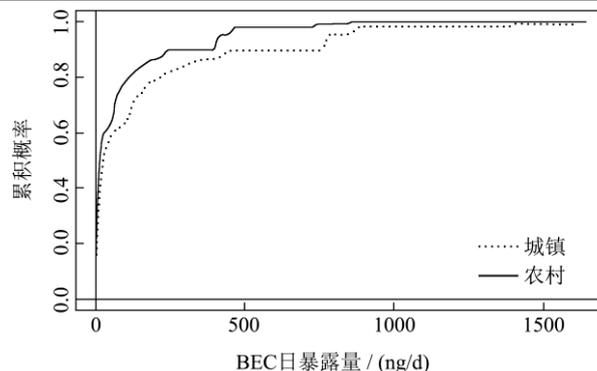


图 3 水产品食用 BEC 暴露累积概率分布曲线

Fig.3 Cumulative probability distributions of BEC exposure via consumption of aquatic products

### 3.3 健康风险评估

参考美国环保局 (USEPA) ILCR 评估方法对宁波居民进行终生健康风险进行评估, USEPA 建议的可接受风险值为  $1.0 \times 10^{-6}$ , 若风险值达到或大于  $1.0 \times 10^{-4}$ , 则表明 PAHs 残留量较高, 需要引起高度重视。对水产品中的 BEC 浓度进行 Shapiro-wilk 对数检验, 结果表明符合对数正态分布 ( $p=0.058 > 0.05$ )。利用蒙特卡罗方法进行 5000 次随机采样, 计算出 ILCR 值, 计算结果如表 3 所示。

表 3 ILCR 概率分布蒙特卡罗模拟结果

Table 3 Monte-Carlo simulation for probability distributions of cancer risks via consumption of aquatic products

暴露途径	算术平均值	标准差	中值	5%风险值	95%风险值	变异系数 CV
水产品 (城镇)	$5.27 \times 10^{-5}$	$5.78 \times 10^{-5}$	$5.08 \times 10^{-6}$	$1.48 \times 10^{-7}$	$1.69 \times 10^{-4}$	0.09
水产品 (农村)	$2.94 \times 10^{-5}$	$1.81 \times 10^{-5}$	$2.49 \times 10^{-6}$	$6.40 \times 10^{-8}$	$9.44 \times 10^{-5}$	0.16

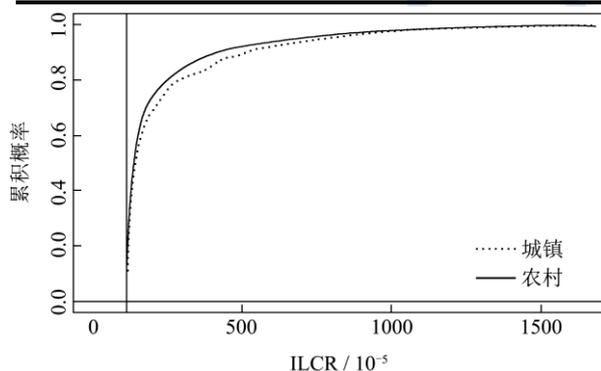


图 4 ILCR 累积概率分布曲线

Fig.4 Cumulative probability distributions of incremental lifetime cancer risk

由表 3 可知, 宁波地区城镇居民和农村居民 ILCR 的平均值分别为  $(5.27 \pm 5.78) \times 10^{-5}$  和  $(2.94 \pm 1.81) \times 10^{-5}$ , 两组居民的 ILCR 的中值高于可接受值  $10^{-6}$  而低于风险值  $10^{-4}$ , 分布在  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  之间; 如图 4 为 ILCR 累积概率分布曲线, 城镇居民和农村居民 ILCR= $1 \times 10^{-6}$  时的百分位分别为 22.3 和 33.6, ILCR= $1 \times 10^{-4}$  的百分位

分别是 92.1 和 95.2, 表明食用水产品的致癌风险已高于可接受风险值, 宁波居民食用水产品存在较大的潜在致癌风险。特别是 PAHs 含量相对较高的水产品, 如鲳鱼、三文鱼、真鲷等应该予以关注。此外, 基于宁波居民对水产品的喜好, 烹饪方法 (包括烤、炸、烘、煮等) 可能会增加水产品中的 PAHs 含量, 导致估算的风险值低于实际值<sup>[29-32]</sup>。因此, 有必要采取措施来控制宁波地区居民由于食用水产品造成的 PAHs 暴露健康风险。图 4 为宁波居民 ILCR 累积概率分布曲线与图 3 中 PAHs 暴露结果一致, 城镇居民食用水产品造成的 PAHs 健康风险明显高于农村居民。

据国内报道, 秦宁等<sup>[15]</sup>对巢湖地区水产品进行了 PAHs 致癌风险评估, 发现水产中致癌风险为  $(3.17 \pm 3.79) \times 10^{-5}$  (城镇) 和  $(1.25 \pm 1.50) \times 10^{-6}$  (农村); Xia 等<sup>[13]</sup>对太原居民包括鱼在内的食物进行了致癌风险的研究, PAHs 造成的致癌风险值范围是  $3.87 \times 10^{-5} \sim 4.04 \times 10^{-5}$ 。据国外报道, Moon 等<sup>[33]</sup>对韩国海产品进行了 PAHs 致癌风险评估, 发现海产品的致

癌风险是  $2.85 \times 10^{-6}$ ; Falcó 等<sup>[26]</sup>通过随机获取样品的的方法抽取了 Catalonia 地区食品(包括鱼类)进行 PAHs 致癌风险评估,对成年男性的致癌风险值是  $5 \times 10^{-5}$ 。与国内外相关研究对比发现,宁波地区居民食用水产品的致癌风险值与巢湖水产品、太原和 Catalonia 的食品样本致癌风险值相当,而高于韩国的海产品致癌风险值。

## 2.4 不确定性及灵敏度分析

通过蒙特卡罗模拟对估算膳食暴露途径的健康风险相关参数的不确定性及灵敏度进行量化分析,城镇和农村健康风险的模型不确定性变异系数(CV)分别为 0.16 和 0.20,后者不确定度高于前者。各个参数对 ILCR 的灵敏度分析结果见图 5。结果表明,无论是城镇居民还是农村居民,  $E_D$  对结果方差的贡献率都最大,分别为 69%和 63%,SF 和 BW 对风险值相似,城镇居民分别为 16%和 15%,农村居民为 19%和 18%。因此要获得更准确的膳食暴露 PAHs 健康风险评估,必须准确监测 PAHs 暴露量。而其他相关研究表明  $E_D$  和 SF 是控制不确定性的关键因素<sup>[13,15,34~36]</sup>。

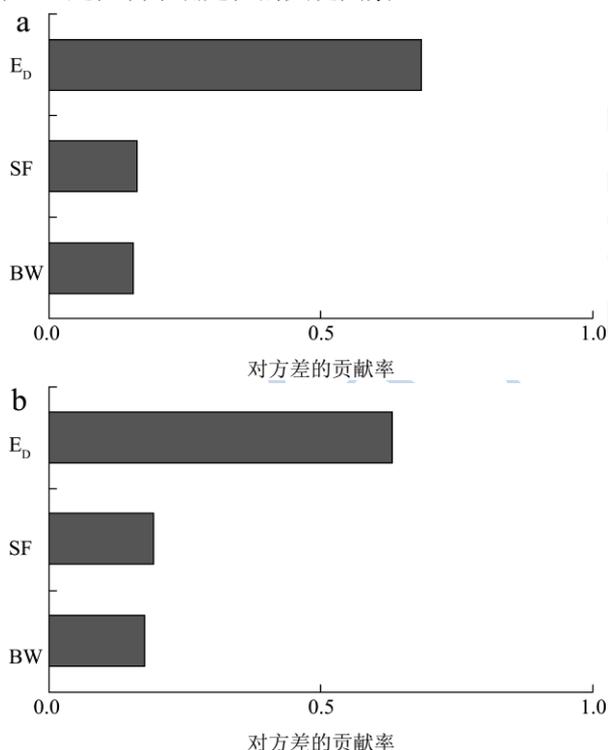


图 5 ILCR 评估中主要参数的灵敏度分析

Fig.5 Sensitivity analysis results of incremental lifetime cancer risk assessment

注: a. 城镇, b. 农村。

## 3 结论

通过检测宁波居民日常食用的水产品中 16 种

PAHs 的含量,对宁波居民食用水产品而造成的健康风险进行评估。结果表明,2013 年~2014 年不同季节宁波居民日常食用的水产品中 PAHs 分布以低环和中环 PAHs 为主,水产品中 16 种 PAHs 平均含量(以湿重计)分别为(46.31±40.19)ng/g(春季)、(46.01±22.20)ng/g(秋季)、(31.93±19.13)ng/g(冬季)和(26.62±24.41)ng/g(夏季)。城镇和农村居民食用水产品的 PAHs 日暴露量为:春季>秋季>冬季>夏季,城镇与农村居民平均的 PAHs 日暴露量分别为(4584.01±1212.68)ng/d 和(3523.81±932.21)ng/d,城镇和农村居民的 BEC 日暴露量分别为(643.54±64.38)ng/d 和(494.70±46.54)ng/d。城镇居民和农村居民终身增量健康风险分别为(5.27±5.78)×10<sup>-5</sup>和(2.94±1.81)×10<sup>-5</sup>,高于 USEPA 建议的可接受风险(1.0×10<sup>-6</sup>),而低于具有较高致癌风险(1.0×10<sup>-4</sup>),表明宁波居民食用水产品存在较大的潜在致癌风险,应该予以关注。食用水产品造成的 PAHs 致癌风险不确定性变异系数农村(0.20)高于城镇(0.16), $E_D$  是风险评估需要控制的关键因素。

## 参考文献

- [1] Dickhut R M, Canuel E A, Gustafson K E, et al. Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(21): 4635-4640
- [2] Fernandes M B, Sicre M A, Boireau A, et al. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary [J]. Marine Pollution Bulletin, 1997, 34(11): 857-867
- [3] Larsen R K, Baker J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(9): 1873-1881
- [4] 冯承莲,雷炳莉,王子健.中国主要河流中多环芳烃生态风险的初步评价[J].中国环境科学,2009,29(6):583-588  
FENG Cheng-lian, LEI Bing-li, WANG Zi-jian. Preliminary ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in main rivers of China [J]. China Environmental Science, 2009, 29(6): 583-588
- [5] 李新荣,赵同科,于艳新,等.北京地区人群对多环芳烃的暴露及健康风险评估[J].农业环境科学学报, 2009,8: 1758-1765  
LI Xin-rong, ZHAO Tong-ke, YU Yan-xin, et al. Population exposure to PAHs and the health risk assessment in Beijing area [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(8):

- 1758-1765
- [6] Hoffman E J, Mills G L, Latimer J S, et al. Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 1984, 18(8): 580-587
- [7] Harvey R G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* [J]. Wiley-VCH, New York, 1997, 682 pp
- [8] Neff JM. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. Sources, Fates and Biological Effects* [J]. Barking: Allied Science Publishers, 1979, 262 pp
- [9] Long E R, MacDonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management*, 1995, 19(1): 81-97
- [10] 张金丽,郑天凌.多环芳烃污染环境的控制与生物修复研究进展[J].*福建环境*,2002,19(2):26-28  
ZHANG Jin-li, ZHENG Tian-ling. The pollution control of polycyclic aromatic hydrocarbons and the research prospect of bioremediation [J]. *Fujian Environment*, 2002, 19(2): 26-28
- [11] 黄宏.粤东沿海及舟山群岛多环芳烃污染调查研究[D].汕头大学,2006.  
HUANG Hong. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in Coast of Eastern Guangdong and Zhoushan Islands, China [D]. Shantou University, 2006
- [12] Roa AS. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from Kolleru Wetland in India [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 70: 964-971
- [13] Xia Z, Duan X, Qiu W, et al. Health risk assessment on dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(22): 5331-5337
- [14] 赵彩平,丁毅,叶云,等.淮河中下游干流贝类体中多环芳烃的分布及风险评价[J].*安徽农业科学*, 2010, 3: 1263- 1265, 1346  
ZHAO Cai-ping, DING Yi, YE Yun, et al. Distribution and risk elevation of polycyclic aromatic hydrocarbons in mussels from the middle and lower main stream of Huaihe River [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(3): 1263-1265, 1346
- [15] 秦宁,何伟,王雁,等.巢湖水体和水产品中多环芳烃的含量与健康风险[J].*环境科学学报*,2013,33(1):230-239  
QIN Ning, HE Wei, WANG Yan, et al. Residues and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water and aquatic products from Lake Chaohu [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 33(1): 230-239
- [16] SC/T 3042-2008,水产品中 16 种多环芳烃的测定/气相色谱-质谱法[S]  
SC/T 3042-2008, Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic products by gas chromatography-mass spectro-metry [S].
- [17] Nisbet I C T, LaGoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, 16(3): 290-300
- [18] 浙江省食品药品监督管理局.2008 年浙江省城乡居民膳食结构调查报告[EB /OL]  
Food and Drug Administration, Zhejiang province, The investigation report of dietary structure of urban and rural residents, 2008, in Zhejiang Province, [EB /OL]
- [19] Brune H, Deutsch-Wenzel R P, Habs M, et al. Investigation of the tumorigenic response to benzo (a) pyrene in aqueous caffeine solution applied orally to Sprague-Dawley rats [J]. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, 1981, 102(2): 153-157
- [20] USEPA. Dose-response analysis of ingested benzo [a] pyrene (CAS No. 50-32-8). Washington, DC: Human Health Assessment Group, Office of Health and Environmental Assessment, 1991a. EPA/600/R-92/045
- [21] USEPA. Drinking Water Criteria Document for PAH. Prepared by the Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH for the Office of Water Regulations and Standards, Washington, DC. 1991b
- [22] USEPA. Integrated Risk Information System (IRIS): Benzo [a] pyrene (B[a]P), 2001, CASRN 50-32-8
- [23] Liao C M, Chiang K C. Probabilistic risk assessment for personal exposure to carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in Taiwanese temples [J]. *Chemosphere*, 2006, 63(9): 1610-1619
- [24] Cheung K C, Leung H M, Kong K Y, et al. Residual levels of DDTs and PAHs in freshwater and marine fish from Hong Kong markets and their health risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(3): 460-468
- [25] Li XR. Spatial distribution pattern of emission, dispersion and exposure of polycyclic aromatic hydrocarbons in Tianjin, China. Environmental geography, Doctor. Beijing, China: Peking University. 2007. p. 152
- [26] Falcó G, Domingo J L, Llobet J M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in foods: human exposure through the diet in Catalonia, Spain [J]. *Journal of Food Protection*, 2003, 66(12):

- 2325-2331
- [27] Yoon E, Park K, Lee H, et al. Estimation of excess cancer risk on time-weighted lifetime average daily intake of PAHs from food ingestion [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2007, 13(3): 669-680
- [28] GB 2762-2012,食品中污染物限量[S]  
GB 2762-2012, Maximum levels of contaminants in foods [S]
- [29] DjinoVIC J, Popovic A, Jira W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different types of smoked meat products from Serbia [J]. *Meat Science*, 2008, 80(2): 449-456
- [30] Nordholm L, Espensen I M, Jensen H S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in smokehouses [J]. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 1986, 12(6): 614-618
- [31] Panalaks T. Determination and identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked and charcoal - broiled food products by high pressure liquid chromatography and gas chromatography [J]. *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 1976, 11(4): 299-315
- [32] Phillips D H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet [J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 1999, 443(1): 139-147
- [33] Moon H B, Kim H S, Choi M, et al. Intake and potential health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with seafood consumption in Korea from 2005 to 2007 [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 58(1): 214-221
- [34] Bai Z, Hu Y, Yu H, et al. Quantitative health risk assessment of inhalation exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons on citizens in Tianjin, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 83(2): 151-154
- [35] Chen S C, Liao C M. Health risk assessment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 366(1): 112-123
- [36] Hu Y, Bai Z, Zhang L, et al. Health risk assessment for traffic policemen exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Tianjin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 382(2): 240-250