

# 浙江沿海地区海产品卤代咔唑赋存及风险评估

吴侯<sup>1</sup>, 蒋玲波<sup>1\*</sup>, 高卓瑶<sup>2</sup>, 倪鲁波<sup>1</sup>, 戴意飞<sup>1</sup>, 刘婷<sup>1</sup>, 陆羚子<sup>1</sup>, 赵巧灵<sup>1</sup>

(1. 舟山市食品药品检验检测研究院, 浙江舟山 316000)(2. 杭州市食品药品检验研究院, 浙江杭州 310017)

**摘要:** 运用气相色谱-三重四极杆串联质谱法研究海产品中卤代咔唑 (Polyhalogenated Carbazoles; PHCZs) 分布特征, 调查了浙江沿海地区 24 个品种共计 389 个海产品样本中 PHCZs 含量, 并结合浙江省居民水产消费量, 进行了初步的膳食暴露风险评估。结果显示: 所有海产品样品中 PHCZs 检出率为 100%, 含量范围为 0.43~18.44  $\mu\text{g}/\text{kg}$  以湿重计 (Wet Weight; ww)。不同海产品 PHCZs 含量存在差异, 具体表现为鱼类样品中  $\sum_0\text{PHCZs}$  均值为 5.58  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww, 甲壳类样品均值为 3.35  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww, 软体类样品均值为 4.56  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww。此外, 在检测的 9 种 PHCZs 中, 3,6-溴代咔唑是海产品中检出率最高且浓度也最大的单体。风险评估表明, 毒性当量均低于欧盟食品安全委员会规定的最高限量, 膳食暴露值均低于食品添加剂委员会规定的每月容许摄入量。综上, 浙江沿海地区海产品中卤代咔唑的毒性较低, 膳食暴露风险较小, 总体处于安全水平。

**关键词:** 浙江沿海地区; 海产品; 卤代咔唑; 毒性当量; 膳食暴露值

文章编号: 1673-9078(2024)12-369-376

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.12.1486

## Occurrence and Risk Assessment of Polyhalogenated Carbazoles in Seafood from the Coastal Areas of Zhejiang Province

WU Yu<sup>1</sup>, JIANG Lingbo<sup>1\*</sup>, GAO Zhuoyao<sup>2</sup>, NI Lubo<sup>1</sup>, DAI Yifei<sup>1</sup>, LIU Ting<sup>1</sup>, LU Lingzi<sup>1</sup>, ZHAO Qiaoling<sup>1</sup>

(1.Zhoushan Institute of Food and Drug Inspection and Testing, Zhoushan 316000, China)

(2.Hangzhou Institute for Food and Drug Control, Hangzhou 310017, China)

**Abstract:** In this study, gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry was used to study the distribution characteristics of polyhalogenated carbazoles (PHCZs) in seafood. A total of 389 samples belonging to 24 species collected from the coastal areas of Zhejiang Province were investigated to examine their PHCZs concentration, and a preliminary dietary exposure risk assessment was carried out in combination with the consumption of aquatic products by the residents in Zhejiang Province. The results showed that the detection rates of PHCZs in all the seafood samples were 100%, with the content ranging from 0.43 to 18.44  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Wet Weight; ww). The contents of PHCZs varied among the different kinds of sea food products, that is, the mean value of  $\sum_0\text{PHCZs}$  in fish samples, shellfish samples, and molluscs samples were 5.58  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww, 3.35  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww, and 4.56  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww, respectively. In addition, 3,6-bromocarbazole was the monomer with the highest detection rate and concentration in seafood. The risk assessment revealed that the toxic equivalent was lower than the maximum limit set by the European Food Safety Commission, and the dietary exposure values were lower than the

引文格式:

吴侯,蒋玲波,高卓瑶,等.浙江沿海地区海产品卤代咔唑赋存及风险评估[J].现代食品科技,2024,40(12):369-376.

WU Yu, JIANG Lingbo, GAO Zhuoyao, et al. Occurrence and risk assessment of polyhalogenated carbazoles in seafood from the coastal areas of Zhejiang province [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(12): 369-376.

收稿日期: 2023-12-14

基金项目: 浙江省市场监督管理局“雏鹰计划”培育项目 (CY2023330); 浙江省舟山市科技计划项目 (2023C31053)

作者简介: 吴侯 (1984-), 女, 本科, 工程师, 研究方向: 食品安全检测技术, E-mail: gfish@126.com

通讯作者: 蒋玲波 (1987-), 男, 本科, 高级工程师, 研究方向: 食品质量技术, E-mail: 532104132@qq.com

acceptable monthly intake set by the Food Additives Commission. Taken together, the toxicity of PHCZs in seafood from the coastal areas of Zhejiang province is relatively low, the risk of dietary exposure is small, and the level of PHCZs is generally at a safe level.

**Key words:** coastal areas of Zhejiang province; seafood; polyhalogenated carbazole; toxic equivalent; dietary exposure value

卤代咔唑 (Polyhalogenated Carbazoles, PHCZs) 是指咔唑环上的氢原子被卤素原子取代后, 形成的一类具有独特化学性质的新型有机污染物, 被广泛应用于光电材料、电子设备、染料和制药行业<sup>[1,2]</sup>。至今已经在水体、沉积物、空气等环境介质中发现 20 余种 PHCZs<sup>[3-6]</sup>。毒理学研究表明, PHCZs 同样具有类二噁英毒性, 包括发育毒性、心脏毒性等, 其潜在风险已逐渐引发人们的关注, 在《斯德哥尔摩公约》中, PHCZs 被明确列为持久性有机污染物<sup>[7-9]</sup>。

膳食摄入是人类暴露 PHCZs 的主要方式, 占人体总暴露量 90% 以上<sup>[10]</sup>。浙江省是我国海洋渔业大省, 每年海产品捕捞规模巨大, 单 2020 年, 全省远洋渔业捕捞总量为 56.84 万 t, 占全国远洋渔业总产量的 24.5%, 为我国东部沿海及内陆地区提供了大量海产品<sup>[11]</sup>。海产品在浙江沿海地区居民的饮食中占据了重要的地位, 在饮食结构中占比较高, 而 PHCZs 具有持久性、亲脂性、生物毒性和生物蓄积性, 可能存在包括海水养殖品种和渔获物在内的海产品中<sup>[12-17]</sup>。

目前, 卤代咔唑风险评估所涉及的研究对象主要是土壤和海洋沉积物, 与生物相关的风险研究相对较少。2019 年, Hu 等<sup>[18]</sup>首次对东海海洋生物中卤代咔唑的生物积累和潜在风险进行了研究, 证实

了卤代咔唑具有生物放大性。该研究所采集的样本虽然覆盖了较为完整的食物链, 但是总体样本量较小, 并未细分各海洋生物品种, 且大部分为鱼类样品, 并不能系统地评估卤代咔唑的膳食风险。

本研究采用气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定软体类、甲壳类、鱼类 24 个品种, 389 份样本中的 PHCZs 含量水平, 以此为基础, 开展对浙江省典型海产品中 PHCZs 的污染特征及风险评估研究。一方面, 可以为相关部门制定海产品中该污染物的限量标准提供参考依据, 对维护食品安全具有重大的现实意义。另一方面, 可以补充我国海产品中 PHCZs 含量数据库, 增强对其生物富集规律的认识, 建立完善的食品监督管理体系, 从而达到保障人民健康的目的。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、环己烷均为色谱纯级别, 购自德国 Merck 公司; 9 种 PHCZs 标准品纯度均不低于 95%, 均购于加拿大威灵顿公司, 详细信息见表 1; 实验用水为超纯水 (经 Milli-Q 净化); 硅藻土 (型号 062819) 购自美国赛默飞世尔科技公司。

表 1 9种PHCZs的基本信息

Table 1 Basic information of 9 kinds of polyhalogenated carbazoles

化合物	英文名称	缩写	CAS 号	化学分子式
3-氯咔唑	3-Chloro-9H-carbazole	3-CCZ	2732-25-4	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ClN
3-溴咔唑	3-Bromocarbazole	3-BCZ	1592-95-6	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> BrN
3,6-二氯咔唑	3,6-Dichlorocarbazole	3,6-CCZ	5599-71-3	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N
1,3,6,8-四氯咔唑	1,3,6,8-Tetrachloro-carbazole	1,3,6,8-CCZ	58910-96-6	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> N
1, 溴-3,6-二氯咔唑	1-Bromo-3,6-dichloro-9H-carbazole	1-B-3,6-CCZ	/	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> BrCl <sub>2</sub> N
3,6-二溴咔唑	3,6-Dibromocarbazole	3,6-BCZ	6825-20-3	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>2</sub> N
1,8 溴-3,6-二氯咔唑	1,8-Dibromo-3,6-dichloro-9H-carbazole	1,8-B-3,6-CCZ	/	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N
2,7-二溴咔唑	2,7-Dibromocarbazole	2,7-BCZ	136630-39-2	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>2</sub> N
1,3,6,8-四溴咔唑	1,3,6,8-Tetrabromo-9H-carbazole	1,3,6,8-BCZ	55119-09-0	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>4</sub> N

1.2 仪器与设备

7890B/7000D 气相色谱 - 三重四极杆串联质谱仪、Agilent HP-5MS 色谱柱 (30 m×250 μm, 0.25 μm), 美国安捷伦科技有限公司; Dionex ASE 350 加速溶剂萃取仪, 美国赛默飞世尔科技公司; Freestyle SPE EVA 凝胶渗透色谱仪、Bio-Beads S-X3 色谱柱 (470 mm×40 μm, 填料粒度 200~400 目), 德国 LCTech 公司; AVANTIJ-E 大容量高速冷冻离心机, 美国 BEAKMAN 公司; N-2110 氮吹浓缩仪, 日本 EYELA 公司; BSA224S-CW 电子天平 (精度 0.1 mg), 德国赛多利斯科学仪器有限公司; Multi Reax 多孔位旋涡振荡器, 德国海道尔夫公司; Milli-Q 超纯水仪, 美国密理博公司。

1.3 方法

1.3.1 样品采集与制备

海产品样品采自乐清湾、杭州湾、三门湾、象山港等海域, 通过近海养殖和远洋捕捞获得, 并根据世界海洋生物目录进行基于形态学的物种鉴定。采样时间为 2022 年 4~10 月, 共采集样品 24 种, 389 份, 包括鱼类、甲壳类、软体类, 所采集的样品信息详见表 2。样品采集、贮存和运输等过程均严格遵循 GB 17378.3-2007《海洋监测规范第三部分 第 3 部分: 样品采集、贮存与运输》操作, 以保证样品质量。对所采集的样品, 鱼类取侧线鳞附近肌肉, 虾类取腹部肌肉、蟹类取腹部肌肉和鳌足肌肉、螺类去壳取肌肉, 贝类取闭壳肌, 放置 -18 °C 冰箱保存, 以待进一步分析。

1.3.2 脂肪含量的测定

参照食品安全国家标准 GB5009.6-2016《食品中脂肪的测定》中的索氏抽提法测定样品脂肪含量。

1.3.3 卤代呋唑残留量的测定

1.3.3.1 样品前处理

参照高卓瑶等<sup>[19]</sup>的研究, 略有改动。准确称取水产品样品 2.00 g 并与 6.00 g 硅藻土混匀, 加入质量浓度为 1 mg/L 的 D8- 呋唑 10 μL, 置于 ASE 的萃取池中, 萃取完成后, 将萃取液氮吹浓缩至 10 mL, 待 GPC 净化。净化完成后, 将收集液氮吹浓缩至近干, 再用丙酮定容至 1 mL, 用 0.22 μm 有机滤膜过滤后, 待上机检测。该方法的检出限为 0.10 μg/kg、定量限为 0.20 μg/kg。

表 2 24种海产品信息

Table 2 Information of 24 kinds of seafood

类型	品种	拉丁名
鱼类	棘头梅童鱼	<i>Collichthys lucidus</i>
	小黄鱼	<i>Larimichthys polyactis</i>
	带鱼	<i>Trichiurus haumela</i>
	银鲳	<i>Pampus argenteus</i>
	龙头鱼	<i>Harpadon nehereus</i>
	大黄鱼	<i>Larimichthys crocea</i>
	黄鲫	<i>Setipinna tenuifilis</i>
	金枪鱼	<i>Thunnus</i>
	甲壳类	哈氏仿对虾
中华管鞭虾		<i>Solenocera crassicornis</i>
三疣梭子蟹		<i>Portunus trituberculatus</i>
东海红虾		<i>Solenocera melantho</i>
南美白对虾		<i>Penaeus vanmamei</i>
口虾蛄		<i>Oratosquilla oratoria</i>
青蟹		<i>Scylla olivacea</i>
软体类	日本蟳	<i>Charybdis japonica</i>
	缢蛏	<i>Sinonovacula constricta</i>
	青蛤	<i>Cyclina sinensis</i>
	长牡蛎	<i>Crassostrea gigas</i>
	厚壳贻贝	<i>Mytilus coruscus</i>
	泥螺	<i>Bullacta exarata</i>
	枪乌贼	<i>Loligo chinensis</i>
	扇贝	<i>Chlamys farreri</i>
文蛤	<i>Pitarina sulfureum</i>	

1.3.3.2 仪器条件

凝胶色谱仪: Bio-Beads S-X3 (470 mm×40 mm); 流动相: 乙酸乙酯 - 环己烷 (1:1, V/V); 流速: 4.5 mL/min; 运行时间: 35 min; 收集时间: 3~13 min。

气相色谱: 升温程序: 起始温度为 50 °C, 并保持 3 min, 再以 10 °C /min 的速度升温至 300 °C, 并保持 10 min; 载气为氦气, 其流量 1.0 mL/min; 进样口温度: 280 °C, 进样量 1 μL; 进样模式为不分流进样。

质谱: 电子能量为 70 eV; 载气为氮气; 离子源温度: 280 °C; 四极杆温度: 280 °C; 溶剂延迟时间: 5 min; 数据采集模式为多反应监测模式。D8- 呋唑: 175.1/147.1\*, 175.1/122.1; 呋唑: 167.1/139.1\*, 167.1/115.1; 3- 氯呋唑: 201.0/166.1\*, 201.0/140.1; 3- 溴呋唑: 244.9/166.1\*, 244.9/139.1; 3,6-

二氯咔唑: 234.9/200.1\*, 234.9/164.1; 1,3,6,8- 四氯咔唑: 304.8/270.0\*, 304.8/232.0; 1, 溴 -3,6- 二氯咔唑: 314.8/234.0\*, 314.8/164.0; 3,6- 二溴咔唑: 324.9/165.1\*, 324.9/246.0; 1,8 溴 -3,6- 二氯咔唑: 392.8/198.1\*, 392.8/233.1; 2,7- 二溴咔唑: 324.9/165.1\*, 324.9/244.0; 1,3,6,8- 四溴咔唑: 482.7/322.9\*, 482.7/402.0 (带\*为定量离子)。

#### 1.4 质量控制与质量保证

本研究严格参照 CNS-CL01-A002:2020《检测和校准实验室能力认可准则在化学检测领域的应用说明》进行质量控制, 确保实验结果的准确性和可靠性。具体操作如下: 每 20 批次样品, 进行一次样品空白测试, 以评估背景干扰; 同时, 进行一次加标回收率检查, 计算回收率并计算相对标准偏差 (RSD)。此外, 每 10 批次样品, 对标准曲线中间点进行回测, 以确保测试结果的线性关系和准确性。

#### 1.5 毒性当量评估与膳食暴露风险评估

为了解海产品中 PHCZs 的潜在毒性影响, 我们根据公式来计算 PHCZs 的毒性当量 (Toxic Equivalency, TEQ)<sup>[20]</sup>:

$$TEQ_{PHCZs} = \sum (C_i \times REP_i) \quad (1)$$

式中:

$C_i$ —海产品内单个 PHCZs 的质量浓度 (ng/g ww);

$REP_i$ —由 Riddell 等确定的 PHCZs 相对于 2,3,7,8- 四氯二苯并对二噁英的相对毒性 (表 3)。

表 3 卤代咔唑的相对毒性

Table 3 Relative toxicity of halogenated carbazoles

化合物	相对毒性
2,3,7,8- 四氯二苯并对二噁英	1.0
3- 氯咔唑	$2.7 \times 10^{-5}$
3- 溴咔唑	$1.8 \times 10^{-5}$
3,6- 二氯咔唑	$1.1 \times 10^{-4}$
1,3,6,8- 四氯咔唑	$6.6 \times 10^{-4}$
1, 溴 -3,6- 二氯咔唑	$6.0 \times 10^{-5}$
3,6- 二溴咔唑	$1.7 \times 10^{-5}$
1,8 溴 -3,6- 二氯咔唑	$3.2 \times 10^{-4}$
2,7- 二溴咔唑	$1.3 \times 10^{-5}$
1,3,6,8- 四溴咔唑	$3.1 \times 10^{-4}$

国际上通常用每日耐受摄入量 (Tolerable Daily Intake, TDI) 作为评估人类安全接触类二噁英物质

的指标<sup>[21]</sup>。结合上文测得的 PHCZs 物质污染情况计算毒性当量, 并估算实际食物消耗量, 计算各海产品中 PHCZs 膳食暴露量。公式如下:

$$E = \sum_{i=1}^n \left( \frac{C_i \times F_i}{BW} \times 30 \right) \quad (2)$$

式中:

$E$ —PHCZs 物质膳食暴露量;

$C_i$ —海产品内单个 PHCZs 的质量浓度 (ng/g, ww), 以平均值计算;

$F_i$ —相对应食品消费类, g/d;

$BW$ —体质量 (kg, 标准体质量一般按照 63 kg 计算)。

#### 1.6 统计分析

采用 Excel 2016 进行数据预处理, SPSS Statistics 18.0 软件进行统计分析, 用卡方检验和非参数 Kruskal-Wallis 检验对海产品中卤代咔唑含量的组间差异进行比较, 检验水准  $\alpha=0.05$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 卤代咔唑含量测定的质量控制结果

在卤代咔唑测定过程中, 通过采取多种质控方式, 结果表明, 所有样品空白的测定结果均为未检出。9 种 PHCZs 的标准曲线通过丙酮定量稀释标准品至 1 倍、2 倍及 10 倍定量限构建而成, 其线性相关系数  $R^2$  大于 0.995。取空白样加混标, 进行 6 次平行试验, 测定 9 种 PHCZs 的方法萃取率, 得到其萃取率为 81.42%~115.72%, 相对标准偏差为 4.31%~13.27%, 满足样品分析要求。以咔唑 -d8 作为标准替代物, 在萃取前加入样本中, 测得替代物回收率为 85.72%~106.28%。本研究结果并未就替代物回收率进行浓度校正。

### 2.2 海产品中 PHCZs 的含量水平分析

本研究结果表明不同鱼类样品中  $\sum_9$ PHCZs 范围为 0.95~18.44  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww, 均值为 5.58  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww; 甲壳类样品中  $\sum_9$ PHCZs 范围为 0.43~9.12  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww, 均值为 3.35  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww; 软体类样品中  $\sum_9$ PHCZs 范围为 0.69~10.92  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww, 均值为 4.56  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww。

不同物种之间 PHCZs 含量也有差异, 这与许多因素有关, 包括生物的摄食和生活习性、代谢生长阶段以及生物利用度等<sup>[22]</sup>。如表 4 所示, 鱼类样品中金枪鱼的 PHCZs 污染水平最高, 平均含量为 8.76  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww, 这是因为 PHCZs 具有亲脂疏水性,

因此容易在富含脂肪的器官和组织内蓄积，并通过食物链进行逐级蓄积和放大。金枪鱼作为海洋中大型肉食性鱼类，处于食物链顶端，体内脂肪含量高、食性强，因此其体内蓄积的 PHCZs 含量要高于其他鱼类<sup>[23]</sup>。再例如泥螺、扇贝等底栖生物中 PHCZs 的含量也相对较高。一方面，PHCZs 在海洋沉积物中广泛存在且含量达到 140.45 ng/g dw<sup>[24]</sup>，而研究表明沉积物中的 PHCZs 可以转移至生物体内<sup>[25]</sup>；另一方面，这类生物可以以浮游生物和有机碎屑为食，而浮游生物等小颗粒悬浮物会携带 PHCZs<sup>[26]</sup>，从而导致体内 PHCZs 的蓄积。

表 4 各类海产品中 PHCZs 的检出率和总量 (μg/kg ww)

Table 4 Detection frequencies and levels of Σ<sub>9</sub>PHCZs in various types of seafood (μg/kg ww)

类型	品种	样品数量/条	脂肪质量分数/%	检出率/%	Σ <sub>9</sub> PHCZs	均值	
鱼类	棘头梅童鱼	17	5.10	100	1.27~11.75	6.37	
	小黄鱼	18	4.92	100	1.12~9.77	3.66	
	带鱼	12	2.81	100	0.95~9.76	3.86	
	银鲳	15	5.30	100	1.84~15.71	7.44	
	龙头鱼	16	2.24	100	1.31~7.09	3.91	
	大黄鱼	14	7.71	100	3.54~13.28	6.38	
	黄鲫	13	2.13	100	1.50~10.41	4.28	
	金枪鱼	11	10.12	100	3.92~18.44	8.76	
	甲壳类	哈氏仿对虾	13	0.82	100	0.43~7.29	3.40
中华管鞭虾		12	0.65	100	0.97~7.37	3.17	
三疣梭子蟹		21	1.40	100	0.91~8.42	3.66	
东海红虾		18	0.73	100	1.37~8.83	3.74	
南美白对虾		14	0.76	100	1.03~9.12	3.24	
口虾蛄		14	0.84	100	0.50~2.79	2.06	
青蟹		12	0.78	100	1.44~7.23	4.80	
日本蟳		10	0.54	100	1.13~5.44	2.76	
软体类		缢蛏	23	1.10	100	0.69~6.41	3.97
		青蛤	21	0.80	100	2.31~7.28	3.88
	长牡蛎	20	1.30	100	1.58~7.76	4.36	
	厚壳贻贝	19	0.69	100	1.60~10.92	4.72	
	泥螺	15	0.73	100	1.47~10.76	5.02	
	枪乌贼	18	1.37	100	0.83~6.72	4.34	
	扇贝	21	0.67	100	3.84~8.19	5.88	
	文蛤	22	0.82	100	1.86~9.85	4.33	

将浙江沿海鱼类、软体类所含 PHCZs 浓度与五大湖中鳙鱼、白眼鱼 PHCZs 含量进行比较 (表 5)，

发现浙江沿海地区所采集的海产品受 PHCZs 污染程度相对较低。

表 5 不同海域海产品中 PHCZs 的含量对比 (μg/kg ww)

Table 5 Comparison of PHCZs in seafood from different sea areas (μg/kg ww)

年份	地区	海产品类型	含量范围	参考文献
2004~2016	五大湖	鳙鱼、白眼鱼	6.8~28	25
2022	浙江沿海	鱼类、甲壳类、软体类	0.43~18.44	本文

### 2.3 海产品中 PHCZs 单体的污染特征分析

浙江沿海地区海产品中 PHCZs 各单体化合物的含量水平和检出率见表 6。9 种 PHCZs 在海产品中均有不同程度的检出，其中 3-CCZ、3-BCZ、3,6-CCZ、3,6-BCZ、2,7-BCZ 和 1,8-B-3,6-CCZ 这 6 种 PHCZs 的检出率均大于 50%。海产品中各 PHCZs 的组成特征如图 1 所示，可见不同海产品的主要成分也有所差别，这可能归因于其摄食和生活习性不同<sup>[22]</sup>。其中 3-BCZ、3,6-BCZ、1,8-B-3,6-CCZ 和 2,7-BCZ 这四个组分在 9 种 PHCZs 中占据了相对较高的贡献率，这可能与浙江沿海地区光电材料生产活动、饮用水处理、施用除草剂等人类活动有关<sup>[27-29]</sup>。

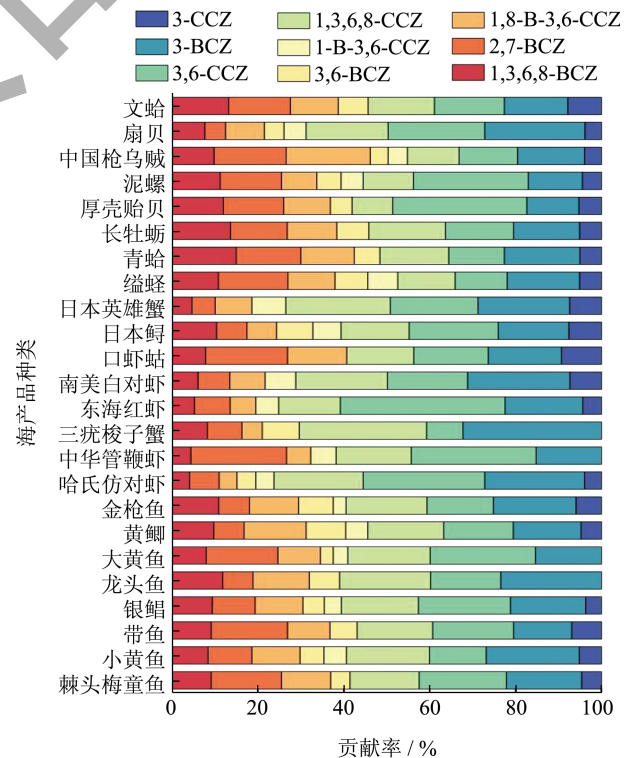


图 1 海产品中各 PHCZs 的组成概况

Fig.1 Compositional profile of individual PHCZs in seafood products

表 6 海产品中PHCZs各单体的检出率和质量浓度水平 (µg/kg ww)

Table 6 Detection frequencies and levels of individual PHCZs congener in seafood (µg/kg ww)

化合物	检出率/%	均值	含量范围
3-CCZ	59.13	0.61	ND~1.88
3-BCZ	65.55	0.78	ND~2.67
3,6-CCZ	63.50	0.70	ND~2.11
1,3,6,8-CCZ	31.36	0.35	ND~0.74
1-B-3,6-CCZ	24.68	0.30	ND~0.49
3,6-BCZ	76.32	0.87	ND~1.21
1,8-B-3,6-CCZ	70.67	0.51	ND~1.08
2,7-BCZ	75.06	0.68	ND~1.32
1,3,6,8-BCZ	30.85	0.28	ND~0.59

注: ND 表示目标化合物实测值低于方法定量限。

### 2.4 毒性当量评估

通过计算, 本研究所采集的 24 种海产品中 PHCZs 的毒性当量如表 7 所示。不同海产品中 PHCZs 的毒性当量在 0.01~2.68 pg/g ww, 均低于欧盟食品安全委员会针对海产品中的二噁英类物质所规定的最高限量 (3.5 pg/g ww)<sup>[30]</sup>。该结果也显著低于旧金山湾 (2.5~35 pg/g ww) 和北美五大湖 (5.0~35 pg/g ww) 的生物样品中 PHCZs 的毒性当量。可见, 浙江沿海地区海产品中 PHCZs 的二噁英毒性处于相对较低水平。24 种海产品中棘头梅童鱼、银鲳、金枪鱼和泥螺的毒性当量相对较大, 可进行适当关注。

### 2.5 膳食风险评估

PHCZs 已被欧盟委员会定义为具有类二噁英毒性的有毒物质。美国环境保护局认为不存在人类可以接触二噁英的“安全水平”, 任何剂量的接触都会产生一定程度的危害<sup>[18]</sup>。人体摄入微量的二噁英后, 虽不会即刻产生病变反应, 但由于其具有极强的亲脂性和稳定性, 很难在体内代谢, 长时间蓄积后最终会对人体产生危害。膳食摄入是人体暴露于 PHCZs 的主要来源, 占比达 90%<sup>[10]</sup>。

参引《第五次中国总膳食研究》, 浙江省居民水产类消费总数大约为 99.73 g, 据调查分析发现舟山居民摄入鱼类、甲壳类、软体类水产品占比约为 53:43:4<sup>[31]</sup>。因此, 本文将按鱼类、甲壳类、软体类每日大约消耗 52.86、42.88、3.99 g 来计算膳食暴露值。此外, 由于国际上暂无 PHCZs 暴露标准限值,

因此参照二噁英进行评估。世界卫生组织规定人体对二噁英类物质的 TDI 上限为 4 pg/(d·kg bw), 食品添加剂专家联合委员会规定人体可耐受长期慢性暴露的每月暂定摄入量为 70 pg/(月·kg bw)<sup>[32]</sup>。研究表明, 采集的 24 种海产品膳食暴露值均低于 70 pg/(月·kg bw), 所占 TDI 比例均低于 1% (表 8)。可见, 目前浙江沿海地区的海产品中 PHCZs 的膳食暴露风险较低。此外, 虽然 PHCZs 的类二噁英毒性不如传统的二噁英类污染物显著, 但考虑到海产品可能存在多种其它卤代有机污染物, 导致毒性增加, 因此需引起重视。

表 7 浙江沿海海产品中PHCZs的毒性当量 (pg/g ww)

Table 7 Toxic equivalents of PHCZs in seafood from coastal area of Zhejiang province (pg/g ww)

类型	品种	毒性当量范围	均值	
鱼类	棘头梅童鱼	0.18~1.35	0.67	
	小黄鱼	0.15~0.62	0.34	
	带鱼	0.08~1.23	0.53	
	银鲳	0.21~2.12	0.68	
	龙头鱼	0.17~0.75	0.44	
	大黄鱼	0.20~1.32	0.63	
	黄鲫	0.21~1.15	0.57	
	金枪鱼	0.34~2.68	0.72	
	甲壳类	哈氏仿对虾	0.01~1.21	0.45
		中华管鞭虾	0.01~0.71	0.16
三疣梭子蟹		0.03~0.38	0.12	
东海红虾		0.02~1.52	0.35	
南美白对虾		0.12~0.42	0.25	
口虾蛄		0.05~0.73	0.31	
青蟹		0.12~0.71	0.36	
日本蟳		0.12~0.53	0.23	
软体类	缢蛏	0.02~0.79	0.36	
	青蛤	0.11~0.63	0.45	
	长牡蛎	0.17~0.89	0.51	
	厚壳贻贝	0.30~1.43	0.47	
	泥螺	0.13~1.38	0.63	
	中国枪乌贼	0.02~0.80	0.36	
	扇贝	0.10~1.59	0.47	
	文蛤	0.15~1.17	0.52	

表 8 海产品对浙江居民PHCZs长期慢性膳食暴露水平  
Table 8 Long-term chronic dietary exposure levels to halocarbazole through seafood for Zhejiang residents

类型	品种	膳食暴露值/ [pg/(月·kg bw)]	占 TDI 比例/%
鱼类	棘头梅童鱼	0.17	0.57
	小黄鱼	0.11	0.35
	带鱼	0.12	0.38
	银鲳	0.23	0.76
	龙头鱼	0.11	0.38
	大黄鱼	0.17	0.57
	黄鲫	0.12	0.41
	金枪鱼	0.27	0.89
甲壳类	哈氏仿对虾	0.10	0.34
	中华管鞭虾	0.072	0.24
	三疣梭子蟹	0.066	0.22
	东海红虾	0.11	0.36
	南美白对虾	0.048	0.16
	口虾蛄	0.066	0.22
	青蟹	0.064	0.21
	日本蟬	0.041	0.14
软体类	缢蛏	0.006 9	0.02
	青蛤	0.009 0	0.03
	长牡蛎	0.010	0.03
	厚壳贻贝	0.010	0.03
	泥螺	0.011	0.04
	中国枪乌贼	0.009 8	0.03
	扇贝	0.016	0.05
	文蛤	0.013	0.04

### 3 结论

本研究采用气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定了浙江沿海地区海产品样品中 PHCZs 的含量。389 份海产品样品中 PHCZs 均有检出,但其浓度各有不同,其中 3,6-BCZ 在海产品各单体的检出率最高,且质量浓度最大。通过计算,24 种海产品中 PHCZs 的毒性当量范围为(0.01~2.68 pg/g ww)均低于欧盟食品安全委员会规定的最高限量和其他地区数据报道。因此,浙江沿海地区海产品中 PHCZs 的毒性当量处于较低水平。结合浙江省居民膳食消费特点,对 PHCZs 进行了膳食风险评估,结果显示,通过海产品摄入的 PHCZs 均低于食品添加剂专家联合委员会所规定限量,表明食用浙江沿海海产品

PHCZs 膳食暴露风险较低。

卤代咪唑作为仍在使用的工业品,存在持续的输入源,可能会导致海洋环境中蓄积的总量在未来一段时间内增加。因此,建议相关部门加强对该类污染物的关注度,实现环境量化监测(以典型特征物为指标,如工业废水、海洋油污等),并针对此类污染物如何降解进行研究。未来应研究建立海洋生物种质资源库,以时间尺度为考量,跟踪物种的污染物含量,揭示海产品污染物赋存的时空变化,更全面的剖析人类海产品膳食健康风险。

### 参考文献

- [1] SUN Y X, ZHENG M H, YANG L L, et al. Progress of congener specific analysis of polyhalogenated carbazoles in the environment [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2022, 157: 116755.
- [2] ALTARAWNEH M, DLUGOGORSKI B Z. Formation and chlorination of carbazole, phenoxazine, and phenazine [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49: 2215-2221.
- [3] 周珊珊,楼晓峰.环境中多卤代咪唑的赋存及分析方法研究进展[J].浙江工业大学学报,2022,50(4):449-456.
- [4] GUO J, LI Z, RANASINGHE P, et al. Spatial and temporal trends of polyhalogenated carbazoles in sediments of upper Great Lakes: insights into their origin [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(1): 89-97.
- [5] FROMME H, MI W Y, LAHRZ T, et al. Occurrence of carbazoles in dust and air samples from different locations in Germany [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 610: 412-418.
- [6] 徐鸿雁.海洋环境中新型卤代有机污染物的高通量分析方法研究及应用[D].青岛:青岛大学,2021:33-44.
- [7] 林坤德,陈艳秋,袁东星.新型污染物卤代咪唑的环境行为及生态毒理效应[J].环境科学,2016,37(4):1576-1583.
- [8] DU Z K, HOU K X, ZHOU T T, et al. Polyhalogenated carbazoles (PHCZs) induce cardiotoxicity and behavioral changes in zebrafish at early developmental stages [J]. Science of the Total Environment, 2022, 841: 156738.
- [9] JI C, YAN L Y, CHEN S, et al. Evaluation of the developmental toxicity of 2,7-dibromocarbazole to zebrafish based on transcriptomics assay [J]. Hazard Material, 2019, 368: 514-522.
- [10] FANG M, GUO J, CHEN D, et al. Halogenated carbazoles induce cardiotoxicity in developing zebrafish (*Danio rerio*) embryos [J]. Environment Toxicology Chemistry, 2016, 35: 2523-2529.
- [11] ZHANG Y, ZHENG M, ZHENG L, et al. Polyhalogenated carbazoles in sediments from the intertidal zone of the New River Estuary, China: Distribution, inventory, and ecological

- risks [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 149: 110632.
- [12] 王姮. 舟山群岛经济海产品中有机锡化合物的污染特征及健康风险评估[D]. 舟山:浙江海洋大学,2021.
- [13] 余新威. 舟山海域主要鱼类中典型污染物的蓄积效应及食用风险评估[D]. 杭州:浙江大学,2020.
- [14] MUMBO J, HENKELMANN B, ABDELAZIZ A, et al. Persistence and dioxin-like toxicity of carbazole and chlorocarbazoles in soil [J]. *Environment Science Pollution Research*, 2015, 22: 1344-1356.
- [15] YUE S Q, ZHANG T, SHEN Q Q, et al. Assessment of endocrine disrupting effects of emerging polyhalogenated carbazoles (PHCZs): *In vitro*, *in silico*, and *in vivo* evidence [J]. *Environment International*, 2020, 140: 105729.
- [16] 刘堃燕. 多卤代呋啉和溴代阻燃剂在加利福尼亚地区港海豹(*Phoca vitulina*)中的污染特征[D]. 广州:暨南大学,2019.
- [17] 徐鸿雁. 海洋环境中新型卤代有机污染物的高通量分析方法研究及应用[D]. 青岛:青岛大学,2021.
- [18] HU H, ZHAO M, GUO Y, et al. Occurrence, bioaccumulation and potential risk of polyhalogenated carbazoles in marine organisms from the East China Sea [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 807(1): 150643.
- [19] 高卓瑶, 蒋玲波, 邓尚贵, 等. 加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱-气相色谱-串联质谱法测定鱼类中7种新型有机污染物[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(4): 112-119.
- [20] RIDDELL N, JIN U H, SAFE S, et al. Characterization and biological potency of mono-to tetra-halogenated carbazoles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(17): 10658-10666.
- [21] 张磊. 我国居民二噁英类物质膳食暴露及机体负荷研究[D]. 北京:中国疾病预防控制中心,2014.
- [22] 李亚楠. 典型卤代物在河口-近海的生物累积及营养级传递研究[D]. 山东:中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所),2022.
- [23] XIA C, LAM J C W, WU X, et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine fishes from China: Levels, distribution and risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(8): 944-949.
- [24] DENG Z C, HU S T, TANG L M, et al. Carbazole and polyhalogenated carbazoles in the marine environment around the Zhoushan Archipelago: Distribution characteristics, environmental behavior, and sources [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 129999.
- [25] WU Y, TAN H, ZHOU C, et al. Bioaccumulation and spatiotemporal trends of polyhalogenated carbazoles in Great Lakes fish from 2004 to 2016 [J]. *Environment Science & Technology*, 2018, 52: 4536-4545.
- [26] WU Y, TAN H, SUTTON R, et al. From sediment to top predators: broad exposure of polyhalogenated carbazoles in San Francisco Bay (U.S.A.) [J]. *Environment Science & Technology*, 2017, 51(4): 2038-2046.
- [27] WU Y, QIU Y, TAN H, et al. Polyhalogenated carbazoles in sediments from Lake Tai (China): Distribution, congener composition, and toxic equivalent evaluation [J]. *Environment Pollution*, 2017, 220: 142-149.
- [28] KRONIMUS A, SCHWARZBAUER J, DSIKOWITZKY L, et al. Anthropogenic organic contaminants in sediments of the Lippe river, Germany [J]. *Water Research*, 2004, 38: 3473-3484.
- [29] TROBS L, HENKELMANN B, LENOIR D, et al. Degradative fate of 3-chlorocarbazole and 3,6-dichlorocarbazole in soil [J]. *Environment Science Pollution Research*, 2011, 18: 547-555.
- [30] XU X, WANG D, LI C, et al. Characterization of the reactivity and chlorinated products of carbazole during aqueous chlorination [J]. *Environment Pollution*, 2017, 225: 412-418.
- [31] 吴永宁, 赵云峰, 李敬光. 第五次中国总膳食研究 (第一版) [M]. 北京:科学出版社,2018.
- [32] 刘媛媛. 国内外二噁英检测标准制订现状与进展[J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(1): 80-83.