

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20230222002

黄彤彤, 王文台, 杨俊林, 等. 食用燃煤烘烤后含氟辣椒氟的人体吸收和健康风险阈值[J]. 生态毒理学报, 2023, 18(4): 401-410

Huang T T, Wang W T, Yang J L, et al. Human absorption and health risk thresholds for fluoride in consumption of coal-roasted peppers [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2023, 18(4): 401-410 (in Chinese)

食用燃煤烘烤后含氟辣椒氟的人体吸收和健康风险阈值

黄彤彤¹, 王文台¹, 杨俊林¹, 秦旭¹, 杨婷¹, 王建莹¹, 涂成龙^{1,2,*}

1. 贵州医科大学公共卫生与健康学院环境污染与疾病监控教育部重点实验室, 贵阳 550025

2. 贵州医科大学毒性检测中心, 贵阳 550025

收稿日期: 2023-02-22 录用日期: 2023-04-24

摘要: 辣椒在敞煤烘烤过程中对氟化物具有显著的富集能力, 被认为是我国西南燃煤污染型氟中毒人群主要的暴露途径。为探究烘烤后辣椒中氟化物对人体健康效应的差异, 本研究模拟敞煤烘烤辣椒的过程, 观测辣椒氟含量随烘烤时长的富集变化, 应用生理原理消化法(physiologically based extraction test, PBET)进行体外消化, 并以美国环境保护局(United States Environmental Protection Agency, US EPA)的目标危害系数(target hazard quotient, THQ)不引起健康风险(THQ<1)为基准, 推导含氟化物辣椒最大日摄入量。结果表明, 辣椒在敞煤烘烤过程中对氟化物具有显著的富集作用, 最高值达到 91.52 mg·kg⁻¹, 相比对照组增加了 13 倍~51 倍, 烘烤后辣椒氟含量 23.19~91.52 mg·kg⁻¹ 均超过我国限值标准(1.0 mg·kg⁻¹) ($P<0.01$), 且辣椒中氟含量与燃煤烘烤时间呈显著正相关关系($r=0.992$, $P<0.01$); 辣椒中氟经胃肠消化后, 溶出量随着燃煤烘烤时间增加而增加, 达到显著差异水平(肠: $r=0.951$, $P<0.01$; 胃: $r=0.949$, $P<0.01$), 胃阶段与肠阶段溶出浓度呈正相关($r=0.960$, $P<0.01$), 但燃煤烘烤时长未显著影响辣椒中氟化物溶出比例, 即实际可吸收量比值(64%~83%)与烘烤时间不相关($P>0.05$); 辣椒中氟在不同的消化阶段生物可给性的大小为胃阶段(53.46%)>肠阶段(19.3%) ($P<0.01$), 辣椒中氟的消化溶解主要在胃阶段; 此外, 随着烘烤时间的增加, 食用燃煤烘烤后辣椒的健康风险阈值持续降低($r=-1$, $P<0.01$), 其中儿童健康风险阈值最小。基于生物可给性, 各人群食用燃煤烘烤富氟辣椒的健康风险阈值约提升了 31%。

关键词: 氟; 辣椒; 健康风险评价; 生物可给性; 燃煤烘烤

文章编号: 1673-5897(2023)4-401-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Human Absorption and Health Risk Thresholds for Fluoride in Consumption of Coal-roasted Peppers

Huang Tongtong¹, Wang Wentai¹, Yang Junlin¹, Qin Xu¹, Yang Ting¹, Wang Jianying¹, Tu Chenglong^{1,2,*}

1. School of Public Health, The Key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control, Ministry of Education, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China

2. Toxicity Testing Center of Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China

Received 22 February 2023 accepted 24 April 2023

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42167059, 41967051)

第一作者: 黄彤彤(1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为生态毒理学, E-mail: 1520873243@qq.com

* 通信作者(Corresponding author), E-mail: chenglongtu@163.com

Abstract: Chili pepper can absorb fluoride during coal-drying, which is considered to be the main exposure route of coal-burning fluorosis in southwest China. In order to explore the effects of fluoride of coal-roasted pepper on human health, the process of pepper roasting was simulated, and the changes of fluoride content in pepper were observed by time. The physiologically based extraction test (PBET) was used *in vitro* digestion. The United States Environmental Protection Agency (US EPA) target hazard quotient (THQ) equal to 1 was employed to infer the maximum daily intake of pepper containing fluoride. The results showed that the fluoride content of pepper in the coal roasting process was significant, with the highest value of $91.52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, which was 13 ~ 51 times higher than that in the control group. The fluoride content of all coal roasting samples exceeded the limit value ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ($P < 0.01$). There was a significant positive correlation between the fluoride content of pepper and the roasting time ($r = 0.992$, $P < 0.01$). The bigger dissolution amount of fluoride in pepper with longer roasting time was observed in gastrointestinal digestion test, reaching a significant difference level (intestines: $r = 0.951$, $P < 0.01$; stomach: $r = 0.949$, $P < 0.01$). There was a positive correlation between the digestion concentration in stomach stage and intestinal stage ($r = 0.960$, $P < 0.01$), but roasting time had no significant effect on the dissolution proportion of fluoride in pepper. That is, the ratio of actual absorbable quantity (64% ~ 83%) was not correlated with roasting time ($P > 0.05$). The bioaccessibility of fluoride in pepper at different stages of digestion was stomach stage (53.46%) > intestine stage (19.3%) ($P < 0.01$). The digestion and dissolution of fluoride in pepper were mainly in stomach stage. In addition, with the increase of roasting time, the threshold of health risk of burning coal roasted pepper continued to decrease ($r = -1$, $P < 0.01$), and the threshold of health risk of children was the least. Based on bioavailability, the health risk threshold of coal-roasted fluorine-rich peppers increased by about 31% for all populations.

Keywords: fluoride; pepper; health risk assessment; bioaccessibility; coal roasting

贵州西部地区是我国燃煤污染型地方性氟中毒的重灾区^[1-2]。为防止食物长期储存发生霉变,居民常使用烘干效果理想且价格相对较低的蜂窝煤进行烘干^[3]。人们以堆煤或敞灶方式燃烧高氟煤取暖、做饭或烘烤食物,导致室内的空气和粮食会被氟污染^[4]。摄入过量氟不仅对骨骼造成损害,还会破坏染色体DNA结构,损伤内分泌、生殖、神经等系统造成人体多方面损害^[5-7]。2016年,黄开莲等^[8]报道云南省富源县改炉改灶率为95%,儿童氟斑牙检出率(41.55%)相较1984—1992年(85.8%)有降低。然而,喻艳琴等^[9]于2019年调查贵州省六枝特区梭戛乡8~12岁儿童氟中毒情况,发现氟斑牙患病检出率为45.26%,原因是当地部分居民仍在室内敞灶燃煤烘干食物。偏远贫困地区仍有燃煤烘烤食物的情况,燃煤烘烤粮食的污染途径和来源仍然存在^[10-11],其中辣椒是燃煤型氟病区氟源之一^[12]。既往研究燃煤烘烤辣椒导致氟化物富集最高可达100倍^[13],但人们尚不清楚燃煤烘烤时长与辣椒氟化物富集的剂量关系。

通常人们以食物中氟化物总量评估其对靶器官产生毒性效应^[14],但胃肠道的消化吸收量与食物中总量并不相同^[15]。用食物中氟化物总量评估毒性危

害,往往会高估其健康风险。所以了解食物中氟化物可吸收总浓度非常重要,即生物可给性(bioaccessibility, BA)^[16-17]。生物可给性是指污染物在胃肠消化过程中消化吸收量与食物基质污染物总量的比值^[18]。随着研究的不断深入和改进,体外实验法(*in vitro*)得到了较好的发展和应用,其也成为生物可给性常用的研究方法^[19]。体外实验方法有很多,其中Ruby等^[20]较早提出的生理原理提取法(Physiologically Based Extraction Test, PBET)成功模拟人体胃和小肠阶段的消化吸收过程,现已运用到许多研究中。人们通过体外实验模型获得有害物质被机体可利用的最高浓度水平,有助于提高风险评估的精确度^[21]。

目前,越来越多学者开始引入生物可给性评价食物中有害元素的健康风险。通过美国环境保护局(United States Environmental Protection Agency, US EPA)健康风险模型^[22-23]能得到某浓度有害元素是否能引起致癌风险或非致癌风险,事实上有害物质经口实际摄入量才是导致是否存在健康风险的关键因素。由于各地区经济水平、饮食习惯及地域差异,导致人们对食物偏好不同^[24],因此,根据某种有害物质浓度推导人们最大日摄入量(健康风险阈值),了

解每天食用含有害元素食物多少剂量会产生健康风险,对人们的生活更具有指导意义。

基于此,本文以辣椒为研究对象,探究燃煤烘烤时长与辣椒氟含量富集剂量关系及对辣椒氟生物可给性的影响,并结合生物可给性推导人群食用燃煤烘烤辣椒最大日摄入量,用于指导还可能燃煤烘烤辣椒的人群。此外,本研究为食物对氟化物富集能力及氟化物生物可给性相关研究提供参考价值,还可为饮水型氟病区地区居民每日饮水量限值推导提供理论参考依据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 辣椒样品

新鲜辣椒样品于2022年6月在贵州省六盘水市盘县某菜市场随机购买,共42份。蜂窝煤也于该地区购买。辣椒采用开放式烘烤,烘烤温度30~40℃,每天烘6h,分别在烘烤0d(对照组)、5、10、15、20、25、30d收集样品。收样后,去除不可食用部分,用超纯水洗净,烘干,磨碎后过100目筛备用,每个样品分为3份,做3个平行样。采用辣椒质控样(TMQC0006,北京坛墨质检科技有限公司)作为本实验标准样品,用于保证方法的准确性。

1.2 氟的测定

根据国家标准《食品中氟的测定》(GB/T 5009.18—2003)^[25],采用高温热水解离子选择电极法使用氟离子电极(perfectIONTM, Mettler Toledo, 瑞士)测量辣椒样品中氟含量,对每个样品进行3次重复,标准物质的回收率为90%~110%,仪器检测限0.02 mg·L⁻¹。

1.3 生物可给性测定方法

除特别说明,实验所用到的化学物质为分析纯,均购自Sigma-Aldrich公司。采用由Ruby等^[20]提出PBET体外消化模型模拟样品胃肠消化过程,对样品胃、小肠2个阶段消化液进行各元素的测定。具体步骤如下。

胃阶段:称取1.0g样品于50mL离心管中,加入10mL模拟胃液(1.25 g·L⁻¹胃蛋白酶、0.5 g·L⁻¹苹果酸钠、0.5 g·L⁻¹柠檬酸钠、420 μL·L⁻¹乳酸、500 μL·L⁻¹醋酸,20%盐酸调pH至1.5),用数显pH计(PHS-25型,雷磁,中国上海)进行pH测定。将该混合液置于37℃恒温水浴箱(WYC-4030F型,喆图,中国上海)中震荡2h($n=100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $r=13\text{ cm}$)。每个样品设置一个平行,每次试验添加2个空白。

肠阶段:待胃阶段消化结束后,向离心管中加入

10mL模拟肠液(0.5 g·L⁻¹胰酶、1.75 g·L⁻¹胆盐),混合后用饱和NaHCO₃调节pH至7.0,将该混合液置于37℃恒温水浴箱中震荡4h($n=100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $r=13\text{ cm}$)。用20%盐酸($V:V$)或饱和NaHCO₃调节pH,使其保持7.0不变。最后将离心管取出以($n=4500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $r=13\text{ cm}$)离心15min,取上清液过0.45 μm滤膜,取滤液于4℃保存待测。用氟离子选择电极(perfectIONTM, Mettler Toledo, 瑞士)进行氟检测。胃、肠阶段生物可给性计算公式如下^[26]:

$$V_{\text{BA}} = (C_{\text{IV}} \times V_{\text{IV}}) / (C_{\text{s}} \times M_{\text{s}}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: V_{BA} 为辣椒中氟在胃阶段或肠阶段的生物可给性; C_{IV} 为PBET实验胃液或者肠液中所测的元素浓度(mg·kg⁻¹); V_{IV} 为消化液的体积(L); C_{s} 为样品元素的总量(mg·kg⁻¹); M_{s} 为样品的质量(kg)。

1.4 消化液中辣椒氟的测定

称取样品于50mL离心管中,如1.3所述。待消化结束后,胃、肠阶段分别加入25mL总离子缓冲调节剂(上海雷磁),加一级水(ATSgenc1810Apro, 安特生纯水机,中国重庆)使总体积为50mL。采用氟离子电极(perfectIONTM, Mettler Toledo, 瑞士)进行3次测定,该方法最低检出限为0.05 mg·kg⁻¹。

1.5 样品胃肠消化阶段氟化物总溶出量计算方法

样品胃肠消化阶段氟化物总溶出量的计算公式如下:

$$\text{总溶出量} = \text{胃阶段溶出量} + \text{肠阶段溶出量} \quad (2)$$

式中:总溶出量为辣椒样品于胃肠阶段消化后氟化物溶出浓度之和(mg·kg⁻¹);胃阶段溶出量为辣椒样品胃阶段消化时氟化物溶出浓度(mg·kg⁻¹);肠阶段溶出量为辣椒样品肠阶段消化时氟化物溶出浓度(mg·kg⁻¹)。

1.6 含氟化物辣椒最大日摄入量推导方法

以采用US EPA提出的目标危害系数(THQ)不引起健康风险(THQ<1)为基准,食用燃煤烘烤辣椒最大日摄入量计算公式如下:

$$\text{ADI} = \text{THQ} \times \text{RfD} \quad (3)$$

$$\text{IR} = (\text{ADI} \times \text{BW} \times \text{AT}) / (C \times \text{EF} \times \text{ED}) \quad (4)$$

式中:ADI为慢性每日摄入量(mg·kg⁻¹·d⁻¹), C 为辣椒中氟的浓度或胃肠阶段的总氟浓度(mg·kg⁻¹),EF表示暴露频率(365 d·a⁻¹),ED为持续暴露时间(a),AT为平均暴露时间(ED×365) d,BW为平均体质量,RfD为污染物暴露参考剂量(mg·kg⁻¹·d⁻¹),IR就是需要推导最大日摄入量(kg·d⁻¹)。依照US EPA氟的RfD为0.06 mg·kg⁻¹·d⁻¹^[27],其余取值见表1。

1.7 数据处理

本研究实验数据采用 Excel 2019 整理数据与制表,SPSS 22.0 数据统计和相关性分析,OriginPro 2020 软件进行回归分析和作图。组间比较采用随机区组设计方差分析,相关性采用 Spearman 相关分析,检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果 (Results)

2.1 辣椒氟含量与烘烤时间的关系

各组辣椒中氟浓度由图 1 所示。对照组与《食品中污染物限值》(GB 2762—2005) ($1.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[32] 限值没有差异($P>0.05$),燃煤烘烤组辣椒样品中氟浓度均高于标准限值($P<0.01$)。辣椒样品氟浓度为 $1.74\sim94.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,各组辣椒氟浓度大小为 30 d ($91.25\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) $>25\text{ d}$ ($70\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) $>20\text{ d}$ ($51.65\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) $>15\text{ d}$ ($43.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) $>10\text{ d}$ ($33.07\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) $>5\text{ d}$ ($23.69\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) $>$ 对照组 ($1.79\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) ($P<0.05$)。辣椒氟浓度与烘烤时间呈正相关($r=0.992, P<0.01$)。结果表明,辣椒在燃煤烘烤过程中会发生氟的富集。

使用回归模型分析,辣椒中氟浓度(y) ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)与燃煤烘烤时间(x)(d)多项式拟合度最好,回归方程为 $y=2.140x+0.019x^2+6.784, R^2=0.975, F=761.180, P<0.001$,与显著水平($\alpha=0.05$)比较可知回归方程是显著的。回归模型决定系数(R^2)接近 1,表明建立的多项式回归模型具有良好的回归效果。

2.2 胃肠阶段氟实际溶出量与烘烤时间的关系

如图 2 所示,各组辣椒氟溶出量均不相同。 $0\sim30\text{ d}$ 辣椒样品中氟总溶出量与烘烤时间呈正相关关系($r=0.958, P<0.01$),均值范围为 $1.37\sim67.43\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占各辣椒氟化物总量($69.91\pm6.73\%$)。如图 3 所示,肠、胃溶出量与烘烤时间呈正相关关系($r=0.951, P<0.01; r=0.949, P<0.01$),均值范围分别是 $0.19\sim17.46\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1.17\sim50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。胃阶段溶

出量与肠阶段溶出量也呈正相关关系($r=0.960, P<0.01$)。结果说明,辣椒中的氟在胃肠消化过程中不能完全被释放,溶出量随着烘烤时间增加而增加。

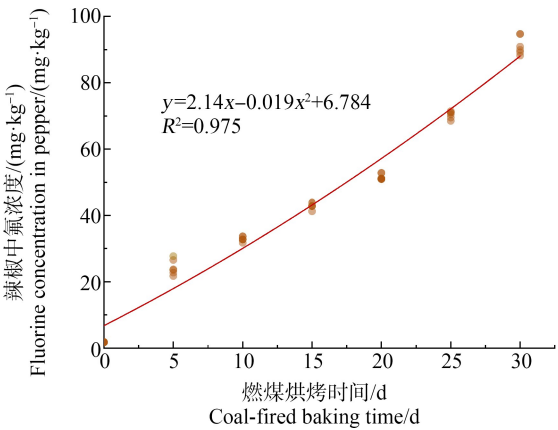


图 1 燃煤烘烤时间与辣椒中氟浓度的关系
Fig. 1 The relationship between baking time of coal burning and fluorine concentration in pepper

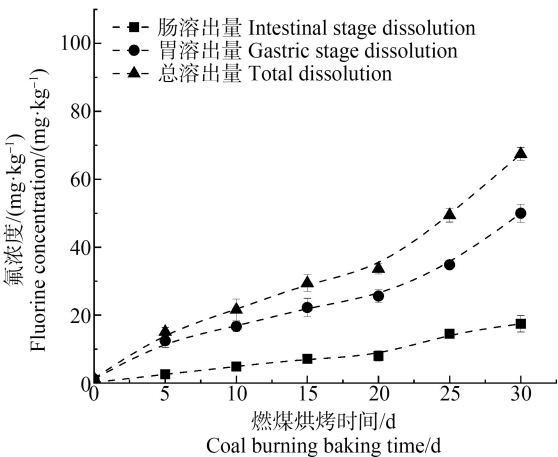


图 2 胃、肠消化过程中实际可利用的氟浓度
Fig. 2 Actual available fluoride concentration in the process of stomach and intestine digestion

表 1 健康风险评价参数取值^[28-31]
Table 1 Values of health risk assessment parameters^[28-31]

人群 Population	平均体质量/kg Mean body mass/kg	平均暴露时间/d Mean exposure time/d	持续暴露时间/a Duration of exposure/a
儿童 Children	25.9	2 190	9
成年男性 Adult male	69.6	10 680	70
成年女性 Adult female	59	10 680	70

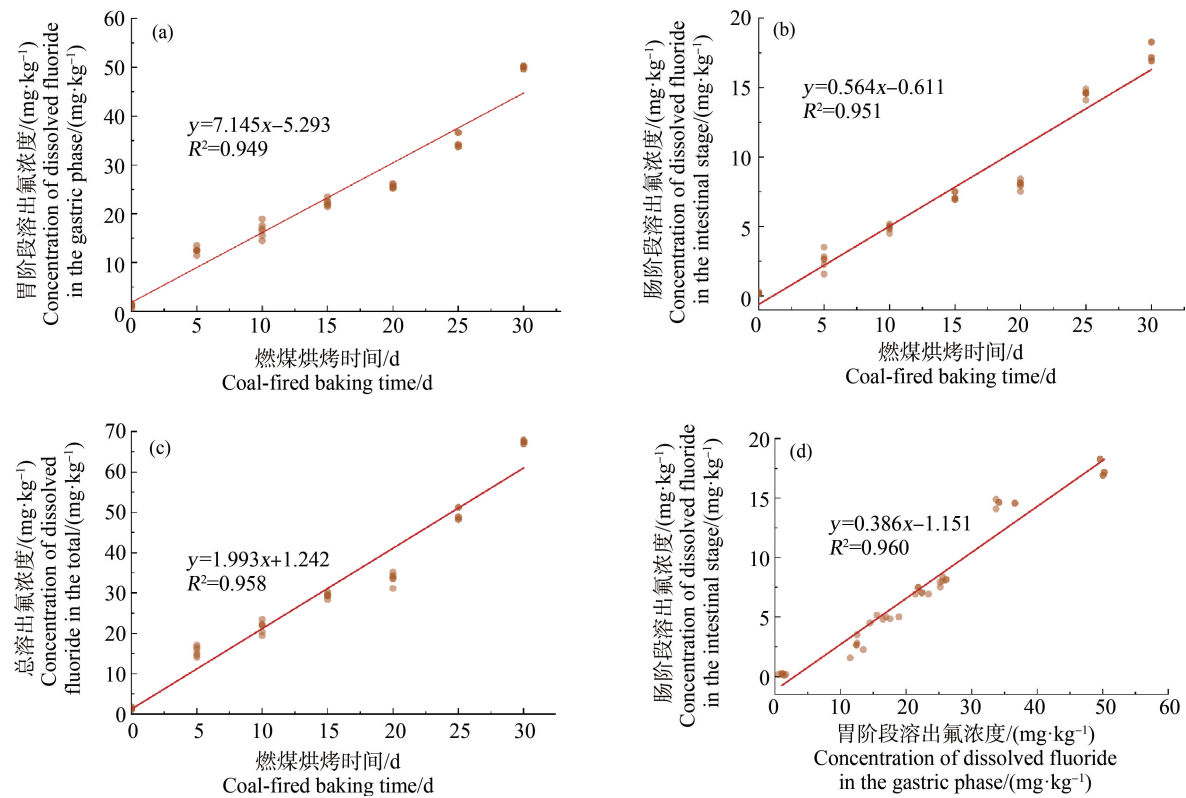


图 3 胃阶段 (a)、肠阶段 (b) 和总溶出 (c) 氟含量与燃煤烘烤时间及胃肠氟溶出量 (d) 之间的相关性
Fig. 3 Correlation between fluorine content in gastric stage (a), intestinal stage (b) and total dissolution (c) and coal roasting time and gastrointestinal dissolution (d)

2.3 不同烘烤时间胃、肠消化阶段辣椒中氟的生物可给性分析

如图 4 所示,模拟胃液中辣椒生物可给性范围是 49.65% ~ 65.46%,对照组与烘烤组之间没有差异 ($P > 0.05$)。相对于胃阶段,肠阶段辣椒中氟的生物可给性 (10.9% ~ 17.32%) 平均降低了 (37.27 ± 6.74)%,对照组与烘烤组之间没有差异 ($P > 0.05$)。肠阶段辣椒中氟的生物可给性 (19.3%) 均小于胃阶段 (53.46%) ($P < 0.01$)。结果说明,辣椒中氟在胃阶段生物可给性高于肠阶段,但生物可给性不受燃煤烘烤时影响。

2.4 不同人群健康风险阈值

将表 2 中经生物可给性校正氟浓度代入健康风险评估模型,可以得出各人群食用同一时间燃煤烘烤辣椒健康风险阈值(最大日摄入量),排序为儿童 < 成年女性 < 成年男性,见表 3。基于生物可给性,各人群最大日摄入量大于直接使用辣椒中氟浓度最大日摄入量。燃煤烘烤时间与各人群最大日摄入量呈显著负相关关系 ($r = -1, P < 0.01$)。此外,辣椒中氟浓度越高,人群最大日摄入量呈显著负相关关系 ($r =$

$-1, P < 0.01$)。儿童、成年男性和成年女性不发生健康风险前提下,每天食用燃煤烘烤 30 d 辣椒应不超过 16.45、27.84、23.51 g·d⁻¹,较对照组减少了 88.34%。结果表明,随着燃煤烘烤时长和辣椒氟含量增加,人群最大日摄入量越小。

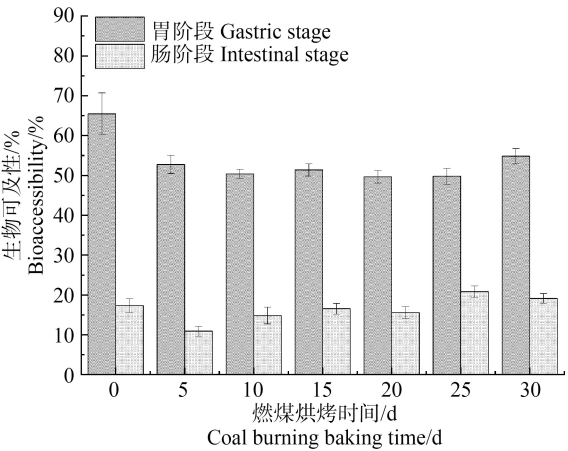


图 4 辣椒中氟在不同消化阶段的生物可给性
Fig. 4 Bioavailability of fluorine in pepper at different digestion stages

表 2 不同烘烤时间辣椒中氟浓度和生物可给性校正氟浓度

Table 2 Fluorine concentration in pepper and actual available fluorine concentration in different baking time

燃煤烘烤时间/d Coal-fired baking time/d	辣椒中氟浓度/(mg·kg ⁻¹) Fluorine concentration in pepper/(mg·kg ⁻¹)	生物可给性校正氟浓度/(mg·kg ⁻¹) Bioavailability corrected fluoride concentrations/(mg·kg ⁻¹)
0	1.79	1.37
5	23.69	16.34
10	33.07	22.82
15	43.30	29.87
20	51.65	35.64
25	70.00	48.30
30	91.25	62.96

表 3 食用燃煤烘烤后富氟辣椒的健康风险阈值

Table 3 Health risk thresholds for fluoro-rich peppers after consuming coal-fired roasting

煤烘烤时间/d Coal-fired baking time/d	基于辣椒中氟浓度 Based on the fluorine concentration in pepper			基于生物可给性校正氟浓度 Based on bioavailability corrected fluoride concentrations		
	儿童 Children	成年男性 Adult male	成年女性 Adult female	儿童 Children	成年男性 Adult male	成年女性 Adult female
0	577.70	977.51	825.28	141.14	238.83	201.63
5	43.74	74.01	62.48	63.39	107.26	90.55
10	31.33	52.92	44.75	45.40	76.82	64.86
15	23.93	40.42	34.18	34.68	58.68	49.54
20	20.06	33.88	28.66	29.07	49.19	41.53
25	14.80	25.00	21.14	21.45	36.29	30.64
30	11.35	19.18	16.22	16.45	27.84	23.51

3 讨论 (Discussion)

燃煤型地氟病是我国特有的健康问题,食用燃煤烘烤的高氟食物是导致贵州西部燃煤型氟中毒主要途径之一^[33-34]。燃煤型地氟病病区由于受气候、经济和农产品收获季节的影响,健康意识淡薄的居民常用敞煤烘烤方式干燥秋季收获的辣椒,燃煤烘烤辣椒会导致辣椒富集大量氟化物,摄入后可能造成人体健康风险^[35-37]。本文燃煤烘烤辣椒氟浓度为23.69~94.7 mg·kg⁻¹,较对照组增加了13倍~51倍。邓春元等^[38]调查云南省镇雄县氟中毒区辣椒含氟量,发现烘烤4个月辣椒氟浓度(179.36~226.07 mg·kg⁻¹)增加了53倍~66倍,与本研究的结果较为一致。雒昆利等^[13]调查贵州燃煤型氟中毒重病区人群摄氟途径,发现燃煤烘烤玉米氟浓度一般增加10倍以上;辣椒比玉米容易氟富集,烘烤后最高会增加100倍。此外,燃煤烘烤辣椒含氟量与燃料中氟的释放率有关。刘文冬等^[10]调查贵州省纳雍县新

镇4个贫困村寨,发现居民使用拌泥煤烘烤辣椒后其氟浓度最高可达1 273.92 mg·kg⁻¹,较本研究高很多,这可能是与本研究使用的燃料不同。研究发现含水量较高的拌泥煤每千克氟的释放率(66.31%)高于蜂窝煤(43.76%),拌泥煤燃烧过程中产生的水蒸气使氟化物热分解温度降低,从而提高氟析出率^[39]。虽然影响辣椒中氟污染的因素很多,但燃煤烘烤会导致辣椒氟富集。

食物中的氟化物在胃肠消化后溶出,溶出后的氟化物通过小肠壁到达机体内循环从而对人体产生危害^[40]。辣椒中的氟进入到胃后,在胃中大量溶解成离子状态,胃内溶出的氟并不能完全被完全吸收,小肠消化过程中大约有占氟总量70%~75%会被人体吸收^[41],与本研究辣椒氟实际可吸收量(64%~83%)结果相一致。由于胃中OH⁻浓度较高,辣椒中氟进入胃后产生大量游离态氟,没有被胃吸收的部分进入小肠,随着pH改变可能会转化为不可利用

状态,从而导致胃、肠阶段生物可给性的差异^[41]。如本研究结果所示(图2),辣椒中氟生物可给性肠阶段(19.3%)低于胃阶段(53.46%),这与刘霞等^[15]研究蔬菜中氟生物可给性肠阶段(23.64%)低于胃阶段(44.08%)结果相符合。本研究还发现辣椒氟的生物可给性与辣椒中氟化物浓度不相关。张洁等^[42]研究马铃薯中镉的生物可给性时,发现马铃薯中镉污染程度与镉生物可给性呈正相关,说明食物基质和污染物会影响生物可给性。此外,氟化物的生物可给性也受食物营养成分的影响,研究发现牛奶或含钙高的食物中 Ca^{2+} 与氟化物发生拮抗作用,导致人体内氟化物的生物利用度降低^[43-44]。由于影响食物生物可给性因素较多,研究食物中元素的生物可给性以提高健康风险评价的精确度显得尤为重要。

现有的风险评估方法大多使用目标元素总量,但研究表明基于生物可给性进行健康风险评价能更准确评估人群暴露剂量,更准确预测健康危害程度^[45-46]。本研究基于辣椒中氟的生物可给性推导出人们食用含不同浓度氟化物辣椒的指导剂量。中国人群暴露参数手册中(成人卷与儿童卷)儿童、成年男女性每天食用辣椒量分别为5 g和9 g,若使用回归模型估算相当于儿童、成年男性食用燃煤烘烤大约75 d($273.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的辣椒会产生健康风险,成年女性食用燃煤烘烤大约60 d($203.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)会产生健康风险。李达圣等^[47]调查发现贵州省23个燃煤型氟中毒病区人们每天食用辣椒为20 g,人们食用燃煤烘烤30 d($91.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的辣椒可能存在健康风险。这可以解释人群最大摄入量随着辣椒氟浓度升高而降低。学者还发现部分燃煤型氟中毒地区蔬菜食用量少而辣椒食用量多,导致每日摄氟量增加氟中毒病情加重^[48]。以上仅将辣椒作为唯一摄氟来源,但日常生活中氟暴露来源有很多,除了蔬菜(辣椒等)摄入量外还包括主食、饮水、空气^[49-50],共同组成人群总摄氟量。因此,人们每日食用含氟化物辣椒量应比本文最大日摄入量更低。本文研究结果也印证了避免燃煤烘烤是防治燃煤型氟中毒的核心问题,通过改炉改灶降低氟污染是关键措施,减少居民氟暴露是消除燃煤型氟中毒的指导原则。

综上,辣椒中氟生物可给性不受烘烤时间影响,但随着燃煤烘烤时长增加其氟化物含量增高,胃肠阶段的溶出量相应增加,而人群健康风险阈值需减小才不会发生健康风险。

通信作者简介:涂成龙(1960—),男,博士,教授,主要研究方向为生态毒理学。

参考文献(References):

- [1] Kabir H, Gupta A K, Tripathy S. Fluoride and human health: Systematic appraisal of sources, exposures, metabolism, and toxicity [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 50(11): 1116-1193
- [2] 张青碧, 甘仲霖, 叶荷花. 某市燃煤污染型氟中毒改灶降氟干预措施效果评价[J]. *环境与健康杂志*, 2008, 25(1): 28-30
Zhang Q B, Gan Z L, Ye H H. Effect of cooking stoves improved in controlling fluorosis caused by burning coal [J]. *Journal of Environment and Health*, 2008, 25(1): 28-30 (in Chinese)
- [3] Pu H X, Luo K L, Zhang S X. Risk assessment model for different foodstuff drying methods via AHP-FCE method: A case study of "coal-burning" fluorosis area of Yunnan and Guizhou Province, China [J]. *Food Chemistry*, 2018, 263: 74-80
- [4] 汪希兰, 高嘉宇, 李晨, 等. 贵州省燃煤污染型地方性氟中毒病区人群氟暴露水平变化[J]. *环境与健康杂志*, 2020, 37(7): 620-622
Wang X L, Gao J Y, Li C, et al. Changes of fluoride exposure levels among local residents in coal-burning endemic fluorosis area in Guizhou Province [J]. *Journal of Environment and Health*, 2020, 37(7): 620-622 (in Chinese)
- [5] 罗佳璐, 邵兵, 刘嘉颖. 全氟/多氟烷基化合物的毒理学研究进展及新型替代物健康危害[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(18): 5983-5991
Luo J L, Shao B, Liu J Y. Toxicological research progress of per-and polyfluoroalkyl substances and health hazards of novel alternatives [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(18): 5983-5991 (in Chinese)
- [6] 李洋杰, 祁荣, 张馨予, 等. 丁酸钠对氟中毒模型大鼠的神经保护及乙酰化蛋白组学分析[J]. *中国组织工程研究*, 2023, 27(20): 3151-3157
Li Y J, Qi R, Zhang X Y, et al. Neuroprotective effects of sodium butyrate and acetylation proteomics analysis in fluorosis rats [J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*, 2023, 27(20): 3151-3157 (in Chinese)
- [7] 梁伟叶, 段庆红. 氟中毒兔股骨骨形态发生蛋白2表达与骨氟含量的关系[J]. *中国组织工程研究*, 2023, 27(17): 2675-2680
Liang W Y, Duan Q H. Correlation between femur bone morphogenetic protein 2 expression and bone fluoride content in fluorosis rabbits [J]. *Chinese Journal of Tissue*

- Engineering Research, 2023, 27(17): 2675-2680 (in Chinese)
- [8] 黄开莲, 王安伟, 彭昌艳, 等. 云南省富源县燃煤污染型地方性氟中毒病情调查分析[J]. 中华地方病学杂志, 2016(1): 38-42
- [9] 喻艳琴, 田薇, 李福成, 等. 2019年贵州省六枝特区梭戛乡儿童燃煤污染型地方性氟中毒现况调查分析[J]. 中华地方病学杂志, 2020, 39(11): 801-804
- Yu Y Q, Tian W, Li F C, et al. Investigation and analysis of children's coal-burning-borne endemic fluorosis in Suojia Township, Liuzhi Tequ, Guizhou Province in 2019 [J]. Chinese Journal of Endemiology, 2020, 39(11): 801-804 (in Chinese)
- [10] 刘文冬, 李金娟, 郭兴强, 等. 贵州省贫困农村氟污染现状与贡献源分析[J]. 地球与环境, 2013, 41(2): 138-142
- Liu W D, Li J J, Guo X Q, et al. Analysis of fluoride pollution situation and source in poor rural areas of Guizhou Province [J]. Earth and Environment, 2013, 41(2): 138-142 (in Chinese)
- [11] 张念恒, 安冬, 李达圣, 等. 贵州省燃煤污染型氟中毒重点病区玉米和辣椒氟含量及变化[J]. 中华地方病学杂志, 2017, 36(8): 580-582
- Zhang N H, An D, Li D S, et al. Contents of fluoride in corn and peppers in key regions of coal-burning-borne endemic fluorosis areas in Guizhou Province [J]. Chinese Journal of Endemiology, 2017, 36(8): 580-582 (in Chinese)
- [12] 李达圣, 安冬, 何平, 等. 贵州燃煤型地方性氟中毒重病区总摄入量调查分析[J]. 中国地方病防治杂志, 2011, 26(4): 268-270
- Li D S, An D, He P, et al. Analysis of total intake of fluoride in severe endemic fluorosis regions of Guizhou Province [J]. Chinese Journal of Control of Endemic Diseases, 2011, 26(4): 268-270 (in Chinese)
- [13] 雒昆利, 李玲, 张湜溪, 等. 云南、贵州燃煤型氟中毒重病区人群摄氟途径及氟斑牙患病情况[J]. 卫生研究, 2011, 40(4): 474-477
- Luo K L, Li L, Zhang S X, et al. Pathways causing the disease of coal-burning fluorosis in southwest China [J]. Journal of Hygiene Research, 2011, 40(4): 474-477 (in Chinese)
- [14] 张盼红, 李晓茜, 范中学, 等. 陕西省饮水氟超标地区儿童氟斑牙患病情况分析[J]. 中国地方病防治, 2022, 37(5): 418-419
- Zhang P H, Li X Q, Fan Z X, et al. Analysis on the prevalence of dental fluorosis in children in drinkingwater areas in Shaanxi Province [J]. Chinese Journal of Control of Endemic Diseases, 2022, 37(5): 418-419 (in Chinese)
- [15] 刘霞, 林昌虎, 王泽兰, 等. 辣椒素对蔬菜中氟生物可给性影响的离体实验研究[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(5): 475-483
- Liu X, Lin C H, Wang Z L, et al. Effect of capsaicin on bioaccessibility of fluorine in vegetables: An *in vitro* study [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(5): 475-483 (in Chinese)
- [16] Gao S, Yin T J, Xu B B, et al. Amino acid facilitates absorption of copper in the Caco-2 cell culture model [J]. Life Sciences, 2014, 109(1): 50-56
- [17] Choong G, Liu Y, Templeton D M. Interplay of calcium and cadmium in mediating cadmium toxicity [J]. Chemico-Biological Interactions, 2014, 211: 54-65
- [18] He M, Ke C H, Wang W X. Effects of cooking and sub-cellular distribution on the bioaccessibility of trace elements in two marine fish species [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(6): 3517-3523
- [19] 何兴潼, 袁淑杰, 谷晓平, 等. 贵州省喀斯特区域土壤水分持续上升时期气象要素对土壤水分的影响[J]. 水土保持通报, 2018, 38(2): 87-94
- He X T, Yuan S J, Gu X P, et al. Response of soil moisture in arising term to meteorological factors over Karst area of Guizhou Province [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2018, 38(2): 87-94 (in Chinese)
- [20] Ruby M V, Davis A, Link T E, et al. Development of an *in vitro* screening test to evaluate the *in vivo* bioaccessibility of ingested mine-waste lead [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(13): 2870-2877
- [21] Semple K T, Doick K J, Jones K C, et al. Defining bio-availability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(12): 228A-231A
- [22] Wang C, Duan H Y, Teng J W. Assessment of microwave cooking on the bioaccessibility of cadmium from various food matrices using an *in vitro* digestion model [J]. Biological Trace Element Research, 2014, 160(2): 276-284
- [23] Cannas D, Loi E, Serra M, et al. Relevance of essential trace elements in nutrition and drinking water for human health and autoimmune disease risk [J]. Nutrients, 2020, 12(7): 2074
- [24] 据腊红, 张倩, 杨振宇, 等. 2019—2021年中国不同地区6~17岁儿童主要食物摄入量[J]. 卫生研究, 2023, 52(1): 67-78
- Ju L H, Zhang Q, Yang Z Y, et al. Intake of main food among the children aged 6-17 years in different regions of China in 2019-2021 [J]. Journal of Hygiene Research, 2023, 52(1): 67-78 (in Chinese)

- [25] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 食品中氟的测定: GB/T 5009.18—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004
- [26] Rocha R A, de la Fuente B, Clemente M J, et al. Factors affecting the bioaccessibility of fluoride from seafood products [J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 59: 104-110
- [27] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Environmental Protection Agency integrated risk information system [R]. Washington DC: US EPA, 2007
- [28] 中华人民共和国环境保护部. 中国人群暴露参数手册(儿童卷 6-17 岁)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2016: 233-234
- [29] 中华人民共和国环境保护部. 中国人群暴露参数手册-成人卷[M]. 北京: 中国环境出版社, 2013: 219
- [30] Wei X D, Zhou Y T, Jiang Y J, et al. Health risks of metal(loid)s in maize (*Zea mays* L.) in an artisanal zinc smelting zone and source fingerprinting by lead isotope [J]. The Science of the Total Environment, 2020, 742: 140321
- [31] Liu Y T, Fan Y Y, Xu C H, et al. Habitual consumption of soy products and risk of nasopharyngeal carcinoma in Chinese adults: A case-control study [J]. PLoS One, 2013, 8(10): e77822
- [32] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫局. 食品中污染物限量: GB 2762—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005: 4
- [33] 王金玉, 喻茂娟, 贺娟. 燃煤型氟中毒子代大鼠学习记忆能力与尼古丁受体蛋白表达的相关分析[J]. 环境与健康杂志, 2020, 37(7): 581-584
Wang J Y, Yu M J, He J. Correlation between learning and memory ability and expression of nicotine receptor protein in offspring rats with coal-burning fluorosis [J]. Journal of Environment and Health, 2020, 37(7): 581-584 (in Chinese)
- [34] 张伯友, 张念恒, 李杨, 等. 贵州省燃煤污染型地方性氟中毒历史重病区村 16 周岁以上人群总摄氟量调查分析[J]. 中华地方病学杂志, 2019, 38(1): 41-44
Zhang B Y, Zhang N H, Li Y, et al. Analysis of total fluoride intake for persons over 16 years old in historic heavier illness villages of coal-burning-borne endemic fluorosis areas in Guizhou Province [J]. Chinese Journal of Endemiology, 2019, 38(1): 41-44 (in Chinese)
- [35] 苗萍. 金水地区燃煤型氟中毒病区儿童中毒与食物氟污染的调查分析[J]. 中国地方病防治杂志, 2016, 31(6): 638-639, 642
Miao P. Investigation and analysis of children poisoning and food fluoride pollution in coal-burning fluorosis area in Jinshui Area [J]. Chinese Journal of Control of Endemic Diseases, 2016, 31(6): 638-639, 642 (in Chinese)
- [36] 李岑, 黄栋, 吴亚东, 等. 贵阳地区燃煤型氟中毒病区儿童中毒与食物氟污染情况调查[J]. 中国地方病防治杂志, 2016, 31(4): 361-363
Li C, Huang D, Wu Y D, et al. The status inquiries of children poisoning and food fluorine pollution at the endemic area of burning coal fluorosis in the Guiyang Area [J]. Chinese Journal of Control of Endemic Diseases, 2016, 31(4): 361-363 (in Chinese)
- [37] 翟娅, 陆洪潮, 张念恒, 等. 贵州省黔东南州燃煤污染型氟中毒病区儿童氟中毒及食物氟污染状况调查[J]. 中华地方病学杂志, 2015, 34(7): 529
- [38] 邓春元, 李华娇, 刘应会, 等. 镇雄县部分地区燃煤拌煤黏土对食物中氟含量的影响[J]. 中国预防医学杂志, 2010, 11(12): 1277-1278
Deng C Y, Li H J, Liu Y H, et al. Effect of coal and coal clay on food fluorine contents in Zhenxiong County, Yunnan [J]. Chinese Preventive Medicine, 2010, 11(12): 1277-1278 (in Chinese)
- [39] 齐庆杰, 刘建忠, 曹欣玉, 等. 煤燃烧过程中氟析出特性与生成机理[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(5): 400-404
Qi Q J, Liu J Z, Cao X Y, et al. Fluorine emission characteristics and kinetic mechanism during coal combustion [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(5): 400-404 (in Chinese)
- [40] 付瑾, 崔岩山. 食物中营养物质及污染物的生物可给性研究进展[J]. 生态毒理学报, 2011, 6(2): 113-120
Fu J, Cui Y S. Advances in bioaccessibility of nutrients and pollutants in food [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2011, 6(2): 113-120 (in Chinese)
- [41] Yu Y Q, Yang J Y. Health risk assessment of fluorine in fertilizers from a fluorine contaminated region based on the oral bioaccessibility determined by Biomimetic Whole Digestion-Plasma *in-vitro* Method (BWDPM) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 383: 121124
- [42] 张洁, 刘克, 何雪, 等. 不同土壤镉污染下马铃薯的生物可给性及其对人体的健康风险评价[J]. 中国马铃薯, 2021, 35(6): 544-553
Zhang J, Liu K, He X, et al. Bioavailability and human health risk assessment of potato contaminated with cadmium in different soils [J]. Chinese Potato Journal, 2021, 35(6): 544-553 (in Chinese)
- [43] 唐余敬, 蓝奉军, 李光第, 等. 钙离子在慢性氟中毒发病机制中的作用[J]. 中国组织工程研究, 2023, 27(17): 2745-2753
Tang Y J, Lan F J, Li G D, et al. Role of calcium ions in the pathogenesis of chronic fluorosis [J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2023, 27(17): 2745-2753

- (in Chinese)
- [44] 唐余敬, 李光第, 刘日光. 钙在氟骨症治疗中的应用及其作用机制研究进展[J]. 山东医药, 2022, 62(30): 99-102
- Tang Y J, Li G D, Liu R G. Research progress on the application of calcium in the treatment of skeletal fluorosis and its mechanism [J]. Shandong Medical Journal, 2022, 62(30): 99-102 (in Chinese)
- [45] 李梦莹, 王坤, 保欣晨, 等. 云南野生牛肝菌中重金属的生物有效性及健康风险评估[J]. 食品科学, 2021, 42(23): 162-169
- Li M Y, Wang K, Bao X C, et al. Bioavailability and human health risk assessment of heavy metals in wild dried bolete grown in Yunnan [J]. Food Science, 2021, 42(23): 162-169 (in Chinese)
- [46] 徐飞飞, 李跃麒, 林珺, 等. 典型环境高镉地区常见蔬菜中镉的生物可及性及健康风险评估[J]. 食品工业科技, 2022, 43(14): 293-300
- Xu F F, Li Y Q, Lin J, et al. Bioaccessibility of cadmium in common vegetables in typical environmental high cadmium region and the health risk assessment [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(14): 293-300 (in Chinese)
- [47] 李达圣, 高静, 张伯友, 等. 贵州省燃煤污染型氟中毒病区居民总摄氟量调查[J]. 中华地方病学杂志, 2015, 34(3): 221-224
- Li D S, Gao J, Zhang B Y, et al. An investigation of total fluoride intake of resident in typical coal-burning-borne fluorosis areas in Guizhou Province [J]. Chinese Journal of Endemiology, 2015, 34(3): 221-224 (in Chinese)
- [48] 李达圣, 安冬, 张锐智, 等. 贵州乡镇中心与边缘区燃煤型氟中毒流行病学调查[J]. 中国地方病学杂志, 2004, 23(2): 138-141
- Li D S, An D, Zhang R Z, et al. Epidemiology of endemic fluorosis in the town central and remote villages of Guizhou Province [J]. Chinese Journal of Endemiology, 2004, 23(2): 138-141 (in Chinese)
- [49] 卫生计生委. 卫生计生委发布《人群总摄氟量》推荐性卫生行业标准[J]. 中国标准导报, 2016(7): 9
- [50] 熊传龙, 张继国, 王华东, 等. 儿童总摄氟量基准剂量的研究[J]. 中华地方病学杂志, 2021, 40(5): 350-354
- Xiong C L, Zhang J G, Wang H D, et al. Benchmark dose of the children's total fluoride intake [J]. Chinese Journal of Endemiology, 2021, 40(5): 350-354 (in Chinese) ◆