

浙江沿海藻类重金属含量测定及健康风险评价

陈星星, 吴越, 周朝生, 陆荣茂, 曾国权, 黄振华^{*1}

浙江省海洋水产养殖研究所 浙江省近岸水域生物资源开发与保护重点实验室, 浙江 温州 325005

摘要: 为了解浙江沿海藻类重金属污染情况, 评价人体经藻类途径摄入重金属的健康风险, 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定 3 种藻类样品中 Pb、Cd、As、Hg 含量, 并与食品中污染物限量标准进行比较, 基于美国环保署 (USEPA) 2000 年提出的健康风险模型, 通过计算目标危害系数 (THQ、TTHQ) 的方法预测藻类中重金属对人体的健康风险。结果显示, 34 份藻类样品中, 83.33%羊栖菜和 100%紫菜的镉, 16.67%羊栖菜、44.44%海带和 100%紫菜的铅, 100%羊栖菜和 66.67%海带的无机砷含量超过国家标准限量值。从单一重金属风险来看, 成人摄入所调查的 3 种藻类虽然尚属安全, 但羊栖菜和海带的砷、紫菜的镉应引起重视, 儿童膳食途径摄入所调查的 3 种藻类可能存在砷和镉的膳食摄入潜在风险, 尤其是羊栖菜和海带的砷、紫菜的镉。从多种重金属复合风险来看, 成人和儿童摄入所调查的 3 种藻类可能存在潜在健康风险, 成人和儿童的潜在复合健康风险主要由无机砷和镉引起。

关键词: 藻类; 重金属; 健康风险; 浙江

中图分类号: S932.7

文献标志码: A

文章编号: 1004-1524(2018)06-1029-06 2016 03

重金属是指比重大于 $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的金属, 对于生物体而言, 可分为必需金属和非必需金属。必需金属是指有机体进行正常生理活动所不可缺少的金属, 如铜(Cu)、铁(Fe)、锌(Zn)、镁(Mg)、镍(Ni)等; 非必需金属是指不参与有机体代谢活动的金属元素, 如砷(As)、汞(Hg)、银(Ag)、铅(Pb)等。一些非必需重金属可通过食物链被逐级富集, 在生物体内有很强的蓄积性, 极易影响生物体神经、生殖及免疫系统, 并造成致癌致畸等严重影响^[1]。重金属, 以及无机砷污染已成为全球性的问题, 引起广大学者的关注^[2, 3]。

海藻是海洋药物的重要来源。海带可用来治疗甲状腺肿大, 海人草中的海虫草酸常被用作驱虫药物, 羊栖菜多糖具有抗肿瘤、降血糖和降脂作用。此外, 不少海藻提取物还对病毒、伤风感冒和心血管病等有一定的抑制或防治作用。海藻不但与人类关系密切, 具有重要的经济价值, 而且对整个海洋生态系亦统具有重要作用。目前, 有关浙江沿海藻类重金属的调查报道较少。俞国珍等^[4]对三门县海带和紫菜中重金属 Cd 做过调查, 但是采样区域没有涉及浙江其他地域, 而且没有关注 Pb、As、Hg 等重金属元素; 杨承虎等^[5]对南麂列岛大型海藻重金属含量进行调查, 虽然调查藻类种类较多, 但调查区域仅限于南麂列岛, 南麂列岛远离近岸, 受人类活动污染较少, 研究结果不具有代表性。

¹ *通信作者, 黄振华, E-mail: 258323195@qq.com

作者简介: 陈星星(1988—), 男, 浙江三门人, 工程师, 研究方向为水产品质量检与营养分析。E-mail: 363316091@qq.com

收稿日期: 2017-12-11

基金资助: 浙江省科技厅项目 (LGN18C190006, 2016C37071); 浙江省近岸水域重点实验室检测能力提升项目 (2017F1022); 浙江省海洋与渔业局项目 (QS2017004)

本研究采集了浙江沿海 6 个羊栖菜、9 个海带、19 个紫菜样品，采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定藻类中 Pb、Cd、As、Hg 的含量，运用美国国家环保署 (EPA) 提出并广泛应用的目标危害系数法来评价藻类中的重金属对人体的健康风险，分析居民食用藻类后重金属的暴露风险，旨在及时了解藻类中重金属污染物对居民饮食可能造成的危害，为今后藻类标准的修订，以及保障居民健康饮食等提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与检测

1.1.1 实验材料

2016 年 9—12 月间，在浙江苍南、洞头、平阳、瑞安、舟山六横苍洞、三门、临海、温岭采集 6 个羊栖菜、9 个海带、19 个紫菜，共 34 个样品。

1.1.2 试剂

Pb、Cd、As、Hg 4 种标准贮备溶液，浓度均为 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，来自中国计量科学研究院化学所 (国家标准物质研究中心)；砷胆碱 (AsC)、砷甜菜碱 (AsB)、三价砷 (AsIII)、二甲基砷 (DMA)、一甲基砷 (MMA)、五价砷 (AsV) [含量分别为 (28.0 ± 1.1) 、 (38.8 ± 1.1) 、 (75.7 ± 1.2) 、 (52.9 ± 1.8) 、 (25.1 ± 0.8) 、 $(17.5\pm 0.4)\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$] 等不同形态的砷标准品来自中国计量科学研究院；磷酸二氢铵 (优级纯)、过氧化氢 (优级纯)、硝酸 (优级纯)，均为国产试剂。

1.1.3 仪器

安捷伦 7900 电感耦合等离子体质谱仪，安捷伦 1260 高效液相色谱仪，美国安捷伦。

1.1.4 实验方法

用采样点海水清洗去除海藻表面附着物。4℃ 下运回实验室。超纯水冲洗数次，60℃ 烘干至恒重，磨碎，密封避光保存待测。分析过程以国家生物成分分析标准物质 GBW10023 (紫菜) 进行质量控制^[6]。

1.2 污染评价标准与方法

评价依据:GB 2762—2017《食品安全国家标准食品中污染物限量》，NY 5056—2005《无公害食品海藻》，NY/T 1709—2011《绿色食品藻类及其制品》。藻类重金属评价的临界值以其相关限量标准值作为参照，铅、镉、无机砷、汞的限量值分别为 1.0、1.0、1.5、1.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.3 健康风险评价方法与指标

采用目标危害系数法^[7]来评价藻类中的重金属对人体的健康风险。该方法不仅能评价单一重金属的潜在风险，而且能评价多种重金属复合暴露的健康风险，所以，特别适用于人体受到藻类中多种重金属元素共同作用时的健康风险评价。此外，该方法是按照成人及儿童的平均体重建立的风险分析方法，对于不同年龄的人群参数不同，更能体现出对不同年龄人群的健康风险。从这个角度来看，与其他健康风险评价模型相比，该方法更具适用性。该方法假定污染物吸收剂量等于摄入剂量，以测定的污染物人体摄入量与参考剂量的比值作为评价标准，如果单一重金属风险值 (THQ) < 1，说明相关暴露人群没有明显的健康风险，

反之，则说明相关暴露人群可能存在健康风险，THQ 值越大，表明该污染物对人体的健康风险越大。TTHQ 值可表示多种重金属的复合风险。如果 TTHQ 值< 1，表明没有明显的负面影响；反之，则说明对人体健康产生负面影响的可能性很大。

2 结果与分析

2.1 藻类重金属含量及污染评价

从所抽检的 34 份样品来看(表 1)，藻类中各有害重金属的总体平均含量从大到小依次为总 As> 无机砷> Cd> Pb> Hg。分类别看，总砷含量羊栖菜> 海带> 紫菜，无机砷含量羊栖菜> 海带> 紫菜，紫菜无机砷平均含量是 3 种藻类中唯一低于限量值的，100%羊栖菜和 66.67%海带的无机砷超过限量标准。镉含量紫菜> 羊栖菜> 海带，海带镉的平均含量为 0.57 mg·kg⁻¹，符合国家限量标准，100%紫菜和 83.33%羊栖菜的镉超过限量值。汞含量海带> 羊栖菜> 紫菜，但均低于限量标准。铅含量紫菜> 海带> 羊栖菜，100%紫菜、44.44%海带和 16.67%羊栖菜的铅含量超标。

表 1 藻类中重金属含量状况及污染评价

藻类 Algae	元素 Element	平均值 Mean/(mg·kg ⁻¹)	范围 Range/(mg·kg ⁻¹)	超标率 Standard-exceeding rate/%
总体 General	As	46.35	24.35~136.80	0
(n=34)	Cd	2.16	0.29~5.47	70.59
	Hg	0.03	0.01~0.10	0
	Pb	1.78	0.40~4.78	70.59
	i-As	3.55	0.09~29.80	29.41
羊栖菜	As	80.84	56.74~136.80	0
Sargassum fusiforme	Cd	1.38	0.96~2.02	83.33
	Hg	0.05	0.03~0.08	0
	Pb	0.82	0.53~1.17	16.67
	i-As	15.78	2.77~29.80	100
海带	As	56.50	32.22~66.87	0

藻类 Algae	元素 Element	平均值 Mean/(mg • kg-1)	范围 Range/(mg • kg-1)	超标率 Standard-exceeding rate/%
Laminaria japonica	Cd	0.57	0.29~0.84	0
(n=9)	Hg	0.06	0.04~0.10	0
	Pb	1.21	0.40~2.18	44.44
	i-As	2.26	0.42~7.40	66.67
紫菜	As	30.66	24.35~39.51	0
porphyra	Cd	3.15	2.25~5.47	100
(n=19)	Hg	0.02	0.01~0.03	0
	Pb	2.36	1.03~4.78	100
	i-As	0.30	0.09~1.23	0

As，总砷； i-As，无机砷。下同。

2.2 经藻类摄入重金属的人体健康风险评价

如表 2 所示，对于成人来说，100%的羊栖菜、55.56%的海带和 5.26 %的紫菜的无机砷，15.79 %的紫菜镉，存在 THQ 值≥ 1 的情况，对成人健康有风险。从单一重金属总体风险来看，无机砷在成人中的 THQ 算术平均值已超过 1。说明从单一重金属总体风险来看，成人摄入所调查的 3 种藻类，存在无机砷的膳食摄入风险。对于儿童来说，100%的羊栖菜、88.89%的海带和 10.53% 的紫菜的无机砷，16.67%的羊栖菜和 100%的紫菜的镉，存在 THQ 值≥ 1 的情况，对儿童健康有风险。从单一重金属总体风险来看，无机砷和镉在儿童中的 THQ 算术平均值已超过 1，存在无机砷和镉的膳食摄入风险。

表 2 藻类中单一重金属健康风险值 (THQ)

藻类 Algae	元素 Element	成人 Adult		儿童 Children			
		平均值	范围	风险比例	平均值	范围	风险比例
		Mean	Range	Proportion of risk/%	Mean	Range	Proportion of risk/%
总体	Cd	0.63	0.08~1.0	8.82	1.19	0.16~3.02	58.82

藻类 Algae	元素 Element	成人 Adult			儿童 Children		
		平均值	范围	风险比例	平均值	范围	风险比例
		Mean	Range	Proportion of risk/%	Mean	Range	Proportion of risk/%
General	Hg	0.03	0.01~0.10	0	0.06	0.01~0.19	0
(n=34)	Pb	0.15	0.03~0.40	0	0.28	0.063~0.76	0
	i-As	3.47	0.09~29.07	35.29	6.55	0.17~54.95	47.06
羊栖菜	Cd	0.40	0.34~0.59	0	0.76	0.53~1.12	16.67
Sargassum	Hg	0.05	0.03~0.07	0	0.09	0.064~0.14	0
fusiforme	Pb	0.07	0.04~0.10	0	0.13	0.083~0.18	0
(n=6)	i-As	15.40	2.70~29.07	100	29.10	5.11~54.95	100
海带	Cd	0.17	0.08~0.25	0	0.32	0.25~0.46	0
Laminaria japonica	Hg	0.06	0.03~0.10	0	0.11	0.066~0.19	0
(n=9)	Pb	0.10	0.03~0.18	0	0.19	0.063~0.35	0
	i-As	2.20	0.41~7.22	55.56	4.16	0.77~13.64	88.89
紫菜	Cd	0.92	0.66~1.60	15.79	1.74	1.24~3.02	100
Porphyra	Hg	0.02	0.01~0.03	0	0.03	0.010~0.047	0
(n=19)	Pb	0.20	0.086~0.40	0	0.37	0.16~0.76	0
	i-As	0.30	0.090~1.20	5.26	0.56	0.17~2.26	10.53

风险比例指风险值> 1 的样本占检测样本的比例。下同。

如表 3 所示。对成人和儿童来说，3 种藻类均存在重金属 TTHQ 值 ≥ 1 的情况，而且 3 种藻类重金属的 TTHQ 总体算术平均值均超过 1，说明从多种重金属复合风险来看，成人和儿童摄入羊栖菜、海带和紫菜整体上均存在健康风险。

表 3 藻类中重金属的复合健康风险值 (TTHQ)

藻类 Algae	成人 Adult			儿童 Children		
	平均值	范围	风险比例	平均值	范围	风险比例
	Mean	Range	Proportion of risk/%	Mean	Range	Proportion of risk/%
总体 General (n=34)	4.28	0.74~29.84	97.06	8.09	1.41~56.39	100
羊 栖 菜 fusiform (n=6)	Sargassum 15.92	3.07~29.84	100	30.09	5.81~56.39	100
海 带 japonica (n=9)	Laminaria 2.53	0.74~7.55	88.89	4.78	1.41~14.27	100
紫菜 Porphyra (n=19)	1.43	1.09~2.70	100	2.71	2.06~5.10	100

由表 4 可知，3 种藻类对成人和儿童的复合健康风险主要由无机砷引起(贡献率最高)，暴露风险最大，其次为镉。从多种重金属复合风险来看，无机砷和镉是浙江沿海 3 种藻类的主要重金属污染物。

表 4 单一重金属对成人和儿童的复合健康风险贡献率

藻类 Algae	元素 Element	成人 Adult/%	儿童 Children/%
总体	Cd	14.72	14.71
General (n=34)	Hg	0.70	0.74
	Pb	3.50	3.46
	i-As	81.07	80.96
羊栖菜	Cd	2.51	2.53

藻类 Algae	元素 Element	成人 Adult/%	儿童 Children/%
Sargassum fusiforme	Hg	0.31	0.30
(n=6)	Pb	0.44	0.43
	i-As	96.73	96.71
海带	Cd	6.72	6.69
Laminaria japonica	Hg	2.37	2.30
(n=9)	Pb	3.95	3.97
	i-As	86.96	87.03
紫菜	Cd	64.34	64.21
Porphyra	Hg	1.40	1.11
(n=19)	Pb	13.99	13.65
	i-As	20.98	20.66

3 讨论

本研究发现, 所调查的 4 种重金属中, 镉和铅的超标率高于无机砷和汞。从单一重金属的总体风险来看, 成人摄入所调查的 3 种藻类, 存在无机砷的膳食摄入风险, 尤其是羊栖菜和海带。儿童摄入所调查的 3 种藻类, 存在镉和无机砷的膳食摄入风险, 镉尤其要关注紫菜, 无机砷尤其要关注羊栖菜和海带。从多种重金属的总体复合风险来看, 成人和儿童摄入摄入羊栖菜、海带和紫菜均存在健康风险。无机砷和镉是浙江沿海 3 种藻类中的主要重金属污染物。本研究发现, 儿童因摄食藻类导致的重金属健康风险 (THQ、TTHQ) 高于成人, 这主要是因为儿童的藻类摄入率/平均体质量高于成人。

本研究表明, 藻类样品中的镉、铅和无机砷含量超限量值, 超标率分别为 70.59 %、70.59 %和 29.41 %, 但不同藻类对不同重金属的富集程度存在差别。羊栖菜和紫菜镉的超标率分别是 83.33%和 100%, 而海带镉无一例超标。俞国珍等^[4]对三门湾 45 批次海带、紫菜样品中镉含量进行调查, 发现海带、紫菜超标率分别为 6.7%、77.5%, 这与本研究结果较一致。杨承虎等^[5]对南麂列岛 13 种常见的大型海藻研究发现, 样品镉的超标率为 61.5%。随着工农业的发展, 越来越多的重金属被排放入水体, 重金属已成为一类具有潜在危害的重要污染物, 对近岸水生生态环境构成严重威胁。南麂列岛距鳌江港 56 km、离台湾岛约 150 km, 相对来说远离近岸, 受近岸污染较少, 这说明藻类对重金属的富集情况不仅和环境有关, 还跟自身特性有关。

国家标准, 如 NY/T 1709— 2011《绿色食品藻类及其制品》、GB 19643— 2005《藻类制品卫生标准》和 GB 2762— 2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定了重金属甲基汞、无机砷、铅的限量值, 但缺失了对镉的限量值规定。镉是一种毒性非常大的非必需微量元素, 不仅毒性大, 而且蓄积性极强, 当蓄积量超过一定的限度就会使生物体产生中毒现象, 还会引起高血压、贫血、动脉硬化和心脏病等疾病。虽然 NY 5056— 2005《无公害食品海藻》对镉的限量值曾作出规定, 但该标准于 2014 年被废除(本研究中仍沿用此标准的限量规定)。我国是海藻生产大国, 主要养殖的藻类有海带、紫菜、裙带菜等, 产地主要分布在辽宁、山东、福建、广东、浙江和江苏。海藻食品也是我国主要出口水产品之一, 市场遍及日本、美国、韩国, 以及东南亚各国。因此, 非常有必要加快完善藻类的重金属限量标准。

砷分为无机砷和有机砷。黄东仁^[8]研究表明, 砷的毒性与其存在的形态密切相关, 其中无机砷的毒性最强, 有机形态的 MMA 和 DMA 等毒性较低, 而在海洋生物体内存在的 AsB、AsC 和砷糖被认为是无毒的。本研究发现, 海藻种类不同, 总砷含量不同: 羊栖菜总砷含量最高, 无机砷占总砷的比例高达 19.52%, 6 个羊栖菜样本无机砷含量均超限量标准; 海带无机砷占总砷的比例为 4.0%, 无机砷超标率为 66.67%; 紫菜无机砷占总砷的比例为 0.98%, 无样品超标, 这与王亚等^[9]测定浙江的紫菜总砷含量 33.1 mg · kg⁻¹、无机砷含量未检出的结果较一致。

参考文献:

- [1] 龙珠, 徐金玲, 王方园, 等. 浙中地区水生蔬菜及其生长环境重金属风险评价[J]. 浙江农业科学, 2016, 57(10): 1580-1585.
- [2] 杨芬, 刘金鑫, 韦朝阳. HPLC-(UV)-HG-AFS 联用技术测定市售紫菜中砷形态[J]. 安全与环境工程, 2016, 23(2): 60-65.
- [3] 周文彬, 邱保胜. 藻类对重金属的耐性与解毒机理[J]. 湖泊科学, 2004, 16(3): 265-272.
- [4] 俞国珍, 叶海云, 李景. 三门县市售海带、紫菜中重金属镉含量状况分析[J]. 现代食品, 2016, 10(17): 88-89.
- [5] 杨承虎, 蔡景波, 张鹏, 等. 南麂列岛大型海藻重金属元素含量特征分析[J]. 海洋环境科学, 2017, 36(3): 372-378.
- [6] 胥佳佳, 冯鑫, 汤静, 等. 食品中砷的形态分析研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(6): 2153-2157.
- [7] 王北洪, 刘静, 姚真真, 等. 栽培食用菌重金属含量的测定及健康风险评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 490-496.
- [8] 黄东仁. 福建省紫菜中砷的形态及含量[J]. 中国渔业质量与标准, 2015, 5(1): 52-60.
- [9] 王亚, 张春华, 葛滢. 高效液相色谱氢化物发生原子荧光光谱法测定紫菜中的砷[J]. 分析试验室, 2013(5): 34-38.