

基于电感耦合等离子质谱检测对虾中重金属及其健康风险评价

严峰¹, 杨璐瑶¹, 汪伦^{2,*}

(1.海南大学海洋学院, 南海海洋资源利用国家重点实验室, 热带生物资源教育部重点实验室, 海南省热带水生生物技术重点实验室, 海南海口 570228;
2.无锡市恒信安全技术服务有限公司, 江苏无锡 214028)

摘要: 本文建立一种微波辅助消解电感耦合等离子质谱方法用于测定海口市售对虾中重金属的含量并评估其对消费者的健康风险。结果表明在 0.4、1.0 和 2.0 $\mu\text{g/g}$ 的加标水平, 9 种重金属元素的加标回收率处于可接受范围之内。此外本文利用该方法分析了 GBW10050 (GSB-28) 大虾成分标准物质中的 9 种重金属元素含量 (Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb), 各元素的测定值与标准值的相对标准偏差小于 10%。9 种重金属元素在所有的海口市售对虾样品中均有检出, Zn、Cu 和 Mn 三种常量元素的检出率与检出浓度最高, 检出率均为 100%, 其他 6 种元素为 32.2%~96.4%。对虾中 Cr 和 As 对消费者的 5%、均值、中值和 95% 致癌风险分别为 4.16×10^{-6} 、 1.06×10^{-5} 、 9.05×10^{-6} 和 2.14×10^{-5} , 表明存在潜在的风险但尚不严重。对虾中 9 种重金属对消费者的 5%、均值、中值和 95% 非致癌风险均远小于 1, 表明市售对虾中的 9 种重金属对消费者不存在明显的非致癌风险。因此微波辅助消解 ICP-MS 方法可以有效地测定对虾中重金属的含量的测定; 海口市售对虾中重金属含量不存在明显的非致癌风险。

关键词: 对虾, 电感耦合等离子质谱, 重金属, 健康风险

Analytical Method Based on Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Health Risk of Heavy Metal Elements in Prawns

YAN Feng¹, YANG Lu-yao¹, WANG Lun^{2,*}

(1.Hainan Provincial Key Laboratory for Tropical Hydrobiology and Biotechnology, Key Laboratory of Tropical Biological Resources of Ministry of Education, State Key Laboratory of Marine Resource Utilization in South China Sea, College of Marine Science, Hainan University, Haikou 570228, China;
2.Wuxi Hengxin Safety Technology Service Co., Ltd., Wuxi 214028, China)

Abstract: A analytical method based on microwave assisted digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry for analyzing the concentrations of heavy metal elements in prawns of Haikou city, which were used to assess the health risk for consumers. The results suggested that at the spiked levels of 0.4, 1.0 and 2.0 $\mu\text{g/g}$, the recovery rates of nine metal elements at acceptable levels, indicating a good perform of this method. In addition, the concentrations of 9 heavy metal elements (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb) in GBW10050 (GSB-28) prawns were analyzed based on this method, and the relative standard deviations between measured values and true values below 10%. The 9 heavy metal elements were detectable in prawns of Haikou city. The concentrations and detection rates of Zn, Cu and Mn (100%) were the greatest among 9 elements. These for another 6 kind of elements ranged from 32.2% to 96.4%. The 5%, media, mean and 95% cancer risk of Cr and As in prawns for consumers were 4.16×10^{-6} , 1.06×10^{-5} , 9.05×10^{-6} and 2.14×10^{-5} , respectively, indicating a potential risk but not serious. The non-cancer risk values of 9 elements were lower than 1, which indicated that no obvious non-carcinogenic effects occurred. In general, the analytical method could effectively analyze heavy metal elements in prawns and the pollution of heavy metal elements in prawns of Haikou city was not serious.

Key words: prawns; ICP-MS; heavy metal elements; health risk assessment

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019)12-0254-06

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2019.12.041

引文格式: 严峰, 杨璐瑶, 汪伦. 基于电感耦合等离子质谱检测对虾中重金属及其健康风险评价[J]. 食品工业科技, 2019, 40(12): 254-258, 264.

收稿日期: 2018-09-28

作者简介: 严峰(1980-), 男, 博士, 高级工程师(副高), 研究方向: 海洋环境科学、环境分析化学, E-mail: yanfeng@hainu.edu.cn。

* 通讯作者: 汪伦(1985-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 环境暴露学, E-mail: 297028104@qq.com。

基金项目: 天津大学-海南大学自主创新基金(HDTDU201804)。

食品安全问题一直我国民众关注的热点和焦点,水产品作为食品的重要组成部分,其质量安全关乎消费者的生命健康^[1]。随着我国工业和经济的迅猛发展以及城市化进程的快速推进,大量的工业废水和生活污水排入释放到环境中,使得各种环境介质遭受着各种污染,海洋环境同样如此^[2-4]。海水和沉积物中的污染物可被海洋生物吸附,然后通过食物链的传递,在鱼虾类水产品中富集,从而对消费者的健康和安全产生威胁^[5-6]。

对虾,学名东方对虾,又称中国对虾、中国明对虾、斑节虾,属于节肢动物门,软甲纲,十足目,对虾科,对虾属。对虾肉质松软,营养丰富,味道鲜美,还富含微量元素,具有减少胆固醇含量、扩张冠状动脉、防止动脉硬化、预防高血压及心肌梗死等功能,具有重要的经济价值和食用价值^[7-8]。我国是世界上最大的对虾生产国,也是重要的对虾消费国。因而对虾的质量会影响着我国消费者的健康和安全。目前水产品的污染物已经受到了国内外研究者的广泛关注,包括持久性有机污染物和重金属^[9-10]。然而我国研究者对于对虾中重金属的研究还鲜有报道。王彩蕴等^[11]运用火焰原子吸收分光光度法测定了对虾及其生长环境中重金属镉。卢元玲^[12]运用石墨炉原子吸收光谱仪测定了对虾、对虾养殖水体和饲料中重金属的浓度。对于对虾中重金属的前处理方法的研究也较少。因而目前国内有关对虾中重金属的数据以及其对消费者健康风险的认识还非常有限。

本文基于微波辅助消解和 ICP-MS,建立了一种对虾中重金属测定的方法,运用基质加标和 GBW10050(GSB-28)大虾成分标准物质中的 9 种重金属元素含量的测定考察其方法的可靠性,并运用该方法测定了海口市售对虾中重金属的浓度。最后运用健康风险评估模型定性定量的评估了对虾摄入对人群的致癌风险和非致癌风险,可以为更好的认识对虾中重金属的危害提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

双氧水(分析纯) 海南言成实业有限公司;硝酸(分析纯) 海南天磊生物科技有限公司;Ar(纯度为 99.999%) 海南加藤化工气体有限公司;对虾样品(20 只) 海口水产品综合批发市场(体长均匀,长约 20 厘米,重约 50 g);Mn、Cu、Zn、Cd、Cr、As、Pb、Co、Ni 的标准品 北京万佳首化公司;大虾生物成分分析标准物质 GBW10050(GSB-28) 北京世纪奥科生物技术有限公司。

7500A 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS) 美国安捷伦公司;MARS 微波消解仪 美国培安公司;SCIENTZ-25T 冷冻干燥机 宁波新芝生物科技股份有限公司;Milli-Q 超纯水纯化系统 美国默克默理博公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制 标准溶液和内标溶液的配制方法如下:用 1% 的硝酸溶液将 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Mn、Pb、Ni、Cu、Zn、Cr、As、Cd 和 Co 的混合标准溶液逐级

稀释成浓度为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准工作曲线溶液。用 1% 的硝酸溶液将浓度为 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Bi 和 Sc 内标溶液稀释成 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.2.2 对虾的预处理 为减少由于对虾表面的污泥而引起的测定误差,本次实验对虾先用超纯水清洗,去头、剥壳,然后在 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 超低温冰箱中冷冻 30 min,再经冷冻干燥机中冻干,粉碎研磨后过 50 目筛。最后样品保存在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中,以待分析。

1.2.3 对虾中金属元素的测定 分别称取 0.5 g 虾肉样品放入消解罐中,加入 5 mL 浓硝酸溶液之后,继续加入 2 mL 浓度为 30% 的双氧水溶液,放入微波消解仪中,设置温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$,功率为 1000 W,时间为 1 h。然后放气,冷却至室温,放气,然后按照以下四道程序进行微波消解:四道程序功率均为运行功率为 1000 W,第一次升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$,升温时间 10 min,维持该温度 6 min,然后设置第二道程序升温至 $125\text{ }^\circ\text{C}$,升温时间 14 min,维持该温度 7 min。第三道升温程序设置为升温至 $175\text{ }^\circ\text{C}$,升温时间为 15 min,维持该温度 8 min。第四道升温程序设置为升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,升温时间为 16 min,维持该温度 9 min。消解完毕后,冷至室温。打开消解罐,用少量水冲洗上盖内壁,合并至罐中。将消解罐置于智能控温电加热器中赶酸($140\text{ }^\circ\text{C}$),待溶液剩约 1 mL 时,用水洗涤消解罐(3 次),洗液合并于 50 mL 塑料容量瓶中,加入定量内标,用超纯水定容,过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的膜,等待上机测定。同时测定 3 份平行样品和空白样品。

ICP-MS 程序:分析模式为定量分析;射频功率为 1350 W;采样锥为铂锥;采样深度为 6.5 mm;等离子体气流速为 $16.0\text{ L}/\text{min}$;载气流速为 $1.0\text{ L}/\text{min}$;辅助气流速为 $1.0\text{ L}/\text{min}$;雾化室温度为 $2.0\text{ }^\circ\text{C}$;积分时间为 0.3 s;采集次数为 3 次;分析测试前用 $10\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Li、Y、Tl、Ce 的调谐液按照安捷伦公司提供的使用说明对 ICP-MS 灵敏度进行调谐,使仪器达到分析测定要求,同时用调谐溶液做 P/A 调谐,使 Li、Y、Tl、Ce 的检测浓度达到分析要求。

1.2.4 加标回收实验 为了验证方法的可靠性,选 GBW10050(GSB-28)大虾成分标准物质,对大虾成分标准物质中加入三个不同浓度的标准溶液做基质加标实验,加标量分别为 0.4、1.0 和 2.0 $\mu\text{g}/\text{g}$,然后按照 1.2.2 和 1.2.3 的方法进行预处理和仪器分析。

1.2.5 标准物质的测定 为了验证方法的精密性,按照 1.2.2 和 1.2.3 的方法,对大虾成分标准物质 GBW10050(GSB-28)中 9 种重金属(Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb)的浓度进行测定,以考察测定浓度和实际浓度的标准偏差。

1.2.6 健康风险模型 所测定的 9 种重金属元素中,Cr 和 As 两种通过口腔摄入暴露会对人体产生致癌风险^[13-14],而其他 7 种元素目前还没有相关研究表明其通过口腔摄入暴露会对人体产生致癌风险,因此本文的致癌风险评估仅针对这两种元素。成人消费者通过日常的对虾摄入暴露对人体的致癌风险由公式(1)计算。

$$\text{TCR} = (\text{C}_{\text{Cr}} \times \text{SF}_{\text{Cr}} + \text{C}_{\text{As}} \times \text{SF}_{\text{As}}) \times \frac{\text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{CF}}{\text{BW} \times \text{AT}} \quad \text{式(1)}$$

表1 重金属元素的RfD和SF值

Table 1 Values of RfD and SF of heavy metal elements

参数/重金属	Cd	Cr	As	Co	Pb	Cu	Zn	Mn	Ni
RfD(mg/kg/day)	0.001	1.50	0.0003	0.02	0.00014	0.04	0.3	0.047	0.02
SF(day·kg/mg)	-	0.501	1.50	-	-	-	-	-	-

式中:TCR 是对虾样品中 Cr 和 As 两种元素对成人消费者的总致癌风险; C_{Cr} 和 C_{As} 是对虾中 Cr 和 As 的浓度 ($\mu\text{g/g}$); SF_{Cr} 和 SF_{As} 是 Cr 和 As 两种元素致癌斜率因子 ($\text{day}\cdot\text{kg}/\text{mg}$) (表 1)^[13-14]; IR 是成人消费者每天的虾摄入量 (1.39 g/day)^[6]; EF 是暴露频率 (365 day/year)^[6,11]; ED 是暴露时间 (53 year)^[6]; CF 是转换因子 (1); BW 是成人的体重 (60 kg)^[15]; AT 是平均寿命 (70 year)^[6,15]。

在本文所测定的 9 种重金属元素中,文献 [13-14] 表明 9 种元素通过口腔摄入暴露都会对人体产生非致癌风险,因此本文的非致癌风险评估针对所测定的 9 种元素。成人消费者通过日常的对虾摄入暴露对人体的非致癌风险由公式(2)计算。

$$TNCR = \sum_{i=1}^9 \frac{C_i \times IR \times EF \times ED \times CF}{RfD_i \times BW \times AT} \quad \text{式(2)}$$

式中:TNCR 是对虾样品中 9 种元素对成人消费者的总非致癌风险; C_i 是对虾中 9 种金属元素的浓度 ($\mu\text{g/g}$); RfD_i 是对虾中 9 种金属元素的非致癌斜率因子 ($\text{mg}/\text{kg}/\text{day}$) (表 1)^[13-14]; IR 是成人消费者每天的虾摄入量 (1.39 g/day); EF 是暴露频率 (365 day/year); ED 是暴露时间 (53 year); CF 是转换因子 (1); BW 是成人的体重 (60 kg); AT 是平均寿命 (53 year)^[6,14]。

1.3 数据处理

本研究运用 WPS 和 Microsoft Excel 进行数据的统计分析,运用蒙特卡洛模型进行健康风险的模型计算。

2 结果与分析

2.1 加标回收及精密度实验

为了验证微波消解 ICP-MS 联用技术进行对虾样品中重金属测定的可靠性,本文进行了基质加标实验。实验选用 GBW10050(GSB-28)大虾成分标准物质,分别加入三个不同浓度的标准溶液(加标量分别为 0.4 、 1.0 和 $2.0\text{ }\mu\text{g/g}$)。表 2 为不同元素的标准曲线和相应的相关性系数,可以看出 9 种元素的 R^2 均大于 0.999 ,表明具有较好的线性关系。不同元素不同加标浓度的测定情况见如表 3 所示。从表 3 可以看出,在 0.4 、 1.0 和 $2.0\text{ }\mu\text{g/g}$ 的加标水平,9 种重金属元素的加标回收率处于 ($87.5\% \pm 12.2\%$) ~ ($95.7\% \pm 1.8\%$) 之间,表明该方法具有较高的准确性和稳定性。

2.2 标准物质的测定

由于样品基体的复杂性和多样性,为确保本次方法的准确性和精确度,在选定的条件下分析了大虾成分标准物质 GBW10050(GSB-28)中的 9 种元素含量,结果见表 4。从表 4 可以看出,各元素的回收率的变化范围为 $87.6\% \sim 110\%$,测定值均在标准值允许误差范围^[16-17]。

表2 标曲的线性方程和决定系数(R^2)Table 2 Standard curves and coefficients of determination(R^2)

元素	标准曲线	决定系数(R^2)
Cr	$Y = 11709.52X + 10.29$	0.99965
Mn	$Y = 90229.73X + 12.18$	0.99996
Co	$Y = 12355.04X + 21.07$	0.99987
Ni	$Y = 2425.91X + 6.95$	0.99996
Cu	$Y = 16440.07X + 14.43$	0.99986
Zn	$Y = 15548.12X + 26.70$	0.99987
As	$Y = 16738.90X + 17.62$	0.99974
Cd	$Y = 13337.55X + 12.43$	1.00000
Pb	$Y = 880.89X + 6.13$	0.99997

表3 标准大虾样品 GBW10050(GSB-28)中各重金属元素的加标回收率

Table 3 Results of recovery test of each heavy metal element in national reference standard materials of prawns GBW10050(GSB-28)

元素	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
Cr	0.35 ± 0.11	0.4	0.381	87.5 ± 12.2
		1.0	0.542	
		2.0	0.946	
Mn	8.9 ± 0.3	0.4	4.223	91.9 ± 6.0
		1.0	4.256	
		2.0	5.360	
Co	0.044 ± 0.005	0.4	0.210	92.8 ± 1.6
		1.0	0.478	
		2.0	0.942	
Ni	0.23	0.4	0.286	91.4 ± 6.0
		1.0	0.601	
		2.0	0.956	
Cu	10.3 ± 0.7	0.4	5.004	95.4 ± 2.5
		1.0	5.361	
		2.0	6.047	
Zn	76 ± 4	0.4	36.914	95.7 ± 1.8
		1.0	36.802	
		2.0	37.046	
As	2.5	0.4	1.165	89.7 ± 8.2
		1.0	1.644	
		2.0	2.136	
Cd	0.039	0.4	0.211	92.7 ± 2.6
		1.0	0.479	
		2.0	0.928	
Pb	0.2	0.4	0.264	91.5 ± 4.5
		1.0	0.547	
		2.0	1.064	

表4 微波消解 ICP-MS 联用对大虾成分
标准物质 GBW10050(GSB-28)中
各重金属元素的测定结果($\mu\text{g/g}$)

Table 4 Analytical results of heavy metal elements
in national reference standard materials of
prawns GBW10050(GSB-28)($\mu\text{g/g}$)

元素	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
Cr	0.35 ± 0.11	0.336	96.0
Mn	8.90 ± 0.30	9.16	103.0
Co	0.044 ± 0.005	5.00×10^{-2}	109.0
Ni	0.23	0.25	110.0
Cu	10.30 ± 0.70	90.80	88.2
Zn	76.00 ± 4.00	69.30	91.2
As	2.50	2.37	94.6
Cd	3.90×10^{-2}	3.50×10^{-2}	90.4
Pb	0.2	0.175	87.6

2.3 海口市售对虾中重金属含量

运用所建立的前处理方式对海口市售对虾样品中的9种重金属进行了检测,具体结果见表5。可以看出,9种重金属元素在所有的对虾样品中均有检出。其中检出率和检出浓度最高的为Zn、Cu和Mn这三种常量元素,其检出率为100%,其他6种元素的检出率在32.2%~96.4%。检出浓度最高的为Zn,其浓度为 $(55.22 \pm 41.25) \mu\text{g/g}$,其次为Cu $(22.3 \pm 11.7) \mu\text{g/g}$ 和Mn $(8.2 \pm 4.4) \mu\text{g/g}$,然而Cr、Ni、As、Pb、Cd和Co的检出浓度较低,均低于 $1 \mu\text{g/g}$ 。

为保护消费者的健康,我国农业部和卫生部针对水产中重金属的浓度,前后颁布了几部国家质量标准,主要有GB2762-2012《食品安全国家标准食品中污染物限量》、GB/T18406.4-2001《农产品质量安全无公害水产品安全要求》、NY5073-2006《无公害食品 水产品中有毒有害物质限量》以及NY5158-2005《无公害食品淡水虾》,其对对虾中各金属元素的限量值见表5。可以看出,除目前的国家标准缺少所测得的Co、Ni和Zn三种元素外,其他6种元素的含量均低于我国现行的参考标准,初步表明对虾样品中重金属对消费者健康的潜在威胁有限。

目前,国内也有研究者对不同区域对虾中重金属的浓度进行了测定。刘丽等^[16]测定了湖南对虾中Pb和Cd的浓度,其浓度分别为0.0347~0.0812 mg/kg和为0.0084~0.0438 mg/kg。与本研究相比,污染水平相当。陈雪昌等^[1]浙江海域海捕虾中甲基汞、As、Pb和Cd的平均浓度分别为0.0315、0.140、0.0425和0.0743 mg/kg,其污染水与本研究相当^[1]。张英武等^[19]人研究了泉州湾对虾中6种重金属(Cu、Cr、Cd、Pb、Hg和As)的浓度,结果表明其浓度分别为2.66、0.38、0.31、1.31、0.01和0.81 mg/kg。本研究中Cu和Cr的浓度比泉州湾的更高,但是和As的浓度比泉州湾的低很多。有研究表明,虾蟹贝体内污染物的浓度主要与沉积物中污染物的浓度和沉积物中有机碳的含量有关,因此这可能是与虾类生长环境中(沉积物)污染物浓度和有机碳浓度的差异有关^[18-19]。

表5 海口市售对虾样品中重金属的
含量、检出率和国家限量值

Table 5 Concentration, detection rates and corresponding
thresholds of heavy metal elements in prawns

元素	含量($\mu\text{g/g}$)	参考标准 ($\mu\text{g/g}$) ^[20]	检出率 (%)
Cr	0.87 ± 0.45	2	96.4
Mn	8.20 ± 4.40	26	100.0
Co	$2.40 \times 10^{-2} \pm 1.40 \times 10^{-2}$	-	32.2
Ni	0.16 ± 0.12	-	88.2
Cu	22.30 ± 11.70	50	100.0
Zn	55.22 ± 41.25	-	100.0
As	0.11 ± 0.22	0.5	60.4
Cd	$3.40 \times 10^{-2} \pm 1.20 \times 10^{-2}$	0.5	55.4
Pb	$5.20 \times 10^{-2} \pm 2.10 \times 10^{-2}$	0.5	87.6

2.4 海口市售对虾样品中重金属对消费者的健康风险

为了更深入更好的了解对虾中重金属对人群的致癌风险和非致癌风险,本文运用USEPA推荐的健康风险评估模型结合蒙特卡洛模拟定性定量的评估重金属对成人消费者的健康风险。

对虾中Cr和As对消费者的致癌风险见表6和图1。从表6可以看出对虾中两种重金属对消费者的5%、均值、中值和95%致癌风险分别为 4.16×10^{-6} 、 1.06×10^{-5} 、 9.05×10^{-6} 和 2.14×10^{-5} 。通常致癌风险小于 10^{-6} 表明污染物对人群的致癌风险基本可以忽略,当致癌风险处于 10^{-6} 和 10^{-4} 之间表明污染物对人群存在潜在的致癌风险,而当致癌风险大于 10^{-4} 时,表明存在非常大的致癌风险^[21-23]。在本研究中,对虾中两种重金属对消费者的总致癌风险大于 10^{-6} 但是小于 10^{-4} ,表明存在潜在的风险但尚不严重。此外对虾中9种重金属对消费者非致癌风险分别为 2.18×10^{-2} 、 3.69×10^{-2} 、 3.43×10^{-2} 和 6.00×10^{-2} 。通常非致癌风险小于1表明污染物对人群不存在明显的非致癌风险,当非致癌风险大于1时,表明污染物对人群存在严重的非致癌风险^[24-26]。在本研究中,对虾中9种重金属对消费者的5%、均值、中值和95%非致癌风险均远小于1,表明本文所研究的市售对虾中的9种重金属对消费者不存在明显的非致癌风险。此外,因为本研究的样品采集量相对较小,对虾样品仅采集了一次,且没有考虑季节性差异等因素,因此风险评估的结果会有一些的不确定性。

表6 海口市售对虾中重金属对消费的健康风险

Table 6 Health risks of heavy metal elements
in prawns from Haikou city for consumers

风险	5%	均值	中值	95%
致癌风险	4.16×10^{-6}	1.06×10^{-5}	9.05×10^{-6}	2.14×10^{-5}
非致癌风险	2.18×10^{-2}	3.69×10^{-2}	3.43×10^{-2}	6.00×10^{-2}

3 结论

本文建立一种微波辅助消解 ICP-MS 方法用于

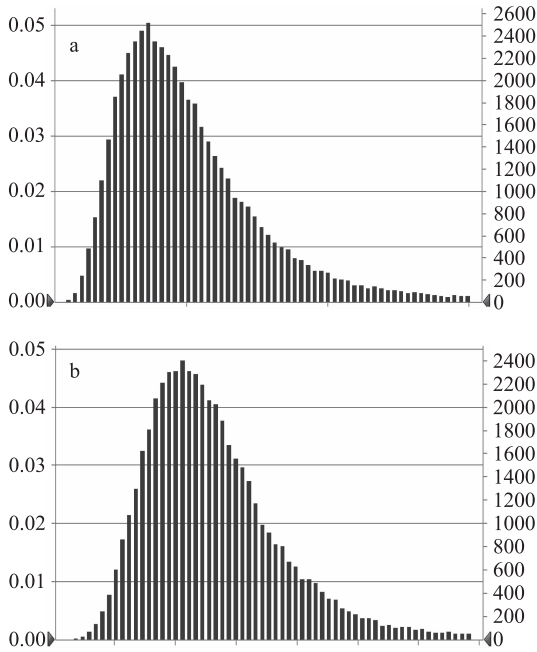


图1 海口市售对虾中重金属对消费者的致癌和非致癌风险

Fig.1 Cancer and non-cancer risk of heavy

metal elements in prawns from Haikou city for consumers

注:a:致癌风险;b:非致癌风险。

测定对虾中重金属的含量并用于评估海口市售对虾中重金属的浓度。结果表明在 0.4、1.0 和 2.0 $\mu\text{g/g}$ 的加标水平,9 种重金属元素的加标回收率处于 $(87.5\% \pm 12.2\%) \sim (95.7\% \pm 1.8\%)$ 之间,表明该方法具有较高的准确性和稳定性。在选定的条件下分析了 GBW10050(GSB-28)大虾成分标准物质中的 9 种重元素含量,各元素的回收率的变化范围为 87.6%~110.0%,测定值均在标准值允许误差范围。9 种重金属元素在所有的海口市售对虾样品中均有检出。其中检出率和检出浓度最高的为 Zn、Cu 和 Mn 这三种常量元素,其检出率为 100%,其他 6 种元素的检出率在 32.2%~96.4%。对虾中 Cr 和 As 对消费者的 5%、均值、中值和 95% 致癌风险分别为 4.16×10^{-6} 、 1.06×10^{-5} 、 9.05×10^{-6} 和 2.14×10^{-5} ,表明存在潜在的风险但尚不严重。对虾中 9 种重金属对消费者的 5%、均值、中值和 95% 非致癌风险均远小于 1,表明本文所研究的市售对虾中的 9 种重金属对消费者不存在明显的非致癌风险。

参考文献

- [1] 陈雪昌,何依娜,祝银,等.浙江海域海捕虾中重金属含量监测和分析[J].安徽农业科学,2015,43(32):99-100.
- [2] 张毅敏,陈晶,杨阳,等.我国海洋污染现状、生态修复技术及展望[J].科学,2014,66(3):48-51.
- [3] 陈亮.我国海洋污染问题,防治现状及对策建议[J].环境保护,2016(5):65-68.
- [4] 石成玉.浅析石油运输对我国海洋污染的分析与对策[J].石化技术,2016,23(1):259-260.
- [5] 马元庆,李斌,邢红艳,等.刺参育苗水体的水质分析及重金属的生物富集研究[J].中国渔业质量与标准,2014,4(4):27-32.

[6] 侯冬岩,回瑞华,李铁纯,等.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定鲫鱼籽中 10 种元素[J].中国无机分析化学,2011,01(3):58-61.

[7] 张秀花,赵庆龙,赵玉达,等.对虾对辊挤压式剥壳工艺参数及预处理条件优化[J].农业工程学报,2014,30(14):308-314.

[8] 张高静,韩丽萍,孙剑锋,等.南美白对虾营养成分分析与评价[J].中国食品学报,2013(8):254-260.

[9] 王丽,陈凡,马千里,等.东江惠州段鱼类重金属污染及健康风险评估[J].生态与农村环境学报,2017,33(1):70-76.

[10] 王范盛,金衍健,严忠雍,等.浙江海域虾姑中重金属镉的监测及健康风险评估[J].安徽农业科学,2015,43(36):107-108.

[11] 王彩蕴,付晓伟,于洪波,等.火焰原子吸收分光光度法测定凡纳滨对虾及其生长环境中重金属镉[J].河北渔业,2015(9):46-49.

[12] 卢元玲.凡纳滨对虾对水体和饲料中 Pb、Cd 富集及释放的特性研究[D].南京:南京师范大学,2016.

[13] 李丽娟,温彦平,彭林,等.太原市采暖季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评估[J].环境科学,2014,35(12):4431-4438.

[14] Chen H, Teng Y, Lu S, et al. Source apportionment and health risk assessment of trace metals in surface soils of Beijing metropolitan, China[J].Chemosphere,2016,144:1002-1011.

[15] Domingo J L, Rovira J, Vilaverde L, et al. Health risks for the population living in the vicinity of an Integrated Waste Management Facility: Screening environmental pollutants [J]. Science of the Total Environment,2015,518:363-370.

[16] 刘泽静,王志昱,孙兆鹏,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定罐头食品中 10 种元素[J].职业与健康,2017.

[17] 林少美,郑三燕,李瑞芬,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定梭子蟹中的 10 种元素[J].中国卫生检验杂志,2015(12):1919-1921.

[18] 刘丽,徐永福,刘伶俐,等.南美白对虾中铅、镉含量的测定与健康风险评估[J].安徽农业科学,2013,41(35):13758-13759.

[19] 张英武,戴聪杰,徐田野,等.泉州湾虾、贝类重金属含量的检测与评价[J].化学工程与装备,2009,12(12):151-153.

[20] Baumerd P, Budzinski H, Garrigues P, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: Occurrence, bioavailability and seasonal variations [J]. Marine Environmental Research, 1999,47(1):17-47.

[21] 中华人民共和国卫生部.GB2762-2012 食品安全国家标准食品中污染物限量[S].北京:中国标准出版社,2014.

[22] Domingo J L, Rovira J, Nadal M, et al. High cancer risks by exposure to PCDD/Fs in the neighborhood of an Integrated Waste Management Facility[J].Science of the Total Environment,2017,607:63-68.

[23] Jiang Y, Chao S, Liu J, et al. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in

(下转第 264 页)

(3):527-543.

- [2] Kaufman R C, Wilson J D, Bean S R, et al. Development of a 96 - well plate iodine binding assay for amylose content determination[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115:444-447.
- [3] Jane J, Chen Y Y, Lee L F, et al. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch[J]. Cereal Chemistry, 1999, 76(5): 629-637.
- [4] Sasaki T, Yasui T, Matsuki J. Effect of amylose content on gelatinization, retrogradation, and pasting properties of starches from waxy and nonwaxy wheat and their F1 seeds [J]. Cereal Chemistry, 2000, 77(1): 58-63.
- [5] Hug Ten, S, Escher F, Cond Petit, B. Staling of bread: Role of amylose and amylopectin and influence of starch degrading enzymes[J]. Cereal Chemistry, 2003, 80(6): 654-661.
- [6] 叶沁, 赵紫薇, 徐明雅, 等. 基于中红外漫反射光谱技术测定精米中直链淀粉含量的研究[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(2): 115-119, 127.
- [7] 田翔, 刘思辰, 王海岗, 等. 近红外漫反射光谱法快速检测谷子蛋白质和淀粉含量[J]. 食品科学, 2017, 38(16): 140-144.
- [8] 崔丽伟, 展海军, 张佳佳, 等. 热重分析法测定大米中淀粉含量[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(9): 167-170.
- [9] 罗惠波, 李丹宇, 杨晓东, 等. 连续流动法测定浓香型大曲制曲过程中淀粉含量的变化及其规律[J]. 现代食品科技, 2013(3): 625-628.
- [10] 吴玉萍, 高云才, 徐昭梅, 等. 连续流动法测定新鲜烟叶中的直链淀粉和支链淀粉[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2018, 40(2): 315-320.
- [11] 徐锡明, 范名字, 王晓菁, 等. 支链淀粉提取和链长分布测定方法研究进展[J]. 中国粮油学报, 2018(1): 140-146.
- [12] Charoenkul N, Uttapap D, Pathipanawat W, et al. Simultaneous determination of amylose content & unit chain distribution of amylopectins of cassava starches by fluorescent labeling/HPSEC [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(1): 102-108.
- [13] 杨有仙, 赵燕, 李建科, 等. 直链淀粉含量测定方法研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(23): 417-422.
- [14] Ahamed N T, Singhal R S, Kulkarni P R, et al. Physicochemical and functional properties of *Chenopodium quinoa* starch. [J]. Carbohydrate Polymers, 1996, 31(1-2): 99-103.
- [15] 金玉红, 张开利, 张兴春, 等. 双波长法测定小麦及小麦芽中直链、支链淀粉含量[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(1): 137-140.
- [16] 加列西·马那甫, 景伟文, 削合来提·再丁. 双波长法测定谷类和豆类作物籽粒中直链和支链淀粉的含量[J]. 新疆农业科学, 2010, 47(3): 564-568.
- [17] 刘襄河, 郑丽璇, 郑丽勉, 等. 双波长法测定常用淀粉原料中直链淀粉、支链淀粉及总淀粉含量[J]. 广东农业科学, 2013, 18: 97-100.
- [18] Steffolani M E, León A E, Pérez G T. Study of the physicochemical and functional characterization of quinoa and kañiwa starches [J]. Starch-Stärke, 2013, 65(11-12): 976-983.
- [19] Linsberger - Martin G, Lukasch B, Berghofer E. Effects of high hydrostatic pressure on the RS content of amaranth, quinoa and wheat starch [J]. Starch-Stärke, 2011, 64(2): 157-165.
- [20] Watanabe K, Peng N L, Tang H, et al. Molecular structural characteristics of quinoa starch [J]. Food Science & Technology International Tokyo, 2007, 13(1): 73-76.
- [21] 原霁虹, 陈亚兰, 高娜, 等. 甘肃定西地区主栽品种马铃薯颗粒全粉品质分析[J]. 中国食物与营养, 2018(3): 15-17.
- [22] 郭运玲, 孔华, 左娇, 等. 双波长法测定木薯的直链和支链淀粉含量[J]. 热带作物学报, 2016, 37(6): 1213-1217.
- [23] Zhu T, Jackson D S, Wehling R L, et al. Comparison of amylose determination methods and the development of a dual wavelength iodine binding technique [J]. Cereal Chemistry, 2008, 85(1): 51-58.
- [24] Jing Hong, Xin - An Zeng, Roman Buckow, et al. Structural, thermodynamic and digestible properties of maize starches esterified by conventional and dual methods: Differentiation of amylose contents [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 83: 419-429.
- [25] 唐偲雨, 张玲, 唐进, 等. 几种红小豆理化特性及淀粉性质研究[J]. 中国农学通报, 2018, 34(6): 143-148.
- [26] 刘辉, 张敏. 不同品种小米的直链淀粉含量与快速黏度分析仪谱特征值关系研究 [J]. 食品科学, 2010, 31(15): 31-33.
- [27] Kong X, Zhu P, Sui Z, et al. Physicochemical properties of starches from diverse rice cultivars varying in apparent amylose content and gelatinisation temperature combinations [J]. Food Chemistry, 2015, 172: 433-440.

(上接第 258 页)

Jiangsu province, China [J]. Chemosphere, 2017, 168: 1658-1668.

[24] Yadav I C, Devi N L, Li J, et al. Occurrence, profile and spatial distribution of organochlorines pesticides in soil of Nepal: Implication for source apportionment and health risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2016, 573: 1598-1606.

[25] Wang J, Zhang X, Ling W, et al. Contamination and health

risk assessment of PAHs in soils and crops in industrial areas of the Yangtze River Delta region, China [J]. Chemosphere, 2017, 168: 976-987.

[26] Tian K, Bao H, Zhang X, et al. Residuals, bioaccessibility and health risk assessment of PAHs in winter wheat grains from areas influenced by coal combustion in China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 618: 777-784.

权威·核心·领先·实用·全面