

广州市售海产品中砷质量与健康风险评估

宋冬冬^{1,2}, 熊海燕³, 张伟^{3*}

(1. 中国科学院南海海洋研究所热带海洋生物资源与生态重点实验室, 广州 510301;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 广州大学大湾区环境研究院, 珠江三角洲水质安全与
保护教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要: 目的 对广州市售海产品进行砷质量安全评价与健康风险评估。**方法** 采用等离子体质谱仪和高效液相色谱-原子荧光联用仪分别对广州 10 种市售海产品中总砷和 5 种砷形态化合物: 亚砷酸(arsenic trioxide, As(III))、砷酸(arsenic acid, As(V))、一甲基砷(monomethyl arsenic, MMA)、二甲基砷(dimethyl arsenic, DMA)和砷甜菜碱(arsenobetaine, AsB)的含量进行测量, 根据 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》海产品中砷含量的要求对海产品质量安全进行评价, 利用危险熵数(hazard quotient, HQ)和致癌风险概率(carcinogenic risk, CR)对其进行健康风险评估。**结果** 海产品中总砷含量为 1.45~42.54 mg/kg, 所有海产品中均能检测到 5 种砷化合物, 其中无毒的 AsB 比例最高(93.45~99.96%)。在所有海产品中, 贝类总砷含量最高, 无毒的 AsB 所占比例较高; 鱼类总砷含量低于贝类, AsB 含量和比例较高, 无机砷含量和比例较低。海产品中无机砷的含量均低于限量值, 在国标要求的允许摄入范围内。海产品中无机砷的 HQ 均<1, CR<1×10⁻⁴。**结论** 广州市售海产品中砷含量处于安全水平, 日常消费对人类不会造成致癌风险以及健康威胁。

关键词: 海产品; 砷形态; 健康风险评估

Quality safety and health risk assessment of arsenic in seafood sold in Guangzhou

SONG Dong-Dong^{1,2}, XIONG Hai-Yan³, ZHANG Wei^{3*}

(1. Key laboratory of Tropical Marine Bio-resources and Ecology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510301, China; 2. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China; 3. Institute of Environmental Research at Greater Bay, Key Laboratory for Water Quality and Conservation of the Pearl River Delta, Ministry of Education, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the quality safety and health risk of arsenic in seafood sold in Guangzhou. **Methods** Totally 10 seafood products samples from Guangzhou, China were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry and high performance liquid chromatography-ultraviolet photo-oxidation-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry for total arsenic and 5 arsenic species: arsenic trioxide (As(III)), arsenic acid (As(V)), monomethyl arsenic (MMA), dimethyl arsenic (DMA) and arsenobetaine (AsB). The quality of seafood was evaluated

基金项目: 广州市科技创新人才专项(珠江科技新星)(201710010173)、国家自然科学基金项目(21876180)、广州大学百人计划引进人才科研启动项目

Fund: Supported by Guangzhou Science and Technology Plan Projects (201710010173) and National Natural Science Foundation of China (21876180) and the 100 Talents Project of Guangzhou University

***通讯作者:** 张伟, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为环境科学。E-mail: zh_wei@gzhu.edu.cn

***Corresponding author:** ZHANG Wei, Associate professor, Institute of Environmental Research at Greater Bay, Key Laboratory for Water Quality and Conservation of the Pearl River Delta, Ministry of Education, Guangzhou University, Guangzhou 510006, E-mail: zh_wei@gzhu.edu.cn

according to the requirements of GB 2762-2017 *National food safety standard-Limit contaminants in food*. Hazard Quotient (HQ) and Carcinogenic Risk (CR) were used to evaluate the people's health risk. **Results** Total arsenic concentrations varied from 1.45 to 42.54 mg/kg, 5 arsenic species were detected in all seafood products, and proportion of non-toxic AsB was the highest (93.45%~99.96%). Among all seafood products, the total arsenic content of shellfish was the highest, and the proportion of non-toxic AsB was higher. The total arsenic content of fish was lower than that of shellfish, the content and proportion of AsB were higher, and the content and proportion of inorganic arsenic were lower. The content of inorganic arsenic in seafood is lower than the limit value, within the allowable intake range required by the national standard. The inorganic arsenic HQ and CR value in seafood were below 1 and 1×10^{-4} , respectively. **Conclusion** The arsenic content in seafood sold in Guangzhou is at a safe level, and daily consumption will not cause cancer risk and health threat to humans.

KEY WORDS: seafood products; arsenic speciation; health risk assessment

1 引言

砷(arsenic, As)是一种环境中普遍分布的有毒类金属元素,其来源十分广泛。砷的生物毒性取决于其化合物的存在形式,无机态亚砷酸盐(arsenite, As(III))和砷酸盐(arsenate, As(V))毒性较大^[1],具有致癌、致畸的风险,有机态一甲基砷(monomethyl arsenic, MMA)、二甲基砷(dimethyl arsenic, DMA)等毒性相对较小,砷甜菜碱(arsenobetaine, AsB)基本无毒^[2]。近年来由于人为活动(农药使用,矿石燃烧,工业活动等)导致水体中的砷含量逐渐增加,对近海和养殖水域造成严重污染, Pan 等^[3]曾报道锦州湾、长江口和珠江口沉积物中砷含量可分别达到 820、17.6 和 53.6 mg/kg。由于水体中的砷会附着在悬浮颗粒和沉积物上,被水生生物摄食后会通过食物链不断蓄积,对海产品安全造成威胁。我国近海生物砷含量超标现象时有发生,有研究表明,福建近海鲈鱼(*Lateolabrax japonicus*)和红鲷(*Red snapper*)体内无机砷含量最高达到 2.8~4.5 mg/kg^[4],已经超过 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》所规定的限量值(甲壳及软体类无机砷 ≤ 0.5 mg/kg,鱼类无机砷 ≤ 0.1 mg/kg)。伊丽丽等^[5]发现渤海等近海海域干制海产品中均存在不同程度的砷污染, Sloth 等^[6]发现双壳类(蓝贻贝)体内的无机砷含量达到 4.5 mg/kg,远高于 GB 2762-2017 规定。另有研究表明一些海藻植物如羊栖菜中 As(V)浓度可高达 60 mg/kg^[7]。因此,海产品中无机砷的污染状况不容忽视。

作为人类饮食中的重要部分,海产品的适量摄入对人体健康十分有益。而另一方面,海产品又是人类摄入砷的主要来源, Larsen 等^[8]通过研究发现美国人经食物摄入的砷有 90%来自于海产品。鉴于无机砷对人体安全有很大危害,因此,定期对海产品进行含量检测及准确测量其不同形态,不仅对环境污染监测,而且对保障广大消费者身体健康等方面具有重要意义。本文根据栖息环境、食性和海产品种类等选取 10 种海产品:中上层鱼类:篮子鱼

(*Siganus oram*)、金鲳(*Trachinotus ovatus*);底层鱼类:银鲳(*Pampus argenteus*)、鲈鱼(*Lateolabrax japonicus*)、鲫鱼(*Carassius auratus*)、带鱼(*Trichiurus lepturus*)和小黄鱼(*Larimichthys polyactis*);贝类:牡蛎(*Ostrea gigas thunberg*)和方斑东风螺(*Babylonia areolata*);甲壳类:南美白对虾(*Penaeus vannamei*),应用等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)检测海产品体内的总砷含量,应用高效液相色谱-原子荧光联用仪(high performance liquid chromatography-ultraviolet photo-oxidation-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry, HPLC-UV-HG-AFS)检测不同形态砷(As(III)、As(V)、MMA、DMA 和 AsB)含量,分析环境、食性及种类对海产品中不同形态砷分布规律的影响,并且利用 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》要求对这些海产品中的砷污染水平和食用安全性进行评估,以及对这些海产品进行人类健康风险和致癌风险评估,以期为人类建立合理安全的海产品消费习惯提供理论参考。

2 材料与方法

2.1 实验材料

10 种海产品(每种均有 6 个生物学重复)购买于广州市黄沙水产市场,坐标为 23°7' N, 113°15' E。采集时间为 2017 年 9 月,实验室-20 °C 保存。

2.2 仪器与试剂

MK200-4 加热板(杭州奥胜仪器有限公司); NexION 350X 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(美国 PerkinElmer 公司); 3-18K 高速冷冻离心机(美国 Sigma 公司); Biosafer-12A 超低温冷冻干燥机(中国赛飞公司); AF-610D2 高效液相色谱-原子荧光联用仪(HPLC-UV-HG-AFS)(北京瑞丽分析仪器公司); CVE-3110 旋转蒸发仪(湖南赫西仪器公司)。

硝酸、盐酸、氢氧化钾、氯化钾、硼氰化钾、过硫酸钾(分析纯,广州化学试剂厂); 甲醇、碳酸氢铵、硼氢化钾、

磷酸二氢钾(色谱纯, 德国 CNW 科技公司)。砷标准物质: 亚砷酸钠(NaAsO_2)、砷酸钠($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、一甲基砷 [$\text{CH}_3\text{AsO}_3(\text{MMA})$]、二甲基砷 [$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}(\text{DMA})$]、砷甜菜碱 [$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AsO}_2(\text{AsB})$] (1000 mg/L, 美国 Sigma 公司)。

2.3 海产品总砷和砷形态 (As(III)、As(V)、MMA、DMA 和 AsB) 测量

海产品总砷含量测量参考 Zhang 等^[9]描述的方法进行。于实验室内称量记录其体长和体重, 超纯水清洗体表, 解剖取肌肉, 低温冷冻干燥后研磨成粉备用。准确称取粉末样品 0.1 g 于 15 mL 离心管中, 加入 1 mL HNO_3 (70%) 室温下静置 2 h, 然后放入加热板中 80 °C 消解 48 h 至消解液澄清, 利用 ICP-MS 进行总砷测定。准确称取 0.2 g 粉末样品于 50 mL 离心管中, 加入 15 mL 甲醇-水溶液 (V:V=1:1), 冰浴中匀浆机匀浆 10 min, 然后 10000×g 4 °C 离心 10 min, 收集上清液, 整个过程重复 2 次, 将萃取液低温旋转蒸发直至剩余 4 mL, 用超纯水定容至 5 mL, 过 0.22 μm 滤膜, 砷形态检测通过 HPLC-UV-HG-AFS 测量。砷含量提取和分析方法的准确性使用标准参考物质 (standard reference material, SRM) 确认。用上述同样方法分析金枪鱼组织 (BCR-627) 确定 AsB、DMA 和总砷的回收率, 采用加标回收率方法确定 (As(III)、As(V) 和 MMA) 的回收率。

2.4 海产品中无机砷超标率评价

本文以 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》为判定标准对海产品中砷形态含量进行评价, 根据该标准要求, 甲壳及软体类无机砷限量为 0.5 mg/kg, 鱼类无机砷限量为 0.1 mg/kg^[10]。

2.5 海产品消费的健康风险评估

人类对海产品消费的健康风险评估利用美国环境保护局 (US Environmental Protection Agency, USEPA) 风险信息综合管理系统 (integrated risk information management system, IRIS) 中的致癌因子 (carcinogenic factor, CF) 和参考剂量 (reference dose, RfD) 进行评价。其中砷元素的每日预估摄入量 (estimated daily intake, EDI) 和危险熵数 (hazard quotient, HQ) 以及无机砷致癌风险概率 (carcinogenic risk, CR) 计算公式如下所示:

$$\begin{aligned} EDI &= C_{\text{seafood}} \times [dc_{\text{seafood}}/bw] \\ HQ &= EDI/RfD \\ CR &= EDI \times SF \end{aligned}$$

其中, C_{seafood} 为海产品中砷元素的平均含量 (mg/kg, 湿重), dc_{seafood} 为人类每天对海产品的摄入量 (g/d)。FAO 曾报道出中国人每天对海产品的消费量均值为 71 g, 其中包括海洋鱼类 (3 g), 甲壳及贝类 (29 g) 以及淡水鱼类 (29 g) 等^[11]。Bw 为消费者的体重 (kg), 本研究所取消费者平均体重为 58.1 kg^[12]。RfD 为砷的口服参考剂量 (0.3 μg/kg·bw/d)^[13]。CF (kg·d/mg) 为无机砷的致癌斜率因子 (1.5 kg·d/mg)^[14], 其中 CR 的限量

值为 1×10^{-4} ^[14], 当海产品中的 CR 大于此值时, 说明对人类有致癌风险。海产品对人类的健康风险由 HQ 值决定, 当 $HQ < 1$ 时, 表明海产品不会对人类造成健康危害^[15]。本文中海产品干湿重转换系数为 4^[4]。

2.6 数据处理

文中所有数据处理分析利用 SPSS 19.0 软件, 本文所有数据结果以平均值±标准差表示。

3 结果与分析

3.1 砷形态提取方法准确度检验

通过使用 BCR-627 来分析 AsB、DMA 和总砷的回收率。在 BCR-627 标准参考物质中, 检测到 AsB 回收率为 91%~106% (n=6), DMA 回收率为 91%~103% (n=6), 总砷回收率为 94%~101% (n=6)。通过加标回收实验获得其他 As 形态的回收率, As(III) 回收率为 72%~98%, As(V) 回收率为 72%~105%, MMA 的回收率为 76%~108%, 均在砷形态分析可接受的误差范围内, 确定本次实验测量数据准确有效。

3.2 海产品总砷含量

应用 ICP-MS 测得的 10 种海产品总砷含量结果如表 1, 海产品总砷含量在 (1.45±0.11) mg/kg (南美白对虾) 到 (42.54±21.13) mg/kg (方斑东风螺) 范围之间。所有海产品中甲壳类南美白对虾的总砷浓度最低。海洋鱼类中总砷含量最高的为小黄鱼 (9.95±3.23) mg/kg, 最低的为篮子鱼 (1.54±0.70) mg/kg。2 种贝类的总砷含量均远高于鱼类和甲壳类, 分别为牡蛎 (5.70±0.57) mg/kg 和方斑东风螺 (42.54±21.13) mg/kg。根据栖息环境将这些海产品进行划分时, 其总砷含量排序为: 底栖贝类 > 底层鱼类 > 中上层鱼类 > 甲壳类。

关于鱼类中总砷含量, 本研究结果与 Tuzen^[16] 报道的结果一致。有研究表明中国海产品总砷含量范围为 1.6~113.0 mg/kg^[9], 而物种差别、生活习性、食性和栖息环境等因素决定了海产品对砷累积能力的差别^[17]。此外, 本研究发现海产品中总砷的含量与栖息环境关系密切, 海产品总砷含量排序为: 底栖贝类 > 底层鱼类 > 中上层鱼类, 其中贝类累积砷的含量可比中上层鱼类高出 5~7 倍, 表现出对砷具有很强的累积能力, 这与 Wu 等^[18] 研究结果一致。Zhang 等^[9] 研究发现, 底层鱼类比表层生活鱼类能够富集更多的砷, Fontcuberta 等^[19] 通过研究也发现底层鱼类或以底栖生物为食的鱼类含有更高浓度的砷, 因为不同种类的海产品对毒性重金属表现出不同的富集能力, 所以与生活在海洋中上层鱼类相比, 底层鱼类和贝类含有的毒性重金属浓度更高^[20-23]。

底栖类生物相比于中上层鱼类可以吸收更多的毒性重金属^[24]。可能是由于陆地径流排入海洋的毒性金属大量

沉积于底泥中, 造成以沉积物为食的贝类和底层鱼类选择吸收毒性金属并在体内不断富集; 而且不同海洋生物对食物中砷的生物可利用性也有很大差别, 一些鱼类能够通过砷进行快速转化并且外排以降低砷在体内的积累; 此外也与贝类的非选择性滤食特性及具有较高的金属结合蛋白的能力有关^[25]。由于这种特性, 贝类已经被用作环境监测标准物质来衡量当地污染物中重金属的含量, 许多欧洲国家以及中国北方 5 个城市(大连、日照、青岛、烟台和威海)、巴西等各地都已施行^[26-28]。而中上层鱼类的活动能力大于贝类, 能在不同的区域中活动, 因此从沉积物中吸收的砷含量相对较少, 且鱼类对毒性重金属的蓄积要通过复杂的食物链来传递, 以致其体内金属含量相对较低^[29]。

3.3 海产品不同形态砷(As(III)、As(V)、MMA、DMA 和 AsB)含量和比例分布

应用 HPLC-UV-HG-AFS 对海产品中不同砷形态化合物检测结果如表 1, 除去银鲱体内未检测到 As(III), 5 种砷化合物在其余海产品中均能被检测到。海产品中不同形态砷的含量排序依次为 AsB>DMA>As(V)>As(III)>MMA, 无毒的 AsB 含量最高。而与健康风险相关的无机砷(As(III)、As(V))含量在所有海产品中均很低。在这些海产品中 AsB 含量最高的为方斑东风螺(43.41±0.20) mg/kg, 最低的为篮子鱼(1.19±0.07) mg/kg。AsB 总体含量分布与总砷一致, 同样呈现出底栖贝类>底层鱼类>中上层鱼类的趋势。DMA 在所有海产品中含量最值分别为(0.00±0.00) mg/kg (鲫鱼)和(0.30±0.05) mg/kg(牡蛎)。As(III)和 As(V)的含量在海产品中较低, 含量范围分别为 0.00(银鲱)~0.03(牡蛎)mg/kg 和 0.00(鲫鱼)~0.02(篮子鱼) mg/kg。MMA 在所有砷形态化合物中的含量最低(0.00(篮子鱼)~0.03(牡蛎)mg/kg)。

根据以上研究结果, 广州市售 10 种海产品中砷形态含量最高的为 AsB, As(III)和 As(V)在海产品中的含量均很低。大量研究同时也表明海洋生物中无机砷含量显著低于 AsB 的含量, Li 等^[30]对南沙群岛不同海洋鱼类的砷形态研究结果显示, 无机砷的含量范围为 0.22~1.24 mg/kg, 而 AsB 的含量可达到 8.56~31.02 mg/kg。Peshut 等^[31]测得的软体类蛤体内无机砷含量为 0.07~0.24 mg/kg。Zhang 等^[17]对采自湛江沿岸海域的蟹类进行砷形态测量, 结果同样表示无机砷的浓度较低(0.27 mg/kg)。

表 2 展示了 5 种砷形态化合物在不同海产品中的比例分布情况, 无毒的 AsB 在所有海产品中均占据最高的比例, 其范围为 93.45%(牡蛎)~99.96%(小黄鱼), As(III)、As(V)、MMA 和 DMA 所占比例范围分别是 0.01%(小黄鱼)~0.58%(牡蛎)、0.01%(方斑东风螺)~1.51%(篮子鱼)、0.01%(银鲱)~0.48%(牡蛎)和 0.01%(小黄鱼)~5.15%(牡蛎)。相对于其他海产品来说, 牡蛎体内 MMA 和 DMA 比例较高, 而篮子鱼则含有较高比例的 As(V)。

与砷形态含量结果类似, 不同海产品 5 种砷形态中 AsB 所占比例最高(93.45%~99.96%), 无机砷所占比例较低。此结果在其他研究中也得到了证实, 例如 Choi 等^[32]通过调查韩国 3 个岛屿城市的 64 种鱼类的砷形态, 结果表明, AsB(90.60%)的比例最高。采自南沙群岛的 38 种热带海洋鱼类体内 AsB 的比例可达到 31.5%~47.2%^[30], 占据着主导地位。而本研究表明 DMA 在不同生物体内含量不一, 相比于 DMA, MMA 则以极低的比例存在于海洋生物体内。

AsB 在海产品中含量极高, 而无机砷在水生生物体内存在比例低的原因, 可以总结为以下 2 个方面, (1) 毒性较低的 AsB 由于其较强的生物可利用性极易被海洋生物(虾、

表 1 海产品中总砷和砷形态化合物含量(n=6)
Table 1 Concentration of total arsenic and arsenic speciation in marine products(n=6)

样品	总砷	砷形态含量/(mg/kg)				
		亚砷酸盐	砷酸盐	一甲基砷	二甲基砷	砷甜菜碱
篮子鱼	1.54±0.70	0.00±0.00	0.02±0.00	0.00±0.00	0.01±0.00	1.33±0.04
小黄鱼	9.95±3.23	0.01±0.00	0.02±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	9.81±0.52
银鲱	3.57±0.89	ND	0.02±0.00	0.00±0.00	0.04±0.01	3.77±0.03
金鲳	5.70±0.51	0.00±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	4.58±0.31
鲈鱼	2.52±1.70	0.00±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00	0.02±0.00	3.30±0.60
鲫鱼	1.82±1.08	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	2.19±0.20
牡蛎	5.70±0.57	0.03±0.00	0.02±0.00	0.03±0.00	0.30±0.05	5.41±0.26
方斑东风螺	42.54±21.13	0.02±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.02±0.00	43.41±0.20
南美白对虾	1.45±0.11	0.00±0.00	0.00±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00	1.19±0.07
带鱼	2.20±0.77	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.01±0.00	2.01±0.08

注: ND 表示无结果检出

表 2 不同形态砷化合物在海产品中的比例分布($n=6$)
Table 2 Proportion distribution of arsenic compounds in seafood($n=6$)

样品	砷形态比例分布/%				
	亚砷酸盐	砷酸盐	一甲基砷	二甲基砷	砷甜菜碱
篮子鱼	0.27±0.01	1.51±0.22	0.07±0.02	0.80±0.10	97.36±0.24
小黄鱼	0.01±0.00	0.02±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	99.96±0.00
银鲳	0.02±0.00	0.44±0.07	0.01±0.01	1.02±0.19	98.44±0.13
金鲳	0.08±0.01	0.26±0.04	0.12±0.01	0.22±0.07	99.33±0.12
鲈鱼	0.12±0.04	0.22±0.02	0.06±0.01	0.53±0.07	99.06±0.09
鲫鱼	0.12±0.03	0.06±0.01	0.14±0.03	0.06±0.03	99.62±0.07
牡蛎	0.58±0.08	0.34±0.09	0.48±0.06	5.15±0.85	93.45±1.05
方斑东风螺	0.06±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.04±0.00	99.89±0.01
南美白对虾	0.14±0.04	0.18±0.03	0.38±0.01	0.19±0.00	99.10±0.02
带鱼	0.14±0.03	0.14±0.02	0.11±0.01	0.44±0.10	99.18±0.11

鱼类、腹足类等)吸收^[33-35]。Maher 等^[36]通过研究不同形态砷化合物生物可利用性发现,相比于其他形态砷,AsB 的比例沿着食物网逐渐递增。另有研究表明,相比于无机砷,鱼类更容易吸收 AsB 并将其累积在体内^[35]。(2) 海洋鱼类等生物能将摄取的有毒无机砷通过复杂的生物转化变成低毒的有机砷化合物从而富集在体内,以降低砷对机体的毒性伤害^[37],因此高浓度的 AsB 也表明海洋生物对砷具有独特的解毒机制。

3.4 海产品中无机砷的超标率

按照 Zhang 等^[9]描述的方法采用 HPLC-UV-HG-AFS 和 ICP-MS 分别对 10 种海产品不同形态砷含量进行测定,见表 1。根据 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》要求,甲壳及软体类无机砷限量为 0.5 mg/kg,鱼类无机砷限量为 0.1 mg/kg^[10],砷形态检测结果见表 1,所有海产品均未出现无机砷超标现象。

3.5 人类健康风险评估

在本研究中,消费者从海产品中摄取的砷含量利用不同类型海产品中总砷和无机砷的平均浓度范围来计算。表 3 展示出了海产品中总砷和无机砷的 HQ 值以及 CR 值,当利用总砷以日常海产品吸收量来计算时,鱼类和虾的 HQ 值均低于 1,然而贝类的 HQ 值范围是 2.37~17.69,远大于 1,当以无机砷作为消费者砷摄入来源时,其中所有海产品的 HQ 值均远小于 1,CR 值小于 1×10^{-4} ,表明消费

人群不会受到海产品中无机砷的健康风险以及致癌风险。造成这种显著偏差的主要原因为,(1)底栖贝类对砷的吸收累积能力远高于其它海产品。(2)海产品体内砷主要是由无毒的 AsB(93.45%~99.96%)组成,毒性较高的无机砷所占比例极低(0.03%~1.78%),由于美国环境保护署提供的风险评估方法是以食品中的无机砷为基准,所以当海产品中的砷以总砷为来源时,测定结果会远超过以无机砷为检测指标所得出的 HQ 值。因此,当相关研究利用海产品体内总砷含量的 10%作为无机砷的量进行风险评估时,结果可能会有偏差。所以基于以上实验结果,在对海产品进行消费者健康风险评估时,确定无机砷的量至关重要。

在本研究中,我们对广州市售 10 种常见的海产品体内的砷含量进行了检出率和超标率的测定,并且对其进行了健康风险评估。调查结果显示 3 类海产品无机砷检出量均具有统计学意义,其中软体类(牡蛎、方斑东风螺)体内无机砷的量最高,但是所有的海产品砷含量均符合 GB2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》的要求。有研究表明贝类等软体动物由于其自身用于代谢的混合氧化系统存在缺陷,因而其体内化合物的释放与鱼类或甲壳类相比就慢得多,结果造成其对一些重金属离子保持较高的富集程度,因此可能导致软体类无机砷检出率高于鱼类和甲壳类。鉴于海产品中无机砷污染的特点,建议今后的海产品无机砷检测中,重点针对软体类无机砷进行监测和研究。

表 3 不同类型海产品健康风险评估相关指数
Table 3 The related indexes of health risk assessment by different types of seafood

样品	浓度 ($\mu\text{g/g}$)	海产品食用量 ($\mu\text{g/kg}\cdot\text{bw/d}$)	每日摄入量 ($\mu\text{g/kg}\cdot\text{bw/d}$)	口服参考剂量 ($\mu\text{g/kg}\cdot\text{bw/d}$)	危险熵数	致癌概率(10^{-6})
总砷						
底层鱼类	0.46~2.49	3	0.02~0.13	0.3	0.08~0.43	—
中上层鱼类	0.38~1.43	3	0.02~0.07	0.3	0.07~0.25	—
虾	0.36	29	0.18	0.3	0.60	—
底栖贝类	1.43~10.64	29	0.71~5.31	0.3	2.37~17.69	—
无机砷						
底层鱼类	0.00~0.03	3	0.00~0.00	0.3	0.00~0.01	0.31~2.09
中上层鱼类	0.02~0.03	3	0.00~0.00	0.3	0.00~0.00	1.16~1.94
虾	0.00	29	0.00	0.3	0.01	2.99
底栖贝类	0.03~0.05	29	0.01~0.03	0.3	0.05~0.09	20.96~38.93

4 结 论

采用 HPLC-UV-HG-AFS 和 ICP-MS 检测了广州市场上销售的 10 种海产品中的 As(III)、As(V)、MMA、DMA 和 AsB 5 种砷形态化合物以及总砷的含量, 根据 GB2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中的无机砷限量要求, 海产品中无机砷均未超标。检测结果显示方斑东风螺和牡蛎样品中砷化物含量较高, 但大多为无毒的 AsB, 食用不会造成砷积累中毒, 而海产品对 AsB 较强的生物可利用性是其体内高比例 AsB 存在的原因。鱼类中 5 种砷化物含量均低于食品中无机砷限量要求(0.1 mg/kg)。人类健康风险评估结果显示, 当海产品中以无机砷为检测指标时, 所有海产品的 HQ 值均远小于 1, CR 值小于 1×10^{-4} , 表明海产品中的砷不会对消费者造成潜在健康危害以及致癌风险。

参考文献

- [1] Grinham A, Kvennefors C, Fisher PL, *et al.* Baseline arsenic levels in marine and terrestrial resources from a pristine environment: Isabel Island, Solomon Islands [J]. *Mar Poll Bull*, 2014, 88(1-2): 354-360.
- [2] Contreras-Acuna M, Garcia-Barrera T, Garcia-Sevillano MA, *et al.* Arsenic metabolites in human serum and urine after seafood (*Anemonia sulcata*) consumption and bioaccessibility assessment using liquid chromatography coupled to inorganic and organic mass spectrometry [J]. *Microchem J*, 2014, 112: 56-64.
- [3] Pan K, Wang WX. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China [J]. *Sci Total Environ*, 2012, 421: 3-16.
- [4] Onsanit S, Ke CH, Wang XH, *et al.* Trace elements in two marine fish cultured in fish cages in Fujian province, China [J]. *Environ Poll*, 2010, 158(5): 1334-1342.
- [5] 伊丽丽, 王浩然, 王红卫. 秦皇岛市售干制水产品中铅、镉、汞、砷的检测与食用风险评估[J]. *现代预防医学*, 2018, 45(18): 3305-3308.
Yi LL, Wang HR, Wang HW. Detection of lead, cadmium, mercury and arsenic in dried aquatic products from Qinhuangdao city and their risk assessment [J]. *Mod Prev Med*, 2018, 45(18): 3305-3308.
- [6] Sloth JJ, Julshamn K. Survey of total and inorganic arsenic content in blue mussels (*Mytilus edulis* L.) from Norwegian fiords: Revelation of unusual high levels of inorganic arsenic [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(4): 1269-1273.
- [7] EFSA. Scientific opinion on arsenic in food [J]. *EFSA J*, 2009, 7(10): 1351.
- [8] Larsen EHB, Ebdon L. Trace element speciation and international food legislation - a Codex Alimentarius position paper on arsenic as a contaminant [J]. *Clin Nephrol*, 2001, 71(5): 550-556.
- [9] Zhang W, Wang WX. Large-scale spatial and interspecies differences in trace elements and stable isotopes in marine wild fish from Chinese waters [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 215: 65-74.
- [10] 李冠斯, 李婧瑜, 杨志濠, 等. 中国—马来西亚农食产品重金属限量标准对比分析[J]. *检验检疫学刊*, 2018, 28(5): 44-49.

- Li GS, Li JY, Yang ZH, *et al.* Comparison and analysis of limit standard of heavy metals in agricultural products between China and Malaysia [J]. *J Inspect Quarant*, 2018, 28(5): 44–49.
- [11] Statistics Division, Food and Agricultural Organization of the United Nations. Food security statistics: Food consumption [Z].
- [12] Gu DF, He J, Duan XF, *et al.* Body weight and mortality among men and women in China [J]. *Jama-J Am Med Assoc*, 2006, 295(7): 776–783.
- [13] United States Environmental Protection Agency, 2011. Risk-based Concentration Table, April 2011. U.S. EPA, Region 3, Philadelphia, PA [Z].
- [14] Cao SZ, Duan XL, Zhao XG, *et al.* Health risk assessment of various metal(loid)s via multiple exposure pathways on children living near a typical lead-acid battery plant, China [J]. *Environ Poll*, 2015, 200: 16–23.
- [15] Jia YY, Wang L, Ma L, *et al.* Speciation analysis of six arsenic species in marketed shellfish: Extraction optimization and health risk assessment [J]. *Food Chem*, 2018, 244: 311–316.
- [16] Tuzen M. Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black sea, Turkey [J]. *Food Chem Toxicol*, 2009, 47(8): 1785–1790.
- [17] Zhang W, Wang WX, Zhang L. Arsenic speciation and spatial and interspecies differences of metal concentrations in mollusks and crustaceans from a South China estuary [J]. *Ecotoxicology*, 2013, 22(4): 671–682.
- [18] Wu X, Gao M, Wang L, *et al.* The arsenic content in marketed seafood and associated health risks for the residents of Shandong, China [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2014, 102: 168–173.
- [19] Fontcuberta M, Calderon J, Villabi JR, *et al.* Total and inorganic arsenic in marketed food and associated health risks for the Catalan (Spain) population [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(18): 10013–10022.
- [20] Anacleto P, Lourenco HM, Ferrara V, *et al.* Total arsenic content in seafood consumed in Portugal [J]. *J Aquat Food Prod Technol*, 2009, 18(1–2): 32–45.
- [21] Bilandzic N, Dokic M, Sedak M. Metal content determination in four fish species from the Adriatic sea [J]. *Food Chem*, 2011, 124(3): 1005–1010.
- [22] Phillips DJH. Arsenic in aquatic organisms - a review, emphasizing chemical speciation [J]. *Aquat Toxicol*, 1990, 16(3): 151–186.
- [23] Tessier L, Vaillancourt G, Pazdernik L. Comparative-study of the cadmium and mercury kinetics between the short-lived gastropod viviparus-geogianus (lea) and pelecypod elliptio-complanata (lightfoot), under laboratory conditions [J]. *Environ Poll*, 1994, 85(3): 271–282.
- [24] Gu YG, Lin Q, Wang XH, *et al.* Heavy metal concentrations in wild fishes captured from the South China sea and associated health risks [J]. *Mar Poll Bull*, 2015, 96(1–2): 508–512.
- [25] 童永彭, 朱志鹏. 近海海域海产品汞、铅和砷污染状况的研究进展[J]. *食品科学*, 2015, 36(23): 241–251.
- Tong YP, Zhu ZP. A review on Hg, Pb and As contamination of coastal seafood [J]. *Food Sci*, 2015, 36(23): 241–251.
- [26] Jovic M, Stankovic S. Human exposure to trace metals and possible public health risks via consumption of mussels *Mytilus galloprovincialis* from the Adriatic coastal area [J]. *Food Chem Toxicol*, 2014, 70: 241–251.
- [27] Kumar V, Sinha AK, Rodrigues PP, *et al.* Linking environmental heavy metal concentrations and salinity gradients with metal accumulation and their effects: A case study in 3 mussel species of Vitoria estuary and Espirito Santo bay, Southeast Brazil [J]. *Sci Total Environ*, 2015, 523: 1–15.
- [28] Li PM, Gao XL. Trace elements in major marketed marine bivalves from six northern coastal cities of China: Concentrations and risk assessment for human health [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2014, 109: 1–9.
- [29] 杨天池, 施家威, 毛国华. 宁波地区滩涂海产品重金属与多氯联苯污染状况及其环境相关性分析[J]. *中国卫生检验杂志*, 2013, 9: 2157–2159.
- Yang TC, Shi JW, Mao GH. Heavy metals and PBCs residues in marine products from tidal flats in Ningbo and their environmental correlation analysis [J]. *Chin J Health Labo Technol*, 2013, 23(9): 2157–2159.
- [30] Li JX, Sun CJ, Zheng L, *et al.* Determination of trace metals and analysis of arsenic species in tropical marine fishes from Spratly islands [J]. *Mar Poll Bull*, 2017, 122(1–2): 464–469.
- [31] Peshut PJ, Morrison RJ, Brooks BA. Arsenic speciation in marine fish and shellfish from American Samoa [J]. *Chemosphere*, 2008, 71(3): 484–492.
- [32] Choi SD, Son HS, Choi M, *et al.* Accumulation features of arsenic species in various fishes collected from coastal cities in Korea [J]. *Ocean Sci J*, 2015, 50(4): 741–750.
- [33] Cai Y, Georgiadis M, Fourqurean JW. Determination of arsenic in seagrass using inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrochim Acta Part B-Atomic Spectrosc*, 2000, 55(9): 1411–1422.
- [34] Khokiattiwong S, Kornkanitnan N, Goessler W, *et al.* Arsenic compounds in tropical marine ecosystems: similarities between mangrove forest and coral reef [J]. *Environ Chem*, 2009, 6(3): 226–234.
- [35] Zhang W, Wang WX, Zhang L. Comparison of bioavailability and biotransformation of inorganic and organic arsenic to two marine fish [J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(5): 2413–2423.
- [36] Maher WA, Foster SD, Taylor AM, *et al.* Arsenic distribution and species in two *Zostera capricorni* seagrass ecosystems, New South Wales, Australia [J]. *Environ Chem*, 2011, 8(1): 9–18.
- [37] Zhang W, Chen LZ, Zhou YY, *et al.* Biotransformation of inorganic arsenic in a marine herbivorous fish *Siganus fuscescens* after dietborne exposure [J]. *Chemosphere*, 2016, 147: 297–304.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介

宋冬冬, 博士在读, 主要研究方向为环境科学。
E-mail: songdongdong16@mailsucas.ac.cn

张 伟, 副教授, 主要研究方向为环境科学。
E-mail: zh_wei@gzhu.edu.cn