

# 2017~2019年日照市市售海带中铅、镉、汞、砷、无机砷污染监测分析

杨玉凤, 李丽丽, 陈建文\*, 秦鹏, 熊婕

(日照市疾病预防控制中心, 日照 276826)

**摘要:** **目的** 调查日照市市售海带中常见污染物铅、镉、汞、砷、无机砷污染的含量。**方法** 在市直、县区各农贸市场、超市、食堂等进行随机采样, 用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS)测定市售海带中铅、镉、汞、砷的含量, 用液相色谱-原子荧光光谱仪测定无机砷的含量, 并按照湿、淡干、盐干等3种海带样品进行分类, 对检测结果进行比较分析。**结果** 3类样品中铅、镉、汞、砷及无机砷的含量在不同年度之间具有一致性。在同一年度中, 铅、镉、砷含量的平均值为湿<盐干<淡干; 汞含量平均值为湿<盐干、淡干, 盐干、淡干样品中汞含量无显著差异; 湿样品无机砷含量均合格, 而淡干、盐干样品合格率偏低。**结论** 海带中铅、镉、汞、砷、无机砷污染普遍存在, 监管与安全风险评估中应重视在湿、淡干与盐干海带中铅、镉、汞、砷、无机砷含量的差别。

**关键词:** 海带; 铅; 镉; 汞; 砷; 无机砷; 污染

## Monitoring and analysis of lead, cadmium, mercury, arsenic and inorganic arsenic pollution in marketed kelp sold in Rizhao city from 2017 to 2019

YANG Yu-Feng, LI Li-Li, CHEN Jian-Wen\*, QIN Peng, XIONG Jie

(Rizhao Center for Disease and Prevention, Rizhao 276826, China)

**ABSTRACT: Objective** To investigate the pollution contents of lead, cadmium, mercury, arsenic and inorganic arsenic in the kelp sold in Rizhao. **Methods** Random sampling was conducted in farmers' markets, supermarkets and canteens in cities and counties. The contents of lead, cadmium, mercury, and arsenic in commercial kelp were determined by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), the contents of inorganic arsenic were determined by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometer, and the detection results were compared and analyzed according to the classification of wet, light-dry, and salt-dry kelp samples. **Results** The contents of lead, cadmium, mercury, arsenic and inorganic arsenic in the 3 categories of samples were consistent from year to year. In the same year, the average contents of lead, cadmium and arsenic were wet<salt-dry<light-dry. The average value of mercury content were wet < salt-dry and light-dry, and there was no significant difference in mercury content between salt-dry and light-dry samples. The content of inorganic arsenic in wet samples was all qualified, but the qualification rates of dry and salt samples were low. **Conclusion** The contamination of lead, cadmium, mercury, arsenic and inorganic arsenic in kelp is widespread, so the difference of the contents of lead, cadmium, mercury, arsenic and inorganic arsenic in kelp should be paid attention to in the supervision and safety risk assessment.

\*通讯作者: 陈建文, 副主任技师, 主要研究方向为卫生理化检验与分析。E-mail: rzdccejw@126.com

\*Corresponding author: CHEN Jian-Wen, Associate Chief Technician, Rizhao Center for Disease and Prevention, No.136 Beijing Road, Donggang District, Rizhao 276826, China. E-mail: rzdccejw@126.com

**KEY WORDS:** kelp; lead; cadmium; mercury; arsenic; inorganic arsenic; pollution

## 1 引言

海带是海水中生长的大型藻类植物, 其含有大量有益于人类健康的药用活性成分, 包括多糖、不饱和脂肪酸、蛋白质、氨基酸、多肽、牛磺酸、多萜、甾类和酶等, 是营养价值较高的海洋蔬菜, 具有降血脂、降血糖、调节免疫和抗氧化等多种生物功能<sup>[1,2]</sup>。随着近年来食品风险监测工作的不断深入, 对于海带中有害元素铅、镉、汞、砷、无机砷含量的监测分析时有报道<sup>[3-5]</sup>, 为了解日照市市售海带中铅、镉、汞、砷、无机砷含量现状, 本文按照《日照市食品污染物及有害因素监测方案》<sup>[6]</sup>的要求, 2017~2019 年连续 3 年在日照市辖区内进行了采样监测, 观察市售海带污染现状, 为消费者日常饮食以及食品企业的海带深加工提供参考。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品来源

在市直、县区各农贸市场、超市、食堂等定期进行随机采样, 共采集包装、散装海带样品 271 份。

### 2.2 主要仪器

ICAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma source mass spectrometer, ICP-MS)(美国 Thermo Scientific 公司); Mars6 高通量密闭微波消解系统(美国 CEM 公司); EHD-40 电热赶酸仪(北京东航科仪仪器有限公司); AFS-933 原子荧光光度计、SAP-20 形态分析预处理装置(北京吉天仪器有限公司); HM100 刀式研磨仪(北京格瑞德曼仪器设备有限公司); LCD-A200 电子分析天平(美国康州 HZ 电子科技有限公司)。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 检测方法

海带中铅、镉、汞、砷的测定: 取成品海带可食部分经研磨粉碎, 再以四分法分出适量样品, 直接称重经微波消解后, 参照 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》<sup>[7]</sup>及历年的《国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》<sup>[8]</sup>中食品中多元素测定的电感耦合等离子体质谱分析方法标准操作程序; 无机砷的测定参照 GB 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》<sup>[9]</sup>采用第一法液相色谱-原子荧光光谱法, 无机砷的含量以 As(III)含量与 As(V)含量之和计, 方法检出限为 0.08 mg/kg。

#### 2.3.2 判定依据

铅的判定参照 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食

品中污染物限量》<sup>[10]</sup>中对藻类及其制品的规定 1.0 mg/kg (干重计); 汞、砷、无机砷参考 NY/T1709-2011《绿色食品藻类及其制品》<sup>[11]</sup>中甲基汞限量 0.5 mg/kg、无机砷限量 1.5 mg/kg 的要求。镉在食品中污染物限量中没有具体的要求。

#### 2.3.3 统计方法

使用 Excel2007 版对收集的资料进行录入和整理, 使用 SPSS16.0 进行统计分析, 用 $\chi^2$ 检验, 均值之间的比较采用方差分析  $F$  值检验, 以  $P < 0.05$  水平方可认为有统计学意义。

## 3 结果与分析

将样品分别以年度分类, 其中 2017 年度样品数为 104 份, 2018 年度样品数为 92 份, 2019 年度样品数为 75 份; 再按照湿(包括新鲜海带、经加工后包装而成即食海带丝等)、淡干(经除盐后制作成的干海带, 包括散装或包装定型的海带丝、海带块、海带板等)、盐干(未经除盐处理或有意加盐而制作成的干海带, 包括散装或包装定型的海带丝、海带块等)分类; 对检测结果进行分析。

### 3.1 海带中铅含量

271 份海带样品中铅的检测情况, 见表 1。样品按照湿、淡干、盐干分类, 3 类样品中铅含量在不同年度之间仍保持一致, 即湿样品均值为 0.098、0.101、0.102 mg/kg; 淡干样品均值为 1.026、1.263、1.244 mg/kg; 盐干样品均值为 0.845、0.896、0.856 mg/kg。在同一年度中, 其铅含量平均值均是: 湿 < 盐干 < 淡干 ( $F=142.56, P < 0.05$ )。用 GB 2762-2017《食品安全国家标准食品中污染物限量》<sup>[10]</sup>中对藻类及其制品的限量要求 1.0 mg/kg(干重计)来评价, 淡干样品铅含量合格率在 3 年间仅为 40.00%、36.67%、35.00%, 而盐干样品铅含量合格率在 3 年间分别为 84.21%、87.50%、89.66%, 明显高于淡干海带样品 ( $\chi^2=54.63, P < 0.05$ )。

### 3.2 海带中镉含量

271 份海带样品中镉的检测情况, 见表 2。同时样品按照湿、淡干、盐干分类, 3 类样品中镉含量在不同年度之间保持一致, 即湿样品均值为 0.021、0.023、0.025 mg/kg; 淡干样品均值为 0.394、0.441、0.367 mg/kg; 盐干样品均值为 0.221、0.223、0.212 mg/kg。在同一年度中, 其平均值均是: 湿 < 盐干 < 淡干 ( $F=362.23, P < 0.05$ ), 这与海带样品中铅含量一致。

表 1 271 份海带样品中铅含量分布情况

Table 1 Distribution of lead content in 271 kelp samples

检品分类	检品数( <i>n</i> )	含量范围/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	中位数/(mg/kg)	合格检品数( <i>n</i> )	合格率/%	
2017 年度	湿	36	0.032~0.126	0.098	0.101	/	/
	淡干	30	0.654~2.542	1.026	1.237	12	40.00
	盐干	38	0.325~1.264	0.845	0.890	32	84.21
2018 年度	湿	30	0.036~0.148	0.101	0.126	/	/
	淡干	30	0.676~2.268	1.263	1.168	11	36.67
	盐干	32	0.352~1.783	0.896	0.912	28	87.50
2019 年度	湿	26	0.078~0.196	0.102	0.121	/	/
	淡干	20	0.745~2.634	1.244	1.302	7	35.00
	盐干	29	0.411~1.827	0.856	0.913	26	89.66

表 2 271 份海带样品中镉含量分布情况

Table 2 Cadmium content distribution in 271 kelp samples

检品分类	检品数( <i>n</i> )	含量范围/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	中位数/(mg/kg)	
2017 年度	湿	36	0.006~0.034	0.021	0.026
	淡干	30	0.335~0.621	0.394	0.398
	盐干	38	0.134~0.294	0.221	0.179
2018 年度	湿	30	0.008~0.032	0.023	0.028
	淡干	30	0.233~0.672	0.441	0.421
	盐干	32	0.174~0.275	0.223	0.214
2019 年度	湿	26	0.006~0.039	0.025	0.029
	淡干	20	0.324~0.605	0.367	0.375
	盐干	29	0.164~0.258	0.212	0.217

### 3.3 海带中汞含量

271 份海带样品中汞的检测情况, 见表 3。3 类样品中汞含量在不同年度之间仍保持一致性, 即湿样品均值为 0.005、0.004、0.006 mg/kg, 淡干样品均值为 0.038、0.042、0.036 mg/kg, 盐干样品均值为 0.035、0.035、0.032 mg/kg。在同一年度中, 其汞含量平均值均是: 湿<盐干、淡干 ( $F=387.24, P<0.05$ ), 而盐干、淡干样品中汞含量差异不显著 ( $F=2.46, P>0.05$ )。所有检品总汞含量均未超过 0.5 mg/kg 的甲基汞的要求。

### 3.4 海带中砷与无机砷含量

271 份海带样品中砷与无机砷的检测情况, 见表 4。3 类样品中砷含量在不同年度之间仍保持一致性, 即, 湿样品均值为 8.36、7.45、6.23 mg/kg, 淡干样品均值为 35.36、44.12、37.45 mg/kg, 盐干样品均值为 23.64、33.04、35.08 mg/kg。在同一年度中砷含量平均值均是: 湿<盐干<淡干 ( $F=102.72, P<0.05$ )。以砷含量超过 1.5 mg/kg 的样品测定无机砷含量, 湿样品无机砷含量合格率均为 100.00%, 而淡干、盐干样品无机砷含量合格率较低 ( $\chi^2=17.67, P<0.05$ )。

表 3 271 份海带样品中汞含量分布情况

Table 3 Mercury content distribution in 271 kelp samples

检品分类	检品数( <i>n</i> )	含量范围/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	中位数/(mg/kg)	
2017 年度	湿	36	0.001~0.015	0.005	0.006
	淡干	30	0.012~0.106	0.038	0.040
	盐干	38	0.008~0.098	0.035	0.036
2018 年度	湿	30	0.002~0.012	0.004	0.005
	淡干	30	0.005~0.097	0.042	0.038
	盐干	32	0.005~0.099	0.035	0.033
2019 年度	湿	26	0.003~0.020	0.006	0.004
	淡干	20	0.012~0.105	0.036	0.032
	盐干	29	0.006~0.086	0.032	0.031

表 4 271 份海带样品中砷与无机砷含量分布情况  
Table 4 Distribution of arsenic and inorganic arsenic in 271 kelp samples

样品分类	样品数(n)	砷含量范围/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	无机砷检测数(n)	无机砷含量范围/(mg/kg)	合格样品数(n)	合格率/%
2017 年度 湿	36	0.35~24.33	8.36	22	ND-0.82	36	100.00
2017 年度 淡干	30	3.86~87.32	35.36	30	0.12-4.26	24	80.00
2017 年度 盐干	38	1.21~60.28	23.64	32	ND-3.12	30	78.94
2018 年度 湿	30	0.31~19.66	7.45	18	ND-1.22	30	100.00
2018 年度 淡干	30	4.15~89.73	44.12	30	ND-4.02	23	76.67
2018 年度 盐干	32	3.23~93.15	33.04	32	0.10-4.67	30	93.75
2019 年度 湿	26	0.26~20.84	6.23	16	ND-1.05	26	100.00
2019 年度 淡干	20	3.22~84.65	37.45	20	0.22-2.86	18	90.00
2019 年度 盐干	29	2.45~76.02	35.08	29	0.19-3.07	25	96.21

注: ND: 小于方法的检出限。

## 4 结论与讨论

在市售海带污染物含量调查分析过程中, 以市场上最常见的 3 种成品海带形式进行分类<sup>[12,13]</sup>, 旨在为消费者以及海带深加工企业提供一个直观印象, 使消费者与海带深加工企业能够通过此分类形式就能了解到成品海带中污染物含量的大致情况。在湿海带脱水与盐干海带脱盐后, 三者中不同污染物含量是否存在一致性, 需要考虑生产加工方式可能对成品海带的影响。海带中铅、镉、汞、砷、无机砷的污染普遍存在<sup>[14,15]</sup>, 但对海带监管与评价还缺少具体的依据, 在 GB 2762-2017《食品安全国家标准食品中污染物限量》<sup>[10]</sup>中对藻类及其制品中的铅做出了限量要求, 汞、砷、无机砷需参考 NY/T1709-2011《绿色食品藻类及其制品》<sup>[11]</sup>中甲基汞、无机砷限量要求, 而镉在食品中污染物限量中没有明确要求。在 GB 2762-2017<sup>[10]</sup>中对藻类及其制品中的铅做出限量要求时, 只规定 1.0 mg/kg(干重计), 在 NY/T1709-2011<sup>[11]</sup>中甲基汞、无机砷限量要求上, 无明确称重方式要求, 对市场上不同海带产品(湿、淡干、盐干)如何参照评价没有可操作性的说明。在实践中, 干海带又被商家分为淡干海带与盐干海带, 本研究发现, 湿(或鲜)海带、淡干海带与盐干海带中铅、镉、汞、砷、无机砷的含量差别较大。

## 参考文献

- [1] 杜佳垠. 海带常见种类分布与增殖前景[J]. 渔业经济研究, 2006, 1(1): 19-24.  
Du JY. Common species distribution of kelp and the prospect of increasing breeding [J]. Fish Econ Res, 2006, 1(1): 19-24.
- [2] 张优琴. 海带药理作用的研究概况[J]. 中华航海医学与高压医学杂志, 2014, 21(4): 283-284.  
Zhang YQ. Study on the pharmacological action of kelp [J]. Chin J Naut Med High Press Med, 2014, 21(4): 283-284.
- [3] 胡进, 陆锡锋, 张成, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定海带

中铅、镉、铬、铜和锌[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 286-288.

Hu J, Lu XF, Zhang C, et al. Determination of lead, cadmium, chromium, copper and zinc in kelp by microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food Sci, 2012, 33(20): 286-288.

- [4] 高志杰, 汪婵娜, 郑海波, 等. 宁波市 2012 年海产品重金属污染状况分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(15): 3114-3116.  
Gao ZJ, Wang LN, Zheng HB, et al. Analysis of heavy metal pollution of seafood in Ningbo in 2012 [J]. Chin J Health Lab Sci, 2013, 23(15): 3114-3116.
- [5] 云奋, 吴明明, 廖凯. 海南省藻类制品中 42 种元素含量调查与分析[J]. 现代预防医学, 2017, 44(17): 3118-3120.  
Yun F, Wu MM, Liao K. Investigation and analysis of 42 elements in algae products in Hainan province [J]. Mod Prev Med, 2017, 44(17): 3118-3120.
- [6] 日照市人民政府. 日照市食品污染物及有害因素监测方案[B]. Rizhao Municipal People's Government. Monitoring scheme of food pollutants and harmful factors in Rizhao [B].
- [7] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准食品中多元素的测定[S]. GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multi elements in food [S].
- [8] 国家食品安全风险评估中心. 国家食品污染和有害因素风险监测工作手册[B]. Assessment center of National on food safety risk. Food pollution and harmful factors risk of national monitoring manual [B].
- [9] GB 5009.11-2014 食品安全国家标准食品中总砷及无机砷的测定[S]. GB 5009.11-2014 National food safety standard-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food [S].
- [10] GB 2762-2017 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. GB 2762-2017 National food safety standard-Limit of pollutants in food [S].
- [11] NY/T1709-2011 绿色食品藻类及其制品[S]. NY/T 1709-2011 Green food-Algae and algae products [S].
- [12] 林洪, 周青, 慕全贵, 等. 我国海藻食品质量安全问题及对策[J]. 食品科学技术学报, 2015, 33(5): 8-11.  
Lin H, Zhou Q, Mu QG, et al. Quality safety issues and countermeasures of Chinese seaweed food [J]. J Food Sci Technol, 2015, 33(5): 8-11.

(责任编辑: 王 欣)

- [13] 岳昊, 孙英泽, 胡婧, 等. 中国海带产业及国际贸易情况分析[J]. 农业展望, 2013, (9): 65-69.

Yue H, Sun YZ, Hu J, *et al.* Analysis of kelp industry in China and international trade [J]. *Agric Outlook*, 2013 (9): 65-69.

- [14] 高志杰, 汪婵娜, 姚浔平, 等. 海产品中重金属铅、汞、镉、铬对人体健康的潜在风险评价[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(7): 1019-1021, 1025.

Gao ZJ, Wang LN, Yao XP, *et al.* Potential risk assessment of heavy metals lead, mercury, cadmium and chromium in seafood on human health [J]. *Chin J Health Lab Sci*, 2014, 24(7): 1019-1021, 1025.

- [15] 陈星星, 吴越, 周朝生, 等. 浙江沿海藻类重金属含量测定及健康风险评估[J]. 浙江农业学报, 2018, 30(6): 1029-1034.

Chen XX, Wu Y, Zhou CS, *et al.* Determination of heavy metal content of algae and health risk assessment in Zhejiang coastal area [J]. *Acta Agric Zhejiangensis*, 2018, 30(6): 1029-1034.

## 作者简介

杨玉凤, 主管医师, 主要研究方向为食品卫生与安全管理评价。

E-mail: yyf9575@163.com

陈建文, 副主任技师, 主要研究方向为卫生理化检验与分析。

E-mail: rzcdccjw@126.com