

梅州金柚中金属元素分析及膳食风险评估

聂荣荣*, 古勉辉, 董文静, 何文彬, 何志广, 沈洁, 戴尽波, 李虹红, 蔡智涛

(梅州市食品药品监督管理局, 梅州 514000)

摘要: 目的 采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)检测梅州金柚中 12 种金属元素含量, 分析其分布特征, 并对梅州金柚进行膳食风险评估。**方法** 样品经硝酸消化, 微波消解, 赶酸后上机测定。采用风险指数(risk index, RI)及目标危害系数(target hazard quotient/total target hazard quotient, THQ/TTHQ)对梅州金柚进行重金属污染风险评估。**结果** 果皮中 Mg、Ca、Fe、Zn、Se、Cu、Cr、As、Mn、Al 元素含量普遍大于果肉中各元素含量, 以 Mg、Ca 元素最为明显。除 4 批次金柚果皮 Se 含量稍大于 0.01 mg/kg 以外, 其他批次样品 Se 含量均小于 0.01 mg/kg, 故所检梅州金柚并不富硒。金柚样品中 Cd 的检测值 ≤ 0.007 mg/kg, Pb 检出值 ≤ 0.091 mg/kg, 均低于国家限量标准。**结论** 金柚中含有丰富的金属元素。Fe、Zn、Se、Cu、Cr、As、Mn、Al 元素 RI $\leq 9.321\%$, Cd 及 Pb 元素 THQ/TTHQ < 1 , 表明梅州金柚无明显膳食风险。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 梅州金柚; 金属元素; 风险评估; 风险指数; 目标危害系数

Metallic element analysis and dietary risk assessment of Meizhou golden pomelo

NIE Rong-Rong*, GU Mian-Hui, DONG Wen-Jing, HE Wen-Bin, HE Zhi-Guang, SHEN Jie,
DAI Jin-Bo, LI Hong-Hong, CAI Zhi-Tao

(Meizhou Institutes for Food and Drug Control, Meizhou 514000, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the content and distribution characteristics of 12 kinds of metal elements in Meizhou golden pomelo by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and assess dietary risk assessment of heavy metal contamination of Meizhou golden pomelo. **Methods** The samples were digested by nitric acid combined with microwave, and then determined by ICP-MS after driving the acid. Risk index (RI) and target hazard quotient/total target hazard quotient (THQ/TTHQ) were used to evaluate the risk of metal contamination of Meizhou golden pomelo. **Results** The content of Mg, Ca, Fe, Zn, Se, Cu, Cr, As, Mn and Al in the peel was generally higher than those in the flesh, and Mg and Ca was the most obvious. Except for the 4 batches of golden pomelo whose selenium content was slightly greater than 0.01 mg/kg, the other batches of samples had Se content less than 0.01 mg/kg, so the samples of Meizhou golden pomelo were not rich in Se. The detection range of Cd in gold pomelo samples was less than 0.007 mg/kg, and the detection value of Pb was less than 0.091 mg/kg, lower than the national limit standard. **Conclusion** Meizhou gold pomelo is rich in metal elements. RI and THQ/TTHQ

基金项目: 梅州市社会发展科技计划项目(2019B162)

Fund: Supported by the Meizhou Social Development Science and Technology Project (2019B162)

*通信作者: 聂荣荣, 硕士, 质量工程师, 主要研究方向为食品农产品检测。E-mail: nierongrong1989@126.com

*Corresponding author: NIE Rong-Rong, Master, Quality Engineer, Meizhou Institute for Food and Drug Control, No.80, Meiyuan Road, Binfang District, Meizhou 514000, China. E-mail: nierongrong1989@126.com

evaluation results show that RI of Fe, Zn, Se, Cu, Cr, As, Mn and Al is less than 9.321%, and THQ/TTHQ for Cd and Pb is less than 1, indicating that there is no significant dietary risk of Meizhou golden pomelo.

KEY WORDS: inductively coupled plasma-mass spectrometry; Meizhou golden pomelo; metallic element; risk assessment; risk index; target hazard quotient/total target hazard quotient

0 引言

农药、有机肥、套袋、农膜等农资产品的常年投入, 易导致土壤、水体中重金属不断累积, 通过食物链在植物、动物和人体内累积, 对生态环境和人体健康构成威胁^[1-3]。邱信学等^[4]测定梅州土壤中 Pb、Zn、Cr、Cd、Ni、Cu 含量, 发现所检测样品中菜园土壤及果园土壤分别为中度污染和重度污染等级, 两者重金属 Cr 均超标。利锋等^[5]对梅州农村饮用水中的重金属元素进行了监测和分析, 发现 Fe、Mn、Zn、Pb 有超标现象。钟京芝等^[6]对重庆市垫江县白柚中重金属 Pb 和 Cd 进行了检测分析, 发现垫江县白柚中重金属 Pb 和 Cd 处于安全水平。朱鹏^[7]测定了 46 批文旦柚重金属含量, 其中 12 批次检测出重金属 Pb, 是标准限量的 72%, 单因子污染指数为 0.72, 进入警戒等级。肥料、土壤、水体等中的重金属都有可能对金柚果品重金属超标, 而目前对于梅州金柚中金属元素分布特征及膳食风险评价还未见报道, 所以对梅州金柚中金属元素分布特征及膳食风险评价具有重要意义。

目前常用的一些评估食品中金属元素的膳食风险评估方法有危险商数(health quotient, HQ)、每日饮食指数(daily dietary index, DDI)、目标危害系数(target hazard quotient/total target hazard quotient, THQ/TTHQ)、健康风险指数(health risk index, HRI)、膳食摄入风险概率(risk quotient, RQ)等^[8-15]。目标危害系数(THQ/TTHQ)是美国环境保护局于 2000 年建立的一种用于评估人体通过食物摄入重金属风险的一种评估方法, 用于评估膳食带来的健康风险, 由食物摄入量×食物中的重金属含量×暴露频率×暴露时间/(重金属口服参考剂量×平均体重×非致癌物的平均接触时间)表征, 相比其他食品中重金属的人体健康风险评估方法, 目标危害系数(THQ/TTHQ)还考虑了暴露频率、暴露时间、体重等指标的影响, 既能评价单一重金属的潜在风险, 又能评价多种重金属复合暴露的健康风险^[9]。风险指数(risk index, RI)采用风险指数对膳食风险进行评估, 由食物中金属元素含量×该种水果的日均消费量/可耐受最高摄入量(tolerable upper intake level, UL)×100 而得, 比值越小则风险越小^[15]。

本研究在初步探究梅州金柚中 12 种金属元素含量的分布特征的基础上, 选用 THQ/TTHQ 评价金柚中 Pb 和 Cd 这两种国标中有严格限量的金属元素的膳食健康风险, 采用 RI 结合 UL 对国家标准没有设定限量指标的 Fe、Zn、

Se、Cu、Cr、As、Mn、Al 元素进行膳食风险评估。以期梅州金柚品牌树立及金柚制品安全生产提供科学理论依据, 并为居民膳食安全提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

沙田柚: 采集于 5 家梅州本地超市及金柚批发市场, 沙田柚样品为梅州种植。各地点采集 3 批次, 4 分法制样处理为 1 批次。5 个采样点共 5 批次, 每份样品再分为外层果皮(SYX-1, X=1, 2, 3, 4, 5), 中间层果皮(SYX-2, X=1, 2, 3, 4, 5), 果肉(SYX-3, X=1, 2, 3, 4, 5) 3 部分, 共计 15 份样品。

蜜柚: 采集于 5 家梅州金柚种植基地套袋蜜柚与不套袋蜜柚各 3 批次, 样品前处理时每架蜜柚 4 分法取样处理为 1 批次, 共得 5 份套袋蜜柚(YY)和 5 份不套袋蜜柚(WY), 每份样品再分为外层果皮(YYX-1, WYX-1, X=1, 2, 3, 4, 5), 中间层果皮(YYX-2, WYX-2, X=1, 2, 3, 4, 5), 果肉(YYX-3, WYX-3, X=1, 2, 3, 4, 5) 3 部分, 共计 30 份样品。

葡萄柚: 采集于 5 家梅州金柚种植基地, 各地点采集 3 批次, 4 分法制样处理为 1 批次。5 个采样点共 5 批次, 葡萄柚结构类似浆果, 中间层果皮极薄, 每份样品再分为果皮(PYX-1, X=1, 2, 3, 4, 5), 果肉(PYX-2, X=1, 2, 3, 4, 5) 2 部分, 共计 10 份样品。

Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Se、Cd、Pb、Sc、In、Bi 标准品(1000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 65%硝酸(分析级, 默克股份两合公司); 氩气、氮气[纯度≥99.999%, 大成(广州)气体有限公司]。

1.2 仪器与设备

NexION™ 350X 电感耦合等离子体质谱仪[珀金埃尔默仪器(上海)有限公司]; ETHOS UP 微波消解仪(北京莱伯泰科股份有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

试样制备: 各部分样品经缩分后切碎, 破壁机处理成果泥状-18℃冷冻保存备用。

样品前处理: 取制备好的金柚样品, 常温解冻 4 h 称样, 称取样品 0.2~0.5 g 于消解罐中, 加入 5 mL 硝酸, 放入微波消解仪中消解, 冷却后取出, 控温电热板上 130℃赶

酸至 1 mL 左右, 一级水定容至 10 mL 上机测定。

1.3.2 标准工作溶液配制及校准曲线制作

分别吸取各金属元素储备液配制成如表 1 浓度的混合标准工作溶液, 其中 Sc、In、Bi 为内标物。

表 1 金属元素混合标准工作液质量浓度
Table 1 Standard working liquid concentration of mixed metallic element

目标元素	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
Mg/(μg/mL)	0.4	2	4	12	20
Al/(μg/mL)	0.1	0.5	1	3	5
Ca/(μg/mL)	0.4	2	4	12	20
Sc/(ng/mL)	20	20	20	20	20
Cr/(ng/mL)	1	5	10	30	50
Mn/(ng/mL)	10	50	100	300	500
Fe/(μg/mL)	0.1	0.5	1	3	5
Cu/(ng/mL)	10	50	100	300	500
Zn/(ng/mL)	10	50	100	300	500
As/(ng/mL)	1	5	10	30	50
Se/(ng/mL)	20	100	200	600	1000
Cd/(ng/mL)	1	5	10	30	50
In/(ng/mL)	20	20	20	20	20
Pb/(ng/mL)	1	5	10	30	50
Bi/(ng/mL)	20	20	20	20	20

1.3.3 仪器条件

模式: 碰撞模式; 采集模式: 跳峰; 采样深度: 9 mm; 氦气流速: 4 mL/min; 等离子气: 15.00 L/min; 载气流速: 0.80 L/min; 辅助气: 1.2 L/min; 射频功率: 1300 W。

1.4 食物中金属元素风险指数计算

采用 RI 对膳食风险进行评估, 金柚中的金属元素含量与 UL 的比值越小则风险越小, 当 $R \leq 100\%$ 时, 表示风险可以接受; 当 $R > 100\%$ 时, 表示有不可接受的风险。计算公式为^[15]:

$$RI = C \times I_R / UL \times 100$$

式中, RI 为风险指数, %; C 为该种水果的矿质元含量, mg/kg; I_R 为该种水果的日均消费量, kg/d; UL 为可耐受最高摄入量, mg/d。

1.5 金属元素膳食健康风险评估

采用 THQ/TTHQ 法, 通过假设人体摄入重金属剂量等于吸收剂量, 单一重金属风险 $THQ < 1$ 为无明显健康风险, $THQ > 1$, 表明极大可能存在健康风险。多种重金属复合风险 $TTHQ < 1$, 表明健康风险较低, $TTHQ > 1$, 表明多

种重金属会对人体健康产生较大风险。具体计算公式为^[16]:

单一重金属风险计算公式:

$$THQ = \frac{E_F \times E_D \times F_{IR} \times C}{R_{ID} \times W_{AB} \times T_A} \times 10^{-3}$$

多种重金属风险计算公式:

$$TTHQ = \sum THQ$$

式中, E_F 为人群暴露频率, 120 d/年(金柚约从十月份开始成熟到一月份下架); E_D 为暴露时间, 26 年^[17]; F_{IR} 为食品摄入量, 100 g/d, 参照《中国居民膳食指南》中膳食结构人均水果日摄入量 200~400 g^[18], 设柚子季节金柚摄入率占 50%; C 为金柚中的检测所得重金属含量, mg/kg; R_{ID} 为每日口服参考剂量, $Cd = 0.001$ mg/kg, $Pb = 0.0035$ mg/kg^[10,19-20]; W_{AB} 为我国人均体重, 63 kg^[1]; T_A 为平均暴露时间, 取值为 365 d/年 $\times E_D$ ^[17]。

2 结果与分析

2.1 线性范围和检出限

混合标准工作溶液上机测试, 得到线性回归方程, 以空白溶液(1 mol/L 硝酸)所产生的信号的 20 次测定值的 3 倍标准偏差, 代入标准曲线方程, 得到的质量浓度值即为检出限, 结果见表 2。12 种金属元素在表 1 线性范围内线性关系良好, 相关系数(r)大于 0.9992, 检出限为 0.002~0.410 μg/L, 定量限为 0.007~1.367 μg/L。

表 2 12 种金属元素的标准曲线方程、相关系数和检出限
Table 2 Standard equations, correlation coefficients and detection limits of 12 kinds of mineral elements

元素	标准曲线	相关系数 r	检出限/(μg/L)	定量限/(μg/L)
Mg	Y=22X	0.9999	0.130	0.433
Al	Y=0.996X	0.9996	0.150	0.500
Ca	Y=0.033X	0.9993	0.410	1.367
Cr	Y=0.170X	0.9999	0.061	0.203
Mn	Y=0.091X	0.9999	0.042	0.140
Fe	Y=3.062X	0.9999	0.150	0.500
Cu	Y=0.038X	0.9999	0.017	0.057
Zn	Y=0.012X	0.9999	0.130	0.433
As	Y=0.002X	0.9992	0.002	0.007
Se	Y=0.001X	0.9995	0.003	0.010
Cd	Y=0.011X	0.9999	0.012	0.040
Pb	Y=0.039X	0.9994	0.031	0.103

在 SY1-1 样品中分别加入各元素的标准溶液, 计算加标回收率。加标回收率在 85.6%~107.9%之间, 如表 3 所示。对加标样品溶液连续重复测定 11 次(n=11), 计算测定方法的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 结果表明 RSD 在 0.9~6.4%之间, 表明该实验方法的精密度良好。

表 3 12 种金属元素的加标回收率和 RSD($n=11$)
Table 3 Recoveries and RSDs of 12 kinds of mineral elements ($n=11$)

元素	样品测定值 /(ng/mL)	加标量 /(ng/mL)	测定量 /(ng/mL)	回收率 /%	RSD/ %
Mg	2178.775	4000	6067.922	97.2	1.9
Al	262.326	1000	1249.307	98.7	5.4
Ca	12765.113	4000	16753.406	99.7	1.8
Cr	9.201	10	19.054	98.5	5.7
Mn	15.222	100	24.441	92.2	3.3
Fe	130.374	1000	218.772	88.4	6.4
Cu	13.382	100	21.946	85.6	0.9
Zn	13.208	100	22.472	92.6	5.5
As	0.199	10	1.151	95.2	3.5
Se	0.068	200	1.100	103.2	4.6
Cd	0.020	10	1.015	99.5	1.3
Pb	1.321	10	2.400	107.9	3.9

2.2 梅州金柚金属元素含量分析

采用 ICP-MS 对消解液进行测定, 每个样品平行测定 3 次, 取平均值。由表 4 可见, 金柚中含有丰富的金属元素, 尤其是人体必需常量元素 Ca 和 Mg。Ca 含量在所测元素中最高, 柚皮中 Ca 平均含量为 1335.396 mg/kg, 果肉中 Ca 平均含量为 182.4622 mg/kg。其次为 Mg 的含量, 柚皮中 Mg 平均含量为 164.3624 mg/kg, 果肉中 Mg 平均含量为 58.8633 mg/kg。且果皮中 Ca、Mg 含量大于果肉中的含量。有研究显示香蕉、苹果、雪梨中 Ca 含量为 40~80 mg/kg^[21], 而柚子果肉中钙含量约为香蕉、苹果、雪梨的 3~4 倍, 金柚果皮钙含量约为这 3 种水果的 10~20 倍。所以, 柚皮具有极大的开发潜力, 深加工意义重大, 尤其是蜜柚和沙田柚果皮厚实, 柚子成熟季节会产生大量的柚皮, 资源丰富。柚皮产品的开发不仅可以提供居民矿质元素的摄入, 还可以提高柚果的利用率。目前, 以柚皮为原料深加工的食品有柚皮糖、柚皮馅料等, 加工模式和产品有待进一步开发。

表 4 金柚样品中各金属元素含量($n=3$, mg/kg)
Table 4 Content of various mineral elements in gold pomelo samples ($n=3$, mg/kg)

金柚样品	Mg	Al	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
SY1-1	67.790	8.162	397.172	0.286	0.474	4.056	0.416	0.411	0.006	0.002	0.001	0.041
SY1-2	115.698	17.476	552.886	0.079	0.545	7.575	0.380	0.649	0.016	0.000	0.002	0.084
SY1-3	29.175	5.589	118.863	0.115	0.198	2.813	0.233	0.305	0.005	0.007	0.000	0.025
SY2-1	88.653	15.483	245.783	0.084	0.640	8.921	0.462	0.598	0.015	0.000	0.002	0.070
SY2-2	157.627	10.861	518.550	0.057	0.622	4.374	0.924	0.603	0.012	0.002	0.001	0.039
SY2-3	37.596	10.663	132.169	0.124	0.313	6.138	0.442	0.362	0.009	0.000	0.001	0.049
SY3-1	88.709	9.903	220.405	0.049	0.463	3.086	0.317	0.278	0.008	0.000	0.001	0.036
SY3-2	183.953	15.787	372.792	0.047	0.626	4.289	0.928	0.895	0.007	0.000	0.001	0.081
SY3-3	27.387	3.831	54.804	0.049	0.159	1.819	0.330	0.276	0.005	0.000	0.001	0.021
SY4-1	101.233	8.508	382.766	0.051	0.864	3.555	0.462	0.291	0.010	0.000	0.001	0.044
SY4-2	125.134	30.146	465.056	0.061	0.930	5.452	2.571	13.193	0.010	0.007	0.004	0.065
SY4-3	38.253	9.043	103.376	0.082	0.257	3.597	0.289	0.379	0.008	0.000	0.001	0.035
SY5-1	154.105	13.879	592.578	0.051	1.922	4.850	0.684	0.476	0.010	0.001	0.001	0.056
SY5-2	102.413	9.616	517.612	0.040	1.095	3.651	0.405	0.489	0.007	0.000	0.000	0.027
SY5-3	49.377	4.245	163.232	0.025	0.413	2.741	0.501	0.395	0.005	0.000	0.001	0.020
PY1-1	85.979	5.681	291.489	0.040	0.844	3.188	0.509	0.298	0.008	0.005	0.001	0.042
PY1-2	74.112	6.031	118.390	0.027	0.363	2.570	0.340	0.302	0.007	0.000	0.001	0.060
PY2-1	133.430	7.046	548.102	0.037	1.282	3.453	0.669	0.318	0.009	0.004	0.001	0.028
PY2-2	87.325	5.020	186.505	0.025	0.449	2.906	0.344	0.263	0.008	0.008	0.000	0.012
PY3-1	88.824	8.894	428.674	0.073	1.026	3.043	0.776	0.331	0.010	0.000	0.001	0.036

表 4(续)

金柚样品	Mg	Al	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
PY3-2	73.745	4.230	175.538	0.024	0.348	1.829	0.369	0.349	0.006	0.000	0.001	0.021
PY4-1	77.213	8.197	1175.155	0.069	1.177	4.352	0.955	0.431	0.008	0.021	0.001	0.048
PY4-2	73.487	5.329	316.179	0.043	0.358	2.932	0.479	0.420	0.005	0.000	0.001	0.024
PY5-1	148.354	13.079	2309.067	0.082	1.666	7.372	1.121	0.664	0.014	0.002	0.002	0.066
PY5-2	66.041	4.566	291.950	0.037	0.304	2.873	0.439	0.343	0.007	0.001	0.000	0.023
YY1-1	183.551	16.382	1350.980	0.068	1.499	7.894	1.066	0.867	0.014	0.010	0.001	0.016
YY1-2	185.143	15.449	1230.993	0.057	1.172	5.559	0.645	0.987	0.009	0.000	0.001	0.072
YY1-3	80.206	7.444	187.588	0.031	0.316	3.380	0.533	0.622	0.006	0.000	0.000	0.018
YY2-1	208.144	11.161	1626.436	0.059	1.597	5.682	1.180	0.723	0.010	0.005	0.001	0.049
YY2-2	145.404	7.713	1132.902	0.047	1.107	3.851	0.657	0.964	0.009	0.000	0.001	0.056
YY2-3	68.452	3.330	193.802	0.020	0.251	2.955	0.489	0.594	0.004	0.000	0.001	0.021
YY3-1	265.952	15.914	2519.048	0.063	1.418	8.753	1.287	0.933	0.014	0.000	0.001	0.056
YY3-2	151.973	11.282	1482.808	0.052	0.900	8.958	0.799	1.694	0.015	0.017	0.001	0.063
YY3-3	57.351	7.161	254.155	0.059	0.253	5.490	0.465	0.551	0.009	0.000	0.001	0.089
YY4-1	197.911	21.100	2176.869	0.080	1.514	7.599	0.479	0.494	0.015	0.017	0.001	0.062
YY4-2	178.250	12.731	1393.182	0.069	1.308	6.755	0.648	0.784	0.011	0.000	0.001	0.053
YY4-3	85.530	14.109	295.399	0.065	0.438	15.180	0.435	0.556	0.013	0.000	0.001	0.057
YY5-1	252.200	17.638	2108.625	0.074	2.641	7.681	1.115	1.188	0.014	0.000	0.001	0.056
YY5-2	120.602	11.271	1193.240	0.049	1.408	7.231	0.641	1.624	0.014	0.000	0.001	0.059
YY5-3	59.031	4.584	167.038	0.021	0.319	3.061	0.357	0.323	0.005	0.006	0.001	0.014
WY1-1	176.609	10.060	1816.742	0.045	2.313	5.863	0.662	0.753	0.011	0.000	0.007	0.013
WY1-2	160.346	5.134	1343.175	0.032	1.006	3.099	0.610	3.679	0.007	0.002	0.001	0.034
WY1-3	57.200	3.920	132.600	0.027	0.227	2.407	0.381	0.714	0.005	0.000	0.001	0.035
WY2-1	154.142	9.990	1567.203	0.038	1.360	3.266	0.821	0.653	0.009	0.000	0.001	0.055
WY2-2	143.969	10.845	1330.038	0.055	1.105	5.211	0.750	0.916	0.012	0.008	0.001	0.073
WY2-3	37.351	5.655	134.468	0.034	0.225	2.105	0.260	0.357	0.008	0.000	0.001	0.047
WY3-1	266.888	9.150	1834.817	0.049	1.871	5.764	1.252	0.928	0.012	0.000	0.001	0.091
WY3-2	146.326	14.143	1570.533	0.062	1.325	5.172	0.807	1.257	0.014	0.000	0.002	0.022
WY3-3	55.155	6.956	143.280	0.041	0.223	2.784	0.398	0.506	0.007	0.008	0.001	0.033
WY4-1	183.695	10.163	1567.347	0.047	1.423	4.431	1.070	0.618	0.010	0.000	0.001	0.052
WY4-2	271.244	14.862	2259.547	0.062	1.716	6.065	0.885	1.207	0.011	0.006	0.001	0.045
WY4-3	48.464	4.309	166.262	0.029	0.202	2.296	0.357	0.457	0.004	0.000	0.000	0.035
WY5-1	411.145	22.847	6098.091	0.084	4.249	8.902	1.505	0.867	0.016	0.006	0.002	0.086
WY5-2	230.074	8.377	2118.189	0.198	1.931	9.080	0.770	0.811	0.012	0.000	0.001	0.042
WY5-3	72.028	15.315	313.646	0.050	0.326	3.469	0.452	0.631	0.010	0.001	0.001	0.034

注: SYX-Y, X=1, 2, 3, 4, 5; Y=1, 2, 3 分别为 5 种沙田柚外层果皮、中间层果皮和果肉; YYX-Y, WYX-Y, X=1, 2, 3, 4, 5; Y=1, 2, 3 分别为 5 种套袋蜜柚和 5 种不套袋蜜柚的外层果皮、中间层果皮和果肉; PYX-Y, X=1, 2, 3, 4, 5, Y=1, 2 分别表示 5 种葡萄柚的果皮和果肉。

Fe、Zn、Se、Cu、Cr 是人体必需微量元素, Mn 为人体可能必需的微量元素, Pb、Cd、As、Al 为具有潜在毒性, 但在低剂量时, 对人体可能是有益的微量元素。10 种微量元素果皮平均含量由高到低依次为 Al(12.541 mg/kg) > Fe(5.658 mg/kg) > Mn(1.344 mg/kg) > Zn(1.196 mg/kg) > Cu(0.835 mg/kg) > Cr(0.068 mg/kg) > Pb(0.060 mg/kg) > As(0.011 mg/kg) > Se(0.003 mg/kg) > Cd(0.001 mg/kg), 果肉中平均含量由高到低依次为 Al(6.567 mg/kg) > Fe(3.667 mg/kg) > Zn(0.435 mg/kg) > Cu(0.395 mg/kg) > Mn(0.297 mg/kg) > Cr(0.046 mg/kg) > Pb(0.040 mg/kg) > As(0.007 mg/kg) > Se(0.002 mg/kg) > Cd(0.001 mg/kg)。由此可见果皮中微量元素普遍大于果肉中相应的微量元素, 但在果肉中 Zn、Cu 平均含量稍大于 Mn 含量。多地地标规定富硒水果硒含量应在 0.01~0.10 mg/kg 范围内, 而本实验所采样品中, 除 4 批次金柚果皮硒含量稍大于 0.01 mg/kg 外, 其他批次样品硒含量均小于 0.01 mg/kg, 所以所检梅州金柚并不富硒。

Cd、Pb 作为有毒重金属元素, GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定新鲜水果中 Cd 的含量不得超过 0.05 mg/kg, Pb 的含量不得超过 0.1 mg/kg, 梅州金柚样品 Cd 的检测值≤0.007 mg/kg, Pb 检出值≤0.091 mg/kg, 小于国家限量指标。

2.3 金属元素风险评估

采用风险指数对 GB 2762—2017 没有规定限量指标

的 8 种金属元素 Fe、Zn、Se、Cu、Cr、As、Mn、Al 进行风险评估, WS/T 578.3—2017《中华人民共和国卫生行业标准中国居民膳食营养素参考摄入量第 3 部分: 微量元素》规定 Fe、Zn、Se、Cu 元素成人 UL 分别为 42 mg/d、40 mg/d、400 μg/d 和 8 mg/d。FAO/WHO 食品添加剂联合委员会(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)制定的总 As 的 UL 为 50 μg/kg·BW^[22], 我国人均体重按 63 kg 计算, 总 As 的 UL 为 3150 μg/d。Al 的每周耐受摄入量为 2 mg/kg·BW, 则 Al 的 UL 为 18 mg/d。《中国居民膳食营养素参考摄入量》规定 Mn 的 UL 为 10 mg/d。中国营养学会发布 Cr 的 UL 为 200 μg/d^[23]。由风险指数公式计算得表 5。

由表 5 可知, 这 8 种金属元素风险指数≤9.321%(< 100%), 表明居民从金柚中摄入金属元素的量是安全的。其中金柚全果综合膳食风险指数 Al > Cr > Fe > Mn > Cu > Zn > Se > As。各品种各元素果皮膳食风险指数均大于果肉, 表明果肉相对较安全, 可以放心食用, 但对于果皮深加工企业, 在利用果皮作为食品生产原料时, 应注意污染物的去除。

采用 THQ/TTHQ 法对 GB 2762—2017 有明确限量指标的 Cd 和 Pb 进行膳食风险和复合膳食风险进行评估。结果如表 6 所示。Cd 和 Pb 的 THQ 值及 TTHQ 均小于 1, 表明梅州金柚无明显膳食健康风险。

表 5 8 种金量元素风险指数(%)
Table 5 Risk index of 8 kinds of mineral elements (%)

金柚品种	金柚部位	Al	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se
葡萄柚	果皮	4.766	3.010	1.199	1.019	1.008	0.102	0.031	0.160
	果肉	2.797	1.560	0.364	0.624	0.493	0.084	0.021	0.045
	外层果皮	6.215	5.210	0.873	1.165	0.585	0.103	0.031	0.015
沙田柚	中间层果皮	9.321	2.840	0.764	1.207	1.302	0.791	0.033	0.045
	果肉	3.708	3.950	0.268	0.815	0.449	0.086	0.020	0.035
	外层果皮	6.912	2.630	2.243	1.344	1.328	0.191	0.037	0.030
无袋蜜柚	中间层果皮	5.791	3.238	0.902	1.031	0.831	0.251	0.028	0.034
	果肉	4.017	1.810	0.241	0.622	0.462	0.133	0.022	0.045
	外层果皮	5.950	2.894	0.884	1.004	0.874	0.290	0.028	0.038
套袋蜜柚	中间层果皮	5.276	2.904	0.908	0.963	0.789	0.190	0.027	0.036
	果肉	4.070	1.960	0.315	1.432	0.570	0.132	0.023	0.030

表 6 梅州金柚中 Cd 和 Pb 的目标危害系数
Table 6 Target hazard quotients of Cd and Pb in Meizhou golden pomelo

样品	部位	THQ		TTHQ
		Cd	Pb	
葡萄柚	果皮	0.001	0.007	0.007
	果肉	0.000	0.000	0.000
	外层果皮	0.001	0.007	0.008
沙田柚	中间层果皮	0.001	0.009	0.010
	果肉	0.000	0.004	0.005
	外层果皮	0.001	0.001	0.002
无袋蜜柚	中间层果皮	0.001	0.001	0.002
	果肉	0.000	0.005	0.006
	外层果皮	0.001	0.001	0.002
套袋蜜柚	中间层果皮	0.001	0.009	0.010
	果肉	0.000	0.006	0.006

3 结论与讨论

该方法检测金柚中 12 种金属元素灵敏度好、回收率高,可以满足金柚中金属元素的快速准确检验。用此方法测定了梅州蜜柚、沙田柚、葡萄柚中 12 种金属元素含量及分布特征。结果表明,梅州金柚中含有丰富的 Mg、Ca 元素,是常见香蕉、苹果等水果的几倍到几十倍。金柚果皮中各矿质元素含量普遍大于果肉中各元素含量,以 Mg、Ca 元素最为明显,但并未发现富硒样品。采用 RI 及 THQ/TTHQ 对 Al、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Se、Cd、Pb 进行了膳食健康风险评估,发现 Al、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Se 元素 $RI \leq 9.321\%$,Cd、Pb 元素 THQ 及 TTHQ < 1 。结果表明,梅州金柚无明显膳食健康风险,居民可以放心食用。

本研究只做了成人(18~49 周岁)食用沙田柚的膳食风险评估,对于婴幼儿、青少年及老年群体等特殊人群的膳食风险评估有待进一步研究。

参考文献

[1] SHAMMI SA, SALAM A, AKHTER H, *et al.* Assessment of heavy metal pollution in the agricultural soils, plants, and in the atmospheric particulate matter of a suburban industrial region in Dhaka, Bangladesh [J]. *Environ Monit Assess*, 2021, 193(2). DOI: 10.1007/s10661-015-4337-5

[2] WANG MH, LIU XY, YANG B, *et al.* Heavy metal contamination in surface sediments from lakes and their surrounding topsoils of China [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2021 (prepublish). DOI: 10.1007/s11356-020-12091-2

[3] SUKARJO, ZULAEHAH I, HANDAYANI CO, *et al.* Heavy metal

pollution assessment in paddy fields and dry land in Bandung district, West Java [J]. *IOP Conference Series: Earth Environ Sci*, 2021, 648(1). DOI: 10.1088/1755-1315/648/1/012114

[4] 邱信学, 周旭敏, 唐惠亲, 等. 耕地土壤重金属的测定与评价[J]. *广东化工*, 2017, 44(3): 147–148.

QIU XX, ZHOU XM, TANG HQ, *et al.* In the determination and assessment of the heavy metals content of arable soil [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2017, 44(3): 147–148.

[5] 利锋, 张学先. 梅州农村饮用水重金属元素监测与分析[J]. *广东微量元素科学*, 2005, (6): 53–56.

LI F, ZHANG XX. Supervision and analysis on heavy metals of drinking water in Meizhou's countryside [J]. *Guangdong Trace Elem Sci*, 2005, (6): 53–56.

[6] 钟京芝, 匡文玲. 垫江县白柚中重金属含量及质量安全评价[J]. *中国食品*, 2018, (21): 119.

ZHONG JZ, KUANG WL. Heavy metal content and quality safety evaluation of white pomelo in Dianjiang county [J]. *China Food*, 2018, (21): 119.

[7] 朱鹏. 仙游县文旦柚重金属含量测定及质量安全评价实验[J]. *基层农技推广*, 2018, 6(6): 26–28.

ZHU P. Heavy metal content determination and quality safety evaluation of pomelo wendan in Xianyou county [J]. *Prim Agric Technol Ext*, 2018, 6(6): 26–28.

[8] 李梦莹, 王成尘, 毕珏, 等. 食品中重金属的人体健康风险评估方法研究进展[J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2021, 50(1): 1–9.

LI MY, WANG CC, BI J, *et al.* Human health risk assessment of heavy metals in food: A review [J]. *J Fujian Agric For Univ (Nat Sci Ed)*, 2021, 50(1): 1–9.

[9] 徐明芳, 岳甜, 傅利军, 等. 微波消解-电感耦合等离子体-质谱法同步检测白玉菇中 Pb、As、Cd 及其健康风险评估[J]. *食品科学*, 2020, 41(24): 333–339.

XU MF, YUE T, FU LJ, *et al.* Simultaneous determination of Pb, As, and Cd in white *Hypsizygus marmoreus* by microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry and health risk assessment [J]. *Food Sci*, 2020, 41(24): 333–339.

[10] 谢文平, 郑光明, 肖敬旺, 等. 海南罗非鱼肌肉中有机氯和重金属含量及食用风险评价[J]. *生态环境学报*, 2019, 28(8): 1642–1649.

XIE WP, ZHENG GM, XIAO JW, *et al.* Content and edible risk assessment of organochlorine and heavy metals in muscle of tilapia from Hainan [J]. *Ecol Environ Sci*, 2019, 28(8): 1642–1649.

[11] LAWRENCE IE, PRINCEWILL OA, ALEX AE, *et al.* Potential health risk consequences of heavy metal concentrations in surface water, shrimp (*Macrobrachium macrobrachion*) and fish (*Brycinus longipinnis*) from Benin river, Nigeria [J]. *Toxicol Rep*, 2019, 6: 1–9.

[12] JAMAL R, YADOLAH F, ABBAS S, *et al.* A systematic review and meta-analysis of metal concentrations in canned tuna fish in Iran and human health risk assessment [J]. *Food Chem Toxicol*, 2018, 118: 753–765.

[13] SAIFUL I, KAWSER A, HABIBULLAH ALM. Determination of heavy metals in fish and vegetables in Bangladesh and health implications [J]. *Hum Ecol Risk Assess: An Int J*, 2015, 21(4): 986–1006.

[14] 韩永涛, 张艳峰, 王会利. 乙醚酚在冬瓜上的残留行为及膳食风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(2): 679–684.

- HAN YT, ZHANG YF, WANG HL. Residue behavior and dietary risk assessment of ethirimol in wax gourd [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(2): 679–684.
- [15] 倪杨, 史玉琴, 石磊, 等. 北京地区六种主产水果矿质元素含量分析及初步膳食风险评估[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(13): 307–314.
- NI Y, SHI YQ, SHI L, *et al.* Mineral element contents of six dominant fruits in Beijing and their dietary risk assessment [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(13): 307–314.
- [16] 王浩, 叶丽丽, 陈永山, 等. 广西典型铝矿区复垦地蔬菜中重金属含量特征及健康风险评估[J]. *西南农业学报*, 2020, 33(11): 2655–2661.
- WANG H, YE LL, CHEN YS, *et al.* Heavy metal content characteristics and health risk assessment of vegetables in reclaimed land of bauxite mine region in Guangxi [J]. *Southwest China J Agric Sci*, 2020, 33(11): 2655–2661.
- [17] United States Environmental Protection Agency. Regional Screening Levels (RSLs)-User's Guide [DB/OL]. [2021-07-12]. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-users-guide#target>
- [18] 陈翔, 开建荣, 牛艳, 等. 产地土壤重金属对贺兰山东麓酿酒葡萄的影响及风险评估[J]. *中国酿造*, 2020, 39(7): 178–181.
- CHEN X, KAI JR, NIU Y, *et al.* Effects of heavy metals in soil on wine grape in the Helan mountain's Eastern region and risk assessment [J]. *China Brew*, 2020, 39(7): 178–181.
- [19] 雷用东, 张正红, 朱玉龙, 等. 新疆葡萄干中 4 种重金属含量分析与膳食暴露评估[J]. *农产品质量与安全*, 2020, (6): 49–53, 82.
- LEI YD, ZHANG ZH, ZHU YL, *et al.* Analysis of four heavy metals in Xinjiang raisins and evaluation of their dietary exposure [J]. *Qual Saf Agric Prod*, 2020, (6): 49–53, 82.
- [20] 李冰茹, 张全刚, 姚真真, 等. 北京市售干食用菌中重金属特征分析及健康风险评估[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(12): 293–299, 319.
- LI BR, ZHANG QG, YAO ZZ, *et al.* Analysis of heavy metals in dried edible fungi commercially available in Beijing and assessment of health risks via consumption [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2020, 36(12): 293–299, 319.
- [21] 李靓, 朱涵彬, 李长滨, 等. 柚子营养成分及保健功能研究[J]. *现代食品*, 2020, (24): 45–47.
- LI L, ZHU HB, LI CB, *et al.* Study on nutritional composition and healthy function of pomelo [J]. *Mod Food*, 2020, (24): 45–47.
- [22] 刘辉, 黄利明, 印晓虹. 居民膳食砷摄入量水平调查[J]. *浙江预防医学*, 2015, 27(6): 547–550, 571.
- LIU H, HUANG LM, YIN XH. An analysis on the dietary arsenic intake level among residents in Hangzhou city [J]. *Zhejiang Prev Med*, 2015, 27(6): 547–550, 571.
- [23] 中国营养学会. 带你认识这位哥(铬)[EB/OL]. [2016-03-23]. <https://www.cnsoc.org/knowledge/82170120236.html> [2021-03-03].
- Chinese Nutrition Society. Take you to meet this brother (chromium) [EB/OL]. [2016-03-23]. <https://www.cnsoc.org/knowledge/82170120236.html> [2021-03-03].

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

作者简介



聂荣荣, 硕士, 质量工程师, 主要研究方向为食品农产品检测。
E-mail: nierongrong1989@126.com