

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240526001

不同前处理方法对藻类及其制品中铝含量测定的影响及其风险评估

王 冰¹, 吴 飞¹, 王 睿¹, 夏俊鹏¹, 张 虎^{2*}

(1. 扬州市疾病预防控制中心, 扬州 225000; 2. 扬州大学公共卫生学院, 扬州 225000)

摘 要: **目的** 研究不同前处理方法下藻类及其制品中铝含量, 以改进国标方法并评估健康风险。**方法** 采用干灰化、湿法消解(硝酸-高氯酸体系、硝酸-高氯酸-氢氟酸体系、硝酸-高氯酸-氢氟酸-硫酸体系)、微波消解(硝酸体系、硝酸-氢氟酸体系、硝酸-氢氟酸体系-加硫酸二次消解)等 7 种方法对紫菜生物成分标准物质(GBW10023)进行前处理, 电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定铝含量, 选择出最佳消解法; 采用目标危险系数(target hazard quotient, THQ)评估不同人群存在的潜在健康风险。**结果** 采用干灰化、湿法消解(硝酸-高氯酸体系、硝酸-高氯酸-氢氟酸体系)、微波消解(硝酸体系、硝酸-氢氟酸体系), 试样测定值均低于参考值。采用湿法消解(硝酸-高氯酸-氢氟酸-硫酸体系)、微波消解(硝酸-氢氟酸体系-加硫酸二次消解)时, 测定结果在参考值范围内, 其中微波消解(硝酸-氢氟酸体系-加硫酸二次消解)精密度更佳。铝在 0~1000 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数为 0.9996, 定量限为 2.51 mg/kg, 回收率为 92.0%~101.5%, 相对标准偏差小于 5%。藻类及其制品中铝测定结果显示紫菜和干海带中铝含量较高且范围差异大, 对其风险评估分析表明平均浓度 THQ 均小于 1。**结论** 藻类及其制品中存在铝化合物, 微波消解(硝酸-氢氟酸体系-加硫酸二次消解)可将其完全消解, 从而准确测定, 该法可用于藻类及其制品中铝的测定; 需要重点关注儿童少年和高消费量人群干海带铝的食用安全性。

关键词: 铝; 藻类及其制品; 电感耦合等离子体质谱法; 风险评估

Effects of different pretreatment methods on the determination of aluminum content in algae and algae products and risk assessment

WANG Bing¹, WU Fei¹, WANG Rui¹, XIA Jun-Peng¹, ZHANG Hu^{2*}

(1. Yangzhou Center for Disease Control and Prevention, Yangzhou 225000, China;
2. School of Public Health, Yangzhou University, Yangzhou 225000, China)

ABSTRACT: Objective To study the aluminum content of algae and its products under different pretreatment methods in order to improve the national standard method and evaluate the health risk. **Methods** Seven kinds of methods including dry ashing, wet digestion (nitric acid-perchloric acid system, nitric acid-perchloric acid-hydrofluoric acid system, nitric acid-perchloric acid-hydrofluoric acid-sulfuric acid system), microwave

基金项目: 扬州大学人才引进科研项目(137013326)

Fund: Supported by the Talent Introduction Research Foundation of Yangzhou University (137013326)

*通信作者: 张虎, 博士, 讲师, 主要研究方向为新型环境污染物毒效应评估及机制研究。E-mail: zhanghu@yzu.edu.cn

*Corresponding author: ZHANG Hu, Ph.D, Lectuer, School of Public Health, Yangzhou University, No.136, Jiangyang North Road, Hanjiang District, Yangzhou 225000, China. E-mail: zhanghu@yzu.edu.cn

digestion (nitric acid system, nitric acid-hydrofluoric acid system, nitric acid-hydrofluoric acid system-adding sulphuric acid for secondary digestion) were applied to pretreat the seaweed biological component standard material (GBW10023). Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used to determine aluminum concentrations, allowing for the selection of the optimal digestion method. The target hazard quotient (THQ) was employed to assess potential health risks to various populations. **Results** Used dry ashing, wet digestion (nitric acid-perchloric acid system, nitric acid-perchloric acid-hydrofluoric acid system) and microwave digestion (nitric acid system, nitric acid-hydrofluoric acid system), the measured levels of the specimens were found to be lower than the reference values. In contrast, when employed wet digestion (nitric acid-perchloric acid-hydrofluoric acid-sulphuric acid system) and microwave digestion (nitric acid-hydrofluoric acid system-adding sulphuric acid for secondary digestion), the results fell within the reference range, with microwave digestion (nitric acid-hydrofluoric acid system-adding sulphuric acid for secondary digestion) demonstrating greater accuracy. The linear relationship of aluminum in the range of 0–1000 $\mu\text{g/L}$ mass concentration was good, and the correlation coefficient was 0.9996. The limits of quantification were 2.51 mg/kg, the recoveries were 92.0%–101.5%, and the relative standard deviations were less than 5%. The results of aluminum determination in algae and its products showed that the aluminum content of laver and dried kelp was high and the range was different. The risk assessment analysis showed that the average concentration of THQ was less than 1. **Conclusions** Silica-aluminum compounds are present in algae and algae products. A microwave digestion method (nitric acid-hydrofluoric acid system-adding sulphuric acid for secondary digestion) can completely digest these compounds for accurate determination. This method is applicable for measuring aluminum content in algae and algae products. It is essential to consider the safety of aluminum consumption from dried kelp, particularly for children, adolescents and high consumers.

KEY WORDS: aluminum; algae and alga products; inductively coupled plasma mass spectrometry; risk assessment

0 引 言

藻类是一种生长在近海或者湖泊岩石上的植物, 含有丰富的营养成分, 如藻胶、海藻酸、甘露醇、钙、磷、铁、镁及多种活性物质^[1–2]。其具有食、药、观赏、保健等多用途, 获得了美国食品药品监督管理局、世界卫生组织等权威机构的推荐和赞誉^[3–5]。然而, 随着我国工业的迅速发展, 海水污染日益严重, 藻类作为自然界高富集植物, 其有机污染物、重金属等物质的积累不可忽视, 尤其是铝元素的富集与危害被广泛提及^[6–7]。铝元素作为人体非必需矿物质, 进入人体后能在体内蓄积, 具有慢性毒性。研究表明它可与细胞内蛋白质、酶和三磷酸腺苷等物质结合, 使得血液系统、骨髓和大脑的氧化应激和脂质过氧化作用增加, 导致细胞死亡^[8–9]。流行病学调查显示, 高铝暴露区域的阿尔茨海默症发病率较正常地区明显升高; 骨铝含量与透析性骨软化症呈相关性; 过量的铝积累还可抑制睾丸和精子细胞的发育和扰乱体液的免疫功能^[10–15]。粮农组织/世卫组织食品添加剂联合专家委员会将铝作为食品污染物加以管理, 将其每周耐受摄入量设定为 2 mg/kg^[16], 欧洲食品安全局设定值为 1 mg/kg^[17]。我国现行的 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》明确规定了面制品、豆类制品、水产品等铝的残留量, 但对藻类及其制品中铝的限量并未

做出规定。

目前, 测定食品中铝常用的测定方法有石墨炉原子吸收光谱法、分光光度法、乙二胺四乙酸滴定法、电感耦合等离子体发射光谱法 (inductively coupled plasma emission spectrometry, ICP-OES) 和电感耦合等离子体质谱法 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 等^[18–21]。ICP-MS 可同时测定环境、食品和生物样品中的多种元素, 该法具有简单快速、线性范围宽、检出限低、灵敏度高等优点。食品中铝测定的前处理方法有湿法消解法、微波消解法和压力罐消解法等^[22–23]。由于谷物、蔬菜、紫菜样品中往往含有硅铝化合物, 如果采用 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》单硝酸体系微波消解法和压力罐消解法, 消解标准物质时测定值均远远低于参考值, 目前众多对小麦粉、谷物和木耳等样品中铝测定进行了前处理方法的优化^[24–26], 而藻类及其制品中铝测定前处理优化报道较少。

本研究针对此情况, 拟比较不同前处理方法处理紫菜生物成分标准物质 (GBW10023), ICP-MS 测定其铝含量, 建立准确检测藻类及其制品中铝含量的方法, 获得可靠的结果; 同时开展了 153 份藻类及其制品中铝含量的测定, 分析其含量水平并进行风险评估, 旨在了解藻类及其制品中铝可能造成的危害, 能够为风险评估提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

153 份藻类及其制品[包括 80 份海带(50 份干海带、30 份湿海带)、50 份紫菜、10 份裙带菜、5 份螺旋藻、8 份海苔]购于农贸市场、商店(超市、便利店等)及网店;紫菜生物成分标准物质(GBW10023)购于北京伟业科创科技有限公司。

硝酸(HNO₃)(优级纯,美国 Fisher 公司);高氯酸(HClO₄)、氢氟酸(HF)、硫酸(H₂SO₄)(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);铝标准溶液 GSB04-1713-2004 (1000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心);含 Sc 内标混合溶液 5188-6525 (100 μg/mL)、质谱调谐液 5185-5959 (1 μg/L)(美国 Agilent 公司)。

1.2 仪器与设备

XS205DU 电子天平(精度 0.0001 g,瑞士 Mettler Toledo 公司);F4800 马弗炉(美国 Thermo 公司);EH20A plus 电热板(美国 Labtech 公司);ETHOS A 微波消解仪(意大利 Milestone 公司);7700e 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司);DHG-9101.1A 电热恒温鼓风干燥箱(上海三发科学仪器有限公司);明澈 TM-D 24^{uv} 纯水仪(美国 Millipore 公司)。

1.3 样品处理

1.3.1 干灰化法

准确称取 6 份 0.5 g 左右样品,编为 A 组。电炉上加热炭化后,置于马弗炉中,550 °C 灰化 6~8 h,用 5%硝酸溶液转移并定容至 50.0 mL,混匀待测,稀释后上机测定。

1.3.2 湿法消解

准确称取 18 份 0.5 g 左右样品,随机分为 3 组,编号分别为 B、C 和 D 组。B 组加入 12.0 mL HNO₃+3.0 mL HClO₄、C 组加入 12.0 mL HNO₃+3.0 mL HClO₄+1.0 mL HF、D 组加入 12.0 mL HNO₃+3.0 mL HClO₄+1.0 mL HF+1.0 mL H₂SO₄。3 组均在电热板上 120 °C 加热 1 h,升至 150 °C 加热 1 h,180 °C 加热 2 h 后升至 200 °C,消解至溶液略带黄色或无色透明后,用纯水转移并定容至 50.0 mL,混匀待测,稀释后上机测定。

1.3.3 微波消解

准确称取 18 份 0.5 g 左右样品,随机分为 3 组,编号分别为 E、F 和 G 组。E 组加入 8.0 mL HNO₃,F 和 G 组加 8.0 mL HNO₃+1.0 mL HF,冷消化过夜,次日按表 1 消解条件消解。E 和 F 组直接脱硝,G 组则需加入 1.0 mL H₂SO₄ 后脱硝,3 组均置于电热板上 180 °C 脱硝至 2 mL,用纯水转移并定容至 50.0 mL,混匀待测,稀释后上机测定。

1.4 仪器条件与参数设置

采用 Agilent 7700e 型 ICP-MS 仪器进行方法开发,条件与参数见表 2。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion program

分组	温度/°C	升温时间/min	保持时间/min	功率/W
1	120	5	5	1300
2	150	5	10	1300
3	180	5	30	1300

表 2 ICP-MS 仪器条件与参数设置

Table 2 Instrumental conditions and parameters of ICP-MS

仪器参数	设定值
RF 功率/W	1550
冷却气流量/(L/min)	15
辅助气流量/(L/min)	1.0
雾化气流量/(L/min)	1.0
采样深度/mm	10
碰撞反应气体	He
碰撞反应气流速/(L/min)	5.5
扫描次数/次	3
扫描模式	跳峰

1.5 标准溶液、检出限与定量限

用 5%硝酸溶液配制质量浓度为 0、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0 和 1000.0 μg/L 的铝标准系列溶液,上机测定。

样品消解的同时,消化空白试剂 11 份,与样品一同定容、稀释和测定。计算空白溶液中铝信号响应值的标准偏差,3 倍标准偏差除以工作曲线斜率,再根据取样量和定容体积计算得检出限和定量限。

1.6 精密度与准确度

通过比较紫菜标样中铝测定值与参考值来评判方法的准确性;在紫菜、海带和海苔样品中分别加入低、中、高 3 种浓度的铝标准溶液,各浓度均测定 6 次,计算相对标准偏差和回收率。

1.7 风险评估方法

根据美国国家环境保护局建立的目标危险系数(target hazard quotient, THQ)法^[27]对藻类及其制品中铝进行风险评估。计算如公式(1):

$$V_{THQ} = \frac{E_F \times E_D \times F_{IR} \times C}{V_{RFD} \times W_{AB} \times T_A} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中: E_F 为铝膳食暴露频率,次/年; E_D 为暴露持久性,年; F_{IR} 为每次膳食摄入量, g/次; C 为铝含量, mg/kg; V_{RFD} 为铝元素每日允许的参考剂量, mg/(kg·d); W_{AB} 为人体平均体重, kg; T_A 为非致癌性暴露的平均时间, d。相关参数设置如表 3。

THQ<1 表示藻类及其制品中铝对人体健康无非致癌性风险,而 THQ≥1 时,则表示藻类及其制品中铝对人体健康可能有潜在的非致癌性风险^[28]。

表 3 不同年龄段风险评估相关参数^[28-29]
Table 3 Risk assessment parameters for different age groups^[28-29]

人群	E_F /(次/年)		F_{IR} /(g/次)		E_D /年	W_{AB} /kg	T_A /d
	紫菜	海带	紫菜	海带			
儿童少年	18.5	31.6	56.8	66.7	76	32.7	76 × 365
青壮年	25.5	49.5	56.8	66.7	76	55.9	76 × 365
中老年	21.7	40.7	56.8	66.7	76	55.9	76 × 365

1.8 数据处理

采用 Microsoft Excel 2023 和 SPSS 27.0 进行数据整理和统计分析, Origin 2021 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 消解方法

2.1.1 7 种消解法的对比

采用干灰化、湿法消解(硝酸-高氯酸体系、硝酸-高氯酸-氢氟酸体系)、微波消解(硝酸体系、硝酸-氢氟酸体系)5 种前处理方法均不能将紫菜标样中铝完全解离出来(表 4), 其中微波消解(硝酸体系)消解效率最低, 仅为 40.2%; 湿法消解(硝酸-高氯酸-氢氟酸体系)的消解效率最高, 达到 82.4%。湿法消解(硝酸-高氯酸-氢氟酸-硫酸体系)和微波消解(硝酸-氢氟酸体系-加硫酸二次消解)前处理时, 铝检测值均在标样参考值范围内。T 检验比较两种消解法, $P=0.174>0.05$, 无显著性差异。但相对湿法消解法(硝酸-高氯酸-氢氟酸-硫酸体系), 微波消解法(硝酸-氢氟酸体系-加硫酸二次消解)精密度更具优势, 同时避免了高氯酸的使用, 安全性得到保障。因此选取微波消解(硝酸-氢氟酸体系-加硫酸二次消解)进行前处理优化。

2.1.2 消解液对消解效果的影响

由于盐酸氧化性差、高氯酸易与有机物发生反应、

硫酸沸点高, 该 3 种酸通常不用于微波消解, 一般微波消解的最佳溶液介质为硝酸。但是, 紫菜样品中含有硅铝化合物, 纯硝酸无法将其完全溶出, 因此必须加入适量的氢氟酸进行消解; 仅增加氢氟酸, 测定值虽有所提高, 但回收率仅为 71.9%, 仍不在标示范围内; 微波消解后硫酸的加入及二次消化, 提高了反应体系温度, 对于硅铝化合物的消解具有独特的作用。由于氢氟酸能够与石英反应, 对雾化器会产生损害, 上机前一定要赶尽; 硫酸黏度大沸点高, 不易赶酸除尽, 对溶液的离子化会产生影响, 因此在满足消解完全的基础上, 氢氟酸和硫酸用量尽量少, 两种酸均使用 1.0 mL。

2.1.3 消解温度对消解效果的影响

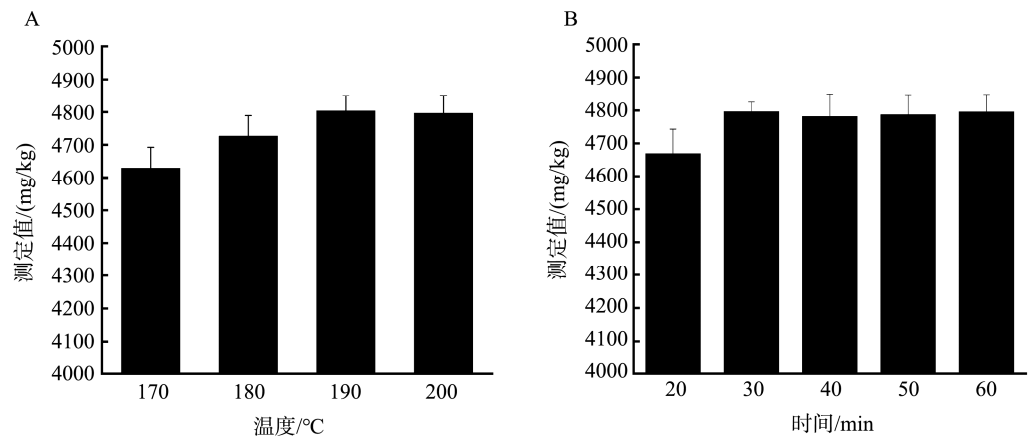
选择 170、180、190 和 200 °C 系列最终微波消解温度, 研究温度对消解效果的影响, 图 1A 显示, 消解温度到达 190 °C 后, 消解液中铝测定值变化趋于平缓, 因此选用 190 °C 作为微波消解的最终消解温度。

2.1.4 消解时间对消解效果的影响

在相同消解体系和消解温度下, 研究消解时间对消解效果的影响。本研究比较了消解时间分别为 20、30、40、50、60 min 时的消解效率。随着消解时间的增加, 消解液中铝的测定值增大; 在 30 min 之后变化不大, 结果见图 1B。综合考虑, 采用 30 min 作为本研究的消解时间。

表 4 7 种消解方式下紫菜标准物质铝的测定($n=6$)
Table 4 Determination of aluminum of the seaweed standard substance with 7 kinds of pretreatment methods ($n=6$)

前处理方法	平行测定/(mg/kg)						平均值 /(mg/kg)	相对标准 偏差/%	标示值 /(mg/kg)
	1	2	3	4	5	6			
干灰化法	3111	3019	3027	3056	3229	3157	3100	2.65	
湿法消解(硝酸-高氯酸体系)	3105	3155	3124	2864	2904	2971	3021	4.09	
湿法消解(硝酸-高氯酸-氢氟酸体系)	4040	3999	4128	4012	3893	4156	4038	2.36	
湿法消解(硝酸-高氯酸-氢氟酸-硫酸体系)	4799	4531	4764	4646	4960	4829	4755	3.14	4900±800
微波消解(硝酸体系)	1918	2004	2017	1982	1956	1943	1970	1.92	
微波消解(硝酸-氢氟酸体系)	3392	3479	3528	3546	3572	3611	3521	2.19	
微波消解(硝酸-氢氟酸体系-加硫酸二次消解)	4811	4819	4827	4756	4741	4639	4766	1.50	



注: A: 温度优化; B: 时间优化。
图1 微波消解条件优化(n=3)
Fig.1 Optimization of microwave digestion conditions (n=3)

2.2 方法学指标

2.2.1 方法检出限与线性范围

采用优化后的微波消解条件,按方法学要求进行测定,结果表明:在 0~1000 μg/L 范围内,线性方程为 $Y=73.01X+82.22$,相关系数为 0.9996,表明在此浓度范围内线性关系良好。计算空白溶液中铝信号响应值的标准偏差,3 倍标准偏差除以工作曲线斜率,再根据取样量和定容体积计算得检出限和定量限,检出限(limit of detection, LOD)为 0.753 mg/kg,定量限(limit of quantitation, LOQ)为 2.51 mg/kg。

2.2.2 方法准确度与精密度

对紫菜、海带和海苔样品采用加标回收进行准确性评价,结果见表 5,加标回收率在 92.0%~101.5%之间,相对标准偏差均在 5%以下。紫菜标准样品测定结果平均值为 4766 mg/kg,在定值范围内。综上所述,建立的硝酸-氢氟酸体系

微波消解-加硫酸二次消解-ICP-MS 具有良好的精密度和准确度,可以满足藻类及其制品中铝的检测需求。

2.3 藻类及其制品中铝测定结果分析

如表 6,153 份藻类及其制品测定结果显示紫菜中铝含量最高,平均值达到了 340.29 mg/kg,其次是干海带和螺旋藻。紫菜和干海带中铝含量相差均比较大,其中紫菜最低含量为 16.99 mg/kg,最高达到 1638.96 mg/kg,最大值和最小值相差 1621.97 mg/kg;干海带测定范围为 2.19~1686.24 mg/kg,具体含量分布见图 2。国标中未规定藻类及其制品中铝的限值,如果以铝残留量 ≤ 100 mg/kg(水产品及其制品)为依据,紫菜和干海带分别有 74%和 28%的样品超过限值;若以 ≤ 500 mg/kg(海蜇)为依据,紫菜和干海带仍分别有 18%和 4%的样品超过限值。说明紫菜和干海带在一定的程度上存在铝蓄积的情况,可能会产生超量铝食用安全性问题,因此有必要对紫菜和干海带进行风险评估与分析。

表 5 加标回收率与精密度(n=6)
Table 5 Spiked recoveries and precision (n=6)

样本名称	含量/(mg/kg)	加标浓度/(mg/kg)	测定平均值/(mg/kg)	回收率/%	相对标准偏差/%
紫菜	17.0	2.5	19.30	92.0	3.77
		20.0	36.10	95.5	2.69
		100.0	118.50	101.5	1.63
海带	20.40	2.5	22.80	96.0	3.31
		20.0	40.30	99.5	1.93
		100.0	120.60	100.2	4.01
海苔	6.31	2.5	8.62	92.4	4.13
		20.0	26.40	100.5	1.69
		100.0	106.20	99.9	3.41

表 6 藻类及其制品中铝的测定
Table 6 Measurement of aluminum in algae and algae products samples

藻类类别	样本量/份	含量/(mg/kg)			
		最小值	最大值	中位数	平均值
紫菜	50	16.99	1638.96	286.06	340.29
干海带	50	2.19	1686.24	26.61	106.91
湿海带	30	ND	40.25	2.53	8.67
裙带菜	10	ND	18.71	2.50	4.32
螺旋藻	5	44.43	182.83	90.48	99.51
海苔	8	ND	26.62	10.58	12.70

注: ND 表示未检出。

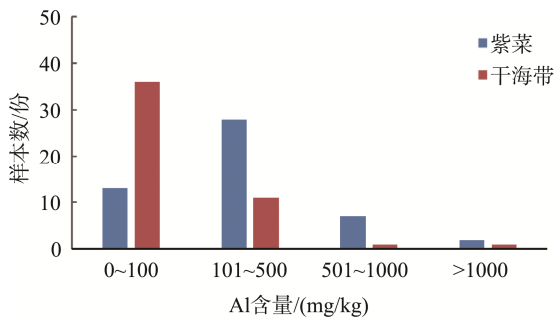


图2 紫菜和干海带中铝含量
Fig.2 Measured values of aluminum in laver and dried kelp

2.4 健康风险评估

基于 2011 年世界卫生组织/联合国粮食及农业组织食品添加剂专家委员会规定的铝每周耐受摄入量(provisional

tolerable weekly intake, PTWI) 2 mg/kg^[8], 得本研究中 V_{RFD} 值为 0.286 mg/(kg·d)。根据表 3 中各个因子的值, 计算紫菜和干海带中铝对人体健康安全风险评估 THQ 值。表 7 结果表明, 紫菜和海带中 THQ 均为儿童少年>青壮年>中老年。如果以紫菜和干海带中铝测定浓度的平均值作为评估浓度, 紫菜和海带中铝摄入 THQ 均小于 1, 说明铝对人体健康无非致癌性风险, 整体上来说是安全的; 如果以样品紫菜和干海带浓度的最高值计算, 儿童少年干海带中铝摄入的 THQ 大于风险值 1, 说明对人体健康可能有潜在的非致癌性风险; 另外青壮年和老年人的干海带摄入铝的 THQ 最大值分别为 0.954 和 0.784, 接近于 1, 但由于该评估是基于膳食摄入量、膳食暴露频率的平均值计算的, 对于高消费量的人群, 其非致癌性风险 THQ 值大于 1 的概率较高。因此需要重点关注儿童少年和高消费量人群干海带铝的食用安全性。

表 7 紫菜和干海带中铝风险评估(THQ)
Table 7 Risk assessment of aluminum in laver and dried kelp (THQ)

藻类类别	儿童少年		青壮年		中老年	
	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值
紫菜	0.105	0.505	0.084	0.407	0.072	0.346
干海带	0.066	1.041	0.060	0.954	0.049	0.784

3 结论与讨论

本研究分析了不同前处理方法测定紫菜标准物质中铝的准确性, 实验发现采用 GB 5009.268—2016 中微波消解(硝酸体系)处理时消解回收率仅为 40.2%, 孙开奇等^[23]、刘越等^[30]在研究 ICP-OES 测定小麦、大虾和芹菜等标准物质中铝时, 也发现 GB 5009.268—2016 消解效率仅为 18.3%~47.0%。这主要是因为生物样品中含有部分被硅酸盐包裹的铝, 能否将这部分铝消解完全是准确测定的关键要素。通过比较不同前处理方法, 发现采用硝酸-氢氟酸体系微波消解-加硫酸二次消解可将样品中硅铝化合物溶解出来, 紫菜标样的消解效率可以达到 94.6%。本研究定量限为 2.51 mg/kg, 铝在 0~1000 µg/L 浓度范围内线性关系良好, 相关系数为

0.9996, 回收率为 92.0%~101.5%, 相对标准偏差小于 5%。该方法准确度和精密度高、安全可靠, 适用于藻类及其制品中铝的测定。

对藻类及其制品中铝测定的结果显示, 紫菜和干海带中铝含量分别为 16.99~1638.96 mg/kg 和 2.19~1686.24 mg/kg, 该测定结果与尚德荣等^[31]、王国玲等^[32]以及战忠臣等^[33]对紫菜和海带的检测结果相符, 即总体含量较高且范围差异大。目前不少学者对海带和紫菜的食用风险评估做了研究, 研究主要集中在铅、镉、砷、铝等几种金属元素。其中王国玲等^[32]对胶东半岛海域中 140 份海带中铝进行风险评估得到儿童 THQ 为 0.135、成人 THQ 为 0.108。战忠臣等^[33]对吉林白山地区的 12 份紫菜和海带中铝分析发现居民每人每日摄入量低于联合国粮农组织和世界卫生组织推荐的每人每

日铝允许摄入量,铝的平均暴露量是安全的。本研究对紫菜和干海带铝摄入的风险也进行了评估,评估结果显示整体是安全的,但儿童以及高消费量人群食用铝高含量的藻类及其制品时会存在一定的健康风险。

GB 2760—2014 规定小麦粉、豆类制品、水产品及其制品(包括鱼类、甲壳类、贝壳类等)等铝残留量 ≤ 100 mg/kg,海藻中铝残留量 ≤ 500 mg/kg。而藻类及其制品中的铝并不是因为使用食品添加剂硫酸铝钾或硫酸铝铵引入的^[34-35],即不能用 GB 2760—2014 中规定铝残留量限值来评判样本是否合格。因此急需根据准确的检测结果和合理的风险评估,制定藻类及其制品中铝的限值标准以保护人民健康,本研究可以为藻类及其制品中铝标准限值的制定提供一定科学依据。

同时本研究风险评估存在一定的局限性:(1)本研究是基于食品风险监测项目采集的样本,采集地点仅限于江苏省,存在地域性,数据会存在一定的局限性;(2)藻类及其制品样本量偏少,给整体评估带来了不确定性;(3)海带和紫菜的膳食摄入量、膳食暴露频率参考了刘永涛^[29]进行的 348 人的海带和紫菜摄入问卷调查结果,与整体人群的摄入量和频率有一定的差异;(4)铝的毒性是由其存在形态决定的^[35],为了保证藻类及其制品的使用安全性,后续需要对不同形态的铝及其结合机制进行进一步的检测和风险评估。

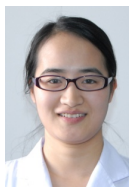
参考文献

- [1] 王百川,傅泽田,张小栓,等. ICP-MS 检测海藻类食品中重金属铅[J]. 食品工业, 2019, 40(10): 311–315.
WANG BC, FU ZT, ZHANG XS, *et al.* Determination of lead in the seaweed food by ICP-MS [J]. Food Ind, 2019, 40(10): 311–315.
- [2] RAJAPAKSE N, KIM SK. Nutritional and digestive health benefits of seaweed [J]. Adv Food Nutr Res, 2011, 64: 17–28.
- [3] 段昊,吕燕妮,闫文杰. 藻类原料在我国保健食品中的应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(11): 4420–4426.
DUAN H, LV YN, YAN WJ. Application progress of algae raw materials in functional food in China [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(11): 4420–4426.
- [4] 程雪华,曾梦,林少华. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定紫菜中硒含量[J]. 蔬菜, 2022, 8(4): 60–63.
CHENG XH, ZENG M, LIN SH. Determination of content of selenium in laver by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Vegetables, 2022, 8(4): 60–63.
- [5] 李水根. 福建省不同海域坛紫菜营养成分及重金属含量分析[J]. 渔业研究, 2020, 42(5): 453–462.
LI SG. Analysis of nutrient composition and heavy metal content of *Porphyra haitanensis* in different sea areas of Fujian Province [J]. Fish Res, 2020, 42(5): 453–462.
- [6] 曹雪英,沈建红,严正. 电感耦合等离子体质谱法测定藻类食品中 12 种元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(21): 2581–2583.
CAO XY, SHEN JH, YAN Z. Determination of 12 elements in algae food by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Tec, 2019, 29(21): 2581–2583.
- [7] 张志然,王恩辉,张璎鸾,等. 不同前处理方法测定儿童即食海苔中铝的残留量及其风险评估[J]. 现代食品, 2021, 50(18): 182–185.
ZHANG ZR, WANG ENH, ZHANG YL, *et al.* Determination and risk assessment for aluminum contents in children's instant seaweed by different pretreatment methods [J]. Mod Food, 2021, 50(18): 182–185.
- [8] 刘佳喜,张立丰. 铝的毒性作用研究进展[J]. 现代预防医学, 2021, 48(5): 806–809.
LIU JX, ZHANG LF. Research progress on toxicity of aluminum [J]. Mod Pre Med, 2021, 48(5): 806–809.
- [9] 程代,李想,刘敬民,等. 食源性铝污染及其毒性研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(2): 291–296.
CHENG D, LI X, LIU JM, *et al.* Research progress on the toxicity of foodborne aluminum contamination [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(2): 291–296.
- [10] WANG Z, WEI X, YANG J, *et al.* Chronic exposure to aluminum and risk of Alzheimer's disease: A meta-analysis [J]. Neurosci Lett, 2016, 610: 200–206.
- [11] MENG HX, WANG SS, GUO JH, *et al.* Cognitive impairment of workers in a large-scale aluminium factory in China: A crosssectional study [J]. BMJ Open, 2019, 9: 27154–27160.
- [12] OTT SM, MALONEY NA, KLEIN GL, *et al.* Aluminum is associated with low bone formation in patients receiving chronic parenteral nutrition [J]. Ann Intern Med, 1983, 98: 910–914.
- [13] KLEIN GL. Aluminum toxicity to bone: A multisystem effect? [J]. Osteoporos Sarcop, 2019, 5(1): 2–5.
- [14] LLOBET JM, COLOMINA MT, SIRVENT JJ, *et al.* Reproductive toxicology of aluminum in male mice [J]. Fund Appl toxicol, 1995, 25(1): 45–51.
- [15] TAIWO OA. Diffuse parenchymal diseases associated with aluminum use and primary aluminum production [J]. J Occup Environ Med, 2014, 56(5): 71–72.
- [16] World Health Organization, WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain food additives and contaminants: Seventy-third report of the joint FAO/WHO expert committee on food additives [R]. World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2011.
- [17] European Food Safety Authority (EFSA). Safety of aluminium from dietary intake-scientific opinion of the panel on food additives, flavourings, processing aids and food contact materials (AFC) [J]. EFSA J, 2008, 6: 754.
- [18] 孙万青,李绪鹏,岑剑伟,等. 3 种海藻制品铝含量检测方法比较[J]. 南方水产科学, 2021, 17(6): 101–106.
SUN WQ, LI XP, CEN JW, *et al.* Comparison of three methods of detecting aluminum content in jellyfish products [J]. South China Fish Sci, 2021, 17(6): 101–106.
- [19] 李磊,李海畅,刘利亚,等. 食品中铝的铬天青分光光度法前处理条件研究[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(8): 98–101.
LI L, LI HC, LIU LY, *et al.* Discussion of different pretreatment in determining of aluminum in food by chromazurine spectrophotometry [J]. Food Res Dev, 2015, 36(8): 98–101.
- [20] 姜杰,张慧敏,林凯,等. 食品中铝的硝酸-氢氟酸消解-电感耦合等离子体光谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(2): 155–157.
JIANG J, ZHANG HM, LIN K, *et al.* Determination of aluminum in food by inductively coupled plasma optical emission spectrometer with digestion by nitric acid coupled with hydrofluoric acid [J]. J Environ

- Health, 2015, 32(2): 155–157.
- [21] 曾臻, 谭强来, 武晓丽, 等. 微波消解 ICP-MS 法同时测定干紫菜中 28 种元素[J]. 中国食物与营养, 2019, 25(5): 30–33.
- ZENG Z, TAN QL, WU XL, *et al.* Simultaneous determination on 28 elements in dried laver by microwave digestion and ICP-MS method [J]. Food Nutr China, 2019, 25(5): 30–33.
- [22] 陈昌, 宋颖华, 高晓强. 干法消解与湿法消解测定紫菜中铝的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2010, 27(3): 119–120.
- CHEN C, SONG YH, GAO XQ. Determination of aluminium in seaweed by dry digestion and wet digestion [J]. J Food Saf Qual, 2010, 27(3): 119–120.
- [23] 孙开奇, 沙博郁, 侯艳红, 等. 不同前处理方法在标准物质铝检测中的应用[J]. 卫生研究, 2018, 47(4): 634–637.
- SUN KQ, SHA BY, HOU YH, *et al.* Application of different pretreatment methods in the determination of aluminum in reference substances [J]. J Hyg Res, 2018, 47(4): 634–637.
- [24] 卢丽, 刘二龙, 詹业添, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱测定小麦中总铝含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(3): 564–569.
- LU L, LIU ERL, ZHAN YT, *et al.* Determination of total aluminum in wheat by ultra wave digestion-inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(3): 564–569.
- [25] 王冰, 邵爱梅, 夏俊鹏. 电感耦合等离子体质谱法测定谷物样品中铝的样品处理方法研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(5): 1832–1835.
- WANG B, SHAO AIM, XIA JP. Pre-treatment of the determination of aluminum in the grain samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(5): 1832–1835.
- [26] 徐珑珀, 高巧玲. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定木耳中铝的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(5): 599–602.
- XU LP, GAO QL. Determination of aluminum in Fungus by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2022, 58(5): 599–602.
- [27] United States Environmental Protection Agency. Risk-based concentration table [R]. Washington D.C.: US EPA, 2000.
- [28] 姚杰, 王泽兰, 杨婷, 等. 基于体外消化实验评估辣椒中常见金属元素的膳食健康风险[J]. 环境与职业医学, 2021, 38(12): 1363–1369.
- YAO J, WANG ZL, YANG T, *et al.* Evaluation of dietary health risks of metals in peppers based on physiologically based extraction test [J]. J Occup Environ Med, 2021, 38(12): 1363–1369.
- [29] 刘永涛. 海带和紫菜中金属元素水平及风险评估研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.
- LIU YT. Study on the levels and risk assessment of metallic elements in kelp and laver [D]. Fuzhou: Huazhong Agriculture University, 2016.
- [30] 刘越, 李尔春, 张潇, 等. 食品中铝含量国标测定法的改进[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(16): 5459–5464.
- LIU Y, LI ERC, ZHANG X, *et al.* Improvement of national standard method for determination of aluminum in food [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(16): 5459–5464.
- [31] 尚德荣, 宋铎, 许玉艳, 等. 食品中铝的风评估研究进展[J]. 中国渔业质量与标准, 2013, (1): 6–13.
- SHANG DR, SONG Y, XU YY, *et al.* Research progress on risk assessment of aluminum in food [J]. Chin Fish Qual Stand, 2013, (1): 6–13.
- [32] 王国玲, 王晓琳, 杨路, 等. 平山东省胶东半岛养殖海带部分元素含量水平分析及健康风险评估[J]. 现代预防医学, 2021, 48(23): 4397–4402.
- WANG GL, WANG XL, YANG L, *et al.* Metal content analysis and health risk assessment of kelp cultured, Jiaodong Peninsula, Shandong Province [J]. Mod Prev Med, 2021, 48(23): 4397–4402.
- [33] 战忠臣, 王文玉, 张桂香. 海带、紫菜中铝污染水平的风险分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 1330–1334.
- ZHANG ZC, WANG WY, ZHANG GX. Risk analysis of aluminium contamination in kelp and laver [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(3): 1330–1334.
- [34] 尚德荣, 赵艳芳, 宁劲松, 等. 海藻中铝的化学形态分析[J]. 水产学报, 2011, 35(4): 62–65.
- SHANG DR, ZHAO YF, NING JS, *et al.* Chemical speciation analysis of aluminium in algae [J]. Fish J, 2011, 35(4): 62–65.
- [35] 王棋. 海藻中铝的形态分析及其食用安全性评价[D]. 福州: 福建农林大学, 2012.
- WANG Q. Study on the species of aluminum in seaweed and evaluation the edible safety of the aluminum in seaweed [D]. Fuzhou: Fujian University of Agriculture and Forestry, 2012.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)

作者简介



王 冰, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品和环境重金属的检测。
E-mail: 376610964@qq.com



张 虎, 博士, 讲师, 主要研究方向为新型环境污染毒效应评估及机制研究。
E-mail: zhanghu@yzu.edu.cn