

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240713001

# 刺参中铝的赋存形态分析

崔艳梅<sup>1</sup>, 张华威<sup>2</sup>, 薛敬林<sup>1</sup>, 罗晶晶<sup>1</sup>, 高琪<sup>3</sup>, 李佳蔚<sup>1</sup>,  
孙琰晴<sup>1</sup>, 徐英江<sup>1</sup>, 韩典峰<sup>1\*</sup>

(1. 山东省海洋资源与环境研究院, 烟台市海珍品质量安全控制与精深加工重点实验室, 烟台 264006;  
2. 栖霞市检验检测中心, 烟台 265300; 3. 垦利区市场监督管理局, 东营 257500)

**摘要:** 目的 明确刺参中铝的赋存形态。方法 以黄渤海最负盛名的刺参为研究对象, 采用海水、饲料两种染毒途径对刺参不同组织中铝赋存形态分布进行分析, 并基于不同地区鲜活刺参、刺参制品以及饲料粉与饲料海泥中铝赋存形态数据对刺参中铝的蓄积特征进行解析。结果 优化条件后选择浸提液体积 10 mL、浸提时间 2.0 h、浸提液浓度(盐酸溶液 1.0 mol/L, 氢氧化钠溶液 0.5 mol/L)进行检测; 刺参体壁、纵肌、呼吸树和消化道中铝均以难溶态为主, 消化道和呼吸树是刺参吸收铝的主要器官, 消化道和呼吸树中水溶态铝、酸溶态铝、碱溶态铝的含量占比高于纵肌和体壁; 不同地区刺参中总铝含量差距较大。结论 饲料是刺参体内铝的主要来源; 可溶态的铝在刺参水煮、浸泡等加工过程中损失较多, 同时难溶态铝含量也有所下降, 因此评价刺参中铝的食用安全性时需考虑刺参的食用方式。本研究可为保障刺参的质量安全, 促进刺参产业的健康可持续发展, 保障人民的身体健康提供技术支持。

**关键词:** 刺参; 铝; 赋存形态

## Analysis of aluminum occurrence forms in *Stichopus japonicus*

CUI Yan-Mei<sup>1</sup>, ZHANG Hua-Wei<sup>2</sup>, XUE Jing-Lin<sup>1</sup>, LUO Jing-Jing<sup>1</sup>, GAO Qi<sup>3</sup>,  
LI Jia-Wei<sup>1</sup>, SUN Yan-Qing<sup>1</sup>, XU Ying-Jiang<sup>1</sup>, HAN Dian-Feng<sup>1\*</sup>

(1. Shandong Marine Resource and Environment Research Institute, Yantai Key Laboratory of Quality and Safety Control and Deep Processing of Marine Food, Yantai 264006, China; 2. Qixia Inspection and Testing Center, Yantai 265300, China; 3. Kenli Market Supervision and Administration Bureau, Dongying 257500, China)

**ABSTRACT: Objective** To clarify the occurrence forms of aluminum in *Stichopus japonicus*. **Methods** This study took the most famous *Stichopus japonicus* in the Yellow and Bohai Seas as the research object, the distribution of aluminum occurrence forms in different tissues of *Stichopus japonicus* was analyzed using seawater and feed, and the accumulation characteristics of aluminum in *Stichopus japonicus* were analyzed based on the data of aluminum occurrence forms in fresh *Stichopus japonicus*, *Stichopus japonicus* products, feed powder, and feed sea mud from

---

基金项目: 烟台市海珍品质量安全控制与精深加工重点实验室开放基金项目(QSCDP202313)、国家重点研发计划项目(2017YFC1600702)、山东省现代农业产业技术体系项目(SDAIT-26-05、SDAIT-14-08)

**Fund:** Supported by the Yantai Key Laboratory of Quality and Safety Control and Deep Processing of Seafood Open Fund (QSCDP202313), the National Key Research and Development Program of China (2017YFC1600702), and the Modern Agro-Industry Technology Research System in Shandong Province (SDAIT-26-05, SDAIT-14-08)

\*通信作者: 韩典峰, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为水产品质量与安全。E-mail: yantgongz@126.com

\*Corresponding author: HAN Dian-Feng, Master, Assistant Professor, Shandong Marine Resource and Environment Research Institute, No.216, Changjiang Road, Yantai 264006, China. E-mail: yantgongz@126.com

different regions. **Results** After optimized conditions, the extraction liquid volume was 10 mL, the extraction time was 2 h, and the extraction liquid concentration (hydrochloric acid solution 1.0 mol/L, sodium hydroxide solution 0.5 mol/L) was selected for detection. Aluminum in the body wall, longitudinal muscle, respiratory tree, and digestive tract of *Stichopus japonicus* was mainly insoluble, and the digestive tract and respiratory tree were the main organs for *Stichopus japonicus* to absorb aluminum; the content of water-soluble aluminum, acid-soluble aluminum and alkali-soluble aluminum in digestive tract and respiratory tree were higher than those in longitudinal muscle and body wall. The total aluminum content in *Stichopus japonicus* varies greatly in different regions. **Conclusion** Feed is the main source of aluminum in *Stichopus japonicus*. Soluble aluminum is lost more during the processing of *Stichopus japonicus* such as boiling and soaking, and the content of insoluble aluminum also decreases. Therefore, when evaluating the edible safety of aluminum in *Stichopus japonicus*, the consumption method of *Stichopus japonicus* shall be considered. This study can provide technical support for ensuring the quality and safety of *Stichopus japonicus*, promoting the healthy and sustainable development of the *Stichopus japonicus* industry, and ensuring the physical health of the people.

**KEY WORDS:** *Stichopus japonicus*; aluminium; occurrence form

## 0 引言

刺参(*Stichopus japonicus*)，是生活在海边至海内 8000 m 的海洋棘皮动物，距今已有 6 亿多年的历史，因补益作用而闻名<sup>[1-3]</sup>。我国海域出产的可以食用的海参有 20 多种，其中刺参营养价值最高，主要产于黄海、渤海海域，也就是辽宁沿海和山东沿海等地<sup>[4]</sup>。刺参是典型的高蛋白、低脂肪食物，富含胶质，食用和药用价值很高，备受国人推崇<sup>[5]</sup>。当前刺参养殖已成为规模化产业，养殖主要省份已经由山东、辽宁扩展到南方数省<sup>[6]</sup>。随着科技的进步和发展，养殖规模也得到了突飞猛进的发展，但是水质问题、饵料问题、病害防治仍是制约其经济效益的主要问题，是刺参养殖所面临的挑战<sup>[7-8]</sup>。

铝是人体非必需微量元素，不参与正常生理代谢，具有蓄积性，人体长期过量摄入危害健康<sup>[9]</sup>。随着铝毒理学研究的不断深入，大量科学证据表明铝可能具有神经毒性、骨骼毒性、遗传毒性、发育毒性、生殖毒性、免疫毒性等多种生理危害<sup>[10-11]</sup>。越来越多的研究表明，膳食摄入是一般人体铝暴露的主要途径，食用铝含量过高的食品，可能会干扰脑的记忆功能、抑制骨骼生成、引起贫血，并且对生殖系统、胚胎生长发育都有毒性作用<sup>[12]</sup>。随着分析技术的发展成熟，临幊上又发现铝与阿尔茨海默病、关岛帕金森氏痴呆综合症、透析性脑病等神经系统疾病、骨软化症及细胞性贫血等有关<sup>[13]</sup>。联合国粮农组织(Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO)和世界卫生组织(World Health Organization, WHO)下的食品添加剂联合专家委员会(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)对食源性铝持续关注，经过多次审慎评估，将铝的暂定每周耐受摄入量(provisionally tolerable weekly intake, PTWI)从 1987 年的 7 mg/(kg bw)下

调到目前的 2 mg/(kg bw)。防控食品中的铝污染，降低铝膳食暴露量，保障人体健康，已成为全球国际社会的共识和诉求<sup>[14]</sup>。近年来，铝在海参中较高的残留量，成为影响海参质量安全的又一种新型污染物。目前国内外对海参中铝的赋存形态、残留机制及控制技术的研究报道相对较少。一方面由于海参饲料中铝含量较高，导致海参体内铝残留较高<sup>[15]</sup>；另一方面，海蜇加工业大量使用明矾，排放的废水对海参赖以生存的海洋环境造成污染，从而导致海参体内铝残留较高<sup>[16-18]</sup>。有文献报道，海带、紫菜等海藻中铝含量较高，通过食物链传递作用，也会造成海参体内铝残留<sup>[19-22]</sup>。

因此，本研究以黄渤海的刺参为研究对象，针对刺参中铝残留量高的现状，开展铝在刺参中的赋存形态研究，评价其生物有效性，揭示刺参响应铝胁迫的调控机制及毒性机制。本研究可为保障刺参的质量安全，促进刺参产业的健康可持续发展，保障人民的身体健康提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

优化试验条件用的刺参为山东省蓬莱安源水产有限公司人工繁育的刺参；其余刺参、刺参制品采集自烟台、青岛、潍坊、东营、威海、日照、滨州等地。

十八水合硫酸铝[Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O]、盐酸、氢氧化钠、硝酸、氢氟酸(优级纯，国药集团化学试剂有限公司)；铝单元素标准溶液(质量浓度 100 μg/mL，国家标准物质研究中心)；多元素内标混标(铋、锗、铟、镓、铊、钪、钇，质量浓度 100 μg/mL；国家有色金属及电子材料分析测试中心)；水为超纯水。

### 1.2 仪器与设备

ICAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔

科技公司); G-400 恒温电热板、Topex-GT400 全自动微波消解平台(上海屹尧科技有限公司); Milli-Q Gradient 超纯水仪(美国 Millipore 公司); BA210S 电子天平(感量 0.0001 g, 德国 Sartorius 公司); 水系滤膜(0.45 μm, 聚四氟乙烯材质, 日本 AS ONE 公司)。

### 1.3 实验设计

#### 1.3.1 刺参中铝赋存形态提取试验条件优化

采用纯水、盐酸溶液、氢氧化钠溶液 3 种浸提液, 对样品中不同铝赋存形态进行提取, 并以铝溶出量为指标对浸提液体积、浓度、浸提时间进行优化。具体步骤如图 1。

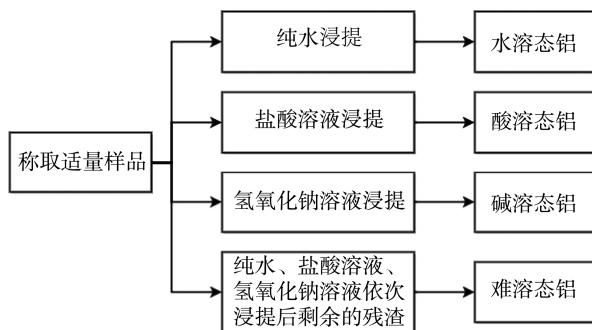


图1 不同铝赋存形态提取步骤

Fig.1 Extraction steps for the occurrence forms of aluminum in *Stichopus japonicus*

#### 1.3.2 刺参不同组织中铝赋存形态分布测定

选取活力旺盛无外伤, 体重为(50±10) g 的刺参, 在实验室玻璃缸中暂养 7 d, 养殖过程连续曝气。养殖用自然海水为近海深层地下海水, 铝本底质量浓度为(8.42±1.05) μg/L, 盐度 30.1±1.0, pH 7.8±0.2, 水温为(18±2) °C, 每缸海水体积 30 L。

设置海水中铝质量浓度为 300 μg/L 实验组(海水组)、饲料喂给实验组(饲料组)和自然海水组(对照组), 每组 3 个平行, 共 9 缸。将暂养刺参随机分配, 每缸 10 只, 实验期间每 2 d 换 1 次水, 换水率 100%, 海水组换水后补充适量铝母液以维持实验浓度不变, 饲料组换水后补充适量饲料粉维持到下次换水。在第 40 d 取样, 每缸取 1 个样品, 分别采取体壁、纵肌、呼吸树、消化道等组织, 去除表面水分, 饲料组取样过程中清洗、去除沾染的饲料粉, 样品匀浆后于 -18 °C 保存, 待测。每次换水前, 取 10 mL 海水样品, 待测。

#### 1.3.3 铝含量测定方法

刺参中铝含量测定: 称取适量样品(鲜刺参样品称取 1.0 g; 复水刺参和即食刺参样品称取 0.5 g), 加入 10 mL 硝酸微波消解, 然后参照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》第一法仪器条件进行测定。

海水中铝含量测定: 海水过 0.45 μm 微孔滤膜后, 用硝酸溶液(5:95, V:V)稀释 10 倍后, 直接采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)进行检测, 仪器条件参照 GB 5009.268—2016 第

一法仪器条件。

饲料粉和饲料用海泥中铝含量测定: 称取 0.1 g 样品, 加入 10 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸微波消解, 然后按 GB 5009.268—2016 第一法仪器条件进行检测。

### 1.4 数据处理

所有数据均采用 SPSS 20.0 和 Excel 2010 软件进行统计分析, 所有图像应用 Origin 9.0 软件进行绘制。

## 2 结果与分析

### 2.1 刺参中铝赋存形态测定实验条件的优化

#### 2.1.1 浸提液体积的优化

选择总铝含量为(87.1±5.3) mg/kg 的刺参体壁样品作为实验样品, 按照如下实验条件测定: 准确称取 1 g 样品于离心管中, 分别加入 5、10、25、50 mL 的浸提液(3 种浸提液分别为纯水、1.0 mol/L 的盐酸溶液、0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液), 充分混匀, 浸提温度为 37 °C, 超声浸提 2 h 后, 8000 r/min 离心 10 min, 上层液用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 取 2.5 mL 滤液加 10 mL 硝酸微波消解, 然后按 GB 5009.268—2016 第一法仪器条件进行检测, 检测结果如图 2。

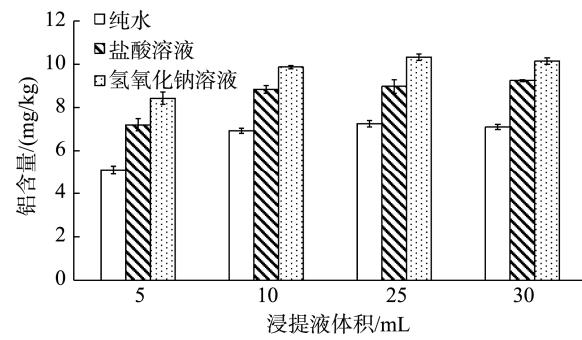
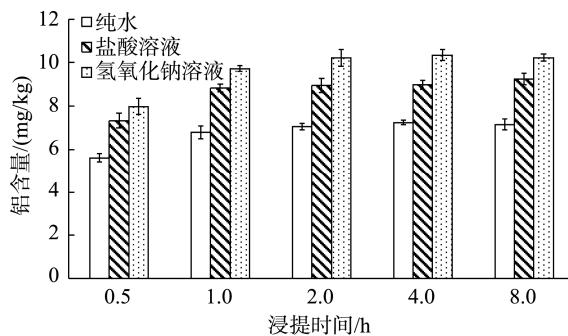


Fig.2 Effects of extraction volume on aluminum extraction amount (n=3)

从图 2 中可以看出, 3 种浸提液中的铝含量均随浸提液体积增大而增大, 当提取液体积为 10 mL 时, 铝含量趋于稳定, 故本研究采取的浸提液体积均为 10 mL。

#### 2.1.2 浸提时间的优化

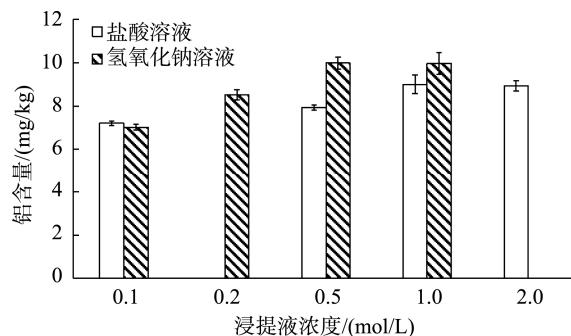
选择总铝含量为(87.1±5.3) mg/kg 的刺参体壁样品作为实验样品, 按照如下实验条件测定: 准确称取 1 g 样品于离心管中, 分别加入 10 mL 浸提液(3 种浸提液分别为纯水、1.0 mol/L 的盐酸溶液、0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液), 充分混匀, 浸提温度为 37 °C, 超声浸提时间依次设置为 0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 h 后, 8000 r/min 离心 10 min, 上层液用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 取 2.5 mL 滤液加 10 mL 硝酸微波消解, 然后按 GB 5009.268—2016 第一法仪器条件进行检测, 检测结果如图 3。

图3 浸提时间对铝提取量的影响( $n=3$ )Fig.3 Effects of extraction time on aluminum extraction amount ( $n=3$ )

从图3中可以看出,纯水浸提液中的铝含量随浸提时间的增加而增大,到浸提时间为2.0 h时,铝含量趋于稳定;盐酸溶液中的铝含量随浸提时间的增加而增大,到浸提时间为1.0 h时,铝含量趋于稳定;氢氧化钠溶液中的铝含量随浸提时间的增加而增大,到浸提时间为2.0 h时,铝含量趋于稳定。综合考虑,本研究选取的浸提时间为2.0 h。

### 2.1.3 浸提液浓度的优化

选择总铝含量为 $(87.1 \pm 5.3)$  mg/kg 的刺参体壁样品作为实验样品,按照如下实验条件测定:准确称取1 g 样品于离心管中,分别加入10 mL 浸提液(2种浸提液分别为盐酸溶液、氢氧化钠溶液,其中盐酸溶液浓度依次为0.1、0.5、1.0、2.0 mol/L, 氢氧化钠溶液浓度依次为0.1、0.2、0.5、1.0 mol/L),充分混匀,浸提温度为37 °C,超声浸提2 h后,8000 r/min 离心10 min,上层液用0.45 μm 微孔滤膜过滤,取2.5 mL 滤液加10 mL 硝酸微波消解,然后按GB 5009.268—2016第一法仪器条件对水溶态铝、酸溶态铝、碱溶态铝进行检测,检测结果如图4。

图4 浸提液浓度对铝提取量的影响( $n=3$ )Fig.4 Effects of extraction solution concentration on aluminum extraction amount ( $n=3$ )

从图4中可以看出,当盐酸溶液浓度为1.0 mol/L时,浸提液中铝含量趋于稳定;当氢氧化钠溶液为0.5 mol/L时,浸提液中铝含量趋于稳定;本研究选取的盐酸溶液浸提浓度为1.0 mol/L, 氢氧化钠溶液浸提浓度为0.5 mol/L。

通过对方法的不断优化,本研究确定铝不同赋存形态分析方法如下:准确称取适量样品于离心管中,分别加入10 mL 浸提液(3种浸提液分别为纯水、1.0 mol/L 的盐酸溶液、0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液),充分混匀,浸提温度为37 °C,超声浸提2 h后,8000 r/min 离心10 min,上层液用0.45 μm 微孔滤膜过滤,取2.5 mL 滤液加10 mL 硝酸微波消解,然后按GB 5009.268—2016第一法仪器条件对水溶态铝、酸溶态铝、碱溶态铝进行检测。

## 2.2 刺参不同组织中铝赋存形态分析

应用本研究确定的方法对所取样品中铝总量和铝的赋存形态进行分析,结果如表1。

表1 刺参不同组织中铝赋存形态  
Table 1 Forms of aluminum occurrence in different tissues of *Stichopus japonicus*

样品类型	组织	总铝含量/(mg/kg)	水溶态铝		酸溶态铝		碱溶态铝		难溶态铝	
			含量/(mg/kg)	百分比/%	含量/(mg/kg)	百分比/%	含量/(mg/kg)	百分比/%	含量/(mg/kg)	百分比/%
对照组	体壁	3.75	0.29	7.73	0.40	10.67	0.44	11.73	3.31	88.27
	纵肌	4.41	0.36	8.16	0.52	11.79	0.56	12.70	3.85	87.30
	呼吸树	12.67	1.36	10.73	1.73	13.65	2.05	16.18	10.71	84.53
海水组	消化道	21.06	3.22	15.29	3.65	17.33	4.14	19.66	16.98	80.63
	体壁	43.42	3.86	8.89	4.09	9.42	4.48	10.32	38.93	89.66
	纵肌	83.46	9.30	11.14	9.64	11.55	9.61	11.51	73.93	88.58
饲料组	呼吸树	221.99	32.83	14.79	33.31	15.01	34.37	15.48	187.63	84.52
	消化道	349.03	45.74	13.10	50.19	14.38	63.22	18.11	286.44	82.07
	体壁	103.94	11.02	10.60	14.76	14.20	15.61	15.02	88.13	84.79
	纵肌	185.28	15.18	8.19	18.60	10.04	23.26	12.55	161.09	86.94
	呼吸树	637.19	99.18	15.57	104.23	16.36	111.32	17.47	526.31	82.60
	消化道	857.29	164.68	19.21	189.89	22.15	223.81	26.11	631.90	73.71

从表 1 可以看出, 对照组体壁、纵肌、呼吸树和消化道中总铝含量分别为 3.75、4.41、12.67、21.06 mg/kg, 水溶态铝赋存比例分别为 7.73%、8.16%、10.73%、15.29%, 酸溶态铝赋存比例分别为 10.67%、11.79%、13.65%、17.33%, 碱溶态铝赋存比例分别为 11.73%、12.70%、16.18%、19.66%, 难溶态铝赋存比例分别为 88.27%、87.30%、84.53%、80.63%。海水组体壁、纵肌、呼吸树和消化道中总铝含量分别为 43.42、83.46、221.99、349.03 mg/kg, 水溶态铝赋存比例分别为 8.89%、11.14%、14.79%、13.10%, 酸溶态铝赋存比例分别为 9.42%、11.55%、15.01%、14.38%, 碱溶态铝赋存比例分别为 10.32%、11.51%、15.48%、18.11%, 难溶态铝赋存比例分别为 89.66%、88.58%、84.52%、82.07%。饲料组体壁、纵肌、呼吸树和消化道中总铝含量分别为 103.94、185.28、637.19、857.29 mg/kg, 水溶态铝赋存比例分别为 10.60%、8.19%、15.57%、19.21%, 酸溶态铝赋存比例分别为 14.20%、10.04%、16.36%、22.15%, 碱溶态铝赋存比例分别为 15.02%、12.55%、17.47%、26.11%, 难溶态铝赋存比例分别为 84.79%、86.94%、82.60%、73.71%。

从表 1 还可以看出, 对照组、海水组和饲料组刺参体壁、纵肌、呼吸树和消化道中铝含量大部分呈现难溶态溶态铝>碱溶态铝>酸溶态铝>水溶态铝的趋势, 各组织均以难溶态铝为主, 含量占比为 73.71%~89.66%, 因此难溶态铝是刺参体壁、纵肌、呼吸树和消化道中铝的主要赋存形态。不同组织之间, 对照组中水溶态铝、酸溶态铝、碱溶态铝的含量占比呈现消化道>呼吸树>纵肌>体壁的趋势; 海水组中水溶态铝、酸溶态铝的含量占比呈现呼吸树>消

化道>纵肌>体壁的趋势, 碱溶态铝的含量占比呈现消化道>呼吸树>纵肌>体壁的趋势; 饲料组中水溶态铝、酸溶态铝、碱溶态铝的含量占比, 呈现消化道>呼吸树>体壁>纵肌的趋势。可以看出, 消化道和呼吸树中水溶态铝、酸溶态铝、碱溶态铝的含量占比高于纵肌和体壁, 分析原因为消化道和呼吸树是刺参吸收铝的主要器官, 海水中可被刺参吸收、富集的铝形态(可溶态铝)通过消化道和呼吸树进入刺参体内, 导致可溶态铝含量占比较高。此外, 从总铝含量来看, 饲料组明显高于海水组、远高于对照组, 说明饲料是刺参体内铝的主要来源。

### 2.3 不同地区鲜活刺参中铝赋存形态分析

应用本研究确定的方法对 2018 年采集于不同地区的 13 份鲜活刺参样品, 对可食用的体壁(鲜重, 含纵肌)的铝总量和铝赋存形态进行分析, 结果如表 2。

从表 2 可以看出, 不同地区刺参体壁样品中总铝含量差距较大, 13 份刺参体壁样品中总铝含量范围为 31.98~362.97 mg/kg, 东营地区刺参中铝含量较高, 推测原因与刺参养殖地区铝的本底浓度和刺参养殖模式有关。各地区刺参体壁样品呈现难溶态铝>碱溶态铝>酸溶态铝>水溶态铝的趋势, 各地区刺参体壁样品中铝含量以难溶态铝为主, 其中水溶态铝含量的占比为 7.49%~14.58%, 酸溶态铝含量的占比为 10.24%~20.40%, 碱溶态铝含量的占比为 13.85%~25.29%, 难溶态铝含量的占比为 74.61%~86.30%, 说明刺参可通过自身代谢将铝转变为毒性较低的难溶态铝, 铝在刺参体壁内的赋存形态较为稳定。

表 2 不同地区鲜活刺参样品中铝赋存形态  
Table 2 Occurrence forms of aluminum in fresh *Stichopus japonicus* samples from different regions

产地	总铝含量 /(mg/kg)	水溶态铝		酸溶态铝		碱溶态铝		难溶态铝	
		含量 /(mg/kg)	百分比 /%	含量 /(mg/kg)	百分比 /%	含量 /(mg/kg)	百分比 /%	含量 /(mg/kg)	百分比 /%
潍坊昌邑市	61.03	7.29	11.94	8.29	13.58	9.56	15.66	51.39	84.20
东营垦利区	219.55	22.28	10.15	28.84	13.14	37.40	17.03	182.59	83.17
东营河口区	297.90	33.11	11.11	50.19	16.85	57.06	19.15	239.96	80.55
东营利津区	362.97	27.19	7.49	37.16	10.24	50.28	13.85	313.26	86.30
威海市	31.98	3.91	12.23	5.00	15.63	5.23	16.35	26.76	83.68
威海乳山市	47.08	6.73	14.29	8.92	18.95	10.93	23.22	36.19	76.87
威海荣成市	41.86	4.89	11.68	5.59	13.35	6.60	15.77	35.33	84.40
日照东港区	172.12	19.96	11.60	24.36	14.15	25.43	14.77	145.79	84.70
日照开发区	53.73	5.64	10.50	7.50	13.96	9.47	17.63	44.21	82.28
滨州无棣县	132.67	14.79	11.15	21.01	15.84	23.53	17.74	110.02	82.93
烟台蓬莱市	90.61	7.25	8.00	9.78	10.79	12.71	14.03	77.88	85.95
青岛黄岛区	230.20	28.18	12.24	33.90	14.73	36.17	15.71	194.05	84.30
青岛即墨区	82.52	12.03	14.58	16.83	20.40	20.87	25.29	61.57	74.61

## 2.4 不同地区刺参制品中铝赋存形态分析

应用本研究确定的方法对 2018 年采集的 11 份刺参制品样品中铝总量和铝赋存形态分析, 结果如表 3。

从表 3 可以看出, 复水刺参样品中总铝含量范围为 7.31~48.31 mg/kg, 市售即食刺参样品中总铝含量范围为 12.99~36.26 mg/kg。大部分刺参制品样品呈现难溶态铝>碱溶态铝>酸溶态铝>水溶态铝的趋势, 样品中铝含量以难溶态铝为主, 其中水溶态铝含量的占比为 1.91%~9.39%, 酸溶态铝含量的占比为 2.39%~11.62%, 碱溶态铝含量的占比为 3.00%~14.16%, 难溶态铝含量的占比为 86.30%~97.14%。

## 2.5 饲料粉和饲料用海泥中铝赋存形态分析

饲料粉和饲料用海泥中铝赋存形态采用以下分析方法: 准确称取 0.1 g 样品于离心管中, 分别加入 10 mL 浸提液(3 种浸提液分别为纯水、1.0 mol/L 的盐酸溶液、0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液), 充分混匀, 浸提温度为 37°C, 超声浸提 2 h 后, 8000 r/min 离心 10 min, 上层液用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,

取 1.0 mL 滤液加 10 mL 硝酸微波消解, 消解后定容体积为 50 mL, 然后按 GB 5009.268—2016 第一法仪器条件进行检测。5 份饲料粉样品和 5 份饲料用海泥样品中铝总量和铝赋存形态分布结果如表 4。

从表 4 可以看出, 饲料粉样品中总铝含量范围为 2.88~4.96 mg/kg, 其中东营含量最高; 饲料用海泥样品中总铝含量范围为 30.09~86.32 mg/kg, 也是东营含量最高, 这可能是东营地区鲜活刺参样品中铝含量高的原因之一。饲料粉样品呈现难溶态铝>碱溶态铝>酸溶态铝>水溶态铝的趋势, 样品中铝含量以难溶态铝为主, 其中水溶态铝含量的占比为 1.19%~6.85%, 酸溶态铝含量的占比为 5.95%~12.33%, 碱溶态铝含量的占比为 9.52%~22.37%, 难溶态铝含量的占比为 77.63%~90.48%。饲料用海泥样品也呈现难溶态铝>碱溶态铝>酸溶态铝>水溶态铝的趋势, 样品中铝含量以难溶态铝为主, 其中水溶态铝含量的占比为 1.88%~2.63%, 酸溶态铝含量的占比为 3.34%~4.85%, 碱溶态铝含量的占比为 3.79%~5.93%, 难溶态铝含量的占比为 93.97%~96.25%。

表 3 不同地区刺参制品中铝赋存形态

Table 3 Occurrence forms of aluminum in *Stichopus japonicus* products from different regions

品种	产地	总铝含量 /(mg/kg)	水溶态铝		酸溶态铝		碱溶态铝		难溶态铝	
			含量 /(mg/kg)	百分比 /%	含量 /(mg/kg)	百分比 /%	含量 /(mg/kg)	百分比 /%	含量 /(mg/kg)	百分比 /%
复水刺参	烟台	10.53	0.33	3.13	0.38	3.61	0.40	3.80	10.10	95.92
复水刺参	烟台蓬莱	14.66	0.28	1.91	0.35	2.39	0.44	3.00	14.24	97.14
复水刺参	烟台长岛	7.31	0.35	4.79	0.35	4.79	0.35	4.79	6.95	95.08
复水刺参	烟台	9.53	0.39	4.09	0.41	4.30	0.42	4.41	9.11	95.59
复水刺参	东营	31.58	0.93	2.94	1.30	4.12	1.37	4.34	30.27	95.85
复水刺参	东营	13.48	0.64	4.75	0.73	5.42	0.81	6.01	12.71	94.29
复水刺参	日照	48.31	1.45	3.00	2.27	4.70	2.06	4.26	46.17	95.57
复水刺参	辽宁	28.13	0.85	3.02	1.01	3.59	1.14	4.05	26.92	95.70
即食刺参	烟台	36.26	1.12	3.09	1.80	4.96	2.18	6.01	34.06	93.93
即食刺参	烟台	25.24	1.02	4.04	1.02	4.04	1.27	5.03	24.04	95.25
即食刺参	烟台	12.99	1.22	9.39	1.51	11.62	1.84	14.16	11.21	86.30

表 4 不同地区饲料粉和饲料用海泥样品中铝赋存形态

Table 4 Occurrence forms of aluminum in feed powder and feed sea mud samples from different regions

品种	来源地	总铝含量 /(mg/kg)	水溶态铝		酸溶态铝		碱溶态铝		难溶态铝	
			含量 /(mg/kg)	百分比 /%	含量 /(mg/kg)	百分比 /%	含量 /(mg/kg)	百分比 /%	含量 /(mg/kg)	百分比 /%
饲料粉	烟台	3.36	0.04	1.19	0.20	5.95	0.32	9.52	3.04	90.48
饲料粉	烟台蓬莱	4.06	0.08	1.97	0.33	8.13	0.45	11.08	3.61	88.92
饲料粉	烟台蓬莱	2.88	0.06	2.08	0.24	8.33	0.32	11.11	2.56	88.89
饲料粉	烟台莱州	4.38	0.28	6.39	0.54	12.33	0.98	22.37	3.40	77.63
饲料粉	东营	4.96	0.34	6.85	0.47	9.48	0.63	12.70	4.34	87.50
饲料用海泥	烟台	60.69	1.49	2.46	2.94	4.84	3.33	5.49	57.43	94.63
饲料用海泥	烟台蓬莱	74.80	1.63	2.18	2.64	3.53	3.91	5.23	70.93	94.83
饲料用海泥	烟台蓬莱	67.11	1.74	2.59	3.05	4.54	3.98	5.93	63.06	93.97
饲料用海泥	烟台莱州	30.09	0.79	2.63	1.46	4.85	1.73	5.75	28.39	94.35
饲料用海泥	东营	86.32	1.62	1.88	2.88	3.34	3.27	3.79	83.08	96.25

### 3 讨论与结论

重金属生物有效性指重金属通过皮肤接触、摄入或吸入途径被吸收进入生物体的部分或百分比<sup>[23-26]</sup>。唐文忠等认为土壤或沉积物中弱酸可溶解态重金属具有生物可利用性; 还原态和氧化态重金属可转化后被生物利用, 具有潜在生物可利用性; 残渣态重金属较稳定, 基本不具有生物可利用性; 重金属生物有效性一般要低于其生物可利用性。张珂等<sup>[28]</sup>认为马口铁包装水果罐头中锡随储存时间和加热次数而大量增加, 但都以无机锡的形态存在, 因吸收利用率低, 毒性较低。本研究认为, 饲料粉和饲料用底泥中的水溶态铝、酸溶态铝和碱溶态铝均为可被刺参利用的铝形态。从研究结果可以看出, 饲料粉和饲料用海泥中铝以不可被刺参利用的难溶态为主。饲料粉样品中可被生物利用的铝形态含量占比为 9.52%~22.37%, 不可利用铝含量的占比为 77.63%~90.48%; 饲料用海泥样品中可被生物利用的铝形态含量占比为 3.75%~6.03%, 不可利用铝含量的占比为 93.97%~96.25%。饲料粉和饲料用海泥中可被生物利用的铝比例较低, 这是刺参中铝含量远低于饲料中的原因, 但饲料粉和饲料用海泥中铝含量高, 可导致刺参体内总铝残留量较高。本研究认为, 饲料是刺参体内铝的主要来源, 东营饲料粉和饲料用海泥中铝含量高, 可能是东营地区鲜活刺参中铝含量高的原因之一, 因此, 饲料中的铝含量需引起足够的重视。

铝的毒性与其在水溶液中的性质有关<sup>[29-32]</sup>, 不同形态铝的毒性相差甚远, 生物毒理学证明无机单核铝 Al<sup>3+</sup>、Al(OH)<sup>2+</sup>、Al(OH)<sup>2+</sup>毒性最大, 聚合铝 Al-poly 次之, 而 Al-F 和 Al-org 毒性大为降低甚至消失, 因此虽然刺参中铝含量较高, 但能被人体吸收、引起毒性作用的部分很少。本研究结果表明各地区刺参体壁中铝均以难溶态为主, 但刺参制品中总铝和可溶态铝含量明显低于鲜活刺参体壁样品中铝含量, 其中复水刺参中水溶态铝含量占比仅为 1.93%~4.75%, 表明刺参在复水过程中, 经两轮水煮、浸泡, 可溶态的铝损失多, 同时难溶态铝含量也有所下降。本研究认为, 在评价刺参中铝的食用安全性时, 应考虑刺参的食用方式。

### 参考文献

- [1] 姜森颢, 江宇豪, 唐伯平, 等. 刺参营养品质研究进展[J]. 动物营养学报, 2022, 34(3): 1361~1373.
- [2] JIANG SH, JIANG YH, TANG BP, et al. Research progress of nutritional quality of *apostichopus japonicus* [J]. Chin J Anim Nutr, 2022, 34(3): 1361~1373.
- [3] 李晓萌, 肖宁, 曾晓起, 等. 中国 13 种海参系统发育和骨片演化分析[J]. 中国水产科学, 2019, 26(3): 416~426.
- [4] LI XM, XIAO N, ZENG XQ, et al. Molecular phylogeny and ossicle evolution analysis for 13 species of sea cucumber in China [J]. J Fish Sci Chin, 2019, 26(3): 416~426.
- [5] 李龙, 傅志宇, 姜鹏飞, 等. 海参肽的生物活性及作用机制[J]. 中国食品学报, 2023, 23(12): 407~420.
- [6] LI L, FU ZY, JIANG PF, et al. Biological functions and mechanism of sea cucumber peptide [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2023, 23(12): 407~420.
- [7] 杨林彤, 黄栎, 周建华, 等. 海参营养价值与主要功效成分的研究进展[J]. 食品科技, 2022, 47(2): 168~172.
- [8] YANG LT, HUANG D, ZHOU JH, et al. Research progress on nutritional value and main functional components of sea cucumber [J]. Food Sci Technol, 2022, 47(2): 168~172.
- [9] 马向前, 夏苏东, 王萍, 等. 海参多糖的提取纯化、化学分析方法和生物活性研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(7): 364~373.
- [10] MA XQ, XIA SD, WANG P, et al. Research progress in extraction, purification, chemical analysis, and biological activity of sea cucumber polysaccharides [J]. Food Ferment Ind, 2024, 50(7): 364~373.
- [11] 彭吉星, 赵新楠, 宋冬茹, 等. 不同养殖模式和产地刺参营养功能成分比较分析[J]. 中国渔业质量与标准, 2023, 13(2): 1~10.
- [12] PENG JX, ZHAO XN, SONG DR, et al. Nutritional and functional composition analysis of *Apostichopus japonicus* farmed in different culture patterns and regions [J]. Chin Fish Qual Stand, 2023, 13(2): 1~10.
- [13] RYBAK M, KOLODZIEJCZYK A, JONIAK T, et al. Bioaccumulation and toxicity studies of macroalgae (Charophyceae) treated with aluminium: Experimental studies in the context of lake restoration [J]. Ecotox Environ Saf, 2017(145): 359~366.
- [14] 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): 1130~1134.
- [15] ZHAN ZC, WANG WY, ZHANG GX. Risk analysis of aluminium contamination in kelp and laver [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(3): 1130~1134.
- [16] 唐玉航, 韦俊宏, 肖荣清, 等. 调节性细胞死亡在铝神经毒性中的机制研究进展[J]. 环境与职业医学, 2023, 40(7): 854~860.
- [17] TANG YH, WEI JH, XIAO RQ, et al. Advances on mechanisms of regulated cell death in neurotoxicity of aluminum [J]. J Environ Occup Med, 2023, 40(7): 854~860.
- [18] 牛侨. 铝的神经毒性与神经退行性变[J]. 新兴科学和技术趋势, 2022, 1(1): 97~106.
- [19] NIU Q. Study on the neurotoxicity and neurodegeneration of Aluminum [J]. Emerg Sci Technol, 2022, 1(1): 97~106.
- [20] 汪雪雁, 谈勇, 张芳, 等. *ucp2* 基因敲除斑马鱼的模型建立及其铝暴露神经毒性相关研究[J]. 安徽农业大学学报, 2021, 48(3): 397~402.
- [21] WANG XY, TAN Y, ZHANG F, et al. Effects of knockout of *ucp2* gene on zebrafish dementia model induced by aluminum [J]. J Anhui Agric Univ, 2021, 48(3): 397~402.
- [22] 赵鑫荣, 刘佳琪, 洪帆, 等. 铝神经毒性对学习记忆功能的影响[J]. 解剖学杂志, 2018, 41(5): 590~592.
- [23] ZHAO XR, LIU JQ, HONG F, et al. Effect of aluminum induced neurotoxicity on the function of learning and memory [J]. Chin J Anat, 2018, 41(5): 590~592.
- [24] 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, 871.
- [25] LIU JX, ZHANG LF. Research progress on toxicity of aluminum [J]. Mod Prev Med, 2021, 48(5): 806~809, 871.

- [14] 陶健. 我国食品中铝污染管理的历史沿革与现实困境[J]. 中国食品添加剂, 2016(10): 204–210.
- TAO J. The history and current situation of aluminum contamination management in China food industry [J]. Chin Food Addit, 2016(10): 204–210.
- [15] 宫向红, 韩典峰, 姜芳, 等. 刺参体内铝的富集和消除规律研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(8): 2162–2167.
- GONG XH, HAN DF, JIANG F, et al. Study on accumulation and elimination of aluminum in *Apostichopus japonicus* [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(8): 2162–2167.
- [16] 袁莹, 陈家伟, 赵娜娜, 等. 超声提取-电感耦合等离子体质谱法快速测定海蜇制品中铝的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(10): 1129–1133.
- YUAN K, CHEN JW, ZHAO NN, et al. Rapid determination of aluminum in jellyfish products by inductively coupled plasma mass spectrometry with ultrasonic extraction [J]. Phys Test Chem Anal Part B Chem Anal, 2023, 59(10): 1129–1133.
- [17] 刘洋, 赵玲, 刘淇, 等. 盐渍海蜇加工过程中铝的变化规律研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(5): 2042–2045.
- LIU Y, ZHAO L, LIU Q, et al. Aluminum change regularity in the salted jellyfish processing [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(5): 2042–2045.
- [18] 岑剑伟, 孙万青, 陈胜军, 等. 即食海蜇中铝检测、脱除与杀菌新技术研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(8): 268–275.
- CEN JW, SUN WQ, CHEN SJ, et al. New technology of aluminum detection, removal and sterilization for ready-to-eat jellyfish [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(8): 268–275.
- [19] ABDALLA RP, KIDA BMS, PINHEIRO JPS, et al. Exposure to aluminum, aluminum plus manganese and acid pH triggers different antioxidant responses in gills and liver of *Astyanax altiparanae* males [J]. Comp Biochem Phys, 2019(215): 33–40.
- [20] PATRICK CD, GRANT D, ANJA V, et al. Human health risk associated with the management of phosphorus in freshwaters using lanthanum and aluminium [J]. Chemosphere, 2019, (220): 286–299.
- [21] 张鹏, 邢晓磊, 孙静娴, 等. 重金属对刺参的污染及毒性毒理研究进展[J]. 海洋环境科学, 2016, 35(1): 149–154.
- ZHANG P, XING XL, SUN JX, et al. Advances on heavy metals pollution and its toxicology to sea cucumbers [J]. Mar Environ Sci, 2016, 35(1): 149–154.
- [22] MICHAL R, AGATA K, TOMASZ J, et al. Bioaccumulation and toxicity studies of macroalgae (Charophyceae) treated with aluminium: Experimental studies in the context of lake restoration [J]. Ecotox Environ Saf, 2017(145): 359–366.
- [23] 邓智文, 方洪科, 刘阳, 等. 中药重金属生物可给性与生物有效性研究进展[J]. 华中农业大学学报, 2023, 42(6): 175–184.
- DENG ZW, FANG HK, LIU Y, et al. Research progress on bio-accessibility and bioavailability of heavy metals in traditional Chinese medicine [J]. J Huazhong Agric Univ, 2023, 42(6): 175–184.
- [24] CHRISTOPHER E, MATTHEW JM. The binding, transport and fate of aluminium in biological cells [J]. J Trace Elem Med Bio, 2015(30): 90–95.
- [25] 郎乾乾, 李艳梅, 夏宇, 等. 玉米秸秆水热生物炭施用对土壤重金属 Cd 生物有效性和微生物群落的影响[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(6): 1303–1311.
- LANG QQ, LI YM, XIA Y, et al. Effects of corn stalk hydrothermal biochar application on the Cd bioavailability and microbial community in soil [J]. J Agric Environ Sci, 2024, 43(6): 1303–1311.
- [26] 邱雪嫣, 苏友波, 蒋明, 等. 微塑料介导重金属在陆生植物中迁移及生物效应的影响[J]. 化学通报, 2023, 86(9): 1060–1068.
- DI XY, SU YB, JIANG M, et al. Effects of microplastics on the transport and biological effects of heavy metals in terrestrial plants [J]. Chem Bull, 2023, 86(9): 1060–1068.
- [27] 唐文忠, 孙柳, 单保庆. 土壤/沉积物中重金属生物有效性和生物可利用性的研究进展[J]. 环境工程学报, 2019, 13(8): 1775–1790.
- TANG WZ, SUN L, SHAN BQ. Research progress of bioavailability and bioaccessibility of heavy metals in soil or sediment [J]. Chin J Environ Eng, 2019, 13(8): 1775–1790.
- [28] 张珂, 张钦龙, 骆春迎, 等. 马口铁包装水果罐头中锡的浓度变化和形态分布研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(9): 151–157.
- ZHANG K, ZHANG QL, LUO CY, et al. Concentration variation and morphological distribution of tin in tinplate packaged fruit cans [J]. J Food Saf Qual, 2024, 15(9): 151–157.
- [29] 尚德荣, 赵艳芳, 翟毓秀, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱分析水产品中游离态三价铝[J]. 科学通报, 2013, 58(36): 3812–3817.
- SHANG DR, ZHAO YF, ZHAI YX, et al. Development of a new method for analyzing free aluminum ions ( $\text{Al}^{3+}$ ) in seafood using HPLC-ICP-MS [J]. Chin Sci Bull, 2013, 58(36): 3812–3817.
- [30] 来宏伟, 倪妮, 时仁勇, 等. 生物质炭和  $\text{Ca(OH)}_2$  缓解土壤酸化过程中植物铝毒性的模拟对比研究[J]. 土壤学报, 2023, 60(4): 1017–1025.
- LAI HW, NI N, SHI RY, et al. Contrasting effects of biochar and  $\text{Ca(OH)}_2$  on alleviating plant aluminum toxicity during soil acidification: A simulation study [J]. Acta Pedol Sin, 2023, 60(4): 1017–1025.
- [31] 王晔. 浸苔中铝的形态研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2020.
- WANG Y. Study on the form of aluminum in *Enteromorpha prolifera* [D]. Ningbo: Ningbo University, 2020.
- [32] 王敏, 毛玉红, 陈超, 等. 水处理工艺中铝盐水解物的毒性、形态及控制研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(S1): 479–488.
- WANG M, MAO YH, CHEN C, et al. Progress on the toxicity, morphology and control of aluminum salhydrolysates in water treatment process [J]. Chem Ind Eng Prog, 2023, 42(S1): 479–488.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)

## 作者简介



崔艳梅, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为水产品质量与安全。

E-mail: xiaolongnvhappy@126.com



韩典峰, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为水产品质量与安全。

E-mail: yantgongz@126.com