

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019090406

李昇昇, 李敏, 朱晓辉, 等. 大亚湾海产中重金属的健康风险与海产消费建议[J]. 环境化学, 2020, 39(2): 352-361.

LI Shengsheng, LI Min, ZHU Xiaohui, et al. Heavy metals in selected marine organisms from Daya Bay: Human health risk assessment and advice for seafood consumption[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(2): 352-361.

## 大亚湾海产中重金属的健康风险与海产消费建议\*

李昇昇<sup>1,3</sup> 李敏<sup>1,2,4</sup> 朱晓辉<sup>1\*\*</sup> 韩雅静<sup>1</sup> 李红艳<sup>1</sup>  
李良忠<sup>1</sup> 向明灯<sup>1,2</sup> 于云江<sup>1,2</sup>

(1. 生态环境部华南环境科学研究所, 国家环境保护环境污染健康风险评估重点实验室, 广州, 510655;  
2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640; 3. 常州大学环境与安全工程学院, 常州, 213164;  
4. 中国科学院大学, 北京, 100049)

**摘要** 为了解大亚湾常见野生海产品中重金属的含量及其摄食的健康风险, 本文分析了大亚湾 10 种野生海产品可食用部分中 7 种重金属 (As、Cd、Cr、Cu、Pb、Ni、Zn) 含量, 并采用单因子污染指数 ( $P_i$ )、综合污染指数 ( $P_c$ ) 方法评价其污染程度, 进一步采用美国环保署推荐的健康风险评估模型评估其摄食的健康风险. 结果表明, 7 种重金属含量分别为  $4.28 \times 10^{-2}$ — $1.31 \times 10^{-1}$ 、 $8.58 \times 10^{-5}$ — $2.19 \times 10^{-2}$ 、 $2.69 \times 10^{-3}$ — $9.54 \times 10^{-3}$ 、 $1.92 \times 10^{-2}$ — $3.05 \times 10^{-1}$ 、ND— $2.14 \times 10^{-2}$ 、 $8.40 \times 10^{-4}$ — $2.75 \times 10^{-1}$ 、 $1.92 \times 10^{-1}$ — $6.13 \times 10^{-1}$   $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (湿重). 与国内外其它地区相比, 处于相对较低水平; 与历史数据相比, 呈现降低趋势.  $P_i$  及  $P_c$  结果表明, 金钱鱼、平鲷、口虾蛄和棒锥螺中 As 处于轻度污染水平, 其余重金属均处于无污染水平. 风险评估结果表明, 大亚湾海产品可食用部分中总种的摄食致癌风险较高, 儿童/青少年的致癌风险高于成人 1.5 倍. 金钱鱼、口虾蛄、杜氏枪乌贼、近缘新对虾、蟹和棒锥螺的日均消费量 (成人  $57.4 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ , 儿童/青少年  $42.4 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ ) 均高于消费建议中给出的相应安全阈值, 建议消费者适当控制这些海产品的日食用量和月食用餐数. As 在海产品中较高的检出, 需予以进一步关注.

**关键词** 大亚湾, 海产品, 重金属污染, 健康风险, 消费建议.

## Heavy metals in selected marine organisms from Daya Bay: Human health risk assessment and advice for seafood consumption

LI Shengsheng<sup>1,3</sup> LI Min<sup>1,2,4</sup> ZHU Xiaohui<sup>1\*\*</sup> HAN Yajing<sup>1</sup>  
LI Hongyan<sup>1</sup> LI Liangzhong<sup>1</sup> XIANG Mingdeng<sup>1,2</sup> YU Yunjiang<sup>1,2</sup>

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou, 510655, China;  
2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China;  
3. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou, 213164, China;  
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

**Abstract:** Herein, seven typical heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni and Zn) were measured in the muscle tissues of wild marine organisms collected from Daya Bay, South China. The

2019年9月4日收稿 (Received: September 4, 2019).

\* 国家自然科学基金 (21607048, 21876059), 广州市科技计划项目 (20180410234) 和中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (PM-zx703-201803-068, PM-zx097-201904-079) 资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (21607048, 21876059), the Science and Technology Foundation of Guangzhou (20180410234) and the Basic Research Foundation of National Commonwealth Research Institute (PM-zx703-201803-068, PM-zx097-201904-079).

\* 通信联系人, Tel: 020-29119886, E-mail: zhuxiaohui@scies.org.

**Corresponding author,** Tel: 020-29119886, E-mail: zhuxiaohui@scies.org.

concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni and Zn in muscle tissues ranged from  $4.28 \times 10^{-2}$  to  $1.31 \times 10^{-1}$ , from  $8.58 \times 10^{-5}$  to  $2.19 \times 10^{-2}$ , from  $2.69 \times 10^{-3}$  to  $9.54 \times 10^{-3}$ , from  $1.92 \times 10^{-2}$  to  $3.05 \times 10^{-1}$ , from ND (not detectable) to  $2.14 \times 10^{-2}$ , from  $8.40 \times 10^{-4}$  to  $2.75 \times 10^{-1}$ , and from  $1.92 \times 10^{-1}$  to  $6.13 \times 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (wet weight), respectively. Compared with those reported levels from other places, either domestic or foreign, the metal contamination levels in marine organisms from Daya Bay were relatively low. Compared with the historical data, a decreasing trend was found for the concentrations of the seven investigated heavy metals in the present study. Furthermore, the single factor pollution index method ( $P_i$ ) and comprehensive pollution index method ( $P_c$ ) were used to evaluate the pollution levels of heavy metals. The results of  $P_i$  and  $P_c$  showed that only As in the *Scatophagus argus*, *Rhabdosargus sarba*, *Oratosquilla oratoria* and *Turritella terebra bacillum* exceeded the allowable criteria of “the Light Pollution”, while all the other metals can be considered as “non-polluted”. The US EPA recommended model for health risk assessment was performed to further explore the potential human health risks of intaking heavy metals through dietary. The results showed that As was the main risk factor with potential accumulation for long-term consumption of marine organisms, which would generate a cancer risk. The exposure risk for children/adolescents was 1.5 times higher than that of adults in Guangdong Province. Moreover, the daily dietary consumption ( $57.4 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$  for adults and  $42.4 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$  for children/adolescents) of *Scatophagus argus*, *Oratosquilla oratoria*, *Loligo duvaucelii*, *Metapenaeus affinis*, *Brachyura* and *Turritella terebra bacillum* were higher than the corresponding safety threshold of consumption recommended by US EPA. We therefore suggest that consumers should properly control the daily consumption and number of monthly meals for these seafoods. Meanwhile, more attention should be paid to the potential health risk of total As to human via consumption of marine organisms from Daya Bay.

**Keywords:** Daya Bay, marine organisms, heavy metal pollution, health risk, consumption limit.

国际癌症研究中心(International Agency for Research on Cancer, IARC)和美国环保局综合风险信息系统(Integrated Risk Information System, IRIS)将重金属分为具有潜在毒性的化学致癌物(如 As、Cd、Cr、Pb)和生物必需的非化学致癌物(Ni、Cu、Zn)<sup>[1]</sup>.即使在低浓度下,摄入重金属也可能会对人体健康带来危害,研究表明 As 可能导致中枢和外周神经系统损害、心血管疾病、胎盘发育障碍问题甚至引发生殖系统和呼吸系统癌症<sup>[2]</sup>;Cd 的健康效应主要表现为对肝、肾脏和生殖系统产生影响<sup>[3]</sup>.Pb 可能影响神经系统和男性生殖系统,破坏骨骼造血功能<sup>[4]</sup>.过量摄入必需的重金属也可能导致毒性,Zn、Ni 会对人体产生神经毒性,Cu 可能与人体免疫毒性和发育毒性有关<sup>[5]</sup>.

大亚湾地处广东东南部,是一个位于工业区的半封闭海湾,海产资源丰富.近年来,随着沿海港口石化、核电站、航运、旅游等行业的大规模发展,环境质量的恶化,尤其是重金属的快速积累,大亚湾海产品中重金属污染受到了越来越多的关注.过去 30 年,对大亚湾海洋生物重金属的研究主要集中在其含量水平、生物积累规律、毒性效应及生态风险评估<sup>[6]</sup>.虽然也有学者对大亚湾海洋生物进行了摄食健康风险分析<sup>[7]</sup>,但是对伴随消费野生海产品带来的短期食用安全性、长期的致癌风险及海产品消费量建议的研究尚未见报道.

海产品由于具有高蛋白质、低饱和脂肪含量及利于健康的欧米伽脂肪酸<sup>[4,8]</sup>,一直备受消费者青睐.据国家统计局(NBSC)2015 年的统计,我国人均日海产消费量为 28.49 g(包括淡水鱼 12.22 g、海鱼 5.17 g 和贝类 6.37 g)<sup>[9]</sup>.而沿海城市消费海产量更高,广东省沿海城市居民仅海鱼日消费数就达到  $57.4 \text{ g}$ <sup>[10]</sup>.海产品作为沿海城市居民日常膳食结构的重要组成,其所含重金属可能对沿海城市居民健康构成更大的威胁.因此,十分有必要开展大亚湾野生海产品中的重金属含量与污染特征分析,客观评价沿海居民通过摄食海产品产生的健康风险,为公众健康饮食提供科学依据.

本研究分析 10 种常见海产品中 7 种典型重金属(As、Cd、Cr、Cu、Pb、Ni、Zn)含量,对其污染水平进行评价,并以广东省儿童/青少年及成人为考察对象研究其终身非致癌及致癌风险,对大亚湾海产品重金属人群健康风险进行评估,可为当地海产品中重金属的污染防控以及保障居民膳食健康提供科学依据.

# 1 材料与方法 (Materials and methods)

## 1.1 样品信息

为采集大亚湾具有代表性的野生海产品,于2018年10月在广东省惠州市大亚湾海域拖网采集海产样品70份,经现场海产专家鉴定共分为10种,包括金钱鱼、平鲷、口虾蛄、杜氏枪乌贼、近缘新对虾、红星梭子蟹、三疣梭子蟹、锐齿蜆、隆线强蟹、棒锥螺,其中鱼类2种、甲壳类6种和软体类2种.样品的种类、数量、体长、体重、含水率及食性习性等其他基本信息如表1所示.采集的样品经现场海水冲洗后运回实验室,经解剖(保留可食用部分)、冷冻干燥、研磨过100目筛后密封于聚乙烯袋中备用.

## 1.2 样品处理与分析测定

样品的前处理采用微波消解法,具体步骤如下:称取0.2 g样品置于消解罐中,加入6 mL硝酸,静置过夜,使用微波消解仪(Mars6, CEM, USA)以梯度式升温程序进行消解.消解液转移至50 mL离心管定容,后静置取10 mL上清液过0.45  $\mu\text{m}$ 亲水性滤膜,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, PerkinElmer NexION 2000, USA)进行重金属浓度测定,所测浓度统一以湿重计.实验严格按照重金属分析质量控制的相关要求进行.通过加标回收率的计算进行质量控制并按样品总数的20%设置平行双样,每10个样品添加1次有证标准物质(GBW10050(GSB-28),大虾)的测定.经统计学分析各元素的加标回收率范围为74.09%—129.45%,平行样相对标准偏差值范围为0.14%—26.7%.有证标准物质的As、Cd、Cr、Cu、Pb、Ni和Zn的测定值(标准值)分别为:2.67(2.50)、0.039(0.039 $\pm$ 0.002)、0.364(0.350 $\pm$ 0.110)、9.99(10.3 $\pm$ 0.7)、0.216(0.230)、0.261(0.2 $\pm$ 0.05)和80(76 $\pm$ 4)  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

表1 大亚湾海产样品基本信息

Table 1 Primary information of marine samples in Daya Bay

中文名 Chinese name	拉丁学名 Latin name	种类 Species	数量 Amounts	体长 Length/cm	体重 Weight/g	含水率 Moisture content	食性 Feeding habit	习性 Living habits
金钱鱼	<i>Scatophagus argus</i>	鱼类	1(1)	15.53	110.26	71.79%	杂食性,以藻类 水草为主	水层的中底层
平鲷	<i>Rhabdosargus sarba</i>	鱼类	1(5)	8.7 (7.8—9.3)	17.95 (16—19.15)	73.54%	杂食性,主食虾 蟹类、藤壶	栖息于浅海和 港湾岩礁处
口虾蛄	<i>Oratosquilla oratoria</i>	甲壳类	1(16)	8.9 (7.4—10.3)	9.2 (7.73—11.23)	78.91%	肉食性	浅海沙底或泥 沙底
杜氏枪乌贼	<i>Loligo duvaucelii</i>	软体类	1(1)	22.6	127.58	75.81%	肉食性	30—170 m 水层中
近缘新对虾	<i>Metapenaeus affinis</i>	甲壳类	1(7)	10.6 (8.3—13.2)	13.6 (10.06—16)	77.05%	杂食性,以底栖 生物为主	水深15 m 水层中
蟹	<i>Brachyura</i>	甲壳类	1(12)	—	37.25 (32.86—48.19)	82.01%	肉食性	栖息于海底砂 泥层
棒锥螺	<i>Turritella terebra bacillum</i>	软体类	1(28)	5.8 (4.8—7)	6.19 (5.05—7.67)	77.68%	滤食性	栖息于海底砂 泥层

注:样品数量以合并后样品数(合并前样品数)的形式表示.

Notes: The number of samples is expressed as the number of combined samples (the number of samples before being combined)

## 1.3 重金属污染评价标准与方法

### 1.3.1 评价标准

根据海洋生物污染评价标准<sup>[11]</sup>、《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》(NY 5073—2006)<sup>[12]</sup>和《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)<sup>[13]</sup>,采用单因子污染指数( $P_i$ )结合综合污染指数( $P_c$ )对大亚湾海产品中重金属污染程度进行评估<sup>[14]</sup>.

### 1.3.2 评价方法

单因子污染指数( $P_i$ )计算公式为: $P_i = C_i / S_i$ ,其中 $C_i$ 为海产中重金属浓度检测值( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ); $S_i$ 为食品中重金属污染限值( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). $S_i$ 值见表2.根据计算结果将海产重金属污染现状划分为无污染( $P_i < 0.2$ )、轻度污染( $0.2 \leq P_i < 0.6$ )、中度污染( $0.6 \leq P_i < 1$ )和重度污染( $P_i > 1$ ). $P_i$ 值越大,受污染程度越大.

综合污染指数( $P_c$ )能全面反映各污染物的贡献作用,在评估生物总体受污染程度的同时,突出高单因子污染元素对生物的影响,计算方式为: $P_c = \sqrt{(P_i^2 + P_{i,max}^2)}/2$ . 式中, $P_{i,max}$ 为单因子污染指数最大值.评价标准: $P_c \leq 1$ ,表示无污染; $1 < P_c \leq 2$ ,表示轻度污染; $2 < P_c \leq 3$ ,表示中度污染; $P_c > 3$ 时,表示重度污染.

表 2 海产中重金属污染限值<sup>[11-13]</sup>Table 2 Threshold values of heavy metals in marine products<sup>[11-13]</sup>

种类 Species	$S_i/(mg \cdot kg^{-1}, \text{湿重})$						
	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
鱼类	0.1	0.1	2	50	0.5	5.5	150
甲壳类	0.5	0.5	2	50	0.5	3	150
软体类	0.5	2	2	50	1	15	150

## 1.4 人群健康风险

### 1.4.1 健康风险表征

海产品重金属经口摄入途径暴露的健康风险采用美国环境保护署(EPA)推荐的健康风险评估模型<sup>[4]</sup>,对非化学致癌物(Cu、Ni和Zn),以非致癌风险商(HQ<sub>i</sub>)评价其非致癌风险;对化学致癌物(As、Cd、Cr和Pb),以终生致癌超额风险度(R<sub>i</sub>)描述其致癌风险,并评价其非致癌风险.对于单一特征污染物,其可接受非致癌风险商为HQ<sub>i</sub> ≤ 1<sup>[15-16]</sup>,可接受终生致癌超额风险度R<sub>i</sub>的范围为10<sup>-6</sup>—10<sup>-4</sup><sup>[4,17]</sup>.一般来说,R<sub>i</sub>值低于10<sup>-6</sup>被认为致癌风险可以忽略不计<sup>[17]</sup>.HQ<sub>i</sub>和R<sub>i</sub>的计算公式如下:

$$HQ_i = \frac{ADD_i}{RfD_i}; R_i = ADD_i \times SF_i$$

其中,ADD<sub>i</sub>为食物中污染物的日均暴露剂量,其计算公式为:

$$ADD_i = \frac{C_i \times IR_f \times FI \times EF_f \times ED}{BW \times AT}$$

上式中各项参数详细信息见表3.

表 3 健康风险分析参数取值

Table 3 Parameter values in health risk analysis

参数符号 Abbreviation	参数名称 Parameter	单位 Unit	标准推荐值 Recommendation	参考来源 References
$C_i$	食物中污染物浓度	$mg \cdot kg^{-1}$	本文测定结果	
$IR_f$	食物摄入量	$kg \cdot meal^{-1}$	成人: 0.0287 儿童青少年: 0.0212	[14]
FI	摄入的食物来自污染源的比例	无量纲	1	[14]
$EF_f$	食物暴露频率	$meals \cdot a^{-1}$	730	[18]
ED	暴露持续时间	a	非致癌/致癌: 30/70	[18]
BW	体重	kg	成人: 60 儿童青少年 <sup>(1)</sup> : 30	[18]
$AT_{nc}$	非致癌效应平均暴露时间	d	10950	[17]
$AT_{ca}$	致癌效应平均暴露时间	d	25550	[17]
$SF_i$	致癌口服致癌斜率因子	$[mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}]^{-1}$	$SF_{As} = 1.5$ $SF_{Cd} = 0.38$ $SF_{Cr} = 0.012$ $SF_{Pb} = 0.0085$	IRIS <sup>(1)</sup> [18] IRIS OEHHA <sup>(2)</sup>
$RfD_i$	非致癌口服参考剂量	$mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$	$RfD_{Cu} = 0.04$ $RfD_{Ni} = 0.02$ $RfD_{Zn} = 0.3$	S <sup>(3)</sup> RAIS <sup>(4)</sup> IRIS

注:(1)儿童青少年为6—17岁年龄段;(2)IRIS = 美国环保局综合风险信息数据库;(3)OEHHA = 美国加州环境健康危害评估办公室;(4)S = 美国环保局土壤筛选导则;(5)RAIS = 美国能源部的风险评估信息系统.

Notes: (1) 6 — 17 years old for Children and adolescents; (2) IRIS = Integrated Risk Information System; (3) OEHHA = California Office of Environmental Health Hazard Assessment; (4) S = Soil Screening guideline; (5) RAIS = the Risk Assessment Information System.

### 1.4.2 消费量建议

大亚湾海产品消费量建议采用 US EPA 推算方法<sup>[19-20]</sup>, 目的通过控制日食用量和月食用餐数以有效降低重金属积累造成的致癌风险. 计算公式为:

$$CR_{lim} = ARL \times BW / \left( \sum_{i=1}^X C_i \times SF \right); CR_{mm} = CR_{lim} \times T_{ap} / MS$$

其中,  $CR_{lim}$  为每天允许最大摄入量 (每日食用限度;  $g \cdot d^{-1}$ );  $CR_{mm}$  为每月最大允许食用餐数; ARL 为最高可接受终身致癌风险 ( $10^{-4}$ );  $T_{ap}$  为每月平均天数 (30.44 d); 根据中国人群暴露参数手册 (成人卷)<sup>[21]</sup> 及相关研究报告<sup>[22]</sup>, 每餐食物摄入量 MS 取成人 0.174 kg, 儿童青少年 0.170 kg.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 重金属含量与污染特征分析

大亚湾海产肌肉可食用部分中重金属含量见图 1. As、Cd、Cr、Cu、Pb、Ni、Zn 含量分别为  $4.28 \times 10^{-2}$ — $1.31 \times 10^{-1}$ 、 $8.58 \times 10^{-5}$ — $2.19 \times 10^{-2}$ 、 $2.69 \times 10^{-3}$ — $9.54 \times 10^{-3}$ 、 $1.92 \times 10^{-2}$ — $3.05 \times 10^{-1}$ 、ND— $2.14 \times 10^{-2}$ 、 $8.40 \times 10^{-4}$ — $2.75 \times 10^{-1}$ 、 $1.92 \times 10^{-1}$ — $6.13 \times 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (湿重). 其中, Zn、Cu、As 含量普遍高于其他重金属, 与国内外其它地区相比 (表 4), 大亚湾海产重金属含量要低于来自孟加拉国布里甘加河<sup>[17]</sup>、意大利波河<sup>[23]</sup>、珠海淇澳岛红树林湿地<sup>[24]</sup>、淮南塌陷塘<sup>[25]</sup> 等地区的海产可食用部分重金属含量, 却明显高于南海数据<sup>[5]</sup>. 与相关历史数据相比 (彭勃等<sup>[6]</sup> 对 1988—2012 年相关数据的总结和 Gu 等<sup>[7]</sup> 2015 年检测值), 本研究中 7 种重金属含量都有不同程度的减少, 时间上呈现逐年降低趋势.

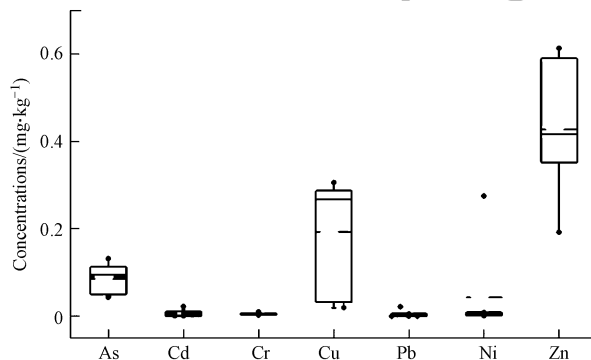


图 1 大亚湾海产品肌肉组织中重金属含量

Fig.1 Contents of heavy metals in muscle tissues of the marine products from Daya Bay

表 4 不同区域重金属含量水平

Table 4 Heavy metal contents in fishes from different areas

评价区域 Evaluation areas	含量 Contents/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 湿重)							文献 References
	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	
孟加拉国布里甘加河	0.32	0.02	5.54	11.52	3.05	1.65	203.58	[17]
意大利波河	—	—	—	—	0.04	0.04	—	[23]
珠海淇澳岛红树林湿地	—	0.022	0.846	0.786	0.154	—	9.424	[24]
中国南海	—	$5.1 \times 10^{-4}$ — $1.16 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{-2}$ — 1.26	$1.2 \times 10^{-1}$ — 1.13	$5.4 \times 10^{-4}$ — $2.73 \times 10^{-2}$	$8.32 \times 10^{-3}$ — $5.75 \times 10^{-1}$	2.34—6.88	[5]
淮南塌陷塘	—	0.05	—	29.09	0.33	—	32.68	[25]
大亚湾 (2015)	0.18—1.16	0.002—0.919	0.40—2.85	0.07—4.10	0.014—0.070	0.14—1.19	4.57—15.94	[7]
大亚湾 (2018)	$4.28 \times 10^{-2}$ — $1.31 \times 10^{-1}$	$8.58 \times 10^{-5}$ — $2.19 \times 10^{-2}$	$2.69 \times 10^{-3}$ — $9.54 \times 10^{-3}$	$1.92 \times 10^{-2}$ — $3.05 \times 10^{-1}$	ND— $2.14 \times 10^{-2}$	$8.40 \times 10^{-4}$ — $2.75 \times 10^{-1}$	$1.92 \times 10^{-1}$ — $6.13 \times 10^{-1}$	本研究

为了研究海洋生物摄食习惯与生物重金属含量的关系,将样品按照食性进行分类(详见表 1),比较重金属在不同食性生物体内分布情况,结果如图 2 所示.对于肉食性和杂食性生物而言,Zn、Cu、As 是主要的重金属元素,分别占两种食性生物重金属总含量的 97.21% 和 98.22%.且 7 种重金属在生物体内的含量均表现为:肉食性>杂食性.由此得出大亚湾海产肉食性生物体内重金属的含量水平相对较高,杂食性生物体内重金属的含量水平较低.而对于滤食性的棒锥螺,其 As、Cd、Cr 和 Ni 含量超过肉食性和杂食性生物平均含量.同时 Ni 占比超过 Cu 和 As,这可能要归因于生物对含 Ni 植物的摄食.早就有报道指出 Ni 是一些低等植物,如蓝藻绿藻的必须微量元素<sup>[26]</sup>.

此外,大亚湾海产品可食用部分中重金属的含量存在种属差异,含量大小顺序如下:鱼类为 Zn>As>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd,甲壳类为 Zn>Cu>As>Pb>Cd>Ni>Cr,软体类为 Zn>Cu>Ni>As>Cr>Cd>Pb.7 种重金属均以鱼类的含量最低,甲壳类与软体类含量相当.这与其栖息环境密切相关.本研究中,口虾蛄、杜氏枪乌贼、蟹、棒锥螺属于底栖生物,主要生活在沙质、泥质沉积物层.沉积物作为水生环境中污染物的主要蓄积场所,重金属可能通过沉降作用汇聚于此层,底栖生物在摄食过程中可能吸收含重金属污染的沙质、泥质.而鱼类多在水体中上层活动,远离潜在污染源.因此大亚湾底栖性生物的重金属含量比非底栖性生物重金属含量要高.

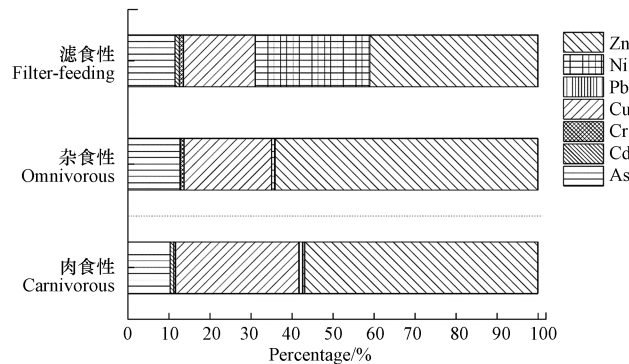


图 2 不同食性生物体内重金属含量分布

Fig.2 Distribution of heavy metals in different diet organisms

## 2.2 重金属污染指数评价

单因子污染指数( $P_i$ )和综合污染指数( $P_c$ )评价结果如表 5 所示.大亚湾海产品可食用部分中 As 的污染指数普遍高于其它重金属 2—3 个数量级,As 在金钱鱼、平鲷、口虾蛄、棒锥螺体内达到轻度污染等级,其余重金属污染等级均为无污染.综合污染指数( $P_c$ )表明,大亚湾海洋生物可食用部分中重金属总体处于无污染正常背景值范围内.将每种重金属单因子污染指数与综合污染指数进行相关性分析,发现仅  $P_{Cr}$  和  $P_{As}$  与  $P_c$  存在正相关性且后者的相关系数达到 0.999,结果表明 As 对大亚湾生物总体受污染情况的贡献最大.

表 5 不同种海产品的单因子污染指数和综合污染指数

Table 5 Single factor pollution index and comprehensive pollution index of different seafood samples

名称 Name	$P_i$							$P_c$
	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	
金钱鱼	0.4970	0.0009	0.0025	0.0007	0.0000	0.0002	0.0013	0.3551
平鲷	0.4279	0.0014	0.0031	0.0004	0.0005	0.0013	0.0023	0.3058
口虾蛄	0.2629	0.0439	0.0030	0.0054	0.0428	0.0028	0.0039	0.1895
杜氏枪乌贼	0.1883	0.0008	0.0017	0.0057	0.0000	0.0001	0.0041	0.1347
近缘新对虾	0.1957	0.0005	0.0015	0.0054	0.0000	0.0010	0.0028	0.1399
蟹	0.1356	0.0072	0.0014	0.0061	0.0106	0.0015	0.0028	0.0973
棒锥螺	0.2258	0.0051	0.0048	0.0034	0.0000	0.0183	0.0027	0.1618

2.3 健康风险评估

对于单一特征污染物的人群健康风险评估,可接受非致癌危害商为  $HQ_i \leq 1$ ,可接受致癌风险最大值为  $10^{-4}$ .由图3、图4可知,所有生物7种重金属的非致癌风险商均小于1,这说明食用大亚湾海产品中重金属对人体的健康的非致癌风险处于可接受水平.所有海产品中 Pb、Cr 的致癌风险均低于  $10^{-6}$ ,对人群的危害可忽略;部分生物 Cd 的致癌风险超过  $10^{-6}$ ,最大达到  $1.18 \times 10^{-5}$ ,存在着不容忽视的风险,但仍属于风险可接受范围.对于 As,其  $R_{As}$  值(除平鲷)都有略微超过  $10^{-4}$ ,说明食用海产品可能会引起 As 的积累,造成一定致癌的风险.需要指出的是,在食入健康风险评估过程中本研究均是按重金属总量而非直接导致人体毒副作用的内剂量进行计算,这可能高估了海产中重金属的致癌风险.

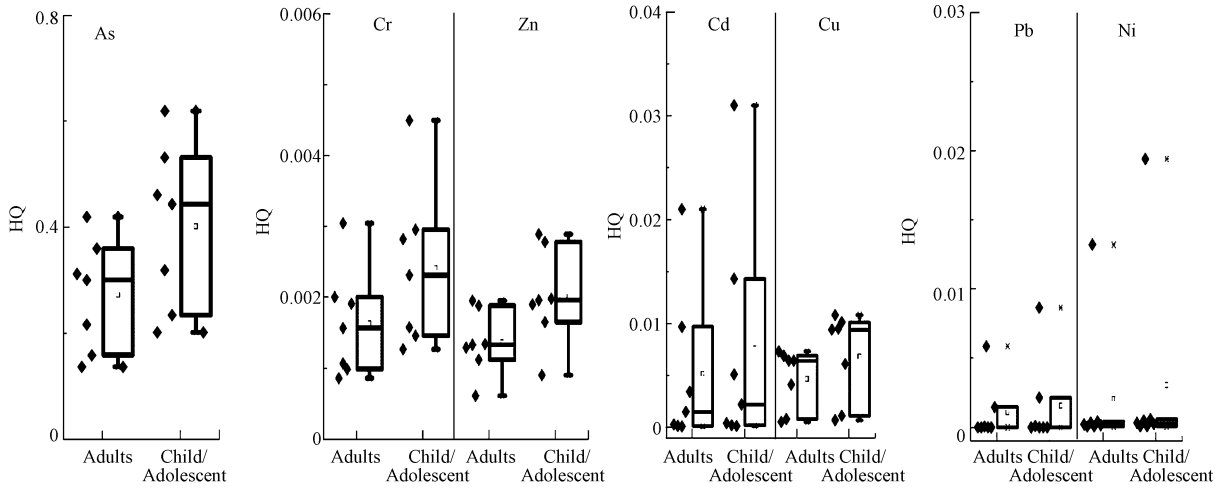


图3 单一重金属摄入的非致癌风险

Fig.3 Non-arcinogenic risks of single heavy metals

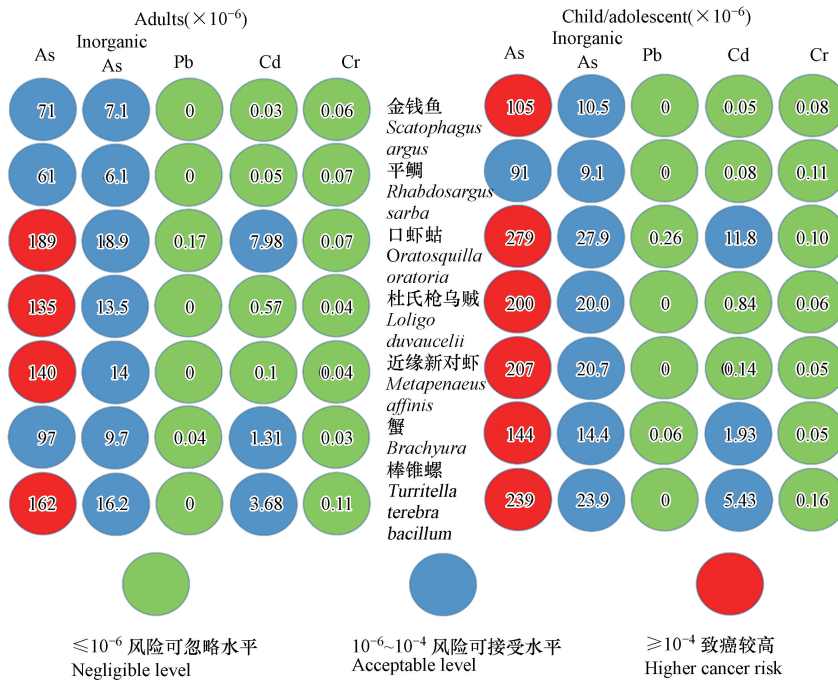


图4 单一重金属摄入的致癌风险

Fig.4 Carcinogenic risks of single heavy metals

考虑到重金属总量的检测方法相对简单,陈星星等<sup>[27]</sup>提出在评估海产品中砷的健康风险时,可先以总砷含量进行风险评估,若以总砷计算得到的致癌风险值低于国标限值要求,则由无机砷引起的致癌

风险必定低于风险限值,否则应对海产中无机砷含量水平做具体分析.研究证明海产品中砷主要以无毒或低毒的有机态存在,而毒性最大无机砷仅占总砷含量的 1%—10%<sup>[4,28-29]</sup>,因此本研究以总砷含量的 10%作为无机砷含量进一步明确广东省居民食用大亚湾海产 As 暴露的健康问题.结果表明,无机 As 的致癌风险无论是成人还是儿童青少年都处于可接受风险水平,最大致癌风险值为  $2.79 \times 10^{-5}$ .此外,儿童青少年的致癌风险和非致癌风险都要高于成人,前者是后者的 1.5 倍.

#### 2.4 海产品消费建议

虽然重金属的致癌风险处于可接受水平,但仍不可忽略其对人群健康的影响,此外多种重金属联合作用和总量积累也会加深人群的致癌风险.为了有效降低由摄入重金属引起的致癌风险,亟需对该海域海产品的居民消费限度进行新的优化控制.表 6 给出了成人和儿童青少年海产品的每日食用限度和每月最大允许餐数.成人方面,口虾蛄、杜氏枪乌贼、近缘新对虾、蟹和棒锥螺的每日食用限度低于居民日均消费量 ( $57.4 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ )<sup>[10,14]</sup>;儿童青少年方面,金钱鱼、口虾蛄、杜氏枪乌贼、近缘新对虾、蟹和棒锥螺的每日食用限度低于居民日均消费量 ( $42.4 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ )<sup>[14]</sup>.同时,所有海产品的每月最大允许餐数都低于 USEPA 估算的安全阈值 ( $16 \text{ meals} \cdot \text{m}^{-1}$ )<sup>[19]</sup>.因此,建议消费者参考表 6 适当控制对这几种海产的日食用量和月食用餐数.

表 6 大亚湾海产品的  $CR_{lim}$  和  $CR_{mm}$  值  
Table 6  $CR_{lim}$  and  $CR_{mm}$  for marine products in Daya Bay

	成人 Adult		儿童青少年 Child/Adolescent	
	$CR_{lim}/\text{g}$	$CR_{mm}/\text{餐}$	$CR_{lim}/\text{g}$	$CR_{mm}/\text{餐}$
金钱鱼	79.14	14	39.57	7
平鲷	92.19	16	46.10	8
口虾蛄	27.72	5	13.86	2
杜氏枪乌贼	39.13	7	19.56	3
近缘新对虾	38.08	7	19.04	3
蟹	52.02	9	26.01	5
棒锥螺	33.30	6	16.65	3

#### 2.5 不确定性分析

本次评估研究结果尚存在一些不确定性.此次评估采用终身暴露模式,假设的暴露频率为每年 365 天,可能高估暴露时间并进而高估暴露量;由于缺乏目标污染区人群的具体暴露参数,在评价过程中引进了一些其他参数,可能存在一定程度上的偏差,从而造成计算出来的环境健康风险值与实际风险存在一定偏差.此外,论文引用了美国的暴露参数,但美国人口和中国人口体征和生活习惯存在较大差异,直接套用美国的暴露参数进行健康风险评估存在一定的不确定性.

### 3 结论 (Conclusion)

(1) 大亚湾海产品重金属含量差异较大,As、Zn、Cu 含量稍高,其余重金属含量较低.与国内外其它地区相比,大亚湾海产品重金属浓度处于相对较低水平;与历史数据相比,7 种重金属含量呈现降低趋势.

(2) 大亚湾海产品重金属总体处于无污染水平,但个别物种如金钱鱼、平鲷、口虾蛄和棒锥螺中 As 达到轻度污染等级,因此需要特别关注,并加强实地监测以提高对大亚湾水生生物中 As 生物累积效应的认识.

(3) 健康风险评估结果表明,广东省居民长期食用大亚湾海产品的非致癌风险是可接受的,部分海产品中总砷的致癌风险较高.无机 As 的致癌风险无论是成人还是儿童青少年都处于可接受风险水平,最大致癌风险值为  $2.79 \times 10^{-5}$ .金钱鱼、口虾蛄、杜氏枪乌贼、近缘新对虾、蟹和棒锥螺的日均消费量(成人  $57.4 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ ,儿童青少年  $42.4 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ )均高于消费建议中给出的相应安全阈值,建议消费者适当控制这些海产品的日食用量和月食用餐数.As 在海产品中较高的检出还需予以进一步关注.



## 参考文献 (References)

- [ 1 ] HEDBERG Y S, LIDEN C, ODNEVALL WALLINDER I. Correlation between bulk- and surface chemistry of Cr-tanned leather and the release of Cr(III) and Cr(VI) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 280: 654-661.
- [ 2 ] SIDHU M S, DESAI K P, LYNCH H N, et al. Mechanisms of action for arsenic in cardiovascular toxicity and implications for risk assessment [J]. *Toxicology*, 2015, 331: 78-99.
- [ 3 ] SHAHEEN N, AHMED M K, ISLAM M S, et al. Health risk assessment of trace elements via dietary intake of 'non-piscine protein source' foodstuffs (meat, milk and egg) in Bangladesh [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(8): 7794-7806.
- [ 4 ] ZHONG W, ZHANG Y, WU Z, et al. Health risk assessment of heavy metals in freshwater fish in the central and eastern North China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 157: 343-349.
- [ 5 ] GU Y G, LIN Q, WANG X H, et al. Heavy metal concentrations in wild fishes captured from the South China Sea and associated health risks [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 96(1-2): 508-512.
- [ 6 ] 彭勃, 彭加喜, 孙凯峰. 大亚湾及邻近海域重金属污染的研究进展[J]. *生态科学*, 2015, 34(3): 170-180.  
PENG B, PENG J X, SUN K F. A review on heavy metals contamination in Daya Bay and adjacent waters [J]. *Ecological Science*, 2015, 34(3): 170-180 (in Chinese).
- [ 7 ] GU Y G, HUANG H H, LIN Q. Concentrations and human health implications of heavy metals in wild aquatic organisms captured from the core area of Daya Bay's fishery resource reserve, South China Sea [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2016, 45: 90-94.
- [ 8 ] YI Y, TANG C, YI T, et al. Health risk assessment of heavy metals in fish and accumulation patterns in food web in the upper Yangtze River, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 145: 295-302.
- [ 9 ] NBSC (National Bureau of Statistics of China), *China Statistical Yearbook 2014*. [EB/OL]. [2019-05-20]. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2014/indexeh.htm>
- [ 10 ] TANG H L, GUO Y, MENG X Z, et al. Nutritional status in dietary intake and pollutants via food in coastal cities of Guangdong Province, China—Assessment of human exposure to persistent halogenated hydrocarbons and heavy metals [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(2): 329-336.
- [ 11 ] 彭加喜, 徐向荣, 刘金铃, 等. 红海湾海产品体内重金属水平及人体暴露风险评估[J]. *生态科学*, 2014, 33(5): 825-831.  
PENG J X, XU X R, LIU J L, et al. Heavy metal levels in seafood from Honghai Bay and its human dietary exposure assessment [J]. *Ecological Science*, 2014, 33(5): 825-831 (in Chinese).
- [ 12 ] 中华人民共和国农业部. 无公害食品水产品中有毒有害物质限量 NY 5073—2006[S]. 北京: 中国农业出版社, 2006.  
Ministry of Agriculture of PRC. Limits of Toxic and Harmful Substances in Aquatic Products of Pollution-Free Food NY 5073—2006 [S]. Beijing: China Agriculture Press, 2006 (in Chinese).
- [ 13 ] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会; 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量 GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.  
National Health and Family Planning Commission of China; China Food and Drug Administration. National Food Safety Standards GB 2762—2017 [S]. Beijing: China Standards Press, 2017 (in Chinese).
- [ 14 ] 王丽, 陈凡, 马千里, 等. 东江惠州段鱼类重金属污染及健康风险评估[J]. *生态与农村环境学报*, 2017, 33(1): 70-76.  
WANG L, CHEN F, MA Q L, et al. Heavy metal pollution and health risk assessment of fish in Huizhou Section of the Dongjiang River [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2017, 33(1): 70-76 (in Chinese).
- [ 15 ] TAWHEEL A, SHUHAIMI-OTHMAN M, AHMAD A. Assessment of heavy metals in tilapia fish (*Oreochromis niloticus*) from the Langat River and Engineering Lake in Bangi, Malaysia, and evaluation of the health risk from tilapia consumption [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 93: 45-51.
- [ 16 ] LI Y H, LIU H, ZHOU H L, et al. Concentration distribution and potential health risk of heavy metals in *Mactra veneriformis* from Bohai Bay, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 97(1-2): 528-534.
- [ 17 ] KAWSER AHMED M, BAKI MA, KUNDU GK, et al. Human health risks from heavy metals in fish of Buriganga River, Bangladesh [J]. *Springerplus*, 2016, 5(1): 1697-1709.
- [ 18 ] 谢文平, 朱新平, 马丽莎, 等. 珠江三角洲 4 种淡水养殖鱼类重金属的残留及食用风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(5): 294-303.  
XIE W P, ZHU X P, MA L S, et al. Residues and safety evaluation of heavy metals in four species of freshwater fish from fish pond of Pearl River Delta [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(5): 294-303 (in Chinese).
- [ 19 ] US Environmental Protection Agency (US EPA). Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories, volume 2: Risk Assessment and Fish Consumption Limits, thirded [S]. Washington, D.C., USA, 2000.
- [ 20 ] US Environmental Protection Agency (US EPA). Water quality criterion for the protection of human health; Mercury. EPA-823-R-01-001 [S]. Washington, D.C., USA, 2001.
- [ 21 ] 赵秀阁, 段小丽. 中国人群暴露参数手册(成人卷)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2014.  
ZHAO X G, DUAN X L. Manual of Exposure Parameters for Chinese Population (Adult) [M]. China Environmental Science Press, 2014

- (in Chinese).
- [22] 赵秀阁, 段小丽. 中国人群环境暴露行为模式研究报告(儿童卷)[M]. 北京:中国环境出版社, 2016.  
ZHAO X G, DUAN X L. Environmental Exposure Related Activity Patterns Survey of Chinese Population (Children). China Environmental Science Press, 2016 (in Chinese).
- [23] SQUADRONE S, PREARO M, BRIZIO P, et al. Heavy metals distribution in muscle, liver, kidney and gill of European catfish (*Silurus glanis*) from Italian Rivers [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 358-365.
- [24] 刘金苓, 李华丽, 唐以杰, 等. 珠海淇澳岛红树林湿地经济鱼类的重金属污染现状及对人体健康风险分析[J]. *生态科学*, 2017, 36(5): 186-195.  
LIU J L, LI H L, TANG Y J, et al. Heavy metal pollution and risk analysis to human in economic fish of mangrove wetland in Qi'ao island, Zhuhai [J]. *Ecological Science*, 2017, 36(5): 186-195 (in Chinese).
- [25] 储昭霞, 王兴明, 涂俊芳, 等. 重金属(Cd, Cu, Zn 和 Pb)在淮南塌陷塘鲫鱼体内的分布特征及健康风险[J]. *环境化学*, 2014, 33(9): 1433-1438.  
CHU Z X, WANG X M, TU J F, et al. Distribution and health risk of heavy metals (Cd, Cu, Zn and Pb) in Crucian carp (*Carassius auratus Gibelio*) collected from subsidence pools in Huainan coal field [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(9): 1433-1438 (in Chinese).
- [26] 扶惠华, 王煜, 田廷亮. 镍在植物生命活动中的作用[J]. *植物生理学通讯*, 1996, 32(1): 45-49.  
FU H H, WANG Y, TIAN T L. Functions of nickel in plants [J]. *Plant Physiology Communications*, 1996, 32(1): 45-49 (in Chinese).
- [27] 陈星星, 黄振华, 陆荣茂, 等. 三门湾海域水产品重金属含量及健康风险评估[J]. *浙江农业科学*, 2017, 58(10): 1751-1754.  
CEHN X X, HUANG Z H, LU R M, et al. Contents and health risk assessment of heavy metals in aquatic products from Sanmen Bay [J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2017, 58(10): 1751-1754 (in Chinese).
- [28] COPAT C, ARENA G, FIORE M, et al. Heavy metals concentrations in fish and shellfish from eastern Mediterranean Sea: Consumption advisories [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2013, 53: 33-37.
- [29] KALANTZI I, PERGANTIS S.A, BLACK K.D, et al. Metals in tissues of seabass and seabream reared in sites with oxic and anoxic substrata and risk assessment for consumers [J]. *Food Chemical*, 2016, 194: 659-670.