

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20180325001

廖文, 汪光, 李开明, 等. 食品中砷和硒生物可给性研究及健康风险/有益性评价[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(6): 195-203

Liao W, Wang G, Li K M, et al. Bioaccessibility of arsenic and selenium in food and health risk/benefit evaluation [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(6): 195-203 (in Chinese)

## 食品中砷和硒生物可给性研究及健康风险/有益性评价

廖文<sup>1,2,3</sup>, 汪光<sup>1,2,\*</sup>, 李开明<sup>1,2</sup>, 陈中颖<sup>1,2</sup>

1. 生态环境部华南环境科学研究所, 国家环境保护水环境模拟与污染控制重点实验室, 广州 510655

2. 广东省水与大气污染防治重点实验室, 广州 510655

3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

收稿日期: 2018-03-25 录用日期: 2018-06-20

**摘要:** 硒(Se)是人体必需的微量元素,一般通过大米和海鲜摄入。然而大米和海鲜是人体砷(As)暴露的主要途径之一。采用ICP-MS对广州市售的大米和3种鱼中砷和硒浓度进行了检测,并通过体外(*in vitro*)模拟胃肠消化(PBET)法对鱼肉中砷和硒的生物可给性进行了考察。结果表明,大米和鱼肉中砷的浓度分别为0.085~0.168  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和2.224~5.533  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,硒的浓度分别为0.098~0.190  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和1.641~2.315  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。大米和鱼肉中86.86%~99.34%和51.95%~75.64%的砷生物可给,76.73%~85.44%和71.48%~79.83%的硒生物可给。通过大米和鱼肉摄入的硒基本可以满足人体需求。通过大米和3种鱼摄入的无机砷占国际粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO)公布的无机砷的每日最高允许摄入量(TWI)2.1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\text{BW}$ 的0.5%~35.7%,但是摄入无机砷的致癌风险分别为 $1.69\times 10^{-5}$ ~ $5.81\times 10^{-4}$ 和 $2.13\times 10^{-4}$ ~ $7.34\times 10^{-4}$ ,是可接受或可容忍的风险的0.17~7.3倍,尤其是小孩,更易摄入砷产生毒害。

**关键词:** 砷; 硒; 大米; 海鲜; 生物可给性

文章编号: 1673-5897(2019)6-195-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Bioaccessibility of Arsenic and Selenium in Food and Health Risk/Benefit Evaluation

Liao Wen<sup>1,2,3</sup>, Wang Guang<sup>1,2,\*</sup>, Li Kaiming<sup>1,2</sup>, Chen Zhongying<sup>1,2</sup>

1. National Key Laboratory of Water Environment Simulation and Pollution Control, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510655, China

2. Guangdong Key Laboratory of Water and Air Pollution Control, Guangzhou 510655, China

3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Received 25 March 2018 accepted 20 June 2018

**Abstract:** Selenium (Se) is an essential trace element for human beings. The common sources of Se are rice and seafood. However, they are one of the major pathways for exposure to arsenic (As). Se and As concentrations in three types of rice and three kinds of fishes, collected from markets in Guangzhou, China, were determined by ICP-MS. The bioaccessibility of the two elements were obtained by an *in vitro* physiologically-based extraction test

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(21207046); 广东省自然科学基金项目(S2012010008396); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07202-012)

**作者简介:** 廖文(1988—), 女, 博士, 研究方向为环境毒理及健康风险评价, E-mail: liaowen0735@126.com

\* 通讯作者( Corresponding author), E-mail: wangguang@scies.org

(PBET). It showed that As contents of rice and fish were  $0.085 \sim 0.168 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $2.224 \sim 5.533 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. Se levels in the two kinds of food were  $0.098 \sim 0.190 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $1.641 \sim 2.315 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. The bioaccessibility of As in rice and fish were  $86.86\% \sim 99.34\%$  and  $51.95\% \sim 75.64\%$ , respectively. And  $76.73\% \sim 85.44\%$  and  $71.48\% \sim 79.83\%$  of Se in rice and fish were bioaccessible, respectively. In addition, the estimated daily intakes (EDI) of As and Se from food were calculated based on the bioaccessible concentrations. The calculated EDI of As accounted for  $0.5\% \sim 35.7\%$  of the total inorganic arsenic daily maximum allowable intake. However, the target cancer risk of the food was  $0.17 \sim 7.3$  times higher than the tolerable risk.

**Keywords:** arsenic; selenium; rice; seafood; bioaccessibility

硒(Se)是人体必需的微量元素。研究表明,大米和海鲜类是人体从食品中摄取硒的主要来源<sup>[1-2]</sup>。然而随着工业现代化、农村城镇化和养殖业集约化的发展,人们向环境中排放各种废水、废气和废渣,导致环境污染日趋严重。作为食物链最顶端的人类,在从食品中摄取营养的同时,也暴露在污染物的风险中。食品中的有害或有利微量元素从肠道吸收后在体内被运输至目标组织,产生毒害作用或发挥健康功能<sup>[3]</sup>。砷(As)是一种类金属元素,在自然界中普遍存在,其通过污染的水体、食物和空气经食物链进入人体后,随血液流动分布于全身各组织器官,过量砷暴露或微量砷的长期暴露都会对植物、动物和人体产生毒害作用,进而引发多器官组织和功能的异常变化,导致急性或慢性砷中毒<sup>[4-6]</sup>。大米作为我国居民的主要膳食组成,其安全性与居民的健康息息相关<sup>[7]</sup>。调查显示,我国谷类作物中含砷量为  $70 \sim 830 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,某些砷污染严重的地区如湖南郴州,水稻籽粒中砷的含量高达  $7\ 500 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,是稻米中砷安全标准推荐值的 75 倍<sup>[8]</sup>。因此,大米作为食品砷暴露的主要途径,越来越受到国内外重视<sup>[9-17]</sup>。另一方面,砷能够在海产品中富集,目前不少研究显示可食性海藻(海带、紫菜等)、鱼类和贝类等海产品中砷的含量较高,长期摄入这些海产品能导致一定的健康风险,可能造成人体砷慢性中毒<sup>[18-24]</sup>。

生物有效性(bioavailability)是指被人体吸收后进入血液,然后在体内重新分布的污染物或营养物的含量与摄入总量的比例。生物有效性测定一般通过动物或人体活体实验(*in vivo*)得到,但是实验周期长、过程难控制<sup>[25]</sup>,因此,采用体外模拟实验(*in vitro*)代替,获得污染物最大经口生物有效性的指示,即生物可给性(bioaccessibility)。生物可给性即污染物或营养物在胃肠环境中可以溶出的比例,基于 *in vitro* 方法模拟人体消化系统(主要是胃和小肠),采用与人体生理条件一致或相接近的人工合成

消化液(唾液、胃液和小肠液等)来浸提不同基质中的污染物,测定污染物溶出量,得出污染物的生物可给性<sup>[26]</sup>;该方法操作简单、实验周期短、费用低廉、实验条件易于操作、实验结果重现性较好,同时得到的生物可给性能够很好地拟合 *in vivo* 方法的实验结果<sup>[27]</sup>,因此被广泛地应用。根据实验过程和消化液成分的不同有不同的 *in vitro* 方法,主要包括 IVG 法(*In Vitro* Gastrointestinal)、SBRC 法(Solubility Bioaccessibility Research Consortium Assay)、DIN 法(Ruhr-Universität Bochum, Germany)、PBET 法(Physiologically Based Extraction Test)和 SHIME 法(Simulator of Human Intestinal Microbial Ecosystems of Infants)等<sup>[28]</sup>。其中,生理原理提取法 PBET 法是基于生理提取来获得生物可给性的方法,能较好地模拟实际胃肠消化,且步骤简单,与 *in vivo* 得到的土壤和食品中砷、铅和其他微量元素的生物有效数据拟合性较为理想<sup>[29]</sup>。近年来关于食品中砷的生物可给性方面已有一定的研究基础<sup>[3-4,18,25-32]</sup>。但是研究所获得的结果不一,例如食品中砷的生物可给性为  $36\% \sim 99\%$ ,这可能与食品基质以及采用的研究方法不同有关<sup>[28]</sup>。而关于硒的生物可给性虽有研究,但主要集中在海鲜的研究<sup>[33-34]</sup>,关于大米的研究仍然较少。目前的研究结果表明,鱼肉中硒的生物可给性为  $50\% \sim 83\%$  <sup>[33-34]</sup>。

本研究对广州市场上采集的大米和鱼肉进行处理后测定砷和硒的浓度,并采用 PBET 方法模拟胃肠消化后,分析总砷和总硒的生物可给性,最后在此基础上对食品中砷和硒的健康有益性/风险进行评价,对比初始浓度和生物可给浓度下的健康有益性/风险以及砷的致癌风险,以期更为准确评估砷及硒的健康风险提供科学依据。

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 样品采集

在广州市场采集大米样品共 26 种,其中,广东

省11种、江西省3种、东北地区6种、四川省3种和广西壮族自治区3种。采集后的大米样品自然晾干,用粉碎机粉碎,过60目筛,装袋密封储存于干燥器中备用。测定总砷和总硒浓度后选取其中3个浓度梯度的大米进行生物可给性实验。

在广州某2个海鲜市场及超市采集鲚鱼(广州南沙,人工养殖)、老虎斑(珠海,人工养殖)和多宝鱼(珠海,人工养殖)。采集的鱼样品去皮、骨头等,清水洗后用超纯水冲洗3次,然后绞碎肌肉,于-20℃下预冷冻12h后,一部分放入真空冷冻干燥机(ALPHA 1-2, CHRIST, 德国)内冷冻干燥72h,获得冻干样品,另一部分在-80℃下保存。

### 1.2 样品测定<sup>[35]</sup>

准确称取粉碎后的大米样品0.4g或取鱼肉样品(未冻干样品0.5g;冻干样品0.2g),加入4mL硝酸静置直至样品基本溶于硝酸中(4~6h),然后加入1mL双氧水,之后使用微波消解仪(Mars6, CEM, 美国)在最大功率1600W条件下进行梯度消解40min(各消解温度下的爬升时间和停留时间分别为120℃:6min, 5min; 150℃:5min, 5min; 180℃:4min, 15min)。消解液定容至50mL,采用0.22μm水系膜过滤后待测。标准物质与空白采用同样方式消解,每个平行3份样品。

实验中砷和硒浓度采用ICP-MS(ICP-MS 7700, Agilent, 美国)测定。ICP-MS的工作参数如表1所示。采用碰撞反应池模式,通入氦气(5mL·min<sup>-1</sup>)消除<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl的干扰。实验采用5%硝酸逐级稀释砷和硒混合标准液,由于食品中砷和硒的浓度很低,砷和硒标准曲线的浓度梯度分别为0.0、10.0、20.0、50.0和100.0μg·L<sup>-1</sup>。选用<sup>72</sup>Ge作为内标(10μg·

L<sup>-1</sup>),在线加入。实验测得砷和硒标准曲线相关系数均在0.9999以上。测定空白样(5%硝酸),计算11次测定值的3倍标准偏差所对应的分析物的浓度值,即为检出限<sup>[36]</sup>,本研究中计算得到的砷和硒检出限分别为0.093和0.0022μg·L<sup>-1</sup>。

采用大米标准物质(GBW10043)、狗鲨鱼肉(NRC DORM-2)和鱼蛋白(NRC DORM-4)标准物质(均购自中国国家标准物质研究中心,北京)用于保证方法的准确性,总量测定实验中,标准物质与其他样品在相同条件下萃取其中的砷和硒,标准物质的测定值与标准物质中砷和硒的标准含量的比值可得出方法的回收率,分别为82%~115%和91%~107%。

### 1.3 *in vitro* 生物可给性实验

食品中砷和硒的生物可给性实验基于体外模拟胃-肠两阶段消化(PBET)<sup>[25]</sup>,实验中所用到的化学物质,除特别说明,均来自Sigma-Aldrich公司,为分析纯及以上。实验用水为超纯水(Milli-Q Element, Millipore, 美国,电阻率≥18.2mΩ·cm),所用到的器皿均采用20%硝酸浸泡24h后洗净待用。

每个反应罐中加入500mL模拟胃液(1L超纯水+1.25g胃蛋白酶+0.5g柠檬酸钠+0.5g苹果酸+420μL乳酸+500μL乙酸,并用12mol·L<sup>-1</sup>的HCl调节pH值至2),取5g大米或鱼肉冻干样品,通氩气1~2min,开始计时,在37℃的溶出试验仪中以150r·min<sup>-1</sup>旋涡震荡1h;旋转条件下取30mL消化液。在进入肠阶段前,先用饱和NaHCO<sub>3</sub>溶液将pH值调至5.3,然后在每个反应罐中加入0.875g胆酸钠( $m(\text{食物样品}):m(\text{胆酸钠})=1:0.175$ )和0.25g胰酶( $m(\text{食物样品}):m(\text{胰酶})=1:0.05$ );再用1mol·L<sup>-1</sup>的NaOH将pH值调至7.0;在37℃的溶出试验仪中以

表1 ICP-MS仪器的工作参数  
Table 1 ICP-MS instrument parameters

工作参数 Parameter	设定值 Value
射频(RF)功率 Radio frequency (RF) power	1 550 W
等离子体气流量 Plasma gas flow	15 L·min <sup>-1</sup>
辅助气流量 Aux gas flow	1 L·min <sup>-1</sup>
载气流量 Carrier gas flow	1.12 L·min <sup>-1</sup>
雾化温度 Nebulization temperature	2 °C
蠕动泵 Nubulizer pump	0.1 r·s <sup>-1</sup>
采样深度 Sampling deep	8 mm
积分时间 Integral time	1 s
内标元素( <sup>72</sup> Ge) Internal standard element ( <sup>72</sup> Ge)	10 μg·L <sup>-1</sup>
数据采集方式 Data collection	全定量 Quantitative

150 r·min<sup>-1</sup>旋涡震荡 2 h; 旋转条件下取 30 mL 消化液。消化液在 5 000×g 离心 15 min, 上清液采用 0.22 μm 水系膜过滤后, 采用 ICP-MS 测定砷和硒。

#### 1.4 生物可给性及健康风险计算

根据样品测定结果, 食品中砷和硒的生物可给性可按照以下公式计算<sup>[24]</sup>:

$$\text{砷或硒生物可给性(\%)} = \frac{\text{生物可给的砷或硒浓度}}{\text{食品中砷或硒的总浓度}} \times 100 \quad (1)$$

为了评价鱼肉中砷和硒的健康有益性/风险及砷的致癌风险, 采用每日摄入量(EDI)及目标癌症风险(TR)<sup>[37-38]</sup>:

$$\text{EDI} = \frac{\text{DC} \times C_i}{\text{BW}} \quad (2)$$

$$\text{TR} = \frac{\text{ET} \times \text{EF} \times \text{EDI} \times \text{CSF}}{\text{AT}} \times 10^{-3} \quad (3)$$

式中: DC 为每日大米或鱼肉摄入量(g·d<sup>-1</sup>); C<sub>i</sub> 为大米或鱼肉中的砷或硒浓度或者生物可给浓度(μg·g<sup>-1</sup>); BW 为人的体重(成人 60 kg, 小孩 32.5 kg)<sup>[39]</sup>。小孩和成人大米摄入量分别为 277 和 389 g·d<sup>-1</sup>, 广东省成人鱼肉摄入量为 60 g·d<sup>-1</sup>, 小孩鱼肉摄入量为 41 g·d<sup>-1</sup><sup>[39]</sup>。EF 为暴露频率(365 d·a<sup>-1</sup>), ET 是暴露时间(70 a), AT 为平均暴露天数(25 550 d), CSF 为癌症斜率系数(1.5 (mg·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>), 可接受或可容忍的风险为 10<sup>-4</sup><sup>[38]</sup>。

#### 1.5 统计分析

采用 SPSS 21.0 和 OriginLab 9.0 分析数据。采用单向方差分析显著性, 当 P<0.05, 则认为具有显著性。所有的数据采用平均值或者平均值±标准偏差的形式。所有质量浓度均为干重形式。

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 食品中砷的含量和生物可给性

选取的 3 种大米中砷的平均浓度为 0.085、0.121 和 0.168 μg·g<sup>-1</sup>。Zhuang 等<sup>[9]</sup>在华南地区采集 3 种不同品牌大米进行风险评价, 市场售卖的大米中砷的浓度为 0.086~0.156 μg·g<sup>-1</sup>, 与本研究大米中砷的浓度相似。绿色食品大米标准(NY/T418—2000)中规定砷浓度≤0.40 μg·g<sup>-1</sup>, 从已有样品的砷含量来看, 广州市场大米总砷含量均满足绿色食品大米标准。

鱼肉中砷的含量较高, 鲚鱼(大)、老虎斑和多宝鱼中砷的平均浓度分别为 2.224、4.649 和 5.533 μg·g<sup>-1</sup>, 根据含水率核算得到湿重下 3 种鱼肉中砷的平

均浓度分别为 0.433、1.100 和 1.030 μg·g<sup>-1</sup>。Zhang 等<sup>[22]</sup>对深圳某海水养殖区的河豚和石斑鱼进行检测, 其中肌肉组织中砷的含量(干重)分别为 1.04~1.86 和 2.59~7.85 μg·g<sup>-1</sup>, 与本研究中的多宝鱼和老虎斑的结果类似。

来自同一海域的不同的鱼体中砷的浓度不一, 这可能与不同鱼类代谢的方式和程度以及不同栖息和摄食习性等有关。已有研究表明, 海水鱼中重金属的平均浓度大于淡水鱼<sup>[40]</sup>, 肉食性鱼中重金属的含量大于杂食性和草食性鱼<sup>[41]</sup>。老虎斑是典型的肉食性海鱼类, 主要摄食鱼、虾、蟹和章鱼等海洋生物; 多宝鱼摄食甲壳类、小鱼和虾等; 鲚鱼属河口性洄游鱼类。因此, 湿重形式下老虎斑浓度最大。

由图 1 可知, 大米中的砷生物可给性为 86.86%~99.34%, 而鱼肉中砷的生物可给性相对来说较低, 为 51.95%~75.64%。大米和鱼肉中砷的生物可给性相异的原因可能在于砷在不同食品中分布的形态不一样。研究表明, 当食品中无机砷的生物可给性远远高于其他形态的砷<sup>[30]</sup>。Huang 等<sup>[42]</sup>曾报道, 无机砷为我国大米中砷的主要形态, 占比约为 78.3%左右。而水产品(如鱼肉)中砷的主要形态为砷甜菜碱, 同时有部分的二甲基砷酸盐<sup>[21]</sup>。

### 2.2 食品中硒的含量和生物可给性

大米和鱼肉中硒的含量列于表 2 中。3 种大米中硒的含量为 0.098~0.190 μg·g<sup>-1</sup>, 高于 Chen 等<sup>[1]</sup>的研究中广东省售卖的大米中硒的平均含量, 为 (0.0039±0.0018) μg·g<sup>-1</sup>。而鱼肉中硒的含量为 1.641~2.315 μg·g<sup>-1</sup>干重, 与其他文献中关于鱼肉硒含量的报道相似<sup>[2]</sup>。由图 2 可知, 大米中硒的生物可给性为 76.73%~85.44%, 而鱼肉中硒的生物可给性为 71.48%~79.83%。食品中硒的生物可给性也与其化学形态有关。食品中, 在大米中硒的主要形态为硒代蛋氨酸(SeMet), 而在鱼肉中硒的主要形态为硒代半胱氨酸(SeCys<sub>2</sub>)<sup>[2,43]</sup>。Khanam 和 Platel<sup>[34]</sup>曾报道, SeMet 的生物可给性要大于 SeCys<sub>2</sub>。因此, 大米中硒的生物可给性大于鱼肉样品中硒的生物可给性。

对比砷和硒胃生物可给性和胃肠生物可给性的数据发现, 相较于胃消化, 完成模拟胃肠阶段消化后, 食品中砷和硒的生物可给性均有所上升(图 1 和图 2)。这是因为, 在酸性条件下(pH=2.0), 胃蛋白酶接受更多的氢离子使其更好地打破肽键, 将蛋白质水解。而在肠消化阶段, pH 调至 pH=5.3~7.0, 胰

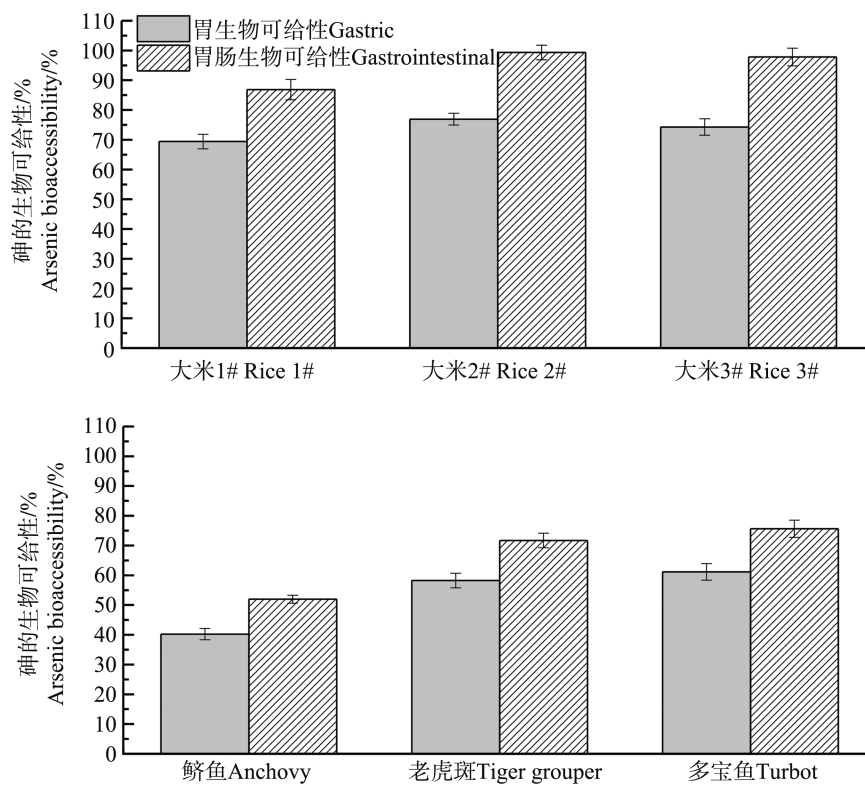


图 1 大米、鱼肉中砷的胃生物可给性、胃肠生物可给性

Fig. 1 Gastric and gastrointestinal bioaccessibility of arsenic in rice and fish

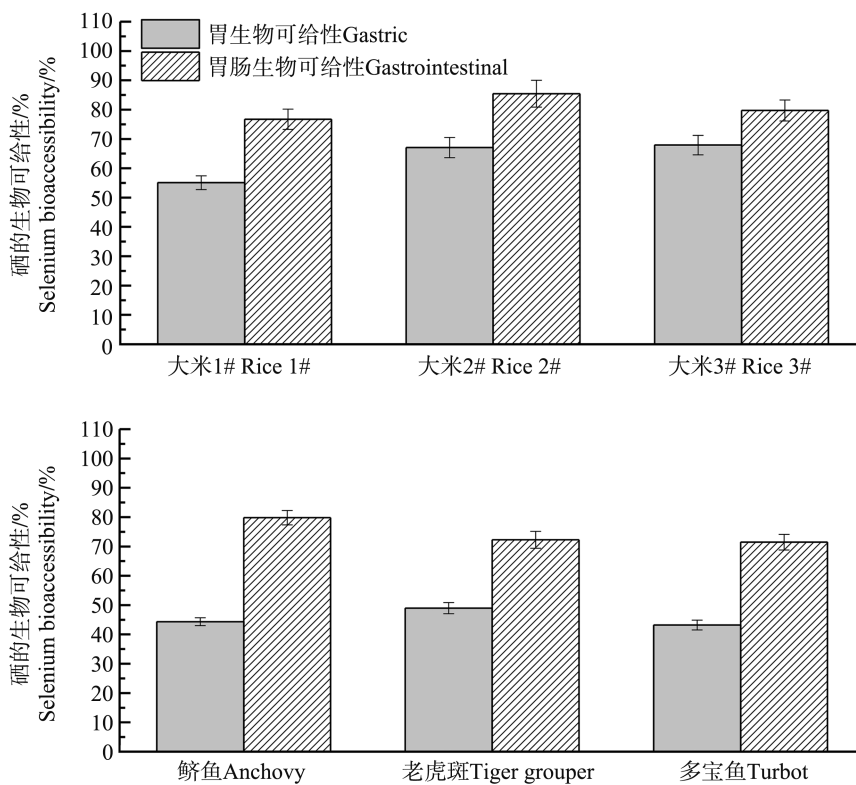


图 2 大米、鱼肉中硒的胃生物可给性、胃肠生物可给性

Fig. 2 Gastric and gastrointestinal bioaccessibility of selenium in rice and fish

表2 大米和鱼肉中总砷和总硒的含量及生物可给浓度

Table 2 Total contents and bioaccessible concentration of arsenic and selenium in rice and fish

种类 Category	学名 Latin name	样本量 Sample size	冷冻干燥 脱水率/% Dehydration rate/%	总浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )		生物可给浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	
				Total contents/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )		Bioaccessible concentration/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	
				砷 Arsenic	硒 Selenium	砷 Arsenic	硒 Selenium
大米 1# Rice 1#	<i>Oryza sativa</i> L.	3	—	0.085±0.019	0.098±0.006	0.074±0.011	0.075±0.008
大米 2# Rice 2#		3	—	0.121±0.007	0.158±0.002	0.120±0.023	0.135±0.071
大米 3# Rice 3#		3	—	0.168±0.004	0.190±0.009	0.164±0.031	0.151±0.087
鲚鱼(大) Anchovy	<i>Engraulis encrasicolus</i>	6	80.54	2.224±0.234	2.315±0.108	1.155±0.128	1.848±0.154
老虎斑 Tiger grouper	<i>Blotchy rock cod</i>	4	76.34	4.649±0.121	1.641±0.067	3.333±0.211	1.186±0.276
多宝鱼 Turbot	<i>Scophthalmus maximus</i>	8	81.38	5.533±0.254	2.055±0.098	4.185±0.311	1.469±0.249

表3 大米和鱼肉中砷和硒的每日摄入量(EDI)

Table 3 Estimated daily intake (EDI) of arsenic and selenium in rice and fish

食品 Food	砷(Arsenic) EDI ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )		硒(Selenium) EDI ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )		备注 Remarks
	成人 Adult	小孩 Children	成人 Adult	小孩 Children	
	大米 Rice	0.8	1.3	1.0	
鲚鱼(大) Anchovy	0.4	0.5	0.5	0.6	以食品中砷或硒初始浓度计算
老虎斑 Tiger grouper	1.1	1.4	0.4	0.5	Arsenic/selenium initial contents
多宝鱼 Turbot	1.0	1.3	0.4	0.5	
大米 Rice	0.8	1.0	0.8	1.0	
鲚鱼(大) Anchovy	0.2	0.3	0.4	0.5	以食品中生物可给砷或硒浓度计算
老虎斑 Tiger grouper	0.8	1.0	0.3	0.4	Arsenic/selenium bioaccessible contents
多宝鱼 Turbot	0.8	1.0	0.3	0.3	

液中的酶催化多糖被水解形成单糖,并进一步破坏蛋白质的结构,形成自由氨基酸和缩氨酸,促进了结合在蛋白质上砷和硒的释放,另一方面胆盐能增强胰酶的活性。因而在胃肠消化后,砷和硒的生物可给部分更多得以释放出来<sup>[25]</sup>。

### 2.3 健康有益性/风险评价

所研究的大米和鱼肉中总砷和总硒的每日摄入量如表3所示。

以生物可给的浓度计算得到的每日砷和硒摄入量均小于以食品中砷和硒的初始浓度计算得到的值。计算得到每日通过大米和鱼肉摄入的砷为0.274~1.025  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,硒在微量情况下对人体有利,其推荐摄入量为最高为55  $\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ (即成人和小孩分别为1.69和0.92  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )<sup>[1]</sup>,因此,仍需通过膳食调整,使从大米和鱼肉摄入的硒来满足人体需求,尤其对于小孩来说,应该注意硒的适量摄入。

大米中无机砷含量约占45%~78.3%<sup>[16]</sup>,而鱼肉中无机砷含量约占总含量的5%<sup>[38]</sup>,通过公式(2)和(3),计算得到成人和小孩通过表3中摄入无机砷的致癌风险分别为 $1.69\times 10^{-5}$ ~ $5.81\times 10^{-4}$ 和 $2.13\times 10^{-4}$ ~ $7.34\times 10^{-4}$ ,是可接受或可容忍的风险的0.17~7.3倍。因此,尽管通过大米和3种鱼摄入的无机砷占国际粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO)公布的无机砷的每周暂定耐受量(PTWI)<sup>[6]</sup>(15  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  BW,折算成每日最高暂定耐受量为2.1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  BW)的0.5%~35.7%,但是所研究的大米和鱼肉中无机砷的致癌风险较大,尤其是小孩,更易摄入砷产生毒害。

针对广州市售的大米和鱼肉中砷和硒的生物可给性进行了研究,结果表明,大米和鱼肉中86.86%~99.34%和51.95%~75.64%的砷生物可给,76.73%~85.44%和71.48%~79.83%的硒生物可给。并在生物可给浓度的基础上对每日摄入量进

行了计算。在广州,成人和小孩每日通过大米和鱼肉摄入的硒为  $0.274 \sim 1.025 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 摄入的砷为  $0.225 \sim 1.017 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 但计算得到成人和小孩摄入无机砷的致癌风险是可接受或可容忍的风险的 0.17 ~ 7.3 倍, 日常生活中需要注意减少砷含量较高的海鱼以及无机砷较高的大米的摄入, 尤其是小孩。但本文只单独考察了总砷的摄入, 无机砷的百分含量是根据文献估算, 下一步应考察无机砷的生物可给性, 综合其他食品中砷的生物可给性以及通过水、土壤等环境介质摄入的砷进行人体砷暴露风险评价。

**通讯作者简介:**汪光(1979—), 男, 环境科学博士, 正高级工程师, 主要研究方向为毒害污染物健康及生态风险评价。

#### 参考文献 (References):

- [1] Chen L C, Yang F M, Xu J, et al. Determination of selenium concentration of rice in China and effect of fertilization of selenite and selenate on selenium content of rice [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50: 5128-5130
- [2] Cabañero A I, Madrid Y, Cámara C. Selenium and mercury bioaccessibility in fish samples: An *in vitro* digestion method [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 526: 51-61
- [3] 付瑾, 崔岩山. 食物中营养物及污染物的生物可给性研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2011, 6(2): 113-120  
Fu J, Cui Y S. Advances in bioaccessibility of nutrients and pollutants in food [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2011, 6(2): 113-120 (in Chinese)
- [4] 汪光, 李开明, 吕永龙, 等. 食品烹调处理过程中砷的浓度、形态和生物可给性研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(2) 132-137  
Wang G, Li K M, Lv Y L, et al. A review on arsenic concentration, speciation and bioaccessibility in food during cooking treatment [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2013, 8(2): 132-137 (in Chinese)
- [5] 欧阳通, 刘耀兴, 李秋蓉, 等. 砷污染土壤对人体健康的风险评估应用[J]. *华侨大学学报: 自然科学版*, 2008, 29(1): 152-155  
Ouyang T, Liu Y X, Li Q R, et al. *In vitro* assessing risk of As-contaminated soils to human health [J]. *Journal of Huaqiao University: Natural Sciences*, 2008, 29(1): 152-155 (in Chinese)
- [6] European Food Safety Authority (EFSA). Scientific Report of EFSA: Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population, European Food Safety Authority, Parma, Italy [J]. *EFSA Journal*, 2014, 12(3): 3597
- [7] Sohn E. The toxic side of rice [J]. *Nature*, 2014, 514: S62-S63
- [8] 段桂兰, 王利红, 陈玉, 等. 水稻砷污染健康风险与砷代谢机制的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2): 430-435  
Duan G L, Wang L H, Chen Y, et al. Health risk from consumption of rice with elevated arsenic and studies of arsenic metabolism in rice plants [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 430-435 (in Chinese)
- [9] Zhuang P, Zhang C S, Li Y W, et al. Assessment of influences of cooking on cadmium and arsenic bioaccessibility in rice, using an *in vitro* physiologically-based extraction test [J]. *Food Chemistry*, 2016, 213: 206-214
- [10] 常建军. 西宁市售大米汞、砷污染状况及健康风险评估[J]. *江苏农业科学*, 2010, 3(3): 390-391  
Chang J J. Pollution and health risk evaluation of mercury and arsenic in rice in Xining City of Qinghai Province [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2010, 3(3): 390-391 (in Chinese)
- [11] 覃志英, 唐振柱, 梁江明, 等. 2002 ~ 2004 年广西主要农产品铅镉砷汞污染调查分析[J]. *微量元素与健康研究*, 2006, 23(4): 29-32
- [12] Ferré-Huguet N, Martí-Cid R, Schuhmacher M, et al. Risk assessment of metals from consuming vegetables, fruits and rice grown on soils irrigated with waters of the Ebro River in Catalonia, Spain [J]. *Biological Trace Element Research*, 2008, 123: 66-79
- [13] Laparra J M, Vélez D, Barberá R, et al. Bioavailability of inorganic arsenic in cooked rice: Practical aspects for human health risk assessments [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53: 8829-8833
- [14] Sengupta M K, Hossain M A, Mukherjee A, et al. Arsenic burden of cooked rice: Traditional and modern methods [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2006, 44(11): 1823-1829
- [15] Pal A, Chowdhury U K, Mondal D, et al. Arsenic burden from cooked rice in the populations of arsenic affected and nonaffected areas and Kolkata City in West-Bengal, India [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3349-3355
- [16] Juhasz A L, Smith E, Weber J, et al. *In vivo* assessment of arsenic bioavailability in rice and its significance for human health risk assessment [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114: 1826-1831
- [17] Huang Y T, Wang M, Mao X F, et al. Concentrations of inorganic arsenic in milled rice from China and associated dietary exposure assessment [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63: 10838-10854
- [18] Devesa V, Velez D, Montoro R. Effect of thermal treat-

- ments on arsenic species contents in food [J]. Food Chemical Toxicology, 2008, 46(1): 1-8
- [19] Maulvault A L, Machado R, Afonso C, et al. Bioaccessibility of Hg, Cd and As in cooked black scabbard fish and edible crab [J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49: 2808-2815
- [20] Cano-Sancho G, Perelló G, Maulvault A L, et al. Oral bioaccessibility of arsenic, mercury and methylmercury in marine species commercialized in Catalonia (Spain) and health risks for the consumers [J]. Food and Chemical Toxicology, 2015, 86: 34-40
- [21] 谢文平, 朱新平, 郑光明, 等. 广东罗非鱼养殖区水体和鱼体中重金属、HCHs、DDTs 含量及风险评价[J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4663-4670
- Xie W P, Zhu X P, Zheng G M, et al. Residues and health risk assessment of HCHs, DDTs and heavy metals in water and tilapias from fish ponds of Guangdong [J]. Environmental Science, 2014, 35(12): 4663-4670 (in Chinese)
- [22] Zhang W, Wang W X, Zhang L. Comparison of bioavailability and biotransformation of inorganic and organic arsenic to two marine fish [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50: 2413-2423
- [23] Muñoz O, Devesa V, Suñer M A, et al. Total and inorganic arsenic in fresh and processed fish products [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48: 4369-4376
- [24] Leufroy A, Noël L, Beauchemin D, et al. Bioaccessibility of total arsenic and arsenic species in seafood as determined by a continuous online leaching method [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 402: 2849-2859
- [25] Liao W, Wang G, Li K M, et al. Effect of cooking on speciation and *in vitro* bioaccessibility of Hg and As from rice, using ordinary and pressure cookers [J]. Biological Trace Element Research, 2019, 187: 329-339
- [26] Castor J M R, Portugal L, Ferrer L, et al. An evaluation of the bioaccessibility of arsenic in corn and rice samples based on cloud point extraction and hydride generation coupled to atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Chemistry, 2016, 204: 475-482
- [27] Juhasz A L, Smith E, Weber J, et al. Comparison of *in vivo* and *in vitro* methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils [J]. Chemosphere, 2007, 69(6): 961-966
- [28] Moreda-Piñeiro J, Moreda-Piñeiro A, Romarís-Hortas V, et al. *In-vivo* and *in-vitro* testing to assess the bioaccessibility and the bioavailability of arsenic, selenium and mercury species in food samples [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(2): 324-345
- [29] Intawongse M, Dean J R. *In-vitro* testing for assessing oral bioaccessibility of trace metals in soil and food samples [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25: 876-886
- [30] Li H B, Li J, Zhao D, et al. Arsenic relative bioavailability in rice using a mouse arsenic urinary excretion bioassay and its application to assess human health risk [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51: 4689-4696
- [31] 徐笠, 刘洋, 杨婧婧, 等. 利用体外实验方法评估稻米中镉的生物可给性和健康风险[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(5): 219-226
- Xu L, Liu Y, Yang J J, et al. Bioaccessibility of cadmium in rice and its health risk assessment by *in vitro* method [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(5): 219-226 (in Chinese)
- [32] Bolan S, Kunhikrishnan A, Chowdhury S, et al. Comparative analysis of speciation and bioaccessibility of arsenic in rice grains and complementary medicines [J]. Chemosphere, 2017, 182, 433-440
- [33] Cabañero A I, Madrid Y, Cámara C. Selenium and mercury bioaccessibility in fish samples: An *in vitro* digestion method [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 526: 51-61
- [34] Khanam A, Platel K. Bioaccessibility of selenium, selenomethionine and selenocysteine from foods and influence of heat processing on the same [J]. Food Chemistry, 2016, 194: 1293-1299
- [35] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 0448—2011, 进出口食品中砷、汞、铅、镉的检测方法电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2011
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. SN/T 0448—2011, Determination of arsenic, lead, mercury, cadmium in foodstuffs—ICP-MS method [S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2011 (in Chinese)
- [36] Klaue B, Blum J D. Trace analyses of arsenic in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry: High resolution versus hydride generation [J]. Analytical Chemistry, 1999, 71: 1408-1414
- [37] 曹红斌. 化学物质健康风险评价的理论与应用[M]. 北京: 气象出版社, 2012: 10-28
- [38] Gao Y, Baisch P, Mirlean N, et al. Arsenic speciation in fish and shellfish from the North Sea (Southern bight) and Açu Port area (Brazil) and health risks related to seafood consumption [J]. Chemosphere, 2018, 191: 89-96
- [39] 马文军. 2002 年广东省居民膳食营养与健康状况研究[M]. 广州: 广东人民出版社, 2004: 1-7



- [40] Wang H S, Xu W F, Chen Z J, et al. *In vitro* estimation of exposure of Hong Kong residents to mercury and methylmercury via consumption of market fishes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 248-249: 387-393
- [41] Liang P, Feng X B, Zhang C, et al. Human exposure to mercury in a compact fluorescent lamp manufacturing area: By food (rice and fish) consumption and occupational exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 198: 126-132
- [42] Huang Y T, Wang M, Mao X F, et al. Concentrations of inorganic arsenic in milled rice from China and associated dietary exposure assessment [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63: 10838-10854
- [43] Whanger P D. Selenocompounds in plants and animals and their biological significance [J]. *Journal of American College of Nutrition*, 2002, 21: 223-232 ◆