



我国三省稻田养殖克氏原螯虾肌肉中 24 种微量元素含量及健康风险评估

黄晓丽^{1,2}, 高磊^{1,3}, 王鹏^{1,3}, 陈中祥^{1,3}, 郝其睿^{1,3},
白淑艳^{1,3}, 杜宁宁^{1,3}, 吴松^{1,3}, 覃东立^{1,3,4*}

(1. 中国水产科学研究院黑龙江水产研究所, 黑龙江 哈尔滨 150070;

2. 东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040;

3. 农业农村部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心, 黑龙江 哈尔滨 150070;

4. 农业农村部水产品质量安全控制重点实验室, 北京 100141)

摘要: 为探讨我国稻田养殖克氏原螯虾的微量元素含量水平和食用安全性, 利用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 分析了湖北、湖南和安徽 3 省 156 份稻田养殖克氏原螯虾肌肉样品中 24 种微量元素的含量, 并采用污染指数法、暴露评估和非致癌风险评价法进行污染评价和膳食评估。结果显示, 在克氏原螯虾样品的 24 种微量元素中, Li、Be、Tl 和 U 这 4 种元素未检出, Ni、Cd 和 Pb 这 3 种微量元素检出率低于 50%。有 16 种元素含量在安徽与其他两个产地间存在显著差异, 而其中 5 种元素在 3 个不同产地间存在显著差异。所有克氏原螯虾样品中, 有害重金属元素 As、Cu、Pb、Cd 和 Cr 的污染指数均小于 0.2, 处于正常背景值水平。研究表明, 21 种微量元素的总目标危害系数 TTHQ=3.672<10, 有害元素的 THQ 均在可接受范围, 长期食用对人群没有明显的健康风险, 但营养元素 Fe 的摄入值得关注。

关键词: 克氏原螯虾; 微量元素; 膳食暴露; 健康风险评估; ICP-MS; 稻田养殖

中图分类号: TS 207.5

文献标志码: A

克氏原螯虾 (*Procambarus clarkii*) 又称小龙虾, 因其肉质肥嫩、肉味鲜美、营养丰富, 深受消费者喜爱^[1]。2020 年, 我国克氏原螯虾养殖总面积为 1 456 420 hm², 养殖总产量达到 239.37 万 t, 位列我国淡水养殖品种第 6 位 (前 5 位均为大宗淡水鱼品种)^[2]。作为我国重要的且广受欢迎的淡水水产品, 克氏原螯虾的食用安全受到消费者广泛关注。当前, 稻虾综合养殖模式为克氏原螯虾主要养殖模式之一, 其养殖面积与产量分别占克氏原螯虾养殖面积和产量的 80% 以上^[2-3]。因此, 开展

稻田养殖克氏原螯虾的食用安全评价具有迫切和现实意义。

微量元素含量是评价食品食用安全的一项重要指标^[4-6]。一部分微量元素如铅 (Pb) 和镉 (Cd) 等对人体有害, 且具有极强的毒性, 不是人体必需的微量元素; 一部分微量元素如铜 (Cu)、铁 (Fe)、锌 (Zn)、铬 (Cr)、钴 (Co)、硒 (Se) 等被确认与人体健康密切相关, 是人体必需的微量元素, 但当食品中必需的微量元素超过一定限量时, 也会给消费者健康带来不良影响^[7-8]。为了掌握我国部分

收稿日期: 2022-03-20 修回日期: 2022-04-28

资助项目: 国家重点研发计划“蓝色粮仓科技创新”重点专项 (2020YFD0900301); 国家公益性行业 (农业) 科研专项 (201503108)

第一作者: 黄晓丽, 从事渔业环境污染控制与生态修复研究, E-mail: huangxiaoli@hrfri.ac.cn

通信作者: 覃东立 (照片), 从事渔业环境及水产品质量安全研究, E-mail: qdl978@163.com



地区稻田养殖克氏原螯虾的微量元素含量水平和食用安全性,本研究采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检测了我国克氏原螯虾产量排名前三的省份(湖北、安徽和湖南)生产的稻田养殖克氏原螯虾成品肌肉中24种微量元素的含量,并采用每周可耐受摄入量污染指数法(pollution indices)、暴露评估(exposure assessment)和非致癌风险评价法(non-carcinogenic risk assessment)分别评价了污染水平、食用安全性和健康风险,旨在为克氏原螯虾的污染监测、指导生产实践及保障水产品质量安全提供理论与数据支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体-质谱仪7500cx,美国Agilent公司,配置八级杆碰撞/反应池系统;微波消解仪MARS X(美国CEM公司);纯水器,美国Millipore公司。硝酸、盐酸均为优级纯,德国Merck公司;100 mg/L的锂(Li)、钪(Sc)、锆(Ge)、铈(Rh)、铟(In)、铽(Tb)、镧(Lu)、铋(Bi)内标溶液和10 mg/L的Li、钇(Y)、铈(Ce)、铊(Tl)、Co调谐液,美国Agilent公司;标准品Li、铍(Be)、铝(Al)、钒(V)、Cr、Mn、Fe、Co、镍(Ni)、Cu、Zn、镓(Ga)、砷(As)、Se、铷(Rb)、锶(Sr)、钼(Mo)、银(Ag)、Cd、铯(Cs)、钡(Ba)、Tl、Pb和铀(U)标准溶液(1000 mg/L),购自国家标准物质中心;生物成分分析标准物质(大虾)(GBW10050)由国家标准物质研究中心提供;超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$);氩气、氮气,纯度 $\geq 99.999\%$ 。

1.2 样品采集与制备

稻田养殖克氏原螯虾样品于2021年5—6月分别采自湖北省荆州市和潜江市,安徽省合肥市、滁州市、蚌埠市、淮南市、安庆市和六安市,湖南省长沙市、常德市、岳阳市和益阳市。采样点共计156个,其中湖北省55个,湖南省56个,安徽省45个。每个采样点采集80~100尾克氏原螯虾,样品体质量约23~38 g/尾。每个采样点形成1份检测样品,共计156份检测样品,每份样品2~3 kg。采集的样品现场用竹签等工具逐尾去除虾体外壳和内脏部分,取出肌肉,装入聚四氟样品袋中,置于冷藏保温箱中带回实验室,匀浆,−20℃贮存,备测。

1.3 检测方法

测定方法同文献报道^[9]。玻璃器皿在使用前用浓硝酸浸泡过夜,超纯水冲洗3遍,烘干备用。样品微波消解过程:准确称取0.5 g样品,加入质量浓度为65%的硝酸2.5 mL,37%的盐酸0.5 mL,超纯水7.0 mL。微波消解程序:微波功率1600 W(50%),爬升温度185℃,升温时间10.5 min,保持时间14.5 min。将消解液移入50 mL容量瓶中,加入内标溶液(100 μg/L)0.5 mL,定容至50 mL,同时做试剂空白。消解后的样品和试剂空白均用ICP-MS检测。测定之前先绘制标准曲线(标准溶液Li、Be、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Mo、Ag、Cd、Cs、Ba、Tl、Pb和U为0~20 μg/L;Fe、Mn、Ba、Cu和Zn为0~1000 μg/L),拟合度达99.9%以上时进行测试。分析过程中随机抽取5%~10%的样品重复6次测试以验证重复性。标准物质验证同文献^[9]。

对As等23种元素采用生物成分分析标准物质(大虾),Ga元素采用加标方式验证方法的准确性。As等23种元素测试结果均满足方法验证要求,Ga元素加标回收率为85.3%~94.6%。样品测试除个别含量较低的元素外,其他元素测试的相对标准偏差(RSD)均小于10%。

1.4 污染评价与膳食评估

污染指数法评价 部分微量元素被纳入重金属范畴,我国已有相关限量标准,本研究采用单因子污染指数法评价克氏原螯虾受重金属污染状况^[10-11],公式:

$$P_i = C_i / C_{si} \quad (1)$$

式(1)中, P_i 为克氏原螯虾中第*i*种重金属的污染指数; C_i 为第*i*种重金属的含量,mg/kg; C_{si} 为第*i*种重金属的标准限量,mg/kg。本研究采用NY 5073—2006《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》^[12]和GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[13]中重金属限量标准为参考值。污染指数 $P_i < 0.2$ 为正常背景值水平; P_i 在0.2~0.6为轻污染水平; P_i 在0.6~1.0为中污染水平; $P_i > 1.0$ 为重污染水平^[11,14]。

暴露评估 采用联合国粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO)食品添加剂联合专家委员会(Joint Expert Committee on Food Additives, JECFA)推荐的健康风险评价模型进行风险评价。在每日摄入量的基础上乘以7作为周摄入量,乘以30作为月摄入量^[15]。评价方法:

$$EDI = X \times C_i / Bw \quad (2)$$

$$Y_w = EDI \times 7 \quad (3)$$

$$Y_m = EDI \times 30 \quad (4)$$

式 (2) 中, EDI 为第 i 种微量元素每日膳食暴露量 (estimated daily intake, EDI), $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; X 为人均每日水产品消费量, 根据中国环境保护部公布的中国人暴露参数^[16], 按 29.6 g/d 计; C_i 为第 i 种微量元素含量, 取平均值计算, mg/kg ; Bw 代表成人平均体质量, 以 60 kg 计。式 (3) 中, Y_w 为每周膳食暴露量, 代表成人每周由水产品摄入某种微量元素的量, $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{wk})$, wk 表示周。式 (4) 中 Y_m 为每月膳食暴露量, 代表成人每月由水产品摄入某种微量元素的量, $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{mth})$, mth 表示月。 $Rs = EDI(Y_w, Y_m) / ADI(PTWI, PTMI) \times 100\%$ (5)

式 (5) 中, Rs 为风险商, %; ADI 为每日耐受摄入量 (acceptable daily intake), $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; $PTWI$ 为每周耐受摄入量 (provisional tolerable weekly intake), $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{wk})$; $PTMI$ 为每月耐受摄入量 (provisional tolerable monthly intake, PTMI), $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{mth})$ 。当 Rs 小于 100% 时, 表示风险可以接受, Rs 值越高, 其食用安全性越低。

非致癌风险评价 采用美国国家环境保护局 (US EPA) 提出的目标风险系数 (target hazard quotient, THQ) 评估克氏原螯虾肌肉中单一微量元素对人体健康所产生的风险^[6, 17], 其计算公式:

$$THQ = EDI / RfD \quad (6)$$

式 (6) 中, RfD 为参考剂量 (reference dose), $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。当 $THQ < 1$ 时, 认为该微量元素水平对暴露人群无显著致癌风险; 当 $THQ \geq 1$ 时, 则认为该微量元素水平会对暴露人群产生潜在致癌风险。 THQ 值越大, 风险越大。

总目标风险系数 (total target hazard quotient, TTHQ) 用于评价复合污染物的健康风险^[7, 17], 公式:

$$TTHQ = \sum_{i=1}^n THQ_i \quad (7)$$

式 (7) 中, $TTHQ$ 为多种元素的 THQ 之和。 $TTHQ \leq 1.0$, 表明无明显的负面影响; $TTHQ > 1.0$, 表明对人体健康可能产生负面影响; 当 $TTHQ > 10.0$ 时, 表明存在慢性毒性效应。 THQ_i 为第 i 种微量元素的目标风险系数。 n 表示微量元素的数量, 本研究评价了 21 种微量元素的健康风险。

1.5 数据分析

数据结果用 (mean $\pm$ SD) 表示, 采用 Excel

2010 统计软件进行数据分析; 采用单因素方差分析法检验不同省份样品中微量元素含量的差异性; 利用 SPSS Statistics 22.0 软件进行多元统计分析。当检测数据小于检出限 (LOD) 的比例低于 60% 时, 所有低于 LOD 的结果以 1/2 LOD 计算^[18]。

2 结果

2.1 稻田养殖克氏原螯虾肌肉中微量元素含量

三省克氏原螯虾肌肉中的 24 种微量元素中, Li、Be、Tl 和 U 4 种微量元素未检出, Ni、Cd 和 Pb 3 种微量元素检出率低于 50% (表 1, 表 2), Cr、Al 和 Ga 的检出率分别为 70%、71.3% 和 50% 其他 12 种微量元素检出率为 100%。检出率超过 50% 的 17 种微量元素平均含量由高到低排序为 $Zn > Fe > Cu > Rb > Al > Mn > Sr > Ba > Se > As > Mo > Cs > Ag > V \approx Cr > Co > Ga$ 。三省平均值含量最高的为 Zn [(5.384 $\pm$ 4.650) mg/kg, (2.736~61.646 mg/kg)], 其次为 Fe [(3.153 $\pm$ 1.898) mg/kg, (0.679~11.343 mg/kg)] 和 Cu [(2.459 $\pm$ 0.919) mg/kg, (0.877~5.625 mg/kg)], 均为人体必需的微量元素。除 Rb 和 Al 外, 克氏原螯虾肌肉中必需微量元素的含量普遍高于有害微量元素。不同省份样品中 As、Cu、Pb、Cd 和 Cr 这 5 种重金属平均含量均低于 NY 5073—2006《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》和 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中的限值, 说明本研究所采集的样品中上述 5 种重金属含量符合我国食品安全标准。

2.2 不同产地克氏原螯虾肌肉中微量元素含量差异

不同省份克氏原螯虾肌肉中微量元素的含量存在差异 (表 1, 表 2)。各省样品中检出率超过 50% 的 17 种微量元素的含量排序, 湖北: $Zn > Fe > Cu > Rb > Al > Mn > Sr > Ba > Se > As > Mo > Cs > Ag > V > Cr > Co > Ga$; 湖南: $Zn > Rb > Fe > Cu > Mn > Sr > Ba > Al > Se > Mo > As > Cs > Ag > Cr > Co > V > Ga$; 安徽: $Zn > Fe > Al > Cu > Rb > Mn > Sr > Ba > Se > As > Cr > V > Ag > Cs > Mo \approx Co > Ga$ 。湖北省样品中微量元素含量排序与三省总体排序相似, 均为必需微量元素, 分别为 Zn [(4.971 $\pm$ 0.923) mg/kg, (3.385~7.795 mg/kg)], Fe [(2.918 $\pm$ 1.328) mg/kg, (0.679~6.097 mg/kg)] 和 Cu [(2.369 $\pm$ 0.824) mg/kg, (0.877~4.410 mg/kg)]。湖南省和安徽省样品中含量排名前 3 的微量元素除 Zn 和 Fe 外, 还

表 1 三省稻田养殖克氏原螯虾肌肉中必需微量元素含量(湿重)

Tab. 1 Concentrations of essential trace elements in <i>P. clarkii</i> muscle cultured in rice fields from three provinces (wet weight)													mg/kg
地区 region	样品数 number	V	Mn	Fe	Cu	Mo	Zn	Se	Sr	Co	Cr	Ni	Li
湖北 Hubei	57	0.007±0.003 ^a	1.139±0.622 ^a	2.918±1.328 ^a	2.369±0.824 ^a	0.034±0.075 ^a	4.971±0.923 ^a	0.115±0.030 ^a	0.337±0.066 ^a	0.004±0.002 ^a	0.006±0.007 ^a	0.000±0.001 ^a	ND
		0.003~0.016	0.251~2.884	0.679~6.097	0.877~4.410	0.001~0.448	3.385~7.795	0.065~0.207	0.218~0.561	0.001~0.007	ND~0.031	ND~0.005	ND
湖南 Hunan	57	0.003±0.002 ^b	0.885±0.454 ^b	2.164±0.994 ^b	1.992±0.616 ^b	0.077±0.091 ^b	5.350±7.659 ^a	0.097±0.038 ^b	0.309±0.091 ^a	0.004±0.005 ^a	0.005±0.008 ^a	0.002±0.010 ^a	ND
		0.001~0.008	0.235~2.245	0.820~4.862	1.100~3.659	0.005~0.512	2.736~61.646	0.053~0.263	0.130~0.517	0.001~0.038	ND~0.061	ND~0.074	ND
安徽 Anhui	46	0.012±0.007 ^c	1.707±1.275 ^c	4.669±2.355 ^c	3.149±0.934 ^c	0.007±0.010 ^c	5.938±0.977 ^a	0.134±0.042 ^c	0.431±0.214 ^b	0.007±0.003 ^b	0.012±0.011 ^b	0.002±0.011 ^a	ND
		0.001~0.031	0.354~6.532	1.105~11.343	1.673~5.625	0.001~0.066	3.988~7.987	0.084~0.329	0.266~1.534	0.002~0.017	ND~0.038	ND~0.055	ND
三省平均 mean values	156	0.007±0.005	1.212±0.888	3.153±1.898	2.459±0.919	0.041±0.076	5.384±4.650	0.114±0.039	0.354±0.142	0.005±0.004	0.007±0.009	0.001±0.008	ND
		0.001~0.031	0.235~6.532	0.679~11.343	0.877~5.625	0.001~0.512	2.736~61.646	0.053~0.329	0.130~1.534	0.001~0.038	ND~0.061	ND~0.074	ND
检出率/% detective rate		100	100	100	100	100	100	100	100	100	70	4.4	0

注：表中同列数据中不同肩注字母表示有显著差异 ($P<0.05$)，“ND”指未检出，下同
Notes: different superscripts in the same column mean significant differences ($P<0.05$), "ND" means not detected, the same below

表 2 三省稻田养殖克氏原螯虾肌肉中有害微量元素含量(湿重)

Tab. 2 Concentrations of toxic trace elements in <i>P. clarkii</i> muscle cultured in rice fields from three provinces (wet weight)													mg/kg
地区 region	样品数 number	As	Rb	Ba	Ag	Cs	Al	Ga	Cd	Pb	Be	Tl	U
湖北 Hubei	57	0.070±0.020 ^a	1.488±0.517 ^a	0.192±0.068 ^a	0.008±0.002 ^a	0.010±0.008 ^a	1.342±1.175 ^a	0.003±0.002 ^a	0.000±0.000 ^a	0.000±0.000 ^a	ND	ND	ND
		0.029~0.113	0.607~3.412	0.088~0.364	0.005~0.013	0.003~0.043	ND~5.277	ND~0.006	ND~0.003	ND~0.004	ND	ND	ND
湖南 Hunan	57	0.045±0.015 ^b	3.232±3.199 ^b	0.172±0.079 ^a	0.008±0.002 ^a	0.023±0.030 ^b	0.098±0.231 ^b	0.000±0.000 ^b	0.000±0.000 ^a	0.002±0.008 ^a	ND	ND	ND
		0.020~0.094	0.922~20.185	0.028~0.390	0.003~0.014	0.007~0.221	ND~1.079	ND~0.001	ND~0.002	ND~0.053	ND	ND	ND
安徽 Anhui	46	0.068±0.018 ^a	1.946±0.779 ^c	0.287±0.246 ^b	0.011±0.003 ^b	0.008±0.007 ^a	4.553±3.704 ^c	0.006±0.002 ^a	0.000±0.000 ^a	0.000±0.000 ^a	ND	ND	ND
		0.039~0.107	0.685~3.913	0.108~1.385	0.003~0.018	0.003~0.039	0.405~15.609	0.003~0.011	ND~0.001	ND~0.003	ND	ND	ND
三省平均 mean values	156	0.060±0.021	2.241±2.120	0.212±0.154	0.009±0.003	0.014±0.020	1.822±2.782	0.003±0.003	0.000±0.000	0.001±0.005	ND	ND	ND
		0.020~0.113	0.607~20.185	0.028~1.385	0.003~0.018	0.003~0.221	ND~15.609	ND~0.011	ND~0.003	ND~0.053	ND	ND	ND
检出率/% detective rate		100	100	100	100	100	71.3	50	13.8	2.5	0	0	0

各有 1 种人体非必需或有害的微量元素，分别是 Rb 和 Al。

本研究共检出 11 种必需微量元素(表 1)，湖北和湖南省样品中 Sr、Cr、Co、Fe、Mn、Cu、Se 和 V 元素含量显著低于安徽省 ($P<0.05$)，而湖北与湖南两省样品相比不具有显著差异 ($P>0.05$) (表 1)。湖北和湖南省克氏原螯虾肌肉中 Mo 元素含量显著高于安徽省 ($P<0.05$)。三个省份样品中的 Zn 和 Ni 2 种微量元素含量之间不具有显著差异 ($P>0.05$)。

检出的 9 种非必需或有害微量元素中，湖北省和湖南省样品中 Ba、Ag、Al 和 Ga 元素的平均含量显著低于安徽省 ($P<0.05$) (表 2)，但湖北省和湖南省相比，这 4 种微量元素的含量在 95% 的水

平上不具有显著差异 ($P>0.05$)。湖北省和安徽省样品中 As 元素含量显著高于湖南省 ($P<0.05$)，而 Cs 元素含量显著低于湖南省 ($P<0.05$)。湖北省和安徽省相比，上述 2 种微量元素含量在 95% 的水平上不具有显著差异 ($P>0.05$)。克氏原螯虾肌肉中 Rb 按含量高低排序：湖南>安徽>湖北，两两比较均有显著差异 ($P<0.05$)。另 2 种微量元素 (Pb 和 Cd) 在 3 个省份的克氏原螯虾肌肉中的含量均不具有显著差异 ($P>0.05$)。

2.3 多元统计分析

相关性分析 将采集的克氏原螯虾样品按采集省份地市分为 12 组，对其中微量元素含量进行相关性分析(表 3)。克氏原螯虾肌肉中各元素间

存在一定的相关性, 除 Be、Tl 和 U 外的 21 个元素质量分数之间有 46 个呈极显著正相关 ($P<0.01$), 29 个呈显著正相关 ($P<0.05$), 3 个呈极显著负相关 ($P<0.01$), 6 个呈显著负相关 ($P<0.05$)。对于受关注较

多的有害元素, As 与 Ag、Al 呈极显著正相关 ($P<0.01$), 与 Pb 显著负相关 ($P<0.05$); Ba 与 Ag、Al 呈显著正相关 ($P<0.05$); Ag 与 Al 呈极显著正相关 ($P<0.01$); Cd 和 Pb 与其他元素间相关性不显著。

表 3 微量元素相关性分析

Tab. 3 Correlation analysis of trace elements

元素 elements	Li	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Cs	Ba	Pb
Li	1																				
Al	0.594*	1																			
V	0.395	0.944**	1																		
Cr	0.595*	0.919**	0.889**	1																	
Mn	0.035	0.556	0.762**	0.525	1																
Fe	0.375	0.881**	0.971**	0.860**	0.862**	1															
Co	0.086	0.733**	0.869**	0.692*	0.898**	0.912**	1														
Ni	0.603*	0.195	0.062	0.283	-0.132	0.083	-0.107	1													
Cu	0.391	0.833**	0.854**	0.779**	0.674*	0.864**	0.819**	0.004	1												
Zn	0.164	0.575	0.644*	0.630*	0.527	0.659*	0.729**	-0.223	0.563	1											
Ga	0.306	0.868**	0.851**	0.649*	0.558	0.782**	0.710**	0.049	0.714**	0.459	1										
As	0.124	0.752**	0.788**	0.601*	0.412	0.646*	0.594*	-0.260	0.679*	0.453	0.778**	1									
Se	0.186	0.638*	0.562	0.428	0.294	0.498	0.494	-0.051	0.682*	0.271	0.733**	0.588*	1								
Rb	-0.105	-0.370	-0.431	-0.372	-0.138	-0.366	-0.176	-0.112	-0.162	-0.337	-0.415	-0.478	-0.237	1							
Sr	0.355	0.795**	0.815**	0.719**	0.530	0.796**	0.684*	0.238	0.666*	0.636*	0.832**	0.618*	0.594*	-0.720**	1						
Mo	-0.130	-0.619*	-0.591*	-0.317	-0.346	-0.509	-0.426	0.053	-0.514	-0.113	-0.886**	-0.694*	-0.692*	0.389	-0.652*	1					
Ag	0.347	0.892**	0.891**	0.794**	0.525	0.794**	0.722**	0.218	0.692*	0.462	0.862**	0.813**	0.506	-0.400	0.754**	-0.655*	1				
Cd	-0.081	0.004	0.226	0.078	0.601*	0.326	0.419	-0.121	-0.004	0.436	-0.045	-0.063	-0.332	-0.073	0.095	0.292	0.039	1			
Cs	-0.030	-0.415	-0.482	-0.386	-0.260	-0.447	-0.288	-0.096	-0.261	-0.305	-0.508	-0.451	-0.438	0.940**	-0.771**	0.499	-0.408	-0.004	1		
Ba	0.305	0.678*	0.802**	0.652*	0.805**	0.872**	0.792**	0.308	0.640*	0.546	0.705*	0.418	0.320	-0.478	0.843**	-0.481	0.683*	0.440	-0.535	1	
Pb	-0.148	-0.444	-0.418	-0.277	-0.220	-0.356	-0.250	0.393	-0.524	-0.094	-0.507	-0.626*	-0.325	0.024	-0.206	0.641*	-0.370	0.371	0.025	-0.111	1

注: *. 在 0.05 级别(双尾)相关性显著; **. 在 0.01 级别(双尾)相关性显著
Notes: *. correlation is significant at the 0.05 level (two-tailed); **. correlation is significant at the 0.01 level (two-tailed)

聚类分析 对不同省份的克氏原螯虾肌肉中除 Be、Tl 和 U 外的 21 种微量元素含量进行系统聚类分析, 采用组间联接方法, 度量标准为平方欧氏距离, 结果见图 1。随着聚类距离的增加, 聚类结果逐渐不同。当平方欧氏距离为 13 时, 12 个城市的样品聚为 3 类, 荆州市、潜江市、安庆市、六安市、合肥市、常德市、岳阳市和益阳市的样品聚为一类, 安徽省滁州市、蚌埠市、淮南市的样品聚为一类, 湖南省长沙市样品单独为一类。当平方欧氏距离为 7 时, 12 个城市的样品聚为 4 类, 湖北省荆州市、潜江市和安徽省安庆市、六安市、合肥市样品聚为一类, 湖南省常德市、岳阳市和益阳市的样品聚为一类, 安徽省滁州市、蚌埠市和淮南市的样品聚为一类, 湖南省

长沙市样品单独为一类。表明克氏原螯虾肌肉中微量元素含量与产地生态环境因素有一定相关性。

主成分分析 将克氏原螯虾肌肉中除 Be、Tl 和 U 外的 21 种微量元素数据提取出 4 个主成分, 特征值均大于 1。4 个主成分的方差贡献率分别为 54.403%、12.350%、10.287% 和 8.869%, 累积方差贡献率为 85.908%, 可知第一主成分对克氏原螯虾肌肉中微量元素含量影响较大。将成分矩阵数据除对应主成分特征值的平方根, 得到计算线性组合的系数。各主成分方差与对应线性组合系数乘积之和, 再除四项成分方差之和, 得到综合得分模型系数。公式: 综合得分模型的系数=(54.403×第一线性组合系数+12.35×第二线性组

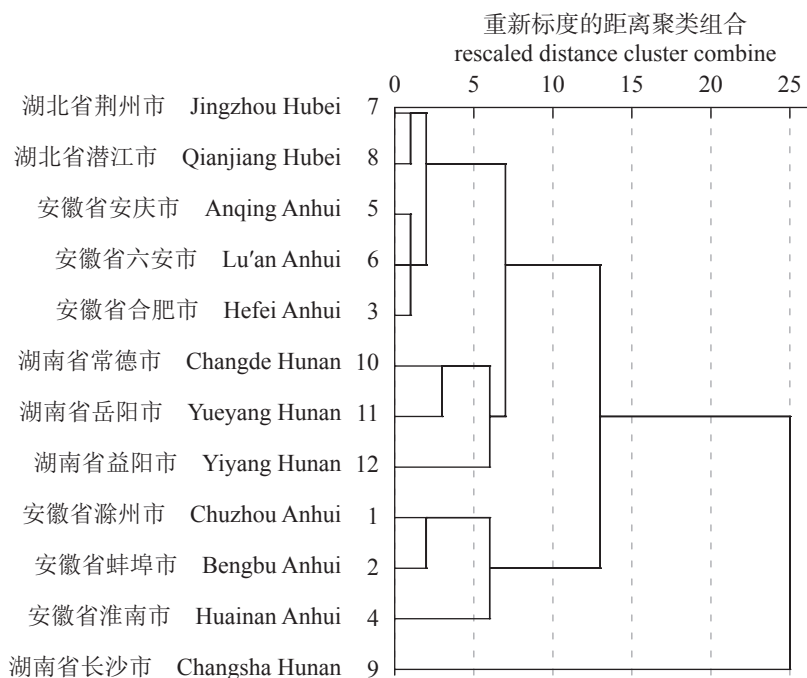


图 1 不同产地克氏原螯虾肌肉中微量元素聚类分析

Fig. 1 Hierarchical cluster analysis of trace elements in *P. clarkii* muscle from three provinces

合系数+10.287×第三线性组合系数+8.869×第四线性组合系数)/85.908。最后，每个元素的权重=该元素综合得分模型的系数/综合得分模型的系数之和。通过上述计算，确定权重排序前 7 的元素分别为 Co、Al、Fe、Sr、Ba、As 和 Cr，可作为将来克氏原螯虾的产地溯源分析的参考元素。

2.4 重金属污染水平评估

在 24 种微量元素中，有 5 种重金属元素在我国食品安全标准体系中规定了其在水产品中的最高限量^[12-13]。Cu、Pb、Cd 和 Cr 的标准限量分别为 50、0.5、0.5 和 2.0 mg/kg。水产品中无机砷 (inorganic arsenic, iAs) 的限量为 0.5 mg/kg，因本研究仅检测了克氏原螯虾肌肉中总砷 (total arsenic, tAs) 的含量，根据相关文献报道^[19]，将 tAs 含量乘以 10% 折算成 iAs 用于评价研究。依据式 (1) 污染指数评价法，3 省份样品中 As、Cu、Pb、Cd 和 Cr 的污染指数 P_i 分别为 0.012、0.049、0.002、0.000 和 0.004，均小于 0.2，评价为正常背景值水平。

2.5 暴露评估

本研究从检测的 24 种微量元素中选取相关文献报道较多的 7 种重金属或有害元素 (Cu、Zn、Cr、Al、As、Pb 和 Cd) 开展暴露评估^[14, 20-21] (表 4)。

FAO/WHO 相关文件中没有规定 Cr 的 PTWI 值。Cr 在自然界中主要以 Cr (III) 或 Cr (VI) 的形态存在，Cr (III) 是人体必需的营养元素，Cr (VI) 是一级致癌物。由于形态分析的困难，在此以欧洲食品安全局 (European Food Safety Authority, EFSA) 规定的 Cr (III) 的可接受日摄入量来评价^[20]。以平均值计，各调查省份克氏原螯虾摄入的 Cu、Zn、Cr、Al、As、Pb 和 Cd 7 种元素含量见表 4。

根据中国普通人群的膳食结构中水产品消费占 Cu、Zn、Cr、Al、As、Pb 和 Cd 元素的总摄入量的比例 (表 4)^[22]，计算各元素在水产品中的允许摄入量，分别为 140.000 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{wk})$ 、231.000 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{wk})$ 、2.400 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 、58.000 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{wk})$ 、155.050 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{wk})$ 、2.300 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{wk})$ 和 1.175 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{mth})$ 。7 种元素的 ADI 占比为 $\text{Al}>\text{Zn}>\text{Cu}>\text{Pb}>\text{As}>\text{Cd}>\text{Cr}$ ，数值为 0.125%~10.850%，均未超过推荐的 ADI 值。所以，人们通过食用调查区域内养殖的克氏原螯虾而摄入 Cu、Zn、Cr、Al、As、Pb 和 Cd 这 7 种重金属或有害元素，对健康无明显负面影响。

2.6 非致癌风险评价

本研究从检测的 24 种微量元素中选取可检索到参考剂量的 21 种微量元素开展健康风险定量评估。通过 US EPA 官方网站^[23]检索到 Li、Be

表 4 克氏原螯虾肌肉中 7 种微量元素的人体暴露评估

Tab. 4 Human exposure assessment of 7 trace elements from *P. clarkii* muscle

微量元素 trace elements	允许摄入量/[μg/(kg·wk)] allowable intake	水产品占饮食 总摄入量的比例/% proportion of aquatic products in total dietary intake	各元素在水产品中的 允许摄入量/[μg/(kg·wk)] dietary intake of trace elements from aquatic product	平均值 average value		参考文献 references
				EDI/[μg/(kg·d)]	Rs/%	
Cu	PTWI 3 500	4.0	140.000	1.213	6.065	[14]
Zn	PTWI 7 000	3.3	231.000	2.656	8.048	[14]
Cr*	300 μg/(kg·d)	0.8	2.4 μg/(kg·d)	0.003	0.125	[20]
Al	PTWI 2000	2.9	58.000	0.899	10.850	[21]
As	PTWI 350	44.3	155.050	0.030	0.135	[21]
Pb	PTWI 25	9.2	2.300	0.000 5	0.152	[21]
Cd*	PTMI 25/[μg/(kg·mth)]	4.7	1.175 μg/(kg·mth)	0.000 05	0.128	[21]

注: “*”表示单位与其他不同
Notes: “*” means the units are different from the others

和 Al 等 21 种元素的 RfD (表 5)。本研究取 Cr (VI) 的 RfD 用于评估; iAs 含量利用 tAs 浓度乘以 10% 计算得到^[24]; Pb 采用 EFSA 提供的数据^[25]。根据水产品消费占各元素的摄入量的比例, 分别计算对应各元素在水产品中的 RfD 值, 再利用此 RfD 值计算 THQ 和 TTHQ。Li、V、Sr、Co、Ni、Ba、Ag、Be、Tl 和 U 这 10 种元素没有查到水产品占饮食总摄入量的比例 (表 5), 不能计算出上述元素在水产品中的参考摄入量, 所以直接以 EDI 除参考剂量来计算 THQ 值。除 Fe (THQ=1.111) 元素外, 其他元素的 THQ 均<1, TTHQ 为 3.672。由于 TTHQ<10, 表明本研究分析的克氏原螯虾肌肉样品不具有毒性风险效应。

3 讨论

克氏原螯虾肌肉 (同时也是克氏原螯虾最主要的可食部分) 重金属 (Cu、Zn、As、Cr、Pb 和 Cd) 含量均低于此前相关文献报道。以往对克氏原螯虾食用安全性研究着重于关注其重金属含量。与以往的研究相比^[26-30] (表 6), 本研究检测的湖北省克氏原螯虾肌肉中 As、Cr、Pb 和 Cd 含量与此前王华全等^[26]报道的湖北省出口克氏原螯虾中相同重金属的含量基本相符, 三个省区克氏原螯虾肌肉中 As 和 Cd 的检出值也与王龙根等^[27]报道的扬州地区稻田养殖克氏原螯虾中 As 和 Cd 的含量相近。但总体上, 本研究检测的克氏原螯虾肌肉中重金属含量明显低于其他相关文献报道^[28-30]。分析可能的原因, 除了监测时间、地点等因素外, 制样时所取样品的组织部位可能是主要因素。根

据何力等^[31]的研究报道, 克氏原螯虾鳃和肝脏中的重金属含量较高, 一些样品甚至有超标现象, 但其肌肉中重金属含量较低, 未发现超标现象。克氏原螯虾不同组织的残留规律: Pb 含量, 鳃>肝脏>尾部>腹部肌肉>螯足肌; Cd 含量, 肝脏>鳃>肌肉; As 含量, 鳃>肝脏>肌肉。本研究在制样时已去掉头、足、鳃和内脏, 仅留肌肉部分, 因此检测出的重金属含量较低。

不同产地克氏原螯虾的必需微量元素和有害元素均存在一定差异, 整体上不同产地样品必需微量元素的差异要大于有害元素, 这可能与克氏原螯虾对必需微量元素利用的生理功能等有关^[32]。水产品中微量元素的富集与其生长环境如水质、底质、温度和饵料等有关, 而稻田养殖的克氏原螯虾与稻田土壤中矿物质元素种类和丰度相关^[33]。本研究发现, 克氏原螯虾肌肉中部分微量元素存在显著的地理区域差异, 类似的研究在中华绒螯蟹 (*Eriocheir sinensis*)^[24] 和大麻哈鱼 (*Oncorhynchus keta*)^[34] 的微量元素研究中有报道。利用不同产地来源水产品中微量元素组成特征进行产地溯源已在海参、牡蛎、鱼和蟹等水产品中应用。

三省稻田养殖克氏原螯虾中因 Cu、Zn、Cr、Al、As、Pb 和 Cd 引起的食用安全风险较低。除 Fe 外, 其他 20 种元素的 THQ 在平均摄入水平下的值均小于 1, 表明所分析的 20 种微量元素摄入不存在明显的健康风险。不同元素对 TTHQ 的贡献率存在较大差异, THQ 值排名前 7 的元素由大到小顺序为 Fe>Mo>Cu>Mn>Zn>Cr>Se, 这 7 种元素的 THQ 总和占 TTHQ 的 98.2%。其中, Fe、Cu、

表 5 稻田养殖克氏原螯虾肌肉中微量元素的 EDI 和 THQ 值

Tab. 5 EDI and THQ value of trace elements due to the consumption of *P. clarkii* muscle cultured in rice fields

元素 element	参考剂量/[μg/(kg·d)] RfD ^a	水产品摄入占饮食总摄入量的比例/% proportion of aquatic products in total dietary intake	平均值 average exposure level	
			EDI	THQ
必需微量元素	essential trace elements			
Li	2	N/A	0.001	0.001
V	5	N/A	0.003	0.001
Mn	140	1.0	0.598	0.427
Fe	700	0.2	1.555	1.111
Cu	40	4.0	1.213	0.758
Mo	5	0.5	0.020	0.800
Zn	300	3.3	2.656	0.268
Se	5	9.6	0.056	0.117
Sr	600	N/A	0.175	0.000
Co	0.3	N/A	0.002	0.007
Cr	3	0.8	0.003	0.125
Ni	20	N/A	0.001	0.000
有害微量元素	toxic trace elements			
As	0.3	44.3	0.003	0.023
Ba	200	N/A	0.105	0.001
Ag	5	N/A	0.004	0.001
Al	1 000	2.9	0.899	0.031
Cd	1	4.7	0.000	0.000
Pb	1.5 ^b	9.2	0.000	0.000
Be	2	N/A	0.001	0.001
Tl	0.01	N/A	0.000	0.000
U	3	N/A	0.000	0.000

注：a. 各元素的参考剂量 (RfD) 由 US EPA 官方网站查得^[23]；b. 未在 US EPA 官方网站检索到铅 (Pb) 的参考剂量 (RfD)，本研究采用 EFSA 提供的
数据^[25]；N/A 表示不适用
Notes: a. oral reference dose (RfD) of elements was established by the US EPA^[23]; b. RfD for Pb was not available by the US EPA, and the EFSA value
was used^[25]. "N/A" means not applicable

Mo 和 Mn 的 THQ 贡献率较高。Mo、Cu、Mn、Zn、Cr 和 Se 这 6 种微量元素是生物体必需的微量元素，只是在过量摄入的情况下会对人体带来危害，鉴于这 6 种元素计算后的 EDI 低于其参考剂量，THQ 均小于 1，因此这 6 种元素不是主要的风险元素。Fe 对 TTHQ 的贡献率较高，THQ 大于 1。虽然 Fe 是人体必需的微量元素，但在中国普通人群的膳食结构中，Fe 的主要来源是谷类、蔬菜类、肉类等食物，水产品消费只占 Fe 摄入量的 0.2%^[22]。食用调查区域养殖克氏原螯虾中 Fe 的摄入量超过了参考剂量，而 Cu、Zn 的允许摄入量占比 (Rs) 相对较高，因此，通过食用克氏原螯虾摄入营养元素对人体的潜在风险值得关注。

4 结论

湖北、湖南和安徽三省稻田养殖克氏原螯虾肌肉中检出的 20 种微量元素中，除 Rb 和 Al 外，必需微量元素的含量高于有害微量元素。检出率超过 50% 的 17 种微量元素在克氏原螯虾肌肉中含量由高到低排序：Zn>Fe>Cu>Rb>Al>Mn>Sr>Ba>Se>As>Mo>Cs>Ag>V≈Cr>Co>Ga。

湖北省、湖南省与安徽省稻田养殖克氏原螯虾肌肉中的 Sr、Cr、Co、Ba 和 Ag 等 5 种微量元素含量相比有显著差异 ($P<0.05$)。湖北省和安徽省样品中 As 元素含量显著高于湖南省 ($P<0.05$)，而 Cs 元素含量显著低于湖南省 ($P<0.05$)。湖北省、湖南省和安徽省两两比较，Fe、Mn、Cu、Se、

表 6 不同地区克氏原螯虾中重金属含量对比

Tab. 6 Heavy metal contents in <i>P. clarkii</i> from different regions							mg/kg
地区 region	Cu	Zn	As	Cr	Pb	Cd	参考文献 references
湖北省 Hubei	2.369±0.824	4.971±0.923	0.070±0.020	0.006±0.007	0.000±0.000	0.000±0.000	本研究 this study
湖南省 Hunan	1.992±0.616	5.350±7.659	0.045±0.015	0.005±0.008	0.002±0.008	0.000±0.000	本研究 this study
安徽省 Anhui	3.149±0.934	5.938±0.977	0.068±0.018	0.012±0.011	0.000±0.000	0.000±0.000	本研究 this study
湖北省 Hubei	N/A	N/A	0.078±0.031	0.022±0.090	ND(<0.0025)	0.005±0.006	[26]
江苏省扬州市 Yangzhou, Jiangsu	N/A	N/A	0.099±0.216	N/A	N/A	0.003±0.000	[27]
河南省信阳市 Xinyang, Henan	N/A	N/A	N/A	0.52±0.47	0.18±0.11	0.21±0.10	[28]
福建省泉州市 Quanzhou, Fujian	N/A	N/A	0~0.518	ND	0~0.424	0~0.411	[19]
湖南省沅江市草尾镇 Caowei, Yuanjiang, Hunan	4.49±1.29	8.41±2.38	0.226±0.089	0.212±0.009	0.376±0.084	0.059±0.010	[29]
湖南省南县青树嘴镇 Qingshuzui, Nanxian, Hunan	4.96±1.31	8.54±2.42	0.228±0.093	0.254±0.008	0.468±0.086	0.079±0.009	[29]
湖南省南县茅草街镇 Maocao Street, Nanxian, Hunan	4.64±1.24	9.05±2.65	0.234±0.082	0.286±0.008	0.476±0.081	0.067±0.008	[29]
湖南省大通湖区千山红镇 Qianshanhong, Datong Lake, Hunan	5.07±1.32	9.24±2.59	0.249±0.084	0.271±0.009	0.391±0.093	0.070±0.008	[29]
江苏省 Jiangsu	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	0.068±0.157	[30]

注: “N/A”表示对该参考文献不适用
Notes: "N/A" menns not applicable for the reference

Mo、V、Rb、Al 和 Ga 这 9 种微量元素有显著差异 ($P<0.05$); 其他 8 种微量元素 (Zn、Ni、Pb、Cd、Li、Be、Tl 和 U) 含量在 3 个省份间均不存在显著差异 ($P>0.05$)。克氏原螯虾肌肉中各元素间存在一定相关性, 且与产地生态环境因素密切相关。

湖北省、湖南省和安徽省克氏原螯虾肌肉中重金属或有害元素 (As、Cu、Pb、Cd 和 Cr) 的污染指数均小于 0.2, 处于正常背景值水平。三省稻田养殖克氏原螯虾中因 Cu、Zn、Cr、Al、As、Pb 和 Cd 这 7 种重金属或有害元素引起的食用风险较低。21 种微量元素的总目标危害系数 TTHQ<10, 表明本研究分析的克氏原螯虾肌肉样品不具有毒性风险效应。但 Fe 的摄入量超过了参考剂量 RfD, 建议通过膳食途径的营养元素也应被列入风险评估。

(作者声明本文无实际或潜在的利益冲突)

参考文献 (References):

[1] 王广军, 孙悦, 郁二蒙, 等. 澳洲淡水龙虾与克氏原螯虾肌肉营养成分分析与品质评价[J]. 动物营养学报, 中国水产学会主办

2019, 31(9): 4339-4348.
Wang G J, Sun Y, Yu E M, *et al.* Analysis and quality evaluation of nutrient components in muscle of *Cherax quadricarinatus* and *Procambarus clarkii*[J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2019, 31(9): 4339-4348 (in Chinese).
[2] 农业农村部渔业渔政管理局, 全国水产技术推广总站, 中国水产学会. 中国小龙虾产业发展报告(2021)[J]. 中国水产, 2021(7): 27-33.
Fisheries and Fisheries Administration, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, National Aquatic Technology Promotion Station, Chinese Fisheries Society. 2021 Chinese crayfish industry development report[J]. China Fisheries, 2021(7): 27-33 (in Chinese).
[3] 农业农村部渔业渔政管理局, 全国水产技术推广总站, 中国水产学会. 中国稻渔综合种养产业发展报告(2020)[J]. 中国水产, 2020(10): 12-19.
Fisheries and Fisheries Administration, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, National Aquatic Technology Promotion Station, Chinese Fisheries Society. 2020 Chinese crayfish industry development report[J]. China

- Fisheries, 2020(10): 12-19 (in Chinese).
- [4] Wu Y, Zhang H M, Liu G H, *et al.* Concentrations and health risk assessment of trace elements in animal-derived food in southern China[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 564-570.
- [5] Lu L L, Liu G J, Wang J, *et al.* Accumulation and health risk assessment of trace elements in *Carassius auratus gibelio* from subsidence pools in the Huainan coalfield in China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2017, 189(9): 479.
- [6] Li S W, He Y, Zhao H J, *et al.* Assessment of 28 trace elements and 17 amino acid levels in muscular tissues of broiler chicken (*Gallus gallus*) suffering from arsenic tri-oxide[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 144: 430-437.
- [7] Qin D L, Jiang H F, Bai S Y, *et al.* Determination of 28 trace elements in three farmed cyprinid fish species from Northeast China[J]. *Food Control*, 2015, 50: 1-8.
- [8] Çelik U, Oehlenschläger J. High contents of cadmium, lead, zinc and copper in popular fishery products sold in Turkish supermarkets[J]. *Food Control*, 2007, 18(3): 258-261.
- [9] 覃东立, 白淑艳, 汤施展, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定水产品中28种微量元素[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(18): 67-70, 79.
- Qin D L, Bai S Y, Tang S Z, *et al.* Simultaneous determination of 28 trace elements in aquatic products by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry method[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(18): 67-70, 79 (in Chinese).
- [10] Zhu F K, Qu L, Fan W X, *et al.* Study on heavy metal levels and its health risk assessment in some edible fishes from Nansi Lake, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(4): 161.
- [11] 覃东立, 姜海峰, 黄晓丽, 等. 东北稻蟹中18种微量元素含量及健康风险评价[J]. *农业资源与环境学报*, 2019, 36(2): 245-252.
- Qin D L, Jiang H F, Huang X L, *et al.* The levels of 18 trace elements and health risk assessment in rice-crab (*Eriocheir sinensis*) from northeast China[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2019, 36(2): 245-252 (in Chinese).
- [12] 中华人民共和国农业部. NY 5073-2006 无公害食品水产品中有毒有害物质限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 3-4.
- Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY 5073-2006 Maximum Levels of toxic and harmful substances in pollution-free food: aquatic products[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006: 3-4 (in Chinese).
- [13] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 2762—2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 4-11.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, China Food and Drug Administration. GB 2762—2017 Maximum levels of contaminants in foods [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017: 4-11 (in Chinese).
- [14] 施沁璇, 孙博悻, 王俊, 等. 钱塘江流域鱼肉中重金属含量特征及食用安全性评价[J]. *上海海洋大学学报*, 2017, 26(4): 536-545.
- Shi Q X, Sun B Y, Wang J, *et al.* Study on heavy metal concentration and their food safety assessment in the muscle of fishes in Qiantang River[J]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2017, 26(4): 536-545 (in Chinese).
- [15] 朱勇, 江潇潇, 罗宗涛, 等. 宁波市地产蔬菜5种重金属点风险评估[J]. *安徽农业科学*, 2017, 45(31): 8-11.
- Zhu Y, Jiang X X, Luo Z T, *et al.* The point risk assessment of five kinds of heavy metals in vegetables planted in Ningbo city[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2017, 45(31): 8-11 (in Chinese).
- [16] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册 (成人卷)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2013: 3-4.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Exposure factors handbook of Chinese population (adults)[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013: 3-4 (in Chinese).
- [17] 张小磊, 王晶晶, 安春华, 等. 郑州沿黄地区养殖鱼类中重金属污染与健康风险评价[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(2): 350-355.
- Zhang X L, Wang J J, An C H, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in cultured fish species along the Yellow River in Zhengzhou[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(2): 350-355 (in Chinese).
- [18] FAO/WHO. Safety evaluation of certain contaminants in food. WHO Technical Report Series 959[R]. Geneva: WHO, 2011.

- [19] 陈细香, 刘银铃, 陈秋月, 等. 泉州地区克氏原螯虾重金属含量测定及评价[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(3): 151-153.
- Chen X X, Liu Y L, Chen Q Y, *et al.* Determination and assessment of the content of heavy metals in *Procambarus clarkii* girard in Quanzhou area[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2015, 43(3): 151-153 (in Chinese).
- [20] EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). Scientific opinion on dietary reference values for chromium[J]. *EFSA Journal*, 2014, 12(10): 3845.
- [21] Yang J Y, Kim S H, Lee H S, *et al.* Ingestion risk assessment of heavy metals in the marine and agricultural products[J]. *Organohalogen Compounds*, 2014, 76: 1438-1441.
- [22] 吴永宁, 赵云峰, 李敬光. 第五次中国总膳食研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2018: 1-664.
- Wu Y N, Zhao Y F, Li J G. The fifth China total diet study[M]. Beijing: Science Press, 2018: 1-664(in Chinese).
- [23] USEPA. IRIS advanced search [EB/OL]. (2022-03-03) [2022-04-28]. <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/index.cfm>.
- [24] Wang Q, Fan Z H, Qiu L P, *et al.* Occurrence and health risk assessment of residual heavy metals in the Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*)[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 97: 103787.
- [25] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific opinion on lead in food[J]. *EFSA Journal*, 2010, 8(4): 1570.
- [26] 王华全, 沈伊亮. 湖北出口淡水小龙虾重金属污染监测与分析[J]. *湖北农业科学*, 2014, 53(9): 2140-2142, 2145.
- Wang H Q, Shen Y L. Monitoring and analysis of heavy metal pollution of Hubei exported cawfish[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2014, 53(9): 2140-2142, 2145 (in Chinese).
- [27] 王龙根, 成强, 陈红燕, 等. 稻田养殖克氏原螯虾重金属监测分析[J]. *安徽农业科学*, 2016, 44(22): 103-104.
- Wang L G, Cheng Q, Chen H Y, *et al.* Monitoring analysis of heavy metals in rice paddy *Procambarus clarki*[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2016, 44(22): 103-104 (in Chinese).
- [28] 吴坤杰. 信阳市克氏原螯虾对5种重金属的生物富集特征及其污染评价[J]. *河南农业科学*, 2015, 44(9): 118-121.
- Wu K J. The bioaccumulation characteristics of five kinds of heavy metals and assessment on quality and safety of *Procambarus clarkia* from Xinyang City[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2015, 44(9): 118-121 (in Chinese).
- [29] 陈万明, 郝慧娟, 廖中建, 等. 稻虾养殖生态模式对产地环境及农产品质量安全风险的影响[J]. *湖南农业科学*, 2019(4): 64-69.
- Chen W M, Hao H J, Liao Z J, *et al.* Effects of ecological mode of rice-shrimp cultivation on local environment and safety of agricultural products[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2019(4): 64-69 (in Chinese).
- [30] 张文, 吴光红, 卢元玲, 等. 江苏地区克氏原螯虾中镉的膳食暴露及风险评估[J]. *食品科学*, 2017, 38(23): 201-206.
- Zhang W, Wu G H, Lu Y L, *et al.* Dietary exposure and risk assessment of cadmium from crayfish (*Procambarus clarkia*) in Jiangsu Province[J]. *Food Science*, 2017, 38(23): 201-206 (in Chinese).
- [31] 何力, 喻亚丽, 甘金华, 等. 克氏原螯虾质量安全风险研究与分析[J]. *中国渔业质量与标准*, 2020, 10(1): 1-12.
- He L, Yu Y L, Gan J H, *et al.* Study and analysis on quality and safety risk of crayfish[J]. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2020, 10(1): 1-12 (in Chinese).
- [32] Mistri M, Munari C, Pagnoni A, *et al.* Accumulation of trace metals in crayfish tissues: is *Procambarus clarkii* a vector of pollutants in Po Delta inland waters?[J]. *The European Zoological Journal*, 2020, 87(1): 46-57.
- [33] Bellante A, Maccarone V, Buscaino G, *et al.* Trace element concentrations in red swamp crayfish (*Procambarus clarkii*) and surface sediments in Lake Preola and Gorgi Tondi natural reserve, SW Sicily[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(7): 404.
- [34] 白淑艳, 覃东立, 汤施展, 等. 基于多元素分析的大麻哈鱼地理种群判别研究[J]. *湿地科学*, 2021, 19(4): 513-517.
- Bai S Y, Qin D L, Tang S Z, *et al.* Geographic population discrimination of chum salmon based on multi-element analysis[J]. *Wetland Science*, 2021, 19(4): 513-517 (in Chinese).

Levels of 24 trace elements and health risk assessment in rice-crayfish (*Procambarus clarkii*) muscle in three provinces of China

HUANG Xiaoli^{1,2}, GAO Lei^{1,3}, WANG Peng^{1,3}, CHEN Zhongxiang^{1,3}, HAO Qirui^{1,3},
BAI Shuyan^{1,3}, DU Ningning^{1,3}, WU Song^{1,3}, QIN Dongli^{1,3,4*}

(1. Heilongjiang River Fishery Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Harbin 150070;

2. School of Materials Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040;

3. Supervision, Inspection and Testing Center for Fishery Environment and Aquatic Products,
Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Harbin 150070;

4. Key Laboratory of Control of Quality and Safety for Aquatic Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100141)

Abstract: Crayfish (*Procambarus clarkii*) is one of the most important economic crustacean species in China. In 2020, the area farmed *P. clarkii* was 0.14 million hectares, with production exceeding 2.39 million tons, which ranked the 6th among freshwater aquaculture species in China (the top 5 are all large freshwater fish species). As an important and popular freshwater aquatic product in China, the food safety of *P. clarkii* is widely concerned by consumers. Trace element level is an important index to evaluate food safety. In order to investigate the concentrations of trace elements in rice-crayfish and its food safety, 24 trace elements in 156 samples of *P. clarkii* cultured in rice fields in Hubei, Hunan and Anhui were detected by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Crayfish cultured in rice fields of Hubei, Hunan and Anhui three provinces were collected from May to June in 2021. A total of 156 samples were collected, including 55 from Hubei province, 56 from Hunan province and 45 from Anhui province. The pollution levels and potential health risks were estimated by pollution indices, exposure assessment and non-carcinogenic risk assessment method. Twenty trace elements had been detected in *P. clarkii* samples, and Li, Be, Tl and U were not detected. The contents of 17 trace elements with a detection rate of more than 50% were in order from high to low: Zn>Fe>Cu>Rb>Al>Mn>Sr>Ba>Se>As>Mo>Cs>Ag>V≈Cr>Co>Ga. The average content of Zn was the highest (5.384±4.650 mg/kg), followed by Fe [(3.153±1.898) mg/kg] and Cu [(2.459±0.919) mg/kg]. Except Rb and Al, the content of essential trace elements in muscle of *P. clarkii* was higher than that of harmful trace elements. Sixteen of the 24 trace elements in the rice-crayfish samples had significant differences between Anhui and other two provinces, and 5 of them had significant differences between the three regions. The contents of 6 heavy metals (Cu, Zn, As, Cr, Pb and Cd) in crayfish samples were lower than those reported in previous studies. The possible reason was monitoring time, location and other factors, especially the sampling site. Some trace elements in rice-crayfish muscle showed significant regional differences by phylogenetic relation analysis, which indicated that the enrichment of trace elements in aquatic products was related to the growing environment. The pollution indices of five toxic heavy metals (As, Cu, Pb, Cd and Cr) in rice-crayfish samples from three provinces were all lower than 0.2 and at safe levels. The estimated daily intakes (EDI) of 7 elements (Cu, Zn, Cr, Al, As, Pb and Cd) were 1.213, 2.656, 0.003, 0.899, 0.030, 0.0005 and 0.00005 µg/(kg·d), respectively. The intake of the 7 elements accounted for 0.125%-10.862% of the ADI values of adults. Consumption of Cu, Zn, Cr, Al, As, Pb and Cd from *P. clarkii* in the survey area was associated with low health risk. Except for Fe element (THQ=1.111), the THQ values of other 20 elements were all lower than 1, and the total target hazard quotient (TTHQ) was 3.672. TTHQ was lower than 10, which indicated that the *P. clarkii* muscle samples analyzed in this study had no toxic risk effect. However, Fe intake is of concern.

Key words: *Procambarus clarkii*; trace element; dietary exposure; health risk assessment; ICP-MS; rice-cultured

Corresponding author: QIN Dongli. E-mail: qdl978@163.com

Funding projects: National Key Research and Development Program of China (2020YFD0900301); Special Scientific Research Fund of Agricultural Public Welfare Profession of China (201503108)