

# 胶州湾 5 种海藻中的多不饱和脂肪酸 与有机氯农药共摄入风险的评估研究\*

彭全材 宋金明<sup>①</sup> 李琛 俞立东

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

**提要** 海藻中含有丰富的多不饱和脂肪酸(PUFA), 但同时也富集一定浓度的有机氯农药, 食用海藻摄入多不饱和脂肪酸的同时也会摄入这类污染物, 其共摄入风险分析评估是食品安全领域必须关注的科学问题。本文以胶州湾近岸采集的条斑紫菜、坛紫菜、海带、裙带菜、龙须菜等 5 种常见经济海藻为研究对象, 分析了其脂肪酸和有机氯农药组成情况。结果表明, 这 5 种海藻中脂肪酸以棕榈酸、油酸、亚油酸、花生四烯酸和二十碳五烯酸(DHA)为主, n-6 和 n-3 PUFA 的比值远小于建议值 4, 均有较高的营养价值; 5 种海藻中六六六类农药主要残留的是  $\gamma$ -HCH, 滴滴涕类农药中 P,P'-DDD、P,P'-DDT 残留量较高。对 PUFA 中的有效成分二十碳五烯酸(EPA)+DHA 与有机氯农药污染物共摄入时对人体健康风险的评估, 发现对于健康成人在达到 EPA+DHA 摄入要求下, 食用这 5 种海藻带来的多不饱和脂肪酸与有机氯农药污染物共摄入引起非致癌或致癌的健康风险较低。

**关键词** 脂肪酸; 有机氯农药; 共摄入风险评估; 海藻

**中图分类号** P734 **doi:** 10.11693/hyh20121228002

多不饱和脂肪酸(polyunsaturated fatty acids, PUFA)是指含有两个或两个以上双键且碳链长度为 18—22 个碳原子的直链脂肪酸, 根据距第一个双键的位置不同, PUFA 可分为 n-3 和 n-6 两大系列, 人体内 n-3 和 n-6 PUFA 不能相互转变(王镜岩等, 2002)。人体能合成多种脂肪酸, 但不能向脂肪酸引入超过  $\Delta 9$  的双键, 因而不能合成 n-3 系列的  $\alpha$ -亚麻酸和 n-6 系列的亚油酸两种必需脂肪酸, 只能从食物中摄取, 海藻由于富含此类物质而受到人们的青睐。

有机氯农药六六六和滴滴涕(DDT)是最早、应用最广的杀虫剂, 虽然其早在 1983 年就被禁用并停止了生产, 但是其结构稳定, 难氧化、难分解, 所以在环境中还广泛存在。我国累计使用六六六约 490 多万吨, DDT 约 40 多万吨, 占国际用药量的 20%, 目前海水中仍残留约 100 万吨 DDT(Bao *et al.*, 2012)。六六六、DDT 极易在环境中积累并可通过食物链富集放

大造成人体内分泌系统紊乱生殖和免疫系统受到破坏并诱发癌症和神经性疾病(Hu *et al.*, 2010)。我们在摄取被有机氯农药污染的海藻时, 农残就随同 PUFA 等营养物质一起参与人体代谢, 对人体健康造成危害。营养物和污染物的共摄入对人体健康风险的研究日渐受到国外学者的重视(Lumia *et al.*, 2012; Sicuro *et al.*, 2012)。目前学术上对 PUFA 和污染物共摄入的益害研究多集中在鱼类(Foran *et al.*, 2005), 在海藻中的研究尚未见报道。海藻对海洋初级生产力的贡献可达 10%(彭全材等, 2012b), 是海洋食物链中重要的一环(杨宇峰等, 2005)。我国是海藻的生产和消费大国, 在评估食用海藻的价值时, 对海藻中的营养物和有害物对人体健康的影响进行综合评估显得非常有意义。

胶州湾及其附近海域大型海藻种类丰富, 多达 79 种, 其中蓝藻门 1 种, 绿藻门 15 种, 褐藻门 19 种, 红藻门 44 种(Yang *et al.*, 2009), 本文选取了在胶州湾

\* 国家自然科学基金资助项目, 41376092 号; 中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目, YG2010020 号; 国家 863 资助项目, 2010AA093701 号。彭全材, E-mail: quancaipeng@163.com

通讯作者: 宋金明, 研究员, 博士生导师, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

收稿日期: 2012-12-28, 收修改稿日期: 2013-05-24

近岸采集的可食用海藻褐藻门的海带(*Laminaria japonica* Aresch)、裙带菜(*Undaria pinnatifida* Sur.)、红藻门的条斑紫菜(*Porphyra yezoensis* Veda)、坛紫菜(*Porphyra haitanensis* Chang et Zheng)、龙须菜(*Gracilaria lemaneiformis*)等 5 种海藻,研究了其脂肪酸、有机氯农药的含量与组成特征。在此基础上,初步分析了其营养价值,并对食用这些海藻共摄入 PUFA 和有机氯农药的益害风险进行了评估。本研究可为进一步精细化开发利用海洋大型藻类、合理食用海藻提供参考,同时为海洋环境污染评估、食品安全研究提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

7890 型气相色谱仪,电子捕获检测器,氢火焰离子化检测器(Agilent 公司);R-3 型旋转蒸发器(BUCHI 公司);AML-0502-U 型超纯水系统(Aquapro 公司);JY92-II 型超声波细胞破碎机(宁波新芝生物科技公司);FD-1A-50 型冷冻干燥机(北京博医康公司);Eppendorf 移液枪;电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司,读数精度 0.1mg)。

30 种脂肪酸混合标准品、C19:0 脂肪酸内标均购自美国 Supelco 公司;六六六、滴滴涕混合标准品购自农业部环境保护科研监测所;甲醇、二氯甲烷、丙酮、正己烷均为色谱纯,购自美国 Burdick & Jackson 公司;硫酸为优级纯购于上海振兴化工二厂。

### 1.2 试验材料

本实验所选 5 种海藻样品均采自胶州湾近岸,分类存于冰袋中运回实验室,水洗净后,将鲜样品置于灼烧过的玻璃培养皿中均匀平铺(厚度不超过 2cm),将培养皿放入 $-20^{\circ}\text{C}$ 预冻 10h,取出用冷冻干燥机干燥 20h。将干燥好的海藻样品进行研磨,过 40 目筛,放入干燥洁净的磨口瓶中备用。

### 1.3 样品脂肪酸分析

样品处理采用超声提取-酸催化酯化法(Bai *et al.*, 2010; 金鑫等, 2012)。准确称取粉碎过筛后的样品 40mg,置于 $450^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4h 的具塞尖底玻璃管中,加 C19:0 内标溶液 1mL,分别加入 2mL 二氯甲烷和 1mL 甲醇,冰浴下超声破碎提取 10min,加入 1.0mL 超纯水,弃除上清液,用巴斯德吸管吸取下层二氯甲烷溶液,重复以上提取步骤 3 次,合并二氯甲烷层溶液,用无水硫酸钠除水,氮气吹扫至干,加入 0.5mL 正己烷后,再加入 5mL 硫酸/甲醇溶液(2mol/L),于 $80^{\circ}\text{C}$

水浴中甲酯化 4h,冷却后,分 2 次加入 5mL 正己烷进行萃取,将萃取后的正己烷溶液氮气吹扫至干,加正己烷定容至 1mL,摇匀,0.20 $\mu\text{m}$ 滤膜过滤,待测。

脂肪酸的测定采用气相色谱法(彭全材等, 2012a),采用 DB-FFAP 弹性石英毛细管柱(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ );载气流速 1.0mL/min;程序升温: $50^{\circ}\text{C}$ 保持 3min,再以每分钟 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $230^{\circ}\text{C}$ ,保持 15min;载气:氮气;分流进样,分流比 10:1;进样口温度: $220^{\circ}\text{C}$ ;火焰离子化检测器(FID)温度: $280^{\circ}\text{C}$ ;进样体积:1.0 $\mu\text{L}$ 。

### 1.4 有机氯农药样品分析

有机氯农药样品的前处理采用超声提取-酸净化法(中华人民共和国卫生部等, 2008; 国家药典委员会, 2010),准确称取样品粉末 2.0g,置 100mL 具塞锥形瓶中,加水 20mL,精密加丙酮 40mL,称定重量,超声处理 30min,放冷,再称定重量,用丙酮补足减失的重量,加氯化钠 6g 摇匀,精密加石油醚 30mL,称定重量,超声处理 15min,再称定重量,用石油醚补足减失的重量,静置使分层,精密量取上层有机相 35mL 于梨形瓶中,用浓硫酸净化(用量为提取液与浓硫酸(10+1)(V/V),收集有机层经脱水后,浓缩蒸干,用石油醚定容到 1mL,摇匀,0.20 $\mu\text{m}$ 滤膜过滤,待测。

有机氯农药样品测定参考 Crensil 等(2012)方法,采用 HP-5 弹性石英毛细管柱(30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ );载气流速 1.0mL/min;程序升温: $60^{\circ}\text{C}$ 保持 1min,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $180^{\circ}\text{C}$ ,保持 3min,再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $220^{\circ}\text{C}$ ,保持 3min,最后 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $300^{\circ}\text{C}$ ;载气:氮气;分流进样,分流比 10:1;进样口温度: $280^{\circ}\text{C}$ ;电子捕获检测器(ECD)温度: $300^{\circ}\text{C}$ ;进样体积:1.0 $\mu\text{L}$ 。

### 1.5 定量方法和质量控制

脂肪酸含量采用内标法进行定量,然后再换算成百分含量。有机氯农药残留含量采用外标法进行定量。依据吴金浩等(2013)方法,在同一样品不同组别中分别加入已知浓度的脂肪酸和有机氯农药混合标准溶液,根据所测得的量与加入的量进行比较,扣除样品本底值,重复测定三次,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD)。30 种脂肪酸的平均回收率为 86%—99%,RSD 为 0.9%—3.1%,以 3 倍噪音计算方法(S/N=3)得到检出限为 1.94—2.57mg/kg。6 种有机氯农药残留的平均回收率为 85%—96%,RSD 为 1.2%—3.5%,以 3 倍噪音计算方法(S/N=3)得到检出限为 0.21—0.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,均符合分析要求。

## 2 结果与讨论

### 2.1 海藻脂肪酸浓度水平

本文研究的 5 种海藻的脂肪酸组成如表 1 所示, 脂肪酸总含量(TFA)从高到低分别为条斑紫菜(26188.91mg/kg)、海带(11380.59mg/kg)、裙带菜(10634.16mg/kg)、坛紫菜(8455.82mg/kg)、龙须菜(6217.26mg/kg), 该结果与纪明侯(1997)系统统计的海藻中脂肪酸含量基本符合。单不饱和脂肪酸

(monounsaturated fatty acids, MUFA)以海带最高(3675.03mg/kg)。其中, 条斑紫菜的饱和脂肪酸(saturated fatty acids, SFA)、n-3 PUFA、n-6 PUFA、及总 PUFA 含量最高, 其浓度分别为 7758.84、14192.15、2304.52、16496.67mg/kg。

二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA)对人体具有很高的生理调节功能和保健作用(Bridges *et al.*, 2010), 因此以 EPA 和 DHA 为代表的 n-3 PUFA 是

表 1 海藻中脂肪酸浓度(mg/kg)  
Tab.1 Fatty acid compositions of seaweeds(mg/kg)

脂肪酸	条斑紫菜	坛紫菜	海带	裙带菜	龙须菜
8:0	23.98	17.87	18.75	13.01	19.34
12:0	N.D.	N.D.	5.86	N.D.	7.19
14:0	217.08	129.77	72.81	982.93	195.93
15:0	27.36	15.13	61.68	51.76	39.33
16:0	7471.97	3782.82	4117.63	4653.16	3991.68
16:1n9	87.01	28.63	44.68	55.52	22.65
16:1n7	30.75	26.60	12.45	29.37	150.49
16:1n5	N.D.	N.D.	14.36	N.D.	N.D.
16:2n4	N.D.	N.D.	6.06	N.D.	6.83
17:0	18.45	12.79	36.48	25.21	18.84
17:1	N.D.	N.D.	30.76	25.48	23.44
18:0	N.D.	N.D.	N.D.	465.98	N.D.
18:1n9	618.33	362.60	3394.78	1864.21	759.05
18:1n7	158.04	74.02	74.28	75.23	294.72
18:2n6	641.39	349.71	983.63	438.90	113.31
18:3n3	42.74	15.43	286.71	409.80	19.77
18:4n3	143.90	31.07	457.97	548.46	24.73
20:0	N.D.	N.D.	99.04	107.68	N.D.
20:1n9	1039.27	210.80	103.72	69.33	55.08
20:2n6	352.67	94.84	19.78	N.D.	13.37
20:3n6	564.22	177.59	43.07	34.73	40.91
20:4n6	746.24	1068.21	808.55	376.01	241.29
20:5n3 EPA	14005.51	2057.94	665.42	407.39	119.21
22:6n3 DHA	N.D.	N.D.	22.12	N.D.	60.11
∑n-3	14192.15	2104.44	1432.22	1365.65	223.82
∑n-6	2304.52	1690.35	1855.03	849.64	408.88
∑SFA	7758.84	3958.38	4412.25	6299.73	4272.31
∑MUFA	1933.4	702.65	3675.03	2119.14	1305.43
∑PUFA	16496.67	3794.79	3293.31	2215.29	639.53
EPA+DHA	14005.51	2057.94	687.54	407.39	179.32
TFA	26188.91	8455.82	11380.59	10634.16	6217.27
SFA/PUFA	2.13	0.96	0.75	0.35	0.15
(MUFA+PUFA)/SFA	2.38	1.14	1.58	0.69	0.46
n-6/n-3	0.16	0.80	1.29	0.62	1.83

N.D.表示未检出

近年来人们研究的热点。本研究中条斑紫菜、坛紫菜、海带、裙带菜、龙须菜中 EPA+DHA 的含量分别为 14005.51、2057.94、687.54、407.39、179.32mg/kg, 其中条斑紫菜中 EPA+DHA 的含量远高于其他 4 种海藻。

## 2.2 脂肪酸组成特征

条斑紫菜和坛紫菜中均含 17 种脂肪酸且组成种类完全相同, 与伊纪峰(2009)报道相似。本研究中, 海带、裙带菜和龙须菜中分别检测到 23、19 和 21 种脂肪酸(表 2)。本文研究的 5 种海藻主要成分为棕榈酸(C16:0), 油酸(C18:1n9)和亚油酸(C18:2n6)、花生四烯酸(C20:4n6)、DHA。SFA 含量最高的为龙须菜, 占总脂肪酸含量的 68.72%, 与 Antonio(2010)等报道的相似。MUFA 含量以海带最高(32.29%), 丁玉萍(2006)研究也表明海带中 MUFA 相对百分含量在总脂肪酸中最高。PUFA 含量最高的为条斑紫菜(62.99%), 条斑紫菜脂肪酸组分分析目前还未见报道。EPA 占总脂肪酸含量从高到低分别为条斑紫菜(53.48%)、坛紫菜(24.34%)、海带(6.04%)、裙带菜(3.83%)、龙须菜(1.91%), 日本学者 Kayanma 等(1985)研究结果表明紫菜脂肪酸组成中 EPA 含量显著, 占总脂的 50%左右, 陈必链等(2011)经研究证明坛紫菜中 EPA 占总脂的 24%, 这些研究结果都和本文非常相似。

坛紫菜、条斑紫菜、龙须菜都含有较高的饱和 16:0 以及不饱和的 16:1、18:1、20:4、和 20:5 脂肪酸, 特别是坛紫菜、条斑紫菜 EPA 含量分别高达 24.34% 和 53.48%, 这与红藻脂肪酸组成特征相符合, 是分离和摄食 EPA 的优良原藻。裙带菜和海带同属于褐藻, 其 C16 饱和脂肪酸和不饱和 C18 脂肪酸以及不饱和 C20 脂肪酸含量较高, 这和纪明侯(1997)发现褐藻中脂肪酸的特点一致, 可见海藻中脂肪酸浓度和组成与海藻的种类有密切关联。

## 2.3 营养价值分析

科学的饮食要求膳食 n-6 和 n-3 PUFA 摄入量 and 构成要满足一定比例。n-3 多不饱和脂肪酸有降低血脂、预防心血管疾病的作用, 被用于对自身免疫性疾病的辅助治疗, 能对炎症性失调有积极作用。n-6PUFA 具有调节细胞生长, 增强免疫力, 但过多摄入可能会引起癌症、冠心病和脑血管疾病等危害。n-6 与 n-3 多不饱和脂肪酸还可直接调控细胞核内的生物化学过程(贾曼雪, 2009)。临床研究均证实, 缺乏 n-6 系列的亚油酸会使婴儿产生皮肤干燥、生长迟缓等症状, n-3 系列的  $\alpha$ -亚麻酸是 EPA、DHA 的前体, EPA、DHA 还是细胞膜的重要组成部分。

表 2 5 种海藻油脂提取物中脂肪酸组成(%)

Tab.2 Fatty acid compositions of seaweed extract (%)

脂肪酸	条斑紫菜	坛紫菜	海带	裙带菜	龙须菜
8:0	0.091	0.21	0.16	0.12	0.31
12:0	N.D	N.D	0.051	N.D	0.12
14:0	0.83	1.53	0.64	9.24	3.15
15:0	0.10	0.18	0.54	0.47	0.63
16:0	28.53	44.74	36.18	43.76	64.20
16:1n9	0.33	0.34	0.39	0.52	0.36
16:1n7	0.12	0.31	0.11	0.28	2.42
16:1n5	N.D	N.D	0.13	N.D	N.D
16:2n4	N.D	N.D	0.053	N.D	0.11
17:0	0.070	0.15	0.32	0.24	0.30
17:1	N.D	N.D	0.27	0.24	0.38
18:0	N.D	N.D	N.D	4.38	N.D
18:1n9	2.36	4.29	29.83	17.53	12.21
18:1n7	0.60	0.87	0.65	0.70	4.74
18:2n6	2.45	4.14	8.64	4.13	1.82
18:3n3	0.16	0.18	2.52	3.85	0.32
18:4n3	0.55	0.36	4.02	5.16	0.40
20:0	N.D	N.D	0.87	1.01	N.D
20:1n9	3.97	2.49	0.91	0.65	0.89
20:2n6	1.35	1.12	0.17	N.D	0.22
20:3n6	2.15	2.10	0.38	0.33	0.66
20:4n6	2.85	12.63	7.10	3.54	3.88
20:5n3 EPA	53.48	24.34	5.85	3.83	1.91
22:6n3 DHA	N.D	N.D	0.19	N.D	0.97
$\Sigma$ n-3	54.19	24.88	12.58	12.84	3.60
$\Sigma$ n-6	8.80	19.99	16.30	7.99	6.58
$\Sigma$ SFA	29.63	46.81	38.77	59.24	68.72
$\Sigma$ MUFA	7.38	8.31	32.29	19.93	20.99
$\Sigma$ PUFA	62.99	44.88	28.94	20.83	10.29
EPA+DHA	53.48	24.34	6.04	3.83	2.88

N.D. 表示未检出

PUFA 所包含的 n-3 和 n-6 两大系列脂肪酸生物学功能强, 最近研究较多。营养专家研究建议日常饮食中 n-6 和 n-3 PUFA 比值(n-6/n-3 PUFA)应小于 4 (Michihiro *et al*, 2000)。通过表 1 可知, 本研究中胶州湾 5 种海藻所含 n-6 PUFAs 与 n-3 PUFAs 的比值在 0.16—1.83 之间。特别应该注意的是我们目前的饮食中 n-6 PUFAs 一般是过量的, 而 n-3 PUFAs 严重不足。据报道目前我国城市、农村居民膳食中 n-6/n-3 系列多不饱和脂肪酸比例分别为 7.6 和 8.0(张坚等, 2009)。我们在日常生活中多食用这类海藻, 可以有效调整膳食中 n-6/n-3 系列多不饱和脂肪酸比例, 改善

营养结构。

#### 2.4 海藻有机氯农药残留特征

本文研究的 5 种海藻中 6 种有机氯农药残留浓度见表 3。5 种海藻中六六六类农药  $\alpha$ -HCH 和  $\beta$ -HCH 除裙带菜外均未检出,  $\gamma$ -HCH 除海带未检出外, 其余检出范围为 1.66—10.21  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。P,P'-DDE 有坛紫菜未检出, 其他 4 个样均在 2.30—5.30  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间。P,P'-DDD、P,P'-DDT 的检出范围分别为 8.28—19.71  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 4.01—39.65  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。吴金浩等(2013)对裙带菜样品中有机氯农药检测证实  $\gamma$ -HCH、P,P'-DDE、P,P'-DDD、P,P'-DDT 的检出范围分别为 0.15—0.64、1.93—8.92、2.40—6.35、1.30—3.24  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 整体略低于本文所研究海藻中有机氯农药浓度。5 种海藻中六六六类农药主要残留的是  $\gamma$ -HCH, 滴滴涕类农药中 P,P'-DDD、P,P'-DDT 残留量较高, 这与凌云等(2010)研究基本一致。

本实验中六六六类比滴滴涕类农药的残留量低的多, 主要是六六六类有机氯农药在环境中的降解速度快于滴滴涕类农药。DDT 在自然界中随环境不同而降解为不同的产物, 在厌氧条件下, DDT 通过微生物降解还原转化成 DDD; 在有氧条件下, DDT 主要降解为 DDE。假如没有 DDT 的输入, 则 DDT 的含量就会不断降低, 而相应的降解产物含量就会不断升高。本研究中 DDD 远高于 DDE 说明主要是在目前近海环境中主要是以厌氧微生物降 DDT 为主, 以氧化降解为辅。而 P,P'-DDT 残留量仍然较高则有可能是由于其降解速度慢和含 35% 的 DDT 的三氯杀螨醇农药仍被允许使用共同作用所致。

表 3 5 种海藻中有机氯农药残留浓度( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )  
Tab.3 BHCs and DDTs residues in five economic Seaweed ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

有机氯农药	条斑紫菜	坛紫菜	海带	裙带菜	龙须菜
$\alpha$ -HCH	N.D	N.D	N.D	0.26	N.D
$\gamma$ -HCH	1.66	1.91	N.D	10.21	2.72
$\beta$ -HCH	N.D	N.D	N.D	1.13	N.D
P,P'-DDE	4.04	N.D	3.16	2.30	5.30
P,P'-DDD	13.91	10.04	17.49	8.279	19.71
P,P'-DDT	7.69	6.18	39.65	4.01	8.72

N.D.表示未检出

#### 2.5 PUFA 与有机氯农药共摄入益害分析

如前所述, PUFAs 对生物的生长发育有重要作用, 特别是 EPA 和 DHA 被认为是许多生物幼体存活和发育的必需脂肪酸。美国国家科学院(NAS)和美国医学

院 IOM 都建议中国成年人的 DHA+EPA 的总摄入量为 160mg/天(Robert *et al*, 2003)。本文食用海藻中有益的 PUFA 即为 EPA+DHA, 达到有益 PUFA 的最低总摄入量的海藻量  $Q_{\text{FA}}(\text{g}/\text{d})$ , 可用公式(1)表示:

$$Q_{\text{FA}} = \frac{\text{ADI}_{\text{FA}}}{C_{\text{FA}}} \quad (1)$$

其中  $\text{ADI}_{\text{FA}}$  为有益的 PUFA 的建议摄入量(mg/d), 本文采用美国医学院 IOM 建议 160mg/天来计算;  $C_{\text{FA}}$  为海藻中有益的 PUFA(DHA+EPA)的含量(mg/g)。

长期食用海藻所带来的风险, 一般可其分为两种情况: 非致癌健康风险和致癌健康风险。非致癌风险是指一种能危害人体健康, 使人身体健康状况下降, 患上除癌症之外的其他疾病的风险。致癌风险值表示暴露于特定污染物下罹患癌症的概率, 它表示暴露于这些化学物质下的每 100 万人中罹患癌症的人数。两者的每日最大食用海藻用量参照张东平等(2012)计算方法, 可分别用公式(2)和(3)计算:

$$Q_{\text{NCR}} = \frac{\text{RfD} \times \text{BW}}{C} \quad (2)$$

$$Q_{\text{CR}} = \frac{\text{AL} \times \text{BW}}{\text{SF} \times C} \quad (3)$$

其中  $Q_{\text{NCR}}$  表示非致癌健康风险最大允许海藻摄入量(g/d); RfD 为有机氯农药的参考剂量, SF 为致癌斜率因子, 本文研究的 6 种有机氯农药的 RfD 和 SF 详见表 4(Karen *et al*, 2003)。BW 为体重(kg), 根据 2010 国民体质监测公报显示, 20—59 岁成年人平均体重男性在 65.6—70Kg 之间, 女性在 53.0—59.8Kg 之间(国家体育总局等, 2011), 本文选择最小值的女性 53.0kg; C 为海藻中污染物的浓度(mg/g), 本研究的 6 种有机氯农药残留浓度见表 3。  $Q_{\text{CR}}$  表示产生致癌风险最大允许海藻摄入量(g/d); AL 为允许的最高致癌风险水平, 本文采用  $10^{-4}$  作为参考值(Karen *et al*, 2003)。

海藻中的多不饱和脂肪酸及其与有机氯农药同时摄入时, 其利弊关系可用满足健康所需的 DHA+EPA 最低量时对应的海藻用量与导致非致癌或致癌风险的最大海藻用量的比值即  $Q_{\text{FA}}/Q_{\text{NCR}}$ 、 $Q_{\text{FA}}/Q_{\text{CR}}$  来表示, 若大于 1 表示食用该海藻存在一定风险, 反之则说明风险较低。由于 P,P'-DDE 和 P,P'-DDD 目前还没有明确的参考剂量, 所以暂无法计算非致癌健康风险, 只讨论其致癌健康风险。

本文所研究的 5 种海藻引起致癌和非致癌的风险见图 1, 导致非致癌风险的益害比( $Q_{\text{FA}}/Q_{\text{NCR}}$ )最大值为 0.35, 导致致癌风险的益害比( $Q_{\text{FA}}/Q_{\text{CR}}$ )最大为

表 4 六六六、滴滴涕的参考剂量和致癌斜率因子  
Tab.4 Reference doses and carcinogenic slope factors of BHCs and DDTs

农药名称	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	P,P'-DDE	P,P'-DDD	P,P'-DDT
参考剂量 RfD ( $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ )	8.0	0.5	0.3	/	/	0.5
致癌斜率因子 SF ( $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ )	6.3	1.8	1.3	0.34	0.24	0.34

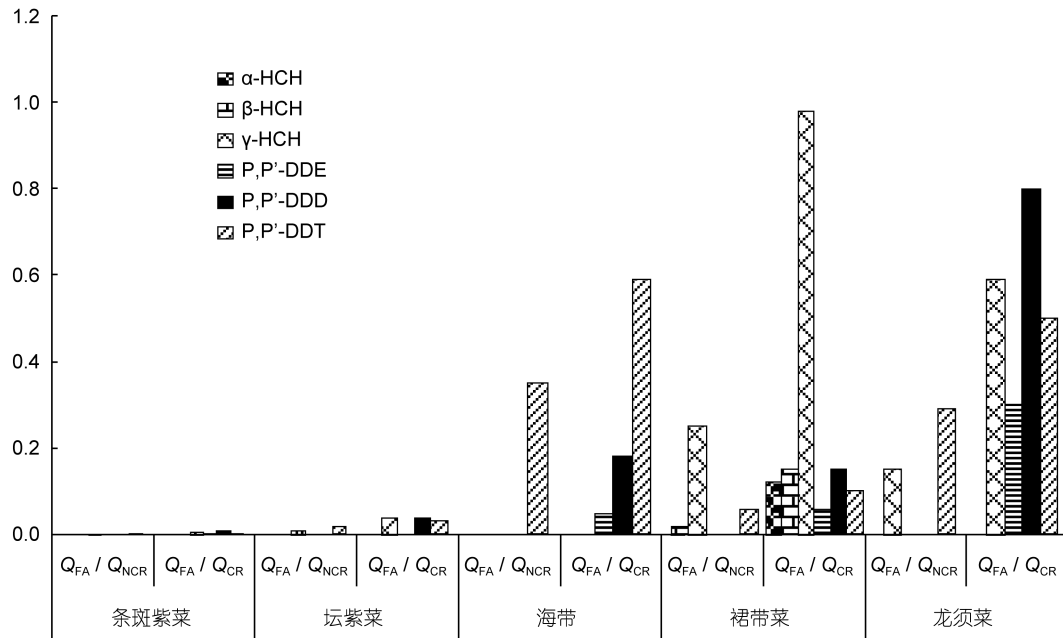


图 1 5 种海藻引起的致癌风险和非致癌风险的益害比

Fig.1 The ratio of beneficial to harmful non-cancer risks and cancer risks in five seaweed  
 $Q_{FA}$ : 达到有益 PUFA 的最低海藻总摄入量;  $Q_{NCR}$ : 非致癌健康风险最大允许海藻摄入量;  
 $Q_{CR}$ : 产生致癌风险最大允许海藻摄入量

0.98, 均小于 1, 说明食用本文研究的 5 种海藻来满足人体所需要的有益 PUFA(DHA+EPA), 导致非致癌与致癌风险较小。5 种海藻中, 条斑紫菜的  $Q_{FA}/Q_{NCR}$  和  $Q_{FA}/Q_{CR}$  均最小, 说明获取同样量的 EPA+DHA 时, 相对于本文所研究 6 种农残, 食用条斑紫菜最为安全。

有机氯农药六六六和滴滴涕已被联合国环境规划署(UNEP)列入受控持久性有机污染物(POPs)名单中。有机氯农药具有 POPs 的重要的特性, 能在环境中持久的存在, 具有半挥发性, 能够经过长距离迁移到达偏远的极地地区, 能蓄积在食物链中, 对有较高营养等级的生物造成影响, 在一定浓度下会对接触该物质的生物造成有害或有毒影响(Sameeh, 2009)。目前大量研究证明有机氯农药六六六和滴滴涕具有致癌作用(Pardio *et al*, 2012; Zhang *et al*, 2012), 为致癌物质, 从理论上说, 食用含有机氯农药六六六和滴滴涕的海藻类都存在致癌风险。另外, 由于实验条件等客观原因所限, 只考虑了六六六和滴滴涕这一类污染物, 其他污染物如多氯联苯、多环芳烃、有机

金属化合物以及重金属等没有计算在内, 所以食用这些海藻对人体健康产生负面影响的风险应该大于本研究数据。

### 3 结论

本文所研究的 5 种食用海藻中脂肪酸以棕榈酸(C16:0)、油酸(C18:1n9)和亚油酸(C18:2n6)、花生四烯酸(C20:4n6)、DHA 为主。n-6/n-3 PUFA 比值在 0.16—1.83 之间, 远远小于该建议值 4, 适量的食用海藻可以平衡平时饮食中 n-6PUFAs 一般过量的现状。5 种海藻中六六六类农药主要残留的是  $\gamma$ -HCH, 滴滴涕类农药中 P,P'-DDD、P,P'-DDT 残留量较高。说明在近海环境中 DDT 降解主要是以厌氧微生物降解为主, 以化学氧化降解为辅。P,P'-DDT 残留量仍然较高则有可能是由于其降解速度慢和我国仍被允许使用含 35% 的 DDT 的三氯杀螨醇农药共同作用所致。比较研究海藻中 EPA+DHA 的益处和有机氯农药六六六、滴滴涕的危害时, 在满足有益 PUFA(DHA+

EPA)的情况下,食用本文研究的5种海藻一般情况下由有机氯农药六六六、滴滴涕所带来的非致癌与致癌风险较低。本研究中,条斑紫菜的益害比均值最低,表明食用条斑紫菜具有较高的营养价值和较低的有机氯农药危害。

### 参 考 文 献

- 丁玉萍, 2006. 海带脂肪酸和多糖的提取分离方法研究. 济南: 山东大学硕士学位论文, 36—40
- 王镜岩, 朱圣庚, 徐长法, 2002. 生物化学. 北京: 高等教育出版社, 82—89
- 中华人民共和国国家卫生部, 中国国家标准化管理委员会, 2008. GB/T 5009.19-2008. 食品中有机氯农药多组分残留量的测定. 北京: 中国标准出版社, 1—8
- 伊纪峰, 2009. 我国主要经济红藻代谢成分分析. 南京: 南京师范大学硕士学位论文, 15—25
- 纪明侯, 1997. 海藻化学. 北京: 科学出版社, 516—517
- 杨宇峰, 宋金明, 2005. 大型海藻栽培及其在近海环境的生态作用. 海洋环境科学, 24(3): 77—80
- 吴金浩, 李爱, 刘桂英等, 2013. 微波辅助萃取-气相色谱法检测裙带菜中的多氯联苯和有机氯农药残留. 环境化学, 32(1): 156—161
- 张东平, 张少欢, 余应新等, 2012. 太湖鱼中多不饱和脂肪酸及其与多氯联苯共摄入益害分析. 科学通报, 57(5): 324—331
- 张坚, 孟丽苹, 姜元荣等, 2009. 中国成人膳食脂肪酸摄入和食物来源状况分析. 营养学报, 31(5): 424—427
- 陈必链, 林跃鑫, 黄键等, 2011. 坛紫菜的营养评价. 中国海洋药物, 2: 51—53
- 国家体育总局, 教育部, 科技部等, 2011. 2010 年国民体质监测公报. [http://www.gov.cn/test/2012-04/19/content\\_2117320.htm](http://www.gov.cn/test/2012-04/19/content_2117320.htm), 2011-09-02.
- 国家药典委员会, 2010. 中华人民共和国药典 2010 版一部本. 北京: 中国医药科技出版社, 附录 57
- 金鑫, 李超伦, 孙松等, 2012. 基于脂肪酸标记的长江口海区浮游动物常见种食性分析. 海洋与湖沼, 43(6): 1084—1090
- 贾曼雪, 2009. 膳食 n-3/n-6 多不饱和脂肪酸构成比对大鼠血脂影响及其机制研究. 西安: 第四军医大学硕士学位论文: 14—21
- 凌云, 刘绿叶, 王李宝等, 2010. 条斑紫菜中滴滴涕残留量的测定. 现代渔业信息, 25(1): 14—16
- 彭全材, 宋金明, 李军等, 2012a. 超声萃取-气相色谱法测定扇贝中 30 种脂肪酸. 食品科学, 33(12): 163—168
- 彭全材, 宋金明, 张全斌等, 2012b. 几种海藻中无机阴离子的组成及与海水环境的关系. 海洋科学, 36(9): 1—7
- Antonio Galan, 张威, 苏秀榕等, 2010. 浒苔和龙须菜营养成分的研究. 水产科学, 29(6): 329—333
- Bai X W, Song C H, You J M, 2010. Determination of fatty acids (C1-C10) from bryophytes and pteridophytes. Chromatographia, 71: 1125—1129
- Bridges K M, Gigliotti J C, Altman S *et al*, 2010. Determination of digestibility, tissue deposition, and metabolism of the omega-3 fatty acid content of krill protein concentrate in growing rats. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58(3): 2830—2837
- Crentsil K B, Archibold B K, Ellis E *et al*, 2012. Residues of organochlorine pesticides in vegetables marketed in greater Accra Region of Ghana. Food Control, 25(2): 537—542
- Foran J A, Good D H, Carpenter D O *et al*, 2005. Quantitative analysis of the benefits and risks of consuming farmed and wild salmon. Journal of Nutrition, 135: 2639—2643
- Hu W Y, Lu Y L, Wang T Y *et al*, 2010. Factors affecting HCH and DDT in soils around watersheds of Beijing reservoirs, China. Environmental Geochemistry and Health, 32(2): 85—94
- Karen H W, Frank W D, Arunthavarani T *et al*, 2003. Fish tissue quality in the lower Mississippi River and health risks from fish consumption. The Science of the Total Environment, 302: 109—126
- Kayanma M, Lijima N, Kuwahara M *et al*, 1985. Effect of water temperature on the fatty acid composition of porphyra. Bulletin of the Japanese Society of scientific fisheries, 51: 687
- Bao L J, Maruya K A, Snyder S A *et al*, 2012. China's water pollution by persistent organic pollutants. Environmental Pollution, 163: 100—108
- Lumia M, Luukkainen P, Kaila M *et al*, 2012. Maternal dietary fat and fatty acid intake during lactation and the risk of asthma in the offspring. Acta Paediatrica, 101(8): e337—e343
- Michihiro S, Fumiko H, 2000. Polyunsaturated fatty acids in the food chain in Japan. American Journal of Clinical Nutrition, 71(suppl): 189s—196s
- Pardio V, Martinez D, Flores A *et al*, 2012. Human health risk of dietary intake of organochlorine pesticide residues in bovine meat and tissues from Veracruz, Mexico Food Chemistry, 135(5): 1873—1893
- Robert K, Joyce N, 2003. Omega-3 fatty acids in health, nutrition, and disease: future U.S. market considerations. In: Bechtel P J ed. Advances in Seafood Byproducts. University of Alaska, Fairbanks, Alaska: 265—276
- Sameeh A M, 2009. Persistent organic pollutants (POPs) in Africa: egyptian scenario. Human and Experimental Toxicology, 28(9): 531—566
- Sicuro B, Piccinno M, Gai F *et al*, 2012. Food quality and safety of Mediterranean sea cucumbers holothuria tubulosa and holothuria polii in Southern Adriatic Sea. Asian Journal of Animal and Veterinary Advances, 7(9): 851—859
- Yang Z, Wang Y, Dong K S *et al*, 2009. The Survey on the community of benthic marine macroalgae. Journal of Ocean University of China, 39(4): 647—651
- Zhang J, Liu F, Chen R B, 2012. Levels of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in edible shellfish from Xiamen (China) and estimation of human dietary intake. Food and Chemical Toxicology, 50(12): 4285—4291

## RISK ASSESSMENT OF INGESTING POLYUNSATURATED FATTY ACIDS AND ORGANOCHLORINE PESTICIDE RESIDUES IN FIVE SEAWEEDS FROM JIAOZHOU BAY

PENG Quan-Cai, SONG Jin-Ming, LI Chen, YU Li-Dong  
(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

**Abstract** Seaweed is often rich in polyunsaturated fatty acids (PUFAs) but sometimes contains a certain amount of organochlorine pesticides (OCPs) from a polluted environment. Risk assessment on the seaweed in this regard is important in food safety. Five economic seaweed: *Porphyra yezoensis* Veda, *Porphyra haitanensis* Chang et Zheng, *Laminaria japonica* Aresch, *Undaria pinnatifida* Sur., and *Gracilaria lemaneiformis* were collected from Jiaozhou Bay, China. Their OCPs and fatty acids were analyzed. Results show that palmitic acid, oleic acid, linoleic acid, arachidonic acid, and docosahexaenoic acid were the predominant fatty acids in these seaweed species, and the ratio of n-6/n-3 PUFA are is well above 4 that recommended, indicating high nutrition in the five seaweeds. The main residue of OCPs in the seaweed species were  $\gamma$ -HCH, P,P'-DDD, and P,P'-DDT. The risk assessment of co-ingestion of the OCPs and active EPA+DHA from PUFAs showed that co-ingestion of the OCPs and active EPA+DHA from PUFAs of the seaweed species would not result in a health risk of cancer when daily taking a minimum amount of EPA+DHA for a healthy adult via the consumption of the seaweeds.

**Key words** fatty acid; organochlorine pesticide residues; ingesting risk assessment; seaweed