

文章编号: 1674-7054(2013)03-0209-05

海口湾贝类重金属质量含量测定 及其风险评价

邓承玉¹ 周海龙¹ 李玉虎¹ 宋芹芹¹ 刁晓平¹ 吕淑果²

(1. 海南大学 农学院 海南 海口 570228; 2. 海南省环境科学研究院 海南 海口 570206)

摘要: 为了解海口湾贝类重金属的污染状况,对海口湾的牡蛎、文蛤体中重金属质量含量进行了测定。结果表明:海口湾牡蛎体中 Zn、Cu、Cd、Pb、Cr 重金属的质量含量分别为 101.750、161.751、0.686、1.200、2.993 mg·kg⁻¹。文蛤体中 Zn、Cu、Cd、Pb、Cr 重金属的质量含量分别为 14.060、1.155、0.071、0.145、0.225 mg·kg⁻¹。文蛤斧足、外套膜和闭壳肌、内脏团中 Zn、Cu、Cd、Pb、Cr 等 5 种重金属的质量含量均呈现由低到高的趋势。海口湾贝类样品重金属污染指数较小,环境质量优良;对贝类组织器官选择性食用将大大降低危害健康的风险。

关键词: 重金属; 贝类; 风险评价; 海口湾

中图分类号: X 132 **文献标志码:** A

重金属多为非降解型有毒物质,不具备自然净化能力,一旦进入环境就很难从环境中去除,有关重金属的研究一直倍受人们关注,早在 20 世纪 60 年代国内外学者就开展了对全球沿岸海域中重金属的调查研究^[1]。贝类不仅营养丰富,而且鲜美可口,深受国内外消费者的青睐,是我国水产品出口创汇的重要品种。由于贝类移动能力弱且对重金属有较强的吸附积累能力,因此,还可应用于海洋环境污染监测^[2]。重金属在贝类体内的分布和积累与不同组织的生理功能密切相关,因此,不同组织对重金属具有高度选择性,还与动物的种类密切相关^[3]。海口湾位于海南岛北部琼州海峡的南部,面积 42 km²,是海南省的重要海域。近年来,海口湾海域的环境质量呈下降趋势,加之国际旅游岛的建设,其影响备受关注^[4]。因此,对于海口湾不同贝类及同种贝类不同组织中重金属质量含量的分析及其风险评价,对确保消费者食用安全、促进我国经济发展均具有重要现实意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 电感耦合等离子体质谱仪(NexION 300X)、M 系列原子吸收光谱仪、超纯水仪(Milli-Q)、微波消解仪(Mars-5)、恒温加热消解仪(BHW-09C)、真空冷冻干燥仪、玛瑙研(d=100 mm)、电子天平、游标卡尺、容量瓶、10 mL 离心管等。

1.1.2 试剂 GSB04-1767-2004 多元素标准溶液(Al、As、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Li、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Sn、Sr、Ti、V、Zn); 硝酸(GR); 双氧水($\varphi=30\%$, 优级纯), 所需稀溶液由储备液用超纯水逐级稀释而成。

收稿日期: 2013-08-21

基金项目: 教育部博士点基金(20114601120001)

作者简介: 邓承玉(1991-), 女, 重庆市人, 海南大学农学院 2009 级本科生。

通信作者: 周海龙, 博士, E-mail: hlongzhou@gmail.com; 吕淑果, 博士, E-mail: 631731689@qq.com

1.2 实验材料 于 2012 年 11 月 在海口湾海域随机采集 1~2 年生的贝类(依个体大小及体质量推算,其个体与人们生活食用贝类大小相符)。不同采集点不同种贝类含水量差异不大,均介于 84%~89% 之间。而同一采集点的同种贝类斧足含水量最高,高于软体组织平均含水量。

海口湾海域牡蛎 14 只,重复测定 3 次;文蛤 28 只,随机分为 2 组,每组 14 只,第 1 组是对各种不同组织(闭壳肌和外套膜,斧足,内脏团)进行重金属的质量含量测定,第 2 组是对整个软体组织重金属的质量含量进行测定,每组重复测定 3 次。

1.3 实验方法

1.3.1 样品预处理 样品采集运回实验室后,用游标卡尺测量其体长、体宽、体高,然后用蒸馏水漂洗每个个体,让其自然晾干,拉出足丝,用电子天平称其体质重,再将牡蛎、文蛤按种类和组织分类,分别取出软体组织装瓶记下鲜质量。冷冻干燥 72 h,然后称重,在玛瑙研钵进行碾磨至粉末状,混匀,为进一步消化分析待用。

1.3.2 样品消化 称取约 0.3 g 样品置于消解罐中[同时做标准参考物质(CRM,平行)和空白样],然后依次加入 3 mL 的 Merck HNO₃ 和 3 mL 的优级纯 H₂O₂(配标准溶液时用 HNO₃ 水作溶剂, HNO₃ 比例应与加入样品的 HNO₃ 一致),加盖密封,按设定的程序(见表 1)进行微波消解,然后将消解罐揭盖,通风橱中电热板高温加热挥发硝酸直至留样约 1 cm 高度就停止加热,稍冷却不烫手后,用去离子水完全转移至 25 mL 容量瓶中定容。

表 1 微波消解程序

Tab. 1 Condition of microwave-heating digestion

步骤 Step	功率/W Power	升温时间 /min Heating up time	温度/°C Temperature	保温时间 / min Holding time
1	1 600	5	120	5
2	1 600	3	150	3
3	1 600	4	185	20

1.3.3 样品测定 依据《海洋生物规范海洋生物体分析》方法,用电感耦合等离子质谱仪测定样品中的 Cu、Cd、Pb、Cr 质量含量,原子吸收光谱仪测定样品中的 Zn 质量含量,同时测定试剂空白样和标样。其中,标准物质的各测定值的相对偏差均小于 10%,符合要求。

1.3.4 评价方法与标准 为评价海口湾贝类中重金属的质量含量水平、污染程度和食用质量,根据中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局发布的“农产品安全质量无公害水产品安全要求”^[5],以及中华人民共和国农业部发布的“无公害食品水产品中有毒有害物质限量标准”^[6],对贝类体内重金属的质量含量进行风险评价。采用单因子污染指数法,即应用公式 $P_i = W_i/W_{si}$ 进行评价,式中的 W_i 为第 i 种污染物的实测值, W_{si} 为第 i 种污染物的标准值, P_i 为第 i 种污染物的质量指数。

对海洋生物体重金属污染状况的评价,目前国内尚无制定明确的等级标准。通常认为,污染指数 $P_i < 0.2$ 时,为正常背景值水平; $P_i = 0.2 \sim 0.6$ 时,为微污染-轻污染水平; $P_i = 0.6 \sim 1.0$ 时,为污染水平;当 $P_i > 1.0$ 时,为重污染水平。所以,当 $P_i < 1.0$ 时,生物质量符合标准,可以安全食用;当 $P_i > 1.0$ 时,生物质量超标,不能食用^[7]。

1.4 数据处理方法 用 Excel 建立数据库,并用 Excel 统计软件进行数据处理。样品重金属的干质量含量计算公式如下:

$$X_{\text{鲜质量}} = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times 1000}$$

式中 X 为所测贝类重金属质量含量,单位为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C 为上机测试样液中的重金属质量浓度,单位为

$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 为空白液中的重金属质量浓度, 单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为消解后的定容体积, 单位为 mL; m 为样品的质量, 单位为 g。

2 结果与分析

2.1 海口湾贝类重金属的质量含量测定 根据《海洋检测规范 第6部分 生物体分析》中的方法, 测得重金属元素的质量含量, 继而由公式推导得到贝类鲜软组织及不同组织重金属质量含量(见表2、3)。

表2 不同贝类鲜软组织重金属质量含量

贝类 shellfish	Zn	Cu	Cd	Pb	Cr
文蛤 (<i>Meretrix meretrix</i>)	14.060 ± 0.532	1.155 ± 0.431	0.071 ± 0.026	0.150 ± 0.120	0.225 ± 0.046
牡蛎 (<i>Crassostrea rivularis</i>)	101.750 ± 1.909	161.751 ± 0.660**	0.686 ± 0.010*	1.200 ± 0.017**	2.993 ± 0.040*

* : 表示超出水产品国标无公害限量标准; ** : 表示超出水产品行标无公害限量标准。下同

* : beyond the aquatic products international pollution-free set limit to standard; ** : beyond the aquatic products industry pollution-free set limit to standard. similarly hereinafter

由表2可知, 牡蛎对各种不同重金属的富集能力明显高于文蛤, 特别是对 Zn 和 Cu 的富集能力更显著, 比文蛤的富集能力高约 100 倍, 且耐受能力特别强, 是一种用来检测海洋重金属污染较理想的指示生物^[8]。

表3 文蛤不同鲜组织重金属质量含量

组织 Tissue	Zn	Cu	Cd	Pb	Cr
斧足 Foot	10.450 ± 0.919	0.702 ± 0.073	0.031 ± 0.007	0.035 ± 0.034	0.072 ± 0.009
外套膜 + 闭壳肌 Mantle and adductor muscle	17.650 ± 1.202	1.174 ± 0.277	0.067 ± 0.003	0.036 ± 0.015	0.292 ± 0.295
内脏团 Viscera	19.250 ± 2.758	1.162 ± 0.041	0.074 ± 0.003	0.297 ± 0.056	0.611 ± 0.275

从表3可以看出, 文蛤3种组织重金属质量含量的顺序为: 斧足 < 外套膜加闭壳肌 < 内脏团, 进一步证实不同组织对某种重金属的蓄积存在差异^[9], 因此, 在食用贝类过程中, 可以选择性食用各种不同的组织, 从而降低重金属对人们健康的危害。在人们生活中食用文蛤、牡蛎、青蛤等贝类, 往往习惯于对整个软体组织一起食用, 为了确保健康, 建议人们可尽量不吃贝类的内脏团, 选择富集重金属量相对偏低的斧足、闭壳肌等组织。

对于重金属元素之间的比较, 发现样品中 Zn 的质量含量最高, Cu 其次, 而 Pb, Cd, Cr 3种元素因不同贝类的生长习性和来源不同, 其质量含量有差别, 但相差不大。

2.2 海口湾重金属污染的风险评价 据表3 我国贝类标准中重金属限量指标对所测生物样品的重金属质量含量进行风险评价, 具体超标情况见表2、3。目前, 由于我国对重金属元素 Zn 以及贝类牡蛎限量指标没有明确规定, 因此, 笔者无法对其进行风险评价。而大量研究证实, 生物体对重金属累积存在种间差异^[10], 牡蛎重金属富集尤为突出, 受重金属污染较严重^[3]。本实验结果也显示, 牡蛎重金属质量含量明显高于文蛤。

根据重金属限量标准, 本研究测定的贝类重金属质量含量均未超出水产品行标无公害限量标准, 而只有牡蛎的 Cd, Pb, Cr 元素超出水产品国标无公害限量标准, 文蛤的重金属质量含量测定值均在水产品

国标无公害限量标准之内。造成这种结果的原因可能是: Cd 容易被牡蛎富集, 由于其具有极高的 Cd 同化效率和较低的排除速率, 所以比其他贝类的 Cd 质量含量要高很多^[11]。因此, 有关部门应当注意 Cd 元素的质量含量偏高这一现象, 努力改善, 为人们提供安全的贝类食品。人们可利用牡蛎富集 Cd 的这一特性, 将其用于净化养殖区海水的 Cd, 具体实施尚有待进一步研究。

根据水产品国标无公害限量标准和水产品行标无公害限量标准, 笔者综合分析了样品的检测结果, 并对海口湾贝类重金属质量含量和食品安全进行了评价。

铜: 对照限量标准 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 所有样品 $P_i < 0.2$, 属于正常背景值水平。

镉: 本研究中只有 Cd 元素超出水产品国标无公害限量标准 ($0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 但在水产品行标无公害限量标准之内, 故笔者采用后者—水产品行标无公害限量标准 ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 对贝类重金属污染进行评价。海口湾文蛤 $P_i < 0.2$, 属于正常背景值水平。

铅: 对照限量标准 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 海口湾文蛤的 $P_i < 0.2$, 属于正常背景值水平。

铬: 对照限量标准 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 所有样品的 $P_i < 0.2$, 属于正常背景值水平。

综上所述, 本研究测定的海口湾贝类生物质量符合标准, 重金属质量含量基本属于正常背景值水平, 无污染, 可以安全食用。

3 结 论

笔者随机采集海口湾的文蛤、牡蛎, 并对其重金属质量含量进行测定, 结果表明:

1) 海口湾牡蛎重金属质量含量高于文蛤, 与大量研究结果相符, 生物体对重金属累积存在种间差异, 牡蛎对重金属的富集能力特别强, 比其他贝类的富集能力约高 100 倍^[12]。

2) 海口湾牡蛎的 Cd 超出水产品国标无公害限量标准 ($0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 但在水产品行标无公害限量标准 ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 之内, Pb, Cr, Cu 的质量含量略高; 文蛤的各种重金属质量含量均在限量标准范围内。

3) 本研究的贝类样品重金属污染指数皆较小, 表明海口湾贝类未受重金属污染, 环境质量优良。

4) 风险评估的结果显示, 不同牡蛎和文蛤的重金属 Pb, Cu, Zn, Cd, Cr 等的膳食摄入量处于安全范围内, 而对贝类不同组织器官选择性食用将大大降低其健康风险。

参考文献:

- [1] 田金, 李超, 宛立, 等. 海洋重金属污染的研究进展 [J]. 水产科学, 2009(7): 413–418.
- [2] 宋德宏. 大连近海域贝壳与海水重金属含量的相关性研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2007.
- [3] 胡利芳. 湛江湾海域养殖牡蛎的重金属富集及食用安全性分析 [D]. 湛江: 广东海洋大学, 2012.
- [4] 叶海涓, 何婷, 关清, 等. 海南省水产品中铅镉的污染状况分析 [J]. 中国食品卫生杂志, 2012(6): 558–560.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB18406.2001–4 农产品安全质量无公害水产品安全要求 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [6] 中华人民共和国农业部. NY5073–2006 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.
- [7] 林美金. 深圳市售贝类重金属含量调查与评价 [J]. 河北农业科学, 2010(5): 91–94.
- [8] AGUILAR C A, MONTALVO C, RODRÍGUEZ L, et al. American oyster (*Crassostrea virginica*) and sediments as a coastal zone pollution monitor by heavy metals [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2012, 9(4): 579–586.
- [9] 董志国, 李晓英. 养殖青蛤体内 6 种重金属在 5 种组织中分布差异及安全评估 [J]. 水产科学, 2011(6): 558–560.
- [10] 庄树宏, 刘雪梅, 李晖. 烟台海域潮间带无脊椎动物对 Pb、Cd、Cu、Zn 的富集作用 [J]. 海洋通报, 1998, 17(2): 42–50.
- [11] 肖利. 洋山港及其邻近海域重金属污染研究 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2012.
- [12] 贺广凯. 黄渤海沿岸经济贝类体中重金属残留量水平 [J]. 中国环境科学, 1996(2): 96–100.

Analysis and Risk Assessment of the Heavy Metals Content of Shellfish in Haikou Bay

DENG Chengyu¹, ZHOU Hailong¹, LI Yuhu, SONG Qinqin, DIAO Xiaoping¹, LÜ Shuguo²

(1. College of Agriculture, Hainan University, Haikou 570228, China;

2. Hainan Research Academy of Environmental Science, Haikou 570206, China)

Abstract: In order to comprehend the condition of heavy metal pollution of shellfish in Haikou Bay, we have detected the heavy metal content of *Crassostrea rivularis* and *Meretrix meretrix*. In the body of *Crassostrea rivularis*, Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, heavy metal content is respectively: 101.750, 161.751, 0.686, 1.200, 2.993 mg · kg⁻¹. In the body of *Meretrix meretrix*, Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, heavy metal content is respectively: 14.060, 1.155, 0.071, 0.150, 0.225 mg · kg⁻¹. In addition, the content of Zn, Cu, Cd, Pb, Cr in *Meretrix meretrix* from low to high is foot, Mantle and adductor muscle, viscera respectively. The results show that shellfish samples of heavy metal pollution index is small, the environmental quality is good. Furthermore, selective consumption of shellfish tissues and organs will greatly reduce the health risks.

Key words: heavy metal; shellfish; risk assessment; Haikou Bay

欢迎订阅 2014 年《中国瓜菜》

《中国瓜菜》是由农业部主管、中国农业科学院郑州果树研究所主办的全国性瓜菜一体的科技期刊。2014 年《中国瓜菜》将继续全面、系统地反映我国在瓜类及蔬菜领域的最新研究成果,报道新选育的优良品种,刊登瓜菜产业科技动态、实用技术和信息,以及各大瓜菜种子公司彩版广告。设有试验研究、品种选育、研究简报、专题综述、栽培与植保、产业发展、典型报道等栏目。适合瓜菜科技人员、农业院校师生、瓜菜种植者、种子及产品经销商等瓜菜从业者参阅。双月刊,单月 5 日出版,每期 80 页码,定价 5 元,全年 6 期共 30 元。邮发代号:36-143;国外代号:BM2654。也可汇款至本刊发行部订阅。地址:郑州市航海东路南·中国农业科学院郑州果树研究所;邮编:450009;电子信箱:zggc@163.com;电话:0371-65330927(编辑部) 65330926(广告部) 65330982(发行部) 65330949(传真)

《中国瓜菜》2014 年有奖订阅活动:

1. 寄回邮局订单复印件(可传真、邮寄,截止时间为 2013 年 12 月 31 日,以当地邮戳为准)者可获得编辑部赠送礼包 1 份,限前 100 名。如订户有机会凭订单到杂志社将有更多惊喜!

2. 欢迎打包从编辑部直接订阅《中国瓜菜》,10 份以上免邮费,有更多礼品等您拿哟!