

# 浙江省海水贝类中无机砷测定和安全性分析

王政<sup>1</sup>, 王扬<sup>1\*</sup>, 何辉<sup>1</sup>, 孟庆辉<sup>1</sup>, 张强<sup>1</sup>, 薛辉利<sup>2</sup>

(1. 浙江省水产技术推广总站, 杭州 310023; 2. 浙江省海洋监测预报中心, 杭州 310023)

**摘要:** **目的** 测定浙江省不同养殖区常见海水贝类中的无机砷含量, 分析其安全性。**方法** 采用液相色谱-原子荧光光谱法测定海水贝类中无机砷的含量, 按单因子污染指数法评价其安全性。**结果** 在三门湾、乐清湾、沿浦湾、南麂岛、嵎泗列岛 5 个养殖区采集缢蛭、贻贝、泥蚶、血蚶、牡蛎、文蛤、青蛤等 7 种海水贝类 201 个样品, 测定无机砷含量范围为 0.015~2.7 mg/kg, 其中三门湾地区 10 个缢蛭样品超过安全限量 0.5 mg/kg, 缢蛭平均污染指数  $P_1$  为 0.56, 其他品种样品无机砷含量全部符合安全限量要求, 平均污染指数  $P_1$  均小于 0.4。**结论** 浙江省海水贝类中无机砷污染指数总体状况属于微污染—轻污染水平, 但部分地区缢蛭存在一定生物质量安全隐患, 需引起重视。

**关键词:** 海水贝类; 无机砷; 安全性分析; 液相色谱-原子荧光光谱法

## Determination and safety analysis of inorganic arsenic in marine shellfish in Zhejiang province

WANG Zheng<sup>1</sup>, WANG Yang<sup>1\*</sup>, HE Hui<sup>1</sup>, MENG Qing-Hui<sup>1</sup>, ZHANG Qiang<sup>1</sup>, XUE Hui-Li<sup>2</sup>

(1. Zhejiang Fisheries Technology Extension Station, Hangzhou 310023, China;  
2. Marine Monitoring and Forecasting Center of Zhejiang Province, Hangzhou 310023, China)

**ABSTRACT: Objective** To determine the content of inorganic arsenic in common marine shellfish in different breeding areas in Zhejiang province and analyze its safety. **Methods** The content of inorganic arsenic in marine shellfish was determined by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry, and its safety was evaluated by single factor pollution index method. **Results** A total of 201 samples of 7 kinds of marine shellfish, including constrictor clams, mussels, cockles, blood cockles, oysters, clams, and green clams in 5 culture areas in Sanmen Bay, Yueqing Bay, Yanpu Bay, Nanji Island, and Shengsi Islands were collected, and the content range of inorganic arsenic were 0.015–2.7 mg/kg. Among them, 10 samples of *Sinonovacula constricta* in the Sanmen Bay area exceeded the safety limit of 0.5 mg/kg, the average pollution index ( $P_1$ ) of *Sinonovacula constricta* was 0.56, the inorganic arsenic content of samples of other varieties all met the safety limit requirements, and the average pollution index  $P_1$  was less than 0.4. **Conclusion** The overall status of the inorganic arsenic pollution index in seawater shellfish in Zhejiang province belongs to the level of micro-pollution-light pollution. However, there are certain hidden dangers in biological quality and safety of *Sinonovacula constricta* in some areas, which requires attention.

**KEY WORDS:** sea shellfish; inorganic arsenic; safety analysis; liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry

\*通信作者: 王扬, 硕士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为水产品质量安全。E-mail: 1752315020@qq.com

\*Corresponding author: WANG Yang, Master, Professor, Zhejiang Fisheries Technology extension Station, No.181, Jingchang Road, Yuhang District, Hangzhou 310023, China. E-mail: 1752315020@qq.com

## 0 引言

砷广泛的分布于自然界中并以多种形态存在,砷及其化合物是剧毒物质,长期摄入过量砷会对人体健康造成严重危害,引起人的急性中毒,干扰细胞的正常代谢,影响呼吸和氧化过程,使细胞发生突变(如淋巴细胞,染色体畸变)以及致癌等,主要引起皮肤癌和肺癌<sup>[1-2]</sup>。还可直接损伤小动脉和毛细血管壁,并作用于血管舒缩中枢,导致血管渗透性增加,引起血容量降低,加重脏器损害<sup>[3]</sup>。而其中毒性最大的是无机砷。海产食品是含砷量最高的食品,主要以有机砷的形式存在<sup>[4]</sup>,但无机砷仍然存在超标风险。无机砷主要就是三价砷和五价砷,而三价砷毒性要大于五价砷。在世界卫生组织国际癌症研究机构公布的最新数据中,砷和无机砷化合物均在一类致癌物清单中<sup>[5]</sup>。目前我国将无机砷列为食品污染物,GB 2762—2020 中规定鱼类及其制品中其安全限量为0.1 mg/kg,其他水产品及其制品中为0.5 mg/kg<sup>[6]</sup>。

近年来,随着生活水平不断提高,餐桌上海产品越来越丰富,海水贝类因其营养丰富,味道鲜美,受到消费者喜爱,但由于贝类移动能力弱的生活习性,代谢过程不易将重金属排出体外,对重金属有较强的富集能力<sup>[7-8]</sup>,长期食用贝类会导致无机砷在体内积蓄,严重时会引起慢性中毒,影响人体的健康。因此本研究对浙江5个主要养殖区的7种贝类中无机砷含量进行监测,掌握浙江地区海水贝类产品污染情况,并对其进行安全性分析,对确保消费者食用安全具有重要现实意义。

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品采集和制备

2017—2020年在浙江省平阳南麂岛、乐清湾、三门湾、苍南沿浦湾、嵊泗县枸杞乡等5个海水养殖区采集贝类201批次,包括缢蛏、贻贝、泥蚶、血蚶、牡蛎、文蛤、青蛤等7个常见品种。按照GB17378.6—2007标准<sup>[9]</sup>规定进行制样,去壳、去内脏,将样品打碎混匀,装入洁净聚乙烯塑料袋,存放于-20℃冷冻保存待用。

### 1.2 试剂与仪器

#### 1.2.1 仪器设备

AFS-9230 & SA-20 原子荧光形态分析仪(北京吉天仪器有限公司); AllegraX-15R 台式大容量离心机(美国 Beckman Coulter 公司); FA2104 电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司)。

#### 1.2.2 试剂耗材

硼氢化钾、磷酸二氢铵、正己烷(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司); 盐酸(分析纯,昆山金城试剂有限公司); 氨水(优级纯,国药集团化学试剂有限公司); 氢氧化钠(优

级纯,永华化学科技有限公司); 硝酸(分析纯,苏州晶瑞化学有限公司); 五价砷标准溶液(GBW0867, 0.233 μmol/g±0.005 μmol/g)、三价砷标准溶液(GBW0866, 1.011 μmol/g±0.016 μmol/g)(中国计量科学研究院)。

### 1.3 样品测定方法

称取1.00 g左右样品于50 mL塑料离心管中,加20 mL 0.15 mol/L硝酸溶液,浸泡提取过夜。在90℃恒温箱中热浸提2.5 h,每隔半小时振荡1 min。8000 r/min离心15 min,取5 mL上清液于离心管中,加5 mL正己烷,振荡1 min,8000 r/min离心15 min,弃去上层正己烷,重复一次。取下层清液,0.45 μm有机膜过滤后,待上机。按照GB 5009.11-2014液相色谱-原子荧光光谱法<sup>[10]</sup>进行检测。

### 1.4 贝类污染指数评价方法

采用单因子污染指数法评价贝类中各种重金属的污染状况,按下式计算。

$$P_i = C_i/S_i$$

式中:

$P_i$ 表示*i*污染因子的质量分指数; $C_i$ 表示*i*污染因子的检测数据; $S_i$ 表示*i*污染因子的评价标准,本次评价贝类中无机砷为0.5 mg/kg。常认为, $P_i < 0.2$ 时,为正常背景值水平; $P_i = 0.2 \sim 0.6$ 时,为微污染—轻度污染水平; $P_i = 0.6 \sim 1.0$ 时,为污染水平;当 $P_i \geq 1.0$ 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 $P_i \geq 1.0$ 时,生物质量超标,不能食用<sup>[11]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同海域贝类无机砷含量及污染指数

2017—2020年在浙江省三门湾、乐清湾、沿浦湾、南麂岛、嵊泗列岛等海水贝类养殖区采集201批次样品,按无机砷含量测定结果计算其污染指数,分区域进行了分析比较,具体见表1。不同区域贝类中无机砷含量存在着差异。沿浦湾、三门湾和嵊泗列岛采集的贝类平均污染指数 $P_i$ 相对较高,处于微污染—轻度污染水平;乐清湾、南麂岛的平均污染指数 $P_i$ 相对较低,均小于0.2,为正常水平。通过比较不同地区的 $P_i$ 得出的污染程度顺序为苍南沿浦湾>三门湾>嵊泗>南麂岛>乐清湾。不同地区的平均污染指数 $P_i$ 均小于1.0,但三门湾有部分样品的 $P_i$ 大于1.0,达到严重污染,应该引起该地区相关部门足够的重视。

2017年10月中旬三门湾10批缢蛏集中出现无机砷含量超过国家标准安全限量,样品主要分布为三门县健跳港3个、蛇蟠岛3个、浦坝港2个、牛头门1个和三门县沿东三角塘外侧1个,污染严重程度(污染指数 $P_i$ )顺序为健跳港2.9>蛇蟠岛2.7>浦坝港2.2>沿东三角塘外侧1.3>牛头门1.6,从样品采集点地理位置分析随着向近海方向延

伸无机砷含量逐渐降低。与同期其他养殖区缢蛭样品比较, 三门湾缢蛭无机砷平均污染指数高达 1.48, 苍南沿浦湾平均污染指数 0.65, 乐清湾整体较好, 平均污染指数处于一个比较低的水平为 0.19。从 2009 年至 2012 年三门湾环境监测数据来看<sup>[12-13]</sup>, 沉积物中总砷的含量趋于 7.92~14.3 mg/kg, 无机砷占总砷的含量约为 5%<sup>[14-16]</sup>。缢蛭属于滩涂贝类, 其体内重金属含量易受环境影响, 导致无机砷超出标准限量。

## 2.2 不同品种贝类无机砷含量及污染指数

本次监测缢蛭、贻贝、泥蚶、血蚶、牡蛎、文蛤、青蛤等 7 种常见海水贝类, 对不同品种检测结果进行分析比较。表 2 显示, 缢蛭样品中无机砷平均污染指数  $P_i$  为 0.56, 属于微污染—轻污染水平; 贻贝样品中无机砷平均污染指数  $P_i$  为 0.20, 属于微污染—轻污染水平; 泥蚶样品中无机砷平均污染指数  $P_i$  为 0.13, 属于正常水平; 青蛤样品中无

机砷平均污染指数  $P_i$  为 0.19, 属于正常水平; 文蛤样品中无机砷平均污染指数  $P_i$  为 0.20, 属于微污染—轻污染水平; 血蚶样品中无机砷平均污染指数  $P_i$  为 0.36, 属于微污染—轻污染水平; 牡蛎样品中无机砷平均污染指数  $P_i$  为 0.074, 属于正常水平。

本次监测缢蛭部分样品存在严重污染, 缢蛭总体超标率达到了 10.2%, 而同一养殖区域的泥蚶和血蚶中无机砷平均污染指数要远小于缢蛭, 且全部符合国家标准安全限量。比较贝类样品的平均污染指数  $P_i$  发现, 不同品种贝类对无机砷的富集能力存在差异。缢蛭无机砷的污染程度最高, 牡蛎污染程度最低, 污染程度顺序为缢蛭 > 血蚶 > 文蛤 > 贻贝 > 青蛤 > 泥蚶 > 牡蛎。缢蛭超标率 10.2%, 部分样品  $P_i$  大于 1.0, 达到严重污染水平程度, 表明缢蛭食用安全性存在风险, 需要引起高度重视。此外, 其他品种贝类的污染指数  $P_i$  均小于 1.0, 生物质量符合标准要求。

表 1 不同海域贝类中无机砷含量及平均污染指数  
Table 1 Content and average pollution index of inorganic arsenic in shellfish in different sea areas

采样海域	贝类	样品数量	无机砷范围/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	高于限量值样品数	平均污染指数 $P_i$
三门湾	泥蚶	10	0.034~0.20	0.072	0	0.14
	缢蛭	59	0.015~2.7	0.35	10	0.70
	血蚶	2	0.16~0.21	0.18	0	0.36
乐清湾	泥蚶	13	0.015~0.21	0.062	0	0.14
	缢蛭	20	0.015~0.28	0.074	0	0.15
	青蛤	6	0.015~0.17	0.094	0	0.19
	文蛤	3	0.015~0.15	0.10	0	0.20
	牡蛎	2	0.036~0.038	0.037	0	0.074
苍南沿浦湾	缢蛭	19	0.015~0.49	0.25	0	0.50
嵎泗列岛	贻贝	38	0.015~0.28	0.11	0	0.22
平阳南麂岛	贻贝	29	0.015~0.31	0.092	0	0.18

注: 低于国家标准检出限 0.03 mg/kg 的样品以检出限的一半参与计算统计。

表 2 不同品种贝类红无机砷含量和污染指数  
Table 2 Content and pollution index of red inorganic arsenic in different species of shellfish

贝类品种	样品数量	无机砷范围/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	平均污染指数 $P_i$
缢蛭	98	0.015~2.7	0.28	0.56
贻贝	67	0.015~0.31	0.10	0.20
泥蚶	23	0.015~0.21	0.066	0.13
青蛤	6	0.015~0.17	0.094	0.19
文蛤	3	0.015~0.15	0.10	0.20
血蚶	2	0.16~0.21	0.18	0.36
牡蛎	2	0.036~0.038	0.037	0.074

### 3 结论

本次监测浙江省内 201 批次海水贝类, 总体合格率为 95.0%, 平均污染指数  $P_i$  为 0.368, 属于微污染—轻污染水平。5 个养殖区贝类样品中无机砷含量存在一定差异, 这与贝类中重金属含量受生长环境影响有关<sup>[17-20]</sup>。其中缢蛏样品超标率达 10.2%, 超标样品集中在三门湾, 2017 年三门湾集中出现 10 批次缢蛏样品无机砷超标, 可能与当地工业污水排放有关, 通过环境治理污染情况有所改善。

本次监测 7 种海水贝类, 不同品种贝类的无机砷含量之间之所以存在差异, 按污染指数  $P_i$  比较分析, 质量安全状况牡蛎最好, 泥蚶、青蛤、贻贝、文蛤、血蚶次之, 缢蛏最差。三门湾养殖区的缢蛏产品质量状况需要引起当地农产品管理部门的重视, 建议当地监管部门加强监管和加大监测力度。

### 参考文献

- [1] 牛健林, 徐洪兰, 高增林, 等. 砷对人体健康的影响及其致癌机制的探讨[J]. 山西医药杂志, 2000, 29(6): 478-480.  
NIU JL, XU HL, GAO ZL, *et al.* Effects of arsenic on human health and carcinogenic mechanism [J]. Shanxi Med J, 2000, 29(6): 478-480.
- [2] 杨齐. 砷的毒害作用及其研究进展[J]. 医学动物防制, 2007, 23(1): 66-67.  
YANG Q. Research progress on arsenic toxicity [J]. J Med Pest Control, 2007, 23(1): 66-67.
- [3] 丁晓雯. 食品安全学[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 2011.  
DING XW. Food safety [M]. Beijing: Beijing Agricultural University Press, 2011.
- [4] 杨慧芬, 梁春穗, 董仕林. 食品中无机砷限量卫生标准的研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2003, 15(1): 27-31.  
YANG HF, LIANG HC, DONG SL. Research for hygienic standard of inorganic arsenic in foods [J]. Chin J Food Hyg, 2003, 15(1): 27-31.
- [5] 国家食品药品监督管理局. 世界卫生组织国际癌症研究机构致癌物清单[Z]. 2017.  
China Food and Drug Administration. World Health Organization international agency for research on cancer carcinogen list [Z]. 2017.
- [6] GB 2762—2017 食品中污染物限量[S].  
GB 2762—2017 Quantity of pollutants in food [S].
- [7] 宋德宏. 大连近岸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.  
SONG DH. Study on heavy metal content in oyster shell from Dalian and its relevance to sea water [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2007.
- [8] 黄徽, 朱晓玲, 余婷婷, 等. 湖北省水产品重金属污染状况分析[J]. 食品工业, 2020, 280(1): 285-288.  
HUANG W, ZHOU XL, YU TT, *et al.* Analysis of heavy metal pollution status of aquatic products in Hubei province [J]. Food Ind, 2020, 280(1): 285-288.
- [9] GB 17378. 6—2007 海洋监测规范(第 6 部分): 生物体分析[S].  
GB 17378. 6—2007 Specification for Marine monitoring (Part 6): Analysis of organisms [S].
- [10] 国家卫生计生委. 关于发布《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》(GB 5009. 11—2014)等 8 项食品安全国家标准的公告[J]. 中国食品添加剂, 2015, (1): 159.  
National Health and Family Planning Commission of PRC. Announcement on the issuance of 8 national food safety standards including the *National food safety standard-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food* (GB 5009. 11—2014) [J]. J China Food Addit, 2015, (1): 159.
- [11] 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.  
LIN MJ. Investigation and evaluation on heavy metal content in shellfish saled in Shenzhen [J]. J Hebei Agric Sci, 2010, (5): 91-94.
- [12] 李铁军, 郭远明, 贾怡然, 等. 三门湾海域环境质量现状评价与分析[J]. 海洋湖沼通报, 2011, (3): 123-128.  
LI TJ, GUO YM, JIA YR, *et al.* Environment quality assessment and analysis in Sanmen bay sea area [J]. Transact Oceanol Limnol, 2011, (3): 123-128.
- [13] 吴春芳, 宋伟华, 陈立红, 等. 三门湾海域环境质量现状监测与评价[J]. 科技创新导报, 2014, (27): 95-98.  
WU CF, SONG WH, CHEN LH, *et al.* Monitoring and evaluation of the current environmental quality of Sanmen bay [J]. Sci Technol Innov Herald, 2014, (27): 95-98.
- [14] 王玲, 马志凯, 陈锋. 三门湾海域水产品重金属污染现状及对人体健康风险分析[J]. 海洋开发与管理, 2016, 33(8): 39-46.  
WANG L, MA ZK, CHEN F. Current pollution status and health risk assessment of heavy metals in aquatic products of Sanmen Bay, Zhejiang province [J]. Ocean Dev Manag, 2016, 33(8): 39-46.
- [15] 赵艳芳, 尚德荣, 宁劲松, 等. 水产品中不同形态砷化合物的毒性研究进展[J]. 海洋科学, 2009, (9): 92-96.  
ZHAO YF, SHANG DR, NING JS, *et al.* Researches on the toxicity of arsenic species in seafood [J]. Mar Sci, 2009, (9): 92-96.
- [16] 刘香丽, 汪倩, 宋超, 等. 不同砷形态在水产品中的毒理及转化研究进展[J]. 农学学报, 2019, 9(12): 33-38.  
Liu XL, WANG Q, SONG C, *et al.* Arsenic Forms in Aquatic Products: Progress Research on Toxicology and Transformation [J]. J Agric, 2019, 9(12): 33-38.
- [17] 徐韧, 杨颖, 李志恩. 海洋环境中重金属在贝类体内的蓄积分析[J]. 海洋通报, 2007, 26(5): 117-120.  
XU R, YANG Y, LI ZE. Diffusion of heavy metals from marine environment to shellfish [J]. Mar Sci Bull, 2007, 26(5): 117-120.
- [18] 郭远明. 海洋贝类对水体中重金属的富集能力研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.  
GUO YM. The Study about bioconcentration ability of seashell to heavy metal [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008.
- [19] 李晓, 孙福新, 王颖等. 黄渤海主要经济贝类对无机砷生物富集的动力学特性研究[C]. //2011 海洋资源科学利用论坛论文集. 2011:

198–206.

LI X, SUN FX, WANG Y, *et al.* Study on the kinetic characteristics of inorganic arsenic bioaccumulation by main economic shellfish in the yellow sea [C]. //2011 Forum on Scientific Utilization of Marine Resources. 2011: 198–206.

[20] 李玉环. 贝类体内重金属镉的富集和消除规律及食用安全性的研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2005.

LI YH. The study of accumulation and elimination of the heavy metal Cadmium in shellfish and the edible safety of shellfish [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2005.

(责任编辑: 韩晓红)

### 作者简介



王 政, 硕士, 工程师, 主要研究方向为水产品质量安全检测。  
E-mail: 865027020@qq.com



王 扬, 硕士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为水产品质量安全。  
E-mail: 1752315020@qq.com



## “动物性食品加工与质量安全”专题征稿函

当前我国经济飞速发展, 人们对动物性食品的要求也不再仅仅是数量上的追求, 正在向质量要求进行转变, 然而目前国内动物性食品在各个方面仍需要进行完善。因此, 如何解决这些问题, 使动物性食品安全真正得到保障, 已显得尤为重要。

鉴于此, 本刊特别策划了“动物性食品加工与质量安全”专题, 由东北农业大学食品学院许晓曦教授担任专题主编。专题将围绕现代化加工与副产物综合利用技术、质量安全和检测技术、营养及风味成分分析技术、污染防控与危害分析、法律法规和发展政策几方面, 或您认为本领域有意义的问题综述及研究论文均可, 专题计划在 2021 年 3 月出版。

本刊主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员与本专题主编许晓曦教授特邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 综述、研究论文和研究简报均可。请在 2021 年 1 月 20 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题**动物性食品加工与质量安全**):

网站: [www.chinafoodj.com](http://www.chinafoodj.com)(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿栏目选择“2020 专题: **动物性食品加工与质量安全**”)

邮箱投稿: E-mail: [jfoodsq@126.com](mailto:jfoodsq@126.com)(备注: **动物性食品加工与质量安全**专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部