

江苏淮安地区克氏原螯虾的重金属污染 调查与分析

张振燕¹, 张美琴^{2,3}, 吴光红^{2,3*}, 刘国兴³

- (1. 南京师范大学金陵女子学院, 南京 210097;
2. 农业部渔业产品质量监督检验测试中心(南京), 南京 210017;
3. 江苏省淡水水产研究所, 南京 210017)

摘要: **目的** 对淮安五个地区的克氏原螯虾(*Procambarus clarkii*)体内 As、Hg、Pb、Cd 四种重金属污染情况进行检测分析。**方法** 2011 年 7~10 月分别从淮安市五个区县的克氏原螯虾养殖场采集成品虾样品 48 批次, 用原子荧光分光光度计和原子吸收光谱仪对样品进行检测, 并采用单因素污染评定方法对该地区克氏原螯虾重金属污染水平进行评定。**结果** 检测结果表明, 淮安地区克氏原螯虾四种重金属均未超出安全限量范围。**结论** 淮安地区人工养殖的克氏原螯虾抽查未见 As、Hg、Pb、Cd 的污染, 即淮安地区人工养殖的克氏原螯虾没有受到重金属 As、Hg、Pb、Cd 的污染。

关键词: 克氏原螯虾; 重金属; 污染评价

Survey and assessment of heavy metal pollution of *Procambarus clarkii* in Huai'an area

ZHANG Zhen-Yan¹, ZHANG Mei-Qin^{2,3}, WU Guang-Hong^{2,3*}, LIU Guo-Xing³

- (1. Ginling College, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China;
2. Fishery Products Quality Supervision and Testing Center (Nanjing), Ministry of Agriculture, Nanjing 210017, China;
3. Freshwater Fisheries Research Institute of Jiangsu Province, Nanjing 210017, China)

ABSTRACT: Objective To detect and analyze the heavy metals of arsenic, mercury, lead, and cadmium in *Procambarus clarkii* collected from five counties of Huai'an area. **Methods** A total of 48 samples of *Procambarus clarkii* were collected from Huai'an of Jiangsu province from July 2011 to October 2011, and were detected by atomic fluorescence spectrophotometer and atomic absorption spectrometer. **Results** The contents of heavy metals in *Procambarus clarkii* collected from Huai'an were lower than the required maximum residue limits. **Conclusion** The *Procambarus clarkii* collected from artificial breeding farms in Huai'an area were unpolluted.

KEY WORDS: *Procambarus clarkii*; heavy metals; pollution evaluation

基金项目: 江苏省科技基础设施建设计划(BM2008158)、克氏原螯虾技术与试验示范项目(201003070)

*通讯作者: 吴光红, 博士、研究员, 现任江苏省淡水水产研究所副所长、农业部渔业产品质量监督检验测试中心(南京)副主任, 主要从事水产品质量安全的相关研究。E-mail: ghwu2007@163.com

克氏原螯虾(*Procambarus clarkii*)俗称淡水小龙虾,是甲壳纲、十足目、螯虾科的淡水虾类^[1],属杂食性,适应性强,广泛分布于各类水体中,如江、河、湖泊、稻田、池塘等。克氏原螯虾营养价值高,味道鲜美,含有丰富的不饱和脂肪酸、蛋白质和游离氨基酸,是人体维生素 E、叶酸、钾、锌、硒等营养素的良好来源^[2-4]。

目前发端于盱眙、遍及长江中下游地区的龙虾产业已成为我国渔业经济的一个特色产业。江苏全省小龙虾养殖面积 130 万亩,16 万人从事小龙虾养殖业;小龙虾还是我国重要的出口产品,主要出口欧盟和美国,出口量逐年增长,仅 2010 年 1~7 月份,江苏全省出口带壳小龙虾 1187.3 吨、小龙虾仁 1842.052 吨,分别比去年同期增长 24.4%和 11.7%^[5,6]。

近年来,随着环境污染的加剧,大量重金属被排入江河湖泊中,导致水质恶化现象严重^[7,8],受到重金属污染的水产品进入食物链,对人体健康产生了很大的危害。国内外很多专家研究发现克氏原螯虾对重金属有很强的富集特性^[9-14],其体内重金属污染物浓度可能高于周围环境的数倍^[13],这些重金属污染物通过鳃或者摄食过程进入体内,会在肝脏、肌肉、鳃丝和外壳等组织中有不同程度的富集。2010 年 8 月的爆发的“龙虾门事件”,使人们心存疑虑,并引起人们对龙虾安全性研究的关注^[5,14]。周立志研究发现铜和铅在这三种组织中的富集量差异极其显著^[12],其中肌肉中含量最低,且平均含量也远低于限量值,因此认为肌肉没有受重金属污染。孙中兴等^[8]很早就对上海部分河沟中的克氏原螯虾体内五种重金属进行了检测分析,并提出食用建议。朱玉芳^[9]等对苏州地区克氏原螯虾体内重金属分布规律进行了分析,结果显示铜、镉有不同程度的污染,且腹肌中的残留量低于鳃、肝、螯足肌肉。本文就江苏淮安五个地区克氏原螯虾养殖基地的样品进行了抽样,测定 As、Hg、Pb、Cd 四种重金属在克氏原螯虾体内含量状,并对重金属污染情况做了简单评定,以期为消费者提供消费指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 样品采集与制备

2011 年 7~10 月分别从淮安市五个区县的 48 个

克氏原螯虾养殖场(分别是淮阴区的南陈集镇头堡村等 5 个养殖场、盱眙县的满江红龙虾养殖专业合作社等 14 个养殖场、洪泽县的老子山镇龙虾专业合作社等 9 个养殖场、楚州区的南荡水产养殖场等 10 个养殖场和金湖县的陈桥镇兴发水产养殖专业合作社等 10 个养殖场)各采集成虾样品 1 批次,共组成 48 批次。每批样品不少于 60 只,每批样品重量为 $2\text{ kg}\pm 0.3\text{ kg}$ 。

所采集克氏原螯虾样品用清水冲洗后取肌肉部位,且每批次的样品混在一起作为一个样本,用绞肉机搅碎混匀装入样品袋中密封,置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存,待测。

1.1.2 试剂

硝酸(工艺超纯,国药集团化学试剂有限公司);盐酸(AR,南京化学试剂有限公司);硼氢化钾(AR,国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠(GR,南京化学试剂有限公司);硫脲(AR,国药集团化学试剂有限公司);抗坏血酸(AR,国药集团化学试剂有限公司);过氧化氢(30%)(AR,南京化学试剂有限公司);磷酸二氢氨(AR,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

AFS-9700 原子荧光分光光度计(北京海光仪器公司);SOLAAR M6 AA 石墨炉原子吸收光谱仪(美国热电仪器公司);ETHOS1 微波消解仪(意大利 MILESTONE);Elix-5+milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司);电子天平(METTLER PL403);电热板。

1.3 样品分析

1.3.1 样品前处理

采用微波消解法。准确称取克氏原螯虾样品 0.50 g 于聚四氟乙烯消解罐中,加入 5 mL 硝酸、2 mL 超纯水和 1 mL 过氧化氢,加外罐密闭后置于微波消解仪中消解^[15](消解程序设定为三步:5 min, 1000 W, $140\text{ }^{\circ}\text{C}$; 10 min, 1000W, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; 10 min, 1000 W, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$)。待冷却后将内罐取出,在电热板上赶酸至近干,用超纯水转移至 50 mL 试管中定容至 25 mL,上机检测 Pb、Cd、As、Hg 不需要赶酸,消解完毕后直接定容至 25 mL,待测。

1.3.2 样品测定

Pb、Cd 采用石墨炉原子化吸收光谱法进行测定,其中 Pb 含量的检测方法参照 GB/T 5009.12-2003, Cd 含量的检测方法参照 GB/T 5009.15-2003。As、Hg 采用原子荧光光谱法进行测定,其中 As 的测定方法参照 GB/T 5009.11-2003,汞含量的检测方法参照 GB/T

5009.17-2003。所得数据均用 Excel 2003 进行分析。

1.4 重金属污染评定

采用单因子污染评价指数法和综合污染评价法(尼梅罗污染指数法)^[16,17]对克氏原螯虾中四种重金属的污染情况进行评定。

1.4.1 单因子污染评定

单因子污染指数表达式:

$$P_i=C_i / S_i$$

其中 P_i 为重金属单项污染指数; C_i 为该重金属的实测值; S_i 为各项评价标准值^[18]。 $P_i<1$ 表明未受污染; $P_i>1$ 表明已受污染; $0.7<P_i<1$ 属于警戒线范围。 P_i 数值越大, 说明受到的污染越严重。

1.4.2 综合污染评价

综合评价指数(尼梅罗污染指数法)表达式:

$$P_{\text{综}}=\sqrt{\left(\bar{P}^2+P_{\text{max}}^2\right) / 2}$$

其中 $\bar{P}$ 为各单项污染指数 P_i 的平均值; P_{max} 为各地区单项污染指数最大值(尼梅罗综合污染指数法数学过程简便, 运算方便, 物理概念清晰, 只需计算出它的指数, 再对照相应的标准, 便可知道该评价区某环境要素的综合质量状况, 便于决策者做出综合决策)。

2 结果与分析

2.1 淮安地区人工养殖的克氏原螯虾体内重金属分析结果

淮安地区人工养殖的克氏原螯虾体内重金属检测结果见表 1。

表 1 淮安地区克氏原螯虾体内重金属检测结果(n=6)
Table 1 Detection results of heavy metals of *Procambarus clarkii* in Huai'an(n=6)

地区	项目	As	Hg	Cd	Pb
淮阴区 (N=5)	检测结果范围(mg/kg)	0.057~0.102	0.010~0.035	0.007~0.013	0.126~0.328
	平均值(mg/kg)	0.088±0.005	0.026±0.004	0.009±0.002	0.223±0.047
	检出率(%)	100	100	100	100
	超标率(%)	0	0	0	0
	单项污染指数均值(mg/kg)	0.176	0.052	0.094	0.446
盱眙县 (N=14)	检测结果范围(mg/kg)	0.012~0.127	0.018~0.063	0.002~0.017	0.092~0.395
	平均值(mg/kg)	0.068±0.031	0.046±0.015	0.006±0.003	0.194±0.082
	检出率(%)	100	100	100	100
	超标率(%)	0	0	0	0
	单项污染指数均值(mg/kg)	0.135	0.092	0.063	0.389
洪泽县 (N=9)	检测结果范围(mg/kg)	0.054~0.311	0.014~0.037	0.002~0.017	0.026~0.337
	平均值(mg/kg)	0.152±0.082	0.019±0.006	0.008±0.003	0.109±0.063
	检出率(%)	100	100	100	100
	超标率(%)	0	0	0	0
	单项污染指数均值(mg/kg)	0.304	0.037	0.082	0.218
楚州区 (N=10)	检测结果范围(mg/kg)	0.026~0.170	0.029~0.068	0.001~0.009	0.029~0.488
	平均值(mg/kg)	0.080±0.030	0.049±0.013	0.006±0.002	0.208±0.120
	检出率(%)	100	100	100	100
	超标率(%)	0	0	0	0
	单项污染指数均值(mg/kg)	0.160	0.098	0.056	0.381
金湖县 (N=10)	检测结果范围(mg/kg)	0.052~0.097	0.021~0.096	0~0.008	0.037~0.283
	平均值(mg/kg)	0.069±0.016	0.046±0.020	0.003±0.001	0.130±0.071
	检出率(%)	100	100	90	100
	超标率(%)	0	0	0	0
	单项污染指数均值(mg/kg)	0.137	0.092	0.025	0.285
	限量值(mg/kg)	0.5	0.5	0.1	0.5

注: 限量值参照 GB 2762-2005《食品中污染物限量》^[18] 和 NY 5073-2006《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》^[19], 其中 Hg、Pb 和 Cd 的限量参照鱼类及其他水产品的。n 检测重复次数, N 为样本数

由表 1 可见, 重金属 As、Hg、Pb 的检出率为 100%, Cd 的检出率为 98%。根据 GB 2762-2005《食品中污染物安全限量》^[18]和 NY 5073-2006《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》^[19]规定, 四种重金属含量均未出现超标现象。从检测结果平均值可以看出, 淮安四个地区克氏原螯虾体内四种重金属含量普遍较低, 但铅的含量相对其他元素较高, 其次是砷。四种重金属含量由高到低顺序依次为 Pb>As>Hg>Cd。从单项污染指数均值结果可见, 淮安四个地区克氏原螯虾体内四种重金属的单项污染指数普遍较低, 比较四种重金属的单项污染指数均值可见, 铅的污染指数相对较高, 其次是砷, 镉和汞相对较小。

2.2 重金属污染评定结果

2.2.1 单项污染指数评定结果

各地区单项污染指数范围见表 2, 各地区重金属单项污染指数均值比较, 见图 1。

从表 2 中可以看出, 各地区的 P_i 值均小于 1, 即样品没有受到污染。其中淮安地区的淮阴区、盱眙县、楚州区、洪泽区的 As、Hg、Cd 的 P_i 值都在 0~0.7 之间, 说明该地区人工养殖的克氏原螯虾体内重金属污染指数在安全范围内, 根据重金属污染评定方

法, 可以认为该地区克氏原螯虾未受 As、Hg、Cd 的污染。但是有个别地区铅 P_i 值在 0.7~1 之间, 或接近 0.7, 处在警戒线范围之内, 需引起一定的重视。总体来看, 洪泽县单项污染指数最大的是 As, 其他地区单项污染指数最大的是 Pb(见图 1), 四种重金属污染指数顺序由高到低依次为: 盱眙县、楚州区和金湖区 Pb>As>Hg>Cd; 淮阴区 Pb>As>Cd>Hg; 洪泽区 As>Pb>Cd>Hg。说明克氏原螯虾对 As、Pb 富集较多, 对 Cd、Hg 的富集较少, 这可能与其生存环境中 As、Pb 污染较其他重金属严重有关。

2.2.2 综合污染指数评定结果

淮阴等五个地区四种重金属综合污染指数情况见表 3。

从表 3 可以看出, 淮安五个地区的综合污染指数总体较小, 淮阴区、盱眙县、洪泽县不同重金属的综合污染指数值 Pb>As>Cd>Hg; 楚州区和金湖区不同重金属污染指数值 Pb>As>Hg>Cd。由此可见, Pb 对克氏原螯虾污染的贡献最大, As 次之, Cd 与 Hg 的污染相对较小。从综合污染指数总体来看, 淮安各地区克氏原螯虾重金属的综合污染指数值 $P_{综合}$ 都在 1 以内, 综合质量状况良好, 不存在安全隐患。

3 讨 论

本文对淮安地区人工养殖的克氏原螯虾体内铅、

表 2 单项污染指数范围及评定结果
Table 2 Single pollution index and assessment results

地区	样本数(N)	P_i 值				评定结果
		砷	汞	镉	铅	
淮阴区	5	0.11~0.20	0.02~0.07	0.07~0.13	0.25~0.66	未受污染
盱眙县	14	0.02~0.25	0.03~0.13	0.02~0.17	0.18~0.79	未受污染
洪泽县	9	0.10~0.62	0.03~0.07	0.02~0.17	0.05~0.67	未受污染
楚州区	10	0.05~0.34	0.06~0.14	0.01~0.09	0.06~0.98	未受污染
金湖区	10	0.05~0.34	0.04~0.20	0.01~0.08	0.04~0.57	未受污染

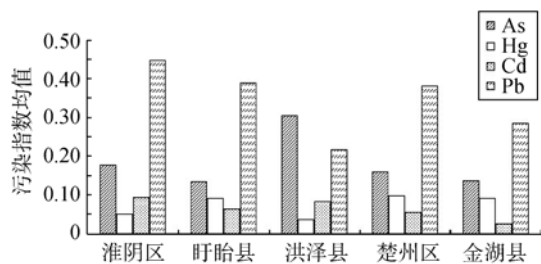


图 1 五个地区单项污染指数均值比较

Fig. 1 Comparison of single pollution index of five areas

镉、砷、汞进行了调查, 发现都没有超出安全限量, 属安全食品, 说明该地区养殖水质总体良好, 没有受到工业废弃物的污染和影响。从单项污染指数来看, 四种重金属 P_i 值均小于 1.0, 在未受污染的范围, 仅有个别地区的铅的 P_i 值在 0.7~1 之间, 或接近 0.7, 处在警戒线范围之内; 从五个地区的四种重金属的综合污染指数来看, 相对镉和汞来说, 铅和砷对克氏原螯虾重金属污染的贡献要高, 需要引起相关部门的注意。本文是自“南京小龙虾事件”以来对淮安地区

表 3 各地区四种重金属综合污染指数情况表
Table 3 Comprehensive pollution index of heavy metals in five areas

地区	样本数(N)	P _{综合} 值			
		砷	汞	镉	铅
淮阴区	5	0.154	0.051	0.095	0.530
盱眙县	14	0.186	0.093	0.122	0.610
洪泽县	9	0.473	0.038	0.123	0.493
楚州区	10	0.249	0.099	0.065	0.740
金湖区	10	0.143	0.139	0.053	0.428

克氏原螯虾体内重金属进行的一次较为全面的研究分析, 主要针对成年克氏原螯虾进行的污染情况评定。但是由于重金属在克氏原螯虾体内具有强富集特性, 因此其各年龄段重金属污染情况对成年虾重金属污染的影响还有待进一步研究分析。

参考文献

[1] 呼光富, 刘香江. 克氏原螯虾生物学特性及其对我国淡水养殖业产生的影响[J]. 海鲜世界, 2008, (1): 49-51.

[2] 汤靓颖. 小龙虾产业发展研究[J]. 现代农业科技, 2009, (22): 308-309.

[3] 丁建英, 康璠, 徐建荣, 等. 克氏原螯虾肌肉营养成分分析与评价[J]. 水产科技情报, 2010, 37(6): 298-301.

[4] Chen XM, Cheng ZY, Zhao JM. Analysis and evaluation of the nutritional composition in muscle of crayfish from Xuyi [J]. Sci Technol Food Ind, 2010, (7): 345-349.

[5] 石小磊. “龙虾门”问题不在养殖环节[N]. 扬子晚报多媒体数字报, 2010.09.05.

[6] 戈兴杰. 盱眙龙虾产业研究[D]. 上海: 上海水产大学, 2007.

[7] 章海风, 陆红梅, 路新国. 食品中重金属污染现状及防治对策[J]. 中国食物与营养, 2010, (8): 17-19.

[8] 孙振中, 林惠山, 姚根娣, 等. 重金属等若干污染因子对克氏原螯虾的影响[J]. 水产科技情报, 1995, 22(3): 107-110.

[9] 朱玉芳, 崔勇华, 戈志强, 等. 重金属元素在克氏原螯虾体内的生物富集作用[J]. 水利渔业, 2003, 23(1): 11-12.

[10] Adeyemo, Kudirat O. Bioconcentration of lead in the Tissues of Feral and Laboratory Exposed Clarias gariepinus [J]. J Med Sci, 2008, 8(3): 281-286.

[11] Kouba A, Milos, Kozak P. Bioaccumulation and Effects of Heavy Metals in Crayfish: A Review [J]. Water Air Soil Pollut, 2010, 211: 5-16.

[12] 周立志, 陈春玲, 张磊, 等. 三中重金属在克氏原螯虾体内的富集特性[J]. 生物学杂志, 2008, 27(9): 1498-1502.

[13] 黄霞. 安徽地区克氏原螯虾及其水体五种重金属污染评价[D]. 安徽: 安徽农业大学, 2009.

[14] 韩丽岚, 徐荣靖. 南京“小龙虾事件”调查处理分析[J]. 中国卫生监督杂志, 2012, 19(1): 75-78.

[15] 张美琴, 罗玲, 陈海仟, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定水产品中的铝[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 156-159.

[16] 秦文淑, 邹晓锦, 仇荣亮. 广州市蔬菜重金属污染现状及对人体健康风险分析[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4): 1638-1642.

[17] 姚春霞, 陈振楼, 张菊, 等. 上海浦东部分蔬菜重金属污染评价[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(4): 761-765.

[18] GB 2762-2005, 食品中污染物安全限量[S]. 2005.

[19] NY 5073-2006, 无公害食品水产品中有毒有害物质限量[s]. 2006.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



张振燕, 女, 南京师范大学金陵女子学院, 现从事水产品质量与安全研究。
E-mail: zzyjjxxn@yahoo.com.cn



吴光红, 男, 博士, 研究员, 江苏省淡水水产研究所副所长, 农业部渔业产品质量监督检验测试中心(南京)副主任, 现从事水产品质量安全的相关研究。
E-mail: ghwu2007@163.com