

火焰原子吸收法检测虾夷扇贝不同部位中 重金属镉

吴立冬, 刘欢, 李晋成, 许玉艳, 付啸辰, 宋怿*

(中国水产科学研究院质量与标准研究中心, 北京 100141)

摘要: 目的 研究贝类不同部位重金属镉的分布情况。方法 以虾夷扇贝为研究对象, 采用火焰原子吸收法进行检测, 系统研究了扇贝丁、扇贝鳃、扇贝内脏、扇贝边中重金属镉分布情况。结果 火焰原子吸收法检出限为 0.007 mg/L, 线性范围为 0.1~0.8 mg/L, 仪器相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.4%, 该方法的检出限、线性范围、精密度等指标均满足贝类样品的测定要求。贝类不同部位中的镉含量依次为扇贝内脏>扇贝鳃>扇贝边>扇贝丁, 扇贝丁中重金属镉含量低于国家限量标准 2 mg/kg(GB 2762-2012), 扇贝边存在部分样品含量大于 2 mg/kg, 扇贝鳃和扇贝内脏含量均大于 2 mg/kg, 扇贝内脏含量最高(在 9.22~62.50 mg/kg 范围内)。结论 本研究为虾夷扇贝食品安全性评价提供基础数据, 对贝类产品安全性的科研、管理工作具有一定参考意义。建议食用虾夷扇贝时去除内脏。

关键词: 镉; 原子吸收分光光度法; 虾夷扇贝

Detection of cadmium using flame atomic absorption spectroscopy in different parts of *Patinopecten yesoensis*

WU Li-Dong, LIU Huan, LI Jin-Cheng, XU Yu-Yan, FU Xiao-Chen, SONG Yi*

(Quality and Standard Research Center, Chinese Academy of Fishery Sciences, Beijing 100141, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the distribution of cadmium in different positions of the *Patinopecten yesoensis*. **Methods** The *Patinopecten yesoensis* was chosen as the research object, which was systematically studied for the distribution of heavy metal cadmium in scallop adductor, scallop gill, scallop skirt and scallop viscera by flame atomic absorption spectroscopy (FABS). **Results** The detection limit of FABS achieved 0.007 mg/L, the linear range of FABS was 0.1~0.8 mg/L, and relative standard deviation (RSD) of instrument was 0.4%. The detection limit, linear range, accuracy and other parameters of FABS fulfilled the *Patinopecten yesoensis* sample detection requirements. The cadmium content in different parts of *Patinopecten yesoensis* by descending order was scallop viscera>scallop gill>scallop skirt>scallop adductor. The cadmium content of scallop adductor was lower than 2 mg/kg (the standard of GB 2762-2012), the cadmium content of scallop skirt partly exceeded 2 mg/kg, all of scallop gill and the scallop viscera exceeded 2 mg/kg. The highest content of cadmium was scallop viscera (range from 9.22 to 62.50 mg/kg). **Conclusion** This paper provided

基金项目: 国家自然科学基金项目(21307161)、中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目(2013C006)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21307161) and the Special Scientific Research Funds for Central Non-profit Institutes, Chinese Academy of Fishery Sciences (2013C006)

*通讯作者: 宋怿, 研究员, 主要从事水产品质量安全管理。E-mail: songyi@cafs.ac.cn

Corresponding author: SONG Yi, Professor, Quality and Standards Research Center, Chinese Academy of Fishery Sciences, Beijing 100141, China. E-mail: songyi@cafs.ac.cn

scientific data for shellfish safety researchers and management department, and also offer some essential suggestion for the *Patinopecten yessoensis* food safety evaluation. We recommend eating the eviscerated *Patinopecten yessoensis*.

KEY WORDS: cadmium; atomic absorption spectroscopy; *Patinopecten yessoensis*

1 引言

我国是贝类生产大国, 2013 年海水养殖贝类产量占海水养殖总量的 75% 左右, 达 1272.8 万吨, 贝类养殖在我国水产养殖业中占有非常重要的地位^[1]。虾夷扇贝(*Patinopecten yessoensis*)是近些年来贝类水产品的重要品种, 含有丰富的不饱和脂肪酸, 具有滋阴、补肾等作用, 为广大消费者带来美味和健康。虾夷扇贝属于沿岸底栖双壳类海洋生物, 活动性较低, 受周边环境影响较大, 其滤食性生活习性使得周围环境中的污染物质极易进入体内^[2,3]。同时虾夷扇贝用于代谢的混合氧化系统存在缺陷, 对进入体内的污染物质的释放比鱼类和甲壳类动物慢得多, 从而导致体内污染物质长时间维持较高水平^[4-6]。虾夷扇贝在我国的养殖区主要分布在辽东半岛、山东长岛的港湾和河口附近水域, 这些水域也是沿海排污的主要受纳场所^[7], 因此这些水域的虾夷扇贝质量安全备受关注^[8,9]。

重金属镉是一种银白色的剧毒重金属, 是当今世界 3 大重点研究的毒素之一^[10,11]。镉被列为联合国环境规划署提出的 12 种具有全球性意义的危险性物质, 并居首位。镉也被国际癌症研究机构将其归类为人类和实验动物的肺癌和前列腺癌的确认致癌物, 长期接触镉能够引起骨质疏松症和软骨症(如日本 20 世纪发生的“痛痛病”事件^[12]), 危害人体健康。2011 年, 王伟等^[13]在福建随机抽取了 4 类水产品(甲壳类、鱼类、贝类和虾类), 结果发现贝类重金属镉超标率最高(达 24.55%)。李学鹏等^[14,15]的研究成果也证实了我国贝类重金属镉超标的问题。2013 年 5 月, 湖南省大米镉超标事件, 使得重金属镉引起的食品安全问题成为了公众关注焦点^[16], 严重打击了“鱼米之乡”湖南省的大米产业。贝类是水产品中重金属镉污染最为严重的品种^[17,18], 为避免类似事件的发生, 本研究采用火焰原子吸收法测定虾夷扇贝不同部位中重金属镉的含量, 评价不同部位对镉的富集能力, 以期为贝类产品安全性评价提供参考。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

虾夷扇贝采样点是大连某养殖场。镉标准储备液为国家标准溶液(浓度 1000 mg/L), 镉使用液含量为 50 mg/L。硝酸(分析纯), 30% 过氧化氢(分析纯), 盐酸(分析纯)均购于天津科密欧公司。去离子水由密理博公司生产的超纯水机(D24UV)制得。主要仪器是 ZEENIT 700P 原子吸收光谱仪(德国耶拿公司, 镉空心阴极灯)。

2.2 仪器工作条件

测定元素镉的工作条件是灯电流 2 mA, 分析线波长为 228.8 nm, 光谱带宽 0.2 mm, 燃气流量为 1300 mL/min。

2.3 样品预处理与消化

将虾夷扇贝开壳取出贝肉, 然后将贝肉按照扇贝丁、扇贝边、扇贝鳃和扇贝内脏分开。称量 5 g 样品于 100 mL 烧杯中, 加入 10 mL 硝酸, 80~90 °C 低温加热至无气泡产生, 待消化稳定、气体消除后, 加入 2.5 mL 高氯酸, 在电炉上 200 °C 左右继续消化至溶液澄清无色, 通风橱内室温冷却后, 用去离子水定容至容量瓶(25 mL)刻度线, 混匀备用, 同时制备分析空白溶液。样品采用火焰原子吸收法测定。

2.4 样品测定

按照步骤 2.2 设置原子吸收光谱仪检测参数, 然后测定消解好的样品溶液吸光度值。根据校准曲线的线性回归方程计算虾夷扇贝样品浓度值, 计算公式如下:

$$X = (C_1 - C_0) \times V/m$$

方程式中: X 为样品中镉的含量(mg/kg), C_1 为样品溶液中镉元素浓度(mg/L), C_0 为试剂空白溶液中镉元素浓度(mg/L), V 为样品定容体积(mL), m 为样品质量(g)。

2.5 镉富集能力评价方法

镉富集能力的评价采用选取国标限定值 2 mg/

kg(GB 2762-2012)为基准因子的评价方法^[15], 计算公式为 $E=C/B$ 。公式中 E 为重金属的富集指数, C 为样品中镉的检测值, B 为国标规定的镉限定值 2 mg/kg。

3 结果与分析

3.1 校准曲线的绘制, 线性范围、检出限和精密度

配制镉标准工作液浓度依次为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 mg/L, 在选定仪器条件下(如 2.2 所述)分别测定镉标准工作液的吸光度值。然后以浓度值 X (mg/L)为横坐标, 吸光度值(Y)为纵坐标绘制标准工作曲线, 得到回归方程和工作曲线。如图 1 所示, 线性回归方程是 $Y=0.501X-0.0001$, 相关系数 $R^2=0.9999$, 线性范围为 0.1~0.8 mg/L, 说明本检测方法能够满足国标中食品中镉的测定(GB/T 5009.15-2003)的要求^[13]。随后连续测定空白溶液 10 次, 据 3 倍标准方差除以校

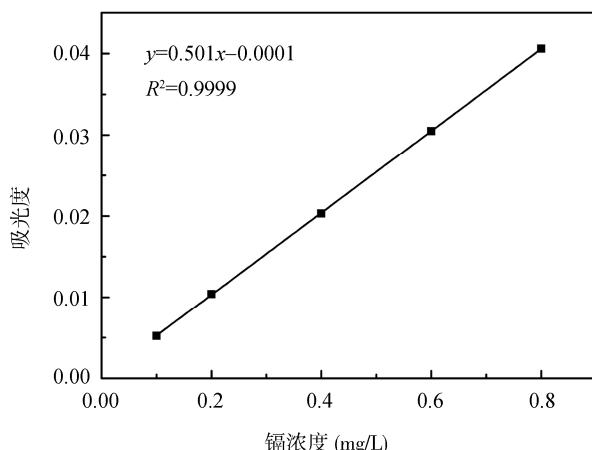


图 1 测定镉的工作曲线

Fig. 1 The working curve line of cadmium content

准曲线斜率, 计算得到方法检出限为 0.007 mg/L, 说明本方法能够满足实际样品检测的要求。对 0.8 mg/L 标准溶液连续测定 10 次, 得到仪器相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.4%, 说明精密度能够满足检测要求。

3.2 虾夷扇贝样品中镉含量的测定

不同部位中重金属镉的含量如表 1 所示, 虾夷扇贝不同组织对镉的蓄积存在较大的差异。从表 1 中可以看出虾夷扇贝内脏中镉含量最高, 扇贝鳃次之, 扇贝边和扇贝丁含量最低。扇贝丁中镉含量全部低于国家限量标准 2 mg/kg(GB 2762-2012)^[13], 分别为 0.648、0.563、0.344、0.594 和 0.375 mg/kg, 说明本批样品中可食部分扇贝丁均达到国家标准要求。扇贝边 5 个样品中有 2 个样品(2.065 和 2.620 mg/kg)镉含量大于 2 mg/kg, 其余均低于 2 mg/kg, 说明扇贝边具有较弱的镉富集能力。扇贝鳃中镉含量均高于 2 mg/kg, 分别为 26.000、6.335、5.210、3.160 和 3.280 mg/kg, 说明扇贝鳃具有较强的镉富集能力。扇贝内脏中镉含量均大于 2 mg/kg, 分别为 62.50、17.50、9.22、11.40 和 13.70 mg/kg, 5 个样品中仅有 1 个样品检测值低于 10 mg/kg, 并且扇贝内脏的镉含量明显高于扇贝丁、扇贝边和扇贝鳃 3 个部位, 说明扇贝内脏具有最强的镉富集能力。重金属镉含量的顺序依次是扇贝内脏>扇贝鳃>扇贝边>扇贝丁。关于重金属在贝类不同组织的蓄积差异性, 一些学者也进行了相关研究。季香山等^[19]研究发现, 镉在海湾扇贝不同组织的富集顺序为扇贝内脏>扇贝鳃>扇贝肌肉。本研究结果与季香山等^[19]研究结果相一致, 说明扇贝内脏对重金属具有极强的富集能力。因此, 建议在食用虾夷扇贝时去除内脏。

表 1 虾夷扇贝不同部位中的镉含量

Table 1 The results of cadmium content in different parts of *Patinopecten yesoensis* ($\bar{x} \pm s$, mg/kg)

样品编号	扇贝丁	扇贝边	扇贝鳃	扇贝内脏
1	0.648±0.015	2.065±0.007	26.000±1.414	62.50±2.121
2	0.563±0.001	2.62±0.014	6.335±0.007	17.50±0.141
3	0.344±0.010	0.717±0.003	5.210±0.014	9.22±0.226
4	0.594±0.021	0.985±0.010	3.160±0.042	11.40±0.141
5	0.375±0.001	0.5285±0.001	3.280±0.014	13.70±0.141

3.3 虾夷扇贝不同部位镉富集能力评价

通过将国标限定值 2 mg/kg 为基准因子的评价方法(表2)计算结果可以看出,扇贝内脏对镉的富集指数为 $4.61\sim31.25$,最高可达到 31.25 ,说明扇贝内脏对镉富集能力极强。主要原因:镉容易与含巯基的蛋白质分子结合,生成镉-蛋白质复合物。扇贝内脏(肝脏和肾脏等)组织中金属硫蛋白(富含巯基)含量较高^[20],是金属硫蛋白主要的合成单位,并且在体内重金属能够诱导内脏中金属硫蛋白的产生,因此导致进入体内的镉与金属硫蛋白结合大量蓄积在虾夷扇贝的内脏中。高浓度的颗粒态镉在贝类肝脏和肾脏的细胞内被膜包裹,使得镉颗粒与其他细胞组分隔离开,从而起到解毒作用,这种机制称为“包围隔离机制”。在上述两种作用机制下,导致扇贝内脏对镉具有极强的富集能力。扇贝鳃对镉的富集指数为1.58到13.00倍,不同样品采集点的样品,镉的富集能力也有一定差异。扇贝鳃对镉有较强富集能力的原因可能是:扇贝为滤食性动物,其摄食方法是用鳃过滤海水中的微小浮游生物和有机碎屑。水体和食物中的镉伴随鳃的滤食过程富集在扇贝鳃中,然后通过血液输送到体内的各个部位。因此,作为过滤能力极强的扇贝鳃,对镉的富集能力也较强。而扇贝边和扇贝丁属于肌肉组织,金属硫蛋白含量相对较少,并且很难从血液中富集镉,因此扇贝边和扇贝丁对镉的富集能力较差,富集指数最高才达到1.31倍。根据上述结果可以推论,镉在扇贝体内的富集情况与扇贝的生理结构和习性密切相关。

表2 虾夷扇贝不同部位中镉富集指数

Table 2 The cadmium enrichment index in different parts of *Patinopecten yesoensis*

样品编号	扇贝丁	扇贝边	扇贝鳃	扇贝内脏
1	0.32	1.03	13.00	31.25
2	0.28	1.31	3.17	8.75
3	0.17	0.36	2.61	4.61
4	0.29	0.49	1.58	5.70
5	0.19	0.26	1.64	6.85

4 结 论

通过研究虾夷扇贝不同部位镉的分布规律,本研究发现,虾夷扇贝不同部位对镉的富集能力差异

较大,虾夷扇贝内脏中镉含量最高,虾夷扇贝鳃中镉含量也较高,因此建议食用虾夷扇贝时去掉内脏和鳃。根据镉在扇贝不同部位的富集能力推论,镉在扇贝体内的富集情况与扇贝的生理结构和习性密切相关。本研究对分析镉在虾夷扇贝中分布、吸收转运规律,以及开展虾夷扇贝食品安全性评价具有一定借鉴意义。

参 考 文 献

- 农业部渔业局. 2014 中国渔业统计年鉴 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2014.
- Fishery agency, Ministry of Agriculture. 2014 Chin fishery statistical yearbook [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2014.
- 王凡, 赵元凤, 吴益春, 等. 桤孔扇贝对Cd的累积和排出 [J]. 湛江海洋大学学报, 2005, 25(4): 95~98.
Wang F, Zhao YF, Wu YC, et al. Cd accumulation and discharge of the chlamys farreir [J]. J Zhanjiang Ocean Univ, 2005, 25(4): 95~98.
- 吴志宏, 孙福新, 王颖, 等. 桤孔扇贝对镉的富集及释放规律的研究 [J]. 中国海洋大学学报, 2011, 41(10): 93~97.
Wu SH, Sun FX, Wang Y, et al. Study of the variation behavior of the accumulation and elimination of Cd²⁺ in chlamys farreir [J]. Period Ocean Univ China, 2011, 41(10): 93~97.
- Webb JL, Vandebor P, Pirie B, et al. Effects of temperature, diet, and bivalve size on the ingestion of sea lice (*Lepeophtheirus salmonis*) larvae by various filter-feeding shellfish [J]. Aquaculture, 2013, 406~407: 9~17.
- Cornejo-Ponce L, Lienqueo HH, Arriaza BT. Levels of total arsenic in edible fish and shellfish obtained from two coastal sectors of the Atacama Desert in the north of Chile: Use of non-migratory marine species as bioindicators of sea environmental pollution [J]. J Environ Sci Heal A, 2011, 46(11): 1274~1282.
- Law RJ, Kelly C, Baker K, et al. Toxic equivalency factors for PAH and their applicability in shellfish pollution monitoring studies [J]. J Environ Monit, 2002, 4(3): 383~388.
- 母清林, 王晓华, 余运勇, 等. 浙江近岸海域贝类中重金属和贝毒污染状况研究 [J]. 海洋科学, 2013, 37(1): 87~91.
Mu QL, Wang XH, She YY, et al. Contamination status of heavy metals and shellfish poisoning in the shellfish samples of Zhejiang coastal areas [J]. Marine Sci, 2013, 37(1): 87~91.
- 刘欢, 吴立冬, 李晋成, 等. 中国贝类产品重金属污染现状分析与评价 [J]. 中国农学通报, 2013, 29(29): 75~81.
Liu H, Wu LD, Li JC, et al. Assessment of heavy metal pollution in bivalve mollusks [J]. Chin Agri Sci Bull, 2013, 29(29): 75~81.
- 李学鹏, 段青源, 励建荣. 我国贝类产品中重金属镉的危害及污染分析 [J]. 食品科学, 2010, 31(17): 457~461.
Li XP, Duan QY, Li JR. Hazard and pollution analysis of

- cadmium in chinese domestic shellfish [J]. Food Sci, 2010, 31(17): 457–461.
- [10] Hossain ST, Das P, Mukherjee SK. Toxicity of cadmium nanoparticles to *Bacillus subtilis* [J]. Toxicol Environ Chem, 2013, 95(10): 1748–1756.
- [11] Zhu XF, Wang ZW, Dong F, et al. Exogenous auxin alleviates cadmium toxicity in *Arabidopsis thaliana* by stimulating synthesis of hemicellulose 1 and increasing the cadmium fixation capacity of root cell walls [J]. J Hazard Mater, 2013, 263(2): 398–403.
- [12] Kakei MM, Sakae T, Mishima H, et al. Combined effects of cadmium exposure and estrogen depletion responsible for developing itai-itai disease in postmenopausal women [J]. Bone, 2012, 50(1): S141–S142.
- [13] 王伟, 刘国庆. 水产品中重金属镉污染安全评估 [J]. 现代农业科技, 2011, 11(11): 326–327.
Wang W, Liu GQ. Security assessment of metal cadmium pollution in aquatic products [J]. Mod Agri Sci Tech, 2011, 11(11): 326–327.
- [14] 王增焕, 王许诺. 华南沿海贝类产品重金属含量及其膳食暴露评估 [J]. 中国渔业质量与标准, 2014, 4(1): 14–20.
Wang ZH, Wang XN. The heavy metal contents in shellfish from south china sea coast and its dietary exposure risk [J]. Chin Fish Qual Stand, 2014, 4(1): 14–20.
- [15] 王军, 翟毓秀, 宁劲松, 等. 养殖虾夷扇贝不同组织中重金属含量的分布 [J]. 海洋科学, 2009, 33(8): 44–47.
Wang J, Zhai YX, Ning JS, et al. Heavy metal distribution in different tissues of *Patinopecten yesoensis* [J]. Marine Sci, 2009, 33(8): 44–47.
- [16] Zhang T, Zhang Y, Li DL, et al. Exposure of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) to environmentally relevant levels of cadmium: hematology, muscle physiology, and implications for stock enhancement in the Xiangjiang River (Hunan, China) [J]. Sci China Life Sci, 2013, 56(1): 66–72.
- [17] 龚倩, 蔡友琼, 马兵, 等. 对贝类产品标准中重金属限量指标的探讨 [J]. 海洋渔业, 2011, 33(2): 226–233.
Gong Q, Cai YQ, Ma B, et al. On heavy metal sanitation standards of bivalve molluscs [J]. Marine Fish, 2011, 33(2): 226–233.
- [18] 马元庆, 张秀珍, 孙玉增, 等. 栉孔扇贝对重金属的富集效应研究 [J]. 水产学报, 2010, 10(10): 1572–1578.
Ma YQ, Zhang XZ, Sun YZ, et al. The research of heavy metal enrichment in *Chlamys farreri* [J]. J Fishf China, 2010, 10(10): 1572–1578.
- [19] 季相山, 赵燕, 丁雷, 等. 海湾扇贝对海水中镉的富集规律研究 [J]. 水产学报, 2006, 6(6): 801–805.
Ji XS, Zhao Y, Ding L, et al. Research on cadmium bioaccumulation in *Argopecten irradians* [J]. J Fish China, 2006, 6(6): 801–805.
- [20] 吴晓萍, 廖爱琳, 章超桦, 等. 企鹅珍珠贝镉金属硫蛋白的分离纯化及其多克隆抗体的制备 [J]. 水产学报, 2011, 6(6): 816–823.
Wu XP, Liao AL, Zhang CH, et al. Purification and polyclonal antibody preparation of Cd-MT from *Pteria penguin* [J]. J Fish China, 2011, 6(6): 816–823.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



吴立冬, 助理研究员, 主要从事水产品质量安全检测技术研究。

E-mail: wuld@cafs.ac.cn



宋 悅, 研究员, 主要从事水产品质量安全管理及战略研究。

E-mail: songyi@cafs.ac.cn