

我国贝类重金属污染现状及其脱除技术研究进展

娄晓祎, 汤云瑜, 田良良, 史永富, 肖冬雪, 方长玲, 黄冬梅, 于慧娟*, 蔡友琼

(中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海 200090)

摘要: 随着我国工业和经济的不断发展, 水体中重金属污染已成为我国重要的环境问题之一。贝类由于其滤食性特点具有极强的重金属富集能力, 对我国贝类产品的质量安全造成了潜在风险, 也给我国的贝类产品的进出口造成贸易壁垒。因此, 有效控制贝类重金属污染已成为亟待解决的重大问题。本文综述了我国贝类重金属的污染现状, 介绍了贝类重金属脱除技术的2个方向, 即贝类活体脱除技术和贝类水解液脱除技术。最后对贝类重金属脱除技术仍存在的问题进行归纳和总结, 为贝类重金属脱除技术的研究工作提供一定参考。

关键词: 重金属; 贝类; 脱除技术

Research progress of heavy metal pollution and removal in shellfish

LOU Xiao-Yi, TANG Yun-Yu, TIAN Liang-Liang, SHI Yong-Fu, XIAO Dong-Xue, FANG Chang-Ling, HUANG Dong-Mei, YU Hui-Juan*, CAI You-Qiong

(East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China)

ABSTRACT: With the continuous development of industry and economy, heavy metal pollution in water has been an important environmental problem in China. Shellfishes have strong ability of heavy metal enrichment due to their characteristics of filter-feeding, which has seriously affected the safety of shellfish products, and caused trade barriers for shellfish export. Therefore, effective control of shellfish heavy metal pollution has become an urgent problem. This paper reviewed the current status of heavy metal pollution in shellfish, introduced two aspects of heavy metal removal technologies including live shellfish removal and shellfish hydrolyzate removal methods, and the problems remained for further studies were also indicated. This review would provide references for the research of heavy metal removal technology in shellfish.

KEY WORDS: heavy metals; shellfish; removal technology

1 引言

中国是世界水产大国, 而贝类是我国重要的水产品之一。2015年, 我国水产总量为6699.65万吨, 其中贝类产量为1465.61万吨, 占水产品产量的22%^[1]。我国贝类产

量以海水养殖为主, 占比超过98%, 包括牡蛎、文蛤、扇贝、贻贝、菲律宾蛤仔等。我国是世界上最大的贝类出口国, 2015年贝类出口量为28.07万吨, 占世界贝类出口量的30%以上。因此, 贝类产品的质量安全成为国内外关注的焦点之一。近年来, 随着我国工业的迅猛发展, 重金属对

基金项目: 上海市农业科学委员会项目(沪农科推字(2016)第1-4-1号)、上海市青年科技英才扬帆人才计划项目(17YF1425600)、中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(2016T10)

Fund: Supported by the Shanghai Agricultural Science Committee Project (2016 No.1-4-1), the Shanghai Youth Science and Technology Talent Sailing Project (17YF1425600) and the Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund (2016T10)

*通讯作者: 于慧娟, 研究员, 主要研究方向为水产品质量安全。E-mail: xdyh-7@163.com

*Corresponding author: YU Hui-Juan, Professor, East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China. E-mail: xdyh-7@163.com

水环境的污染日益严重^[2,3]。贝类由于其滤食性的特点,极易吸附蓄积重金属,造成重金属含量超标^[4-8]。这给人类食品安全造成了严重威胁,同时也会影响我国水产品出口贸易,造成巨大经济损失。因此,贝类重金属的控制技术的研究具有重要的社会意义和经济价值。本文通过分析贝类重金属的污染现状,总结贝类活体及提取液中重金属的脱除技术的研究进展,为今后重金属脱除技术的开发提供思路。

2 贝类重金属污染现状

重金属污染是指由铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、铬(Cr)、砷(As)、铜(Cu)等重金属及其化合物在工业生产等人类活动过程中进入大气、水体、土壤中而造成的环境污染。水体中的贝类活动性差且为滤食性动物,相比于其他生物对重金属具有更强的富集能力,而重金属的难分解性使之更易随着食物链传递到人体内,从而对人体健康构成威胁。日本著名的由 Hg 引起的“水俣病”,由 Cd 引起的“痛痛病”等都给人类带来了巨大的痛苦和灾难。

研究表明,目前我国贝类重金属污染主要是 Cd 超标。海水中 Cd 的平均浓度仅为 0.11 $\mu\text{g/L}$ 。但贝类对其的富集倍数可达 $10^5\sim 10^6$ 倍,因此贝类体内 Cd 的含量可达相当高的浓度^[9]。上海市水产品中,海水贝类红螺、扇贝、贻贝的 Cd 含量超标较为严重,分别为 7.7、3.7、1.7 mg/kg ^[10]。

除 Cd 超标以外, Pb、As、Hg 等重金属在贝类体内也存在一定污染。对浙江沿岸贝类缢蛏、青蛤、牡蛎、毛蚶、菲律宾滨蛤仔等体内重金属进行调研,其中 Cd 含量平均值达 1.54 mg/kg , As 含量为 1.73 mg/kg , Pb 含量为 0.49 mg/kg , Hg 含量为 0.02 mg/kg ^[11]。深圳市双壳类水产品中 Cd 含量为 0.0092~4.1 mg/kg , Pb 含量为 0~0.54 mg/kg , Hg 含量为 0~0.0198 mg/kg , As 含量为 0~0.099 mg/kg ^[12]。大连近岸海域虾夷扇贝中 Cd 平均含量为 2.924 mg/kg , Pb 含量为 0.488 mg/kg , Hg 含量为 0.047 mg/kg ^[13]。杜瑞雪等^[14]对山东沿岸经济贝类体内重金属含量分析发现,所检贝类的 Cd、Pb、As、Hg、Cr 平均含量分别为 1.939、0.0784、0.5922、0.01475、0.1683 mg/kg 。2017 年 9 月我国最新实施的食品安全国家标准^[15],食品中污染物限量中规定水产动物及其制品中双壳类体内 Cd 和 Pb 的含量限量分别为 2.0 和 1.5 mg/kg ,水产动物及其制品中 Cr、甲基汞和无机砷含量限量为 2.0、0.5 和 0.5 mg/kg 。由此可见,我国贝类水产品中重金属污染现象较为严重,是食品安全中的重大隐患之一。

3 贝类重金属脱除技术

为有效控制贝类体内重金属,贝类体内重金属脱除技术的研究已成为研究热点。目前,贝类重金属脱除技术主要分为贝类活体脱除技术及贝类水解液脱除技术两个方向。具体脱除技术及效果见表 1。

表 1 贝类重金属脱除技术及效果
Table 1 Heavy metal removal technologies of shellfishes and their effects

重金属	脱除技术	最佳脱除率(%)	脱除对象	参考文献
Cd	维生素 C	31.4	活体褶牡蛎	[16]
	壳聚糖	29.5	活体牡蛎	[9]
	羧甲基壳聚糖	43.8	活体牡蛎	[9]
	壳寡糖钙	46	活体栉孔扇贝	[17]
	壳寡糖镁	41.8	活体栉孔扇贝	[17]
	羧甲基壳寡糖	36.5	活体毛蚶	[18]
	活性炭	72.26	扇贝内脏酶解液	[19]
	沸石	14.62	扇贝内脏酶解液	[19]
	柠檬酸	92.2	马氏珠母贝匀浆液	[20]
	D401 螯合树脂	76.08	扇贝废弃物酶解液	[21]
	离子交换树脂-亚胺基二乙酸型螯合树脂	86.49	牡蛎营养成分提取液	[22]
	732 型树脂	47.89	牡蛎酶解液	[23]
	壳聚糖	61.5	牡蛎酶解液	[24]
	壳聚糖	98	牡蛎匀浆液	[25]
	硅胶负载壳聚糖/海藻酸钠	82.3	扇贝废弃物酶解液	[26]
	分子印迹交联壳聚糖树脂	99.6	马氏珠母贝匀浆液	[27]
	凹凸负载壳聚糖	75.4	马氏珠母贝全脏器酶解	[28]
	凹凸负载壳聚糖	73.5	牡蛎全脏器酶解	[28]
	壳聚糖锌树脂	80	扇贝裙边酶解液	[29]

续表 1

重金属	脱除技术	最佳脱除率(%)	脱除对象	参考文献
Pb	维生素 C	64.8	活体褶牡蛎	[16]
	壳聚糖	64.8	活体牡蛎	[9]
	羧甲基壳聚糖	95.3	活体牡蛎	[9]
	732 型树脂	79.77	牡蛎酶解液	[23]
	硅胶负载壳聚糖/海藻酸钠	84.6	扇贝废弃物酶解液	[26]
Cr	732 型树脂	61.83	牡蛎酶解液	[23]
	硅胶负载壳聚糖/海藻酸钠	92.5	扇贝废弃物酶解液	[26]
Cu	维生素 C	32.3	活体褶牡蛎	[16]

3.1 贝类活体脱除技术

3.1.1 贝类净水暂养

贝类受到重金属污染的主要原因是由于贝类移动性弱及其滤食性特点, 在受污染水体中易对重金属吸附累积。活体贝类重金属脱除最常用的方法是贝类净水暂养, 即将贝类暂养到清洁的水体中, 利用贝类自身的代谢活动将重金属排出体外, 达到净化效果^[30]。另外, 有研究发现盐度对贝类重金属的排出有一定影响。陆超华等^[31,32]研究显示在天然海水(盐度 30.5~31.5%)中, Cd 和 Pb 在近江牡蛎体内的排出速率分别为 $K_{Cd}=0.009 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{d})$ 和 $K_{Pb}=0.049 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{d})$, 生物学半衰期分别为 77 d 和 14 d。李学鹏^[16]研究发现高盐度有利于褶牡蛎体内 Pb 的排出, 但有碍于 Cd 的排出, 升高和降低盐度均有利于 Cu 的排出。然而总体来说, 贝类净水暂养的方法对重金属脱除效果并不理想, 需要数月甚至更长时间才能将重金属降至安全水平。重金属一般与生物蛋白以稳定的结合态形式存在于贝类体内, 很难通过简单的代谢过程去除。同时, 在暂养过程中极易造成贝类营养成分因代谢而损耗的情况, 且会对暂养区水质造成二次污染。这些问题导致该方法难以大规模推广应用。

3.1.2 添加饵料及脱除剂

为降低暂养过程的损耗率, 可通过添加适量饵料及脱除剂的方法提高贝类的代谢活力, 从而加快贝类体内重金属的排出速度。

对于双壳贝类而言, 单细胞的藻类如金藻、扁藻、小球藻及藻类孢子等都是较适宜的饵料^[33]。李学鹏^[16]在相同盐度水平下, 用扁藻或扁藻与小球藻的混合饵料投喂褶牡蛎, 研究发现投喂饵料对于重金属的排出起到促进作用, 且饵料种类对于不同重金属的排出有一定关系。投喂扁藻有利于 Pb 的排出, 混合饵料有利于 Cd 的排出, 而饵料种类对 Cu 的排出影响不大。

常见的重金属脱除剂有乙二胺四乙酸(EDTA)、维生素 C、壳聚糖及其衍生物等。海水养殖过程中常添加 EDTA 的钠盐来改良水质, 预防和处理重金属污染。在一定程度上可以降解动物体内的毒性, 促进水产生物的健康生长。

Hiraoka 等^[34]研究发现, 在加入 0.5% EDTA 的人工海水中养殖牡蛎, 经 48 h 净化后, 铁和砷的去除率较为明显。但是, 李学鹏^[16]的实验表明 CaNa_2EDTA 对褶牡蛎体内 Cu、Pb、Cd 的净化无显著效果。

维生素 C 对重金属具有一定的解毒作用, 可促进重金属离子排出体外。维生素 C 是强还原剂, 可使氧化型谷胱甘肽转化成还原型谷胱甘肽, 从而能够络合重金属离子而排出体外^[35]。李学鹏^[16]研究发现维生素 C 对褶牡蛎体内 Cu、Pb、Cd 3 种重金属的排出都具有明显的促进作用, 用 200 mg/L 维生素 C 净化 31 d 后, Cu、Pb、Cd 的排出率分别为 32.3%、64.8%和 31.4%。

壳聚糖是甲壳素在碱性条件下经脱乙酰作用后得到的产物, 是一种天然的碱性多糖类物质, 具有羟基和氨基等官能团。壳聚糖及其衍生物能够与重金属离子发生络合反应从而使重金属排出体外。程珊珊^[9]研究了壳聚糖和羧甲基壳聚糖对牡蛎体内 Cd 和 Pb 的脱除效果, 发现净化 10 d 后, 牡蛎体内 Cd 含量分别降低 29.5%和 43.8%, Pb 含量分别降低 64.8%和 95.3%。壳寡糖是壳聚糖酶解后的产物, 其配合物对重金属也具有一定的脱除效果。孙继鹏等^[17]制备了壳寡糖钙和壳寡糖镁配合物, 研究其对栉孔扇贝体内 Cd 的脱除作用, 净化 3 d 后, 栉孔扇贝体内 Cd 的脱除率分别为 46%和 41.8%。黄国清等^[36]系统研究了壳寡糖与钙、镁、锌和稀土形成的配合物对太平洋牡蛎体内 Cd 的脱除效果, 比较发现, 壳寡糖镁配合物可有效降低牡蛎体内 Cd 的残留。宋彦斌^[18]研究了羧甲基壳寡糖对毛蚶体内 Cd 具有一定的脱除作用, 净化 3 d 后 Cd 的脱除率为 36.5%。总体来说, 添加脱除剂可在一定程度上脱除活体贝类体内的重金属含量, 但是效率不高, 用时较长。

3.2 贝类水解液脱除技术

贝类水解液是指将贝类蛋白质通过蛋白酶将其制备成的液态酶解液, 其中含有丰富的可溶性氨基酸、多肽等小分子, 能够有效地提高海洋贝类的资源利用率和经济附加值, 是制备海洋制品的重要途径^[37]。相比于活体贝类中重金属的脱除难度大, 液态的酶解液的重金属脱除所需时

间更短,效率更高。常见的方法有物理吸附法、络合法、树脂法、壳聚糖及其衍生物法等。

3.2.1 物理吸附法

物理吸附法主要是利用活性炭、沸石等吸附剂对重金属进行吸附,工艺简单,吸附容量大,可再生。张蓝艺^[19]研究发现,使用活性炭和沸石处理扇贝内脏酶解液时,重金属 Cd 的脱除率分别为 72.26% 和 14.62%,由此可见,活性炭对 Cd 的脱除效果比沸石好。

3.2.2 络合法

络合法是利用柠檬酸、琥珀酸、植酸等络合剂与重金属发生络合反应,从而将重金属脱除的方法。王涛等^[20]研究了柠檬酸对马氏珠母贝匀浆液中 Cd 的提取,结果表明柠檬酸对匀浆液中的 Cd 具有很好的提取效果,在最佳提取条件下 Cd 的提取率达 92.2%。吴晓萍等^[38]利用柠檬酸和琥珀酸提取牡蛎匀浆液中的 Cd,在最佳条件下 2 种有机酸对牡蛎中 Cd 的提取率达 90.2%~91.8%。梁辉^[39]用植酸来降低贻贝蒸煮液中 Cd 和 Cr 的含量,研究发现植酸的羟基和磷酸基等活性基团能够与镉、铬等重金属离子络合形成稳定的螯合物,呈絮状沉淀,从而实现贝类蒸煮液中 Cr 和 Cd 含量降低的目的。但是,络合法处理过程中固液分离较为困难,很难在实际广泛中应用。

3.2.3 树脂法

树脂法又分为螯合树脂和离子交换型树脂。螯合树脂是一类能与重金属离子形成多配位络合物的交联功能高分子材料。螯合树脂以交联聚合物为骨架,连接以特殊功能基构成。树脂上的功能原子通过配位作用与金属离子发生反应,形成类似小分子螯合物的稳定结构,使之与金属离子有很强的结合能力,选择性好,吸附容量大,易再生^[37]。任丹丹等^[21]用 D401 螯合树脂对扇贝废弃物酶解液中 Cd 进行脱除,在投加量 40 g/L, pH 6, 吸附 5 h 后 Cd 的脱除率达 76.08%。离子交换型树脂是利用离子交换的原理使重金属脱除。黄素雅等^[22]采用离子交换树脂-亚胺基二乙酸型螯合树脂去除牡蛎营养成分提取液中的重金属 Cd、Pb、Hg、As,发现 Cd 的去除率最高,可达 86.49%。谢昕蛭^[23]分别用 732 型、XR601、XR605 和 XR608 阳离子交换树脂对牡蛎酶解液中重金属进行脱除,结果显示,732 型树脂对重金属脱除效果最好,对 Pb、Cd、Cr 的脱除率分别为 79.77%、47.89% 和 61.83%,但是该树脂对矿物元素中的钙、镁和铁的吸附率也较高,分别为 84.86%、87.42% 和 62.73%。

3.2.4 壳聚糖及其衍生物法

壳聚糖及其衍生物除能直接参与活体贝类体内重金属脱除外,还可作为贝类水解液的重金属脱除剂。Muzzsrelli^[40]研究认为,金属离子主要通过离子交换、物理吸附与螯合 3 种方式与壳聚糖结合。李衍森等^[24]用壳聚糖在 pH 7.6 条件下对珠江口海域牡蛎酶解液进行脱 Cd 处理 53.3 min,脱 Cd 率为 61.5%。梁鹏等^[25]研究了壳聚糖对牡蛎匀浆液中镉的脱除,在 pH 8,脱镉 6 h 后脱除率超过

98%。

同时,改性壳聚糖对重金属也有很好的脱除效果。改性壳聚糖能够增强壳聚糖对重金属的选择性,从而提高了重金属的脱除率。任丹丹等^[26]研究了硅胶负载壳聚糖/海藻酸钠对扇贝废弃物酶解液中 Cd、Cr 和 Pb 的脱除,结果显示,在投加量为 5 g/L, pH 6, 经 2 h 净化后, Cd、Cr 和 Pb 的脱除率分别为 82.3%、92.5%、84.6%,表明该材料能够有效脱除扇贝酶解液中的重金属。杨宏旺^[41]研究了壳聚糖纤维滤布脱除贝类组织匀浆液中 Cu 和 Cr 的清除能力,结果表明,壳聚糖纤维滤布对 Cu 和 Cr 均具有显著的富集清除能力,对于 Cr 超标的贝类匀浆液经处理后可降至国家食品标准以下。王涛^[27]制备了分子印迹交联壳聚糖树脂,研究其对马氏珠母贝、牡蛎、扇贝、翡翠贻贝和企鹅珍珠贝等 5 种贝肉匀浆液中 Cd 的脱除效果,研究发现分子印迹交联壳聚糖树脂对 Cd 具有很好的脱除效果,脱除率分别为 99.6%、80.8%、98.7%、73.1% 和 96.2%。衣美艳^[28]利用凹凸负载壳聚糖对马氏珠母贝和牡蛎全脏器酶解液进行脱镉处理,在最佳实验条件下脱镉率分别为 75.4% 和 73.5%。刘炳杰等^[29]用壳聚糖、壳聚糖铈、壳聚糖茶多糖、壳聚糖茶多糖铈和壳聚糖锌等 5 种树脂去除扇贝裙边酶解液中镉,研究结果表明,壳聚糖铈树脂对镉的脱除效果最佳,脱镉率达 80% 以上,且对酶解液中的蛋白质、氨基酸及人体有益微量元素的影响较小。壳聚糖及其衍生物对重金属具有很好的选择性,可生物降解,无毒无污染,因此它更适合广泛应用于食品工业中。

4 存在的问题

贝类重金属脱除技术的研发为控制贝类及加工产品的质量安全提供了技术保障。但在实际应用过程中仍存在很多问题。首先,对于多种重金属复合污染的贝类及其产品很难同时达到显著且均一的脱除效果,开发能够同时脱除多种重金属的脱除技术或者多种脱除方法协同脱除的技术,将是今后研究的重点。其次,在重金属脱除的过程中,往往存在营养成分、微量元素、风味物质等有益成分损耗,从而导致感官、营养品质下降的情况。另外,重金属脱除技术成本高,脱除后的重金属存在二次污染等,这些问题都仍需进一步研究解决。

参考文献

- [1] 农业部渔业渔政管理局. 中国渔业统计年鉴 2016[M]. 北京: 中国农业出版社, 2016.
Fishery and Fishery Administration Bureau of Ministry of Agriculture. China fisheries statistics yearbook 2016 [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2016.
- [2] 李婷婷, 罗维, 吕瑜良, 等. 胶州湾水环境重金属立体分布、污染及风险[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2016, 41(6): 60-66.
Li TT, Luo W, Lv YL, et al. On distribution and pollution of heavy metals

- in water environment of Jiaozhou Bay in Yellow Sea [J]. *J Southwest China Normal Univ (Nat Sci Ed)*, 2016, 41(6): 60–66.
- [3] 宋永刚, 吴金浩, 邵泽伟, 等. 辽东湾近岸表层海水重金属污染分析与评价[J]. *渔业科学进展*, 2016, 37(3): 14–19.
Song YG, Wu JH, Shao ZW, *et al.* Evaluation of heavy metal pollution in the offshore surface seawater of the Liaodong Bay [J]. *Prog Fish Sci*, 2016, 37(3): 14–19.
- [4] 程家丽, 张贤辉, 卓勤, 等. 我国海洋食用贝类重金属污染特征及其健康风险[J]. *中国食品卫生杂志*, 2016, 28(2): 175–181.
Cheng JL, Zhang XH, Zhuo Q, *et al.* Accumulation and health risks of heavy metals in edible marine shellfishes from China [J]. *Chin J Food Hyg*, 2016, 28(2): 175–181.
- [5] 陈雪昌, 金雷, 何依娜, 等. 浙江省乐清湾北部贝类产品质量安全监测[J]. *安徽农业科技*, 2016, 44(35): 127–128.
Chen XC, Jin L, He YN, *et al.* Monitoring of the quality safety of shellfish products in the northern part of Yueqing Bay, Zhejiang Province [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2016, 44(35): 127–128.
- [6] 曹立民, 周婷, 米娜莎, 贝类食品的重金属和毒素危害问题及对策[J]. *食品科学技术学报*, 2015, 33(5): 12–17.
Cao LM, Zhou T, Mi NS. Issues and countermeasures of heavy metals and toxins in shellfish [J]. *J Food Sci Technol*, 2015, 33(5): 12–17.
- [7] 戚原野, 万夕和, 王长海, 等. 海水贝类铅暴露的风险评估研究进展[J]. *中国渔业质量与标准*, 2016, 6(3): 20–27.
Qi YY, Wan XH, Wang CH, *et al.* Research progress of risk assessment on lead exposure in marine shellfish [J]. *Chin Fish Qual Stand*, 2016, 6(3): 20–27.
- [8] 张石天, 陈阳, 张贤艳, 等. 温州地区贝类养殖环境重金属的分布于评价[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(S1): 376–379.
Zhang ST, Chen Y, Zhang XY, *et al.* Distribution and assessment of heavy metals in shellfish culture area of Wenzhou [J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 39(S1): 376–379.
- [9] 程珊珊. 牡蛎中重金属镉、铅的富集及脱除方法的研究[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2011.
Cheng SS. Study on the accumulation and remove of cadmium and lead in oysters [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2011.
- [10] 毕士川, 于慧娟, 蔡友琼, 等. 重金属 Cd 在不同水产品中的含量及污染状况评价[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(4): 181–185.
Bi SC, Yu HJ, Cai YQ, *et al.* Assessment on cadmium pollution of aquatic products in Shanghai's market [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 32(4): 181–185.
- [11] 吕海燕, 曾江宁, 周青松, 等. 浙江沿岸贝类生物体内 Hg、Cd、Pb、As 含量的分析[J]. *东海海洋*, 2001, 19(3): 25–31.
Lu HY, Zeng JN, Zhou QS, *et al.* Study on Hg, Cd, Pb and As in the shellfish along the coast of Zhejiang [J]. *Donghai Mar Sci*, 2001, 19(3): 25–31.
- [12] 陈树娣, 谢景千, 汤璐, 等. 2013-2014 年深圳市生鲜水产品重金属含量调查及评价[J]. *食品工业*, 2016, 37(7): 223–227.
Chen SD, Xie JQ, Tang L, *et al.* Survey and evaluation of heavy metal content in fresh aquatic products in Shenzhen from 2013 to 2014 [J]. *Food Ind*, 2016, 37(7): 223–227.
- [13] 庞艳华, 随凯, 王秋艳, 等. 大连近岸海域双壳贝类重金属污染调查与评价[J]. *海洋环境科学*, 2012, 31(3): 410–413.
Pang YH, Sui K, Wang QY, *et al.* Investigation and assessment on heavy metals in bivalve seashells of Dalian coastline [J]. *Mar Environ Sci*, 2012, 31(3): 410–413.
- [14] 杜瑞雪, 范仲学, 魏爱丽, 等. 山东沿岸经济贝类体内重金属含量分析[J]. *山东农业科学*, 2009, 8: 58–63.
Du RX, Fan ZX, Wei AL, *et al.* Content analysis of heavy metal in economic shellfish from Shandong coast [J]. *Shandong Agric Sci*, 2009, 8: 58–63.
- [15] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2017 National food safety standard-Quantity of pollutants in food [S].
- [16] 李学鹏. 重金属在双壳贝类体内的生物富集动力学及净化技术的初步研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2008.
Li XP. Preliminary studies on the kinetics of bioconcentration and depuration of heavy metals in bivalves [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2008.
- [17] 孙继鹏, 汪东风, 李国云, 等. 壳寡糖钙、镁配合物对栉孔扇贝体内镉的脱除[J]. *中国海洋大学学报*, 2010, 40(2): 33–37.
Sun JP, Wang DF, Li GY, *et al.* The removal of cadmium from Chlamys Ferrari by chitosan oligosaccharide complexes with Ca and Mg [J]. *J Ocean Univ Chin*, 2010, 40(2): 33–37.
- [18] 宋彦斌. 壳寡糖衍生物对毛蚶体内镉影响的初步研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
Song YB. Preliminary study on the effect of chitosan oligosaccharide derivatives on cadmium content in *Scapharca subcrenata* [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [19] 张蓝艺. 扇贝内脏粗多糖中重金属 Cd 的脱除研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2014.
Zhang LY. Removal of cadmium from crude polysaccharides of Scallop viscous [D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2014.
- [20] 王涛, 吴晓萍, 冯沙. 柠檬酸提取贝肉中镉及其提取液中氨基酸组成分析[J]. *食品与机械*, 2012, 28(4): 77–80.
Wang T, Wu XP, Feng S. Extraction of cadmium from shellfish homogenate by citric acid and analysis of amino acids composition [J]. *Food Mach*, 2012, 28(4): 77–80.
- [21] 任丹丹, 李佰磊, 王添娇, 等. D401 树脂脱除扇贝废弃物酶解液重金属的研究[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(17): 139–141.
Ren DD, Li BL, Wang TJ, *et al.* Study on heavy metals removal from hydrolysate of scallop processing waste by chelating resin D401 [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2013, 34(17): 139–141.
- [22] 黄素雅, 刘小兵, 李平, 等. 干制牡蛎营养成分提取液中重金属去除工艺的建立[J]. *食品科技*, 2015, 40(3): 158–161.
Huang SY, Liu XB, Li P, *et al.* Heavy metals removal process for the nutritional extracts of dried oysters [J]. *Food Sci Technol*, 2015, 40(3): 158–161.
- [23] 谢昕聿. 牡蛎糖原和多肽的制备及重金属的脱除[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
Xie XZ. Preparation of oyster glycogens and peptides and removal of heavy metals [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.
- [24] 李衍森, 党爱翠. 壳聚糖对珠江口海域牡蛎酶解液中镉离子的脱除研究[J]. *湘潭大学自然科学学报*, 2016, 38(3): 48–53.
Li YS, Dang AC. Chitosan for removal of cadmium from oyster hydrolyzate of Pearl River Estuary [J]. *Nat Sci J Xiangtan Univ*, 2016, 38(3): 48–53.

- [25] 梁鹏, 吴晓萍, 徐慧, 等. 壳聚糖脱除牡蛎匀浆液中重金属镉的初步研究[J]. 食品工业科技, 2010, 31(7): 107-109.
Liang P, Wu XP, Xu H, *et al.* Study on desorption of heavy metals of cadmium in oyster homogenate solution by chitosan [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2010, 31(7): 107-109.
- [26] 任丹丹, 张海丽, 曲词, 等. 硅胶负载壳聚糖/海藻酸钠(SiO₂-CTS/SA)脱除扇贝废弃物酶解液重金属的研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(11): 109-112.
Ren DD, Zhang HL, Qu C, *et al.* Study on heavy metals removal from hydrolyzate of scallop processing waste by SiO₂-CTS/SA[J]. *Sci Technol Food Ind*, 2016, 37(11): 109-112.
- [27] 王涛. 分子印迹交联壳聚糖树脂对五种贝肉匀浆液中镉的脱除研究[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2012.
Wang T. Study on removal of cadmium from five kinds of shellfishes homogenate by molecularly imprinted cross-linked chitosan resin [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2012.
- [28] 衣美艳, 范秀萍, 吴红棉, 等. 改性壳聚糖脱除马氏珠母贝糖胺聚糖中镉的初步研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(7): 105-107.
Yi MY, Fang XP, Wu HM, *et al.* Study on removing cadmium in glycosaminoglycan from *Pinctada martensii* by adding modified chitosan [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2012, 33(7): 105-107.
- [29] 刘炳杰, 汪东风, 孙继鹏, 等. 交联壳聚糖树脂对扇贝裙边酶解液中镉的脱除研究[J]. 安徽农业大学学报, 2010, 37(1): 11-14.
Liu BJ, Wang DF, Sun JP, *et al.* Removal of cadmium from *Chlamys Ferrari* skirt border enzymatic hydrolysate by cross-linked chitosan resin [J]. *J Anhui Agric Univ*, 2010, 37(1): 11-14.
- [30] Amaral MC, Rebelo MD, Torres JP, *et al.* Bioaccumulation and depuration of Zn and Cd in mangrove oysters (*Crassostrea rhizophorae*, Guilding, 1828) transplanted to and from a contaminated tropical coastal lagoon [J]. *Mar Environ Res*, 2005, 59(4): 277-285.
- [31] 陆超华, 谢文超, 周国君. 近江牡蛎作为海洋重金属镉污染指示生物的研究[J]. 中国水产科学, 1998, 5(2): 79-83.
Lu CH, Xie WC, Zhou GJ. Studies on *Crassostrea rivularis* as a biological indicator of cadmium pollution [J]. *J Fish Sci China*, 1998, 5(2): 79-83.
- [32] 陆超华, 周国君, 谢文超. 近江牡蛎对 Pb 的累积和排出[J]. 海洋环境科学, 1999, 18(1): 33-38.
Lu CH, Zhou GJ, Xie WC. Accumulation and elimination of *Crassostrea rivularis* to lead [J]. *Mar Environ Sci*, 1999, 18(1): 33-38.
- [33] 王彩蕴, 于洪波, 匡少华, 等. 水产生物重金属污染治理方法研究进展[J]. 河北渔业, 2015, (5): 54-56.
Wang CY, Yu HB, Kuang SH, *et al.* Research progress on the treatment of heavy metal pollution in aquatic biology [J]. *Hebei Fish*, 2015, (5): 54-56.
- [34] Hiraoka Y. Reduction of heavy metal content in Hiroshima Bay oysters (*Crassostrea giga*) by purification [J]. *Environ Pollut*, 1991, (70): 209-217.
- [35] 赵阳, 李元莉, 刘广, 等. 饲料中添加维生素 C 对水生生物铅中毒的缓解作用[J]. 河北渔业, 2013, (6): 37-40.
Zhao Y, Li YL, Liu G, *et al.* Effects of vitamin C on mitigation of lead poisoning in aquatic animals [J]. *Hebei Fish*, 2013, (6): 37-40.
- [36] 黄国清, 李志茹, 朱常龙, 等. 壳寡糖-金属配合物对太平洋牡蛎体内 Cd 脱除效果的研究[J]. 中国食品学报, 2012, 4: 121-126.
Huang GQ, Li ZR, Zhu CL, *et al.* Effect of chitosan oligosaccharide-metal complex on cadmium removal from oyster *Crassostrea gigas* [J]. *J Chin Inst Food Sci Tech*, 2012, 4: 121-126.
- [37] 张双灵, 张忍, 于春娣, 等. 贝类重金属脱除技术的研究现状与进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(3): 857-862.
Zhang SL, Zhang R, Yu, *et al.* Current status and advances on heavy metal removal technology in shellfish [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(3): 857-862.
- [38] 吴晓萍, 廖艳, 章超桦, 等. 柠檬酸和琥珀酸提取牡蛎匀浆液中镉的研究[J]. 上海海洋大学学报, 2011, 20(3): 462-467.
Wu XP, Liao Y, Zhang CH, *et al.* Study on the extraction of cadmium from Oyster homogenate by succinic acid and citric acid [J]. *J Shanghai Ocean Univ*, 2011, 20(3): 462-467.
- [39] 梁辉. 降低贻贝蒸煮液中重金属镉、铬含量的工艺优化研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2007.
Liang H. The craft research of decreasing the content of heavy metal cadmium and chromium in mussel cooking juice [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2007.
- [40] Muzzarelli RA. Carboxymethylated chitins and chitosans [J]. *Carbohydr Polym*, 1988, 8(1): 1-21.
- [41] 杨宏旺. 改性壳聚糖纤维布对贝类组织中铜和铬离子的吸附研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
Yang HW. Modification of chitosan fiber cloth for the adsorption of Cu and Cr ions from shellfish tissues [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.

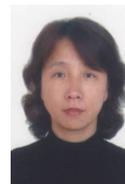
(责任编辑: 武英华)

作者简介



娄晓玮, 助理研究员, 主要研究方向为水产品质量与安全。

E-mail: huoxingmayi@126.com



于慧娟, 研究员, 主要研究方向为水产品质量与安全。

E-mail: xdyh-7@163.com