

台州市椒江区水产品重金属含量及食用风险

李婷飞*

(浙江省台州市食品检验检测中心, 台州 318000)

摘 要: 目的 研究台州椒江区近海海域捕获的不同种类的水产品的重金属含量及食用的安全性。**方法** 采用国家铅、镉的标准检测技术, 选用石墨炉原子吸收光谱法, 对采集的 186 批次水产品样品进行检测分析。**结果** 双壳类水产品中的重金属污染指数明显高于其他类水产品, 为 0.2365; 鱼类和甲壳类水产品中的重金属污染指数较低。在 4 类水产品中, 品种间的铅的差异性不明显; 镉则差异明显, 头足类和双壳类水产品镉最高。**结论** 双壳类容易受铅、镉这 2 类重金属污染, 应加强对双壳类的重金属含量的监测。从单因子污染指数及均值型污染指数来看, 4 种水产品污染的程度较为轻微, 可以放心食用, 但建议消费者穿插食用多种类水产品。

关键词: 水产品; 重金属; 检测; 评价

Heavy metal content and food risk of aquatic organisms in Jiaojiang district of Taizhou city

LI Ting-Fei*

(Zhejiang Taizhou Institute for Food Control, Taizhou 318000, China)

ABSTRACT: Objective To study the heavy metal content and food safety of different types of aquatic products captured in the offshore waters of Jiaojiang district, Taizhou. **Methods** Using the national lead and cadmium standard detection technology, the graphite furnace atomic absorption spectrometry was used to detect and analyze the collected 186 batches of aquatic products. **Results** The heavy metal pollution index in bivalve aquatic products was significantly higher than other aquatic products, which was 0.2365. The heavy metal pollution index in fish and crustacean aquatic products was low. Among the 4 types of aquatic products, the difference in lead between the varieties was not obvious. The difference in cadmium was obvious, and the cadmium in the cephalopod and bivalve aquatic products was the highest. **Conclusion** Bivalve aquatic products is easily contaminated by heavy metals such as lead and cadmium, and the monitoring of heavy metal content in bivalves should be strengthened. From the single-factor pollution index and the average pollution index, the pollution levels of 4 aquatic products are relatively mild and can be safely consumed. However, consumers are advised to intersperse with a variety of aquatic products.

KEY WORDS: aquatic organisms; heavy metals; detection; appraise

*通讯作者: 李婷飞, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: luner8195@163.com

*Corresponding author: LI Ting-Fei, Engineer, No. 788 Donghai Avenue, Jiaojiang District, Taizhou City, Zhejiang Province. E-mail: luner8195@163.com

1 引 言

水产品具有富含各类氨基酸、脂肪含量低、味道鲜美、容易被人体吸收等特点,同时营养价值高于一般肉类,深受人们的喜爱,故水产品的消费能力正不断提高。台州市椒江区是浙江省的内陆河入海口的海滨城市,拥有海域 1604 km²,其中包括了领海基线向陆地一侧至海岸线的水域,其海岸线约长 51 km。宽阔的海域及绵长的海岸线,带来了丰富的水产资源^[1,2]。

海洋重金属污染的 2 大来源分别为:陆源和气源^[3]。最重要的东海入海污染源则是陆源污染^[4],它是各种重金属污染物的主要来源。陆源污染的 2 大类又包括入海河流和排污口污染。重金属主要通过水生动物的吞食、呼吸以及皮肤吸附等方式进入其体内并富集。最后,通过食物链传递到达人体。铅、镉,属于有毒污染物质并具有持久毒性的特征^[5-7],一旦进入人体很难排除,若长期摄入则会危害人类健康。

在自然水环境中,由于重金属元素具有时空波动性、含量低、对生物的毒性具有长效低毒性等,监测重金属污染物在生物体内的富集效应比直接检测环境中重金属含量更适宜显示重金属的污染程度^[6,8]。因此本研究通过对台州椒江区近海海域捕获的不同种类的水产品进行重金属铅、镉的检验分析,同时参照食品安全国家标准中对相关水产品重金属限量要求,结合相关数据模型,对水产品的重金属含量水平及食用的安全性进行研究分析,为该区域水产食品安全以及生态治理提供基础数据。

2 材料与方法

2.1 材料、试剂与仪器

水产品的采集方式为多阶段分层次随机抽样,兼顾

主城区、城乡结合部、郊区分块的方式,并且在抽样区内选择大型农贸市场、主要的生鲜超市为采样地点,抽取有实时性、典型性和代表性的水产品。同时避开休渔期,确保来源于台州椒江海域。采样时,采集新鲜的鱼类、活软体类及虾类等。采集后,马上放入冰壶。每次采样数量不低于 2 kg。

抽取的水产品分类为鱼类、甲壳类、双壳类和头足类。其中鱼类有带鱼、鳙鱼、鲢鱼、马面鲀等,甲壳类有红绿头虾、鹰爪虾、对虾等,双壳类有蛏子、贻贝、花蛤等,头足类有墨鱼、鱿鱼等。共计采集水产品 186 批次。样品数量统计详见表 1。由于鱼类和甲壳类水产品种类丰富及数量较多,较之头足类和双壳类水产品种类较少,采集的样品中,鱼类和甲壳类样品批次高于头足类和双壳类水产品。

表 1 水产品样品数量统计表
Table 1 Statistics of aquatic organisms

水产品种类	鱼类	甲壳类	双壳类	头足类
样品批次	91	50	27	18
合 计	186			

硝酸(MOS 级,国药集团化学试剂有限公司);高氯酸(优级纯,江苏强盛功能化学股份有限公司);磷酸二氢铵(优级纯,上海展云化工有限公司)。试验所涉及的实验用水均为超纯净水。

检测所用的标准物质均采购有证标准物质和标准样品。标准物质以及质量控制所用的标准样品如表 2 所示。

表 2 标准物质和标准样品
Table 2 Certified reference materials and standard samples

名称	证书编号	规格型号	浓度	生产厂家
铅标准物质	GBW08619	5 mL/瓶	1000 μg/mL	中国计量科学研究院
镉标准物质	GBW08612	5 mL/瓶	1000 μg/mL	中国计量科学研究院
贻贝成分分析标准物质	GBW08571	50 g/瓶	/	中国科学院生态研究中心

T25 匀浆机(德国 IKA 公司); BS224S 电子天平(德国赛多利斯科学仪器有限公司); EH45C 电热板(莱伯泰科有限公司); AAnalyst800 原子吸收光谱仪(美国珀金埃尔默仪器有限公司)。为了保证量值溯源, 与检测数据有关联的试验设备、仪器, 均由台州市质量技术监督局进行检定或校准, 符合试验要求的精度级别。

2.2 样品前处理

针对各类水产品进行预处理, 去除环境杂质微粒污染, 均匀样品。

用超纯水清洗鱼样, 用解剖刀去除胸鳍, 将背鳍处的鱼皮切开, 去除内脏。分离鱼肉和鱼皮, 取下鱼脊椎上的肌肉, 等待匀浆。

用超纯水洗净甲壳类水产品的表面, 沥干, 用刀片去除头部和尾部。用镊子除去外甲, 拿出肌肉, 等待匀浆。

先用刷子或解剖刀除去双壳类水产品外面的污泥等附着物, 再用超纯水洗净每个样品。在样品自然流干后, 用解剖刀打开贝壳, 清洗软组织, 用镊子或解剖刀取出软组织, 等待匀浆。

用刀片剖开头足类水产品的腹部, 去除内脏, 体壁切成小块, 等待匀浆。

将上述预处理的可食部分, 各自混匀, 等分 6 份, 每份都经过高速低温绞碎成匀质肉糜。再将全部的肉糜充分混合均匀后, 等分成 6 份, 重复此匀质化过程 2 次, 最后将全部肉糜混匀后集中, 放入聚乙烯样品袋在-20 °C 条件下冷冻保存。

准确称取各水产品样品 1~5 g(精确到 0.001 g)放入 50 mL 高脚烧杯里, 加入混合酸(硝酸: 高氯酸为 9:1, V/V)10 mL, 盖上表面皿后浸泡放夜。在电热板上对样品进行消解, 温度调节从低到高, 加热缓慢, 直到发生白烟时, 消化液呈现略带黄色或者无色透明湿盐状时, 作为消解结束点。高脚烧杯放置冷却后, 用滴管将样品消化液少量多次洗入 25 mL 的容量瓶中, 最后定容到刻度线并且混匀, 等待上机检测。同时, 做试剂空白试验。

2.3 样品的测定

Pb 的标准曲线浓度分别为: 0、5、10、15、20、25 µg/L, Cd 的标准曲线浓度分别为: 0、1、2、3、4 µg/L。使用原子吸收光谱仪对标准溶液和样品进行测定。质量浓度 X 为横坐标, 样品的吸光度 Y 为纵坐标, 绘制标准曲线。对于每个样品, 进行 3 次平行测定。

2.4 检测及评价方法

水产品样品重金属铅的检测分析方法采用 GB 5009.12-2017《食品安全国家标准食品中铅的测定》^[9]中的第一法: 石墨炉原子吸收光谱法。重金属镉的检测分析方法采用 GB 5009.15-2014《食品安全国家标准食

品中镉的测定》^[10]中的第一法: 石墨炉原子吸收光谱法。其限量标准参照 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[11]进行结果评价。各类水产品限量标准详见表 3。从表 3 中可见, 双壳类和头足类限量要求含量水平明显高于鱼类和甲壳类。其中, 鱼类的限量要求含量水平最低。

表 3 水产品中重金属铅、镉的限量标准
Table 3 Limit standard of heavy metal lead and cadmium in aquatic organisms

	Pb /(mg/kg)	Cd /(mg/kg)
鱼类	0.5	0.1
甲壳类	0.5	0.5
双壳类	1.5	2.0(去除内脏)
头足类	1.0(去除内脏)	2.0(去除内脏)

2.4.1 单因子污染指数法

单因子污染指数法是一种对单个的污染指数的污染程度进行评价的方法。其表达式为:

$$P_i = \frac{C_i}{C_0} \quad ①$$

其中, P_i : 单因子污染指数; C_i : 水产品体内某一污染物的实测数值(mg/kg); C_0 : 某一污染物的评价标准限量值(mg/kg)。

若 $P_i < 1.0$, 说明环境尚清洁; $1.0 \leq P_i < 2.0$, 说明环境轻度污染; $2.0 \leq P_i < 3.0$, 说明环境中度污染; P_i 的值越大, 说明环境污染的程度越严重^[12]。

2.4.2 均值型污染指数法

均值型污染指数法^[13]可用于评价重金属的污染程度。其表达式为:

$$PI = \sum P_i / n \quad ②$$

其中: PI : 均值型污染指; P_i : 单因子污染指数。

根据 PI 数值, 可以将重金属的污染程度划分为 6 个等级^[14]: $PI < 0.1$, 表示为未污染; $0.1 \leq PI \leq 0.2$, 表示为微污染; $0.2 < PI \leq 0.5$, 表示为轻污染; $0.5 < PI \leq 0.7$, 表示为中污染; $0.7 < PI \leq 1.0$, 表示为重污染; $PI > 1.0$, 表示为严重污染。

2.4.3 重金属含量污染指数分析

重金属污染指数 X_{MPI} 用于比较不同类型的水产品的重金属总含量的差异性。其表达式为^[15]:

$$X_{MPI} = \sqrt[n]{C_1 \times C_2 \times C_3 \times \cdots \times C_n} \quad ③$$
式中, C_n -样品中各类污染因子的浓度, mg/kg。

3 结果与分析

此次研究, 共计检测水产品样品 186 批次。检测结果显示, 铅含量的变化范围是 0~2.50 mg/kg, 平均值 0.147 mg/kg, 中位数 0.141 mg/kg, 其中共有 10 批次样品超出限量数值, 超标率为 5.38%; 镉含量的变化范围是 0~2.36 mg/kg, 平均值 0.095 mg/kg, 中位数 0.098 mg/kg, 其中共有 7 批次样品超出限量数值, 超标率为 3.76%。详见表 4。

表 4 水产品中铅、镉的基本情况表
Table 4 Basic situation of Pb and Cd in different kinds of aquatic organisms

重金属元素	Pb	Cd
样品批次	186	186
含量范围/(mg/kg)	0*~2.50	0*~2.36
平均值/(mg/kg)	0.147	0.095
中位数/(mg/kg)	0.141	0.098
超标批次	10	7
超标率	5.38%	3.76%

注: *代表该元素在样品中为未检出。

3.1 重金属污染情况分析

3.1.1 重金属含量污染指数分析

根据品种划分, 计算水产品中金属污染指数 X_{MPI} 。具体情况详见表 5, 4 种水产品中的重金属 Pb 和 Cd 污染情况各不相同。对于重金属 Pb 的污染, 双壳类水产品污染水平相对较高, 鱼类则相对较低; 对于重金属 Cd 的污染, 头足类水产品中污染水平相对最高, 甲壳类相对较低。对这 4 种水产品中铅、镉平均含量进行计算, 并按重金属含量综合评价指数法进行分析, X_{MPI} 数值从低到高依次为: 甲壳类、鱼类、头足类、双壳类。双壳类的 X_{MPI} 指数最高为 0.2365。这估计与双壳类水产品的生活习惯与捕食方式密切相关。

3.1.2 单因素方差分析

经过 One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test 预分析, 表明 4 种水产品中重金属铅和镉的含量符合正态性的条件。并且, Levene 方法方差齐性检验显示, 样品总体符合方差

齐性的相关要求。使用软件 SPSS Statistics 17.0 进行单因素方差分析, 4 种水产品中铅、镉含量的自由度 df 为: 组间 3, 组内 182。铅的 $F=1.186$, $P>0.05(P=1.317)$; 镉的 $F=8.964$, $P<0.01(P=0.000)$ 。可以看出, 4 种水产品中的铅含量水平差异不显著; 镉含量与水产品的种类密切相关。不同种类的水产品中镉的含量存在差异。

3.1.3 两两比较

根据统计学关于显著性检验方法所得的 P 值, 一般以 $P<0.05$ 表示为显著, $P<0.01$ 表示为非常显著^[6]。反之, $P\geq 0.05$ 表示不显著。

利用软件 SPSS Statistics 17.0 进行两两比较, 结果显示:

Pb 含量: 双壳类>甲壳类($P=1.000$)、甲壳类>鱼类($P=1.000$)、甲壳类>头足类($P=1.000$)、双壳类>头足类($P=0.482$), 提示鱼类、甲壳类、头足类和双壳类水产品之间铅含量尚不能认为有差异。

Cd 含量: 头足类>双壳类($P=1.000$)、双壳类>甲壳类($P=0.004$)、鱼类>甲壳类($P=1.000$)、头足类>甲壳类($P\leq 0.001$)、头足类>鱼类($P\leq 0.001$)之间差异有统计学意义, 提示头足类水产品中的镉含量最高, 各类水产品之间的镉含量有所不同。详见表 6。

表 5 不同种类水产品铅、镉含量综合评价表
Table 5 Comprehensive evaluation table of Pb and Cd contents in different aquatic organisms

种类	批次	Pb 平均值	Cd 平均值	X_{MPI}
鱼类	91	0.128	0.0481	0.07847
甲壳类	50	0.148	0.0355	0.07248
双壳类	27	0.236	0.237	0.2365
头足类	18	0.104	0.289	0.1733

3.2 不同种类水产品中铅、镉的食用安全性分析

通过水产品的限量标准和重金属单因子污染指数法, 对不同种类的水产品体内的重金属铅、镉的污染情况进行分析整理。同时, 结合均值型污染指数 PI 对各类水产品进行分析, 结果详见表 7。重金属 Pb 单因子污染指数从大到小分别为: 甲壳类(0.30)>鱼类(0.26)>双壳类(0.16)>头

足类(0.10)。4 类水产品的铅的污染指数数值均小于 1.0, 表明均尚清洁。

范畴。

重金属 Cd 单因子污染指数从大到小分别为: 鱼类(0.48)>头足类(0.14)>双壳类(0.12)>甲壳类(0.07)。四类水产品的镉的污染指数数值均小于 1.0, 表明均属于尚清洁

$0.1 \leq PI \leq 0.2$ 视为微污染; $0.2 < PI \leq 0.5$ 视为轻污染。

从均值型污染指数结果来看, 4 种水产品的重金属污染程度为微污染至轻污染级别。其中, 甲壳类、双壳类和头足类为微污染级别, 鱼类为轻污染级别。

表 6 不同种类水产品中铅、镉含量的两两比较
Table 6 Comparison of Pb and Cd contents in different aquatic organisms

元素名称	两两比较对象	均值差 (I-J)	P
铅	鱼类-头足类	0.0237	1.000
	鱼类-甲壳类	-0.0202	1.000
	鱼类-双壳类	-0.1082	0.482
	甲壳类-双壳类	-0.0880	1.000
	甲壳类-头足类	0.0439	1.000
	头足类-双壳类	-0.1319	0.747
镉	鱼类-双壳类	-0.1890	0.003
	鱼类-头足类	-0.2410	0.001
	鱼类-甲壳类	0.0126	1.000
	甲壳类-双壳类	-0.2016	0.004
	甲壳类-头足类	-0.2536	0.001
	头足类-双壳类	0.0521	1.000

表 7 不同种类水产品中铅、镉含量单因子污染指数法评价表
Table 7 Evaluation of Pb and Cd content in different aquatic organisms by single factor pollution index method

水产品种类	样品数量	均值型污染指数 PI	单因子污染指数 P_i	
			Pb	Cd
鱼类	91	0.37	0.26	0.48
甲壳类	50	0.18	0.30	0.07
双壳类	27	0.14	0.16	0.12
头足类	18	0.12	0.10	0.14

4 结 论

本次研究采集 186 批次水产品样品。通过金属污染指数 X_{MPI} 法、单因素方差分析、两两比较等统计手段进行分析, 得出如下结论:

(1) 双壳类水产品总体污染水平高于其他 3 类水产品, 鱼类和甲壳类水产品污染水平相对较低。

(2) 双壳类水产品铅含量明显高于其他 3 类水产品, 头足类水产品含量最低; 双壳类和头足类水产品镉含量高于鱼类和甲壳类, 尤其是头足类最高。建议相关部门对双壳类和头足类水产品加强监测。

(3) 4 种水产品中, 铅含量水平差异不明显, 镉含量与水产品的种类密切相关, 各类水产品中镉的含量存在明显差异。

(4) 4 种水产品中, 重金属铅、镉含量的单因子污染指数均小于 1.0, 尚属于清洁; 均值型污染指数均小于 0.5。整体来说, 污染程度较轻微。

此次研究表明, 水产品中铅、镉的残留量较低。市民可以放心食用, 但建议消费者不要食用单一的水产品, 可以多种类穿插食用。结合椒江区沿岸重点入海排污口——台州市水处理发展有限公司排污口 2015 年至 2018 年的污水监测: 年排放污水总量和重金属元素污染物质总量逐年下降。排污口污染得以控制以及入海河流的改善, 海洋水环境得到很大的改善, 从而使得水产品中铅、镉残留量的水平较低。

参考文献

- [1] 黄鸾玉, 吴祥庆, 庞燕飞, 等. 主成分分析法综合评价水产品营养价值[J]. 食品科技, 2018, 43(2): 175-179.
Huang LY, Wu XQ, Pang YF, *et al.* Comprehensive evaluation of nutritional value of aquatic products using principal component analysis [J]. Food Sci Technol, 2018, 43(2): 175-179.
- [2] 缪苗, 黄一心, 沈建, 等. 水产品安全风险危害因素来源的分析研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(19): 5195-5201.
Miao M, Huang YX, Shen J, *et al.* Analysis and research on hazard sources of aquatic products [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(19): 5195-5201.
- [3] 陈倩. 海洋污染问题及防治对策[J]. 环境与发展, 2019, (5): 36, 38.
Chen Q. Marine pollution problems and countermeasures [J]. Environ Devel, 2019, (5): 36, 38.
- [4] 林龙. 两岸陆源海洋污染防治立法比较与借鉴[J]. 理论观察, 2018, (1): 117-120.
Lin L. Comparison and reference of marine pollution prevention and control legislation on cross-strait land sources [J]. Theoret Observ, 2018, (1): 117-120.
- [5] Fargasova A. Comparative acutetoxicity of Cu^{2+} , Cu^+ , Mn^{2+} , Mo^{6+} , Ni^{2+} and V^{5+} to *Chironomus plumosus* larvae and *Tubifex tubifex* worms [J]. Biologia, 1998, 53(3): 315-319.
- [6] 王亚伟, 魏源送, 刘俊新. 水生生物重金属富集模型研究进展[J]. 环境科学学报, 2008, 28(1): 12-20.
Wang YW, Wei YS, Liu JX. Heavy metal bioaccumulation model of aquatic organisms: An overview [J]. Acta Sci Circumst, 2008, 28(1): 12-20.
- [7] 陆秋艳, 田玲玲. 福建省居民海域鲜活海产品中铅、镉的膳食暴露研究[J]. 海峡预防医学杂志, 2015, 21(5): 12-14.
Lu QY, Tian LL. Study on dietary exposure of lead and cadmium in fresh sea foods from Fujian coast area [J]. Strait J Prev Med, 2015, 21(5): 12-14.
- [8] Roditi HA, Fisher NS, Sanudo-Wilhehny SA. Field testing a metal bioaccumulation model for zebra mussels [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(13): 2817-2825.
- [9] GB 5009.12-2017 食品安全国家标准 食品中铅的测定[S].
GB 5009.12-2017 National food safety standard-Determination of lead in foods [S].
- [10] GB 5009.15-2014 食品安全国家标准食品中镉的测定[S].
GB 5009.15-2014 National food safety standard-Determination of cadmium in foods [S].
- [11] 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-Maximum levels of contaminants in foods [S].
- [12] 叶文虎, 李胜基. 环境质量评价学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994.
Ye WH, Luan SJ. Environmental assessment [M]. Beijing: Higher Education Press, 1994.
- [13] 张家泉, 李琼, 童勇勇, 等. 黄石市磁湖鱼体内重金属的富集及风险评价[J]. 湖北农业科学, 2003, 52(11): 2653-2656.
Zhang JQ, Li Q, Tong YY, *et al.* Enrichment of heavy metals in fishes of Cihu lake in Huangshi city and pollution assessment [J]. Hubei Agric Sci, 2003, 52(11): 2653-2656.
- [14] 杨晨驰, 黄亮亮, 李建华. 东苕溪下游鲫鱼不同组织重金属含量分析及食用安全性评价[J]. 食品科学, 2013, 34(19): 317-320.
Yang CC, Huang LL, Li JH. Analysis of heavy metals and safety evaluation of crucian carp (*Carassius carassius*) from the downstream east tiaoxi river [J]. Food Sci, 2013, 34(19): 317-320.
- [15] Yap CK, Ismail A. Background concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in

thegreen-lipped mussel *Perna viridis*(Linnaeus)from Peninsular Malaysia

[J]. Basel Mar Poll Bull, 2003, (46): 1043–1048.

- [16] 亚基尔. 应用统计学丛书统计思维与艺术统计学入门[M]. 徐西勒, 译.
北京: 高等教育出版社, 2016.

Benjamin Yakir. Introduction to statistical thinking and art statistics [M].

Xu XL, Translated. Beijing: Higher Education Press, 2016.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



李婷飞, 硕士, 工程师, 主要研究方向
为食品安全检测。

E-mail: luner8195@163.com.