

吉林省部分市售小龙虾中 Hg^{2+} 、甲基汞、乙基汞含量的监测与分析

郭金芝¹, 刘思洁^{1*}, 王诗然², 白光大¹, 黄丽娜¹, 王慧¹

(1. 吉林省疾病预防控制中心, 长春 130062; 2. 吉林农业大学植物保护学院, 长春 130118)

摘要: **目的** 了解吉林省内部分市售小龙虾 Hg^{2+} 、甲基汞、乙基汞污染水平。**方法** 采集吉林省松花江流域和非松花江流域内的小龙虾样品, 粉碎后经 5 mol/L HCl 提取, C_{18} 色谱柱分离, 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱检测样品中 Hg^{2+} 、甲基汞、乙基汞含量。**结果** 在采集的两流域小龙虾样品中, 虾黄和虾肉均未检出 Hg^{2+} 和乙基汞, 小龙虾样品中汞的主要存在形态是甲基汞, 未发现超标现象。**结论** 小龙虾中甲基汞含量均低于限值, 可安全使用。

关键词: 吉林省; 小龙虾; Hg^{2+} ; 甲基汞; 乙基汞

Monitoring and analysis the content of Hg^{2+} , methyl mercury and ethyl mercury in some crayfish in Jilin province

GUO Jin-Zhi¹, LIU Si-Jie^{1*}, WANG Shi-Ran², BAI Guang-Da¹, HUANG Li-Na¹, WANG Hui¹

(1. Disease Prevention and Control Center for Jilin Province, Changchun 130062, China; 2. College of Plant Protection, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

ABSTRACT: Objective To understand the pollution levels of Hg^{2+} , methyl mercury and ethyl mercury in crayfish sold in Jilin province. **Methods** The crayfish samples were collected from Songhua river basin and non-Songhua river basin in Jilin province, Hg^{2+} , methyl mercury and ethyl mercury in the samples was extracted by 5 mol/L HCl, separated with C_{18} column, and detected by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Results** In crayfish samples collected from 2 basins, Hg^{2+} and ethylmercury were not detected in shrimp roe and shrimp meat. The main form of mercury in crayfish samples was methylmercury. No over-standard phenomenon was found. **Conclusion** The methylmercury content of crayfish is below the limit and can be safely used.

KEY WORDS: Jilin province; crayfish; Hg^{2+} ; methyl mercury; ethyl mercury

1 引言

金属汞是公认对人和生物最具危害的元素之一, 其自然界的主要存在形式是无机汞、甲基汞、乙基汞等^[1,2]。有机汞的毒性强于无机汞, 以甲基汞毒性最大, 约为无机

汞的百倍^[1], 主要体现为神经毒性, 对大脑及神经系统造成不可逆转的损害^[3]。食用汞污染的鱼和其他水产品是人体汞污染的主要途径^[4]。吉林省虽不是沿海城市, 但随着生活水平的提高, 人们饮食结构逐渐发生变化, 其水产类食品消费需求增大, 食用习惯也由最初的以鱼类为主, 变

基金项目: 吉林省卫生技术创新项目(2016J035)

Fund: Supported by the Technical Innovation Project of Jilin Provincial Health Department (2016J035)

*通讯作者: 刘思洁, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品安全检测与风险评估。E-mail: 0928lsj@163.com

*Corresponding author: LIU Si-Jie, Ph.D, Chief Technological, Disease Prevention and Control Center for Jilin Province, Changchun 130062, China. E-mail: 0928 lsj@163.com

得丰富起来。然而美味与风险并存,王蕴馨等^[1]于 2010 年已经对吉林省销售的部分海鱼中甲基汞的污染水平进行了调查,30 份样本 21 份检出甲基汞含量范围在 0.089~0.289 mg/kg 之间,因此了解我省汞的存在形式及其污染水平十分必要。

本研究利用高效液相色谱串联电感耦合等离子体质谱技术对吉林省小龙虾样品的汞污染水平进行调查,为吉林省食品安全风险评价提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 主要仪器及试剂

LC-15C 高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC, 日本岛津公司); X-series II 电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS, 美国热电公司); HQ11d pH 计(美国希仪器公司); CF16RN 冷冻离心机(日本日立公司)。

氯化汞、甲基汞和乙基汞(1000 $\mu\text{g/mL}$, 美国 O²si 公司); 氨水、半胱氨酸、盐酸、乙酸铵(优级纯)、甲醇(色谱纯)(国药集团)。

2.2 样品来源

为更好地反映吉林省居民小龙虾汞污染情况,将吉林省划分为松花江流域和非松花江流域两区域,每个流域选择 3 个有代表性的市(县)为采样地区,具体为:松花江流域为松原、榆树、桦甸;非松花江流域为东风、通化、四平。每个采样地区设 5 个采样点,采集当地市售的鲜活小龙虾样本,全程冷冻运输。

2.3 标准曲线的配制

吸取氯化汞标准溶液,甲醇中甲基汞和乙基汞标准溶液,以 1%硝酸稀释至 Hg^{2+} 、甲基汞、乙基汞浓度均为 100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准使用液,用流动相稀释成浓度为 1.00、2.00、4.00、8.00 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准序列,过 0.22 μm 有机滤膜,待测。

2.4 实验方法

将采集到的小龙虾样本先头尾分离,去壳、及鳃等非食用部分,留取头部可食部分(虾黄)和尾部可食部分(虾肉)粉碎,匀浆后分别测其 Hg^{2+} 、甲基汞、乙基汞含量。取粉碎并匀浆的样本 1 g 左右置于 15 mL 离心管中,加 5 mol/L HCl 10 mL,静置过夜。冰水浴超声 60 min。10000 r/min 冷冻离心 15 min。取上清液 2 mL,用 6 mol/L NaOH 调节 pH 值 7.0,加 10 g/L 半胱氨酸 0.1 mL,定容至 5.0 mL,样品溶液过 0.22 μm 滤膜,待测。同时做空白对照。色谱条件和质谱操作条件详见表 1。

3 结果与分析

3.1 标准曲线及方法的检出限

分别取配制好的混合标准系列 10 μL ,注入 HPLC,经色谱柱分离后,用 ICP-MS 检测,检测质量数 $\text{Hg}(202)$,根据检测时间和相应信号绘制色谱图,以保留时间定性,峰面积定量。以各组分的浓度含量为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。检出限^[5]为标准空白溶液浓度的 3 倍信噪比,具体结果见表 2。图 1 是 Hg^{2+} 、甲基汞、乙基汞的分离色谱图。

表 1 仪器条件
Table 1 Instrument condition

HPLC		ICP-MS	
色谱柱: C ₁₈ 色谱柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm)		RF 功率: 1200 W;	采样锥水平: 87 mm;
流动相: 5.0%甲醇水溶液(V:V)-5 mmol/L 乙酸铵-0.1% L-半胱氨酸(m:V), 现用现制;		质子通道数: 3;	六级杆偏压: -2.4 V;
流速: 1.0 mL/min; 等度洗脱;		载气流量: 0.91 L/min;	采样锥垂直: 119 mm;
进样体积: 50 μL 。		样品提取时: 30 s;	扫描步数: 150;
		采样锥深度: 120 mm;	测量模式: 跳峰;
		四级杆分压: 0.89 V;	聚焦: 6.0;
		检测质量数: 202。	

表 2 各组分线性范围、线性方程、相关系数、检出限
Table 2 Linear range, linear equation, correlation coefficient and limit of detection of each component

组分	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	回归方程	相关系数	检出限/(mg/kg)
Hg^{2+}	0~10	$Y=59569X+13510$	0.9990	0.003
甲基汞	0~10	$Y=42724X+7527.7$	0.9991	0.002
乙基汞	0~10	$Y=28699X+4944.4$	0.9994	0.004

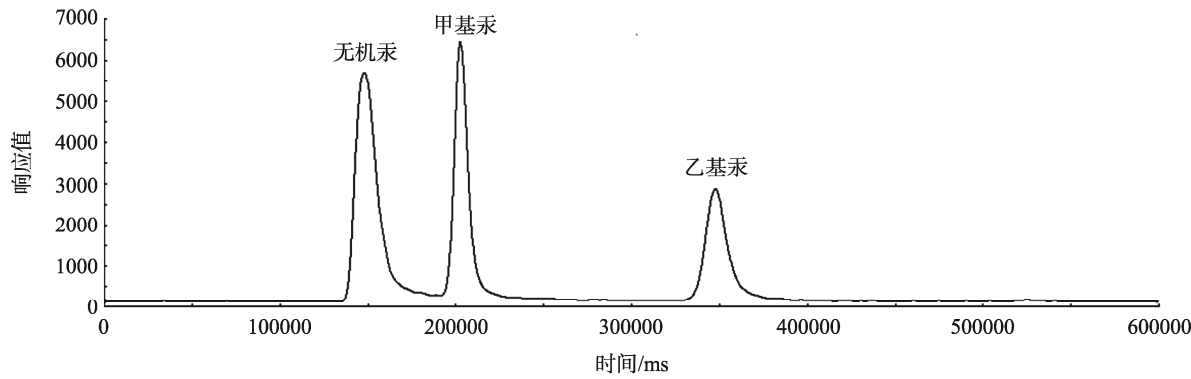


图 1 无机汞、甲基汞、乙基汞分离色谱图
Fig.1 Chromatogram of inorganic mercury, methyl mercury and ethyl mercury

表 3 汞形态回收率与精密度(n=6)
Table 3 Recoveries and precisions of mercury form (n=6)

食品基质	检测项目	本底值/(mg/kg)	添加量/(mg/kg)	测定结果/(mg/kg)					平均值/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
				1	2	3	4	5			
虾	Hg ²⁺	ND	0.050	0.047	0.042	0.043	0.040	0.046	0.044	87.2	6.61
			0.30	0.28	0.29	0.25	0.26	0.27	0.270	90.0	5.86
	甲基汞	0.015	0.050	0.068	0.067	0.069	0.064	0.062	0.066	102.0	4.42
			0.30	0.32	0.33	0.30	0.32	0.32	0.32	101.0	3.44
	乙基汞	ND	0.050	0.051	0.046	0.042	0.049	0.052	0.048	96.0	8.46
			0.30	0.31	0.29	0.30	0.31	0.28	0.30	99.3	4.38

3.2 回收率实验

按方法测定虾肉样品，并在其中添加 2 个水平的 Hg²⁺、甲基汞、乙基汞混合标准溶液，6 次平行实验。计算回收率和相对标准偏差，如表 3。回收率在 87.2%~102.0% 之间，相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 3.44%~8.46%之间，符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》^[6]要求。

3.3 质量控制实验

为了保证数据结果的准确性，实验室以大虾粉 GSB-28[总汞参考值(0.049±0.008) mg/kg]和海鱼粉 CNSA GSB-4(总汞反馈值 30 mg/kg)为质控品，检测的大虾粉和海鱼粉中各形态汞总含量分别占总汞含量的 87.5%和 89%，认为检测结果可信。

3.4 样品测定及评价

检测结果虾黄和虾肉均未检出 Hg²⁺和乙基汞，小龙虾样品中汞的主要存在形态是甲基汞。松花江流域小龙虾黄甲基汞平均含量在 0.0054~0.017 mg/kg 之间，虾肉中甲基汞平均含量在 0.0059~0.041 mg/kg 之间。非松花江流域小龙虾黄中甲基汞平均含量在 0.0013~0.0045 mg/kg 之

间；虾肉甲基汞平均含量在 0.0075~0.021 mg/kg 之间，具体见表 4。本文甲基汞含量研究结果与童银栋等^[7]研究的虾类甲基汞含量结果相似。依据 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[8]规定水产动物及其制品甲基汞的限量值 0.5 mg/kg；肉食性鱼类及其制品甲基汞的限量值为 1.0 mg/kg，检测结果均符合国家标准。

从表 4 的检测结果可以看出，小龙虾肉比小龙虾黄更容易富集甲基汞，这一结果与毛云中等^[9]小龙虾头、尾的中汞元素分布监测的研究结果呈相同趋势。此外，松花江流域小龙虾甲基汞含量比非松花江流域甲基汞含量高，林春野等^[5]2005 年报道的《松花江水体沉积物汞污染的生态风险》，松花江吉林段监测哈达湾、哨口、白棋、五棵松、五家站、松原 6 个监测点沉积物中汞含量分别为 1.2733、0.4349、0.3791、0.2831、0.0891、0.2380 mg/kg，整个松花江吉林段均处于富集污染状态，另有研究表明松花江吉林至三岔河口沉积物中汞需要 40 余年才能降到本底水平^[8,9]，因此，松花江流域小龙虾甲基汞含量比非松花江流域甲基汞含量高这一现象与松花江流域的曾经汞污染或许存在一定联系。一些研究^[10-15]也证实松花江流域样品汞含量普遍高于对照组样品汞含量，近年来未见该类报道。

表 4 小龙虾黄、尾中甲基汞含量
Table 4 Contents of methyl mercury in crayfish yellow and meat

	样品量	采集区域	平均值/(mg/kg)	检测值范围/(mg/kg)	检出率/%	合格率/%
虾黄	15	松花江流域	0.011	0.0054~0.017	100	100
	15	非松花江流域	0.0055	0.0013~0.0045	100	100
虾肉	15	松花江流域	0.034	0.0059~0.041	100	100
	15	非松花江流域	0.014	0.0075~0.021	100	100

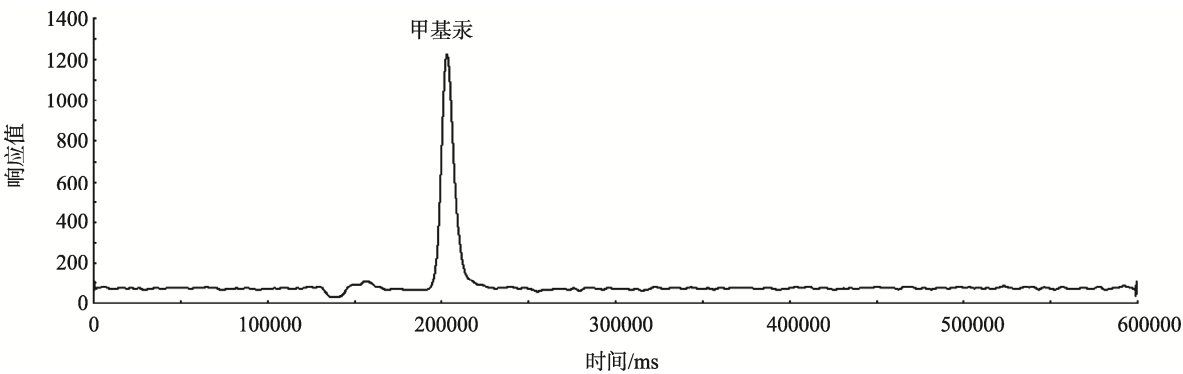


图 2 熟小龙虾样品色谱图
Fig.2 Chromatogram of cooked crayfish samples

另外,考虑日常生活中小龙虾的食用习惯为熟制食用,因此实验室分别将两流域内的小龙虾样本取虾肉部分,等质量混匀后,根据吉林当地的使用习惯烹制,混匀,按方法测定其甲基汞含量,图 2 为熟虾肉样品图。结果表明松花江流域内小龙虾的甲基汞含量为 0.033 mg/kg,非松花江流域小龙虾的甲基汞含量为 0.014 mg/kg,比较松花江流域小龙虾肉中甲基汞平均含量 0.034 和非松花江流域小龙虾肉中甲基汞平均含量 0.014 mg/kg,发现小龙虾加热烹制后并没有明显使甲基汞含量降低。

4 结 论

采集并测定吉林省松花江流域、非松花江流域小龙虾样品中的各种汞形态含量,结果显示小龙虾虾黄和虾肉中均未检出 Hg^{2+} 和乙基汞,小龙虾黄和小龙虾肉中均存在甲基汞污染,甲基汞在虾肉的富集程度要高于虾黄,加热过程不能使小龙虾中蓄积的甲基汞分解;松花江流域小龙虾中甲基汞含量高于非松花江流域小龙虾中甲基汞含量。依据 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中甲基汞的限量规定,未发现超标现象,均可以安全食用。但考虑甲基汞的生物体中富集性,建议合理膳食,避免贪食小龙虾对身体造成伤害。

参考文献

[1] 王蕴馨,李青,边疆,等. 2010 年吉林省销售的部分海鱼中甲基汞的检测结果分析[J]. 中国卫生检验杂志. 2011, 21(9): 2318-2319.

Wang YX, Li Q, Bian J, *et al.* Analysis of methyl-mercury level in some fishes that sold in Jilin province in 2010 [J]. Chin J Health Lab Technol, 2011, 21(9): 2318-2319.

[2] 郭金芝,刘思洁,边疆,等. 吉林省居民膳食中汞污染水平及风险监测[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3623-3628.

Guo JZ, Liu SJ, Bian J, *et al.* Analysis of mercury species pollution levels and risks in the diet of residents in Jilin province [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(14): 3623-3628.

[3] 武超,张兆吉,费宇红,等. 天津污染灌溉区水稻土壤汞形态特征及食品安全评估[J]. 农业工程学报, 2016, 32(18): 207-212.

Wu C, Zhang ZJ, Fei YH, *et al.* Characteristics of mercury form in soil-rice system and food security assessment in wastewater-irrigated paddy fields of Tianjin [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2016, 32(18): 207-212.

[4] Boening DW. Ecological effects, transport, and fate of mercury: A general review [J]. Chemosphere, 2000, 40: 1335-1351.

[5] 武汉大学. 分析化学(第五版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.

Wuhan University. Analytical chemistry (Fifth Edition) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.

[6] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].

GB/T 27404-2008 Laboratory quality control standard food physical and chemical testing [S].

[7] 童银栋,郭明,胡丹,等. 北京市场常见水产品中总汞、甲基汞分布特征及使用风险[J]. 生态环境学报. 2010, 19(9): 2187-2191.

Tong YD, Guo M, Hu D, *et al.* Analysis and risk assessment of total mercury and methylmercury in aquatic products in Beijing market [J]. Ecol Environ Sci, 2010, 19(9): 2187-2191.

[8] 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-Limit of contaminants in

- food [S].
- [9] 毛云中, 孟元华, 周磊, 等. 小龙虾中常见的污染物分析[J]. 职业与健康, 2012, 28(9): 1092–1093.
- Mao YZ, Meng YH, Zhou L, *et al.* Analysis of common pollutant in crayfish [J]. Occup Health, 2012, 28(9): 1092–1093.
- [10] 林春野, 周豫湘, 呼丽娟, 等. 松花江水体沉积物汞污染的生态风险[J]. 环境科学学报, 2007, 27(3): 466–473.
- Lin CY, Zhou YX, Hu LJ, *et al.* Ecological risk assessment of mercury pollution in sediment of Songhua river [J]. Acta Sci Circum Stant, 2007, 27(3): 466–473.
- [11] 王宁, 朱颜明, 朴玉明, 等. 松花江上游地区汞污染的化学生态效应[J]. 地理科学, 2005, 25(6): 737–741.
- Wang N, Zhu YM, Piao YM, *et al.* Chemical ecology effect of mercury pollution on upper Songhua river areas [J]. Sci Geograph Sin, 2005, 25(6): 737–741.
- [12] 刘永懋, 王稔华, 翟平阳, 等. 中国松花江甲基汞污染防治与标准研究[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- Liu YM, Wang RH, Zhai PY, *et al.* Study on the control and standard of methyl mercury pollution in Songhua River of China [M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [13] 张曼胤, 李梦洁, 崔丽娟, 等. 松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征[J]. 环境科学, 2018, 39(1): 415–421.
- Zhang MY, Li MJ, Cui LJ, *et al.* Distribution characteristics of mercury in reed leaves from the jiapigou gold mine in the Songhua river upstreet [J]. Environ Sci, 2018, 39(1): 415–421.
- [14] 史力田, 任锐, 唐玄乐, 等. 松花江肇源江段汞污染区鸭脏器硒和汞含量调查[J]. 环境与健康杂志, 2001, 18(6): 383.
- Shi LT, Ren R, Tang XY, *et al.* Selenium and mercury contents in duck viscera in zhaoyuan section of Songhua river [J]. J Environ Health, 2001, 18(6): 383.
- [15] 张磊, 王启超, 邵志国. 第二松花江鱼及蚌汞含量现状及演变规律[J]. 生态环境, 2005, 18(6): 113–115, 125.
- Zhang L, Wang QC, Shao ZG. Mercury contamination of fish in Di'er Songhua river of China: The present station and evolution law [J]. Ecol Environ Sci, 2005, 18(6): 113–115, 125.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



郭金芝, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为理化检验。

E-mail: 178200201@qq.com



刘思洁, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品安全检测与风险评估。

E-mail: 0928lsj@163.com