

2019年河北省市售虾蛄(皮皮虾)重金属污染情况调查

付志斌, 赵晨曦, 李 锦, 秦晓娟, 高 佳, 刘玉欣*

(河北省疾病预防控制中心, 河北省食品安全风险监测重点实验室, 石家庄 050021)

摘要: **目的** 了解2019年河北省市售虾蛄中重金属污染情况。**方法** 按照《2019年河北省食品污染物风险监测方案》的要求,对河北省11个地市及雄安新区共计106份虾蛄样品进行Pb、Ni、Hg(总)、As(总)、Li、V、Mn、Ba、Cd、Cr、Al、Sb、Cu、Sn、Se共15种元素的检测,并对检测结果进行统计分析。**结果** Hg、As、Mn、Cd、Cu、Se的检出率为90%以上,As、Cd的检出率达到了100%,其余元素的检出率在36.8%~89.6%之间,元素镉超标率达到了86.8%。Pb、Ni、Hg(总)、As(总)、Li、V、Mn、Ba、Cr、Al、Sb、Cu、Sn、Se元素均检出,但并未超出GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中的限值要求。**结论** 去除虾蛄腺可降低镉元素的检测值,虽然河北省虾蛄抽查样品89.9%镉超标,但经过计算评估,虾蛄中的镉元素对人体健康的风险可以接受。

关键词: 虾蛄; 重金属; 监测; 分析

Heavy metal pollution of shrimp (prawns) sell in Hebei province in 2019

FU Zhi-Bin, ZHAO Chen-Xi, LI Jin, QIN Xiao-Juan, GAO Jia, LIU Yu-Xin*

(Hebei Province Center for Disease Control and Prevention, Key Laboratory for Food Safety Risk Monitoring of Hebei Province, Shijiazhuang 050021, China)

ABSTRACT: Objective To understand the pollution of heavy metals in shrimps sold in Hebei province in 2019. **Methods** According to the requirements of *Hebei food pollutant risk monitoring program in 2019*, the total of 106 samples from 11 cities and Xiong'an new district of Hebei province were tested for 15 elements [Pb, Ni, Hg (total), As (total), Li, V, Mn, Ba, Cd, Cr, Al, Sb, Cu, Sn, Se], and the test results were statistically analyzed. **Results** The detection rates of Hg, As, Mn, Cd, Cu and Se were more than 90%, while those of As and Cd were 100%, the detection rates of other elements were 36.8%–89.6%, and the exceeding standard rate of elemental cadmium was 86.8%. The Pb, Ni, Hg (total), As (total) and Li, V, Mn, Ba, Cr, Al, Sb, Cu, Sn, and Se were detected. However, it did not exceed the limit requirement of GB 2762—2017 *National food safety standard-Maximum levels of contaminants in foods*. **Conclusion** The removal of shrimp glands can reduce the detection value of cadmium. Although 89.9% of shrimp samples in mantis shrimps in Hebei province exceeded the cadmium level, the risk of cadmium in mantis shrimps to human health is acceptable after calculation and evaluation.

KEY WORDS: shrimp; heavy metals; monitoring; analysis

*通信作者: 刘玉欣, 主任技师, 主要研究方向为食品及饮用水质量与安全检测技术。E-mail: hbcdc1208@163.com

*Corresponding author: LIU Yu-Xin, Senior Technologist, Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China. E-mail: hbcdc1208@163.com

0 引言

虾蛄在我国沿海地区分布广泛,产量较大,河北地区普遍称为皮皮虾,因其食用口感鲜美,富含蛋白质且脂肪含量低,一直受到广大消费者的喜爱。随着近些年经济发展,海洋的金属污染情况日益加剧,由于虾蛄喜食小型无脊椎动物如鱼、虾、贝类等,海洋环境中的金属元素容易在虾蛄体内富集^[1]。

河北省作为沿海省份,是我国主要的海产品产区之一,2018年海产品产量达到76.77万t^[2],其中虾蛄是主要的海洋食用虾蟹类海产品。因此,虾蛄中重金属污染情况更值得关注。虽然关于虾蛄中重金属研究的文章不少,但多数限于某个地区或重金属种类只有铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)。本研究通过对2019年河北省11个地市及雄安新区市售的106份虾蛄样品中的Pb、Ni、Hg(总)、As(总)、Li、V、Mn、Ba、Cd、Cr、Al、Sb、Cu、Sn、Se共计15种金属元素含量进行检测、分析,了解河北省虾蛄中重金属的污染水平和趋势,开展食品安全风险预警,以期为人们如何食用可减少重金属的摄入提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

iCAP Q 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); BS223S 天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); MaRSX press 高压密闭微波消解系统(美国 CEM 公司); 恒温干燥箱、EXF24086V 超低温-80℃冰箱(北京五洲东方科技发展有限公司); GM200 高速粉碎机(德国 Retsch 公司)。

除非另有说明,本研究所用试剂均为优级纯。水为符合 GB/T 6682—2008《分析实验室用水国家标准》规定的一级水。硝酸(分析纯,德国默克公司); 过氧化氢(优级纯,国药集团化学试剂有限公司); 混合元素标准溶液(美国 PE 公司); 内标元素标准溶液(美国安捷伦公司)。

1.2 样品来源

河北省 11 个地市及雄安新区采集虾蛄样本 106 份。将虾蛄去头,剥去外壳,取可食部分,用均浆机制成匀浆,储于洁净的塑料瓶中,并作好标记,于-18℃冰箱中保存备用。

1.3 实验方法

取 0.3~1 g 试样于聚四氟乙烯消解罐中,加入 6 mL 硝酸,冷消化 1~2 h,加入 1 mL 过氧化氢,按照微波消解仪标准操作步骤进行消解(消解完全后,用超纯水将消化液定容至 25 mL,混匀备用,同时做 2 个空白实验。采用电感

耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定样品中金属元素的含量,用内标法定量。为保证结果数据的准确性,通过测定试剂空白和标准物质进行样品的质量控制。

1.4 评价方法

参照 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[3]关于水产品中的铅、砷、铬、镉、汞等元素的限量:铅 0.50 mg/kg、铬 2.0 mg/kg、镉 0.5 mg/kg、汞 0.5 mg/kg。其余金属元素 GB 2762—2017 无限值要求。

2 结果与分析

2.1 各元素检出率

监测的 15 种元素在虾蛄样品中均有检出,其中 Hg、As、Mn、Cd、Cu、Se 的检出率为 90%以上,As、Cd 的检出率达到了 100%,其余元素的检出率在 36.8%~89.6%之间。见图 1。

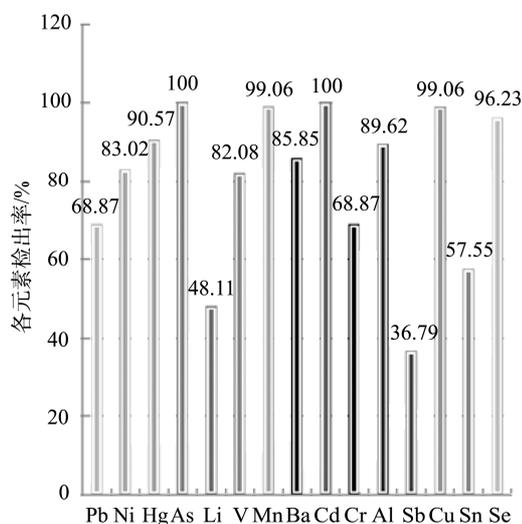


图 1 虾蛄中各元素检出率

Fig.1 Detection rates of various element in shrimps

2.2 虾蛄中各元素检出值

按照 GB 2762—2017^[3]中的限值要求,元素 Cd 的限值为 0.5 mg/kg,此次检测的 106 份虾蛄样品中有 92 份 Cd 的检测值大于限值要求,检测值范围为 0.043~2.61 mg/kg,其余元素未见超标。GB 2762—2017 中虽未对 Cu、总 As、总 Hg 的限值作要求,但 Cu、总 As、总 Hg 的检测最高值分别达到 74.3、7.82 和 0.11 mg/kg;平均检测值分别为 18.6、3.61 和 0.014 mg/kg。见表 1。

表 1 各元素在虾蛄中检出情况
Table 1 Detection of various elements in shrimps

元素	样本量/份	含量/(mg/kg)			检出数量/份	检出率/%	超标数量/份	超标率/%
		最小值	平均值	最大值				
Pb	106	-	0.0307	0.135	73	68.87	0	0
Ni	106	-	0.193	0.46	88	83.02	0	0
Hg	106	-	0.014	0.11	96	90.57	0	0
As	106	0.170	3.61	7.82	106	100	0	0
Li	106	-	0.0356	0.196	51	48.11	0	0
V	106	-	0.0229	0.249	87	82.08	0	0
Mn	106	-	1.06	5.5	105	99.06	0	0
Ba	106	-	0.18	1.93	91	85.85	0	0
Cd	106	0.043	1.19	2.61	106	100	92	86.79
Cr	106	-	0.0972	0.92	73	68.87	0	0
Al	106	-	2.57	18	95	89.62	0	0
Sb	106	-	0.00396	0.0448	39	36.79	0	0
Cu	106	-	18.6	74.3	105	99.06	0	0
Sn	106	-	0.716	9.49	61	57.55	0	0
Se	106	-	0.69	2.45	102	96.23	0	0

注:“-”为小于检出限。

2.3 镉元素检出及超标情况

在河北省 11 个地市及雄县、容城县采集检测的虾蛄样品中,唐山市采集的 10 份虾蛄样品中镉元素均有检出,但均未超过 GB 2762—2017^[3]中的限值要求;张家口市采集的 10 份虾蛄样品中,镉元素均有检出,有 6 份超过 GB 2762—2017^[3]中的限值要求,河北省其余各地采集的虾蛄样品镉元素均超过国家规定限值。见表 2。

2.4 河北省城乡居民经由水产品镉暴露水平

根据粮农组织(Food and Agriculture Organization, FAO)、世界卫生组织(World Health Organization, WHO)、食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)、食品添加剂联合专家委员会(Joint Expert committee on Food Additives, JECFA)制定的镉暂定每月可耐受摄入量(provisional tolerable monthly intake, PTMI)为 0.025 mg/kg·BW^[4],计算居民膳食镉的安全限值(margin of safety, MOS),并进行初步的镉暴露评估。公式: $MOS=PTMI/\text{每月膳食暴露量}$,其中 $MOS>1$ 表示该物质对人体健康的风险可以接受, $MOS<1$ 表示存在一定的健康风险。

表 2 镉元素检出及超标情况统计
Table 2 Statistics of detection and exceeding standard of cadmium

监测地区	样本量	样本检出量	样本超标数量	检测超标数量
雄县	2	2	2	2
保定市	9	9	9	9
沧州市	10	10	10	10
承德市	7	7	7	7
邯郸市	10	10	10	10
衡水市	8	8	8	8
廊坊市	6	6	6	6
容城县	3	3	3	3
唐山市	10	10	0	0
邢台市	10	10	10	10
秦皇岛市	8	8	8	9
石家庄市	13	13	13	13
张家口市	10	10	6	6

按照《中国居民营养与健康状况检测 2010-2013 年综合报告》，城乡居民平均鱼虾类摄入量为 23.6 g/人*日，以平均 11% 人每周最大摄入 6 次计算^[5]，每月 4 周，假设全部为虾蛄，镉以测定的最大值 2.61 mg/kg 计算，居民镉的安全限值为 1.01。公式 $MOS=PTMI/$ 每月膳食暴露量 ($MOS=0.025\times 60\times 1000/23.6\times 6\times 4\times 2.61=1.01$)。

根据河北省城乡居民实际鱼虾类摄入量^[6]计算，河北省城市居民 MOS 为 2.32，农村人口 MOS 为 4.20。虾蛄中的镉对人体健康的风险可以接受。

3 讨论

重金属 Cd 主要工业污染源是电镀、五金加工、采矿、石油化工和化学工业等废水的排放。虾蛄中镉含量较高早有报道^[7]，且虾蛄对镉具有较强的富集能力^[8]。本研究发现，检测的 106 份当地市售或产出的虾蛄样品中，镉元素样品的检出率为 100%，超标率为 86.79%。唐山市、张家口市采集的虾蛄样品中镉元素有检出但没有超过国家限值，这 2 个地区在虾蛄前处理过程中依据当地食用习惯去除了虾蛄的虾腺，只取了肌肉部分进行了检测；其余地区镉元素超标样品在检测的前处理过程中没有去除虾腺，只是去除虾蛄头部和外壳后用匀浆机匀浆后测定。有报道称在虾蛄的可食用部分中，虾腺中镉的含量高于肌肉中镉的含量^[9]。本研究也可以看出：去除虾蛄的虾腺，重金属镉在虾蛄内虽仍有检出，但并未超过 GB 2762—2017^[3]中的限值要求。

海产品富含优质的蛋白质，是人类摄取优质蛋白的主要来源之一，由于重金属砷、铜容易在海产品如鱼类、虾类、贝壳类等体内富集。有研究表明甲壳类对 Cu、As 均有较强的富集能力^[1]。本研究发现，虾蛄中的铜含量较高，检出率达到了 99% 以上，但是铜作为生命体的必须元素，在生长过程中存在主动富集的情况^[10]，虽然 GB 2762—2017 中取消了铜的限值，但铜的过量摄入仍会对健康造成危害^[11]。

海产品中砷包括无机砷(亚砷酸盐、砷酸盐)和有机砷(砷胆碱、砷甜菜碱、砷糖、砷脂等)^[12]；砷的形态不同其毒性也不同^[13]。海产品砷主要是无毒的有机砷，可通过人体代谢排出体外^[14]；有毒的无机砷可通过食物链累积，对人体身体健康构成严重威胁^[15]。本研究中，虾蛄中总砷的含量较高，检出率达到了 100%，由于无机砷占总砷的百分比比较低^[7]，虾蛄中砷对人体的危害还需进一步研究。本研究数据来源为 2019 年国家食品污染和有害因素风险监测项目，由于当时的监测要求只做了总砷，并未对虾蛄中的无机砷做检测。

GB 2762—2017 中并没有虾蛄中总 Hg 的限值，对甲基汞做了限值要求并规定水产动物及其制品可先测定总汞，

当总汞水平不超过甲基汞限量值时，不必测定甲基汞；否则，需再测定甲基汞。

4 结论

本研究对河北省 106 份虾蛄样品进行 Pb、Ni、Hg(总)、As(总)、Li、V、Mn、Ba、Cd、Cr、Al、Sb、Cu、Sn、Se 共 15 种元素的检测，除 Cd 元素外，其他元素虽有检出，但并未超出 GB 2762—2017 中的限值要求。

由于在前处理中去除虾腺的虾蛄镉未超标，提示人们在食用虾蛄时可以通过去除虾蛄的虾腺来减少重金属镉的摄入。虽然河北省虾蛄抽查样品 89.9% 镉超标，但经过计算评估，虾蛄中的镉元素对人体健康的风险可以接受。

参考文献

- [1] 张晓举, 赵升, 冯春晖, 等. 渤海湾南部海域生物体内的重金属含量与富集因素[J]. 大连海洋大学学报, 2014, 29(3): 267-271.
ZHANG XJ, ZHAO S, FENG CH, *et al.* Heavy metal content and enrichment factors in organisms in the southern Bohai bay [J]. J Dalian Ocean Univ, 2014, 29(3): 267-271.
- [2] 国家统计局. 海产品产量(河北 2018)[EB/OL]. [2020]. <https://data.stats.gov.cn/search.htm?s=%E6%B5%B7%E4%BA%A7%E5%93%81%20%E6%B2%B3%E5%8C%97>
National Bureau of Statistics. Seafood output (Hebei 2018) [EB/OL]. [2020]. <https://data.stats.gov.cn/search.htm?s=%E6%B5%B7%E4%BA%A7%E5%93%81%20%E6%B2%B3%E5%8C%97>
- [3] 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 pollutants in food [S].
- [4] Joint Expert committee on Food Additives(JECFA). Summary and conclusions of the seventy-third meeting of joint FAO/WHO expert committee on food additives [R].
- [5] 常继乐, 王宇. 中国居民营养与健康状况检测 2010-2013 年综合报告[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2016.
CHANG JL, WANG Y. A comprehensive report on nutrition and health status of Chinese residents from 2010 to 2013 [M]. Beijing: Peking University Medical Press, 2016.
- [6] 田美娜, 陈磊, 宋立江, 等. 河北省 7 个监测点城乡居民膳食结构分析[J]. 现代预防医学, 2015, 42(20): 3679-3681.
TIAN MN, CHEN L, SONG LJ, *et al.* Analysis of dietary structure of urban and rural residents in 7 monitoring sites in Hebei province [J]. Mod Prev Med, 2015, 42(20): 3679-3681.
- [7] 高志杰, 汪婵娜, 姚浔平, 等. 海产品中重金属铅、汞、镉、铬对人体健康的潜在风险评价[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(7): 1019-1021, 1025.
GAO ZJ, WANG LN, YAO XP, *et al.* Potential health risk of lead, mercury, cadmium and chromium in sea foods [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(7): 1019-1021, 1025.
- [8] JOHANSEN P, PARS T, BJERREGAARD P. Lead, cadmium, mercury and selenium intake by Greenlanders from local marine food [J]. Sci Total Environ, 2000, 245(1-3): 187-194.

- [9] 赵艳芳, 康绪明, 宁劲松, 等. 虾蛄可食组织中镉和砷的形态及分布特征[J]. 食品科学, 2020, 41(8): 282–287.
ZHAO YF, KANG XM, NING JS, *et al.* Morphology and distribution of cadmium and arsenic in edible tissues of mantis shrimps [J]. Food Sci, 2020, 41(8): 282–287.
- [10] 徐欢欢, 范小勇, 马辉, 等. 褶纹冠蚌铜锌超氧化物歧化酶的可溶性表达及其活性分析[J]. 水生生物学报, 2012, 36(1): 156–160.
XU HH, FAN XY, MA H, *et al.* Soluble expression and bioactivity detection of intracellular Cu/Zn superoxide dismutase from *Cristaria plicata* [J]. Acta Hydrobiol Sinica, 2012, 36(1): 156–160.
- [11] 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.* Pollution characteristics and health risks of heavy metals from marine edible shellfish in China [J]. Chin J Food Hyg, 2016, 28(2): 175–181.
- [12] 刘香丽, 汪倩, 宋超, 等. 不同砷形态在水产品中的毒理及转化研究进展[J]. 农学学报, 2019, 9(12): 33–38.
LIU XL, WANG Q, SONG C, *et al.* Research progress on toxicology and transformation of different arsenic forms in aquatic products [J]. J Agric, 2019, 9(12): 33–38.
- [13] 颜惠芬, 符郁馥, 林志藩, 等. 水产品中砷的形态分布研究[J]. 现代食品, 2019, (4): 180–185.
YAN HF, FU YF, LIN ZF, *et al.* Preliminary study on speciation distribution characteristics of arsenic in aquatic products [J]. Mod Food, 2019, (4): 180–185.
- [14] MUÑOZ O, DEVESA V, SUÑER MA, *et al.* Total and inorganic arsenic in fresh and processed fish products [J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(9): 4369–4376.
- [15] 王浩然, 伊丽丽, 王红卫, 等. 秦皇岛近海域海产品中铅、镉、汞、砷检测与安全性评价[J]. 现代预防医学, 2018, 45(11): 1960–1963.
WANG HR, YIN LL, WANG HW, *et al.* Detection and safety evaluation of lead, cadmium, mercury and arsenic in marine products of Qinhuangdao [J]. Mod Prev Med, 2018, 45(11): 1960–1963.

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介



付志斌, 主管技师, 主要研究方向为食品及饮用水质量与安全检测技术。
E-mail: hbcdc1208@163.com



刘玉欣, 主任技师, 主要研究方向为食品及饮用水质量与安全检测技术。
E-mail: hbcdc1208@163.com