

黄渤海区域养殖扇贝中重金属污染评价

聂虹霞, 王田, 常宏, 谭彩云 (大连众信检测技术有限公司, 辽宁大连 116045)

摘要 [目的]评价黄渤海区域养殖扇贝产品重金属污染情况,为扇贝养殖的安全生产以及扇贝产品的质量控制提供科学依据。[方法]采用电感耦合等离子体原子发射光谱对黄渤海不同养殖海域扇贝体内锌、铅、镉、铁、铜、锰、铝、铬含量进行了测定,以《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》及《海洋生物质量》等卫生要求进行比较,进行黄渤海区域养殖扇贝重金属污染的评价。[结果]试验表明,14种样品中铅含量均不超过0.5 mg/kg,未超过国家标准,且3号、6号样品中铅含量均低于0.1 mg/kg;铜含量均不超过50 mg/kg,未超过国家标准;14种样品中镉的含量均超过0.5 mg/kg,其中11号扇贝镉含量最高,超过国家标准9倍。进行比较后得出,黄渤海区域内扇贝重金属含量大多符合我国相关标准。[结论]各海域扇贝中铅、铜含量均未超过国家相关标准,镉含量均超过国家相关标准,部分海域扇贝中铬含量超过国家标准。

关键词 黄渤海;养殖扇贝;重金属;电感耦合等离子体原子发射光谱

中图分类号 S912 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)18-076-02

Evaluation of Heavy Metal Pollution in the Cultured Scallop in Districts of the Yellow Sea and the Bohai Sea

NIE Hong-xia, WANG Tian, CHANG Hong et al (Dalian Zhongxin Testing Technology Co. Ltd., Dalian, Liaoning 116045)

Abstract [Objective] The aim was to evaluate heavy metal pollution in the cultured scallop in the Yellow Sea and the Bohai Sea, to provide scientific basis for safety production and quality control of scallop. [Method] Concentrations of several heavy metals including zinc, lead, cadmium, ferrum, copper, manganese, aluminum and chromium in the cultured scallop from different districts of the Yellow Sea and the Bohai Sea were analyzed by inductively-coupled-plasma-atomic-emission-spectrum(ICP-AES). The results were compared to sanitary requirement of Marine Biological Quality and Limited Dose of Harmful Substance in Pollution-free Food and Aquatic Products, thus the levels of heavy metals in the cultured scallop were evaluated. [Result] The results showed that among 14 samples, the lead content was under 0.5 mg/kg, contents in sample No. 3 and No. 6 were less than 0.1 mg/kg, copper content was under 50 mg/kg, all lower than national standards. While cadmium content in all 14 samples were more than 0.5 mg/kg, among which sample No. 11 was 9 times higher than national standards. Through comparison, the levels of heavy metals in the cultured scallop mostly meet sanitary requirement. [Conclusion] Lead and copper content in the cultured scallop are below the limits, while cadmium is above, and chromium in some region exceeds the standard.

Key words The Yellow Sea and the Bohai Sea; Cultured scallop; Heavy metal; ICP-AES

自20世纪70年代以来,随着沿海经济的迅速发展,大量工业废水和生活污水以及矿山和冶金工业的重金属污染导致海洋、河流、湖泊水质急剧下降^[1]。这些污染直接威胁水生生物的安全,并通过食物链的传递、富集对人体造成严重危害。贝类作为近海养殖的主要品种,因其生长位置比较固定,易受到环境中污染物的影响^[2]。目前,我国贝类产品质量安全方面仍存在问题,在一定程度上限制了我国水产品的出口^[3]。因此,对贝类产品的品质调查和质量评价十分迫切,具有重要的现实意义。

扇贝是扇贝属的双壳类软体动物的代称,约有400余种。扇贝是我国重要的经济贝类,也是人们喜食的海鲜产品,我国的山东沿海、辽宁沿海都有大量的养殖,产量仅次于牡蛎和蛤类^[4]。扇贝是滤食类生物,主要以细小的浮游植物、浮游动物、细菌以及有机碎屑为饵料,而浮游生物对水体中的重金属富集倍数可以从数十倍达到数十万倍^[5]。在滤食的过程中,被动地受到水体环境中各种因素的影响,扇贝虽然对食物的颗粒大小、形状等有所选择,但除了特别有害的化学刺激物外,通常对食物的化学性质没有选择性,因此重金属富集在扇贝体内^[6]。

污染物中的重金属不易降解,在水体中被水生生物富集,通过食物链对人体造成威胁^[7]。贺广凯在1996年对黄

渤海沿岸经济贝类中重金属残留水平进行研究,结果表明,黄渤海域13种经济贝类重金属仅有铜未超过双壳类软体动物评价标准,锌、铅分别有1个站位超标,而铬和镉则呈现出不同程度污染^[8]。冯志权等对北方海洋生态站几种经济动物体内5种重金属残留量研究表明,各站位生物体内只有汞和铜的含量符合我国国家标准中关于食品中含量的限量卫生标准,其他重金属含量均有超标现象^[9]。薛克等对辽宁沿海贝类体内重金属含量分析后发现,当海域受到污染时,定居性贝类品种暴污时间较长,将有害物质富集在体内,重金属锌、镉、铜、铅、汞在辽宁沿海部分贝类中残存^[10]。

笔者从黄渤海14个具有代表性的海域取样,采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术测定扇贝对锌、铅、镉、铁、铜、锰、铝、铬几种重金属的蓄积水平,评价扇贝产品质量,为扇贝养殖的安全生产以及扇贝产品的质量控制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品。在黄渤海区域选取14个具有代表性的海域进行取样,样品编号分别为:1号、2号、3号、4号、5号、6号、7号、8号、9号、10号、11号、12号、13号、14号,共14种扇贝样品。

1.1.2 主要仪器与试剂。电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES),Perkin Elmer股份有限公司;MiniQ超纯水系统;组织粉碎机;标准筛,80目;电子天平;可调式恒温电热板。硝酸、高氯酸,均为优级纯;锌、铅、镉、铁、铜、锰、铝、铬金属

基金项目 国家科技支撑计划项目(2014BAK13B01)。

作者简介 聂虹霞(1986-),女,四川广元人,从事食品安全检测方面的研究。

收稿日期 2016-05-09

标准溶液,购于中国计量科学研究院。

1.2 方法

1.2.1 样品的前处理。将扇贝样品去壳,用超纯水洗净泥沙,冻干。冻干品用组织粉碎机粉碎至粉末状态,过 80 目筛,置于聚乙烯塑料袋中,于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下密封保存备用。

1.2.2 样品消化。采用湿法消化^[11-12],分别称取各样品 0.5 g 于 50 mL 石英三角瓶中,加入 10 mL 硝酸,浸泡过夜,每个样品做 3 个平行。瓶口加一小漏斗,置于电热板上加热消化。如未消化好而酸液过少时,取下冷却,再补加几毫升硝酸继续消化,直至溶液无色透明。待三角瓶中液体接近 2~3 mL 时,取下冷却。用超纯水定容至 50 mL 容量瓶中,混匀待测。取与消化样相同量的酸液,按上述操作步骤做试剂空白试验。

1.2.3 标准曲线的绘制。根据多元素标准溶液,配制锌 0、2、4、8、10、12 $\mu\text{g/mL}$; 铅 0、0.02、0.04、0.08、0.10、0.15 $\mu\text{g/mL}$; 镉 0、0.01、0.02、0.04、0.08、0.10 $\mu\text{g/mL}$; 铁 0、2、4、8、1、12 $\mu\text{g/mL}$; 铜 0、5、10、15、20、25 $\mu\text{g/mL}$; 锰 0、3、4、8、10、12 $\mu\text{g/mL}$; 铝 0、2、4、8、10、12 $\mu\text{g/mL}$; 铬 0、0.02、0.04、0.08、0.10、0.12 $\mu\text{g/mL}$ 。以信号强度为纵坐标 y ,相应元素的质量浓度为横坐标 x ,分别绘制 8 种元素的标准曲线。

1.2.4 重金属的测定。选择锌、铅、镉、铁、铜、锰、铝、铬 8 种重金属为指标,利用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)对金属元素进行测定。检测条件为:等离子体气流量 20 L/min; 辅助气流量 0.3 L/min; 雾化器气体流量 0.24 L/min; 蠕动泵转速 1.0 mL/min。锌、铅、镉、铁、铜、锰、铝、铬这 8 种重金属元素的检测波长分别是:206.20、220.35、

228.80、238.20、327.39、257.61、396.15、267.72 nm。

1.2.5 评价方法。评价标准参照《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》NY5073—2006^[13],《海洋生物质量》GB 18421—2001^[14]以及《鲜、冻动物性水产品卫生标准》GB 2733—2005^[15]。具体标准限量如下:Zn,50 mg/kg^[10];Pb,1.0 mg/kg^[9];Cd,1.0 mg/kg^[9];Cu,50 mg/kg^[9];Cr,2.0 mg/kg^[10]。

2 结果与分析

2.1 标准曲线 锌、铅、镉、铁、铜、锰、铝、铬 8 种重金属元素的线性回归方程见表 1,经分析,8 种元素校准曲线线性良好, $R^2 \geq 0.999$ 。

表 1 线性回归方程及相关系数

元素 Elements	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 R^2 Correlation coefficient
锌(Zn)	$y = 4.740 \times 10^5 x - 7.02 \times 10^4$	0.999 1
铅(Pb)	$y = 6.245 \times 10^4 x - 437.41$	0.999 6
镉(Cd)	$y = 1.015 \times 10^6 x - 623.86$	0.999 2
铁(Fe)	$y = 1.387 \times 10^6 x - 1.948 \times 10^5$	0.999 3
铜(Cu)	$y = 7.964 \times 10^5 x - 2.236 \times 10^4$	0.999 0
锰(Mn)	$y = 8.952 \times 10^6 x - 1.445 \times 10^5$	0.999 1
铝(Al)	$y = 8.476 \times 10^5 x - 3.797 \times 10^4$	0.999 5
铬(Cr)	$y = 1.031 \times 10^6 x + 5280$	0.999 2

2.2 扇贝中重金属含量 14 个不同养殖区域扇贝中重金属含量见表 2。

由表 2 可知,14 种样品中铅含量均不超过 0.5 mg/kg,未超过国家标准,且 3 号、6 号样品中铅含量均低于 0.1 mg/kg。铜含量均不超过 50 mg/kg,未超过国家标准。14 种样品中镉

表 2 扇贝重金属含量

Table 2 Heavy metal contents of scallop

样品编号 Sample No.	锌 (Zn)	铅 (Pb)	镉 (Cd)	铁 (Fe)	铜 (Cu)	锰 (Mn)	铝 (Al)	铬 (Cr)
1	42.000 ± 0.033	0.180 ± 0.079	3.730 ± 0.003	132.640 ± 0.010	3.520 ± 0.037	7.130 ± 0.024	187.100 ± 0.006	1.710 ± 0.053
2	40.070 ± 0.009	0.184 ± 0.056	3.026 ± 0.017	262.730 ± 0.023	2.440 ± 0.037	9.390 ± 0.011	235.000 ± 0.065	3.470 ± 0.009
3	57.600 ± 0.018	0.060 ± 0.002	2.170 ± 0.109	69.040 ± 0.043	1.020 ± 0.025	5.360 ± 0.091	122.000 ± 0.009	1.130 ± 0.011
4	57.610 ± 0.099	0.106 ± 0.007	3.329 ± 0.015	107.270 ± 0.019	1.570 ± 0.026	6.489 ± 0.037	159.570 ± 0.037	2.850 ± 0.050
5	39.460 ± 0.004	0.130 ± 0.009	2.910 ± 0.041	162.840 ± 0.033	8.360 ± 0.007	8.490 ± 0.101	215.900 ± 0.015	1.770 ± 0.139
6	40.700 ± 0.008	0.080 ± 0.071	2.820 ± 0.157	107.740 ± 0.023	1.580 ± 0.063	6.440 ± 0.039	157.600 ± 0.057	2.050 ± 0.089
7	42.430 ± 0.034	0.140 ± 0.097	2.170 ± 0.067	40.540 ± 0.045	3.510 ± 0.017	3.830 ± 0.126	86.100 ± 0.098	0.970 ± 0.013
8	39.490 ± 0.091	0.110 ± 0.068	2.950 ± 0.025	193.440 ± 0.037	2.270 ± 0.028	6.950 ± 0.051	175.800 ± 0.077	1.650 ± 0.053
9	45.310 ± 0.038	0.170 ± 0.006	3.660 ± 0.002	171.140 ± 0.035	2.140 ± 0.022	7.000 ± 0.003	174.200 ± 0.009	0.730 ± 0.032
10	35.150 ± 0.098	0.140 ± 0.100	4.030 ± 0.056	198.840 ± 0.003	2.800 ± 0.019	7.870 ± 0.021	195.200 ± 0.076	0.220 ± 0.016
11	15.040 ± 0.030	0.320 ± 0.003	4.520 ± 0.001	101.100 ± 0.079	1.940 ± 0.001	4.960 ± 0.013	53.700 ± 0.035	6.690 ± 0.006
12	25.840 ± 0.037	0.326 ± 0.003	2.226 ± 0.003	96.980 ± 0.064	1.470 ± 0.001	3.510 ± 0.037	59.070 ± 0.065	6.620 ± 0.009
13	16.370 ± 0.056	0.353 ± 0.002	1.960 ± 0.007	125.080 ± 0.307	1.480 ± 0.006	6.490 ± 0.009	88.710 ± 0.149	6.970 ± 0.016
14	18.180 ± 0.024	0.310 ± 0.037	1.690 ± 0.011	132.840 ± 0.077	1.800 ± 0.002	5.660 ± 0.012	88.050 ± 0.018	7.266 ± 0.004

的含量均超过 0.5 mg/kg,其中 11 号扇贝镉含量最高,超过国家标准 9 倍。

3 结论与讨论

该研究对黄渤海不同养殖海域扇贝样品中的锌、铅、镉、铁、铜、锰、铝、铬金属含量进行了测定,结果得出,14 种样品中铅、铜含量均未超过国家标准,镉含量均超过国家标准,2

号、11 号、12 号、13 号、14 号样品中的铬含量超过国家标准的 1~2 倍。可以看出,黄渤海养殖海域基本没有铅、铜的污染,镉、铬存在不同程度的污染。

与历史数据比较,黄渤海中扇贝中镉、铬的含量近年来在成倍增长。重金属的超量富集,要引起人们高度重视。

(下转第 90 页)

化螟。

7月下旬~8月上旬,用10%阿维·氟虫双酰胺(稻腾)450 mL/hm²(或40%毒死蜱)+金好年(15%丁硫·吡虫啉)150~300 mL/hm²+30%爱苗(30%苯·甲环唑)300 mL/hm²(或拿敌稳,75%肟菌·戊唑醇 WG225~300 g/hm²)+40%稻瘟灵(富士一号)1 125~1 500 mL/hm²+多力佳600 g/hm²(或美洲星900 g/hm²,或翠兰春750 mL/hm²)+有机硅助剂(杰效利或展透等)75~150 mL/hm²,高温天气,再加碧护45 g/hm²,对水450~600 kg/hm²均匀喷雾。防治稻螟虫、稻纵卷叶螟、稻飞虱、纹枯病、稻瘟病、稻曲病,预防高温热害。

雨水较多的年份,在破口前7~10 d,倒数第1叶和倒数第2叶枕距离为零时一次喷药;用拿敌稳(75%肟菌·戊唑醇 WG)225~300 g/hm²(或爱苗,30%苯·甲环唑300 mL/hm²)+美洲星30袋/hm²(或多力佳600 g/hm²)+有机硅助剂(杰效利或展透等)15~30袋/hm²,高温天气,再加碧护45 g/hm²,对水450~600 kg/hm²均匀喷雾防治稻曲病。阴雨天气打药后7~10 d(或在田间抽穗率达80%时,即开始抽穗3~4 d后,扬花前)再施药1次^[1]。

应根据不同年份天气、雨量、温度和病虫害情报,酌情调整用药次数、使用药剂,病害、虫害发生期重叠可同时进行防治。

(上接第77页)

重金属危害日益显著,应当随时监控贝类污染情况。工业的快速发展,带来的重金属水体污染愈来愈严重,随着时间的推移,可能会出现贝类其他重金属超标,食用贝类的安全性很难保障。目前迫切需要建立全面的水产品质量控制体系,调整以往重视水产品加工过程的卫生质量,忽视养殖过程的卫生控制的做法,加强养殖源头的管理,为人们提供安全、放心、营养的水产品。

参考文献

- [1] 李玉成,严睿文,赵彩平.“贝类预警”技术在淮河五河段水污染物追踪中的应用[J].安徽大学学报,2007,31(6):82-86.
- [2] 宁劲松,尚德荣,赵艳芳,等.青岛市场养殖贝类体内重金属含量的分析[J].安徽农业科学,2010,38(21):11154-11155,11219.
- [3] 庞艳华,隋凯,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.
- [4] 翟毓秀,方建光.中国养殖贝类开拓欧洲市场的思考[J].中国水产,2006(6):10-12.
- [5] 郭晓风,邹胜祥.水产利用化学[M].北京:中国农业出版社,2001,380-383.
- [6] 刘桂荣.扇贝中重金属残留及食用风险分析[D].青岛:中国海洋大学,

3.4.2 草害防治.移栽后3~5 d,用乐草隆(乙草胺23.3%,苄嘧磺隆6.7%)可湿性粉剂450 g/hm²拌肥均匀撒施。上年阔叶草杂草发生重的田块,加10%苄嘧磺隆(或苄磺隆)可湿性粉剂150~300 g/hm²,以提高对阔叶杂草的化除效果,或选用其他优质药剂。

烤田上水前1 d,进行针对性茎叶喷雾处理,药后保水3~5 d。以稗草等禾本科杂草为主的田块,可用稻特利(50%二氯喹啉酸)600~750 g/hm²;以阔叶草为主的田块用10%苄嘧磺隆(或苄磺隆)300 g/hm²。在秧苗5叶期后(千金子3~4叶期)选用10%千金750 mL/hm²,对水600~750 kg/hm²喷雾,或选用其他优质药剂防除千金子。田间没有杂草,可以不防治。

参考文献

- [1] 王键宽,钟爱华,刘志导,等.深两优570的选育及配套高产栽培技术[J].安徽农学通报,2015,21(18):41.
- [2] 唐昌华,陈佑源,夏根和.优质两系杂交籼稻新组合深两优884选育与栽培[J].湖南农业科学,2014(15):20-22.
- [3] 李建武,宋春芳,李楚杰,等.两系杂交稻新组合深两优1813的高产栽培技术及其产量结构相关性分析[J].湖南农业科学,2014(6):15-17.
- [4] 吴光线.深两优5814中稻高产栽培技术[J].安徽农学通报,2012(18):45.
- [5] FORSTER U, WITTMAN G T W. Metal pollution in aquatic environment [M]. Berlin: Springer Verlag, 1984.
- [6] 贺广凯.黄渤海沿岸经济贝类体中重金属残留量水平[J].中国环境科学,1996,16(2):96-100.
- [7] 冯志权,冯金祥,马明辉.北方海洋生态站几种经济动物体内5种重金属残留量[J].海洋环境科学,2004,23(3):32-37.
- [8] 薛克,韩家波,庄人沁.辽宁沿海贝类重金属含量调查[J].水产科学,1994,13(2):16-19.
- [9] ISO 27085,2009 Animal feeding stuffs-Determination of zinc,phosphorus, iron, copper, manganese, cadmium, aluminum and chrome by ICP-AES [S]. Geneva: The International Organization for Standardization, 2009.
- [10] BECHTELL P J, ALEXANDRA C, OLIVEIRA M. Chemical composition of the giant red sea cucumber, *Parastichopus californicus*, commercially harvested in Alaska[J]. Food science and nutrition, 2013, 1(1): 63-73.
- [11] 中华人民共和国农业部.无公害食品 水产品中有毒有害物质限量: NY 5073—2006 [S]. 北京:中国农业出版社,2006.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.海洋生物质量:GB 18421—2001 [S]. 北京:中国标准出版社,2001.
- [13] 中华人民共和国卫生部中国国家标准化管理委员会.鲜、冻动物性水产品卫生标准:GB 2733—2005 [S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [14] 李玉环.贝类体内重金属的富集和消除规律及食用安全性的研究[D].青岛:中国海洋大学,2005.