

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240428001

基于电感耦合等离子体质谱法对广州市售水产品中6种重金属的含量测定与污染评价

陈晓敏*, 陈韵, 梁智安, 胡雯艳, 吴嘉文, 郑灿松

(广州市食品检验所, 广州 511400)

摘要: **目的** 了解和评价广州市水产品中重金属污染水平和现状。**方法** 以2023年广州市售的淡水鱼虾蟹和海水鱼虾蟹等6个类别12个品种181批次水产品作为研究对象, 采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)对水产品中铬、铜、镉、铅、总汞和总砷含量进行测定, 比较不同水产品中重金属含量差异, 并采用单因子污染指数法(pollution index, P_i)和金属污染指数法(metal pollution index, MPI)评价重金属污染程度。**结果** 水产品中6种重金属均有检出, 其中铜、镉和铅有出现超标情况, 超标率分别为3.9%、3.3%和0.6%。铬和总汞总体含量水平较低, 总体单因子污染指数 $P_i < 0.2$ 处于正常水平, 其中虾类水产品的均值含量高于蟹类、鱼类, 有显著性差异($P < 0.05$)。铜、镉、总砷均值含量分别为: 14.6、0.274和3.10 mg/kg, 含量水平总体较高且不同类别之间的差异性较明显($P < 0.05$), 且有超22.1%的水产品处于轻度污染水平及以上。6个类别水产品中海水虾、淡水蟹和海水蟹中重金属含量水平总体较高, 主要为铜、镉和总砷, 蟹类的铜和镉均值含量单因子污染指数为 $0.2 \leq P_i \leq 0.6$, 处于轻度污染水平, 海水虾蟹的总砷处于轻度污染水平及以上。MPI呈现海水蟹>淡水蟹>海水虾>淡水虾>淡水鱼>海水鱼, 说明蟹类水产品污染程度总体高于虾类和鱼类。**结论** 2023年广州市售的水产品存在一定的重金属污染, 蟹类水产品中的铜和镉以及海水产品中的砷污染较为突出, 需进一步加强监管。

关键词: 水产品; 重金属; 含量分析; 污染评价; 电感耦合等离子体质谱法

Content determination and contamination assessment of 6 kinds of heavy metals in aquatic products sold in Guangzhou by inductively coupled plasma mass spectrometry

CHEN Xiao-Min*, CHEN Yun, LIANG Zhi-An, HU Wen-Yan, WU Jia-Wen, ZHENG Can-Song

(Guangzhou Institute for Food Inspection, Guangzhou 511400, China)

ABSTRACT: Objective To understand and contamination assessment of heavy metal in aquatic products in Guangzhou. **Methods** The subjects of the study were 181 batches of aquatic products sold in Guangzhou of 2023, including 6 categories and 12 varieties. determination of chromium, copper, cadmium, lead, total mercury and total arsenic in aquatic products by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), compare the difference of

基金项目: 广州市市场监督管理局科技项目(2023KJ38)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Guangzhou Administration for Market Regulation (2023KJ38)

*通信作者: 陈晓敏, 中级工程师, 主要研究方向为食品无机分析和食品安全。E-mail: chenxiaomin206@163.com

*Corresponding author: CHEN Xiao-Min, Intermediate Engineer, Guangzhou Institute for Food Inspection, Guangzhou 511400, China. E-mail: chenxiaomin206@163.com

heavy metal content in different aquatic products, and contamination assessment of heavy metal by pollution index (P_i) and metal pollution index (MPI). **Results** Six heavy metals were detected in aquatic products, the over-standard rates of copper, cadmium and lead were 3.9%, 3.3% and 0.6%. The mean concentrations of chromium and total mercury the overall levels were low, the $P_i < 0.2$ for all categories of aquatic products were at the normal level, the mean content of chromium and total mercury in shrimp was higher than that in crab and fish ($P < 0.05$). The content of copper, cadmium and total arsenic were higher in general and the average content were 14.6, 0.274 and 3.10 mg/kg. There were significant differences between different types of aquatic products, over 22.1% of aquatic products were at or above the level of light pollution, the overall pollution level was high. The content of heavy metals in shrimps, crabs and crabs were high, mainly copper, cadmium and total arsenic. The results of total arsenic were all over the limit of inorganic arsenic, and the total arsenic in shrimp and crab was at or above the level of light pollution. Copper and cadmium were the main excessive heavy metals in crab aquatic products, the mean concentrations of P_i in copper and cadmium were at light pollution level. The MPI was as follows: Sea crab > fresh water crab > sea shrimp > fresh water shrimp > fresh water fish > sea fish, the pollution degree of crab aquatic products was higher than that of shrimp and fish. **Conclusion** Studies have shown that heavy metals in aquatic products sold in Guangzhou of 2023 are polluted to varying degrees, the pollution levels of copper and cadmium in crab aquatic products and arsenic in marine aquatic products are more serious. There are some risks in aquatic products and further supervision is needed. **KEY WORDS:** aquatic products; heavy metal; content analysis; contamination assessment; inductively coupled plasma mass spectrometry

0 引言

水产品因具有蛋白高、脂肪低、营养均衡等特点,已成为人们摄取动物性蛋白的重要来源之一^[1]。广东作为临海省份,是我国海产品资源丰富的地区,是国内水产大省^[2]。随着现代工业的迅速发展,养殖和捕捞环境不断恶化,逐渐增加了含有重金属的废物和废水排入河口和海滩,导致水体中重金属污染了水生生物^[3-4],进而影响水产品品质,使消费者的健康受到潜在威胁,水产品食用与质量安全成了重点关注对象,对水产品的检测要求也越来越严格^[5-6]。

重金属残留是水产品安全的关注重点之一,水产动物体内富集重金属主要通过鳃吸收周围环境中的重金属并输送到全身各个器官^[7],并通过生物富集和食物链的生物放大作用,最终通过食物进入人体对人体健康产生不利影响。水产品中常见的重金属污染主要有铅、铜、砷、汞、镉、铬等,其来源、毒性和引起的症状各不相同^[8-10]。近年来的研究发现当前水产品仍受到重金属污染,蔡艳等^[11]发现牡蛎中重金属污染水平较高,且铜和镉是牡蛎的主要污染因子;孙玲玲等^[12]发现荣成湾 14 种经济生物体中铅与部分贝类生物体中锌和铬稍有超标,8 种经济生物体中总砷和 1 种生物体中铅含量超出人体消费卫生标准;刘洋等^[13]发现盐城地区水产品均受到一定程度的重金属污染,其中镉、铅、铬超标较为严重;同时值得关注:多种重金属间可能存在协同作用和累积污染的风险^[14-15]。一种重金属虽然污染风险很低,但是多种重金属累积污染可能会存

在健康风险^[16-18]。考虑到水产品中重金属污染的可能性大,有必要针对市售的水产品进行多种常见重金属的同时检测,并进行累积污染评估的研究,以明确水产品中重金属的累积污染风险。

为了解广州市居民食用的水产品中重金属污染情况,并评价其污染程度。本研究以 2023 年广州市售的淡水鱼虾蟹和海水鱼虾蟹等 6 个类别 12 个品种 181 批次水产品作为研究对象,采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)对水产品中铬、铜、镉、铅、总汞和总砷等 6 种重金属的含量进行测定,并统计分析,比较不同水产品中重金属含量差异,并采用单因子污染指数法和金属污染指数法来评价水产品中重金属污染水平,以期为广州市水产品的质量安全控制提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

181 批次样品,来自广州市售。

汞标准溶液、金标准溶液(1000 mg/L)、多元标准溶液(砷、铬、铜、镉、铅质量浓度均为 100 mg/L)、内标混合溶液(10 mg/L)(国家有色金属及电子材料分析测试中心);硝酸(UP 级,苏州晶瑞化学有限公司);调谐溶液(1 μ g/L,美国安捷伦科技有限公司);扇贝生物成分分析标准物质[GBW(E)10024,地球物理地球化学勘察研究所];鱼肉中铅、镉质控样品(QC-RF-712)、鱼肉中总砷、总汞质控样品(QC-RF-713)(中国检验检疫科学研究院测试评价中心)。

7700X 电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦科技有限公司); MARS 6 微波消解仪[培安 CEM 微波化学(中国)技术中心]; VB48UP 消解仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司); MS204TS/02 电子天平[精度 0.001 g, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

水产品中鱼类样品去除内脏和骨头, 虾蟹类样品去除外壳和内脏, 取可食部分匀浆均匀。微波消解法: 称取约 0.50 g 样品, 加入 8 mL 硝酸, 消解罐加盖放置过夜, 按微波消解仪设定步骤(表 1)进行消解, 冷却后取出, 将消解罐放置于消解仪中 100°C 加热 30 min, 用一级水定容至 50 mL, 混匀备用, 待测。同时做空白实验。

表 1 微波消解参考条件
Table 1 Reference condition of microwave digestion

步骤	控制温度/°C	升温时间/min	保持时间/min
1	120	5	5
2	150	5	10
3	190	5	20

1.2.2 标准溶液配制

吸取适量的多元素标准溶液和汞标准溶液, 用 5% 硝酸溶液稀释配制成混合标准工作溶液系列。吸取适量的内标混合溶液, 用 5% 硝酸溶液配制 1.0 mg/L 内标使用溶液。同时在内标溶液中加入适量的金标准溶液, 形成汞标准稳定剂(金元素溶液为 2.0 mg/L)。

1.2.3 样品测定

ICP-MS 的参数条件: 射频功率 1550 W, 等离子体气流量 15 L/min, 载气流量 0.6 L/min, 辅助气流量 0.9 L/min, He 碰撞反应池模式, 氦气流量 4.2 mL/min, 雾化室温度 2°C, 蠕动泵转速 0.30 r/s, 采样深度 10.0 mm, 质量数 ^{52}Cr 、 ^{65}Cu 、 ^{75}As 、 ^{111}Cd 、 ^{208}Pb 、 ^{202}Hg 。

根据仪器参数条件, 调谐通过后, 将混合标准系列溶液注入 ICP-MS 仪器中, 测定各元素的信号响应值, 以待测元素的浓度为横坐标, 待测元素与所选的内标元素响应信号值的比值为纵坐标, 绘制标准曲线。将待测的空白溶液和试样溶液分别注入 ICP-MS 仪器中, 根据标准曲线计算得到消解液中各待测元素的浓度, 并计算各元素的含量。

1.3 评价方法与标准

1.3.1 含量水平评价

样品依据广州市监督抽检水产品食品分类 d(细类)进行分类。限量标准按 GB 2762—2022《食品安全国家标准

食品中污染物限量》和 NY 5073—2006《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》进行分析评价, 见表 2。汞和砷的毒性主要取决于其存在的化学形态, 在现行的国家标准里, 总砷与总汞无限量标准, 因此本次研究设定了无机砷和甲基汞的限量值作为参考标准。

表 2 水产品中重金属限量指标(mg/kg)

Table 2 Limit value of heavy metals in aquatic products (mg/kg)

水产品类别	铬	铜	镉	铅	总砷	总汞
淡水虾	2.0	50	0.5	0.5	0.5	0.5
淡水蟹	2.0	50	0.5	0.5	0.5	0.5
淡水鱼	2.0	50	0.1	0.5	0.1	0.5
海水虾	2.0	50	0.5	0.5	0.5	0.5
海水蟹	2.0	50	3.0	0.5	0.5	0.5
海水鱼	2.0	50	0.1	0.5	0.1	0.5

注: 表中总砷为 GB 2762—2022 中无机砷的限量, 总汞为 GB 2762—2022 中甲基汞的限量。

1.3.2 污染程度评价

利用单因子污染指数法(pollution index, P_i)^[19]来评价水产品中各种重金属的污染状况, 计算公式为: $P_i=C_i/S_i$; 式中 P_i 表示 i 种重金属的质量分指数(单因子污染指数), C_i 表示 i 种重金属实测值(mg/kg), S_i 表示 i 种重金属标准限量值(mg/kg)。对于海洋生物体重金属污染状况的评价, 国内目前尚未制定和划明确等级标准, 采用文献中常用的方法进行评价^[20]: 当 $P_i < 0.2$ 时, 表明重金属浓度处于正常水平内; $0.2 \leq P_i \leq 0.6$ 时, 表明处于轻度污染水平; $0.6 < P_i < 1.0$ 时, 表明处于中度污染水平; $P_i \geq 1.0$, 则为重度污染。

采用金属污染指数法(metal pollution index, MPI)^[21]对各种水产品中重金属含量进行综合评价, 比较不同水产品之间重金属的总含量及污染的差异性, 指数值越大表明该水产品对重金属的富集能力越强, 污染程度越大。金属污染指数(X_{MPI})计算如式(1):

$$X_{MPI} = \sqrt[n]{C_1 \times C_2 \times C_3 \times \dots \times C_n} \quad (1)$$

式中 C_n 表示样品中重金属实测值的均值(mg/kg)。

1.4 数据处理

采用 Excel 2016 软件进行数据整理、分类汇总和统计学分析。本次研究中参考食品添加剂联合专家委员会 2011 年在会议上提出鱼和其他水产品中总砷与无机砷的转换系数范围是 2%~4%^[22], 依据风险评估保守原则, 按总砷的 4% 转换估算无机砷含量。对于样品含量低于方法检出限的数据(未检出值)均按检出限的 1/2 计算替换^[23]。结果以平均值±标准偏差表示, 采用单因素方差分析检验进行组间分析, $P < 0.05$ 为显著性差异, $P > 0.05$ 为无显著性差异。

2 结果与分析

2.1 检测方法的评价

将配制好的混合标准系列溶液注入仪器中,内标溶液在线加入,绘制标准曲线。连续测量 11 次空白溶液,以响应值的 3 倍标准偏差计算仪器检出限,以响应值的 10 倍标准偏差计算仪器定量限,根据样品的称取量 0.5 g 和定容体积 50 mL 计算方法检出限和方法定量限,结果见表 3。为了验证方法的准确度和精密度,对标准物质进行 6 平行测定,比对测定值与参考值,并计算精密度,结果见表 4。

从表 3 和表 4 方法验证结果分析可得,本研究建立的

ICP-MS 对水产品中铬、铜、砷、镉、铅和汞同时测定的方法,各元素的相关系数 $R>0.999$,线性范围合理,且方法检出限和定量限均满足现有标准要求。标准物质的测定值满足参考要求,且精密度 $\leq 6.0\%$ 。通过以上验证,说明该检测方法准确可靠。

2.2 水产品重金属含量水平评价结果

利用 ICP-MS 法测定广州市售 181 批次水产品样品中铬、铜、总砷、镉、铅和总汞,并计算样品含量和比较不同水产品中重金属含量差异,结果见表 5;参考表 2 的限量指标对检出情况和含量水平进行评价,见表 6。

表 3 6 种元素的标准曲线方程与检出限、定量限

Table 3 Standard curve equation, limits of detection and limits of quantization of 6 kinds of elements

元素	内标	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	标准曲线方程	相关系数	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
铬	^{45}Sc	0~30	$Y=0.0570X+0.0075$	1.0000	0.010	0.030
铜	^{103}Rh	0~500	$Y=0.0022X+0.000062$	1.0000	0.0065	0.020
砷	^{72}Ge	0~100	$Y=0.0112X+0.00021$	1.0000	0.0015	0.0050
镉	^{115}In	0~50	$Y=0.0026X+0.0000018$	1.0000	0.0010	0.0030
铅	^{185}Re	0~50	$Y=0.0230X+0.00035$	1.0000	0.010	0.030
汞	^{185}Re	0~2.0	$Y=0.0039X+0.000045$	0.9999	0.0010	0.0030

表 4 标准物质测定结果($n=6$)

Table 4 Results of determination of reference materials ($n=6$)

元素	扇贝标物参考值 /(mg/kg)	扇贝标物测定值 /(mg/kg)	扇贝标物精密度 /%	鱼肉标物参考值 /(mg/kg)	鱼肉标物测定值 /(mg/kg)	鱼肉标物精密度 /%
铬	0.28 \pm 0.07	0.25 \pm 0.002	2.4	-	-	-
铜	1.34 \pm 0.18	1.29 \pm 0.05	4.5	-	-	-
砷	3.6 \pm 0.6	3.7 \pm 0.1	1.6	32.3 \pm 1.22	34.2 \pm 1.23	3.6
镉	1.06 \pm 0.10	1.14 \pm 0.03	2.3	0.95 \pm 0.04	0.97 \pm 0.04	4.6
铅	-	-	-	24.62 \pm 1.07	24.11 \pm 0.26	1.1
汞	0.040 \pm 0.007	0.040 \pm 0.002	4.0	1.15 \pm 0.133	1.13 \pm 0.007	6.0

注: -表示该标准物质证书中无该项目的参考值,因此本次实验不做评价。

表 5 水产品中重金属测定结果(mg/kg)

Table 5 Results of determination of heavy metals in aquatic products (mg/kg)

水产品类别	品种	样品数量	铬	铜	镉	铅	总汞	总砷
淡水虾	小龙虾	24	0.035 \pm 0.021 ^{ab}	5.21 \pm 1.93 ^{ab}	0.005 \pm 0.006 ^{ab}	0.011 \pm 0.012	0.0501 \pm 0.0202 ^{ac}	0.195 \pm 0.049 ^{abc}
			(ND~0.096)	(2.64~12.2)	(ND~0.0317)	(ND~0.062)	(0.0218~0.110)	(0.114~0.307)
淡水蟹	大闸蟹	24	0.018 \pm 0.019 ^a	14.7 \pm 5.90 ^{ac}	0.243 \pm 0.151 ^{abc}	0.059 \pm 0.140	0.0158 \pm 0.0099 ^{abcd}	0.937 \pm 0.332 ^{abd}
			(ND~0.077)	(3.26~29.3)	(0.0144~0.556)	(ND~0.603)	(0.0061~0.051)	(0.433~1.993)
淡水鱼	鲢鱼	9	0.037 \pm 0.053 ^a	0.259 \pm 0.107 ^{ad}	0.001 \pm 0.0002 ^{ad}	0.006 \pm 0.002 ^a	0.0013 \pm 0.0004 ^{acdc}	0.0075 \pm 0.000 ^{acdc}
			(ND~0.144)	(0.096~0.418)	(ND~0.0011)	(ND~0.012)	(ND~0.0019)	(ND)
淡水鱼	鳙鱼	10	0.016 \pm 0.018 ^a	0.405 \pm 0.145 ^{ad}	0.015 \pm 0.011 ^{ad}	0.022 \pm 0.018 ^a	0.0340 \pm 0.0381 ^{acdc}	0.271 \pm 0.177 ^{acdc}
			(ND~0.054)	(0.171~0.641)	(0.0097~0.0241)	(ND~0.048)	(0.0013~0.126)	(0.0347~0.624)
海水虾	青龙虾	8	0.005 \pm 0.000 ^{ab}	9.52 \pm 2.90 ^{ab}	0.005 \pm 0.006 ^{ab}	0.007 \pm 0.005	0.0530 \pm 0.0232 ^{ad}	8.33 \pm 3.46 ^{abc}
			(ND)	(5.77~13.9)	(0.0016~0.0184)	(ND~0.020)	(0.0132~0.0796)	(4.82~15.2)
海水虾	螯虾	12	0.007 \pm 0.005 ^{ab}	7.46 \pm 3.54 ^{ab}	0.141 \pm 0.263 ^{ab}	0.005 \pm 0.000	0.0707 \pm 0.0475 ^{ad}	8.17 \pm 3.54 ^{abc}
			(ND~0.018)	(0.457~13.9)	(ND~0.818)	(ND)	(0.0343~0.194)	(1.98~14.5)

表 5(续)

水产品类别	品种	样品数量	铬	铜	镉	铅	总汞	总砷
海水蟹	雪蟹	5	0.017±0.016 ^a (ND~0.039)	10.2±6.74 ^{ac} (3.06~21.0)	4.72±3.17 ^{abcc} (2.35~10.01)	0.011±0.009 (ND~0.025)	0.0155±0.0098 ^{abcd} (0.0018~0.0279)	28.7±11.0 ^{abdf} (16.9~41.9)
	膏蟹	28	0.016±0.013 ^a (ND~0.052)	31.1±19.5 ^{ac} (10.4~115.0)	0.327±0.456 ^{abcc} (0.0054~1.97)	0.014±0.031 (ND~0.167)	0.0259±0.0150 ^{abcd} (0.0067~0.0642)	3.29±2.26 ^{abdf} (0.899~9.49)
海水鱼	肉蟹	34	0.018±0.014 ^a (ND~0.061)	31.2±18.5 ^{ac} (9.52~100.3)	0.262±0.366 ^{abcc} (0.0090~1.34)	0.032±0.079 (ND~0.333)	0.0209±0.0142 ^{abcd} (0.0065~0.0703)	3.13±3.11 ^{abdf} (0.374~15.0)
	鲳鱼	12	0.018±0.030 ^a (ND~0.112)	0.255±0.163 ^a (0.116~0.604)	0.005±0.005 ^{acf} (ND~0.0156)	0.010±0.010 (ND~0.038)	0.0089±0.0066 ^{acdf} (ND~0.0239)	0.862±0.476 ^{acdg} (0.379~1.97)
	带鱼	6	0.009±0.006 ^a (ND~0.016)	0.207±0.066 ^a (0.100~0.299)	0.007±0.003 ^{acf} (0.0027~0.0097)	0.011±0.014 (ND~0.041)	0.0288±0.0216 ^{acdf} (0.0027~0.0548)	1.82±1.08 ^{acdg} (0.431~3.71)
	三文鱼	9	0.008±0.010 ^a (ND~0.035)	0.406±0.343 ^a (0.086~1.19)	0.0005±0.0000 ^{acf} (ND)	0.005±0.000 (ND)	0.0064±0.0059 ^{acdf} (ND~0.0169)	0.429±0.239 ^{acdg} (0.124~0.718)

注: (1) ND 表示未检出; (2) 每行上格为平均值±标准偏差, 每行下格为测定范围值; (3) 采用单因素方差分析检验方法, 不同字母表示同一金属不同种类组间比较有显著性差异($P<0.05$); 下同。

表 6 水产品中重金属含量检出和超标情况
Table 6 Detected and excessive of heavy metal content in aquatic products

重金属	平均值±标准偏差 (mg/kg)	含量范围 (mg/kg)	检出批次	检出率/%	超标批次	超标率/%
铬	0.019±0.021	ND~0.144	96	53.0	0	0.0
铜	14.6±17.1	0.086~115.0	181	100.0	6	3.3
镉	0.274±0.933	ND~10.01	156	86.2	7	3.9
铅	0.021±0.064	ND~0.603	58	32.0	1	0.6
总汞	0.028±0.027	ND~0.194	175	96.7	-	-
总砷	3.10±5.58	ND~41.9	172	95.0	-	-

注: -表示无此项。

从表 6 中分析得出, 本次测定的 6 种重金属均有检出, 检出率为铜(100%)>总汞(96.7%)>总砷(95.0%)>镉(86.2%)>铬(53.0%)>铅(32.0%); 超标率为镉(3.9%)>铜(3.3%)>铅(0.6%), 所有水产品总汞测定值均小于甲基汞的限量指标, 总砷测定结果中有 80.1%的样品超过无机砷限量指标。

综合表 5 和表 6 结果, 对水产品中同种重金属含量水平和显著性差异进行分析评价: 水产品中铬和铅的含量水平总体较低, 检出率较低, 超标情况较好。铬无超标, 其中淡水虾均值明显高于海水蟹; 铅除 1 批次淡水蟹(0.603 mg/kg)超标外, 6 个类别水产品的均值含量无显著性差异。所有水产品总汞测定值均小于甲基汞的限量指标, 未发现超标情况, 但检出率达 96.7%, 虾类总汞的均值含量较高, 与蟹类和鱼类有显著性差异($P<0.05$)。分析发现水产品中铜和镉含量水平较高, 且有超标情况, 主要集中在蟹类水产品, 为 6 批次海水蟹样品的铜含量超标和 7 批次样品(主要是鳌虾、雪蟹和大闸蟹)的镉含量超标, 蟹类的铜和镉的均值含量均明显高于虾类和鱼类, 尤其海水蟹中均值含量

最高且超标比例较大。从总砷测定结果中发现水产品中总砷的总体含量水平较高, 有 80.1%的样品超过无机砷限量指标。海水产品中总砷均值含量较高且与淡水产品有显著性差异($P<0.05$), 其中海水虾和海水蟹的均值远高于其他 4 种类别产品。

综合表 5 和表 6 结果, 对同一类别的水产品中 6 种重金属含量水平和显著性差异进行分析评价: 本次研究的 181 批次水产品中涵盖了 6 大类别水产品中 12 个品种, 其中淡水虾、淡水鱼和海水鱼中重金属含量水平总体较低, 铬、铜、镉和铅含量均在限值标准范围内, 无超标情况, 但淡水鱼中鳊鱼除铬外其他重金属的均值均明显高于鲢鱼($P<0.05$), 海水鱼中带鱼的镉、总砷、总汞的均值含量均高于三文鱼和鲳鱼, 有显著性差异($P<0.05$)。海水蟹和海水蟹均有出现样品超标情况, 重金属含量水平总体较高。这 3 类水产品中总砷测定结果全部都超过无机砷的限量指标, 总体砷含量水平较高, 但对人体有害的无机砷的含量水平情况需要进一步研究。海水蟹中总砷、铜和镉的均值含量较其他类别为最高, 其中雪蟹总砷和镉的均值含

量最大,与膏蟹和肉蟹有显著性差异($P<0.05$)。

2.3 水产品重金属污染程度评价结果

根据水产品中重金属的平均值计算 P_i ,按表 2 进行评价。本次样品总汞测定值均小于甲基汞的限量指标,因此总汞按甲基汞标准进行评价。本次总砷含量测定结果中有 80.1%的样品含量超过无机砷限量指标,按总砷含量的 4%进行转换估算无机砷含量,并按无机砷标准进行评价。评价结果见图 1 和表 7。

综合图 1 和表 7 的结果,对水产品中同种重金属污染情况分析评价,水产品中铬、总汞和铅的总体污染情况较好,污染水平较低,其中除有 2.21%样品的总汞处于轻度污染水平,其他水产品中铬和总汞的单因子污染指数 P_i 均小于 0.2,处于正常水平;铅虽有 1 个样品(占 0.55%)处于重度污染水平,但 96.1%的水产品中铅处于正常水平($P_i<0.2$)。而水产品中铜、总砷和镉总体污染情况较为突出,污染水平较高,统计发现,铜轻度污染水平(占 33.1%)的水产品主要为虾类,中度污染水平及以上的水产品主要为海蟹;镉轻度污染(13.8%)的水产品中 87.5%为蟹类,淡水蟹、鳌虾和雪蟹均有样品处于重度污染(占 3.87%);海水产品的总砷总体处于轻度污染,但雪蟹处于重度污染。

综合图 1 和表 7 的结果,对不同类别水产品中重金属污染情况分析评价,淡水虾、淡水鱼和海水鱼的污染情况较好,污染水平较低,除海水鱼的总砷处于轻度污染水平外,总体处于正常水平。海水虾中砷污染问题较为突出,总砷单因子污染指数处于 $0.6\leq P_i\leq 1.0$,为中度污染水平,铜和镉虽总体处于正常水平,但其中有 50%的青龙虾和 16.7%的鳌虾中铜处于轻度污染,鳌虾中有 2 批样品的镉处于重度污染。淡水蟹和海水蟹中铅、铜和镉污染情况较严重,污染水平较高:有 12.5%的淡水蟹样品铅处于中度污染及以上,6.0%的海蟹处于轻度污染以上,说明蟹类产品中铅仍存在一定污染情况;铜和镉均值含量的单因子污染指数为 $0.2\leq P_i\leq 0.6$,处于轻度污染水平,其中淡水蟹有 70.8%样品的铜和 79.2%样品的镉处于轻度污染及以上。海水蟹除了铜和镉,总砷也处于轻度污染水平,其中膏蟹和肉蟹的铜处于中度污染且有 7.1%膏蟹和 11.8%肉蟹处于重度污染,雪蟹的镉和总砷均处于重度污染。

通过 MPI 对不同种类水产品中铬、铜、镉、铅、总汞和总砷的污染情况进行分析,排序为:海水蟹(0.179)>淡水蟹(0.114)>海水虾(0.091)>淡水虾(0.040)>淡水鱼(0.022)>海水鱼(0.020),说明蟹类水产品总体污染高于虾类和鱼类。

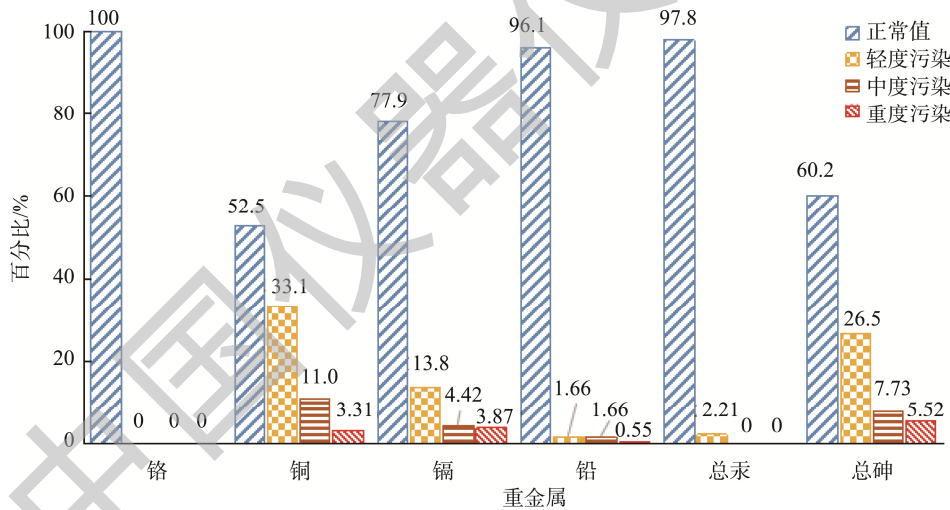


图 1 水产品中重金属污染评价结果

Fig.1 Contamination assessment of heavy metal in aquatic products

表 7 水产品中重金属的 P_i 与 MPI

Table 7 P_i and MPI of heavy metal in aquatic products

水产品类别	P_i						MPI
	铬	铜	镉	铅	总汞	总砷	
淡水虾	0.018	0.104	0.010	0.021	0.100	0.016	0.040
淡水蟹	0.009	0.291	0.486	0.118	0.032	0.075	0.114
淡水鱼	0.013	0.007	0.083	0.029	0.037	0.058	0.022
海水虾	0.003	0.166	0.173	0.012	0.127	0.659	0.091
海水蟹	0.009	0.592	0.207	0.046	0.045	0.408	0.179
海水鱼	0.006	0.006	0.038	0.017	0.025	0.372	0.020

3 结论与讨论

本次测定的广州市售181批次的水产品中6种重金属均有检出,检出率为铜>总汞>总砷>镉>铬>铅,其中铜、镉和铅超标率分别为3.9%、3.3%和0.6%,主要集中在蟹类水产品,尤其是海水蟹中铜、镉和总砷的均值含量均为最高且超标比例较大。6种重金属中铬、铅和总汞的均值分别为:0.019、0.021和0.028 mg/kg,总体的含量水平较低,各类别的单因子污染指数 $P_i < 0.2$,总体处于正常水平,虾类水产品中铬和总汞的均值含量高于蟹类、鱼类,有显著性差异($P < 0.05$)。铜、镉、总砷含量水平总体较高,均值分别为:14.6、0.274和3.10 mg/kg,各类别差异性较明显($P < 0.05$),有47.5%样品的铜、39.8%样品的总砷和22.1%样品的镉处于轻度污染水平及以上,总体污染水平较高。6个类别水产品中淡水虾、淡水鱼和海水鱼中重金属含量水平总体较低,无超标情况,各重金属的 $P_i < 0.2$,处于正常水平,污染水平较低。海水虾、淡水蟹和海水蟹中重金属含量水平总体较高,主要为铜、镉和总砷,总砷测定结果全部都超过无机砷的限量指标,海水蟹中总砷处于轻度污染水平及以上,其中雪蟹处于重度污染。蟹类水产品中超标重金属主要为铜和镉,超标样数占总体超标数的100%和71.4%,铜和镉均值含量的单因子污染指数在 $0.2 \leq P_i \leq 0.6$,处于轻度污染水平。MPI污染指数呈现海水蟹>淡水蟹>海水虾>淡水虾>淡水鱼>海水鱼,说明蟹类水产品污染程度高于虾类和鱼类。

研究中发现蟹类水产品的铜和镉均有不同程度污染,铜作为动植物新陈代谢必需的元素,且动物血液中富含含有铜蛋白的血蓝素,因此水产品中铜的检出率和含量水平较高为正常现象,但人食用过多铜含量超标的海产品,铜就会在肝脏积累,进而损害身体健康^[24]。镉是一种蓄积性很强的生物非必需重金属元素,当前也有较多研究表明甲壳类水产品中镉污染现象一直存在且含量水平较高^[25-27],因为蟹类主要生活在泥沙中,通过呼吸、消化等途径吸收水体中的镉,在体内富集,极少被排出体外,因此应当对蟹类水产品中铜和镉污染加大监管力度。总汞虽没有发现超标情况但检出率高达96.7%,因汞对人体存在较大的危害尤其是毒性较强的甲基汞,所以仍需要持续对水产品中汞进行监测。总砷测定结果中有80.1%的样品超过无机砷限量指标,其中海水产品中总砷含量明显高于淡水产品,有相关研究分析^[28]主要因为海水中海藻类富集砷能力强,被海底生物食用后,通过食物链逐级富集,处于食物链顶端的海水生物砷含量会相对较高。另一方面海洋食物网底层的生物转化无机砷为有机砷化合物过程中容易蓄积无机砷,因此生活在海底的甲壳类生物的砷含量也会相对较高。因砷的形态决定了其毒性大小,一般来说无机砷毒性较大,水产品中主要形式为有机砷,无机砷的含量是痕量

的^[29-30],但研究中发现总砷含量总体较高,应加大关注,并需要进一步研究对人体有害的无机砷的含量水平。综上所述持续对市售水产品中重金属进行检测,对其污染状况进行分析,并评价其安全性是至关重要的,不仅能为水产品的质量安全控制提供基础数据,也能确保市场上流通的水产品的安全性。

参考文献

- [1] 戴文津, 杨小满, 陈华, 等. 水产品中主要化学污染物的研究[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(3): 560-563.
DAI WJ, YANG XM, CHEN H, *et al.* Main chemical pollutants in aquatic products: A review [J]. Hubei Agric Sci, 2011, 50(3): 560-563.
- [2] 谢思柔, 温权, 杜田, 等. 2018—2020年深圳市市售水产品重金属污染状况[J]. 预防医学情报杂志, 2022, 38(5): 603-606.
XIE SR, WEN Q, DU T, *et al.* Investigation of heavy metals contamination in aquatic products sold in Shenzhen of 2018 to 2020 [J]. J Prev Med Inform, 2022, 38(5): 603-606.
- [3] QIN L, ZHANG R, LIANG Y, *et al.* Concentrations and health risks of heavy metals in five major marketed marine bivalves from three coastal cities in Guangxi, China [J]. Ecotox Environ Saf, 2021, 223(3): 112562.
- [4] ZANG Z, LI Y, LIU S, *et al.* Assessment of the heavy metal pollution and health risks of rice cultivated in Hainan Island China [J]. Environ Foren, 2020, 22(22): 1-12
- [5] ISLAM S, AHMED K, RAKNUZZAMAN M, *et al.* Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country [J]. Ecol Indic, 2015, 48: 282-291.
- [6] 王晓威, 李亮, 赵忠俊, 等. 潍坊市动物性水产品及其制品中有毒金属的监测结果及分析[J]. 食品安全导刊, 2023, 15(21): 73-75.
WANG XW, LI L, ZHAO ZJ, *et al.* Monitoring results and analysis of toxic metals in animal aquatic products and their products in Weifang City [J]. China Food Saf Magaz, 2023, 15(21): 73-75.
- [7] 刘丽, 邓时铭, 黄向荣, 等. 浅谈水产动物中的重金属污染[J]. 河北渔业, 2011, 7(19): 51-54.
LIU L, DENG SM, HUANG XR, *et al.* Of heavy metal pollution in aquatic animals [J]. Hebei Fish, 2011, 7(19): 51-54.
- [8] 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 seafoods [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(7): 1019-1021, 1025.
- [9] 杨雅茹, 钟瑶, 李帅东, 等. 水产品中重金属对人体的危害研究进展[J]. 农业技术与装备, 2020, 10: 55-56.
YANG YR, ZHONG Y, LI SD, *et al.* Research progress on the harm of heavy metals to human body in aquatic products [J]. Agric Technol Equip, 2020, 10: 55-56.
- [10] 李娜, 耿照梦, 郭莹莹, 等. 水产品中重金属生物可给性与生物有效性研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(5): 1367-1373.
LI N, GENG ZM, GOU YY, *et al.* Research progress of bio-accessibility and bioavailability of heavy metals in aquatic products [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(5): 1367-1373.
- [11] 蔡艳, 周亦君, 吴晓艺, 等. 3种海洋贝类重金属污染及食用风险评价研究[J]. 核农学报, 2016, 30(6): 1126-1134.
CAI Y, ZHOU YJ, WU XY, *et al.* Situation of heavy metal pollution and

- food risk assessment of 3 kinds of marine shellfish [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2016, 30(6): 1126–1134.
- [12] 孙玲玲, 宋金明, 于颖, 等. 荣成湾 14 种海洋经济生物体中的重金属水平与食用风险初步评价[J]. *海洋与湖泊*, 2018, 49(1): 52–61.
SUN LL, SONG JM, YU Y, *et al.* Preliminary assessment on heavy metal levels and food risk in 14 kinds of economic organisms of the Rongcheng Bay [J]. *Oceanol Limnol Sin*, 2018, 49(1): 52–61.
- [13] 刘洋, 付强, 高军, 等. 江苏盐城地区水产品重金属含量与安全评价[J]. *环境科学*, 2013, 34(10): 4081–4089.
LIU Y, FU Q, GAO J, *et al.* Concentrations and safety evaluation of heavy metals in aquatic products of Yancheng, Jiangsu Province [J]. *Environ Sci*, 2013, 34(10): 4081–4089.
- [14] 王慧, 毛伟峰, 蒋定国, 等. 中国居民水产品中四种常见重金属暴露评估[J]. *中国食品卫生杂志*, 2019, 31(5): 470–475.
WANG H, MAO WF, JIANG DG, *et al.* Risk assessment of specific heavy metals exposure to aquatic products in China [J]. *Chin J Food Hyg*, 2019, 31(5): 470–475.
- [15] 刘平, 周益奇, 臧利杰. 北京农贸市场 4 种鱼类体内重金属污染调查[J]. *环境科学*, 2011, 32(7): 2062–2068.
LIU P, ZHOU YQ, ZANGLJ. Investigation of heavy metal contamination in four kinds of fishes from the different farmer markets in Beijing [J]. *Environ Sci*, 2011, 32(7): 2062–2068.
- [16] 张皓文, 王家林, 朱劲刚, 等. 重金属暴露与肾功能的关联性研究: 基于代谢综合征人群的横断面研究证据[J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(1): 1–8.
ZHANG HW, WANG JL, ZHU JG, *et al.* Association between heavy metal exposure and renal function: Evidence form a cross-sectional study of metabolic syndrome population [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2024, 14(1): 1–8.
- [17] 刘文政, 刘利亚, 周贻兵, 等. 黔产市售鱼腥草中重金属含量分析及膳食风险评估[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(5): 425–432.
LIU WZ, LIU LY, ZHOU YB, *et al.* Content analysis and dietary risk assessment of heavy metals in houttuynia cordata of commercially available from Guizhou Province [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2023, 13(5): 425–432.
- [18] 王进芳, 杜梓星, 钟洪亮, 等. 不同生长时期高体鱧中 5 种金属测定及健康风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(3): 36–42.
WANG JF, DU ZX, ZHONG HL, *et al.* Detection and health risk assessment of 5 kinds of metal elements in *Seriola dumerili* at different growth stages [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(3): 36–42.
- [19] 丁敏, 陈璐, 万春燕, 等. 鲁西南沿黄县区玉米中铅、镉、砷、铬重金属的含量及健康风险评估[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(1): 57–63.
DING M, CHEN L, WAN CY, *et al.* Heavy Metal Content and health risk assessment of lead, cadmium, arsenic and chromium in corn grains in counties along the yellow river of Southwest Shandong Province [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2022, 12(1): 57–63.
- [20] 白艳艳, 潘秋仁, 贾玉珠. 2015 年厦门市售水产动物及藻类食品中重金属污染状况评价[J]. *实用预防医学*, 2017, 24(11): 1314–1317.
BAI YY, PAN QR, JIA YZ. Assessment of heavy metal contamination in aquatic animals and algae food sold in the markets in Xiamen City, 2015 [J]. *Pract Prev Med*, 2017, 24(11): 1314–1317.
- [21] 齐自元, 曹欢, 胡钰梅, 等. 海产品与淡水产品中重金属差异性及其风险评估[J]. *水产学报*, 2022, 46(7): 1246–1256.
QI ZY, CAO H, HU YM, *et al.* Differences and risk assessment of heavy metals in seafood and freshwater products [J]. *J Fish Chin*, 2022, 46(7): 1246–1256.
- [22] FAO/WHO. Safety evaluation of certain contaminants in food [R]. WHO, 2011, (8): 153–316.
- [23] 王绪卿, 吴永宁, 陈君石. 食品污染监测低水平数据处理问题[J]. *中华预防医学杂志*, 2002, 36(4): 278–279.
WANG XQ, WU YN, CHEN JS. Low-level data processing in food contamination monitoring [J]. *Chin J Prev Med*, 2002, 36(4): 278–279.
- [24] 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 AIL, *et al.* Content analysis of heavy metal in economic shellfish from Shandong coast [J]. *Shandong Agric Sci*, 2009, (8): 58–63.
- [25] 王倩茹, 安文佳, 蒋宁, 等. 广州市售甲壳类中镉污染状况分析及安全性评价[J]. *食品工业*, 2021, 42(5): 497–500.
WANG QR, AN WJ, JIANG N, *et al.* Analysis and food safety assessment of cadmium pollution of crustaceans in Guangzhou [J]. *Food Ind*, 2021, 42(5): 497–500.
- [26] 秦燕兰, 王加宾. 烟台黄渤海海域水产品中镉污染水平及其健康风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(6): 312–318.
QIN YL, WANG JB. Cadmium pollution level and health risk assessment of aquatic products collected from the Yantai Yellow and Bohai Sea Area [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(6): 312–318.
- [27] 顾海宁, 胡哲斌, 陈晨, 等. 天津市水产品重金属安全风险评估[J]. *食品与营养科学*, 2017, 6(1): 1–8.
GU HN, HU ZB, CHEN C, *et al.* Food safety risk assessment of the heavy metals in aquatic products in Tianjin [J]. *Hans J Food Nutr Sci*, 2017, 6(1): 1–8.
- [28] 崔正国. 环渤海 13 城市主要化学污染物排海总量控制方案研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
CUI ZG. Study on scheme of total emission control of main chemical pollutants in 13 cities around Bohai Sea [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008.
- [29] 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.* Arsenic forms in aquatic products: progress research on toxicology and transformation [J]. *J Agric*, 2019, 9(12): 33–38.
- [30] 王政, 王扬, 何辉, 等. 浙江省海水贝类中无机砷测定和安全性分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(1): 389–393.
WANG Z, WANG Y, HE H, *et al.* Determination and safety analysis of inorganic arsenic in marine shellfish in Zhejiang Province [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(1): 389–393.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

作者简介



陈晓敏, 中级工程师, 主要研究方向为食品无机分析和食品安全。

E-mail: chenxiaomin206@163.com