

连云港海域几种经济贝类中重金属残留量分析

曾艳霞¹, 陈丽¹, 周春兰² (1. 江苏省海洋资源开发研究院, 江苏连云港; 2. 淮海工学院化工学院, 江苏连云港 222005)

摘要 采用火焰原子吸收光谱法测定江苏连云港海域花蚶、牡蛎和扇贝中的重金属含量。结果表明, 供试花蚶中含 Cu 13.86 mg/kg、Pb 9.65 mg/kg、Cd 未检出, 牡蛎含 Cu 705.98 mg/kg、Pb 5.29 mg/kg、Cd 11.43 mg/kg, 扇贝含 Cu 16.47 mg/kg、Pb 5.26 mg/kg、Cd 13.39 mg/kg。测得结果的相对标准偏差 ($n=5$) 均小于 10.0%, 加标回收率均在 95%~105% 之间。将试验结果与国标食品重金属允许量标准比较发现, 连云港海域部分贝类铅镉含量超标, 存在贝类铅镉污染的可能性。

关键词 原子吸收光谱法; 贝类; 重金属

中图分类号 S985.3⁺6 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)34-13378-02

Determination of Heavy Metal Content in Several Seashells in Lianyungang District

ZENG Yan-xia et al (Jiangsu Institute of Marine Resources, Lianyungang, Jiangsu 222005)

Abstract The experiment aims to use FAAS method for determination of the content of several heavy metals in several seashells. The samples were dissolved by wet digestion method. The content of Cu, Pb, in flower clam was determined 13.86 mg/kg, 9.65 mg/kg respectively, and the content of Cd not detected. The content of Cu, Pb, Cd in oysters added up to 705.98, 5.29, 11.43 mg/kg respectively while in scallops to 16.47, 5.26, 13.39 mg/kg respectively. The relatively standard deviation ($n=5$) was below 10%. The rates of recovery were all in the range of 95% - 105%. Comparing with the standard for metals in foods quality standard, the results showed that Pb and Cd content of some shellfish in Lianyungang exceeded the standard, the possibility of Pb and Cd contamination of shellfish being more likely.

Key words Atomic absorption spectrometry; Shellfish; Heavy metal

连云港位于全国八大渔场之一的海州湾, 近年来大力发展海洋产业, 以海水养殖、加工和海洋旅游业为主的“海洋经济”目前已初具规模。牡蛎、扇贝、花蚶是当地重要的海洋经济贝类。这些贝类不但营养丰富, 味道鲜美, 而且还有很多保健功能, 具有重要食用价值和经济价值^[1]。

目前对贝类中重金属含量测定的文献已有不少, 如阮金山等^[2]报道了闽南沿海牡蛎、花蛤、缢蛭体内重金属的检测与评价; 胡笑丛等^[3]报道了牡蛎、文蛤、缢蛭中 10 种无机元素的质量比分析; 徐初等^[4]分析了海洋环境中重金属在贝类体内的蓄积; 黎小正等^[5]评价了广西沿海牡蛎体内 Pb 含量水平。但目前对连云港海域贝类体内重金属的检测与评价尚未见报道。为此, 笔者采用火焰原子吸收光谱法测定了连云港海域 3 种经济贝类的重金属含量。

1 材料与与方法

1.1 仪器与试剂 TAS-900 原子吸收光谱仪。标准储备液: Cu、Pb、Cd 均为标准工作溶液, 浓度均为 1 000 mg/L。使用液浓度为 50 mg/L。试剂均为优级纯, 水为去离子水。

1.2 仪器的工作条件 表 1 列出了 FAAS 仪器的工作条件。

表 1 FAAS 仪器工作条件

测定元素	波长 nm	光谱带宽 nm	灯电流 mA	空气压力 MPa	燃气流量 ml/min
Cu	324.7	0.7	3.0	0.24	1 400
Pb	283.3	0.7	2.0	0.24	1 400
Cd	228.8	0.7	2.0	0.24	1 300

1.3 试验方法 根据标准方法进行样品处理^[6-8]。样品去

柄后剪碎, 经烘箱烘至恒重, 于干燥器中备用。

测定铜的样品处理: 准确称取 1g 干样于烧杯中, 加几滴水湿润样品, 分几次加入 9 ml 浓硝酸及 9 ml 过氧化氢湿法消解法消化试样至完全, 制得样品消化液。冷却后全量转入 25.00 ml 比色管中, 加水至标线, 混匀备用。另制备平行空白试液。

测定铅、镉的样品处理: 准确称取 2 g 干样于 100 ml 烧杯中, 加入 8 ml 硝酸, 盖上表面皿, 低温加热 (80~90℃) 至无气泡产生, 若烧杯中仍有大量固体没溶解, 需补加硝酸, 稍冷后加入 2 ml 硝酸和 4 ml 高氯酸, 在电炉上加热至溶液呈透明的淡黄色, 移开表面皿, 蒸发至白烟冒尽, 残留物用 10 ml (1+1) 硝酸加热溶解, 冷却后全量转入 25 ml 比色管中, 加水至标线, 混匀备用。同时制备分析空白液。

2 结果与分析

2.1 标准曲线 分别配制 0.160、0.240、0.480、1.00、1.50、2.50 mg/L 的铜标准溶液, 2.00、4.00、8.00、12.0、16.0 mg/L 的铅标准溶液和 1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 mg/L 的镉标准溶液。按仪器工作条件对系列标准工作液进行测定, 以各元素标准溶液的浓度值 C (mg/L) 为横坐标, 以吸光度值 A 为纵坐标绘制标准工作曲线, 得到线性回归方程和相关系数见表 2。

表 2 测定重金属含量工作曲线

测定元素	线性回归方程	相关系数
Cu	$A=0.1979C+0.0013$	0.9998
Pb	$A=0.0232C+0.0002$	0.9998
Cd	$A=0.0502C+0.0002$	0.9999

由表 2 可知, 铜、铅、镉标准工作曲线相关系数分别为 0.9998、0.9998、0.9999, 说明工作曲线的线性关系较好, 该测定方法符合 0.998 以上的精度要求。

基金项目 2013 年江苏省普通高校研究生科研创新计划; 2013 年海洋优势学科资助项目子项目; 江苏省水产三新工程重大项目 (DY2012-4-3)。

作者简介 曾艳霞 (1977-), 女, 江西吉安人, 硕士, 实验师, 从事食品检测分析及中药经方研究。

收稿日期 2013-11-05

2.2 回收试验 在 3 种贝类样品中加入铜、铅、镉标准溶液,按试验方法进行处理,按仪器工作条件进行测定,回收试验结果见表 3。

表 3 重金属含量加标回收试验

样品名称	回收率//%		
	Cu	Pb	Cd
花蚬	107	95.5	110
牡蛎	97.9	105	101
扇贝	103.5	90.0	95.5

由表 3 可知,试验所测 3 种重金属元素回收率在 90% ~ 110% 之间,符合要求,表明该法准确度较高。

2.3 重金属含量测定结果及方法的精密度 按试验方法对 3 种贝类中铜、铅、镉的含量进行测定,各元素的分析结果见表 4。

表 4 样品分析结果($n=5$)

样品名称	测定元素	测定结果平	RSD	食品中污染
		均值 \pm 标准偏		物限量 ^[9-10]
		差//mg/kg ^{**}	%	mg/kg
花蚬	Cu	13.86 \pm 0.693	5.00	≤ 50 (水产类)
	Pb	9.65 \pm 0.18	1.87	≤ 0.5 (鱼类)
	Cd	ND [*]	/	≤ 0.1 (鱼类)
牡蛎	Cu	706.0 \pm 9.63	8.62	≤ 50 (水产类)
	Pb	5.29 \pm 0.56	10.60	≤ 0.5 (鱼类)
	Cd	11.43 \pm 0.49	4.29	≤ 0.1 (鱼类)
扇贝	Cu	16.47 \pm 1.42	1.36	≤ 50 (水产类)
	Pb	5.26 \pm 0.28	5.32	≤ 0.5 (鱼类)
	Cd	13.39 \pm 1.01	7.54	≤ 0.1 (鱼类)

注: * 为未检测出; ** 该试验平均结果用置信区间的方式表达; $t_{0.90} = 2.132, n = 5, s$ 为标准偏差。

表 4 表明,样品检测结果的相对标准偏差(RSD)除个别值外,其余均小于 10.0%,在选定的条件下,样品测定平行性良好,表明试验的精密度较高。与食品中污染物限量值比较,3 类样品中铅镉含量均超出限量标准,且牡蛎中铜含量亦超出标准,提示该次测试样品花蚬、牡蛎、扇贝可能遭受了铜、铅、镉污染。

3 结论

我国沿海重要的海水养殖区大多分布于港湾和河口附近水域,这些水域也是沿海陆源污染物和海上排污的主要接纳场所。随地表径流进入沿海水体的重金属废水,能够通过食物链在贝类体内富集,从而威胁到贝类食品的质量和安。国内分别报导了南通^[11]、黄渤海沿岸^[12]等沿海流域贝类重金属的污染情况,而对连云港的贝类重金属的污染情况调查尚存在空白。

铜能构成许多含铜酶及含铜生物活性蛋白质,含铜酶对

中枢神经系统的功能、智力、精神状态、防御功能及内分泌功能等均有重要影响,铜偏高对人体影响不大,因为健康人的肝脏排泄铜的能量极强。但是铜偏高数倍,则可能铜中毒,当体内铜过剩时可引起肝豆状核变性等疾病,生物体产生毒害,根据 GB 2762 - 2005 污染物限量标准,食品中含量应不大于 10 mg/kg^[13]。

Pb 过量会导致胚胎中毒、肌肉萎缩等现象,并损伤肝、肾功能等。镉是一种危害性极大的重金属元素,不仅毒性大,而且蓄积性强,积蓄量超过一定限度就会产生严重的中毒现象。与国外调查相比,连云港贝类的铅、镉污染情况显得更为严重,如 Blasco 等^[14]报道伊比利亚半岛的虾蛄(*Squilla mantis*)体内的 Cd 含量平均仅为 1.66 $\mu\text{g/g}$, Yap 等^[15]发现马来西亚半岛翡翠贻贝(*Perna viridis*)体内 Cd 含量仅 0.25 $\mu\text{g/g}$,这些调查结果均大幅低于该调查。该试验结果反映了连云港海域贝类铅、镉含量超标的可能。对此,项目组将进一步扩大试验对象和检测范围,以获得更好的统计结果,用于评价连云港海域水产品重金属污染的状况。该试验采用的分析方法简单,结果准确,精密度好,也适合于其他贝类的重金属含量测定。

参考文献

- [1] 曾利荣,张尔贤. 牡蛎的食用与药用价值及其开发利用[J]. 自然杂志, 1998, 20(6): 322 - 325.
- [2] 阮金山,李秀珠,罗冬莲,等. 闽南沿海牡蛎、花蛤、缢蛏体内重金属的检测与评价[J]. 福建水产, 2001(3): 1 - 7.
- [3] 胡笑丛,牡蛎、文蛤、缢蛏中十种无机元素的质量比分析[J]. 集美大学学报, 2005, 10(4): 311 - 313.
- [4] 徐韧,杨颖,李志恩. 海洋环境中重金属在贝类体内的蓄积分析等[J]. 海洋通报, 2007, 26(5): 117 - 120.
- [5] 黎小正,兰柳春. 广西沿海牡蛎体 Pb 含量水平与相关标准评价[J]. 广西科学院学报, 2007, 23(3): 163 - 165.
- [6] 天津市卫生防疫站. GB/T5009. 13 - 2003 食品中铜的测定方法[S]. 北京:中国标准出版社, 2003.
- [7] 上海市食品卫生监督检验所. GB/T5009. 12 - 2003 食品中铅的测定方法[S]. 北京:中国标准出版社, 2003.
- [8] 上海市卫生防疫站. GB/T5009. 15 - 2003 食品中镉的测定方法[S]. 北京:中国标准出版社, 2003.
- [9] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 2000 年版(二部)[S]. 北京:化学工业出版社, 2000:附录 59.
- [10] 郑云雁. 食品中污染物的中国国家标准及国际法典标准对比(一)化学污染物[J]. 中国食品卫生杂志, 2002, 14(1): 47 - 53.
- [11] 王威刚,张卫兵,周颖,等. 南通沿岸经济贝类体内重金属含量分析[J]. 海洋水产研究, 2003, 24(3): 45 - 49.
- [12] 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.
- [13] BLASCO J, ARIAS A M, SÁENZ V. Heavy metal concentrations in *Squilla mantis*(L.) (Crustacea, Stomatopoda) from the Gulf of Cádiz; Evaluation of the impact of the Aznalcollar mining spill[J]. Environment International, 2002, 28(1/2): 111 - 116.
- [14] 于涛,王茂波,刘正毅,等. 烟台市部分海域常见水产品中铜含量的调查[J]. 预防医学论坛, 2012, 18(1): 46 - 47.
- [15] YAP C K, ISMAIL A. Background concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in the green-lipped mussel *Perna viridis* (Linnaeus) from Peninsular Malaysia[J]. Baseline/Marine Pollution Bulletin, 2003, 46: 1043 - 1048.