

# 舟山渔场主要海产品重金属污染现状分析与评价

王建跃 王玉超 楼江红

**【摘要】 目的** 分析和评价舟山渔场海产品铅、镉、甲基汞含量的现状及其发展趋势。**方法** 2007—2009 年随机抽取舟山市 4 个县(区)辖内的养殖场一定数量的海产品作为分析对象,主要包括海鱼类及海水软体类、甲壳类、海藻类。所有海产品均将其可食用部分磨碎匀浆,通过 GB/T 5009.12-2003 石墨炉原子吸收光谱法检测铅、镉含量,用气相色谱法(酸提取巯基棉法)检测甲基汞含量。监测数据应用 SPSS 统计软件进行分析。**结果** (1)舟山渔场主要海产品 3 年平均超标率,铅为 3.90%(11/282),镉为 11.35%(32/282),甲基汞为 2.84%(8/282);(2)重金属含量依次为海藻类(0.4513 mg/kg)、海水软体类(0.1155 mg/kg)、海水甲壳类(0.0486 mg/kg)、海鱼类(0.0419 mg/kg);(3)不同种类海产品中重金属含量单因素方差分析:铅  $F=35.683, P<0.001$ ;镉  $F=25.301, P<0.001$ ;甲基汞  $F=25.990, P<0.001$ ;(4)海产品重金属食用安全性分析,铅  $\chi^2=10.167, P<0.05$ ;镉  $\chi^2=62.940, P<0.001$ ;甲基汞  $\chi^2=20.960, P<0.001$ ;(5)不同年份海产品重金属残留量分析(Spearman 相关检验),铅  $P=0.000$ ,镉  $P=0.974$ ,甲基汞  $P=0.024$ ;(6)不同年份海产品重金属食用安全性分析,铅  $\chi^2=6.440, P<0.05$ ;镉  $\chi^2=34.455, P<0.001$ ;甲基汞  $\chi^2=5.226, P>0.05$ 。**结论** 舟山渔场海产品重金属污染以海藻类最为严重,海鱼类、海水甲壳类污染较轻。其中铅、甲基汞主要污染海藻类,镉主要污染海藻类,其次为海水软体类海产品;海藻类中铅、镉、甲基汞的超标率均最高;以污染指数评价,铅、甲基汞的污染尚在较低水平,镉在海藻类海产品中有轻度污染。近 3 年舟山渔场海产品中铅污染有加重趋势,但镉、甲基汞污染水平基本稳定。

**【关键词】** 食品安全;铅;镉;甲基汞;海产品

**Analysis on heavy metal pollution in major seafoods from Zhoushan Fishery, China** WANG Jian-yue, WANG Yu-chao, LOU Jiang-hong. Zhoushan Center for Disease Control and Prevention, Zhoushan 316021, China

Corresponding author: WANG Yu-chao, Email: wangyuchao322@163.com

This work was supported by a grant from the Zhejiang Provincial Medical and Health Science Research Fund (No. 2009B160).

**【Abstract】 Objective** Through reviewing data on surveys, tested materials especially on lead in Zhoushan fisheries, with ground lead, cadmium and methyl-mercury were analyzed and evaluated. **Methods** According to the distribution of Zhoushan fisheries, we randomly selected a certain number of Zhoushan seafood as research objects from four counties or districts. Different kinds of seafood would include sea fish, seawater crustaceans, seawater soft-bodied animals and sea algae. The inedible parts of all the seafood were removed, and then the samples of the edible parts were grinded into homogenate. We measured the contents of lead and cadmium, using graphite furnace atomic absorption spectrometry method. The content of methylmercury was measured, using the gas chromatography (acid extraction method of mercaptoacetic cotton). Data from 2007 to 2009 was analyzed under SPSS software. **Results** (1) The average standardized rates were: lead as 3.90% (11/282), cadmium as 11.35% (32/282) and methylmercury as 2.84% (8/282). (2) Results from the comprehensive evaluation on the contents of metals showed the following rankings: seaweed (0.4513 mg/kg), marine molluscs (0.1155 mg/kg), marine crustaceans (0.0486 mg/kg), sea-fish (0.0419 mg/kg). (3) Results from the single-factor variance analysis showed that the accumulation of lead, cadmium and methylmercury in different types of seafood were: lead  $F=35.683 (P<0.001)$ ; cadmium  $F=25.301 (P<0.001)$ ; methylmercury  $F=25.990 (P<0.001)$ . (4) Data on the safety analysis related to the different types of seafood on lead, cadmium, methylmercury food, the Chi-

DOI: 10.3760/cma.j.issn.0254-6450.2012.10.002

基金项目:浙江省医药卫生科学研究基金计划(2009B160)

作者单位:316021 浙江省舟山市疾病预防控制中心

通信作者:王玉超, Email: wangyuchao322@163.com

square tests showed as: lead  $\chi^2=10.167, P<0.05$ ; cadmium  $\chi^2=62.940, P<0.001$ ; methylmercury  $\chi^2=20.960, P<0.001$ . (5) Seafood in different years on lead, cadmium, methylmercury accumulation comparison, the Spearman correlation test results showed: lead  $P=0.000$ , cadmium  $P=0.974$ , methylmercury  $P=0.024$ . (6) The contents of seafood lead, cadmium and methylmercury in different years that with statistically significant differences were as follows: lead  $\chi^2=6.440, P<0.05$ ; cadmium  $\chi^2=34.455, P<0.001$ ; methylmercury  $\chi^2=5.226, P>0.05$ . **Conclusion** The situation of heavy metal pollution in different kinds of Zhoushan fisheries was different. Algae appeared the worst while sea fish, sea water crustaceans pollution were light, with lead and methylmercury mainly influencing sea algae and cadmium mainly in the sea algae, followed by seawater software class. The rates over standards of different kinds of seafood were different from each other, while the rates over standards of lead, cadmium and methylmercury in sea algae were the highest. Evaluated by pollution index, lead, methylmercury pollution was still low, but cadmium in the sea with mild pollution in algae seafood. In the recent three years, heavy metal lead pollution in seafood were worsened, while the cadmium, methylmercury pollution levels remained basically stable.

**【Key words】** Food safety; Lead; Cadmium; Methylmercury; Seafood

食品安全是一个不断扩大的世界性公共卫生问题。舟山渔场是我国最大的近海渔场,地处长江、钱塘江、甬江入海口,沿岸流、台湾暖流和黄海冷水团交汇于此,大陆径流每年平均入海近 1 万亿立方米,形成强大的低盐水团,水色混浊。近年来随着海洋经济迅速发展,海洋临港工业越发蓬勃,造成对海洋环境污染日趋严重,但目前对舟山渔场海产品中重金属污染现状仍缺乏系统了解,为此本研究对舟山渔场主要海产品中铅、镉、甲基汞含量进行检测分析,了解重金属污染情况。

### 材料与方法

1. 样本的采集:根据舟山渔场海产品的分布,2007—2009 年在舟山本岛地区的定海、普陀和远海延伸岛屿的岱山、嵊泗 4 个县(区)分别选择 1 个近海养殖场,按照随机抽样方法分别抽取 30~40 份有代表、典型和适时性的海产品作为分析对象。

2. 样品处理及检测:所有海产品均去头、壳、内脏、鳞等不可食用部分,可食用部分按样品不同部位于食品加工机磨碎混匀成匀浆。

(1) 铅:按照 GB/T 5009.12-2003 采用石墨炉原子吸收光谱法。其原理:样品经灰化或酸消解后,注入原子吸收分光光度计石墨炉中,电热原子化后吸收 283.3 nm 共振线,在一定浓度范围,其吸收值与铅含量成正比,与标准系列比较定量<sup>[1]</sup>。

(2) 镉:按照 GB/T 5009.15-2003 同样采用石墨炉原子吸收光谱法(第一法)。其原理:步骤同上述,电热原子化后吸收 228.8 nm 共振线,在一定浓度范围,其吸收值与镉含量成正比,与标准系列比较定量<sup>[2]</sup>。

(3) 甲基汞:按照 GB/T 5009.17-2003 采用气相色谱法(酸提取巯基棉法)测定总汞及有机汞(甲基汞)。其原理:样品用氯化钠研磨后加入含有  $\text{Cu}^{2+}$  的盐酸( $\text{Cu}^{2+}$  与组织中结合的  $\text{CH}_3\text{Hg}$  交换),完全萃取

后,经离心或过滤,将上清液调试至一定的酸度,用巯基棉吸附,再用盐酸洗脱,最后以苯萃取甲基汞,用带电子捕获鉴定器的气相色谱仪分析<sup>[3]</sup>。

3. 海产品重金属限量标准:见参考文献[4,5]。

4. 重金属残留评价和安全性评价:本研究中重金属残留评价引入金属含量综合评价指数法( $X_{MPI}$ ),以比较不同种类样品间所检测重金属总量的差异。计算公式:

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

式中, $C_n$ 表示样品中污染因子的浓度。

安全性评价采用单因子污染指数法。计算公式为  $P_i = C_i / C_0$ 。式中, $P_i$ 为单项污染指数值; $C_i$ 为实际测定值(mg/kg); $C_0$ 为食品卫生标准限量值(mg/kg)。评价标准: $P_i < 1$ 为尚清洁; $1 \leq P_i < 2$ 为轻度污染; $2 \leq P_i < 3$ 为中度污染; $P_i \geq 3$ 为重度污染。

5. 统计学分析:以 SPSS 统计软件进行资料管理分析。独立变量用  $\chi^2$  检验(样品数少则以 Fisher's exact test 代替)。不同种类海产品重金属含量的比较先采用单因素方差分析,再进行不同种类间的两两比较。不同年份海产品主要采取非参数检验。

### 结 果

1. 基本情况:共检测海产品 282 份。铅含量变化范围为 0.0001~1.9100 mg/kg,均值 0.2148 mg/kg,中位数( $M$ )0.1078 mg/kg,超标率为 3.90%(11/282);镉含量变化范围为 0.0000~6.0200 mg/kg,均值 0.4017 mg/kg,  $M=0.0280$  mg/kg,超标率为 11.35%(32/282);甲基汞含量变化范围为 0.0000~0.7630 mg/kg,均值 0.0756 mg/kg,  $M=0.0395$  mg/kg,超标率为 2.84%(8/282)。见表 1。

(1) 不同种类海产品检测情况:4 种样品中重金属含量变化范围见表 2。

(2) 不同年份海产品检测情况:2007 年共检测

**表 1** 2007—2009 年舟山渔场 282 份海产品  
主要重金属含量(mg/kg)

重金属	含量范围	均值	M	超标份数	超标率(%)
铅	0.0001 ~ 1.9100	0.2148	0.1078	11	3.90
镉	0.0000 ~ 6.0200	0.4017	0.0280	32	11.35
甲基汞	0.0000 ~ 0.7630	0.0756	0.0395	8	2.84

注:检出范围下限值为 0.0000 mg/kg 表示未检出

**表 2** 2007—2009 年舟山渔场 4 种海产品  
主要重金属含量(mg/kg)

重金属	海鱼类 (n=88)	海水软体类 (n=65)	海水甲壳类 (n=74)	海藻类 (n=55)
<b>铅</b>				
含量范围	0.0089 ~ 0.7300	0.0218 ~ 0.7430	0.0001 ~ 0.5904	0.0151 ~ 1.9100
均值	0.1198	0.1564	0.1412	0.5348
M	0.0942	0.0925	0.1005	0.29
超标份数	1	0	2	8
超标率(%)	1.14	0.00	2.70	14.55
<b>镉</b>				
含量范围	0.0006 ~ 0.0710	0.0009 ~ 6.0200	0.0000 ~ 0.1880	0.0004 ~ 4.9600
均值	0.0213	0.641	0.0363	1.2192
M	0.014	0.227	0.0215	0.07
超标份数	0	10	0	22
超标率(%)	0.00	15.38	0.00	40.00
<b>甲基汞</b>				
含量范围	0.0029 ~ 0.2480	0.0000 ~ 0.1760	0.0084 ~ 0.1410	0.0003 ~ 0.7630
均值	0.0493	0.0531	0.0413	0.1904
M	0.04	0.043	0.039	0.0395
超标份数	0	0	0	8
超标率(%)	0.00	0.00	0.00	14.55

海产品样品 98 份, 铅含量变化范围为 0.0151 ~ 0.2570 mg/kg, 镉 0.0004 ~ 0.3430 mg/kg, 甲基汞 0.0003 ~ 0.1760 mg/kg。2008 年共检测海产品样品 106 份, 铅含量变化范围为 0.0140 ~ 1.8300 mg/kg, 镉为 0.0031 ~ 4.8300 mg/kg, 甲基汞为 0.0000 ~ 0.6810 mg/kg。2009 年共检测海产品样品 78 份, 铅含量变化范围为 0.0001 ~ 1.9100 mg/kg, 镉为 0.0000 ~ 6.0200 mg/kg, 甲基汞为 0.0016 ~ 0.7630 mg/kg。

2. 不同种类海产品重金属残留量分析:

(1) 重金属含量综合分析: 根据金属含量综合评价指数法对 4 种海产品铅、镉、甲基汞污染情况进行计算和评价, 指数值依次是海藻类 > 海水软体类 > 海水甲壳类 > 海鱼类, 其中海藻类  $X_{MPI}=0.4513$ , 明显高于其他种类的海产品, 提示海藻类中铅、镉、甲基汞总体残留量最高; 其次被海水软体类, 而海鱼类、海水甲壳类中铅、镉、甲基汞总体残留量则明显较低(表 3)。

(2) 不同年份海产品中重金属残留量分析: 通过 Spearman 相关检验, 按  $\alpha=0.05$  的水准可认为 3 年中

至少有 2 年海产品中铅及甲基汞的含量有差异, 而镉的含量尚不能认为有不同(表 4)。

**表 3** 舟山渔场 4 种海产品中铅、镉、甲基汞含量综合评价

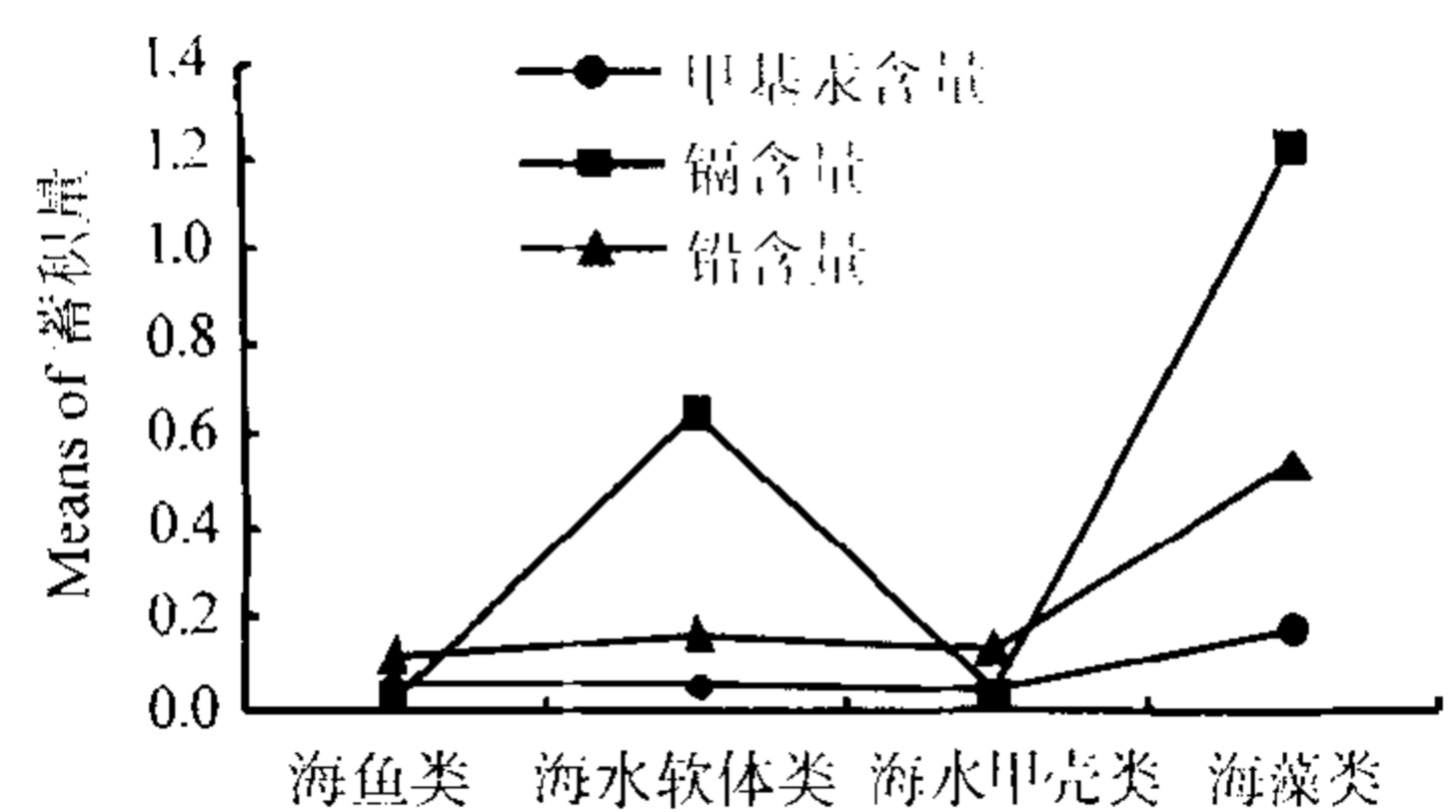
海产品	$X_{MPI}(95\%CI)$
海鱼类(n=88)	0.0419(0.0378 ~ 0.0461)
海水软体类(n=65)	0.1155(0.0877 ~ 0.1433)
海水甲壳类(n=74)	0.0486(0.0424 ~ 0.0548)
海藻类(n=55)	0.4513(0.3102 ~ 0.5925)

**表 4** 2007—2009 年舟山渔场不同年份 282 份海产品中  
重金属含量 Spearman 相关检验

重金属	相关系数(r)	Sig. (2-tailed)
铅	0.273	0.000
镉	0.002	0.974
甲基汞	0.134	0.024

(3) 单因素方差分析: 通过 one-sample Kolmogorov-Smirnov test 预分析, 表明该资料符合分组正态性条件, 经 Levene 方法方差齐性检验, 认为样本所来自的总体满足方差齐性的要求。通过单因素方差分析, 不同类海产品中铅、镉、甲基汞含量的自由度(df), 铅  $F=35.683, P<0.001$ ; 镉  $F=25.301, P<0.001$ ; 甲基汞  $F=25.990, P<0.001$ 。提示铅、镉、甲基汞含量与海产品的种类密切相关, 各种海产品中重金属的含量存在差异。

通过观察各种海产品均数折线图(Means plots 图)可见, 海藻类中铅含量明显比其他三类海产品高; 海藻类、海水软体类中镉含量高于海鱼类、海水甲壳类, 尤其是海藻类最高; 海藻类中甲基汞含量明显高于其他三类海产品(图 1)。



**图 1** 舟山渔场 4 种海产品铅、镉、甲基汞含量的  
Means plots 图

3. Scheffe 法均数两两比较: ① 铅含量: 海藻类分别与海鱼类、海水软体类、海水甲壳类比较, 铅含量均高于其他三类海产品, 差异均有统计学意义 ( $P<0.001$ ), 而其他三类海产品之间铅含量的差异无统计学意义。② 镉含量: 海鱼类 < 海水软体类和海藻类 ( $P<0.001$ )、海水软体类 > 海水甲壳类 ( $P=0.0019$ ) 但 < 海藻类 ( $P=0.0083$ )、海水甲壳类 < 海藻类 ( $P<0.001$ ), 差异均有统计学意义, 提示各类海产品间镉含量有差异。③ 甲基汞含量: 海藻类甲基汞含量均高

于其他三类海产品,差异有统计学意义( $P < 0.001$ )。

4. 重金属食用安全性分析:通过  $\chi^2$  检验(例数少者用 Fisher's exact test),表明不同类海产品中铅、镉、甲基汞超标情况不同,铅  $\chi^2 = 10.167, P < 0.05$ ; 镉  $\chi^2 = 62.940, P < 0.001$ ; 甲基汞  $\chi^2 = 20.960, P < 0.001$ ; 提示重金属污染状况与海产品的种类密切相关(表 5)。

表 5 舟山渔场 4 种海产品铅、镉、甲基汞食用安全性分析

重金属	海产品	份数/超标份数	超标率 (%)	$\chi^2$ 值	P 值
铅	海鱼类	1/88	1.14	10.167	0.004
	海水软体类	0/65	0.00		
	海水甲壳类	2/74	2.70		
	海藻类	8/55	14.55		
镉	海鱼类	0/88	0.00	62.940	0.000
	海水软体类	10/65	15.38		
	海水甲壳类	0/74	0.00		
	海藻类	22/55	40.00		
甲基汞	海鱼类	0/88	0.00	20.960	0.000
	海水软体类	0/65	0.00		
	海水甲壳类	0/74	0.00		
	海藻类	8/55	14.55		

不同年份海产品重金属食用安全性分析表明,铅、镉含量超标情况不同,铅  $\chi^2 = 6.440, P < 0.05$ ; 镉  $\chi^2 = 34.455, P < 0.001$ ; 甲基汞  $\chi^2 = 5.226, P > 0.05$ 。提示铅、镉污染状况与年份密切相关(表 6)。

表 6 2007—2009 年舟山渔场不同年份海产品中铅、镉、甲基汞食用安全性分析

重金属	年份	海产品份数		超标率 (%)	$\chi^2$ 值	P 值
		合格	超标			
铅	2007	98	0	0.00	6.440	0.029
	2008	101	5	4.72		
	2009	73	5	6.41		
镉	2007	98	0	0.00	34.455	0.000
	2008	95	11	10.38		
	2009	57	21	26.92		
甲基汞	2007	98	0	0.00	5.226	0.058
	2008	102	4	3.77		
	2009	74	4	5.13		

## 讨 论

海洋重金属污染物主要来源于陆源和气源两大途径。陆源污染源又可分为入海河流和排污口,气源污染源包括大气干沉降和湿沉降。其中陆源污染是东海最重要的人海污染源,是各种重金属污染物的主要来源<sup>[6]</sup>,大气沉降是远海及大洋表层海水中重金属等污染物的重要来源<sup>[7,8]</sup>。舟山渔场重金属污染物主要来自陆源。

1. 海产品重金属污染总体评价:舟山渔场海产

中铅含量超标率为 3.90%(11/282),镉为 11.35%(32/282),甲基汞为 2.84%(8/282)。总体而言,镉超标率较高。这与相关文献报道相似<sup>[9]</sup>,即在我国部分沿海地区海产品中镉污染较为严重。

2. 不同种类海产品重金属含量评价:总体分析,海藻类中铅、镉、甲基汞等重金属总量最高,其次为海水软体类,而海鱼类、海水甲壳类中铅、镉、甲基汞总量则较低。

3. 不同种类海产品重金属含量的食用风险性评价:舟山渔场不同海产品铅、镉、甲基汞污染状况不同。海产品受铅污染尚在较低水平,但海藻类污染指数和超标率均高于其他海产品。海藻类已受到镉的轻度污染,且海水软体类镉污染指数也达到较高水平。而海产品受甲基汞的污染尚在较低水平,但是海藻类污染指数和超标率均高于其他海产品。

4. 不同年份海产品中重金属污染评价:舟山渔场不同年份海产品中铅含量和超标率存在差异,提示海产品铅污染在加重,可能是环境中铅污染来源越来越明显。

## 参 考 文 献

- [1] Ministry of Health, Standardize Administration of the People's Republic of China. Determination of lead in foods GB/T 5009.12-2003. (in Chinese)  
中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.12-2003 食品中铅的测定.
- [2] Ministry of Health, Standardize Administration of the People's Republic of China. Determination of cadmium in foods GB5009.15-2003. (in Chinese)  
中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.15-2003 食品中镉的测定.
- [3] Ministry of Health, Standardize Administration of the People's Republic of China. Determination of total mercury and organic-mercury in foods GB/T5009.17-2003. (in Chinese)  
中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.17-2003 食品中总汞及有机汞的测定.
- [4] Ministry of Health, Standardize Administration of the People's Republic of China. Maximum levels of contaminants in foods GB 2762-2005. (in Chinese)  
中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 2762-2005 食品中污染物限量.
- [5] Law of the People's Republic of China Agriculture Industry Standard. The pollution-free food aquatic products in toxic and harmful substances limited NY5073-2006. (in Chinese)  
中华人民共和国农业行业标准. NY 5073-2006 无公害食品水产品中有毒有害物质限量.
- [6] "Environment Quality Investigation Report" Compilation Group of National Coastal Zone Office. China coastal zone and tidal flat resources comprehensive investigation report. 1989. (in Chinese)  
全国海岸带办公室《环境质量调查报告》编写组. 中国海岸带和海涂资源综合调查专业报告集——环境质量调查报告. 1989.
- [7] Chen LQ, Yu Q, Yang XL. Global marine atmospheric aerosol chemistry research, metal speciation and fluxes. Atmo Sci, 1994, 18(2):215-223. (in Chinese)  
陈立奇,余群,杨绪林. 全球海洋大气气溶胶化学研究,金属形态和入海通量. 大气科学,1994,18(2):215-223.
- [8] Liu Y, Zhou MY. China offshore in atmospheric aerosols by time and geographical distribution. J Oceanog, 1999, 21(1):32-40. (in Chinese)  
刘毅,周明煜. 中国近海大气气溶胶的时间和地理分布特征. 海洋学报,1999,21(1):32-40.
- [9] Wang ZT, Wang MQ, Han HW, et al. Aquatic food cadmium content monitoring and analysis in 2002. Health Res, 2004, 33(4):473-474. (in Chinese)  
王竹天,王茂起,韩宏伟,等. 2002 年我国水产食品中镉含量监测及分析. 卫生研究,2004,33(4):473-474.

(收稿日期:2012-06-05)

(本文编辑:张林东)