

浙江近岸海域贝类中重金属和贝毒污染状况研究

母清林, 王晓华, 余运勇, 邹伟明, 王 剑, 王艳华

(浙江省舟山海洋生态环境监测站, 浙江 舟山 316000)

摘要: 在浙江近岸海域采集了青蛤(*Cyclina sinensis*)、毛蚶(*Scapharca subcrenata*)、厚壳贻贝(*Mytilus coruscus*)、缢蛏(*Sinonovacula constricta*)、泥螺(*Bullacta exarata*)、菲律宾蛤仔(*Ruditapes philippinarum*)、文蛤(*Meretrix meretrix*)、僧帽牡蛎(*Ostrea cucullata*)和栉孔扇贝(*Chlamys farreri*)共 9 种贝类计 29 份样品, 检测其中重金属汞、砷、铜、铅、锌、镉以及麻痹性贝毒和腹泻性贝毒。结果表明, 瑞安毛蚶、瑞安栉孔扇贝中有麻痹性贝类毒素检出, 嵊泗文蛤、毛蚶和乐清牡蛎中存在重金属超标的情况; 牡蛎对汞、铜、锌、镉有较强的富集能力。

关键词: 浙江近岸海域; 贝类; 重金属; 麻痹性贝毒; 腹泻性贝毒

中图分类号: X17 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2013)01-0087-05

浙江拥有丰富的海洋资源, 海洋渔业作为浙江海洋经济的传统产业非常发达, 其中海洋贝类养殖和捕捞历来是浙江渔业的重要组成部分。近年来, 随着经济的发展和沿海人类活动的加剧, 近海海洋环境逐渐恶化, 有害赤潮频发, 海洋贝类也受到不同程度的污染。海洋贝类由于其特殊的栖息环境和生活特性, 同时对海洋环境中的重金属、生物毒素具有较强的耐受力 and 富集能力, 因此常被作为海洋环境的指示生物^[1-3]。本文选择浙江近海几个比较典型的海域, 采集经济型贝类样品, 分析检测重金属、腹泻性贝毒和麻痹性贝毒等污染物的含量, 了解浙江近岸海域贝类中重金属、贝类毒素污染状况, 间接反映浙江近岸海域水质状况, 为贝类食用安全和海洋环境保护提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集和预处理

于 2010 年 6 月至 2010 年 7 月, 在浙江近岸海域的定海、岱山、嵊泗、象山、三门、乐清及瑞安等地采集养殖或野生的主要经济贝类, 共采集了青蛤(*Cyclina sinensis*)、毛蚶(*Meretrix meretrix*)、厚壳贻贝(*Mytilus coruscus*)、缢蛏(*Sinonovacula constricta*)、泥螺(*Bullacta exarata*)、菲律宾蛤仔(*Ruditapes philippinarum*)、文蛤(*Meretrix meretrix*)、牡蛎(*Ostrea cucullata*)和栉孔扇贝(*Chlamys farreri*)共 9 种贝类 29 份样品(采样点见图 1)。贝类样品用现场海水冲洗干净后放入聚乙烯袋中, 压出

袋内空气, 封紧袋口, -20°C 冰冻保存转移至实验室。

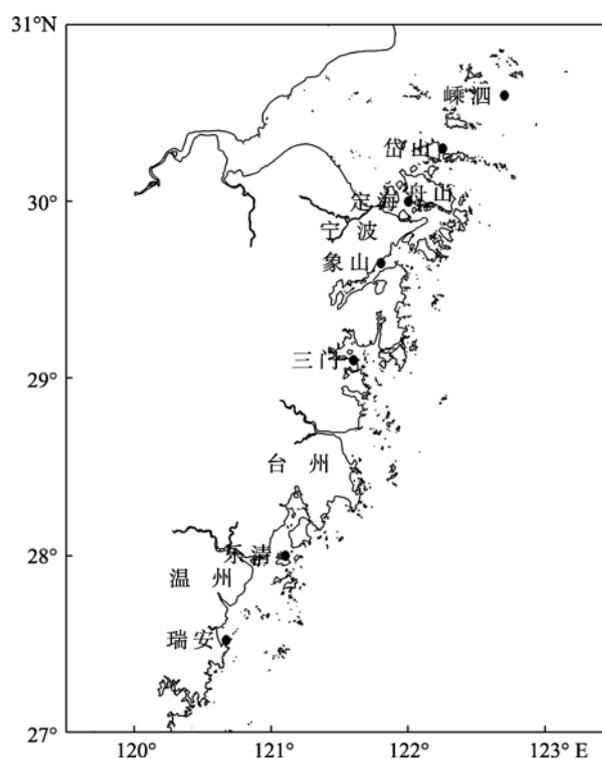


图 1 采样站位图

Fig. 1 Sampling stations

收稿日期: 2011-10-29; 修回日期: 2012-03-20

基金项目: 浙江省环保科技计划专项基金(NO.08-29 和 NO.09-33)

作者简介: 母清林(1980-), 男, 四川剑阁人, 工程师, 主要从事海洋生态环境调查与研究, 电话: 13957206147, E-mail: m_qinglin@163.com

由于人类食用时基本上将贝类大部分软组织食用,因此,样品处理时取全部软组织匀浆后待用。

1.2 样品分析方法

贝类样品中重金属汞、砷、铜、铅、锌、镉的分析测定按照海洋监测规范 GB17378.6-2007 生物体分析中规定的方法^[4]。其中铜、锌采用火焰原子吸收分光光度法,铅、镉采用无火焰原子吸收分光光度法,汞、砷采用原子荧光法。腹泻性贝毒、麻痹性贝毒采用高效液相色谱-串联质谱法测定^[5]。

2 结果与讨论

2.1 贝类样品中重金属检测结果

2.1.1 贝类样品中重金属含量

在所有的贝类样品中,仅有定海青蛤未检出铅,其余样品中均检测出汞、砷、铜、铅、锌和镉,贝类样品中重金属含量见表 1。

2.1.2 贝类样品中重金属含量在空间和不同种类间的差异

贝类样品中汞的含量为 0.009~0.032 mg/kg,平

表 1 浙江近岸海域贝类中重金属含量(mg/kg)

Tab. 1 Heavy metal contents in shellfish of Zhejiang coastal areas (mg/kg)

采样时间 (年-月)	地点	贝类种类	汞	砷	铜	铅	锌	镉
2010-06	象山	缢蛏	0.011	0.58	2.8	0.63	39.3	0.076
2010-06	象山	菲律宾蛤仔	0.013	0.20	1.2	0.08	12.7	0.290
2010-06	象山	毛蚶	0.036	0.44	1.8	0.40	21.1	0.938
2010-06	象山	青蛤	0.010	0.30	2.3	0.26	15.4	0.048
2010-07	嵊泗	厚壳贻贝	0.014	0.96	3.8	0.28	22.8	1.440
2010-07	嵊泗	文蛤	0.012	1.48	3.5	0.21	11.6	0.484
2010-07	嵊泗	缢蛏	0.017	0.86	3.7	0.26	27.3	0.604
2010-07	嵊泗	毛蚶	0.020	1.34	1.5	0.22	14.3	0.606
2010-06	瑞安	厚壳贻贝	0.011	1.07	2.3	0.25	13.4	0.361
2010-06	瑞安	毛蚶	0.025	1.31	5.3	0.64	31.5	1.533
2010-06	瑞安	缢蛏	0.010	0.37	3.7	0.39	21.6	0.119
2010-06	瑞安	菲律宾蛤仔	0.009	1.24	1.7	0.10	12.5	0.357
2010-06	瑞安	栉孔扇贝	0.016	0.15	2.7	0.45	42.7	0.147
2010-06	乐清	泥螺	0.012	0.40	23.0	0.55	27.3	0.588
2010-06	乐清	毛蚶	0.011	0.32	0.7	0.20	7.1	0.361
2010-06	乐清	僧帽牡蛎	0.027	0.91	491	0.29	667	2.130
2010-06	乐清	缢蛏	0.015	1.00	7.0	0.39	26.4	0.231
2010-06	乐清	青蛤	0.009	0.33	3.2	0.29	20.1	0.037
2010-07	岱山	缢蛏	0.017	1.21	5.2	0.22	37.3	0.296
2010-07	岱山	菲律宾蛤仔	0.016	0.59	0.9	0.12	15.0	0.256
2010-07	岱山	青蛤	0.018	0.70	2.4	0.25	25.3	0.054
2010-07	岱山	毛蚶	0.028	0.89	1.8	0.32	16.2	0.504
2010-06	三门	毛蚶	0.026	0.64	2.3	0.55	19.9	0.552
2010-06	三门	缢蛏	0.017	1.95	3.7	0.94	34.8	0.087
2010-06	三门	青蛤	0.012	0.40	2.3	0.11	8.8	0.023
2010-06	三门	菲律宾蛤仔	0.011	0.85	1.3	0.12	13.2	0.774
2010-07	定海	青蛤	0.016	0.72	1.6	未检出	10.3	0.035
2010-07	定海	缢蛏	0.014	0.80	2.3	0.58	21.1	0.066
2010-07	定海	泥螺	0.011	0.41	17.3	0.37	25.0	0.170

均含量为 0.016 mg/kg。在地域分布上汞的含量差异较小; 各种类间比较, 可发现在牡蛎和毛蚶中汞的含量相对高于其他贝类中汞的含量。砷的含量为 0.15~1.95 mg/kg, 平均含量为 0.77 mg/kg。其中在三门缢蛭中含量最高, 其余在嵊泗海域的 4 种贝类中也相对较高。

铜的含量为 0.7~491 mg/kg, 去除最高值 491 后的平均含量为 3.98 mg/kg。从分布来看, 在种间可以看出明显的差异, 最高值出现在牡蛎中, 其次为泥螺, 其余贝类种类间以及各海域无明显差异。铅的含量为 0.08~0.94 mg/kg, 平均含量为 0.34 mg/kg。菲律宾蛤仔中铅的含量相对较低, 其余贝类种类间及各海域均无明显差异。锌的含量为 7.1~667 mg/kg, 去除最高值 667 后均值为 21.2 mg/kg。在牡蛎中锌含量最高, 其余种类间及各海域差异较小。镉含量为

0.023~2.130 mg/kg, 均值为 0.454 mg/kg。在缢蛭和青蛤中镉含量相对较低, 牡蛎中较高。各海区比较, 嵊泗海域贝类中镉含量相对较高。

本次调查结果与其他海域贝类中重金属调查结果比较见表 2 所示。本调查与吕海燕等^[6]1998 年对浙江近岸海域的结果相比, 贝类中汞、砷、铅、镉的含量均有一定程度的降低, 显示重金属污染得到了一定的控制。与其他海区相比, 本海区贝类中重金属与厦门海域 2005 年^[7]的结果相近, 其中汞、砷、铅、镉略高, 铜、锌相对较低, 与爱尔兰 Cork 港^[8]相比, 汞、铅、镉均明显较低。与珠江口 1984 年^[9]的数值相比, 贝类中汞与锌略高, 其余重金属含量均远低于珠江口。比较结果表明, 本调查贝类中重金属污染程度在这几个海域中处于相对较低水平。

表 2 不同海区贝类中重金属含量比较(mg/kg)

Tab. 2 Heavy metal contents in shellfish of different areas (mg/kg)

项目	本次调查	浙江沿岸 ^[7]	厦门海域 ^[8]	Cork 港, 爱尔兰 ^[9]	珠江口 ^[10]
汞	0.009~0.032 (0.016)	0.008~0.056 (0.020)	0.01~0.18 (0.008)	0.057~0.305	0.00005~0.031 (0.01206)
砷	0.15~1.95 (0.77)	0.06~6.14 (1.73)	0.10~0.42 (0.21)	—	0.40~22.33 (2.82)
铜	0.7~491 (3.98)	—	0.88~60.3 (16.3)	—	12.85~350.0 (198.89)
铅	0.08~0.94 (0.34)	0.04~1.32 (0.49)	0.08~0.48 (0.23)	2.00~9.33	0.17~0.91 (0.50)
锌	7.1~667 (21.2)	—	20~163.5 (64)	—	30.0~700.0 (13.86)
镉	0.023~2.13 (0.454)	0.02~14.1 (1.54)	0.04~0.72 (0.37)	1.83~9.33	0.42~3.45 (2.39)

注: 括号内数值为平均值

2.1.3 贝类质量的评价

按照海洋生物质量国家标准 GB 18421-2001^[10]的规定, 海洋生物质量按照海域的使用功能和环境保护的目标划分为三类。第一类适用于海洋渔业水域、海水养殖区、海洋自然保护区、与人类食用直接有关的工业用水区; 第二类适用于一般工业用水区、滨海风景旅游区; 第三类适用于港口水域和海洋开发作业区。各类重金属海洋生物质量标准值如表 3 所示。

按照浙江省海洋功能区划, 本次调查 7 个点位中, 嵊泗和象山为一类区, 其余为四类区, 执行生物标准分别对应海洋生物质量标准的第一和第三类。贝类中汞的含量均小于 0.05 mg/kg, 属于第一类。而砷有 24.1% 共计 7 个样品为第二类, 其余为第一类。其中嵊泗海域为一类功能区, 文蛤、毛蚶中砷含量超

标, 超标率为 6.9%。铜有 89.7% 共计 26 个样品属于第一类, 2 个样品为第二类, 有 3.4% 计 1 个样品铜含量超标。贝类中铅含量有 10.3% 计 3 个样品为一类, 其余样品均为二类。象山、嵊泗海域执行第一类标准, 共有 7 个样品计 24.1% 超标。贝类中锌含量有 44.8% 计 13 个样品为第一类, 51.7% 计 15 个样品为第二类, 有 17.2% 计 5 个样品锌含量超标。有 37.9% 计 11 个样品镉含量属于第一类, 58.6% 计 17 个样品为第二类, 1 个为第三类, 象山、嵊泗海域有 6 个样品计 20.7% 超过一类标准。总体看来, 本次采集的贝类样品中, 象山、嵊泗海域由于执行第一类海洋生物质量标准, 有部分样品砷、铅、锌、镉超标。其余海域贝类中重金属含量仅有 1 个牡蛎样品铜和锌含量超标, 其镉含量为第三类, 其余样品重金属含量均在二类标准限值以内, 重金属污染状况总体较轻。

表 3 海洋贝类中重金属限量标准(mg/kg)

Tab. 3 Heavy metal limit standard in marine shellfish (mg/kg)

项目	第一类	第二类	第三类
汞	0.05	0.10	0.30
砷	1.0	5.0	8.0
铜	10	25	50(牡蛎 100)
铅	0.1	2.0	6.0
锌	20	50	100(牡蛎 500)
镉	0.2	2.0	5.0

表 4 阳性样品中麻痹性贝毒种类及含量

Tab. 4 Types and content of paralytic shellfish poisoning toxins in positive samples

采样时间(年-月)	地点	贝类种类	GTX1	dcGTX2
2010-06	瑞安	毛蚶	0.80	—
2010-06	瑞安	栉孔扇贝	0.57	33.8

从检测结果看,所采集的贝类样品中腹泻性贝毒均未检出,而麻痹性贝毒有 1 份样品检出了 GTX1,另有 1 份样品检出了 GTX1 和 dcGTX2。说明贝类中贝毒污染状况总体良好。2 份麻痹性贝毒阳性样品中 1 份为毛蚶,1 份为栉孔扇贝,检出地点均为浙江瑞安。在浙江近岸海域,已记录的赤潮生物种类有 101 种,其中就有可产生麻痹性贝毒的链状亚历山大藻(*Alexandrium catenella*)^[11]。本次检出的阳性样品可能就受到了该类赤潮生物的影响。

3 结论

(1)浙江近岸海域 7 个测点共 29 份样品中除 1 份样品未检出铅以外,其余样品均检出重金属,去掉部分离群值后其平均含量: Hg 为 0.016 mg/kg、As 为 0.77 mg/kg、Cu 为 3.98 mg/kg、Pb 为 0.34 mg/kg、Zn 为 21.2 mg/kg、Cd 为 0.454 mg/kg。本次采集的贝类样品除去嵊泗、象山海域以外,贝类中重金属仅有 1 个牡蛎样品铜和锌含量均超标,其镉含量为第三类,其余样品重金属含量均在二类标准限值以内,重金属污染状况总体较轻。而嵊泗、象山海域处于一类功能区,有部分样品砷、锌、铅、镉超出一类生物质量标准,表明该海域受到了一定程度的重金属污染。

(2)牡蛎对汞、铜、锌、镉有较强的富集能力,另外毛蚶对汞以及泥螺对铜也有相对较强的富集能力。空间分布上,在嵊泗海域贝类中镉、砷含量相对较高,其余无明显空间差异。

(3)本次采集的贝类腹泻性贝毒和麻痹性贝毒调查结果表明,所有样品中腹泻性贝毒均为阴性,而

2.2 贝类样品中的麻痹性贝毒和腹泻性贝毒

对此次采集的 29 份样品,采用液相色谱-串联质谱对 2 种腹泻性贝毒 OA、DTX-1 以及 11 种麻痹性贝毒 GTX1-4、dcGTX2、dcGTX3、B1、STX、dcSTX、NEO 和 dcNEO 进行了分析测定。共有 2 份样品检出了麻痹性贝毒,检出率为 6.9%;而所有样品中腹泻性贝毒 OA 和 DTX-1 检测结果均为阴性。检出的样品和毒素种类见表 4 所示。

在瑞安毛蚶中检出 GTX1,瑞安栉孔扇贝中检出有 GTX1 和较高含量的 dcGTX2,可能受到有毒赤潮的影响。

总体看来,浙江近岸海域贝类样品中重金属、麻痹性贝毒和腹泻性贝毒污染状况较轻,但出现的部分超标样品也应该受到有关部门重视。加强对海洋生态环境的保护,才有利于海洋经济可持续发展。

参考文献:

- [1] 励建荣,李学鹏,王丽,等. 贝类对重金属的吸收转运与累积规律研究进展[J]. 水产科学, 2007, 26(1): 51-55.
- [2] 杨维东,彭喜春,刘洁生,等. 腹泻性贝毒研究现状[J]. 海洋科学, 2005, 29(5): 66-72.
- [3] Fang Z Q. Organochlorines in sediments and mussels collected from coastal sites along the Pearl River Delta, South China [J]. Journal of Environmental Science, 2004, 16(2): 321-327.
- [4] 中国国家标准化管理委员会. GB 17378.6-2007 海洋监测规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [5] 母清林,方杰,万汉兴,等. 液相色谱-串联质谱法检测贝类产品中腹泻性贝类毒素[J]. 分析化学, 2011, 39(1): 111-114.
- [6] 吕海燕,曾江宁,周青松,等. 浙江沿岸贝类生物体中 Hg、Cd、Pb、As 含量的分析[J]. 东海海洋, 2001, 19(3): 25-31.
- [7] 钟硕良,阮金山,吴立峰,等. 厦门海域贝类养殖生态环境质量评价和类别划分研究[J]. 海洋水产研究,

- 2008, 29(6): 15-26.
- [8] Berrow S D. Heavy metals in sediments and shellfish from Cork harbour, Ireland[J]. *Marine pollution bulletin*, 1991, 22(9):467- 469.
- [9] 罗伟权. 珠江口海域重金属污染浅析[J]. *海洋通报*, 1984, 3(5): 64-69.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 18421-2001 海洋生物质量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [11] 唐静亮, 胡颖琰, 毛宏跃, 等. 浙江省近岸海域富营养及赤潮发生特征初步探讨[J]. *浙江海洋学院学报*, 2004, 23(2): 99-106.

Contamination status of heavy metals and shellfish poisoning in the shellfish samples of Zhejiang coastal areas

MU Qing-lin, WANG Xiao-hua, SHE Yun-yong, ZOU Wei-ming, WANG Jian, WANG Yan-hua

(Zhejiang Provincial Zhoushan Marine Ecological Environmental Monitoring Station, Zhoushan 316000, China)

Received: Oct.,29,2011

Key words: Coastal waters of Zhejiang, Shellfish, Heavy metal, Paralytic shellfish poisoning toxins, Diarrhetic shellfish poisoning toxins

Abstract: Twenty nine samples belonging to 9 species of shellfishes including *Cyclina sinensis*, *Scapharca subcrenat*, *Mytilus coruscus*, *Sinonovacula constricta*, *Bullacta exarata*, *Ruditapes philippinarum*, *Meretrix meretrix*, *Ostrea cucullata* and *Chlamys farreri* were collected from coastal waters of Zhejiang. Heavy metals including mercury, arsenic, copper, lead, zinc, cadmium and paralytic shellfish poisoning toxins, diarrhetic shellfish poisoning toxins were detected. Paralytic shellfish poisoning toxins were detected in RuiAn *S. subcrenata* and Ruian *C. farreri*. Content of heavy metals in ShengSi *M. meretrix*, ShengSi *S. subcrenata* and LeQing *O. cucullata* exceed the standard, and oysters have high capability in enrichment of heavy metals such as mercury, copper, zinc and cadmium.

(本文编辑: 康亦兼)