

# 东北地区鲤、鲫、草鱼肌肉中重金属含量评价

覃东立, 汤施展, 白淑艳, 郑敏, 王海涛, 陈中祥, 吴松, 牟振波\*

(中国水产科学研究院黑龙江水产研究所, 哈尔滨 150070)

**摘要:**2012年8月至9月,在东北三省的哈尔滨、绥化、齐齐哈尔、长春、舒兰、前郭、沈阳、铁岭、辽阳9个市县45家鱼场采集鲤鱼、草鱼、鲫鱼共计177个样品,利用微波消解-电感耦合等离子体-质谱法检测样品中As、Hg、Pb、Cd、Cr、Cu、Zn 7种重金属(含类金属As)含量。这7种重金属元素在不同鱼类肌肉中残留范围分别为nd~0.534, nd~0.175, nd~1.76, nd~0.130, nd~0.521, nd~2.00 mg·kg<sup>-1</sup>和1.68~27.2 mg·kg<sup>-1</sup>(湿重)。7种重金属在3种鱼体中的平均含量均低于限量标准,但个别样品鱼体肌肉中As、Cd和Pb含量超出国家水产品质量安全标准,超标率分别为0.6%、1.1%和9.0%。Pb超标样品多来自于局部区域或个别渔场。东北地区3种鱼肌肉中7种重金属综合污染指数(MPI)在0.113~0.163之间,三种鱼肌肉中的Zn、As、Hg的含量存在极显著差异( $P<0.01$ ),鲫鱼体内重金属总体含量明显高于鲤鱼和草鱼,不同省份之间鱼体肌肉的Cr含量存在极显著差异( $P<0.01$ ),吉林省明显低于黑龙江省和辽宁省。研究结果反映了东北三省养殖的3种大宗商品鱼类重金属的污染状况,对了解该地区水产品质量安全状况以及开展环境及水产品安全评价等提供了参考依据。

**关键词:**鱼;重金属;评价;电感耦合等离子体-质谱

**中图分类号:**X503.225 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2014)02-0264-07 **doi:**10.11654/jaes.2014.02.009

## Heavy Metal Concentrations in Muscle of Fishes from the Northeast China

QIN Dong-li, TANG Shi-zhan, BAI Shu-yan, ZHENG Min, WANG Hai-tao, CHEN Zhong-xiang, WU Song, MOU Zhen-bo\*

(Heilongjiang Fishery Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Harbin 150070, China)

**Abstract:** Common carp (*Cyprinus carpio*), crucian carp (*Carassius carpio*) and grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) were collected from 45 fisheries distributed in the nine cities of the Northeast China. Concentrations of heavy metals in muscle of 177 fish samples were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry. As, Hg, Pb, Cd, Cr, Cu and Zn concentrations ranged from nd~0.534, nd~0.175, nd~1.76, nd~0.130, nd~0.521, nd~2.00, and 1.68~27.2 mg·kg<sup>-1</sup> (wet weight), respectively. Their mean concentrations were below the National Standards of Aquatic Product Safety. However, As, Cd and Pb exceeded the Standards in some fish samples, with 0.6%, 1.1% and 9.0% of the fish samples, respectively. The indexes of heavy metal pollution were 0.113~0.163. No evidence of obvious metal pollution in fishes was found in the studied area, with an exception of Pb, whose pollution was detected in some regions or fisheries. Fish Zn, As, and Hg concentrations differed significantly among three species ( $P<0.01$ ), with higher concentrations in crucian carp than in other two. The concentrations of Cr in fish muscle varied significantly in different provinces ( $P<0.01$ ), with lowest value found in Jilin. Our results provide the current status of heavy metals in three main economic fish species.

**Keywords:** fish; heavy metals; evaluation; inductively coupled plasma-mass spectrometry

水产品营养丰富,含有较高的蛋白质,并含有大量矿物质和多种人体必需的不饱和脂肪酸<sup>[1-2]</sup>,有研究表明食用水产品可以防治心脑血管疾病及其他疾

病<sup>[3]</sup>。水产品深受世界各国消费者的欢迎,但是,食用水产品也面临一定的健康风险,大量的研究表明,水生生物对环境污染物特别是重金属具有较强的富集作用<sup>[4-6]</sup>。残留在水产品中的重金属随着食物链的富集放大对人体健康构成威胁<sup>[7]</sup>,且大部分重金属元素对鱼类自身的生命活动亦有危害<sup>[8]</sup>。此外,受重金属污染的水产品,其体内的金属硫蛋白、过氧化物酶、过氧化氢酶和谷胱甘肽氧化酶等均发生变化<sup>[9-10]</sup>,蛋白质的

收稿日期:2013-07-23

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(HSY2013007)

作者简介:覃东立(1974—),男,黑龙江哈尔滨人,副研究员,从事渔业生态环境监测和研究。

\* 通信作者:牟振波 E-mail:mouzhenbo@163.com

结构、性能也发生相应变化,影响水产品的加工性能<sup>[11]</sup>。近年来,开展水产品中重金属的监测与评价成为国内外研究报道的热门话题<sup>[12-14]</sup>。

我国是世界第一水产养殖大国,2010年养殖产量达3829万吨,占世界养殖总产量的70%以上。东北三省水资源丰富,淡水养殖在全国具有重要的地位。根据2011年《中国渔业年鉴》<sup>[15]</sup>统计,2010年东北三省鲤鱼总产量431 605 t,占全国鲤鱼总产量的17.0%;鲫鱼总产量151 215 t,占全国鲫鱼总产量的6.82%;草鱼总产量90 367 t,占全国草鱼总产量的2.14%。本文在东北三省45家养殖场开展了上述3种大宗养殖水产品的抽样调查,检测As、Hg、Pb、Cd、Cr、Cu、Zn 7种重金属,旨在分析和评价本地区淡水养殖水产品中重金属的污染水平,为相关部门了解本地区池塘养殖环境和水产品质量安全状况以及开展水产品质量安全风险评估等提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

如图1所示,样品从东北三省9个市县采集:黑龙江省为哈尔滨市、齐齐哈尔市、绥化市;吉林省为长春市、舒兰县、前郭县;辽宁省为沈阳市、铁岭市、辽阳市。所选择市县经当地水产主管部门推荐,均为本地区所采集品种中养殖数量较多的地方,每个市县选择具有代表性的渔场5家。全部45家渔场包括人工渔塘38家,水库7家(网箱养殖)。采集样品包括鲤鱼、鲫鱼、草鱼3个品种,每家渔场每个鱼种单次采集1个样品。采样分两次进行,时间分别为2013年8月和9月。两次共采集样品177个,其中鲤鱼83个,鲫鱼47个,草鱼47个。样品大小要求达到市售商品鱼规格,每条鲤鱼体重0.7~1.5 kg,鲫鱼0.1~0.6 kg,草鱼1.2~2.6 kg。采集的样品经称量后,装入样品袋中,加冰块用保温箱带回实验室,在-20℃条件下保存至分析测试。

### 1.2 仪器及试剂

仪器:电感耦合等离子体-质谱仪7500CX(美国安捷伦公司),配置八级杆碰撞/反应池(ORS)系统;微波消解仪MARS X(美国CEM公司);纯水器(美国Millipore公司)。

标准品:Hg标准溶液GSB 04-1779-2004(1000  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ );多元素混合标准溶液GSB 04-1767-2004(含As、Pb、Cd、Cr、Cu、Zn各100  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ );Au标准溶液GSB 04-1715-2004(1000  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )。标准溶液均

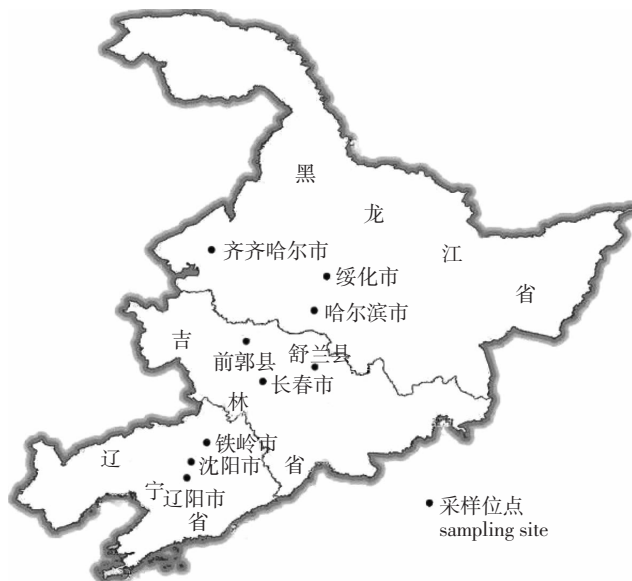


图1 鱼样采集点位置

Figure 1 Map of fish sampling sites

由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供。

试剂:硝酸、盐酸均为优级纯,由德国墨克公司提供。内标溶液(含 $^6\text{Li}$ 、 $^{\text{Sc}}$ 、 $^{\text{Ge}}$ 、 $^{\text{Rh}}$ 、 $^{\text{In}}$ 、 $^{\text{Tb}}$ 、 $^{\text{Lu}}$ 、 $^{\text{Bi}}$ 各为100  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , Part #5188-6525)和ICP-MS调谐液(含 $^{\text{Li}}$ 、 $^{\text{Y}}$ 、 $^{\text{Ce}}$ 、 $^{\text{Tl}}$ 、 $^{\text{Co}}$ 各10  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , Part # 5184-3566)由美国安捷伦公司提供,试验用水为纯水器处理的去离子水。

试验用玻璃器皿在试验前用10%(V/V)的硝酸浸泡过夜<sup>[16]</sup>,倒出硝酸溶液,用去离子水冲洗3遍,烘干备用。样品消解罐清洗步骤如下:在消解罐中加入10 mL 65%的硝酸,加盖密封,放入微波消解仪中,按样品消化程序加热消解罐,冷却后倒出硝酸溶液,用去离子水冲洗3遍,烘干备用。

### 1.3 样品处理及分析

样品在室温下自然解冻,用不锈钢剪刀剪取背部肌肉,用捣碎机捣碎,用分析天平称取0.5 g生物样品,放入样品消解罐中,消解条件参照文献<sup>[16]</sup>,即:加入硝酸2.5 mL,盐酸0.5 mL,去离子水7.0 mL。微波消解程序为:微波功率1600 W(50%),爬升温度185℃,升温时间10.5 min,保持时间14.5 min。消解完成后,将消解液移入50 mL容量瓶中,加入内标溶液(100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )0.5 mL,定容至50 mL。在不加样品的情况下,同法消解试剂空白。

消解后的样品和试剂空白均用ICP-MS检测。分析前,仪器用调谐液调谐至最佳状态,典型离子 $^7\text{Li}^+$ 和 $^{205}\text{Tl}^+$ 响应值分别大于8000  $\text{s}^{-1}$ 和20 000  $\text{s}^{-1}$ ,氧化物产

率  $CeO^+/Ce^+ < 1\%$ , 双电荷产率  $Ce^{2+}/Ce^+ < 3\%$ , 优化后的仪器分析条件见表1。为消除质谱干扰, 同位素  $^{52}Cr$ 、 $^{63}Cu$ 、 $^{66}Zn$ 、 $^{75}As$  采用氦气碰撞模式, 同位素  $^{111}Cd$ 、 $^{202}Hg$ 、 $^{208}Pb$  采用无气模式<sup>[16]</sup>。同时, 为消除基体干扰, 本试验选择  $^{72}Ge$  作为  $As$ 、 $Cr$ 、 $Cu$ 、 $Zn$  的内标元素,  $^{103}Rh$  作为  $Cd$  的内标元素,  $^{209}Bi$  作为  $Pb$ 、 $Hg$  的内标元素<sup>[16]</sup>。由于  $Hg$  在分析过程中存在记忆效应, 在每个样品分析完成后, 用  $100 \mu g \cdot L^{-1}$  的  $Au$  标液冲洗系统 1 min 以消除  $Hg$  记忆<sup>[17]</sup>。

每次测定之前先绘制标准曲线(标准溶液  $As$ 、 $Hg$ 、 $Pb$ 、 $Cd$ 、 $Cr$ :  $0 \sim 20 \mu g \cdot L^{-1}$ ;  $Cu$ :  $0 \sim 100 \mu g \cdot L^{-1}$ ;  $Zn$ :  $0 \sim 200 \mu g \cdot L^{-1}$ ), 当拟合度达到 99.9% 以上时进行测试。检测方法的线性相关性、曲线方程和检出限见表2。在样品分析过程中随机抽取 5%~10% 的样品进行 6 次重复测试以验证试验的重复性, 结果显示相对偏差均小于 5%。

分别采用黄鱼成分分析标准物质(GBW08573)和紫菜中砷、铅、镉成分分析标准物质(GBW08521)对  $As$ 、 $Hg$ 、 $Cd$ 、 $Cr$ 、 $Cu$ 、 $Zn$  和  $Pb$  的测定方法进行验证, 7 种重金属的回收率范围在 86.5%~104.3% 之间(表3)。

#### 1.4 数据处理

采用 Excel 2010 统计软件进行数据分析, 数据结果用  $\bar{x} \pm SD$  表示。运用 SPSS 13.0 软件, 对数据进行单

表3 标准物质测定结果( $\bar{x} \pm SD$ ,  $n=5$ )

Table 3 Certified and obtained values of heavy metals in reference material. Data are mean  $\pm$  SD ( $n=5$ )

| 元素<br>Elements | 标准值/ $mg \cdot kg^{-1}$<br>Certified values | 测定值/ $mg \cdot kg^{-1}$<br>Results obtained | 回收率/%<br>Recovery |
|----------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------|
| Cr             | (0.43)                                      | 0.385 $\pm$ 0.032                           | 89.5              |
| Cu             | 1.36 $\pm$ 0.13                             | 1.26 $\pm$ 0.07                             | 92.6              |
| Zn             | 28.8 $\pm$ 1.4                              | 24.9 $\pm$ 1.2                              | 86.5              |
| As             | 5.08 $\pm$ 0.39                             | 5.06 $\pm$ 0.35                             | 99.6              |
| Cd             | (0.015)                                     | 0.014 $\pm$ 0.002                           | 93.3              |
| Hg             | 0.169 $\pm$ 0.018                           | 0.171 $\pm$ 0.021                           | 101.2             |
| Pb             | 0.81 $\pm$ 0.03                             | 0.845 $\pm$ 0.032                           | 104.3             |

因素方差分析和多重检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 东北地区3种鱼的重金属含量水平

东北三省鲤鱼、鲫鱼和草鱼肌肉中 7 种重金属含量的检测结果见表4。尽管许多研究表明鱼类的肝脏、鳃以及其他内脏器官中残留的重金属比肌肉中的高<sup>[18-20]</sup>, 但由于人们通常只食用鱼类的肌肉组织, 本研究中选择鱼体肌肉组织作为重金属残留的监测对象以评价鱼类的食用安全性。根据我国水产品质量安全相关标准<sup>[21-22]</sup>规定, 鱼体内  $As$ 、 $Hg$ 、 $Pb$ 、 $Cd$ 、 $Cr$  和  $Cu$  的含量分别不得高于 0.5、0.3、0.5、0.1、2.0  $mg \cdot kg^{-1}$  和 50

表1 ICP-MS 工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

| 工作参数 Parameters            | 设定值 Value | 工作参数 Parameters            | 设定值 Value |
|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| 射频功率/W                     | 1500      | 采集模式                       | 混合模式      |
| 等离子气流量/ $L \cdot min^{-1}$ | 15        | 分析模式                       | 全定量       |
| 载气流量/ $L \cdot min^{-1}$   | 0.98      | 积分时间/s                     | 0.3~1     |
| 辅助气流量/ $L \cdot min^{-1}$  | 0.24      | 重复次数                       | 3         |
| 氦气流量/ $mL \cdot min^{-1}$  | 4.0       | 蠕动泵转速/ $r \cdot min^{-1}$  | 0.1       |
| 采样深度/mm                    | 8.0       | 样品提升转速/ $r \cdot min^{-1}$ | 0.4       |

表2 检测方法的线性、回归方程和检出限

Table 2 Correlation coefficient( $r$ ), straight line equation LOD for heavy metals analyzed by ICP-MS

| 元素 Elements | 同位素 Isotope                  | 内标 ISTD    | 相关系数 Correlation coefficient | 曲线方程 Line equation                             | 检出限 LOD/ $mg \cdot kg^{-1}$ |
|-------------|------------------------------|------------|------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------|
| Cr          | $^{52}Cr$                    | $^{72}Ge$  | 1.000 0                      | $Y=9.060 \times 10^{-1}X+1.463 \times 10^{-1}$ | 0.001                       |
| Cu          | $^{63}Cu$                    | $^{72}Ge$  | 0.999 9                      | $Y=4.517 \times 10^{-1}X+6.128 \times 10^{-1}$ | 0.003                       |
| Zn          | $^{66}Zn$                    | $^{72}Ge$  | 0.999 8                      | $Y=7.277 \times 10^{-1}X+6.014 \times 10^{-1}$ | 0.006                       |
| As          | $^{75}As$                    | $^{72}Ge$  | 0.999 9                      | $Y=4.059 \times 10^{-1}X-9.065 \times 10^{-3}$ | 0.001                       |
| Cd          | $^{111}Cd$                   | $^{103}Rh$ | 0.999 9                      | $Y=8.635 \times 10^{-2}X-3.177 \times 10^{-3}$ | 0.001                       |
| Hg          | $^{202}Hg$                   | $^{209}Bi$ | 0.999 9                      | $Y=4.649 \times 10^{-2}X+1.058 \times 10^{-2}$ | 0.005                       |
| Pb          | $^{206}Pb+^{207}Pb+^{208}Pb$ | $^{209}Bi$ | 1.000 0                      | $Y=3.977 \times 10^{-1}X+5.788 \times 10^{-2}$ | 0.002                       |

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (湿重),根据联合国粮农组织提供的鱼类重金属限量标准,鱼体内 Zn 的含量不超过  $40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[23]</sup>。监测结果为:东北三省 3 种鱼类 As 含量范围为  $\text{nd}\sim 0.534\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,超标率 0.6%,1 份鲫鱼样品检出超标,样品最高 As 含量超标 0.07 倍;Cd 含量范围为  $\text{nd}\sim 0.130\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,超标率 1.1%,1 份鲤鱼和 1 份鲫鱼样品中检出超标,样品最高 Cd 含量超标 0.3 倍;Pb 含量范围为  $\text{nd}\sim 1.76\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,超标率 9.0%,7 份鲤鱼、5 份鲫鱼和 4 份草鱼样品检出超标,样品最高 Pb 含量超标 2.52 倍。其余元素在东北三省 3 种鱼体内的含量范围分别为 Hg  $\text{nd}\sim 0.175\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cr  $\text{nd}\sim 0.521\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cu  $\text{nd}\sim 2.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和 Zn  $1.68\sim 27.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,均符合标准要求。7 种重金属在东北三省 3 种鱼体内的平均含量均符合标准要求。

Cr、Cu、Zn 和 As 是大多数有机体生理调节机制所必需的元素<sup>[24]</sup>,但如果鱼体含量超过鱼类的耐受值,就会对鱼类的健康产生威胁。Cd、Hg 和 Pb 不是机体所必需的元素。东北三省 3 种鱼中 Cr 的平均含量(鲤  $0.117\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $0.115\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $0.134\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),远低于珠江三角洲河网区鲫鱼和草鱼中 Cr 的平均含量(鲫  $1.45\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $2.55\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[12]</sup>,也低于太湖同样 3 种鱼中 Cr 的平均含量(鲤  $0.324\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $0.286\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $0.495\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>;东北三省 3 种鱼中 Cu 的平均含量(鲤  $0.281\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $0.342\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $0.267\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),远低于珠江三角洲河网区同样 3 种鱼中 Cu 的平均含量(鲤  $4.58\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $3.26\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $3.83\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[12]</sup>,略低于长江上游特有鱼类国家自然保护区鲤鱼中 Cu 的平均含量( $0.39\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[26]</sup>;东北三省 3 种鱼中 Zn 的平均含量(鲤  $7.92\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $9.74\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $6.03\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),分别略高于珠江三角洲河网区鲤鱼和鲫鱼中 Zn 的平均含量(鲤  $6.27\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $6.83\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[12]</sup>,但远低于太湖同样 3 种鱼中 Zn 的平均含量(鲤  $60.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $128.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $30.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>;东北三省 3 种鱼中 As 的平均含量(鲤  $0.084\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $0.126\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $0.087\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),低于珠江三角洲河网区同样 3 种鱼中 As 的平均含量(鲤  $0.19\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $0.24\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $0.19\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[12]</sup>,也低于太湖鲤鱼和草鱼中 As 的平均含量(鲤  $0.228\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $0.141\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>;东北三省 3 种鱼中 Cd 的平均含量(鲤  $0.010\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $0.013\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $0.009\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),分别接近或略高于珠江三角洲河网区鲤鱼和鲫鱼中 Cd 的平均含量(鲤  $0.010\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $0.006\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[12]</sup>,但略低于太湖鲤鱼和鲫鱼中 Cd

的平均含量(鲤  $0.014\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $0.017\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>;东北三省 3 种鱼中 Hg 的平均含量(鲤  $0.009\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $0.023\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $0.009\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),高于珠江三角洲河网区同样 3 种鱼中 Hg 的平均含量(鲤、鲫和草鱼均为  $0.003\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[12]</sup>,但低于太湖同样 3 种鱼中 Hg 的平均含量(鲤  $0.118\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $0.102\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $0.075\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>;东北三省 3 种鱼中 Pb 的平均含量(鲤  $0.160\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $0.210\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $0.155\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),分别低于珠江三角洲河网区鲫鱼和草鱼中 Pb 的平均含量(鲫  $0.59\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $0.17\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[12]</sup>,但高于太湖同样 3 种鱼中 Pb 的平均含量(鲤  $0.031\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,鲫  $0.036\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,草  $0.036\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>。

综上所述,东北三省 3 种养殖鱼中重金属的总体污染水平较珠江三角洲和太湖低。由于鱼类可以作为环境污染的指示生物<sup>[27]</sup>,东北三省 3 种鱼的生物监测结果在一定程度上也反映了本地区池塘养殖环境中重金属的污染水平。

## 2.2 超标样品分析

东北三省 3 种鱼肌肉中 Pb 的超标率和超标程度均较高,经对采样记录进行分析,Pb 超标样品来源相对集中,大多来源于局部区域或养殖场。16 个超标样品分别来自于 11 家养殖场。超标样品有 8 个来自黑龙江省,其中哈尔滨市 3 个,均来自于同一养殖场;齐齐哈尔市 4 个,分别来自于 3 家养殖场;绥化市 1 个。吉林省 2 个,分别来自于长春市 2 家养殖场。辽宁省 6 个,分别来自于铁岭市 4 家养殖场。在采样的 9 个市(县)中,有 4 个市(县)未出现 Pb 超标样品。

As 和 Cd 超标率和超标程度均较低,所检测样品鱼体中 As 最高含量仅超过标准值 0.07 倍,Cd 最高含量仅超过标准值 0.3 倍,且在某养殖场采集的某一种鱼(鲤或鲫鱼)检出超标,但其他鱼则检测正常。在同一养殖区,由于生存环境不一样(如底栖)、食性不同(草食性、杂食性、肉食性)、鱼龄存在差异等,重金属的累积程度会不同;且重金属在鱼体内富集受个体差异等因素影响,因此上述个别鱼样偶然出现 As 或 Cd 的轻微超标现象,不能证明其对应的养殖环境明显受到了 As 或 Cd 的污染。

## 2.3 不同种鱼肌肉中重金属的含量差异

调查结果显示,不同种鱼肌肉中的重金属含量不同(表 4)。经分析,三种鱼肌肉中 Zn、As、Hg 的含量存在极显著差异( $P<0.01$ );元素 Pb、Cd、Cr 和 Cu 的含量虽各不相同,但并不存在显著性差异( $P>0.05$ )。鱼体中 Zn 含量比较结果为鲫鱼>鲤鱼>草鱼;As、Hg 含量

表 4 东北三省淡水养殖鱼体肌肉中重金属含量检测结果(mg·kg<sup>-1</sup> 湿重)

Table 4 Heavy metal concentrations in different fish species from the Northeast China(mg·kg<sup>-1</sup> wet weight)

| 位置<br>Sampling locations | 鱼种<br>Fish species | 数量<br>Number |                 | Cr          | Cu          | Zn        | As          | Cd          | Hg          | Pb          |
|--------------------------|--------------------|--------------|-----------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 东北三省                     | 鲤鱼                 | 83           | $\bar{x}\pm SD$ | 0.117±0.082 | 0.281±0.268 | 7.92±3.06 | 0.084±0.057 | 0.010±0.019 | 0.009±0.012 | 0.160±0.286 |
|                          |                    |              | 范围              | nd~0.254    | nd~2.00     | 1.68~15.3 | nd~0.279    | nd~0.130    | nd~0.060    | nd~1.76     |
|                          | 鲫鱼                 | 47           | $\bar{x}\pm SD$ | 0.115±0.076 | 0.342±0.264 | 9.74±4.62 | 0.126±0.095 | 0.013±0.023 | 0.023±0.033 | 0.210±0.324 |
|                          |                    |              | 范围              | nd~0.236    | 0.003~1.44  | 3.10~27.2 | 0.009~0.534 | nd~0.104    | nd~0.175    | nd~1.74     |
|                          | 草鱼                 | 47           | $\bar{x}\pm SD$ | 0.134±0.095 | 0.267±0.167 | 6.03±2.75 | 0.087±0.053 | 0.009±0.016 | 0.009±0.015 | 0.155±0.247 |
|                          |                    |              | 范围              | nd~0.521    | nd~0.555    | 3.04~16.0 | nd~0.208    | nd~0.087    | nd~0.081    | nd~1.13     |
| 辽宁省                      | 鲤鱼                 | 26           | $\bar{x}\pm SD$ | 0.159±0.034 | 0.265±0.222 | 8.79±3.63 | 0.071±0.049 | 0.010±0.019 | 0.009±0.011 | 0.126±0.174 |
|                          |                    |              | 范围              | 0.108~0.204 | nd~0.638    | 1.68~15.3 | nd~0.169    | nd~0.062    | nd~0.040    | 0.013~0.804 |
|                          | 鲫鱼                 | 14           | $\bar{x}\pm SD$ | 0.164±0.038 | 0.435±0.244 | 10.1±6.71 | 0.114±0.093 | 0.018±0.036 | 0.021±0.028 | 0.326±0.512 |
|                          |                    |              | 范围              | 0.118~0.229 | 0.085~0.903 | 3.10~27.2 | 0.009~0.292 | nd~0.104    | nd~0.095    | 0.019~1.74  |
|                          | 草鱼                 | 14           | $\bar{x}\pm SD$ | 0.161±0.028 | 0.343±0.162 | 6.25±3.48 | 0.058±0.041 | 0.012±0.023 | 0.010±0.021 | 0.195±0.310 |
|                          |                    |              | 范围              | 0.116~0.196 | 0.085~0.555 | 3.04~16.0 | 0.017~0.186 | nd~0.087    | nd~0.081    | 0.022~1.13  |
| 吉林省                      | 鲤鱼                 | 28           | $\bar{x}\pm SD$ | 0.059±0.058 | 0.338±0.364 | 8.48±2.45 | 0.089±0.068 | 0.006±0.011 | 0.010±0.013 | 0.170±0.341 |
|                          |                    |              | 范围              | nd~0.163    | Nd~2.00     | 5.34~13.9 | nd~0.269    | nd~0.050    | nd~0.060    | nd~1.76     |
|                          | 鲫鱼                 | 15           | $\bar{x}\pm SD$ | 0.060±0.058 | 0.292±0.224 | 9.16±3.46 | 0.129±0.086 | 0.013±0.012 | 0.014±0.019 | 0.125±0.125 |
|                          |                    |              | 范围              | nd~0.144    | 0.015~0.770 | 4.02~17.8 | 0.009~0.344 | nd~0.038    | nd~0.064    | nd~0.407    |
|                          | 草鱼                 | 16           | $\bar{x}\pm SD$ | 0.076±0.061 | 0.264±0.153 | 6.48±3.16 | 0.087±0.049 | 0.005±0.008 | 0.006±0.008 | 0.063±0.047 |
|                          |                    |              | 范围              | nd~0.154    | nd~0.538    | 3.94~15.7 | 0.028~0.184 | nd~0.027    | nd~0.028    | nd~0.128    |
| 黑龙江省                     | 鲤鱼                 | 29           | $\bar{x}\pm SD$ | 0.173±0.083 | 0.241±0.185 | 6.62±2.63 | 0.090±0.052 | 0.014±0.026 | 0.010±0.012 | 0.181±0.315 |
|                          |                    |              | 范围              | nd~0.254    | nd~0.639    | 3.14~14.5 | 0.015~0.279 | nd~0.130    | nd~0.034    | nd~1.61     |
|                          | 鲫鱼                 | 18           | $\bar{x}\pm SD$ | 0.149±0.076 | 0.311±0.304 | 9.91±3.61 | 0.133±0.107 | 0.010±0.017 | 0.031±0.044 | 0.191±0.231 |
|                          |                    |              | 范围              | nd~0.236    | 0.003~1.44  | 5.89~19.1 | 0.048~0.534 | nd~0.059    | nd~0.175    | nd~0.806    |
|                          | 草鱼                 | 17           | $\bar{x}\pm SD$ | 0.196±0.138 | 0.207±0.168 | 5.44±1.41 | 0.111±0.056 | 0.011±0.015 | 0.010±0.016 | 0.210±0.288 |
|                          |                    |              | 范围              | nd~0.521    | nd~0.533    | 3.08~7.87 | 0.035~0.208 | nd~0.050    | nd~0.066    | nd~1.06     |

注:“nd”指未检出。

比较结果为鲫鱼>草鱼和鲤鱼。

利用金属污染指数法<sup>[25]</sup>比较不同种鱼肌肉中重金属的富集水平,其数学表达式为:

$$MPI=(C_1\times C_2\times \cdots \times C_f)^{1/f},$$

式中:MPI 为鱼体金属污染指数值;f 为金属污染物的种类数;C<sub>f</sub> 为某种金属在鱼体中的含量。

由图 2 可知,东北三省 3 种鱼类的金属综合污染指数(MPI)不同,其中鲫鱼最高,为 0.163,鲤鱼和草鱼次之,分别为 0.118 和 0.113。

三种鱼同属于鲤科鱼类,但三种鱼肌肉中的 Zn、As、Hg 的含量存在极显著差异(P<0.01)。据 Pourang<sup>[28]</sup>报道导致不同种鱼肌肉中重金属含量存在差异的主要因素为:食性、生长速率、环境温度、水质硬度和盐度、年龄、性别以及金属元素间的相互作用等。本研究三种鱼采自相同的养殖环境,但鲫鱼体内重金属总体含量明显高于鲤鱼和草鱼,可能与其生长速率、食性、

鱼龄等与鲤草和草鱼存在差异有关。

2.4 不同省份鱼类肌肉中重金属的含量差异

经分析,鲤鱼、鲫鱼、草鱼中 Cr 的含量在不同省份之间均存在极显著差异(P<0.01),吉林省明显低于

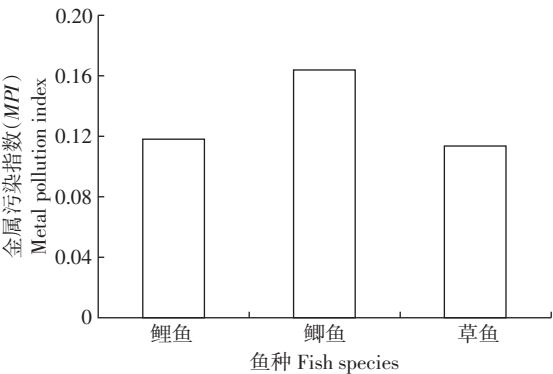


图 2 鱼体重金属综合污染指数

Figure 2 Indices of heavy metal pollution in fishes

黑龙江省和辽宁省。鱼体中其他元素的含量在三个省份之间虽不相同,但在各省份之间不存在显著性差异( $P>0.05$ )。

### 3 结论

(1)东北三省鲤鱼、鲫鱼和草鱼肌肉中 As、Hg、Pb、Cd、Cr 和 Cu 的平均含量均未超过无公害水产品有毒有害物质限量的要求,Zn 的平均含量未超过联合国粮农组织提供的鱼类重金属限量标准。但总体样品中的个别样品存在 As、Cd 和 Pb 的含量超出无公害水产品中有毒有害物质限量要求的现象,超标率分别为 0.6%、1.1%和 9.0%。经分析个别样品中 As 和 Cd 轻微超标属正常现象,而样品中 Pb 含量的超标程度和超标率均较高,且超标样品多来自于局部区域或个别渔场。因此东北三省水产品中 Pb 含量应作为优先监控目标并加强重点区域水产品监控力度。

(2)三种鱼肌肉中的 Zn、As、Hg 的含量存在极显著差异( $P<0.01$ ),但鱼肌肉中 Pb、Cd、Cr 和 Cu 的含量不存在显著性差异( $P>0.05$ )。金属综合污染指数(MPI)分析表明,鲫鱼肌肉中重金属的总体污染程度最高。

(3)三种鱼肌肉中 Cr 的含量在不同省份之间均存在极显著差异( $P<0.01$ ),其中吉林省明显低于黑龙江省和辽宁省。鱼体中 As、Hg、Pb、Cd、Cu 和 Zn 的含量在三个省份之间虽不相同,但在各省份之间不存在显著性差异( $P>0.05$ )。

### 参考文献:

- [1] Guerin T, Chekri R, Vastel C, et al. Determination of 20 trace elements in fish and other seafood from the French market[J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(3):934-942.
- [2] Kris-Etherton P M, Harris W S, Appel L J. Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease[J]. *Arteriosclerosis Thrombosis and Vascular Biology*, 2003, 23(2):E20-E31.
- [3] Cahu C, Salen P, de Lorgeril M. Farmed and wild fish in the prevention of cardiovascular diseases: Assessing possible differences in lipid nutritional values[J]. *Nutrition Metabolism and Cardiovascular Diseases*, 2004, 14(1):34-41.
- [4] Turkmen M, Turkmen A, Tepe Y, et al. Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean seas[J]. *Food Chemistry*, 2009, 113(1):233-237.
- [5] Tuzen M. Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea(Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2003, 80(1):119-123.
- [6] 祝惠, 阎百兴, 张凤英. 松花江鱼体中重金属的富集及污染评价[J]. *生态与农村环境学报*, 2010(05):492-496.
- [7] 蔡继哈, 李凯, 郑向勇, 等. 水产养殖重金属污染现状及治理技术研究进展[J]. *水产科学*, 2010(12):749-752.
- [8] 孙德文, 詹勇, 许梓荣. 重金属对鱼类的危害作用[J]. *水产养殖*, 2002(05):38-42.
- [9] Hansen B H, Romma S, Garmo O A, et al. Antioxidative stress proteins and their gene expression in brown trout (*Salmo trutta*) from three rivers with different heavy metal levels[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology*, 2006, 143(3):263-274.
- [10] Eboh L, Mepba H D, Ekpo M B. Heavy metal contaminants and processing effects on the composition, storage stability and fatty acid profiles of five common commercially available fish species in Oron Local Government, Nigeria[J]. *Food Chemistry*, 2006, 97(3):490-497.
- [11] 董绪燕, 孙智达, 谢笔钧. Zn、Cu、Pb、Cr、Cd 对鲫肌球蛋白和肌球蛋白加工特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2007(08):236-240.
- [12] 谢文平, 陈昆慈, 朱新平, 等. 珠江三角洲河网区水体及鱼体内重金属含量分析与评价[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(10):1917-1923.
- [13] Morgano M A, Rabonato L C, Milani R E, et al. Assessment of trace elements in fishes of Japanese foods marketed in Sao Paulo(Brazil)[J]. *Food Control*, 2011, 22(5):778-785.
- [14] Medeiros R J, Dos Santos L M G, Freire A S, et al. Determination of inorganic trace elements in edible marine fish from Rio de Janeiro State, Brazil[J]. *Food Control*, 2012, 23(2):535-541.
- [15] 农业部渔业局. 中国渔业年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2011: 188-189.
- [16] The Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. China fisheries yearbook[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2011: 188-189.
- [17] Low K H, Zain S M, Abas M R. Evaluation of microwave-assisted digestion condition for the determination of metals in fish samples by inductively coupled plasma mass spectrometry using experimental designs[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2012, 92(10):1161-1175.
- [18] Falciani R, Novaro E, Marchesini M, et al. Multi-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15(5):

- 561–565.
- [18] Yilmaz A B. Levels of heavy metals (Fe, Cu, Ni, Cr, Pb, and Zn) in tissue of *Mugil cephalus* and *Trachurus mediterraneus* from Iskenderun Bay, Turkey[J]. *Environmental Research*, 2003, 92(3): 277–281.
- [19] Henry F, Amara R, Courcot L, et al. Heavy metals in four fish species from the French coast of the eastern English Channel and Southern Bight of the North Sea[J]. *Environment International*, 2004, 30(5): 675–683.
- [20] Tekin-Ozan S, Kir I. Seasonal variations of heavy metals in some organs of carp (*Cyprinus carpio* L., 1758) from Beyşehir Lake (Turkey)[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 138(1–3): 201–206.
- [21] GB 18406.4—2001, 农产品安全质量 无公害水产品安全要求[S]. GB 18406.4—2001, Safety qualification for agricultural product—Safety requirements for non-environmental pollution aquatic products[S].
- [22] NY 5053—2005 无公害食品 普通淡水鱼[S]. NY 5053—2005, The common freshwater fishes for non-environmental pollution aquatic products[S].
- [23] Nauen C E. Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery product[M]. Food and Agriculture Organization of United Nations, 1983: 5–100.
- [24] McGeer J C, Brix K V, Skeaff J M, et al. Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals; Implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(5): 1017–1037.
- [25] Hao Y, Chen L, Zhang X L, et al. Trace elements in fish from Taihu Lake, China; Levels, associated risks, and trophic transfer[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 90: 89–97.
- [26] 蔡深文, 倪朝辉, 李云峰, 等. 长江上游珍稀、特有鱼类国家级自然保护区鱼体肌肉重金属残留调查与分析[J]. 中国水产科学, 2011, 18(06): 1351–1357.
- CAI Shen-wen, NI Zhao-hui, LI Yun-feng, et al. Heavy metal residues in the muscle of fishes from the rare and endemic fishes national nature reserve in the upper reaches of the Yangtze River, China[J]. *Journal of Fishery Sciences of China*, 2011, 18(06): 1351–1357.
- [27] Kasper D, Botaro D, Palermo E F A, et al. Mercúrio em peixes e fontes de contaminação[J]. *Oecologia Brasiliensis*, 2007(11): 228–239.
- [28] Pourang N. Heavy metal bioaccumulation in different tissues of two fish species with regards to their feeding habits and trophic levels[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1995, 35(2): 207–219.