

北京农贸市场4种鱼类体内重金属污染调查

刘平, 周益奇*, 臧利杰

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 为了解北京市农贸市场4种居民日常消费鱼类的重金属污染水平并初步评估其暴露风险, 采用等离子体串联质谱(ICP-MS)方法对北京市农贸市场出售的鲫鱼、鲤鱼、草鱼和鲢鱼中铅、镉、铬、砷等9种重金属进行了调查。采集的96个样品中, Pb的含量为 $<0.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ~ $2.856 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cd的含量为 $<0.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ~ $1.965 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cr的含量为 $0.207 \sim 1.965 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cu的含量为 $0.025 \sim 10.506 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Ni的含量为 $<0.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ~ $1.971 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Mn的含量为 $0.020 \sim 3.034 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Zn的含量为 $0.630 \sim 33.260 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Fe的含量为 $9.308 \sim 26.308 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、As的含量为 $<0.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ~ $5.266 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。底层鱼污染水平高于中、上层鱼, 重金属污染差异可能由食物链和捕捞时的鱼龄决定。整体看, 约80%的样品符合水产品质量要求。铅、镉和砷的超标率为14.6%、5.2%和10.4%。结合北京市民的平均水产品消费量计算的砷、铬、镉、铜、铅、锰、锂、锌暴露量低于世界卫生组织规定的允许摄入量, 然而, 由于个体消费习惯的差异及不同重金属形态毒性差异, 基于消费习惯的重金属暴露风险值得进一步研究。

关键词: 调查; 风险; 重金属; 鱼; 北京

中图分类号: X174 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)07-2062-07

Investigation of Heavy Metal Contamination in Four Kinds of Fishes from the Different Farmer Markets in Beijing

LIU Ping, ZHOU Yi-qi, ZANG Li-jie

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: To understand the contamination level and the exposure risk of heavy metals in aquatic products in Beijing, an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was applied to determine nine heavy metals including Pb, Cd, Cr, As and so on in crucian carp, carp, grass carp and chub from the different farmer markets in Beijing city. All of 96 samples were collected in this study. In them, the concentration of Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Fe, As are $<0.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ~ $2.856 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $<0.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ~ $1.965 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0.207 \sim 1.965 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0.025 \sim 10.506 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $<0.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ~ $1.971 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0.020 \sim 3.034 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0.630 \sim 33.260 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $9.308 \sim 26.308 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $<0.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ~ $5.266 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively. The fishes living at the bottom of the water body were with higher heavy metal level than those living at the middle and the top of the water body. The heavy metal concentration correlation with fish species may be due to the food chain and the age of the fishes. In 96 samples, 80 percent of them meet the requirement of China national standard with 14.6%, 5.2% and 10.4% of Pb, Cd and As excess limit values. Considering different consumer's habits and the toxicology difference for different form of heavy metal, further research is needed to assess the risk of heavy metal intake for resident in Beijing.

Key words: investigation; risk; heavy metal; fish; Beijing

水产品具有高蛋白、低脂肪且富含二十二碳六烯酸(DHA, 俗称脑黄金)的特点, 是真正的“健康食品”和“聪明食品”^[1]。另外, 鱼肉肌纤维很短, 水分含量较高, 因此肉质细嫩, 比畜禽的肉更易吸收, 对人们的健康更为有利。所以无论从营养学的角度还是生产发展的趋势, 水产品在水产食物中的比重都会进一步提高。2005年我国人均水产品占有量达到39.02 kg, 水产蛋白消费占动物蛋白消费的三分之一, 超出世界平均水平10多kg^[2], 使我国成为水产品消费大国。

北京不临海, 食用水产品不是很方便, 所以历史上北京人缺乏水产品消费习惯, 水产品在北京居民食品中的比例比较低。但随着外来人口的增多, 各种

菜系进军北京, 使得北京的食品风味和种类呈现多元化的态势, 这种情况也潜移默化地影响着老北京人的饮食习惯。2005、2006、2007年北京市居民人均年消费水产品分别为5.0、5.1、5.2 kg^[3~5], 北京市居民的水产品消费量呈逐年上升的趋势。

然而, 近年国内外关于水产品质量问题的报道较多, 如2004年英国市场上零售的鲑鱼中检出孔雀石绿残留, 2006年上海“多宝鱼”、供港“桂花鱼”检

收稿日期: 2010-11-17; 修订日期: 2011-02-21

基金项目: 北京市财政专项引进中央在京科技资源平台建设项目; 首都科技条件平台中国科学院研发实验服务基地测试基金项目

作者简介: 刘平(1963~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农林生态及生态风险评估, E-mail: Liuping@rcees.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: qzhou@rcees.ac.cn

出含违禁药物等事件引起各国对水产品安全问题越来越多的关注^[3]。北京作为一个消费城市,水产品来源广泛(如 2007 年北京市消费水产品 48.4 万 t,外埠供应量占市场供应量的约 90%),产品质量参差不齐,其污染状况尤其值得关注。

毕士川等^[7,8]调查了上海市水产品中重金属 Cd 和 Pb 的污染状况,结果显示淡水产品中重金属 Cd 和 Pb 污染比较小,海水产品中重金属 Cd 和 Pb 污染较淡水产品高,总体看上海水产品中 Cd 和 Pb 污染并不严重。史可江等^[9]调查了山东省南四湖水产品中铅、镉、砷、汞污染状况,结果表明湖水污染导致了湖水养殖水产品中铅、汞、镉污染的增加。郑翠玲等^[10]调查了余姚市贝类产品中 As、Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Fe 等重金属污染情况,对照文献^[11,12],多数样品中重金属含量都低于国家标准。李堆克^[13]调查了深圳市场上鲜生蚝中 Cd、Cu 和 Zn 的含量,Cd 含量超标 14~50 倍、Cu 含量超标 1.7~4.5 倍、Zn 含量超标 8.7~15 倍。

在北京,从事水产批发的有专业的海鲜批发市场和农产品批发市场。专业的海鲜批发市场主要销售高档海产品,农产品批发市场主要销售常见的淡水活鱼和冷冻海鱼。北京海鲜批发市场的水产品主要来源于沿海省份或城市。根据文献报道的情况来看,海产品的重金属污染不是主要的问题,然而主要在农贸市场出售的淡水鱼类的来源并不是很清楚,其污染状况也鲜见报道,弄清楚北京市场上普通居民经常消费的淡水鱼类的重金属污染状况非常重要。为弄清北京市水产品重金属污染状况及其对居民的潜在健康风险,本研究采用 ICP-MS 方法对北京市农贸市场上出售的鲫鱼、鲤鱼、草鱼和鲢鱼中重金属进行了调查。

1 材料与方法

1.1 样品采集

在北京市区内,主要的农贸市场有 8 个,批发的淡水鱼类主要为鲤鱼、鲫鱼、草鱼、花鲢、白鲢和鲶鱼等。基于农产品批发市场的区域覆盖特点,采取分区域选取采样点的方式更有代表性,因此选取北京大洋路农副产品批发市场、北京新发地农产品批发市场、北京岳各庄批发市场和北京昌平水屯农副产品批发市场作为采样点,分别代表北京市区东、南、西、北 4 个区域。

2009 年 9 月 14 日、12 月 9 日、12 月 15 日和 12 月 22 日分别前往新发地、昌平水屯、岳各庄和大

洋路农副产品批发市场进行采样。样品包括鲤鱼、鲫鱼、草鱼和花鲢,依据体重分大、中、小 3 个级别,每个重量级别采集 2 个样品,共计采集样品 96 个。采集样品时,登记采样的时间、地点、鱼的产地等信息。采样过程中以无水硫酸钠作为过程空白。样品采集后,用医用纱布吸干鱼体表层水并称量体重,然后去鳞、取背部和尾部肌肉各 50 g,用组织破碎器匀浆并装塑料袋中, -20℃ 保存,备分析用。

1.2 仪器与试剂

组织破碎器;天平;电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS(美国 Agilent 公司,型号 7500);微波加速消解系统(美国 CEM 公司,型号 MARS X-press);恒温加热板;优级纯硝酸 HNO_3 (北京化学品公司);优级纯过氧化氢 H_2O_2 (北京化学品公司);超纯水(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$);ICP 分析用标准溶液(中国国家标准物质中心);烧杯;表面皿;比色管;容量瓶。

1.3 ICP-MS 仪器条件:

使用 Agilent 7500 ICP-MS 调谐溶液调至仪器灵敏度,氧化物含量等指标达到测量要求。测试铅、镉、铬、铜、镍、锰、锌、铁、砷这 9 种重金属元素。仪器参数如表 1 所示。

1.4 样品预处理

准确称取 0.5 g 经组织破碎器匀浆的鱼肉于消解罐中,分别加入 5.0 mL HNO_3 和 2.0 mL H_2O_2 ,浸泡 1 h 后,拧紧罐盖,放入微波消解仪中进行消解。消解结束,待冷却后取出消解罐,置于恒温电热板上除酸,冷却后过 $0.45 \mu\text{m}$ 膜并转移至 100 mL 容量瓶中,用硝酸(1%)定容,待测。

1.5 分析步骤

(1)定性分析 用标准样品进样分析,通过特征碎片确定。

(2)定量分析 采用外标法定量。样品中重金属浓度以湿重计算。

1.6 质量控制

1.6.1 标准曲线

取 1.00 mL 浓度为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,含 24 种元素的混合标准溶液 A 于 100 mL 容量瓶中,用 1% 硝酸溶液定容并充分混匀。用 1% 硝酸溶液将此溶液进一步稀释到 $0.100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 得标准使用溶液 B。移取 0、1.00、2.00、5.00、10.00 mL 标准使用溶液 B 于 100 mL 容量瓶中,用 1% 硝酸溶液定容,混匀,得到浓度为 0、1.00、2.00、5.00、10.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液,用于绘制标准曲线。

表 1 Agilent 7500 ICP-MS 仪器参数
Table 1 Instrumental parameters of ICP-MS

项目	参数	备注
入射功率/W	1 500	采样锥类型: Ni 质采样锥
反射功率/W	1. 0	采样锥孔径: 截取锥孔径
炬管	Scott 石英炬管	直径: $\Phi = 1. 0\text{ mm}$, $\Phi = 0. 4\text{ mm}$
雾化器	Babinto(Peltier 冷却模板)	分辨率: $0. 65 \sim 0. 8\text{ u}$
载气流速/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	1. 0	扫描方式: 跳峰
蠕动泵/ $\text{r}\cdot\text{s}^{-1}$	0. 1	测量点: 3 峰
采样深度/mm	8. 0	样品周期: 18 s
EM 电压/V	- 1 730	重复次数: 10 次
Ion Def. /V	32	提升率: $1. 0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
OB/V	- 30	使用质量范围: $23 \sim 208\text{ u}$

1. 6. 2 加标回收

准确称取 0. 5 g 经组织破碎器处理过的鱼肉于消解罐中, 加入 0. 01 μg 、0. 05 μg 或 0. 10 μg 的目标元素到消解罐中, 分别加入 5. 0 mL HNO_3 和 2. 0 mL H_2O_2 , 按照样品前处理的条件进行消解, 用于加标回收实验, 每个加标量样品做 3 个重复测试. 加标回收率计算方法见式(1).

加标回收率 = $(C_{\text{加标样品}} - C_{\text{样品}})/C_{\text{加标}} \times 100\%$ (1)
式中, $C_{\text{加标样品}}$ 为加入标准后的样品中目标元素的测定值, $C_{\text{样品}}$ 为样品中目标元素的测定值, $C_{\text{加标}}$ 为目标元素的加标值.

1. 7 生物质量评价方法^[14]

运用生物质量指数法 $P_i = C_i/C_{si}$ 进行评价. 式中, P_i 为第 i 种污染物的生物质量指数, C_i 为第 i 种污染物的实测值, C_{si} 为第 i 种污染物的标准值. 本研究依据文献[11]的限量指标为标准值, 铅、镉、铜、砷(总)和铬的限量指标分别为 0. 5、0. 1、50、0. 5 和 2. 0 mg/kg .

本研究采用文献[7]的方法, 污染指数 $P_i < 0. 2$ 为正常背景值水平; 污染指数 P_i 在 0. 2 ~ 0. 6 为微污染或轻污染水平; 污染指数 P_i 在 0. 6 ~ 1. 0 为污

染水平; 污染指数 $P_i > 1. 0$ 为重污染水平, 产品残留超标.

2 结果与讨论

2. 1 方法的准确度、精密度及检测限

选用 Y、In 作为内标元素, 有效地校正了基体干扰, 获取了理想的灵敏度和精确度. 9 种重金属回收率为 75. 4% ~ 110. 0% 之间, 不同加标量 3 次重复测试回收率相对标准偏差 $< 5. 0\%$, 方法检测限 0. 2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

用无水硫酸钠跟踪采样所得过程空白及试剂空白中目标元素含量低于仪器检出限.

2. 2 4 种鱼类中重金属污染状况

2. 2. 1 4 种鱼类中重金属总体污染状况

从表 2 可以看到, 4 种鱼类中 9 种重金属检出率都超过 50%, 其中, 除 Cd、Ni 和 As 外, 其它几种重金属元素检出率都大于 90%. 以文献[11, 12]中重金属限量标准为参考, 4 种鱼类只有 Pb、Cd 和 As 这 3 种重金属有超标样品出现, 超标率分别为 14. 6%、5. 2% 和 10. 4%. 4 种鱼类其它 6 种重金属含量都在限量范围内. 但与余姚市淡水贝类产品

表 2 重金属含量范围、平均值、检出率和超标率¹⁾
Table 2 Concentration range, mean, detectable rate and over standard rate of the heavy metals

检测物	含量范围/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出率/%	超标率/%	含量最高样品
Pb	$\text{u} \sim 2. 856$	0. 402	94. 8	14. 6	新发地鲢鱼
Cd	$\text{u} \sim 1. 965$	0. 052	51. 0	5. 2	大洋路鲤鱼
Cr	0. 207 ~ 1. 457	0. 509	100	0	岳各庄鲫鱼
Cu	0. 025 ~ 10. 506	1. 408	100	0	岳各庄鲫鱼
Ni	$\text{u} \sim 1. 971$	0. 112	66. 7	—	大洋路鲤鱼
Mn	0. 020 ~ 3. 034	0. 423	100	—	新发地鲤鱼
Zn	0. 630 ~ 33. 260	7. 656	100	—	新发地鲤鱼
Fe	9. 308 ~ 26. 308	11. 501	100	—	新发地鲢鱼
As	$\text{u} \sim 5. 266$	0. 185	64. 5	10. 4	大洋路鲤鱼

1) u 表示未检出 undetectable, —: 表示没有参考标准, 下同

中^[10]重金属污染状况相比,本研究中 4 种鱼类中 As、Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Fe、Mn 的含量均比较低,尤其 Cu、Zn、Fe 含量远低于淡水贝类产品. 可能的原因是贝类生长环境沉积物中重金属污染远高于鱼类生长环境水中的重金属污染.

对人类健康造成威胁的主要重金属污染包括 Pb(铅)、Cd(镉)、Hg(汞)和 As(砷)^[15]. 无机铅无法突破成人的大脑屏障而到达血液,所以无机铅对成人的影响不大,主要影响大脑发育不全的婴幼儿,导致血液中铅浓度升高,从而导致神经系统紊乱. 而有机铅可渗透人的皮肤,也可突破成人的大脑屏障,对成人产生同样的影响. 调查的北京农贸市场的 4 种鱼类中,铅超标最为严重. 水产品中的铅应有较大部分是有机铅,不但可能对婴幼儿健康产生影响,对成年人健康的影响同样值得关注. 建议相关部门加强监测力度,把铅作为常规监测项目,同时增加形态分析,弄清其中有机金属化合物的含量,为客观地进行健康风险评价提供科学依据.

通常,抽烟是镉的一个主要的暴露源,但对不抽烟的人来说,食物就是最主要的暴露源^[15]. 镉暴露对健康的危害主要是肾脏损伤或引发钙的代谢加快而导致肾结石^[16~18]. 因为调查的北京农贸市场的 4 种鱼类中镉的超标率为 5.2%,所以水产品中的镉应作为常规指标进行监测.

童银栋等^[19]对北京市场上部分水产品中总汞和甲基汞污染进行了调查,结果表明,甲基汞和总汞污染水平均低于国家标准,但部分产品污染水平接近美国 EPA 限值. 甲基汞和总汞在鱼肉中最高、其

次是鱼肝,鱼鳃中含量最低.

无机砷主要存在于地下水中(如孟加拉、智利和中国),有机砷主要存在于水产品中,从而增加了人类的暴露风险^[15]. 非铁金属冶炼和化石燃料燃烧是 2 个主要的砷污染工业源,其他污染源包括含砷杀虫剂和木材保护剂的生产和使用. 砷暴露可能导致肾癌、皮肤癌和神经紊乱. 本调查 4 种鱼类较高的砷超标率非常值得关注,砷也应该作为常规指标进行监测.

2.2.2 不同鱼类中重金属污染差异

由表 3 可以看出,北京农贸市场出售的 4 种鱼类体重顺序是鲢鱼 > 草鱼 > 鲤鱼 > 鲫鱼. 除 Cr、Mn 和 Zn 外,其它 6 种重金属污染最严重的鱼是草鱼,其次是鲤鱼和鲫鱼,鲢鱼的污染水平最低. Cr 污染最严重的鱼是鲫鱼,其次是鲤鱼、草鱼和鲢鱼,表现出污染水平随体重增加而增加的趋势. Mn 和 Zn 的污染最严重的鱼是鲤鱼,其次是鲫鱼、草鱼和鲢鱼. 鲫鱼是底层鱼,杂食性,成鱼主要以植物性食料为主;草鱼属于中下层鱼,主要以草食性为主;鲢鱼生活在池塘的中上层,以浮游生物为主要食料;鲤鱼属底层鱼,栖息于水域的松软底层或水草丛生处,食性杂,荤素皆吃,以荤为主,幼鱼期主要吃浮游生物,成鱼以底栖动物为主要食物. 整体来看,底层鱼污染水平高于中、上层鱼. 闫海鱼等^[20]调查发现不同鱼类总汞污染水平由高到低依次为:肉食性鱼类 > 杂食性鱼类 > 植物食性鱼类,底层鱼类 > 中、上层鱼类. 鱼体中重金属含量可能与鱼的不同食性和捕捞时的鱼龄有关^[8].

表 3 不同鱼类中重金属平均含量/mg·kg⁻¹

Table 3 Mean concentration of the heavy metals in different kinds of fish/mg·kg ⁻¹											
种类	样品数	体重/g	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Zn	Fe	As
鲫鱼	24	78 ~ 363	0.257	0.006	0.559	1.776	0.018	0.395	23.811	17.982	0.065
鲤鱼	24	385 ~ 1571	0.387	0.049	0.512	1.335	0.131	0.499	46.215	19.637	0.192
草鱼	24	467 ~ 1939	0.699	0.144	0.488	1.916	0.197	0.296	22.387	21.260	0.409
鲢鱼	24	730 ~ 4200	0.262	0.010	0.476	0.603	0.105	0.505	12.895	13.817	0.075

2.2.3 不同体重的鱼中重金属污染差异

在每个采样点,本研究将采集的样品依据体重大、中和小 3 个级别. 因为不同的农贸市场出售的 4 种鱼类体重存在一定的差异,所以整体来看,大、中、小 3 个级别的鱼的体重范围有交叉. 小鲫鱼的体重范围 78 ~ 250 g,中鲫鱼体重范围 93 ~ 320 g,大鲫鱼体重范围 272 ~ 363 g;小鲤鱼的体重范围 385 ~ 690 g,中鲤鱼体重范围 617 ~ 739 g,大鲤鱼体重范围 1 005 ~ 2 652 g;小草鱼的体重范围 467 ~

727 g,中草鱼体重范围 715 ~ 1 375 g,大草鱼体重范围 795 ~ 1 992 g;小鲢鱼的体重范围 730 ~ 1 140 g,中鲢鱼体重范围 860 ~ 1 251 g,大鲢鱼体重范围 890 ~ 4 200 g.

从表 4 可以看出,3 种超标重金属铅、镉和砷的平均含量在中等鲤鱼中最高,分别到达 1.400、1.051 和 1.200 mg/kg. 鲫鱼、草鱼和鲢鱼的 9 种重金属总含量均表现出相同的规律,重金属含量先上升后下降,下降的拐点出现在体重在 1 000 g 左右.

由于鲫鱼后期生长缓慢,超过 400 g 的很少见,本研究采样的鲫鱼均小于 400 g. 从本研究样本来看,鲫鱼中 9 种重金属总含量随体重增加而增加. 其重金属含量是否会随体重进一步增加而出现下降,有待进一步研究. 闫海鱼等^[20]研究发现较快的生长速度

对鱼体汞具有生物稀释的作用. 从本研究的结果来看,在鱼的体长增长最快的阶段可能也是重金属累积最快的阶段,当进入体长增长缓慢而体重快速增长的阶段时,体重的快速增长对鱼体重金属有稀释作用.

表 4 不同种类,不同体重的鱼的鱼肉中重金属水平/mg·kg⁻¹

元素名称	鲤鱼			草鱼			鲫鱼			鲢鱼		
	小	中	大	小	中	大	小	中	大	小	中	大
Pb	0.185	1.400	0.400	0.930	0.690	0.470	0.350	0.170	0.250	0.220	0.200	0.370
Cd	0.005	1.051	0.132	0.007	0.250	0.170	0.006	0.006	0.006	0.006	0.014	0.008
Cr	0.520	0.510	0.500	0.500	0.500	0.470	0.500	0.500	0.680	0.480	0.460	0.480
Cu	0.840	2.630	1.300	2.350	1.760	1.640	1.290	1.770	2.260	0.530	0.450	0.830
Ni	0.016	1.210	0.160	0.097	0.290	0.200	0.016	0.015	0.025	0.097	0.110	0.100
Mn	0.560	0.270	0.600	0.480	0.250	0.160	0.280	0.350	0.550	0.680	0.390	0.440
Zn	7.230	13.410	5.470	6.110	8.880	2.180	7.280	7.040	6.100	6.920	7.720	5.030
Fe	9.510	8.680	11.690	11.010	10.120	11.650	10.050	10.810	11.080	13.180	13.950	11.330
As	0.046	1.200	0.280	0.770	0.260	0.200	0.082	0.024	0.089	0.046	0.140	0.042
合计	18.912	30.361	20.532	22.254	23.000	17.140	19.854	20.685	21.040	22.159	23.434	18.630

2.2.4 本研究中鱼类重金属污染与文献报道值的比较

表 5 中所列含量为平均含量. 从表 5 可以看出,笔者调查的 4 种鱼的铜含量高于文献报道值,铅、镉、锌元素含量与文献报道值相当. 从采集的 4 个采样点结果来看,处于北边的北京昌平水屯批发市场采集的样品中多数重金属,尤其是铅、镉和砷含量低

于南边和东边的北京新发地批发市场和北京大洋路批发市场. 北边市场供应的淡水鱼主要是北部的水库鱼,南边和东边市场供应的淡水鱼主要是天津地区的塘养鱼. 养殖用水水质可能是影响鱼肉中重金属水平的主要因素. 史可江等采用对比实验也证明了养殖用水水质与水产品中重金属污染存在相关关系^[9].

表 5 本研究中鱼类重金属污染与文献报道值的比较/mg·kg⁻¹

Table 5 Comparison of the heavy metals level between documental values and that in this study/mg·kg ⁻¹										
地区	Cu	Pb	Cd	Zn	Cr	Ni	Mn	Fe	As	资料来源
北京新发地批发市场	1.486	0.776	u	8.37	0.464	0.014	0.756	11.431	0.301	本研究
北京昌平水屯批发市场	1.699	0.385	u	7.12	0.506	0.024	0.285	9.618	0.003	本研究
北京岳各庄批发市场	1.307	0.088	0.012	6.82	0.553	0.072	0.315	12.603	0.112	本研究
北京大洋路批发市场	1.392	0.634	0.543	5.49	0.51	0.672	0.32	11.4	0.64	本研究
厦门筼筮湖	0.57	0.32	0.005	9.9	—	—	—	—	—	[21]
泉州大港湾	0.78	0.22	0.01	5	—	—	—	—	—	[22]
湛江港海域	0.67	1.27	0.043	14.6	—	—	—	—	—	[23]
南海北部海域	0.83	0.3	0.03	7.2	—	—	—	—	—	[24]
珠江口外海区	1.08	0.32	0.06	6.42	—	—	—	—	—	[25]
胶州湾海域	0.5	0.63	0.11	5.53	—	—	—	—	—	[26]
大亚湾海域	0.55	0.29	0.04	—	—	—	—	—	—	[27]

2.3 生物质量评价

利用生物评价法,4 种鱼类中铅、镉、铬、铜和砷 5 种重金属污染评价结果见图 1. 铜污染指数均小于 0.2,处于正常背景值水平,属清洁产品. 50% 的样品中铅、镉、铬和砷的污染指数超过污染水平; 45% 的样品中铅、镉、铬和砷的污染指数超过污染水平; 铅、镉和砷分别有 14.6%、5.2% 和 10.4% 处于重污染水平. 因此北京市市售鲫鱼、鲤鱼、草鱼和鲢鱼

中铅、镉、铬、砷污染需引起高度关注,应作为常规监测指标进行检测.

2003 年世界卫生组织关于饮食中镉的摄入设立的指导原则建议镉的每周摄入量(PTWI)为不超过 7 μg·kg⁻¹ 体重^[28],文献[1]报道砷、铅、铬、铜、锂、锌和锰的每日建议摄入量(RID)分别为 0.8、19.3、3、40、20、650 和 33 μg·kg⁻¹ 体重. 对于一个 60 kg 重的人,相当于每周摄入量不超过 420 μg 的

镉、336 μg 的砷、8 106 μg 的铅、1 260 μg 的铬、16 800 μg 的铜、8 400 μg 的锂、273 000 μg 的锌和 13 860 μg 的锰. 以重金属污染含量最高的样本(见表 2)计算,以镉、砷、铅、铬、铜、锂、锌和锰为评价标准,一个 60 kg 重的人每周允许的摄入量分别是 0.21 kg、0.06 kg、2.84 kg、0.86 kg、1.60 kg、4.26 kg、8.21 kg 和 4.57 kg,每年按 52 周计算,即每年允许摄入量分别为 10.92 kg、3.12 kg、147.68 kg、44.72 kg、83.2 kg、221.52 kg、426.92 kg 和 237.64 kg. 由此可看出,以最高重金属污染样本评价,北京市居民通过食用 4 种鱼肉的风险依次是砷>镉>铬>铜>铅>锂>锰>锌. 以重金属污染平均含量(见表 2)计算,以镉、砷、铅、铬、铜、锂、锌和锰为评价标准,一个 60 kg 重的人每周允许的摄入量分别是 8.07 kg、1.82 kg、20.16 kg、2.47 kg、11.93 kg、

75 kg、35.66 kg 和 32.76 kg,每年按 52 周计算,即每年允许摄入量分别为 419.64 kg、94.64 kg、1 048.32 kg、128.44 kg、620.36 kg、3 900 kg、1 854.32 kg 和 1 703.52 kg. 以重金属污染平均含量评价,北京市居民通过食用 4 种鱼肉的风险依次是砷>铬>镉>铜>铅>锰>锂>锌. 从 2007 年北京市居民中消费水产品量最大的高收入人群来看,年均每人消费 7.4 kg,远低于依据重金属平均含量计算的允许值,总体看北京市居民通过以上 4 种鱼类摄入的重金属暴露风险可以忽略. 但考虑到部分重金属的高含量,以及不同金属形态毒性的差异和消费者消费习惯的差异,以上 4 种鱼肉中砷、镉、铬、铜的污染值得关注,尤其是砷和镉. 此外,因为部分消费者有吃鱼内脏(如鱼卵和鱼鳃等)的偏好,所以重金属在鱼的器官中的分布值得进一步研究.

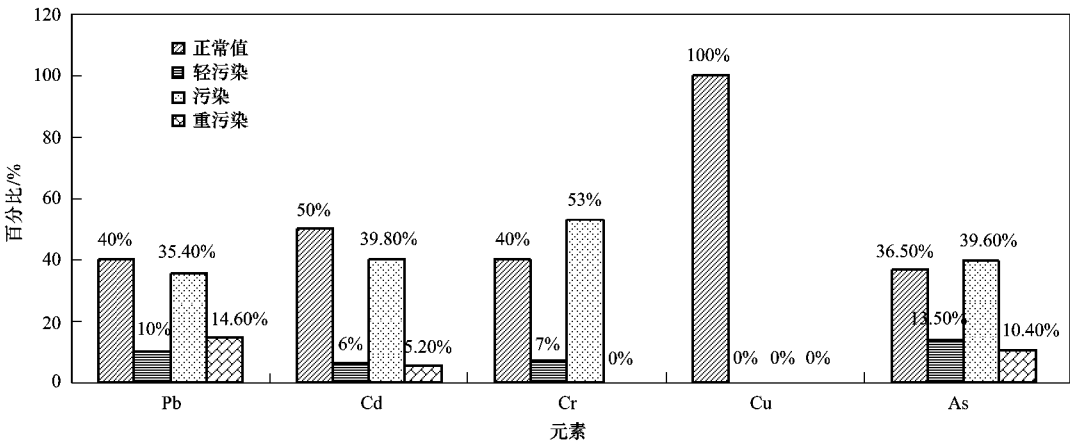


图1 4 种鱼类中铅、镉、铬、铜和砷污染评价结果

Fig. 1 Contamination assessment of Pb,Cd,Cr,Cu and As in four kinds of fishes

3 结论

(1)北京市市售 4 种鱼类中 9 种重金属只有铅、镉和砷 3 种重金属超标,超标率分别为 14.6%、5.2% 和 10.4%. 因为 45% 的样品中铅、镉、铬和砷的污染指数超过污染水平,以每日允许重金属摄入量 RfD 计算的结果表明,砷、镉、铬和铜有较大的风险,所以北京市上述 4 种鱼类中砷、镉、铬、铜和铅应作为常规监测指标. 因为只要一项指标不合格则产品为不合格,所以本次采样监测的合格率在 80% 左右,将近 20% 的产品达不到产品质量要求,产品质量值得关注.

(2)整体来看,北京市居民通过食用以上 4 种鱼类摄入的重金属远低于计算允许值,其暴露风险可以忽略,但考虑到不同金属形态毒性差异及消费

者消费习惯的差异,以上 4 种鱼类中砷、镉、铬、铜和铅非常值得关注,有必要进行更为深入的基于消费习惯的风险评价.

参考文献:

[1] Michail I G, Nadezhda N S, Olesia V A, et al. Benefit-risk ratio of food fish intake as the source of essential fatty acids vs. heavy metals: A case study of Siberian grayling from the Yenisei River [J]. Food Chemistry, 2009, 115 :545-550.

[2] 李振龙. 全国渔业发展第十一个五年规划[J]. 中国水产, 2006,12:1-2.

[3] 北京市统计局. 北京统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社, 2006.

[4] 北京市统计局. 北京统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社, 2007.

[5] 北京市统计局. 北京统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社, 2008.

[6] 贾丽. 北京市水产品质量安全调研报告[J]. 北京农业,2009,

33:1-9.

[7] 毕士川,于慧娟,蔡友琼,等. 重金属 Cd 在不同水产品中的含量及污染状况评价[J]. 环境科学与技术,2009,32(4):181-185.

[8] 毕士川,于慧娟,蔡友琼,等. 重金属 Pb 在不同水产品中的含量及污染状况评价[J]. 环境科学与技术,2007,30(1):73-75.

[9] 史可江,刘钧,马龙江. 山东省南四湖水产品中铅、镉、砷、汞污染状况的调查与分析[J]. 食品与药品,2006,8(7):59-61.

[10] 郑翠玲,梅允森,黄树梁,等. 余姚市淡水贝类产品中重金属含量调查[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(4):699-702.

[11] GB 18406.4-2001,农产品安全质量无公害水产品安全要求[S].

[12] GB 2762—2005,食品中污染物限量[S].

[13] 李堆克. 深圳某地区生蚝金属污染状况的调查[J]. 现代预防医学,2006,33(10):1899-1900.

[14] 酃桂芬. 环境质量评价[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989.

[15] Järup L. Hazards of heavy metal contamination[J]. British Medical Bulletin, 2003, 68: 167-182.

[16] WHO. Cadmium. Environmental Health Criteria[S]. Vol. 134. Geneva: World Health Organization, 1992.

[17] Järup L, Berglund M, Elinder C G, et al. Health effects of cadmium exposure—a review of the literature and a risk estimate[J]. Scandinavian Journal of Work Environment & Health, 1998, 24 (Suppl 1):1-51.

[18] Friberg L. Health hazards in the manufacture of alkaline accumulators with special reference to chronic cadmium poisoning[J]. Acta Medica Scandinavica, 1950, 138 (Suppl 240): 1-124.

[19] 董银栋,郭明,胡丹,等. 北京市场常见水产品中总汞、甲基汞分布特征及食用风险[J]. 生态环境学报,2010, 19(9):2187-2191.

[20] 闫海鱼,冯新斌,刘霆,等. 贵州百花湖鱼体汞污染现状[J]. 生态学杂志,2008,27(8):1357-1361.

[21] 阮金山. 厦门筴筴湖水产生物体内重金属的含量分布[J]. 海洋通报, 2006,25(5):84-89.

[22] 阮金山. 泉州大港湾海水、沉积物及水产生物体内重金属的含量分布[J]. 海洋通报,2004,23(3):41-45.

[23] 陈荣. 湛江港海域水产品重金属含量及评价[J]. 黄渤海海洋,1998,16(4):54-59.

[24] 陆超华. 南海北部海域经济水产品重金属含量及评价[J]. 海洋环境科学,1995,14(2):12-19.

[25] 林燕棠. 珠江口海区水产经济种类中重金属含量的初步分析[J]. 海洋环境科学,1983,2(1):32-38.

[26] 崔毅. 胶州湾海洋动物体中重金属含量及评价[J]. 海洋环境科学,1996,15(4):17-22.

[27] 杨美兰. 大亚湾海洋生物体重金属含量与变化趋势分析[J]. 海洋环境科学,2004,23(1):41-43.

[28] WHO. Summary and conclusions of the sixty-first meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) [S]. JECFA/61/SC, 2003.