

文章编号: 1674-5566(2017)04-0536-10

DOI:10.12024/jso.20170101946

## 钱塘江流域鱼肉中重金属含量特征及食用安全性评价

施沁璇<sup>1,2,3,4</sup>, 孙博悻<sup>2,3,4</sup>, 王 俊<sup>2,3,4</sup>, 叶雪平<sup>2,3,4</sup>, 周冬仁<sup>2,3,4</sup>, 胡亚芹<sup>1</sup>

(1. 浙江大学 生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310058; 2. 农业部淡水渔业健康养殖重点实验室, 浙江 湖州 313001; 3. 浙江省鱼类健康与营养重点实验室, 浙江 湖州 313001; 4. 浙江省淡水水产研究所, 浙江 湖州 313001)

**摘 要:** 根据钱塘江流域鱼类的调查和监测结果, 2015 年对鱼类肌肉中重金属 Cu、Zn、Pb、Cd、Hg 和 As 的含量水平、空间分布特征进行了分析讨论。采用单项污染指数(Pi)和每周可耐受摄入量(PTWI)指标分别评价其污染程度和食用安全性。结果显示, 重金属 As 在钱塘江流域鱼肉中有 3.0% 的超标现象, 以《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》为依据, As 已达到轻污染水平, 其余各重金属在鱼肉中的含量均处于较低水平。不同区段水域鱼类中重金属 Cu、Zn、Cd、Hg 和 As 的含量无显著性差异( $P > 0.05$ ), 但 Pb 的含量下游闻堰三江口显著高于上游建德三江口, 这可能是流域周边含 Pb 废水排放污染和工厂大气沉降污染共同作用的结果。食用安全性评价结果显示, 周边居民食用钱塘江流域鱼类, 重金属的摄入量低于 JECFA 推荐的暂定每周可耐受摄入量, 总体处于安全范围内, 但个别鱼类 Hg 的摄入量已超过 PTWI 值, 可能存在风险, 需要予以关注。

**关键词:** 鱼类; 重金属; 食用安全; 相关关系; 钱塘江

**中图分类号:** X 174      **文献标志码:** A

近年来, 天然水域水产动物由于肉质鲜美备受人们的喜爱, 却可能存在一定食用风险, 特别是重金属残留。目前, 我国一些学者对长江、珠江等水域中水产动物中的重金属污染情况进行了调查研究。陈素兰等<sup>[1]</sup>报道长江江苏段淡水鱼鱼肉受到了不同程度的重金属污染, 其中 Pb 最严重; 王增焕等<sup>[2]</sup>对华南部分水域的研究结果显示, 正常食用牡蛎等贝类不存在重金属元素的食用安全风险。钱塘江是浙江省的“母亲河”, 流域水系发达, 水生生物资源丰富<sup>[3]</sup>, 沿岸工业、城市发达, 水域生态环境不容乐观; 对于该区域水产动物质量安全的研究, 往往集中在以人工养殖<sup>[4]</sup>和市售<sup>[5]</sup>水产动物为研究对象, 未见钱塘江天然水域鱼类中重金属残留风险的相关报道。本文通过测定钱塘江杭州段鱼类肌肉中重金属含量, 分析几种主要重金属的空间分布特征, 评价该水域鱼类受重金属的污染情况和食用安全风险, 旨在为公众健康饮食提供科学依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 样品采集与测定方法

钱塘江流域内水生生物基本为自然繁殖或人工增殖放流。2015 年 3 月、6 月、9 月对钱塘江流域干道建德段、桐庐段、富阳段及萧山闻堰段等 4 个天然水域(断面)进行 3 次现场捕捞调查(图 1), 共采集鱼类样品 67 个, 经鉴定隶属于黄颡鱼、鳊鱼、鲤等 26 个种类(表 1)。样品采集后, 放入聚乙烯袋中, 做好标记并密封, 置于冷藏箱中冷冻保存带回实验室。

样品于实验室自然解冻后, 取其可食部分肌肉, 用组织匀浆机匀浆后放入聚乙烯袋中,  $-20^{\circ}\text{C}$  保存, 分析备用。称取适量待测样品, 经硝酸等处理后, 加入到 Milestone EHTOS1 微波消解系统中消解, 赶酸后定容待测。铜、锌、铅、镉含量用 Varian AA240/FS-GTA120(石墨炉/火焰)原子吸收分光光度仪测定, 汞、砷含量用吉天 AFS-9130

收稿日期: 2017-01-16      修回日期: 2017-03-27

基金项目: 浙江省科技计划项目(2015F30020)

作者简介: 施沁璇(1989—), 女, 助理工程师, 研究方向为渔业水域生态环境保护。E-mail: shizhuhuan@163.com

通信作者: 胡亚芹, E-mail: yqhu@zju.edu.cn

原子荧光分光光度仪测定。测定结果以湿重表示。所测样品均测定 3 个平行值,扣除试剂空白,并采用国家标准物质(扇贝, GBW 10024)进行质量控制。

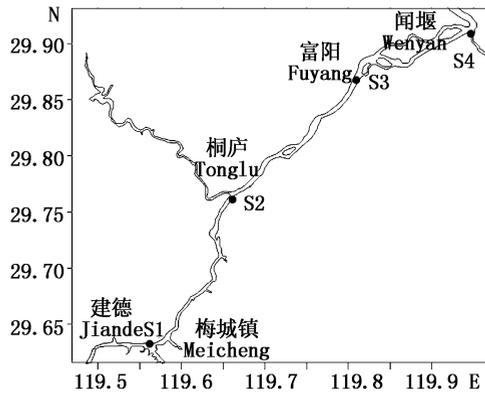


图 1 采样点分布图

Fig. 1 Sampling location

## 1.2 数据处理

原始数据经 Excel 2010 初步整理后,采用 SPSS 13.0 进行单因素方差分析 (One-Way ANOVA),并用 Duncan's 检验法进行多重比较分析,显著水平 ( $P$ ) 为 0.05。作图由 Origin 8.0 完成。

## 1.3 评价方法与依据

### 1.3.1 单因子污染指数法

采用单因子污染指数法对鱼类中各重金属的污染情况进行评价<sup>[6]</sup>。计算公式如下:

$$P_i = C_i / S_i \quad (1)$$

式中:  $P_i$  为第  $i$  种重金属的单因子污染指数,  $C_i$  为第  $i$  种重金属的实测值,  $S_i$  为第  $i$  种重金属的标准值。本研究中,采用 NY 5073-2006《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》作为 Cu、Pb、Cd、Hg、As 的限量标准, Zn 采用文献值<sup>[7]</sup>作为限量标准。当  $P_i < 0.2$  为正常背景值水平,  $0.2 \leq P_i <$

表 1 样品的数量和种类

Tab. 1 The number and types of samples

中文学名 Species	拉丁学名 Latin name	数量 Number	3 月 March	6 月 June	9 月 September	S1	S2	S3	S4
黄颡鱼	<i>Pelteobagrus fulvidraco</i>	6	+	+	+	+	+	+	+
鳊鱼	<i>Carnis megalobrama</i>	6	+	+	+	+	+	+	
鲤鱼	<i>Cyprinus carpio</i>	5	+	+	+		+	+	+
鳙鱼	<i>Aristichy nobilis</i>	4	+	+	+	+	+	+	
鲢鱼	<i>Hypophthalmichthys molitrix</i>	5	+	+	+	+	+	+	+
鲶鱼	<i>Silurus asotus</i> Linnaeus	1		+			+		
鲫鱼	<i>Carassius auratus</i>	5	+	+	+	+	+	+	
草鱼	<i>Ctenopharyngodon idellus</i>	1		+		+			
花鲢	<i>Hemibarbus maculatus</i> Bleeker	4	+	+	+	+	+	+	
宽体舌鲮	<i>Cymoglossus robustus</i>	2	+		+			+	+
花鲈	<i>Lateolabrax japonicus</i>	4	+		+		+	+	+
翘嘴红鲌	<i>Erythroculter ilishaeformis</i>	2	+		+		+	+	
光唇蛇鮈	<i>Saugobio dabryi</i>	3			+	+	+	+	
泥鳅	<i>Misgurnus anguillicaudatus</i>	2	+				+	+	
青鱼	<i>Mylopharyngodon piceus</i>	1	+					+	
沙塘鳢	<i>Odontobutis obscurus</i>	2	+		+		+	+	
鲈条	<i>Hemiculter leucisxulus</i>	2	+			+	+		
斑点叉尾鮰	<i>Ictalurus punctatus</i>	1	+				+		
黄尾密鲴	<i>Xenocypris davidi</i> Bleeker	2	+			+	+		
银鲈	<i>Pseudolaubuca sinensis</i>	1	+				+		
赤眼鲮	<i>Squaliobarbus curriculus</i>	1	+				+		
似鳊	<i>Pseudobrama simoni</i>	2	+			+	+		
鳊鱼	<i>Siniperca chuatsi</i>	1	+				+		
翘鲌	<i>Acanthorhodeus polylepis</i> Woo	2	+			+	+		
棒花鱼	<i>Abbottina rivularis</i>	1	+				+		
华鲮	<i>Sarcocheilichthys sinensis</i>	1	+			+			

注: + 表示鱼样的采集时间和采集地点(采样中出现该种类)

Note: Time and location of collected samples are indicated by +

0.6 为轻污染水平,  $0.6 \leq P_i < 1$  为中污染水平,  $P_i \geq 1$  为重污染水平, 即水产品中重金属残留超标<sup>[8-9]</sup>。

### 1.3.2 食用安全性评价

采用世界卫生组织(WHO)/联合国粮农组织(FAO)/食品添加剂联合专家委员会(JECFA)制定的污染物每周可耐受摄入量(PTWI)为依据, 评价鱼类等水生动物中重金属的食品安全性<sup>[10]</sup>。通过计算本地区居民每周重金属实际摄入量(AWI), 与 PTWI 值进行比较, 评价鱼类的食用安全性。计算公式如下:

$$I_{AW} = C_i \times C_w \quad (2)$$

式中:  $I_{AW}$  为本地区居民每周重金属实际摄入量,  $C_i$  为鱼类肌肉中重金属含量,  $C_w$  为本地区人均每周鱼类的消费量。参考《2015 年浙江省统计年鉴》的统计结果, 杭州市人均每周消费量以 0.5 kg 计。

$$PTWI^b = PTWI^a \times W_B \quad (3)$$

式中:  $PTWI^a$  为 JECFA 制定的污染物每周可耐受量, 具体见表 2<sup>[10-11]</sup>;  $PTWI^b$  为成人每周可耐受量;  $W_B$  为成年人人体质量, 本研究中成人人体质量以 60 kg 计。

以 AWI 占 PTWI(成人)比例的高低评价鱼类等水生生物的食用安全性, 当 AWI/PTWI(成人)大于 1 时, 说明食用该鱼类存在食用安全风险, 反之则说明食用风险低<sup>[12]</sup>。

表 2 重金属污染物每周可耐受量  
Tab.2 Provisional tolerable weekly intake (PTWI) of heavy metals

	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	As
PTWI <sup>a</sup> /(mg/kg)	3.5	7.0	0.025	0.007	0.0007	0.015

## 2 结果与分析

### 2.1 鱼类中重金属含量的主要特征

钱塘江水域鱼类肌肉中各重金属的含量范围、平均值、检出率和超标率见表 3。从中可以看出, 各重金属在鱼类肌肉中的平均含量分别为 Cu 0.18 ~ 27.16 mg/kg, Zn 3.36 ~ 24.05 mg/kg, Pb nd ~ 0.233 mg/kg, Cd nd ~ 0.038 mg/kg, Hg nd ~ 0.135 mg/kg, As nd ~ 0.11 mg/kg。鱼类中 6 种重金属检出率均大于 60%, 其中 Cu、Zn、Pb、Hg 4 种重金属的检出率大于 90%, 与北京市农贸市场鱼类肌肉中重金属的检出率相似<sup>[8]</sup>。以《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》作为 Cu、Pb、Cd、Hg、As 的限量标准, 文献值<sup>[7]</sup>作为 Zn 的限量标准, 仅有重金属 As 在钱塘江鱼肉中有超标现象, 超标率为 3.0%, 其余 5 种重金属均未超标, 超标率低于浙江沿海经济鱼类<sup>[13]</sup>和珠江三角洲淡水鱼体<sup>[14]</sup>中重金属的超标率, 显示钱塘江天然水域鱼肉中 Cu、Zn、Pb、Cd、Hg、As 6 种重金属含量较低。

表 3 鱼类中各重金属元素含量、检出率和超标率

Tab.3 Concentration, detectable rate and superstandard rate of the heavy metals in fishes

重金属元素 Heavy metal element	含量范围 /(mg/kg) Content range	平均值 ± 标准差 /(mg/kg) Mean ± SD	检出率/% Detectable rate	超标率/% Superstandard rate
Cu	0.18 ~ 27.16	1.45 ± 4.05	100	0
Zn	3.36 ~ 24.05	7.35 ± 3.75	100	0
Pb	nd ~ 0.233	0.028 ± 0.040	98.5	0
Cd	nd ~ 0.037	0.005 ± 0.006	82.1	0
Hg	nd ~ 0.135	0.027 ± 0.022	92.5	0
As	nd ~ 0.11	0.030 ± 0.027	65.7	3.0

注: nd 表示未检出; 按照 GB/T 5009.13—2003、GB/T 5009.14—2003、GB 5009.12—2010、GB 5009.15—2014、GB 5009.17—2014、GB 5009.11—2014, 鱼肉中重金属 Cu、Zn、Pb、Cd、Hg、As 测定的检出限分别为 0.1、0.4、0.005、0.001、0.003、0.010(mg/kg)

Note: nd means the heavy metal was undetected; According to the government standards, detection limits of Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, As were 0.1, 0.4, 0.005, 0.001, 0.003 and 0.010(mg/kg) respectively

## 2.2 钱塘江流域不同区段天然水域鱼类中重金属含量的主要特征

按照从上游到下游(S1、S2、S3、S4)的顺序,对钱塘江流域不同区段鱼类肌肉中Cu、Zn、Pb、Cd、Hg、As的平均含量特征进行分析,结果表明(图2),S2水域鱼肉中Cd、Hg、As的平均含量最高,分别为0.007、0.031和0.037(mg/kg);S4水域鱼肉中Zn、Pb的平均含量最高,分别为8.15、0.056(mg/kg);S1水域鱼肉中Cu的平均含量最高,为2.03(mg/kg)。各鱼类肌肉中重金属Zn、Pb、Cd、As平均含量的最低值均出现在S1,Cu和Hg的最低值分别出现在S4和S3。

多重比较分析结果显示,重金属Cu、Zn、Cd、Hg和As平均含量在钱塘江流域上下游4个不同区段鱼类肌肉中无显著性差异( $P > 0.05$ )。这可能与鱼类主要是从重金属含量较低的水体中累积重金属<sup>[15]</sup>,而钱塘江上下游水体中各重金属的含量差异往往较小有关。然而,本研究中发现重金属Pb在上游建德三江口鱼肉中的含量显著低于下游闻家堰三江口。原因很可能一方面,钱塘江沿岸尤其是中下游段周边工业企业众多,分布有造纸厂、机械制造厂、仪器仪表厂和服装印染厂等,由于生产的需要很多企业临近水源,有些工业企业排放含Pb废水可能造成周边水域环境中重金属的污染,进而通过食物链的作用在鱼体中富集累积<sup>[16]</sup>;另一方面,这可能与Pb受到一定工厂大气沉降污染物的影响有关<sup>[17]</sup>。

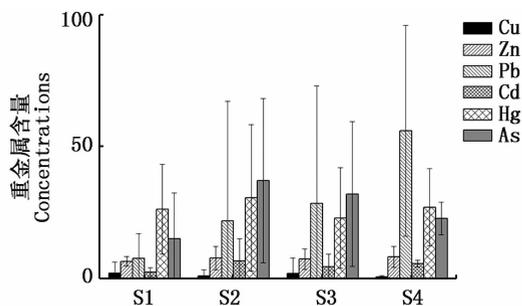


图2 不同区域鱼体中各重金属含量

Fig. 2 Concentrations of the heavy metals in fishes of different regions

重金属Cu、Zn含量的单位为mg/kg; Pb、Cd、Hg、As含量的单位为µg/kg

Concentrations of the heavy metal Cu, Zn are in units of mg/kg; Pb, Cd, Hg, As are in units of µg/kg

## 2.3 鱼类中重金属的污染水平评价

采用单项污染指数法评价钱塘江鱼类中重金属Cu、Zn、Pb、Cd、Hg、As的污染水平。结果显示(表4),钱塘江鱼类肌肉中As的单项污染指数大于0.2,呈现轻污染水平;其余各重金属单项污染指数均小于0.2,为正常背景水平,显示鱼肉中Cu、Zn、Pb、Cd、Hg的污染水平较低。比较国内外研究结果发现,钱塘江杭州段鱼肉中重金属Cu、Zn、Pb、Cd、Hg、As的污染水平与我国辽河、三峡、淀山湖、太湖等水域水平相当,均处于较低水平<sup>[16]</sup>。虽然As达到了轻污染水平,但也低于我国珠江口<sup>[9]</sup>、广东大亚湾<sup>[18]</sup>、美国<sup>[19]</sup>和澳大利亚<sup>[20]</sup>等地区的污染水平。综上所述,钱塘江流域杭州段鱼类肌肉中重金属污染总体处于较低水平。

表4 供试鱼类中各重金属的单项污染指数( $P_i$ )  
Tab. 4 The single factor pollution index ( $P_i$ ) of heavy metal for the fishes tested

元素 Element	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	As
$P_i$	0.029	0.049	0.046	0.050	0.027	0.290

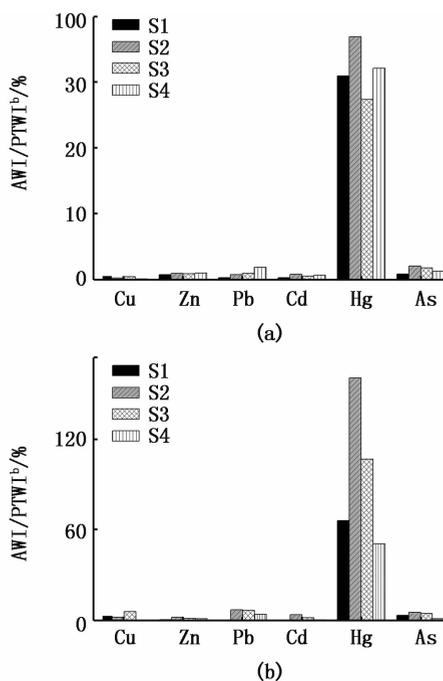


图3 不同区段水域鱼肉的食用安全性评价

Fig. 3 Food safety evaluation of the heavy metals in fishes of different regions

图(a)以鱼肉中重金属的平均含量计;图(b)以鱼肉中重金属的最大含量计

Fig(a): in terms of average contents; Fig(b): in terms of maximum contents

表 5 钱塘江水域水产品人均每周实际摄入量(AWI)及其占 PTWI 比  
 Tab. 5 Weekly intakes of heavy metals(AWI) and their percentage  
 of PTWI in aquatic products of the Qiantang River

重金属元素 Heavy metal element	PTWI <sup>a</sup> /(mg/kg)	PTWI <sup>b</sup> /mg	平均值/ (mg/kg) Mean	AWI /mg	AWI/ PTWI <sup>b</sup>	最大值 /(mg/kg) Maximum	AWI /mg	AWL/PTWI <sup>b</sup>
Cu	3.5	210	1.45	0.725	0.34%	27.16	13.58	6.47%
Zn	7.0	420	7.35	3.68	0.88%	24.05	12.03	2.86%
Pb	0.025	1.5	0.028	0.014	0.93%	0.233	0.116	7.76%
Cd	0.007	0.42	0.005	0.002	0.60%	0.037	0.019	4.42%
Hg	0.0007	0.042	0.027	0.014	32.1%	0.135	0.067	161%
As	0.015	0.9	0.030	0.015	1.67%	0.11	0.055	6.11%

注:PTWI<sup>a</sup> 表示 JECFA 制定的每周可摄入量; PTWI<sup>b</sup> 表示成人每周可耐受量,成人以 60 kg 计算

Note: PTWI<sup>a</sup> means the provisional tolerable weekly intake set by JECFA; PTWI<sup>b</sup> means adult's(60kg) provisional tolerable weekly intake

#### 2.4 钱塘江鱼类中重金属的食用安全性评价

由于目前缺乏钱塘江流域周边居民淡水天然水域鱼类消费量的相关统计数据,考虑到钱塘江流域主要为杭州市,且当地居民食用的淡水水产品主要为鱼类,因此本文采用《2015 年浙江省统计年鉴》的统计结果,杭州市人均每周水产品消费量约为 0.5 kg 作为估算依据。按照钱塘江鱼类肌肉中重金属的含量,计算得到钱塘江水域鱼类人均每周实际摄入量(AWI),将其与 PTWI 进行比较,评价钱塘江水域鱼类的食用安全性,评价结果见表 5。从中可以看出,以各鱼体肌肉平均含量计,6 种重金属的人均每周摄入量均小于 PTWI,食用安全风险表现为 Hg > As > Pb > Zn > Cd > Cu,表明钱塘江水域目前鱼类中因重金属 Cu、Zn、Pb、Cd、Hg、As 引起的食用风险低,较为安全。我们注意到鱼肉食用安全的最大风险来自重金属 Hg,按照鱼肉中 Hg 的平均含量计算,通过食用钱塘江鱼肉摄入汞的量为 2 μg/d,远低于 USEPA 对美国膳食结构调查汞摄入量为人均 16.9 μg/d 的结果<sup>[21]</sup>。按照我国总膳食摄入 Hg 的量约为 54 μg/d 计算<sup>[22]</sup>,本研究中食用鱼肉所摄入的 Hg 仅仅占到总膳食摄入量的 3.7%。因此,虽然钱塘江鱼肉中 Hg 的食用安全风险显著高于其他重金属,但总体而言,其食用安全风险依然处于较低水平。以鱼类肌肉中重金属的最大含量计,6 种重金属的人均每周摄入量除 Hg 外,其余均小于 PTWI,其比值 Hg 最高,为 161%,食用安全风险表现为 Hg > Pb > Cu > As > Cd > Zn,表明钱塘江水域个别鱼类中重金属

Hg 存在一定的食用风险,这可能与 Hg 主要通过食物链进行生物富集和生物放大,而鱼类的食物链等级较高有关<sup>[23]</sup>。

进一步分析比较不同区段水域中鱼类的食用安全性,评价结果见图 3。评价结果显示,各区段间差异较小,S2 区段水域采集的鱼类肌肉中重金属的食用安全风险略高于其他地区。

#### 3 讨论

鱼类等水生生物生活在水域环境中,主要通过体表吸附、摄食饵料、鳃呼吸等在其体内累积重金属<sup>[24]</sup>,不同的生活习性、食物来源以及营养级水平是影响其富集能力的重要因素<sup>[25-27]</sup>。分析不同食性和生活水层鱼类中各重金属的含量,结果显示(图 4~5),虽然肉食性和杂食性鱼类中重金属的含量略高于滤食性和草食性鱼类,中下层鱼类中重金属含量略高于中上层鱼类,但相关性分析不同食性和不同生活水层所造成的各重金属在鱼体中的累积差异并不显著( $P > 0.05$ ),这与谢文平等<sup>[14]</sup>对珠江三角洲河网区鱼类的研究结果不同。钱塘江水域为浙江省重要的增殖放流水域,根据浙江省渔业资源信息管理平台显示的放流品种,许多实验捕捞的鱼类,如青鱼、草鱼、鲢、鳙、鳊鱼、黄颡鱼、花鲢等均属于钱塘江水系上下游主要的放流品种,因此虽然鱼样均捕捞自钱塘江,但有可能个别样品来自不久前所放流的鱼类,在钱塘江中生长时间的不同往往会引起各重金属累积的差异。因此,需要结合不同鱼龄,进一步开展其相关关系的研究。

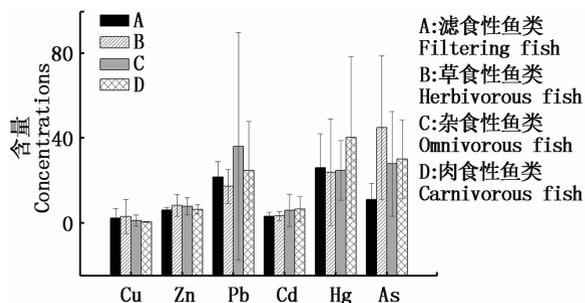


图4 不同食性的鱼类体内重金属含量

Fig. 4 Concentrations of heavy metals for the fishes feeding different diets

重金属 Cu, Zn 含量的单位为 mg/kg; Pb, Cd, Hg, As 含量的单位为  $\mu\text{g}/\text{kg}$

Concentrations of the heavy metal Cu, Zn are in units of mg/kg;

Pb, Cd, Hg, As are in units of  $\mu\text{g}/\text{kg}$

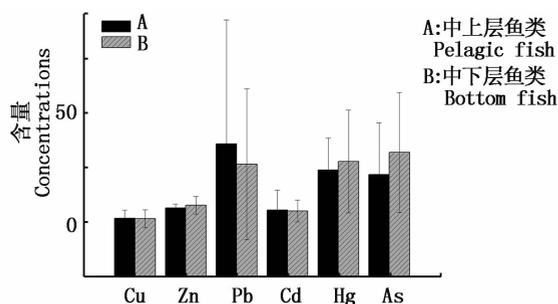


图5 不同水层的鱼体内重金属含量

Fig. 5 Concentrations of heavy metals for the fishes that living in different water layers

注:重金属 Cu, Zn 含量的单位为 mg/kg; Pb, Cd, Hg, As 含量的单位为  $\mu\text{g}/\text{kg}$

Note: Concentrations of the heavy metal Cu, Zn are in units of mg/kg; Pb, Cd, Hg, As are in units of  $\mu\text{g}/\text{kg}$

从水产品中各重金属的含量分析可以看出,钱塘江水域水产品中各重金属的含量均较低,其中 Zn 含量最高, Cu 次之,与张继来<sup>[28]</sup>在澜沧江的研究结果相一致。在水生生物体内, Zn 和 Cu 是维持水生生物正常生理代谢活动的重要微量元素,其中 Zn 是许多酶的组成成分, Cu 参与一些酶和黑色素的合成<sup>[29]</sup>,因此它们在水产品中富集相对较高。而 Pb、As、Hg、Cd 作为非必要元素,则含量较低。

同时,元素间的相互作用也影响着重金属的累积,当 Cd/Zn 小于 0.01 时,大量生物可利用 Zn 的存在阻滞或减少对 Cd 的吸收、累积,不会对健康产生危害<sup>[30]</sup>。本研究各鱼体中 Cd/Zn 均小于 0.01,因此其累积风险较小。通过对不同重金属

间的相关关系进行分析,结果显示(表 6), Pb 与 Zn、Cd 与 As 在 0.05 的水平上显著相关, Pb 与 Cd 在 0.01 的水平上显著相关,说明钱塘江水域鱼类中上述重金属同源,与储昭霞等<sup>[31]</sup>的研究结果相类似。此外,我们发现重金属 Hg 与其余各重金属均呈现负相关且相关性较弱,提示可能与鱼类中 Hg 的来源有关。一方面, Hg 具有较高的挥发性,可以通过长距离的大气运输形成全球性的污染。我国煤矿的大量开采和使用可能导致 Hg 进入大气中,从而影响其在鱼肉中的累积。另一方面,不同于其他金属元素,鱼体中 Hg 主要以有机结合态存在,且游离性较强,生物转化作用影响着其在鱼体内的含量分布<sup>[32]</sup>。

表 6 水产品中各重金属间的相关关系

Tab. 6 Correlation between heavy metal contents in aquatic products

	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	As
Cu	1	0.099	-0.02	-0.004	-0.025	0.061
Zn		1	0.277 **	0.173	-0.038	0.220
Pb			1	0.632 **	-0.116	0.096
Cd				1	-0.062	0.246 *
Hg					1	-0.052
As						1

注: \* 表示 0.05 水平(双尾)上显著相关, \*\* 表示 0.01 水平(双尾)上显著相关

Note: \* means correlation is significant at the 0.05 level(2-tailed);

\*\* means correlation is significant at the 0.01 level(2-tailed)

本研究显示,鱼类中各重金属既存在相关性又有差异。以类间平均距离法(Between-groups linkage)作为测量方法,欧式平方距离(Squared Euclidean distance)作为测量距离,对鱼类肌肉中 6 种重金属进行聚类分析,得到重金属的树形聚类分析图(图 6)。图中可以看出, Pb、Cd 和 Zn 为一类,这些元素可能在环境中存在着共同的来源或受到相同因素的影响; As、Cu 和 Hg 各为一类,这可能与不同重金属的元素特性和鱼类对其的富集方式有关。

近年来随着生活日益的多样化,人们越来越不满足仅仅食用养殖的鱼类,这使得天然水域鱼类越来越受到人们的青睐,同时它的安全性也备受关注。将钱塘江流域天然水域鱼类中重金属的含量与水域周边养殖池塘和市售鱼类进行比较分析(表 7),结果表明天然水域鱼类、养殖鱼类和市售鱼类中 Hg 的含量大致相当;养殖池塘中

Cu 的含量高于天然水域,这与养殖过程中饲料的投喂和渔药的使用有关;市售鱼中 Pb 和 As 的含量略高于天然水域鱼类和养殖鱼类;而 Cd 的含量养殖鱼类和市售鱼类略高。值得指出的是,由于缺乏钱塘江周边水域养殖池塘中鱼类重金属的相关研究,本文选取了相近区域的养殖池塘进行分析比较,今后有必要进一步开展该水域周边养殖池塘鱼类中重金属的含量特征分析。总体而言,钱塘江水域目前鱼肉中重金属 Cu、Zn、Pb、Cd、Hg、As 较低,食用也较为安全,这与食用安全

性评价的结果相一致。

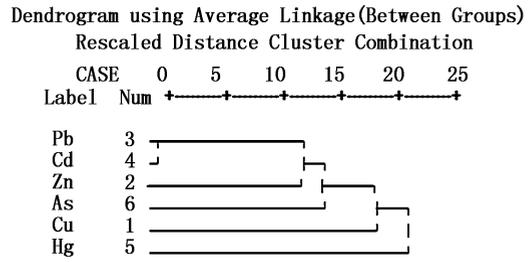


图 6 重金属树形聚类分析图  
Fig. 6 Dendrogram of heavy metals

表 7 本研究鱼类中重金属含量与文献值的比较

Tab. 7 Comparisons of heavy metals in fishes from selected studies

	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	As
本研究 in this research	1.45	7.35	0.028	0.005	0.027	0.030
上海某养殖池塘 <sup>[33]</sup> aquaculture ponds in Shanghai	3.14	-	0.064	0.014	0.023	0.010
长兴某池塘 <sup>[34]</sup> aquaculture ponds in Changxing	-	-	0.045	0.011	-	0.185
浙江省售 <sup>[35]</sup> markets of Zhejiang Province	-	-	0.10	0.010	0.030	0.160
杭州市售 <sup>[36]</sup> markets of Hangzhou	-	-	0.289 0	0.140 0	-	-

参考文献:

[1] 陈素兰, 胡冠九, 厉以强, 等. 长江江苏段生物体内重金属污染调查与评价[J]. 江苏地质, 2007, 31(3): 223-227.  
CHEN S L, HU G J, LI Y Q, et al. Heavy metal content pollution investigation and evaluation of organisms in Jiangsu block of Changjiang River[J]. Jiangsu Geology, 2007, 31(3): 223-227.

[2] 王增焕, 林钦, 王许诺, 等. 华南沿海贝类产品重金属元素含量特征及其安全性评价[J]. 上海海洋大学学报, 2011, 20(6): 923-929.  
WANG Z H, LIN Q, WANG X N, et al. The variation features of heavy metal contents in shellfish samples from the coast of South China Sea and the safety evaluation [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2011, 20(6): 923-929.

[3] 葛亚非. 钱塘江中下游鱼类资源及其增殖途径[J]. 海洋渔业, 2005, 27(2): 164-168.  
GE Y F. The fish resources and their propagational approaches in the middle and lower reaches of the Qiantangjiang River[J]. Marine Fisheries, 2005, 27(2): 164-168.

[4] 顾捷. 浙江沿岸养殖贝类重金属(铅、镉)含量的调查与分析[D]. 舟山: 浙江海洋学院, 2014.  
GU J. Investigation and analysis on content of heavy metals (Lead and Cadmium) in maricultured shellfish from Zhejiang Coast[D]. Zhoushan; Zhejiang Ocean University, 2014.

[5] 李学鹏, 励建荣, 段青源, 等. 杭州市近江市场食用贝类中重金属含量调查及评价[J]. 中国食品学报, 2008, 8

(4): 14-20.  
LI X P, LI J R, DUAN Q Y, et al. Investigation and assessment of heavy metal in edible bivalves collected from the Jinjiang market of Hangzhou [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2008, 8(4): 14-20.

[6] 酃桂芬. 环境质量评价[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.  
LI G F. Environment Quality Appraisal[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1989.

[7] ANON G. Report on revised standard for metals in food. Appendix I-V [R]. Canberra: Commonwealth Government Printers, 1979: 60-70.

[8] 刘平, 周益奇, 臧利杰. 北京农贸市场 4 种鱼类体内重金属污染调查[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 2062-2068.  
LIU P, ZHOU Y Q, ZANG L J. Investigation of heavy metal contamination in four kinds of fishes from the different farmer markets in Beijing [J]. Environmental Science, 2011, 32(7): 2062-2068.

[9] 魏泰莉, 杨婉玲, 赖子尼, 等. 珠江口水域鱼虾类重金属残留的调查[J]. 中国水产科学, 2002, 9(2): 172-176.  
WEI T L, YANG W L, LAI Z N, et al. Residues of heavy metals in economic aquatic animal muscles in Pearl River estuary, south China [J]. Journal of Fishery Sciences of China, 2002, 9(2): 172-176.

[10] 孙慧玲. 大连市售水产品重金属含量特征及其暴露风险分析[D]. 大连: 大连海洋大学, 2015.  
SUN H L. Concentration characteristics and exposure risk analysis of heavy metals in consumed aquatic products from

- Dalian markets [D]. Dalian; Dalian Ocean University, 2015.
- [11] 叶海媚, 吴永宁. 鱼及加工产品中重金属指标的比较[J]. 中国食品卫生杂志, 2009, 21(3): 273-276.  
YE H M, WU Y N. Comparison of lead arsenic cadmium and mercury contamination on fish and fish products[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2009, 21(3): 273-276.
- [12] 顾佳丽, 赵刚. 辽宁沿海城市海鱼和贝类中重金属含量的测定及评价[J]. 食品工业科技, 2012, 33(8): 63-67.  
GU J L, ZHAO G. Determination and safety evaluation of heavy metals in fish and shellfish from Liaoning coastal city [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(8): 63-67.
- [13] 孙维萍, 刘小涯, 潘建明, 等. 浙江沿海经济鱼类体内重金属的残留水平[J]. 浙江大学学报(理学版), 2012, 39(3): 338-344.  
SUN W P, LIU X Y, PAN J M, et al. Levels of heavy metals in commercial fish species from the near-shore of Zhejiang Province [J]. Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2012, 39(3): 338-344.
- [14] 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.  
XIE W P, CHEN K C, ZHU X P, et al. Evaluation on heavy metal contents in water and fishes collected from the waterway in the Pearl River Delta, South China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(10): 1917-1923.
- [15] 刘洋, 付强, 高军, 等. 江苏盐城地区水产品重金属含量与安全评价[J]. 环境科学, 2013, 34(10): 4081-4089.  
LIU Y, FU Q, GAO J, et al. Concentrations and safety evaluation of heavy metals in aquatic products of Yancheng, Jiangsu Province [J]. Environmental Science, 2013, 34(10): 4081-4089.
- [16] 徐青. 重金属污染在不同水体淡水鱼中的分布特征及健康风险评估[D]. 上海: 上海大学, 2013.  
XU Q. Distribution characteristics of heavy metals in freshwater fish from various aquatic environment and health risk assessment[D]. Shanghai: Shanghai University, 2013.
- [17] 郑洁. 钱塘江流域沉积物中重金属总量空间分布及其成因探讨[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.  
ZHENG J. The research of heavy metals spatial distribution and formation discussion in the drainage basin sediment of Qiantang River [D]. Shanghai: East China Normal University, 2016.
- [18] 丘耀文, 王肇鼎, 朱良生. 大亚湾海域营养盐与叶绿素含量的变化趋势及其对生态环境的影响[J]. 台湾海峡, 2005, 24(2): 131-139.  
QIU Y W, WANG Z D, ZHU L S. Variation trend of nutrient and chlorophyll contents and their effects on ecological environment in Daya bay [J]. Journal of Oceanography in Taiwan Strait, 2005, 24(2): 131-139.
- [19] BURGER J, GOCHFELD M. Heavy metals in commercial fish in New Jersey [J]. Environmental Research, 2005, 99(3): 403-412.
- [20] FABRIS G, TUROCZY N J, STAGNITTI F. Trace metal concentrations in edible tissue of snapper, flathead, lobster, and abalone from coastal waters of Victoria, Australia [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, 63(2): 286-292.
- [21] SUNDERLAND E M. Mercury exposure from domestic and imported estuarine and marine fish in the U. S. seafood market [J]. Environmental Health Perspectives, 2007, 115(2): 235-242.
- [22] 李薇薇, 高俊全, 陈君石. 2000年中国总膳食研究-膳食汞摄入量[J]. 卫生研究, 2006, 35(3): 323-325.  
LI X W, GAO J Q, CHEN J S. Chinese total diet study in 2000-the dietary mercuric intakes [J]. Journal of Hygiene Research, 2006, 35(3): 323-325.
- [23] 梁鹏. 广东省市售水产品中汞含量分布及人体摄入量评估[D]. 重庆: 西南大学, 2008.  
LIANG P. Mercury in Consumer aquatic production and human exposure of mercury via aquatic production consumption in Guangdong Province [D]. Chongqing: Southwest University, 2008.
- [24] 雷志洪, 许小清, 惠嘉玉, 等. 鱼体微量元素的生态化学特征研究[J]. 水生生物学报, 1994, 18(4): 309-315.  
LEI Z H, XU X Q, HUI J Y, et al. Studies on the characteristics of ecological chemistry of microelements in fish [J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 1994, 18(4): 309-315.
- [25] QIU Y W, LIN D, LIU J Q, et al. Bioaccumulation of trace metals in farmed fish from South China and potential risk assessment [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74(3): 284-293.
- [26] UYSAL K, EMRE Y, KÖSE E. The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey) [J]. Microchemical Journal, 2008, 90(1): 67-70.
- [27] KARADEDE H, OYMAK S A, UNLU E. Heavy metals in mullet, Liza abu, and catfish, Silurus triostegus, from the Ataturk Dam Lake (Euphrates), Turkey [J]. Environment International, 2004, 30(2): 183-188.
- [28] 张继来. 澜沧江中下游水沙和鱼中重金属分布及其生态风险评价[D]. 昆明: 云南大学, 2015.  
ZHANG J L. Heavy metals and ecological risk assessment in water, sediments and fish in the Middle and Lower Lancang River [D]. Kunming: Yunnan University, 2015.
- [29] 侯千. 开封市饮用水源水及食鱼健康风险评估[D]. 开封: 河南大学, 2011.  
HOU Q. Assessment of human health risks posed by water contaminants and consumption of fish from the drinking water source in Kaifeng City [D]. Kaifeng: Henan University, 2011.

- [30] 王增焕, 林钦, 王许诺, 等. 华南沿海牡蛎重金属含量特征及其风险评估[J]. 水产学报, 2011, 35(2): 291-297.  
WANG Z H, LIN Q, WANG X N, et al. The variation features of heavy metal contents in oyster samples from the coast of South China Sea and their safety assessment [J]. Journal of Fisheries of China, 2011, 35(2): 291-297.
- [31] 储昭霞, 王兴明, 涂俊芳, 等. 重金属(Cd、Cu、Zn 和 Pb) 在淮南塌陷塘鲫鱼体内的分布特征及健康风险[J]. 环境化学, 2014, 33(9): 1433-1438.  
CHU Z X, WANG X M, TU J F, et al. Distribution and health risk of heavy metals (Cd, Cu, Zn and Pb) in Crucian carp (*Carassius auratus* Gibelio) collected from subsidence pools in Huainan coal field [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(9): 1433 - 1438.
- [32] 田林锋, 胡继伟, 罗桂林, 等. 贵州百花湖鱼体器官及肌肉组织中重金属的分布特征及其与水体重金属污染水平的相关性[J]. 水产学报, 2012, 36(5): 714--722.  
TIAN L F, HU J W, LUO G L, et al. Heavy metals in muscle tissues and organs of fish species from Lake Baihua [J]. Journal of Fisheries of China, 2012, 36(5): 714-722.
- [33] 何琳, 江敏, 戴习林, 等. 养殖鱼体中重金属污染状况评价[J]. 食品安全, 2013, 34(10): 49-52, 58.  
HE L, JIANG M, DAI X L, et al. Assessment of heavy metal pollution in the farmed fish [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(10): 49-52, 58.
- [34] 吴萍萍. 淡水鱼及其生长环境中重金属分布与膳食暴露评价[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.  
WU P P. Distribution of heavy metals and dietary exposure assessment in freshwater fishes, water and sediments [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [35] 张永志, 王钢军. 浙江省主要城市市场中的水产品重金属含量调查研究[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(6): 56-59.  
ZHANG Y Z, WANG G J. Evaluation of heavy metals in aquatic product in the market of major cities in Zhejiang Province [J]. Guangdong Trace Elements Science, 2004, 11(6): 56-59.
- [36] 应英, 沈向红, 汤璠, 等. 杭州地区部分食品重金属污染状况监测研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(12): 1498-1500.  
YING Y, SHEN X H, TANG Y, et al. Study on heavy metal pollutions of in some foods in Hangzhou district [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2006, 16(12): 1498-1500.

## Study on heavy metal concentration and their food safety assessment in the muscle of fishes in Qiantang River

SHI Qinxuan<sup>1,2,3,4</sup>, SUN Boyi<sup>2,3,4</sup>, WANG Jun<sup>2,3,4</sup>, YE Xueping<sup>2,3,4</sup>, ZHOU Dongren<sup>2,3,4</sup>, HU Yaqin<sup>1</sup>

(1. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China; 2. Key Laboratory of Healthy Freshwater Aquaculture, Agriculture Ministry, Huzhou 313001, Zhejiang, China; 3. Key Laboratory of Fish Health and Nutrition of Zhejiang Province, Huzhou 313001, Zhejiang, China; 4. Zhejiang Institute of Freshwater Fisheries, Huzhou 313001, Zhejiang, China)

**Abstract:** The contents and distributions of heavy metals Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, As in fishes were investigated with the samples collected from the Qiantang River in 2015. Then we evaluated the pollution degree and assessed the food safety based on the single factor pollution index ( $P_i$ ) and the provisional tolerable weekly intake (PTWI), respectively. Results showed that the contents of Cu, Zn, Pb, Cd, Hg in the muscle of fishes in Qiantang River were rather low. However, compared with the limit values of the safety requirements for non-environmental pollution aquatic product, the contents of As were somehow higher with the exceeding rates of 3% than the standard limit and reached 'Light Pollution'. The statistics results showed that although there was no significant difference among Cu, Zn, Cd, Hg and As ( $p > 0.05$ ), the contents of Pb had obvious variation with sampling areas, which may be mainly caused by the waste water and atmospheric deposition of nearby factories. Assessment results showed that the dietary exposures of heavy metals in the muscle of fishes in Qiantang River were lower than PTWI, indicating overall in a safe range of the fish meat, namely no harm to health. However, we found that the Hg intake of a minority of fish species exceeded the PTWI value, suggesting possible risk to health. Therefore, more attention should be paid to the heavy metal Hg.

**Key words:** fish; heavy metal; food safety; correlation; Qiantang River