

# 广州市市场食用鱼和贝类重金属含量及评价

杨丽华, 方展强, 郑文彪, 伍育源

(华南师范大学生物系, 广州 510631)

**摘要:**以高氯酸-硝酸消化法和火焰原子吸收分光光度计测定了广州石牌市场食用鱼类和双壳贝类的 Cd、Pb、Cr、Ni、Cu 和 Zn 等重金属的含量。结果表明,双壳类对重金属积累的能力高于鱼类。鱼类不同组织器官对各种重金属积累能力明显不同,有毒重金属元素 Cd、Pb、Cr 和 Ni 主要分布于鳞片、鳃中,其食用部分中各重金属含量都远低于“PHNSO”和“人体卫生消费标准”,具安全的食用价值。但贝类的 Cd 含量已超过“人体卫生消费标准”,其中牡蛎的 Cu 和 Zn 含量则略超过“人体卫生消费标准”,其食用价值受到严重威胁,应引起重视。

**关键词:**食用鱼类; 食用双壳类; 重金属; 评价

**中图分类号:**X826 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-6504(2002)06-0015-03

随着珠江三角洲工业的迅速发展,广州地区每年排放大量含有重金属的工业废水通过各种途径进入珠江和河口区海域,有毒的重金属物质在水生生物体中经富集作用而蓄积,达到一定浓度,使本来为人们提供丰富食用蛋白的鱼、贝类等可能成为浓缩毒物的载体,进而危及人类的健康。对海洋经济贝类及鱼类重金属残留量的调查和研究工作已有报道<sup>[1]</sup>,但迄今为止,对市售的海产经济贝类及食用淡水鱼类中重金属含量的研究则少见报道。本文报道了广州市石牌肉菜市场上常见的淡水鱼类和双壳贝类受镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)、镍(Ni)、铜(Cu)和锌(Zn)等重金属污染的状况。旨在了解广州市售水产品的重金属含量水平,评价其食用卫生质量,分析不同重金属在鱼体不同组织器官中的分布情况,同时也为渔业环境政策和水产品重金属含量食品卫生标准的制定提供有益的资料。

## 1 材料和方法

### 1.1 样品采集

分别于2001年2月和4月在广州石牌肉菜市场随机抽取一定数量的常见鱼类和贝类样品,带回实验室。其中鱼类6种:鱮(*Aristichthys nobilis*),草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*),鲮鱼(*Cirrhina molitorella*),尼罗非鲫(*Tilapia nilotica*),鲫(*Carassius auratus*),胡子鲇(*Clarias fuscus*);贝类6种:齿舌孔扇贝(*Chlamys radula*),织锦巴非蛤(*Paphia textile*),毛蚶(*Scapharca subcrenata*),近江牡蛎(*Ostrea rivularis*),长竹蛏(*Solen Gouldii*),翡翠贻贝(*Perna viridis*)。

### 1.2 样品处理

测定样品体重和体长,再用不锈钢刀作解剖。鱼

类取肌肉食用部分和鳞片、肝脏、内脏、鳃等其他部分;贝类取整个食用软体组织部分。再将同类解剖部分用匀浆机作匀浆。匀浆样品保存在-20℃冰柜24h,然后置冰冻干燥机(FD-1冷冻干燥机,北京博医康技术公司产品)冰冻干燥72h,再将干燥样品准确称重,计算干湿重比例。称量干燥样品约1g,置消化管中,加15mL浓HNO<sub>3</sub>分析纯、0.5mL HClO<sub>4</sub>优级纯混匀。置于电热板上,控温约110℃使样品颗粒溶化溶解约1h,至棕色气体消失,得到透明溶液。如果酸消化过程发现样品炭化,则需再补加浓HNO<sub>3</sub>。消化后的透明溶液用双圈牌定量滤纸过滤,再用蒸馏水稀释定容至100mL。

### 1.3 样品测定及数据统计

测定工作参照吴邦灿等<sup>[2]</sup>的方法,使用WFX-IF2型原子分光光度计(北京市第二光学仪器厂)直接测定样品中的Cd、Pb、Cr、Ni、Cu和Zn含量。其数据在95%置信度的水平下,用Student's t-test检验法进行分析,比较各数据之间的差异。

### 1.4 质量控制

使用标准物(Standard Oyster Tissue 1566a, U S Department of Commerce, National Bureau of Standards, Gaithersburg)在与样品分析流程相同条件下作了对照分析,标准物中的镉、铜、锌、铅、镍和铬的平均回收率达86%以上,表明本实验对样品的分析方法是可靠的。

## 2 结果和讨论

### 2.1 水产品食用部分的重金属含量及分析

6种淡水鱼类的肌肉及6种双壳贝类软体部分的Cd、Pb、Cr、Ni、Cu和Zn含量测定结果见表1。

结果表明,双壳类体内积累的各种重金属含量都比鱼类高。这与双壳类的滤食食性有关,双壳类生活

基金项目:广东省科委科技攻关项目资助(2KB05402N)

作者简介:杨丽华(1978-),女,硕士研究生,从事环境生物科学研究。

表1 鱼类及双壳类水产品食用部分重金属含量平均水平

生物类别	重金属含量(平均值 ± 偏差 mg/kg 湿重)					
	Cd	Pb	Ni	Cr	Cu	Zn
鱼类	0.06 ± 0.05	ND	0.31 ± 0.18	0.58 ± 0.35	0.84 ± 0.40	5.78 ± 1.54
双壳类	1.76 ± 1.45	0.35 ± 0.01	0.50 ± 0.29	0.27 ± 0.16	22.98 ± 16.87	49.89 ± 26.72

ND:未检出

在受污染的河口区及沿海岸,在大量滤食食物颗粒的过程中也被被动地积累了包括重金属在内的环境污染物。此外,对于软体动物来说,积累在体内一定数量的Cu和Zn通常被认为非毒性的,属体内的必需元素。从生化的角度上看,软体动物血液中运载氧的色素不是含铁的血红蛋白而是含铜的血蓝蛋白,因此,Cu的含量较高。Cd在两大类生物体中的含量差异较显著,双壳类>鱼类(P<0.05);而Pb、Cr和Ni等其它重金属在两大类生物体中的含量差异不显著(P>0.05)。这表明软体动物对Cd的吸收和累积优于鱼类。镉为一种公认的动物性金属毒素<sup>[3]</sup>,解释镉会被累积在软体动物体内原因,主要是由于其对贝类体内的一种类似金属硫蛋白结合的亲和性,而这种结合机制被认为是一种解毒反应,是贝类抑制体内镉离子毒性影响的表现。

2.2 重金属在鱼类不同组织中的分布

6种鱼类的鳞片、肌肉、肝脏、内脏和鳃等器官组织中的Cd、Pb、Cr、Ni、Cu和Zn含量见表2。

表2 鱼类不同器官组织中的重金属平均含量

器官组织	重金属含量(平均值 ± 偏差 mg/kg 湿重)					
	Cd	Pb	Ni	Cr	Cu	Zn
鳞片	1.08 ± 0.32	6.83 ± 2.86	2.92 ± 1.01	1.05 ± 0.67	1.36 ± 0.64	48.82 ± 18.32
肌肉	0.06 ± 0.05	ND	0.31 ± 0.18	0.58 ± 0.35	0.84 ± 0.40	5.78 ± 1.54
肝脏	0.24 ± 0.13	ND	0.48 ± 0.19	0.85 ± 0.09	17.11 ± 2.50	21.24 ± 5.36
内脏	0.17 ± 0.07	ND	0.79 ± 0.37	1.26 ± 1.02	3.01 ± 1.51	122.00 ± 45.14
鳃	0.28 ± 0.13	1.68 ± 1.20	1.07 ± 0.57	ND	2.19 ± 1.95	22.61 ± 8.64

表3 各水产品食用部分中的重金属平均含量

生物类别	重金属含量(平均值 ± 偏差 mg/kg 湿重)					
	Cd	Pb	Ni	Cr	Cu	Zn
鳙	0.08 ± 0.04	ND	0.32 ± 0.05	ND	1.38 ± 0.00	5.93 ± 0.71
草鱼	0.08 ± 0.06	ND	ND	ND	0.72 ± 0.16	5.77 ± 1.96
鲢鱼	0.14 ± 0.01	ND	ND	0.23 ± 0.14	0.53 ± 0.06	6.99 ± 0.28
鱼类 尼罗非鲫	0.01 ± 0.00	ND	ND	0.31 ± 0.08	0.41 ± 0.14	3.94 ± 0.76
鲫	0.05 ± 0.03	ND	0.49 ± 0.21	0.88 ± 0.04	1.28 ± 0.34	7.87 ± 0.57
胡子鲇	0.02 ± 0.01	ND	0.13 ± 0.05	0.88 ± 0.12	0.72 ± 0.02	4.17 ± 0.15
贝类 齿舌 孔扇贝	3.85 ± 0.07 *	0.35 ± 0.00	0.70 ± 0.05	0.45 ± 0.18	2.03 ± 0.05	27.49 ± 2.26
织锦巴非蛤	0.26 ± 0.02 *	ND	ND	0.40 ± 0.14	1.39 ± 0.16	7.05 ± 0.61
毛蚶	3.00 ± 0.01 *	0.34 ± 0.00	0.29 ± 0.13	0.17 ± 0.04	1.71 ± 0.02	12.44 ± 0.26
近江牡蛎	1.44 ± 0.02 *	ND	ND	0.11 ± 0.03	118.47 ± 2.66 *	183.71 ± 3.93 *
长竹蛏	0.27 ± 0.00 *	ND	ND	0.11 ± 0.07	5.01 ± 0.06	26.42 ± 0.77
翡翠贻贝	1.71 ± 1.02 *	ND	ND	0.39 ± 0.03	9.29 ± 0.23	42.20 ± 0.62

\*:超标 ND:未检出

(下转第34页)

ND:未检出

不同金属对生物体生命作用的差异,同一类组织器官中重金属的含量存在着显著差异,对鱼类来说,除内脏以外,其余各组织中各种重金属含量差异极为显著,其含量高低的基本趋势是:Zn>Cu>Cr、Ni>Cd(P<0.01)。由于鱼体内各组织器官生理功能、代谢水平存在差异,对同一种金属而言,其在不同组织中的分布也存在显著差异,如Cd、Ni的含量:鳞片、鳃>肝脏、内脏>肌肉(P<0.01);Cu的含量:肝脏>内脏、鳃、鳞片>肌肉(P<0.01);Pb、Cr、Zn在各组织器官中的含量并无显著差异。对于鱼类来说,生命必需元素Cu、Zn在其体内的含量较高,且主要存在于肝脏、内脏中。生命非必需元素Cd、Pb、Cr和Ni在其体内的含量较低,且主要积存在鳞片、鳃中,这主要是由于重金属进入鱼体内的重要途径是通过饵料的摄食、体表渗透和鳃膜的吸附<sup>[4]</sup>。鳃组织中的5种重金属含量都较高,因为鳃组织表面存在着大量的吸附颗粒,能吸附水环境中的重金属,而不是鱼类对金属的主动吸收造成。

2.3 水产品重金属污染评价

为评价该市场经济水产品中的重金属含量水平、玷污程度和食用质量,本文采用(香港公众健康市政服务条例中对伪劣食品管理规定,以下简称“PHNSO”),根据“人体消费卫生标准”对食用水产品中重金属所允许的最高食品作了明确限定<sup>[5]</sup>。6种淡水鱼类的肌肉和6种双壳贝类软体部分的Cu、Pb、Zn、Cd、Cr和Ni含量见表3。

结果表明,食用鱼肌肉中Cd、Pb、Ni、Cr、Cu和Zn等重金属含量均远低于“PHNSO”和“人体卫生消费标准”。铬在鲫鱼和胡子鲇肌肉的含量较高(0.88mg/kg wet),但也低于标准(1.5mg/kg wet)。贝类软体

表2 正交试验方案、试验结果

因素与水平组合	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub>	A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
悬浮物去除率(%)	76.2	89.3	92.5	97.1	97.3	97.7	97.8	98.0	98.1
废水处理量(L/h)	24.6	21.4	18.2	17.4	15.6	14.7	12.5	11.4	10.2
色度(倍)	130	120	110	90	90	90	90	90	90
COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	187	162	141	122	115	111	92	90	89

表3 固定化聚合氯化铝絮凝床处理纸品加工废水结果

	pH	悬浮物 (mg/L)	色度 (倍数)	COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	BOD <sub>5</sub> (mg/L)	硫化物 (mg/L)
处理前	8.9	6233	460	1683	322	564
处理后	8.1	211	90	122	73	32

[参考文献]

[1] 姚重华. 聚合氯化铝的 AINMR 研究[J]. 环境科学学报, 1999, 9(1): 116 ~ 120.

[2] 阮复昌. 改性聚合硫酸铁的絮凝特性及其应用[J]. 环境工程, 1996, 14(5): 14 ~ 17.  
 [3] 焦木森. 聚丙烯酰胺类絮凝剂的研制与应用[J]. 工业水处理, 1999, 19(6): 17 ~ 18.  
 [4] 黄银卯. 新型阳离子有机絮凝剂的研制[J]. 工业水处理, 1996, 16(2): 20 ~ 23.  
 [5] 阮湘元. 固定化絮凝剂-催化电极协同治理染整污水研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(1): 38 ~ 43.

(收修改稿日期: 2002-05-08)

(上接第 16 页)

部分的 Cd 含量也低于“PHNSO”, 但均超过“人体卫生消费标准”(0.2mg/kg wet), 分别高达 19.3 ~ 1.3 倍, 尤其以齿舌孔扇贝(3.85mg/kg wet)、毛蚶(3.00mg/kg wet)、贻贝(1.71mg/kg wet)和近江牡蛎(1.44mg/kg wet)中的镉含量为最高; 近江牡蛎的 Cu(118.47mg/kg wet)、Zn(183.71mg/kg wet)含量也略超过“人体卫生消费标准”, 但 Zn 含量未超过“PHNSO”; 其余各贝类的其它重金属含量均低于“PHNSO”和“人体卫生消费标准”。最近对珠江三角洲主要市场常见的十四种食用贝类的重金属含量进行调查的结果表明, 仅三种贝类其体内的镉、铅、镍、铬、锑和锡含量完全低于当地规定的标准, 然而 60% 的双壳类镉和铬含量超标, 而 40% 的腹足类锑和铬含量超标<sup>[6]</sup>, 与本调查结果相一致。对珠海海产品的调查, 也得出类似结论<sup>[7]</sup>。镉是一种严重的污染性元素, 其化合物毒性很大, 蓄积性也很强, 动物吸收的镉很少能排出体外。因此, 在双壳类体内检测到的 Cd 含量应引起高度重视。

3 结论

双壳贝类体内积累的各种重金属含量都比鱼类高, 这与其滤食食性及生活的环境有关, 反映了不同生物种类对不同重金属的蓄积能力不同。鱼类不同组织器官对各种重金属积累能力明显不同, 反映了鱼体内不同组织器官生理功能及对不同重金属元素的代谢水平存在着差异。根据评价标准, 淡水鱼类的重金属含

量都未超标, 食用价值未受到威胁, 可放心食用。但几乎所有贝类的 Cd 含量都超过“人体卫生消费标准”, 近江牡蛎的 Cu、Zn 含量也超标, 影响其食用价值。贝类的 Cd 污染较为严重, 应引起有关部门高度重视, 并及时监测, 其污染来源及其对水生生物的危害有待进一步研究。

[参考文献]

[1] 陆超华, 林燕棠, 杨美兰, 等. 珠江口海区经济鱼类的重金属[J]. 海洋环境科学, 1990, 9(2): 32 ~ 38.  
 [2] 吴邦灿, 费龙编. 现代环境监测技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.  
 [3] Cheung R Y H, Wong M H. Trace Metal Contents of the Pacific Oyster (*Crassostrea gigas*) Purchased from Markets in Hong Kong [J]. Environment Management, 1992, 16(6): 753 ~ 761.  
 [4] 高淑英, 邹栋梁. 湄洲湾生物体内重金属含量及其评价[J]. 海洋环境科学, 1994, 13(1): 39 ~ 45.  
 [5] 王从泉. 关于海洋生物污染评价若干标准的初步探讨[D]. 珠江口海岸带和海涂资源综合调查研究文集, 广东科技出版社, 1984, (2): 132 ~ 141.  
 [6] Fang Zhan-qiang, Cheung R Y H, Wong M H. Heavy metal concentrations in edible bivalves and gastropods available in major markets of Pearl River Delta [J]. Journal of Environmental Sciences, 2001, 13(2): 210 ~ 217.  
 [7] 黄宏瑜, 许悦生, 王丽玲, 等. 珠海市水产品中汞镉铅砷污染状况监测[J]. 中国公共卫生, 1998, 14(1): 23 ~ 25.

\*致谢: 参加本工作的还有管敏、郑小松等人; 测定工作得到伍吴育槐工程师的直接指导, 特此致谢。

(收修改稿日期: 2002-03-12)



degradation. A synergic treatment of aniline-containing wastewater using ultrasonic, oxygen and ultraviolet light simultaneously was also conducted, which showed greatly improved results of aniline degradation.

**Key words:** aniline; ultrasonic; degradation

### Evaluation of Heavy Metals in Edible Fishes and Bivalves Available in a Market in Guangzhou City

YANG Li-hua, FANG Zhan-qiang,  
ZHENG Wen-biao, WU Yu-yuan

(Department of Biology, South China Normal University,  
Guangzhou 510631)

**Abstract:** Heavy metals: Cd, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn are analyzed for their concentrations in flesh of the fishes (six species) and bivalves (six species) collected from Shipai Market in Guangzhou. Analytical results show the higher heavy metals contents of bivalves flesh than those of fishes, indicating the bivalves greater liability to bioaccumulation of heavy metals. In regard to fish, the investigation reveals different contents of heavy metals in different tissues: toxic metals mainly are accumulated in scales and gills. Based on the investigation, an evaluation is made for the safety of edible fishes and bivalves presently purchasable in Guangzhou's markets.

**Key words:** edible fish; edible bivalve; heavy metals; evaluation

### Determination of Chlorobenzenes in Water by Headspace GC

HAN Chang-mian<sup>1</sup>, ZHU Yan<sup>1</sup>, QU Zhuo-cheng<sup>2</sup>

(1. Environmental Monitoring Center of Hubei Province,  
Wuhan 430072; 2. C-Bios, Wuhan 430058)

**Abstract:** This paper reports on the application of headspace GC with big-bore capillary column (30m $\times$ 530 $\mu$ m) to analysis of chlorobenzenes in water and wastewater. Being simple and easy to operate, the new method has some outstanding features such as high sensitivity (10 to 100 times higher than that of extraction method) and good interference resistance. The minimum detection limits for dichlorobenzenes and trichlorobenzenes range between 0.01 and 0.1 $\mu$ g/L.

**Key words:** chlorobenzenes; water; headspace GC; measurement

### Determination of Trace Phenol in Wastewater by Gas Chromatography

HU Wei, HUANG Rong-bin

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University  
of Technology, Hangzhou 310032)

**Abstract:** This paper reports on determination of phenol in wastewater using gas chromatograph equipment as an alternative to commonly used spectrophotometry. A model of SP-3700 GC is used together with a glass capillary column (coated with SE-54) and a FID; GDX-502 is used as an adsorbent for concentration of phenol in wastewater. The minimum detection limit for phenol is  $140 \times 10^{-9}$ .

**Key words:** capillary GC; analysis; phenol; wastewater

### Quaternary Ammonium Salt Modified with Vegetable Tannin as Flocculants: Preparation and Property Evaluation

WU Min, ZHOU Yu-ming, XUE Xue-jia

(Dept. of Chemistry and Chemical Engineering,  
Southeast University, Nanjing 210096)

**Abstract:** This paper described a kind of natural-material-based organic flocculants with emphasis on the preparation and evaluation of flocculation properties. Two cationic flocculants (JK-A and JK-B) were made through quaternisation, and the products were tested by infrared spectrums to determine the completion of quaternisation. Evaluation was made on the basis of a series of jar tests of sewage flocculation for comparing the flocculants each other and with other flocculants such as aluminum sulfates, ferric chlorides and chitosan.

**Key words:** vegetable tannin; quaternary-ammonium salt flocculant; modification

### Design and Operation of an Advanced Process for Treating Wastewater from an Oil Refinery

GENG Tu-suo<sup>1</sup>, BU Cheng<sup>2</sup>

(1. Department of Urban Resources,  
Nanjing University, Nanjing 210093;

2. Department of Environmental Engineering,  
Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract:** This paper presents a wastewater treatment process consisting of equalization tank, two-stage separators (a horizontal and a inclined plates), and two-stage coagulation/air floatation in series specially designed for a medium-sized oil refinery in Liaohe Oil Field. Operation of the treatment system that has been constructed based on the design showed that the treated effluents could conform to the state wastewater emission standard. Other advantages are also mentioned such as low costs in terms of building as well as operation and maintenance.

**Key words:** wastewater of oil refinery; horizontal separator; separator with inclined plates; coagulation/air floatation tank

### Pre-treatment of Landfill Leachate by Combined Coagulation/Ozone oxidation

FU Ping-qing<sup>1,2</sup>, WAN Ying-xin<sup>1,2</sup>, LIN Jian<sup>1</sup>,

CHENG Hong-de<sup>1</sup>, LIU Cong-qing<sup>1</sup>

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy  
of Science, Guiyang 550002;

2. Graduate School of Chinese Academy of Science,  
Beijing 100039)

**Abstract:** This paper presents a new method for pre-treating landfill leachate. The method is developed on the basis of bench scale experiments, in which a combined process of coagulation followed by ozone oxidation is conducted. The experiments show that average removals of