

Concentration Characteristics and Exposure Risk Analysis of Mercury and Arsenic in Consumed Fishes from Dalian Markets^{*}

Peng Zhang^{1,2,3}, Jieru Chen^{1,2}, Jingxian Sun¹, Jie Wei^{1,2}, Huai Kong¹, Huiling Sun^{1,2}, Shuying Li³

¹Key Laboratory of Mariculture & Stock Enhancement in North China's Sea, Ministry of Agriculture, Dalian Ocean University, Dalian

²Key Laboratory of Hydrobiology in Liaoning Province, Dalian

³Postdoctoral Research Center, Dalian SEM Bio-Engineering Technology Company, Dalian

Email: whesley@163.com, whesleyster@hotmail.com

Received: Oct. 10th, 2012; revised: Oct. 20th, 2012; accepted: Nov. 2nd, 2012

Abstract: To understand the contamination level and the exposure risk of heavy metals Hg and As in consumed fishes in Dalian, the atomic fluorescence spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry were applied to determine the concentrations of Hg and As in eleven species of fishes from the different supermarkets in Dalian. The results indicated that the average concentrations of Hg and As were 0.23 and 0.30 mg/kg respectively, which were under the level of provisional tolerated weekly intake (PTWI). However, the pollutant levels in *Raja porosa* were apparently higher than that in other fishes. Its concentrations of Hg and As were 0.68 and 2.16 mg/kg, which accounted for 107.94% and 4.9% of PTWI respectively. The contents of Hg and As in fishes were associated with their feeding habits, sources and ecological distributions. The Hg and As concentrations in fishes of different feeding habits decreased as carnivorous > omnivorous > herbivorous. The Hg and As concentration in marine fishes was higher than that in freshwater fishes, especially fish of inshore fishing. Besides, the fishes living at the bottom of the water body were with higher Hg and As levels than those living at the middle and the top of the water body. Thus, it might be concluded that fishes from Dalian markets were safely edible, but necessary to reduce the intake of benthic carnivorous fish species of inshore fishing and enhanced the safety supervision.

Keywords: Fish; Mercury; Arsenic; Concentration; Risk Analysis

大连市售经济鱼类体内汞、砷含量特征及其暴露风险分析^{*}

张 鹏^{1,2,3}, 陈洁茹^{1,2}, 孙静娴¹, 魏 杰^{1,2}, 孔 淮¹, 孙慧玲^{1,2}, 李淑英³

¹大连海洋大学农业部北方海水增养殖重点实验室, 大连

²辽宁省水生生物学重点实验室, 大连

³大连赛姆生物工程技术有限公司博士后工作站, 大连

Email: whesley@163.com, whesleyster@hotmail.com

收稿日期: 2012年10月10日; 修回日期: 2012年10月20日; 录用日期: 2012年11月2日

摘 要: 为了了解大连市场上居民日常消费的经济鱼类受重金属汞、砷的污染水平并初步评估其暴露风险, 采用原子荧光光谱法和石墨炉原子吸收光谱法对大连市售的 11 种经济鱼类体内的汞、砷含量进行了调查。结果显示, 11 种鱼类汞、砷的平均含量分别为 0.23 和 0.30 mg/kg, 低于每周可耐受摄入量(PTWI)限量标准, 但其中孔瑶受污染程度较其他鱼类明显偏高, 汞、砷含量高达 0.68 和 2.16 mg/kg, 占 PTWI 比分别为 107.94%和 4.9%, 汞摄入过量的风险性较高。鱼体内汞、砷的含量与其食性、来源及生态分布方式有关。肉食性鱼类高于杂食和草食性鱼类; 海水鱼普遍高于淡水鱼, 尤其是近海捕捞鱼类污染程度最高; 底栖鱼类污染水平高于中、上层鱼类。因此, 大连市售鱼类食用安全性较好, 但近海捕捞的底栖肉食性鱼类孔瑶应减少食用量, 需引起重视加强

^{*}基金项目: 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室资助项目(项目编号: 201109)。

安全监管。

关键词：鱼；汞；砷；含量；风险分析

1. 引言

鱼类因其富含优质的蛋白质、不饱和脂肪酸以及其他人体必需的营养元素，成为深受人们欢迎的主要水产品之一，具有极高的营养价值和经济价值。然而，随着我国工农业的加速发展，重金属污染问题日益严重。汞、砷是水环境中典型的重金属污染物，人类通过长期食用受到汞、砷过度污染鱼类会引发严重的健康问题，两者主要表现为神经系统损伤和肝、肾、心脏等重要脏器功能破坏^[1,2]，并且砷被认为具有致癌性，可引起肺癌、肾癌、膀胱癌和皮肤癌^[3]。汞、砷等重金属在鱼类体内经过长期积累，内脏中的含量普遍高于肌肉，且含量与鱼类种类、生活环境、生活方式以及发育程度等因素密切相关^[4,5]。大连地处黄渤海交界处，三面环海，城市居民对鱼类等水产品的消费水平远远高于内陆地区^[6]。但高度发达的水产养殖业、船舶航运业和制造业等对大连的水环境以及鱼类等水产品的安全性构成了潜在的威胁。目前，对于大连沿海虾夷扇贝体内重金属含量与质量评价已开展过研究，并建议去除内脏团仅食用贝柱部分以降低重金属摄入风险^[7]，但鱼类受污染情况尚未见报道。因此，本研究选取大连城区市场上常见的具有代表性的经济鱼类，通过原子荧光光谱法和石墨炉原子吸收光谱法对鱼肉中重金属汞、砷的含量进行测定，分析汞、砷污染物在不同鱼类中的含量特征及其人体暴露的风险情况，旨在及时了解此类污染物对区域人群饮食可能造成的危害，以便为保护人体健康提供科学依据。

2. 材料与方法

2.1. 样品采集

依据我国水产品行业标准水产品抽样方法(SCT3016-2004)，于2012年3月至4月，在大连市繁华商业圈中，选取具有代表性的四家大型连锁超市(乐购，沃尔玛，大商和家乐福)随机购买鲜活或冰鲜的鱼类共11种(表1)，其中淡水鱼4种，包括草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)、鲤鱼(*Cyprinus carpio*)、鲢鱼

(*Hypophthalmichthys molitrix*)、鲫鱼(*Carassius auratus*)；海水鱼7种，包括花鲈(*Lateolabrax japonicus*)、褐牙鲈(*Paralichthys olivaceus*)、大菱鲈(*Scophthatmus maximus*)、大黄鱼(*Pseudosciaena crocea*)、孔鲷(*Raja porosa*)、鲛鱼(*Scomberomorus niphonius*)、带鱼(*Trichiurus japonicus*)，共计43尾，放入低温保温箱中带回实验室。

2.2. 样品消化

将鱼洗净去鳞，用滤纸吸干鱼体表面，准确称取鱼肌肉样品0.2~0.5 g(精确到0.0001 g)置于聚四氟乙烯消解罐中，加入5 mL优级纯硝酸，加盖密封后放入微波消解仪(上海新仪)，按照设定的微波消解程序进行消解，结束后将样品转移至容量瓶中，用超纯水定容至10 mL。试验所用器皿均用50%硝酸浸泡24 h，超纯水冲洗干净，烘干后使用。

2.3. 样品测定

参照国标GB/T5009.17-2003、GB/T5009.11-2003食品中汞、砷的测定方法，分别采用北京海光AFS-230 E型原子荧光光度计和日立Z-2010型石墨炉吸收分光光度计对样品中汞、砷含量进行测定。汞、砷标准

Table 1. The basic information of fish samples
表1. 鱼类样品基本信息

名称	样品数/尾	体重/kg	生态分布	食性	来源
草鱼	3	1.06 ± 0.16	中、下层	草食性	淡水养殖
鲤鱼	4	1.18 ± 0.35	底栖	杂食性	淡水养殖
鲢鱼	4	0.90 ± 0.20	中、上层	杂食性	淡水养殖
鲫鱼	4	0.35 ± 0.08	中、上层	杂食性	淡水养殖
花鲈	4	0.94 ± 0.17	中、下层	肉食性	海水养殖
褐牙鲈	4	0.82 ± 0.21	底栖	肉食性	海水养殖
大黄鱼	4	0.59 ± 0.26	中、下层	肉食性	海水养殖
大菱鲈	4	0.74 ± 0.04	底栖	肉食性	海水养殖
孔鲷	4	0.58 ± 0.14	底栖	肉食性	近海捕捞
鲛鱼	4	0.71 ± 0.16	中、上层	肉食性	深海捕捞
带鱼	4	0.40 ± 0.35	中、下层	肉食性	深海捕捞

储备溶液浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$ ，由国家标准物质研究中心提供，以 2%硝酸稀释配制成不同质量浓度的标准溶液用于测试。

2.4. 风险分析

依据联合国粮农组织/世界卫生组织食物添加剂联合专家委员会(Expert Committee on Food Additives, JECFA)对于水产品中汞、砷的每周可耐受摄入量(Provisional Tolerated Weekly Intake, PTWI)为参考标准，假设体重 63 kg 的成年男性每周食用 0.5 kg 鱼肉，计算每周可耐受摄入量和每周实际摄入量，以实际摄入量占可耐受摄入量的百分比评估风险性。

2.5. 统计分析

应用 Excel2003 统计软件建立数据库，对数据处理分析。

3. 结果与讨论

3.1. 食性、来源及生态分布对汞、砷含量水平的影响

不同食性鱼类体内汞、砷的含量特征如图 1 所示。肉食性鱼类汞平均含量为 0.26 mg/kg，砷平均含量为 0.45 mg/kg；杂食性鱼类汞平均含量为 0.20 mg/kg，砷平均含量为 0.05 mg/kg；草食性鱼类则分别为 0.14 mg/kg，砷平均含量为 0.03 mg/kg。因此，不同食性鱼类汞、砷含量水平依次为肉食性 > 杂食性 > 草食性，与其他研究报道结论一致^[8,9]。研究表明，汞、砷等重金属可以通过食物链逐级传递富集，处于食物链顶端的肉食性鱼类要比下端的杂食性和草食性鱼类富集程度高，且生活时间越长富集量越高^[5]。

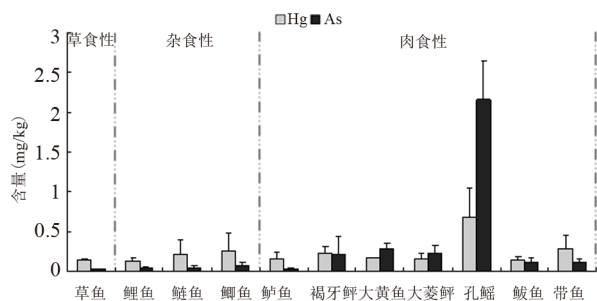


Figure 1. Content variation characteristics of mercury and arsenic in fishes with different feeding habits
图 1. 不同食性鱼类体内汞、砷的含量特征

按照四种不同来源方式对鱼类体内汞、砷的含量特征进行分析表明(图 2)，淡水养殖鱼类汞、砷平均含量分别为 0.18 mg/kg 和 0.04 mg/kg；海水养殖鱼类分别为 0.18 mg/kg 和 0.24 mg/kg；近海捕捞鱼类分别为 0.68 mg/kg 和 2.15 mg/kg；深海捕捞鱼类则为 0.21 mg/kg 和 0.11 mg/kg。可以看出，汞含量水平依次为近海捕捞 > 深海捕捞 > 淡水养殖 = 海水养殖，砷则有所不同，依次为近海捕捞 > 海水养殖 > 深海捕捞 > 淡水养殖。孔瑶俗称劳板鱼，是我国黄、渤海区域常见的近海捕捞种类。随着现代工业高速发展，工业污水、生活污水大量排入海洋，导致近海区域污染严重^[10]，因此近海捕捞鱼类体内汞、砷含量会明显高于其他鱼类。深海捕捞种类汞含量仅略高于海、淡水养殖种类，这可能与本次调查选取的鲛鱼、带鱼体型较小有关，生长年限长的大型个体体内富集的汞含量可能会较显著地高于养殖鱼类。商品淡水鱼类多是养殖种类，生长年限短，食物主要是以人工饲料为主，汞、砷等不易富集。本次调查发现海水鱼类体内砷含量明显高于淡水鱼，这与以前的调查报道结论一致^[11]，但具体原因尚待进一步研究。

对不同生态分布鱼类体内汞、砷的含量特征分析发现(图 3)，底栖鱼类汞、砷平均含量分别为 0.30 mg/kg 和 0.66 mg/kg；中、上层鱼类分别为 0.21 mg/kg 和 0.07 mg/kg；中、下层则为 0.19 mg/kg 和 0.12 mg/kg。可以看出，汞含量水平顺序底栖 > 中、上层 > 中、下层，砷则为底栖 > 中、下层 > 中、上层。国内外学者探讨过水体底质重金属的迁移和释放规律，对重金属在底质中的存在形式大致分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和金属残片等 5 种，其中可交换态重金属最为活泼，可随时进入水中或沉积于底质^[12]。尽管底质是水体重金属污染

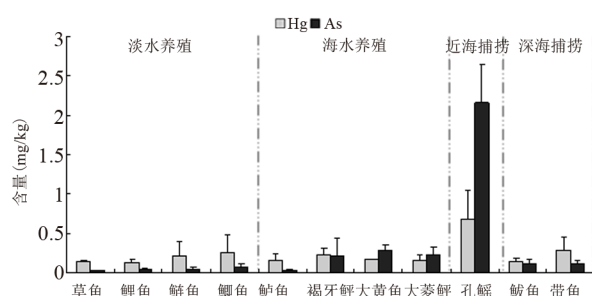


Figure 2. Content variation characteristics of mercury and arsenic in fishes with different sources
图 2. 不同来源鱼类体内汞、砷的含量特征

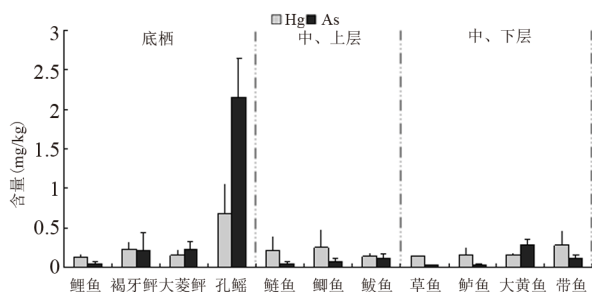


Figure 3. Content variation characteristics of mercury and arsenic in fishes with different ecological distribution
图 3. 不同生态分布鱼类体内汞、砷的含量特征

的巨大缓冲库(>80%),但在一定条件下底质重金属的溶出会在水质造成不利影响。底栖鱼类长期生活在底质附近,受重金属溶出的污染程度要远高于其他分布区域的鱼类,这可能是本调查中底栖鱼类汞、砷含量较高的原因。

3.2. 食用鱼肉人体对汞、砷的暴露风险分析

国际组织在充分考虑到水产品潜在危害性的背景下提出了很多措施保障水产品安全。欧盟委员会(The European Commission, EC)No1881/2006 发布的鱼及水产品重金属标准,对铅、汞、镉等的分类更加具体、细化,对其他国家的鱼及水产品生产、管理、贸易产生了很大的影响。从已出的限量标准来看,国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)和欧盟的标准比单个国家的标准更严格。澳大利亚重金属研究种类接近于欧盟,而美国、日本和韩国依据国情均提出了不同的限量标准^[13]。

同国际标准相比,我国只是粗略的分类,没有具体考虑到单个鱼种污染水平的差异。我国现有的标准中,质量标准与卫生标准不统一,为水产品安全评价带来了诸多不便^[14]。食品中污染物限量(GB2762-2005)根据食肉鱼和非食肉鱼将甲基汞限量为 ≤ 1.0 和 ≤ 0.5 mg/kg,无机砷限量 ≤ 0.1 mg/kg,农产品安全质量无公害水产品安全要求(GB18406.4-2001)对甲基汞的限量则为 ≤ 0.2 mg/kg,砷限量按照食品中砷限量卫生标准

(GB4810-1994)执行,即淡水鱼和海水鱼均 ≤ 0.5 mg/kg(分别按总砷和无机砷计),但实际上 GB4810-1994 标准却已经随着食品中污染物限量(GB2762-2005)的出台而废止。国家标准的不一致和宽泛的限量规定在一定程度上影响了鱼类安全卫生标准的贯彻实施,有待根据新颁布的《食品安全法》统一修订。

由于国际或国内水产品质量与安全卫生标准存在诸多差异,本次调查重点依据联合国粮农组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(Expert Committee on Food Additives, JECFA)对于水产品中有害重金属的每周可耐受摄入量(Provisional Tolerated Weekly Intake, PTWI)为参考标准,对我市居民食用鱼肉暴露汞、砷的风险情况进行评估。JECFA 对总汞、总砷的 PTWI 值规定为 0.005 和 0.35 mg/kg·bw^[15],参考《中国居民膳食营养素参考摄入量》2000 年版以成年男子体重为 63 公斤计算^[16],则每周汞、砷的可耐受摄入量分别为 0.315 和 22.05 mg。由表 2 可以看出,市售鱼类体内汞、砷平均含量分别为 0.23 和 0.30 mg/kg,按照大连城区成年居民日常饮食特点^[6],假设每周食用鱼肉 0.5 kg,则汞、砷的每周实际摄入量分别为 0.115 和 0.15 mg,占 PTWI 比分别为 47.6%和 0.5%。但孔瑶的汞、砷含量远高于平均值,高达 0.68 和 2.16 mg/kg,以此计算汞、砷的每周实际摄入量则分别为 0.34 和 1.08 mg,占 PTWI 比则分别为 107.94%和 4.9%,汞摄入过量的风险较高。汞被联合国环境规划署(UNEP)列为全球性污染物,具有跨国污染的属性。在美国,大约 8%的分娩年龄妇女摄入的甲基汞量超过美国 EPA 制定的参考摄入量,其血汞浓度随着鱼类食用频率而呈上升趋势^[17]。我国是世界上用汞量最大的国家,在近岸海水检测过程中,汞已成为最大的超标指标之一。本文结果表明,大连市售的 11 种典型经济鱼类汞负荷稍偏高,其中孔瑶已严重超标。建议每周食用鱼肉总量应低于 0.5 kg,而孔瑶的每周食用量应控制在 0.25 kg 以下,以降低汞摄入过量风险。

Table 2. Weekly intakes of Hg and As by people and their accounts for the percent of PTWI
表 2. 人均每周实际汞、砷摄入量及其占 PTWI 比

元素	PTWI ^a (mg/kg·bw)	PTWI ^b (mg)	平均值(mg/kg)	摄入量(mg)	占 PTWI 比(%)	最大值(mg/kg)	摄入量(mg)	占 PTWI 比(%)
Hg	0.005	0.315	0.23	0.115	47.6	0.68	0.34	107.94
As	0.35	22.05	0.30	0.15	0.5	2.16	1.08	4.9

注: ^a每周可耐受摄入量(mg/kg·bw); ^b成人(63kg)每周可耐受摄入量(mg/kg·bw)。

4. 结论

大连市售经济鱼类体内汞、砷的含量受到鱼类食性、来源及生态分布方式的影响,尤其是近海捕捞的底栖肉食性鱼类孔瑶受到的汞、砷污染程度较其他鱼类明显偏高。按照联合国粮农组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)推荐的每周可耐受摄入量(PTWI)参考标准,大连市售的 11 种典型经济鱼类汞负荷高于砷,每周食用鱼肉总量应低于 0.5 kg,而孔瑶每周食用量应控制在 0.25 kg 以下。

5. 致谢

本文得到了国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室项目(项目号:201109)的资助。

参考文献 (References)

- [1] M. I. Castro-González, M. Méndez-Armentab. Heavy metals: Implications associated to fish consumption. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2008, 26(3): 263-271.
- [2] J. L. Domingo, A. Bocio, G. Flaco, et al. Benefits and risks of fish consumption. Part I. A quantitative analysis of the intake of omega-3 fatty acids and chemical contaminants. *Toxicology*, 2007, 230(2-3): 219-226.
- [3] O. C. Abernathy, Y. P. Liu, D. Longfellow, et al. Arsenic: Health effects mechanisms of actions and research issue. *Environmental Health Perspectives*, 1999, 107(7): 593-597.
- [4] J. Andreji, I. Stranai, P. Massayi, et al. Accumulation of some metals in muscles of five fish species from Lower Nitra River. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2006, 41: 2607-2622.
- [5] 尚晓迪, 何志强. 重金属在鱼体内积累作用的研究进展[J]. *河北渔业*, 2009, 5: 44-45.
- [6] 王兴国, 周芸, 李芳等. 大连城区成年居民日常饮食问卷调查报告[J]. *中国现代医生*, 2009, 47(7): 135-137.
- [7] 庞艳华, 姜伟, 薛大方等. 大连沿海虾夷扇贝体内重金属含量研究与质量评价[J]. *水产科学*, 2012, 31(3): 156-159.
- [8] 田文娟, 陈来国, 莫测辉等. 广州市典型食用鱼类甲基汞含量及风险评估[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(3): 416-421.
- [9] V. Celso, R. S. D. Lean and S. L. Scott. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 2005, 368(1): 126-137.
- [10] 王绍芳, 魏明瑞, 林景星. 大连湾近 100 年来重金属污染度的演变[J]. *地学前缘*, 2002, 9(3): 209-215.
- [11] 林洪, 江洁, 李振兴等. 水产品营养与安全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [12] 郑玉建. 我国水体底质重金属污染研究[J]. *国外医学地理分册*, 2004, 25(4): 185-189.
- [13] 叶海湄, 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.
- [14] 袁莎, 张志强, 张立实. 我国食品污染物限量标准与 CAC 标准的比较研究[J]. *现代预防医学*, 2005, 32(6): 587-589.
- [15] 李优琴, 李荣林, 石志琦. 市售大米重金属污染状况及健康风险评估[J]. *江苏农业学报*, 2008, 24(6): 977-978.
- [16] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素摄入量[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [17] S. E. Schober, T. H. Sinks, R. L. Jones, et al. Blood mercury levels in US children and women of childbearing age, 1990-2000. *Journal of the American Medical Association*, 2003, 289(13): 1667-1674.