

北部湾钦州港近江牡蛎重金属污染分析

赵鹏^{1,2}, 张荣灿³, 覃仙玲³, 蓝文陆⁴,
陈波³, 胡宝清^{1,2}, 徐轶肖^{1,2*}

1. 广西师范学院北部湾环境演变与资源利用教育部重点实验室, 广西南宁 530001;
2. 广西师范学院广西地表过程与智能模拟重点实验室, 广西南宁 530001;
3. 广西科学院广西近海海洋环境科学重点实验室, 广西南宁 530007;
4. 广西壮族自治区海洋环境监测中心站, 广西北海 536000)

摘要: 为近江牡蛎的食用安全及养殖环境监督管理提供科学依据, 2015年7—11月在北部湾钦州港采集近江牡蛎样品, 利用原子荧光光度计和原子吸收光谱仪测定近江牡蛎体内重金属含量, 分析其污染程度。结果显示, 调查海域牡蛎体内重金属平均含量从高到低依次为Zn>Cu>Cd>Cr>As>Pb>Hg, 其中Zn、Cu含量较高, 平均值分别为532.03、126.96 mg/kg。Cu参照《无公害食品水产品有毒有害物质限量》(NY 5073-2006), 发现除了7月2号站样品未超标, 其余样品均超标, 超标率达89%。As参照《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762-2012), 发现总超标率为11%, 仅7月3号站样品存在超标。Pb、Hg含量较低, 其平均值分别为0.02、0.009 mg/kg。重金属富集系数揭示近江牡蛎对Zn、Cu、Cd、Cr富集严重。膳食暴露评估方法显示, 重金属的膳食摄入量低于联合国粮食和农业组织的食品添加剂联合专家委员会(JECFA)推荐的暂定每周摄入量, 钦州湾近江牡蛎属于安全食用范围。

关键词: 近江牡蛎; 重金属; 富集系数; 每周耐受摄入量; 北部湾
中图分类号: X 835 **文献标志码:** A

牡蛎含有高蛋白、大量氨基酸和微量元素等成分, 具有极高营养和保健作用, 广受消费者喜爱。钦州湾位于21°33'N~21°55'N, 108°28'E~108°43'E, 南濒广西北部湾, 西邻防城港市企沙半岛, 北与钦州市钦南区接壤, 是中国著名的大蚝生产和蚝苗育种基地, 享有“中国大蚝之乡”的美誉。由于钦州湾内湾呈半封闭状, 水体交换缓慢, 污染物不易扩散^[1]。近年来, 沿岸港口、工业建设与农业发展增加了汞(Hg)、砷(As)、铅(Pb)、镉(Cd)等高毒性重金属在养殖海域的排入^[2]。杨斌等^[3]研究发现钦州湾表层海水中溶解态重金属Hg、Cr、Pb和Cd的含量

高值区均分布在近岸江口和港口区, 受人类活动影响明显。

近江牡蛎(*Crassostrea rivularis*)是钦州湾主要养殖贝类品种^[4], 主要分布在钦州湾内湾的茅尾海及龙门岛附近, 养殖模式以浮筏式吊养和滩涂水泥柱插桩养殖为主。近江牡蛎主要以滤食浮游生物为生, 养殖过程基本不投放饲料, 故养殖海域水质是影响牡蛎品质的主要因素。即使水体存在微量重金属如汞(Hg)、砷(As)、铅(Pb)、镉(Cd)也可能因生物积累放大作用最终对人类食用安全造成威胁^[5]。前人研究发现广西近江牡蛎产品质量未能达到NY 5154-2002无公害食

收稿日期: 2016-08-02 修回日期: 2016-11-06

资助项目: 国家自然科学基金(41506137, 41361022); 广西自然科学基金(2015GXNSFCA139003, 2016GXNSFBA380037); 北部湾环境演变与资源利用教育部重点实验室系统基金(2014BGERLXT01)和开放基金(2014BGERLKF01); 广西科学开发计划项目(1598016-6, 14124004-3-13)

通信作者: 徐轶肖, E-mail: xuyixiao_77@163.com

品质量要求, 超标因子为重金属Cu、Cd^[6]。另有学者研究发现, 牡蛎体内的Zn、Cu和Cd处于重污染水平, Hg和As处于轻度污染水平^[7]。为了明确钦州湾近江牡蛎的生态质量和食用安全, 本实验以钦州港近江牡蛎作为研究对象, 分析其重金属含量水平及污染危害程度, 依据国家标准和膳食暴露量来评价牡蛎食用安全性, 为“中国大蚝之乡”近江牡蛎的食用安全及养殖环境监督管理提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 样品采集

于2015年7月、9月、11月在北部湾钦州港采样(图1), 每个采样点收集养殖2~3龄将要上市的近江牡蛎20~30只, 同时测定采样点环境参数: 海水温度、pH、盐度与溶解氧含量。上岸后用陶瓷刀解剖, 将剖离的贝肉组织和体液装入样品袋中, 放置于盛有冰块的保温箱冰冻保存。用于检测Cu、Pb、Zn、Cd、Cr的海水样品现场加入HNO₃, 用于检测Hg、As的海水样品现场加入H₂SO₄, 样品带回实验室-22℃保存至分析。

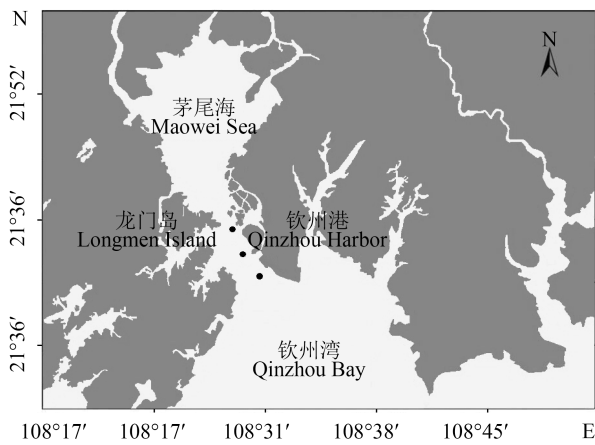


图1 采样地点

Fig. 1 *C. rivularis* sampling sites in Qinzhou Harbor, Beibu Gulf of Guangxi

1.2 重金属检测与评价

仪器设备 实验用仪器列于表1。

实验试剂 盐酸(G.R.优级纯)、硝酸(优级纯)、高锰酸钾、苯二甲酸氢钾、甲基异丁基甲酮、溴甲酚绿、氨水、二乙氨基二硫代甲酸钠、高锰酸钾、乙醇、吡咯烷二硫代甲酸钠、醋酸铵、氢氧化钾、硼氢化钾、抗坏血酸、硫脲。

表1 仪器名称

Tab. 1 The instrument

仪器名称 the name of the instrument	型号 model	生产厂家 the manufacturer
组织捣碎机 tissue masher	LB20ES	Waring Commercial
精密电子天平 accurate electronic balance	PL2002	Mettler Toledo
微波快速消解系统 digestion system	WX-4000	上海屹尧分析仪器有限公司 Preekem Scientific Instruments Co., LTD
智能控温电加热器 intelligent temperature control electric heater	DKQ-3	上海屹尧分析仪器有限公司 Preekem Scientific Instruments Co., LTD
原子吸收光谱仪 atomic absorption spectrometer	AA800	PerkinElmer
原子荧光分光光度计 dual-channel atomic fluorescence spectrophotometer	AFS-830	北京吉天仪器有限公司 Beijing Titan Instruments Co., LTD

检测 海水重金属含量测定参照《海洋监测规范》(GB/T17378—2007)^[8]。近江牡蛎解冻后用组织捣碎机将其绞碎后, 按照《海洋监测规范 第6部分: 生物体分析》进行测定。Cu、Pb、Zn、Cd、Cr分析采用原子吸收光谱仪; Hg、As分析采用原子荧光分光光度计。

评价标准 海水采用《海水水质标准》(GB 3097—1997)^[9]进行评价。贝肉参考《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762—2012)^[10], 该标准对Cu未作规定, Cu的评价标准参照《无公害食品水产品有毒有害物质限量》(NY 5073—2006)^[11], 即50×10⁻⁶湿重。

生物富集重金属的能力通常用生物富集系数K来表示, 计算公式如下:

$$K=C_1/C_2$$

式中, C₁表示污染物质在生物体的浓度(μg/g); C₂表示海水中污染物质浓度(μg/g)。研究认为, 当水生生物对某种污染物的富集系数K大于1000时, 即认为有潜在的严重累积问题^[12]。

通过膳食暴露评估方法评估消费者食用安全。消费者食用近江牡蛎重金属的日暴露量为

$$E=C \times Ir/Bw^{[13]}$$

式中, E为单位体质量目标人群每日摄入重金属元素日暴露量(μg/kg); C为近江牡蛎重金属含量(mg/kg); Ir为近江牡蛎日消费量(g); Bw为消费者体质量(kg)。

每周耐受摄入量(PTWI)公式如下:

$$PTWI=TDI \times 7, \text{ 其中 } TDI \text{ 为每日耐受摄入}$$

量,以每日膳食暴露量代替TDI计算。

2 结果

2.1 海水环境参数

钦州港采样点海水水温整体呈9月>7月>11月(25.2~29.8 °C),pH值、盐度、溶解氧整体均呈7月>11月>9月(表2)。其中,7月所有站位与11月3号站pH达到国家一、二类海水水质标准,其余pH均为国家三、四类海水水质标准。溶解氧除了9月1和2号站,11月3号站为国家二类海水水质标准,其余均达到一类海水水质标准。

表2 钦州港采样点海水环境参数

Tab. 2 Temperature, pH, salinity, DO contents in the surface seawaters, Qinzhou Harbor

时间 time	站位 site	水温/°C water temperature	pH	盐度 salinity	溶解氧/ (mg/L) DO
7月 July	1	28.8	8.04	18.5	6.98
	2	29.3	8.06	18.9	6.92
	3	29.3	7.99	21.5	6.98
	均值 mean	29.1	8.03	19.6	6.96
9月 Sep.	1	29.7	7.48	8.4	5.63
	2	29.8	7.55	10.6	5.85
	3	29.8	7.69	18.2	6.30
	均值 mean	29.8	7.57	12.4	5.93
11月 Nov.	1	25.2	7.68	13.8	6.03
	2	25.4	7.74	16.4	6.14
	3	25.5	7.81	22.8	5.93
	均值 mean	25.4	7.74	17.7	6.03
总均值 total mean		28.1	7.78	16.6	6.31

2.2 海水重金属含量及风险评价

2015年7—11月钦州港近岸近江牡蛎养殖区表层海水重金属含量均值大小依次为Zn>Hg>As>Pb>Cr>Cu>Cd(表3)。时间上,Cu(0.04~1.11 µg/L)、Hg(0.078~5.893 µg/L)7月>9月>11月;Pb(未检出~3.07 µg/L)、Zn(1.82~6.15 µg/L)9月>11月>7月;Cr(未检出~1.15 µg/L)7月>11月>9月;As(0.40~1.37 µg/L)、Cd(未检出~0.39 µg/L)9月>7月>11月。海水中Cu的含量11月平均值符合第三类海水,7、9月平均值劣于第四类海水;Hg、Pb、

Zn、As的含量7、9、11月平均值均劣于第四类海水;Cr的含量7月平均值劣于第四类海水,11月平均值符合第一类海水标准,9月未检出;Cd的含量7、9月平均值均劣于第四类海水,11月未检出。空间上,7月、9月Zn、Cu 1号站>2号站>3号站,Hg 3号站>2号站>1号站,Pb 2号站>1号站>3号站;7月、11月Cr 3号站>2号站>1号站;7月Cd 1号站>2号站>3号站,As 3号站>2号站=1号站;9月Cd 2号站>1号站>3号站,As 1号站>3号站>2号站,Cr未检出;11月Zn 3号站>1号站>2号站,Cu 1号站>2号站=3号站,Pb 1号站>3号站>2号站,As 2号站>1号站>3号站,Hg 1号站>3号站>2号站,Cd未检出。1、2号站海水中Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、As的含量7、9、11月的平均值均劣于第四类海水,Cr的含量属于第四类海水;3号站海水中Cu、Pb、Zn、Hg、As的含量7、9、11月的平均值均劣于第四类海水,Cr的含量属于第四类海水,Cd未检出。

2.3 近江牡蛎重金属含量及评价

钦州港近江牡蛎体内大部分样品检出Zn、Cu、Cd、Pb、Cr、Hg、As这7种重金属元素。重金属平均含量从高到低依次为Zn>Cu>Cd>Cr>As>Pb>Hg。时间上,Cu(49.42~260.16 mg/kg)、Zn(240.42~1057.96 mg/kg)、Cd(0.33~0.86 mg/kg)9月>11月>7月,其中Cu参照(NY 5073—2006)即 50×10^{-6} 湿重评价,三个月份均值均超标,超标率高达89%。国际食品添加剂和污染物法典委员会文件^[14]指出Zn应作为质量指标,不应作为污染物指标,因此对近江牡蛎中的Zn不做污染评价。Cd、Cr、Hg、As、Pb参照国标GB 2762—2012食品安全国家标准食品中污染物,其中Cd(0.33~0.86 mg/kg)9月>11月>7月、Cr(未检出~1.22 mg/kg)9月>7月>11月、Hg(0.005~0.015 mg/kg)11月=9月>7月、As(0.23~0.77 mg/kg)7月>11月>9月其每个月平均含量均符合标准的安全限量。Pb9、11月未检出,7月含量未超过标准安全限量。空间上,7、9月Cu、Zn 1号站>3号站>2号站,Cr 1号站>2号站>3号站;7月Cd 1号站>3号站>2号站,Hg 1号站=2号站>3号站,As 3号>1号>2号其中3号站样品有超标现象,总超标率为11%;9月Cd 3号站>1号站>2号站,Hg 1号站=3号站>2号站,As 3号站>2号站>1号站;11月Cu、Zn 1号

表 3 钦州港表层海水中重金属元素含量
Tab. 3 Heavy metals contents in the surface seawater, Qinzhou Harbor

时间 time	站位 site	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Hg	As
7月 July	1	1.11	0.06	2.38	0.19	1.00	4.224	0.60
	2	0.34	0.63	2.25	0.06	1.07	5.699	0.60
	3	0.48	—	2.19	—	1.15	5.893	0.74
	均值 mean	0.64	0.23	2.27	0.08	1.07	5.272	0.65
	方差 var.	0.41	0.35	0.10	0.10	0.08	0.913	0.08
9月 Sep.	1	0.75	—	3.05	0.09	—	2.080	1.37
	2	0.40	3.07	1.91	0.39	—	2.266	0.51
	3	0.07	0.05	1.82	—	—	2.435	0.65
	均值 mean	0.41	1.04	2.26	0.16	—	2.260	0.84
	方差 var.	0.34	1.76	0.69	0.21	—	0.178	0.46
11月 Nov.	1	0.05	1.07	5.14	—	—	0.129	0.46
	2	0.04	0.13	4.73	—	0.02	0.078	0.55
	3	0.04	0.69	6.15	—	0.07	0.085	0.40
	均值 mean	0.04	0.63	5.34	—	0.03	0.097	0.47
	方差 var.	0.01	0.47	0.73	—	0.04	0.028	0.08
总均值 total mean		0.36	0.63	3.29	0.08	0.37	2.543	0.65
GB 3097-1997	一类 1st class	≤0.005	≤0.001	≤0.020	≤0.001	≤0.050	≤0.000 05	≤0.020
	二类 2nd class	≤0.010	≤0.005	≤0.050	≤0.005	≤0.10	≤0.002	≤0.030
	三类 3rd class	≤0.050	≤0.010	≤0.10	≤0.010	≤0.20	≤0.002	≤0.050
	四类 4th class	≤0.050	≤0.050	≤0.50	≤0.010	≤0.50	≤0.005	≤0.050

注: —: 未检出, 下表同

Notes: —: not detected, the same below

站>2号站>3号站; Cd、Cr 1号站>3号站>2号站; Hg 3号站>2号站>1号站; As 3号=2号>1号, Pb仅在7月3号站有检出, 9、11月各站均未检出(表4)。

2.4 近江牡蛎对重金属的富集系数

将2015年7—11月钦州港近江牡蛎体内Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Hg、As的平均浓度与海水的平均浓度计算出近江牡蛎对重金属的富集程度。富集系数呈现出Cu>Zn>Cd>Cr>As>Pb>Hg见表5, 在本次调查中发现近江牡蛎对Zn、Cu、Cd、Cr富集系数均大于1000, 说明采集于钦州港的近江牡蛎对以上重金属积累严重。其中, 对Cu与Zn的富集系数高达 10^5 , 对Cd与Cr亦达 10^3 , Pb与Hg的富集系数较小。

2.5 每周暴露量分析

依据广西地区牡蛎的产量及消费量^[15]和全

国居民膳食营养状况调查, 取值25 g作为牡蛎每日的摄入量。根据每日的摄入量计算出牡蛎每周耐受摄入量(PTWI), 并参照联合国粮食和农业组织的食品添加剂委员会(JECFA)推荐的暂定每周耐受摄入量^[16]进行比较(表6)。其中, 近江牡蛎重金属含量为各元素算术平均值; 吸收率假设为100%; 消费者只考虑成年人, 体质量为60 kg。如果成年人每周摄入小于175 g的近江牡蛎, 重金属元素在人体体内的暴露量低于JECFA的推荐值, 但Zn、Cu的摄入量远高于其他元素的摄入量。国际食品添加剂和污染物法典委员会(CCFAC)文件指出Cu可作为预防脂质氧化的质量指标, 但含量大小与安全性无关, 因此其限量值不该当作污染物制定, Zn亦如此^[17]。表6表明, 本次钦州港采集的近江牡蛎膳食摄入量属于安全范围。

表 4 钦州港近江牡蛎样品中重金属元素含量

Tab. 4		Heavy metals contents in oyster (<i>C. rivularis</i>) samples, Qinzhou Harbor							mg/kg	
时间	time	站位	site	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Hg	As
7月	July	1		132.53	—	475.62	0.48	1.15	0.009	0.48
		2		49.42	—	240.42	0.33	0.32	0.009	0.27
		3		92.46	0.19	348.18	0.54	0.19	0.006	0.77
		均值	mean	91.47	0.06	354.74	0.45	0.55	0.008	0.51
		方差	var.	41.57	0.11	117.74	0.11	0.52	0.002	0.25
9月	Sep.	1		260.16	—	1057.96	0.64	1.22	0.012	0.23
		2		62.24	—	295.83	0.39	0.59	0.006	0.38
		3		161.80	—	735.17	0.86	0.08	0.012	0.39
		均值	mean	161.40	—	696.32	0.63	0.63	0.010	0.33
		方差	var.	98.96	—	382.55	0.24	0.57	0.003	0.09
11月	Nov.	1		158.53	—	726.56	0.54	0.20	0.005	0.33
		2		135.48	—	521.55	0.43	—	0.011	0.37
		3		90.03	—	386.94	0.50	0.17	0.015	0.37
		均值	mean	128.01	—	545.02	0.49	0.12	0.010	0.36
		方差	var.	34.85	—	171.02	0.06	0.11	0.005	0.02
总均值	total mean			126.96	0.02	532.03	0.52	0.43	0.009	0.40
GB2762—2012					≤1.5		≤2.0	≤2.0	≤0.5	≤0.5
NY5073—2006					≤50					

表 5 近江牡蛎对重金属的富集系数

Tab. 5		Enrichment coefficient of heavy metals in oyster (<i>C. rivularis</i>)						
重金属	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Hg	As	
heavy metals								
K	348 371	33	161 644	6471	1185	3	610	

3 讨论

本实验对近江牡蛎研究发现其软组织中Zn、Cu的含量远高于Cd、Cr、Hg和As的含量。胡利芳等^[18]对湛江海域中天然养殖区的牡蛎进行了分析, 同样发现牡蛎软组织中Zn和Cu的浓度较

高, 并认为养殖区水域已受到工业和生活污水中Zn、Cu的污染。但是Zn、Cu是生命过程中必须的微量元素, 通常情况下生物体体内这两种元素要高于非生命必需元素的含量。例如双壳类、甲壳类、鱼类等样品中Zn、Cu含量也明显高于Cd、Pb、Cr、Hg和As的含量^[19-20]。有研究结果证实, 牡蛎对Zn、Cu的富集系数要比海洋的其他生物高1~2个数量级^[21-22], Zn、Cu的累积属于牡蛎在水环境中净累积型, 从体内排除重金属的生物学半衰期长^[23-25]。另有研究表明, 贝类在滤食过程中, Pb、Hg、Cd被动摄入, 达到一定的富集后, 牡蛎对体内的Pb、Hg有一个排泄

表 6 近江牡蛎中重金属元素的每周膳食暴露量

Tab. 6		The diet exposure of heavy metal in oyster (<i>C. rivularis</i>) samples							μg/kg
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Hg	As		
近江牡蛎									
<i>C. rivularis</i>	0.37	1.55	0.001	0.002	0.001	0.000 02	0.001		
推荐值									
JECFA values	—	—	0.025	0.007	—	0.0016**	0.015*		

注: *无机砷, **甲基汞, —无数据

Notes: *.inorganic arsenic, **.methylmercury, —no data

机制,而Cd的含量没有太大变化^[26-27]。牡蛎吸收水体中的Cd,排出量少,半衰期长,表现为净累积^[28]。这可能就是上述研究结果中Cd高于Hg、Pb的原因。牡蛎对As的富集量很少,As在海水中大都以无机形态存在,海藻等浮游植物吸收后转化为有机形态,牡蛎通过滤食摄入体内。有实验证明,将牡蛎暴露在As含量为10、50 μg/L环境中,牡蛎的富集量仅为0.001、0.024 mg/kg^[29-30]。牡蛎对Cr的富集量也很少,另有实验发现,将牡蛎暴露漏在Cr含量为0.40 mg/L环境中,前11 d积累较慢,最后4 d积累速率大大加快,经过35 d的释放实验,牡蛎体内Cr的含量降幅达100%,牡蛎体内的Cr可以释放绝大部分^[31]。牡蛎软组织中Zn、Cu的含量远高于Cd、Cr、Hg和As的含量是由于上述原因和复杂的环境因素所造成的。

水生生物对某种污染物的富集系数大于1000时,即认为有潜在的严重累积问题^[12-13]。近江牡蛎对Zn、Cu、Cd积累严重。从生化角度看,这可能是近江牡蛎体内含有与这些重金属结合能力较强的蛋白,例如金属硫蛋白、血蓝蛋白,Zn可能与金属硫蛋白及其他蛋白质结合,参与生命过程,Cu是水生生物生命的必需元素,软体动物血液中运载氧的蛋白是含Cu的血蓝蛋白。因此,近江牡蛎体内的Cu含量较高^[32]。Ca是生命必需的常量元素,在生物体内有很高的含量。Cd具有与Ca很接近的离子半径,因此Cd²⁺能够代替Ca²⁺进入近江牡蛎体内^[33],所以其体内的Cd含量也相对较高。高淑英等^[34]对福建湄洲湾牡蛎体内的重金属研究表明,牡蛎对Zn、Cu、Cd的富集系数K要比其他生物较高,分别高达44 000、72 000、27 000。崔毅等^[35]的调查显示,牡蛎对铜具有较高的富集能力,富集系数高达16 000。雷富等^[20]调查了钦州湾海域的软体动物,发现软体动物体内的Cu、Zn、Cd、Cr、As富集严重,富集系数分别为6725、1284、6444、2200、1172。牡蛎与其他的软体动物易富集Zn、Cu、Cd。

9月近江牡蛎体内Zn、Cu、Cd 3种元素含量偏高,海水中的Zn、Cd、Cu 3种元素也较高,牡蛎体内3种元素含量偏高与其栖息的水环境有关。9月1号站采集的近江牡蛎体内的Zn、Cu含量在牡蛎样本中最高,其含量分别高达1057.96、260.16 mg/kg,其水样中Zn、Cu含量也在海水样本中较高,其含量分别高达3.05、0.751 μg/L,这

与陆超华等^[23-24]研究牡蛎体内的Zn、Cu与水体中的Zn、Cu含量之间呈显著的线性正相关结果一致。2号站牡蛎体内Zn、Cu、Cd的含量比1、3号站较低,较低的原因可能是由于2号站位于钦州港仙岛公园及七十二泾生态旅游保护区,此区域受到的污染较小,另外2号站与钦州港码头较远,牡蛎富集以上元素较低。9月1号站采集的海水盐度最低为8.4,相应的牡蛎体内Zn、Cu含量最高,分别为1057.96、260.16 mg/kg。Lee等^[36]也同样发现,当盐度从30降至5时*Potamocorbula amurensis*对重金属吸收增加了3~4倍;Denton等^[37]研究发现贝类对重金属的富集速率与盐度基本呈负相关。本研究其余站点不是很明显,可能是盐度还不够低,没有表现出明显的相关性。近江牡蛎软组织中Zn、Cu含量随着盐度降低而增加的趋势。这也与翁焕新等^[33]、陆超华等^[23]、励建荣等^[38]的研究结果一致。

本研究所采集的牡蛎样品为浮筏式吊养方式,牡蛎为滤食性动物,主要是靠摄食重金属悬浮物、有机碎屑和单细胞浮游生物等物质,牡蛎体内的重金属与它所生长的海水环境因素有一定的相关性。近江牡蛎软组织中的Cu含量与其软组织中的Zn含量有极显著相关性,与海水中的Cu、Zn、As含量有显著相关性(表7);近江牡蛎软组织中的Zn含量与其软组织中的Cd含量有显著相关性,与海水中的Zn、As含量有显著相关性;近江牡蛎软组织中的Cr含量与海水中Cu含量有极显著相关性;海水中的Pb含量与Cd含量有显著相关性;海水中的Zn含量与As含量有极显著相关性;海水中的Cr含量与Hg含量有极显著相关性。

4 结论

①钦州湾近江牡蛎Zn、Cu、Cd含量比较高,Cr、As、Pb、Hg的含量较低可能与其对重金属元素的富集速率和排出机制不同有关。

②钦州湾近江牡蛎Zn、Pb、Hg、Cr含量符合其产品质量标准。Cu含量超过其限量标准,超标率高达89%。As含量超标率达11%。从富集系数看,近江牡蛎体对Zn、Cu、Cd、Cr积累严重,对Zn、Cu、Cd的累积系数分别高达348 371、161 644、6471。但从风险评估结果看,重金属膳食摄入量对人们食用安全尚未构成威胁。

表7 近江牡蛎中重金属含量与环境因子相关系数矩阵

Tab. 7 The correlation matrix of heavy metal in oyster (*C. rivularis*) and environmental factors

	Cu ^a	Pb ^a	Zn ^a	Cd ^a	Cr ^a	Hg ^a	As ^a	Cu ^b	Pb ^b	Zn ^b	Cd ^b	Cr ^b	Hg ^b	As ^b
Cu ^a	1	-0.2	0.98**	0.64	0.44	0.27	-0.32	0.74*	-0.47	0.79*	-0.26	-0.44	-0.34	0.73*
Pb ^a		1	-0.26	0.04	-0.2	-0.38	0.21	0.12	-0.24	-0.17	-0.23	0.55	0.55	0.11
Zn ^a			1	0.69*	0.35	0.25	-0.39	0.09	-0.38	0.76*	-0.27	-0.53	-0.4	0.68*
Cd ^a				1	-0.03	0.32	0.05	-0.11	-0.43	0.26	-0.39	-0.36	-0.16	0.36
Cr ^a					1	0	-0.2	0.89**	-0.02	0.57	0.53	0.15	0.23	0.62
Hg ^a						1	-0.37	-0.15	-0.43	0.34	-0.35	-0.31	-0.34	0.18
As ^a							1	0.19	-0.19	-0.45	-0.09	0.55	0.47	-0.17
Cu ^b								1	-0.16	0.3	0.46	0.52	0.55	0.49
Pb ^b									1	-0.25	0.75*	-0.31	-0.18	-0.38
Zn ^b										1	-0.07	-0.34	-0.21	0.87**
Cd ^b											1	-0.02	0.15	-0.03
Cr ^b												1	0.89**	-0.02
Hg ^b													1	0.21
As ^b														1

注: *表示显著性差异, **表示极显著性差异, a.近江牡蛎软组织, b.指海水

Notes: *.significant difference, **.extremely significant difference, a. oyster (*C. rivularis*)soft tissue, b. seawater

③近江牡蛎体内的Zn、Cu与海水中的Zn、Cu呈正相关,与盐度呈现负相关。

对广西海洋环境监测中心站提供出海航次搭载及李天深高级工程师在采集牡蛎和海水中提供帮助表示由衷的感谢!

参考文献:

- [1] 赖俊翔,柯珂,姜发军,等.广西钦州湾及邻近海域营养盐特征与富营养化评价[J].海洋环境科学,2013(6): 860-866.
- Lai J X, Ke K, Jiang F J, et al. Nutrient distribution and eutrophication assessment in Qinzhou Bay and its adjacent areas, Guangxi, China, [J]. Marine Environmental Science, 2013(6): 860-866(in Chinese).
- [2] Ramesh S, Rameshbabu N, Gandhimathi R, et al. Kinetics and equilibrium studies for the removal of heavy metals in both single and binary systems using hydroxyapatite[J]. Applied Water Science, 2012, 2(3): 187-197.
- [3] 杨斌,钟秋平,李宗活,等.钦州湾表层海水重金属分布特征及其污染评价[J].广州化工,2012(11): 146-147.
- Yang B, Zhong Q P, Li Z H, et al. Distribution and Pollution Evaluation of Heavy Metals in the Surface Seawaters of Qinzhou Bay[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012(11): 146-147(in Chinese).
- [4] 姚茹,黎小正.广西沿海主要贝类养殖区海水、表层沉积物及近江牡蛎体内重金属镉监测与评价[J].江苏农业科学,2014(1): 316-318.
- Yao R, Li X Z. Monitoring and evaluation of heavy metal cadmium in seawater, surface sediments and oyster(*Crassostrea rivularis*) in the main shellfish farm areas of Guangxi Coasta[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2014(1): 316-318(in Chinese).
- [5] James A. Heavy metals in fish and shellfish[J]. EOS, 2012, 20: 7-12.
- [6] 张兰,叶开富,李健,等.广西近江牡蛎重金属污染状况初探[J].大众科技,2008(12): 100.
- Zhang L, Ye K F, Li J, et al. A preliminary study on the heavy metal pollution of the guangxi oyster (*Crassostrea rivularis*)[J]. Popular Science & Technology, 2008(12): 100(in Chinese).
- [7] 宋忠魁.广西茅尾海2种养殖牡蛎重金属含量评价[J].安徽农业科学,2011(1): 317-319.

- Song Z K. Evaluation of heavy metals in two cultivated oysters from Maowei gulf in Guangxi Province of China[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2011(1): 317-319(in Chinese).
- [8] 国家海洋局. GB17378—2007海洋监测规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- State Oceanic Administration, People's Republic of China. GB17378—2007[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [9] 黄自强, 张克, 曲昆灿. GB 3097-1997. 海水水质标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- Huang Z Q, Zhang K, Qu K C. GB 3097-1997. Sea water quality standard[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 1997(in Chinese).
- [10] 食品安全国家标准食品中污染物限量. GB 2762-2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- National food safety standard maximum levels of pollutants in foods GB 2762-2012 [S]. Beijing: China Standards Press, 2012(in Chinese).
- [11] 无公害食品水产品中有毒有害物质限量. NY 5073-2006 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- The pollution-free food poisonous and harmful material set limit to of aquatic products. NY 5073-2006 [S]. Beijing: China Agriculture Press, 2006(in Chinese).
- [12] Kenaga E E. Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1980, 4(1): 26-38.
- [13] 王增焕, 王许诺. 华南沿海贝类产品重金属含量及其膳食暴露评估[J]. *中国渔业质量与标准*, 2014(1): 14-20.
- Wang Z H, Wang X N. The heavy metal contents in shellfish from South China Sea coast and its dietary exposure risk[J]. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2014(1): 14-20(in Chinese).
- [14] Distribution of the Report of the Thirty-Fourth Session of the Codex Committee on Food Additives and Contaminants[R]. Alinorm 03/12, Appendix XII, 2003: 100.
- [15] 农业部渔业局. 中国渔业统计年鉴2010[M]. 北京: 中国农业出版社, 2011: 23-61.
- Fishery Bureau Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. China fishery statistics yearbook 2010[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2011: 23-61(in Chinese).
- [16] 刘欢, 吴立冬, 李晋成, 等. 中国贝类产品重金属污染现状分析与评价[J]. *中国农学通报*, 2013, 29(1): 75-81.
- Liu H, Wu L D, Li J C, *et al.* Assessment of heavy metal pollution in Bivalve Mollusks[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2013, 29(1): 75-81(in Chinese).
- [17] 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.
- Yuan S, Zhang Z Q, Zhang L S. Comparative study on maxium standards for contaminants in food between CAC and China[J]. *Modern Preventive Medicine*, 2005, 32(6): 587-589(in Chinese).
- [18] 胡利芳, 庄宇君, 张际标, 等. 湛江湾海域天然养殖区牡蛎重金属含量及评价[J]. *海洋环境科学*, 2013(4): 529-532.
- Hu L F, Zhuang Y J, Zhang J B, *et al.* The assessment on the contents of the heavy metals in the oysters from Zhanjiang Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2013(4): 529-532(in Chinese).
- [19] 徐轶肖, 江天久, 冷科明. 深圳海域养殖牡蛎卫生质量状况(I)重金属含量与评价[J]. *海洋环境科学*, 2005(1): 24-27.
- Xu Y X, Jiang T J, Leng K M. Sanitary quality of farmed oyster from Shenzhen seaboard (I) Assessment on heavy metals[J]. *Marine Environmental Science*, 2005(1): 24-27(in Chinese).
- [20] 雷富, 韦重霄, 何小英, 等. 钦州湾近岸海域底栖生物体内重金属含量与污染评价[J]. *广西科学院学报*, 2011(4): 351-354.
- Lei F, Wei C X, He X Y, *et al.* Heavy metals content and pollution assessment in benthon of Qinzhou Bay Coastal waters[J]. *Journal of Guangxi Academy of Sciences*, 2011(4): 351-354(in Chinese).
- [21] 程华胜. 重金属在近江牡蛎体内的动力学及其生理效应研究[D]. 广州: 暨南大学, 2004.
- Cheng H S. Kinetics and physiological effects of heavy metals in *Ostrea rivularis*[D]. Guangzhou: Jinan University, 2004(in Chinese).
- [22] 马元庆, 唐学玺, 刘义豪, 等. 山东半岛近海贝类污染状况调查与评价[J]. *海洋环境科学*, 2009(5): 562-565.
- Ma Y Q, Tang X X, Liu Y H, *et al.* Investigation and assessment on pollution situation of Sesshells in Shandong peninsula coast[J]. *Marine Environmental*

- Science, 2009(5): 562-565(in Chinese).
- [23] 陆超华, 谢文造, 周国君. 近江牡蛎作为海洋重金属锌污染监测生物[J]. 中国环境科学, 1998(6): 48-51.
Lu C H, Xie W Z, Zhou G J. *Crassostrea rivularis* as a biomonitor of zinc pollution of seawater[J]. China Environmental Science, 1998(6): 48-51(in Chinese).
- [24] 陆超华, 谢文造, 周国君. 近江牡蛎作为海洋重金属Cu污染监测生物的研究[J]. 海洋环境科学, 1998(2): 18-24.
Lu C H, Xie W Z, Zhou G J. Study on *Crassostrea rivularis* as a biomonitor for copper pollution in seawater[J]. Marine Environmental Science, 1998(2): 18-24(in Chinese).
- [25] Wang W X, Stupakoff I, Gagnon C, *et al.* Bioavailability of inorganic and methylmercury to a marine deposit-feeding polychaete[J]. Environmental science & technology, 1998, 32(17): 2564-2571.
- [26] 陈海刚, 林钦, 蔡文贵, 等. 3种常见海洋贝类对重金属Hg、Pb和Cd的积累与释放特征比较[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 1163-1167.
Chen H G, Lin Q, Cai W G, *et al.* Comparisons on the accumulation and elimination characteristic of Hg, Pb and Cd in three kinds marine Bivalve Molluscs[J]. Journal of Agro-environment Science, 2008, 27(3): 1163-1167(in Chinese).
- [27] 徐韧, 杨颖, 李志恩. 海洋环境中重金属在贝类体内的蓄积分析[J]. 海洋通报, 2007, 26(5): 118-120.
Xu R, Yang Y, Li Z E. Diffusion of heavy metals from marine environment to shellfish[J]. Marine Science Bulletin, 2007, 26(5): 118-120(in Chinese).
- [28] 陆超华, 周国君, 谢文造. 近江牡蛎对Pb的累积和排出[J]. 海洋环境科学, 1999(1): 33-38.
Lu C H, Zhou G J, Xie W Z. Accumulation and elimination of *Crassostrea rivularis* to lead[J]. Marine Environmental Science, 1999(1): 33-38(in Chinese).
- [29] 王晓丽, 孙耀, 张少娜, 等. 牡蛎对重金属生物富集动力学特性研究[J]. 生态学报, 2004, 24(5): 1086-1090.
Wang X L, Sun Y, Zhang S N, *et al.* Experiment reseaches on the kinetic characteristics of bioconcentration of heavy metals in *O. gigas* Thunberg[J]. Acta Ecologica Sinica, 2004, 24(5): 1086-1090(in Chinese).
- [30] 张少娜, 孙耀, 宋云利, 等. 紫贻贝对4种重金属的生物富集动力学特性研究[J]. 海洋与湖沼, 2004, 35(5): 438-445.
Zhang S N, Sun Y, Song Y L, *et al.* Kinetic features of four heavy metals bioaccumulation of mussel *Mytilus edulis*[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2004, 35(5): 438-445(in Chinese).
- [31] 沈益绿, 马继臻, 平仙隐, 等. 褶牡蛎对重金属的生物富集动力学特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2009(4): 783-788.
Shen A L, Ma J Z, Ping X Y, *et al.* The kinetic characteristics of bioconcentration of heavy metals in *Crassostrea plicatula*[J]. Journal of Agro-environment Science, 2009(4): 783-788(in Chinese).
- [32] 李磊, 袁骐, 平仙隐, 王云龙, 等. 东海沿岸海域牡蛎体内的重金属含量及其污染评价[J]. 海洋通报, 2010(6): 678-684.
Li L, Yuan Q, Ping X Y, *et al.* Metal content and contamination assessment in *Ostrea* sp. from the East China Sea Coast[J]. Marine Science Bulletin, 2010(6): 678-684(in Chinese).
- [33] 翁焕新. 重金属在牡蛎(*Crassostrea virginica*)中的生物积累及其影响因素的研究[J]. 环境科学学报, 1996(1): 51-58.
Weng H X. Bioaccumulation of heavy metals in oyster(*Crassostrea virginica*)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1996(1): 51-58(in Chinese).
- [34] 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(1): 39-45.
Gao S Y, ZOU D L. Content and evaluation of heavy metals in organisms from Meizhou Bay[J]. Marine Environmental Science, 1994(1): 39-45(in Chinese).
- [35] 崔毅, 幸福言, 马绍赛, 等. 乳山湾贝类体中重金属含量及其评价研究[J]. 海洋水产研究, 1997(2): 46-54.
Cui Y, Xin F Y, Ma S S, *et al.* Assessment of heavy metal contents in shellfish in Rushan Bay[J]. Marine Fisheries Research, 1997(2): 46-54(in Chinese).
- [36] Lee B G, Wallace W G, Luoma S N. Uptake and loss kinetics of Cd, Cr and Zn in the bivalves *Potamocorbula amurensis* and *Macoma balthica*: effects of size and salinity[J]. Marine Ecology-Progress Series, 1998, 175: 177-189.
- [37] Denton G R W, Burdon-Jones C. Influence of temperature and salinity on the uptake, distribution and depuration of mercury, cadmium and lead by the black-lip oyster *Saccostrea echinata*[J]. Marine Biology, 1981, 64(3): 317-326.

- [38] 励建荣, 李学鹏, 王丽, 等. 贝类对重金属的吸收转运与累积规律研究进展[J]. 水产科学, 2007(1): 51-55.
Li J R, Li X P, Wang L, *et al.* Advances in uptake transportation and bioaccumulation of heavy metal ions in Bivalves[J]. Fisheries Science, 2007(1): 51-55(in Chinese).

Evaluation of heavy metals in oyster (*Crassostrea rivularis*) from Qinzhou Harbor, Beibu Gulf

ZHAO Peng^{1,2}, ZHANG Rongcan³, QIN Xianling³, LAN Wenlu⁴,
CHEN Bo³, HU Baoqing^{1,2}, XU Yixiao^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Environment Change and Resources Use in Beibu Gulf, Ministry of Education, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Earth Surface Processes and Intelligent Simulation, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China;

3. Guangxi Beibu Gulf Marine Research Center, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China;

4. Marine Environmental Monitoring Center of Guangxi, Beihai 536000, China)

Abstract: To control seafood quality and regulate oyster aquaculture in Qinzhou Harbor, Beibu Gulf, the oysters (*Crassostrea rivularis*) were collected from three stations in the region in 2015, and analyzed by atomic fluorescence spectrophotometer and atomic absorption spectrometer. Overall, the content of heavy metals in *Crassostrea rivularis* exhibited Zn>Cu>Cd>Cr>As>Pb>Hg, and contents of Zn and Cu had the average of 532.03 and 126.96 mg/kg, respectively. Referring to aquatic products standard of NY 5073-2006, we found, with the exception of *Crassostrea rivularis* collected at the 2nd station of July, the level of Cu from 89% samples exceeded the limit. While referring to aquatic products standard of GB 2762-2012, only the level of samples from the 3rd station of July went beyond the limit. Contents of Pb and Hg were low, with an average of 0.02 and 0.009 mg/kg, respectively. The dietary intakes of heavy metals in Qinzhou Harbor's *Crassostrea rivularis* were lower than the recommended values of Joint FAO Expert Committee on Food Additives (JECFA), thus the oysters in this region are safe for edibility.

Key words: *Crassostrea rivularis*; heavy metals; enrichment coefficient; PTWI; Beibu Gulf

Corresponding author: XU Yixiao. E-mail: xuyixiao_77@163.com

Funding projects: Natural Science Foundation of China (41506137, 41361022); Guangxi Natural Science Foundation (2015GXNSFCA139003, 2016GXNSFBA380037); System and Open funds from Key Laboratory of Environment Change and Resources Use in Beibu Gulf, Ministry of Education Foundation (2014BGERLXT01, 2014BGERLKF01); Project Guangxi Science Technology Development Foundation (1598016-6, 14124004-3-13)