

辽宁沿海城市海鱼和贝类中 重金属含量的测定及评价

顾佳丽, 赵刚

(渤海大学化学化工与食品安全学院, 辽宁锦州 121013)

摘要:经微波消解处理样品,采用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)测定辽宁沿海城市常见海鱼和贝类中镉、铬、铜、铅、铁、锌六种元素的含量。其相对标准偏差(RSD)0.53%~4.01%,加标回收率90.0%~110.0%。结果表明:不同地区、不同鱼贝种类中重金属的分布存在差异,所检测鱼贝类中铬、铜、锌含量低于国家限量标准,部分样品中镉、铅含量超标,但低于暂定每周可耐受摄入量(PTWI)。因此辽宁沿海城市市售所检测的鱼贝类可食用,但仍有必要降低摄入量。

关键词:鱼,贝,重金属,安全性评价

Determination and safety evaluation of heavy metals in fish and shellfish from Liaoning coastal city

GU Jia-li, ZHAO Gang

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: The concentration of six heavy metals, including Cd, Cr, Cu, Fe, Pb and Zn in economically important sea fish and shellfish from Liaoning coastal city were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) after using microwave digestion techniques. Relative standard deviations (RSD) were 0.53%~4.01% and recovery were 90.0%~100.0%. The results indicated that many statistically significant differences were observed in the mean metal values obtained for different site and species of fish and shellfish. The concentration of Cr, Cu and Zn were below the maximum levels set by law. The concentrations of Cd and Cr were higher, but lower than provisional tolerable weekly intake (PTWI). It might be concluded that fish and shellfish from Liaoning coastal city were edible, but necessary to reduce the intake.

Key words: fish; shellfish; heavy metals; safety evaluation

中图分类号: TS207.5⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)08-0063-05

海鱼和贝类不仅味道鲜美,而且含有丰富的蛋白质以及人体必需的维生素和微量元素,具有很高的食用价值和经济价值,是最受人们欢迎的食品之一。但辽宁作为老工业基地,大量工业废物的排放,使得渤海地区镉、铬、铅等重金属污染严重。重金属可分为有毒元素和生命必需元素^[1],如铅、铬、镉等属于有毒元素,易被鱼贝等生物体吸收和积蓄,成为浓缩毒物的载体,通过食物链转移至人体,长期摄入即使很低浓度也会危害人类健康^[2]。生命必需元素包括铁、铜、锌等,是有机体进行正常生理活动必需元素,但如果浓度超过一定值,同样也会对人体造成危害^[3]。本研究取辽宁沿海城市(大连、丹东、锦州、营口和盘锦)常见、经济且具有代表性的海鱼和贝类,微波消解后用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)测定

重金属含量,分析其在不同地区、不同种类鱼贝类中的分布情况。依据国家对重金属的限量标准,结合我国居民鱼类消费量,并与世界卫生组织(WHO)/联合国粮农组织(FAO)食品添加剂联合专家委员会(JECFA)推荐的暂定每周可耐受摄入量(PTWI)比较,评价鱼贝类受污染状况和食用安全性。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

海鱼、贝类 市售;硝酸、高氯酸、30%过氧化氢 优级纯;镉、铬、铜、铅、铁、锌标准溶液 国家环境保护总局标准样品研究所;实验用水 为二次去离子水。

AA320N 原子吸收分光光度计、GA3202 石墨炉系统 上海精密科学仪器有限公司;MDS-2002A 微波消解仪 上海新仪微波化学科技有限公司;所用玻璃及聚四氟乙烯仪器 均用5%硝酸溶液浸泡24h以上,去离子水冲洗,晾干后备用。

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集 2010年7~12月在辽宁沿海城市(大连、丹东、锦州、营口、盘锦)市场随机购买常见、

收稿日期:2011-07-19

作者简介:顾佳丽(1980-),女,硕士,讲师,研究方向:元素分析。

基金项目:国家自然科学基金(21076026);辽宁省自然科学基金(20102005);辽宁省教育厅重点实验室项目(LS2010002)。

表1 GFAAS 工作条件

Table 1 Working conditions of GFAAS

元素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	干燥 (°C, s)	灰化 (°C, s)	原子化 (°C, s)
镉	228.8	0.5	10	120, 20	350, 15	1800, 4
铬	357.9	0.7	10	110, 40	1000, 30	2800, 5
铜	324.8	0.7	5	100, 20	800, 20	2500, 3
铅	283.3	0.7	15	100, 15	800, 25	1800, 5
铁	248.3	0.2	10	100, 20	450, 10	2000, 3
锌	213.9	0.7	10	100, 15	450, 20	2000, 5

经济且分布较广的完好海鱼和贝类。海鱼包括:黄花鱼、鲈鱼、刀鱼、鳊鱼、燕鱼、偏口鱼;贝类包括:毛蚶、竹蛏、扇贝、海虹、文蛤。每种样品选择大小相近的个体,洗净表面污泥,放入已清洗过的双层聚乙烯袋中压出袋内空气,封口后冷冻保存,尽快运回实验室进行样品前处理和分析。

1.2.2 样品前处理方法 样品解冻后,先用流水冲洗干净,再用去离子水清洗,晾干,鱼类测量体长和体重,用不锈钢刀将其分解为肉、鳃和内脏;贝类用不锈钢刀剥去外壳,取软组织和组织液。将同类部分匀浆,于聚乙烯袋中-20°C保存。将匀浆样品冷冻干燥24h以上至恒重,准确称重,计算干重和干湿比。干样用玛瑙钵研碎,过80目筛。混合样品后放入烘箱80°C烘干至恒重,保存于干燥器内^[4]。

1.2.3 微波消解方法 称取已处理样品0.1g(精确到0.001g)置于100mL聚四氟乙烯微波消解罐中,用10mL 1mol/L HNO₃/1mL 30% H₂O₂消解,消解条件为^[5]:250W,180°C,2min;0W,180°C,2min;250W,200°C,6min;400W,210°C,5min;550W,210°C,8min;冷却8min。消解液用二次去离子水稀释至10mL备用,同时作试剂空白。

1.2.4 仪器工作条件 石墨炉原子吸收分光光度计的工作条件见表1。

1.2.5 工作曲线 在仪器工作条件下(表1),用石墨炉原子吸收分光光度法测定不同浓度的Cd、Cr、Cu、Pb、Fe和Zn标准溶液的吸光度,然后以吸光度对浓度绘制工作曲线。

1.2.6 精密度和加标回收实验 向样品中加入一定量标准溶液,用微波消解法处理加标样品,按照样品测定方法测定重金属含量,并计算加标回收率。平行7次测定样品,计算相对标准偏差(RSD)。

1.2.7 样品的测定 在仪器工作条件下(表1),用石墨炉原子吸收分光光度法测定经微波消解的海鱼样品中肉、鳃、内脏三种组织器官和贝类软组织中重金属的含量。

1.3 安全性评价

根据世界卫生组织(WHO)/联合国粮农组织(FAO)食品添加剂联合专家委员会(JECFA)制定的暂定每周可耐受摄入量(provisional tolerable weekly intake,PTWI),并结合我国居民每周鱼类和贝类消费量,评价人均重金属实际摄入量与食用安全性之间的关系。

1.4 数据分析

用Student's t-test 检验法分析数据间的差异,

置信度95%。

2 结果与讨论

2.1 工作曲线及相关系数

按照实验方法,分别测定Cd、Cr、Cu、Pb、Fe和Zn标准系列工作曲线,得回归方程和相关系数(r)列于表2。各重金属浓度在0~50mg/L范围内呈良好线性关系,相关系数在0.9992以上。

表2 回归方程和相关系数

Table 2 Linear regression equations and correlation coefficient

元素	回归方程	相关系数 (r)	线性范围 (mg/L)
Cd	$y = 0.0692x - 0.0129$	0.9992	0~10
Cr	$y = 0.0344x + 0.0025$	0.9993	0~10
Cu	$y = 0.2065x - 0.0114$	0.9998	0~50
Fe	$y = 0.1840x + 0.0808$	0.9994	0~10
Pb	$y = 0.0429x + 0.0071$	0.9993	0~10
Zn	$y = 0.3057x + 0.0131$	0.9993	0~10

2.2 精密度和加标回收率

Cd、Cr、Cu、Pb、Fe和Zn的加标回收率在90.0%~110.0%之间,相对标准偏差(RSD)在0.53%~4.27%之间,结果见表3。

2.3 鱼类不同组织中重金属的含量

六种常见海鱼的肉、鳃、内脏三种组织器官中重金属的平均含量结果见表4。

如表4可见,同一类组织器官中重金属的分布存在差异,鱼肉中除Cd外,其它金属差异显著;鱼鳃和内脏中所有金属均差异显著($P < 0.05$),但各组织积累规律相似,Fe、Zn和Cu > Cr、Pb、Cd,这是因为不同金属在生物体内的作用不同。同一金属在不同鱼种类间的分布也存在差异,如Cd在六种鱼肉中的含量在0.04~0.11mg/kg范围内($P < 0.05$),这是因为不同种类鱼对金属元素的吸收和富集与生活习性、生存环境及不同食性等因素有关^[4]。同一金属在不同组织器官中的分布差异显著,如Cd、Fe的含量:鳃 > 内脏 > 肉($P < 0.05$);Zn的含量:内脏 > 鳃 > 肉($P < 0.05$);Cu、Pb、Cr在鱼各组织的分布无显著性差异($P > 0.05$),这可能是由于鱼体内各组织器官生理功能、代谢水平存在差异。重金属进入鱼体内的主要途径是通过饵料的摄取、体表渗透和鳃膜的吸附等^[7]。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;内脏(肝和肾)是主要的解毒和排泄器官,可产生大量束缚重金属的金属硫蛋白^[8];当肝肾中重金属过度积累,会加快向肌肉转移的速度,故内脏、鳃积累的重金属要比肌肉多。

表3 加标回收率及精密度(n=7)
Table 3 Average recoveries and RSD(n=7)

元素	鱼类					贝类				
	本底值 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测定值 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率 (%)	RSD (%)	本底值 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测定值 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率 (%)	RSD (%)
Cd	0.06	0.10	0.15	90.0	4.01	1.09	1.00	1.99	90.0	3.09
Cr	0.21	0.20	0.42	105.0	1.54	0.28	0.50	0.79	102.0	2.15
Cu	1.69	2.00	3.71	101.0	0.63	6.62	5.00	11.24	92.4	1.86
Fe	0.04	0.10	0.15	110.0	3.57	49.81	50.00	97.66	95.7	4.27
Pb	0.05	0.10	0.16	110.0	2.98	0.20	0.50	0.74	108.0	2.57
Zn	10.08	10.00	19.69	96.1	0.78	24.41	25.00	47.87	93.8	0.53

表4 鱼不同组织重金属的含量(mg/kg,平均值±标准偏差,湿重)
Table 4 Concentrations of heavy metals in tissues of fish(mg/kg, average±standard deviations, wet weight)

样品	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
黄花鱼 肉	0.07±0.02	0.15±0.04	1.64±0.20	33.8±2.49	0.03±0.01	9.49±1.69
黄花鱼 鳃	0.19±0.01*	0.19±0.04	3.32±0.12	158.6±33.20	0.24±0.03	15.81±2.69
黄花鱼 内脏	0.10±0.03	0.33±0.06	8.27±0.05	120.9±31.41	0.59±0.02*	16.77±3.01
鲈鱼 肉	0.05±0.02	0.12±0.04	1.85±0.09	28.34±3.72	ND	12.93±2.03
鲈鱼 鳃	0.26±0.02*	0.13±0.03	2.42±0.17	92.61±29.44	ND	9.81±1.58
鲈鱼 内脏	0.19±0.03*	0.34±0.05	17.09±1.21	60.72±27.68	ND	18.27±1.95
带鱼 肉	ND	0.07±0.02	1.45±0.18	47.85±5.46	ND	14.35±2.01
带鱼 鳃	0.17±0.01*	0.24±0.05	3.81±0.28	180.64±30.82	0.02±0.00	16.03±1.99
带鱼 内脏	0.13±0.02*	1.19±0.29	16.9±1.05	161.37±32.45	0.08±0.01	26.45±3.04
鲱鱼 肉	ND	0.15±0.04	1.59±0.17	16.19±2.43	ND	12.73±2.25
鲱鱼 鳃	0.09±0.02	0.20±0.03	1.75±0.16	80.96±18.54	0.05±0.02	18.74±1.87
鲱鱼 内脏	0.07±0.01	0.18±0.02	4.98±0.18	51.24±5.79	0.03±0.01	33.45±2.26
燕鱼 肉	0.04±0.01	0.22±0.02	1.67±0.09	19.72±1.39	0.01±0.00	11.40±1.92
燕鱼 鳃	0.25±0.01*	0.34±0.02	2.59±0.18	83.68±11.65	0.13±0.01	24.10±1.03
燕鱼 内脏	0.18±0.03*	0.24±0.03	3.88±0.29	91.66±17.10	0.52±0.03*	25.98±0.96
偏口鱼 肉	0.11±0.02*	0.29±0.05	2.16±0.22	19.23±1.88	0.09±0.01	16.85±0.89
偏口鱼 鳃	0.28±0.02*	0.35±0.03	6.74±0.31	109.40±18.49	0.24±0.02	19.46±0.71
偏口鱼 内脏	0.29±0.02*	0.68±0.07	9.15±0.34	58.32±5.27	0.19±0.01	30.57±1.75

注: *表示超标, ND表示未检出;表6、表7同。

2.4 鱼贝类样品中重金属的含量

分别对鱼类可食用部分鱼肉和贝类软组织中重金属含量平行3次测定,结果见表5和表6。国家食品卫生标准 GB 2762—2005《食品中污染物限量标准》、GB 13106—1991《食品中锌限量卫生标准》和行业标准 NY 5073—2006《无公害食品 水产品中有毒有害物质限量》对 Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 的限量要求见表5,对 Fe 无限量要求。

表5 国家限量(mg/kg)

Table 5 Maximum levels of China(mg/kg)

样品	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
鱼类	0.1 ^{ab}	2.0 ^a	50 ^b	0.5 ^{ab}	50 ^c
贝类	1.0 ^b	2.0 ^a	50 ^b	1.0 ^b	50 ^c

注:a:GB 2762—2005;b:NY 5073—2006;c:GB 13106—1991。

由表6和表7可见,重金属在贝类可食用软体组织中的含量均高于鱼肉,这与贝类生活环境和摄食习惯等密切相关。经济贝类的活动范围一般相对固定于水层底部靠近底质的环境,以沉积物碎屑、浮游生物为主要饵料,易于污染物积累^[9]。Cd和Cu在鱼类和贝类体内的含量差异显著($P < 0.05$),Cr、Fe、Pb、Zn含量差异不显著($P > 0.05$),这说明贝类对Cd的吸收和积累高于鱼类,可能是Cd对于贝类体内的

一种类似金属硫蛋白结合的亲和性,这种结合机制可作为一种解毒反应,抑制贝类体内Cd毒性的影响^[10]。鱼类和贝类体内重金属含量的普遍规律是Fe、Zn、Cu > Cr、Pb、Cd,这是因为作为生命必需元素的Fe、Zn、Cu比非生命必需元素Cr、Pb、Cd更易于被生物主动吸收。

同样可见,辽宁沿海不同区域的鱼类和贝类中重金属含量差异显著,营口偏口鱼中的Cr、大连鲈鱼中的Cu、丹东黄花鱼和锦州鲱鱼中的Zn、大连毛蚶中的Cr、营口牡蛎中的Cu、锦州海虹中的Pb含量均高于其它地区的种类($P < 0.05$)。

由表4~表7可知,依据国家限量标准,鱼类和贝类体内Cr、Cu和Zn含量均低于国家限量;部分鱼样品中Pb含量超出国家限量,但主要分布在内脏非食用部分,如黄花鱼内脏和燕鱼内脏中Pb分别超标1.18倍和1.04倍;但鱼类和贝类中Cd含量较高,两大类生物可食用部分均有部分样品超出国家限量,分别为营口偏口鱼肉超标1.10倍、盘锦黄花鱼肉超标1.10倍、大连毛蚶超标1.09倍、大连扇贝超标1.23倍、大连海虹超标1.06倍、丹东毛蚶超标1.25倍、锦州海虹超标1.14倍、营口牡蛎超标1.27倍、盘锦毛蚶超标1.61倍、盘锦牡蛎超标1.01倍。虽然超标样品

表6 鱼肉中重金属含量(mg/kg,平均值±标准偏差,湿重)

Table 6 Concentrations of heavy metals in fish(mg/kg, average ± standard deviations, wet weight)

地点	鱼类	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
大连	黄花鱼	0.05 ± 0.01	0.18 ± 0.02	1.52 ± 0.29	33.82 ± 5.88	0.04 ± 0.01	9.31 ± 1.21
	带鱼	ND	0.02 ± 0.01	0.94 ± 0.47	41.25 ± 6.43	ND	15.97 ± 2.52
	鲈鱼	ND	0.04 ± 0.01	3.46 ± 0.07	28.27 ± 5.64	ND	10.87 ± 1.52
	鲑鱼	ND	0.09 ± 0.04	1.31 ± 0.17	12.39 ± 2.57	ND	14.62 ± 2.54
丹东	黄花鱼	0.04 ± 0.01	0.10 ± 0.01	1.69 ± 0.20	37.23 ± 4.91	ND	19.82 ± 2.01
	带鱼	ND	0.06 ± 0.00	1.70 ± 0.87	44.80 ± 5.96	ND	10.74 ± 0.73
	鲈鱼	0.03 ± 0.01	0.19 ± 0.01	1.53 ± 0.05	29.51 ± 4.22	ND	9.80 ± 0.84
锦州	黄花鱼	0.08 ± 0.02	0.19 ± 0.02	1.74 ± 0.32	29.73 ± 3.78	0.02 ± 0.01	9.50 ± 1.84
	带鱼	ND	0.09 ± 0.01	1.89 ± 1.06	58.01 ± 18.1	ND	15.93 ± 1.49
	鲈鱼	0.04 ± 0.01	0.13 ± 0.02	1.99 ± 0.04	21.14 ± 4.03	ND	10.26 ± 2.57
	鲑鱼	ND	0.27 ± 0.03	1.87 ± 0.10	18.02 ± 3.56	ND	20.79 ± 5.49
营口	带鱼	ND	0.11 ± 0.01	1.27 ± 0.07	50.38 ± 21.6	ND	11.76 ± 0.51
	偏口鱼	0.11 ± 0.02 *	0.79 ± 0.05	2.16 ± 0.22	19.24 ± 2.99	0.09 ± 0.01	16.85 ± 0.89
	燕鱼	0.04 ± 0.01	0.22 ± 0.02	1.67 ± 0.09	19.75 ± 3.45	0.01 ± 0.00	11.40 ± 1.92
盘锦	黄花鱼	0.11 ± 0.02 *	0.14 ± 0.02	1.61 ± 0.14	40.32 ± 6.77	ND	9.33 ± 1.56
	鲈鱼	0.10 ± 0.12	0.12 ± 0.04	1.42 ± 0.07	31.47 ± 5.12	ND	10.84 ± 2.04

表7 贝类软组织中重金属含量(mg/kg,平均值±标准偏差,湿重)

Table 7 Concentrations of heavy metals in shellfish(mg/kg, average ± standard deviations, wet weight)

地点	贝类	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
大连	毛蚶	1.09 ± 0.21 *	0.53 ± 0.34	6.57 ± 1.67	63.71 ± 11.62	0.17 ± 0.12	24.49 ± 4.52
	竹蛭	ND	0.24 ± 0.21	7.62 ± 2.63	51.63 ± 10.04	0.12 ± 0.03	35.41 ± 6.74
	扇贝	1.23 ± 0.34 *	0.42 ± 0.34	3.49 ± 2.02	76.24 ± 13.56	0.09 ± 0.04	31.46 ± 5.89
	海虹	1.06 ± 0.16 *	0.19 ± 0.16	12.87 ± 3.78	41.95 ± 9.80	0.34 ± 0.25	20.49 ± 5.03
丹东	毛蚶	1.25 ± 0.13 *	0.36 ± 0.15	5.19 ± 2.94	60.90 ± 10.12	0.29 ± 0.27	32.46 ± 5.49
	文蛤	0.21 ± 0.05	0.46 ± 0.19	4.98 ± 2.64	34.21 ± 5.71	ND	19.43 ± 3.07
	竹蛭	ND	0.31 ± 0.27	18.70 ± 4.86	49.17 ± 10.45	0.08 ± 0.01	30.51 ± 6.81
锦州	文蛤	0.14 ± 0.17	0.35 ± 0.14	4.51 ± 2.06	38.44 ± 7.63	—	16.78 ± 2.61
	扇贝	0.81 ± 0.29	0.30 ± 0.19	4.88 ± 2.11	69.16 ± 8.99	0.14 ± 0.08	28.95 ± 5.62
	海虹	1.14 ± 0.35 *	0.16 ± 0.07	10.59 ± 3.49	43.76 ± 9.74	0.43 ± 0.24	34.82 ± 7.81
营口	毛蚶	0.93 ± 0.12	0.25 ± 0.10	7.83 ± 3.58	53.85 ± 9.67	0.14 ± 0.09	15.86 ± 1.65
	竹蛭	ND	0.44 ± 0.26	5.54 ± 1.77	60.10 ± 7.46	0.20 ± 0.02	28.90 ± 4.82
	牡蛎	1.27 ± 0.24 *	0.37 ± 0.30	79.23 ± 10.35 *	50.47 ± 8.67	ND	98.74 ± 32.70 *
盘锦	毛蚶	1.61 ± 0.37 *	0.43 ± 0.18	8.77 ± 7.78	49.91 ± 9.54	0.29 ± 0.16	17.96 ± 2.07
	文蛤	0.15 ± 0.02	0.26 ± 0.09	2.97 ± 1.06	42.12 ± 10.16	ND	11.34 ± 1.97
	牡蛎	1.01 ± 0.37 *	0.43 ± 0.18	57.78 ± 7.35	55.01 ± 12.84	0.02 ± 0.01	80.96 ± 2.07 *

较多,但不能说明食用鱼类和贝类是不安全的,因为人每天摄入的水产品量是有限的,因此应根据每人每周实际摄入量全面考虑后才能作出结论。

2.5 食用安全性评价

根据所检测的鱼贝类样品中重金属的含量以及我国居民每周鱼贝类消费量,计算成人每周实际重金属摄入量,并与 PTWI 比较,评价其食用安全性。例如所检测的鱼肉中 Cd 的最大含量 0.11mg/kg(营口偏口鱼肉) × 人均每周鱼贝类消费量 0.182kg(2000 中国总膳食研究调查数据^[11]),得到成人每周实际 Cd 摄入量为 0.02mg;JECFA 推荐的 Cd 元素的 PTWI 值为 0.007mg/kg(体重),成人体重按 60kg 计算,则 Cd 的 PTWI(成人)值为 0.42mg,因此成人每周实际从鱼贝类中摄入 Cd 量占 PTWI 的 4.80%,结果见表 8。

由表 8 可见,所有检测重金属的摄入量均未超过 PTWI,但不能说明成人每周摄入重金属不超标,

因为这只是成人每天从鱼贝类中摄入的重金属,其他食品如蔬菜、水果、粮食、畜肉、蛋等仍含有一定量的重金属,因此应全面考虑再得出结论。但可以看出的是 Cr 在所检测鱼贝类中占 PTWI 的比例较高,经常食用存在潜在危害,特别是偏口鱼和毛蚶,有必要降低其在食品总摄入量中的比例。

3 结论

采用微波消解-GFAAS 法,对辽宁沿海城市市售代表性食用海鱼和贝类中重金属(镉、铬、铜、铅、铁、锌)含量进行了检测。结果显示:重金属在不同地区、不同鱼种、不同鱼组织器官中的分布存在差异;所检测海鱼样品中 Cr、Zn 和 Cu 含量均低于国家限量标准,部分鱼样中 Pb 含量超标,但主要分布在内脏非食用部分,因此适量食用海鱼不会对人体造成危害;部分鱼肉和贝类样品中镉虽超过国家限量,但人均每周消费鱼量有限,因此仍低于 PTWI 推荐量,即在人体可耐受范围之内。因此辽宁沿海地区常见

表8 人均实际重金属摄入量

Table 8 Estimated weekly intakes for the fish and shellfish consumed by people

元素	PTWI ^a (mg/kg·bw)	PTWI ^b (mg)	鱼类			贝类		
			金属含量 ^c (mg/kg)	摄入量/周 (mg)	占 PTWI (%)	金属含量 ^c (mg/kg)	摄入量/周 (mg)	占 PTWI (%)
Cd	0.007	0.42	0.11	0.02	4.80	2.43	0.44	1.05
Cr	0.0067	0.40	0.79	0.14	35.00	0.46	0.08	20.00
Cu	3.5	210	4.46	0.81	0.39	20.70	3.77	1.80
Fe	5.6	336	58.01	10.56	3.14	76.24	13.88	4.13
Pb	0.025	1.5	0.09	0.016	1.07	0.41	0.07	4.67
Zn	7.0	420	20.79	3.78	0.90	35.41	6.44	1.50

注:a:每周可耐受摄入量(mg/kg·bw);b:成人(体重60kg)每周可耐受摄入量(mg);c:表中各金属含量为所检测的鱼类和贝类中最大含量,参见表6和表7。

的海鱼和贝类可食用,但仍有必要控制其摄入量。

参考文献

- [1]徐永江,柳学周,马爱军.重金属对鱼类毒性效应及其分子机理的研究概况[J].海洋科学,2004,28(10):67-70.
- [2]Türkmen M, Türkmen A, Tepe Y, et al.Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean seas [J]. Food Chemistry, 2009, 113:233-237.
- [3]Demirel S, Tuzen M, Saracoglu S, et al.Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some food materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152: 1020-1026.
- [4]范永胜,陈江麟,刘文新,等.渤海沿岸底栖贝类体内微污染物残留[J].海洋环境科学,2008,27(1):25-29.
- [5]Mustafa T.Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea, Turkey [J]. Food and Chemical Toxicology, 2009, 47:1785-1790.

- [6]刘丹赤,邵长明.鱼体内重金属含量测定及其分布状况的研究[J].中国测试技术,2007,33(4):121-122.
- [7]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.
- [8]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, 90:67-70.
- [9]Monirith I, Ueno D, Takahashi S, et al.Asia - Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries [J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46:281-300.
- [10]杨丽华,方展强,郑文彪,等.广州市场食用鱼和贝类重金属含量及评价[J].环境科学与技术,2002,25(6):15-17.
- [11]高俊全,李筱薇,赵京玲.2000年中国总膳食研究—膳食铅、镉摄入量[J].卫生研究,2006,35(6):750-754.

(上接第62页)

者以及不同实验批次之间的差别,得出的检出限和定量限数据往往差别比较大,而应用统计学模型得出的检出限和定量限数据相对科学可靠。已有文献报道使用统计学方法推断荧光定量PCR检测限的^[7],目前多应用于医学领域,并没有应用于转基因植物检测的相关文献。本文选用美国材料测试协会的有关标准给出的基于统计学的方法,ISO11843给出的方法主要是基于线性或非线性校准情形。传统的 3σ 和 10σ 的方法仅适用于常数标准差情形,这在实际中往往很少满足。而ASTM6091和6512给出的方法则考虑了包括常数标准差在内的四个备选模型,因而其适用范围最广。同时确定选择方法时应考虑的一些原则(如可操作性、实施费用等);其次,对基因检测数据的特点进行详细的分析(包括正确性、精密度和不确定度及统计分析等);然后,确定适用于基因检测方法检出限和定量限的计算方法,并就选择的方法设计合理的水平(即选择测试多少个不同水平,这些水平怎么确定等)。最后,对所选的方法进行一定的验证,以说明合理性。通过以上的研究工作,在实验数据统计基础上,我们得出三种转基因植物Rt-PCR反应检出限和定量限结果分别为:转基因玉米NK603检出限5拷贝,定量限14拷贝;转基因棉花Mon15985检出限5拷贝,定量限12拷贝;转基因油菜Oxy235检出限4拷贝,定量限9拷贝。

本文研究建立的转基因植物实时荧光定量PCR反应检出限和定量限确定方法,是利用统计学方法对转基因植物荧光定量PCR反应检出限和定量限研究的一个积极尝试,可用于其他转基因植物检测中检出限和定量限的确定,并通过在今后其他转基因植物检测中的应用而使该方法得到不断的完善。

参考文献

- [1]邓汉超,尹长城,刘国振,等.转基因植物核酸成分检测技术研究进展[J].中国生物工程杂志,2011,31(1):86-95.
- [2]Freiser H, Nancollas GH. Compendium of analytical nomenclature [M]. 1st ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 1978.
- [3]Wilrich P, ISO 11843-2-2000, Capability of Detection [S]. USA: ISO/TC69/SC6, ISO, 2000.
- [4]EPA, Revised assessment of detection and quantitation approaches [R]. EPA, 2004. <http://www.epa.gov/waterscience/methods/det/faca/techworkgroup/>
- [5]ASTM D6091 - 07. Standard practice for 99%/95% interlaboratory detection estimate (IDE) for analytical methods with negligible calibration error [S]. USA: ASTM, 2007.
- [6]ASTM D6512 - 07. Standard practice for interlaboratory quantitation estimate [S]. USA: ASTM, 2007.
- [7]王文清,王昌富,袁琳,等.实时荧光定量PCR检测限的统计推断[J].实用医技杂志,2007,14(11):1382-1383.