

烟台近海海域经济类海洋生物体内 Sn、Hg 的含量分析

邵立娜¹, 任宗明², 张高生^{2*}, 陈琳琳², 刘东艳², 王子健³, 赵建平⁴

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所海岸带环境过程重点实验室, 烟台 264003; 3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 4. 宁波市环境监测中心, 宁波 315012)

摘要: 为评估烟台近海海域海产品中重金属 Sn 和 Hg 的污染状况, 2009 年 7 月, 在该海域的 3 个海区, 采集了 3 种常见虾、蟹样品, 同时市场上购买了 7 种双壳贝类样品. 利用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定了生物体中 Sn 和 Hg 的含量. 结果表明, 不同物种体内 Sn 和 Hg 含量不同, 变化范围 (以干重计, 下同) 分别为 0.375 ~ 0.570 mg·kg⁻¹ 和 0.060 ~ 0.340 mg·kg⁻¹, 平均值分别为 0.470 mg·kg⁻¹ 和 0.140 mg·kg⁻¹; 就市售双壳贝类而言, 牡蛎对 Sn 有较高的累积能力, Sn 含量为 0.570 mg·kg⁻¹, 而紫贻贝对 Hg 的累积量最高, 为 0.340 mg·kg⁻¹, P_i 为 1.13, 属于严重污染; Sn 和 Hg 的含量分别在栉孔扇贝和竹蛭体内最低; 对于采集的生物样品, 对照区中虾蛄、鼓虾和隆背蟹体内 Sn 和 Hg 平均含量均低于排污区和港口区, 其中 Sn 平均含量分别为: 0.520 mg·kg⁻¹ (港口区)、0.470 mg·kg⁻¹ (排污区) 和 0.290 mg·kg⁻¹ (对照区), Hg 平均含量分别为: 0.160 mg·kg⁻¹ (港口区)、0.157 mg·kg⁻¹ (排污区) 和 0.137 mg·kg⁻¹ (对照区). 与其他研究结果相比, 本调查中生物体内 Sn 的含量处于中等水平, 而 Hg 含量较高. 但除紫贻贝外, 其他生物体中 Hg 含量均符合《农产品安全质量无公害水产品安全要求》(目前国家尚无 Sn 的规定限值). 上述结果表明, 该近海海域未显著受到重金属 Sn 和 Hg 的污染; 但从健康考虑, 人们应食用远离排污区和港口区的海产品.

关键词: Sn; Hg; 累积; 近海生物; 烟台

中图分类号: X174 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)06-1696-07

Study on Concentrations of Sn , Hg in Some Edible Marine Organisms in Yantai Coastal Areas

SHAO Li-na¹, REN Zong-ming², ZHANG Gao-sheng², CHEN Lin-lin², LIU Dong-yan², WANG Zi-jian³, ZHAO Jian-ping⁴

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Key Laboratory of Coastal Environment Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 4. Ningbo Environmental Monitoring Center, Ningbo 315012, China)

Abstract: To evaluate the contamination of Sn and Hg in the seafood in Yantai coastal areas, three kinds of wild shrimps and crabs were collected from three zones located in the coast in July 2009. At the same time, seven kinds of mollusks were purchased from the local market. The concentrations of Sn and Hg in the samples were analyzed using an Agilent 7500i inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS). The results showed that Sn and Hg concentrations in all the samples were different, with the ranges of 0.375–0.570 mg·kg⁻¹ and 0.060–0.340 mg·kg⁻¹ (d. w.) and the average values of 0.470 and 0.140 mg·kg⁻¹, respectively. For the mollusk samples, *Concha ostreae* was highly enriched with Sn, with the value of 0.570 mg·kg⁻¹, while *Mytilus edulis* was obviously enriched with Hg, with the value of 0.340 mg·kg⁻¹. The value of P_i was 1.13, which indicated that *Mytilus edulis* was seriously polluted. The concentrations of Sn and Hg in *Chamys farreri* and *Sol sricus* were the lowest, respectively. For the collected samples, the average concentrations of Sn and Hg in *Oratosquilla oratoria*, *Alpheus brevirostratus* and *Carpilius convexus* in the background area were all lower than those in sewage outfall area and port area, the average concentrations of Sn were 0.520 mg·kg⁻¹ (port area), 0.470 mg·kg⁻¹ (sewage outfall area) and 0.290 mg·kg⁻¹ (background area), the average concentrations of Hg were: 0.160 mg·kg⁻¹ (port area), 0.157 mg·kg⁻¹ (sewage outfall area) and 0.137 mg·kg⁻¹ (background area). Compared with other reports, the Sn level in the studied marine organisms was moderate, but the Hg level was a little higher. However, the concentrations of Sn and Hg in the studied marine seafood were all below the limit for agriculture product safety requirements for non-environmental pollution products, except Hg in *Mytilus edulis* (the national standards of Sn haven't been established). The results suggested that the coastal areas studied were not significantly polluted by the heavy metals of Sn and Hg. However, from the view of human health, people should consume the seafood away from the sewage outfall area and port area.

Key words: Sn; Hg; accumulation; marine organisms; Yantai

收稿日期: 2010-07-05; 修订日期: 2010-09-21

基金项目: 环保公益性行业科研专项 (200809147); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07527-002-06); 中国科学院知识创新工程 (KZCX2-YW-Q07-04)

作者简介: 邵立娜 (1985 ~) 女, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋生态环境, E-mail: m6shao@126.com

* 通讯联系人, E-mail: gs zhang@yic.ac.cn

近年来,随着我国社会经济快速发展和工业化进程,导致大量重金属污染物通过不同方式进入到各种水体,尤其是近海海域。重金属物质由于其毒性、生物积累性、沿食物链传递性和不可生物降解性等特点,在全世界范围内受到越来越广泛的关注^[1-2]。进入近海海域的重金属污染物对生态系统具有很大威胁^[3-4],不仅降低了海洋物种多样性,而且破坏了海洋生物体的栖息地;同时,重金属还可以通过食物链进入人体,对人类健康造成威胁。由于海洋生物对重金属有很强的富集能力,利用海洋生物监测相关海洋污染也受到世界海洋专家和政府部门的普遍关注^[5-6]。因此,海洋生物体内重金属的含量分析,对于评价海洋水体及沉积物重金属污染状况、评估海产品质量安全和对人类健康的影响具有重要作用。

烟台近海海域是我国北方重要且传统的养殖海区之一,但是近十几年来,由于人口的快速增长,污水的大量排放和船舶运输业的发展,使烟台近海海域生态系统受到严重的污染和破坏^[7]。Sn 和 Hg 是 2 种常见的重金属,其污染对海洋生物影响巨大。有机锡类化合物属于内分泌干扰物,广泛用于船舶防腐;汞通过微生物的作用可以转化成甲基汞被海洋生物吸收并在体内蓄积,通过组织损伤和活性物质抑制,导致生物的毒性效应。这两类污染物均可通过食物链逐级积累、放大,最终进入人体产生健康危害^[8-9]。一些学者对烟台近海海域经济类海洋生物

体内 Sn 和 Hg 含量做了研究,Zhou 等^[10]于 2001 年发表了中国 7 个城市海产品中丁基锡的调查结果,杨小玲等^[11]对 2004 年在渤海近岸水体中采集的贻贝和牡蛎生物样品体内三丁基锡含量做了调查,Wang 等^[12]研究了 2002 和 2003 年环渤海一些采样区软体动物体内 Hg 含量。但是现有研究调查中的经济生物种类不够多样化,且均未同时对 Sn 和 Hg 含量做调查。本研究主要通过对烟台海域诸多经济类海洋生物中重金属 Sn 和 Hg 含量分析,确定重金属在生物体内的累积含量,进而评价该海域 Sn 和 Hg 的污染状况,以期评估相关海产品质量安全和对人体健康的潜在危害提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与预处理

实验所用的样品为 2009 年 7 月在烟台近海海域 3 个采样区(见图 1)(排污区、港口区、对照区)利用网托采集的虾蛄、鼓虾、隆背蟹和在市场购买的 7 种食用贝类(见表 1)。现场采集虾蟹样品时,将样品用原位置的海水冲洗干净,放入聚乙烯袋中冰冻后带回实验室,真空冷冻干燥 1 周后,研磨成粉(200 目)并低温保存。因所选市场离实验室较近,市售贝类买完后直接拿回实验室冷冻。在进行分析前,样品先在实验室常温解冻,用解剖刀将双壳生物样品软硬体分离,取整体软组织供分析,并对组织进行匀浆。具体方法参照文献[13]。

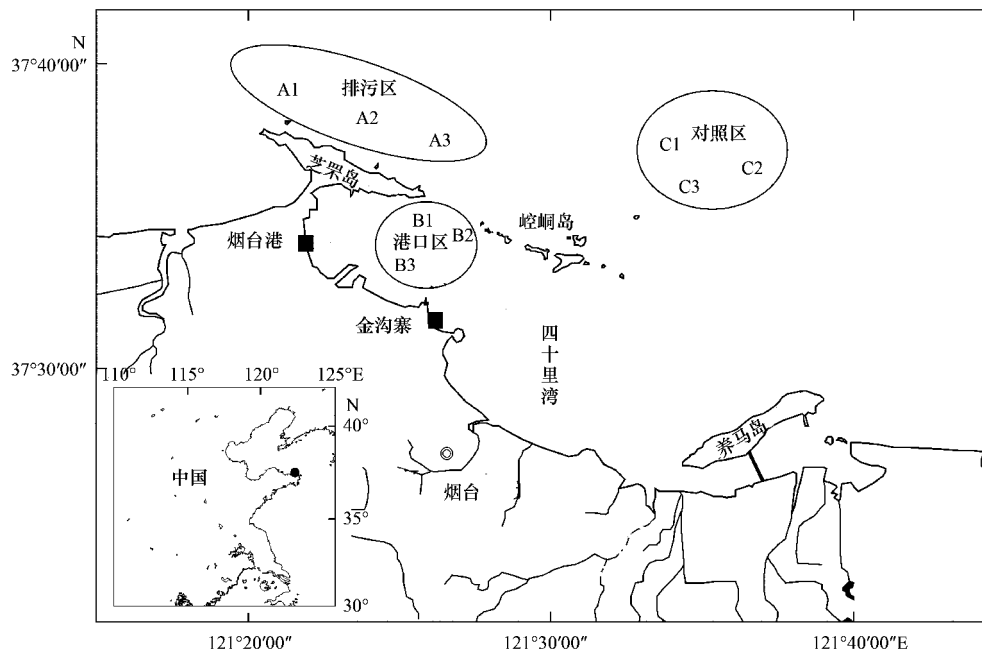


图 1 烟台近海海域采样点示意

Fig. 1 Sampling sites in Yantai coast areas

表 1 烟台海域地区市售生物样品种类

Table 1 Mollusk species purchased from the seafood markets of Yantai area

种类	文蛤	栉孔扇贝	紫贻贝	毛蚶	牡蛎	竹蛭	紫石房蛤
拉丁名	<i>Meretrix meretrix</i>	<i>Chiamys farrer</i>	<i>Mytilus edulis</i>	<i>Scapharca subcrenata</i>	<i>Concha Ostreae</i>	<i>Sol sricus</i>	<i>Saxidomrs purpuratus</i>
缩写	<i>Mer</i>	<i>Chi</i>	<i>Myt</i>	<i>Sca</i>	<i>Con</i>	<i>Sol</i>	<i>Sax</i>

1.2 生物质量评价方法

重金属富集程度的评价采用生物质量指数法^[14],计算公式如下: $P_i = C_i/S_i$,式中, P_i 为重金属*i*的生物质量指数, C_i 为重金属*i*的实测值, S_i 为重金属*i*的标准值.评价标准参见文献[15],其中 Hg $\leq 0.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,国家尚无 Sn 的规定限值.生物质量的判别标准: $P_i < 0.2$ 为未污染, $0.2 \sim 0.6$ 为轻污染, $0.6 \sim 0.8$ 为中污染, $0.8 \sim 1.0$ 为重污染, > 1.0 为严重污染^[16].一般认为,当 $P_i \leq 1.0$ 时,生物质量符合标准,可以安全食用;当 $P_i > 1.0$ 时,生物质量超标,不能安全食用^[17].

1.3 实验仪器与试剂

所用仪器包括:电感耦合等离子体质谱仪 Agilent7500i ICP-MS (Agilent Technologies Co. Ltd, USA),CEM 微波消解仪 PA-016_TY5829.实验所用 HNO_3 、 H_2O_2 均为德国产 Merck 超纯试剂.

1.4 检测方法

所有玻璃器皿、消解生物样品用的聚四氟乙烯容器、塑料器皿 (PET)、工具等均用 50% (体积分数)硝酸浸泡 12 h,然后用 Milli-Q 超纯水洗净,烘干备用.

样品测定的具体步骤:用电子天平精确称量 0.100 g 样品转移至聚四氟乙烯消解罐内,每个样品加入 10 mL HNO_3 (65% ~ 68%),于 40℃ 加热 24 h,冷却后,加入 6 mL 30% 的 H_2O_2 ,按微波消解系统操作规程,采用梯度升温的方式进行微波加热,在 50℃ 保持 1 h,之后升温至 160℃ 下保持 4 h,使样品消解完全.待消化液消化完全后,冷却至室温,将消化液移至到 PET 管中用去离子水定容至 50 mL.分别采取同样的消化及分析步骤分别同步测定试剂空白和质控样贻贝标准物质 GBW 08571 中 Hg 含量和扇贝标准物质 GBW 10024 中 Sn 的含量.

用 ICP-MS 进行分析时,采用外标法,每个样品做 3 个平行样.为了验证分析方法的准确度,同步测定了国家一级标准物质贻贝 (GBW 08571) 的 Hg 的含量和国家一级标准物质扇贝 (GBW 10024) 中 Sn 的含量.标准生物样品中 Sn 和 Hg 的回收率为 86.7% ~ 112.4%,各测定值与标准值的相对偏差

$< 10\%$,表明本实验对样品的分析方法是可靠的.

2 结果与分析

2.1 市售贝类生物体中 Sn 和 Hg 的含量分析

对市售的 7 种双壳贝类生物样品进行重金属含量检测,各生物体内 Sn 和 Hg 的含量如图 2 所示.

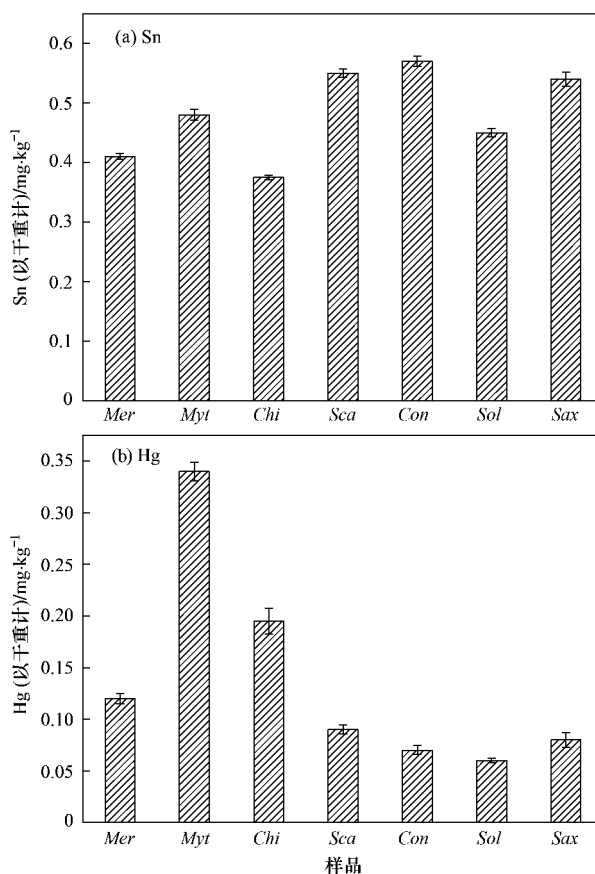


图 2 烟台海域地区市售生物样品中 Sn 和 Hg 含量

Fig. 2 Sn and Hg concentrations in mollusks collected from seafood market in Yantai coast area

Sn 和 Hg 在调查的生物体内均有残留,检出率为 100%. Sn 的含量明显高于 Hg,含量 (以干重计,下同) 变化范围分别为 $0.375 \sim 0.570 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.06 \sim 0.340 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量分别为 $0.470 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.140 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.不同种类的生物体对 Sn 和 Hg 蓄积能力不同,其中,竹蛭体内 Hg 的含量最低,仅为 $0.060 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;而紫贻贝体内含量最高,

为 $0.340 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 此值稍微超过了文献 [15] 规定的 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 表明贻贝对 Hg 的累积能力明显高于其他贝类, 这可能是由于 Hg 的毒性较大, 很容易与其体内巯基结合有关^[18], 值得进一步深入探讨. 本结果与李秀珠^[19] 关于贻贝对 Hg 的累积量为最高的结论一致. 生物体中的重金属累积量除了因种类而异外, 还与生物个体大小、以及生物食性等有关^[20]. 为评价烟台地区经济类水产品中的 Hg 含量水平、污染程度和食用质量, 采用生物质量指数法对贝类体内 Hg 含量进行评价. 评价结果表明 (表 2), 对于市售贝类生物样品, Hg 在紫贻贝样品中富集程度最高, 为严重污染; 栉孔扇贝次之, 为中污染; Hg 在其余生物样品中 P_i 在 $0.2 \sim 0.6$ 之间, 均为轻污染. 考虑到人体健康, 人们不能安全食用此调查中的紫贻贝.

Sn 在不同的生物样品中含量也存在差异, 但并不特别显著. 其中 Sn 在栉孔扇贝中的含量最低, 为 $0.375 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 在牡蛎体内最高, 为 $0.570 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 结果表明栉孔扇贝对 Sn 的富集能力明显低于其他贝类, 而牡蛎富集 Sn 能力较强. 本调查结果略高于杨小玲等^[11] 对烟台近岸水体牡蛎体内 Sn 含量 ($0.336 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). 对于市售的生物样品, 若其来源于养殖区, 体内较高的 Sn 含量可能是由于养殖设施如养殖网箱和围栏上面涂有含 Sn 的化合

物; 若来源于野外采集, 可能是与该海域内使用含 Sn 涂料的船舶有关, 具体原因尚需进一步研究. 据国外报道, 有机锡类衍生物, 包括三丁基锡和三苯基锡污染严重的海域, 尤其是港湾等航运发达且流水不畅的水域, 常会发现牡蛎壳的异常增厚现象^[21-22], 由此可知海水中 Sn 含量的变化对牡蛎可产生较为明显的影响. 因此可推断, 本调查所用样品的来源海域水体中 Sn 含量较高. 此外, 由于 Sn 的污染在全球范围内已普遍存在, 但我国目前还没有相应的限制法规, 欧盟推荐的丁基锡可接受的每日摄入量 (ADI) 为 $0.25 \mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$, 对一个 60 kg 体重的人, 丁基锡的每日摄入量应不超过 $15 \mu\text{g}$. 我国居民平均海产品每日消费量为 68.8 g ^[11], 如果烟台海域水产品按本研究的平均 Sn 含量 $0.488 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 计算, 每日摄入量为 $33.6 \mu\text{g}$, 已经超过这一限量标准. 对食用此类水产品的居民而言, 存在健康风险.

2.2 甲壳类生物样品中 Sn 和 Hg 含量空间差异性

水生生物体的重金属含量空间差异分析能直观地、定性地反映该区域的环境质量^[23]. 本研究中, 为了探讨生物体内重金属含量空间差异, 对采集到的 3 个采样区 (排污区、港口区、对照区) 的虾蛄、鼓虾、隆背蟹 3 种生物样品进行了重金属 Sn 和 Hg 含量分析, 结果如图 3 所示.

表 2 生物体内 Hg 含量 (以干重计) 及生物质量评价 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 2 Hg concentrations in organisms (d. w.) and the results of organism quality assessment / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

生物种类	文蛤	紫贻贝	栉孔扇贝	毛蚶	牡蛎	竹蛭	紫石房蛤	对照区			排污区			港口区		
								虾蛄	鼓虾	隆背蟹	虾蛄	鼓虾	隆背蟹	虾蛄	鼓虾	隆背蟹
Hg	0.120	0.340	0.195	0.090	0.070	0.060	0.080	0.150	0.140	0.130	0.200	0.150	0.120	0.160	0.100	0.220
P_i	0.40	1.13	0.65	0.30	0.23	0.20	0.27	0.50	0.47	0.43	0.67	0.50	0.40	0.53	0.33	0.73

从图 3 可知, 对照区中 3 种生物体内 Sn 的累积量明显低于排污区和港口区, 平均含量分别为: $0.520 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (港口区), $0.470 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (排污区) 和 $0.290 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (对照区). 在 3 种生物体内, 虾蛄体内 Sn 含量变化最为明显, 这可能是因为虾蛄是营穴居的生活方式, 可以从沉积物中摄取所需营养物质^[24], 因此, 沉积物中重金属含量不同直接导致虾蛄体内 Sn 含量的差异. 对照区虾蛄体内 Sn 含量与排污区和港口区的明显差异暗示这 2 个区域水体中 Sn 含量较高. 同时, 港口区中鼓虾和隆背蟹的 Sn 含量明显高于排污区和对照区, 虾蛄中 Sn 含量略微低于污水排放区, 但明显高于对照区. 导致上述结果的可能原因之一是港口区经常停泊船舶, 而作为防污

涂料一部分的重金属 Sn 广泛应用用于海洋船舶的防护涂层中, 但涂层层中的 Sn 离子会随着高分子分散剂的水解而渗漏, 直接对相关海域水质产生影响 (譬如港口区), 进而导致生物体内 Sn 含量的明显升高^[25-26].

3 个采样区中虾蟹样品体内 Hg 含量基本上也是对对照区低于港口区和排污区, 但差别并没有预想的那样显著. 平均值分别为: $0.160 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (港口区), $0.157 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (排污区) 和 $0.137 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (对照区), 均低于文献 [15] 中的规定. 值得注意的是, 对照区鼓虾、隆背蟹 Hg 含量分别高于港口区和排污区的现象, 此现象的产生也许是由于水体的温度、盐度、光照等环境因素, 其次生物的生命周期、生理

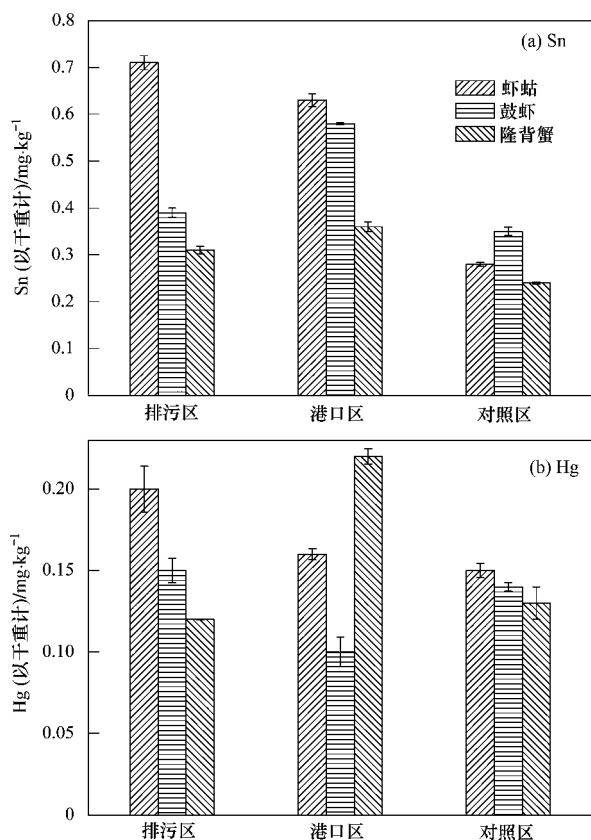


图3 烟台海域采样区生物体内 Sn 和 Hg 的含量分析

Fig.3 Sn and Hg concentrations in shrimp and crab samples collected from three sampling sites in Yantai coast area

状况和摄食习惯也影响重金属元素在海洋生物体内的积累^[27]. 港口区隆背蟹体内 Hg 的富集程度最高(表 2), P_i 为 0.73, 为中污染. 其余生物样品 P_i 值均在 0.2~0.6 之间, 为轻污染. 此外, 港口区和排污区中甲壳类生物样品中 Hg 的含量非常接近, 这可能是由于本调查所选采样区地理位置相对较近, 沉积物中 Hg 含量差异不显著所致^[28]. 有报道指明, 甲壳类一般栖息于靠近底质的环境中, 以沉积物中的多毛类等生物为主要饵料, 故生物的栖息环境对其体内重金属的含量有较大的影响^[29]. 上述结果表明, 港口区内生物体受 Sn 和 Hg 污染最为严重, 且不同区域的相同生物体内 Sn 和 Hg 的含量的差异与其生存的环境直接相关. 但从健康考虑, 人们应食用远离排污区和港口区的海产品.

2.3 不同地区生物体内 Sn 和 Hg 含量水平的比较

为分析该海域海洋经济生物 Sn 和 Hg 污染情况, 分别与文献报道的国内外不同地点、不同年份采集的生物体中 Sn、Hg 含量进行了比较(表 3 和表 4).

表 3 Sn 在不同采样区紫贻贝体内含量比较¹⁾Table 3 Comparison of Sn concentrations in *Myt* among different sampling areas

时间	地点	Sn 含量(干重) /mg·kg ⁻¹	文献
2009 年 7 月	烟台海域	0.520	本研究
	青岛(市售)	0.139	
2008 年(前)	青岛(船舶采样)	15.3	[26]
	厦门	1.21	
2001 年(前)	北京	0.004 [*]	
	天津	0.007 [*]	[10]
	烟台	0.005 [*]	
1997~1999 年	韩国东部和南部沿海	0.01~0.50	[30]
1996 年 7~8 月	珠江三角洲沿海	4.08~47.4	[31]
	印度	0.009 [*]	
1994~1997 年	菲律宾	0.022 [*]	[32]
	泰国	0.020 [*]	
	圣约翰港	0.16~3.67	
1993~1994 年	Burard 海峡	0.80~3.25	[33]
	哈利法克斯港	0.80~2.52	
1998 年 7 月	魁北克市港口区	0.26~2.08	[34]

1) 带* 数据为换算得到, 按 1:5 将湿重含量换算为干重含量^[35~37], 下同; 本研究将不同文献中紫贻贝体内含水率视为一致

表 4 Hg 在不同采样区牡蛎体内含量比较¹⁾Table 4 Comparison of Hg concentrations in *Con* among different sampling areas

时间	地点	Hg 含量(干重) /mg·kg ⁻¹	文献
2009 年 7 月	烟台海域	0.070	本研究
2002 年 7~8 月	威海	0.005 [*]	
2003 年 7~8 月	蓬莱	0.009 [*]	
	天津	0.003 [*]	
	秦皇岛	0.004 [*]	[12]
	葫芦岛	0.003 [*]	
	大连	0.003 [*]	
1998 年 5~6 月	浙江沿岸	0.005 [*]	[23]
1996 年	法国沿岸	0.067	[39]
	卡塔尔	0.315	
2000~2001 年	阿联酋	0.043	
	巴林	0.074	[40]
	阿曼	0.116	

1) 本研究将不同文献中牡蛎体内含水率视为一致

通过对紫贻贝体内 Sn 含量的比较可知, 珠江三角洲沿海地区 Sn 含量最高, 为本研究的 8~90 倍左右, 其附近的诸多有色金属矿山和冶金工厂是导致此现象出现的主要原因^[31]. 其次 Sn 含量较高值出现在青岛船舶采样的紫贻贝体内, 是本调查中船舶采集样品的 35.75 倍, 这主要是因为, 该贝类样品采集于受污染的涂料层上. 表明海洋贝类一旦黏附在

船底钢板的防污涂料层上,经过一段时间,涂料层内所含的金属离子水解,一部分进入到贝类动物的脏器里,导致重金属元素在生物体内存储^[26]。本调查紫贻贝中 Sn 的含量是 Zhou 等^[10]对烟台海域调查的 10 倍左右,说明近年来由于近海航运及渔业快速的发展,烟台海域已经受到较为严重的污染。与国外资料相比,本调查中贻贝体内 Sn 含量水平高于韩国、印度、菲律宾和泰国这些发展中国家,但远远低于加拿大的圣约翰港、Burard 海峡、阿利法克斯港和魁北港口区。可能是由于发达国家经济发达,有机锡化合物使用量相对较高,因此发达国家有机锡污染普遍比发展中国家严重,相应的海洋生物体内有机锡浓度也高于发展中国家^[38]。可知,烟台海域紫贻贝体内 Sn 含量在国内外处于中等水平。

表 4 列举了国内外一些不同海域牡蛎体内 Hg 含量。本调查牡蛎体内 Hg 含量高于除卡塔尔、巴林和阿曼的其他海域,此现象的产生应该是沿海工农业排污,沿海公路交通污染等多种污染源共同作用的结果。但本调查中牡蛎体内 Hg 含量未超出海产品安全标准,表明该海域牡蛎并未受到严重的 Hg 污染,但是食用这些海产品仍会对人体健康存在潜在的危害。有关部门应采取措施,及时评价海洋环境质量,加强海域的环境质量监测,严格执行污染物排放标准,以保证海产品质量安全和人类健康。

3 结论

(1) Sn 和 Hg 在不同生物样品中含量不同,变化范围分别为 0.375 ~ 0.570 mg·kg⁻¹ 和 0.060 ~ 0.340 mg·kg⁻¹,平均含量分别为 0.470 mg·kg⁻¹ 和 0.140 mg·kg⁻¹。除紫贻贝中 Hg 的含量稍微超过了《农产品安全质量无公害水产品安全要求》的规定,其他采集和市售的生物样品中的 Hg 含量均未超标。牡蛎体内 Sn 含量较高,可间接说明样品的来源海域水体中 Sn 含量较高。

(2) 港口区生物体内 Sn 和 Hg 含量相对较高。对照区中 3 种生物体内 Sn 的累积量明显低于排污区和港口区,虾蛄表现最为明显。生物体内 Hg 含量基本上也是对照区低于港口区和排污区,但对照区鼓虾、隆背蟹体内 Hg 含量分别高于港口区和排污区。

(3) 本研究烟台海域紫贻贝体内 Sn 的含量是 2001 年调查结果的 10 倍左右,在国内外处于中等水平。牡蛎体内 Hg 含量未超出海产品安全标准。

参考文献:

- [1] Sivaperumal P, Sankar T V, Viswanathan Nair P G. Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-a-vis international standards [J]. Food Chemistry 2007, **102**(3): 612-620.
- [2] Firat Ö, Gök G, Çoğun H Y, et al. Concentrations of Cr, Cd, Cu, Zn and Fe in crab *Charybdis longicollis* and shrimp *Penaeus semisulcatus* from the Iskenderun Bay, Turkey [J]. Environmental Monitoring and Assessment 2008, **147**(1-3): 117-123.
- [3] Gümgüm B. Heavy metal pollution in water, sediment and fish from the Tigris River in Turkey [J]. Chemosphere, 1994, **29**(1): 111-116.
- [4] Matta J, Milad M, Manger R, et al. Heavy metals, lipid peroxidation and ciguatera toxicity in the liver of the Caribbean barracuda (*Sphyraena barracuda*) [J]. Biological Trace Element Research, 1999, **70**(1): 69-79.
- [5] Uthe J F, Chou C L, Misra R K, et al. Temporal trend monitoring: introduction to the study of contaminant levels in marine biota [R]. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, 1991, Report 14, Copenhagen.
- [6] UNEP. Guidelines for monitoring chemical contaminants in the sea using marine organisms (United Nations Environmental Programme) [R]. Reference methods for marine pollution studies, 1993, Report 6, Athens.
- [7] Yu L, Hao Y J, Cai Y Y. Annual variation of nutrient and Chla during HABs' periods in Sishili Bay [J]. Chinese Marine Environmental Science 2009, **28**(5): 558-561.
- [8] Ullrich S M, Tanton T W, Abdrashitova S A. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 2001, **31**(3): 241-293.
- [9] 卢大胜, 汪国权, 温忆敏, 等. 四乙基硼化钠衍生化和 GC-MS 测定水产品中的有机锡 [J]. 环境与职业医学 2009, **26**(4): 412-416.
- [10] Zhou Q F, Jiang G B, et al. Small-scale survey on the contamination status of butyltin compounds in seafood collected from seven Chinese cities [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2001, **49**(9): 4287-4291.
- [11] 杨小玲, 杨瑞强, 江桂斌. 用贻贝、牡蛎作为生物指示物监测渤海近岸水体中的丁基锡污染物 [J]. 环境化学, 2006, **25**(1): 88-91.
- [12] Wang Y W, Liang L N, Shi J B, et al. Study on the contamination of heavy metals and their correlations in mollusks collected from coastal sites along the Chinese Bohai Sea [J]. Environment International 2005, **31**(8): 1103-1113.
- [13] GB 17378.6-1998, 海洋监测规范 [S].
- [14] 酆桂芬. 环境质量评价 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 36-44.
- [15] GB 18406.4-2001, 农产品安全质量无公害水产品安全要求 [S].
- [16] 高如承, 尤玉博. 福州市沿海双壳类动物重金属研究 [J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 1992, **8**(1): 83-88.

- [17] 崔毅, 幸福言, 马绍赛, 等. 乳山湾贝类体内重金属含量及其评价研究[J]. 海洋水产研究, 1997, **18**(2): 46-54.
- [18] 周启星, 孔繁翔, 朱琳. 生态毒理学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [19] 李秀珠. 福建省海水养殖贝类的总汞含量及风险评价[J]. 生态学杂志, 2009, **28**(1): 58-63.
- [20] 杨美兰, 林钦, 王增焕, 等. 大亚湾海洋生物体重金属含量与变化趋势分析[J]. 海洋环境科学, 2004, **23**(1): 41-43.
- [21] Hoch M. Organotin compounds in the environment—an overview [J]. Applied Geochemistry, 2001, **16**(7-8): 719-743.
- [22] Veltman K, Huijbregts M A J, Van den Heuvel-Greve M J, et al. Organotin accumulation in an estuarine food chain. Comparing field measurements with model estimations [J]. Marine Environmental Research, 2006, **61**(5): 511-530.
- [23] 吕海燕, 曾江宁, 周青松, 等. 浙江沿岸贝类生物体中 Hg, Cd, Pb, As 含量的分析[J]. 东海海洋, 2001, **19**(3): 25-31.
- [24] 黄长江, 赵珍. 湛江港海域海产品中重金属残留及评价[J]. 汕头大学学报: 自然科学版, 2007, **22**(1): 30-36.
- [25] 周名江, 李正炎. 海洋环境中的有机锡及其对海洋生物的影响[J]. 环境科学进展, 1994, **2**(4): 67-76.
- [26] 王俊莲, 王凤奇, 于杰, 等. 我国部分海域贝类动物内脏重金属生物存储受海洋船舶防污涂料影响的调查分析[J]. 科学通报, 2008, **53**(8): 900-903.
- [27] 潘金培, 王肇鼎. 中国科学院大亚湾海洋生物综合实验站研究年报[R]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [28] 国家海洋局. 2009年中国海洋环境质量公报[R]. 北京: 国家海洋局, 2010.
- [29] 王增焕, 林钦, 王许诺, 等. 大亚湾经济类海洋生物体的重金属含量分析[J]. 南方水产, 2009, **5**(1): 23-28.
- [30] Hong H, Takahashi S, Min B, et al. Butyltin residues in blue mussels (*Mytilus edulis*) and arkshells (*Scapharca broughtonii*) collected from Korean coastal waters [J]. Environmental Pollution, 2002, **117**(3): 475-486.
- [31] Fang Z Q, Cheung R Y H, Wong M H. Heavy metals in oysters, mussels and clams collected from coastal sites along the Pearl River Delta, South China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2003, **15**(1): 9-24.
- [32] Tanabe S, Prudente M, Kan-Atireklap S, et al. Mussel watch: marine pollution monitoring of butyltins and organochlorines in coastal waters of Thailand, Philippines and India [J]. Ocean and Coastal Management, 2000, **43**(8): 819-839.
- [33] Chau Y K, Maguire R J, Brown M, et al. Occurrence of organotin compounds in the Canadian aquatic environment five years after the regulation of antifouling uses of tributyltin [J]. Water Quality Research Journal of Canada, 1997, **32**(3): 453-521.
- [34] Regoli H M, Chan Y, De Lafontaine, et al. Organotins in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) and sediments of the Quebec City Harbour area of the St. Lawrence River [J]. Aquatic Toxicology, 2001, **53**(2): 115-126.
- [35] Shuck G S, Chandra S V. Effect of manganese on carbohydrate metabolism and mitochondrial enzymes in rats [J]. Acta Pharmacologica et Toxicologica, 1982, **51**(3): 209-216.
- [36] Magour S. Effect of daily oral intake of Mn on free polysomal protein synthesis of rat brain [J]. Acta Pharmacologica et Toxicologica, 1983, **53**(2): 88-91.
- [37] 孙萍, 黄长江, 乔永民, 等. 汕头港及其邻近水域潮间带海产动物体内重金属污染的调查[J]. 热带海洋学报, 2004, **3**(4): 56-62.
- [38] 高俊敏, 胡建美, 郑泽根. 海洋生物的有机锡化合物污染[J]. 海洋科学, 2006, **30**(5): 65-69.
- [39] Claisse D, Cossa D, Bretaudeau-Sanjuan G, et al. Methylmercury in molluscs along the French coast [J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, **42**(4): 329-332.
- [40] De Mora, Fowler S, Wyse S W, et al. Distribution of heavy metals in marine bivalves, fish and coastal sediments in the Gulf and Gulf of Oman [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, **49**(5-6): 410-424.