

水产品中重金属镉污染的那些事儿

孙欣 任硕 郑江 周琬 李文越 赵文亮 封卓然 樊祥*

(上海海关 上海 200135)

摘要 本文首先对水产品中重金属镉污染的危害和产生原因进行了科普介绍,并对相关法规要求进行阐述说明,特别针对我国与欧盟在监管层面的区别进行了比较分析。选取了镉污染风险较高的面包蟹为例,做了食用安全风险评估,为广大消费者提供了有价值的健康参考。最后,针对水产品中镉的分析方法,从制样、样品前处理、检测等方面,提供了最新的技术思路和方法分析。

关键词 水产品;重金属;镉;污染

中图分类号 S94

Cadmium Pollution in Aquatic Products

SUN Xin, REN Shuo, ZHENG Jiang, ZHOU Wan, LI Wenyue,

ZHAO Wenliang, FENG Zhouan, FAN Xiang*

(Shanghai Customs, Shanghai, 200135, China)

Abstract: This article introduces the hazards of cadmium pollution in aquatic products and the causes of pollution. It also introduces the relevant standard revision, especially for the differences between China and the EU in the regulatory level. This article also selected the crab which was seriously polluted by cadmium as an example to do a food risk assessment, which provided a valuable health reference for the majority of consumers. At the end of the article, the latest technical operation ideas and method guides are provided for the analysis methods of cadmium in aquatic products from the aspects of sample preparation, determination and specific detection.

Key Words: Aquatic Products; Heavy Metal; Cadmium; Pollution

1 前言

螃蟹、鱼、虾、贝类等许多种类丰富的海鲜、河鲜(以下统称为“水产品”),因其“低脂肪、高蛋白、味鲜美”等优点,深受大家喜爱。但是,水产品中的重金属污染问题,特别是重金属镉超标的问题,也一直如影随形——水产品到底能不能放心吃呢?

2 残酷的现实——水产品“镉超标问题”严重

2.1 定义和危害

重金属镉(Cd)(图1)是水产品持久性污染物之一,是水产品“绿色食品”评价的重要指标。近年来随着工农业的发展,水体环境中重金属污染加剧,通过水产动物的富集作用和食物链的传递,对人类健康不断构成潜在威胁,也直接影响到我国水产品的进出口贸易。

镉危害:可在人体中积累引起急、慢性中毒。急

性中毒——可使人呕血、腹痛,最后导致死亡;慢性中毒——可对人的肾功能造成损伤,破坏骨骼、致使骨痛、导致骨质软化、甚至瘫痪。



图1 镉元素

第一作者 E-mail: sunxin20201102@163.com; * 通信作者 E-mail: 64054641@qq.com

项目基金:上海市科技项目基金(0392001700);上海海关科研项目基金(SHK006-2020)

收稿日期:2020-11-13

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2 “镉超标水产品”热点事件回顾

近 5 年监管部门抽检中,因“重金属镉超标”而不合格的蟹类占首位,多家知名连锁超市销售的螃蟹也曾被检出不合格。

2020 年 9 月,《消费者报道》整理了国家及省级市场监督管理局于 2015 年 10 月~2020 年 8 月公布的关于螃蟹的质量抽检情况。结果显示,近 5 年监管部门共抽检到不合格蟹类 419 批次,涉及梭子蟹、石头蟹、花蟹、面包蟹等多个品种。不合格原因主要是重金属镉超标,占 87.6%。此外,多家知名连锁超市销售的螃蟹也曾被检出不合格。

皮皮虾、濠尿虾“镉超标问题”也曾“中招”。2020 年 9 月,北京市市场监督管理局组织抽检,检出食用农产品 12 批次样品不合格。

2018 年国家市场监管总局发布了关于 18 批次食品不合格情况的通告,3 批次水产品重金属镉超标,皮皮虾、濠尿虾中招。

梭子蟹、石头蟹、面包蟹等海蟹成为“镉超标问题”重灾区。2018 年河南郑州 9 批次食品查出不合格,水产品镉超标成重灾区,其中 4 批次梭子蟹、石头蟹、面包蟹中查出镉超标。河北省市场监管局 12 月 10 日通报 29 批次不合格食品,其中食用农产品为问题“重灾区”,共有 14 批次不合格,问题集中反映在水产品重金属镉超标。通报显示,有 8 批次水产品涉及重金属镉超标,具体包括 2 批次梭子蟹、2 批次皮皮虾、2 批次扇贝、1 批次河蟹和 1 批次海蟹。

2017 年 7 月,据上海市食药监局通报,4 家海鲜店销售的梭子蟹、膏蟹中检出镉金属超标,最高的超标 7 倍。

2017 年 4 月,南通市食药监局对淡水鱼、海水鱼、海水贝类、虾类等水产品进行了抽检,不合格样品为虾公和梭子蟹,均为重金属镉超标。

3 水产品中“镉”污染是怎么产生的

水产品中镉污染,可能是水产品养殖环境中镉元素的富集导致的。镉,在生物体内降解速度非常缓慢,沿食物链转移蓄积,成为影响水产品食用安全的重要因素之一。海水中镉污染主要来自工业废水,工业废水的排放使近海海水和浮游生物体内的镉含量不断增高。

4 镉——毒性极强的食品污染物

根据 1972 年,FAO 与 WHO 联合专家委员会出具的一份关于食品污染的毒性报告,镉被列为仅次于黄曲霉和无机砷的,杀伤力排位第三的食品污染物。1984 年联合国环境规划署提出的具有全球意义的 12 种危险物中,镉位列榜首。

据了解,镉对人体的危害主要是慢性蓄积性,长期大量摄入镉含量超标的食品可能导致肾和骨骼损伤等。镉在水生生物体内半衰期长,需要 10 到 35 年才能完全代谢掉,并达到较高浓度。如果长期食用镉污染的海产品会导致食用人慢性中毒。1931 年日本出现的一种怪病——“痛痛病”就是由于日本神通川上游的神冈矿山废水引起的镉(Cd)中毒所致。

5 相关标准制修订情况

2020 年,国家对 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》进行了修订,目前正在征求意见阶段。其中涉及水产品中重金属污染物镉的主要变化见图 2。

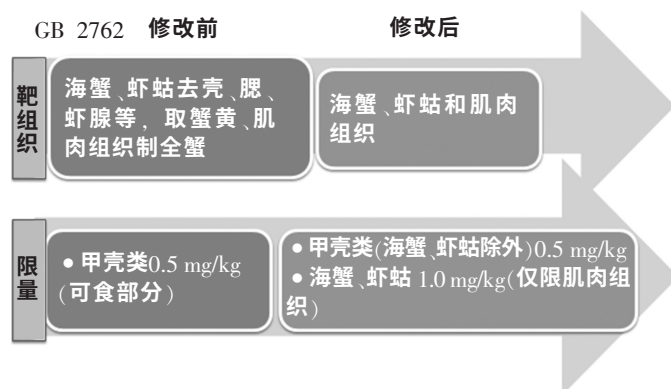


图 2 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》修订前后变化对比

通过分析我国甲壳类中镉含量数据,发现仅海蟹和虾蛄存在镉富集程度略高的现象。甲壳类水产品:根据我国数据分析结果及风险评估假设,参考欧盟甲壳类中镉限量标准,拟将海蟹和虾蛄中镉限量修订为“1.0 mg/kg(仅限肌肉组织)”。

此次甲壳类水产品限量调整与欧盟标准一致,但欧盟对海蟹、虾蛄的食用方式与我国存在一定差异,如德国以食用海蟹、虾蛄的肌肉组织为主,对于蟹黄(卵巢和肝胰腺)、蟹膏(精囊和肝胰腺)、虾蛄黄基本较少食用,而我国消费者则是肌肉组织和蟹蟹

黄均有食用习惯。

欧盟方面的监管机构对海蟹、虾蛄检测要求主要针对肌肉组织,而我国监管机构是对可食用部分。相关关注点差异也是造成欧盟进口的海蟹、虾蛄出现不合格的原因之一,详见图 3。



图 3 中欧对比图

在新版 GB 生效后,海蟹和虾蛄检测的制样则明确不包含蟹黄等部位,可能也会成为逐步引导我国对水产品消费食用习惯的一种方式。

6 以面包蟹为例,一起来看看镉污染风险到底有多大

此次国标修订主要针对水产品中镉污染比较严重的海蟹和虾蛄的限量及靶组织进行,海蟹和虾蛄的靶组织对于我们食用安全有多大危害?因为面包蟹对重金属镉的富集能力较强,所以我们选取面包蟹(图 4)为例,做了一次风险评估^[1]。

通过分析面包蟹重金属镉监测结果,对比面包蟹各个部位重金属镉的含量,使用国家食品安全风险评估中心(China National Center for Food Safety Risk Assessment, CFSA)《食品中化学物健康风险分级技术指南》的风险矩阵方法对面包蟹中重金属镉进行风险等级评价,为水产品质量安全管理提供参考,为消费者饮食健康提出建议。



图 4 面包蟹外观

6.1 面包蟹

面包蟹本身生长对重金属就有需要,就像“催化剂”一样,需要吸收一部分重金属物质进行生长,因而对重金属镉有蓄积能力。从面包蟹各部位镉含量数据看出,面包蟹的重金属镉大多聚集于蟹黄中,蟹肉中含量比较少,全蟹的平均重金属镉含量会受到这些内脏部位中镉含量高低的影响。

面包蟹中镉的含量与其生长年份有关——体型较大、生长年数长的面包蟹性腺发达,蟹黄、蟹膏丰富,富集较多的重金属镉,而体型较小的面包蟹中镉的含量相对较少。面包蟹中重金属的含量还取决于其生长环境——在干净水域中生长的面包蟹,重金属含量自然就低。面包蟹初步估计健康风险等级为中风险。好在面包蟹不属于大众海鲜,一般消费者接触较少。

据文献报道^[2],蟹不同部位中镉的含量高低顺序为:肝胰腺>卵巢(精囊)>腮>胸肌>腿肌,各部位镉含量分布极其不均一,据统计数字表明,蟹黄的镉超标率为大于 80%,腿肌一般不超标,同一蟹体中镉含量蟹黄与腿肌可相差 233 倍。蟹黄、蟹膏富含蛋白质、油脂和胆固醇,同时含有较高的重金属镉。

健康提示:在时令期间食用过多,其风险性也会相对上升,建议消费者尽量少进食面包蟹的蟹黄、蟹膏等部分,远离风险。

7 水产品中镉的分析方法

7.1 水产品制样方法

水产品制样方法详见表 1。

表 1 水产品制样方法

标准编号	取样方法	标准状态
GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量	取可食用部分,经过机械手段去除非食用部分	现行有效
SC/T 3016-2004 水产品抽样方法	至少取 5 只蟹清洗后,取可食用部分(肉及性腺),绞碎混合均匀,至少取 10 只虾清洗后,去虾头、虾皮、肠腺得整条虾肉搅碎混合均匀。贝类,样品清洗后剥离,收集全部软组织 and 体液匀浆	现行有效
NY 5073-2001 无公害食品水产品中有毒有害物质限量	蟹洗净,去皮,取肌肉及生殖腺	已经废止
NY 5073-2006 无公害食品水产品中有毒有害物质限量	无具体描述	现行有效

值得关注的是蟹的制样方法:分别取出蟹黄(或蟹膏)、蟹胸肌、蟹腿肌等部位,用食品加工机绞碎混

合均匀,打成匀浆待用。需要强调的是取完可食部分后一定要放入搅碎机混合打成匀浆,才能保证测量的准确度,避免因样品不均导致平行样品检测值不一致等问题。

需要特别注意的是——“肝胰腺是否取样”的问题。肝胰腺大部分专家认为正常情况下的肝胰腺是可以食用的,并无危害,但是上海卫健委的抽检细则规定不可食部分包括肝胰腺,SC/T 3016-2004 只提及了肉及性腺,GB 2762-2017 要求可食用部分,较为模糊,修订后 GB 2762 取样方式会进一步明确。

7.2 食品中镉的常用测定方法

食品中镉是较容易测定的元素,常用的测定方法有石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、固体进样镉测定仪。

7.3 样品处理方法

样品处理方法主要是湿法消解、微波消解法、压力消解罐消解法。水产样品都很容易消解,样品前处

理较为简单。

7.4 检测方面

7.4.1 石墨炉原子吸收法^[3]

使用该法检测食品中的镉,光谱信号强、灵敏度高、稳定性好,但线性范围太窄,水产样品镉含量较高,需要高倍数的稀释。

7.4.2 ICP-MS 法^[4]

镉没有质谱干扰,使用该法检测镉具有稳定性好、灵敏度高、线性范围宽等优点,是水产品中镉检测的最优选择。

参考文献

- [1] 吴池莹,樊祥,浦莹,等.面包蟹中重金属镉的监测及健康风险评估[J].食品安全质量检测学报 2018,9(8):1960-1965.
- [2] 王剑萍,申屠基康.三种蟹体中重金属镉含量研究[J].中外食品工业,2014(2):36-37.
- [3] 樊祥,伊雄海,张继东,等.石墨炉原子吸收光谱法测定海产品中镉含量[J].理化检验-化学分册,2012,48(12):1-4.
- [4] 樊祥,周瑶,陈迪,等.电感耦合等离子体质谱法分析水产品中12种元素[J].分析实验室,2013,32(5):91-95.
- [5] 吴池莹,樊祥,浦莹,等.面包蟹中重金属镉的监测及健康风险评估[J].食品安全质量检测学报 2018,9(8):1960-1965.
- [6] 钱大益,刘亚东,柯红岩,等.高校开展实验室认可与计量认证对科技资源共享的意义[J].实验技术与管理,2011(3):321-324.
- [7] <http://cma.cnca.cn/cma/infoQuery/tBzQualificationQuery/tBzQualificationQueryList>.
- [8] <http://zjamr.zj.gov.cn/col/col1228971567/index.html?tabid=22>.
- [9] 范玉超,崔红标,张世文.基于高校实验室计量认证体系下的环境微生物实验教学探索[J].教育教学论坛,2017(20):274-275.
- [10] 国务院.国务院关于修改《建设项目环境保护管理条例》的决定(中华人民共和国国务院令 第682号).2017.
- [11] 陈作明,赵丽杰.实验室资质认定在高校教学实验室管理中的应用[J].实验室探究与探索,2012(12):177-180.
- [12] RB/T 217-2017.检验检测机构资质认定能力评价检验检测机构通用要求[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [13] 钱匡亮,彭宇,詹树林.浅谈计量认证对高校建筑材料实验教学的促进作用[J].教育教学论坛,2018,(1):132-134.
- [14] 国家认证认可监督管理委员会.检验检测机构资质认定评审员教程[M].北京:中国质检出版社,中国标准出版社,2019.
- [15] 李传龙,王丽娜.浅谈基层实验室如何实施首次计量认证[J].新疆农业科技,2015(1):10-12.

(上接第6页)

索如何为社会提供服务,高校环境类分析测试中心着力于人、机、料、法、环等5个方面的建设,结合自身的实际,突出优势、弥补劣势,承担公共服务任务。高校由于其社会职责和作用的特殊性,其资质认定工作在分担市场需求的同时,可以在一定程度上独立于市场之外,为政府提供更为有效、更为准确的生活环境数据,为相关部门制定行之有效的政策提供更有力的保障。

参考文献

- [1] 张明明.新时期高校分析测试中心法阵的时代意识[J].实验室研究与探索,2015(7):242-245.
- [2] 冯建跃.高校分析测试中心可持续发展的思考[J].现代仪器,2005(1):48-51.
- [3] 王楠,张伟,张伟明等.浅谈资质认定体系在高校分析测试中心的建立与应用[J].实验科学与技术,2016(12):228-230.
- [4] 于博,余海忠,王海燕等.“双一流”背景下地方高校分析测试中心的发展对策[J].大学教育,2018(9):235-237.
- [5] 李景奇.我国大学实验室的计量认证与发展[J].实验技术与管