

# 水产品中三种常见重金属污染物的毒性及风险评估进展

徐英江<sup>1</sup>, 刘欢<sup>1,2</sup>, 彭凯秀<sup>1,2</sup>, 刘鸽<sup>1,2</sup>, 韩典峰<sup>1</sup>, 刘永春<sup>1</sup>, 王明磊<sup>1</sup>, 曹伟<sup>1</sup>, 冷男<sup>1</sup>, 杨玉芳<sup>1</sup>, 宫向红<sup>1</sup>, 田秀慧<sup>1</sup>

(1. 山东省海洋资源与环境研究院, 山东省海洋生态修复重点实验室, 山东烟台 264006)

(2. 上海海洋大学食品学院, 上海 200120)

**摘要:** 我国是水产品养殖和消费大国, 重金属污染是水产品安全面临的主要问题之一。含重金属的工业废水经河流排放到水域水体中, 并且在水底的沉积物中沉积, 造成养殖环境污染。而后经过食物链富集到生物体内, 对水生生物本体和食用受污染水产品的人类都会引起健康问题。本文综述了近几年水域水体和沉积物中的重金属污染研究现状, 并对污染严重的 Cd、As、Pb 三种重金属的毒性进行了概括, 最后总结了现今对水产品风险评估的主要方法和研究现状。通过本文所引用文献分析, 对比水体中的重金属污染, 沉积物中的污染程度较大, 多具有中等生态风险, 故对水产品重金属污染影响较大。重金属对人体和水产品均有很强的毒性作用, 根据众多风险评估研究结果表明, 水产品重金属超标的情况仍较普遍, 单因子污染指数和风险熵指数绝大多数小于 1, 无潜在健康风险, 但依然存在高复合性污染的情况。

**关键词:** 水产品; 重金属污染; 沉积物; 水体; 风险评估

文章编号: 1673-9078(2020)09-314-324

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.9.0155

## Progress in Toxicity and Risk Assessment of Three Common Heavy Metal Pollutants in Aquatic Products

XU Ying-jiang<sup>1</sup>, LIU Huan<sup>1,2</sup>, PENG Kai-xiu<sup>1,2</sup>, LIU Ge<sup>1,2</sup>, HAN Dian-feng<sup>1</sup>, LIU Yong-chun<sup>1</sup>, WANG Ming-lei<sup>1</sup>, CAO Wei<sup>1</sup>, LENG Nan<sup>1</sup>, YANG Yu-fang<sup>1</sup>, GONG Xiang-hong<sup>1</sup>, TIAN Xiu-hui<sup>1</sup>

(1. Shandong Marine Resource and Environment Research Institute, Shandong Key Laboratory of Marine Ecological Restoration, Yantai 264006, China)

(2. Department of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 200120, China)

**Abstract:** China is a major producer and consumer of aquatic products, and heavy metal pollution is one of the main safety problems for aquatic products. The industrial wastewater containing heavy metals is discharged into the water bodies through the river and deposited in the sediments at the bottom of the water, causing the pollution of the aquaculture environment. Through the food chain, the heavy metals are enriched in the organisms, causing health problems to aquatic organisms and humans who eat contaminated aquatic products. This paper reviews the research status of heavy metal pollution in the water bodies and sediments in recent years, summarizes the toxicity of three seriously

引文格式:

徐英江, 刘欢, 彭凯秀, 等. 水产品中三种常见重金属污染物的毒性及风险评估进展[J]. 现代食品科技, 2020, 36(9): 314-324

XU Ying-jiang, LIU Huan, PENG Kai-xiu, et al. Progress in toxicity and risk assessment of three common heavy metal pollutants in aquatic products [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(9): 314-324

收稿日期: 2020-02-21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC1600702); 山东省现代农业产业技术体系藻类创新团队加工与质量安全控制岗(SDAIT-26-05); 山东省农业重大应用技术创新项目(SF1805301301); 烟台市科技创新发展计划项目(2020MSGY072); 自然资源部海洋生物活性物质与现代分析技术重点实验室开放基金(MBSMAT-2019-04)

作者简介: 徐英江(1979-), 男, 副研究员, 研究方向: 食品质量与安全

通讯作者: 田秀慧(1982-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品质量与安全

polluted heavy metals, Cd, As and Pb, and finally summarizes the main methods and research status of risk assessment of aquatic products. Through the analysis of the references cited in this paper and comparison of the heavy metal pollution in the water bodies, the extent of pollution in the sediments was found larger (most of which exhibited moderate ecological risk, indicating a great impact on the heavy metal pollution of aquatic products). Heavy metals have very strong toxic effects on the human body and aquatic products. According to the results of many risk assessment studies, heavy metals in aquatic products exceeding the standard level were commonly found, with most of the single factor pollution index and risk quotient index smaller than 1. These indicate that there is no potential health risk but highly complex pollution.

**Key words:** aquatic products; heavy metal pollution; sediment; water body; risk assessment

水产品是海洋和淡水中渔业捕捞和养殖的水产动植物产品及其加工产品的总称, 主要包括鱼类、甲壳类、贝类以及大型藻类。我国是水产养殖和消费大国, 拥有极佳的水系条件和丰富的水产资源, 2018年, 我国水产品总产量达到 6457.66 万 t, 总产值近万亿。在水产品的养殖以及加工过程中, 存在着多种污染的风险。主要有抗生素污染、农药污染、重金属污染、以及致病菌等污染<sup>[1,2]</sup>, 其中重金属污染是现今水产品的重要安全问题之一。

一般认为, 重金属不仅包括密度大于  $4.5 \text{ g/cm}^3$  的金属元素, 例如 Zn、Cu、Pb、Cr、Cd 等, 还包括生态毒性较高的 As、Se 等元素。重金属污染是指在各种环境指标中, 例如水体、大气、土壤、底泥等存在的重金属元素, 且具有一定的生态和生物危害性。重

金属在自然的水域中含量极小, 在没有受到污染的情况下, 通过自然条件流入到水产品中的重金属微乎其微, 人为污染是水产品中重金属最主要的来源。其中城市废水是最主要的输入途径, 工厂中大量的重金属残留的重工业废水、生活污水和农业废水直接排入河流中, 给水体造成了无法自净的污染<sup>[3]</sup>。

水生生物通过呼吸直接摄入生长环境中水体和底层的沉积物中的重金属, 或通过食物链富集, 使得水生生物营养级越高, 富集的重金属浓度越高。例如 Cd 污染主要源自于电镀工业、有色金属的生产, 采矿中的大气沉降, 金属的冶炼、染料、电池和各种化学工业等排放出的废水<sup>[4,5]</sup>; 杀虫剂农药的使用, 含 As 杀虫剂的使用和生活污水排放、垃圾焚烧等是 As 污染的主要来源。

表 1 部分地区水产品超标重金属检出情况

Table 1 Detection of heavy metals exceeding the standard for aquatic products in some areas

| 研究范围               | 检出超标重金属 | 超标率/% | 参考文献 |      |
|--------------------|---------|-------|------|------|
| 深圳市                | Cd      | 26.7  | [6]  |      |
|                    |         | 25.0  |      |      |
| 沿海地区 (天津、舟山、湛江、惠州) | Cd      | 12.0  | [7]  |      |
|                    |         | As    |      | 52.7 |
|                    |         | Pb    |      | 6.5  |
|                    |         | Hg    |      | 1.4  |
| 福建省北部海域            | Cd      | 9.4   | [8]  |      |
| 吉林省                | Pb      | 1.6   | [9]  |      |
|                    |         | Cd    |      | 2.5  |
| 威海市                | Cd      | 12.0  | [10] |      |
|                    |         | Cr    |      | 1.3  |
| 厦门市                | Pb      | 1.9   | [11] |      |
|                    |         | Cd    |      | 4.3  |
| 珠江三角洲              | Cr      | 36.7  | [12] |      |
|                    |         | Pb    |      | 27.1 |
|                    |         | As    |      | 6.3  |
| 钱塘江流域 (杭州段)        | Pb      | 1.3   | [13] |      |
|                    |         | As    |      | 3.9  |

水产品中的重金属除了自然风化的碎屑中含有的重金属自然飘落到水体中外, 主要是人为造成的工业

废水排放和少量大气沉降的重金属聚集在水体和沉积物中, 通过食物链富集后, 残留在水产品体内。故水

体和沉积物是水产品中重金属的直接来源。在进行水产品中重金属的检测和评估时,对其生长的水域环境中沉积物和水体中的重金属含量检测和风险评估是重要的一部分。本文综述了近年来我国海洋水产品中重金属的污染现状,以及水生环境中水体和沉积物的污染现状;根据众多研究分析(表1),发现了Cd、Pb和As三种重金属污染严重并且对人类健康有较强风险,并对其生物毒性进行说明和阐述;最后总结了现今我国广泛用于水产品重金属风险评估方法和我国海洋水产品风险评估研究现状,旨在为深入相关研究和建立水产品重金属风险评估体系提供参考。

## 1 水产品重金属污染来源

### 1.1 水体中的重金属污染

范开文等<sup>[14]</sup>对惠州近岸海域水体中7种重金属含量测定发现,Hg、As、Cu、Pb、Cd、Zn和Cr七种元素的平均浓度分别为0.009、1.960、2.020、1.060、0.418、102.0、1.280和0.401  $\mu\text{g/L}$ ,不符合一类水质标准,运用Hakanson指数法进行潜在生态风险评价结果显示,7种重金属生态危害程度均为轻微生态危害。李娟英等<sup>[15]</sup>对杭州湾北岸和舟山海域水体中重金属污染研究显示,Hg是舟山海域水体的主要污染重金属,在表层海水中含量最高达到0.061  $\mu\text{g/L}$ ,杭州湾北岸主要污染重金属为Hg和Pb,含量最高分别为0.063、1.18  $\mu\text{g/L}$ ,高于国家一类水质标准(GB 3097-1997),且相对Pb、Cd等,Hg在水产品中的富集程度较低,水产品中Hg超标并且造成人体健康危害报道的较少。据车琳萍等<sup>[16]</sup>报道,用水环境综合质量指数分析对2016年和2017年辽东湾近海水域的表层海水进行评估,结果主要为清洁,较宋永刚等<sup>[17]</sup>报道2013年调查结果相比,辽东湾海域的海水重金属污染有了明显改善。

结合众多研究表明,我国海洋水体中的重金属污染较轻,并且近几年得到了明显改善。虽然仍存在个别重金属超标的情况,但往往属于轻微污染,故对水产品中重金属的影响相对较小。

### 1.2 沉积物中的重金属污染

我国水域面积宽广,各个水域对不同重金属污染的情况都有差异,在众多元素中,以Cd、Pd、As的污染程度最为严重,也最易在水生生物中富集。因为其主要通过河流等在沉积物中沉降,而后通过食物链富集在生物体中,人食用后对人体健康有强烈的危害。关于重金属污染的报道层出不穷,引发了巨大的关注

和众多学者们的广泛研究。

据陈生涛等<sup>[18]</sup>对辽东湾海域表面重金属的研究发现,海域表面沉积物中Cd的平均质量浓度为0.35  $\text{mg/kg}$ ,是污染程度最高的金属,Pb的平均质量浓度为20.55  $\text{mg/kg}$ ,运用潜在风险评估法分析发现Pb为单个金属生态风险最高的污染物;徐勇等<sup>[19]</sup>对渤海湾中部海域重金属含量研究结果表明,重金属Cd的浓度范围为0.06~0.22  $\text{mg/kg}$ ,平均含量为0.15  $\text{mg/kg}$ 。不仅低于辽东湾含量,较前几年相比,污染程度也有所降低<sup>[20]</sup>。并且渤海湾中部海域重金属含量较低,离岸越近,重金属含量越高。相较之前几年研究,可以发现之前渤海湾和莱州湾地区之前污染严重的As元素,在沉积物中的浓度有所降低<sup>[20,21]</sup>。2016年惠州市的海洋沉积重金属含量研究结果表明,Cd、Pb、Hg和As的平均含量分别为0.40、50.23、0.011、10.88  $\text{mg/kg}$ ,对其进行地积累指数评价结果表明,Cd为中度污染。潜在生态风险指数(Risk Index, RI)评价结果,Cd的RI平均值为249.03,处于中等生态风险状态<sup>[22]</sup>。在长江三角洲地区,主要由于工业废水废气的影响,土壤主要受到Cd、Pb、Cr、Cu和Zn污染,其中Cd污染最为严重<sup>[23]</sup>。而在珠江口附近海域<sup>[24]</sup>以及在海南岛北部海湾<sup>[25]</sup>中As的生态危害较为严重。As在珠江口黄茅海表层沉积物中的平均质量分别达到了24.99  $\text{mg/kg}$ ,属于重污染水平。张海娟等<sup>[26]</sup>对大亚湾海域表层沉积物中重金属进行含量测定和风险分析发现:多种重金属的潜在风险较高,As是中等潜在风险,Cd为存在高潜在风险等级。

据以上的众多研究结果表明,虽然近几年重金属污染程度有所缓解<sup>[19-21]</sup>,但对水产品的污染依然存在,仍是影响水产食品安全的一大威胁。我国各大海域均存在重金属污染,以东部沿海地区和各大河流入海口附近水域较为严重,离海岸距离越远,受污染程度越小<sup>[20]</sup>;在多种重金属中,以Cd、Pb和As三种元素的污染最为普遍及严重,生态危害最高,是研究者重点监测的对象。

## 2 重金属的生物毒性

重金属是绝大多数生物体的非必需成分,不管是对水产品本身还是人体,都存在多种毒性。根据阅读多篇文献发现<sup>[4,7,27-30]</sup>,Cd、Pb、As三种元素在水产品中对生物体的危害巨大,其毒性机制和毒理效应引发了广泛的研究。

### 2.1 Cd的生物毒性

Cd毒性最大的为可溶性氯化镉,其毒性效应主要

体现在对组织细胞造成损伤,使细胞结构发生变化。研究发现,Cd能使中华绒螯蟹肝细胞基质出现空泡,鳃组织线粒体肿胀,卵细胞表面黏膜加厚<sup>[31]</sup>;Cd也会影响人体的呼吸道功能,引发肺部疾病<sup>[32]</sup>。Cd能够和骨骼中的骨质磷酸钙亲和,并且置换出 $\text{Ca}^{2+}$ ,引起骨质疏松,这正是“痛痛病”的来源<sup>[28]</sup>。

Cd能破坏体内的自由基平衡并且降低机体的抗氧化作用。将黄颡鱼暴露在50和200 $\mu\text{g/L}$  Cd水体中8周后,发现Cd暴露导致鳃中谷胱甘肽过氧化物酶(GPx)、谷胱甘肽-S-转氨酶(GST)、抗羟自由基(AHR)的活性及过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )的含量升高<sup>[33]</sup>,也有研究表明,Cd能抑制体外培养人体T、B淋巴细胞的增殖,并且能降低其存活能力<sup>[34]</sup>。此外,曹友军等<sup>[35]</sup>的研究结果表明,25 $\mu\text{mol/L}$  Cd可引起自然杀伤细胞(NK)活性降低,降低免疫活性,且有明显的剂量反应关系。说明Cd可以引起生物体内酶的损伤,造成过氧化胁迫,并且扰乱体内的代谢反应;还会对人体免疫系统造成毒害作用以及造成心血管疾病中的动脉粥样硬化<sup>[36]</sup>。

Cd能干扰体内激素的分泌,引起激素失衡,进而导致神经毒性。有研究表明,Cd干扰下丘脑-垂体-性腺轴(HHGaxis)作用产生生殖毒性,其主要通过影响下丘脑中多种生物胺和多种氨基酸的释放浓度,以及降低垂体膜的流动性,导致多种性激素释放失调,引起不育<sup>[37]</sup>。Cd能作为一种“金属激素”,模拟类固醇激素的功能,从而干扰其释放<sup>[38]</sup>。Kim等<sup>[39]</sup>将爪哇青鳞进行280 $\mu\text{g/L}$  氯化镉暴露24h后发现,其固醇激素和雌激素刺激反应、卵黄蛋白原表达、甾醇和胆固醇代谢过程发生显著变化。此外,有研究表明,Cd也会增加哺乳动物精子的畸形率<sup>[40]</sup>,甚至还有致癌作用。

## 2.2 Pb的生物毒性

Pb是一种具有蓄积毒性、对人体多个器官和组织有亲和性的重金属元素<sup>[41]</sup>,GB 2762-2017中规定鱼类和甲壳类中铅含量不得超过0.5 mg/kg。Pb暴露会对动物的生理、行为和生化功能造成广泛的毒性影响;它还会对中枢神经系统(CNS)、周围神经系统(PNS)、造血系统、心血管系统以及肝脏和肾脏等器官造成损害<sup>[42]</sup>。

根据宋思祺等<sup>[43]</sup>的研究,随着Pb离子浓度的升高,斑马鱼胚胎的孵化率降低,鱼仔的畸形率升高。罗其勇等<sup>[44]</sup>对南方鲇的研究也能证实此观点。Pb还具有与蛋白质氧、硫和-SH基团结合的特性。鱼类中的积累的Pb通过产生ROS来诱导生物体的氧化应激反应,并激活了SOD、CAT、GST、GSH和TBARS等

抗氧化反应<sup>[45]</sup>,由此增加了生物体对氧化应激的敏感性,造成蛋白质的损伤、脂质过氧化。何理平等<sup>[46]</sup>研究发现随着Pb浓度的增加,核异常率发生明显变化,并且会抑制血液中乳酸脱氢酶的活性。

肾脏是Pb的主要代谢器官和受损器官之一。Pb在肾脏的不断累积会导致细胞的衰亡<sup>[47]</sup>,损害肾小管和肾小球的功能。肾近曲小管是Pb毒性作用的主要靶器官,席永兵等<sup>[48]</sup>用不同剂量的醋酸铅对大鼠肾细胞进行染毒,发现随着剂量浓度的增加,细胞存活率逐渐降低,N-乙酰- $\beta$ -D氨基葡萄糖苷酶(NAG)和谷氨酰转氨酶( $\gamma$ -GT)活性不断增加。NAG和 $\gamma$ -GT都是敏感的肾小管损伤指标。

Pb还是一种神经毒素,会破坏神经递质功能,从而导致对动物体的神经毒性。Pb能通过抑制乙酰胆碱酶的活性,导致神经递质释放障碍。 $\text{Ca}^{2+}$ 是神经递质释放和调节的关键离子,Pb还通过破坏 $\text{Ca}^{2+}$ 调节功能,导致钙稳态的破坏,进而影响神经递质<sup>[49]</sup>。此外,Pb暴露可导致蛋白质的结构或功能改变,基因表达的改变,以及转导和DNA修复过程的中断<sup>[50]</sup>。

## 2.3 As的生物毒性

As作为一种重要的环境污染物之一,主要以四种氧化态存在-砷酸盐(ASV)、亚砷酸盐(AsIII)、砷(As0)和三价砷离子(As-III)<sup>[51]</sup>。As对生物的毒性取决于其浓度和形态,无机砷(iAs)毒性通常强于有机砷(OrgAs)<sup>[52]</sup>;AsIII通常比AsV毒性更大,并且生物转化中形成的中间体,如二甲基亚砷酸(DMA<sup>III</sup>)和一甲基亚砷酸(MMA<sup>III</sup>)比它们的母体化合物毒性更大<sup>[53]</sup>。所以在研究As对生物体毒性的时候,分析砷形态是及其重要的。

在海产品中主要形态为有机砷,绝大多数是无毒的。生物转化时形成的As(III)和As(V)化合物是造成毒性的主要因素。Yu等<sup>[54]</sup>研究发现As(III)会引起紫贻贝幼体渗透调节紊乱,并且会影响细胞骨架和细胞结构;As(V)会引起能量代谢的紊乱,影响细胞发育一些关键酶的活性。Siew Hong<sup>[55]</sup>报道,经As(V)暴露96h,斑马鱼组织中与代谢有关的基因表达量增加,尤其是生物合成、膜转运蛋白活性、蛋白质和内质网方面的转录活性。这说明了As对水产品的基因表达有很大影响。

此外,众多研究表明,As会引起生物体心脏、肝脏、神经、肠胃和肾脏等疾病。无机砷被认为会抑制线粒体呼吸,形成活性氧(ROS),促进了生物体内的氧化应激,进而可能引起DNA突变,因此在癌症形成和细胞死亡中可能起到重要的作用<sup>[56]</sup>。当线粒体损

伤后, 导致大量活性氮 (RNS) 的产生, 影响细胞的新陈代谢和生长<sup>[57]</sup>。这也是砷对神经系统损害的原因之一。此外, ASV 和 AsIII 都对人类具有高毒高致癌性。AsIII 和 AsV 会与硫醇基和膜脂质结合, 进而抑制酶的官能团、改变膜脂质流动性。一些砷酸盐化合物可能会取代结构相似的磷酸盐官能团, 进而影响含有这些基团的酶的活性<sup>[58]</sup>。iAs 甲基化是砷在动物体内的主要代谢方式, 被公认为 As 元素的解毒过程。但近年来, 关于 iAs 在体内的代谢产物甲基砷比 iAs 毒性更强的报道也逐年增多<sup>[59]</sup>。主要是因为甲基化过程中产生的 MMA<sup>III</sup> 和 DMA<sup>III</sup> 具有高毒性。

As 还可导致 DNA 的改变, 包括微核形成、缺失突变、姐妹染色单体交换、染色体异常和与不同蛋白质的交联<sup>[60,61]</sup>。有研究发现, As 中毒患者不同病变皮肤组织中数种与 DNA 修复有关基因 (DNA 修复基因、辐射损伤修复基因和错配修复基因) 的表达下降, 表明 As 可干扰 DNA 的修复<sup>[62]</sup>。研究表明, As 可对机体的体液免疫和细胞免疫系统产生不利影响。有研究发现, As-III 暴露可抑制淋巴结细胞增殖、颈部淋巴结中的 Langerhans 细胞、中性粒细胞和巨噬细胞, 表明它可以抑制 Langerhans 细胞向淋巴结迁移和 T 细胞激活<sup>[63]</sup>。As 的免疫毒性也会造成对免疫器官 (脾脏、胸腺等)、细胞免疫、体液免疫、免疫功能相关基因表达等方面的影响<sup>[64]</sup>。

### 3 水产品重金属风险评估

#### 3.1 风险评估方法

水产品重金属风险评估步骤主要概括为 4 个步骤: 重金属污染源分析与毒性效应评估、暴露评估、风险描述、风险管理<sup>[65]</sup>。在每个步骤中许多研究者采用的评估方法不太一致, 但很多方法的思维模型和基本结构大致相同。

沉积物和水体是水产品重金属积蓄的重要来源, 在进行水产品重金属溯源或者分析时, 对沉积物和水体中重金属的分析和风险评估是极其重要的, 潜在生态指数法和内梅罗 (Nemerow) 指数则是常用的风险评估方法, 被研究者广泛运用。

##### 3.1.1 潜在生态指数法

潜在生态风险指数法是目前国内外沉积物质量评价中最常见的方法, 能够综合反映沉积物中重金属污染程度及重金属对环境污染的潜在风险, 该方法不仅通过测定沉积物中重金属的污染浓度与该区域的背景参考值相比较, 以消除区域差异影响, 以及还考虑了水体区域对重金属污染的敏感性等因素<sup>[20]</sup>。

徐勇等<sup>[19]</sup>利用此方法对夏季渤海中部各个站位的表层沉积物进行重金属评估。其计算公式为:

$$C_f^i = C^i / C_n^i \quad (1)$$

式中,  $C_f^i$  是重金属  $i$  的污染系数;  $C^i$  是重金属  $i$  的实测浓度,  $C_n^i$  表示重金属  $i$  的背景参考值。

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad (2)$$

式中,  $E_r^i$  表示重金属  $i$  的潜在风险系数,  $T_r^i$  表示单个金属  $i$  的毒性响应系数, 反映了金属在多种存在方式之间的响应关系<sup>[66]</sup>。

$$E_{RI} = \sum_i^m E_r^i = \sum_i^m T_r^i \times C_f^i = \sum_i^m T_r^i \times \frac{C^i}{C_n^i} \quad (3)$$

式中,  $E_{RI}$  为多种重金属潜在生态风险危害指数反映区域总体潜在生态风险危害程度。  $E_r^i$  值和  $E_{RI}$  值对应的污染程度及总潜在风险程度可由文献查出<sup>[20,24,67]</sup>。

结果发现所检测的 6 种重金属的单因子生态风险均属于低程度 ( $E_r^i < 40$ ), 通过比较各金属风险系数均值, 确定了 Hg 为潜在主要风险因子; 所有站位综合潜在风险系数  $E_{RI}$  小于 150, 表明该海域属于生态污染低水平。

##### 3.1.2 内梅罗 (Nemerow) 指数法

内梅罗指数法 (Nemerow) 是国内外进行污染指数计算运用的最常见方法之一, 该方法能兼顾极值并且能突出最严重污染物的污染效应。其结果等级划分可见于同类文献中<sup>[17,19]</sup>。

马洪瑞等<sup>[68]</sup>利用此方法对胶州湾湿地海域水体进行海水质量评价, 其计算公式为:

$$P = \sqrt{\frac{P_{Max}^2 + \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i\right)^2}{2}} \quad (4)$$

$$P_i = \frac{C_i}{C_s} \quad (5)$$

式中:  $P$  为内梅罗综合指数;  $P_i$  为污染物的单因子指数;  $P_{Max}$  为最大单因子指数;  $C_i$  为污染指标的实际测量值,  $C_s$  为该污染指标的评价标准值。

对各海域的各月份的测量结果表明浅海区域属于轻污染水平, 而对大沽河感潮河段 2009 年 6 次质量评价结果皆处于中污染水平及以上, 故该河段水质污染较为严重。

##### 3.1.3 水产品风险特性描述方法

水产品的重金属风险特性描述通常是用重金属的

暴露剂量或者检测的剂量与重金属的每周可耐受摄入量 (PTWI) 和参考剂量 (RfD) 等参数相比较, 在运用数学模型和概率分布的方法综合评价重金属对人体健康的风险程度, 确定发生有害结果的概率、存在风险水平的高低等。其中非致癌风险评价在水产品重金属风险描述中被广泛应用。其结果在研究中往往用危害商数 (target hazard quotients, THQ), 风险熵 (hazard quotient, HQ) 表示。

如祝银等<sup>[69]</sup>运用非致癌风险评价方法评估海产品中 Cr 元素对人体健康的风险。其通过计算水产品暴露于污染物而对人体健康产生的风险水平即危害商数 (THQ) 来评价食用五类海产品 (贝类、鱼类、头足类、蟹类、虾类) 可能导致的健康风险。公式如下:

$$THQ = EWI / PTWI \quad (6)$$

$$EWI = c \times FIR \times 7 / WAB \quad (7)$$

式中: EWI 为每周 Cr 元素评估摄入量 (estimated weekly intake); c 是水产品中重金属含量 (mg/kg); FIR 为食物日摄入量 (g/d); WAB 为人类体重 (kg)。

若 THQ 值超过安全基准值 1 则说明该污染物对人体具有潜在健康风险; 反之, 则说明暴露人群没有明显的健康风险。在祝银的研究结果中, 所检测的五类海产品 (贝类、鱼类、头足类、蟹类、虾类) 的 THQ 值皆远小于 1, 贝类最高为 0.208, 表明这些海产品的铬不具有潜在健康风险。

此外, 根据选择的参数不同, 评价方法也产生相应的变化。彭倩<sup>[30]</sup>运用每日摄入量 (The estimated daily intake, EDI) 和风险熵 (hazard quotient, HQ) 评价小龙虾中多种重金属的潜在健康风险, 其计算公式为:

$$EDI = (C \times IR) / BW \quad (8)$$

$$HQ = \frac{EDI}{RfD} = (C \times IP) / (BW \times RfD) \quad (9)$$

式中: C 为小龙虾中重金属浓度 (ng/g), IR 为每日食用小龙虾的量 (g/d), BW (bodyweight) 为人体体重。

若 HQ > 1, 则表明有健康风险。结果发现由食用小龙虾造成的 HQ 值远小于 1, 并且将每一个 HQ 的和值引用风险指数 (hazard index, HI) 的概念, 得出的结果表示尽管在消费高峰期, 人均暴露风险也较小。

徐立新<sup>[70]</sup>和霍苗苗<sup>[7]</sup>等也运用了类似的方法对水产品进行风险评价分析, 二者加入了暴露频率和暴露时间, 运用了更完善的方法。徐立新的计算公式如下:

$$RI = \frac{EF \times ED \times IFR \times C}{RFD \times WAB \times TA} \times 10^{-3} \quad (10)$$

RI < 1, 则结果不具有健康风险; 若 RI > 1, 则存在健康风险<sup>[70]</sup>。

式中, RI 为健康风险指数, EF 为人群暴露频率, ED 为

暴露区间, IFR 为成年人对水产品平均摄入量, C 为水产品中重金属的浓度 (mg/kg), RFD 为参考剂量, WAB 为我国成年人平均体重 (60 kg), TA 为非致癌性暴露平均时间 (365 d/年 × 暴露年龄)。

### 3.2 风险评估研究现状

联合国粮农组织/世界卫生组织 (FAO/WHO) 的联合食品添加剂专家委员会 (JECFA) 确定了成人对 Cd、Pb、As 的每周耐受量 (PTWI) 分别为 0.35、1.5、0.35 μg/kg 体重。我国现有很多研究在此基础上展开研究, 并运用单因子污染指数法 (Pi)、危害熵评价 (THQ)、风险熵评估 (HQ) 和非致癌性评估等方法进行了地域性的风险评估<sup>[9,43,70,71]</sup>。

霍苗苗<sup>[7]</sup>采用 Crystal Ball 风险评估软件对我国沿海地区 (天津、舟山、湛江、惠州) 的四类水产品的重金属风险进行评估分析, 结果显示了 Cd、Pb 和 As 在水产品中的平均浓度分别 0.0512 mg/kg、0.1219 mg/kg 和 0.9929 mg/kg, 整体看来, As 的暴露浓度较高, 超标率 11.99%, 尤其是海鱼类和甲壳类水产品中 As 含量甚至分别达到 1.1916 mg/kg 和 1.1841 mg/kg。对不同年龄段人群摄入水产品进行重金属风险评估, 结果表明儿童膳食摄入水产品 As 的 HQ > 1, 具有一定风险性。姜兆刚等<sup>[10]</sup>对 159 份威海市售海鱼类、甲壳类和软体类水产品样品进行食用安全性评价, 发现三类水产品 Cd 超标率分别为 1.47%、24.49% 和 14.29%, 但其危害系数均 < 1, 说明目前食用这些海产品是安全的, 但是重金属具有很强的富集性, 长期食用仍有很大风险隐患。孙慧玲<sup>[71]</sup>对大连市售水产品进行暴露风险分析, 不同重金属对不同种类的水产品影响不同。例如鱼类中 As 的超标率为 45% 为最高, Cd 和 Pb 分别为 14% 和 21%, 而甲壳类中超标率较大的为 Cd (15%), As (6%) 则相对较低, 进行非致癌性健康风险评估后得出各元素的 HQ 均小于 1, As 为所有重金属元素中风险最大, THQ 为 0.4399。李响<sup>[9]</sup>对吉林省四个城市市售海产品中重金属平均日摄入量 (EDI) 进行比较发现, Pb 达到 0.0611 mg/kg, 其次 Cd 的平均日摄入量为 0.0521 mg/kg。从单一性污染方面来考虑的话, 各元素的平均污染系数 (aveTHQ) 均小于 1, Pb 最高为 0.509。但复合性污染风险指数 (aveHI) 数值为 1.11, 是大于 1 的, 说明长期食用这些水产品是存在健康风险的。杨婷婷等<sup>[72]</sup>通过测定每周评估摄入量 (EWI) 和危害熵 (THQ) 对大连地区 11 种常见海洋生物中的 Cd 进行风险评价, 结果测得在食用的海洋水产品中 Cd 的每周评估摄入量为 0~2.1 μg/(kg·bw), 这远低于 WHO 制定的 Cd 的每周允许摄

入量:  $7 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$ 。据姜兆刚等<sup>[10]</sup>对威海市售海产品进行使用安全性评价结果表明,其单一金属目标危害系数和复合目标金属的危害系数均小于1。

通过大量研究分析,目前水产品中重金属对人体健康的风险评估方法虽然不尽相同,但其计算方法和研究思路有很高的相似性,故其结果可以相互借鉴。众多研究表明,我国众多沿海地区的水产品中重金属对人体的健康风险较小。

## 4 结论与展望

### 4.1 结论

本文综述了我国海洋水产品中三种常见重金属污染物(Cd、Pb、As)的来源、生物毒性和风险评估的相关研究,并得出以下结论:

(一)水生环境中(尤其是沉积物)重金属的沉积与水产品中重金属的富集较大联系,治理工作仍需要得到加强。大量研究表明,水体中的重金属污染最多为轻微生态危害程度,而对沉积物中的重金属污染程度的研究中发现,单一重金属具有中等生态风险及以上的情况广为存在。其中发现Cd平均含量最高达到 $0.40 \text{ mg}/\text{kg}$ (惠州市),As最高达到 $24.99 \text{ mg}/\text{kg}$ (黄茅海),Pb最高达到 $20.55 \text{ mg}/\text{kg}$ (辽东湾)。

(二)对于水产品中的重金属污染情况,虽然各地区、各种重金属的超标率不等,但水产品中重金属含量过高的情况普遍存在,需要引起关注。由于地区污染差异,和各种水生生物对不同重金属的富集情况不相同,故全国各地水产品的主要污染重金属不尽相同,从广泛的风险评估中并不能准确看出某种特定重金属对特定种类的水产品富集情况的差异性,具体结果需要用控制变量的毒暴实验进行进一步研究。

(三)目前对水产品中重金属风险评估的大量研究表明,以Cd、Pb和As的潜在风险最大,且上述三种重金属有严重的生物毒性,对人体的神经系统和生理代谢过程都会产生不同程度的损害。广大研究者对各地区市售水产品 and 海域中水产品中重金属的风险评估的结果表明,绝大多数重金属的单因子污染指数和风险熵(HQ)等评估指标均小于1,暂时无污染风险,但复合性污染风险指数大于1的情况也有报道。

(四)总体来说,近几年我国水产品重金属污染的情况有所改善,大部分属于中度污染以下,体现了污染治理的成果。但依然存在许多不确定性因素,即单一重金属因素对人体健康产生潜在风险的污染程度很少,但复合性因素存在风险的概率较高;对水产品中重金属的风险评估体系还未形成,评估方法中运用

的抽样方法、概率分布、数学模型和所用参数有所差异,导致评估结果也不尽相同。

### 4.2 展望

综上,根据目前水产品重金属风险评估的研究现状,特此提出以下几点展望:1、综合水产品污染来源分析,对水生环境中的重金属污染进行跟踪调查;2、探究水产品中重金属的毒性效应,可利用组学技术研究重金属对水产品代谢机制的影响;3、探讨不同重金属对不同种类水产品的富集差异性,以及重金属在水产品中的形态分析;4、加快建立水产品的风险评估体系;5、综合多种重金属的复合污染风险,研究水产品中重金属对人体健康的安全风险。

## 参考文献

- [1] 毛新武,李迎月,林晓华,等.广州市水产品污染状况调查[J].中国卫生检验杂志,2007,17(12):2288-2290  
MAO Xin-wu, LI Ying-yue, LIN Xiao-hua, et al. Investigation on pollutant of aquatic products in Guangzhou City [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2007, 17(12): 2288-2290
- [2] 陈胜军,李来好,杨贤庆,等.我国水产品安全风险来源与风险评估研究进展[J].食品科学,2015,36(17):300-304  
CHEN Sheng-jun, LI Lai-hao, YANG Xian-qing, et al. Progress in the risk sources and assessment of aquatic products in China [J]. Food Science, 2015, 36(17): 300-304
- [3] 张家铜,刘佳麟.水体重金属污染的危害及其治理[J].山东工业技术,2019,8:35  
ZHANG Jia-tong, LIU Jia-lin. Harm of heavy metal pollution in water and its treatment [J]. Shandong Industrial Technology, 2019, 8: 35
- [4] 金峰.浅谈镉对水产品及人类的危害[J].黑龙江水产,2012,1:37-38  
JIN Feng. On the harm of cadmium to aquatic products and human beings [J]. Heilongjiang Aquatic Products, 2012, 1: 37-38
- [5] 徐连伟,曲婷婷,赵彦涛.水产品中重金属污染的来源危害及防治措施[J].农业与技术,2018,1:30-32  
XU Lian-wei, QU Ting-ting, ZHAO Yan-tao. Source harm and control measures of heavy metal pollution in aquatic products [J]. Agriculture and Technology, 2018, 1: 30-32
- [6] 姜杰,张慧敏,林凯,等.深圳市水产品中铅镉汞含量及污染状况评价[J].卫生研究,2011,40(4):527-528  
JIANG Jie, ZHANG Hui-min, LIN Kai, et al. Assessment of lead, cadmium, mercury content and pollution status in

- aquatic products in Shenzhen [J]. Journal of Hygiene Research, 2011, 40(4): 527-528
- [7] 霍苗苗.沿海地区居民摄入水产品中重金属安全风险评估[D].天津:天津科技大学,2016  
HUO Miao-miao. Risk assesment of heavy metals in aquatic products [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2016
- [8] 吴烨飞,陈火荣,吴镇,等.福建省中北部海域捕捞水产品中4种重金属含量与风险评价[J].渔业研究,2018,6:478-489  
WU Ye-fei, CHEN Huo-rong, WU Zhen, et al. The content and risk assessment of 4 heavy metals in fishing aquatic products in central and northern waters of Fujian province [J]. Journal of Fisheries Research, 2018, 6: 478-489
- [9] 李响.吉林省4个城市市售海产品中重金属含量的调查研究[D].长春:吉林大学,2019  
LI Xiang. Investigation and study on the content of heavy metals in seafood sold in four cities of Jilin province [D]. Changchun: Jilin University, 2019
- [10] 姜兆刚,闫兆凤,威海市售海产品重金属污染情况及食用安全性评价[J].中国卫生产业,2019,20: 11-13  
JIANG Zhao-gang, YAN Zhao-feng. Heavy metal pollution and edible safety evaluation of seafood sold in Weihai city [J]. China Health Industry, 2019, 20: 11-13
- [11] 荣飏,洪华荣.厦门市售水产品中重金属污染分析与评价[J].海峡预防医学杂志,2015,3:52-54  
RONG Biao, HONG Hua-rong. Analysis and evaluation of heavy metal pollution in aquatic products sold in Xiamen [J]. Strait Journal of Preventive Medicine, 2015, 3: 52-54
- [12] 谢文平,陈昆慈,朱新平,等.珠江三角洲河网区水体及鱼体内重金属含量分析与评价[J].农业环境科学学报,2010,29(10):1917-1923  
XIE Wen-ping, CHEN Kun-ci, ZHU Xin-ping, et al. Evaluation on heavy metal contents in water and fishes collected from the waterway in the Pearl River delta, south China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(10): 1917-1923
- [13] 施沁璇.钱塘江流域杭州段水产动物中重金属分布特征及安全性评价[D].杭州:浙江大学,2017  
SHI Qin-xuan. Distribution characteristics and safety evaluation of heavy metals in aquatic animals in Hangzhou section of Qiantang River basin [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017
- [14] 范开文,梁浩亮,杨玉峰,等.惠州海洋功能区重金属污染分析与评价[J].中国资源综合利用,2018,6:121-125  
FAN Kai-wen, LIANG Hao-liang, YANG Yu-feng, et al. Analysis and evaluation of heavy metal pollution in Huizhou marine functional area [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 6: 121-125
- [15] 李娟英,崔昱,肖利,等.舟山海域和杭州湾北岸水体及生物体内的重金属污染分析与评价[J].海洋通报,2013,4:83-88  
LI Juan-ying, CUI Yu, XIAO Li, et al. Analysis and evaluation on the heavy metal pollution of seawater and marine organisms from Zhoushan sea area and north bank in the Hangzhou bay [J]. Marine Science Bulletin, 2013, 4: 83-88
- [16] 车琳萍,上官魁星,于彩芬.辽东湾北部近海渔业水域中重金属污染的季节和年际变化[J].河北渔业,2018,293(5):44-49  
CHE Lin-ping, SHANGGUAN Kui-xing, YU Cai-fen. Seasonal and interannual variation of heavy metal pollution in coastal fishery waters in the north of Liaodong bay [J]. Hebei Fisheries, 2018, 293(5): 44-49
- [17] 宋永刚,吴金浩,邵泽伟,等.辽东湾近岸表层海水重金属污染分析与评价[J].渔业科学进展,2016,37(3):14-19  
SONG Yong-gang, WU Jin-hao, SHAO Ze-wei, et al. Evaluation of heavy metal pollution in the offshore surface seawater of the Liaodong bay [J]. Progress in Fishery Sciences, 2016, 37(3): 14-19
- [18] 陈生涛,苗安洋,温婷婷,等.辽东湾表层沉积物重金属污染特征及潜在生态危害评价[J].海洋环境科学,2019,38(2): 256-262  
CHEN Sheng-tao, MIAO An-yang, WEN Ting-ting, et al. Heavy metals in the surface sediment of Liaodong bay and their potential ecological risk [J]. Marine Environmental Science, 2019, 38(2): 256-262
- [19] 徐勇,江涛,杨茜,等.夏季渤海中部表层沉积物重金属空间分布及污染评价[J].渔业科学进展,2019,40(5):52-61  
XU Yong, JIANG Tao, YANG Qian, et al. Distribution characteristics and pollution assessment of heavy metals in the surface sediments of the central region of the Bohai Sea during the summer [J]. Progress in Fishery Sciences, 2019, 40(5): 52-61
- [20] 许艳,王秋璐,李潇,等.环渤海典型海湾沉积物重金属环境特征与污染评价[J].海洋科学进展,2017,35(3):128-138  
XU Yan, WANG Qiu-lu, LI Xiao, et al. Distribution and pollution assessment of heavy metals in sediments from typical bays in the Bohai Sea [J]. Advances in Marine Science, 2017, 35(3): 128-138
- [21] 郑琳,刘艳,袁媛,等.渤海倾倒地沉积物重金属富集特征及其潜在生态风险评价[J].海洋通报,2014,3:342-348



- ZHENG Lin, LIU Yan, YUAN Yuan, et al. Enrichment of heavy metals in the surface sediments from the dumping areas in Bohai sea and assessment of their potential ecological risk [J]. *Marine Science Bulletin*, 2014, 3: 342-348
- [22] 杨玉峰,梁浩亮,范开文,等.2016年惠州海域表层沉积物重金属污染分析[J].*海洋湖沼通报*,2018,3:88-94
- YANG Yu-feng, LIANG Hao-liang, FAN Kai-wen, et al. Analysis of heavy metal pollution in surface sediments in Huizhou basin in 2016 [J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2018, 3: 88-94
- [23] 张慧,高吉喜,宫继萍,等.长三角地区生态环境保护形势、问题与建议[J].*中国发展*,2017,2:3-9
- ZHANG Hui, GAO Ji-xi, GONG Ji-ping, et al. Current situation, problems and suggestions on ecological environment protection in the Yangtze River delta region [J]. *China Development*, 2017, 2: 3-9
- [24] 彭鹏飞,李绪录,杨琴,等.珠江口黄茅海表层海水和沉积物中重金属的分布及评价[J].*环境监测管理与技术*,2017,29:28-32,64
- PENG Peng-fei, LI Xu-lu, YANG Qin, et al. Distribution and evaluation of heavy metals in surface seawaters and sediments in Huangmao Sea of the Pearl River estuary [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2017, 29(4): 28-32, 64
- [25] 曾维特,杨永鹏,张东强,等.海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价[J].*环境科学*,2018,3:1085-1094
- ZENG Wei-te, YANG Yong-peng, ZHANG Dong-qiang, et al. Sources, distribution of main controlling factors, and potential ecological risk assessment for heavy metals in the surface sediment of Hainan island North Bay, South China [J]. *Environmental Science*, 2018, 3: 1085-1094
- [26] 张海娟,陈袁袁.大亚湾内、外海域重金属分布对比及其潜在生态风险评价[J].*海洋开发与管理*,2019,6:39-45
- ZHANG Hai-juan, CHEN Yuan-yuan. Comparison of heavy metals distribution and potential ecological risk assessment in the inner and outer seas of Daya Bay [J]. *Ocean Development and Management*, 2019, 6: 39-45
- [27] 张露菁,范文涵,彭少杰.甲壳类水产品中重金属镉的风险评估[J].*食品工业*,2019,6:186-189
- ZHANG Lu-jing, FAN Wen-han, PENG Shao-jie. Risk assessment of heavy metal cadmium in crustacean aquatic products [J]. *Food Industry*, 2019, 6: 186-189
- [28] 李学鹏,段青源,励建荣.我国贝类产品中重金属镉的危害及污染分析[J].*食品科学*,2010,31(17):457-461
- LI Xue-peng, DUAN Qing-yuan, LI Jian-rong. Hazard and pollution analysis of cadmium in Chinese domestic shellfish [J]. *Food Science*, 2010, 31(17): 457-461
- [29] 张聪,宋超,董欣悦,等.我国养殖中华绒螯蟹中铅残留现状及健康风险评估[J].*食品安全质量检测学报*,2019,10(8):2168-2173
- ZHANG Cong, SONG Chao, DONG Xin-Yue, et al. Lead content in *Eriocheir sinensis* in aquaculture pond and health risk assessment [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(8): 2168-2173
- [30] 彭倩.小龙虾重金属污染及人体健康风险评估[D].南京:南京大学,2015
- PENG Qian. Heavy metal pollution characteristics and health risk assessment of crayfish in China [D]. Nanjing: Nanjing University, 2015
- [31] 程琳.典型污染物对成年中华绒螯蟹的短期生态毒理效应及作用机理研究[D].上海:华东师范大学,2018
- CHENG Lin. The ecotoxicological effects and mechanism of representative contaminants on adult Chinese mitten crab [D]. Shanghai: East China Normal University, 2018
- [32] 邓新,温璐璐,迟鑫姝.镉对人体健康危害及防治研究进展[J].*中国医疗前沿*,2010,5(10):4-5
- DENG Xin, WEN Lu-lu, CHI Xing-shu. Cadmium hazards to human health and the prevention and treatment research new [J]. *National Medical Frontiers of China*, 2010, 5(10): 4-5
- [33] 龚仕玲,谢冬梅,李英文,等.镉暴露诱导黄颡鱼鳃的组织学损伤、氧化应激和免疫反应[J].*水生生物学报*,2019,40(6):340-347
- GONG Shi-ling, XIE Dong-mei, LI Ying-wen, et al. Histological damage, oxidative stress and immune response of *Peleobagrus fulvidraco* gill induced by cadmium exposure [J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2019, 40(6): 340-347
- [34] 韦小敏,陆继培,雷珍莲,等.镉对体外培养淋巴细胞免疫毒性的研究[J].*工业卫生与职业病*,2006,32(4):209-211
- WEI Xiao-min, LU Ji-pei, LEI Zhen-lian, et al. Study on immune toxicity of cadmium of cultivated lymph cells in vitro [J]. *Industrial Health and Occupational Diseases*, 2006, 32(4): 209-211
- [35] 曹友军,方企圣,王沐沂.镉对离体自然杀伤细胞活性的影响[J].*环境与健康杂志*,1993,10(3):105-106
- CAO You-jun, FANG Qi-sheng, WANG Shu-yi. Effect of cadmium on the activity of natural killer cells *in vitro* [J]. *Journal of Environment and Health*, 1993, 10(3): 105-106

- [36] 陈珏,金泰虞.镉的血管效应研究进展[J].环境与职业医学, 2004,21(2):150-152  
CHEN Jue, JIN Tai-yi. A review of vascular effect of cadmium [J]. Journal of Environmental & Occupational Medicine, 2004, 21(2): 150-152
- [37] Lafuente A. The hypothalamic-pituitary-gonadal axis is target of cadmium toxicity. An update of recent studies and potential therapeutic approaches [J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 59: 395-404
- [38] De Angelis C, Galdiero M, Pivonello C, et al. The environment and male reproduction: The effect of cadmium exposure on reproductive function and its implication in fertility [J]. Reproductive Toxicology, 2017, 73: 105-127
- [39] Kim Y-J, Lee N, Woo S, et al. Transcriptomic change as evidence for cadmium-induced endocrine disruption in marine fish model of medaka, *Oryzias javanicus* [J]. Molecular & Cellular Toxicology, 2016, 12(4): 409-420
- [40] 杨建明,陈琼宇,曾祥斌,等.镉对接触工人精浆果糖和转铁蛋白含量影响的研究[J].中国公共卫生,2000,4:14-15  
YANG Jian-ming, CHEN Qiong-yu, ZENG Xiang-bin, et al. Effects of cadmium on the contents of fructose and transferrin in seminal plasma of workers exposed to cadmium [J]. Chinese Journal of Public Health, 2000, 4: 14-15
- [41] Tchounwou P B, Yedjou C G, Patlolla A K, et al. Heavy metal toxicity and the environment [J]. NIH Public Access, 2012, 101(101): 133-164
- [42] Hsu P C, Yueliang Leon G. Antioxidant nutrients and lead toxicity [J]. Toxicology, 2002, 180(1): 33-44
- [43] 宋思祺,鞠瑞营,杜欣羽,等.重金属铅和汞对斑马鱼胚胎的毒性及抗氧化酶活性的影响[J].畜牧与饲料科学,2017,38(7):5-9  
SONG Si-qi, JU Rui-ying, DU Xin-yu, et al. Effects of heavy metal lead and mercury exposure on development and antioxidant enzyme activity of zebrafish embryo [J]. Animal Husbandry and Feed Science, 2017, 38(7): 5-9
- [44] 罗其勇,闫玉莲,李健,等.水体中铅暴露对南方鲇 *Silurus meridionalis* 胚胎发育和仔鱼存活的影响[J].西南师范大学学报(自然科学版),2015,5:67-74  
LUO Qi-yong, YAN Yu-lan, LI Jian, et al. On effect of lead on embryonic development and larval survival of southern catfish (*Silurus meridionalis*) [J]. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition), 2015, 5: 67-74
- [45] Juwook, Lee, Hoon Choi, et al. Toxic effects of lead exposure on bioaccumulation, oxidative stress, neurotoxicity, and immune responses in fish: a review [J]. Environmental Toxicology & Pharmacology, 2019, 68: 101-108
- [46] 何理平,吴相勇.重金属铅对实验红鲫生理生化指标影响的研究[J].南华大学学报(自然科学版),2019,1:11-15  
HE Li-ping, WU Xiang-yong. Studies on the physiological and biochemical effects of heavy metal lead to red crucian carp [J]. Journal of University of South China (Science & Technology), 2019, 1: 11-15
- [47] 杨建明,蒋学之,金泰,等.铅的肾脏毒性与细胞凋亡的关系[J].广东微量元素科学,1998,4:39-42  
YANG Jian-ming, JIANG Xue-zhi, JIN Tai, et al. Relationship between nephrotoxicity of lead and apoptosis [J]. Guangdong Trace Element Science, 1998, 4: 39-42
- [48] 席永兵,袁淑娟,路小婷.铅对肾细胞毒性作用的研究[J].中国药物与临床,2012,12(7):937-938  
XI Yong-bing, YUAN Shu-juan, LU Xiao-ting. Study on the toxic effect of lead on renal cells [J]. Chinese Remedies & Clinics, 2012, 12(7): 937-938
- [49] Remco H S Westerink, Henk P M Vijverberg.  $Ca^{2+}$ -independent vesicular catecholamine release in PC12 cells by nanomolar concentrations of  $Pb^{2+}$  [J]. Journal of Neurochemistry, 2002, 80(13): 861-873
- [50] Richetti S K, Rosemberg D B, Ventura-Lima J, et al. Acetylcholinesterase activity and antioxidant capacity of zebrafish brain is altered by heavy metal exposure [J]. Neurotoxicology, 2010, 32(1): 116-122
- [51] Sharma V K, Mary S. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation [J]. Environment International, 2009, 35(4): 743-759
- [52] Meharg A A, Hartley-Whitaker J. Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species [J]. New Phytologist, 2002, 154(1): 29-43
- [53] Rahman M A, Hasegawa H, Lim R P. Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain [J]. Environmental Research, 2012, 116: 118-135
- [54] YU De-liang, JI Cheng-long, ZHAO Jian-min, et al. Proteomic and metabolomic analysis on the toxicological effects of As(III) and As(V) in juvenile mussel *Mytilus galloprovincialis* [J]. Chemosphere, 2016, 150: 194-201
- [55] Siew Hong L. Transcriptome kinetics of arsenic-induced adaptive response in zebrafish liver [J]. Physiological Genomics, 2006, 3(27): 351-361
- [56] Fowler B A, Alexander J, Oskarsson A. Chapter 6 - toxic metals in food [J]. Handbook on the Toxicology of Metals, 2015, 1: 123-140

- [57] Sattar A, XIE Shu-yu, Hafeez M A, et al. Metabolism and toxicity of arsenicals in mammals [J]. *Environmental Toxicology & Pharmacology*, 2016, 48: 214-224
- [58] Gresser M J. ADP-Arsenate. Formation by submitochondrial particles under phosphorylating conditions [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1981, 256(12): 5981-5983
- [59] 牛晨谷,张莹,周晋.无机砷甲基化及其毒性的研究进展[J]. *医学综述*,2017,23(24):4954-4959  
NIU Chen-gu, ZHANG Ying, ZHOU Jin. Research progress of inorganic arsenic methylation and its toxicity [J]. *Medical Review*, 2017, 23(24): 4954-4959
- [60] Kousar. Diagnosis of metals induced DNA damage in fish using comet assay [J]. *Pakistan Veterinary Journal*, 2015, 35(2): 168-172
- [61] Rossman T G. Mechanism of arsenic carcinogenesis: an integrated approach [J]. *Mutat Res*, 2003, 533(1-2): 37-65
- [62] 张爱华,李健,潘雪莉,等.砷中毒患者皮肤组织中 DNA 修复基因的表达变化[J]. *中国地方病学杂志*,2005,24(2):121-123  
ZHANG Ai-hua, LI Jian, PAN Xue-li, et al. Study on the expression of DNA repair gene MGMT、XRCC1、hMSH2 mRNA in skin of patients with endemic arsenism caused by coal-burning [J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2005, 24(2): 121-123
- [63] Patterson R, Vega L, Trouba K, et al. Arsenic-induced alterations in the contact hypersensitivity response in Balb/c mice [J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2004, 198(3): 434-443
- [64] 李伟,李冰.环境砷暴露对机体损伤的研究进展[J]. *环境与健康杂志*,2016,33(9):836-841  
LI Wei, LI Bing. Health effects of long-time arsenic exposure: a review of recent studies [J]. *Journal of Environment and Health*, 2016, 33(9): 836-841
- [65] 姚清华,颜孙安,林虬,等.水产品重金属富集规律与风险评估[J]. *福建农业学报*,2014,5:498-504  
YAO Qing-hua, YAN Sun-an, LIN Qiu, et al. Enrichment regularity and risk assessment of heavy metal in aquatic products [J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2014, 5: 498-504
- [66] 唐银健.Hakanson 指数法评价水体沉积物重金属生态风险的应用进展[J]. *环境科学导刊*,2008,(3):68-70,74  
TANG Yin-jian. Application of Hakanson index method assessing ecological risk of heavy metal from sediments in the water [J]. *Environmental Science Survey*, 2008, 27(3): 68-70, 74
- [67] 徐争启,倪师军,虞先国,等.潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. *环境科学与技术*,2008,31(2):112-115  
XU Zheng-qi, NI Shi-jun, TUO Xian-guo, et al. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(2): 112-115
- [68] 马洪瑞,陈聚法,崔毅,等.胶州湾湿地海域水体和表层沉积物环境质量评价[J]. *应用生态学报*,2011,22(10):2749-2756  
MA Hong-rui, CHEN Ju-fa, CUI Yi, et al. Environmental quality assessment of water body and surface sediment in the sea area of Jiaozhou Bay wetland [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2011, 22(10): 2749-2756
- [69] 祝银,朱剑,李子孟,等.浙江省主要海产品中铬元素含量分布及风险分析[J]. *食品安全质量检测学报*,2019,17:5773-5778  
ZHU Yin, ZHU Jian, LI Zi-meng, et al. Distribution and risk analysis of chromium in main seafood in Zhejiang province [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 17: 5773-5778
- [70] 徐立新.水产品中重金属及禁用渔药的安全风险评估[D]. 厦门:集美大学,2018  
XU Li-xin. Safety risk assessment of heavy metals and banned fishery drugs in aquatic products [D]. Xiamen: Jimei University, 2018
- [71] 孙慧玲.大连市售水产品重金属含量特征及其暴露风险分析[D]. 大连:大连海洋大学,2015  
SUN Hui-ling. Content characteristics and exposure risk analysis of heavy metals in aquatic products sold in Dalian [D]. Dalian: Dalian Ocean University, 2015
- [72] 杨婷婷,王璐,尚宏鑫,等.大连地区海洋生物中重金属 Pb 和 Cd 对人体健康的潜在风险评价[J]. *水产养殖*,2018,39(7): 15-19  
YANG Ting-ting, WANG Lu, SHANG Hong-xin, et al. Potential risks of heavy metals (Pb and Cd) to health from marine life in Dalian region [J]. *Journal of Aquaculture*, 2018, 39(7): 15-19