

文章编号:1000-8551(2019)07-1408-07

贝类中重金属镉的研究进展

方玲^{1,2} 马海霞¹ 李来好^{1,3,*} 杨贤庆¹ 荣辉¹ 岑剑伟¹

(¹中国水产科学研究院南海水产研究所/国家水产品加工技术研发中心/农业农村部水产品加工重点实验室,广东 广州 510300;²上海海洋大学食品学院,上海 201306;³广东省渔业生态环境重点实验室,广东 广州 510300)

摘要: 镉是一种化学性污染物,长期接触重金属镉可使人体各大组织器官及生理系统受到损伤。伴随着工农业的快速发展,贝类受到重金属镉污染,出现的镉残留的现象变得日趋严重。本文综述了重金属镉的不同形态和毒性,以及当前在贝类中的污染现状和富集规律,整理归纳了贝类中重金属镉的检测方法,并论述了贝类中镉残留的安全性问题,同时采用风险评估方法对贝类产品中的镉进行风险分析和评价,旨在为贝类的质量安全研究提供一定的技术参考。

关键词: 贝类; 镉; 形态; 检测方法; 评价

DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2019.07.1408

随着生活水平的不断提高,餐桌上的饮食健康问题也备受关注,低脂肪低热量的食物愈发受到青睐。研究表明,贝类肉中蛋白质、糖原、牛磺酸及微量元素含量丰富,且脂肪含量较低^[1-3],故贝类可食部作为一种高蛋白低脂肪的食品广受喜爱。但由于工业生产的快速发展,工业废水的大量排放和化肥农药的滥用使得近岸水体的生态环境受到严重污染,贝类的养殖环境污染也日趋严重。贝类作为一种滤食性生物,会通过摄入的海水和藻类将重金属富集在体内,对人体健康构成了严重威

胁^[4-6]。诸多调查表明,我国贝类重金属超标问题比较突出,尤其是镉(cadmium, Cd)的超标问题(表1)。国外研究学者也十分关注贝类重金属Cd的污染问题, Franco等^[11]测定西班牙巴斯克海岸牡蛎体中重金属Cd的平均含量达到2.91 mg·kg⁻¹。针对贝类中重金属Cd的污染问题,本文就贝类中重金属Cd的形态、毒性、检测方法及富集规律等进行了综述,以期对Cd的检测、毒理等研究及相关部门做出合理的决策及制定合理的限量标准提供一定的参考。

表1 我国不同地区贝类产品重金属Cd污染现状

Table 1 Status of heavy metal cadmium pollution in shellfish products from different regions of China

地区 Area	抽样品种 Sample variety	Cd(可食部分)平均值 Cd(edible part) average value /(mg·kg ⁻¹)	GB 2762-2017 限量值 GB 2762-2017 limited value/(mg·kg ⁻¹)	NY 5073-2006 限量值 NY 5073-2006 limited value/(mg·kg ⁻¹)	参考文献 References
华南沿海 South China Coast	太平洋牡蛎、翡翠贻贝、 文蛤、菲律宾蛤仔	1.32			[7]
山东海岸 Shandong Coast	文蛤、四角蛤、菲 律宾蛤仔、海湾扇贝	0.359			[8]
大连近岸海域 Dalian Coastline	虾夷扇贝、紫贻贝、菲 律宾蛤仔、牡蛎、缢蛭	2.92	2.0(去除内脏)	1.0	[9]
浙江沿岸 Zhejiang Coast	缢蛭、贻贝	1.8			[10]

收稿日期:2018-01-26 接受日期:2018-07-24

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目课题(2013ZD01)

作者简介:方玲,女,主要从事水产品加工与质量安全控制研究。E-mail:fangling2521@163.com

* 通讯作者:李来好,男,研究员,主要从事水产品加工与质量安全控制研究。E-mail:laihaoli@163.com

1 Cd 的形态及其富集规律

1.1 Cd 的存在形态

生物体中的 Cd 存在形式主要为无机 Cd 和有机 Cd 两种。Cd 在自然界中主要以无机离子态存在,常见的有氧化镉(CdO)、硝酸镉 $[Cd(NO_3)_2]$ 、硫化镉(CdS)、硫酸镉(CdSO₄)、碳酸镉(CdCO₃)等,但其进入生物体后就会诱导生物细胞产生金属硫蛋白,其中大部分无机 Cd 会与金属硫蛋白中的巯基络合形成更加稳定的形态,即 Cd 的有机态,此形态为有机 Cd 的最主要形式^[12]。此外,Cd 离子也可与生物体中存在的核苷、卟啉等小分子物质,以及蛋白质、核酸等大分子物质的配位体形成配合物。High 等^[13]对污染地区贻贝体内的 Cd 采用凝胶层析法进行分析,发现该贻贝体内的 Cd 与分子量约 6 万 kDa 的蛋白质相结合,且紫外分析结果表明,该蛋白质与哺乳动物体内的金属硫蛋白类物质相类似。

1.2 贝类中 Cd 的富集规律

国际上常以双壳贝类作为监测重金属生物有效性的环境指示物,监测水环境中重金属污染情况。其中关于贝类中 Cd 富集规律的研究多采用扇贝和牡蛎作为指示物,这是因为扇贝和牡蛎具有较高的重金属富集特性,其体内 Cd 含量会因养殖环境中 Cd 浓度变化而快速变化^[14]。研究表明,双壳贝类富集重金属最终表现为:在贝类体内刚开始富集时,重金属含量从鳃到内脏逐渐递减,富集一段时间后,重金属含量从鳃到内脏递增;不同组织器官中重金属含量也不同,其中内脏是主要的富集器官,其重金属含量最高。王军等^[15]对我国北方养殖虾夷扇贝的 4 种重金属在不同组织中的含量进行调查研究,发现虾夷扇贝整贝质量的 8%~15%为内脏团,但整贝中 Cd 的 76%~85%蓄积在内脏团中,表明内脏是 Cd 的主要富集器官。Bendell 等^[16]发现冬季时牡蛎中 Cd 浓度高于夏季,具有明显的季节性,但并未表现出空间区域上的趋势。重金属 Cd 进入贝类生物体后,会与蛋白质、核酸等大分子物质结合为金属络合物或金属螯合物,而不是以单独离子状态存在。

2 贝类中 Cd 的检测方法

2.1 贝类中总 Cd 的检测方法

2.1.1 原子吸收光谱法 原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy, AAS)是常见的金属元素分析

法之一,分为石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorptionspectrometr, GFAAS)和火焰原子吸收光谱法(flame atomic absorption spectrometry, FAAS)。GFAAS 检出限可低至 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,适宜对一些在火焰中难以原子化的金属元素进行检测,具有快速、简便、灵敏度高等优点,因而成为水产品中 Cd 和 Pb 检测的首选方法^[17]。虽然 GFAAS 方法准确快捷,但是其背景干扰大,特别是有机质含量高的生物样品基体干扰严重。为解决这些缺陷,樊祥等^[18]选用钡盐来作为基体改进剂,对高盐基质海产品中 Cd 的测定进行研究,因钡与 Cd 可以形成镉-钡配体,使灰化温度提高,进而降低基质的干扰,结果表明,盐基质海产品中 Cd 的加标回收率在 60.0%~90.0%之间。Moinfar 等^[19]采用连续样品滴流流动微萃取(continuous sample drip flow microextraction, CSDF-ME)结合 GFAAS 技术测定水样中 Cd 含量,自来水中 Cd 的加标回收率高达 94%,表明 CSDF-ME 与 GFAAS 相结合测定水样中的 Cd 含量是一个样品需求量少、操作简单、快速、可重复的方法。FAAS 操作简单、稳定性好,且检测快速、背景值低,检出限一般为 $0.1 \sim 1 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,适用于检测含量较高的金属原子(如 Ca、Fe、Cu、Zn 等元素),但对 Pb、Cd 等水产品中含量较低的重金属元素的检测较为困难。王敏^[20]采用 FAAS 测定黄鳝各器官中 Zn、Cu、Cd 和 Pb 重金属元素含量,结果表明在肠道和胆囊中 Cd、Pb 吸收值较低,基本无法测定。

2.1.2 电感耦合等离子体法 电感耦合等离子体(inductively coupled plasma, ICP),包括电感耦合等离子体原子发射光谱法(electron-coupled plasma atomic emission spectro, ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)两种。ICP-AES 线性范围较宽,具有干扰小、灵敏性好等特点,可同时对多种金属元素进行分析^[21]。Matsumoto 等^[22]采用改进的双室电热蒸发 ICP-AES 测定水和植物样品 Cd 含量,在优化后的最佳条件下 Cd 的检出限为 $0.2 \text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,重复测量的相对标准偏差(RSD)为 0.85%。ICP-MS 是目前元素检测方法中最好、最快的方法,具有高通量、高准确度、高灵敏度、检测限低、线性范围宽、抗干扰性强等优点,已被广泛应用到医学、环境及食品等领域。Zhang 等^[23]采用 Ni-Cr 线圈炉与 ICP-MS 联用测定食品中的 Cd 含量,结果显示,在优化条件下,样品分析结果的相对标准偏差在 10.0%误差范围内($n=10$),各种食品样品的平均加标回收率为 99.4%~105.9%。此外,单独的 AAS、ICP 一般适用于较高浓度的 Cd 检测,而非非常低的 Cd 浓度应

当用 AAS-石墨炉、ICP-MS 方法进行检测。

2.2 贝类中不同形态 Cd 的检测方法

元素形态分析分为模式计算、直接测定和模拟试验三类基本方法。当前贝类中元素形态分析多用直接测定法。采用直接法对元素形态进行测定时要先对形态进行分离前处理,而高效液相色谱法和离子色谱法等同时兼有分离和测定两种功能,可以简化操作步骤,因此现在大多采用这种将分离和测定结为一体的联用技术分析。目前,用于金属形态分析研究的联用技术主要有:高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱 (high performance liquid chromatography-ICP-mass spectrum, HPLC-ICP-MS)、高效液相色谱-氢化物发生原子荧光光谱 (HPLC-hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy, HPLC-HG-AFS)、高效液相色谱-毛细管电泳 [HPLC-(CE)-ICP-MS], 超临界流体色谱 (supercritical fluid chromatography, SFC) 与 ICP-AES 或 ICP-MS 联用,以及气相色谱-微波诱导等离子体原子发射光谱联用 (gas chromatography-microwave induced plasmatom emission spectrometry, GC-MIP-AES) 等^[24]。其中以 HPLC-ICP-MS 联用技术开发最为成熟^[25],而目前 HPLC-ICP-MS 联用技术开发应用较为广泛的是体积排阻高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术 (SEC-HPLC-ICP-MS)。赵艳芳等^[26]运用 SEC-HPLC-ICP-MS 对高 Cd 积累扇贝和低 Cd 积累菲律宾蛤仔中 Cd 的存在形态进行了研究,发现扇贝中 Cd 总量约为菲律宾蛤仔的 10 倍。此外,在扇贝中检测到 3 种 Cd 形态:金属硫蛋白 (metallothionein, MT)-Cd、谷胱甘肽 (glutathione, GSH)-Cd 和半胱氨酸 (Cys)-Cd,在菲律宾蛤仔中检测到 2 种 Cd 形态:MT-Cd 和 GSH-Cd。Zhao 等^[27]采用 SEC-HPLC-ICP-MS 发现三疣梭子蟹和虾蛄可食用组织中总 Cd 含量较高的样品中,Cd 主要与 MT 结合,而总 Cd 含量较低的样品中 Cd 主要与 Cys 结合。运用 HPLC 众多的分离模式为 Cd 形态的研究提供了一种新方法,但受 HPLC 的流动相等色谱条件的影响,很容易使样品中 Cd 形态发生变化。因此,建立对贝类中 Cd 形态分析方法及如何在分析过程中提高稳定性是今后研究的重点。

3 Cd 的毒性及毒理研究

3.1 Cd 的毒性

Cd 具有一定的致癌和致突变性,进入机体后对肝、肾、骨骼、脑和肺等重要器官会造成一定的损害,其

在人体内的半衰期可长达 20~30 年,为最易在人体内蓄积的毒性物质^[28]。研究表明,高浓度或者急性 Cd 中毒主要是对肝脏造成损伤。Kang 等^[29]研究了急性 Cd 中毒对肝脏的损害,发现急性 Cd 中毒会引起血液中肝分泌蛋白酶天门冬氨酸氨基转移酶 (aspartate aminotransferase, AST)、肝细胞浆丙氨酸氨基转移酶 (alanine aminotransferase, ALT) 及碱性磷酸酶 (alkaline phosphatase, ALP) 水平的上升,增加非酒精性脂肪肝、肝炎的发病率。低浓度或者慢性 Cd 中毒主要是对肾脏造成损伤,主要集中在肾皮质,尤其是近曲小管,早期临床表现为肾小管重吸收功能障碍,尿液中有低分子量蛋白出现,随着损伤加剧,机体出现大分子蛋白尿,近曲小管细胞出现大量萎缩凋亡^[30]。Li 等^[31]研究了慢性 Cd 中毒对肾脏 Cd 含量的影响,发现肾脏 Cd 含量占体内 Cd 含量的 30%~50%,浓度可达到 200~300 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重。不同形态的 Cd 具有不同的毒性,如在肺里 CdCl₂ 和 CdO 毒性比 CdS 强^[32];将金属硫蛋白型镉非口服给大鼠和小鼠时,其对肾脏的毒性要比无机镉高 5~7 倍,且其他器官中的蓄积量也很高^[33]。综上所述,Cd 对人体重要脏器官会造成一定的损害,且不同形态 Cd 的毒性也不同。因此,不仅要分析贝类产品中 Cd 的总量进行分析研究,还需对贝类中不同形态 Cd 含量进行研究,进而全面评价贝类产品中 Cd 对人体的危害性。

3.2 Cd 毒性与其他金属离子的关系

Cd²⁺ 对人体的危害作用主要有氧化毒性和影响细胞酶代谢两方面。在对细胞酶代谢的影响中,Cd²⁺ 可取代其他金属离子 (Zn²⁺、Se²⁺、Ca²⁺) 在蛋白中的位置,与这些蛋白质大分子基团紧密结合,从而被细胞吸收产生毒性,而适当提高其他离子的浓度也可以拮抗并反作用于 Cd,从而适度降低 Cd 的毒性。Cd 可以置换出骨质磷酸钙中的 Ca²⁺,使骨骼因严重缺 Ca 而变得疏松、软化,甚至会萎缩、骨折^[34]。20 世纪日本著名的“痛痛病”就是由 Cd 导致的。Cd 还可以通过影响肝脏内 Ca、Fe 等代谢,诱使肝细胞内 Ca²⁺ 浓度升高,甚至诱使肝细胞产生毒性从而导致肝脏损伤。但 Zn 蛋白可以适当降低 Cd 的毒性,其机理是 Cd 取代了 Zn 金属硫蛋白中的 Zn,生成 Cd 金属硫蛋白而被束缚于其中,从而减少了 Cd 的毒性。在动物试验中,滕德智等^[35]证明 Cd 与 Zn 相互作用会产生拮抗效应。除 Zn 外,硒 (Se) 对 Cd 的毒性也有一定的减弱作用,Chen 等^[36]对 Se 拮抗 Cd 在鸟类中的毒性进行了研究,发现 Se 治疗减少了 Cd 在脾脏中积累,减弱 Cd 诱导的 Nrf2 核积累,增强抗氧化酶活性,改善了 Cd 诱导的脾脏氧

化应激和凋亡。

水产品的安全问题是消费者关心的重要问题。目前,针对重金属对水生生物的毒性研究及其在水环境和土壤中不同元素形态的研究较多,而关于水产品尤其是贝类中 Cd 形态的分析及 Cd 离子与其他离子的相互作用的研究尚鲜见报道。随着相关研究的深入,能够为贝类产品的健康生产与加工、消费提供理论依据,具有很强的现实意义。

3.3 贝类中 Cd 的毒理研究

目前,有关贝类中 Cd 的前沿性研究,更多的是分子生物学方向上关于 Cd 毒性在贝类转录组、蛋白质组学上的应用。Ji 等^[37]以总血细胞计数、活性氧产生量和抗氧化酶活性为指标,研究 2 种浓度(20 和 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)Cd 诱导生物效应对蛤仔的消化腺的影响,发现 2 种浓度的 Cd 暴露都会引起由支链氨基酸(缬氨酸,亮氨酸和异亮氨酸)升高所引起的免疫应激及能量代谢障碍,且 2 种浓度的 Cd 处理都增强了蛤仔消化腺的厌氧代谢。Yannick 等^[38]将珍珠贝(*Pteria margaritifera*)暴露于 2 种浓度(1 和 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的 Cd 和铬(Cr)中,选择 12 个靶基因作为重金属污染的响应候选基因,结果表明,珍珠贝积累 Cd 而不是 Cr,在可能涉及珍珠贝对重金属污染的响应中的 12 个候选基因中,8 个是潜在的环境中重金属污染的生物标志物,其中 2 个最敏感,MT 基因上调而 CAT 基因下调,因此 MT 和 CAT 基因可能是相关生物标志物的靶基因。

4 贝类 Cd 残留的安全性问题

4.1 贝类中重金属 Cd 风险评估

风险评估是指接触食源性危害对人体健康产生的已知或潜在不良作用的科学评价。风险评估包含四个步骤:危害识别、危害特征描述、暴露评估和风险描述。其中,风险评估包含定量风险评估和定性表示风险评估两部分^[39-41],其最关键的步骤是暴露评估,具体方法有点评估和概率评估,应用较为广泛的是概率评估。

贝类中重金属 Cd 风险评估是鉴于 Cd 的毒性和 Cd 对人体健康的危害,对贝类重金属的膳食暴露量进行评估,并从消费的角度,对贝类产品的质量安全性进行风险评价。世界卫生组织/联合国粮农组织(WHO/FAO)下属的食品添加剂联合专家委员会(Joint Expert Committee on Food Additives, JECFA)2010 年将 Cd 的健康指导值,由暂定每周耐受摄入量(Provisional Tolerable Weekly Intake, PTWI)改为暂定每月耐受摄

摄入量(Provisional Tolerable Mouthly Intake, PTMI),并调低数值,由 7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (PTWI)调整为 25 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (PTMI)。梁辉等^[42]对广东省采集的 60 份样品进行了 Cd 含量的测定,采用单因子污染指数(Pi)法和重金属污染指数(malmquist productivity index, MPI)法进行评价,发现在检测样品中 Cd 含量均值为 0.178 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,超标率为 5.35%。从 Cd 的 Pi 值看,除贝类和蟹类外,其余水产品均属于背景值范围;从 MPI 看,污染顺序则为蟹类>贝类>海水鱼>虾类>淡水鱼,表明广东省的市售水产品中 Cd 含量总体不高,但调查发现蟹类中 Cd 有一定的超标情况,因此需加强该方面的监测。林祥田等^[43]采用中位数点评估风险评估方法对连云港市食品和生活用水中的 Cd 进行危害评估,发现连云港市贝类食品 Cd 含量超标达 18%,是国家标准的 3.75 倍;王学锋等^[44]根据广东 17 个海湾的牡蛎在 2001-2010 年间 Cd 含量的监测结果及 1989-1999 年的历史数据,对广东沿海及粤东、珠江口、粤西这三大海区牡蛎 Cd 含量进行了分析,并通过风险商法对其健康风险进行了评价,发现 1989-2010 年间广东沿海的牡蛎 Cd 含量均值 1.14 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (湿重),检出率为 97.01%,其中 98.64%符合中国及美国的贝类中 Cd 含量限量标准($\leq 4 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);风险评价结果表明,连续食用广东沿海牡蛎 10 年,其 Cd 含量在 70 年内不会对人体构成 Cd 摄入过量的风险。我国大部分地区的重金属 Cd 的膳食暴露量,已经超过国家标准,因此,部分地区食用贝类中 Cd 含量占 PTMI 推荐值的比例较高,改良贝类的养殖环境与养殖模式,降低贝类对镉的富集水平,应作为当前贝类养殖业的行业需求和发展方向。

4.2 国内外双壳类产品重金属 Cd 限量标准

2017 年 3 月 17 日,我国正式执行《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762-2012)^[45]标准,以替代原《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762-2012)^[46]标准。GB 2762-2012 首次明确规定,水产品中双壳类 Cd 限量为 2.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,该标准相较于农业农村部(原农业部)出台的《无公害食品—水产品中有毒有害物质限量》(NY 5073-2006)^[47]中 1.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的限量上调了 1 倍,这是因为双壳类相较于鱼类,其排泄系统并不是十分强大,更易造成重金属蓄积,故新标准更符合实际情况。国外关于贝类产品重金属 Cd 限量值的相关规定中,国际食品法典委员会^[48](CAC)、韩国^[49]、澳大利亚及新西兰^[50]的限量值均为 2.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,与我国最新发布的 GB 2762-2017^[45]中的要求一致;美国^[51]对贝类产品中 Cd 的限

量值为 $4.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是我国最新标准中 Cd 的限量值的 2 倍; 而欧盟^[52]对贝类产品中 Cd 的限量值为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与我国原先使用的 NY 5073-2006^[47]标准中要求一致。相关研究表明, 水产品中双壳贝类不同的组织器官对重金属富集的含量不同, 内脏是主要的富集器官。吴立冬等^[53]对扇贝不同部位中重金属 Cd 含量进行研究, 发现不同部位中的 Cd 含量依次为内脏>扇贝鳃>扇贝边>扇贝丁, 其中扇贝内脏含量最高, 为 $9.22 \sim 62.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。GB 2762-2017^[45]中明确指出水产品中双壳类去除内脏后重金属 Cd 含量为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而对重金属 Pb 含量未明确指出是否为去除内脏后的含量, 只规定为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。因此, 探究贝类不同部位的 Cd 含量关系到是否有必要明确分开规定含内脏的重金属限量标准和不含内脏的重金属限量标准, 从而完善我国贝类产品相关标准中的重金属限量指标, 制定更符合我国贝类产品实际养殖和消费情况的限量标准, 更好地与国际接轨, 促进贝类产品的国际贸易。

5 展望

目前, 贝类中 Cd 的研究重点仍是利用微波消解样品的前处理方法与电感耦合等离子体分析方法相结合分析 Cd 形态, 而对 Cd 在水产品贝类中的形态及分布等方面的研究较少。今后可从以下几方面着手对贝类中 Cd 进一步深入研究: 1) 快速检测, 尤其是不同形态 Cd 的检测方法, 是研究海产贝类 Cd 残留的重要方法和前提技术, 其在海产贝类上的应用可以作为未来研究 Cd 残留的发展方向。2) 在有机 Cd 及无机 Cd 的毒性差异研究方面, 应具体考虑不同形态 Cd 对水生生物造成的急性和慢性毒性影响, 分子生物学方向关于 Cd 毒性在贝类转录组、蛋白组学上的研究需进行深入研究。3) 依据贝类产品的消费情况开展 Cd 的安全风险评估工作, 为相关部门做出合理的决策及制定合理的限量标准提供参考。4) 开展贝类的养殖环境与养殖模式的研究, 降低贝类对 Cd 的富集水平, 是当前贝类养殖业的行业需求和发展方向。

参考文献:

- [1] Olmedo P, Hernandez A F, Pla A, Femia P, Navas-Acien A, Gil F. Determination of essential elements (copper, manganese, selenium and zinc) in fish and shellfish samples. Risk and nutritional assessment and mercury-selenium balance[J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 62(12): 299-307
- [2] Majewski M, Lebledzinska A. The evaluation of selected shellfish as a source of niacin in nutrition and therapy of modern human[J]. Polish Annals of Medicine, 2014, 21(1): 14-19
- [3] Nowak V, Rittenschober D, Exler J, Ruth Charrondiere U. Proposal on the usage of conversion factors for fatty acids in fish and shellfish[J]. Food Chemistry, 2014, 153(12): 457-463
- [4] 蔡艳, 周亦君, 吴晓艺, 吴哲铭, 梁兴维, 郑安然, 钟莺莺, 俞雪钧, 杨震峰. 3种海洋贝类重金属污染及食用风险评估研究[J]. 核农学报, 2016, 30(6): 1126-1134
- [5] Liu X M, Zhang L, Zhang L. Concentration, risk assessment, and source identification of heavy metals in surface sediments in Yinghai: A shellfish cultivation zone in Jiaozhou Bay, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 121(1/2): 216-221
- [6] Kang C H, So J S. Antibiotic and heavy metal resistance in *Shewanella putrefaciens* strains isolated from shellfishes collected from West Sea, Korea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 112(1/2): 111-116
- [7] 王增焕, 林钦, 李刘冬, 王许诺. 华南沿海贝类体镉的调查与膳食暴露评估[J]. 南方水产科学, 2012, 8(5): 9-14
- [8] 孙珊, 赵玉庭, 王立明, 由丽萍, 陶慧敏, 谷伟丽, 张秀珍. 山东省主要贝类养殖区重金属环境状况及贝类安全风险分析[J]. 渔业科学进展, 2017, 38(4): 118-125
- [9] 庞艳华, 隋凯, 王秋艳, 丁永生, 朱明鹤. 大连近岸海域双壳贝类重金属污染调查与评价[J]. 海洋环境科学, 2012, 31(3): 410-413
- [10] 顾捷. 浙江沿岸养殖贝类重金属(铅、镉)含量的调查与分析[D]. 舟山: 浙江海洋学院, 2013
- [11] Franco J, Borja A, Solaun O, Pérez V. Heavy metals in molluscs from the Basque coast (Northern Spain): Results from an 11-year monitoring programme[J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 44(9): 973-976
- [12] 王丽娟, 吴成业. 水产品中镉的形态分析及其危害[J]. 福建水产, 2014, 36(1): 78-84
- [13] High K A, Barthelet V J, Melaren J W, Blais J. Characterization of metallothionein-like proteins frozen zebra mussels[J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2010, 16(6): 1111-1118
- [14] 龚倩. 海水滩涂贝类中重金属镉的检测及富集规律的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011
- [15] 王军, 翟毓秀, 宁劲松, 蒋增杰, 谭志军, 尚德荣, 赵艳芳. 养殖虾夷扇贝不同组织中重金属含量的分布[J]. 海洋科学, 2009, 33(8): 44-47
- [16] Bendell L, Feng C. Spatial and temporal variations in cadmium concentrations and burdens in the pacific oyster (*Crassostrea gigas*) sampled from the Pacific north-west[J]. Marine Pollution Bulletin, 2009, 58(8): 1137-1143
- [17] Aleluia A C M, Santana F A D, Brandao G C, Ferreira S L C. Sequential determination of cadmium and lead in organic pharmaceutical formulations using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Microchemical Journal, 2017, 130: 157-161
- [18] 樊祥, 邵敏, 刘博, 陈迪, 张润何, 陈文琰, 曹晨, 曲栗. 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, 2013, 49(1): 35-38

- [19] Moinfar S, Khayatian G. Continuous sample drop flow-based microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for determination of cadmium [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 132: 293-298
- [20] 王敏. 火焰原子吸收光谱法测定黄鳝鱼体中的 Zn、Cu、Pb 和 Cd [J]. *水利渔业*, 2008, 28(4): 25-26
- [21] Alexander D, Ellerby R, Hernandez A, Wu F, Amarasiriwardena D. Investigation of simultaneous adsorption properties of Cd, Cu, Pb and Zn by pristine rice husks using ICP-AES and LA-ICP-MS analysis[J]. *Microchemical Journal*, 2017, 135: 129-139
- [22] Matsumoto A, Osaki S, Kobata T, Hashimoto B, Uchihara H, Nakahara T. Determination of cadmium by an improved double chamber electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2010, 95(1): 85-89
- [23] Zhang Y, Mao X F, Liu J X, Wang M, Qian Y Z, Gao C L, Qi Y H. Direct determination of cadmium in foods by solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using a tungsten coil trap[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2016, 118: 119-126
- [24] Raimund W, Celine W B. Comparison of GC-ICP-MS and HPLC-ICP-MS for of species-specific isotope dilution analysis of tributyltin in sediment after accelerated solvent extraction [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2003, 77: 140-148
- [25] Day J A, Montes-Bayon M, Vonderheide A P, Caruso J A. Study of method robustness for arsenic speciation in drinking water samples by anion exchange HPLC-ICP-MS [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2002, 373(7): 664-668
- [26] 赵艳芳, 尚德荣, 宁劲松, 翟毓秀. 体积排阻高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定海产贝类中镉的形态[J]. *分析化学*, 2012, 40(5): 681-686
- [27] Zhao Y F, Shang D R, Ning J S, Zhai Y X, Ding H Y, Sheng X F. Chemical speciation analysis of cadmium in *Portunus trituberculatus* and *Oratosquilla oratoria*[J]. *Modern Food Science & Technology*, 2017, 33(5): 259-264
- [28] Sigel A, Sigel H, Sigel R K. Cadmium: From Toxicity to Essentiality[M]. Switzerland: Springer, 2013
- [29] Kang M Y, Cho S H, Lim Y H, Seo J C, Hong Y C. Effects of environmental cadmium exposure on liver function in adults [J]. *Occupational and Environmental Medicine*, 2013, 70(4): 268-273
- [30] Nigam D, Shukla G S, Agarwal A K. Glutathione depletion and oxidative damage in mitochondria following exposure to cadmium in rat liver and kidney[J]. *Toxicology Letters*, 1999, 106(2/3): 151-157
- [31] Li Y, Maret W. Human metallothionein metallomics[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(8): 1055-1062
- [32] Cox L A. Quantifying potential health impacts of cadmium in cigarettes on smoker risk of lung cancer: A portfolio of mechanisms approach[J]. *Risk Analysis*, 2006, 26(6): 1581-1599
- [33] 杨居荣, 查燕. 食品中重金属的存在形态及其与毒性的关系 [J]. *应用生态学报*, 1999, 10(6): 766-770
- [34] Blindauer C A, Schmid R. Cytosolic metal handling in plants; determinants for zinc specificity in metal transporters and metallothioneins[J]. *Metallomics*, 2010, 2(8): 510-529
- [35] 滕德智, 何作顺. 锌镉毒性研究进展[J]. *微量元素与健康研究*, 2012, 29(1): 51-53
- [36] Chen M, Li X, Fan R, Yao H, Xu S. Selenium antagonizes cadmium-induced apoptosis in chicken spleen but not involving Nrf2-regulated antioxidant response[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 145: 503-510
- [37] Ji C, Wu H, Zhou M, Zhao J. Multiple biomarkers of biological effects induced by cadmium in clam *Ruditapes philippinarum* [J]. *Fish & Shellfish Immunology*, 2015, 44(2): 430-435
- [38] Yannick G, Denis S, Adrien S, Kevin M, Pierre G, Solene B, Marine N, Patrick B Herehia H, Serge P, Gilles L M. Response of the pearl oyster *Pinctada margaritifera* to cadmium and chromium: Identification of molecular biomarkers[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 118(1/2): 420-426
- [39] Shi Y J, Wang R S, Lu Y L, Song S, Johnson A C, Sweetman A, Jones K. Regional multi-compartment ecological risk assessment: Establishing cadmium pollution risk in the northern Bohai Rim, China[J]. *Environment International*, 2016, 94: 283-291
- [40] Yu G G, Zheng W R, Wang W, Dai F, Zhang Z H, Yuan Y W, Wang Q. Health risk assessment of Chinese consumers to Cadmium via dietary intake[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2017, 44: 137-145
- [41] 王增焕, 林钦, 王许诺. 大亚湾海洋生物体内铅的含量与风险评估[J]. *南方水产科学*, 2010, 6(1): 54-58
- [42] 梁辉, 周少君, 戴光伟, 黄伟雄, 闻剑, 龙朝阳, 邓小玲. 2010-2014 年广东省水产品中铅镉含量调查及评价[J]. *中国食品卫生杂志*, 2017, 29(2): 209-212
- [43] 林祥田, 罗贤标, 冀慧玲. 连云港市食品和生活饮用水中镉的调查结果及其风险评估[J]. *中国食品卫生杂志*, 2016, 28(3): 389-391
- [44] 王学锋, 贾晓平, 蔡文贵, 陈海刚, 马胜伟, 王增焕. 1989-2010 年广东沿海牡蛎体镉含量时空分布特征及其健康风险评估[J]. *水产学报*, 2012, 36(12): 1910-1916
- [45] 中华人民共和国卫生部. GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017
- [46] 中华人民共和国卫生部. GB 2762-2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012
- [47] 中华人民共和国农业部. NY 5073-2006 无公害食品水产品 中有毒有害物质限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006
- [48] Codex Alimentarius. Codex Stan 193-1995 Codex General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feeds[S]. Italy: FAO/WHO Food Standards Programme FAO HQ, 2018
- [49] Korea Food and Drug Administration. Common Standards & Specification for General[S]. Korea Seoul: Foods Food Code, 2009
- [50] State/Territory Health Departments within Australia and New Zealand. Australia New Zealand Food Standard Coded [S]. Australia: Anstat Legislation, 2010
- [51] Center for Food Safety and Applied Nutrition. Fish and Fisheries Products Hazards and Control Guide [M]. Fourth edition. Washington, DC(USA): Food & Drug Administration, Center for

Food Safety and Applied Nutrition, 2009: 37-41

- [52] European Communities. Commission Regulation (EU) No 420/2011 of 29 April 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs (Text with EEA relevance) [S]. The Kingdom of Belgium; Official Journal of

European Union, 2011, L11: 3-6

- [53] 吴立冬, 刘欢, 李晋成, 许玉艳, 付啸辰, 宋怿. 火焰原子吸收法检测虾夷扇贝不同部位中重金属镉[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(10): 3313-3317

Research Progress of Cadmium in Shellfish

FANG Ling^{1,2} MA Haixia¹ LI Laihao^{1,3,*} YANG Xianqing¹ RONG Hui¹ CEN Jianwei¹

(¹ Key Lab of Aquatic Product Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs/National Research and Development Center for Aquatic Product Processing/South China Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou, Guangdong 510300; ² College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306; ³ Key Laboratory of Fishery Ecology and Environment, Guangdong Province, Guangzhou, Guangdong 510300)

Abstract: Cadmium is a chemical pollutant, which could do harm to the internal organs and physiological systems of human's body by long-term exposure. Cadmium pollution is increasing seriously in shellfish with the development of industry and agriculture. This review covers the current status and toxicity of cadmium, cadmium contamination and bioaccumulation in shellfish, the commonly-used methods for the detection of cadmium. Meanwhile, the security problems of cadmium residue in shellfish were also discussed and the risk of cadmium in shellfish was analyzed and evaluated by the method of risk assessment, which would provide technological references for future studies on the quality and safety of shellfish.

Keywords: shellfish, cadmium, speciation, detection method, assessment