

贝类中重金属的研究进展

王宇^{1,2}, 刘东红^{1,*}

(1. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029;

2. 中国人民解放军军事经济学院襄樊分院, 湖北 襄樊 441118)

摘要: 介绍当前贝类中重金属的污染现状, 归纳近几年国内外学者对贝类中重金属的检测以及脱除方法的研究进展。其检测方法主要包括原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、阳极溶出伏安法(ASV)等, 脱除方法主要是采取超临界萃取、超声波辅助萃取等新技术, 以及降解重金属毒性等方法。

关键词: 贝类; 重金属; 检测; 脱除

Research Progress of Heavy Metals in Shellfish

WANG Yu^{1,2}, LIU Dong-hong^{1,*}

(1. School of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China;

2. The Military Economic Academy Xiangfan College, Xiangfan 441118, China)

Abstract: In this article, the current status of heavy metal contamination in shellfish is reported. The commonly-used methods for the detection and removal of heavy metals are summarized, mainly including atomic absorption spectrometry (AAS), atomic fluorescence spectrometry (AFS), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and anodic stripping voltammetry (ASV). The major methods for removing heavy metals are supercritical fluid extraction, ultrasound-assisted extraction and heavy metal toxicity degradation.

Key words: shellfish; heavy metal; detection; removal

中图分类号: TS201.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)13-0336-05

我国贝类资源十分丰富, 产量名列世界第一^[1], 主要包括双壳贝、螺、角贝等, 贝类不仅营养丰富, 而且鲜美可口, 深受国内外消费者的青睐, 同时远销日本、韩国、欧美等国家和地区, 是我国水产品出口创汇的重要品种。然而, 近年来随着我国工农业的快速发展, 重金属对环境特别是对水体的污染越来越严重, 而贝类移动能力弱且对重金属有较强的吸附积累能力, 所以贝类中重金属含量极易超标。如果人食用了这种重金属含量超标的贝类就会造成不同程度的中毒现象^[2]。近几年我国发生了多起“重金属中毒事件”并被媒体报道, 已成为食品安全的热门话题。贝类作为重金属污染的高危食品, 其销售和出口必然受到影响, 从而给我国经济造成一定程度的损失, 因此, 贝类中重金属的控制已成为亟待研究的重要内容, 国内外学者对此

已进行了大量的研究。鉴于贝类中重金属的检测与脱除技术对确保消费者食用安全、促进我国经济发展均具有重要现实意义, 现就贝类中重金属的研究进展做一系统分析和综述。

1 污染现状

重金属污染, 是指由汞(Hg)、铬(Cr)、镉(Cd)、铅(Pb)、砷(As)等重金属及其化合物所引起的环境污染(砷是类金属, 但由于其毒性大, 常将其纳入重金属类加以考虑), 其特点是来源广、残毒时间长、有蓄积性、能沿食物链转移自集、污染后不易被发现、难于恢复等^[3]。随着含重金属农药的施用、含重金属煤炭或石油的燃烧、含重金属工农业废水的大量排放以及重金属资源的开发利用等, 重金属对环境特别是对水体的污

收稿日期: 2010-09-13

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD11A12)

作者简介: 王宇(1981—), 男, 讲师, 硕士研究生, 研究方向为食品安全与营养。E-mail: wang2004yu2004@yahoo.com.cn

*通信作者: 刘东红(1968—), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品安全与检测技术。E-mail: dhliu@zju.edu.cn

染越来越严重。生活在被重金属污染了的水体中的贝类,通过食物链及生物的富集作用对重金属产生蓄积。

不同贝类对不同重金属的蓄积能力显著不同。根据大量的调查表明,我国贝类重金属问题相对突出,主要是Cd和Pb,超标现象严重,几乎所有贝类的Cd含量都超过“人体卫生消费标准”^[4]。李学鹏等^[5]调查了杭州市主要贝类市场——近江市场食用贝类中重金属Pb、Cd、Cu、Hg和As的含量,结果表明,该市场上食用贝类中Cu、Hg、As含量均低于GB 18406.4—2001《农产品安全质量无公害水产品安全要求》的限量标准,但Pb和Cd超标,尤其是Cd超标严重。王美珍^[6]对杭州湾南岸滩涂贝类养殖环境进行了调查研究,结果表明,泥螺、彩虹明樱蛤、缢蛏、青蛤这4种养殖贝类体内Cd、Cr、Pb、Hg、Cu等重金属的残留量有不同程度地超标。阮金山^[7]对贝类养殖区海水、表层沉积物和贝类体内重金属的含量分布进行了分析,结果表明僧帽牡蛎体内Cu的含量和泥蚶体内Cd的含量已超标。王许诺等^[8]根据2007年6~9月对广东沿海4种贝类养殖区90个样品的检测结果,研究了贝类体内重金属的含量和累积,对贝类的质量安全进行评价,结果表明部分近江牡蛎体内Cd和Cu含量已超标。

贝类不同组织对重金属的蓄积能力也显著不同,鳃和内脏是重金属富集及分布的主要部位。王军等^[9]2008年6~7月在我国北方某海域,采用原子吸收法对养殖虾夷扇贝不同组织中Pb、Cd、Cu、Zn 4种重金属的含量进行了调查。结果表明,闭壳肌中有害重金属Pb、Cd的含量显著低于其他组织;虾夷扇贝内脏团质量虽仅占整贝质量的8%~15%,但内脏团中有害重金属Cd占整贝中Cd的76%~85%,Pb占整贝中Pb的45%~54%。李玉环等^[10]对日照海湾扇贝体内镉的积累和排出规律进行了研究,结果表明,海湾扇贝对镉具有较强的富集能力。随着时间的延长,Cd²⁺浓度的增加,富集量也增加,而且内脏的富集能力远高于肌肉。

2 检测方法

贝类中重金属元素的检测方法很多,常见的有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、阳极溶出伏安法等,对于不同的重金属、样品中重金属的不同含量,可选择不同的检测方法。

2.1 原子吸收光谱(AAS)法

AAS法是利用物质所产生的原子蒸气对谱线的吸收能力进行定量分析的一种方法,可测定Pb、Cd、Hg、As、Cu、Zn、Ni、Cr等多种重金属元素。该法具有检出限低、灵敏度高、选择性强、分析速度快、费用低等优点,已成为技术手段最为成熟、应用最为广

泛的一种重金属检测分析方法^[11],但存在不能多元素同时测定等不足^[12]。根据原子化方法的不同,通常将原子吸收光谱法又分为火焰原子化、石墨炉原子化和化学原子化法。

2.1.1 火焰原子化

火焰原子化是最早出现,且目前仍在广泛适用的一种原子化方法。其最大的优点就是分析速度快、测定精度高、操作简单、干扰少、应用元素范围广,然而由于火焰法雾化效率低,检测中样液用量较大,加之火焰气体的稀释作用与气体高速燃烧的影响,以及原子在吸收区停留时间短等弊端,使火焰法灵敏度的提高受到很大限制^[13]。张英武等^[14]用火焰原子吸收分光光度法测定了泉州湾养殖贝类、虾中Cu、Pb、Cd、Cr的含量,用冷原子吸收分光光度法测定了样品中的Hg含量,结果表明,Hg和Cu的含量都明显低于评价指标,而Pb的检测值多数已高于评价指标。随着现代分析检测技术的快速发展,已有学者设计出新的消化手段,提高了灵敏度,改善了火焰原子化的不足。胡静等^[15]采用聚四氟乙烯密封增压微波消化法消解牡蛎样品,用火焰原子吸收法测定了其重金属Cu、Zn、Cd、Mn、Ni、Cr、Pb的含量,并与传统的混酸消化法和干灰化法的结果相比较。实验证明,该方法的精密度、准确度、最低检出限都能很好地满足测定要求。该方法简便、快捷,节省能源和试剂,有较高的实用价值。

2.1.2 石墨炉原子化

20世纪80年代以来石墨炉原子化技术取得了显著的成就,已成为当前痕量元素分析中最重要的技术之一。以石墨炉原子化法为代表的无火焰法,利用高温石墨管,使原子在吸收区停留时间较火焰法长约2~3个数量级,大大提高了原子化效率,使石墨炉原子吸收法灵敏度比火焰法提高了10~200倍。宋凯等^[16]以微波消解样品,用石墨炉原子吸收法测定了蛤蜊中Pb、Cd的含量,其中Cd的检出限仅为5 μg/kg。Santos等^[17]研究了石墨炉原子吸收法测定食品中锡和铅的方法,检测限仅3.3 μg/kg。

2.1.3 化学原子化

化学原子化是通过化学反应,使样品溶液中待测元素生成挥发性化合物或气态原子,从而与样品基体分离,然后经载气带入原子化器进行原子化。主要包括氢化物原子化、汞蒸气原子化及其他挥发物原子化。氢化物原子化仅适用于能生成挥发性氢化物的重金属元素的测定,如As、Pb、Se、Sn等^[13]。近些年来,大量文献报道了该方法在检测贝类食品中重金属的应用研究。张英武等^[14]用原子吸收氢化法测定了泉州湾养殖贝类、虾中As的含量。Widmeyer等^[18]用硝酸、过氧化

氢消解结合原子吸收测定加拿大野生牡蛎和它的沉积物中的重金属含量,并对食入该种牡蛎的人群进行了人体实验。研究发现长期食用该种牡蛎的加拿大人 Cd 的摄入量超出 FAO/WHO 标准。

2.2 原子荧光光谱 (AFS)法

AFS 法是通过测量待测元素的原子蒸汽在辐射能激发下所产生的荧光强度来测定待测元素含量的一种分析方法,也是目前检测 Hg、As 最好的方法。该法具有快速、简单、干扰少、灵敏度高、能实现多元素同时测定等优点,其检出限低于原子吸收法,但线性范围较宽,不是很经济,且应用元素有限,仅用于砷、锑、硒、锆、锡、铅、锌、锡、汞的分析。陈晓红等^[19]用氢化物原子荧光法以标准物质贻贝、对虾和牡蛎为实验对象,选择了实验的最佳测定条件,并利用该法测定了 160 份海产品中的总砷含量,范围为 0.02~4.48mg/kg,平均值为 1.84mg/kg。李俊松等^[20]采用原子荧光法测定了浙江省不同产区浙贝母中重金属 As、Hg 的含量,分别为:As 0.188~0.379mg/kg; Hg 0.051~0.506mg/kg。经方法学验证,该实验建立的方法灵敏,结果准确,能够可靠适用于浙贝母中重金属元素的检测。

2.3 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)法

ICP-MS 法是利用电感耦合等离子体使样品气化,将待测金属分离出来,然后进入质谱进行测定的一种分析方法。该方法可通过离子荷质比进行无机元素的定性分析、定量和半定量分析,能同时进行多种元素及同位素的测定,可激光采样、氢化物发生、低压色谱、高效液相色谱、气相色谱、毛细管电泳等进样或分离技术联用,具有比原子吸收法更低的检测限,是痕量元素分析领域中最先进的方法,但仪器本身价格昂贵,对环境条件要求高,反应气种类比较复杂,因此现在多用于标准测量^[11]。朱勇等^[21]用微波消解-ICP-MS 法测定了海产品中 Mn、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 等元素,结果表明,各金属元素标准溶液曲线线性很好、检测灵敏度高、回收率好、快速、简便,多种元素能同时分析,非常适合测定多元素含量低的样品。Andersen 等^[22]用 ICP-MS 方法检测挪威西部海岸贻贝肌肉中 Pb 和 Cd 含量,结果表明此种贻贝中 Pb 含量超标,但 Cd 含量未超标(FAO, 1989)。Raith 等^[23]用 LA-ICP-MS (激光剥蚀电感耦合等离子体质谱)联用技术分析贝类外壳中微量元素,也分析了贝类不同部位元素的分析。展望了 UV 系统结合 ICP-MS 对贝类重金属元素进行快速检测的前景。

2.4 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法

ICP-AES 法是用高频感应电流产生的高温将反应气加热、电离,再利用重金属元素发出的特征谱线进行

测定的一种分析方法。该法具有检出限低、干扰小、分析速度快、线性范围宽、应用范围广、可同时测定多种金属元素等特点,已成为国际上公认的元素分析方法之一。但检测灵敏度较 ICP-MS 略差,可用于 Cd、Hg 等绝大部分金属元素的测定。Ip 等^[24]利用 ICP-AES 方法检测中国南部珠江流域贝类生物中 Cd、Pb 和 Pb 同位素含量,结果表明此领域贝类生物中 Cd 含量超标,并通过 Pb 同位素法推测贝类中 Pb 的生物富集主要来源于食物供给和环境污染。易明等^[25]用微波消解 ICP-AES 法对螺蛳肉中的 Cd 进行了测定,结果表明,该法测定周期短、重现性好,回收率在 87.0%~97.0% 之间,可用于螺蛳肉中 Cd 的检验。

2.5 阳极溶出伏安(ASV)法

ASV 法是利用电流对时间的半微分值对电位的关系曲线为基础的新的电位分析方法。该法具有灵敏度高、分辨率好、仪器价格低廉、可同时测定多种元素等优点。龙蜀南等^[26]使用同步镀汞微分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)对鱼、虾、螺肉等水产品中的 Cd、Pb 以及 Cu 元素进行了测定,平均回收率分别为 96.9%~108.3%、95.1%~113.3% 以及 105.0%~115.4%,线性范围分别为 0.03~20.94、1.00~78.28 $\mu\text{g/L}$ 以及 0.00~47.41 $\mu\text{g/L}$ 。Locatelli 等^[27]采用三电极系统阳极溶出伏安法,以 pH9.3 的氨水-氯化铵为底液,提出了检测蛤、贝类、鱼类等食物链中 As、Cu、Pb、Cd、Zn、Hg 的方法,误差在 3%~6% 之间,方法简便、灵敏度高。

上述这些传统的重金属检测方法,虽能以较高灵敏度对各种环境样品中的重金属离子进行有效分析,但大多需要大型仪器,检测成本高,且样品需要经过消解,分析时间长,难以用于重金属的现场快速检测。与传统的检测方法相比,大部分快速检测方法,如酶分析法、免疫分析法、生物化学传感器法、试纸法等,虽然只能定性(或半定量)检测,灵敏度和准确性也低于传统检测方法,但其具有检测快速、操作简便、成本低廉的优点,非常适合现场快速检测和筛查^[28]。然而,目前与这些快速检测方法在贝类中应用研究的相关报道却很少,应加强研究重金属快速检测方法在贝类食品中的应用,实现定量快速分析,这将对人们安全食用贝类食品具有重要意义。

3 脱除方法

贝类食品具有很高的营养价值和保健功能,又由于其鲜美可口,故而越来越受到消费者的喜爱。但是由于重金属污染现象的存在,因此有必要在生产过程中对其进行重金属的脱除及净化处理^[29],以确保贝类食品的食用安全性。受重金属污染的贝类目前尚没有快速而非常有效的净化技术,但已有多种策略用于抵抗或削弱重

金属的胁迫程度,例如:加强工业镉的三废治理、少吸烟或不吸烟、加强食品的镉污染监测以及少食或不食含镉量高的贝类、进行净水净养等^[30-31]。这些脱除重金属的方法,只能改变重金属的存在方式或转移其存在位置,并不能消除其毒性,因此都有较大的局限性^[32]。近几年来,各种脱除重金属的技术推陈出新,并逐步走向深入,大致可分为两个主要途径:一是采取一定萃取技术降低贝类食品中重金属的含量,以期达到去除超标重金属的目的;二是利用具有拮抗重金属毒性的物质,降低其毒性。

3.1 萃取脱除

采用超临界络合萃取、超声波辅助萃取等技术,可大大降低样品中的重金属含量。对于粮食、油料、水果、蔬菜、动物内脏等生物制品里的Cd、Pb、As、Hg、Cu以及化妆品中的铅,超临界CO₂萃取不但可避免溶剂残留,还能保持生物原有色泽、香味、营养主要成分的活性,顺应当前生活用品绿色化的趋势^[33]。Lavilla等^[34]用超声辅助萃取技术从贻贝萃取镉和铅,结果表明,镉更易萃取,萃取镉仅需较弱的超声波;而萃取铅则需更强的条件。

3.2 降解排出

绿藻、硒、锌、VC、壳聚糖和金属硫蛋白等物质对重金属的毒性均有一定的降解作用,另外,养殖水体的盐度对某些重金属的排出也有一定促进作用。林海等^[32]对绿藻及硒、锌干预性清排镉的机制进行了归纳与分析,指出绿藻独特的细胞壁组成和结构以及硒、锌拮抗镉毒性特性,对镉中毒的防护与干预性清排具有积极作用。国外有学者^[35-36]研究表明,河蚬体内所含有的金属硫蛋白、缩氨酸等物质均能对重金属产生抑制作用,并指出金属硫蛋白浓度与Cd、Zn的累积显著相关,金属硫蛋白能限制Cd的生物累积,减少Zn的浓度。李学鹏^[37]对贝类重金属净化技术进行了初步的探索研究,探讨了盐度、饵料、不同添加物质对褶牡蛎体内Cu、Pb、Cd排出的影响。结果表明,在14%~31%的盐度范围内,升高盐度有利于褶牡蛎体内Pb的排出,但有碍于Cd的排出,升高盐度和降低盐度均有利于Cu的排出,但盐度降低影响到牡蛎的食用价值。投喂适宜的饵料有利于褶牡蛎体内重金属的排出,藻类种类对Cu的排出速率的影响不明显投喂扁藻对Pb的排出速率要优于混合藻体饵料和小球藻,投喂混合藻体饵料对Cd的排出速率优于单一饵料。VC对Cu、Pb、Cd的排出都具有明显的促进作用,壳聚糖对Cu、Cd的排出有一定的促进作用,但对Pb的排出促进作用不明显。各实验条件下3种重金属的排出速率均依次为Pb > Cd > Cu。

4 结 语

重金属进入人体后,由于其为净积累型,又难以降解排除,即使不超标,长期摄入对人体的组织器官也是有多种危害和毒性作用的,因此,应引起高度重视。贝类食品中重金属的污染现状令人担忧,这势必严重影响我国贝类养殖产业的发展,制约我国贝类的销售出口。目前,我国贝类食品中重金属的检测和脱除技术尚存在一定的局限性,所以,除加大环境防治力度外,研究贝类食品中重金属更为简便、快速、有效、低廉的检测和脱除技术将是今后关注的一个重要方向。

参 考 文 献:

- [1] 蔡友琼,乔庆林,徐捷.我国贝类卫生现状及贝类净化概况[J].渔业现代化,2002(6):7-9.
- [2] SHUAI J S, WANG L. Discussion about health impact of heavy metal and the countermeasure[J]. Environment and Exploitation, 2001, 16(4): 62-73.
- [3] CANLI M, FUMESS R W. Toxicity of heavy metals dissolved in sea water and influence of sex and size on metal accumulation and tissue distribution in the Norway lobster *Nephrops norvegicus*[J]. Mar Eneiron Res, 1993, 36(4): 217-236.
- [4] 励建荣,徐辉.海水双壳贝类的质量控制研究进展[J].食品科学,2005,26(增刊1):128-134.
- [5] 李学鹏,励建荣,段青源,等.杭州市近江市场食用贝类中重金属含量调查及评价[J].中国食品学报,2008,8(4):14-20.
- [6] 王美珍.杭州湾南岸滩涂贝类养殖环境中污染物的调查[J].宁波大学学报,2005,18(3):323-328.
- [7] 阮金山.厦门贝类养殖区海水、沉积物和养殖贝类体内重金属含量的初步研究[J].热带海洋学报,2008,27(5):47-54.
- [8] 王许诺,王增焕,林钦,等.广东沿海贝类4种重金属含量分析和评价[J].南方水产,2008,4(6):83-87.
- [9] 王军,翟毓秀,宁劲松,等.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.
- [10] 李玉环,黄海,王佃伟.海湾扇贝体内重金属镉的富集和消除规律的研究[J].微量元素与健康研究,2008,25(5):30-33.
- [11] 陈丽,杜诗劫,李玫.重金属检测技术的应用及发展[J].现代经济信息,2010(3):181.
- [12] 李雯,杜秀月.原子吸收光谱法及其应用[J].盐湖研究,2003,11(4):67-72.
- [13] 杜晓燕,毋福海,孙成均,等.现代卫生化学[M].北京:人民卫生出版社,2009:233-253.
- [14] 张英武,戴聪杰,徐田野,等.泉州湾虾、贝类重金属含量的检测与评价[J].化学工程与装备,2009(12):151-153.
- [15] 胡静,陈军.密封增压微波消化火焰原子吸收测定牡蛎中重金属含量[J].海洋环境科学,1997,16(4):52-58.
- [16] 宋凯,姜桥,初玉圣,等.微波消解原子吸收法测定蛤蚧重金属[J].粮油食品科技,2010,18(3):51-53.
- [17] SANTOS D J, BARBOSA F J, TOMAZELLI A C, et al. Determination of Cd and Pb in food slurries by GEAAS using cryogenic grinding for sample preparation[J]. Anal Bioanal Chem, 2002, 373(3): 183-189.
- [18] WIDMEYER J R, BENDELL-YOUNG L I. Heavy metal levels in suspended sediments, crassostrea gigas, and the risk to humans[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2008, 55(3): 442-450.

- [19] 陈晓红, 金永高. 氢化物-原子荧光法测定海产品中的砷[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(6): 719-720.
- [20] 李俊松, 徐奇超, 陈军, 等. 浙贝母中重金属元素含量的检测方法研究[J]. 北京中医药, 2008, 27(3): 211-213.
- [21] 朱勇, 杨挺, 许秀琴, 等. 微波消解/ICP-MS法用于海产品重金属的测定[J]. 分析测试学报, 2006, 25(增刊1): 63-64.
- [22] ANDERSEN V, MAAGE A, JOHANNESSEN P J. Heavy metals in blue mussels (*Mytilus edulis*) in the Bergen Harbor Area, Western Norway[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1996, 57(4): 589-596.
- [23] RAITH A, PERKINS W T, PEARCE N J G. Environmental monitoring on shellfish using UV laser ablation ICP-MS[J]. Fresenius J Anal Chem, 1996, 355(7/8): 789-792.
- [24] IP C C M, LI Xiangdong, ZHANG Gan, et al. Heavy metal and Pb isotopic compositions of aquatic organisms in the Pearl River Estuary, South China[J]. Environmental Pollution, 2005, 138(3): 494-504.
- [25] 易明, 占春瑞. 微波消解 ICP-AES 法测定螺蛳肉中镉[J]. 理化检验, 2003, 39(11): 682-683.
- [26] 龙蜀南, 郭璇华, 李万霞. 同步镀汞微分脉冲阳极溶出伏安法测定水产品中镉铅铜[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(2): 120-123.
- [27] LOCATELLI C, TORSI G. Heavy metal determination in aquatic species for food purposes[J]. Ann-Chim, 2001, 91(1/2): 65-72.
- [28] 翟慧泉, 金星龙, 岳俊杰, 等. 重金属快速检测方法的研究进展[J]. 湖北农业科学, 2010, 49(8): 1995-1998.
- [29] 叶盛权, 黄甫. 双壳贝类的净化技术研究[J]. 食品研究与开发, 2003, 24(4): 28-30.
- [30] 张剑如, 叶金武, 徐立宏. 含镉废水处理研究进展[J]. 广东化工, 2007, 34(2): 28-30.
- [31] 刘发欣, 高怀友, 伍钧. 镉的食物链迁移及其污染防治对策研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(增刊1): 805-809.
- [32] 林海, 于晓波, 龚桦, 等. 海洋贝类摄取对人体重金属镉沉积的影响及绿藻、硒和锌干预性清排的机制[J]. 大连工业大学学报, 2009, 28(2): 90-93.
- [33] 周春平, 丁晓娟, 杨昌炎, 等. 超临界 CO₂ 络合反应分离痕量重金属离子的研究进展[J]. 现代食品科技, 2006, 22(4): 248-250.
- [34] LAVILLA I, CAPELO J L, BENDICHO C. Determination of cadmium and lead in mussels by electrothermal atomic absorption spectrometry using an ultrasound-assisted extraction method optimized by factorial design[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1999, 363(3): 283-288.
- [35] MARIE V, BAUDRIMONT M, BOUDOU A. Cadmium and zinc bioaccumulation and metallothionein response in two freshwater bivalves (*Corbicula fluminea* and *Dreissena polymorpha*) transplanted along a polymetallic gradient[J]. Chemosphere, 2006, 65(4): 609-617.
- [36] BAUDRIMONT M, ANDRES S, DURRIEU C, et al. The key role of metallothioneins in the bivalve *Corbicula fluminea* during the depuration phase, after in situ exposure to Cd and Zn[J]. Aquatic Toxicology, 2003, 63(2): 89-102.
- [37] 李学鹏. 重金属在双壳贝类体内的生物富集动力学及净化技术的初步研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2008.