

骆仁军,姜涛,陈修报,等.不同产地中华绒螯蟹养殖生境中水和底泥元素分析[J].江苏农业科学,2020,48(7):182-188.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.07.034

不同产地中华绒螯蟹养殖生境中水和底泥元素分析

骆仁军¹,姜涛²,陈修报²,薛竣仁¹,刘洪波²,杨健^{1,2}

(1.南京农业大学无锡渔业学院,江苏无锡 214081;

2.中国水产科学研究院长江中下游渔业生态环境评价与资源养护重点实验室/中国水产科学研究院淡水渔业研究中心,江苏无锡 214081)

摘要:为了解不同产地中华绒螯蟹生境中水和底泥的元素含量水平、组成差异性,及水、底泥、蟹样间相同元素的相关性,对江苏省和上海的 8 个蟹养殖区进行水和底泥的采样,利用电感耦合等离子体质谱法对水样元素进行测定,同时利用电感耦合等离子体吸收光谱仪和 X 射线荧光光谱对底泥样品元素进行测定。结果表明,8 个中华绒螯蟹养殖采样地未受到重金属污染;水和底泥中各种元素在 8 个产地间均具有较大差异,通过主成分分析对元素信息进行降维,将水样 21 个元素降维得到 5 个线性不相关主成分,泥样 20 个矿质元素提取出 3 个主成分;对水样和泥样品中分析的 17 种相同元素含量值进行 Pearson 相关性分析。其中, Ni、Sr、Ba 等 3 种元素存在显著正相关($P < 0.05$),蟹和水间 K 值,及蟹和底泥间 Sr 值均具有极显著相关性($P < 0.01$)。综上所述,不同产地中华绒螯蟹生境中水和底泥的元素含量、组成具有明显产地差异特征;水、底泥、蟹间同类元素含量也存在一定相关性。

关键词:中华绒螯蟹;产地;水;泥样;元素分析

中图分类号: S931.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)07-0182-07

中华绒螯蟹又名河蟹、大闸蟹,是一种富含多种脂肪酸、必需氨基酸、Ca、K、Zn、Fe、Cu、P 等元素的优质水产品^[1]。目前,众多不同产地受国家地理标志产品保护(PDO)的品牌受到了“洗澡蟹”的困扰,而针对中华绒螯蟹原产地保护在国家自然科学基金和国家科技支撑计划等项目的支持下,目前已经有多篇文献报道^[2-5]利用多种矿质元素进行产地溯源研究,并取得良好的产地判别效果。但目前,对中华绒螯蟹产地环境中水和泥中元素含量特征尚未有研究分析。矿质元素在生物和环境之间的相互作用,使得生物体内元素会受到其生长环境中元素的影响,例如羊肉^[6]、葡萄^[7]、茶叶^[8]中的元素含量都与其独特的土壤元素条件密切相关。在分析产地环境元素对中华绒螯蟹元素影响的研究中,已有部分研究者探讨了 Cu、Zn、Pb、Cd 等重金属元素对中华绒螯蟹的影响和富集作用^[9-11]。而本研究对中

华绒螯蟹养殖环境矿质元素进行综合分析,以期中华绒螯蟹产地溯源提供环境背景数据支撑。

矿质元素可通过仪器分析快速、高精度地进行定性定量分析。电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)是目前被广泛应用的元素分析仪器,可应用于水质元素含量的分析^[12],而电感耦合等离子体吸收光谱仪和 X 射线荧光光谱则可应用于泥元素含量的分析^[13-14]。江苏和上海地区是全国最大的中华绒螯蟹生产和消费市场,江苏省的中华绒螯蟹养殖产量近 10 年均在全国最高,其中 2017 年达到 34.6 万 t,占全国年产量的 46.1%^[15],长江口东滩也是传统的中华绒螯蟹成蟹捕捞点。本研究采样点位于江苏省和上海市,其中阳澄湖、巴城、长江口东滩、高邮湖、洪泽湖、太湖等 6 个产地的中华绒螯蟹受到国家地理标志产品保护。为了解中华绒螯蟹产地环境的重金属含量水平、元素的产地差异性及水、泥、蟹的元素相关性,本研究采集了中华绒螯蟹养殖产地水样和泥样,结合多种矿质元素和多元统计分析,以期完善基于元素分析的中华绒螯蟹产地溯源方法。

1 材料与方法

1.1 水样元素分析

1.1.1 水样采集和前处理 中华绒螯蟹产地水样

收稿日期:2019-02-27

基金项目:国家自然科学基金(编号:31772850);国家科技支撑计划(编号:2015BAD17B05);江苏省无锡市留学人员科技活动择优资助项目(编号:5-17034)。

作者简介:骆仁军(1991—),男,湖北黄石人,博士研究生,主要从事渔业生态环境评价与保护研究。E-mail:1098650933@qq.com。

通信作者:杨健,博士,研究员,主要从事渔业生态环境评价与保护研究。E-mail:jiany@ffrc.cn。

采自 2015 年 10 月至 2016 年 11 月之间,分别来自阳澄湖、巴城、太湖、长荡湖、长江口东滩、高邮湖、兴化泓膏、洪泽湖等 8 个不同区域。采用 250 mL 干净瓶子封装,取 30 mL 水样用 0.22 mL 过滤头,过滤置于定容瓶中,加入 1.5 mL 硝酸(优级纯,德国 Merck 公司)待测。

1.1.2 元素测定 采用安捷伦 7500ce 型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)(美国)测定元素浓度。利用元素标准添加回收法测定上述各种元素的回收率均在 80%~120% 之间。检测的元素包括 Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Ag、Cd、Ba、Tl、Pb;方法检出限($\mu\text{g/L}$)分别为 5.542、0.074、0.050、9.286、17.17、0.067、0.021、6.636、0.010、0.060、0.015、0.126、0.014、3.780、0.010、0.006、0.002、0.008、0.008、0.002、0.005。

1.2 泥样元素分析

1.2.1 泥样采集和前处理 底泥样品,即蟹生境沉积物,本研究通称泥样。中华绒螯蟹泥样与水样采集地点一致。放于黑色塑料袋中,−20℃ 冰箱保存。平皿自然风干,在烘箱中以 60℃ 烘干 12 h。采用密封式化验制样粉碎机(型号 GJ400-4,江西通用化验制样设备有限公司),出料粒度 120~200 目,加工时间 3 min。

1.2.2 样品消解和元素测定 称取 0.2 g(精确至 0.000 1 g)泥样,小心放入消解内罐中,用少量水润湿,加入 7 mL 王水、3 mL 氢氟酸,混匀、静置,待溶液中没有气泡冒出时盖上消解罐盖子,装配好支架,放在样品转盘上。将温度传感器插入主控罐中,按升温程序消解样品。待消解完成且罐内温度低于 70℃ 时,取出消解罐,在通风橱内慢慢松开盖子上的排气螺帽,释放罐内气体,用水冲洗盖子,加入 2 mL 高氯酸,在赶酸仪上 150℃ 加热至近干。稍冷,加入 5 mL 盐酸以溶解盐类,转移溶液至 50 mL 容量瓶中,用水定容(同法做试剂空白)。在选定仪器的工作条件下,测定各元素含量。选用国家标准物质 GBW07403、GBW07405、GBW07406、GBW07407、GBW07457、GBW0707307a。分别采用 XRF 测定 Na、Mg、K、Sr、Ba;ICP-AES 测定 Al、Ca、Li、Cu、Ni、Pb、Zn、Ti、V、Cr、As;ICP-MS 测定 Fe、Mn、Co、Mo、K、Na、Fe、Al、Ca、Mg、Li、Cu、Ni、Pb、Zn、Mn、Ti、Co、Mo、V、Cr、As、Ba、Sr 等元素的方法检出限(mg/L)分别为 4.981、4.451、75.13、101.7、35.32、3.618、0.337、2.306、1.359、3.393、16.22、

3.734、3.342、0.072、0.059、0.534、1.295、0.621、9.000、1.200,相关性系数在 0.994~1.000 之间。

1.3 多元统计分析

采用 SPSS 20.0 软件进行主成分分析和 Pearson 相关性分析。

2 结果与分析

2.1 中华绒螯蟹不同产地水样矿质元素差异分析

在中华绒螯蟹采样点的水中,其化学元素整体含量高低表现为 $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Fe} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mo} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Tl} > \text{Ag} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Se}$ 。水样元素具有一定的产地特征,如阳澄湖具有较高的 Na、Mo、As、Ni、Cd、Cr 等元素,长江口东滩则具有较高的 Al、Cu、Pb、Tl、Ag 和较低的 Na、Mg、K、Ba 元素,巴城具有较低的 Al、Ca、Sr,太湖中 Ca 含量较高,Fe 含量较低,洪泽湖的 Mg、K、Sr、Ba 等元素较高等(表 1)。

而在重金属元素的比较中,《无公害食品 淡水养殖用水水质(NY 5051—2001)》中重金属 Cd、Pb、Cr、Cu、Zn、As 的标准值分别 ≤ 0.005 、0.050、0.100、0.010、0.100、0.050 mg/L ^[16]。我国《生活饮用水卫生标准》中也规定了多项金属元素含量限值,其中 $\text{Cd} \leq 0.005$ mg/L 、 $\text{Pb} \leq 0.01$ mg/L 、 $\text{Cr} \leq 0.05$ mg/L 、 $\text{Cu} \leq 1.0$ mg/L 、 $\text{Zn} \leq 1.0$ mg/L 、 $\text{Ni} \leq 0.02$ mg/L 、 $\text{As} \leq 0.05$ mg/L 、 $\text{Al} \leq 0.2$ mg/L 、 $\text{Fe} \leq 0.3$ mg/L 、 $\text{Mn} \leq 0.1$ mg/L 、 $\text{Na} \leq 200$ mg/L ^[17]。在各产地水样的分析中,Cr、As、Cd 最高值在阳澄湖中,含量分别为 1.44、3.83、1.48 $\mu\text{g/L}$,Cu、Pb 最高值在东滩,含量分别为 5.90、3.75 $\mu\text{g/L}$,均未超过《无公害食品淡水养殖用水水质》和《生活饮用水卫生标准》最低标准值,另外 Ni、Al、Fe、Mn、Na 的最高值也未超过《生活饮用水卫生标准》最低标准值(表 1)。

2.2 中华绒螯蟹不同产地泥样元素矿质元素差异分析

中华绒螯蟹产地的泥样全元素分析测定结果显示,其化学元素含量由大到小依次如下: $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Zn} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Li} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{As} > \text{Mo}$ 。泥样元素的产地特征比较明显,阳澄湖的泥样中 Ti、Cr、Zn、Ni、Cu 等元素含量较高;巴城中 Cu 含量最高;长江口东滩中 Na 含量较高,Fe、Ba 含量较低;高邮湖的 Fe、K、Mg、Ba、Li、As,长荡湖的 Cr、Zn、Pb、Cu 等元素含量较高(表 2)。

表 1 中华绒螯蟹不同产地水样元素含量分析 μg/L

| 元素 | 阳澄湖 | 巴城 | 太湖 | 长江口东滩 | 长荡湖 | 高邮湖 | 兴化泓膏 | 洪泽湖 |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|--------------|
| Na | 77 858 ± 1 183 | 23 588 ± 1 362 | 30 877 ± 646 | 16 303 ± 760 | 36 876 ± 1387 | 28 221 ± 658 | 40 917 ± 1333 | 38 726 ± 318 |
| Mg | 8 914 ± 109 | 13 577 ± 817 | 7 931 ± 159 | 7 094 ± 324 | 9 223 ± 358 | 14 704 ± 422 | 13 159 ± 420 | 18 467 ± 184 |
| Al | 29.52 ± 2.74 | 5.82 ± 1.55 | 15.81 ± 1.64 | 77.37 ± 6.69 | 8.52 ± 1.23 | 8.61 ± 2.24 | 22.94 ± 4.03 | 7.92 ± 1.07 |
| K | 6 038 ± 78 | 6 050 ± 391 | 4 822 ± 252 | 3 467 ± 160 | 4 591 ± 187 | 4 801 ± 133 | 5 820 ± 175 | 6 651 ± 70 |
| Ca | 29 261 ± 373 | 22 652 ± 1421 | 34 501 ± 1 765 | 26 486 ± 3 495 | 26 846 ± 1 141 | 28 083 ± 2 504 | 22 883 ± 758 | 22 693 ± 231 |
| Cr | 1.44 ± 0.09 | — | — | 0.51 ± 0.03 | — | — | 0.15 ± 0.05 | 0.07 ± 0.01 |
| Mn | 4.59 ± 0.07 | 2.70 ± 0.28 | 0.92 ± 0.14 | 4.02 ± 0.12 | 2.08 ± 0.07 | 1.34 ± 1.34 | 82.89 ± 2.38 | — |
| Fe | 1 399 ± 32 | 1 475 ± 122 | 193 ± 103 | 849 ± 78 | 1 548 ± 102 | 836 ± 92 | 456 ± 51 | 414 ± 44 |
| Co | 0.71 ± 0.1 | 0.61 ± 0.05 | — | 1.49 ± 0.04 | 0.53 ± 0.01 | — | 0.99 ± 0.04 | 0.88 ± 0.01 |
| Ni | 8.34 ± 0.13 | — | 0.58 ± 0.88 | 0.58 ± 0.07 | 0.41 ± 0.04 | — | 0.68 ± 0.12 | 0.54 ± 0.25 |
| Cu | 4.2 ± 0.1 | 4.45 ± 0.12 | 1.91 ± 0.28 | 5.90 ± 0.42 | 3.71 ± 0.04 | 0.87 ± 0.33 | 0.69 ± 0.06 | 0.79 ± 0.04 |
| Zn | 1.98 ± 0.4 | 5.66 ± 0.32 | 4.16 ± 0.92 | 4.26 ± 0.57 | 11.71 ± 0.37 | 17.23 ± 7.76 | 5.53 ± 1.33 | 11.3 ± 0.42 |
| As | 3.83 ± 0.17 | 0.53 ± 0.07 | 0.24 ± 0.08 | 2.75 ± 0.12 | 0.29 ± 0.03 | — | 1.69 ± 0.01 | 2.2 ± 0.05 |
| Se | 1.85 ± 0.73 | — | — | 0.23 ± 0.23 | — | — | 0.01 ± 0.01 | — |
| Sr | 216.8 ± 4.74 | 160.1 ± 9.27 | 190.5 ± 10.32 | 180.0 ± 7.46 | 222.8 ± 10.28 | 278.0 ± 10.0 | 235.5 ± 5.04 | 387.6 ± 4.85 |
| Mo | 4.81 ± 0.08 | 1.13 ± 0.08 | 3.02 ± 0.09 | 1.62 ± 0.05 | 1.31 ± 0.08 | — | 1.54 ± 0.06 | 2.23 ± 0.02 |
| Ag | 1.73 ± 0.19 | 0.22 ± 0.06 | 0.8 ± 0.03 | 2.46 ± 0.02 | 0.17 ± 0 | — | 0.51 ± 0.04 | 0.49 ± 0.01 |
| Cd | 1.48 ± 0.11 | — | — | 0.33 ± 0.01 | — | — | 0.28 ± 0.04 | 0.25 ± 0.01 |
| Ba | 59.4 ± 1.20 | 42.96 ± 2.47 | 64.35 ± 3.38 | 22.25 ± 1.12 | 84.21 ± 3.62 | 92.71 ± 3.31 | 36.39 ± 1.77 | 110.0 ± 0.84 |
| Tl | 1.10 ± 0.03 | 1.67 ± 0.02 | — | 3.71 ± 0.02 | 1.63 ± 0 | — | 0.86 ± 0.03 | 0.82 ± 0.01 |
| Pb | 1.21 ± 0.03 | 1.82 ± 0.09 | 1.36 ± 0.06 | 3.75 ± 0.04 | 1.77 ± 0.01 | — | 1.12 ± 0.09 | 1.11 ± 0.1 |

注：“—”表示含量低于检出限,计算时以 0 计。

表 2 中华绒螯蟹不同产地泥样元素含量分析 mg/kg

| 元素 | 阳澄湖 | 巴城 | 太湖 | 长江口东滩 | 长荡湖 | 高邮湖 | 兴化泓膏 | 洪泽湖 |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Li | 45.86 ± 0.26 | 46.41 ± 0.54 | 30.93 ± 0.18 | 25.64 ± 0.20 | 46.16 ± 0.22 | 56.01 ± 0.05 | 57.09 ± 0.59 | 45.51 ± 0.68 |
| Na | 9 248 ± 43 | 9 372 ± 113 | 10 114 ± 154 | 14 788 ± 86 | 7 394 ± 227 | 6 504 ± 187 | 9 298 ± 113 | 8 655 ± 86 |
| Mg | 7 337 ± 484 | 9 609 ± 152 | 3 900 ± 70 | 10 755 ± 332 | 8 081 ± 336 | 14 635 ± 520 | 9 267 ± 244 | 13 328 ± 594 |
| Al | 72 149 ± 1 759 | 54 629 ± 1 589 | 55 759 ± 1 549 | 61 958 ± 2 120 | 60 399 ± 1 260 | 73 004 ± 1 423 | 79 247 ± 1 608 | 82 206 ± 1 709 |
| K | 17 848 ± 220 | 19 536 ± 486 | 13 930 ± 261 | 16 326 ± 240 | 17 904 ± 267 | 21 335 ± 166 | 20 477 ± 254 | 19 536 ± 254 |
| Ca | 7 934 ± 554 | 13 520 ± 502 | 11 452 ± 63 | 35 041 ± 1447 | 20 369 ± 260 | 31 234 ± 496 | 7 916 ± 156 | 51 571 ± 563 |
| Ti | 4 911 ± 24 | 4 672 ± 56 | 4 491 ± 14 | 4 817 ± 12 | 4 599 ± 8 | 4 180 ± 28 | 4 739 ± 79 | 3 574 ± 45 |
| V | 98.61 ± 1.86 | 100.1 ± 0.76 | 72.27 ± 1.44 | 72.37 ± 0.29 | 110.0 ± 0.98 | 124.3 ± 0.70 | 102.5 ± 0.44 | 92.16 ± 0.99 |
| Cr | 91.19 ± 1.05 | 82.41 ± 0.84 | 65.24 ± 1.24 | 69.93 ± 0.82 | 94.97 ± 0.3 | 93.49 ± 0.87 | 86.7 ± 1.39 | 72.03 ± 0.49 |
| Mn | 1 043 ± 40.15 | 795.3 ± 22.82 | 591.4 ± 18.09 | 515.0 ± 1.46 | 722.4 ± 6.45 | 962.8 ± 27.21 | 845.9 ± 17.40 | 579.6 ± 11.43 |
| Fe | 35 772 ± 1 338 | 37 039 ± 673 | 26 281 ± 669 | 26 330 ± 421 | 39 578 ± 292 | 51 249 ± 888 | 41 320 ± 730 | 38 497 ± 749 |
| Co | 15.83 ± 0.75 | 15.14 ± 0.16 | 13.78 ± 0.48 | 11.6 ± 0.2 | 17.97 ± 0.59 | 22.22 ± 0.55 | 19.11 ± 0.48 | 17.93 ± 0.46 |
| Ni | 71.84 ± 1.09 | 34.58 ± 0.24 | 23.88 ± 0.33 | 19.77 ± 0.33 | 44.08 ± 0.67 | 46.83 ± 0.64 | 38.2 ± 0.62 | 32.10 ± 0.47 |
| Cu | 41.81 ± 0.22 | 61.12 ± 1.84 | 19.89 ± 0.38 | 7.64 ± 0.40 | 40.54 ± 0.37 | 30.75 ± 0.33 | 17.85 ± 0.18 | 24.00 ± 0.8 |
| Zn | 129.30 ± 1.97 | 94.27 ± 1.25 | 106.70 ± 2.45 | 44.19 ± 1.56 | 156.40 ± 3.01 | 124.50 ± 1.77 | 63.55 ± 1.03 | 89.29 ± 1.68 |
| As | 9.85 ± 0.45 | 8.7 ± 0.57 | 9.24 ± 0.43 | 5.23 ± 0.34 | 13.41 ± 0.32 | 22.87 ± 1.12 | 9.21 ± 0.05 | 15.97 ± 0.66 |
| Sr | 111.7 ± 2.52 | 127.3 ± 2.08 | 116.3 ± 1.53 | 175.3 ± 1.53 | 125.3 ± 1.53 | 164.0 ± 4.58 | 125.8 ± 1.02 | 235.0 ± 2.00 |
| Mo | 0.40 ± 0.04 | 0.77 ± 0.04 | 0.90 ± 0.08 | 0.34 ± 0.02 | 1.10 ± 0.05 | 0.82 ± 0.03 | 0.28 ± 0.02 | 0.97 ± 0.05 |
| Ba | 532.3 ± 7.51 | 504.7 ± 9.29 | 456.3 ± 12.5 | 402.5 ± 4.82 | 573.3 ± 10.26 | 652.0 ± 12.00 | 485.3 ± 11.72 | 535.1 ± 11.87 |
| Pb | 25.84 ± 0.25 | 22.60 ± 1.47 | 32.14 ± 1.09 | 7.12 ± 0.61 | 40.14 ± 0.6 | 37.55 ± 1.62 | 17.30 ± 0.47 | 20.99 ± 0.62 |

重金属元素的比较中,依据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(GB 15618—2018)》^[18],在各种 pH 值环境和土壤类型中风险筛选值范围分别为 As 20 ~ 40 mg/kg、Cu 50 ~ 200 mg/kg、Pb 70 ~ 240 mg/kg、Cr 150 ~ 350 mg/kg、Zn 200 ~ 300 mg/kg、Ni 60 ~ 190 mg/kg。在风险筛选值范围内元素及其产地分别有高邮湖 As (22.87 mg/kg)、巴城 Cu (61.12 mg/kg) 及阳澄湖 Ni (71.84 mg/kg),而重金属元素 Pb、Cr、Zn 等最高值分别为 40.14、94.97、156.4 mg/kg 均低于最低风险筛选值(表 2)。

2.3 主成分分析

对水样矿质元素进行主成分分析,提取出主成分 >1 的特征根。将水样 21 个元素进行主成分分析降维得到 5 个线性不相关主成分,5 个主成分方差贡献率分别为 32%、27%、14%、11%、10%,合计贡献率达 94%,可综合初始数据的绝大部分信息。将 5 种主成分在 8 个产地上的得分作为新的变量,由表 3 可知,每个产地水样也具有 5 个不同主成分的值。例如,阳澄湖在 F1 上得分明显高于其他产地;长江口东滩则在 F2 上显著高于其他产地;兴化泓膏和洪泽湖在 F3 上为正得分,太湖具有较低的负得分;高邮湖和洪泽湖在 F4 上正得分较高,兴化泓膏则负得分较低;巴城和长荡湖在 F5 上具有较高的正得分,兴化泓膏和洪泽湖则具有较低的负得分。将产地结合主成分得分作雷达图分析,由图 1-A,可看出每个主成分在 8 个产地间的差异显

著。每个主成分综合的元素信息各不相同,由表 4 中水样的数据可知,元素在 F1 上的载荷值可用于表明他们间的关系。例如,在 F1 上载荷值绝对值较高的元素有 Na、Cr、Ni、As、Se、Cd;在 F2 上载荷值绝对值较高的元素有 Al、Co、Cu、Ag、Tl、Pb;在 F3 上载荷值绝对值较高的元素有 Mg、K、Ca;在 F4 上载荷值绝对值较高的元素有 Mn、Zn、Sr、Ba;在 F5 上载荷值绝对值较高的元素有 Fe、Cu。

同样,泥样 20 个矿质元素经主成分分析提取出特征根大于 1 的 3 个主成分,3 个主成分方差贡献率分别为 41%、24%、23%,合计贡献率达到 88%,可以综合初始数据的绝大部分信息。将 3 主成分在 8 个产地上的得分作为新的变量,表 3 中每个产地泥样也具有 3 个不同主成分的值。例如,高邮在 F1 上正得分明显高于其他产地,太湖负得分较低;洪泽湖则在 F2 上显著高于其他产地,阳澄湖负得分较低;长荡湖在 F3 上的正得分最高,长江口东滩和兴化泓膏具有较低的负得分。将产地结合主成分得分作雷达图分析(图 1-B),可以看出每个主成分在 8 个产地间的差异。每个主成分综合的元素信息各不相同,由表 4 中泥样的数据可知,元素在主成分上的载荷值可以用于表明他们之间的关系。例如,在 F1 上载荷绝对值较高的元素有 Al、K、Fe、Li、V、Cr、Mn、Co、Ni、As、Ba;在 F2 上较高的元素有 Mg、Ca、Ti、Sr;在 F3 上较高的元素有 Na、Cu、Zn、Mo、Pb。

表 3 不同产地中华绒螯蟹生境水和底泥样本在各主成分上的得分

| 产地 | 水样 | | | | | 泥样 | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F1 | F2 | F3 |
| 阳澄湖 | 2.39 | -0.14 | -0.20 | -0.02 | 0.52 | 0.56 | -1.32 | -0.24 |
| 巴城 | -0.63 | -0.28 | 0.63 | -0.74 | 1.51 | -0.07 | -0.57 | 0.13 |
| 太湖 | -0.22 | -0.65 | -1.82 | -0.44 | -0.99 | -1.64 | -0.35 | 0.75 |
| 东滩 | -0.31 | 2.37 | -0.47 | 0.00 | -0.08 | -1.12 | 0.40 | -1.51 |
| 长荡湖 | -0.54 | -0.22 | -0.24 | 0.44 | 1.17 | -0.04 | -0.38 | 1.40 |
| 高邮湖 | -0.67 | -0.87 | -0.29 | 1.00 | -0.10 | 1.38 | 0.67 | 0.68 |
| 兴化泓膏 | -0.13 | -0.25 | 1.08 | -1.70 | -1.04 | 0.92 | -0.42 | -1.29 |
| 洪泽湖 | 0.11 | 0.03 | 1.30 | 1.47 | -1.01 | 0.01 | 1.97 | 0.07 |
| 主成分贡献率 | 32% | 27% | 14% | 11% | 10% | 41% | 24% | 23% |
| 贡献率合计 | 94% | | | | | 88% | | |

2.4 相关性分析

对水样和泥样中分析的 Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Ba、Pb 等 17 种相

同元素进行 Pearson 相关性分析。由表 5 可知,Ni、Sr、Ba 等 3 种元素在水样和泥样间存在显著正相关 ($P<0.05$),相关系数分别为 0.792、0.773、0.735。

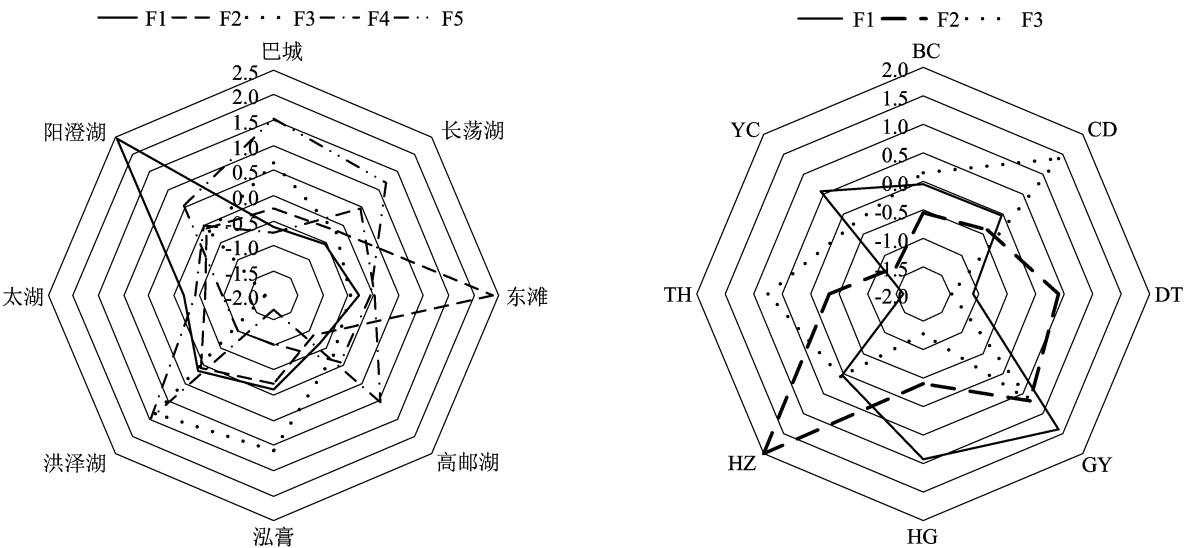


图1 基于元素含量的不同产地中华绒螯蟹生境水(A)和底泥(B)样本各主成分得分特征雷达图

表 4 水样和底泥样元素的主成分分析中各元素分别在主成分上载荷值

| 水样 | | | | | | 泥样 | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|----|-------|-------|-------|
| 元素 | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | 元素 | F1 | F2 | F3 |
| Na | 0.92 | -0.31 | 0.10 | -0.01 | 0.03 | Na | -0.66 | -0.03 | -0.71 |
| Mg | -0.21 | -0.39 | 0.75 | 0.35 | -0.22 | Mg | 0.57 | 0.71 | -0.15 |
| Fe | 0.19 | 0.03 | 0.09 | 0.04 | 0.96 | Al | 0.64 | 0.45 | -0.32 |
| K | 0.38 | -0.53 | 0.65 | -0.01 | -0.07 | K | 0.91 | 0.26 | -0.07 |
| Ca | 0.21 | -0.18 | -0.95 | 0.06 | -0.16 | Ca | -0.04 | 0.94 | -0.01 |
| Al | 0.16 | 0.91 | -0.22 | -0.16 | -0.12 | Fe | 0.92 | 0.19 | 0.28 |
| Cr | 0.93 | 0.28 | -0.08 | -0.05 | 0.14 | Ti | -0.12 | -0.88 | -0.33 |
| Mn | -0.03 | -0.07 | 0.43 | -0.71 | -0.39 | Li | 0.93 | -0.03 | 0.16 |
| Co | 0.15 | 0.84 | 0.47 | -0.18 | -0.03 | V | 0.89 | -0.03 | 0.39 |
| Ni | 0.98 | -0.02 | -0.08 | -0.03 | 0.15 | Cr | 0.81 | -0.37 | 0.28 |
| Cu | 0.17 | 0.66 | -0.26 | -0.12 | 0.66 | Mn | 0.80 | -0.51 | 0.11 |
| Zn | -0.51 | -0.36 | 0.18 | 0.65 | 0.00 | Co | 0.86 | 0.24 | 0.34 |
| As | 0.79 | 0.54 | 0.25 | -0.01 | -0.13 | Ni | 0.66 | -0.47 | 0.20 |
| Se | 0.96 | 0.06 | -0.10 | -0.01 | 0.21 | Cu | 0.30 | -0.41 | 0.49 |
| Sr | 0.05 | -0.22 | 0.50 | 0.67 | -0.49 | Zn | 0.26 | -0.28 | 0.88 |
| Mo | 0.89 | 0.03 | -0.22 | -0.10 | -0.12 | As | 0.61 | 0.49 | 0.56 |
| Ag | 0.49 | 0.81 | -0.28 | -0.10 | -0.10 | Sr | 0.02 | 0.96 | -0.15 |
| Cd | 0.98 | 0.15 | 0.05 | -0.04 | 0.06 | Mo | -0.16 | 0.36 | 0.90 |
| Ba | -0.03 | -0.54 | 0.11 | 0.80 | -0.13 | Ba | 0.74 | 0.15 | 0.63 |
| Tl | -0.06 | 0.92 | 0.09 | -0.10 | 0.36 | Pb | 0.24 | -0.15 | 0.93 |
| Pb | -0.09 | 0.90 | -0.15 | -0.20 | 0.21 | | | | |

其他元素相关性不显著,Mg 元素的相关性较好,相关系数达到 0.703。

结合本研究水样和泥样元素与之前产地一致的中华绒螯蟹 8 个产地溯源研究^[5],对相同的 Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Cu、Zn、Sr、Ba 等 10 种元素进行相关性分析,由表 6 可知,蟹样和水样之间 K 相关系数最高,且具有极显著相关性($P < 0.01$);其次,Mg、Al 具有较好的相关系数,相关性系数绝对值

均 > 0.5 ,与 Mg 呈正相关,与 Al 呈负相关,但相关性不显著。蟹样和泥样元素相关性分析中,与 Sr 元素达到极显著相关($P < 0.01$),其次与 K 元素相关系数为 0.608。

3 讨论与结论

水产动物养殖环境中重金属元素含量得到较多研究者的关注^[19-21],他们提出渔业产地环境安全

表 5 中华绒螯蟹不同产地水和泥间相同元素的相关性

| 元素 | 水 - 泥相关系数 | 元素 | 水 - 泥相关系数 |
|----|-----------|----|-----------|
| Na | -0.305 | Ni | 0.792 * |
| Mg | 0.703 | Cu | 0.225 |
| Al | -0.093 | Zn | 0.391 |
| K | 0.452 | As | -0.419 |
| Ca | -0.311 | Sr | 0.773 * |
| Cr | 0.175 | Mo | -0.605 |
| Mn | 0.207 | Ba | 0.735 * |
| Fe | 0.189 | Pb | -0.647 |
| Co | -0.433 | | |

注: * 表示数据间相关显著 ($P < 0.05$)。

表 6 中华绒螯蟹不同产地蟹和水以及蟹和泥间相同元素的相关性

| 元素 | 蟹 - 水相关系数 | 蟹 - 泥相关系数 |
|----|-----------|-----------|
| Na | -0.319 | -0.335 |
| Mg | 0.561 | 0.370 |
| Al | -0.558 | -0.420 |
| K | 0.898 ** | 0.608 |
| Ca | -0.116 | 0.007 |
| Mn | -0.410 | 0.277 |
| Cu | 0.421 | 0.432 |
| Zn | 0.099 | 0.422 |
| Sr | 0.226 | 0.858 ** |
| Ba | 0.226 | 0.451 |

注: ** 表示数据间极显著相关 ($P < 0.01$)。

问题需提高警惕和监督管理。在珍珠蚌的养殖环境研究中,通过 ICP - AES 法对珍珠蚌的水和泥进行元素分析,并与渔业水质标准、生活饮用水卫生标准进行比较,说明育珠蚌养殖环境中被检测的大多数元素含量处于安全范围^[22]。本研究对重金属的比较,参考《无公害食品淡水养殖用水水质 (NY 5051—2001)》中重金属 Cd、Pb、Cr、Cu、Zn、As 的标准值 (mg/L)^[16],水样重金属元素含量均未超标;依据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (GB 15618—2018)》^[18],As、Cu、Pb、Cr、Zn、Ni 等重金属最高值仍然在风险筛选值范围内,说明中华绒螯蟹养殖采样地未受到重金属污染。

矿物元素在生态环境中的分布很不均匀,土壤、水、饲料、废弃物及空气中的痕量元素组成和含量图谱均有其各自的特征^[23]。目前,中华绒螯蟹产地溯源的研究中,分析了不同产地的中华绒螯蟹重金属元素特征^[2-5],其中 Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Sr、Ba、Tl 等 12 种元素被用作产地溯源的因子,通过判别分析可以将不同产地的中华绒螯蟹明

显区分开,综合判别正确率均超过 90%。Luo 等在对中华绒螯蟹产地的元素分析中发现,阳澄湖蟹的各项元素比较均衡,均处于中等水平,其附近巴城镇养殖蟹 Al、K、Cu 在 8 个产地中最高,而长江口东滩的野生捕捞蟹具有最低的 Na、K、Ca 元素^[5]。到目前为止,中华绒螯蟹养殖环境的元素特征还缺乏研究。本研究中水样元素不同产地具有各自特征,如阳澄湖具有较高的 Na、Mo、As、Ni、Cd、Cr 等元素,长江口东滩则有较高的 Al、Cu、Pb、Tl、Ag 和较低的 Na、Mg、K、Ba 元素,巴城具有较低的 Al、Ca、Sr 等。从泥样元素的对比分析中发现,阳澄湖的泥样元素中 Ti、Cr、Zn、Ni、Cu 等元素含量较高;巴城的泥样元素中 Cu 含量最高;长江口东滩的泥样元素中 Na 较高,Fe、Ba 较低等。因此,本研究发现蟹、水、底泥不同产地元素的差异特征明显不同。另一方面,主成分分析将多种元素经过主成分降维之后,可比较简单地显示出不同产地间元素信息的差异。本研究水样主成分分析中得到的 5 个主成分,泥样主成分分析得到的 3 个主成分,不同产地得分的大小和正负值有明显差别。本研究水和泥均分析了 20 多种元素,在中华绒螯蟹的产地溯源中仅其中 12 种元素被用于判别分析,还有较多痕量元素未被应用于中华绒螯蟹的产地溯源,建议以后中华绒螯蟹的产地溯源进一步利用这些有差异的痕量元素。通过主成分分析,综合多种元素信息的各个主成分在产地间具有较大差异。同时,各主成分包含了不同的元素信息,在产地溯源的元素筛选中,由于同一主成分内元素具有一定的相关性,建议选择不同主成分间的元素作为中华绒螯蟹产地溯源的关键元素。

水环境是一个开放和动态的体系,其中水与沉积物是相互关联和相互作用的^[24]。通过元素的相关性分析,可分析相同元素间的相关性强弱^[25]。本研究中部分水和泥样元素具有一定相关性,如 Ni、Sr、Ba 等在水和泥间相关性显著 ($P < 0.05$),而其他元素则相关性不显著。生物与环境也会互相影响,在对羊肉及其土壤元素的相关性分析中,发现脱脂羊肉中 Ca、Zn、Be、Ni、Fe、Ba、Sb、Mn 和 Se 等 9 种元素含量的地域差异与土壤相关^[6]。在葡萄与土壤的元素分析中,葡萄园土壤中交换性 Ca、Mg、有效 Fe、有效 Mn、有效 Zn 分别与果实中相应的相同元素呈较大系数显著正相关或极显著正相关,而土壤中有有效 Cu、有效 B 分别与果实中相同元素表现出不明显的正相关性^[7]。刘静等发现山东茶园茶叶中 N、

K、P 等以东南沿海和鲁南山区较为丰富,与土壤元素相关性分析发现茶叶中 N、P 和 K 含量受所在土壤相应元素含量的影响^[8]。将本研究水和泥样元素进一步与中华绒螯蟹元素进行相关性发现,蟹和水间 K 值,以及蟹和泥之间 Sr 值具有极显著相关性 ($P < 0.01$)。具有相关性的元素 Sr、Ba 是一种普遍存在于土壤、水和岩石中的微量金属,受人为污染影响较小,受地球成因影响较大,已经较好地用于识别不同地域来源的葡萄酒样品^[26]。在中华绒螯蟹的产地溯源中,Sr、Ba 也是产地间差异较大,被用作溯源产地差异因子。水产动物体内的矿物元素含量受到环境中水和沉积物的影响,也会受饲养地的转移和饲料改变的影响^[27-28]。水产品的养殖也会影响其环境,比如养殖中的饲料残饵、代谢产物,以及生物的腐殖质会留在养殖环境中,成为水和泥样元素来源的一部分。因此,在进一步的研究中,可以将蟹、水、底泥以及饲料等进行综合分析,为生物体中元素与环境元素以及人为因素建立联系,可更科学合理地追溯元素的来源。

致谢:本研究中华绒螯蟹生境泥样元素分析过程中得到了江苏连云港地质工程勘察院张敏、杨青和孙晓慧等人协助,谨此表示感谢!

参考文献:

- [1] Chen D W, Zhang M, Shrestha S. Compositional characteristics and nutritional quality of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. Food Chemistry, 2007, 103 (4): 1343 – 1349.
- [2] 杨文斌, 苏彦平, 刘洪波, 等. 长江水系 3 个湖泊中华绒螯蟹形态及元素“指纹”特征[J]. 中国水产科学, 2012, 19 (1): 84 – 93.
- [3] 杨 健, 邱楚雯, 苏彦平, 等. 不同水域条件下中华绒螯蟹的形态和元素分布[J]. 江苏农业科学, 2013, 41 (3): 187 – 191.
- [4] 赵 鉴, 苏彦平, 刘洪波, 等. 不同/相同水系中华绒螯蟹元素“指纹”的产地差异性[J]. 核农学报, 2014, 28 (7): 1253 – 1260.
- [5] Luo R, Jiang T, Chen X, et al. Determination of geographic origin of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) using integrated stable isotope and multi – element analyses [J]. Food Chemistry, 2019, 274: 1 – 7.
- [6] 孙淑敏, 郭波莉, 魏益民, 等. 基于矿物元素指纹的羊肉产地溯源技术[J]. 农业工程学报, 2012, 28 (17): 237 – 243.
- [7] 梁 倩, 王玉英, 刘树庆. 河北省葡萄产区土壤中微量元素分布特征及其对果实品质的影响[J]. 江苏农业科学, 2018, 46 (9): 119 – 123.
- [8] 刘 静, 孙海伟, 刘 杰, 等. 山东茶园土壤与茶叶矿质元素的分析[J]. 植物资源与环境学报, 2003, 12 (3): 40 – 43.
- [9] 杨志彪, 赵云龙, 周忠良, 等. 水体铜对中华绒螯蟹体内铜分布和消化酶活性的影响[J]. 水产学报, 2005, 29 (4): 496 – 501.
- [10] 张美琴, 陈海仟, 吴光红, 等. 水体中锌与镉在中华绒螯蟹体内吸收蓄积的相互作用[J]. 水产学报, 2010, 34 (8): 1270 – 1276.
- [11] 陈海仟, 张美琴, 吴光红, 等. 中华绒螯蟹对 Pb 和 Cd 的富集与释放特性[J]. 水生生物学报, 2010, 34 (4): 828 – 836.
- [12] Engin M S, Uyanik A, Cay S, et al. Evaluation of trace metals in sediment, water, and fish (*Mugil cephalus*) of the central Black Sea coast of Turkey [J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2016, 22 (1): 241 – 250.
- [13] 孙晓慧, 李 章, 刘希良. 微波消解 – 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤和水系沉积物中 15 种组分[J]. 冶金分析, 2014, 34 (11): 56 – 60.
- [14] 孙 萱, 宋金明, 温延宇, 等. X 射线荧光光谱法测定海洋沉积物中的 41 种元素及氧化物[J]. 海洋科学, 2018, 42 (4): 79 – 88.
- [15] 农业农村部渔业渔政管理局, 全国水产技术推广总站, 中国水产学会. 中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2018: 24 – 34.
- [16] 无公害食品淡水养殖用水水质: NY 5051—2001 [S].
- [17] 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006 [S].
- [18] 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018 [S].
- [19] 徐振球, 成 强, 徐金晶, 等. 水产品及其环境重金属含量监测与分析[J]. 江苏农业科学, 2015, 43 (2): 284 – 286.
- [20] 杨 健. 渔业产地环境安全问题需要高度关注[J]. 中国渔业质量与标准, 2014, 4 (2): 1 – 4.
- [21] 王 伟, 樊祥科, 黄春贵, 等. 江苏省五大湖泊水体重金属的监测与比较分析[J]. 湖泊科学, 2016, 28 (3): 494 – 501.
- [22] 黄春红, 杨品红, 王文彬, 等. ICP – AES 法对珍珠蚌养殖环境中矿物质的测定[J]. 湖北农业科学, 2013, 52 (17): 4210 – 4213.
- [23] Franke B M, Gremaud G, Hadorn R, et al. Geographic origin of meat – elements of an analytical approach to its authentication [J]. European Food Research and Technology, 2005, 221 (3/4): 493 – 503.
- [24] 秦伯强, 朱广伟. 长江中下游地区湖泊水和沉积物中营养盐的赋存、循环及其交换特征[J]. 中国科学 (D 辑: 地球科学), 2005, 35 (增刊 2): 1 – 10.
- [25] 席冬梅, 毛华明, 邓卫东, 等. 云南省反刍家畜饲养基地岩石 – 土壤 – 饲料系统中矿质元素含量的相关性研究[J]. 云南农业大学学报, 2005, 20 (1): 83 – 88.
- [26] Almeida C, Vasconcelos M. ICP – MS determination of strontium isotope ratio in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin [J]. J Anal At Spectrom, 2001, 16: 607 – 611.
- [27] Widianarko B, van Gestel C A, Verweij R A, et al. Associations between trace metals in sediment, water, and guppy, *Poecilia reticulata* (Peters), from urban streams of Semarang, Indonesia [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2000, 46 (1): 101 – 107.
- [28] Nigussie K, Chandravanshi B, Wondimu T. Correlation among trace metals in tilapia (*Oreochromis niloticus*), sediment and water samples of lakes Awassa and Ziway, Ethiopia [J]. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 2010, 4 (5): 1641 – 1656.