

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023103004

CSTR:32061.14.hjhx.2023103004

莫晓, 冉茂霞, 史永富, 等. 三疣梭子蟹可食用组织中镉的蓄积现状、赋存形态及健康风险评估研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(3): 925-938.

MO Xiao, RAN Maoxia, SHI Yongfu, et al. Research progress on the accumulation situation, chemical speciation, and health risk assessment of cadmium in the edible tissue of *Portunus trituberculatus*[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (3): 925-938.

三疣梭子蟹可食用组织中镉的蓄积现状、赋存形态 及健康风险评估研究进展*

莫晓^{1,2} 冉茂霞^{1,2} 史永富^{2**} 叶洪丽² 黄冬梅² 李思曼² 方长玲²

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海, 201306; 2. 中国水产科学研究院东海水产研究所,
农业农村部远洋与极地渔业创新重点实验室, 上海, 200090)

摘要 镉(Cd)是一种具有“三致”效应的生物非必需重金属, 容易在生物体内富集并通过食物链进入人体, 进而危害人体健康. 三疣梭子蟹(*Portunus trituberculatus*)是我国重要的海洋经济蟹类, 由于其对镉有着显著的蓄积特异性, 其可食组织中的镉蓄积特征、安全性评价等引起了广泛的关注. 目前, 已有大量研究围绕三疣梭子蟹不同可食组织中的镉蓄积浓度、地区差异等展开, 由于不同形态镉可能具有不同的生物学毒性, 研究不同形态镉在三疣梭子蟹体内的蓄积机制对人类健康 also 具有重要意义. 近年来, 也已有研究人员针对镉在三疣梭子蟹体内的蓄积机制以及赋存形态进行了探索研究. 为此, 本文对三疣梭子蟹可食组织中总镉的含量水平、分布特征以及污染现状进行综述, 同时对目前三疣梭子蟹中镉的赋存形态及人类健康风险评估的研究进展进行了总结分析, 为后续三疣梭子蟹中镉蓄积机制及赋存形态的深入研究提供参考.

关键词 三疣梭子蟹, 镉形态, 蓄积机制, 健康风险评估.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Research progress on the accumulation situation, chemical speciation, and health risk assessment of cadmium in the edible tissue of *Portunus trituberculatus*

MO Xiao^{1,2} RAN Maoxia^{1,2} SHI Yongfu^{2**} YE Hongli² HUANG Dongmei²
LI Siman² FANG Changling²

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai, 201306, China; 2. Key Laboratory of Oceanic and Polar Fisheries Ministry of Agriculture and Rural Affairs P. R. China, East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai, 200090, China)

Abstract Cadmium (Cd) is a kind of biologically non-essential heavy metal with mutagenic, carcinogenic and teratogenic effects, which is easily enriched in living organisms and enters the human body via the food chain, incurring hazards to human health. *Portunus trituberculatus*, an important species of marine economic crab in China, is known to have a high accumulation of Cadmium, which has raised extensive concerns about its safety for consumption. To date, although

2023年10月30日收稿(Received: October 30, 2023).

* 中国水产科学研究院东海水产研究所基本科研业务费(2021M05)资助.

Supported by Basic Research Operating Costs of the East China Sea Fisheries Research Institute of the Chinese Academy of Fisheries Sciences (2021M05).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: xyzmn530@sina.com

many studies have investigated the accumulation of Cadmium in different edible tissues of *Portunus trituberculatus*, there is a need for further research to elucidate the accumulation mechanism and speciation of Cadmium. Given that cadmium exists in various speciation with differing biological toxicity, studying the accumulation mechanism and speciation of cadmium in *Portunus trituberculatus* is crucial for human health. In recent years, researchers have been exploring the accumulation mechanism and speciation of cadmium in *Portunus trituberculatus*. This paper aims to review the existing research progress on Cadmium accumulation and speciation in *Portunus trituberculatus*, focusing on the level of total Cadmium in edible tissues, its distribution characteristics, and the current pollution situation. By summarizing and analyzing the available research, this paper provides a reference for future in-depth research on the accumulation mechanism and speciation of Cadmium in *Portunus trituberculatus*. It is essential to understand the accumulation mechanism and speciation of Cadmium in *Portunus trituberculatus* to ensure the safety of this important marine economic crab and protect human health.

Keywords *Portunus trituberculatus*, cadmium chemical speciation, accumulation mechanisms, health risk assessment.

镉(Cd)是水产品中常见的重金属污染物,可以在水环境以及水生动物之间进行迁移转化,并沿着食物链在生物体内蓄积^[1-2].前人研究发现,某些甲壳类水生动物对镉具有明显的蓄积特异性.其中,三疣梭子蟹(*Portunus trituberculatus*)的镉蓄积问题尤为突出,引起了人们广泛关注.

三疣梭子蟹是一种生活在水深 10—30 m 砂质泥或砂质海底的杂食性螃蟹,广泛分布于太平洋的西海岸,北起日本的北海道,南至东南亚的越南、泰国等地^[3].三疣梭子蟹肉质鲜美,风味独特,是一种深受中国人喜爱的具有较高营养和经济价值的海产品.《2023 中国渔业统计年鉴》^[4]指出,2022 年,我国海捕梭子蟹的产量就达到 45.82 万吨,占海捕蟹的 70.75%.然而,膳食摄入是人类暴露镉的主要途径^[5],食物中的镉进入人体后会对肝脏、肾脏、骨骼、大脑等部位造成损伤,引起人体慢性中毒,进而产生生殖系统损伤、死亡率升高、预期寿命减少等负面影响^[6].因此,三疣梭子蟹的食用安全风险问题同样受到广泛关注.

此外,相关的毒理学研究指出,不同形态的镉可能具有不同的生物学毒性^[7].因此,在进行三疣梭子蟹的食用健康风险评价时,需考虑不同镉形态的毒性影响.三疣梭子蟹中镉的赋存形态可以分为无机镉形态和有机镉形态^[8].无机离子态镉可以通过不同的途径对生物体的某一器官和组织产生多方面的危害,如与体内的生物分子,包括酶和核酸等生物大分子相互作用^[9].有机镉的具体形态目前尚未明确,并且关于有机镉的毒性机理研究也少有报道.林建云等^[10]实验指出有机结合态镉对水产动物的毒理效应和代谢作用与离子态镉(Cd^{2+})存在着明显的差异.目前,国内外主要以总镉含量来评价三疣梭子蟹中镉的污染水平及食用健康风险,鲜少有针对镉形态的深入研究.这使得三疣梭子蟹中镉的安全性评价缺乏不同镉形态的可靠数据与科学依据.

迄今为止,大部分研究主要围绕三疣梭子蟹中的镉蓄积水平、地区差异等问题进行,也有部分科学家开展了三疣梭子蟹中镉的蓄积机制及赋存形态问题的初步研究,但尚未有关于此问题的清晰明确的定论.基于此,围绕三疣梭子蟹对镉的特异性蓄积问题,本文对三疣梭子蟹中镉的蓄积含量、分布特征及污染现状进行了综述,同时对三疣梭子蟹不同可食用组织中镉的赋存形态和健康风险评估的研究进展进行了总结分析,期望能为后续开展有关三疣梭子蟹中镉蓄积机制及赋存形态的研究提供科学参考与基础指导.

1 三疣梭子蟹中镉的来源、污染现状及国内外限量标准(Cadmium in *Portunus trituberculatus*: sources, pollution situation, domestic and international limit standards)

1.1 三疣梭子蟹中镉来源的研究进展

据报道^[11-12],水生动物中的重金属来源主要分为两种,一种是表皮细胞或鳃等从周围水环境中直

接吸收重金属,然后积累在外皮硬组织中;另一种来源则是含有重金属的颗粒状物质(饵料和沉积物颗粒)被水生动物摄食,通过食物链传递,积累在内脏软组织中.对于甲壳类水生动物,研究人员认为重金属主要通过4个途径进入其体内.第一,在甲壳类进行鳃呼吸时,重金属通过呼吸作用进入动物体内.第二,某些甲壳类饵料中的金属离子通过摄食途径进入动物体内;第三,部分甲壳类动物的体表可通过与水体的渗透交换作用富集重金属;第四,水生动植物中富集的重金属通过食物链进入甲壳类体内^[13].

三疣梭子蟹作为典型的甲壳类动物,目前关于其体内的镉来源的研究较少,并且对于三疣梭子蟹各可食组织中蓄积的镉具体来源也未见明确报道.根据其他蟹类的相关研究^[14-18],可以推测三疣梭子蟹中镉可能来源于两种途径:①环境途径,三疣梭子蟹的蟹壳和蟹腮与含镉介质(如水体、沉积物)直接接触,通过自由/被动扩散或Ca²⁺通道截留环境介质中的镉.②摄食途径,三疣梭子蟹通过食物链从饵料或浮游动植物中富集镉.作为研究三疣梭子蟹镉蓄积机制的重要组成部分,镉来源的研究还需要结合相关毒理学和生物学方法开展深入实验,以查明镉的不同来源对三疣梭子蟹体内蓄积机制的影响,同时有利于后续开展镉在三疣梭子蟹体内迁移、转运和归趋的相关研究.

1.2 三疣梭子蟹中镉的污染现状

三疣梭子蟹体内可检测出多种金属元素,镉是其中重要的有毒污染物.尤炬炬等^[19]对浙江沿海68个梭子蟹样品进行了铅、镉、总汞和无机砷的检测,发现镉含量远远高于其他重金属.吴烨飞等^[20]检测了梭子蟹中铅、镉、总汞和无机砷,只有镉存在污染问题.可见,三疣梭子蟹中存在着明显的镉污染状况.

根据《食品安全国家标准 食品中污染物限量(GB2762—2012/GB2762—2017)》,甲壳类水产品中的镉含量不应超过0.5 mg·kg⁻¹.但在2012—2022年有关水产品重金属检测的报道中,全国各地市售的三疣梭子蟹普遍存在着镉超标问题(表1).如高志杰等^[21]采集了宁波市售的具有代表性的海产品进行重金属检测,发现其中镉含量最高的是梭子蟹6.808 mg·kg⁻¹,超标率达74.5%,存在严重的镉污染现象.樊伟等^[22]研究了2007—2014年绍兴地区7类992份水产品的重金属污染情况,发现梭子蟹的镉污染最为严重,超标率为38.38%.庞雨樵等^[23]对新疆地区市售的6类水产品进行抽检,发现超标样品均为梭子蟹,最大镉浓度为2.1 mg·kg⁻¹.然而,即使三疣梭子蟹中镉超标问题严重,仍不能仅凭限量判定镉对三疣梭子蟹食用者的毒性大小和风险高低,还需要结合更科学的方法去研究和评价三疣梭子蟹中镉对人类的危害.

表 1 相关文献报道的三疣梭子蟹中镉含量水平及超标率

Table 1 The cadmium concentrations and exceedance rates in <i>Portunus trituberculatus</i> reported in relevant literature					
采样地点 Sampling region	采样年份 Sampling year	报道年份 Year of reporting	平均含量/(mg·kg ⁻¹) Average content	超标率/% Exceedance rate	参考文献 Reference
宁波 Ningbo	2012	2014	6.808	74.5	[21]
绍兴 Shaoxing	2007—2014	2016	0.90±1.35	38.38	[22]
廊坊 Langfang	—	2016	1.06	73.1	[24]
青岛 Qingdao	—	2017	2.79	100	[8]
渤海 Bohai Sea	2014	2018	1.60	—	[25]
温州 Wenzhou	2013-2017	2020	1.99	88.4	[26]
山东 Shandong	—	2020	2.26	—	[27]
舟山 Zhoushan	2016	2021	1.44	75.6	[28]
莱州 Laizhou	—	2021	0.36	18.6	[29]
上海 Shanghai	2021	2022	2.635±1.784	—	[30]

注:“—”代表引用文献中未提供该信息. Note: ‘—’represents in formation is not provided in the cited references.

1.3 国内外对三疣梭子蟹的限量

三疣梭子蟹对镉具有显著的蓄积特异性^[31],其体内的镉含量往往远高于其他甲壳类水产品^[32-33].可能是因为口虾蛄^[34]和三疣梭子蟹等海水蟹^[35]具有不同于其他甲壳类水产品对镉的强蓄积特异性,在我国新实行的国标 GB2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中,就将海蟹和虾蛄中的镉限量指标单独设立,把镉的限量值由原来的 0.5 mg·kg⁻¹ 调整为 3 mg·kg⁻¹.除此之外,对限量值的改动,还可能是因为镉在不同生物体内的不同的赋存形态具有不同的生物利用率和生物学毒性.依据我国相关检测标准,对水产品进行检测得到的镉总量是以毒性最高的无机离子态镉为限量值的评价标准.但已有研究指出,三疣梭子蟹和虾蛄中的镉大部分以毒性较低的有机形态存在^[8].因此,仅以 0.5 mg·kg⁻¹ 作为镉的限量标准,可能会高估三疣梭子蟹等海蟹和虾蛄中镉的毒性.在港澳台地区,三疣梭子蟹中镉的限量标准有所不同.澳门规定了去除内脏后的甲壳类镉的最高限量为 2 mg·kg⁻¹.香港则是明确要求去除蟹壳和鳃后的整体(包括性腺、肝及其他消化器官)中镉的限量为 2 mg·kg⁻¹.台湾地区仅规定甲壳类可食用组织限量值不超过 0.5 mg·kg⁻¹.

对于三疣梭子蟹中镉的限量值,国际上并没有统一的限量标准.查阅相关法案文件(表 2),可以发现不同国家相关的镉限量值有所不同,最低可至 0.5 mg·kg⁻¹,最高可至 5.0 mg·kg⁻¹,相差可至 10 倍.不同国家的甲壳类水产品中镉含量限定对象的范围也有所不同.比如,韩国、欧盟等国家会针对甲壳类不同组织进行限量值的规定.对于各国镉限量差异问题,原因在于各国在划定限量值时没有统一的科学参考依据.因此,有必要完善甲壳类中镉限量的判断指标.不仅要根据甲壳类自身特征与生长环境进行评估,还要继续研究不同镉形态的毒理学效应,根据甲壳类中无机镉与总镉的占比情况,更细致地划分限量对象与限量值,更好地保障公众的食品安全.

表 2 部分组织或国家有关三疣梭子蟹中镉的限量值比较

Table 2 The comparison of limit values for cadmium in <i>Portunus trituberculatus</i> in some organizations or countries			
组织或国家 Organizations or countries	执行对象 Implementation aims	限量值/ (mg·kg ⁻¹) Limited value	执行标准/法规 Implementing standards/regulations
中国 China	甲壳类(海蟹、虾蛄除外) Crustaceans(except sea crabs and mantis shrimps)	0.5	GB2762—2022 ^[36]
	海蟹、虾蛄 Sea crabs and mantis shrimps	3.0	
中国澳门 Macau, China	甲壳类(去除内脏) Crustaceans(Removal of internal organs)	2.0	第23/2018号行政法规 食品中重金属污染物最高限量 ^[37] Administrative Regulation No. 23/2018 Maximum limits for heavy metal contaminants in food ^[37]
中国香港 Hong Kong, China	蟹(去除壳和鳃后的整体) Crab (whole after shell and gills removed)	2.0	2018年食物掺杂(金属杂质含量)(修订)规例 ^[38] Food adulteration (Metallic Contamination) (Amendment) Regulation 2018 ^[38]
中国台湾 Taiwan, China	甲壳类可食用组织 Edible tissues of crustaceans	0.5	食品中污染物质及毒素卫生标准 ^[39] Hygienic Standards for Contaminants and Toxins in Food ^[39]
欧盟 European Union	蟹类附肢的肌肉 Muscles of crab appendages	0.5	European commission (EU) 2023/915 Regulation on the maximum levels of certain contaminants in food ^[40]
俄罗斯 Russia	甲壳类 Crustaceans	2.0	Customs Union TR CU 021/2011 ^[41]
韩国 South Korea	甲壳类 Crustaceans	1.0	Food Code 2021 ^[42]
	带内脏的梭子蟹 Swimming crab with entrails	5.0	
美国 American	甲壳类 Crustaceans	3.0	Food and Drug Administration ^[43]
土耳其 Turkey	甲壳类(蟹类的棕肉除外) Crustaceans(excluding brown meat of crabs)	0.5	Food Code 2011 ^[44]
孟加拉 Bangladesh	甲壳类 Crustaceans	0.5	Bangladesh Bulletin 2014 ^[41]

目前,我国对于食品中污染物的限量仍以总的可食用部分计算,并没有针对甲壳类特定组织的浓度限制.在进行水产品质量安全检测时,若仅将各个可食组织混合检测,并不能全面准确地评价重金属

对甲壳类动物的污染程度,也无法准确评估不同可食组织的重金属潜在健康风险.因此,对甲壳类的不同食用组织进行分类限量,将有助于科学评价水产品质量.

2 三疣梭子蟹的可食用组织中总镉的分布特征(Distribution characteristics of total cadmium in edible tissues of *Portunus trituberculatus*)

环境中的镉可以通过各种途径进入三疣梭子蟹体内,并以不同的速率在各种器官中积累^[45].前人研究发现,镉在三疣梭子蟹体内不同组织的蓄积量存在差异^[46].本文总结了三疣梭子蟹不同可食组织中总镉含量的研究现状,以了解镉在各可食组织中的分布特征,期待为后续镉蓄积相关研究提供参考.

2.1 肝胰腺

作为三疣梭子蟹体内重要的消化代谢器官,肝胰腺兼具肝脏和胰腺的功能,能够直接参与金属的摄取、存储和排泄^[47].同时,肝胰腺作为镉的靶标器官,还会从生物体内的其他组织积累镉^[48].此外,肝胰腺中存在的金属硫蛋白(metallothionein, MT)还被认为与三疣梭子蟹对重金属的解毒机制有关^[49].有报道指出,三疣梭子蟹肝胰腺对镉的响应较敏感,能够在感应到镉的胁迫后迅速提高 MT 的表达^[50],产生的 MT 结合游离的镉,形成低毒状态的金属硫蛋白-镉(cadmium-metallothionein, Cd-MT),从而降低血淋巴中的镉浓度,保证其他维持生命的器官和组织功能不受影响^[51-53].因此,有学者认为三疣梭子蟹的肝胰腺可能是镉的主要蓄积组织^[54].

由于肝胰腺与性腺位置相连,难以剥离,研究人员常检测的是肝胰腺和性腺的混合组织(棕肉),而不是单独检测肝胰腺组织.因此,当前单独针对三疣梭子蟹肝胰腺组织进行镉检测的报道较少.在仅有的报道中,有学者指出三疣梭子蟹的肝胰腺中镉含量显著高于其他可食组织^[33].如牛红鑫等^[55]对上海市售的梭子蟹中镉的残留量进行了调查,发现梭子蟹各部位中镉的含量为肝胰腺(18.44 ± 10.50) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ > 性腺(0.49 ± 0.37) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ > 肌肉(0.22 ± 0.15) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.然而,仅少量文献不足以说明肝胰腺对镉的蓄积特异性,往后还需要更多的研究支撑.

目前,关于肝胰腺中镉的来源、迁移与归趋的机理问题尚未有科学解释,也未有更深入的分子生物学上的研究.并且,除了金属硫蛋白之外,肝胰腺是否存在其他蓄积镉的途径也未有明确定论.综上所述,有关三疣梭子蟹肝胰腺的镉蓄积问题还需要不断探索.

2.2 性腺

三疣梭子蟹的性腺是消费者极为喜爱食用的组织,尤其是发育成熟的性腺^[27].然而,专门检测三疣梭子蟹性腺中镉含量的报道非常少,绝大多数检测的是性腺与肝胰腺混合物(棕肉)中镉的含量水平.因为三疣梭子蟹的性腺与肝胰腺位置极为相近,以往有观点认为性腺也可能是三疣梭子蟹中重要的镉蓄积组织.有学者认为肝胰腺与性腺分布相近,两者在重金属富集分布上具有高度的相似性^[33].此外,对于肝胰腺中某些脂类及蛋白质会在蟹类性成熟时期通过血淋巴转运至生殖腺,有学者推测某些脂溶性的镉形态可能会随之转移至性腺中^[56].但棕肉中的镉含量并不能说明镉在性腺中蓄积的情况.因为棕肉中的成分会因性腺发育时期的不同而产生差异.例如,有的文献^[24]检测的棕肉样品中性腺尚未发育,此时棕肉的成分几乎全是肝胰腺.另有文献^[30]对性成熟的梭子蟹样品中的棕肉进行检测,此时棕肉成分中除了肝胰腺以外,性腺也占有不小的比例.因此,不能仅依靠棕肉的镉含量水平去单独判断肝胰腺或性腺对镉的蓄积能力.

目前,有极少量报道^[32]单独检测了性腺中的镉含量,指出肝胰腺中的镉含量要高于性腺.但是如此少量的报道,并不足以说明镉在三疣梭子蟹性腺中的蓄积情况,仍需要后续对性腺进行单独检测和研究.性腺是三疣梭子蟹繁殖的重要器官,探究性腺中镉的蓄积情况,对研究镉对三疣梭子蟹可能存在的生殖毒性^[57],以及对消费者食用三疣梭子蟹的安全风险评估研究有着重要意义.值得注意的是,目前对于三疣梭子蟹性腺不同发育时期的镉含量检测未见报道.性腺不同发育时期中镉含量的变化规律也是研究三疣梭子蟹中镉蓄积机制的重要部分.因此,对于三疣梭子蟹性腺中镉的蓄积问题后续需要针对性腺不同发育时期进行更为详细和深入的实验与研究.

2.3 肌肉

在绝大多数报道中,三疣梭子蟹的肌肉(包括胸肌、腿肌、钳肌)较其他可食组织的镉含量水平最

低. 如 Mei 等^[28] 对东海舟山渔场捕捞的三疣梭子蟹进行了检测, 发现内脏组织的 Cd 水平大约是肌肉组织的 9.5 倍. 有研究指出, 蟹类肌肉组织中的重金属含量与多种复杂因素有关, 包括环境参数、种间的生理变异、以及重金属的理化性质、生物活性和累积特性等^[58]. 蟹类肌肉中的镉主要来源于血淋巴的输送^[59]. 研究指出, 环境中的镉进入三疣梭子蟹体内后, 会先经过肝胰腺的解毒, 若是肝胰腺中重金属过度积累, 会加快镉向肌肉组织迁移的速度^[49]. 研究指出, 镉与生物体内源性物质亲和力的差异导致其在组织器官蓄积的异质性^[60]. 因此, 可能是肌肉对重金属的低亲和力导致了镉在肌肉中的蓄积量远低于其他组织^[61].

图 1 展示了部分文献报道的三疣梭子蟹各个可食用组织中镉含量的堆积百分比. 可见, 在多数报道中, 三疣梭子蟹的可食组织被分为棕肉和白肉(肌肉)组织进行检测, 且棕肉中镉含量占比显著高于白肉; 对于肝胰腺和性腺分开检测的报道较少, 仅有的报道显示肝胰腺中镉含量占比远高于性腺和肌肉组织. 综合而言, 关于镉在三疣梭子蟹各可食组织中的分布特征, 目前较为明确的是肌肉组织的镉含量水平明显低于其他可食组织, 尤其是低于棕肉组织和肝胰腺组织; 对于肝胰腺组织, 较多学者猜测其为三疣梭子蟹的镉主要蓄积组织, 但对其单独进行镉含量检测的报道较少, 需要后续进行更多的实验和研究; 对于性腺组织, 有观点认为性腺也可能是三疣梭子蟹中重要的镉蓄积组织, 但相关报道太少并不足以支撑此观点, 因此后续仍需要学者们对性腺展开相关研究, 尤其要针对性腺不同发育时期进行研究.

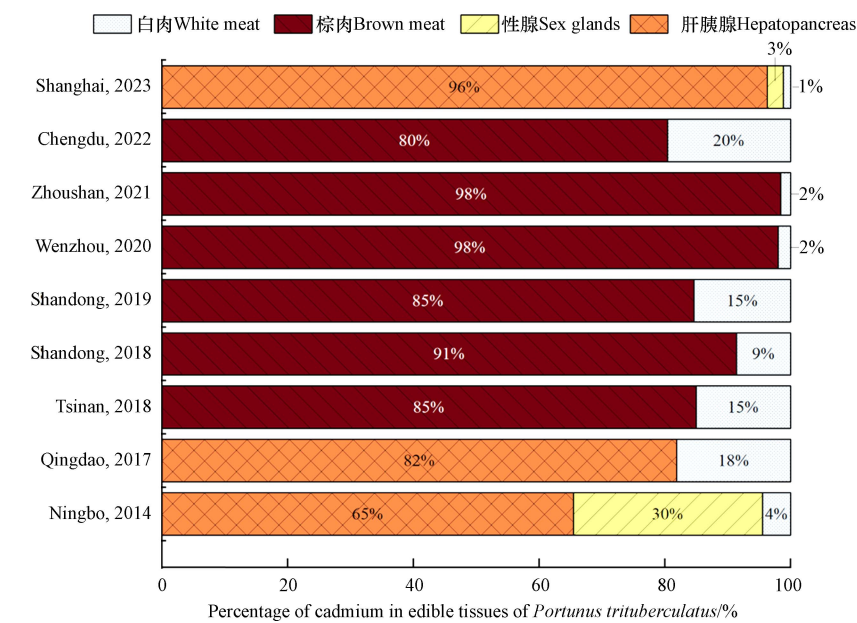


图 1 部分文献报道的三疣梭子蟹可食用组织中镉含量的堆积百分比(数据来源文献^[62, 27, 8, 26, 63, 32, 46, 55, 64])

Fig.1 Percentage accumulation of cadmium in edible tissue of *Portunus trituberculatus* in some literature

(Data source: ^[62, 27, 8, 26, 63, 32, 46, 55, 64])

3 镉在三疣梭子蟹可食组织中的赋存形态研究进展(The progress of chemical speciation of cadmium in the edible tissues of *Portunustri tuberculatus*)

重金属在环境中的迁移转化规律及其对生物的毒理学效应, 并非取决于重金属的总浓度, 而是由其赋存形态的性质决定^[60]. 镉在三疣梭子蟹体内的赋存形态可分类为两种, 一种是镉与有机物结合形成的有机镉形态, 第二种则是镉以游离的无机离子态形式存在^[65]. 多数毒理学研究指出, 镉的毒性与其存在形态有关, 无机游离态镉的毒性较高, 有机结合态镉毒性较低^[66]. 目前, 镉在生物体内具体的赋存形态尚未清晰, 针对具有镉蓄积特异性的三疣梭子蟹开展不同镉形态的分析, 不仅有助于揭示三疣梭子蟹中镉的蓄积机制, 同时也能为不同形态镉在其他生物体内的研究提供探索思路与数据支持.

3.1 不同镉形态的提取方法的研究进展

研究镉的形态, 首先需要将不同形态的镉从生物体内提取和分离出来. 因此, 选择适当的提取剂是

准确测定镉形态的前提条件, 并且提取形态所用的提取剂应能将生物体内不同形态的镉完整而充分地提取且不破坏其原有形态结构。水生生物中镉形态的研究起步较晚, 关于土壤^[67-69]、陆生植物^[70-74]、藻类^[75-76]中的镉形态提取分离模式和方法研究较多, 且大多数提取方法是利用连续化学浸提法, 即利用不同的提取剂进行分级提取后测定提取剂中的镉。至于这些提取剂是否会在连续提取的过程中影响和破坏镉的具体化学形态, 鲜有报道。

目前, 有学者对水生生物中镉形态的提取开展了相关的研究。先是有学者尝试用碱性酶缓冲液对海豚肝脏进行提取, 发现提取到的可溶态镉只占镉总量的 45% 左右, 且这部分镉全部都与蛋白质(非金属硫蛋白)相结合^[77]。除此之外, 还有学者尝试用柠檬酸和琥珀酸两种有机酸溶剂提取牡蛎匀浆液中的镉, 提取率可达到 90.2%—91.8%, 但未研究此种提取法是否会对镉形态产生影响^[78]。针对不同的浸提方法, 李敏^[65]分析了渔用饲料的镉形态, 发现有机溶剂环己烷和乙醇无法浸提出饲料中的有机态镉, 同时发现较低浓度的盐酸就能使有机态镉发生解离。也有研究人员对比了不同提取剂的逐级提取效果, 田姣姣等^[79]对比了 Tris-HCl 缓冲溶液、HCl(pH 值 3.5)和碱性蛋白酶 3 种不同的提取剂对三疣梭子蟹可食用组织中镉形态逐级提取的效果, 结果表明 Tris-HCl 具备较好的提取效果, 对肝胰腺、性腺等组织的镉提取率高达 90%, 但对肌肉组织中的提取率仅为 60%, 仍有 37% 的非游离态镉存在, 而经碱性蛋白酶处理后可有效溶出。

综上所述, 镉形态的提取常用到酸性溶液、有机溶剂以及碱性蛋白酶缓冲液, 但这些提取溶液的使用都有可能引起有机镉形态的破坏, 从而影响形态检测的结果。目前, 有研究人员开始使用与生物体生理条件相似的中性 Tris-HCl 缓冲溶液, 以最大程度保证镉的形态在提取过程中不发生变化。对于镉形态的研究, 提取剂的选择固然重要, 但目前大部分的镉形态研究仍停留在依赖不同的提取剂将镉形态进行分类后检测其中无机镉含量, 未能实现直接检测镉的具体化学形态。因此, 往后对于提取方法的研究应当针对镉的具体化学形态, 这对于镉具体化学形态的研究也具有重要意义。

3.2 三疣梭子蟹中无机镉形态的研究现状

国内有关水产品中无机镉的分析研究起步较晚, 且所用方法大多为高效液相色谱在线联用电感耦合等离子体质谱法(high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometer, HPLC-ICP-MS)。章红等^[80]最早建立了水产品中无机镉的测定方法。他们使用石墨炉原子吸收法(graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS), 利用盐酸作为浸提液, 测定了 7 种水产品中无机镉的含量。但此方法并未分析使用盐酸浸提对样品中无机镉离子的提取效果, 也没有考虑到是否存在有机镉形态被盐酸破坏转化为无机镉。随后, 赵艳芳等^[81]利用 Tris-HCl 缓冲溶液作为浸提液, 借助 CG5A 阳离子保护柱和 CS5A 阳离子分析柱对样品中 Cd^{2+} 分离, 建立了 HPLC-ICP-MS 法测定海水贝中离子态镉的含量。自此之后, 大部分关于水产品中无机镉离子的检测方法都在此研究基础上做出优化。如姜芳等^[82]同样采用 HPLC-ICP-MS 法测定了海水贝中无机镉离子含量, 通过进一步优化前处理过程及流动相浓度, 完善了海水贝中无机镉离子的定性和定量分析方法。

国内有关三疣梭子蟹中无机镉离子的形态研究少之又少。仅田姣姣^[83]和冯瑞雪等^[84]对三疣梭子蟹不同组织中的无机镉进行了探究。在赵艳芳^[81]的研究基础上, 田姣姣^[83]探讨了流动相浓度、pH、流速对 HPLC-ICP-MS 检测 Cd^{2+} 的影响规律, 建立了三疣梭子蟹各部位离子态镉检测的前处理方法, 并且测得的三疣梭子蟹中只有蟹膏部位含有离子态镉, 约占蟹膏部位总镉的 9.4%。这说明三疣梭子蟹不同部位镉的赋存形态存在差异。而在此基础上, 冯瑞雪等^[84]进一步优化了 HPLC-ICP-MS 检测离子态镉的方法, 探究了经过蒸煮和模拟消化后三疣梭子蟹各部位镉的变化。发现经过蒸煮加工及模拟消化后, 肌肉中 Cd^{2+} 含量上升, 蟹膏、蟹黄中 Cd^{2+} 含量下降。他们认为在蒸煮过程中, 可能因汁液流失、浓缩效应或在不同部位间存在的迁移转化使样本中 Cd^{2+} 含量发生变化。综合来看, 针对三疣梭子蟹体内无机镉形态的研究尚处于起步阶段, 仍需要后续不断优化和完善提取、检测、定量方法, 以便深入地探索三疣梭子蟹体内镉赋存形态的分布特征及蓄积机制, 同时也为后续更加科学合理地评估三疣梭子蟹的食用安全风险提供研究数据。

3.3 三疣梭子蟹中有机镉形态的研究现状

研究发现, 三疣梭子蟹体内毒性较高的无机镉离子含量占总镉的比例较小, 间接地表明了低毒性

的有机镉形态在总镉中的占比较大^[85]。目前,分析生物体中有机镉形态最常用的方法是体积排阻色谱(size exclusion chromatography, SEC)与高效液相色谱(HPLC)串联电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用技术^[73, 76, 86-87]。然而,有机镉形态的检测存在着标准物质缺乏的问题,难以对生物体内的有机镉形态进行定性。为此,有学者尝试将无机镉的标准溶液与其他溶液进行络合,根据镉络合物的保留时间来初步判断镉可能在生物体内存在的形态^[73]。

在前人的研究基础上,赵艳芳等^[8]运用了 SEC-HPLC-ICP-MS 首次对三疣梭子蟹中的有机镉形态进行分析。发现三疣梭子蟹肝胰腺组织中的镉主要以金属硫蛋白-镉(metallothionein-Cadmium, MT-Cd)和半胱氨酸-镉(cysteine-Cadmium, Cys-Cd)两种形态存在。并且,根据总镉量的不同,肝胰腺中有机镉的主要存在形态也有所不同。而对于肌肉组织,镉主要以 Cys-Cd 形态存在。此后,田皎皎等^[79]进一步对三疣梭子蟹体内镉赋存形态开展了研究。他们利用 Tris-HCl 缓冲液进行提取,结合超滤结合透析的方式,对提取液中不同分子质量镉复合物进行分离测定。结果显示,分子质量>10 kDa 的镉复合物占比最高,可能是 MT 以外的其它蛋白或多糖、脂类等与镉形成大分子复合物。这说明三疣梭子蟹在 MT 所介导的途径之外,可能存在其它的蓄积代谢机制;同时<500 Da 的镉组分约占 4%—25%,可能是存在离子态镉、氨基酸-镉等小分子镉组分。

目前,三疣梭子蟹体内有机镉形态尚未完全明确,并且有机镉的标准物质缺乏,定性与定量存在困难。后续需要进一步确定三疣梭子蟹体内有机镉的具体形态,同时确定不同结合态的有机镉的毒性效应和转化机制,对于三疣梭子蟹中无机镉与有机镉的占比问题也值得进行更深入的探索与验证。

无论有机镉还是无机镉,国内外针对三疣梭子蟹中镉的赋存形态分析的研究非常少。并且,研究镉形态的检测手段、测定方法并不完善,仪器设备的发展水平和镉形态的提取与分离都限制了镉形态分析。此外,由于缺少镉形态的标准品,无法明确三疣梭子蟹等水产品中镉存在的不同形态及其相关毒理效应^[31]。因此,后续需要对镉形态的定性和定量分析开展进一步的研究,以便更科学地评估不同形态镉的毒性效应,并将研究结论应用于完善相关限量标准。

4 三疣梭子蟹中镉的人类健康风险评估(Human health risk assessment of cadmium in *Portunus trituberculatus*)

镉作为一种高危有毒的环境污染物,仅关注其在三疣梭子蟹中的蓄积量不足以评估其对生物体健康的危害风险。因此,对三疣梭子蟹中的镉进行健康风险评估可以将三疣梭子蟹中镉的膳食摄入量与机体负荷有机联系起来,同时监测镉对人体健康的潜在影响。人体健康风险评估不单取决于食品中重金属的摄入量,还需要借助各种指标和参数^[88]。目标危害系数(Target hazard quotient, THQ)和靶标癌症风险(Target cancer risk, TCR)是人类健康风险评估最常关注的指标。THQ 可以评估通过水产品途径的接触单一重金属的非致癌健康风险^[89]。TCR 是一种衡量个体在食用水产品期间长期暴露于潜在致癌物而患癌症风险的指标^[90]。除此之外,生物可及性(Bioaccessibility)也常用于评估食品中有毒物质的危害性。它是指在胃肠消化过程中,营养素或污染物从食物基质中释放溶出并可以被人体吸收的百分比^[91]。考虑到一定比例的重金属不具有生物可及性^[92],将生物可及性因素纳入风险计算有助于更全面地进行评估。

目前,有关三疣梭子蟹中镉的人类健康风险评估的研究大多着眼于两个方面。一方面,研究主要针对不同食用人群进行健康风险评估^[93-94],年龄、性别和体重是重要的影响因素。据报道,对于同性别不同年龄段人群,三疣梭子蟹中引起的健康风险趋势表现为年龄越小,健康风险越大;对于同年龄段不同性别人群,三疣梭子蟹中镉引起的健康风险趋势表现为女性大于男性。有学者认为,因为计算 THQ 时体重作为分母,低龄人群和女性群体较轻的体重导致了 THQ 结果较大,因此,低龄儿童和女性群体食用三疣梭子蟹的风险相对较大,并且在食用三疣梭子蟹时需要避免食用过量。另一方面,针对三疣梭子蟹不同可食组织进行健康风险评估。对于肌肉组织,有研究指出^[49],无论镉暴露浓度的高低(1—50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),肌肉中的 THQ 值均小于限值 1,这说明食用三疣梭子蟹肌肉组织造成的健康风险属于低关注级别。然而,对于肝胰腺或棕肉组织,常常显示较高的食用风险^[27, 30]。如 Yang 等^[95]分别评估了食用三疣梭子蟹的白肉和棕肉样品的人类健康风险,发现棕肉的非致癌风险(THQ)是白肉的 16 倍,致癌风险

(TCR)是白肉的 100 倍. 即使经过烹饪后棕肉中镉的含量下降, 但 THQ 仍接近风险限值. Zhao 等^[27]利用镉的生物可及性浓度计算了三疣梭子蟹组织允许每周消耗量, 并由此评估了山东沿海地区三疣梭子蟹的食用安全性, 指出在山东的成年人每周食用 0.13 kg 棕色肉和 1.56 kg 白肉, 对机体不会产生明显的危害, 并且不建议食用棕肉, 更推荐食用白肉. 此外, 有研究指出^[95], 煮熟后的三疣梭子蟹中的镉浓度有所下降, 建议消费者最好只食用熟蟹黄或熟蟹肉, 避免食用烹饪螃蟹的汁水或油, 以减少镉对人体健康的危害. 综上, 对于三疣梭子蟹不同的可食组织, 消费者最好少食用或不食用肝胰腺或棕肉, 更推荐食用安全性更高的肌肉组织.

关于三疣梭子蟹的人类健康风险评估, 后续研究除了可以针对如孕妇、幼童等易受镉污染影响的敏感人群进行研究, 还可以针对三疣梭子蟹食用频次和数量较高的沿海居民进行健康风险观察. 另外, 野生捕捞和规模养殖的三疣梭子蟹中镉的健康风险尚未见报道. 总而言之, 食用三疣梭子蟹作为一种可预见的、可判断的人类膳食摄入镉的途径, 研究三疣梭子蟹中镉的人类健康风险有助于相关限量的制定以及对食用量和膳食人群做出推荐.

5 结论与展望(Conclusion and prospect)

针对三疣梭子蟹中镉的特异性蓄积问题, 相关研究大多着眼于三疣梭子蟹不同组织中总镉的含量水平, 而有关镉在三疣梭子蟹中的蓄积机制及赋存形态问题的研究仍处于探索阶段. 虽然已经有研究初步检测了三疣梭子蟹不同组织中的镉形态, 但受限于镉形态的提取、分离、定性和定量方法的不完善, 后续仍需要建立相应的技术方法, 以便更好地研究三疣梭子蟹中不同形态镉的具体类型以及各组织中不同形态镉的占比问题, 为深入研究三疣梭子蟹中镉的蓄积机制和赋存形态提供技术基础, 同时为食用三疣梭子蟹的镉安全性问题提供新的风险评价思路.

基于三疣梭子蟹中镉的蓄积机制及赋存形态尚未明晰的现状, 今后可从以下几方面着手进行更深入的研究: ①镉在三疣梭子蟹不同组织中的迁移、转化、蓄积以及释放的全过程未有研究, 可以开展相关的检测实验, 寻找镉在三疣梭子蟹中的变化规律, 进而探索镉在三疣梭子蟹体内的蓄积机制, 还可为后续标准限量的修订提供科学参考依据. ②为更深入探索镉在三疣梭子蟹中的蓄积机制, 也为更加全面评估不同毒性的镉形态对人类健康的影响, 三疣梭子蟹各组织中赋存的镉形态研究必不可少. 镉形态标准物缺乏、分离分析方法不完善、仪器设备不够精密等问题, 有待后续的学者们持续研究和解决. 建立科学的方法, 才能够更清晰地了解三疣梭子蟹中镉的赋存形态及分布规律, 最终摸索出三疣梭子蟹对镉的蓄积机制. ③研究三疣梭子蟹中镉的特异性蓄积问题, 终是为了能更加准确地评估人们食用三疣梭子蟹的膳食风险. 虽然前人已经进行了相关研究, 但考虑到人群和时空的差异, 不能仅依靠过往的评估结果进行食用三疣梭子蟹的安全性判断, 需要持续对食用三疣梭子蟹进行镉的安全性评估. 在进行评估时, 孕妇、幼童等易受镉污染影响的敏感人群以及食用三疣梭子蟹频次和数量较高的沿海居民都是重点研究对象. 此外, 还可以进行不同养殖方式、不同食用组织、不同镉赋存形态等方面的健康风险评估, 全面分析三疣梭子蟹中镉的膳食风险, 保障人们在食用三疣梭子蟹时不受重金属镉的威胁.

参考文献 (References)

[1] GENCHI G, SINICROPI M S, LAURIA G, et al. The effects of cadmium toxicity[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(11): 3782.

[2] CLEMENS S, MA J F. Toxic heavy metal and metalloid accumulation in crop plants and foods[J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2016, 67: 489-512.

[3] 周演根. 三疣梭子蟹 (*Portunus trituberculatus*) 多元化养殖技术的研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
ZHOU Y G. Study on the Poly-culture Technique of the Crab *Portunus Trituberculatus*[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009 (in Chinese).

[4] 农业农村部渔业渔政管理局, 全国水产技术推广总站, 中国水产学会编制. 中国渔业统计年鉴-2023[M]. 北京: 中国农业出版社, 2023.
Fisheries and Fishery Administration of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs. China Fishery Statistical Yearbook 2023[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2023(in Chinese).

- [5] 邵慧, 郭建, 尚艳娥. 中国居民膳食中镉摄入量调查与分析[J]. *粮食科技与经济*, 2014, 39(3): 43-45.
SHAO H, GUO J, SHANG Y E. Investigation and analysis of cadmium intake in China residents' diet[J]. *Grain Science and Technology and Economy*, 2014, 39(3): 43-45 (in Chinese).
- [6] 王倩茹. 某市水产品中三种重金属的污染特征及健康风险综合评估[D]. 唐山: 华北理工大学, 2021.
WANG Q R. Pollution characteristics and comprehensive health risk assessment of three heavy metals in aquatic products in a city[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2021 (in Chinese).
- [7] BOSCH A C, O'NEILL B, SIGGE G O, et al. Heavy metals in marine fish meat and consumer health: A review[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2016, 96(1): 32-48.
- [8] 赵艳芳, 尚德荣, 宁劲松, 等. 三疣梭子蟹和虾蛄中镉的化学形态分析[J]. *现代食品科技*, 2017, 33(5): 259-264.
ZHAO Y F, SHANG D R, NING J S, et al. Chemical speciation analysis of cadmium in *Portunus trituberculatus* and *Oratosquilla oratoria*[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(5): 259-264 (in Chinese).
- [9] LEE W K, THÉVENOD F. Cell organelles as targets of mammalian cadmium toxicity[J]. *Archives of Toxicology*, 2020, 94(4): 1017-1049.
- [10] 林建云, 陈维芬, 陈涵贞, 等. 水产饲料中镉的存在形态及其在养殖动物体内累积状况的研究[J]. *台湾海峡*, 2008, 27(4): 491-498.
LIN J Y, CHEN W F, CHEN H Z, et al. Studies on the chemical forms of Cd in aquatic feeds and its bioaccumulations[J]. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 2008, 27(4): 491-498 (in Chinese).
- [11] 王明华, 王桂忠, 李少菁. 重金属在海洋甲壳动物中的吸收和代谢[J]. *福建农业学报*, 2005, 20(增刊 1): 51-56.
WANG M H, WANG G Z, LI S J. Assimilation and metabolism of heavy metals in marine crustacean[J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2005, 20(Sup 1): 51-56 (in Chinese).
- [12] HOOK S E, FISHER N S. Relating the reproductive toxicity of five ingested metals in calanoid copepods with sulfur affinity[J]. *Marine Environmental Research*, 2002, 53(2): 161-174.
- [13] 李志辉, 张培, 阎斌伦, 等. 重金属对甲壳类毒理效应的研究进展[J]. *水产科技情报*, 2017, 44(5): 255-258.
LI Z H, ZHANG P, YAN B L, et al. Research progress on toxic effects of heavy metals on crustaceans[J]. *Fisheries Science & Technology Information*, 2017, 44(5): 255-258 (in Chinese).
- [14] 王茜, 王兰, 席玉英, 等. 镉对长江华溪蟹的急性毒性与积累[J]. *山西大学学报(自然科学版)*, 2003, 26(2): 176-178.
WANG Q, WANG L, XI Y Y, et al. The acute toxicity and accumulated of Cd²⁺ in freshwater Crab *Sinopotamon yangtsekiense*[J]. *Journal of Shanxi University (Natural Science Edition)*, 2003, 26(2): 176-178 (in Chinese).
- [15] 彭雪, 黄晓亮, 陈思涵, 等. 镉、汞单独及联合胁迫对中华绒螯蟹的急性毒性[J]. *水产科学*, 2015, 34(4): 220-226.
PENG X, HUANG X L, CHEN S H, et al. Single and joint acute toxicity of Cd²⁺ and Hg²⁺ to Chinese mitten handed crab *Eriocheir sinensis*[J]. *Fisheries Science*, 2015, 34(4): 220-226 (in Chinese).
- [16] ORTEGA P, CUSTÓDIO M R, ZANOTTO F P. Characterization of cadmium transport in hepatopancreatic cells of a mangrove crab *Ucides cordatus*: The role of calcium[J]. *Aquatic Toxicology*, 2017, 188: 92-99.
- [17] RAINBOW P S, BLACK W H. Cadmium, zinc and the uptake of calcium by two crabs, *Carcinus maenas* and *Eriocheir sinensis*[J]. *Aquatic Toxicology*, 2005, 72(1/2): 45-65.
- [18] MASON R P. Trace metals in aquatic systems[M]. USA: John Wiley & Sons, 2013.
- [19] 尤炬炬, 刘琴, 鲍静姣, 等. 浙江省自然海区梭子蟹重金属残留现状分析[J]. *现代农业科技*, 2017(21): 190, 203.
YOU J J, LIU Q, BAO J J, et al. Situation analysis of heavy metal residue in *Portunus trituberculatus* from natural marine area of Zhejiang Province[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2017(21): 190, 203 (in Chinese).
- [20] 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, 40(6): 478-489.
WU Y F, CHEN H R, WU Z, et al. Concentrations and risk evaluation of four kinds of heavy metals in fishing aquatic products of the central and northern sea areas of Fujian Province[J]. *Journal of Fisheries Research*, 2018, 40(6): 478-489 (in Chinese).
- [21] 高志杰, 汪娜娜, 郑海波, 等. 宁波市 2012 年市售海产品中重金属铅、汞、镉、铬污染状况分析[J]. *中国食品卫生杂志*, 2014, 26(1): 76-78.
GAO Z J, WANG L N, ZHENG H B, et al. Analysis on concentration of heavy metals lead, mercury, cadmium, chromium in seafood in Ningbo in 2012[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2014, 26(1): 76-78 (in Chinese).
- [22] 樊伟, 王晶, 陈理. 绍兴地区水产品中铅、镉和总汞含量监测结果分析与评价[J]. *卫生研究*, 2016, 45(1): 121-124, 127.
FAN W, WANG J, CHEN L. Analysis and evaluation of monitoring results of lead, cadmium and total mercury in aquatic products in Shaoxing Area[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2016, 45(1): 121-124, 127 (in Chinese).
- [23] 庞雨樵, 赵雅霞, 安彦青. 新疆地区 2019 年度食品安全抽检动物性水产品现状调查分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(15): 5094-5098.
PANG Y Q, ZHAO Y X, AN Y Q. Investigation and analysis on food safety sampling inspection of animal derived aquatic products in Xinjiang in 2019[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(15): 5094-5098 (in Chinese).

- [24] 刘淑晨, 魏青. 廊坊市售梭子蟹镉含量分析 [J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(5): 2071-2074.
LIU S C, WEI Q. Cadmium content of commercial *Portunus trituberculatus* in Langfang [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(5): 2071-2074 (in Chinese).
- [25] RADOMYSKI A, LEI K, GIUBILATO E, et al. Bioaccumulation of trace metals in aquatic food web. A case study, Liaodong Bay, NE China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 137: 555-565.
- [26] 林彩琴, 林少美, 陈路洛, 等. 温州地区市售螃蟹中镉污染状况及其在蟹体内分布研究 [J]. 中国食品卫生杂志, 2020, 32(4): 414-417.
LIN C Q, LIN S M, CHEN L L, et al. Research on concentration and distribution of cadmium in crabs sold in Wenzhou [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2020, 32(4): 414-417 (in Chinese).
- [27] ZHAO Y F, KANG X M, SHANG D R, et al. Study of Cd content distribution and its bioaccessibility in edible tissues of crab *Portunus trituberculatus* from the coastal area of Shandong, China [J]. *Biological Trace Element Research*, 2020, 197(1): 294-303.
- [28] MEI G M, ZHANG X J, GU J, et al. Assessment of heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons, and perfluorinated alkyl substances in two marine crustaceans (*Oratosquilla oratoria* and *Portunus trituberculatus*) in the Zhoushan fishing ground of China East Sea [J]. *Journal of Ocean University of China*, 2021, 20(6): 1587-1596.
- [29] 李晓燕, 孙成良, 常彩彩, 等. 莱州湾海域甲壳类海产品中铅、镉含量分析及安全性评价 [J]. 食品安全导刊, 2021(6): 107-109.
LI X Y, SUN C L, CHANG C C, et al. Analysis and safety evaluation of lead and cadmium in crustacean seafood in Laizhou Bay [J]. China Food Safety Magazine, 2021(6): 107-109 (in Chinese).
- [30] WU D, SHI Y F, WANG M Y, et al. A baseline study on the distribution characteristics and health risk assessment of cadmium in edible tissues of the swimming crabs (*Portunus trituberculatus*) from Shanghai, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 185: 114253.
- [31] 吴迪, 王梦圆, 史永富, 等. 镉在甲壳类水生生物中的蓄积现状及赋存形态研究进展 [J]. *核农学报*, 2023, 37(1): 128-139.
WU D, WANG M Y, SHI Y F, et al. Research progress of cadmium accumulation and speciation in crustacean aquatic organisms [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2023, 37(1): 128-139 (in Chinese).
- [32] 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 (下半月), 2014(2): 36-37.
- [33] 王子衡, 胡钰梅, 周立法, 等. 上海市售螃蟹中砷、镉的富集调查及食用安全风险评价 [J]. 上海农业学报, 2022, 38(3): 114-120.
WANG Z H, HU Y M, ZHOU L F, et al. Investigation on arsenic and cadmium accumulation and risk assessment of edible safety in crabs sold in Shanghai [J]. *Acta Agriculturae Shanghai*, 2022, 38(3): 114-120 (in Chinese).
- [34] 韩典峰. 口虾蛄对镉的富集规律和响应机制研究 [D]. 烟台: 烟台大学, 2021.
HAN D F. Study on Cadmium Enrichment Law and Response Mechanism of *Oratosquilla oratoria* [D]. Yantai: Yantai University, 2021 (in Chinese).
- [35] 毕士川, 于慧娟, 蔡友琼, 等. 重金属 Cd 在不同水产品中的含量及污染状况评价 [J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(4): 181-185.
BI S C, YU H J, CAI Y Q, et al. Assessment on cadmium pollution of aquatic products in Shanghai's market [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 32(4): 181-185 (in Chinese).
- [36] 国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2022 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. National food safety standard - Limits of contaminants in food: GB 2762—2022 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2022 (in Chinese).
- [37] 澳门特别行政区第 23/2018 号行政法规, 食品中重金属污染物最高限量 [S]. 2018.
Administrative Regulation No. 23/2018 of the Macao Special Administrative Region. Maximum Limits of Heavy Metal Contaminants in Food [S]. 2018 (in Chinese).
- [38] 香港特别行政区政府食品安全中心, 2018 年食物搀杂 (金属杂质含量) (修订) 规例 [S]. 2018.
Center for Food Safety of the Government of the Hong Kong Special Administrative Region. Food Adulteration (Metallic Contamination) (Amendment) Regulation 2018 [S]. 2018 (in Chinese).
- [39] 中国台湾“卫福部食药署”. 食品中污染物质及毒素卫生标准 [S]. 2023.
Taiwan Province of China “Food and Drug Administration, Ministry of Health and Welfare”. Hygienic standards for contaminants and toxins in food [S]. 2023 (in Chinese).
- [40] European Commission (EU) 2023/915. Regulation on the maximum levels of certain contaminants in food [S]. 2023
- [41] BAKI M A, HOSSAIN M M, AKTER J, et al. Concentration of heavy metals in seafood (fishes, shrimp, lobster and crabs) and human health assessment in Saint Martin Island, Bangladesh [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 159: 153-163.
- [42] Ministry of Food and Drug Safety. Korean Food Code [S]. 2021.
- [43] 中华人民共和国商务部. 出口商品技术指南水海产品 [S]. 2005.
Ministry of Commerce of the People's Republic of China. Technical guidelines for export commodities and aquatic products [S]. 2005

(in Chinese).

- [44] Government of Turkey. Turkish Food Code[S]. 2011.
- [45] ANANDKUMAR A, NAGARAJAN R, PRABAKARAN K, et al. Bioaccumulation of trace metals in the coastal Borneo (Malaysia) and health risk assessment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 145: 56-66.
- [46] 刘素华, 张鑫, 曹小丽, 等. 2018 年济南市市售梭子蟹不同部位铅、镉含量调查 [J]. 预防医学论坛, 2020, 26(4): 313-315.
LIU S H, ZHANG X, CAO X L, et al. Study on lead and cadmium in contents different parts of commercial portunus trituberculatus, Jinan city, 2018[J]. *Preventive Medicine Tribune*, 2020, 26(4): 313-315 (in Chinese).
- [47] KARAR S, HAZRA S, DAS S. Assessment of the heavy metal accumulation in the Blue Swimmer Crab (*Portunus pelagicus*), northern Bay of Bengal: Role of salinity[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 143: 101-108.
- [48] ORTEGA P, AGUILAR VITORINO H, GREEN S, et al. Experimental effects of cadmium on physiological response of *Callinectes danae* (Crustacea, Portunidae) from environments with different levels of Cd contamination[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2022, 251: 109210.
- [49] 张艳, 韩雅荃, 黄翠玲, 等. 三疣梭子蟹体内镉的蓄积特性及相应防控 [J]. 中国水产科学, 2021, 28(9): 1208-1219.
ZHANG Y, HAN Y Q, HUANG C L, et al. Accumulation specificity and corresponding control of cadmium in *Portunus trituberculatus*[J]. *Journal of Fishery Sciences of China*, 2021, 28(9): 1208-1219 (in Chinese).
- [50] YILMAZ A B, YILMAZ L. Influences of sex and seasons on levels of heavy metals in tissues of green tiger shrimp (*Penaeus semisulcatus* de Hann, 1844)[J]. *Food Chemistry*, 2007, 101(4): 1664-1669.
- [51] GROSELL M, WOOD C M. Copper uptake across rainbow trout gills: Mechanisms of apical entry[J]. *The Journal of Experimental Biology*, 2002, 205(Pt 8): 1179-1188.
- [52] AHEARN G A, MANDAL P K, MANDAL A. Mechanisms of heavy-metal sequestration and detoxification in crustaceans: A review[J]. *Journal of Comparative Physiology. B, Biochemical, Systemic, and Environmental Physiology*, 2004, 174(6): 439-452.
- [53] BURY N R, WALKER P A, GLOVER C N. Nutritive metal uptake in teleost fish[J]. *The Journal of Experimental Biology*, 2003, 206(Pt 1): 11-23.
- [54] CHENG C H, MA H L, DENG Y Q, et al. Oxidative stress, cell cycle arrest, DNA damage and apoptosis in the mud crab (*Scylla paramamosain*) induced by cadmium exposure[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128277.
- [55] 牛红鑫, 吕沈亮, 樊辰悦, 等. 梭子蟹、虾蛄不同组织中镉残留量及暴露评估 [J]. 上海预防医学, 2023, 35(8): 735-739.
NIU H X, LV S L, FAN C Y, et al. Assessment of cadmium residues and exposure in different tissues of *Portunus trituberculatus* and *Oratosquilla oratoria*[J]. *Shanghai Journal of Preventive Medicine*, 2023, 35(8): 735-739 (in Chinese).
- [56] WANG G Z, LI S J, ZENG C S, et al. Status of biological studies and aquaculture development of the mud crab, *Scylla serrata*, in China: An experimental ecological studies[J]. *Aquaculture International*, 2005, 13(5): 459-468.
- [57] WANG S, JI C L, LI F, et al. Toxicological responses of juvenile Chinese shrimp *Fenneropenaeus chinensis* and swimming crab *Portunus trituberculatus* exposed to cadmium[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 234: 113416.
- [58] LIU Q, XU X Q, ZENG J N, et al. Heavy metal concentrations in commercial marine organisms from Xiangshan Bay, China, and the potential health risks[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 141: 215-226.
- [59] VISWANATHAN C, RAMAKRISHNAN A R, SELVANAYAGAM M, et al. Heavy metal levels in different tissues of the Blue Swimming crab (*Portunus pelagicus*, Portunidae) collected from Ennore Estuary[J]. *International Journal of Research in Fisheries and Aquaculture*, 2013, 3: 1-6.
- [60] 曹欢, 胡钰梅, 潘迎捷, 等. 水产品中重金属异质性导致的风险 [J]. 生态毒理学报, 2021, 16(6): 161-173.
CAO H, HU Y M, PAN Y J, et al. Risk caused by heterogeneity of heavy metals in aquatic products[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2021, 16(6): 161-173 (in Chinese).
- [61] BERVOETS L, BLUST R. Metal concentrations in water, sediment and gudgeon (*Gobio gobio*) from a pollution gradient: Relationship with fish condition factor[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 126(1): 9-19.
- [62] BAO C, CAI Q, YING X Y, et al. Health risk assessment of arsenic and some heavy metals in the edible crab (*Portunus trituberculatus*) collected from Hangzhou Bay, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 173: 113007.
- [63] 朱燕莉, 吴雪莉, 张崑, 等. 市售 3 种螃蟹镉污染测定及食用风险评估 [J]. 成都大学学报 (自然科学版), 2022, 41(2): 133-136,145.
ZHU Y L, WU X L, ZHANG Y, et al. Determination of cadmium pollution and edible risk assessment in three kinds of crabs sold in market[J]. *Journal of Chengdu University (Natural Science Edition)*, 2022, 41(2): 133-136,145 (in Chinese).
- [64] HE J, XUAN F J, SHI H, et al. Comparison of nutritional quality of three edible tissues of the wild-caught and pond-reared swimming crab (*Portunus trituberculatus*) females[J]. *LWT*, 2017, 75: 624-630.
- [65] 李敏. 水产品中镉污染的安全评价及其不同形态的影响研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
LI M. Safety Assessment of Cadmium Pollution in Aquatic Products and the Research into the Influence of Cadmium in Different Forms[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008 (in Chinese).

- [66] 赵艳芳, 宁劲松, 翟毓秀, 等. 镉在海藻中的化学形态 [J]. 水产学报, 2011, 35(3): 405-409.
ZHAO Y F, NING J S, ZHAI Y X, et al. Speciation analysis of cadmium in seaweed[J]. Journal of Fisheries of China, 2011, 35(3): 405-409 (in Chinese).
- [67] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [68] 王国莉, 陈孟君, 范红英, 等. 四种土壤重金属形态分析方法的对比研究 [J]. 浙江农业学报, 2015, 27(11): 1977-1983.
WANG G L, CHEN M J, FAN H Y, et al. Comparison of four speciation analytical methods for soil heavy metals[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2015, 27(11): 1977-1983 (in Chinese).
- [69] 喻华, 秦鱼生, 陈琨, 等. 水稻土镉形态分布特征及其生物效应研究 [J]. 西南农业学报, 2017, 30(2): 452-457.
YU H, QIN Y S, CHEN K, et al. Distribution characteristics of cadmium forms and its correlation with biological effect in paddy soil[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2017, 30(2): 452-457 (in Chinese).
- [70] 王俊丽, 任建国. 镉在不同类型蕹菜 (*Ipomoea aquatica* forsk.) 中的积累及其化学形态和分子分布 [J]. 生态学杂志, 2014, 33(6): 1594-1600.
WANG J L, REN J G. Accumulation, chemical forms and molecular distribution of Cd in two water spinach genotypes[J]. Chinese Journal of Ecology, 2014, 33(6): 1594-1600 (in Chinese).
- [71] 张皓东. 滇池水葫芦富集砷、铅、镉形态模拟研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
ZHANG H D. Study on Speciation Simulation of Arsenic, Lead and Cadmium Enriched by Water hyacinth in Dianchi Lake[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2012 (in Chinese).
- [72] 朱桓毅. Sb、As、Cd 胁迫下蜈蚣草体内重金属形态、酶活性与细胞自噬的关系 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
ZHU H Y. Relationship between heavy metal forms, enzyme activities and autophagy in *Pteris vittata* under Sb, As and Cd stress[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019 (in Chinese).
- [73] 杨红霞, 刘巍, 李冰, 等. 体积排阻高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定印度芥菜中镉的形态 [J]. 分析化学, 2009, 37(10): 1511-1514.
YANG H X, LIU W, LI B, et al. Speciation analysis of cadmium in Indian mustard (*Brassica juncea*) by size exclusion chromatography-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 37(10): 1511-1514 (in Chinese).
- [74] 于洋, 罗盛旭, 肖钰杰, 等. 富硒土壤-蔬菜中硒、镉含量和镉形态的分布及其相关性 [J]. 环境化学, 2015, 34(4): 798-800.
YU Y, LUO S X, XIAO Y J, et al. Distribution and correlation of selenium, cadmium content and cadmium species in selenium-rich soils and vegetables[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(4): 798-800 (in Chinese).
- [75] 尚德荣. 海藻中砷、铝、镉形态分析技术的研发与应用 [Z]. 山东省, 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 2013-05-24.
SHANG D. Development and application of morphological analysis techniques for arsenic, aluminum and cadmium in seaweeds[Z]. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shandong Province, 2013-05-24 (in Chinese).
- [76] 赵艳芳, 尚德荣, 宁劲松, 等. 体积排阻高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱法测定紫菜中镉 (Cd) 的形态 [J]. 水产学报, 2012, 36(1): 148-152.
ZHAO Y F, SHANG D R, NING J S, et al. Speciation analysis of cadmium in laver by size exclusion chromatography-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2012, 36(1): 148-152 (in Chinese).
- [77] 廖琳. 海豚肝脏中元素含量及铜、镉化学形态的研究 [D]. 成都: 四川大学, 2002.
LIAO L. Study on element content and chemical speciation of copper and cadmium in dolphin liver[D]. Chengdu: Sichuan University, 2002 (in Chinese).
- [78] 吴晓萍, 廖艳, 章超桦, 等. 柠檬酸和琥珀酸提取牡蛎匀浆液中镉的研究 [J]. 上海海洋大学学报, 2011, 20(3): 462-467.
WU X P, LIAO Y, ZHANG C H, et al. Study on the extraction of cadmium from oyster homogenate by succinic acid and citric acid[J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2011, 20(3): 462-467 (in Chinese).
- [79] 田姣姣, 林洪, 刘天红, 等. 三疣梭子蟹可食用部位镉组分的逐级提取及分子质量分布特征 [J]. 食品工业科技, 2020, 41(12): 221-226.
TIAN J J, LIN H, LIU T H, et al. Sequential extraction of cadmium in edible parts of *Portunus trituberculatus* and the molecular weight distribution[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(12): 221-226 (in Chinese).
- [80] 章红, 杨婷婷, 黄东, 等. 水产品中镉的初步形态分析及无机镉方法学研究 [J]. 肉类工业, 2016(12): 34-37.
ZHANG H, YANG T T, HUANG D, et al. Study on the preliminary morphological analysis of cadmium and inorganic cadmium methodology in aquatic products[J]. *Meat Industry*, 2016(12): 34-37 (in Chinese).
- [81] 赵艳芳, 宁劲松, 尚德荣, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定海水贝类中无机离子镉 [J]. 分析化学, 2016, 44(8): 1277-1280.
ZHAO Y F, NING J S, SHANG D R, et al. Determination of free inorganic cadmium ions in marine bivalves by high performance

- liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(8): 1277-1280 (in Chinese).
- [82] 姜芳, 崔艳梅, 刘鸽, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定海洋贝类中的无机镉离子[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(3): 799-803.
- JIANG F, CUI Y M, LIU G, et al. Determination of inorganic cadmium ion in marine shellfish by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(3): 799-803 (in Chinese).
- [83] 田姣姣. 三疣梭子蟹不同部位镉赋存形态的分析与表征[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2019.
- TIAN J J. Analysis and characterization of cadmium speciation in different parts of *Portunus trituberculatus*[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2019 (in Chinese).
- [84] 冯瑞雪, 林洪, 隋建新, 等. 三疣梭子蟹经过蒸煮和模拟消化后镉的变化[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(17): 7067-7073.
- FENG R X, LIN H, SUI J X, et al. Changes of cadmium in *Portunus trituberculatus* after cooking and simulated digestion[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(17): 7067-7073 (in Chinese).
- [85] CHIOCCETTI G, JADÁN-PIEDRA C, VÉLEZ D, et al. Metal(loid) contamination in seafood products[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57(17): 3715-3728.
- [86] WEI Z G, WONG J W, CHEN D Y. Speciation of heavy metal binding non-protein thiols in *Agropyron elongatum* by size-exclusion HPLC-ICP-MS[J]. *Microchemical Journal*, 2003, 74(3): 207-213.
- [87] 赵艳芳, 尚德荣, 宁劲松, 等. 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.
- ZHAO Y F, SHANG D R, NING J S, et al. Speciation analysis of cadmium in marine bivalves by size exclusion chromatography-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(5): 681-686 (in Chinese).
- [88] 李梦莹, 王成生, 毕珏, 等. 食品中重金属的人体健康风险评估方法研究进展[J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2021, 50(1): 1-9.
- LI M Y, WANG C C, BI J, et al. Human health risk assessment of heavy metals in food: A review[J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition)*, 2021, 50(1): 1-9 (in Chinese).
- [89] 齐自元, 曹欢, 胡钰梅, 等. 海产品与淡水产品中重金属的差异性及其风险评价[J]. *水产学报*, 2022, 46(7): 1246-1256.
- QI Z Y, CAO H, HU Y M, et al. Differences and risk assessment of heavy metals in seafood and freshwater products[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2022, 46(7): 1246-1256 (in Chinese).
- [90] US EPA. Office of Water Regulations and Standard: Guidance manual for assessing human health risks from chemically contaminated fish and shellfish[R]. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA-503/8-89-002. 1989.
- [91] 汪鹏程. 不同食品基质中镉的生物可及性和体内外生物利用率研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2019.
- WANG P C. Study on the Bioaccessibility *in Vitro* and Bioavailability *in Vivo* and *in Vitro* of Cadmium from Various Food[D]. Wuhan: Wuhan University of Light Industry, 2019 (in Chinese).
- [92] MISHRA H, SINGH J, KARMAKAR S, et al. An integrated approach for modeling uncertainty in human health risk assessment[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(40): 56053-56068.
- [93] 杨臻, 宋金龙, 韩刚, 等. 三疣梭子蟹中镉膳食暴露风险评估[J]. *农产品质量与安全*, 2022(3): 17-23.
- YANG Z, SONG J L, HAN G, et al. Risk assessment of dietary exposure to cadmium in *Portunus trituberculatus*[J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2022(3): 17-23 (in Chinese).
- [94] ABU NOMAN M, FENG W H, ZHU G H, et al. Publisher Correction: Bioaccumulation and potential human health risks of metals in commercially important fishes and shellfishes from Hangzhou Bay, China[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12: 6909.
- [95] YANG L P, WANG D J, XIN C L, et al. An analysis of the heavy element distribution in edible tissues of the swimming crab (*Portunus trituberculatus*) from Shandong Province, China and its human consumption risk[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 169: 112473.