

黄海五类典型海产食品中 ^{210}Po 水平

董信芳¹, 陈凌¹, 潘竞舜¹, 王建超¹, 周树立¹, 曹钟港², 潘自强³

1. 中国原子能科学研究院 辐射安全研究所, 北京 102413;

2. 浙江省辐射环境监测站, 浙江 杭州 310012; 3. 中国核工业集团有限公司 科技委, 北京 100822

摘要:对我国黄海海域典型水产品中 ^{210}Po 的水平进行了调查研究。2016年在山东荣成和江苏连云港两个重要渔产区采样, 用“三酸湿灰化法”、银片自沉积和半导体 α 谱仪分析测量了5大类22种典型可食用海产品中 ^{210}Po 水平, 探测下限为 2.2×10^{-2} Bq/kg(鲜)。结果显示: 不同海产品可食用部分中 ^{210}Po 比活度范围为 $1.17 \times 10^{-1} \sim 6.58 \times 10$ Bq/kg(鲜), 总体上看贝类普遍高于15 Bq/kg(鲜), 其次是甲壳类均值为13.2 Bq/kg(鲜); 头足类、鱼类不同物种之间存在较大差异, 但一般低于10 Bq/kg(鲜); 不同采集地海产品中 ^{210}Po 水平存在明显差异。2016年秋季黄海各类海产品中 ^{210}Po 水平(除头足类)高于UNSCEAR 2000年报告建议的全球代表性水平约1倍。与1977—1978年海产食品 ^{210}Po 水平调查结果相比, 本次调查 ^{210}Po 水平总体略低。

关键词: 黄海; 海产品; ^{210}Po ; 贝类; 湿灰化; 半导体 α 谱仪

中图分类号: TL7 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)01-0067-07

doi: 10.7538/hhx.2018.40.01.0067

^{210}Po Level in Five Kinds of Typical Aquatic Products From the Yellow Sea of China

DONG Xin-fang¹, CHEN Ling¹, PAN Jing-shun¹, WANG Jian-chao¹, ZHOU Shu-li¹,
CAO Zhong-gang², PAN Zi-qiang³

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(133), Beijing 102413, China;

2. Environmental Radiation Monitoring Center of Zhejiang Province, Hangzhou 310012, China;

3. Science and Technology Commission, China National Nuclear Corporation(CNNC), Beijing 100822, China

Abstract: This paper focuses on the ^{210}Po level of typical aquatic products in China. In 2016, aquatic samples were collected in two of the most important fishery area along the Yellow Sea coastal, Rongcheng of Shandong province and Lianyungang of Jiangsu province. ^{210}Po in 22 typical seafood species of 5 categories were analyzed and measured by the method of acid wet ashing and PIPS alpha spectrometer, whose detection limit was 2.2×10^{-2} Bq/kg fresh weight. The results show that ^{210}Po level of the various seafood edible part ranges $1.17 \times 10^{-1} \sim 6.58 \times 10$ Bq/kg fresh weight, generally the highest for shellfish and followed by crustaceans, whereas there are big differences between specific species of cephalopods, fish and algae, generally less than 10 Bq/kg fresh weight. There is a certain difference of the ^{210}Po

收稿日期: 2017-10-17; **修订日期:** 2017-11-21

作者简介: 董信芳(1986—), 男, 山东济宁人, 博士研究生, 助理研究员, 主要从事辐射防护、辐射监测、辐射环境安全相关研究,

E-mail: dong-xinfang2918@163.com

level in the samples from different sites, as Rongcheng indicates higher than that in Lianyungang. The ^{210}Po concentrations in all kinds of seafood (except cephalopods) from the Yellow Sea in 2016 autumn are one time higher than those of global representative concentrations reported by UNSCEAR 2000. Compared with the results of seafood radionuclides survey in 1977-1978, ^{210}Po level in the Yellow Sea seafood samples is somewhat lower in this investigation.

Key words: the Yellow Sea; seafood; ^{210}Po ; shellfish; wet-ashing; semiconductor alpha spectrometer

^{210}Po 是地壳中 ^{238}U 衰变系中的 α 放射性核素,半衰期为138.4 d, α 粒子能量为5.38 MeV。大气中的 ^{210}Pb 和 ^{210}Po 经过干湿沉降作用进入水体,水中胶体和有机颗粒物对 ^{210}Po 有较强的吸附作用。人体可通过吸入 ^{222}Rn 及其子体、摄取水和食物摄入 ^{210}Po ,其中摄食是 ^{210}Po 进入人体最主要的途径。由于水生食物链各营养级对 ^{210}Po 有强烈的生物浓集和生物放大作用,海洋生物尤其显著,使得海产食品成为人体 ^{210}Po 的主要来源^[1-2]。20世纪70年代末至90年代初开展的几次全国性的食品放射性及其所致居民剂量调查工作中部分涉及水产品中 ^{210}Po 水平^[3-6]。

国内外研究中对水产品中 ^{210}Po 的分析绝大多数采用湿灰化和金属自沉积方法^[7-9],并通过在每个分析样品中加入的一定量的 ^{209}Po 标准溶液以测定样品中 ^{210}Po 的化学产额,或以 ^{210}Po - ^{210}Pb 平衡标准溶液作为模拟样品测定整个方法流程对 ^{210}Po 的平均放化回收率。对 ^{210}Po 的测量,随着探测器技术的发展,曾使用流光式正比计数器、ZnS(Ag)闪烁体 α 探测器、高压屏栅电离室、金硅面垒半导体谱仪等探测器进行测量,现在使用的钝化离子注入半导体(PIPS) α 谱仪在探测效率、灵敏度和探测下限方面都有了很大提高。由于多年来相关方法技术的不断发展,不同实验室在具体分析流程、反应条件、仪器装置等方面有所差别,方法及流程有待进一步优化。同时由于海产品 ^{210}Po 调查中样本数量的有限性,样品采集的代表性尤为重要。

近年来国内研究机构重新关注到水产品中 ^{210}Po 活度浓度较高,本工作拟开展对我国黄海典型水产品中 ^{210}Po 水平的研究,从水产品的采集、湿灰化分析和 ^{210}Po 测量方法及流程,对山东荣成(黄海北部)和江苏连云港(黄海中部)两个渔产区海产品中 ^{210}Po 水平进行调查研究,并对调查结果进行分析和讨论。

1 采样及预处理

1.1 采样

水产品样品的采集、保存和预处理是放射性调查工作的重要环节,对调查结果的可靠性十分重要。水产样品采集的代表性主要体现在采集种类、采集地点和采集时间三个方面,由于我国水产样品总量巨大,种类丰富,而且产地众多,所采样品的典型性和代表性十分重要。

黄海是一个半封闭、全部位于大陆架的浅海,其被陆地所包围并且有大量的河流淡水输入,营养盐含量较高^[10],是我国重要的海洋捕捞和海水养殖渔业产区^[11]。采样计划的制定主要参考历年《中国渔业年鉴》^[12]、《中国渔业统计年鉴》^[13]以及渔业学、渔场学相关资料^[11],选定黄海北部的山东省荣成市和黄海中部的江苏省连云港市作为此次调查的采样地点,并提前对采样地及其水产种类进行实地调研。由于黄海海域具有经济价值的可食用水产品种类高达上百种,然而任何调查在规模和数量上都是有限的,因而此次采集的样品均为产量长期较高、居民食用量大且分布广的典型品种,它们分属贝类、甲壳类、头足类、鱼类和藻类等5个大类^[13],牡蛎、南美白对虾、梭子蟹、鲑鱼、鲈鱼等22个具体品种。

在该年渔汛期和养殖产品收获季节(一般为秋季),通过养殖基地捕捞、近海随船捕捞或在码头直接从渔船采集刚上岸的较远海域鲜活样品,个别典型远海种类为当地水产集市购买新鲜样品。由于 ^{210}Po 在水生生物体内的积累程度会随时间增长,所以采样个体尺寸应符合一般食用要求,剔除其中过小或过大的个体。每个种类的采集量不低于1 kg,较大的鱼类、头足类则至少采集3只。由于现场通常不具备处理条件,样品采集后及时清洗并用自封袋独立封装,直接冷冻保存,并尽快随采样人员运抵实验室。

1.2 样品预处理

样品在实验室中预处理应当及时,防止样品变质腐烂、²¹⁰Po的衰变损失或者样品污染等对²¹⁰Po分析测量结果造成影响。样品预处理前始终冷冻保存($<-10\text{ }^{\circ}\text{C}$),并确保采样和预处理时间间隔不超过10 d,水产样品的预处理步骤依次是:解冻、剖取可食部分、清洗、称量、干燥和研磨。

对于海产品,不同器官组织中²¹⁰Po浓度差异很大。因此根据研究目的对“可食部分”作出统一的规定,原则是:(1)尽量符合我国大部分居民的食用习惯;(2)取样处理方便;(3)同类海产品取的“可食部分”相同。按照这个原则,贝类取全部柔软组织,较大虾类仅取虾肉并挑除沙线,毛虾取整体,蟹类取膏、黄和肉质,头足类和鱼类取肌肉组织,海带取叶片部分。某些部位被部分地区作为可食部分的,如鱼头、鱼骨、鱼内脏、鱼籽、虾头、虾壳等器官,在本研究中则作为不可食部分而弃去。

由于我国不同地区对相同种类的水产品烹饪方式复杂繁多,而各种烹饪方式对居民最终摄入水产品²¹⁰Po的影响研究较少,结论尚不确定,因此样品处理时参考了国内外其他研究,暂不做任何烹饪处理,直接对以上样品可食用部分各取约鲜重200 g,流水冲洗血污杂质后,沥干、剪碎、称重,置于75 $^{\circ}\text{C}$ 恒温烘干箱中连续烘干约24 h,直至称重不再变化,以鲜、干样品净重计算样品干鲜比。冷却后用万用粉碎机研磨成均匀粉末状,装入磨砂口玻璃瓶中,冷藏保存以备分析。

1.3 试剂和仪器

浓 HNO_3 、浓 HClO_4 、浓 HCl 、 $w=25\%$ H_2O_2 、抗坏血酸、盐酸羟胺、柠檬酸钠、0.5 mol/L HCl 溶液和去离子水,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;纯度为99.99%的圆形银片(厚0.5 mm、直径23 mm)、2000目水砂纸,市售。Eckert&Ziegler公司²⁰⁹Po标准物质用1 mol/L HCl 溶液稀释,经一级计量站重新标定比活度为 $9.79\times 10^{-2}\text{ Bq/g}$,不确定度2.6%。

FN3101-3数显控温鼓风烘干箱,温控范围:室温 $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$,弗恩森(北京)公司;AR423CN分析天平,量程0.001 $\sim 420\text{ g}$,精度0.001 g,美国OHAUS公司;FW100粉碎机,天津泰斯特仪器有限公司;数显控温DB-1电热板(温控范围:室温 $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$),北京中仪泓瑞科技发展有限公司;HJ-6多头磁力加热搅拌器,常州国华电器有限公司;银片自沉积装置,自制;7200型PIPS α 谱仪

(八探头),美国Canberra公司。

2 分析和测量

2.1 化学分析和自沉积

样品中²¹⁰Po化学分析采用浓 HNO_3 -浓 HClO_4 -浓 HCl “三酸湿灰化”和银片自沉积的方法,并以²⁰⁹Po标准溶液对²¹⁰Po的放化回收率进行定量。具体步骤如下所示。

(1)用100 mL烧杯称取贝类、甲壳类、头足类样品粉末约1 g,鱼类、藻类和其他类样品粉末约3 g,分别用移液管加入0.1 Bq的²⁰⁹Po标准溶液和40 mL浓 HNO_3 ,可浸泡过夜或低温加热($\leq 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)至固体基本消失。

(2)用电热板120 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌,泡沫消失后盖上表面皿,加热蒸煮并不断滴加25%的 H_2O_2 ,使溶液呈清亮无粘性的液体,继续蒸发至近干,产生浅色透明晶体。水产样品中的油脂成分较难彻底消化,若消化不彻底将严重降低²¹⁰Po自沉积效率。由于实验发现油脂中几乎不含有²¹⁰Po,故在溶液明显分为油相和水相后,可以采用分液漏斗或冷却凝固的办法直接去除上层油相,再继续将溶液蒸至近干。

(3)移去蒸发皿,加入5 mL浓 HClO_4 ,以200 $^{\circ}\text{C}$ 蒸干,直至能产生白色残渣。由于样品用量和种类不同湿灰化速度也不同,若残渣发黑则可再加10 mL浓硝酸并重复(2)、(3)步骤。

(4)加入几毫升浓 HCl 浸没白色残渣并以80 $^{\circ}\text{C}$ 加热蒸干,重复1次,然后加入约50 mL 0.5 mol的 HCl 溶液,加热搅拌充分溶解残渣,并对样品中不溶性固体趁热过滤。样品中有机物消解充分时,最终溶液应呈无色透明状。

(5)将圆形银片的正面用2000目砂纸打磨光洁,并用无水乙醇漂洗后,正面朝下装入聚四氟乙烯加工的固定部件中^[7],在样品溶液中加入3 g抗坏血酸、1 g盐酸羟胺和200 mg柠檬酸钠并充分搅拌溶解,然后与样品烧杯、磁力搅拌加热仪、水浴装置组装成自沉积反应装置。加热70 $^{\circ}\text{C}$,磁力搅拌反应2 h,用²⁰⁹Po标准溶液示踪的全流程²¹⁰Po放化回收率平均为 $(78.6\pm 5.2)\%$ 。将银片用热的无水乙醇漂洗后取出并自然风干,用记号笔在背面备注样品编号和分析日期。

另取一个烧杯只加入0.1 Bq ²⁰⁹Po,在样品分析的同时在同一个电热板上做试剂空白实验,以确定在分析过程中所引入的试剂本底。

湿灰化是整个分析流程中最重要的一环,由于样品种类和样品量不同,需要随时调整湿灰化时长和各种试剂的用量,故采用反应节点控制的办法,即:样品浓 HNO_3 消解的终点为无色无粘性晶体状残渣,浓 HClO_4 灰化的终点是产生白色残渣,热过滤的终点是产生无色透明的均匀溶液,若一次不能达到理想效果则反复多次,根据样品性状的变化酌情增加相应试剂的用量。

2.2 ^{210}Po 测量

采用 α 谱仪,对经过自沉积并记录清晰的样品银片测量 48 h。样品中 ^{210}Po 含量计算公式如式(1)。

$$a(^{210}\text{Po}) = \left[\frac{A(^{209}\text{Po})(n_s(^{210}\text{Po}) - n_b(^{210}\text{Po}))}{n_s(^{209}\text{Po}) - n_b(^{209}\text{Po})} - A_b(^{210}\text{Po}) \right] \cdot \frac{1\ 000\omega}{m} \cdot e^{\lambda(^{210}\text{Po}) \cdot t} \quad (1)$$

其中: $a(^{210}\text{Po})$,海产样品中 ^{210}Po 比活度, Bq/kg (鲜); $A(^{209}\text{Po})$,加入 ^{209}Po 示踪剂的活度, Bq ; $n_s(^{210}\text{Po})$,样品源片 ^{210}Po 的计数; $n_b(^{210}\text{Po})$,试剂空白本底样品的自沉积银片上 ^{210}Po 能量道址上计数; $n_s(^{209}\text{Po})$,样品源片 ^{209}Po 的计数; $n_b(^{209}\text{Po})$,探测器 ^{209}Po 能量峰处的本底计数; $A_b(^{210}\text{Po})$,整个化学分析过程中引入的 ^{210}Po 总活度,通过多个试剂空白样品实际测得并计算平均值, Bq ; m ,分析样品的干样重, g ; ω ,样品的干鲜比,即干重与鲜重的百分比; $\lambda(^{210}\text{Po})$, ^{210}Po 衰变常量, d^{-1} ; t ,从样品采集到测量的时间间隔, d 。

由于不同海产食品中 $a(^{210}\text{Po})/a(^{210}\text{Pb})$ 、 $a(^{210}\text{Po})/a(^{210}\text{Bi})$ 比值差别较大,但一般远大于 $1^{[9]}$,并且 ^{210}Pb 半衰期(22.3 a)远大于 ^{210}Po (138.4 d),而样品处理分析及及时,采样到测量间隔时间相对较短。因此认为,公式(1)未考虑 ^{210}Pb 及其短寿命子体 ^{210}Bi 衰变修正,而仅考虑 ^{210}Po 的衰变修正,对总不确定度的影响可忽略。扩展总不确定度计算参考现有标准 HJ813-2016^[14]。

该分析测量方法对样品的 ^{210}Po 探测下限(LLD)计算公式如式(2)。

$$\text{LLD} = 1\ 000 \cdot \omega \cdot \frac{4.65 \sqrt{\frac{n_b(^{210}\text{Po})}{t_b^2}}}{m\eta\epsilon} \quad (2)$$

式中: t_b ,试剂空白本底样品测量时间; η , α 谱仪探测效率; ϵ ,样品分析中 ^{210}Po 平均化学产额。

若分析水产样品 $m = 5\ \text{g}$,干鲜比典型值为 25%, α 谱仪探测效率为 30%,测量 48 h 空白样品本底计数 $n_b = 15$, $\epsilon = 78.6\%$,可得方法的探测

下限为 $2.2 \times 10^{-2}\ \text{Bq/kg}$ (鲜)。

3 结果与讨论

3.1 黄海水产品中 ^{210}Po 水平

在 2016 年对黄海海域典型水产品进行采样,同种样品的产出方式基本相同,采集地点是同属全国重点渔产区的江苏连云港市连云区和山东省荣成市俚岛镇^[12],所采样品均为黄海海域产量最高、分布最广的典型可食用品种,具有较好的代表性。根据产出特点,贝类多为滩涂或近海养殖,甲壳类除斑节对虾和南美白对虾外均为海洋捕捞,头足类和鱼类(除荣成鲈鱼)均为海洋捕捞品种,海带为近海养殖。22 种 31 个海产品样品 ^{210}Po 测量结果列入表 1。由表 1 可知:2016 年 6 月在连云港周边采集的 14 种海产品中 ^{210}Po 比活度范围为 $1.17 \times 10^{-1} \sim 3.89 \times 10\ \text{Bq/kg}$ (鲜),中值为 $6.4\ \text{Bq/kg}$ (鲜),平均值为 $1.1 \times 10\ \text{Bq/kg}$ (鲜);其中 ^{210}Po 水平最高的是滩涂养殖的杂色蛤仔 $(3.89 \pm 0.12) \times 10\ \text{Bq/kg}$ (鲜),最低的是海水网箱养殖的南美白对虾肉 $(1.17 \pm 0.19) \times 10^{-1}\ \text{Bq/kg}$ (鲜)。10 月在荣成周边采集的 17 种海产品中 ^{210}Po 比活度范围为 $3.88 \times 10^{-1} \sim 6.58 \times 10\ \text{Bq/kg}$ (鲜),中值为 $1.3 \times 10\ \text{Bq/kg}$ (鲜),均值为 $1.7 \times 10\ \text{Bq/kg}$ (鲜),其中最高的是在滨海天然海水中网箱养殖的扇贝 $(6.58 \pm 0.43) \times 10\ \text{Bq/kg}$ (鲜),最低的是海水网箱养殖的鲈鱼 $(3.88 \pm 0.95) \times 10^{-1}\ \text{Bq/kg}$ (鲜)。黄海海域 22 种海产品 ^{210}Po 比活度范围为 $1.17 \times 10^{-1} \sim 6.58 \times 10\ \text{Bq/kg}$ (鲜),中值为 $1.0 \times 10\ \text{Bq/kg}$ (鲜),均值为 $1.4 \times 10\ \text{Bq/kg}$ (鲜),最小值样品为连云港南美白对虾肉,最大值为荣成扇贝。

3.2 不同种类的 ^{210}Po 水平差异

在连云港和荣成的 5 大类水产品中 ^{210}Po 的水平差异非常显著($P < 0.01$), ^{210}Po 在不同种类中的分布基本呈现相同的趋势。从 ^{210}Po 比活度范围及均值来看,连云港水产品中 ^{210}Po 比活度顺序为贝类 > 甲壳类 > 鱼类 > 头足类/藻类,荣成水产品 ^{210}Po 比活度顺序为贝类 > 甲壳类 > 头足类/鱼类/藻类。黄海海产食品 ^{210}Po 水平范围、均值及中值列入表 2。由表 2 可知:贝类的 ^{210}Po 水平显著高于其他种类,其次是甲壳类;鱼类略高于头足类,但同一大类不同物种之间 ^{210}Po 浓度往往存在较大差异,可能与它们在食物链所处的营养级、食性、捕食方式和生长周期都有关系^[15];藻类海

表 1 2016 年黄海五类水产品中²¹⁰Po水平比较
Table 1 Comparison of ²¹⁰Po level in five types of aquatic products from the Yellow Sea in 2016

类别	品种	产出方式	²¹⁰ Po比活度/(Bq·kg ⁻¹ (鲜))	
			连云港	荣成
贝类	牡蛎	海水养殖	(2.31±0.07)×10 ¹¹	(3.66±0.24)×10
	杂色蛤仔	海水养殖	(3.89±0.12)×10	(3.93±0.28)×10
	蛏	海水养殖	(1.86±0.06)×10	-
	紫贻贝	海水养殖	- ³⁾	(1.92±0.18)×10
	扇贝	海水养殖	-	(6.58±0.43)×10
甲壳类	斑节对虾	海水养殖	(1.05±0.04)×10	-
	南美白对虾	海水养殖	(1.17±0.19)×10 ⁻¹	(5.62±0.99)×10 ⁻¹
	中华管鞭虾	海洋捕捞	4.10±0.16	(1.40±0.20)×10
	鹰爪虾	海洋捕捞	-	(2.42±0.17)×10
	日本对虾	海洋捕捞	-	(1.04±0.09)×10
	虾蛄	海洋捕捞	-	(2.19±0.18)×10
	日本蛄	海洋捕捞	(1.18±0.04)×10	(1.31±0.13)×10
	梭子蟹	海洋捕捞	(2.26±0.08)×10	(2.43±0.19)×10
头足类	鱿鱼	海洋捕捞	(7.35±0.51)×10 ⁻¹	4.59±0.52
	章鱼	海洋捕捞	(3.12±0.18)×10 ⁻¹	-
	短蛸	海洋捕捞	-	4.69±0.52
海鱼类	小黄鱼	海洋捕捞	3.25±0.12	-
	带鱼	海洋捕捞	6.87±0.28	-
	鲆鱼 ²⁾		5.84±0.27	(3.88±0.95)×10 ⁻¹
	蓝点鲰	海洋捕捞	-	4.81±0.63
	黑鱼	海洋捕捞	-	1.73±0.48
藻类	海带	海水养殖	(6.60±0.29)×10 ⁻¹	3.06±0.41

注:1) 表中误差值均为单个样品的系统误差;
2) 连云港鲆鱼为海洋捕捞,荣成鲆鱼为近海网箱养殖;
3) -表示未检测该样品,下同

表 2 黄海海产食品²¹⁰Po水平范围、均值及中值
Table 2 Range, mean and median values of ²¹⁰Po level in the Yellow Sea seafood

种类	样本数	比活度/ (Bq·kg ⁻¹ (鲜))	比活度均值/ (Bq·kg ⁻¹ (鲜))	比活度中值/ (Bq·kg ⁻¹ (鲜))	UNSCEAR 2000 代表性比活度 ^[1] / (Bq·kg ⁻¹ (鲜))
贝类	7	(1.7~6.6)×10	34.5	36.6	15
甲壳类	12	1.2×10 ⁻¹ ~2.4×10	13.2	12.4	6
头足类	4	3.1×10 ⁻¹ ~4.7	2.6	2.7	15
海鱼类	6	3.9×10 ⁻¹ ~6.9	3.8	4.0	2.4

带中²¹⁰Po水平则相对较低。

与 UNSCEAR 2000 年报告^[1]对全球海洋食品中²¹⁰Po评估后所建议的代表性浓度相比,本工作的软体动物(包括腹足纲和头足纲)的贝类(腹足纲)、甲壳类、鱼类的比活度均比代表性浓度值高 1 倍左右,而软体动物的头足类(头足纲)的比活度则是代表性浓度的 1/5。

相关研究表明^[9, 15]:²¹⁰Po有向水生生物肝

胰腺、性腺、消化道等内脏器官浓集的趋势,贝类属于底栖虑食性动物,主要以沉降的动物碎屑、颗粒性有机物、浮游生物等为生,体内²¹⁰Po水平最高,另外与所定义的居民食用贝类海产品的方式有关,即通常居民把贝类的全部柔软组织作为可食部分,其中包括肌肉组织、消化器官、肝胰腺和性腺等。将荣成杂色蛤仔和扇贝的软组织解剖分离为肌肉组织(腹足和肉柱)和

消化器官后进行单独分析测量,结果列入表 3。由表 3 可知:杂色蛤仔和扇贝的消化器官中²¹⁰Po比活度分别高达 $(9.75 \pm 0.69) \times 10 \text{ Bq/kg}$ (鲜)和 $(1.60 \pm 0.11) \times 10^2 \text{ Bq/kg}$ (鲜),消化器官中²¹⁰Po浓度显著高于肌肉组织的值,而软组织整体²¹⁰Po水平处于两者之间。

表 3 两种贝类主要部位²¹⁰Po比活度

Table 3 ²¹⁰Po specific activity of main parts of two kinds of shellfish

种类	部位	$a(^{210}\text{Po})/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{干}))$	$a(^{210}\text{Po})/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{鲜}))$
杂色蛤仔	整体	$(2.32 \pm 0.17) \times 10^2$	$(3.93 \pm 0.28) \times 10$
	肌肉组织	$(1.02 \pm 0.85) \times 10^2$	$(1.75 \pm 0.15) \times 10$
	消化器官	$(5.29 \pm 0.38) \times 10^2$	$(9.75 \pm 0.69) \times 10$
扇贝	整体	$(3.43 \pm 0.22) \times 10^2$	$(6.58 \pm 0.43) \times 10$
	肌肉组织	$(1.03 \pm 0.99) \times 10^2$	$(1.98 \pm 0.19) \times 10$
	消化器官	$(8.05 \pm 0.55) \times 10^2$	$(1.60 \pm 0.11) \times 10^2$

表 4 连云港与荣成同类海产品中²¹⁰Po比活度的比较

Table 4 Comparison of ²¹⁰Po specific activity in same kind of marine products from Lianyungang and Rongcheng

种类	$a_{\text{荣成}}(^{210}\text{Po})/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{鲜}))$	$a_{\text{连云港}}(^{210}\text{Po})/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{鲜}))$	$a_{\text{荣成}}(^{210}\text{Po})/a_{\text{连云港}}(^{210}\text{Po})$
牡蛎	$(3.66 \pm 0.24) \times 10$	$(2.31 \pm 0.07) \times 10$	1.59
杂色蛤仔	$(3.93 \pm 0.28) \times 10$	$(3.89 \pm 0.12) \times 10$	1.01
南美白对虾	$(5.62 \pm 0.99) \times 10^{-1}$	$(1.17 \pm 0.19) \times 10^{-1}$	4.80
中华管鞭虾	$(1.40 \pm 0.20) \times 10$	4.10 ± 0.16	3.41
日本蟳	$(1.31 \pm 0.13) \times 10$	$(1.18 \pm 0.04) \times 10$	1.11
梭子蟹	$(2.43 \pm 0.19) \times 10$	$(2.26 \pm 0.08) \times 10$	1.08
鱿鱼	4.59 ± 0.52	$(7.35 \pm 0.51) \times 10^{-1}$	6.24
海带	3.06 ± 0.41	$(6.60 \pm 0.29) \times 10^{-1}$	4.64

由此可见,荣成和连云港虽同属黄海沿海,但荣成周围海域 8 物种的²¹⁰Po水平,5 种高于连云港沿海,3 种与之持平。这可能由于黄渤海周围河流注入、沿岸流以及人类工业活动等多种因素的差异,造成海水及颗粒有机物中²¹⁰Po浓度存在一定差异性,这种差异性随食物链逐级传递,最终使得荣成和连云港两组相同海产品中²¹⁰Po水平差异比较显著($0.01 < P < 0.05$)。

由于某一特定海域的生态系统中各种生物体内²¹⁰Po水平直接或间接地受到气候、洋流、陆源径流、人类工业活动以及海洋生物迁移等诸多因素的影响,目前尚难根据国内有限的资料数据和系统研究分析得出不同地域²¹⁰Po水平差异及变化的主要原因,因而在同一海域进行²¹⁰Po水平调查时进行多点采样是非常有必要的。

3.4 不同采样时间²¹⁰Po 水平比较

2016 年与 1977—1978 年黄海海产品中

3.3 不同采样地点的²¹⁰Po水平差异

连云港和荣成 9 种同类并且同样产出方式的海产品中²¹⁰Po比活度列入表 4。由表 4 可知:荣成 8 种海产品²¹⁰Po比活度均高于连云港海产品的值,二者比值最小为杂色蛤仔,最高值为鱿鱼,平均值为 2.98。

²¹⁰Po水平的比较结果列入表 5。由表 5 可知:1977—1978 年调查样品中^[3]有 7 种与 2016 年调查样品重合,分别是杂色蛤仔、紫贻贝、鱿鱼、短蛸、蓝点鲛、鲆鱼和海带,并且这两次调查对其“可食部分”的定义基本一致,它们的²¹⁰Po比活度范围从“未检出”到 $7.03 \times 10 \text{ Bq/kg}$ (鲜),其中比活度最高的为杂色蛤仔,最低为鲆鱼肉。若不考虑两次调查中处理分析方法和测量仪器上的具体差异所引起的不确定性,其中杂色蛤仔、紫贻贝、鱿鱼和海带等 4 种海产食品 2016 年²¹⁰Po水平($a_{2016} (^{210}\text{Po})$)不同程度地低于 1977—1978 年($a_{1977-1978} (^{210}\text{Po})$)测量值,其中差别最大为鱿鱼,最小为紫贻贝,鲆鱼有所上升,而考虑系统误差后短蛸和蓝点鲛变化不明显。对两组数据分析显示 $P > 0.05$,即 1977—1978 年与 2016 年相同海产食品样品中²¹⁰Po水平总体差异不显著。

表 5 2016 年与 1977—1978 年黄海海产品中²¹⁰Po水平的比较
Table 5 Comparison of ²¹⁰Po level in the Yellow Sea seafood in 2016 and 1977-1978

种类	$a_{2016} (^{210}\text{Po})/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{鲜}))$			$a_{1977-1978} (^{210}\text{Po})/$	$a_{2016} (^{210}\text{Po})/$
	连云港	荣成	均值	$(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{鲜}))^{[3]}$	$a_{1977-1978} (^{210}\text{Po})$
杂色蛤仔	$(3.89 \pm 0.12) \times 10$	$(3.93 \pm 0.28) \times 10$	3.91×10	7.03×10	0.56
紫贻贝	-	$(1.92 \pm 0.18) \times 10$	1.92×10	2.55×10	0.75
鱿鱼	$(7.35 \pm 0.51) \times 10^{-1}$	4.59 ± 0.52	2.67	6.66	0.40
短蛸	-	4.69 ± 0.52	4.69	$4.07^{1)}$	1.15
蓝点鲷	-	4.81 ± 0.63	4.81	4.44	1.08
鲆鱼	5.84 ± 0.27	$(3.88 \pm 0.95) \times 10^{-1}$	3.11	未检出	
海带	$(6.60 \pm 0.29) \times 10^{-1}$	3.06 ± 0.41	1.86	$2.60^{2)}$	0.72

注:1)、2)单位由原来的 Bq/kg(干)分别结合 2016 年荣成新鲜短蛸和连云港新鲜海带干鲜比 16.7%、8.6%换算成 Bq/kg(鲜),以便于直观比较

4 结 论

采用反应节点控制的“三酸湿灰化”、固定银片自沉积以及 PIPS α 谱仪分析测量水产品中²¹⁰Po水平的方法流程,并用该流程调查了黄海沿海山东荣成和江苏连云港的典型海产食品中²¹⁰Po水平,得到以下结论。

(1) 黄海不同种类可食用部分中²¹⁰Po水平差异明显。其中贝类最高,其次是甲壳类,鱼类、头足类的不同品种²¹⁰Po水平有较大差异,但一般低于 10 Bq/kg(鲜)。调查中,荣成网箱养殖扇贝中²¹⁰Po水平最高,连云港天然海水养殖南美白对虾肉中则最低。连云港和荣成相同种类样品²¹⁰Po水平的比较结果显示,荣成周围海域多数海产食品中²¹⁰Po水平不同程度地高于连云港周围海域,差异比较显著。

(2) ²¹⁰Po在贝类消化道、肝胰腺等器官有更高的浓集现象。与其他种类仅把肉质作为可食部分不同,居民一般食用贝类的全部柔软部分,由于我国贝类总产量和消费量仅次于鱼类,通过食用贝类可摄入²¹⁰Po并造成更大的辐射剂量,因此在今后的研究中应当引起特别的重视。

(3) 初步结果显示,2016 年秋季黄海贝类、甲壳类、鱼类可食部分²¹⁰Po浓度比 UNSCEAR 2000 年报告^[1]推荐的全球代表性浓度高约 1 倍,头足类则是该浓度的 1/5。本工作所涉及的海域各类海产品中²¹⁰Po水平,比 1977—1978 年对相同品种海产品可食部分的调查值略低,但是由于 1978 年以来国内分析测量的海产品较少,还需要获取更多实测数据以做进一步讨论。

参考文献:

[1] UNSCEAR. United nations scientific committee on the effects of atomic radiation, report to the general assembly, with scientific annexes, ISBN 92-1-

142238-8[R]. New York: United Nations Publication, 2000.

[2] 潘自强,刘森林,马吉增,等. 中国辐射水平[M]. 北京:原子能出版社,2010.

[3] 海产食品放射性调查编辑组. 海产食品放射性调查[G]. 北京:原子能出版社,1983.

[4] 张景源,诸洪达,主编. 中国食品放射性核素及所致内剂量[G]. 北京:中国环境科学出版社,1989.

[5] 朱昌寿,刘玉兰,徐宁,等. 中国食品和水天然放射性核素水平及其对居民所致内照射剂量[M]. 北京:原子能出版社,1991.

[6] 诸洪达,王守亮,孟玮,等. 我国膳食中⁹⁰Sr、¹³⁷Cs、²²⁶Ra、²²⁸Ra、²¹⁰Pb和²¹⁰Po含量及其所致内照射剂量[J]. 辐射防护,1993,13(2):85-92.

[7] Jia G, Belli M, Blasi M, et al. ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po determination in environmental samples[J]. Appl Radiat Isotopes, 2000, 53(1-2): 115-120.

[8] Matthews K, Kim C K, Martin P. Determination of Po-210 in environmental materials: a review of analytical methodology[J]. Appl Radiat Isotopes, 2006 (65): 267-279.

[9] Cherry M I, Cherry R D, Heyraud M. Polonium-210 and lead-210 in Antarctic marine biota and sea water[J]. Marine Biology, 1987, 96(3): 441-449.

[10] 王保栋,刘峰,战闰. 黄海生源要素的生物地球化学研究评述[J]. 黄渤海海洋,2001,19(2):99-106.

[11] 陈新军. 渔业资源与渔场学[M]. 北京:海洋出版社,2014.

[12] 中华人民共和国农业部渔业渔政管理局. 2015 中国渔业年鉴[M]. 北京:中国农业出版社,2015.

[13] 中华人民共和国农业部渔业渔政管理局. 2015 中国渔业统计年鉴[M]. 北京:中国农业出版社,2015.

[14] 中华人民共和国环境保护部. HJ 813-2016 水中钋-210的分析方法[S]. 北京:中国环境出版社,2016.

[15] Fowler S W. ²¹⁰Po in the marine environment with emphasis on its behaviour within the biosphere[J]. J Environ Radioact, 2011, 102(5): 448-461.