

调查研究

泥蚶无公害养殖水体中铜、铅、镉安全限量研究

王剑萍¹ 李学鹏² 励建荣² 段青源¹

(1. 宁波市海洋与渔业研究院, 浙江 宁波 315012;

2. 浙江工商大学食品、生物与环境工程学院, 浙江省食品安全重点实验室, 浙江 杭州 310035)

摘要:目的 为制定我国无公害泥蚶养殖规范中铜(Cu)、铅(Pb)、镉(Cd)的安全限量提供参考。方法 以泥蚶为实验生物,应用半静态双箱模型室内模拟了其铜、铅、镉的生物富集实验,通过对富集与排出过程中泥蚶体内铜、铅、镉的动态监测和对富集与排出过程中监测结果的非线性拟合,求泥蚶富集铜、铅、镉的吸收速率常数(k_1)、排出速率常数(k_2)、生物富集因子(BCF)、生物学半衰期($B_{1/2}$)等动力学参数。结果 泥蚶对铜、铅、镉的生物富集和排出都很缓慢,对铜、铅、镉的生物富集系数(BCF)分别为457.3、1 712.6、1 873.7,依次是镉>铅>铜;铜、铅、镉在泥蚶体内的生物学半衰期 $B_{1/2}$ 分别为39.4、106.6、91.2 d。结论 参考我国农业部无公害蚶标准NY 5135—2005及NY 5073—2001标准中关于铜、铅、镉的安全限量,通过BCF计算可得到泥蚶养殖水体中铜、铅、镉的安全限量。

关键词:蚶科;水产养殖;参考标准

Safety Levels of Cu, Pb, Cd in Non-Pollution

Tegillarca granosa of Aquaculture Water

WANG Jian-ping, LI Xue-peng, LI Jian-rong, DUAN Qing-yuan

(Ningbo Academy of Marine Fisheries, Zhejiang Ningbo, 315012, China)

Abstract: **Objective** To provide references for safety levels of Cu, Pb, Cd in non-pollution *Tegillarca granosa*. **Method** The bioconcentration and elimination of three kinds of Cu, Pb, and Cd in *Tegillarca granosa* were investigated in semi-static system. Kinetic parameters of bioconcentration were obtained from the two-compartment model by nonlinear curve fitting, including uptake rate constant (k_1), elimination rate constant (k_2), bioconcentration factor (BCF), and biological half-life ($B_{1/2}$). **Results** The values of BCF for Cu, Pb, Cd were 457.3, 1 712.6 and 1 873.7, respectively, and biological half-lives were 39.4, 106.6 and 91.2 d, respectively. The bioconcentration and elimination of heavy metals in shellfish occurred slowly. The bioconcentration ability order of *Tegillarca granosa* was Cd > Pb > Cu, and the biological half-life in *Tegillarca granosa* was Pb > Cd > Cu. **Conclusion** According to safety consumption limits of Cu, Pb and Cd in *Tegillarca granosa* in standards of NY 5135—2005 and NY 5073—2001 made by the Ministry of Agriculture, the safety levels of Cu, Pb, Cd in *Tegillarca granosa* of aquaculture water could be respectively obtained with BCF calculation.

Key word: Arcidae; Aquaculture; Reference Standards

海洋贝类是我国海水养殖的重要类群,年产量约为 1×10^4 万吨,约占我国海水养殖总量的80%,其中泥蚶、牡蛎、扇贝、贻贝等双壳贝类是主要的海水养殖种类。泥蚶(*Tegillarca granosa*),俗称花蚶、血蚶、粒蚶等,分布于印度洋及太平洋的热带、亚热带近岸海域,在中国主要分布在山东半岛以南诸海区。双壳贝类属滤食性生物,对一些重金属离子有高度的富集作用^[1-3],由于自身用于代谢的混合氧化系统存在缺陷,因而体内污染物的释放与鱼类和甲壳类动物相比慢得多,导致体内重金属含量较高^[4-6],其中,泥蚶是抽样调查中发生重金属超标现

象最多的双壳贝类之一。人们食用受重金属污染的贝类会造成不同程度的中毒现象^[7-9],泥蚶等双壳贝类体内重金属直接来源于其周围的水体环境,为保证养殖贝类的卫生和消费者食用贝类的安全,有必要针对性地开展泥蚶等双壳贝类养殖水体中重金属安全限量的研究。

生物富集系数(BCF)是评估污染物环境行为的重要参数,Banerjee等^[10]运用单箱(室)模型提出了一种简便的BCF快速测定法,在此基础上,许多学者对该方法从实验装置到理论、方法进行了改进,以双箱动力学模型为理论基础,提出了一种BCF的快速测定方法^[11-13],该方法不仅快速简便,而且测定结果可靠。近几年,王修林,薛秋红等又改进和发展了这一模型,并使之应用于一些海洋生物的富集

基金项目:宁波市重大科技攻关项目(2005C100093)

作者简介:王剑萍 女 助理工程师

动力学研究中^[14,15]。

本文采用半静态的双箱动力学模型,实验室内模拟研究了泥蚶对铜、铅、镉的生物富集,通过对富集和排出过程中泥蚶体内重金属的动态检测,量化了铜、铅、镉在泥蚶体内的生物富集系数 BCF,从而可根据生物体内重金属食品安全限量标准估算出养殖水体中的安全限量。本文为养殖水体中污染物的安全限量的确定提供了一个新的思路,其研究结果可为制定泥蚶无公害、健康化养殖规范提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

试剂 硝酸(保证试剂)、高氯酸(保证试剂)、30%过氧化氢(保证试剂)、超纯水、氯化镉(分析纯)、醋酸铅(分析纯)、硫酸铜(分析纯)。

仪器 Milli-Q 超纯水装置,美国 Millipore 公司; Mars-5 微波消解仪,美国 CEM 公司;均质器; SpectrAA-Duo 220FS/220 Z 型原子吸收分光光度计,美国 VARIAN 公司;多功能水质分析仪,北京丰杰兴源科技公司。

实验海水 宁波市海洋与渔业研究院苗种试验场育苗用水。海水先逐级沉淀,后经沙滤罐处理制得。水质分析结果显示,pH:8.0~8.3;盐度:26.5~28.1;氨氮:0.010~0.045 mg/L;亚硝酸盐:0.035~0.050 mg/L;硫化氢:0.000~0.005 mg/L;溶解氧:大于 6.0 mg/L;粪大肠菌群:小于 30 个/L;重金属本底值:镉 0.16 μg/L,铅 0.88 μg/L,铜 2.85 μg/L;符合 GB 3097—1997 中国一类海水标准。

实验生物 实验用泥蚶(*Tegillarca granosa*)来自污染较轻的浙江省宁波市海域,贝龄为 2 龄(年),平均壳长 2.75 cm,平均体重 7.50 g,壳长、体重相差 ±10% 左右。实验前洗刷干净,清除附着物,流水净化(国家一类海水标准)驯养 14 d,选择生长良好的个体进行实验。

生物饵料 扁藻(*Platymonas spp.*)

1.2 实验装置与方法

1.2.1 生物富集实验 实验在宁波市海洋与渔业研究院苗种试验场进行。实验分为富集和排出 2 个阶段,均在自然温度下进行。富集实验进行 30 d,实验期间海水平均温度为(15.5 ± 4.5)℃,盐度为 27.0 ± 0.5,pH 为 8.2 ± 0.1。排出实验进行 35 d,实验期间平均水温为(11.2 ± 2.4)℃,盐度为 27.5 ± 0.6,pH 为 8.1 ± 0.2。用增氧机连续充氧,实验期间海水中溶解氧均在 6.5 mg/L 以上。

富集阶段 实验在 9 个 300 L 的聚乙烯水族箱中进行,每个水箱中加入 250 L 含有不同重金属

浓度的海水溶液。每个水箱内放入 500 只净化泥蚶进行重金属的富集。参照国家海洋养殖用水水质标准和相关文献报道^[16-18],配制铜的暴露浓度为 10.65 μg/L;铅浓度为 5.10 μg/L;镉浓度为 6.32 μg/L,各重金属的浓度值均约等于国家海水水质标准的二类海水限量标准。实验采用半静态的方法,每天换 1 次同种浓度的实验海水,以保持水体中重金属浓度恒定。每天定时定量喂食(8:00 和 18:00 各投喂 1 次扁藻,扁藻密度为 2 × 10⁴ 细胞/ml)。喂食时,为保证泥蚶只从水体中富集重金属,将每个水箱的泥蚶分别取出放入含有扁藻的 40 L 溶液中,且喂食只进行 0.5 h。第 0、2、5、10、16、21、26 和 30 天各取 30 只,分成 3 份,每份 10 只。取出后,迅速清洗,剥壳,取软体组织,匀浆,冷冻,备分析。

排出阶段 富集实验结束后,将每个实验组中剩下的贝类置于容积约为 150 L 的聚乙烯水族箱中,在流水条件下进行暂养,流速 120 L/h。每天 8:00 和 18:00 各喂 1 次扁藻。第 0、2、5、11、17、23、29 和 35 天各取泥蚶 30 只,分成 3 份,每份 10 只。取出后,剥壳,取软体组织,匀浆,冷冻,备分析。

1.2.2 重金属测定

(1) 生物试样消化 取 1.00 g 泥蚶分析试样于消解罐中,先加入 2 ml 硝酸和 1 ml 过氧化氢进行冷消解。冷消解完毕,加入 3 ml 水,放入微波消解仪中进行消解。消化液用超纯水定容至 25 ml 比色管中,供测定。

(2) 测定方法 水体中重金属测定按照 GB 17378.4—1998 规定方法进行;生物体中重金属按照 GB/T 5009.12—2003、GB/T 5009.13—2003、GB/T 5009.15—2003 规定方法,铅的测定采用石墨炉原子吸收光谱法,铜和镉的测定采用火焰原子吸收光谱法。

1.2.3 生物富集系数(BCF)和半衰期($B_{1/2}$)的计算

生物富集系数 BCF 测定采用王修林的双箱模型方法^[16]。

生物富集系数 BCF 由公式(1)计算:

$$BCF = \frac{k_1}{k_2} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{C_A}{C_W} \quad (1)$$

式中 k_1 为泥蚶富集重金属的吸收速率常数、 k_2 为排出速率常数, C_W 为水体中重金属的浓度(μg/L), C_A 为泥蚶体内重金属的浓度(μg/g), t 为积累阶段的天数。

金属的生物学半衰期指的是生物体内的金属排出一半所需的时间,用公式(2)计算:

$$B_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_2} \quad (2)$$

生物体内重金属的含量 C_{Amax} 由公式 (3) 计算:

$$C_{Amax} = BCF \times C_W \tag{3}$$

2 结果与讨论

2.1 泥蚶对铜、铅、镉的生物富集及数据拟合结果

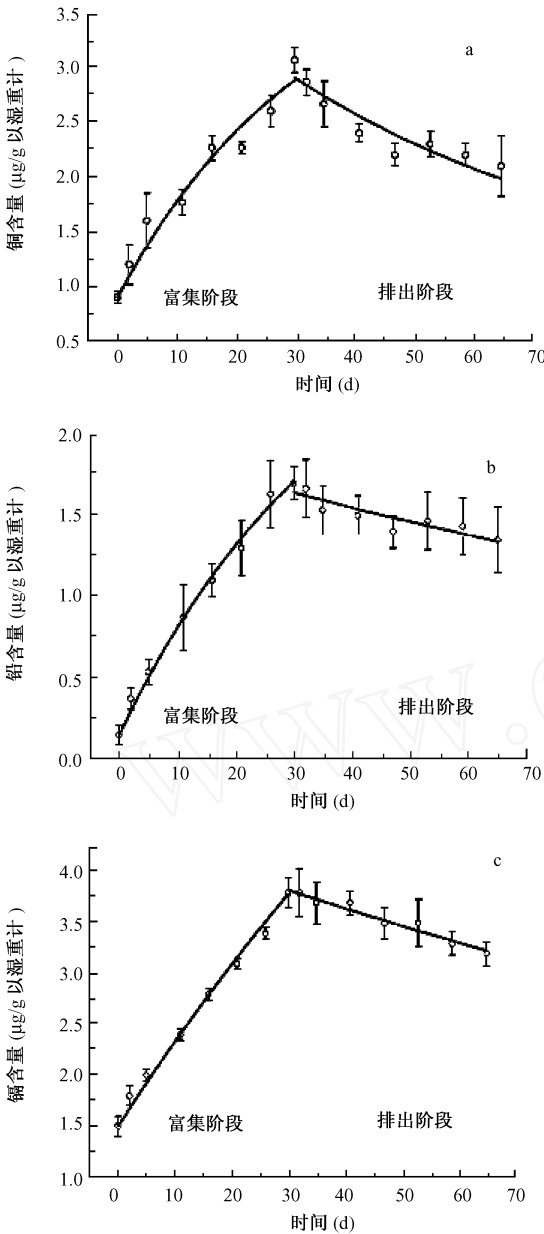


图 1 泥蚶对铜、铅、镉的生物富集曲线

2.2 泥蚶对铜、铅、镉的生物富集动力学参数

由 2.1 中对铜、铅、镉富集与排出过程的曲线拟合, 可得到吸收速率常数 k_1 , 排出速率常数 k_2 ; 然后根据公式 (1)、(2) 和 (3), 得到其它动力学参数 BCF、 C_{Amax} 、 $B_{1/2}$ 。表 1 列出了泥蚶对铜、铅、镉的富集动力学参数。

由表 1 可以得知, 泥蚶对铜、铅、镉的富集能力大小依次为镉 > 铅 > 铜, 生物富集系数 BCF 分别为铜 457.33、铅 1712.6、镉 1873.7; 生物学半衰期 $B_{1/2}$

表 1 泥蚶对不同浓度下的铜、铅、镉富集动力学参数

重金属	C_W ($\mu\text{g/L}$)	k_1	k_2	BCF	C_{Amax} ($\mu\text{g/g}$)	$B_{1/2}$ (d)
铜	10.65	8.049	0.0176	457.33	4.87	39.38
铅	5.10	11.132	0.0065	1712.6	8.73	106.64
镉	6.32	14.24	0.0076	1873.7	11.84	91.20

分别为: 铜 39.38、铅 106.64、镉 91.20 d。张少娜等^[19,20]研究了铅、镉不同浓度条件下太平洋牡蛎 (*Crassostrea gigas*) 和紫贻贝 (*Mytilus galloprovincialis*) 的动力学参数, 发现太平洋牡蛎对铅、镉的 BCF 分别为 446.1 ~ 692.2 和 880.6 ~ 986.3, 生物学半衰期 $B_{1/2}$ 分别为: 19.9 ~ 50.8、33.2 ~ 43.3; 紫贻贝对铅、镉的 BCF 分别为 1151 ~ 1483 和 783.4 ~ 924.4, 生物学半衰期 $B_{1/2}$ 分别为: 27.8 ~ 33.7、27.1 ~ 73.5。与本文结果比较可以看出, 泥蚶对铅、镉的生物富集能力高于太平洋牡蛎和紫贻贝; 生物学半衰期大于太平洋牡蛎和紫贻贝, 说明泥蚶对铅、镉的排出净化能力低于太平洋牡蛎和紫贻贝。笔者认为, 正是由于泥蚶这种对镉具有的高富集能力和低排出能力导致了泥蚶在抽样调查中总是出现镉超标的现象; 但同样具有高富集能力和低排出能力的铅在抽样调查中从未出现超标现象, 原因还待进一步实验证明。陆超华等^[16]研究发现近江牡蛎 (*Crassostrea rivularis*) 对铜的富集系数 BCF 在 2765 ~ 46715 之间, 生物学半衰期 $B_{1/2}$ 约为 131 d。比较本文结果可以看出, 泥蚶对铜的富集能力低于近江牡蛎, 排出能力大于近江牡蛎。从生化的角度上看, 牡蛎体内血液中运载氧的色素是含铜的血蓝蛋白, 而泥蚶体内血液是含铁的血红蛋白, 故牡蛎可以耐受高浓度的铜, 对铜的富集系数也相对较高; 高浓度的铜对泥蚶具有毒性作用, 出于自身保护, 泥蚶对铜的富集量相对较低, 富集系数也相对较低。

2.3 泥蚶养殖水体中铜、铅、镉安全限量探讨

重金属污染物通过食物链的传递进入人体, 给人类的安全和健康造成了潜在危害, 引起了世界各国的高度重视, 但由于生物的多样性, 重金属代谢的复杂性, 以及各地饮食习惯的差异等因素。目前国际上尚未形成统一的关于重金属安全限量值的标准。本研究采用较具代表性和权威性的农业部标准无公害蚶标准 (NY 5135—2005)^[21] 及 NY 5073—2001 标准^[22] 中的 3 种重金属安全限量作为讨论的依据。通过铜、铅、镉的生物富集参数可以换算出泥蚶养殖水体中它们的安全限量分别为 0.109、0.006 和 0.005 mg/L。表 2 为本研究得到的养殖水体中铜、铅、镉安全限量值与海水养殖用水水质标准 (NY 5052—2001)^[23] 的比较。

表 2 本研究与 NY 5052—2001 的泥蚶养殖水体中铜、铅、镉的安全限量

类别	铜	铅	镉
本研究	0.109	0.006	0.005
NY 5052—2001	0.01	0.05	0.005

表 2 显示, NY 5052—2001 中镉的限量值与本研究得出的结果相符, 但本研究的铅限量值仅是 NY 5052—2001 规定的 10 % 左右, 铜的限量值比 NY 5052—2001 大了 10 倍。高浓度的铜对泥蚶具有毒性作用, 因此本方法研究结果的可靠性还有待进一步验证。

参考文献

[1] ROESIADI G. Metallothionein in metal regulation and toxicity in aquatic animals [J]. *Aquat Toxicol*, 1992, 22: 81-114.

[2] ENGEL D W, BROUWER M. Trace metal-binding proteins in marine mollusks and crustaceans [J]. *Mar Environ Res*, 1984, 13: 177-194.

[3] 刘明星, 李国基, 顾宏堪, 等. 渤海鱼类、甲壳动物、软体动物的痕量金属含量[J]. *环境科学学报*, 1983, 3(2): 149-155.

[4] 蔡立哲, 刘琼玉, 洪华生. 菲律宾蛤仔在高浓度锌铅水体中的金属积累[J]. *台湾海峡*, 1998, 17(4): 456-461.

[5] 马藏允, 刘海, 姚波, 等. 几种大型底栖生物对 Cd, Zn, Cu 的积累实验研究[J]. *中国环境科学*, 1997, 17(2): 151-155.

[6] 陈锐, 沈介楚, 蔡道基, 等. 三种砷化物在鱼、贝内的积累、释放与控制[J]. *中国环境科学*, 1985, 5(2): 19-23.

[7] SHUAIJ S, WANG L. Discussion about the health impact of heavy metal and the countermeasure [J]. *Environment and Exploitation*, 2001, 16(4): 62.

[8] LIU Z K, LAN Y F. The pollution of heavy metal and human health [J]. *Science Garden Plot*, 1991, 2: 35-35.

[9] GUO D F. Environment sources of Pb and Cd and their toxicity to man and animals [J]. *Evlovement of Environment Science*, 1994, 2(3): 71-76.

[10] BANERJEE S, SUGAIT R H. A simple method for determination bioconcentration parameters of hydrophobic compounds [J]. *Environ Sci. Technol*, 1984, 18(2): 79-81.

[11] FLORENCEL B. Bioaccumulation and retention of lead in the mussel *Mytilus galloprovincialis* following uptake from seawater [J]. *The Science of the Total Environment*, 1998, 222(1-2): 56- 61.

[12] KAHLE T. Bioaccumulation of trace metals in the copepod *Calanoides acutus* from the weddell sea (Antarctica): Comparison of two compartment and hyperbolic toxicokinetic models [J]. *Aquatic Toxicology*, 2002, 59: 1- 2.

[13] 汪小江, 黄庆国, 王连生. 生物富集系数的快速测定法[J]. *环境化学*, 1991, 10(4): 44-49.

[14] 王修林, 马延军, 郁伟军, 等. 海洋浮游植物的生物富集热力学模型——对疏水性污染有机物生物富集双箱热力学模型[J]. *青岛海洋大学学报, 自然科学版*, 1998, , 28(2): 299-306.

[15] 薛秋红, 孙耀, 王修林, 等. 紫贻贝对石油烃的生物富集动力学参数的测定[J]. *海洋水产研究*, 2001, 22(1): 32-36.

[16] 陆超华, 谢文造, 周国君. 近江牡蛎作为海洋重金属 Cu 污染指示生物的研究[J]. *海洋环境科学*, 1998, 17(2): 17-23.

[17] 陆超华, 谢文造, 周国君. 近江牡蛎作为海洋重金属镉污染指示生物的研究[J]. *中国水产科学*, 1998, 5(2): 79-83.

[18] 陆超华, 周国君, 谢文造. 近江牡蛎对 Pb 的累积和排出[J]. *海洋环境科学*, 1999, 18(1): 33-38.

[19] 张少娜, 孙耀, 宋云立, 等. 紫贻贝 (*Mytilus edulis*) 对 4 种重金属的生物富集动力学特性研究[J]. *海洋与湖沼*, 2004, 35(5): 438-445.

[20] 王晓丽, 孙耀, 张少娜, 等. 牡蛎对重金属生物富集动力学特性研究[J]. *生态学报*, 2004, 24(5): 1086-1090.

[21] 中华人民共和国农业部行业标准. NY 5135—2005 无公害食品蚶[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

[22] 中华人民共和国农业部行业标准. NY 5073—2001 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, 2001.

[23] 中华人民共和国农业部行业标准. NY 5052—2001 无公害食品海水养殖用水水质[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.

[收稿日期: 2008 - 06 - 12]

中图分类号: R15; S966. 9 文献标识码: C 文章编号: 1004 - 8456(2008)05 - 0434 - 04

卫生部监督局关于同意在灾区试用婴幼儿辅食营养包的复函

卫监督食一便函[2008]103 号

中国疾病预防控制中心:

你中心《关于婴幼儿营养包用于地震灾区婴幼儿喂养的请示》(中疾控报卫发[2008]250 号)收悉。经研究, 同意在四川地震灾区 6 - 24 个月婴幼儿中试用婴幼儿辅食营养包。

特此函复。

卫生部卫生监督局
二〇〇八年六月十一日