

## 4 种海洋贝类对海水中铜(Cu)的富集能力

郭远明\*, 刘 琴, 顾 捷, 尤炬炬, 孙秀梅, 刘士忠

(浙江省海洋水产研究所, 农业部重点渔场渔业资源科学观测实验站,  
浙江省海洋渔业资源可持续利用技术研究重点实验室, 浙江 舟山 316100)

**摘要:** 为研究 4 种海洋贝类(泥蚶、菲律宾蛤仔、缢蛏、单齿螺)对海水中铜(Cu)的富集效应。设置 Cu 浓度分别为 0.015、0.020、0.025、0.035、0.065 和 0.115 mg/L 6 个试验组, 采用半静水法进行泥蚶、菲律宾蛤仔、缢蛏、单齿螺对海水中 Cu 的富集试验, 分别在 0、1、3、5、10、15、20、25、30 d 取出部分贝类用微波消解—原子吸收光谱法测定 Cu 含量。结果表明: 4 种贝类均对 Cu 表现出了一定的富集效应, 单壳类对 Cu 的富集效应明显大于双壳类。水体中 Cu 浓度达到 0.035 mg/L 时, 泥蚶和单齿螺对 Cu 的富集效应明显。水体中 Cu 浓度达到 0.025 mg/L 时, 菲律宾蛤仔和缢蛏对 Cu 富集明显。贝类体内 Cu 含量总体上随水体中 Cu 含量增加而增加, 但当水体中 Cu 浓度在某个浓度点时, 贝类体内的 Cu 含量反而有个低点。这一低点对于泥蚶为 0.025 mg/L、对于菲律宾蛤仔和单齿螺为 0.035 mg/L, 缢蛏并不明显。贝类体内 Cu 含量总体上随富集时间的增加而增加。在 3~5 d 时, 贝类体内 Cu 含量明显降低, 在 5~10 d 后 Cu 含量又继续增加。同时, 实验还进一步探讨了贝类对重金属的富集机制, 比较了不同贝类对重金的富集能力。

**关键词:** 泥蚶; 菲律宾蛤仔; 缢蛏; 单齿螺; 富集能力; 铜

**中图分类号:** Q 171.4; S 917.4

**文献标志码:** A

目前海洋环境中重金属污染问题非常严重。贝类作为移动性较小的水生生物, 对重金属等污染物具有较强的生物富集能力, 因此科研机构经常以它作为指示生物监测环境污染。国际著名的海洋污染物贝类观察(mussel watch)计划就是利用了其分布广, 固着生活, 易采集, 对污染物累积和胁迫有很强耐受力的特点。通过海洋贝类对水体中重金属富集能力的研究, 可以较好地掌握海洋贝类对环境中重金属的吸附和释放过程及贝类对重金属的富集规律, 为建立完善的贝类对重金属的吸附和释放数学模型、科学评价海域环境功能及合理规划海域类型提供科学依据。

目前国内外的相关专家已经对海洋贝类富集重金属开展了较多的研究, 如 Yap 等<sup>[1]</sup>提出贻贝(*Mytilus edulis*)作为重金属污染的指标种, 蔡立哲

等<sup>[2]</sup>做了菲律宾蛤仔(*Ruditapes philippinarum*)在高浓度锌铅水体中对金属积累的研究, 王晓丽等<sup>[3]</sup>和张少娜等<sup>[4]</sup>则开展了牡蛎(*Crassostrea gigas*)、紫贻贝(*Mytilus edulis*)等的富集动力学研究, 翁焕新等<sup>[5]</sup>和 Weng 等<sup>[6]</sup>作了牡蛎对环境中重金属的富集研究, 另外一些专家对双壳类、螺类等贝类富集海水及沉积物中重金属机制和能力进行研究<sup>[7-11]</sup>。但是这些研究都是通过数学模型来研究贝类对重金属的富集能力<sup>[3-6]</sup>, 本研究则选取较为典型的重金属污染物 Cu, 通过整个富集过程体内 Cu 残留量变化来探讨贝类对重金属的富集机制, 比较不同贝类对重金属的富集能力。

本研究通过泥蚶(*Tegillarca granosa*)、菲律宾蛤仔、缢蛏(*Sinonovacula constricta canarck*)、单齿螺(*Monodonta labio*)等 4 种海洋贝类在添加了一系

收稿日期: 2011-07-13 修回日期: 2012-02-16

资助项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAD43B01); 国家海洋公益行业科研专项(200905010-15); 浙江省科研项目(2006F13003)

通讯作者: 郭远明, E-mail: guoyuanming@msn.com

列不同浓度的 $[Cu^{2+}]$ 的海水中对 Cu 的富集情况的研究, 探讨 4 种贝类对 Cu 富集机制和富集能力的区别。

## 1 材料与方法

### 1.1 富集试验

**试验材料** 试验用海水取自浙江省海水增殖基地——浙江省舟山市普陀区西闪岛附近海域, 盐度 28.5~29.0, pH=8.1~8.3, 铜浓度为 0.015 mg/L。试验中 Cu 浓度调节使用国家标准物质研究中心生产有效期内标准溶液。试验生物泥蚶、菲律宾蛤仔、单齿螺和缢蛭全部取自浙江省舟山市普陀区东河菜场, 其中: 泥蚶壳长 2.2~3.5 cm, 体质量 4.8~7.2 g; 菲律宾蛤仔壳长 3.0~3.6 cm, 体质量 6.0~7.8 g; 单齿螺壳长 1.8~2.8 cm, 体质量 3.6~5.2 g; 缢蛭壳长 8.0~12.5 cm, 体质量 11.0~20.0 g。

**试验方法** 泥蚶、菲律宾蛤仔、单齿螺和缢蛭的富集试验分开进行。

每种贝类实验室均设 6 组, 在尺寸为 80 cm×50 cm×50 cm 的有机玻璃缸、加入 100 L 海水, 在每个玻璃缸中放入 80 只(粒)贝类进行暂养, 暂养过程中每 24 小时换水一次, 24 h 保持充氧。暂养 7 d 后, 取出死亡和行动异常的贝类, 加入一定量的 Cu 标准溶液, 使得各实验组增加的 Cu 浓度分别为 0、0.005、0.010、0.020、0.050、0.100 mg/L, 采用半静水法进行富集试验。整个试验过程中每 12 小时换水一次, 24 h 保持充氧, 控制室温在 22~26 °C, 实测试验期间水温为 24.1~25.7 °C。每天换水时及时将行为异常或者死亡的贝类捞出。

根据试验设置的时间, 每次随机取 5 只(粒)生长正常的贝类, 检测贝类肌肉组织中的铜残留量。

### 1.2 贝类体内铜残留量检测

**测试仪器** 美国 Varian AA240DUO 原子吸收光谱仪(火焰系统), 德国 Milestone Ethos T 微波消解仪。

**测试方法** 贝类去壳、捣碎, 称取 0.25 g 样品于消解罐中, 加入 6 mL  $HNO_3$  和 2 mL  $H_2O_2$ , 加盖放置过夜, 放入微波消解外罐中, 旋紧密封盖, 于微波消解仪中消解, 结束后冷却至室温, 开盖, 将消解罐置于赶酸装置上, 于 170 °C 将酸赶至近干, 取下冷却, 加水稀释消化液, 转移至 25 mL 容

量瓶中, 定容, 上机检测。

微波消解条件: 升温 0 °C~140 °C、900E/10 min, 140 °C~220 °C、900 E/8 min; 平衡 220 °C、900 E/20 min; 降温 220 °C~40 °C/15 min。

原子吸收光谱仪条件: 铜灯波长 324.8 nm, 灯电流 4.0 mA, 狭缝 0.5 nm, 燃气乙炔, 空气助燃, 乙炔流量 2.0 L/min, 空气流量 13.5 L/min, 氙灯背景校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 贝类体内 Cu 残留量与时间关系

在所有试验组, 泥蚶体内 Cu 残留量均在 1 d 时升高, 3 d 时又明显降低, 5 d 时又开始升高, 不过对于 $[Cu^{2+}] \leq 0.025$  mg/L 的试验组在 5 d 后体内 Cu 残留量变化不明显,  $[Cu^{2+}] > 0.025$  mg/L 的试验组在 5 d 后体内 Cu 残留量持续升高(图 1)。

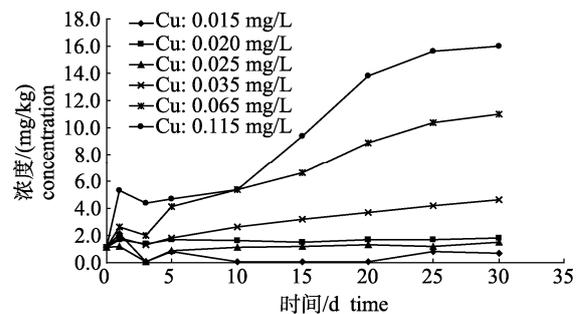


图 1 泥蚶体内 Cu 残留量随时间的变化曲线

Fig. 1 The change curve of Cu residue in *T. granosa* body along with time

菲律宾蛤仔在 $[Cu^{2+}]$ 浓度为 0.115 mg/L 的试验组中于 10 d 后出现少量死亡。菲律宾蛤仔体内 Cu 残留量在 1 d 时均略有降低或升高, 在 3 d 时均出现降低, 5 d 时总体上开始升高, 不过对于 $[Cu^{2+}] \leq 0.020$  mg/L 的试验组在 5 d 后体内 Cu 残留量变化不明显,  $[Cu^{2+}] > 0.020$  mg/L 的试验组在 5 d 后体内 Cu 残留量持续升高(图 2)。

在所有试验组, 单齿螺体内 Cu 残留量均在 1 d 时升高, 3 d 时多数试验组明显降低(除 $[Cu^{2+}]$ 为 0.065 mg/L 试验组外), 5 d 时又开始升高, 不过对于 $[Cu^{2+}] \leq 0.025$  mg/L 的试验组在 5 d 后体内 Cu 残留量变化不明显,  $[Cu^{2+}] > 0.025$  mg/L 的试验组在 5 d 后体内 Cu 残留量持续升高(图 3)。

缢蛭在 $[Cu^{2+}]$ 浓度为 0.035~0.115 mg/L 的各试

验组中于 20 d 后出现少量死亡, 其中 $[Cu^{2+}]$ 浓度为 0.115 mg/L 的试验组死亡最多, 30 d 时累计死亡 18 只(图 4)。对于 $[Cu^{2+}] \leq 0.025$  mg/L 的试验组, 在试验初期缢蛭体内 Cu 残留量均出现下降, 其中 $[Cu^{2+}]$ 为 0.025 mg/L 的试验组在 5 d 后残留量开始升高, 其余两个试验组 5 d 后残留量变化不明显; 对于 $[Cu^{2+}] > 0.025$  mg/L 的试验组, 缢蛭体内 Cu 残留量均在 1 d 时升高, 3 d 时又明显降低, 5~15 d 时又开始升高。

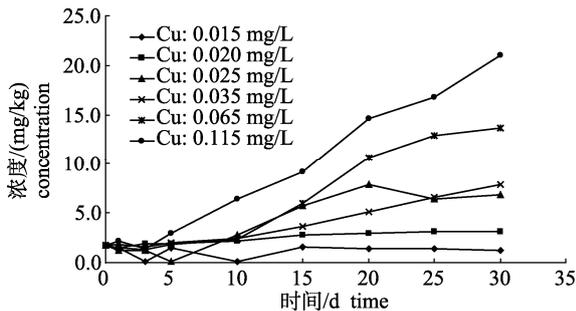


图 2 菲律宾蛤仔体内铜残留量随时间的变化曲线  
Fig. 2 The change curve of Cu residue in *R. philippinarum* body along with time

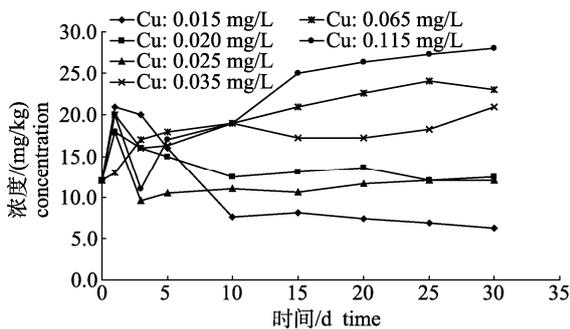


图 3 单齿螺体内铜残留量随时间的变化曲线  
Fig. 3 The change curve of Cu residue in *S. constricta canarck* body along with time

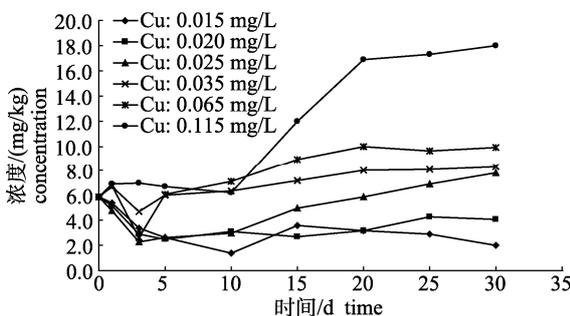


图 4 缢蛭体内铜残留量随时间的变化曲线  
Fig. 4 The change curve of Cu residue in *M. labio* body along with time

通过不同贝类在不同浓度水体中体内 Cu 残留量随时间的变化曲线可以看出, 1 d 时 4 种贝类铜

残留量出现升高。但是, 随后在 3 d 左右时又明显降低, 不过在 5~10 d 后 Cu 含量又继续升高, 在 25 d 后 Cu 残留量增加速率略有放缓。贝类在重金属浓度较高的水体中体内 Cu 残留量不断增加, 不过在 3 d 左右时体内含量明显下降未见报道。

### 2.2 贝类体内铜残留量与水体中 $[Cu^{2+}]$ 浓度的关系

在实验初始阶段, 贝类体内 Cu 残留量与水体中 $[Cu^{2+}]$ 浓度关系不大, 但是随着时间推移, 贝类体内 Cu 残留量与水体中 $[Cu^{2+}]$ 浓度呈现出较好的正相关关系。图 5 为 10、20 和 30 d 时 4 种贝类体内 Cu 残留量与水体中 $[Cu^{2+}]$ 浓度的关系图。将贝类体内 Cu 残留量与水体中铜浓度进行线性拟合, 两者之间呈现了较好的正相关性(表 1)。不过从图 5 可见, 贝类体内 Cu 残留量并不是完全随着水体中浓度的升高而升高的, 在比天然浓度稍高的某个浓度的水体中, 体内 Cu 残留量反而有个低点。根据实验数据, 这一低点对于泥蚶为 0.025 mg/L 的浓度、对于菲律宾蛤仔和单齿螺为 0.035 mg/L, 在缢蛭体内未观察到这一浓度点。

### 2.3 贝类体内铜残留量与铜浓度、富集时间的关系

贝类长期生活在 $[Cu^{2+}]$ 浓度相对稳定的环境中, 对 Cu 的吸附和解析是一个动态平衡过程。当贝类生活的水体中 $[Cu^{2+}]$ 浓度升高后, 由于理化作用, Cu 的吸附速率明显大于解析速率, 导致贝类体内 Cu 残留量升高。但随着贝类体内 Cu 含量的升高, 贝类生理上产生抑制作用, 导致吸附速率减慢或者解析速度加快, 以致贝类体内 Cu 残留量降低。不过, 随着时间推移, 贝类又逐渐适应环境和自身体内较高浓度的铜的存在, 吸附速率和解析速率均恢复正常, 并且吸附速率大于解析速率, 体内铜含量升高, 经过一段时间后, 体内 Cu 含量与环境中 Cu 含量又建立了一个新的动态平衡, 体内 Cu 含量保持在某一恒定数值。

贝类对 Cu 的这种富集变化可能与软体动物解毒机制有关, 金属硫蛋白调节着金属在体内的代谢与平衡<sup>[12]</sup>。进入贝类体内细胞的 $[Cu^{2+}]$ 较高时, 金属硫蛋白的积累会达到饱和, 与硫蛋白结合的 Cu 最后会通过胞吐作用排出体外, 这时会导致贝类体内 Cu 积累降低。不过随着时间的推移, 过量的 $[Cu^{2+}]$ 能激发新的金属硫蛋白基因的表达, 大部分金属就会以无毒形式结合于新合成的金属硫蛋白, 贝类体内 Cu 将会达到更高的富集, 并趋于平衡。

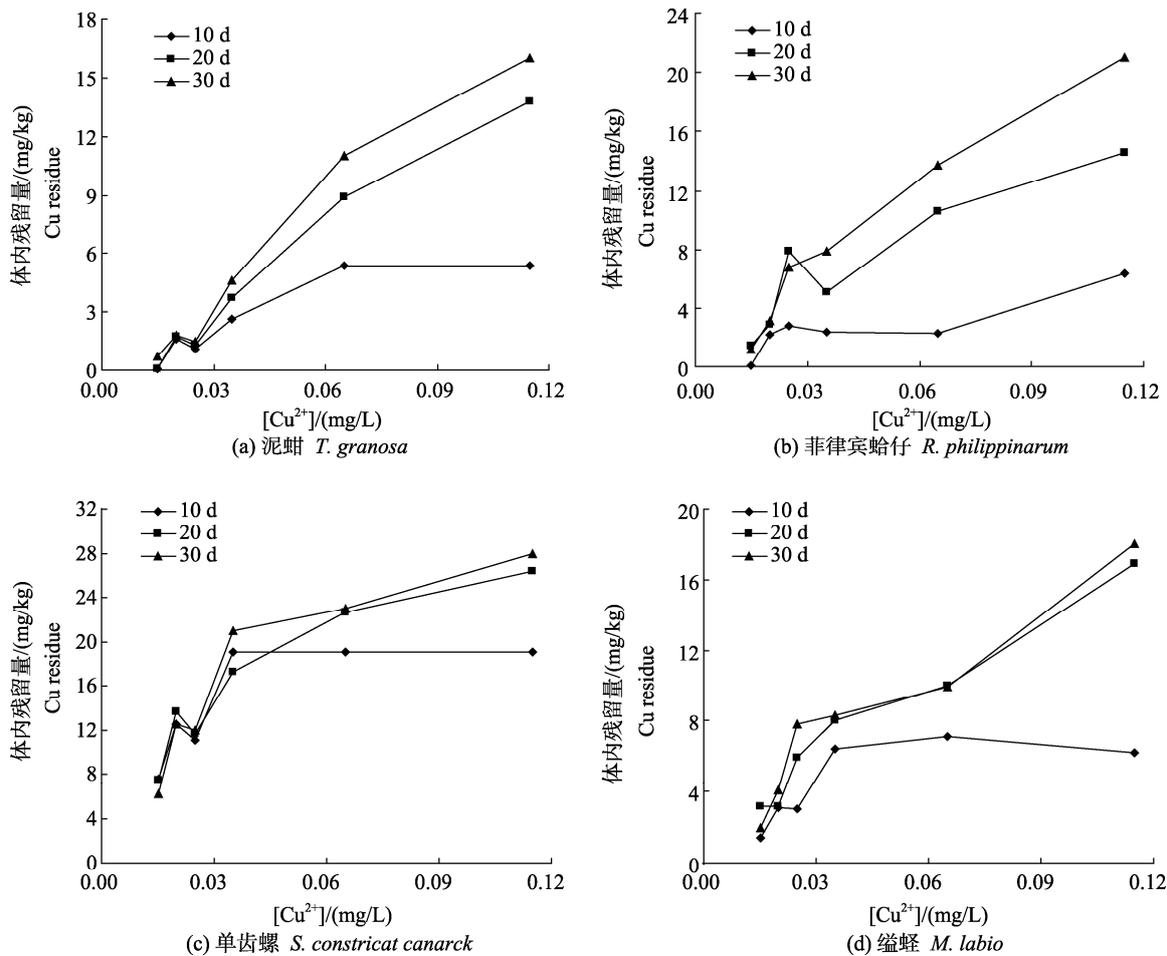


图 5 贝类体内铜残留量与水体中铜浓度关系  
 Fig. 5 The relation of Cu residue in seashell body with [Cu<sup>2+</sup>] concentration in water

表 1 贝类体内铜残留量与水体中铜浓度的相关性分析  
 Tab. 1 The relativity of Cu residue in seashell with [Cu<sup>2+</sup>] concentration in water

海洋贝类 seashell	10 d		20 d		30 d	
	<i>k</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>k</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>k</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
泥蚶 <i>T.granosa</i>	52.3	0.8886	138.3	0.9882	159.6	0.9831
菲律宾蛤仔 <i>R.philippinarum</i>	47.0	0.8728	119.5	0.9212	187.2	0.9790
单齿螺 <i>S.constricta canarck</i>	93.7	0.7189	171.0	0.9235	189.3	0.8852
缢蛭 <i>M.labio</i>	42.3	0.6959	132.5	0.9805	138.6	0.9550

2.4 不同贝类富集能力的比较

贝类体内 Cu 残留量与水体中[Cu<sup>2+</sup>]浓度的相关性分析的 *k* 值在一定程度上反映了贝类的富集能力。从表 1 中可以看出, 不同贝类斜率 *k* 值相差较大。在 10 d 时, 单齿螺 *k* 值最大, 缢蛭最小。随着时间的增加, 同一贝类的 *k* 值不断增加, 但是增加的幅度逐渐变小, 不同贝类之间的 *k* 值差别也有减小的趋势。不过单齿螺的 *k* 值始终是 4 中贝类中最大的。单壳类对 Cu 的富集效应明显大于双壳类。本研究选用的双壳贝类为滤食性, 以水体中悬浮

物为食(主要包括悬浮颗粒、有机碎屑和浮游植物); 单壳类为舔食性, 主要以表层沉积物为食, 表层沉积物主要是由水体中沉降的悬浮颗粒和有机碎屑组成。因为浮游植物对 Cu 的富集不明显<sup>[13]</sup>, 再加上水体中沉降的悬浮颗粒对水体中 Cu 的富集作用较大, 导致单壳类对 Cu 的富集能力大于双壳类。

3 结论

泥蚶、菲律宾蛤仔、单齿螺和缢蛭在添加了 Cu 的海水中均表现出了一定的富集效应, 单壳类

对 Cu 的富集效应明显大于双壳类。泥蚶和单齿螺在水体中 $[Cu^{2+}]$ 浓度达到 0.035 mg/L 后富集作用明显, 菲律宾蛤仔和缢蛭在水体中铜浓度达到 0.025 mg/L 后富集作用明显。总体上, 水体中 $[Cu^{2+}]$ 浓度越高, 贝类体内富集的 Cu 含量也越高, 两者之间具有一定的正相关; 不过, 在 0.015~0.115 mg/L 的范围内, 泥蚶在 $[Cu^{2+}]$ 浓度为 0.025 mg/L、菲律宾蛤仔和单齿螺在 $[Cu^{2+}]$ 浓度为 0.035 mg/L 时, 体内 Cu 含量反而比低浓度水体中更低。贝类在添加了 Cu 的水体中, 时间越长, 体内富集的重金属含量越高, 但是在 3~5 d 时, 体内的重金属含量出现低值, 可能是金属硫蛋白参与调解贝类体内 $[Cu^{2+}]$ 代谢与平衡导致这两个低值的出现。

#### 参考文献:

- [1] Yap C K, Ismail A, Tan S G. Effects of total soft tissue and shell thickness on the accumulation of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) in the green-lipped mussel *Perna viridis* [J]. Russian Journal of Marine Biology, 2003, 29(5): 323-327.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 张少娜, 孙耀, 宋云利, 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): 438-444.
- [5] 翁焕新, Pres B J. 重金属在牡蛎(*Crassostrea virginica*)中的生物积累及其影响因素的研究[J]. 环境科学学报, 1996, 16(1): 51-58.
- [6] Weng H X, Zhang L J, Pres B J. Bioaccumulation of heavy metals in oyster (*Crassostrea virginica*) tissue and shell[J]. Environmental Geology, 2000, 39(11): 1216-1226.
- [7] 王静, 张学成, 单宝田. 环境因子对贝类累积溶解态重金属的影响[J]. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2005, 35(3): 382-386.
- [8] 徐韧, 杨颖, 李志恩. 海洋环境中重金属在贝类体内的蓄积分析[J]. 海洋通报, 2007, 26(5): 117-120.
- [9] Walsh K, Dunstan R H, Murdoch R N. Differential bioaccumulation of heavy metals and organo-pollutants in the soft tissue and shell of the marine gastropod, *Austrocochlea constricta* [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1995, 28: 35-39.
- [10] Giusti L, Zhang H. Heavy metals and arsenic in sediments, mussels and seawater from Murano (Venice, Italy) [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2002, 24: 47-65.
- [11] 张卫兵, 金明, 周颖. 中国海洋贝类标准中重金属污染指标的探讨[J]. 海洋科学, 2004, 28(2): 72-74.
- [12] 霍礼辉, 林志华, 包永波. 重金属诱导贝类金属硫蛋白研究进展[J]. 水生态学杂志, 2011, 32(1): 7-13.
- [13] 马元庆, 张秀珍, 孙玉增, 等. 栉孔扇贝对重金属的富集效应研究[J]. 水产学报, 2010, 34(10): 1572-1578.

## The research of copper enrichment in four types of shellfish

GUO Yuan-ming\*, LIU Qin, GU Jie, YOU Ju-ju, SUN Xiu-mei, LIU Shi-zhong

( Marine Fishery Research Institute of Zhejiang Province, Scientific Observing and Experimental Station of Fishery Resources for Key Fishing Grounds, Ministry of Agriculture, Key Laboratory of Sustainable Utilization of Technology Research for Fishery Resource of Zhejiang Province, Zhoushan 316100, China)

**Abstract:** The copper enrichment effects in four types of shellfish including *Tegillarca granosa*, *Ruditapes philippinarum*, *Sinonovacula constricta canarck* and *Monodonta labio* were studied in this paper. The study was carried out through the static test method. The shellfish was cultivated in seawater contaminated with different copper concentrations (0.015, 0.02, 0.025, 0.035, 0.065 and 0.115 mg/L, respectively). The content of Cu was analyzed in muscle tissue using atomic absorption spectrometry with microwave digestion in 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 d, respectively. The results indicated that the four types of shellfish had copper enrichment effect. The concentration of copper in monoplacophora was higher than that in bivalvia. The copper content in *T. granosa* and *M. labio* exhibited significant increases while the concentration of copper in seawater was higher than 0.035 mg/L; The copper content in *R. philippinarum* and *S. constricta canarck* exhibited significant increases while the concentration of copper in seawater was higher than 0.025 mg/L. As a whole, the levels of copper in shellfish increased with the increase of that in seawater. When the concentration of copper in seawater increased to a value, the copper content in shellfish was low. The value was 0.025 mg/L for *T. granosa* and 0.035 mg/L for *R. philippinarum*, *M. labio*. As a whole, the levels of copper in shellfish increased with the increase of enrichment time. The levels of copper in shellfish showed significant decrease in 3–5 d and continued to increase after 5–10 d. The mechanisms of shellfish response to copper enrichment were investigated in this paper.

**Key words:** *Tegillarca granosa*; *Ruditapes philippinarum*; *Sinonovacula constricta canarck*; *Monodonta labio*; enrichment ability; copper

**Corresponding author:** GUO Yuan-ming. E-mail: guoyuanming@msn.com