

瘤背石磺体内重金属铜和镉的净化研究

管菊, 沈和定, 刘宸, 王冬凤, 李多

(上海海洋大学 省部共建水产种质资源发掘与利用教育部重点实验室, 上海 201306)

摘要: 为降低瘤背石磺(*Onchidium struma*)体内超标重金属铜和镉的含量, 保证其食品安全, 作者通过底泥添加木鱼石土(富含锌、硒等)、饲料添加蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*)粉以及维生素 C 对瘤背石磺体内 Cd 和 Cu 进行净化, 探究不同实验组对瘤背石磺体内 Cd 和 Cu 的净化效果。结果表明, 对照组单纯用玉米粉暂养对瘤背石磺重金属的排出有一定的效果, 但远远低于试验组在底泥中添加木鱼石土、在饲料中添加蛋白核小球藻粉及维生素 C 的效果。在瘤背石磺产品生产过程中, 通过在底泥中添加木鱼石土、在饲料中添加蛋白核小球藻粉及维生素 C 能高效地降低其体内重金属铜和镉的含量, 达到可食用的目的, 保证食品安全。

关键词: 瘤背石磺(*Onchidium struma*); 重金属; 铜; 镉; 净化

中图分类号: X174 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2015)01-0059-05

doi: 10.11759/hyxx20140113001

瘤背石磺(*Onchidium struma*)隶属于软体动物门(Mollusca)、腹足纲(Gastropoda)、肺螺亚纲(Pulmonata)、石磺总科(Onchidioidea)、石磺科(Onchidiidae), 是一种具有重要营养价值和药用价值的经济贝类^[1]。作为一种具有高经济价值的海产珍品日益受到人们的欢迎, 但是近年来随着中国工农业的快速发展, 滩涂环境的污染日益严重, 使自然环境中瘤背石磺体内的重金属含量已有超标现象^[2]。石磺体内过量的重金属会危害人类健康, 使食品安全受到威胁^[3]。目前, 对于贝类体内重金属的研究主要集中在重金属的检测^[4-5]、污染现状^[6-8]、毒理研究^[9-11]及富集系数^[12-14]等, 关于重金属净化的研究较少; 也无石磺体内重金属脱除的研究报道, 因此如何降低石磺体内重金属含量是石磺深加工迫切需要解决的问题。作者旨在尝试降低瘤背石磺体内重金属的含量, 为其营养价值及食品安全提供保障。

生物净化^[15]是近年发展起来的一种行之有效的除去环境中污染物质的方法, 其原理是生物群落通过自身的代谢作用来减少环境中的污染物数量、降低浓度或减轻毒性。我们也可以将这种方法应用到贝类的净化中, 即让贝类摄食一些能够吸附或拮抗重金属毒性的物质, 有害物质最终随着代谢废物排出体外, 达到降低或清除贝类体内重金属等有害物质的目的。研究表明, 绿藻、硒、锌、Vc、壳聚糖和金属硫蛋白等对重金属的毒性均有一定的降解作用^[16-17], 本研究尝试底泥添加木鱼石土(富含锌、硒等)、饲料添

加蛋白核小球藻粉以及维生素 C 来饲养瘤背石磺, 通过相关指标来衡量这些物质对于瘤背石磺体内重金属 Cu 和 Cd 的净化效果, 以期获得较优的生物净化方案。

1 材料与amp;方法

共设计 4 个试验组: A、B、C、D 组, 每组设 3 个平行。A 组底泥是本地土, 饲料是玉米粉; B 组底泥是混合土(本地土+木鱼石土, 比例为 9:1), 饲料是玉米粉; C 组底泥是混合土(本地土+木鱼石土, 比例为 9:1), 饲料是玉米粉+小球藻(比例为 8:2); D 组底泥是混合土(本地土+木鱼石土, 比例为 9:1), 饲料是玉米粉+小球藻粉+维生素 C(比例为 8:2:0.05)。

1.1 实验材料

1.1.1 实验动物

2012 年 8 月, 采集瘤背石磺样品, 均来自江苏盐城沿海滩涂, 选取相同生存环境下瘤背石磺聚集的群体, 以减少实验误差。石磺的平均体质量为 15.73 g±4.21 g, 通过平均抽样并参照《农产品安全

收稿日期: 2014-01-13; 修回日期: 2014-05-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41276157); 上海高校水产学一流学科建设项目资助

作者简介: 管菊(1988-), 女, 江苏南通人, 硕士研究生, 主要从事海洋生物学研究, E-mail: guanju1115@163.com; 沈和定, 通信作者, 电话: 021-61900446, E-mail: hdshen@shou.edu.cn

质量: 无公害水产品安全要求》^[18]发现其体内的 Cu 和 Cd 含量超标(Cu: 68.00 mg/kg, Cd: 0.1065 mg/kg)。

1.1.2 底泥及饲料

底泥包括本地土和混合土, 其中混合土是盐城本地土和木鱼石土混合而成, 比例为 9 : 1。每日投喂为玉米粉, 蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*) 粉及维生素 C 按比例添加到玉米粉中。木鱼石土取自山东泰安; 玉米粉为市售的普通食用玉米粉; 蛋白核小球藻粉由东莞市绿安奇生物工程有限公司提供; 维生素 C 为饲料级原粉, 由安徽泰格生物技术股份有限公司提供。

1.2 实验方法

1.2.1 动物暂养

选用长 65 cm、宽 40 cm、高 15 cm(底泥面积 0.26 m²) 的蓝色塑料箱, 箱底铺设底泥厚度为 3~5 cm, 并用盐度 20 左右的海水湿润, 每天保持石磺生存环境的盐度和湿度, 每天投喂量是瘤背石磺总质量的 3%~5%。箱口套上塑料纱网并用塑料条压后用夹子夹住, 以达到通风、方便观察和防止石磺逃逸。

1.2.2 重金属测定

泥样中 Cu、Cd 的测定方法参照 GB/T 17378.5-2007 海洋监测规范第五部分: 沉积物分析^[19]。

肌肉组织中 Cu、Cd 的测定方法参照 GB/T 5009.13-2003 食品中铜测定^[20]、GB/T 5009.15-2003 食品中镉的测定^[21]。

1.3 重金属净化效果的表征

在生物对重金属等污染物的富集和净化研究中, 常用到双箱动力学模型^[22-23]。生物对污染物的净化过程可视为一级动力反应过程, 生物体或某个组织内污染物浓度与净化时间关系用下式表示:

$$\frac{dC}{dt} = K_1 C_w - K_2 C$$

式中, C 为生物体内污染物质量分数(mg/kg), C_w 为水体污染物质量浓度(mg/L), K_1 为生物吸收速率常数, K_2 为生物排出速率常数, t 为实验时间(d)。在本实验中, 目的是对重金属的净化, 所以假设 C_w 为 0, 忽略生物对重金属的吸收作用, 即 K_1 也为 0。则方程转化为:

$$\frac{dC}{dt} = -K_2 C$$

通过求解方程得, 净化过程中任意时间生物体内污染物浓度表达式为: $C_t = C_0 e^{-K_2 t}$ (1)

其中: C_t 为生物体内污染物质量分数(mg/kg); C_0 为净化开始时生物体内的污染物的初始质量分数(mg/kg)。

对瘤背石磺体内重金属残留量和时间按照上述方程(1)进行拟合, 得到重金属的排出速率常数 K_2 。

重金属从生物体的排出率常用生物学半衰期 $B_{1/2}$ 表示, 其计算公式为:

$$B_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_2}$$

生物学半衰期 $B_{1/2}$ 可以用来衡量生物对某一污染物的排出能力或排出速率, 在本文中用来表征重金属的净化效果。

1.4 数据处理

所有的数据均采用统计软件 SPSS17.0 和 Origin8.0 进行分析, 描述性统计值使用平均值 ± 标准差(mean±SD)表示, 显著性水平设置为 $P < 0.05$ 。对 4 组的净化结果进行重复测量方差分析, 检验组间的差异显著性, 并通过非线性拟合的方法得到各组重金属排出速率, 以相关系数判定拟合优度。

2 实验结果

2.1 不同暂养组中瘤背石磺体内 Cu 的净化效果

从图 1 可以看出 A、B、C、D 4 个暂养组对瘤背石磺体内 Cu 的脱除均有一定的效果, 在实验进行到 12 d, 4 组的 Cu 含量均已符合《农产品安全质量: 无公害水产品安全要求》^[18]中规定的量, 达到可食用标准。

从图 2 的拟合结果表明, 瘤背石磺体内 Cu 含量

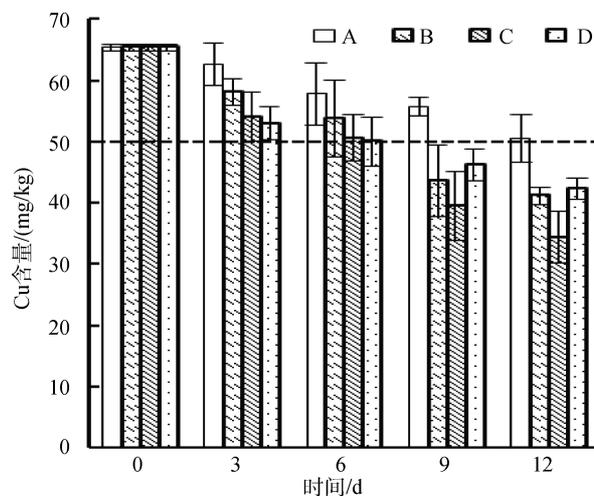


图 1 不同暂养条件下 Cu 含量随时间的变化趋势
Fig. 1 Changes of Cu contents with time under different conditions

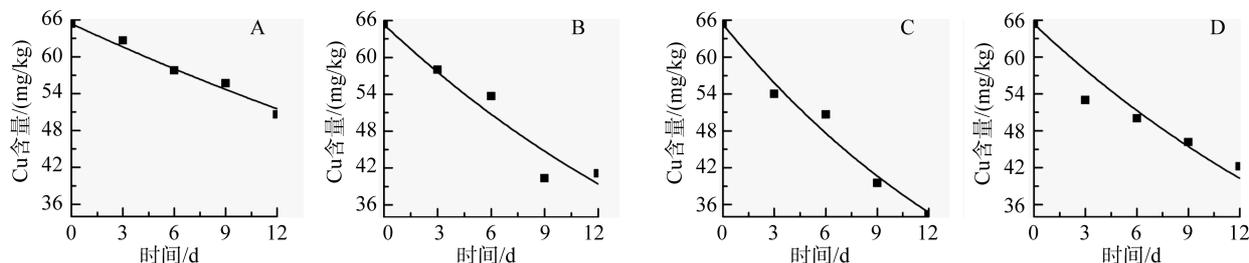


图 2 不同暂养组中 Cu 的拟合曲线

Fig. 2 Fitting curves of Cu in different groups

与净化时间的关系可以表示为:

$$C_t^A = 65.3667e^{-0.01982t}, R^2 = 0.978$$

$$C_t^B = 65.3667e^{-0.04216t}, R^2 = 0.934$$

$$C_t^C = 65.3667e^{-0.05278t}, R^2 = 0.977$$

$$C_t^D = 65.3667e^{-0.04039t}, R^2 = 0.903$$

式中, C_t^X 表示为 X 组的瘤背石磺肌肉组织中 Cu 的残留量(mg/kg), t 表示净化时间, R^2 表示相关系数, 决定拟合优劣。

从这些表达式可以得出, Cu 的排除速率最快的为 C 组, 排除速率为 $K_2^C = 0.05278$, $B_{1/2} = 13.13$ d, 净化效果最好。最慢的是 A 组, 其排除速率为 $K_2^A = 0.01982$, $B_{1/2} = 34.97$ d, 净化效果也最差。

对各组的净化结果进行重复测量方差分析, 结果表明, 不同的暂养方法和净化时间对瘤背石磺体内 Cu 的排出均有极显著影响($P < 0.01$), 且它们之间存在交互作用($P < 0.01$), 不同暂养方法之间也存在极显著差异($P < 0.01$)。

2.2 不同暂养组中瘤背石磺体内 Cd 的净化效果

从图 3 可以看出 A、B、C、D 4 个暂养组对瘤

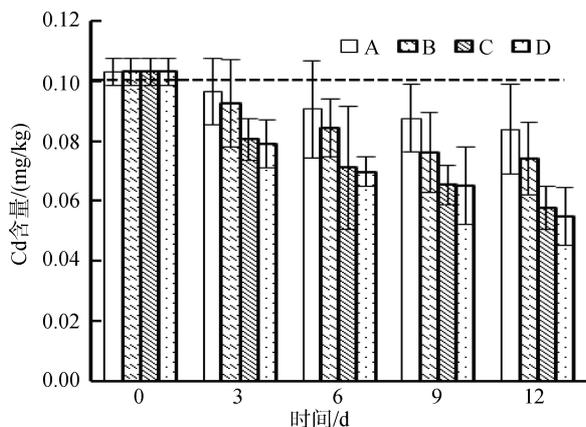


图 3 不同暂养条件下 Cd 含量随时间的变化趋势

Fig.3 Changes of Cd contents with time under different conditions

背石磺体内 Cd 的脱除也有一定的作用, 实验开始前瘤背石磺体内 Cd 初始质量分数为 0.1032 mg/kg 仅仅超过 0.1 mg/kg 的限量标准, 通过不同暂养组的净化作用, 在第一阶段就已符合限量标准, 达到可食用标准。

从图 4 的拟合结果表明, 瘤背石磺体内 Cd 含量与净化时间的关系可以表示为:

$$C_t^A = 0.1032e^{-0.01852t}, R^2 = 0.974$$

$$C_t^B = 0.1032e^{-0.03097t}, R^2 = 0.970$$

$$C_t^C = 0.1032e^{-0.05407t}, R^2 = 0.932$$

$$C_t^D = 0.1032e^{-0.05712t}, R^2 = 0.927$$

式中, C_t^X 表示为 X 组的瘤背石磺肌肉组织中 Cd 的残留量(mg/kg)。

从这些表达式可以看出, Cd 的排除速率最快的为 D 组, 排除速率为 $K_2^D = 0.05712$, $B_{1/2} = 12.13$ d, 净化效果最好。最慢的是 A 组, 其排除速率为 $K_2^A = 0.01852$, $B_{1/2} = 37.42$ d, 净化效果也最差。

对各组的净化结果进行重复测量方差分析, 结果表明, 不同的暂养方法和净化时间对瘤背石磺体内 Cd 的排出均有极显著影响($P < 0.01$), 且它们之间存在交互作用($P < 0.05$), 不同暂养方法之间也存在显著差异($P < 0.05$)。

3 讨论

3.1 底泥添加木鱼石土对瘤背石磺 Cu、Cd 含量的影响

石磺的摄食特性比较特别, 是利用齿舌进行刮食, 所以会连带底泥一起摄入。木鱼石土中富含锌、硒等元素, 4 组中除 A 组外, 其他 3 组均有添加, 且 3 组的 Cu、Cd 的排除速率 K_2 值均高于 A 组, 表明木鱼石土的添加对瘤背石磺体内 Cu、Cd 的净化具有促进作用。同时, B、C、D 3 组的 Cd 的排除速率大于相应组的 Cu 的排除速率, 说明木鱼石土对 Cd 的净化具

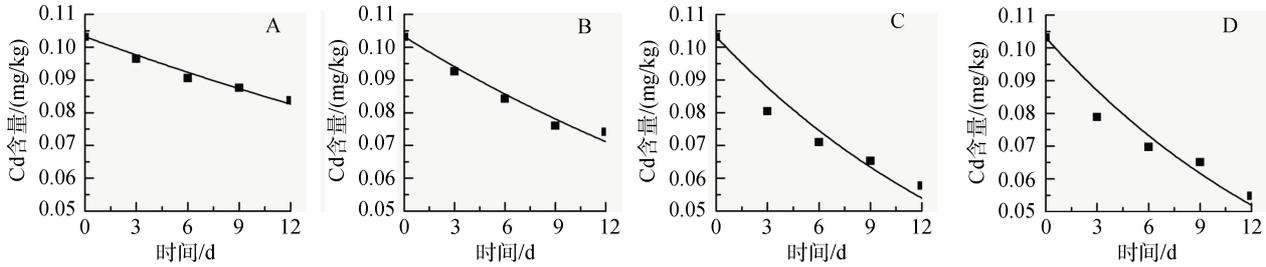


图 4 不同暂养组中 Cd 的拟合曲线

Fig. 4 Fitting curves of Cd in different groups

有更好的效果。这可能是因为木鱼石中的硒能够与镉在体内形成硒-镉复合物并诱导体内金属硫蛋白的合成^[24-25]，同时锌也能够诱导产生金属硫蛋白^[26]，金属硫蛋白可结合镉元素，从而防止在体内富集。

3.2 饲料添加蛋白核小球藻粉对瘤背石磺 Cu、Cd 含量的影响

C、D 两组的玉米粉中添加 20% 的蛋白核小球藻粉，重金属的脱除速率远远高于 A、B 组，说明蛋白核小球藻能促进瘤背石磺对 Cu 和 Cd 的脱除。分析小球藻能有助于瘤背石磺体内重金属 Cu、Cd 排出的可能原因，一是由于促进了瘤背石磺体内金属硫蛋白的产生，加速了对重金属的排出；二是小球藻细胞壁上的多孔网状结构，有利于官能团与金属离子的充分接触，重金属离子就吸附到这些网状结构上，可随着代谢废物排出体外^[27]。

3.3 饲料添加维生素 C 对瘤背石磺 Cu、Cd 含量的影响

维生素 C 可参与生物体内解毒功能，能促进重金属离子(Pb、Cd、Hg 等)排出体外。但关于 Vc 对贝类体内重金属排出净化影响的研究很少，仅见于李学鹏^[28]探讨的 Vc 对褶牡蛎体内重金属 Cu、Pb、Cd 的净化效果，其结果表明，Vc 对褶牡蛎体内 Cu、Pb、Cd 3 种重金属的排出都具有明显的促进作用。在本实验中，从 Cd 的净化结果可以看出，D 组与 C 组存在显著性差异 $P < 0.05$ ，且 Cd 的 $K_2^D > K_2^C$ ，所以 Vc 对瘤背石磺体内 Cd 的脱除有明显的促进作用。但是从 Cu 的净化结果看，Vc 对 Cu 的脱除没有明显的促进作用，但这也可能是由于取样时不同生物体所造成的差异。

3.4 重金属排出速率 K 值在实践中的作用

通过排出速率 K 值，可以预测净化方案中 Cu、Cd 排除到可食用水平所需要的时间，在石磺产品的

精深加工过程中，既能提高效率又能保证原料产品的安全性。所以，K 值在生产实践上具有重要的意义。

4 结论

通过比较 4 组重金属 Cu、Cd 的净化效果得到，单纯用玉米粉暂养对瘤背石磺重金属的排出有一定的效果，但远远低于在底泥中添加木鱼石土、在饲料中添加蛋白核小球藻粉及维生素 C 的效果。在瘤背石磺的产品生产过程中，利用上述暂养方法能够快速排除体内重金属铜和镉，以达到可食用水平，保证食品安全。

参考文献:

- [1] 黄金田, 王爱民. 瘤背石磺营养成分分析及品质评价[J]. 海洋科学, 2008, 32(11): 29-35.
- [2] 吴旭干, 刘富平, 唐伯平, 等. 成体瘤背石磺不同组织中的重金属含量及其评价[J]. 海洋渔业, 2007, 29(4): 319-324.
- [3] 张东杰. 重金属危害与食品安全[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2011.
- [4] 宋凯, 姜桥, 初玉圣, 等. 微波消解原子吸收法测定蛤蜊重金属[J]. 粮油食品科技, 2010, 18(3): 51-53.
- [5] Raith A, Perkins W T, Pearce N, et al. Environmental monitoring on shellfish using UV laser ablation ICP-MS[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1996, 355(7-8): 789-792.
- [6] 王军, 翟毓秀, 宁劲松, 等. 养殖虾夷扇贝不同组织中重金属含量的分布[J]. 海洋科学, 2009, 33(8): 44-47.
- [7] 母清林, 王晓华, 余运勇, 等. 浙江近岸海域贝类中重金属和贝毒污染状况研究[J]. 海洋科学, 2013, 37(1): 87-91.
- [8] 阮金山. 厦门海域养殖贝类体内重金属的初步研究[J]. 海洋科学, 2009, 33(2): 32-37.
- [9] 房燕, 杨红生. 镉和汞两种重金属离子对四角蛤蜊血

- 细胞 DNA 损伤的初步研究[J]. 海洋科学, 2011, 35(2): 1-5.
- [10] 王晓宇, 王清, 杨红生. 镉和汞两种重金属离子对四角蛤蜊的急性毒性[J]. 海洋科学, 2009, 33(12): 24-29.
- [11] 王晓宇, 杨红生, 王清. 重金属污染胁迫对双壳贝类生态毒理效应研究进展[J]. 海洋科学, 2009, 33(10): 112-118.
- [12] 霍礼辉, 林志华, 朱东丽, 等. 单一与混合重金属在泥蚶体内的累积特征[J]. 海洋科学, 2012, 36(3): 54-60.
- [13] 陈海刚, 林钦, 蔡文贵, 等. 3 种常见海洋贝类对重金属 Hg, Pb 和 Cd 的积累与释放特征比较[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 1163-1167.
- [14] 李磊, 王云龙, 沈盎绿, 等. 沉积物暴露条件下文蛤对重金属 Cu, Pb 的富集动力学研究[J]. 热带海洋学报, 2013, 32(1): 70-75.
- [15] 方如康. 环境学词典[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [16] 王宇, 刘东红. 贝类中重金属的研究进展[J]. 食品科学, 2011, 32(13): 336-340.
- [17] 贝利平, 单宝田, 唐洪杰, 等. 壳聚糖的改性及其在重金属吸附方面的应用[J]. 海洋科学, 2010, 34(6): 100-103.
- [18] GB18406. 4 -2001 农产品安全质量: 无公害水产品安全要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [19] 国家海洋环境监测中心. 海洋监测规范第 5 部分: 沉积物分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [20] 卫生部食品卫生监督检验所, 天津市卫生防疫站, 天津市卫生防疫站, 等. 食品中铜的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [21] 上海市食品卫生监督检验所, 中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所, 卫生部食品卫生监督检验所, 等. 食品中镉的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [22] 张聪, 陈聚法, 马绍赛, 等. 褶牡蛎对水体中重金属铜和镉的富集动力学特性[J]. 渔业科学进展, 2012, 33(5): 64-72.
- [23] 李学鹏, 励建荣, 段青源, 等. 泥蚶对重金属铜, 铅, 镉的生物富集动力学[J]. 水产学报, 2008, 32(4): 592-600.
- [24] Jamba L, Nehru B, Bansal M P. Redox modulation of selenium binding proteins by cadmium exposures in mice[J]. Molecular and cellular biochemistry, 1997, 177(1): 169-175.
- [25] 彭双清, 虞昊, 刘世杰. 硒对镉致脂质过氧化与金属硫蛋白诱导合成的影响[J]. 卫生毒理学杂志, 2003, 17(3): 155-158.
- [26] 韩军花. 镉和锌在体内的相互作用[J]. 国外医学: 卫生学分册, 2002, 29(5): 264-268.
- [27] 常秀莲, 王文华. 海藻吸附重金属离子的研究[J]. 海洋通报, 2003, 22(2): 39-44.
- [28] 李学鹏. 重金属在双壳贝类体内的生物富集动力学及净化技术的初步研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2008.

Depuration of Cu and Cd in *Onchidium struma*

GUAN Ju, SHEN He-ding, LIU Chen, WANG Dong-feng, LI duo

(Key Laboratory of Exploration and Utilization of Aquatic Genetic Resources, Ministry of Education, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Received: Jan., 13, 2014

Key words: *Onchidium struma*; heavy metals; Cu; Cd; depuration

Abstract: In this study, the depuration of the exceeding Cd and Cu in *Onchidium struma* by adding Muyu-Stone rich in Zn and Se to the habitat sediment or adding *Chlorella pyrenoidosa* powder or Vitamin C in the feed was compared in order to find out the best one. The results showed that corn flour alone had certain effect on the discharge of heavy metal in control group, but it was far less than that of Muyu-Stone, *C. pyrenoidosa* powder or vitamin C in experimental group. The contents of heavy metal Cd and Cu in *O. struma* were efficiently reduced, so this method can be applied in the producing process to guarantee the food safety.

(本文编辑: 谭雪静)