

用X射线光谱法检测贻贝中的痕量元素

已知普通贻贝 (*Mytilus edulis*) 能富集高浓度的重金属。Goldberg 等曾经建议, 用贻贝检测沿岸水域的重金属污染。最近Fowler等研究用 *M. edulis* 估计世界各地各种重金属污染物的污染水平。

以前这类研究仅限于有限的几种元素, 且多半用现有的分析方法测定。X射线光谱法是一种比较新的分析方法, 它只需小量样品, 就能同时对多种元素迅速地进行分析。X射线光谱法的最大优点是每次分析都记录下所有重金属元素的荧光X射线数。高浓度的任何重金属都能用此方法立刻测出, 因而在研究中, 它能提出一个比较完善的估计。

本研究的目的是, 拟定一种用X射线光谱法定量测定 *M. edulis* 中痕量元素的标准方法; 测定并估计不列颠哥伦比亚南岸的标本中元素浓度的变异; 估计以水生生物富集作环境检测研究中X射线光谱的用处。

材料和方法

1. 样品采集和制备: 已经证明, *M. edulis* 由于其大小、采集季节, 采集的位置和盐度等不同, 富集重金属的水平也会有显著的差别。我们研究用的贻贝是, 1977年5—8月间, 采自不列颠哥伦比亚南岸的南温哥华岛和乔治亚海峡、豪海峡和勃拉海湾沿岸的潮间带 (见图1, 2), 其长度约为3.0至3.5cm。

把采得的贻贝通宵置于通气的水中, 使标本中

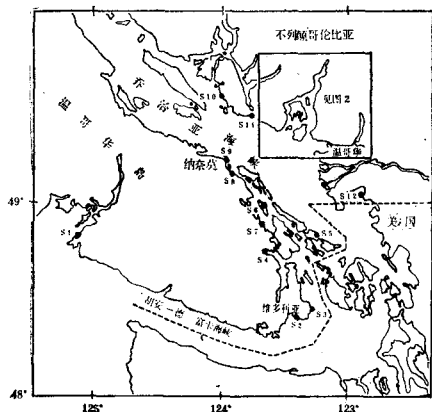


图1 不列颠哥伦比亚西南岸的 *M. edulis* 采样站

注: 方格所示区域放大成图2

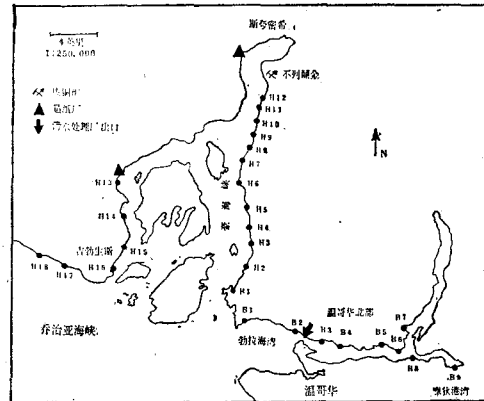


图2 靠近温哥华的豪海峡和勃拉海湾区的 *M. edulis* 采样站

的食物残留物减至最低限度。Brooks 曾指出, 某些器官特别易于富集特定元素。解剖了从各处采集的8个贻贝鳃和内脏。将组织样品冷冻干燥后磨碎制成粒子均匀的粉末。将粉状鳃或内脏加压制成 $80 \pm 2\text{mg}$ 的丸状物 (直径为13mm)。其中有四个地区的内脏样品, 无法制成丸状物, 只得弃去。在预试中, 发现该丸在X射线光谱分析的本底上显示出最佳信号。

2. X射线分析: 将制得的样品用第二靶标进行分析。在电流 (40mA) 和阳极电压 (40kV) 相同的条件下, 样品作了15分钟的分析。所有分析, 均用Mo为靶标。将得到的X射线光谱, 用ND-812计算机的数据集合系统, 在线性背景上校正Mo的非相关反向散射峰值, 并用简单的积分求出峰面积。

3. 元素的浓度: 类似基体的样品中, 相对的元素浓度很容易用X射线光谱测出。当调查可能的污染源并将其进行比较时, 提供更多的定量数据便显得十分重要。当测定与浓度相关响应函数时, 对特定元素的X射线可用标准添加法。用71%酒石酸铵和29% somar混合物作为基体。选择这种混合材料, 是因为它呈现的X射线散射特性与鳃和内脏丸相似。据报道, 这种粘性相同的混合物, 所显示的质量吸收系数与贻贝组织所显示的相似。

将不同数量的Fe, Zn, Pb和Rb等溶液加到含500mg酒石酸铵的溶液中。加入恒量的Mn, Cu, As, Br和Se以测定吸收或增强的效应。所得的溶液经冷冻干燥后, 加入200mg somar, 然后将混合物磨碎,

和前面一样制成粘性丸,并用线性回归测定校正响应函数。测量中的变动系数(1 S.D./平均)是用同一个丸长期重复分析以及对同一地区的标本制得的不同丸进行测定后得出的。

制得的曲线,已经用 N.B.S. 制的牛肝、果园叶子、煤等对照材料以及 IAEA 对照材料(奶粉、血和小麦粉)制成的丸所作的相似研究所证实。

测得的浓度,在报道值的 2 个标准偏差范围之内。此外,在用不同的方法单独测量其它复杂的生物材料所含元素的浓度时,也证实了用 X 射线获得的结果很可靠。

结果和讨论

用 X 射线光谱测定鳃(图 3)和内脏(图 4),证明了贻贝中的主要重金属元素为 Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se 和 Pb。

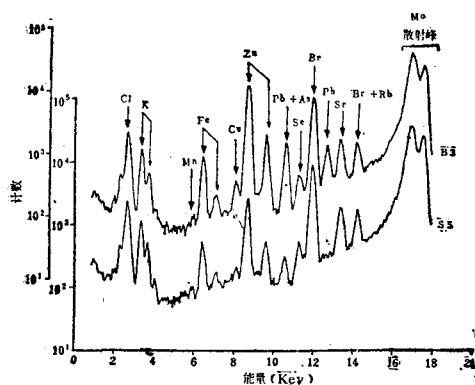


图 3 鳃的光谱

注: *M. edulis* 采自 B3 和 S5 两站。特别注意铅量的变动。

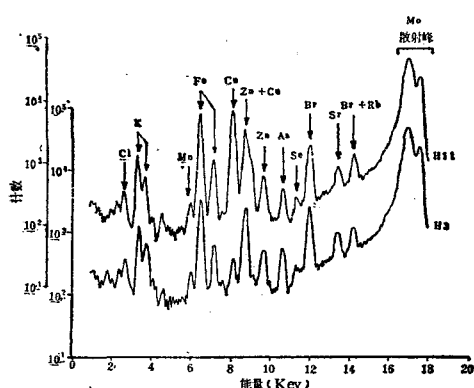


图 4 内脏的光谱

注: *M. edulis* 采自 H3 和 H11 两站。特别注意铜量的变动。标出 Mo 散射的峰值是由样品基质的非相关散射产生的。

在大多数情况下,这些结果的变动系数小于 10%。如果样品中所含的某个元素浓度接近系统的检测限,则系数的变动范围会达 40—90%。但在必要时,可以用长期计算 X 射线的办法以减少这种变动。据报道,元素的检测限是: Mn 为 4.2, Fe 为 2.8, Cu 为 1.3, Zn 为 1.0, As 为 2.0, Se 为 0.6, Pb 为 2.7 $\mu\text{g/g}$ 干重,这对本研究中测量 *M. edulis* 的整个浓度范围来说是相当小的。用 X 射线光谱测定浓度,具有相当的准确度,这里报道的值与世界各地用原子吸收法在贻贝中测得的值相符。

显而易见,鳃和内脏富集元素的情况不同。鳃中 Zn, Se 和 Pb 较高,而内脏中 Mn, Fe 和 As 较高。这些结果支持了 Brooks 等的想法,即当用贻贝作为金属污染的生物指标物时,应该研究不同器官的累积情况。

从勃拉海湾的温哥华港采得的标本中发现, Pb 的浓度比较高(特别在鳃中),这在靠近主要的人口中心也属意料中的事。同样,纳奈莫和维多利亚港的标本,含 Pb 的浓度也很高。为了比较不同的 Pb 浓度,图 3 示出加里安诺岛较远的暴露区的贻贝鳃的光谱。

Cu 的含量是不一样的。它反映出环境的引人注目的变化,如周围的 Cu 很高或者盐度的激烈变化等。靠近废铜矿的不列颠金海滩,不管水中的盐度如何,该处贻贝的鳃和内脏中 Cu 的浓度突出的增高。在 H11 和 H12, 鳃中的浓度都是任何其他地区的二倍多,而内脏富集的能力甚至更为惊人(图 4)。需要进一步系统地进行调查,才能对此现象作出明确的解释。然而,假定鳃和内脏分别为贻贝软体部分的约 12% 和 15% 干重,甚至假定在任何其它组织中没有发现另外的 Cu, H11 和 H12 地区贻贝所含的 Cu 的浓度,也已超过加拿大食物和药品规定中海产品的许可含量(100ppm)。

测得的其他元素的浓度(Mn, As, Se)与含有天然痕量元素水域中的标本相比,也无任何异常现象,其值与 Bohn 报道的其他区域中的值一致。

结论

本研究证明, X 射线光谱用于对 *M. edulis* 制备的薄的样品进行多元素定量分析,是一种有效的方法。用光谱检查,在几分钟内便获得浓度高的元素初步情况,随后对有关元素作更详细的定量分析。此方法的检测限较低,对于检测接近污染中心的生物标本中的重金属浓度,是十分适合的。

(李和平编译自 Marine Pollution Bulletin, 1979. Vol 10, No9; 郑舜琴校。)