

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20140504004

潘科, 朱艾嘉, 徐志斌, 等. 中国近海和河口环境铜污染的状况[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(4): 618-631

Pan K, Zhu A J, Xu Z B, et al. Copper contamination in coastal and estuarine waters of China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, 9(4): 618-631 (in Chinese)

中国近海和河口环境铜污染的状况

潘科¹, 朱艾嘉², 徐志斌², 王文雄^{1,*}

1. 香港科技大学生命科学学部, 香港九龙清水湾

2. 国家海洋局南海环境监测中心, 广州 510300

收稿日期: 2014-05-04 录用日期: 2014-06-23

摘要: 我国铜消费量已稳居世界前列, 但随之而来的是铜带来的环境污染压力。铜污染问题不但在内陆环境逐渐突出, 而且在近海和河口环境也日趋严重。通过分析近年来发表的我国近海河口海水、沉积物、牡蛎的铜含量数据, 评估我国近海和河口环境的铜污染现状。数据显示, 我国近海和河口环境大部分地区铜污染水平较低, 但存在个别污染严重的区域。沉积物柱状样的数据显示, 我国近海河口环境铜污染水平在过去几十年中呈逐渐上升趋势。铜污染已经开始威胁我国近海和河口环境的健康发展。“蓝牡蛎”和“绿牡蛎”是我国近海河口生物受铜污染影响的一个典型例子。多地发现“蓝牡蛎”的现象印证了铜污染源在近海河口环境普遍存在的观点。牡蛎受重金属污染而变色是一个值得研究的污染现象, 它包含了复杂的生物学和生态学因素。本文探讨了“蓝牡蛎”和“绿牡蛎”形成的机制。

关键词: 铜污染, 沉积物, 牡蛎, 蓝牡蛎

文章编号: 1673-5897(2014)4-618-14 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Copper Contamination in Coastal and Estuarine Waters of China

Pan Ke¹, Zhu Aijia², Xu Zhibin², Wang Wenxiong^{1,*}

1. Division of Life Science, The Hong Kong University of Science and Technology (HKUST), Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, China

2. South China Sea Environmental Monitoring Center, State Oceanic Administration, Guangzhou 510300, China

Received 4 May 2014 accepted 23 June 2014

Abstract: China ranks as the top consumer of copper (Cu) in the world and is now facing increasing challenges of Cu contamination. The pressure of Cu contamination increases not only in inland environments but also in coastal environments. This paper reviews the current status of coastal and estuarine Cu contamination based the published data on seawater, sediments, and oysters. The data showed that there were hot spots of Cu contamination, although the overall Cu level was low in most coastal areas of China. Sediment core measurements indicated that the levels of Cu input to coastal environments had been increasing over the last decades. Cu contamination has become a threat to coastal and estuarine environments in China. The ‘blue oysters’ and ‘green oysters’ were the good examples of how the Cu contamination affected coastal and estuarine organisms. The appearance of ‘blue oysters’ in different areas indicated the point sources of Cu along the

基金项目: 南海区海洋环境质量综合评价方法 DOME(PMEA)-01-03; 国家自然科学基金重点项目 21237004

作者简介: 潘科(1980-), 男, 博士, 研究方向为生态毒理学, E-mail: hkpank@ust.hk

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: wwang@ust.hk

coastal and estuarine areas. Coloring in oysters due to metal contamination was a complicated biological process and the mechanisms of the appearance of 'blue oysters' are discussed.

Keywords: Cu contamination; sediments; oysters; blue oysters

铜(Cu)作为一种必需元素广泛存在于生物组织中,是生物重要的结构元素,在新陈代谢中具有举足轻重的作用。铜离子具有较强的氧化还原电势和配位共价能力,这个特性使它成为细胞内许多蛋白质和酶的重要组分。铜是生物不可缺少的微量元素,但是过量的铜同样也会对生物存在危害。高浓度的铜离子会直接或者间接地改变细胞内环境的氧化还原状态,产生破坏细胞结构与功能的活性氧(reactive oxygen species)。例如 Cu^{2+} 和 Cu^+ 之间的转换过程能够促使细胞内生成羟自由基的速率增加,从而破坏脂类、蛋白、DNA 等生物大分子,最终导致细胞的死亡^[1]。

铜在自然界中广泛分布。它可能是人类最早利用的金属,人类使用的铜历史可以追溯到公元前6000年。在现代产业中,铜被广泛用于电子、建筑、机械、电镀、通讯、能源、石化和养殖等行业,是需求量最大的有色金属之一,同时也是环境中最常见的污染物之一。据统计,2001年至2011年全球的精铜消费量从14.8百万吨增长到19.9百万吨,年增长率为3%。在同一时期,中国精铜的消费量从2.2百万吨增长到7.8百万吨,年平均增长率约为13%。迅速的经济发展和城市化进程已经使中国成为全球最大的精铜消费国,其消费量占世界总量的比重也逐年增高,预计在2015年该数值可达一千万吨^[2]。然而,巨大需求量的背后是逐年增加的开采与排放,以及日益增加的环境污染压力。目前,由重金属污染引致的水环境问题在我国已逐渐突出。与其它金属相比,铜对水生生物的毒性较大而被广泛用于抑制或杀灭水中有害生物,但铜污染对水生生态环境的危害也不言而喻。重金属污染具有较长的持续性,一方面,铜作为一种元素而无法降解,人们较难通过化学方法消除它的污染;另一方面,沉积相中的铜能通过人为或生物扰动而重新对水体造成二次污染。

在我国,人们对铜污染土壤和淡水环境的危害已耳熟能详,例如采矿业中含铜酸性废水造成的大量鱼虾死亡事件等等。但人们对铜污染在河口与近岸环境造成的影响认识相对较少。由于海洋环境具有较大的污染物容纳量和较强的稀释能力,海洋环境中的重金属浓度往往很低($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}\sim\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。此

外,海水中的溶解态铜可以以自由离子、颗粒态、有机物或无机离子的结合态存在,其中自由铜离子(Cu^{2+})被认为是毒性最强的形态。海水具有良好的pH稳定性(pH 7~8),而且存在大量的阳离子、阴离子配体、胶体、生源性有机颗粒,使得海洋环境中的铜离子毒性相对于淡水环境弱^[3-4]。因而由铜污染导致的大量海洋生物死亡的报道较少见诸于报端。但这并不意味着铜污染对海洋环境的影响可以被忽视。内陆排放的铜污染物可以通过河流、大气沉降等方式最终汇聚入海,对海洋生态环境造成影响。铜污染的程度及其发展趋势不仅可以在内陆水污染、土壤污染事件中体现,而且可以在近岸海洋生态系统的变化中得以记录。

沉积物和贝类的铜含量往往能较好地反映海洋环境中的铜污染程度。铜离子具有较高的颗粒活性,吸附在悬浮颗粒上的铜可能会沉降到海床形成沉积物。保存完好的沉积物可以反映水体中铜污染的长期变化。排放到海洋环境中的铜除了部分通过沉积作用而暂时离开生物地球化学循环以外,其它部分则可能被海洋生物利用。滤食性海洋贝类具有较高的清除率,它们能够直接吸收海水和悬浮颗粒物中的铜,是较易受到铜污染影响的一类生物。相对于扇贝、贻贝和蛤仔,牡蛎被认为是铜的超累积者(hyperaccumulator),也是能反映铜污染水平一个良好指示生物^[5]。牡蛎是我国最重要的水产经济生物之一,我国养殖牡蛎的历史已有上百年历史。近年来逐渐加剧的重金属污染已经对牡蛎养殖业造成不良影响。如何通过牡蛎去理解我国河口与近海污染的程度,如何认识牡蛎对重金属超累积的机制,及其如何利用牡蛎研究铜在海洋生态系统中的行为,这些都是目前值得探讨的问题。

本文的目的在于总结近年来关于我国近海河口环境铜污染的报道,并通过牡蛎来认识我国河口和近岸的铜污染现状,并初步探讨“蓝牡蛎”现象的形成机制。

1 我国河口与近海环境的铜污染

铜污染主要来自于矿山的开采、金属冶炼、机械制造、电子、电镀、畜牧业等行业排放的污水。海洋环境中铜的主要输入途径包括:污染源的直接排放、

径流输入、降雨和大气沉降等。目前认为人为因素导致的铜输入量已经远远超过自然输入量(例如矿石风化、火山喷发)^[4]。海水中溶解态铜或以自由离子存在,或与有机配体(如溶解有机碳,腐殖酸等)或无机配体(OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-)结合^[1]。其中自由铜离子的生物有效性最强,也是决定铜毒性的最主要的形态。一般而言,大洋中溶解态铜的浓度(指总溶解态铜浓度,包含自由离子和螯合态铜,下同, total dissolve Cu concentration)约为 $0.03 \sim 0.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;而近岸海域溶解态铜的浓度受陆源输入和人为污染源的影响而变化非常大。污染程度较小的海域中,溶解态铜浓度以 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 较为常见^[4,6]。以香港为例,有研究发现香港近岸海水的总铜浓度(total Cu concentration, 包含溶解态铜和颗粒态铜)为 $0.8 \sim 2.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中溶解态铜浓度为 $0.56 \sim 0.86 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 总铜浓度与溶解态铜比例为 $1.4 \sim 2.6$ 倍,铜污染程度为轻微水平^[7]。在沉积物中,铜的自然背景浓度与沉积物的矿物成分有关,因为不同矿物的金属浓度差异较大。例如地壳的平均铜浓度约为 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 页岩的平均铜浓度约为 $45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 砂石的平均铜浓度约为 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 石灰石的平均铜浓度约为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[6]。有研究选择 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为标准来判别沉积物受铜污染的程度^[4], 也有研究使用地壳表层的平均铜浓度($25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)作为沉积物的背景浓度^[8]。

表 1 列举了近年来文献报道的我国近海海水和沉积物的铜浓度。由于准确测量海水重金属浓度需要繁冗的过程,例如必须采用严格的采样程序保证样品不受污染;为了去除海水其它离子的干扰,需要利用化合物(例如 ammonium pyrrolidine dithiocarbamate, APDC)螯合浓缩金属后再消解样品。因此关于海水铜浓度的报道较少。从表 1 可见,无论是溶解态铜浓度,还是沉积物中的铜浓度,其变化的幅度非常大。从沉积物的数据来看,大部分河口和近海地区沉积物的最高铜含量略比地壳的平均浓度高,表明这些地区的铜水平状况较小。我国近海环境不乏铜污染的例子。Wan 等测定了 2005-2006 年渤海锦州湾的海水重金属浓度,其中溶解态铜浓度为 $0.73 \sim 13.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;镉、铅、锌的溶解态铜浓度分别为 $101.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $6.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $3.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;沉积物中锌、铜、铅、砷达到了惊人的水平,分别为 $13\ 933 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $1\ 227 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $1\ 828 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $820 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[9]。锦州湾是一个典型的近海重金属污染区域。

表 1 我国近海环境海水和沉积物中的铜浓度
Table 1 Cu concentrations in seawater and sediments collected from the coastal and estuarine environments of China

采样区域 Sampling area	样品类别 Sample type	铜浓度(海水: $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 沉积物: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) Cu concentration (seawater: $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; sediments: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	参考文献 References
锦州湾 Jinzhou Bay	海水 Seawater	0.73 ~ 13.2	[9]
渤海湾(杰河河口) Bohai Bay	海水 Seawater	0.38 ~ 2755	[10]
珠江口 Pearl River Estuary	海水 Seawater	1.0 ~ 2.7	[11]
珠江口 Pearl River Estuary	海水 Seawater	0.34 ~ 3.26	[12]
九龙江口 Jiulong River Estuary	海水 Seawater	9.1 ~ 74.9	[13]
漳浦旧镇 Zhangpu Old Town	海水 Seawater	0.2 ~ 0.73	[14]
香港 Hong Kong	海水 Seawater	0.8 ~ 2.2	[7]
辽东湾诸河口 Zhu Liaodong Bay estuary	沉积物 Sediments	5 ~ 49 (17)	[15]
锦州湾 Jinzhou Bay	沉积物 Sediments	9 ~ 1227 (417)	[16]
锦州湾 Jinzhou Bay	沉积物 Sediments	27 ~ 619	[17]
青岛 Qingdao	沉积物 Sediments	6 ~ 38 (22)	[18]
渤海湾 Bohai Bay	沉积物 Sediments	8 ~ 47 (24)	[8]
渤海湾 Bohai Bay	沉积物 Sediments	20 ~ 63 (39)	[19]
渤海湾 Bohai Bay	沉积物 Sediments	7 ~ 44 (28)	[20]
渤海湾 Bohai Bay	沉积物 Sediments	0.2 ~ 1462 (66)	[10]
胶州湾 Jiaozhou Bay	沉积物 Sediments	10 ~ 137 (27)	[18]
胶州湾 Jiaozhou Bay	沉积物 Sediments	7 ~ 604	[21]
黄海 Yellow Sea	沉积物 Sediments	6 ~ 33 (17)	[22]
黄海 Yellow Sea	沉积物 Sediments	16 ~ 30 (22)	[23]
黄海 Yellow Sea	沉积物 Sediments	3 ~ 56 (16)	[24]
黄河口 Yellow River Estuary	沉积物 Sediments	15 ~ 22 (19)	[25]
长江口 Yangtze Delta	沉积物 Sediments	2 ~ 36 (13)	[26]

续表 1

长江口	沉积物	12 ~ 47 (28)	[27]
Yangtze Delta	Sediments		
杭州湾	沉积物	1 ~ 158	[28]
Hangzhou Bay	Sediments		
厦门	沉积物	19 ~ 97 (44)	[29]
Xiamen	Sediments		
九龙江口	沉积物	52 ~ 223	[30]
Jiulong River	Sediments		
罗源湾	沉积物	17 ~ 25 (23)	[31]
Luoyuan Bay	Sediments		
泉州湾	沉积物	19 ~ 53	[32]
Quanzhou Bay	Sediments		
福建沿海	沉积物	2 ~ 64 (22)	[33]
Fujian coasts	Sediments		
汕头	沉积物	24 ~ 79 (49)	[34]
Shantou	Sediments		
珠江口	沉积物	15 ~ 67 (39)	[35]
Pearl River Estuary	Sediments		
珠江口	沉积物	64 ~ 105 (81)	[36]
Pearl River Estuary	Sediments		
珠江口	沉积物	2 ~ 91 (25)	[37]
Pearl River Estuary	Sediments		
深圳湾	沉积物	8 ~ 102 (69)	[38]
Shenzhen Bay	Sediments		
大亚湾	沉积物	16 ~ 28 (21)	[39]
Daya Bay	Sediments		
香港	沉积物	1 ~ 4000 (119)	[40]
Hong Kong	Sediments		
海陵湾	沉积物	4 ~ 64 (31)	[41]
Hailing Bay	Sediments		
柘林湾	沉积物	5 ~ 36	[42]
Zhelin Bay	Sediments		
北部湾	沉积物	3 ~ 146 (58)	[43]
Beibu Bay	Sediments		
湛江	沉积物	14 ~ 40 (21)	[44]
Zhanjiang	Sediments		
南海	沉积物	4 ~ 19 (9)	[45]
South China Sea	Sediments		
三亚湾	沉积物	12 ~ 110 (36)	[46]
Sanya Bay	Sediments		
海南岛	沉积物	0.7 ~ 24 (15)	[47]
Hainan Island	Sediments		

注:海水样品的测定浓度为溶解态铜浓度,括号所列数值为平均值。
Note: Numbers in parenthesis are mean values.

它处于辽东湾西北部,属于半封闭海湾。然而这里云集了冶炼、石化等重工业,例如葫芦岛锌厂等大型的冶炼企业。相对封闭的水文环境与密集工业排放使锦州湾成为我国重金属污染问题最突出的区域之一。Xu 等则报道了另一个渤海湾重金属污染灾区:受附近金矿开采和冶炼活动影响,山东 Jie River 河口的溶解态铜、锌浓度分别高达 $2\,755\,\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2\,076\,\mu\text{g}$

$\cdot\text{L}^{-1}$;沉积物的铜浓度达到 $1\,462\,\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1[10]}$ 。这是目前我国近海环境铜污染的最高记录。福建省的九龙江口是另一个典型的重金属污染例子。Wang 等在九龙江口发现了受重金属严重污染的牡蛎,当地沉积物的铜浓度为 $45\sim 223\,\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,属于中等污染水平^[31]。随后 Weng 和 Wang 用 Diffusive Gradient Thin-film Technique (DGT) 技术跟踪调查了福建省旧镇河和九龙江口水体中重金属浓度的时空变化。结果显示旧镇河口的溶解态铜浓度为 $0.2\sim 0.73\,\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,污染程度较小;相比之下,九龙江口的浓度为 $2.84\sim 12.54\,\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1[4]}$ 。Pan 和 Wang 在九龙江口记录到更高的铜浓度 ($74.9\,\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1[3]}$),表明九龙江口存在较大的铜污染源。近年的调查研究表明,珠江口铜污染水平整体较低,但存在局部的污染区域。Zhang 等测量发现珠江口的溶解态铜浓度为 $0.34\sim 3.26\,\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1[12]}$ 。这与 Wang 等的调查结果 ($1.0\sim 2.7\,\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 相似^[11]。Yu 等调查发现珠江口沉积物的铜平均浓度比背景浓度 ($15\,\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 高出 2 倍以上,个别区域的铜浓度更达到背景浓度的 6 倍^[48]。在我国其它区域,例如杭州湾、深圳湾,三亚湾等地,沉积物数据也表明当地存在轻度的铜污染(见表 1)。值得注意的是,由于沉积物的成分、粒度、有机物浓度对沉积物的重金属浓度影响较大。不同研究采用的样品处理和数据分析方法可能不一致,因此不同研究的结果之间只可以进行表观上的比较。

表 1 所列的结果大多为表层沉积物的铜浓度数据。相比之下,柱状沉积物样品能较好地反映近海环境铜污染的时间变化趋势。Ip 等调查了珠江口过去 100 年沉积物的重金属浓度变化^[49],结果表明珠江口沉积物的铜、铅、锌浓度自 1970 后均呈上升趋势,其中珠江口上游虎门附近的沉积物的铜含量在 1960 年~1990 年间增加了约 40%。Qiao 等发现汕头附近海域的铜浓度在表层 30 cm 的沉积物中随深度减小而显著增加^[50]。Sun 等在研究黄海北部沉积物重金属的垂直分布特征时发现——近年来 Ti、Ni、Zn、As、Pb、Cu 和 Mn 的输入呈增加趋势。其中铜浓度在 95~65 cm 段随深度减小而显著增加,而后在 65~42 cm 减少,并在 42~10 cm(对应 1980~2000 年)段再呈增加趋势^[51]。Zhao 等的研究结果表明^[52],辽东湾沉积物中的重金属垂直分布呈现三个主要阶段:1960 年我国工业发展以前,以自然输入为主的缓慢累积阶段;1960~1990 年,人为污染主导的逐渐增加阶段;1990 以后的污染加速阶段。

其中沉积物中的铜含量由 23 cm 处的 $24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 向上增加到 3 cm 的 $34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这些关于沉积物柱状样的研究分析表明,我国近海环境的铜污染水平呈逐渐上升态势。

沉积物的铜含量往往只能反映表观的污染水平,而金属的形态分析则能反映沉积物重金属的毒性或风险。重金属的结合形态可以采用 Tessier 萃取法和 BCR 萃取法进行分析^[53-54]。前者是比较传统的方法,该方法把金属分为可交换相(F1, exchangeable phase)、碳酸盐结合相(F2, carbonate phase)、铁锰氧化物结合相(F3, Fe-Mn oxyhydroxides phase)、有机物结合相(F4, organic phase)和残留相(F5, residue phase)五部分。后者将沉积物中的金属分为(F1, exchangeable phase)、可还原相(F2, reducible phase)、可氧化相(F3, oxidisable phase)和残留相(F4, residue phase)等四部分。不同结合相中的金属可能与生物可利用性存在一定关系。例如, Fan 和 Wang 发现菲律宾蛤仔(*Ruditapes philippinarum*)对镉、铬、锌的同化率与它们分布在沉积物可交换相的比例呈正相关关系;与它们分布在铁锰氧化物结合相的比例呈负相关关系^[55]。沉积物的铜生物可利用性与其形态分布的关系则有待研究。一般认为,分布在可交换相的金属的比例反映了沉积物受人为污染的程度。这部分金属的比例越高,沉积物金属的生物可利用性就越高,环境风险也越高。分布在残留相的金属则相反。残留相金属的生物可利用性低,其比例主要取决于沉积物的矿物特性^[56]。其它组分的金属风险程度处于上述两者之间。也有研究将 BCR 中 F1、F2 和 F3 三个相统称为非稳定相,分布在非稳定相中的金属较易被生物吸收利用^[54]。

铜离子的颗粒分配系数可达 $10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$,铜离子和铜化合物往往带正电荷而使它们较易被吸附到带负电荷的颗粒物表面,例如方解石、粘土、有机颗粒物、铁和锰的氧化物或氢氧化物。Fan 等的研究指出,锦州湾沉积物的铜以有机物结合相为主(13% ~ 80%)^[57-58]。Yu 等研究比较了铜在珠江口和大亚湾沉积物中的结合形态,结果表明珠江口沉积物的铜分布在非残留相的比例较大亚湾高^[48]。一方面,这是因为珠江口的铜污染水平较高;另一方面,这也有可能是由河口的低盐度环境造成的。Gao and Li 分析了渤海湾潮间带的沉积物后发现,平均 69.5% 的铜主要分布在非残留相,并且以分布在还原相中为主^[8]。Huang 等^[23]调查黄海北部 Swan Lake Lagoon

和 Rongcheng Bay 时也发现沉积物的铜以还原相为主(40%),他们怀疑这与附近的工业与生活污水的排放有关。Yang 等的调查结果显示,珠江口沉积物的铜分布在残留相的比例为 15% ~ 37%;分布在非稳定相的比例为 2% ~ 63%,而且这个比例明显与沉积物的污染程度呈正相关关系^[59]。Ip 等的研究也发现珠江口沉积物中非残留相的比例比周边海域的比例高^[60]。上述研究结果表明,来自于人为污染源的铜在沉积物中可能以非稳定相为主,这部分的铜可能较易被生物利用而具有较高的生态风险性。环境介质的铜含量变化受污染源排放、水文条件、环境介质的物理化学特征的影响而存在较大的时空变化。应该认识到,单纯从环境介质的铜含量并不一定看出铜的生物可利用性的变化(包括污染水平的变化和生物有效性的变化,“量”和“质”两方面)。

2 我国河口与近海的牡蛎铜浓度

随着铜输入量增加,铜可能对近海海洋生态系统造成不同程度的影响。由于铜是生物的必需元素,海洋生物对铜具有一定的调节能力。因此,海水中轻微的铜污染可能不会导致大部分海洋生物体内的铜浓度上升。然而,铜污染对铜富集能力较强的牡蛎影响较大。近年来发现的“蓝牡蛎”现象是我国近海海洋生物受铜污染威胁的最典型例子。Wang 等首次报道了我国的“蓝牡蛎”现象^[30]。调查发现福建省九龙江口香港巨牡蛎(*Crassostrea hongkongensis*)的铜和锌浓度分别达到 $14\,380 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $21\,050 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重浓度,下同),肉组织整体呈蓝色。当地葡萄牙牡蛎(*Crassostrea angulata*)的铜和锌浓度的最大值也达到 $8\,846 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $24\,200 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,肉组织整体呈绿色。污染牡蛎体内的重金属已达到其干重比例的 2.4%,这可能是目前在野外海洋生物中记录到的最高重金属浓度。

表 2 列举了近年来文献上记载的我国的牡蛎铜含量。整体而言,牡蛎铜浓度普遍大于 $200 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,以 $200 \sim 1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 较为常见,个别地区的牡蛎的铜浓度达到 $3\,000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。Wang 等在研究中判断,当牡蛎的铜浓度高于 $1\,200 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右时,整体软组织可能会呈现较明显的绿色^[30]。表 2 的数据表明,牡蛎因铜污染而变色的现象可能普遍存在于中国沿海各地。继九龙江之后,我们相继在广东汕头、珠海、深圳、香港等地发现蓝色的香港巨牡蛎,表明当地均受到不同程度的铜污染(图 1)。

牡蛎可以作为重金属污染的指示生物已有多年历史。美国著名的“贻贝监测计划”(Mussel Watch Program)就使用了牡蛎作为监测生物之一。这个项目至今持续了二十多年,是涉及区域最广、时间跨度最大的生物监测项目。牡蛎具备了作为指示生物的基本特征:固着生物,容易采集,对生长条件不苛刻,对污染物的毒性不敏感,体内污染物浓度能反映环境的浓度程度等等。陆超华和贾晓平等人也在研究牡蛎作为重金属污染的指示生物方面做了大量工作^[77-83]。陆超华提出用近江牡蛎作为重金属污染的指示种^[83]。初步结果显示近江牡蛎受铜、锌、镉污染的地理分布类型与广东沿海排放的工业废水的分布以及潮间带生物和表层积物的铜、锌、镉含量分布相一致,其中以珠江口牡蛎的平均铜浓度最高^[83]。

目前已经有不少研究记录了我国牡蛎的重金属污染浓度,但如何理解这些数据并不是一件简单的任务。表2所列的研究涉及的区域非常广,包括了多个种类的牡蛎。大多数调查研究持续的时间往往较短,或缺乏准确的牡蛎种类鉴定。单凭牡蛎的金属浓度往往只能粗略估计当地的铜污染程度,而且无法判断污染程度的趋势变化。因为贝类的金属本底浓度(baseline metal concentration)存在种间特异性和种群特异性。它还取决于环境因子(温度、盐度等)和生长条件(食物因素等)。Ke and Wang 对比了两种牡蛎(*Crassostrea rivularis* 和 *Saccostrea glomerata*)吸收重金属(镉、锌、硒)的动力学参数,发现两种牡蛎在金属同化率上没有太大区别^[84]。但是它们在吸收溶解态金属和排泄金属的能力上有显

著差异。*Crassostrea rivularis* 的镉、锌水相吸收常数和排泄速率均比 *Saccostrea glomerata* 高。此外,个体差异和季节变化也会导致牡蛎的金属浓度产生较大变化。例如,生长在干净海域(香港清水湾)的僧帽牡蛎的铜浓度范围为 309 ~ 870 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[85]。而 Pan 和 Wang 的研究发现生长在干净河口的香港巨牡蛎的铜浓度稳定在为 200 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的水平上^[13]。牡蛎的背景金属浓度应该是一个动态的、相对稳定范围。实践中并没有一个通用的标准浓度来直接判断各地牡蛎受重金属污染的程度。由于这些不确定性,这就需要对指示生物累积重金属的过程有比较清楚的了解,而且监测项目必须持续足够长的时间才能比较准确判断环境污染的变化趋势。

重金属污染威胁不仅仅是生物赖以生存的生态环境,而且终将会影响到社会 and 经济发展。牡蛎是近岸潮间带常见的海洋贝类,也是我国重要的水产经济生物。一直以来,重金属污染是困扰牡蛎养殖业的一个重要问题。它甚至威胁到牡蛎养殖业的生存与发展。近年来,牡蛎的镉污染问题尤为世界各国关注。例如在 2000 年,产自加拿大 British Columbia 地区的太平洋牡蛎被香港卫生署验出镉超标而被退回。此次事件引起了加拿大政府高度关注,并触发了之后十年一系列的科学研究来探讨牡蛎在低镉环境下仍然镉超标的原因^[86-87]。九龙江口的牡蛎污染事件表明,我国的牡蛎养殖业不仅面临镉污染的威胁,而且同时面临着铜污染的挑战。然而,我国关于牡蛎铜污染的机制研究仍然相当有限。

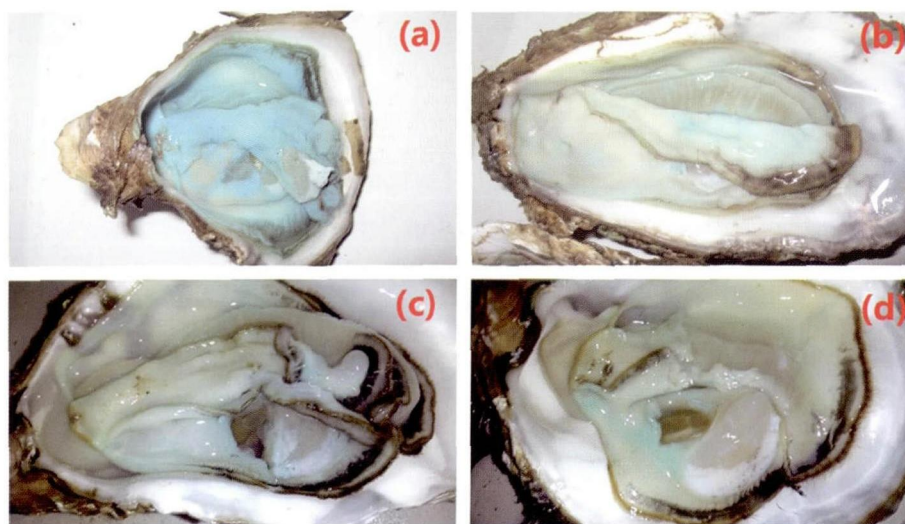


图1 不同地点的“蓝牡蛎”: (a) 九龙江口; (b) 汕头; (c) 深圳; (d) 珠海

Fig. 1 Blue oysters collected from different coastal areas of China; (a) Jiulongjiang Estuary; (b) Shantou; (c) Shenzhen; (d) Zhuhai

表 2 文献记录的我国牡蛎的重金属浓度

Table 2 Cu concentrations in oysters collected from different coastal areas of China.

种 类	采集点	铜浓度 /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	参考文献
Species	Collection site	Cu concentration/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	References
大连湾牡蛎	渤海湾	356 (219 ~ 767) ^a	[61]
<i>Crassostrea talienwhanensis</i>	Bohai Bay		
近江牡蛎	广东沿岸	668 (141 ~ 1 554) ^a	[62]
<i>Crassostrea rivularis</i>	Guangdong coasts		
近江牡蛎	汕头	1 383 (467 ~ 3 006)	[63]
<i>Crassostrea rivularis</i>	Shantou		
长牡蛎	深圳	1 701 (112 ~ 3 836) ^a	[64]
<i>Crassostrea gigas</i>	Shenzhen		
僧帽牡蛎	厦门	268 (146 ~ 422) ^a	[65]
<i>Saccostrea cucullata</i>	Xiamen		
僧帽牡蛎	香港	225 (293 ~ 257)	[66]
<i>Saccostrea cucullata</i>	Hong Kong		
僧帽牡蛎	香港	719 (205 ~ 1 674)	[67]
<i>Saccostrea cucullata</i>	Hong Kong		
香港巨牡蛎	九龙江口	14 380 $\pm$ 3 704	[31]
<i>Crassostrea hongkongensis</i>	Jiulong River Estuary		
葡萄牙牡蛎	九龙江口	3 167 (692 ~ 8 846)	[30]
<i>Crassostrea angulate</i>	Jiulong River Estuary		
香港巨牡蛎	钦州	2 827 ^a	[68]
<i>Crassostrea hongkongensis</i>	Qinzhou		
明巨牡蛎	钦州	2 242 ^a	[68]
<i>Crassostrea ariakensis</i>	Qinzhou		
香港巨牡蛎	北部湾	671 (118-1 386) ^a	[69]
<i>Crassostrea hongkongensis</i>	Beibu Bay		
长牡蛎	浙江沿岸	1 190 (868 ~ 1 883) ^a	[70]
<i>Crassostrea gigas</i>	Zhejiang coasts		
近江牡蛎	浙江沿岸	2 744 ^a	[71]
<i>Crassostrea rivularis</i>	Zhejiang coasts		
近江牡蛎	珠江口	565 $\pm$ 50	[72]
<i>Crassostrea rivularis</i>	Pearl River Estuary		
牡蛎	湛江	358 (253 ~ 562) ^a	[73]
<i>Oysters</i>	Zhanjiang		
牡蛎	华南沿岸	644 $\pm$ 560 ^a	[74]
<i>Oysters</i>	South China coasts		
牡蛎	大连	126 ~ 490 ^a	[75]
<i>Oysters</i>	Dalian		
牡蛎	山东沿岸	119 ~ 536 ^a	[76]
<i>Oysters</i>	Shandong coasts		

注:a: 假设牡蛎肉组织的湿重干重比例为 7。

Note: a: Converted from wet weight using a wet wt/dry wt ratio of 7.

3 蓝牡蛎现象的成因与机制

“蓝牡蛎”现象是我国近海环境铜污染的一个生物学表现。但它们的形成并不能用“污染”二字概括,其背后夹杂了复杂的生物学和生态学因素,包含了多方面的科学问题。例如,为什么牡蛎具有超累积重金属的能力,而类似的现象在其他贝类(例如扇贝、贻贝、蛤仔)几乎没有出现?“蓝牡蛎”和“绿牡蛎”现象

往往出现在河口区域,除了河口是污染物汇集地的原因之一以外,环境因子在其中又扮演了什么角色? 相比于其他贝类,牡蛎是如何有效抵抗重金属毒性的?“蓝牡蛎”的生理生化特征与正常牡蛎有什么区别? 不同种类的牡蛎在抵抗重金属毒性上是否存在很大差别? 牡蛎作为一个种群在高度污染的环境中是如何存活和延续下来的?“蓝牡蛎”体内的金属可达其

干重比例的2%,那么这些金属又是以什么形态存在于牡蛎体内?污染牡蛎体内的各种重金属能否通过有效的方法进行净化,而且净化能达到什么程度和需要多长时间?如何通过牡蛎的重金属含量来判断环境中重金属污染程度?这些问题需要通过一系列的科学研究进行回答,目前一些研究结果已初步揭示了“蓝牡蛎”的形成机制。

在历史上,牡蛎的铜污染问题由来已久。早于十九世纪八十年代,人们就已经发现“绿牡蛎”现象。起初,普遍的观点认为铜矿或船底的涂漆释放的铜污染了牡蛎,但 Lankester 质疑了这种观点并提出形成“绿牡蛎”的主要原因之一是由于牡蛎摄食了一种绿色的硅藻 *Navicula ostrearia*^[88]。Han 等报道了发生在台湾的“绿牡蛎”现象——由于铜污染, Erhjin Chi 河口的太平洋牡蛎的铜浓度达到 $4401 \pm 79 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[89]。而后在 Hsiangsan 和 Anpin 地区也陆续有关于“绿牡蛎”的报道。自 1986 年后, Erhjin Chi 河口的平均铜浓度从 $2194 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 逐渐下降到 1991~1996 年的 $545 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[90-91]。Wang 等注意到九龙江口的蓝牡蛎和绿牡蛎的金属含量是有区别的。例如蓝牡蛎的银、铜、锌浓度分别是绿牡蛎的1.6倍、2.0倍、4.7倍、2.4倍;而砷、镉、镍、和铅浓度则低于绿牡蛎^[11],表明不同种类的牡蛎在累积重金属和抵抗重金属毒性的能力上有巨大差别。然而,无论是蓝牡蛎还是绿牡蛎,它们都必须面对如何在污染环境中存活下来的问题。

维持重金属的解毒速率大于吸收速率,是生物能在重金属污染的环境下存活的基础。水生生物适应污染环境并逐渐形成对重金属的耐受性是一个复杂的过程。生物可能通过改变生理、生化状况来适应污染环境,又或者通过行为来规避污染或减少受污染影响的程度。金属硫蛋白是生物体内解毒金属的一种重要蛋白,在金属耐受性的过程中可能扮演了重要角色^[92]。任何能减低金属在代谢活跃相(metabolically active pool)分布的机制都将增加生物的解毒能力,例如减少金属吸收速率、增加金属排泄速率、形成金属矿物(metal-rich granules)等等^[93]。

牡蛎富集铜的能力众所周知,这可以通过牡蛎吸收铜的生物动力学参数可以看出。贝类累积重金属的生物动力学模型可以描述为^[94]:

$$\frac{dC}{dt} = K_u \times C_w + AE \times IR \times C_f - (K_e + g) \times C$$

式中, C 是重金属浓度, k_u 是水相金属吸收常数

($\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), C_w 是水相金属浓度($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), AE 是金属同化率, IR 是摄食率($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), C_f 是食物金属浓度($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), k_e 是金属的排泄速率, g 是生长速率(d^{-1})。Pan 和 Wang 研究了铜在 5 种海洋贝类中的生物动力学参数^[68]。结果显示僧帽牡蛎 *Saccostrea cucullata* 对铜的同化率为 85%, 高于其他贝类(华贵栉孔扇贝 *Chlamys nobilis*: 34.6%; 菲律宾蛤仔 *Ruditapes philippinarum*: 73.3%; 翡翠贻贝 *Perna viridis*: 35.2%; 紫贻贝 *Septifer virgatus*: 67.2%)。而牡蛎的铜排泄速率(0.03 day^{-1})则远低于其他贝类($0.1 \sim 0.15 \text{ day}^{-1}$)。这些数据在一定程度上解释了为什么牡蛎的铜浓度往往比其他贝类高的原因。

Wang 等研究了重金属在蓝牡蛎中的亚细胞分布^[11]。他们发现只有很小一部分比例(1%~27%)的铜分布在类金属硫蛋白。此外,铜分布在金属矿物中的比例与牡蛎金属浓度之间也没有明显关系。George 等研究了绿牡蛎体内的金属结合形态,发现铜和锌分别与硫和磷结合后(Cu-S 和 Zn-P),被包围在膜泡当中。他们认为进入牡蛎血清中的铜会被颗粒细胞(granular amoebocytes)主动吸收,进而被包裹进膜泡,使得铜在牡蛎体内的毒性大大降低^[95]。

Liu 和 Wang 发现不同重金属在生物累积的过程中具有协同效应^[96]。他们采集了不同污染程度的香港巨牡蛎,并把它们暴露于不同锌浓度下两个月。实验结束后,他们发现香港巨牡蛎的锌含量增加的同时,镉和铜的含量也随之显著增加^[97]。研究认为主要的原因之一是锌暴露诱导了类金属硫蛋白的合成,从而增加了牡蛎吸收累积其他金属的能力。这表明环境中一种金属的污染会同时增强牡蛎对多种金属的吸收累积。它从侧面解释了九龙江口“蓝牡蛎”同时超累积锌和铜的现象。

水生生物吸收重金属的速率是决定金属毒性的关键因素之一^[97]。Pan 和 Wang 通过牡蛎移植实验对照了香港巨牡蛎在干净河口和污染河口的金属累积和生物动力学过程^[13]。结果表明,污染组的香港巨牡蛎的清滤率、水相吸收常数、同化率(锌)均显著低于对照组,而前者的锌排泄速率又高于对照组。研究还发现牡蛎的重金属浓度越高,分布于亚细胞解毒组分比例就越高。这些结果表明牡蛎对污染做出了应激反应——减少重金属的吸收速率并且将已吸收的金属更多地储存于解毒相。尽管关于蓝牡蛎的铜的生物动力学数据仍然缺乏,但这个实验或许能帮助我们间接了解香港巨牡蛎抵抗铜污染的机制。

4 结语

通过近海海水、沉积物、和牡蛎的铜含量历史数据,我们可以大致看出中国近海大部分地区的铜污染程度较小,但总体污染水平在过去几十年中有逐渐上升的趋势,个别地区存在较为严重的铜污染。“蓝牡蛎”和“绿牡蛎”是重金属污染条件下形成的一个复杂的生物学、生态学现象。它们的出现为我国近海环境的铜污染问题敲响了警钟。然而,铜污染对牡蛎的影响只是众多污染效应的冰山一角。它对初级生产者、其他次级消费者例如浮游动物、顶级捕食者、乃至整个生态系统的影响仍有待揭示。这不仅仅需要对污染环境的研究,也需要我们加强对未污染环境的认识。铜污染带来的影响是深远的,受铜污染影响的不只是环境中的生物。环境管理者如何有效监测铜污染,水产养殖者如何应对铜污染的威胁,立法者如何设立合理的关于铜的水产品安全食用标准,这都是值得思考的问题。

通讯作者简介:王文雄(1965—),香港科技大学生命科学学部讲座教授,长期从事金属生态毒理学研究。已发表SCI论文300多篇。

参考文献:

- [1] Festa R A, Thiele D J. Copper: An essential metal in biology [J]. *Current Biology*, 2011, 21(21): 877 – R883
- [2] Industry Overview [OZ]. http://www.hkexnews.hk/listedco/listconews/sehk/2012/0620/01258_1375464/E114.pdf
- [3] Eisler R. Copper Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review [R]. U.S. Geological Survey, Biological Resources Division, Biological Science Report: USGS/BRD/BSR-1997-0002.1998
- [4] Sadiq M. Toxic Metal Chemistry in Marine Environments [M]. Marcel DekkerInc: New York. 1992: 250
- [5] Robinson W A, Waher W A, Krikowa F, et al. The use of the oyster *Saccostrea glomerata* as a biomonitor of trace metal contamination: Intra-sample, local scale and temporal variability and its implications for biomonitoring [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(3): 208 – 223
- [6] Luoma S N, Rainbow P S. Metal Contamination in Aquatic Environments: Science and Lateral Management [M]. Cambridge University Press, Cambridge. 2008: 93 – 125
- [7] 王文雄. 微量金属生态毒理学和生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 8 – 11
- [8] Gao X L, Li P M. Concentration and fractionation of trace metals in surface sediments of intertidal Bohai Bay, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(8): 1529 – 1536
- [9] Wan L, Wang N B, Li Q B, et al. Distribution of dissolved metals in seawater of Jinzhou Bay, China [J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 2007, 27(1): 43 – 48
- [10] Xu L, Wang T Y, Ni K, et al. Metals contamination along the watershed and estuarine areas of southern Bohai Sea, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 74(1): 453 – 463
- [11] Wang D L, Lin W F, Yang X Q. Occurrences of dissolved trace metals (Cu, Cd, and Mn) in the Pearl River Estuary (China), a large river-ground water-estuary system [J]. *Continental Shelf Research*, 2012, (50 51): 54 – 63
- [12] Zhang D W, Zhang X, Tian F, et al. Seasonal and spatial dynamics of trace elements in water and sediment from Pearl River Estuary, South China [J]. *Environmental Earth Science*, 2013, 68(4): 1053 – 1063
- [13] Pan K, Wang W X. Reconstructing the biokinetic processes of oysters to counteract the metal challenges: Physiological acclimation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(19): 10765 – 10771
- [14] Weng N Y, Wang W X. Variations of trace metals in two estuarine environments with contrasting pollution histories [J]. *The Science of Total Environment* 2014, 485: 604 – 614
- [15] 周秀艳, 王恩德, 朱恩静. 辽东湾河口底泥中重金属的污染评价[J]. *环境化学*, 2004, 23(3): 321 – 325
Zhou X Y, Wang E D, Zhu E J. Evaluation on heavy metal pollution in the sediments at the river mouths around Liaodong Bay [J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(3): 321 – 325 (in Chinese)
- [16] 张玉凤, 王立军, 霍传林, 等. 锦州湾表层沉积物重金属污染状况评价[J]. *海洋环境科学*, 2008, 27(2): 178 – 181
Zhang Y F, Wang L J, Huo C L, et al. Assessment on heavy metals pollution in surface sediments in Jinzhou Bay [J]. *Marine Environmental Science*, 2008, 27(2): 178 – 181(in Chinese)
- [17] 范文宏, 张博, 陈静生, 等. 锦州湾沉积物中重金属污染的潜在生物毒性风险评价[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(6): 1000 – 1005
Fan W H, Zhang B, Chen J S, et al. Pollution and potential biological toxicity assessment using heavy metals from surface sediments of Jinzhou Bay [J]. *Acta*

- Scientiae Circumstantiae, 2006, 26 (6): 1000 - 1005 (in Chinese)
- [18] 王红晋, 叶思源, 杜远生, 等. 胶州湾东部和青岛前海表层沉积物重金属分布特征及其对比研究[J]. 海洋湖沼通报, 2006, 26(6): 1000 - 1005
- Wang H J, Ye S Y, Du Y S, et al. The distribution and compare study of surface sediment in eastern Jiaozhou Bay and Qingdao adjacent coastal sea [J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2006, 26(6): 1000 - 1005 (in Chinese)
- [19] Gao X L, Chen C A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay [J]. Water Research, 2012, 46(6): 1901 - 1911
- [20] Zhan S F, Peng S T, Liu C G, et al. Spatial and temporal variations of heavy metals in surface sediments in Bohai Bay, North China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2010, 84(4): 482 - 487
- [21] Deng B, Zhang J, Zhang G R, et al. Enhanced anthropogenic heavy metal dispersal from tidal disturbance in the Jiaozhou Bay, North China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 161(1-4): 349 - 358
- [22] Yuan H M, Song J M, Li X G, et al. Distribution and contamination of heavy metals in surface sediments of the South Yellow Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(10): 2151 - 2159
- [23] Huang L L, Pu X M, Pan J F, et al. Heavy metal pollution status in surface sediments of Swan Lake lagoon and Rongcheng Bay in the northern Yellow Sea [J]. Chemosphere, 2013, 93(9): 1957 - 1964
- [24] Huang P, Li T G, Li A C, et al. Distribution, enrichment and sources of heavy metals in surface sediments of the North Yellow Sea [J]. Continental Shelf Research, 2014, 73: 1 - 14
- [25] 吴晓燕, 刘汝海, 秦洁, 等. 黄河口沉积物重金属含量变化特征研究[J]. 海洋湖沼通报, 2007, 51: 69 - 74
- Wu X Y, Liu R H, Qin J, et al. Study on the variance character of heavy metals contents in sediments in yellow river estuary [J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2007, 51: 69 - 74 (in Chinese)
- [26] 赵宝刚, 邵秘华, 鲍永恩. 东海表层沉积物中重金属集散特征及变化规律[J]. 大连海事大学学报, 2007, 51: 69 - 74
- Zhao B G, Shao M H, Bao Y E. The features of concentration and dispersion of the heavy metals and their changing patterns in surface sediment of East China Sea [J]. Chinese Journal of Dalian Maritime University, 2008, 3: 13 - 16 (in Chinese)
- [27] An Q, Wu Y Q, Wang J H, et al. Assessment of dissolved heavy metal in the Yangtze River Estuary and its adjacent sea, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 164(1-4): 173 - 187
- [28] Che Y, He Q, Lin W Q. The distributions of particulate heavy metals and its indication to the transfer of sediments in the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46(1): 123 - 131
- [29] Zhang L, Wang M H. Environmental mercury contamination in China: Sources and impacts [J]. Environment International, 2007, 33(1): 108 - 121
- [30] Wang W X, Yang Y, Guo X, et al. Copper and zinc contamination in oysters: Subcellular distribution and detoxification [J]. Environmental Toxicology Chemistry, 2011, 30(8): 1767 - 1774
- [31] 林建杰. 福建罗源湾海区表层沉积物重金属的含量与分布[J]. 台湾海峡, 2008, 3: 362 - 366
- Lin J J. Concentrations and distribution of heavy metals in surface sediment of Luoyuan Bay, Fujian Province [J]. Oceanography in Taiwan Strait, 2008, 3: 362 - 366 (in Chinese)
- [32] 龚香宜, 祁士华, 吕春玲, 等. 福建省泉州湾表层沉积物中重金属的含量与分布[J]. 环境科学与技术, 2007, 20: 27 - 34
- Gong X Y, Qi S H, Lv C L, et al. Concentration and distribution of heavy metals in surface sediment of Quanzhou Bay, Fujian Province [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 20: 27 - 34 (in Chinese)
- [33] 张开毕. 福建近岸浅海沉积物元素丰度及含量变化特征[J]. 福建地质, 2008, 4: 402 - 408
- Zhang K B. Characteristics of the elemental abundance and content of near-shore neritic sediment in Fujian Province [J]. Geology of Fujian, 2008, 4: 402 - 408 (in Chinese)
- [34] 乔永民, 黄长江. 汕头湾表层沉积物重金属元素含量和分布特征研究[J]. 海洋学报, 2009, 1: 106 - 116
- Qiao Y M, Huang C J. A study on concentration and distribution characteristics of heavy metals in surface sediment of the Shantou Estuary in China [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2009, 1: 106 - 116 (in Chinese)
- [35] 黄向青, 梁开, 刘雄. 珠江口表层沉积物有害重金属分布及评价[J]. 海洋湖沼通报, 2006, 3: 27 - 36
- Huang X Q, Liang K, Liu X. The distribution and assessment of heavy metals in surficial sediment in the Pearl River Estuary [J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2006, 27 - 36 (in Chinese)
- [36] 杨婉玲, 赖子尼, 魏泰莉, 等. 珠江八大口门表层沉积物重金属污染及生态危害评价[J]. 浙江海洋学院学报

- (自然科学版), 2009, 2: 188 – 191
- Yang W L, Lai Z N, Wei T L. Pollution and ecological hazard evaluation of sediment heavy metals in Pearl River Estuary [J]. Chinese Journal Zhejiang Ocean University (Natural Science), 2009, 2: 188 – 191 (in Chinese)
- [37] Li T, Xiang R, Li T J. Benthic foraminiferal assemblages and trace metals reveal the environment outside the Pearl River Estuary [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 75(1-2): 114 – 125
- [38] 左平, 汪亚平, 程珺. 深圳湾海域表层和柱样沉积物中的重金属分布特征[J]. 海洋学报(中文版), 2008, 4: 71 – 79
- Zuo P, Wang Y P, Cheng J, et al. Distribution characteristics of heavy metals in surface sediments and core sediments of the Shenzhen Bay in Guangdong Province, China [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2008, 4: 71 – 79 (in Chinese)
- [39] Gao X L, Chen C T, Wang G, et al. Environmental status of Daya Bay surface sediments inferred from a sequential extraction technique [J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2010, 86(3): 369 – 378
- [40] Zhou F, Guo H C, Hao Z J. Spatial distribution of heavy metals in Hong Kong's marine sediments and their human impacts: A GIS-based chemometric approach [J]. Marine Pollution Bulletin, 2007, 54(9): 1372 – 1384
- [41] 丘耀文, 朱良生. 海陵湾沉积物中重金属污染及其潜在生态危害[J]. 海洋环境科学, 2004, 1: 22 – 24
- Qiu Y W, Zhu L S. Heavy metals pollution and their potential ecological risk in the sediment of Hailing Bay [J]. Marine Environmental Science, 2004, 1: 22 – 24 (in Chinese)
- [42] Wang Z H, Feng J, Jiang T. Assessment of metal contamination in surface sediments from Zhelin Bay, the South China Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 76(1-2): 383 – 388
- [43] Dou Y G, Li J, Zhao J T. Distribution, enrichment and source of heavy metals in surface sediments of the eastern Beibu Bay, South China Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 67(1-2): 137 – 145
- [44] 郭笑宇, 黄长江. 粤西湛江港海底沉积物重金属的分布特征与来源[J]. 热带海洋学报, 2004, 5: 91 – 96
- Guo X Y, Huang C J. Distribution and source of heavy metal elements in sediments of Zhanjiang Harbor [J]. Tropical Oceanography, 2004, 5: 91 – 96 (in Chinese)
- [45] 甘居利, 贾晓平, 李纯厚. 南海北部陆架区表层沉积物中重金属分布和污染状况[J]. 热带海洋学报, 2003, 1: 36 – 42
- Gan J L, Jia X P, Li C H. Characteristics of distribution and pollution of heavy metals in surfacial sediments from continental shelf of northern south china sea [J]. Tropical Oceanography, 2003, 1: 36 – 42 (in Chinese)
- [46] 张宇峰, 武正华, 王宁, 等. 海南南岸港湾海水和沉积物重金属污染研究[J]. 南京大学学报(自然科学版), 2003, 1: 81 – 90
- Zhang Y F, Wu Z H, Wang N. An investigation of heavy metal pollution in the bays in the south of Hainan islands [J]. Chinese Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 2003, 1: 81 – 90. (in Chinese)
- [47] Hu B Q, Cui R Y, Li J. Occurrence and distribution of heavy metals in surface sediments of the Changhua River Estuary and adjacent shelf (Hainan Island) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 76(1-2): 400 – 405
- [48] Yu X, Yan Y, Wang W X. The distribution and speciation of trace metals in surface sediments from the Pearl River Estuary and the Daya Bay, Southern China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2010, 60(8): 1364 – 1371
- [49] Ip C C M, Li X D, Zhang G, et al. Over one hundred years of trace metal fluxes in the sediment of the Pearl River Estuary, South China [J]. Environmental Pollution, 2004, 132(1): 157 – 172
- [50] Qiao Y M, Yang Y, Zhao J G, et al. Influence of urbanization and industrialization on metal enrichment of sediment cores from Shantou Bay, South China [J]. Environmental Pollution, 2013, 182: 28 – 36
- [51] Sun Q L, Liu D Y, Liu T, et al. Temporal and spatial distribution of trace metals in sediments from the northern Yellow Sea coast, China: Implications for regional anthropogenic processes [J]. Environmental Earth Science, 2012, 66(3): 697 – 705
- [52] Zhao J T, Hu B Q, Li J, et al. One hundred-year sedimentary record of heavy metal accumulation in the southeastern Liaodong Bay of China [J]. Environmental Earth Science, 2014, 71(3): 1073 – 1082
- [53] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844 – 851
- [54] Rauret G, Lope-Sanchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1(1): 57 – 61
- [55] Fan W, Wang W X. Sediment geochemical control on Cd, Cr, and Zn assimilation by the clam *Ruditapes philippinarum* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, 20(10): 2309 – 2317
- [56] Salomons W. Environmental impact of metals derived

- from mining activities: Processes, predictions, prevention [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1995, 52(1-2): 5-23
- [57] Fan W, Wang W X, Chen J, et al. Cu, Ni, and Pb speciation in surface sediments from a contaminated bay of Northern China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44(8): 818-824
- [58] Fan W, Wang W X, Chen J. Speciation of Cd, Cr, and Zn in highly contaminated sediments and its influences on assimilation by marine bivalves [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(23): 5164-5171
- [59] Yang Y Q, Chen F R, Zhang L, et al. Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(9): 1947-1955
- [60] Ip C C M, Li, X D, Zhang G, et al. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(2): 311-323
- [61] Liang L N, He B, Jiang G B, et al. Evaluation of mollusks as biomonitors to investigate heavy metal contaminations along the Chinese Bohai Sea [J]. *The Science Total Environment*, 2004, 324(1-3): 105-113
- [62] 王许诺, 王增焕, 林钦, 等. 广东沿海贝类4种重金属含量分析和评价[J]. *南方水产*, 2008, 6: 83-87
- Wang X N, Wang Z H, Lin Q, et al. Analysis and assessment of the content of four heavy metals in shellfish along Guangdong coastal waters [J]. *South China Fisheries Science*, 2008, 6: 83-87 (in Chinese)
- [63] 孙萍, 黄长江, 乔永民. 汕头港及其邻近水域潮间带海产动物体内重金属污染的调查[J]. *热带海洋学报*, 2004, 4: 56-62
- Sun P, Huang C J, Qiao Y M, et al. An investigation on heavy metal contamination of marine animals in Shantou harbor [J]. *Tropical Oceanography*, 2004, 4: 56-62 (in Chinese)
- [64] 程华胜, 徐轶肖, 江天久, 等. 深圳近岸养殖牡蛎体内污染物研究[J]. *生态科学*, 2004, 23: 20-24
- Cheng H S, Xu Y X, Jiang T J, et al. The pollutants within oyster cultured in the coastal zones of Shenzhen [J]. *Ecological Science*, 2004, 23: 20-24 (in Chinese)
- [65] 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, 2: 33-37
- Ruan J S. Preliminary study of heavy metals concentrations in the culture-shellfish from Xiamen coastal waters, China [J]. *Marine Science*, 2009, 2: 33-37 (in Chinese)
- [66] Cheung M S, Wang W X. Analyzing biomagnification of metals in different marine food webs using nitrogen isotopes [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56(12): 2082-2105
- [67] Pan K, Wang W X. Biodynamics to explain the difference of copper body concentrations in five marine bivalve species [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(6): 2137-2143
- [68] 宋忠魁, 谢涛, 董兰芳. “近江牡蛎”富集茅尾海重金属[J]. *海洋环境科学*, 2010, 29(6): 896-898
- Song Z K, Xie T, Dong L F et al. Accumulation of heavy metals by “Jinjiang oyster” in Maowei Sea [J]. *Marine Environmental Science*, 2010, 29(6): 896-898 (in Chinese)
- [69] 姜元欣, 王伟涛, 陈德慰. 广西北部湾水域贝类重金属污染分析与南宁市民贝类食用风险分析[J]. *食品工业科技*, 2013, 8: 52-64
- Jiang Y X, Wang W T, Chen D L, et al. Heavy metals contamination of bivalve harvested from the north of Guangxi gulf and potential health risk assessment for Nanning consumers [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 8: 52-64 (in Chinese)
- [70] 陈雪昌, 尤炬炬, 顾捷. 浙江自然海域养殖贝类3种重金属含量分析与评价[J]. *浙江海洋学院学报(自然科学版)*, 2011, 30(6): 520-524
- Chen X C, You J J, Gu J, et al. Analysis and assessment of the content of three heavy metals in cultured shellfish along the natural sea area of Zhejiang [J]. *Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science)*, 2011, 30(6): 520-524 (in Chinese)
- [71] 孙维萍, 潘建明, 刘小涯. 浙江沿海贝类体内重金属元素含量水平与评价[J]. *海洋学研究*, 2010, 28(4): 43-49
- Sun W P, Pan J M, Liu X Y, et al. Study of the content of heavy metals in the mollusks from the near-shore of Zhejiang Province [J]. *Journal of Marine Science*, 2010, 28(4): 43-49 (in Chinese)
- [72] 秦春艳, 方展强, 唐以杰. 珠江口伶仃洋习见水生动物体内重金属含量测定与评价[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2010, 3: 104-114
- Qin C Y, Fang Z Q, Tang Y J, et al. Contents and evaluation of heavy metals in common aquatic from Lingding Yang in Pear River Estuary, South China Ocean [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2010, 3: 104-114 (in Chinese)
- [73] 张才学, 孙省利, 陈春亮. 湛江港附近海域潮间带海水、沉积物和贝类体内的重金属[J]. *广东海洋大学学报*, 2011, 31(1): 67-72
- Zhang C X, Sun X L, Chen C L. Heavy metals in seawater, surface sediment and shellfishes in tideland of

- Zhanjiang Harbor [J]. Journal of Zhanjiang Ocean University, 2011, 31(1): 67 - 72 (in Chinese)
- [74] 王增焕, 贾晓平, 林钦. 广东沿海近江牡蛎重金属含量特征及其风险分析[J]. 农业环境科学学报, 2011, 31(1): 67 - 72
- Wang Z H, Jia X P, Lin Q. The content variation characteristics and risk analysis for heavy metal in *Crassostrea rivularis* along the coast of Guangdong Province [J]. China Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(3): 607 - 612 (in Chinese)
- [75] 庞艳华, 隋凯, 王秋艳. 大连近岸海域双壳贝类重金属污染调查与评价[J]. 海洋环境科学, 2012, 31(3): 410 - 413
- Pang Y H, Sui K, Wang Q Y. Investigation and assessment on heavy metals in bivalve seashells of Dalian coastline [J]. Marine Environmental Science, 2012, 31(3): 410 - 413 (in Chinese)
- [76] 杜瑞雪, 范仲学, 魏爱丽, 等. 山东沿岸经济贝类体内重金属含量分析[J]. 山东农业科学, 2009, 8: 58 - 63
- Du R X, Fan Z X, Wei A L. Content analysis of heavy metal in economic shellfish from Shandong coast [J]. Shandong Agricultural Sciences, 2009, 8: 58 - 63 (in Chinese)
- [77] 贾晓平, 蔡文贵, 林钦, 等. 广东沿海近江牡蛎体内砷含量水平、地理分布特点和变化趋势[J]. 中国水产科学, 1999, 6, 97 - 100
- Jia X P, Cai W G, Lin Q, et al. Levels, spatial distribution and variation tendency of arsenic in oysters from the coast of Guangdong province [J]. Journal of Fishery Sciences of China, 1999, 6: 97 - 100
- [78] 贾晓平, 林钦, 蔡文贵, 等. 广东沿海牡蛎体内 Cd 含量及时空分布特点 [J]. 中国水产科学, 2001, 7: 82 - 86
- Jia X P, Lin Q, Cai W et al. Contents and temporal-spatial distribution characteristics of Cd in oysters along Guangdong coastal waters [J]. Journal of Fishery Sciences of China, 2001, 7: 82 - 86
- [79] 宗志伦, 贾晓平. 广东沿海环境中汞的变化趋势——南海“贻贝观察体系”的研究之一 [J]. 中国水产科学, 1996, 3: 84 - 93
- Zong Z L, Jia X P. The change tendency of mercury in Guangdong coastal environment since - “The mussel watch” in South China Sea [J]. Journal of Fishery Sciences of China, 2001, 7: 82 - 86
- [80] 贾晓平, 林钦, 李纯厚, 等. 广东沿海牡蛎体内 Pb 含量水平及时空变化趋势[J]. 水产学报, 2000, 24: 527 - 532
- Jia X P, Lin Q, Li C H et al. Concentrations and temporal-spatial variation trend of Pb in the oysters from Guangdong coastal waters [J]. Journal of Fishery Sciences of China, 2000, 24: 527 - 532
- [81] 陈海刚, 贾晓平, 蔡文贵, 等. 1989-2010 年广东沿海牡蛎体内 Pb 的时空分布及风险评价[J]. 中国环境科学, 2011, 31: 1725 - 1731
- Chen H G, Jia X P, Cai W G. Characteristics of spatial-temporal distribution and risk assessment of Pb in oysters along the coast of Guangdong Province from 1989 to 2010 [J]. China Environmental Science, 2011, 31: 1725 - 1731
- [82] 陆超华, 谢文造, 周国君. 近江牡蛎作为海洋重金属 Cu 污染监测生物的研究[J]. 海洋环境科学, 1998, 17(2): 17 - 23
- Lu C H, Xie W Z, Zhou G J. Study on *Crassostrea rivularis* as a biomonitor for copper pollution in sea water [J]. Marine Environmental Science, 1998, 17(2): 17 - 23
- [83] 陆超华. 近江牡蛎作为重金属污染生物指示种的初步研究[J]. 台湾海峡, 1994, 13(1): 14 - 20
- Oyster *Ostrea rivularis* as an indicator of heavy metal pollution [J]. Journal of Oceanography in Taiwan Strait, 1994, 13(1): 14 - 20 (in Chinese)
- [84] Ke C, Wang W X. Bioaccumulation of metals (Cd, Se, and Zn) in an estuarine oyster and a coastal oyster [J]. Aquatic Toxicology, 2001, 56(1): 33 - 51
- [85] Wang W X, Wong P. Dynamics of trace metal concentrations in an intertidal rocky shore food chain [J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, 52(3): 332 - 337
- [86] Bendell L I. Cadmium in shellfish: The British Columbia, Canada experience-A mini review [J]. Toxicology Letters, 2010, 198(1): 7 - 12
- [87] Kruzynski G A. Cadmium in oysters and scallops: The BC experience [J]. Toxicology Letters, 2004, 148(3): 159 - 169
- [88] Lankester E R. On green oysters [J]. Quarterly Journal of Microscopical Science, 1886, 26: 71 - 94
- [89] Han B C, Hung T C. Green oysters caused by Cu pollution on the Taiwan coast [J]. Environmental Pollution, 1990, 65(4): 347 - 362
- [90] Han B C, Jeng W L, Tsai Y N, et al. Depuration of Cu and Zinc by green oysters and blue mussels of Taiwan [J]. Environmental Pollution, 1993, 82(1): 93 - 97
- [91] Lee C L, Chen H Y, Chuang M Y. Use of oyster, *Crassostrea gigas*, and ambient water to assess metal pollution status of the charting coastal area, Taiwan, after the 1986 green oyster incident [J]. Chemosphere, 1996, 33(2): 2505 - 2532
- [92] Amiard J C, Amiard-Triquet C, Barka S, et al. Metallothioneins in aquatic invertebrates: Their role in metal detoxification and their use as biomarkers [J]. Aquatic

- Toxicology, 2006, 76(2): 160 – 202
- [93] Amiard-Triquet C, Raibow P S, Roméo M. Tolerance to Environmental Contaminants [M]. CRC Press, 2011, 127 – 151
- [94] Wang W X, Fisher N S, Luoma S N. Kinetic determinations of trace element bioaccumulation in the mussel *Mytilus edulis* [J]. Marine Ecology Progress Series, 1996, 140(1-3): 91 – 113
- [95] George S G, Piris B J S, Cheyne A R, et al. Detoxification of metals by marine bivalves: An ultrastructural study of the compartmentation of Cu and zinc in the oyster *Ostrea edulis* [J]. Marine Biology, 1978, 45: 147 – 156
- [96] Liu F, Wang W X. Facilitated bioaccumulation of cadmium and copper in the oyster *Crassostrea hongkongensis* solely exposed to zinc [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(3): 1670 – 1677
- [97] Rainbow P S, Luoma S N. Metal toxicity, uptake and bioaccumulation in aquatic invertebrates-modelling zinc in crustaceans [J]. Aquatic Toxicology, 2011, 105(3-4): 455 – 465 ◆

欧盟食品接触材料警报系统标记重金属迁移

2014 年 7 月 25 日 来源:欧盟委员会

食品和饲料快速预警系统(RASFF)最新报告,在 2013 年进口到欧盟的食品接触材料的重金属迁移被标记为一项主要关注。

RASFF 系统要求欧盟成员国主管部门向欧盟委员会报告与食品或饲料对人类健康构成的严重直接或间接风险相关的任何信息,通报可能导致一系列行动,比如相关产品的召回、撤回、扣留和销毁。

RASFF 系统年度报告显示,铬和锰迁移是欧盟成员国边境管制部门在 2013 年向欧盟委员会报告的最突出的食品接触相关问题。铬和锰问题占到在 2013 年全年发出的所有食品接触材料通报的 43%。中国是所有涉及材料的原产国。

该报告中列出的另一问题是厨房用具的初级芳香胺(PAA)迁移。不过,相比 2012 年,塑料制品的初级芳香胺和甲醛迁移不再位列在 2013 年通过 RASFF 系统通报最多的前 10 位问题。

总体来说,RASFF 报告反映了各成员国发出的食品接触材料相关通报的显著下降。在 2013 年通过 RASFF 系统传送的总共 3205 项食品和饲料相关通报中,只有 223 项与食品接触材料相关,占有报告情况的 6.9%。2012 年该比例为 8.2%,2011 年为 8.4%。这一下降可能归功于 2011 欧盟塑料厨房用具法规执行的措施,该法规为原产中国的聚酰胺和密胺塑料厨房用具的进口规定了具体条件。

引自《化学品安全信息周报》2014 年第 32 期总第 296 期(中国检验检疫科学研究院化学品安全研究所编译)

http://www.chinachemicals.org.cn/reported_detail.aspx?contentid=308&ClassID=230