

*** 三种砷化物在鱼、贝内 ***
*** 的积累、释放与控制 ***

江苏省环境科学研究所

一九八二年一月

三种砷化物在鱼、贝内的积累

释放与控制

陈锐 沈介楚 蔡道基

(江苏省环境科学研究所)

砷在自然界分布极广，地壳、土壤的含砷量一般约2~40毫克/公斤，国外报导个别地区土壤中砷的含量高达1克/公斤。这些都是生物中含有微量砷的重要来源。

随着制革、颜料、农药和玻璃等工业的发展，各种含砷废气、废水和废渣造成环境不同程度的污染。据报导工业城市毗邻的沿海水域含砷量达0.14~1毫克/升^[1]。这是造成生物中含砷量增高的主要原因。

砷是一种古老毒物，明代李时珍“本草纲目”中，对砒霜（即 As_2O_3 ）已有记载。在美国的环境保护工作中，砷已列为需要控制的23种最有毒的毒物之一。由此可见，砷分布之广，污染之重，危害之大，直接构成对人类健康的潜在威胁。如何防止砷的环境污染，果然十分重要。但从国情实际出发，对已铸成砷污染的生物食品，如何减轻或消除其污染，保护人民的健康，则是环境科研中又一重要侧面。因此，研究砷在生物体内的富集、迁移和转化规律，寻求控制措施，这对于防治砷的污染，具有一定的意义。

砷化物的种类繁多。本文仅以 As^{3+} （亚砷酸）、 As^{5+} （砷酸）和有机砷（甲基砷酸）为代表，研究这三种砷化物在鱼、贝体内的积累、分布与释放规律，为制定控制和消除砷污染的措施，提供一定的科学依据。

材料与方 法

一、材料

(一) 生物：1，系南京市水产养殖场提供的一年生非洲鲫鱼 (*Tilapia Mossmtica* "peters") 鱼苗：体长 7.2 ± 1.4 厘米，体重 5.7 ± 3.0 克；二年生成鱼：体长约 16 厘米，体重 90 克左右。2，无锡县水产养殖场的二年生三角帆蚌 [*Hyriopsis Cumingii* (Lea)]：软体重 7.5 ± 2.1 克。

(二) 药品：1，亚砷酸 (HAsO_2)：化学纯；2，砷酸 (H_3AsO_4)：化学纯；3，甲基砷酸 ($\text{CH}_3\text{H}_2\text{AsO}_3$)：用甲基砷酸钙制备。

(三) 水源：南京市自来水，水质：砷未检出， $\text{PH} 7.99$ ，总硬度 71.9 mg/L (以 CaO 计)，总砷度 60.5 mg/L ，总酸度 2.1 mg/L 。

二、方法

(一) 条件：1981年8月至10月，自然水温：积累试验期 $24 \pm 3^\circ\text{C}$ ，释放试验期 $19 \pm 3^\circ\text{C}$ 。

(二) 饲养：饲养容器采用陶瓷缸，盛水 400 立升。试验分三组，每组 (缸) 投养鱼苗 90 尾，成鱼 12 尾，蚌 20 只。预养一周 (成活率 97%)，分别取样测定空白值后，开始投药。三组处理 (As^{3+} 、 As^{5+} 和有机砷) 均保持水液浓度为 2 ppm (按 As 计)。12 小时换新液一次；换液前 2 小时投喂饵料；以空压机定时通气供氧；饲养 30 天，此为积累试验期。嗣后，换用自来水 (不投药) 饲养 40 天，方法同上，即释放试验期。

(三) 取样：鱼苗，分别于积累期的第 2，5，10，15，20，

25, 30天和释放期的第2, 5, 10, 15, 20, 30, 40天随机取样, 每次6尾。成鱼和蚌, 于积累期的第30天和释放期的第40天随机采样, 每次鱼6尾, 蚌8只。

(四) 制样: 1, 鱼苗, 蒸馏水洗净, 吸干表面水分, 分别测定鱼总体。2, 成鱼, 洗净, 吸干, 解剖, 按器官混合, 分别测定。3, 蚌, 分器官解剖取样, 吸干表面水分, 将器官混合, 分别测定。

(五) 分析: 样品以干灰化法消化, 用二乙基二硫代氨基甲酸银比色法测总砷^[2]。回收率90%左右。

结果与讨论

一、砷化物在鱼体内的积累与释放规律

(一) 积累规律

供试鱼样经预养处理, 测定含砷量极微(0.066 ppm)。然后, 分别投入三种砷化物溶液(2 ppm)中饲养30天, 观察其在鱼体内积累的动态变化。结果如图1所示。

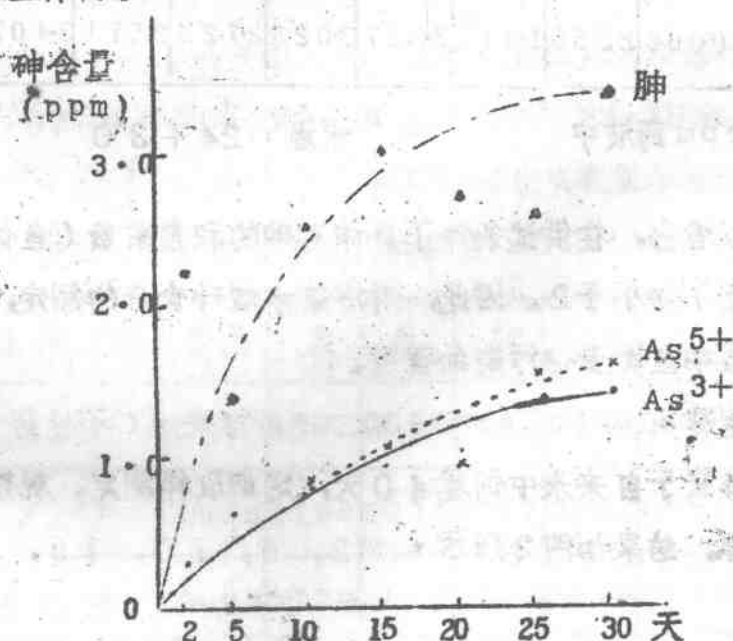


图1 砷化物在鱼体内的积累规律

三种砷化物在鱼体内的积累，随着时间的递增而逐渐增加。开始比较迅速，以后逐渐减缓，到30天时，积累趋于平衡。众所周知，鱼类生命活动无不受水环境中各种因素的影响。在受到砷污染的水体中，鱼体将通过呼吸、摄食等途径摄入砷化物，且具有一定的富集能力。但这种富集作用也并不是无止境的，试验表明，经过一段时间，到达一定阈值，鱼体对砷化物的吸收和排出则处于相对平衡状态。

至30天时， As^{3+} 、 As^{5+} 和有机砷的积累量分别为1.356、1.620和3.407 ppm；无机砷在鱼体的积累较低，有机砷最高，为无机砷（ As^{3+} 、 As^{5+} ）的2倍多（见表一）。这可能是鱼体对不同砷化物的吸收和代谢有着不同的机理，值得进一步探讨。

表一 砷化物在鱼体内的积累

单位 ppm

时间 (天)	空白	2	5	10	15	20	25	30	积累系数
As^{3+}	0.066	0.320	0.645	0.796	0.954	1.052	1.339	1.356	0.68
As^{5+}	0.066	0.385	0.435	0.813	1.092	0.984	1.578	1.620	0.81
有机砷	0.066	2.255	1.417	2.527	3.028	2.722	2.571	3.407	1.70

于2 ppm药液中

水温：24 + 3℃

从表一可以看出，在供试条件下鱼体对砷的积累系数（鱼体砷含量/溶液砷含量）均小于2。因此，对污染水域砷含量的测定，即可粗略评价其水域中鱼类受砷污染的程度。

（二）释放规律：

将污染鱼移置于自来水中饲养40天，定期取样测定，观察鱼体内砷的释放规律。结果如图2所示：

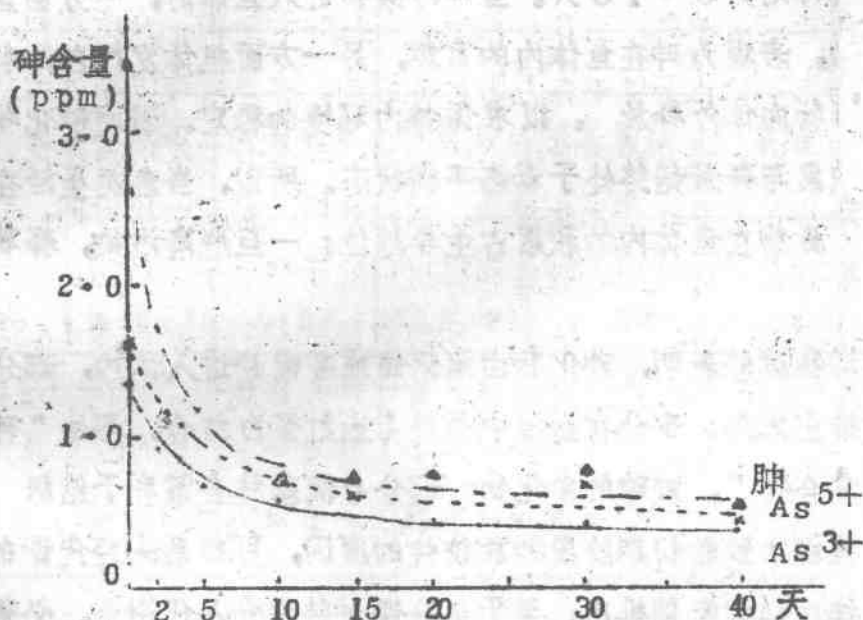


图2 砷化物在鱼体内的释放规律

受到三种砷化物污染的鱼体移养于自来水中后，能迅速将体内积累的砷向水中释放。在最初五天内释放速度最快，日平均释放率可达：有机砷 14.0%， As^{3+} 9.9%， As^{5+} 8.5%；15—20天以后渐趋平衡，到40天时三种砷化物在鱼体内的释放率：有机砷 84.07%， As^{3+} 73.89%， As^{5+} 73.15%，其释放能力：有机砷 $> As^{3+} > As^{5+}$ 。从图2看出有机砷在鱼体的生物学半减期

表二 砷化物在鱼体内的释放

单位 ppm

时间 (天)	起始	2	5	10	15	20	30	40	释放率 (%)
As^{3+}	1.356	0.895	0.688	0.551	0.635	0.425	0.399	0.354	73.89
As^{5+}	1.620	1.129	0.935	0.717	0.622	0.554	0.663	0.435	73.15
有机砷	3.407	1.130	1.025	0.716	0.718	0.743	0.734	0.542	84.07

于自来水中

水温 $19 \pm 3^{\circ}C$

<5天,无机砷则为5—10天。当砷污染物进入鱼体时,一方面鱼体摄取砷化物,表现为砷在鱼体内的富集,另一方面机体发挥自体解毒能力,将毒物向体外释放,以求保持内环境的稳定。因而砷化物在鱼体内的积累与释放始终处于动态平衡状态。所以,当鱼类生活在污染环境时,毒物在鱼体内的积累占主导地位;一旦脱离污染,释放则占优势。

有关的动物试验表明,砷化物由消化道或呼吸道进入体内,部分不经代谢即排出体外;部分在血液中很快与血红蛋白结合,形成“砷—血红蛋白复合物”,或砷的氧化物;部分与巯基结合蓄积于组织中^[1,3]。推测本试验初期阶段释放较快的原因,可能系未经代谢的砷化物,直接由鳃和粪便排出;至于部分通过转化介入代谢者,必须通过复杂的代谢过程,方能释放;因此,后来逐渐减慢。又推测,鱼体对不同砷化物的摄入量可以有较大的差别,但介入代谢的砷化物数量可能是相近的。因此,尽管三种砷化物在鱼体的积累量不同,且在释放试验初期其释放速度亦有较大差别,但嗣后则异途同归,其释放残留量最终趋于接近。

从表二还可以看出:尽管各种砷化物对鱼体的污染程度不同,但经释放处理后,其在鱼体内的释放残留量均较低。提示:我们在渔业生产中,可将在污染水域中生长的污染鱼类,在提供为商品前,先移至清水中养殖一段时间后,再供应市场。这样鱼体内大部分砷化物都能排出体外,从而达到了减轻或消除污染的效果。

此外,我们对三种砷化物在鱼、蚌体内的积累与释放进行比较,如表三、四所示:蚌体内无机砷积累较高,鱼体内则有机砷含量较多。三种砷化物的释放率鱼大于蚌。反映了在相同条件下,不同砷化物在不同生物体内的积累与释放特征亦有差异。

表三 砷化物在鱼、蚌体内的积累

	As ³⁺		As ⁵⁺		有机砷	
	积累量 (ppm)	积累系数	积累量 (ppm)	积累系数	积累量 (ppm)	积累系数
鱼	1.356	0.68	1.620	0.81	3.407	1.70
蚌	3.271	1.64	3.162	1.58	2.217	1.11

于 2 ppm 药液中暴露三十天， 水温：24±3℃

表四 砷化物在鱼、蚌体内的释放

	As ³⁺			As ⁵⁺			有机砷		
	起始量 (ppm)	残留量 (ppm)	释放率 (%)	起始量 (ppm)	残留量 (ppm)	释放率 (%)	起始量 (ppm)	残留量 (ppm)	释放率 (%)
鱼	1.365	0.354	73.90	1.620	0.435	73.15	3.407	0.542	84.07
蚌	3.271	1.270	61.17	3.126	1.259	60.18	2.217	0.932	57.96

于自来水中排放四十天

水温：19±3℃

二、砷化物在鱼、蚌器官内的分布与释放

生物体不同的器官，各具不同的形态和代谢特点。为了进一步揭示砷化物在鱼、蚌器官内的分布与释放规则，对试验鱼、蚌进行了解剖，按器官分别测定。结果如下：

(一) 三种砷化物在鱼体各器官的分布见表五：以脾脏、消化道含量最高，肌肉最低。其它各器官的砷积累量虽有一定差别，但不显著。说明三种砷化物在鱼体各器官中的富集的选择性是不强的。

表五 砷化物在鱼体各器官内的分布

	As ³⁺		As ⁵⁺		有机砷	
	积累量 (ppm)	积累 系数	积累量 (ppm)	积累 系数	积累量 (ppm)	积累 系数
脾	2.467	1.23	1.639	0.82	3.802	1.90
消化道	1.394	0.70	1.423	0.71	3.840	1.92
肝胰脏	0.882	0.44	0.932	0.47	1.705	0.83
肾	1.061	0.53	1.473	0.72	0.975	0.49
心	0.843	0.42	0.843	0.42	1.475	0.74
皮	0.949	0.47	0.874	0.44	1.049	0.53
骨	0.607	0.30	1.255	0.63	1.009	0.50
鳞	0.695	0.35	1.272	0.64	0.865	0.43
脑	0.707	0.35	1.026	0.51	0.892	0.45
鳃	0.608	0.30	0.754	0.38	1.240	0.62
肌肉	0.322	0.16	0.287	0.14	0.291	0.15

于 2 ppm 药液中三十天 水温: $24 \pm 3^{\circ}\text{C}$

(二) 三种砷化物在鱼体各器官的释放率见表六: 除骨骼与皮内蓄积砷的释放率较低外, 其它各器官均较显著。加之肌肉内砷的积累系数最小 (0.15 左右), 因此, 鱼体主要可食部分—肌肉中的砷含量, 经释放处理后, 已低于世界卫生组织规定的各种食品中砷的容许含量 0.1—1 ppm。⁽¹⁾

表六 砷化物在鱼体各器官内的释放

	As ³⁺			As ⁵⁺			有机砷		
	起始量 (ppm)	残留量 (ppm)	释放率 (%)	起始量 (ppm)	残留量 (ppm)	释放率 (%)	起始量 (ppm)	残留量 (ppm)	释放率 (%)
脾	2.467	0.512	79.25	1.639	0.570	65.22	3.802	0.367	90.35
消化道	1.394	0.949	31.92	1.423	0.518	63.60	3.840	0.419	89.09
肝脏	0.882	0.369	58.16	0.932	0.279	70.06	1.705	0.253	85.16
肾	1.061	0.462	56.46	1.437	0.559	61.10	0.975	0.165	83.01
心	0.843	0.264	68.68	0.843	0.377	55.28	1.475	痕迹	≈100
皮	0.949	0.898	5.37	0.874	0.635	27.35	1.049	0.618	41.09
骨	0.607	0.549	9.56	1.255	0.601	52.11	1.009	0.418	58.57
鳞	0.695	0.463	33.38	1.272	0.381	70.05	0.865	0.210	75.72
脑	0.707	0.310	56.15	1.026	0.386	62.38	0.892	痕迹	≈100
鳃	0.608	0.176	71.05	0.754	0.150	80.11	1.240	0.191	84.60
肌肉	0.322	0.094	70.81	0.287	0.074	74.22	0.291	0.081	72.16

于自来水中四十天

水温：19±3℃

(三) 三种砷化物在蚌体各器官内的分布与释放(见表七、八)：
 三种砷化物在蚌体中积累量均较高。而 As^{3+} 在肌肉中积累量特别高
 为 5.835 ppm 释放率达 81.41%；有机肺的积累量最低为
 0.959 ppm，释放率 32.33%。外套膜和内脏差异不大。

表七 砷化物在蚌体各器官内的分布

	As^{3+}		As^{5+}		有机肺	
	积累量 (ppm)	积累系数	积累量 (ppm)	积累系数	积累量 (ppm)	积累系数
鳃	5.130	2.57	4.633	2.32	4.746	2.37
内脏	3.683	1.84	3.206	1.60	3.097	1.55
外套膜	3.478	1.74	2.763	1.37	2.947	1.47
肌肉	5.835	2.92	3.076	1.54	0.959	0.48

于 2 ppm 药液中三十天

水温：24±3℃

表八 砷化物在蚌体各器官内的释放

	As^{3+}			As^{5+}			有机肺		
	起始量 (ppm)	残留量 (ppm)	释放率 (%)	起始量 (ppm)	残留量 (ppm)	释放率 (%)	起始量 (ppm)	残留量 (ppm)	释放率 (%)
鳃	5.130	1.913	62.71	4.633	2.172	53.12	4.746	1.375	71.03
内脏	3.683	1.504	59.16	3.206	1.346	58.02	3.097	1.222	60.54
外套膜	3.478	1.118	67.86	2.736	1.106	59.58	2.947	0.802	72.79
肌肉	5.835	1.085	81.41	3.076	0.997	68.24	0.959	0.649	32.33

于自来水中四十天

水温：19±3℃

上述试验结果表明：不同砷化物在不同生物体的各主要器官中，其积累和释放能力都不尽相同。但总的来说，以消化道和鳃中的积累量最高，释放速度也最快。这说明环境中的砷化物从消化道或鳃进入体内，大部分呈不经代谢的形式排出体外，即多数以离子状态随水进出于鱼体中。

小 结

1，探讨了三种砷化物在鱼、蚌体内的积累与释放规律，表明：砷化物在鱼体中的积累随时间逐渐增加。开始较迅速，以后逐渐减缓，至30天时，积累趋于平衡。

2，释放试验结果表明，三种砷化物在鱼体内均能迅速释放。至40天时总释放率为：有机胍84.07%， As^{5+} 73.15%，

As^{3+} 73.89%。其释放能力：有机胍 $> As^{3+} > As^{5+}$ 。其在鱼体的生物学半减期均小于10天，其中有机胍大大小于无机砷。

3，试验表明，砷化物在鱼体及其各器官中的积累能力不强，富集系数均小于2。尽管不同砷化物在鱼、蚌各器官中积累与释放能力不同，但均以消化道和鳃中积累量最高，释放速度也最快。

4，当污染鱼体移养于清水中时，鱼体内蓄积的砷化物能较迅速地释放出来，特别是鱼的可食部分—肌肉的释放率亦可达70%以上。这一特点，对消除鱼体砷污染提供了十分有利的条件。今后可将在砷污染水域中生长的鱼类，转移到清水中养殖一段时期后，再供食用的办法，来减轻或消除砷污染，达到对污染鱼体进行排污去毒的效果。

参 考 资 料

〔1〕 上海第一医学院，中国科学院医学院卫生研究所等：《食品毒理》285—286，人民出版社，1978。

〔2〕 北京市环境保护研究所：《环境科学参考资料》，2：56—59，1977。

〔3〕 上海第一医学院等：《劳动卫生与职业病学》，P67，西安医学院印，1974。

