

用 TRXRF 分析法测试马来西亚 微咸水中双壳类软体动物 *Geloina* *ceylonica* (Lamarck) 中的重金属*

P. M. Sivalingam 博士**

(马来西亚科大, 生物科学院)

马来西亚有近 2.4% 的陆地面积 (相当于 650,000 公顷) 是红树林沼泽区。其中, 110,000 公顷在马来西亚半岛, 174,000 公顷在沙捞越, 366,000 公顷在马来西亚的沙巴。当前对于马来西亚红树林沼泽区的生态研究还寥寥无几 (Sase Kumar, 1970; Ong 等人, 1979)。对植物区系和动物区系的研究显然也是如此 (Berry, 1968, 1972 和 1974; Lim, 1968)。表 1 将上述各区中习见的软体动物及它们栖息处列出。由于红树林沼泽区中小生物的生产力很高 (每年每公顷约 10 吨干品), 因此, 现在利用并养殖热带的甲壳动物、软体动物和鱼类已经非常普遍。

沙巴地区养殖了相当数量的红树林牡蛎 *Crassostrea belcheri* (Sowerby), 而在马来西亚半岛沿海约有 4031 公顷红树林地养殖鸟蛤 *Anadara granos* L. (Ng, 1982), 因而在 1980 年创了收获 119,322 吨的记录。作者也曾对海水养殖翡翠贻贝 *Perna viridis* Linnaeus 的可行性作过报道 (1976a, 1976b, 1977), 虽然如此, 关于栖息于上部潮间带的 *Geloina ceylonica* (Lamarck) ——一种在干燥的逆境中经过 14—21 周依然能存活下来的杰出的双壳类——却所知不多。这种双壳类被马来人认为是美味佳肴, 但其自然资源近来有下降的趋势。人们把这种现象归因于工业化所产生的污染, 影响了生物的生活周期所致。此观点尚有待于验证。

过去曾用新的 TRXRF 技术探究 *Geloina ceylonica* 对痕量元素的生物贮积效应。最早

报道此技术的是 Yoneda 和 Horinchi (1971), 他们用一种方法降低散射的韧致辐射, 从而改进了 X 射线荧光分析的检出限。由于 X 射线的折射率略小于 1, 他们就利用了光学石英玻璃平面在角度极小的情况下全部被反射这一效应。根据这个原理, Knoth 和 Schwenke 报道了一个锥型全反射 X 射线荧光 (TRXRF) 光谱仪作为常规分析应用, 其检出限为 50, 10^{-1} g 或 1 ppm。

本文提出了用上述快速分析方法从贝类 *Geloina ceylonica* 肉中测得的生物贮积的痕量元素数据。从数据中可以反映出这些痕量元素是否是自然资源减少的原因。

一、制样和方法

将 100 毫克在高度真空状态中冷冻脱水的 *Geloina ceylonica* 肉 (获自马来西亚双溪普尤, 帕特沃思的红树林沼泽区, 见图) 悬于 5 毫升 72% 冷硝酸中, 并在特氟隆弹中加压消化约 3 小时。这时, 贝类肉全部消化, 随即用三倍蒸馏水稀释至 20 毫升。将这种稀释样品的 20 微升等分试样置于石英标本架上 (直径约 3 厘米), 事先加 5 微升 1% 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 螯合离子化的痕量元素。接

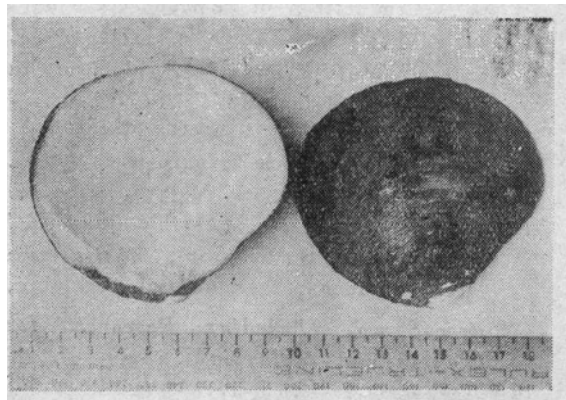
* TRXRF 为 Total Reflection X-Ray Fluorescence 的缩写, 即全反射 X 射线荧光分析法。

** P. M. Sivalingam 博士为马来西亚科大水产科学规划主席。

表1 马来西亚西南半岛和新加坡红树林沼泽习见的软体动物

种 名	角质层色彩	分 布 区	栖 息 地				备 注
			叶 干 和 露 根	泥 干 中	泥 滩	小 溪 床 下 岸 边	
腹 足 类							
<i>Nerita birmanica</i>	棕 黑	中潮线—高潮无潮区	+				普遍
<i>N. sp.</i>	灰 黑	中潮线—高潮无潮区	+				
<i>Littorina undulata</i>	深 棕	高潮无潮区上面	+	+			极普遍
<i>L.melanostoma</i>	浅乳棕	高潮无潮区上面	+	+			极普遍
<i>L.carinifera</i>	灰 棕	高潮无潮区上面	+	+			
<i>Syncera brevicula</i>	红	中潮线			+		
<i>Terebralia sulcata</i>	灰 黑	中潮线—高潮无潮区	+		+		可食, 普遍
<i>Telescopium telescopium</i>	紫 黑	高潮无潮区—高潮浪花带			+		可食, 普遍
<i>Cerithidea obtusa</i>	棕	高潮无潮区上面	+				普遍
<i>C.cingulata</i>	深 棕	中潮线—高潮无潮区			+		可食, 极普遍
<i>Cerithium patulum</i>	棕 黑	中潮线—高潮无潮区			+		可食, 极普遍
<i>C. coralium</i>	灰 棕	中潮线—高潮无潮区			+		
<i>Murex martineanus</i>	浅 棕	高潮无潮区			+		
<i>Drupa musiva</i>	灰 黑	中潮线上面	+				
<i>Thais tissoti</i>	棕 白	低潮无潮区—中潮线			+		
<i>Melongena pugilina</i>	棕	中潮线—高潮无潮区				+	
<i>Ellobium auris-midae</i>	棕	高潮无潮区上面	+				
<i>E.auris-judea</i>	棕	高潮无潮区上面	+				普遍
<i>Cassidula sp.</i>	咖啡棕	高潮无潮区上面	+				普遍
<i>Onchidina sp.</i>	棕	中潮线上面	+		+		
<i>Oncidium sp.</i>	灰	中潮线上面	+				普遍
双 壳 类							
<i>Anadara granosa</i>	灰	低潮浪花带—高潮无潮区			+		养殖
<i>Modiolus sp.</i>	深 棕	低潮浪花带—高潮无潮区	+				
<i>Isognomon isognomon</i>	紫 棕	中潮线—高潮浪花带	+				
<i>Aenigma rosea</i>	紫 棕	高潮无潮区—高潮浪花带	+				
<i>Geloina ceylonica</i>		中潮线—高潮无潮区			+		可食, 普遍
<i>Paphia luzonica</i>	棕 灰	中潮线—高潮无潮区			+		可食
<i>Meretrix meretrix</i>	浅 灰	中潮线—高潮无潮区			+		可食, 极普遍
<i>Dosinia rustica</i>	灰 白	中潮线			+		
<i>Gari togata</i>	黄 褐	中潮线			+		可食
<i>Glauconome rugosa</i>	灰 黄	中潮线—高潮浪花带			+		普遍
<i>Elizia orbiculata</i>	黄 灰	低潮浪花带—中潮线			+		可食
<i>Solen delesserti</i>	浅 棕	中潮线—高潮无潮区			+		
<i>Teredo mannii</i>	白	中潮线—高潮浪花带		+			
<i>Laternula truncata</i>	灰 白	中潮线下面			+		

着, 样品在 313°K 条件下干燥成薄膜, 以备作全反射 X 射线荧光分析之用。只有当样品为几微米厚的薄膜时, 样品中极为复杂的基体效应才可以忽略不计。



Geloina ceylonica 壳的内外视图

放在石英架上的薄膜由管电流 45mA 和管电压 30kV 激发源为 Mo 靶产生的 X 射线照射。Mo 靶产生的 X 射线在激发样品之前由石英块反射二次。第一反射区的激发谱是这样形成的: X 射线束在石英上的临界全反射的角辐射才被反射至极限能量。例如, 一个 5 弧度的入射角相当于 15kV 激发能。高激发的韧致辐射谱由于漫散射或吸收而被湮没。

第二反射体的 X 射线束直接对着石英架上的样品。由于 X 射线双折射的结果, 只有那些能够被石英架反射的部分原辐射才能射到样品。用这种双反射系统, 谱仪的检出限由于下述原因受样品基体的影响: (1) 由于散射而引起的背景增大; (2) 原射线束衰减而使荧光辐射消除或增大。用一个硅半导体探测器在 -30°C 条件下探测, 不同能级的各种可测元素谱线的脉冲测量时间为 1500 秒。将相对计数率与内标元素为 0.2ppm Co 相比较。这种能色散 X 射线荧光分析多种元素的方法还有其自动化和电脑化的优点。此外, 整个校准设备, 包括硅半导体探测器在内, 全部封在聚丙烯玻璃盒内, 这样就保证了探测的精确性。

从营养观点出发, 还分别用凯氏测氮法和索氏萃取法分析了贝肉的粗蛋白质和粗脂质含量。

二、结 果

分析结果表明贝类 *Geloina ceylonica* 水分含量为 82.9%, 粗蛋白为 61.89% 干重, 粗脂为 10.8% 干重, 灰分约为 11.0%。显然, 从食物源的观点看, 这反映出它的营养价值是高的。

表 2 所示是用全反射 X 射线荧光分析法从 *Geloina ceylonica* 测得的微量元素量。尽管 Mn 为 132ppm, Sr 为 63ppm, 但有毒金属的含量仍然无足轻重。与现有已经发表过的数据相比, 这些数字在生物体贮积中并不很高。然而, 应当考虑到它对幼体的影响。

表 2 *Geloina ceylonica* (Lamarck) 肉中各元素的浓度

元 素	量(ppm)	元 素	量(ppm)
As	6	Mn	132
Ba	BDL ¹⁾	Na	9200
Br	76	Ni	4
Ca	129000	P	8300
Cd	BDL	Pb	BDL
Co	BDL	Rb	7
Cr	BDL	Se	2
Cu	18	Sr	63
Fe	2046	Ti	BDL
Ga	BDL	V	BDL
Hg	2.1	Y	BDL
K	10700	Zn	216
Mg	2800		

1) BDL 低于检出限。

三、讨 论

如前所述, 从获得的资料看出微量元素在 *Geloina ceylonica* (Lamarck) 的自然资源减少中并没有起多大作用。因而可以认为, 资源的现状可能由多种因素所造成的, 过度捕捞这个因素显然不能排除在外。

为了使这种有价值的双壳类动物能够复原。作者认为, 应当在最近的将来着手对生态学、生活周期进行研究, 并考虑建立一个实际可行的水产养殖企业的可能性。

参 考 文 献

- [1] Berry, A. J., An introduction to non-marine molluscs of Malaya. *Malay. Nat. Jour.*, 17:1—17.
- [2] Berry, A. J., The natural history of west Malaysian mangrove fauna. *Malay. Nat. Jour.*, 25:135—162.
- [3] Berry, A. J., Freshwater bivalves of Peninsular Malaysia with special reference to sex and breeding. *Malay. Nat. Jour.*, 27:99—110.
- [4] Knoth, J., and Schwenke, H., An X-ray Fluorescence Spectrometer with totally reflecting sample support for trace analysis at the ppb level. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 291. 200—204.
- [5] Lim, C. F., A preliminary illustrated account of mangrove molluscs from Singapore and South-west Malaysia. *Malay. Nat. Jour.*, 17:235—239.
- [6] Ng Fong Onn, Ternakan kerang di Semenanjung Malaysia. Institut Penyelidikan Perikanan Glugor, Pulau Pinang, *Bil* 79:2—5.
- [7] Ong Jin-Eong, Gong Wooi-Khoon, Wong Chee-Hoong and Dhanarajan, G., Productivity of a managed mangrove forest in West Malaysia. *Proc. Intern. Conf. Trends in Appl. Biol. in South-East Asia*. pp.274—284.
- [8] Sase Kumar, A., Aspects of the ecology of a Malayan mangrove fauna. M. Sc. thesis, Univ. of Malaya.
- [9] Sivalingam, P. M., Possible industrial breeding of the mussel, *Mytilus viridis* Linnaeus, as coastal farming. *Proc. Symp. "Breeding Research for Progress in Malaysia"*.
- [10] Sivalingam, P. M., Aquaculture of molluscs as a means of overcoming the economical problems of the coastal fishing community. *Jour. Kajian Ekonomi Malaysia*. 13(1&2)219—227.

TRXRF ANALYTICAL EVALUATION OF HEAVY METALS IN THE MALAYSIAN BRACKISH BIVALVE, *GELOINA CEYLONICA* (LAMARCK)

P. M. Sivalingam

(School of Biological Sciences, University of Sciences, Malaysia)

Abstract

The trend in aquaculture of bivalves in Malaysia appears to be intensified extending from the bloody cockles, *Anadara granosa* L., mussels, *Perna viridis* L., and possibly to consider a brackish water bivalve species, *Geloina ceylonica* (Lamarck). Lately, the natural resource of this species is depleting and is attributed to industrial pollutants in the aquatic ecosystem.

Analysis of shellfish meat of *Geloina ceylonica* from mangrove swamp areas of Sungei Puyu, Butterworth, P.W., Malaysia, employing the latest technique of Total Reflection X-ray Fluorescence Activation Analysis indicated that the toxicity effects of such metals, i. e. As, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ti, V and Y are negligible. Hence, this warrants indepth studies from various approaches to restock the freshwater shellfish species natural resource which is high in nutritive values.