

学校编码: 10384

密级_____

学 号: 33320131151727

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

厦门海域中华白海豚食用饵料鱼类的重金属风险评估

Risk assessment for Indo-Pacific Humpback dolphin (*Sousa chinensis*) heavy metals exposure from ingestion of fish in the waters of Xiamen Bay

刘婉欣

指导教师姓名: 洪海征 副教授

专 业 名 称: 环 境 科 学

论文提交日期: 2016 年 04 月

论文答辩时间: 2016 年 05 月

2016年04月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪论	1
1.1 中华白海豚在厦门海域的种群分布与数量	2
1.1.1 厦门海域中华白海豚的分布.....	2
1.1.2 厦门海域中华白海豚的数量.....	4
1.2 厦门海域中华白海豚栖息地环境质量	5
1.3 中华白海豚体内重金属的初步研究	7
1.3.1 重金属的毒性作用.....	7
1.3.2 重金属的生物富集性.....	11
1.3.3 中华白海豚体内重金属含量.....	11
1.4 厦门白海豚食用的饵料鱼类	15
1.5 研究区域概况	15
1.6 课题提出与技术路线	16
1.6.1 课题提出.....	16
1.6.2 研究内容.....	17
1.6.3 技术路线.....	17
第二章 厦门海域中华白海豚饵料鱼类中总汞含量	19
2.1 材料与方法	19
2.1.1 样品的采集.....	19
2.1.2 方法原理.....	19
2.1.3 主要仪器与试剂.....	20
2.1.4 样品预处理与测定.....	21
2.2 实验结果	22

2.2.1 质量控制与质量保证.....	22
2.2.2 饵料鱼类中总汞含量.....	25
2.2.3 饵料鱼类总汞含量与体长.....	25
2.3 讨论	27
2.4 本章小结	27
第三章 厦门海域中华白海豚饵料鱼类中甲基汞含量.....	29
3.1 材料与方法	29
3.1.1 样品的采集.....	29
3.1.2 方法原理.....	29
3.1.3 主要仪器与试剂.....	29
3.1.4 样品预处理与测定.....	30
3.2 实验结果	31
3.2.1 质量控制与质量保证.....	31
3.2.2 饵料鱼类中甲基汞含量.....	33
3.2.3 饵料鱼类甲基汞含量与体长.....	34
3.2.4 讨论.....	36
3.3 本章小结	36
第四章 厦门海域中华白海豚饵料鱼类中其它重金属含量.....	37
4.1 材料与方法	37
4.1.1 样品的采集.....	37
4.1.2 主要仪器与试剂.....	37
4.1.4 样品预处理与测定.....	38
4.2 实验结果	39
4.2.1 质量控制与质量保证.....	39
4.2.2 饵料鱼类中重金属含量.....	42
4.2.3 讨论.....	42
4.3 本章小结	45

第五章 厦门海域中华白海豚饵料鱼类营养级	46
5.1 材料与方法	46
5.1.1 主要仪器.....	46
5.1.2 样品预处理.....	46
5.1.3 氮稳定同位素测定与数据分析.....	46
5.1.4 营养级 (TL) 与生物放大因子 (TMF) 的计算.....	47
5.2 结果与讨论	47
5.2.1 鱼样中氮稳定同位素测定结果.....	47
5.2.2 生物放大分析.....	48
5.2.3 讨论.....	49
5.3 本章小结	50
第六章 风险评估	51
6.1 风险评估模型	51
6.1.1 慢性每日参考剂量 (RfD)	52
6.1.2 毒性参考值 (TRV)	53
6.1.3 保守毒性参考值 (CTRV)	53
6.1.4 重金属在饵料鱼样中的含量 (CF)	54
6.1.5 摄食率 (IR) 与体重 (BW)	55
6.1.6 暴露频率 (EF)、暴露年限 (ED) 与平均暴露时间 (AT)	58
6.1.7 慢性每日摄入量 (CDI) 的概率密度与累积概率分布函数.....	61
6.2 结果与讨论	66
6.2.1 风险系数.....	66
6.2.2 讨论.....	67
6.3 本章小结	68
第七章 厦门海域中华白海豚威胁因子及相关保护管理建议	70
第八章 结语与展望	73
8.1 研究总结	73

8.2 本研究的不足与展望	73
参考文献	75
致谢.....	83

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

ABSTRACT(in Chinese)	I
ABSTRACT(in English)	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The distribution and population of <i>S. chinensis</i> in the waters of Xiamen	2
1.1.1 The distribution of <i>S. chinensis</i> in the waters of Xiamen	2
1.1.2 The quantity of <i>S. chinensis</i> in the waters of Xiamen.....	4
1.2 The environmental quality of <i>S. chinensis</i> habitat	5
1.3 Heavy metals in <i>S. chinensis</i>	7
1.3.1 The toxicity of heavy metals	7
1.3.2 The bioaccumulation of heavy metals	11
1.3.3 The heavy metal concentrations in <i>S. chinensis</i>	11
1.4 The prey fish of <i>S. chinensis</i>	15
1.5 Overview of the research Location	15
1.6 Objectives and research contents	16
1.6.1 Research objective	16
1.6.2 Research contents.....	17
1.6.3 Experimental flow chart.....	17
Chapter 2 The total mercury in the prey fishes of <i>S. chinensis</i> in the waters of Xiamen	19
2.1 Materials and methods	19
2.1.1 Sampling	19
2.1.2 Principle of the analytical method	19
2.1.3 Instruments and reagents.....	20
2.1.4 Sample pretreatment and analysis.....	21
2.2 Results and discussion	22

2.2.1 Quality control and quality assurance	22
2.2.2 The total mercury concentrations in the prey fishes	25
2.2.3 The total mercury concentrations and body length of prey fishes	25
2.2.4 Discussion	27
2.3 Summary.....	27

Chapter 3 The methyl mercury in the prey fishes of *S. chinensis* in the waters of Xiamen

3.1 Materials and methods	29
3.1.1 Sampling	29
3.1.2 Principle of the analytical method	29
3.1.3 Instruments and reagents.....	29
3.1.4 Sample pretreatment and analysis.....	30
3.2 Results and discussion	31
3.2.1 Quality control and quality assurance	31
3.2.2 The methyl mercury concentrations in the prey fish.....	33
3.2.3 The methyl mercury concentrations and body length of prey fish	34
3.2.4 Discussion	36
3.3 Summary.....	36

Chapter 4 The other heavy metals in the prey fishes of *S. chinensis*

4.1 Materials and methods	37
4.1.1 Sampling	37
4.1.2 Instruments and reagents.....	37
4.1.4 Sample pretreatment and analysis.....	38
4.2 Results and discussion	39
4.2.1 Quality control and quality assurance	39
4.2.2 The heavy metals concentrations in the prey fish.....	42
4.2.3 Discussion	42
4.3 Summary	45

Chapter 5 The trophic level of <i>S. chinensis</i> prey fish	46
5.1 Materials and methods	46
5.1.1 Instruments.....	46
5.1.2 Sample pretreatment	46
5.1.3 Nitrogen stable isotope measurement and data analysis.....	46
5.1.4 The calculation of trophic level and trophic magnification factor.....	47
5.2 Results and discussion	47
5.2.1 The results of nitrogen stable isotope in prey fish	47
5.2.2 Biomagnification of heavy metals	48
5.2.3 Discussion	49
5.3 Summary.....	50
Chapter 6 Risk assessment.....	51
6.1 The risk assessment model	51
6.1.1 Reference dose (RfD)	52
6.1.2 Toxicity reference value (TRV).....	53
6.1.3 Conservative reference toxicity value (CTRV).....	53
6.1.4 Heavy metals concentrations in the prey fish (CF).....	54
6.1.5 Ingestion rate (IR) and body weight (BW)	55
6.1.6 Exposure frequency (EF), exposure duration (ED) and averaging time (AT)	58
6.1.7 Frequency and cumulative distributions of chronic daily intake (CDI)	61
6.2 Results and discussion	66
6.2.1 Risk quotient	66
6.2.2 Discussion	67
6.3 Summary.....	68
Chapter 7 Approach to better protect <i>S. chinensis</i>	70
Chapter 8 Summary and perspective	73

8.1 Summary of research	73
8.2 Perspectives	74
References	75
Acknowledgements	83

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

中华白海豚是我国唯一一级保护海洋鲸豚，被誉“海上国宝”，在闽、粤、港、台地区还被誉为“妈祖鱼”。在我国主要分布在广西、海南、广东、香港、澳门、福建、台湾、浙江沿岸，喜在沿岸河口浅水域活动。20 世纪 80 年代以来，随着我国海岸带开发利用活动的增加，中华白海豚受到人类活动的不利影响加大。厦门海域是中华白海豚的重要栖息地之一，而近年来伴随着厦门经济的发展，中华白海豚面临着巨大的环境压力，水体环境污染成为危害白海豚健康的主要因素之一。对多只厦门海域搁浅的白海豚的研究发现，其体内已累积多种重金属元素，可能会对其健康造成威胁。文献表明中华白海豚主要通过摄食饵料鱼类暴露于重金属，为了评估厦门海域中华白海豚食用含有重金属饵料鱼类的风险，于厦门海域收集了 10 种中华白海豚摄食的饵料鱼类，测定了饵料鱼类肌肉组织中总汞、甲基汞以及其他重金属，如银、砷、镉、铬、钴、铜、铊、锰、镍、硒、钒和锌的含量和饵料鱼类的营养级，综合评估了厦门海域中华白海豚食用含有重金属饵料鱼类的风险。主要研究结果如下：

(1) 白海豚饵料鱼类中总汞和甲基汞的含量测定结果表明其含量处于正常水平，且低于珠江三角洲白海豚饵料鱼类中总汞和甲基汞的含量。另外通过分析总汞、甲基汞与体长的关系发现，大部分饵料鱼类中总汞和甲基汞的含量都与其体长成正相关关系。

(2) 厦门海域收集的饵料鱼类中银、砷、镉、铬、钴、铜、铊、锰、镍、硒、钒、锌和铅的含量处于正常水平，但不同重金属元素的含量差距较大，同种重金属元素在不同鱼类中含量也存在较大差异，其中锌和砷的含量相对其他重金属元素较高。

(3) 厦门海域中华白海豚饵料鱼类的营养级为 3.54~4.87 之间，集中在 4~5 之间，处于较高营养级，表明这些鱼类容易富集污染物。另外，通过分析饵料鱼类与氮稳定同位素比值的发现，甲基汞、镉、铬和锌具有生物放大效应，生物放大因子由大到小依次为甲基汞>镉>铬>锌。白海豚食用处于较低营养级的饵料鱼类较安全，如黄鳍鲷、鲷鱼、黄鲫、鲳鱼等。

(4) 选用国际通用的商值法联合蒙特卡罗分析, 对厦门海域中华白海豚食用含有重金属饵料鱼类的风险进行评估。结果显示, 厦门海域中华白海豚饵料鱼类中 $As_{(无机)}$ 、Se 和 MeHg 可能会对中华白海豚造成潜在威胁。不同季节间中华白海豚重金属暴露风险系数不具有显著差异。

关键词: 中华白海豚; 重金属; 饵料鱼类; 营养级; 生物放大; 风险评估

厦门大学博硕士论文摘要库

ABSTRACT

The Indo-Pacific hump-backed dolphin (*Sousa chinensis*) is distributed throughout shallow, coastal waters of the Guangxi, Hainan, Hong kong, Macao, Fujian, Taiwan and Zhejiang. It is listed as the first class national protected aquatic mammal and a protected species under the Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora. Xiamen bay is one of the important habitats for Indo-Pacific hump-backed dolphins. In recent years, with the development of the surrounding city water pollution has become one of the most important threats to white dolphins. The investigation on the stranded dolphins from the waters of Xiamen revealed that Indo-pacific humpback dolphins accumulated a variety of heavy metals to the concentrations that may pose risk to their physical health. Food-borne ingestion of heavy metals is considered as the major exposure route for marine mammals. In order to assess the potential risk associated with consumption of contaminated prey items to Indo-Pacific humpback dolphins, ten species of fish representing the food items of dolphins were collected from the waters of Xiamen. Concentrations of total mercury (THg), methyl mercury (MeHg) and other heavy elements (Ag, As, Cd, Cr, Co, Cu, Cs, Mn, Ni, Se, V, Pb and Zn) in the fish tissue were analyzed. In addition, the trophic levels of prey fish were determined and an assessment of the risks of the white dolphins expose to heavy metals via the consumption of fish was undertaken. The main results are as follows:

(1)The concentrations of total mercury (THg) and methylmercury (MeHg) in the prey fishes of white dolphins collected from Xiamen Waters were lower than those in the fish collected from the Pearl River Estuary. The concentrations of THg and MeHg were positively correlated with the body length of the fish.

(2)The concentrations of Ag, As, Cd, Cr, Co, Cu, Cs, Mn, Ni, Se, V, Pb and Zn in the fish muscle varied in a wide range with Zn and As as the most abundant metal elements.

(3) The trophic levels of the prey fishes in Xiamen waters were relatively high, in the range of 4-5, which indicated that the prey fish of the white dolphins had relatively high potential to accumulate heavy metals. Furthermore, MeHg, Zn, Cd, Cr were found to have the biomagnification factors (BMFs) higher than one among the prey fish at the order of MeHg > Cd > Cr > Zn. It is relatively safe for the white dolphins to consume prey fish at lower trophic levels, such as *Sparidae sp.*, *Mugil sp.*, *Setipinna taty* and *Serranidae*.

(4) The risk of white dolphins exposed to heavy metals via consumption of fish prey items was assessed based on Hazard Quotient (HQ) method with the combination of Monte Carlo simulation. According to the risk assessment results AS_(inorganic), Se and MeHg may have potential risk to the white dolphins. In addition, there was no significant difference of the HQ values between different seasons.

Keywords: Indo-Pacific Hump-backed dolphin; Heavy metals; Trophic level; Biomagnification; Risks assessment

第 1 章 绪论

中华白海豚(*Sousa Chinese*), 又名印度洋驼背海豚 (Indo-Pacific hump-backed dolphin)。于 1988 年被列为国家一级野生保护动物, 亦被列入《濒危野生动植物国际贸易公约》。中华白海豚是我国唯一一级保护海洋鲸豚, 被誉“海上国宝”, 在闽、粤、港、台地区还被誉为“妈祖鱼”。在我国主要分布在广西、海南、广东、香港、澳门、福建、台湾、浙江沿岸, 喜在沿岸河口浅水域活动, 有时进入江河内(王丕烈和韩家波, 2007)。20 世纪 80 年代以来, 随着我国海岸带开发利用活动的增加, 中华白海豚受到人类活动的不利影响加大。而厦门海域的中华白海豚自上世纪 80 年代以来也因生存海域减小、饵料短缺、人为伤害加大、环境污染加剧等因素导致其种群数量日趋减少, 生存处于濒危状态(黄宗国等, 1999)。为此厦门于 1997 年建立中华白海豚省级自然保护区, 并于 2000 年 4 月获批为国家级白海豚自然保护区以保护珍贵、濒危的中华白海豚及其生存环境, 维护保护区的生态平衡。这些年来对中华白海豚的保护已得到政府, 科研单位及社会各界人士的普遍认识及关注。

中华白海豚处于海洋生态系统食物链的最顶端, 而环境中不少污染物能通过食物链富集效应以高浓度富集在白海豚体内, 将严重影响到中华白海豚的健康。Hung 等 (2004) 指出环境污染已经成为威胁中华白海豚种群的主要因素之一, 而重金属污染所引起的毒性效应更是其中备受关注的焦点。对香港、厦门、北海中华白海豚体内各器官重金属含量测定的结果表明总体上这三个地区中华白海豚体内重金属含量相当, 其中总汞含量都属于较高水平(Jefferson, 2000; Parsons, 1998; 邓超冰和廉雪琼 2003; 黄宗国等, 1999)。虽然目前重金属污染引起中华白海豚急性中毒的可能性不大, 但有引起内脏器官慢性病变的可能, 是影响中华白海豚健康的潜在因素之一(Jefferson, 2000)。在众多重金属中, 汞、甲基汞、砷和镉的研究备受关注。

汞, 又称水银, 是环境中毒性最强的重金属元素之一, 主要以无机汞 (Hg^+ 和 Hg^{2+}) 和甲基汞等形式存在。其中无机汞一般经由煤油燃烧、工业废水及大气沉降进入海洋生态系统, 具有持久性、长距离迁移性和生物富集性, 在自然界

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.