

综述

鱼类饲料的污染物*

王 渊 源

(厦门水产学院, 厦门 361021)

THE CONTAMINATIONS OF FISH FEEDSTUFFS

Wang Yuanyuan

(Xiamen Fisheries College, Xiamen 361021)

关键词 污染物, 鱼类饲料

Key words Contaminations, Fish feedstuffs

饲料源包括牧草干草料、青绿饲料、青贮饲料、能量饲料、蛋白质饲料、维生素添加剂、矿物质添加剂, 还有药物、色素、激素、粘结等添加剂, 其中除了矿物质和粘结添加剂的膨润土外, 都是有机物。这些有机物来自农牧渔产品, 或其副产品, 或经加工、提纯的化工产品, 在作为饲料时或单独使用, 或配合使用, 或仅作为添加使用。饲料有机物可因某种原因而被污染, 如大田农药残留携带而来、用污水拌和配料而来、饲料在贮藏运输过程沾染而来的一些污染物, 甚至由于添加剂的拌和不均匀, 形成在部分产品的含量过高也成为有毒有害成分。饲料污染物不仅对养殖动物(含鱼类)有害, 人类吃到用含有污染物饲料喂养的动物也会受害。认识饲料的污染物种类与来源, 和对养殖动物的危害程度, 供在制备和使用饲料时加以避免, 将提高饲料的营养价值。

一、天然污染物 (Natural contaminations)

1. 黄曲霉毒素 (Aflatoxins)

黄曲霉菌 (*Aspergillus flavus*) 在饲料中能生长繁殖, 并且在适宜的温度和湿度条件下会产生非常强效的致癌物——黄曲霉毒素^[13]。在棉籽和棉籽粉、花生和花生粉、黄豆和黄豆粉、肉粉和骨肉粉、稻谷、玉米、小麦中都已查明含有大量的黄曲霉毒素^[10, 29]。

黄曲霉毒素对一些哺乳动物和家禽的致癌病变是明显的, Newberne (1967)^[26] 报道了被黄曲霉毒素污染的食物对牛、羊、猪、狗、小鸭、小鸡、兔、豚鼠、猫和鼠等会产生致癌的有毒影响。黄曲霉毒素对冷水性鱼类的致癌影响尤其严重, 在食料中即使含有低至

* 我院食工系吴友义先生提供部分资料, 在此致谢。
1990年4月5日收到。

0.5ppb, 也可以使鲑鱼有致肝癌的病变^[6,15,33,38]。温水性鱼类对黄曲霉毒素的敏感较差, 斑点叉尾鲟 (*Ictalurus punctatus*) 鱼种当摄食黄曲霉毒素的剂量增至 100mg/kg 饲料时, 其致癌反应还是不明显的^[4,13]。鲤鱼 (*Cyprinus carpio*) 的食料中含有 2ppb 的黄曲霉毒素 B₁ 时, 对体重、健康或生理没有影响^[36]。

黄曲霉毒素对鱼类的致癌性随着饲料蛋白质的用量和蛋白质种类而有不同, 当投喂给鲑鱼饲料随着蛋白质的增加, 黄曲霉毒素的诱发癌病也会增加^[20,35]。黄曲霉毒素 B₁ 在用浓缩鱼蛋白比用同量的酪蛋白的饲料导致肝癌的影响程度更大^[20]。鱼虾配合饲料都是以蛋白质为主的饲料, 而且是以鱼粉为主要蛋白源, 应该注意这种毒素对它的危害性。

抑制黄曲霉毒素和其它霉菌产生的真菌毒素 (Mycotoxins) 的最好方法是在低温度下贮藏饲料。如果有条件在冷库贮藏饲料, 会停止霉菌和真菌的生长。至于如何从饲料中减少或排除黄曲霉毒素, 一般用氨处理饲料能减少黄曲霉毒素的含量。鲑鱼摄食含有氨处理过的饲料表现出肝癌的发生率降低^[7]。用一元甲胺 (Monormethylamine) 处理, 也证明能有效地减少饲料中黄曲霉毒素的含量。

2. 其它真菌毒素 (Other mycotoxins)

饲料的霉变是产生真菌毒素的来源, 目前已经知道约有 80 种产生毒素的霉菌。Wu 等(1978)^[39]报道了与干虾有关的真菌毒素, Friedman 等(1972)^[43]从 20 个干虾样品中分离出 114 种细菌, 其中查明 27 种真菌会产生真菌毒素。由一种真菌 (*Fusarium tricinctum*) 产生的代号 T-2 毒素, 对虹鳟 (*Salmo gairdneri*) 的致死量约为 6mg/kg 体重^[22]。

在饲料中添加 1‰ 的丙酸钠或 2‰ 的丙酸钙可以防止饲料霉变。避免饲料霉变的办法是低温贮藏。

二、人为污染物 (Man-made contaminations)

1. 聚氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCB)

PCB 是一类增塑剂、热导体、电介体和水压液的有机药品, 它不容易被生物降解。但是, PCB 能被生物吸收、贮集和浓缩, 并且世界性地分布在水生生物体内^[2,19]。显然, 污水和污染物是 PCB 进入生物体的媒介。

当饲料有机体和有机物有低含量的 PCB 时, 对一些鱼类没有表现出毒性的危害, 只是被鱼类吸收和富集, 久而久之, 这种富集量就要超过食品的卫生标准。Mayer 等(1977)^[23]报道 PCB 占鲑鱼体重达到 14.5mg/kg 时, 在 260 天内 100% 死亡。非致命剂量的中毒症状, 表现在肝肿大、肝超微结构的改变、肝功能的芳香基碳水化合物羟化酶及微粒体酶的减少, 和甲状腺功能增强以及血浆中固醇量减少。

目前, 尚没有排除和减少生物体内 PCB 含量的方法, 只有回避 PCB 进入生物体的政策和措施, 这就是严格执行环境保护法。

2. 杀虫剂和除草剂 (Pesticides and Herbicides)

杀虫剂和除草剂等农药, 是由大田作物或饲料作物, 或污水途径进入生物体的。化学

农药的毒性与鱼类种类、农药类型以及在环境中的稳定性有关。有机氯农药有较强的化学稳定性,它在环境中的半衰期可达 10—30 年。有机氯农药易溶解在油脂中,一旦进入生物体内可被贮集和高度浓缩,如水鸟对 DDT 的富集系数可达数万倍。

化学农药对幼鱼的毒性影响最大,会使幼鱼发育异常、性腺滞育、体质虚弱、神经错乱、胃肠机能减退、失去食欲和死亡^[5]。各种鱼虾对农药的敏感程度不同,Ashley 指出对 DDT 敏感性减弱的鱼类有虹鳟、斑点叉尾鲴、甲壳类的虾、龙虾。蟹对许多杀虫剂是特别敏感的。鱼虾对杀虫剂的富集作用不仅对其本身健康有潜在影响,也将影响到人类的健康。

在收割季节严禁施用农药和保护水资源不受农药污染,能防止农药对鱼虾的危害。

3. 原油和烃类 (Crude Oil and Hydrocarbons)

原油和烃类都是石油化工产品,烃类包括烷烃、烯烃、环烷烃、芳香烃、稠环芳烃。近来人们发现烃类在水生生物体内的种类和数量日益增加,这都是因为石油化工产品的冒漏污染了江河、湖泊和海洋,生活在污染区的水生生物就会深受其害,而且受害的程度已经被水生生物学家所作的毒性试验论证过。

McKeown 等(1978)^[24]报道原油会使虹鳟鱼血清葡萄糖水平降低,并导致鳃丝和鳃瓣损害。大西洋鲑幼鱼饲料中含氯化烃会增加其死亡率^[40]。原油中稠环芳烃 3,4—苯并芘是一种强效的致癌物质,当进入动物体内,在氧化酶作用下可能形成环氧化物而得以活化的。由污染区的渔获物所制备的鱼粉提供配合饲料的原料,是原油和烃类进入养殖鱼虾类的另一条途径,这种鱼粉往往具有异味(火油味),而降低了饲料价值。

严格执行石油化工厂废水排放法规和防止油轮冒漏,才能避免饲料被原油、烃类化合物所污染。

4. 氧化腐败 (Oxidative rancidity)

在饲料中添加的鱼油或植物油,含有不饱和脂肪酸,是动物所必需的脂肪酸。但是,不饱和脂肪酸的自身氧化作用产生大量的化学物质,包括游离的原子团、过氧化物、氢氧化物、醛和酮。这些活性化合物与饲料中的蛋白质、维生素或其它的脂肪起作用,会使饲料的营养价值和消化利用率降低^[13,9]。含有不饱和脂肪酸的氧化腐败随着饲料贮藏时间延长而加重,俗称“油烧”,有很浓的酸败味,动物厌食。猪和老鼠的食物中倘含有高度氧化的鱼油,则会导致失去食欲、降低脂肪贮存、血红蛋白增加和血清比容值提高^[27,30]。鲤鱼摄食含有氧化脂肪的食料时,生长不好,营养不良,对脂肪的吸收差,死亡率高^[18,37]。在鲷鱼 (*Seriola quinqueradiata*) 也观察到生长减慢、肝肿大、脂肪沉积减少^[28]。虹鳟鱼摄食含有氧化鱼油的饲料,鱼肝脏中的维生素 E 含量下降^[17]。

在鱼油或在饲料中添加抗氧化剂能防止和减少脂肪的氧化腐败。最常用的抗氧化剂有维生素 E、BHT (丁基化羟甲苯) 和 BHA (2,3-丁基-4-羧基茴香醚)。Murai 等(1974)^[25]在斑点叉尾鲴饲料中添加 10% 的氧化鱼油(过氧化值为 60 mEq/kg 鱼油),观察到鱼类厌食、生长抑制、食物转化率下降、脂肪肝、肌肉营养不良,肌纤维、肾和胰腺组织结构改变,死亡率高。当添加 100ppm 的维生素 E 时,以上败坏油影响所出现的症状就不

存在。以鲤鱼作实验也表明维生素E会防止氧化脂肪对它的毒性影响。BHA和BHT是食品添加剂,其用量占食品重的0.02%以下。但是,在老鼠的喂食研究结果,发现BHA会诱发胃部疡肿和癌肿,现在日本政府已通告禁用BHA为鱼干品等的抗氧化剂。

三、重 金 属

重金属是比重大于5.0的金属的统称,常见的有铁、锌、铜、钴、镉、锰、铬、汞等,大都以无机盐形式存在着,在机体里也有与有机物螯合的。砷是第五族元素,许多性质与重金属相似,称为类金属,一般放在与重金属一起讨论。在重金属与类金属中,铁、锌、铜、钴、锰等是生物必需元素,镉、汞、砷被认为是有毒元素。即使是生物必需元素,在超过用量(或含量)限度也可对生物造成危害。从矿区、冶炼厂、造纸厂、化工厂、染织厂流出的污水是鱼类受重金属危害的水中来源,因为海水鱼吞食海水和淡水鱼从皮肤、鳃吸收无机盐都存留水中的金属盐类于体内。饲料的超常无机盐添加剂量和搅拌不均匀是鱼类受重金属危害的另一个来源。

重金属对生物的毒害机理是它与许多酶、生物活性物质的活性基团有强的亲和力,如能与巯基(SH)迅速反应生成不溶性的硫醇盐,而在半胱氨酸之间由巯基结合形成的二硫键对蛋白质和多肽分子的立体结构起着维系稳定作用,使活性物质和酶失去活性。重金属对生物毒性的强弱与重金属硫化物的溶解度呈负相关。金属硫化物的难溶性顺序为:汞>铜>铅>镉>钴>镍>锌>铁>锰>钙>镁。由此可见,汞、镉是剧毒的,位于难溶顺序后面的钙、镁是无毒的。水中重金属对淡水鱼的毒性危害表现在对胚胎和仔鱼的致畸致死。陈其晨等(1989)^[13]研究四种重金属对草鱼胚胎的毒性作用是铜>铅>镉>锌,而对鱼苗的毒性作用是镉、锌>铜、铅,还观察到草鱼苗在镉超标10倍实验液中全部死亡,而鲢鱼苗要在镉超标100倍实验液中才全部死。显然,不同的重金属对同一种鱼的危害程度,不同种鱼和同种鱼的不同发育阶段对同一种重金属的敏感程度是不相同的。

水中重金属在饵料生物的富集量通过食物链进入鱼虾体内。环境中的烷基汞来源于环境中单质汞和无机汞在微生物作用下的烷基化,它具有较高的脂溶性,在食物链逐级被浓缩,浮游生物的富集系数可达10—20倍,以浮游生物为食的小鱼可达上万倍。Friedman等(1972)^[13]在加拿大的许多淡水鱼样品中分析到甲基汞的存在,在美国南部也发现某些鱼类含有较高的甲基汞,因而由这些鱼制成的鱼粉含有甲基汞。美国食品和药物管理规定鲑鱼食料中汞的含量不能超过0.5ppm。硒在海洋鱼类和海洋哺乳动物^[14]中至少和汞以1:1的比率存在着。硒是动物必需的元素,而且对甲基汞有拮抗作用^[12,14],硒的增加会影响贮集在海洋生物中硒汞比率^[12]。但是,硒的增加可变成有毒性的影响。Hiton等(1980)^[16]报道在虹鳟鱼饲料干品中含有氯化硒13μg/g是有毒的,Lo等(1980)^[21]则认为氯化硒能使鱼类中毒的饲料含量范围是2—20mg/g。谷实类中镉的含量与作物栽培的土壤和灌溉用水受污染有关,当采用含镉0.1ppm的水灌溉,水稻中糙米的镉含量可达0.5ppm。铜也是动物需要的微量元素,水中含有0.8—1.0ppm的铜,对许多鱼类是有毒的。然而鲑鱼对饲料中铜的含量可达干饲料中1mg/g,约为水中含量的1000倍^[7]。饲料中低含量的银(0.5mg/kg干重)能防止高含量铜抑制美洲龙虾(*Homarus ameri-*

canus) 生长的毒害^[8]。三价砷的毒性大于五价砷, 因为前者与巯基有很强的亲和力。Reinke 等 (1975)^[11]在南大西洋的经济鱼类组织中查出有砷的存在, 其含量有的已超过食品安全值。砷也能在生物体内积累, 只是在食物链的传递中富集系数的增加不大, 而且在生物体内主要以低毒的有机砷形式存在。所以, 近来有人认为砷中毒的危险主要来自较高浓度的饮用水。

避免重金属对鱼虾危害的方法, 首先是保证养殖水源不受污染, 其次是配合饵料的矿物质元素添加量, 要根据鱼虾营养需要量精确计算所用药品元素的含量和药品的使用量, 并且在搅拌混合时充分搅拌均匀。

参 考 文 献

- [1] 陈其展、张克俭等, 1988. 重金属对鱼类毒性综合研究. 水产学报, 12(1): 21—23.
- [2] Addison, R. F., 1976. Organochlorine compounds in aquatic organisms: Their distribution, transport, and physiological significance. pp. 127—143 in *Effects of Pollutants on Aquatic Organisms*, Lockwood, A. P. M. ed. New York: Cambridge University Press.
- [3] Andrews, F., Bjorksten, J. and F. B. Trenk, 1965. The reaction of an autooxidized lipid with proteins. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42: 779—781.
- [4] Ashley, L. M., 1966. *Bur. Sport Fish. Wild. U. S. Rep.* 17: 28. Cited in Friedman and Shibko, 1972.
- [5] Ashley, L. M., 1972. Nutritional pathology. pp. 439—537 in *Fish Nutrition*, Halver, J. E. ed. New York: Academic Press.
- [6] Ashley, L. M., Halver, J. E. and Wogan, G. N., 1965. Crystalline aflatoxins cause trout hepatoma. *Fed. Proc.*, 24: 627.
- [7] Brekke, O. L., R. Sinnhuber, O., Peplinski, A. J. Wales, J. H., Putnam, G. B. Lee, D. J. and Ciegler, A., 1977. Aflatoxin in corn: Ammonia inactivation and bioassay with rainbow trout. *Appl. Environ. Microbiol.*, 34: 34—37.
- [8] Chou, C. L., Castell, J. D., Uthe, J. F. and Kean, J. C., 1982. Dietary copper requirement and the possible role of silver in lobsters (*Homarus americanus*). *Second International Aquaculture and Nutrition Conference*. Lewes/ Rehoboth: University of Delaware.
- [9] Crawford, D. L., Yu, T. C. and Sinnhuber, R. O., 1966. Reaction of malonaldehyde with glycine. *Agric. Food Chem.*, 14: 182—184.
- [10] Emerole, G. O., A. O. Uwaifo, Thabrew, M. I. and Bababunmi, E. A., 1982. The presence of aflatoxin and some polycyclic aromatic hydrocarbons in human foods. *Cancer Lett.*, 15: 123—129.
- [11] Freeman, H. C., Shum, G. and Uthe, J. F., 1978. The selenium content in swordfish (*Xiphias gladius*) in relation to total mercury content. *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 13: 235—240.
- [12] Friedman, M. A., Eaton, L. R. and Carter, W. H., 1978. Protective effects of freeze dried swordfish on methylmercury chloride toxicity in rats. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 19: 436—443.
- [13] Friedman, L., and Shibko, S. I., 1972. Non-nutrient components of the diet. pp. 221—226 in *Fish Nutrition*, J. E. Halver, ed. New York: Academic Press.
- [14] Ganther, H. E., Goudic, C., Sande, M. L. Kopecky, M. Wagner, P. Oh, S. H. and Hockstra, W. G., 1972. Evidence that selenium in tuna decreases mercury toxicity. *Fed. Proc.*, 31: 725.
- [15] Halver, J. E., 1967. Crystalline aflatoxin and other vectors for trout hepatoma. *US Fish Wild. Ser. Res. Rep. No.*, 70: 78—102.
- [16] Hilton, J. W., Hodson, P. V. and Slinger, S. J., 1980. The requirement and toxicity of selenium in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *J. Nutr.*, 110: 2527—2535.
- [17] Hung, S. S. O., and Slinger, S. J., 1980. Effect of oxidized fish oil on the ascorbic acid nutrition on rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Intern. J. Vit. Nutr. Res.*, 50: 393—400.
- [18] Iijima, M., and Zama, K., 1979. Influence of oxidized lipids on the lipid metabolism in the fish. II. Absorption and metabolism of palmitic acid ¹⁴C in carp fed with oxidized lipids. *Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.*, 30: 84—91.
- [19] Ito, Y., and Konishi, T., 1980. Chlorinated biphenyls in fish and shellfishes. *Kyoto-ju Eisei Kankyusho Nempo*, 24: 141—142.
- [20] Lee, D. J., Sinnhuber, R. O. Wales, J. H. and Putnam, G. B., 1978. Effect of dietary protein on the res-

- ponse of rainbow trout (*Salmo gairdneri*) to aflatoxin B₁. *J. Natl. Cancer Inst.*, **60**: 317—320.
- [21] Lo, M. T., and Sandi, E., 1980. Selenium: Occurrence in foods and its toxicological significance—A review. *J. Environ. Pathol. Toxicol.*, **4**: 4L 193—218.
- [22] Marasas, W. F. O., Smalley, E. B., Degurse, P. E., Bamburg, J. R. and Nichols, R. E., 1967. Acute toxicity to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) of a metabolite produced by the fungus *Fusarium tricinum*. *Nature*, **214**: 817—818.
- [23] Mayer, F. L., Mehrle, P. M. and Sanders, H. O., 1977. Residue dynamics and biological effects of polychlorinated biphenyls in aquatic organisms. *Arch. Environ. Contam.*, **5**: 501—511.
- [24] McKeown, B. A., and March, G. L., 1978. The acute effect of Bunker C oil and oil dispersant on: I. serum glucose, serum sodium and gill morphology in both freshwater and seawater acclimated rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Water Res.*, **12**: 157—163.
- [25] Murai, T., and Andrews, J. W., 1974., Interactions of dietary α -tocopherol, oxidized menaden oil and ethoxyquin on channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *J. Nutr.*, **104**: 1416—1431.
- [26] Newberne, P. M., 1967. Biological activity of the aflatoxins in domestic and laboratory animals. pp. 130—144 in *Trout Hepatoma Research Conference Papers*, J. E. Halver and I. A. Mitchell, eds. Report 70. Washington, D. C.: Bureau of Sport Fisheries and Wildlife.
- [27] Oldfield, J. E., Sinnhuber, R. O. and Rasheed, A. A., 1963. Nutritive value of marine oils. II. Effects of in vivo antioxidants in feeding menhaden oil to swine. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**: 357—360.
- [28] Park, S. I., 1978. Nutritional liver disease in cultured yellowtail, *Seriola quinqueradiata*, caused by feed deficiency. *Bull. Korean Fish Soc.*, **11**: 1—4.
- [29] Phelps, R. A., 1967. Aflatoxins in feeds—A review. pp. 40—159 in *Trout Hepatoma Research Conference Papers*, J. E. Halver and I. A. Mitchell, eds. Report 70. Washington, D. C.: Bureau of Sport Fisheries and Wildlife Research.
- [30] Rasheed, A. A., Oldfield, J. E., Kaufman, J. and Sinnhuber, R. O., 1963. Nutritive value of marine oil. I. Menhaden oil at varying oxidation levels with and without antioxidants in rat diets. *J. Nutr.*, **79**: 323—332.
- [31] Reinke, J., Uthe, J. F., Freeman, H. C. and Johnston, J. R., 1975. The determination of arsenite and arsenate ions in fish and shellfish by sediment extraction and polarography. *Environ. Lett.*, **8**: 371—380.
- [32] Rudd, J. W. M., Turner, M. A., Townsend, B. E., Swick, A. and Furutani, A., 1980. Dynamics of selenium in mercury-contaminated experimental freshwater ecosystems. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **37**: 848—857.
- [33] Sinnhuber, R. O., Wales, J. H., Engelbrecht, R. H., Amend, D. F., Kray, W. D., Ayres, J. L. and Ashton, W. E., 1965. Aflatoxins in cottonseed meal and hepatoma in rainbow trout. *Fed. Proc.*, **24**: 627.
- [34] Smith, T. G., and Armstrong, F. A. J., 1978. Mercury and selenium in ringed and bearded seal tissues from Arctic Canada. *Arctic*, **31**: 75—84.
- [35] Stott, T., and Sinnhuber, R. O., 1979. Dietary casein levels and aflatoxin B₁ metabolism in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). pp. 389—400 in M. A. Q. Khan, ed.
- [36] Svobodova, Z., and Piskac, A., 1980. Effect of feeds with a low content of aflatoxin B₁ on the health condition of carp (*Cyprinus carpio* L.). *Zivocisna Vyroba*, **25**(11): 809—814.
- [37] Watanabe, T., and Hashimoto, Y., 1968. Toxic components of oxidized saury oil inducing muscular dystrophy in carp. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **34**: 1131—1140.
- [38] Wolf, H., and Jackson, E. W., 1963. Hepatomas in rainbow trout: Descriptive and experimental epidemiology. *Science*, **142**: 676—678.
- [39] Wu, M. T., and Salankhe, D. K., 1978. Mycotoxin producing potential of fungi associated with dry shrimps. *J. Appl. Bacteriol.*, **45**: 231—238.
- [40] Zitko, V., 1974. Uptake of chlorinated paraffins and PCB from suspended solids and food by juvenile Atlantic salmon. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **12**: 406—412.