

# 汞及甲基汞在栉孔扇贝全组织内的积累与净化

刘天红 于晓清 孙福新\* 吴志宏 王颖 孙元芹 李晓 李红艳

(山东省海水养殖研究所, 青岛 266002)

**摘要** 以栉孔扇贝 *Chlamys farreri* 为研究对象, 暴露于不同浓度  $\text{HgCl}_2$  溶液 35d 后, 转入自然海水中净化 30d, 检测不同时间点栉孔扇贝全组织中总汞与甲基汞含量, 研究二者在栉孔扇贝组织中积累与净化情况。实验采用 Kahle 的双箱模型, 数据处理采用两组不同动力学参数的双曲线毒性动力学模型。拟合发现, 总汞和甲基汞在栉孔扇贝组织内的积累与净化规律符合双箱动力学模型; 浓度低于  $2\mu\text{g/L}$  的汞溶液对栉孔扇贝的慢性毒性较小; 各实验组暴露 35d 后栉孔扇贝组织中的总汞含量达到最高, 暴露浓度与扇贝组织内的总汞积累量呈正比例关系。总汞在栉孔扇贝组织内的富集高峰出现在第 35 天, 与理论点一致, 而甲基汞富集高峰出现在 40d 后, 有延迟现象; 对比总汞和甲基汞在栉孔扇贝组织内的积累与净化动力学参数发现, 总汞在栉孔扇贝组织内的积累因子 (BCF) 总体上大于甲基汞在栉孔扇贝组织内的 BCF; 汞与甲基汞在扇贝组织内的 BCF 和生物学半衰期 ( $B_{1/2}$ ) 与暴露液浓度均呈正相关关系; 海水环境中总汞浓度低于  $0.0648\mu\text{g/L}$  时, 对栉孔扇贝的食品安全性无影响 (以甲基汞为限量)。

**关键词** 总汞 甲基汞 双箱动力学模型 积累因子  $B_{1/2}$

**中图分类号** S917.4; Q346+.5 **文献标识码** A **文章编号** 1000-7075(2013)05-0119-10

## Accumulation and depuration of mercury and MeHg in the tissue of *Chlamys farreri*

LIU Tian-hong YU Xiao-qing SUN Fu-xin\* WU Zhi-hong

WANG Ying SUN Yuan-qin LI Xiao LI Hong-yan

(Mariculture Institute of Shandong Province, Qingdao 266002)

**ABSTRACT** *Chlamys farreri* was cultured in  $\text{HgCl}_2$  solution at different concentrations for 35 days, then transferred to natural sea water and was purified for 30 days. Sampling was done at different time to detect total mercury and MeHg content in the tissue. Accumulation and purification of mercury and MeHg in the tissue was studied. The mercury solution was not toxic to the scallops when the concentration was lower than  $2\mu\text{g/L}$ . Exposure concentration and accumulation of Hg in scallops showed a direct relationship. Kahle double-box model was used in the experiment design, and data was processed by hyperbolic toxicity kinetic model. The results

海洋公益性行业科研专项经费项目-规模化园区海水养殖环境工程生态优化技术集成与示范(201305005)和渤海湾重点海域贝类养殖环境安全评价及其监控体系技术研究(200805031)共同资助

\* 通讯作者。E-mail: sunfx817@126.com, Tel: (0532) 82686340

收稿日期: 2012-11-11; 接受日期: 2013-03-11

作者简介: 刘天红(1982-), 女, 助理研究员, 主要从事水产品质量安全研究。E-mail: oucthl@126.com, Tel: (0532)82681667

showed that the accumulation and depuration of mercury and MeHg in the tissue of *C. farreri* was in line with the law of two-compartment kinetic model; total mercury accumulation in *C. farreri* showed the highest value at 35d, while the MeHg accumulation in *C. farreri* was delayed, and the highest peak was found at 40d. Comparing the biphasic kinetics parameters of mercury and MeHg accumulation and depuration in the tissue of *C. farreri*, it was found that the BCF of total mercury in the tissue of *C. farreri* was generally greater than the BCF of MeHg. The BCF and biological half-life of Hg and MeHg in *C. farreri* correlated with exposure concentration.

**KEY WORDS** Total mercury MeHg Two-compartment kinetic model BCF  $B_{1/2}$

汞及其化合物广泛存在于环境中,是具有积累作用的有害元素,对所有生物有毒性(Chouvelon 2009; 祝康 2009)。甲基汞(MeHg)是一种具有很强神经毒性的污染物,可以通过食物链在水生生物组织内累积并沿食物链传递,并最终危害处于食物链顶端的人类(江津津等 2007)。由于双壳贝类易于捕获、养殖和食用,且其对重金属特有的积累行为使其组织内重金属含量容易达到一个很高的水平,因此是理想的污染物指示品种(Phillips *et al.* 1993;贾晓平等 2000)。重金属的生物积累效应被认为比直接测量环境中重金属浓度更适宜指示重金属的污染程度(Roditi *et al.* 2000;王亚炜等 2008)。汞和甲基汞在生物组织内积累情况是反映环境污染程度和评价环境中汞含量的重要手段。目前,关于 Cu、Cd、Zn 等重金属在贻贝科和牡蛎科的积累和净化的研究较多,但汞及甲基汞在扇贝科组织内的积累与净化研究相对较少(Bustamante *et al.* 2004; Metian *et al.* 2008)。

目前我国很多食品和水产品质量标准如《食品中污染物限量》(GB2762-2005)是以甲基汞的含量来限定产品是否安全,也有以总汞和甲基汞的含量限定产品质量的,如《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》(NY5073-2001);因此,本研究采用黄渤海地区主要经济贝类栉孔扇贝 *Chlamys farreri*,利用实验室双箱动力学模型,将栉孔扇贝暴露于汞溶液与自然海水后,分析其全组织的甲基汞和总汞含量,通过对积累和净化过程的双曲线拟合,探讨了汞、甲基汞在栉孔扇贝全组织内的积累与净化动力学参数及其随暴露浓度的变化规律,为环境和水产品中总汞和甲基汞限量标准的完善提供数据支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 受试生物

受试生物采用 12 月龄成熟健康的栉孔扇贝,来自山东青岛即墨鳌山卫扇贝养殖场。实验前挑除死贝、异贝及杂质,用自然海水冲洗贝壳表面附着的泥沙,入暂养池暂养 7d,每 12 h 换水 1 次,并且 08:00 和 17:00 投喂小球藻 *Platymonas* spp.,密度为  $2 \times 10^4$  个/ml。暂养期间死亡率低于 5% 后进行实验;正式实验前 1 d 停止投饵,选择规格一致的栉孔扇贝(壳长 4.90~5.95cm,壳高 5.26~6.11cm),随机分组。

### 1.2 实验试剂与设备

HgCl<sub>2</sub>,上海埃彼化学试剂有限公司(A. R. 250g);电磁式空气压缩机,广东海利集团有限公司;

盐度比重计、金属套温度计,河北河间市黎民居玻璃仪器厂;电子天平 AL204,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;精密 pH 计 PHS-3B,上海精密科学仪器有限公司。

### 1.3 理化条件

实验于 2009 年 3 月 24 日~5 月 27 日在山东省海水养殖研究所即墨鳌山卫实验基地养殖车间内进行。海水( $C_{Hg} = 0.0448 \mu\text{g/L}$ )符合渔业水质标准(GB11607-89),暴露液由自然海水(过 150 目筛绢)和 HgCl<sub>2</sub> 标准储备

液配制,水温  $19.2 \pm 1.3^\circ\text{C}$ ,溶解氧  $5.0 \sim 7.2 \text{mg/L}$ ,pH 值  $7.96 \sim 8.20$ ,盐度  $31.18 \pm 0.34$ 。

#### 1.4 实验设计与方法

设4个实验组(Hg-1、Hg-2、Hg-3、Hg-4)和1个对照组,每组3个平行,汞浓度分别为  $0.02$ 、 $0.2$ 、 $1$  和  $2 \mu\text{g/L}$ ,对照组采用自然海水。在300L实验箱中加入270L各暴露液,浸泡5d,以减少正式实验过程中实验箱对暴露液的吸附。各组放入200只经暂养的栉孔扇贝,实验积累35d之后将扇贝转入自然海水中净化35d;各实验组每天投喂小球藻30min后彻底清洗实验箱并更换实验溶液或自然海水,防止小球藻吸附汞后被贝类滤食。每5d间隔取样,取栉孔扇贝全部软组织打浆,  $-18^\circ\text{C}$  冷冻保存待分析。水质中总汞检测标准按海洋监测规范第4部分:海水分析(GB17378.4-2007)执行,栉孔扇贝中总汞检测标准按食品中总汞及有机汞的测定(GB/T5009.17-2003)总汞测定第二法执行,栉孔扇贝中甲基汞按食品中总汞及有机汞的测定(GB/T5009.17-2003)有机汞测定第二法执行。

#### 1.5 方法模型的采用

汞与甲基汞在栉孔扇贝组织中的积累与净化实验采用半静态流动双箱模型,即每24h更换暴露液的操作方法(Kahle *et al.*, 2002)。

$$\text{积累阶段描述: } C_A = C_0 + C_w \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (0 < t < t^*) \quad (1)$$

$$\text{净化阶段描述: } C_A = C_0 + C_w \frac{k_1'}{k_2'} (e^{-k_2'(t-t^*)} - e^{-k_2' t}) \quad (t > t^*) \quad (2)$$

式中,  $C_A$  为栉孔扇贝组织中的重金属含量( $\text{mg/kg dw}$ ),  $C_w$  为暴露液浓度  $\text{mg/L}$ ,  $C_0$  为常数( $t=0$ ),  $k_1$  为积累阶段吸收率常数,  $k_2$  为积累阶段净化率常数,  $k_1'$  为净化阶段吸收率常数,  $k_2'$  为净化阶段净化率常数,  $t^*$  为积累时间。

$$\text{积累速率: } V_1 = \frac{C_{AT} - C_0}{T_t} \quad (3)$$

$$\text{净化速率: } V_2 = \frac{C_{AT} - C_{AE}}{T_c} \quad (4)$$

式中,  $V_1$  为重金属在生物组织内的积累速率( $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$ ),  $C_{AT}$  为在积累试验结束时生物组织内重金属含量( $\text{mg/kg}$ ),  $C_0$  为试验开始时生物组织内重金属的本底浓度( $\text{mg/kg}$ ),  $T_t$  为积累时间,  $V_2$  为重金属在生物组织内的净化速率( $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$ ),  $C_{AE}$  为净化终点时生物组织内重金属含量( $\text{mg/kg}$ ),  $T_c$  为净化时间。

$$\text{生物积累因子(BCF, Bioconcentration Factor)(Kahle } et al. \text{ 2002): } \text{BCF} = \frac{k_1}{k_2} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{C_A}{C_w} \quad (5)$$

式中,  $C_A$  为栉孔扇贝组织中的重金属含量( $\text{mg/kg dw}$ ),  $C_w$  为暴露液浓度( $\text{mg/L}$ ),  $k_1$  为积累阶段吸收率常数,  $k_2$  为净化阶段净化率常数。

#### 1.6 数据处理

采用SPSS 13.0和Origin pro 8.0数据处理软件相结合,以  $R^2$  和  $t$  检验判断模型是否建立成功。

## 2 结果与讨论

### 2.1 汞对栉孔扇贝的慢性毒性

浓度为  $0.02 \sim 2 \mu\text{g/L}$  的汞对栉孔扇贝毒性不明显,死亡个体与对照组数量相当。实验组在积累与净化阶段总死亡数量在22~30只之间,对照组死亡24只,具体关系见图1,对照组与实验组死亡数量差异不显著( $P > 0.05$ );暴露24h之后各组水体中的氨氮均有明显上升趋势,实验组的氨氮含量高于对照组,最高值分别

为 97.85、67.85  $\mu\text{g/L}$ ,这可能与实验组暴露液中的汞离子与栉孔扇贝组织中巯基结合,使与巯基有关的细胞色素氧化酶、丙酮酸激酶、琥珀酸脱氢酶等失去活性,阻碍了细胞生物活性和正常代谢有关(许 焜等 2006)。

## 2.2 栉孔扇贝全组织中总汞与甲基汞含量结果与分析

从图2可以看出,各组栉孔扇贝组织内甲基汞含量变化趋势与总汞含量变化较为一致,即各个浓度组在积累阶段栉孔扇贝全组织中总汞和甲基汞的含量均随着暴露时间的延长逐渐升高,净化阶段随着时间的延长逐渐下降,但净化终点时各实验组栉孔扇贝组织中的总汞和甲基汞含量均高于试验初始时二者的数值;图2a显示,空白组栉孔扇贝全组织中总汞与甲基汞含量变化规律不明显,总体上随着时间的延长逐渐升高,总汞最高值为 0.14mg/kg(T=30d),甲基汞最高值为 0.049mg/kg(T=50d);从图2b可见,当环境中汞暴露浓度为 0.064  $8\mu\text{g/L}$ 时,栉孔扇贝体内总汞和甲基汞的含量最高值分别为 1.71mg/kg(T=35d)、0.06mg/kg(T=40d),净化终点时栉孔扇贝体内总汞含量为起始浓度的 10 倍,甲基汞含量为起始浓度的 1.16 倍;从图2c可见,当环境中汞暴露浓度为 0.244  $8\mu\text{g/L}$ 时,栉孔扇贝体内总汞和甲基汞最高值分别为 3.4mg/kg(T=35d)、0.13 mg/kg(T=40d),净化终点时栉孔扇贝体内总汞含量为起始浓度的 22.3 倍,甲基汞含量为起始浓度的 2.54 倍;Hg-2 组积累速率较 Hg-1 组快,净化速率 Hg-2 组较 Hg-1 组慢;从图2d可见,当环境中汞暴露浓度为 1.044  $8\mu\text{g/L}$ 时,栉孔扇贝体内总汞和甲基汞最高值分别为 25.31mg/kg(T=35d)、3.25mg/kg(T=40d),净化终点时栉孔扇贝体内总汞含量为起始浓度的 172 倍,甲基汞含量为起始浓度的 68.6 倍;从图2e可见,当环境中汞暴露浓度为 2.044  $8\mu\text{g/L}$ 时,栉孔扇贝体内总汞和甲基汞最高值分别为 63.51mg/kg(T=35d)、12.96mg/kg(T=40d),净化终点时栉孔扇贝体内总汞含量为起始浓度的 491 倍,甲基汞含量为起始浓度的 261 倍;Hg-3 组扇贝组织中汞净化速度较 Hg-4 组汞净化速度缓慢,Hg-4 组在净化阶段时其组织内总汞含量呈现急剧下降趋势,但实验结束时其组织内汞含量为 47.09mg/kg,是对照组的 470 倍,充分证明了重金属汞易于积累但不易于净化。

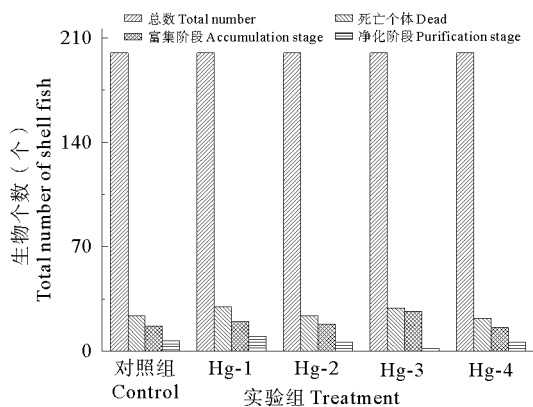
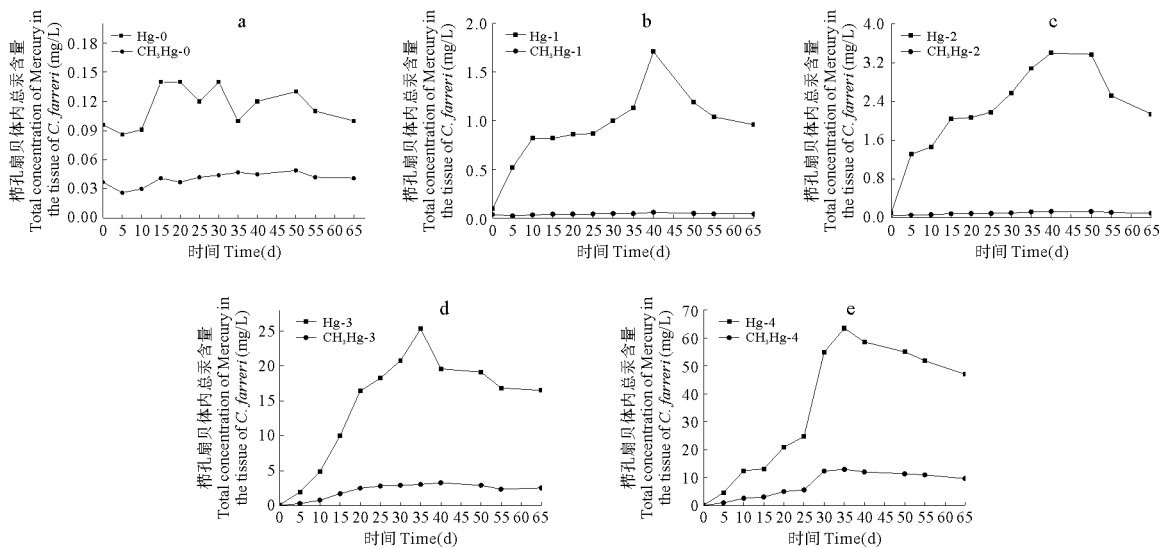


图1 实验组扇贝死亡数量

Fig. 1 Mortality of scallops in each treatment



注:  $C_{\text{Hg-0}}=0.044\ 8\mu\text{g/L}$ ;  $C_{\text{Hg-1}}=0.064\ 8\mu\text{g/L}$ ;  $C_{\text{Hg-2}}=0.244\ 8\mu\text{g/L}$ ;  $C_{\text{Hg-3}}=1.044\ 8\mu\text{g/L}$ ;  $C_{\text{Hg-4}}=2.044\ 8\mu\text{g/L}$

图2 栉孔扇贝全组织中总汞与甲基汞含量走势

Fig. 2 The time-wise variation of mercury and MeHg content in the tissue of scallops

综上所述,说明暴露浓度与栉孔扇贝组织内总汞积累量呈正比例关系,且暴露浓度越大,净化终点时栉孔扇贝体内残留的总汞和甲基汞越多,越难排除。这与徐 韧等(2007)等的研究一致,发现水体中的重金属含量与生活在该环境下贝类生物体的重金属含量呈明显正相关关系。郭远明(2008)也认为贝类组织内积累的重金属含量与暴露环境中重金属含量之间具有一定的正相关。

### 2.3 总汞与甲基汞在栉孔扇贝组织中积累与净化动力学分析

对栉孔扇贝组织中总汞、甲基汞与海水中汞浓度按 1.5 和 1.6 处理,拟合结果见图 3~图 6。

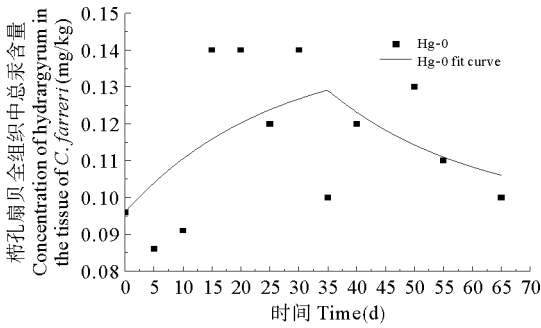


图 3 对照组扇贝组织内汞含量与时间关系

Fig. 3 The time-wise variation of mercury content in the control

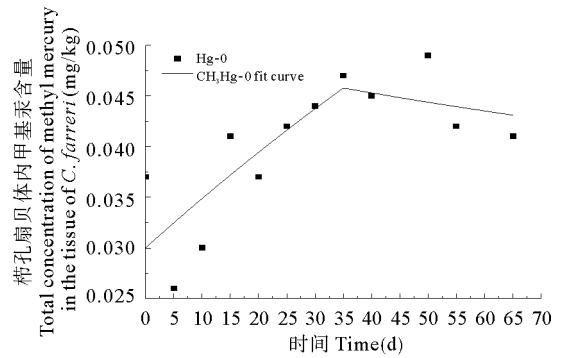


图 4 对照组扇贝组织内甲基汞含量与时间关系

Fig. 4 The time-wise variation of MeHg content in the control

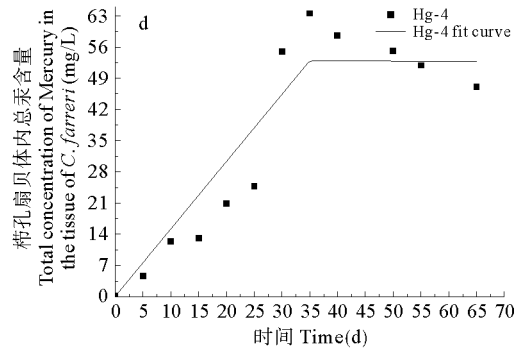
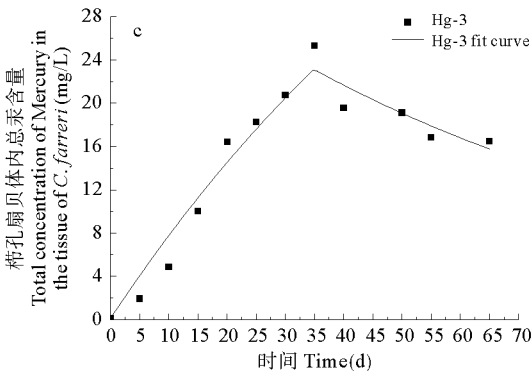
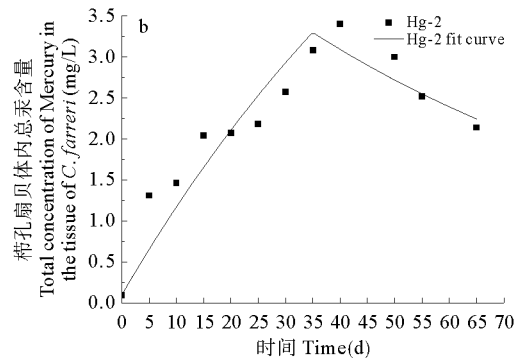
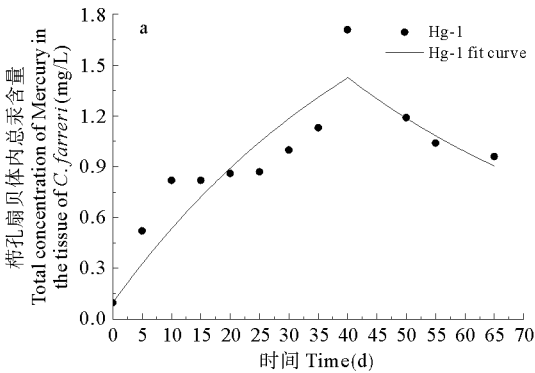


图 5 不同浓度组扇贝组织内汞含量与时间关系

Fig. 5 The time-wise variation of mercury content in the scallops at different concentrations

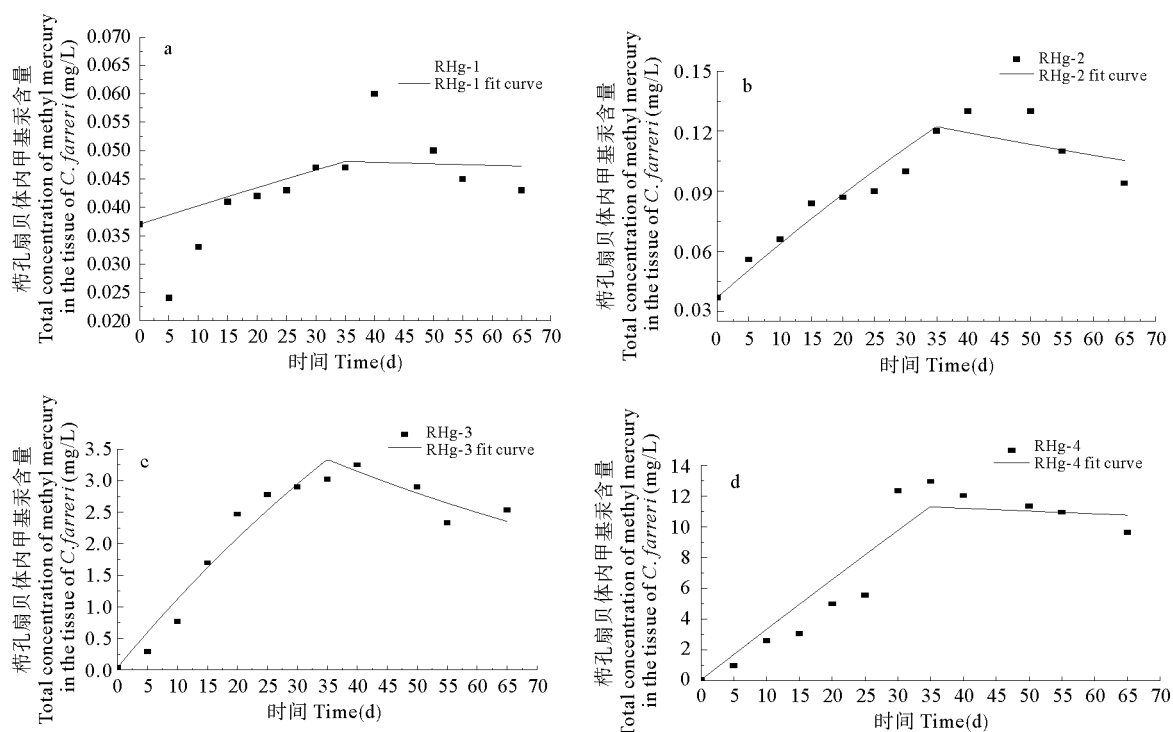


图6 不同浓度组扇贝组织内甲基汞含量与时间关系

Fig. 6 The time-wise variation of MeHg content in the scallops at different concentrations

从图3可以看出,对照组栉孔扇贝组织中总汞含量在积累和净化阶段没有趋势性变化,相关系数  $R^2 = 0.25, P < 0.01$ ,生物富集因子  $BCF = 978.25$ ,而理论平衡状态时  $C_{Amax} = 0.0438 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,几乎与自然海水中汞的本底浓度  $0.0448 \mu\text{g}/\text{L}$  一致,说明在短时间内(70d)栉孔扇贝在低浓度汞的海水中  $BCF$  较大,但是当时间  $T \rightarrow \infty$  时,  $BCF = 1$ ,二者不一致,可能是由于积累时间不同引起的。从图4可以看出,扇贝组织内的甲基汞呈现明显的先上升后下降的趋势,  $R^2 = 0.63, P < 0.01$ ,生物富集因子  $BCF = 1800$ ,而理论平衡状态时扇贝组织内的甲基汞  $C_{Amax} = 0.0807 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,大约是海水中总汞浓度的两倍,说明在实验进行的70d内扇贝将海水中的总汞利用生物作用转化成甲基汞的生物富集因子较大,但是当  $T \rightarrow \infty$  时,  $BCF = 2$ ;由此可见,对照组总汞的  $BCF$  小于甲基汞的  $BCF$ ,实验室短时间内得出的  $BCF$  和  $T \rightarrow \infty$  时甲基汞的  $BCF$  均是总汞  $BCF$  的两倍,说明甲基汞比总汞在扇贝组织中有较强的富集性。

从图5(a)和图5(b)可以看出,低浓度暴露液中的扇贝在积累阶段组织内总汞含量呈现指数函数增长趋势,而图5(c)和图5(d)中在积累阶段走线图呈直线上升趋势,净化阶段除  $\text{Hg-4}$  组拟合曲线出现平台期外,其他组别均是急剧下降。但是4组净化终点时栉孔扇贝组织内总汞含量远远高于富集阶段初始时组织内总汞含量,分别是初始时的9倍、20倍、160倍和450倍,说明积累在扇贝组织内的总汞在洁净海水中难以被快速净化。

从甲基汞在扇贝组织内含量与暴露时间拟合曲线(图6)可以看出,积累阶段  $\text{RHg-1}$  组拟合曲线呈缓慢上升的趋势,其他3组均呈现急剧上升趋势,净化阶段  $\text{RHg-1}$  组和  $\text{RHg-4}$  组的拟合曲线均呈现平台期,与  $\text{Hg-4}$  组的趋势较为接近,而  $\text{RHg-2}$  组和  $\text{RHg-3}$  组直线呈下降的趋势。净化结束时各组扇贝组织内甲基汞含量仍然较高,分别是初始含量的1.75倍、4倍、104倍、375倍。

## 2.4 总汞和甲基汞在栉孔扇贝组织内的动力学参数

根据1.5的处理方程和Origin数理软件,可以计算总汞和甲基汞在实验阶段的积累和净化速率常数,具体见表1。

表 1 总汞和甲基汞在扇贝组织内平均积累和净化速率

Table 1 The average rate of accumulation and purification of total mercury and MeHg in scallops

编号 Treatment	$C_w(\times 10^{-3} \text{mg/L})$	$V_1(\text{mg/kg} \cdot \text{d})$	$V_2(\text{mg/kg} \cdot \text{d})$	$RV_1(\text{mg/kg} \cdot \text{d})$	$RV_2(\text{mg/kg} \cdot \text{d})$
0	0.044 8	0.001 5	0.001 1	0.000 2	0.000 5
1	0.064 8	0.040 4	0.030 0	0.000 6	0.000 7
2	0.244 8	0.082 6	0.050 4	0.002 3	0.001 4
3	1.044 8	0.720 4	0.293 7	0.080 3	0.028 4
4	2.044 8	1.811 8	0.547 3	0.369 2	0.110 3

注:  $C_w$ , 试验组总汞暴露浓度( $\times 10^{-3} \text{mg/L}$ );  $V_1$ , 总汞平均积累速率( $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$ );  $V_2$ , 总汞平均净化速率( $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$ );  $RV_1$ , 甲基汞平均积累速率;  $RV_2$ , 甲基汞平均净化速率

Note:  $C_w$ , Exposure concentration of total mercury( $\times 10^{-3} \text{mg/L}$ );  $V_1$ , Average accumulation rate of total mercury( $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$ );  $V_2$ , Average purification rate of total mercury( $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$ );  $RV_1$ , Average accumulation rate of MeHg( $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$ );  $RV_2$ , Average purification rate of MeHg( $\text{mg/kg} \cdot \text{d}$ )

从表 1 可以看出, 总汞与甲基汞积累平均速率和净化平均速率均随着暴露溶液中总汞浓度的升高而加快; 在同样的汞暴露液中, 甲基汞的积累平均速率和净化平均速率均低于总汞的积累平均速率和净化平均速率; 重金属在生物组织内积累和净化速率及其比例可作为描述重金属在生物组织内积累与净化情况的一个直观辅助参数。

如图 7 所示, 各实验组汞浓度与扇贝组织内汞与甲基汞的积累平均速率和净化平均速率均满足函数  $y = Ax + B$ , 相关系数  $R^2$  分别为 0.98、0.99、0.92、0.94, 呈现良好的线性关系。

从表 2 可以看出, 随着浓度的增大,  $k_1$  呈现总体逐渐增大的趋势, 即积累阶段的吸收率常数与暴露液内汞浓度呈现正相关关系;  $k_2'$  总体呈现逐渐下降的趋势; BCF 和  $C_{Amax}$  随着暴露浓度的增大呈现逐渐增大的趋势; Hg 在扇贝组织内的生物半衰期随着暴露浓度的增大出现逐渐上升的趋势, 但是 Hg-3 组突然出现急剧下降的趋势, 这可能与非线性拟合时选取了较高的相关系数有关。文献(王晓丽等 2004; 乔庆林

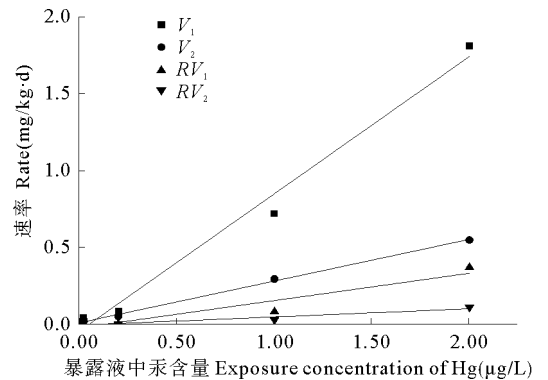


图 7 各实验组汞浓度与扇贝组织内汞与甲基汞的积累平均速率和净化平均速率关系

Fig. 7 Relationship between average accumulation and purification rate of Hg and MeHg in scallop tissue and exposure concentration

表 2 总汞在栉孔扇贝组织内非线性拟合动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of nonlinear fitting for total mercury in *C. farreri*

编号 Treatment	$C_w(\times 10^{-3} \text{mg/L})$	$k_1$	$k_2'$	$R^2$	BCF	$C_{Amax}(\text{mg/kg})$	$B_{1/2}(\text{d})$
Hg-0	0.044 8	39.13	0.04	0.25	978.25	0.0438	17.33
Hg-1	0.064 8	744.87	0.02	0.79	37 243	0.98	34.66
Hg-2	0.244 8	467.80	0.01	0.86	46 780	11.45	69.31
Hg-3	1.044 8	782.09	0.13	0.95	6 016	6.29	53.33
Hg-4	2.044 8	740.19	0.000 14	0.88	5 287 071	10 811	4 951.05

注:  $C_0$ , 试验开始时( $t=0$ )扇贝组织内 Hg 的含量为  $0.096 \text{mg/kg}$ ;  $C_w$ , 暴露液浓度( $\text{mg/L}$ );  $k_1$ , 积累阶段吸收率常数;  $k_2'$ , 净化阶段净化率常数;  $R^2$ , 相关系数; BCF, 生物富集因子;  $C_{Amax}$ , 理论平衡点时扇贝组织内的总汞含量( $\text{mg/kg}$  干重);  $B_{1/2}$ , Hg 在扇贝组织内的生物学半衰期( $\text{d}$ )

Note:  $C_0$ , Hg content in the tissue of *C. farreri* is  $0.096 \text{mg/kg}$  at the start trail;  $C_w$ , Exposure concentration of Hg ( $\text{mg/L}$ );  $k_1$ , Constant accumulation stage;  $k_2'$ , Constant of purification stage;  $R^2$ , correlation coefficient; BCF, Bioconcentration Factor;  $C_{Amax}$ , Hg content in the tissue of *C. farreri* at the theoretical equilibrium ( $\text{mg/kg}$  dry weight);  $B_{1/2}$ , The biological half-life of mercury in the tissue of *C. farreri* ( $\text{d}$ )

等 2006;王 凡等 2007;王亚炜等 2008)采用的是改进双曲线毒性动力学模型方法,均采用同一个动力学参数组,而作者认为,在积累阶段水体中重金属的浓度远远大于净化阶段时水体中重金属的浓度,因此采用两组动力学参数。文献(Boisson *et al.* 1998;王修林等 1998;薛秋红等 2001;张少娜等 2004)采用的是修正的双箱动力学模型来描述重金属的积累与净化过程,但作者认为固定常数  $C_0$  不能忽略,应该是在  $C_{ATmax}$ ,并且在积累的终点,生物组织内积累的常数较大,不能进行忽略校正。

从表 3 可以看出,暴露在汞溶液中的栉孔扇贝其组织内甲基汞对汞的生物富集因子与浓度成正相关关系;从拟合度  $R^2$  可以看出,甲基汞在栉孔扇贝组织内的积累与净化符合双箱动力学模型;吸收速率常数  $k_1$  随着暴露浓度的增大逐渐增大,净化速率常数  $k_2'$  与暴露浓度基本上呈负相关关系;理论平衡点时扇贝组织内甲基汞含量  $C_{Amax}$  随暴露浓度增大而增大,MeHg 在扇贝组织内的生物学半衰期  $B_{1/2}$  也是同样的趋势,但是 MeHg-2 组和 MeHg-3 组的数据出现了异常,具体原因有待进一步的研究。

表 3 甲基汞在栉孔扇贝组织内非线性拟合动力学参数

Table 3 The kinetic parameters of nonlinear fitting for MeHg in *C. farreri*

编号 Treatment	$C_w(\times 10^{-3} \text{ mg/L})$	$k_1$	$k_2'$	$R^2$	BCF	$C_{Amax}(\text{mg/kg})$	$B_{1/2}(\text{d})$
MeHg-0	0.044 8	11.20	0.006 22	0.63	1 800	0.080 7	111.44
MeHg-1	0.064 8	5.11	0.002 5	0.43	2 044	0.12	277.26
MeHg-2	0.244 8	11.30	0.007 4	0.90	1 527	0.37	93.67
MeHg-3	1.044 8	110.16	0.011 79	0.94	9 343	9.76	58.79
MeHg-4	2.044 8	162.61	0.001 63	0.89	99 762	203.99	425.24

注:  $C_0$ , 试验开始时( $t=0$ )扇贝组织内 MeHg 的含量为 0.037 mg/kg;  $C_w$ , 暴露液浓度(mg/L);  $k_1$ , 积累阶段吸收速率常数;  $k_2'$ , 净化阶段净化速率常数;  $R^2$ , 相关系数; BCF, 生物富集因子;  $C_{Amax}$ , 理论平衡点时扇贝组织内的甲基汞含量(mg/kg 干重);  $B_{1/2}$ , MeHg 在扇贝组织内的生物学半衰期(d)

Note:  $C_0$ , MeHg content in the tissue of *C. farreri* is 0.037 mg/kg at the start trail;  $C_w$ , Exposure concentration of Hg (mg/L);  $k_1$ , Constant accumulation stage;  $k_2'$ , Constant of purification stage;  $R^2$ , correlation coefficient; BCF, Bioconcentration Factor;  $C_{Amax}$ , MeHg content in the tissue of *C. farreri* at the theoretical equilibrium (mg/kg dry weight);  $B_{1/2}$ , The biological half-life of MeHg in the tissue of *C. farreri* (d)

对比总汞和甲基汞在栉孔扇贝组织内积累与净化双箱动力学参数发现,总汞在栉孔扇贝组织内的 BCF 总体上大于甲基汞在栉孔扇贝组织内的 BCF,而实验中总汞和甲基汞的测定时间和样品是同步的,同样的现象也出现在  $C_{Amax}$ 、 $B_{1/2}$  两组数据中,这可能是由于总汞在扇贝组织内需要一定时间才能转化成甲基汞,目前没有相关文献支持同样的结论,本结果还有待进一步研究。对比  $B_{1/2}$ ,发现甲基汞的生物半衰期大于同组别总汞在栉孔扇贝组织内的生物半衰期,说明甲基汞比汞更难于代谢。

## 2.5 环境中的汞对扇贝质量安全性影响分析

从表 4 可以看出,国家标准中关于总汞和甲基汞的限量不一致,其中无公害食品水产品中有毒有害物质限量(NY5073-2001)既规定了总汞的限量也规定了甲基汞的限量,总汞限量是甲基汞限量的两倍;食品中污染物限量(GB2762-2005)、冻水产品卫生标准(GB2733-2005)只规定了甲基汞的限量 $\leq 0.5 \text{ mg/kg}$ ;动物性水产干制品卫生标准(GB10144-2005)没有对总汞和甲基汞的限量要求,建议加强标准之间统一性研究,完善国家水产品安全标准体系,以便更好地指导水产品安全生产。根据本研究的实验数据可以看出,当环境中总汞浓度低于  $0.064 \text{ } 8\mu\text{g/L}$  [接近海水水质标准(GB3097-1997)一类水质标准的要求( $\leq 0.000 \text{ } 05\text{mg/L}$ )],栉孔扇贝全组织中的总汞含量可净化至符合无公害食品水产品中有毒有害物质限量(NY5073-2001) $\leq 1.0 \text{ mg/kg}$ ,甲基汞含量为  $0.043 \text{ mg/kg}$ ,低于表 4 中各标准的限量,可安全食用;但当暴露液中总汞浓度为  $C_{Hg-2} = 0.244 \text{ } 8\mu\text{g/L}$ 、 $C_{Hg-3} = 1.044 \text{ } 8\mu\text{g/L}$ 、 $C_{Hg-4} = 2.044 \text{ } 8\mu\text{g/L}$  时,净化终点时各浓度组对应的栉孔扇贝组织中总汞含量分别为 2.14、16.5、47.09 mg/kg,远高于表 4 中总汞的限量,而相应组别栉孔扇贝组织中甲基汞含量分别为 0.094、2.54、9.65 mg/kg,除 Hg-2 组( $C_{Hg-2} = 0.244 \text{ } 8\mu\text{g/L}$ )外,其他两组远高于表 4 中所规定的甲基汞的限量。因



此,若只考虑甲基汞一个限量指标,来自海水中总汞浓度低于 $0.244\ 8\ \mu\text{g/L}$ 海区的栉孔扇贝经过30d自然海水净化后符合表4中各项标准中甲基汞含量的规定,可安全食用。这与海水水质标准(GB3097-1997)关于汞的限量标准二类标准一致( $\leq 0.000\ 2\ \text{mg/L}$ ),低于渔业水质标准(GB11607-89)中汞的规定( $\leq 0.000\ 5\ \text{mg/L}$ )。

表4 贝类中总汞和甲基汞含量限量标准

Table 4 Different standards on the MLs of total mercury and MeHg

标准编号 Standard No.	名称 Title	总汞限量 Total mercury limits(mg/kg)	甲基汞限量 Methylmercury limits(mg/kg)	性质 Property
GB2762-2005	食品中污染物限量	/	0.5	
GB2733-2005	鲜、冻水产品卫生标准	/	$\leq 0.5$	
GB10144-2005	动物性水产干制品卫生标准	/	/	强制性
NY5073-2001	无公害食品水产品中有毒有害物质限量	$\leq 1.0$	$\leq 0.5$	

### 3 结论

本研究利用栉孔扇贝暴露于总汞溶液积累和净化实验,统计分析扇贝组织内的总汞和甲基汞含量及动力学参数,得出:浓度低于 $2\ \mu\text{g/L}$ 的 $\text{HgCl}_2$ 溶液对栉孔扇贝慢性毒性较小;栉孔扇贝体内汞转化成甲基汞的主要影响因子为环境中总汞的含量,且环境中总汞含量与扇贝组织内甲基汞含量成正相关关系;本研究中总汞和甲基汞在栉孔扇贝组织内的积累与净化规律符合双箱动力学模型,作者采用的是Kahle等(2002)双箱动力学模型且积累和净化阶段使用的是两组不同动力学参数,因此本模型适于探讨和计算海洋环境中重金属汞在贝类组织内的富集系数BCF,以便指导贝类安全生产;平均积累速率和净化速率也可作为描述重金属在生物组织内的积累与净化情况的直观辅助参数,各实验组中总汞和甲基汞的平均积累速率均高于同组别的平均净化速率,实验结束时,各实验组扇贝组织内总汞含量和甲基汞含量均远高于相应的初始含量,充分说明汞和甲基汞在栉孔扇贝组织内易于积累而不易于净化;总汞在栉孔扇贝组织内的富集高峰几乎没有延迟现象,而甲基汞在栉孔扇贝组织内的富集最高峰除高浓度组Hg-4之外均出现了延迟现象,说明汞需要一定的时间才能在扇贝组织内转成甲基汞形式,其转化机理有待进一步研究;总汞在栉孔扇贝组织内的BCF小于甲基汞在其组织内的BCF,说明甲基汞在扇贝组织内比总汞有较强的富集性,因此建议应完善某些食品标准中对于甲基汞的限量;以总汞和甲基汞限量栉孔扇贝,则来自海水中总汞浓度低于 $0.064\ 8\ \mu\text{g/L}$ 海区的栉孔扇贝经净化后可符合无公害食品水产品中有毒有害物质限量(NY5073-2001)的规定,若只考虑甲基汞一个限量指标,来自海水中总汞浓度低于 $0.244\ 8\ \mu\text{g/L}$ 海区的栉孔扇贝经净化后可符合其他相关食品安全标准的规定。

### 参 考 文 献

- 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 2007. GB/T5009.17-2003 食品中总汞及有机汞的测定. 北京:中国标准出版社
- 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 2007. GB17378.4-2007 海洋监测规范第4部分:海水分析. 北京:中国标准出版社
- 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 2005. GB2733-2005 鲜、冻水产品卫生标准. 北京:中国标准出版社
- 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 2005. GB10144-2005 动物性水产干制品卫生标准. 北京:中国标准出版社
- 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 2005. GB2762-2005 食品中污染物限量. 北京:中国标准出版社
- 中华人民共和国农业部. 2001. NY5073-2005 无公害食品水产品中有毒有害物质限量. 北京:农业标准出版社
- 王凡,赵元凤,吕景才,刘长发. 2007. 铜在栉孔扇贝组织蓄积、分配、排放的研究. 水利渔业,27(3): 84-87
- 王修林,程刚. 1998. 海洋浮游植物的生物富集热力学模型:对疏水性污染有机物生物富集双箱热力学模型. 青岛海洋大学学报(自然科学版), 28(2): 297-306
- 王亚炜,魏源送,刘俊新. 2008. 水生生物重金属富集模型研究进展. 环境科学学报,28(1): 12-20
- 王晓丽,孙耀,张少娜,王修林. 2004. 牡蛎对重金属生物富集动力学特性研究. 生态学报,24(5): 1086-1090

- 乔庆林,姜朝军,徐捷,蔡友琼. 2006. 菲律宾蛤仔养殖水体中 4 种重金属安全限量的研究. 浙江海洋学院学报(自然科学版),25(1): 5-9
- 江津津,曾庆孝,阮征,魏东,朱志伟,张立彦. 2007. 水产品中汞与甲基汞风险评估的研究进展. 食品工业科技,28(11):244-246
- 许 韞,李积胜,李俊逸. 2006. 汞中毒对大鼠学习记忆能力和海马 NADPH-d 阳性神经元的影响. 毒理学杂志,20(6):383-384
- 张少娜,孙 耀,宋云利,于志刚. 2004. 紫贻贝 (*Mytilus edulis*) 对 4 种重金属的生物富集动力学特性研究. 海洋与湖沼,35(5): 438-445
- 国家环境保护局. 1989. GB11607-1989. 渔业水质标准. 北京:中国标准出版社
- 国家海洋局第三海洋研究所,青岛海洋大学. 1997. GB3097-1997 海水水质标准. 北京:中国标准出版社
- 祝 康. 2009. 原子荧光法测定水体中汞时常见问题的分析与探讨. 治淮,12:69-70
- 贾晓平,林 钦,李纯厚,蔡文贵. 2000. “南海贻贝观察”:广东沿海牡蛎体中 Zn 含量水平及其变化趋势. 海洋环境科学, 19(4):31-35,45
- 徐 韧,杨 颖,李志恩. 2007. 海洋环境中重金属在贝类体内的蓄积分析. 海洋通报,26(5): 117-120
- 郭远明. 2008. 海洋贝类对水体中重金属的富集能力研究. 见:中国海洋大学硕士研究生学位论文
- 薛秋红,孙 耀,王修林,张 军. 2001. 紫贻贝对石油烃的生物富集动力学参数的测定. 海洋水产研究, 22(1): 32-36
- Bustamante P, Miramand P. 2004. Subcellular and body distribution of 17 trace element concentrations in pectinidae from European waters. Chemosphere 57: 1355-1362
- Boisson F, Cotret O, Fowler SW. 1998. Bioaccumulation and retention of lead in the mussel *Mytilus galloprovincialis* following uptake from seawater. Total Environ 222(1-2): 55-61
- Chouvelon T, Warnau M, Churlaud C, Bustamante P. 2009. Hg concentrations and related risk assessment in coral reef crustaceans, molluscs and fish from New Caledonia. Environmental Pollution 157:331-340
- Kahle J, Zauke GP. 2002. Bioaccumulation of trace metals in the copepod *Calanoides acutus* from the Weddell Sea (Antarctica): comparison of two-compartment and hyperbolic toxicokinetic models. Aquat Toxicol 59(1-2): 115-135
- Metian M, Bustamante P, Hédouin L, Warnau M. 2008. Accumulation of nine metals and one metalloid in the tropical scallop *Comptopallium radula* from coral reefs in New Caledonia. Environmental Pollution 152(3): 543-552
- Phillips JH, Rainbow PS. 1993. Cosmopolitan biomonitors of trace metals. Mar Pollut Bull 26(11):593-601
- Roditi HA, Fisher NS, Sanudo-Wilhehny SA. 2000. Field testing a metal bioaccumulation model for zebra mussels. EST 34(13): 2817-2825