

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20200217003

乔艺飘, 张龙飞, 刘欢, 等. 青蟹对 As 和 Cd 的生物富集动力学特性[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(6): 290-299

Qiao Y P, Zhang L F, Liu H, et al. The kinetic characteristics of bioconcentration of As and Cd in *Scylla paramamosain* [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(6): 290-299 (in Chinese)

# 青蟹对 As 和 Cd 的生物富集动力学特性

乔艺飘12,张龙飞12,刘欢3,娄晓祎1,黄冬梅1,黄宣运1,韩峰1,史永富1,\*

中国水产科学研究院东海水产研究所,农业农村部水产品质量监督检验测试中心(上海),上海 200090
 上海海洋大学食品学院,上海 201306

3. 中国水产科学研究院,农业农村部水产品质量安全重点实验室,北京 100141

收稿日期:2020-02-17 录用日期:2020-05-21

**摘要:**为探究拟穴青蟹(*Scylla paramamosain*)对砷(As)和镉(Cd)的富集和释放特性,应用半静态双箱模型模拟了拟穴青蟹对 As 和 Cd 的生物富集实验数据,通过非线性拟合得到了拟穴青蟹肌肉、肝胰腺和蟹腮对 As 和 Cd 的吸收速率常数(k<sub>1</sub>)、释放速率常数(k<sub>2</sub>)、生物富集系数(BCF)、生物学半衰期(T<sub>12</sub>)以及富集平衡时生物体内 As 和 Cd 浓度(c<sub>Amax</sub>)等动力学参数。结果表明,As 和 Cd 在组织器官中的 BCF 范围分别为 46.61 ~ 158.3 和 9.241 ~ 2 886, T<sub>12</sub> 范围分别为 7.416 ~ 14.61 d 和 6.630 ~ 19.19 d。实验模型拟合度较好,输出值和实测值之间无显著性差异(*P*>0.05),拟合方程和参数可信。研究表明,拟穴青蟹肌肉、肝胰腺和蟹 腮中 As 和 Cd 的浓度与暴露浓度总体呈现正相关性,表现出肝胰腺>蟹腮>肌肉的分布规律;拟穴青蟹对 Cd 的富集能力明显高于 As。拟穴青蟹在不同暴露浓度下对 As 和 Cd 的生物富集过程符合双箱动力学模型。

关键词:砷;镉;拟穴青蟹;富集动力学

文章编号: 1673-5897(2020)6-290-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

# The Kinetic Characteristics of Bioconcentration of As and Cd in Scylla paramamosain

Qiao Yipiao<sup>1,2</sup>, Zhang Longfei<sup>1,2</sup>, Liu Huan<sup>3</sup>, Lou Xiaoyi<sup>1</sup>, Huang Dongmei<sup>1</sup>, Huang Xuanyun<sup>1</sup>, Han Feng<sup>1</sup>, Shi Yongfu<sup>1,\*</sup>

1. Fishery Products Quality Inspection and Test Centre (Shanghai), Ministry of Agriculture and Rural Affairs of China, East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China

2. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

3. Key Laboratory of Control of Quality and Safety for Aquatic Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of China, Chinese Academy of Fishery Sciences, Beijing 100141, China

Received 17 February 2020 accepted 21 May 2020

Abstract: In this study, we stimulated kinetic parameters using semi-static two-compartment kinetic model to reveal the accumulation and bioelimination characteristics of arsenic (As) and cadmium (Cd) in muscle, hepatopancreas and gills of *Scylla paramamosain*. Parameters including uptake rate constant  $(k_1)$ , bioelimination rate constant  $(k_2)$ , bioconcentration factor (BCF), maximum bioaccumulation at equilibrium  $(c_{Amax})$  and biological half-lives

基金项目:中国水产科学研究院院级基本科研业务费专项(2018HY-ZD0602)

第一作者:乔艺飘(1994—),女,硕士研究生,研究方向为水产品质量安全,E-mail: 1191447367@qq.com

<sup>\*</sup> 通讯作者(Corresponding author), E-mail: xyzmn530@sina.com

 $(T_{1/2})$ , were obtained through non-linear curve fitting. The results showed that the BCF of As and Cd in the tissues ranged from 46.61 to 158.3 and 9.241 to 2 886, respectively. The  $T_{1/2}$  of As and Cd in the tissues ranged from 7.416 to 14.61 d and 6.630 to 19.19 d, respectively. No significant difference was shown between the modeling output and the laboratory data, which validated this model in the kinetics stimulation of bioconcentrations of As and Cd by *Scylla paramamosain*. The results showed that significant positive correlations were observed between the concentration of As, Cd in the studied tissues (muscles, hepatopancreas and gills) and the accumulation time or the exposure concentration of heavy metals. The concentrations of As or Cd in different tissues were hepatopancreas > gills > muscles. The bioaccumulation of Cd was much higher than that of As in *Scylla paramamosain*. The bioaccumulation mulation process of As and Cd by *Scylla paramamosain* agrees with the two-compartment kinetic model prediction. **Keywords**: arsenic; cadmium; *Scylla paramamosain*; bioaccumulation kinetic

拟穴青蟹(*Scylla paramamosain*)属节肢动物门 (Arthropoda),甲壳纲(Crustacea),十足目(Decapoda), 梭子蟹科(Portunidae),青蟹属(Scylla),其环境适应性 强,生长速度快。在印度洋地区以及日本、泰国和菲 律宾等国家均有分布,在中国主要分布在浙江、广 东、广西和福建等沿海地区<sup>11</sup>。青蟹已成为中国重 要的海洋经济动物,2018 年,海水养殖青蟹面积 23 129 hm<sup>2</sup>,养殖产量达 15.77 万 t<sup>[2]</sup>。但随着近年 来工农业的迅速发展,城市生活污水、工业废水以及 矿山开采和金属冶炼等所产生的污染物通过不同方 式排入水体中,使水体中的重金属浓度急剧升高。 养殖水体也受到较大影响,进而导致养殖水产品受 到重金属的污染<sup>[3]</sup>。

甲壳类生物比其他水产品具有更强的重金属富 集能力,这点已有诸多研究证实,如陈伟珍等<sup>(4)</sup>对湛 江市售鱼类与甲壳类海产品重金属浓度研究发现, 甲壳类受镉(Cd)污染较严重;施沁璇<sup>[5]</sup>研究钱塘江 流域杭州段水产动物中重金属分布特征并进行了安 全性评价,发现甲壳类中铜(Cu)和 Cd 的浓度显著高 于其他品种。此外,海洋生态系统被称为全球砷 (As)循环的"As 库",海水中 As 的浓度最高可达 24 µg·L<sup>-1[6]</sup>。As 进入水生生物体内后不断累积富集, 导致许多鱼类、甲壳类生物体 As 浓度高至 10~100 mg·kg<sup>-1</sup>(湿重)<sup>[7]</sup>。As 和 Cd 可与含有巯基(—SH)的 大分子基团紧密结合成金属螯合物,抑制酶活性,阻 碍细胞的呼吸和氧化功能,干扰机体生理生化多方 面的活动,具有致畸致癌性<sup>[8-9]</sup>。

因此,近年来对重金属在海洋生物体内的富集 动力学研究引起了国内外学者们的持续关注。双箱 动力学模型作为应用最广泛的经典模型之一,可以 较好地反映暴露条件下水生生物对重金属的富集特 征,在水生生物中已有较多的应用报道<sup>[10-11]</sup>,包括大 型海藻如龙须菜(Gracilaria lemaneiformis)<sup>[12]</sup>,贝类如 斑马贻贝(Dreissena polymorpha)<sup>[13]</sup>、褶牡蛎(Alectryonella plicatula)<sup>[14]</sup>等,鱼类如黑鲷鱼(Acanthopagrus schlegeli)<sup>[15]</sup>,蟹类如中华绒螯蟹(Eriocheir sinensis)<sup>[16]</sup> 以及其他淡水大型无脊椎动物和水生植物<sup>[17]</sup>对重金 属的富集动力学研究。青蟹作为重要的海洋经济动 物之一,目前尚未见到重金属在其体内的富集与释 放特性的相关报道。该研究以拟穴青蟹为研究对 象,使用双箱动力学模型,对As和Cd的富集与释 放过程的双曲线拟合,探讨了As和Cd在青蟹体内 不同组织器官(肌肉、肝胰腺和蟹腮)随暴露浓度的 变化特征及其富集动力学参数,以系统地认识其动 力学特性,为海洋环境质量评价和生态风险评估提 供参考,同时也可为青蟹安全生产提供科学依据。

#### 1 材料与方法(Materials and methods)

#### 1.1 材料

#### 1.1.1 实验动物

2019 年 5 月拟穴青蟹采自上海市东方国际水 产市场,其产地为广西南宁合浦县山口镇养殖场,数 量 200 只,体重(150±13.7)g,壳长(95±4.8) mm,壳宽 (75±3.7) mm。实验前暂养一周,保持充氧,每天投 喂新鲜花蛤,挑选健康的拟穴青蟹为实验生物。

1.1.2 实验用水及容器

海水晶(上海保嘉工贸有限公司),按比例配制 盐度 25‰±0.5‰的海水;实验期间海水平均温度(21 ±1)℃,pH 7.8±0.3,溶解氧>6.0 mg·L<sup>-1</sup>,As 本底值 4.07×10<sup>-3</sup> mg·L<sup>-1</sup>,Cd 本底值 9.1×10<sup>-5</sup> mg·L<sup>-1</sup>(配制 重金属暴露浓度过程中扣除本底值)。实验在 120 L 的长方体水族箱中进行,使用之前充分清洗消毒。

# 1.1.3 试剂与仪器

1 000 μg·L<sup>-1</sup> As(V)标准溶液(GR)购自美国 Inor-

ganic Ventures 公司;氯化镉(CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O)(AR)购自 中国上海化工试剂厂,用去离子水配成 Cd 浓度为 1000 μg·L<sup>-1</sup>的储备液,稀释成实验所需要的浓度梯 度;硝酸(AR)购自中国国药集团化学试剂有限公司。

Agilent 7500 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)购自美国 Agilent 公司;Ethos 1/A 微波消解仪购 自意大利 Milestone 公司;Element DDS-307 型 Milli-Q 超纯水处理系统购自美国 Millipore 公司;MIK-PH3.0 型精密 pH 计购自上海伟业仪器公司; BSA224S-CW 型精密电子天平购自德国 Sartorius 公司。

# 1.2 实验方法

#### 1.2.1 暴露溶液的浓度梯度设定

暴露溶液由 1.1.2 中的新鲜配制的海水和 As、 Cd储备液(质量浓度为1000 µg·L<sup>-1</sup>)混合而成。分 别设置低、中和高浓度3个实验组,每组3个平行, 另外设置1组海水对照组,每组容器放入15只青 蟹。根据《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)规 定<sup>[18]</sup>, As 和 Cd 最高允许排放浓度分别为 0.5 mg· L<sup>-1</sup>和0.1 mg·L<sup>-1</sup>,以《中华人民共和国渔业水质标 准》(GB 11607—1989)<sup>[19]</sup>对 As 和 Cd 浓度的规定为 参考,渔业用水中As和Cd应分别低于0.05 mg·L<sup>-1</sup> 和 0.0005 mg·L<sup>-1</sup>。设计 As 的暴露浓度分别为 5、 20 和 100 µg·L<sup>-1</sup>, Cd 的暴露浓度分别为 1、5 和 50 μg·L<sup>-1</sup>。暴露实验海水按以上方法配制完成后,对 配制的实验海水中 As 和 Cd 浓度进行测定,测得的 实际浓度值与设计浓度一致后,用于暴露实验。实 验期间,海水样品的采集均在次日换水前进行,采集 完海水样品,立刻检测其 As 和 Cd 的浓度,保证水 环境中重金属暴露浓度的稳定。

1.2.2 As 和 Cd 的富集与释放实验

实验分为富集(15 d)和释放(15 d)两部分,整个 实验过程持续30 d。富集实验加入含有不同重金属 浓度的海水,海水量为100 L,在富集实验第0、2、3、 5、10 和15 天从各箱中取出青蟹3 只,分别取青蟹 的肝胰腺、肌肉(包括胸肌和腿肌)和蟹腮3 个部分 的组织器官制样,于-40 ℃冰箱中迅速冷冻。富集 阶段结束后,将各实验箱中溶液换成100 L 清洁海 水,分别于第18、20、25 和30 天采集青蟹样品,处理 方式同富集实验。每24 小时100%更换一次实验 海水。实验期间每个水槽持续充氧,以保持实验期 间水体中溶解氧含量充足(溶氧量>6 mg·L<sup>-1</sup>)和水 体重金属的浓度分布均匀。实验过程中每天投喂新 鲜花蛤2次,在早上8:00 与晚上18:00 投喂。每天 第一次投喂前先将实验缸内的海水排尽并更换上相 同浓度新配制的实验海水以保证实验期间海水中重 金属浓度的稳定。

1.3 样品处理与分析

取出拟穴青蟹先称重,将蟹壳去掉,取出蟹腮、 肝胰腺,刮出四肢、螯足腿部肌肉及胸肌混合,最终 得到拟穴青蟹的蟹腮、肝胰腺和肌肉3个部分组织 器官样品。同一暴露浓度下,拟穴青蟹的同一组织 器官样品合并为一组,袋装冷冻保存,待检测。

样品前处理使用微波消解法。准确称量待测样品 1.0 g 于聚四氟乙烯消化罐中,加入 5 mL 硝酸,加盖密封后置于微波消解仪中,设定消解步骤(功率 1 800 W,0~15 min 升温至 180 ℃,15~45 min 维持 180 ℃)。消解完毕后,消解溶液定容到 100 mL,同时做空白实验。

按照《食品安全国家标准 食品中多元素含量的 测定》(GB 5009.268—2016)的方法测定<sup>[20]</sup>。ICP-MS 仪器条件:RF 射频功率1 500 W,等离子体气流量 15 L·min<sup>-1</sup>,载气为高纯氩气,载气流速为1.08 L·min<sup>-1</sup>, 辅助气流量 0.4 L·min<sup>-1</sup>,雾化器为同心雾化器,雾化 室温度 2 ℃,采集深度为 8 mm,样品提升速率 0.3 r· s<sup>-1</sup>,碰撞反应气为高纯氦气,流速 4 ~5 mL·min<sup>-1</sup>。

1.4 半静态双箱模型

半静态双箱动力学模型认为重金属污染物在生物体内的富集可近似看作是污染物在生物体和水体之间的两相分配过程,其富集、释放过程可用一级动力学过程描述(图1)<sup>[21]</sup>。



图1 生物富集双箱动力学模型



重金属在生物体内的富集和释放过程,在毒理 动力学的研究中采用双箱动力学模型与一级动力学 方程来评价,其中,含有重金属污染物的水体作为第 一相,生物体作为第二相。那么,重金属浓度的变化 过程如下。

付于水体相:
$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{W}}}{\mathrm{d}t}=0$$
 (1)

对于生物体相: 
$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_{\mathrm{W}} - k_2 c_{\mathrm{A}} - k_{\mathrm{M}} c_{\mathrm{A}} - k_{\mathrm{V}} c_{\mathrm{A}}$$
 (2)

式中:t为实验进行的时间(d); $k_1$ 为生物对重金属的 吸收速率常数; $k_2$ 为生物对重金属的释放速率常 数; $k_v$ 为挥发速率常数; $k_M$ 为生物体的代谢速率常 数; $c_W$ 为水相中As、Cd质量浓度(mg·L<sup>-1</sup>); $c_A$ 为生 物体内As、Cd质量浓度(mg·kg<sup>-1</sup>)。

由于生物富集与释放实验时间较短,且重金属As、Cd 难以挥发,因此,可以忽略水相中重金属污染物的自然挥发及生物体的代谢,即假设 kv 和 k<sub>M</sub> 均为零,由式(1)和式(2)推导可得:

富集过程(0<t<t\*): $c_A = c_0 + c_W k_1 / k_2 (1 - e^{k_2 t})$  (3)

释放过程( $t > t^*$ ):  $c_A = c_W k_1 / k_2 (e^{k_2 (t-t^*)} - e^{k_2 t})$  (4) 式中:  $c_0$  为实验开始前生物体中的 As、Cd 质量浓度 (mg·kg<sup>-1</sup>);  $t^*$ 为富集阶段结束时实验进行的时间(d)。 由富集实验和释放实验中生物体内重金属浓度的监 测结果,通过非线性拟合得到重金属的  $k_1$  和  $k_2$ 。

理论平衡状态下,生物富集系数(BCF)用式(5) 求得;重金属的生物学半衰期(*T*<sub>1/2</sub>)指的是生物体内 的重金属释放一半所需的时间,用式(6)求得:

BCF = 
$$k_1/k_2 = \lim(c_A/c_W)$$
 ( $t \rightarrow \infty$ ) (5)

$$T_{1/2} = \ln 2/k_2 \tag{6}$$

当富集达到理论平衡时,生物体内重金属浓度 (c<sub>Amax</sub>)由式(7)求得:

$$c_{\rm Amax} = BCF \times c_{\rm W} \tag{7}$$

双箱动力学模型优势在于即使生物富集没有达 到平衡状态,也可以用来推断计算理论平衡状态下 的重金属动力学参数。该模型目前在研究水体重金 属的富集中应用广泛,也较为成熟<sup>[22]</sup>。

1.5 模型的拟合优度检验

应用拟合软件 Origin 9.0 对数据进行非线性拟

合,根据式(3)和式(4)得到 k<sub>1</sub> 和 k<sub>2</sub>,结合判定系数 (r<sup>2</sup>)来评价该模型的拟合优度,并采用 F 检验对模型 整体的显著性进行检验,以此验证双箱模型用于拟 穴青蟹对 As 和 Cd 的生物富集研究的可行性。采 用 SPSS 19.0 软件对实验数据进行配对 t 检验,当 P <0.05 时,差异显著。

# 2 结果(Results)

2.1 水中As和Cd的浓度测定

各实验组海水中 As 和 Cd 的质量浓度如图 2 所示,实测暴露浓度值在误差允许范围内波动,对实验影响可忽略不计。

2.2 青蟹不同组织器官对不同浓度 As 的富集与释放特性

由图3~图5可知,拟穴青蟹暴露在含As浓度 为5、20 和100 µg·L<sup>-1</sup>的水体环境中,暴露15 d 后, As 在青蟹体内尚未达到富集平衡状态,除 5 μg·L<sup>-1</sup> As 暴露组中, 肌肉组织对 As 富集没有呈现显著规 律性外,其他各实验组的组织器官中 As 浓度相对 其初始值都表现出明显的上升趋势。在富集的第 15 天,各组织器官中 As 浓度达到最大,其中,肝胰 腺组织中 As 的富集速度最快,浓度最高。对图 3~ 图5中的数据进行方差分析,选择水相中As浓度作 为分类变量,结果表明,除了5 μg·L<sup>-1</sup> As 实验组中 肌肉的 As 浓度无显著性差异(P>0.05)外,其他实验 组中肌肉、肝胰腺和蟹腮的 As 浓度均有显著性差 异(P<0.05)。因此,水相中的 As 浓度与拟穴青蟹不 同组织器官中的 As 浓度表现出正相关。同一暴露 浓度下,各组织器官中As浓度呈现出肝胰腺>蟹腮 >肌肉的富集趋势。在释放阶段,各组织器官中 As 的浓度随着释放时间的延长而减小,表现出明显的 释放过程。









Fig. 3 The bioconcentration and bioelimination curve of As in the muscle tissues of Scylla paramamosain



图 4 拟穴青蟹肝胰腺组织对 As 的生物富集和释放曲线

Fig. 4 The bioconcentration and bioelimination curve of As in the hepatopancreas tissues of Scylla paramamosain





Fig. 5 The bioconcentration and bioelimination curve of As in the gill tissues of Scylla paramamosain

2.3 青蟹不同组织器官对不同浓度 Cd 的富集与释放特性

与 As 类似,各实验组对 Cd 的吸收也尚未达到 富集平衡状态,Cd 暴露浓度为1、5 和 50 μg·L<sup>-1</sup>,拟 穴青蟹肌肉、肝胰腺和蟹腮均对水相中的 Cd 具有 明显的吸收,Cd 浓度明显增加。在富集的第15 天, 各实验组中的 Cd 浓度均到达到最高。对图 6 和图 7 中的数据进行方差分析,选择水相中 Cd 浓度作为 分类变量,结果显示,拟穴青蟹肌肉、肝胰腺和蟹腮 的 Cd 浓度均有显著性差异(P<0.05)。因此,水相中的 Cd 浓度与拟穴青蟹不同组织器官中的 Cd 浓度表现 出正相关。在同一暴露浓度下,3个组织器官中 Cd 浓度同样也呈现出肝胰腺>蟹腮>肌肉的富集趋势。 在释放阶段,各个器官中 Cd 的浓度随着释放时间的 增加而减小,表现出明显的释放过程。拟穴青蟹组 织器官中重金属的浓度不仅与富集的时间成正相 关,也与水相中重金属的浓度呈现浓度-效应关系。

2.4 拟穴青蟹对 As 和 Cd 的生物富集动力学参数

由非线性拟合得到 k<sub>1</sub> 和 k<sub>2</sub>,再根据式(5)、式(6) 和式(7)得到拟穴青蟹对 As 和 Cd 生物富集动力学 参数 BCF、c<sub>Amax</sub> 和 T<sub>12</sub>。拟穴青蟹不同组织器官对 As 和 Cd 的富集动力学参数如表 1 所示。





Fig. 6 The bioconcentration and bioelimination curve of Cd in the muscle tissues of Scylla paramamosain



图 7 拟穴青蟹肝胰腺组织对 Cd 的生物富集和释放曲线

Fig. 7 The bioconcentration and bioelimination curve of Cd in the hepatopancreas tissues of Scylla paramamosain



图 8 拟穴青蟹蟹腮组织对 Cd 的生物富集和释放曲线

Fig. 8 The bioconcentration and bioelimination curve of Cd in the gill tissues of Scylla paramamosain

# 2.5 模型的拟合优度检验

由表 2 可知, 拟穴青蟹各组织器官对 As 和 Cd 生物动力学拟合曲线判定系数(r<sup>2</sup>)范围分别为 0.885 ~0.985 和 0.915 ~ 0.972, F 检验的 P 值均<0.05, 表 明模型拟合程度较好且回归方程是显著的。在该模 型是显著的基础上, 利用模型计算拟穴青蟹体内重 金属 As 和 Cd 的拟合浓度, 与实测值进行配对 t 检 验,得到的 P 值均>0.05, 说明模型拟合输出值和实 测值之间不存在显著差异性, 拟合方程和拟合参数 可信, 由此验证本实验条件下双箱动力学模型是可 信的。

#### 3 讨论(Discussion)

拟穴青蟹对 As 和 Cd 的富集参数在不同组织 器官存在特异性。由表1可知,各组织器官对 As 的 富集参数  $k_1$  和 BCF 均表现为肝胰腺>蟹腮>肌肉, 且均为显著相关(P<0.05),理论平衡状态下各组织 器官中  $c_{Amax}$  值随着水中 As 浓度升高而增大。 $k_2$ 值较小, $k_2$  与  $T_{12}$  在 3 种组织器官中没有显著差异 (P>0.05)。同样,各组织器官对 Cd 的富集参数  $k_1$ 和 BCF 均表现为肝胰腺>蟹腮>肌肉,且均为显著相 关(P<0.05),理论平衡状态下 Cd 的  $c_{Amax}$  值随着水 中 Cd 浓度升高而增大。但  $k_2$  与  $T_{12}$  无显著差异(P

295

>0.05)。重金属 As 和 Cd 在拟穴青蟹体内的富集具 有组织特异性,这可能与不同组织器官的生理功能 和代谢水平有关。肝胰腺是水生生物的主要解毒和 排泄器官,可以快速大量合成金属硫蛋白(MT)而使 重金属得以大量蓄积,对重金属的富集能力明显高 于肌肉等部位<sup>[23]</sup>。鳃是许多水生生物的呼吸器官, 其表面积大,结合位点多,重金属进入生物体内首先 在腮表面附着,通过结合位点进入体内,因此腮也可 以使重金属大量积累<sup>[24]</sup>。本研究中,肌肉组织在 As 的暴露浓度为5 μg·L<sup>-1</sup>时无富集规律,可能是由于 As 的浓度较低,富集量少,As 被摄入生物后先经过 肝胰腺等器官,当该部位发生过度积累后才会加快 向肌肉组织转移,所以肌肉未表现出明显的富集特 征。有关组织蓄积特异性的相似报道也出现在克氏 原螯虾(Procambarus clarkii)<sup>[25]</sup>、日本沼虾(Macrobrachium nipponense)<sup>[22]</sup>、中华绒螯蟹(Eriocheir sinensis)<sup>[26]</sup>和菲律宾花蛤(Ruditapes philippinarum)<sup>[27]</sup>等水 生生物中。

同一暴露浓度下,拟穴青蟹各组织器官对 Cd 和 As 的富集速率不同。在 As 和 Cd 暴露浓度相同 的条件下(5  $\mu g \cdot L^{-1}$ ),  $k_1$ 和 BCF 值在肝胰腺和蟹腮 中均呈现出 Cd>As(P<0.05),表明对 Cd 富集能力大 于 As, 其中, As 在肝胰腺的 BCF 为 158.2, 在蟹腮中 的 BCF 为 95.53;Cd 在肝胰腺的 BCF 为 1 738,在蟹 腮中的 BCF 为 603.8, 表明 As 和 Cd 在拟穴青蟹的 这2个组织器官中具有很强的富集性,而在肌肉中 的富集系数相对较小。但拟穴青蟹各组织器官对 As 和 Cd 的 k, 值无显著差异(P>0.05)。生物体对 Cd 的富集能力强于 As 也在其他生物暴露实验中被 发现。牡蛎(Ostrea gigas Thunberg)对重金属 As 和 Cd 在不同暴露浓度下的 BCF 分别为 48.98~56.67 和880.6~986.3,表明牡蛎对 Cd 表现出更强的富集 能力<sup>[28]</sup>。魁蚶(Scapharca broughtonii)在As暴露浓 度为 30 μg·L<sup>-1</sup>和 Cd 暴露浓度为 5 μg·L<sup>-1</sup>时得到 的 BCF 分别为 38.97 和1 566.80,表明 Cd 的富集能 力强于 As<sup>[29]</sup>。各组织器官对 Cd 表现出比 As 更强

#### 表1 拟穴青蟹各组织器官对不同浓度 As 和 Cd 的生物富集动力学参数

Scylla paramamosam in the different concentration of As and Cd							
重金属 Heavy metal	组织器官 Tissues and organs	暴露浓度/( $\mu g \cdot L^{-1}$ ) Exposure concentration/( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	$k_1$	<i>k</i> <sub>2</sub>	BCF	$c_{\text{Amax}}$ /(mg·kg <sup>-1</sup> )	$T_{1/2}/d$
As	肌肉 Muscle	5	/	/	/	/	/
		20	2.605	0.05574	46.73	0.935	12.44
		100	1.902	0.07264	26.18	2.618	9.542
	肝胰腺 Hepatopancreas	5	9.611	0.06074	158.2	0.791	11.41
		20	11.38	0.07434	153.1	3.061	9.324
		100	11.09	0.09347	118.7	11.87	7.416
	蟹腮 Gills	5	4.613	0.04829	95.53	0.478	14.35
		20	3.260	0.04746	68.69	1.374	14.61
		100	3.934	0.08439	46.61	4.661	8.214
Cd	肌肉 Muscle	1	1.939	0.03613	53.66	0.054	19.19
		5	2.730	0.1045	26.12	0.131	6.630
		50	0.8821	0.09545	9.241	0.462	7.262
	肝胰腺 Hepatopancreas	1	182.8	0.06334	2 886	2.886	10.94
		5	142.4	0.08190	1 738	8.692	8.463
		50	45.98	0.06146	748.0	37.40	11.28
	蟹腮 Gills	1	21.48	0.08518	252.2	0.252	8.137
		5	37.12	0.06148	603.8	3.019	11.27
		50	25.83	0.09176	281.4	14.07	7.554

 Table 1
 The kinetic parameters of bioconcentration of As and Cd by different tissues and organs of

 Scylla paramemosain in the different concentration of As and Cd

注: k<sub>1</sub> 表示吸收速率常数, k<sub>2</sub> 表示释放速率常数, BCF 表示生物富集系数, c<sub>Amax</sub> 表示当富集达到理论平衡时生物体重金属最大积累浓度, T<sub>1/2</sub> 生物体内的重金属释放一半所需的时间。

Note:  $k_1$  stands for uptake rate constant;  $k_2$  stands for bioelimination rate constant; BCF stands for bioconcentration factor;  $c_{Amax}$  stands for maximum bioaccumulation concentration at equilibrium;  $T_{1/2}$  stands for biological half-lives.

#### 表 2 拟穴青蟹各组织器官对 As 和 Cd 生物富集双箱动力学模型的拟合优度检验

 Table 2
 Goodness of fit test of two-compartment kinetic model applied in the As and Cd bioaccumulation

 in the As and Cd bioaccumulation
 in the As and Cd bioaccumulation

P值 P value 组织器官 暴露浓度/(µg·L<sup>-1</sup>) 重金属  $r^2$ F检验 配对 t 检验 Heavy metal Tissues and organs Exposure concentration/( $\mu g \cdot L^{-1}$ ) F-test Paired t-test 5 / / 肌肉 20 0.8848 < 0.05 0.14 Muscle 100 0.9576 < 0.05 0.11 0.79 5 0.9175 < 0.05 肝胰腺 0.79 0.9849 < 0.05 As 20 Hepatopancreas 100 0.9444 < 0.05 0.13 5 0.9581 < 0.05 0.30 蟹腮 0.9077 < 0.05 0.42 20 Gills 100 0.9761 < 0.05 0.31 1 2.42 0.9234 < 0.05 肌肉 5 0.9558 < 0.05 0.28 Muscle 50 0.9727 < 0.05 0.31 0.9008 < 0.05 1.33 1 肝胰腺 0.9296 1.00 Cd 5 < 0.05 Hepatopancreas 0.9148 < 0.05 50 1.16 1 0.9712 < 0.05 0.45 蟹腮 5 0.9667 < 0.05 0.31 Gills 50 0.9280 < 0.05 1.21

in the different tissues and organs of Scylla paramamosain

注:r<sup>2</sup> 表示相关系数。

Note:  $r^2$  stands for correlation coefficient.

的富集能力,可能是 Cd 是以 Cd(II)形态进入生物 体,而 MT 是一种富含巯基的金属结合蛋白,大量巯 基对二价金属离子尤其重金属离子具有极高的亲和 力,能与非必需有毒金属(Cd(II))结合,这可以保护 细胞器免受损伤,这种结合反应主要存在于生物体 的肝脏和肠道中<sup>[23]</sup>。

As 和 Cd 在拟穴青蟹各组织器官的 BCF 呈规 律性的变化特征,即 BCF 随水相暴露浓度的增加而 减少。海洋生物对重金属的富集实际上取决于重金 属进出生物体的速率,相对的速率变化决定了生物 对重金属的富集能力<sup>[30]</sup>。因此,在实验初期,在低浓 度暴露时,拟穴青蟹体内重金属浓度较低,生物体开 始大量吸收重金属,重金属主要从水相向生物体相 迁移,此时 k<sub>1</sub>>k<sub>2</sub>。经过一段时间富集后,拟穴青蟹 对重金属的吸收速率趋于平稳状态,富集增加幅度 减小,吸收和释放 2 个过程逐渐趋于平缓,富集曲线 也趋于平缓。同时,增大的重金属浓度更加接近拟 穴青蟹的毒性效应阈值,因此,高暴露浓度下的代谢 能力弱于低暴露浓度,最终表现为低浓度条件下的 BCF比高浓度下的 BCF 值高。相同的规律也在翡 翠贻贝(Perna viridis)<sup>[31]</sup>、三疣梭子蟹(Portunus trituberculatus)<sup>[32]</sup>和栉孔扇贝(Azumapecten farreri)<sup>[33]</sup>对 重金属的富集研究中被发现。此外,海洋生物对有 机污染物(苯并[a]芘和苯酚等)的生物富集中也有此 现象,具有一定的普遍性<sup>[34-35]</sup>。本文研究了不同浓 度 As 和 Cd 在拟穴青蟹中的富集与释放特征,通过 双箱动力学模型得到了可供参考的 BCF、*c*<sub>Amax</sub> 和 *T*<sub>12</sub> 等生物富集动力学参数值,进一步推进了重金 属在蟹体中的分布、生物传递和蓄积特征的研究。

通讯作者简介:史永富(1983—),男,博士,副研究员,主要研 究方向为水生生物中环境持久性污染物代谢及重金属形态 研究。

## 参考文献(References):

- [1] 王万东. 拟穴青蟹养殖技术[J]. 中国水产, 2018(3): 97-99
- [2] 中华人民共和国农业农村部渔业渔政管理局. 中国渔

业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2019: 42

Bureau of Fisheries of Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. China Fishery Statistical Yearbook [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2019: 42 (in Chinese)

- [3] 王海东,方风满,谢宏芳.中国水体重金属污染研究现 状与展望[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(1): 14-18
  Wang H D, Fang F M, Xie H F. Research situation and outlook on heavy metal pollution in water environment of China [J]. Guangdong Trace Elements Science, 2010, 17 (1): 14-18 (in Chinese)
- [4] 陈伟珍, 罗巧, 刘永祥. 湛江市场食用鱼类和甲壳类重 金属的检测与评价[J]. 海洋与渔业, 2008(12): 28-29
- [5] 施沁璇. 钱塘江流域杭州段水产动物中重金属分布特 征及安全性评价[D]. 杭州: 浙江大学, 2017: 1-59 Shi Q X. Distribution characteristics and safety evaluation of heavy metals in aquatic animals in Hangzhou section of Qiantang River Basin [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017: 1-59 (in Chinese)
- [6] Jankong P, Chalhoub C, Kienzl N, et al. Arsenic accumulation and speciation in freshwater fish living in arseniccontaminated waters [J]. Environmental Chemistry, 2007, 4(1): 11-17
- [7] Edmonds J S, Francesconi K A. Chapter 5. Organoarsenic Compounds in the Marine Environment [M]// Craig P J. ed. Organometallic Compounds in the Environment in the Marine Environment. Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2003: 195-222
- [8] Hughes M F. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action [J]. Toxicology Letters, 2002, 133(1): 1-16
- [9] 李玉环. 贝类体内重金属镉的富集和消除规律及食用 安全性的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2005: 5-45
  Li Y H. A study of accumulation and elimination of heavy metal cadmium in shellfish and edible safety of shellfish
  [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2005: 5-45 (in Chinese)
- [10] Jung K, Zauke G P. Bioaccumulation of trace metals in the brown shrimp *Crangon crangon* (Linnaeus, 1758) from the German Wadden Sea [J]. Aquatic Toxicology, 2008, 88(4): 243-249
- [11] Richards R G, Chaloupka M. Temperature-dependent bioaccumulation of copper in an estuarine oyster [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(22): 5901-5906
- [12] 王增焕,林钦,李刘冬,等.大型海藻对重金属镉、铜的 富集动力学研究[J].中国环境科学,2013,33(1):154-160

Wang Z H, Lin Q, Li L D, et al. Kinetic study on the bioconcentration of cadmium and copper by large-sized

seaweed *Gracilaria lemaneiformis* [J]. China Environmental Science, 2013, 33(1): 154-160 (in Chinese)

- [13] Yen Le T T, García M R, Grabner D, et al. Mechanistic simulation of bioconcentration kinetics of waterborne Cd, Ag, Pd, and Pt in the zebra mussel *Dreissena polymorpha* [J]. Chemosphere, 2019, 242: 124967
- [14] 沈盎绿, 马继臻, 平仙隐, 等. 褶牡蛎对重金属的生物 富集动力学特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28
  (4): 783-788
  Shen A L, Ma J Z, Ping X Y, et al. The kinetic character-

istics of bioconcentration of heavy metals in *Crassostrea plicatula* [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(4): 783-788 (in Chinese)

- [15] Lin M C, Liao C M, Chen Y C. Shrimp shell as a potential sorbent for removal of arsenic from aqueous solution
   [J]. Fisheries Science, 2009, 75(2): 425-434
- [16] 张美琴,陈海仟,吴光红. 饲料中 Pb 和 Cd 在中华绒螯 蟹体内的吸收与释放特性[J]. 水产学报, 2016, 40(9): 1431-1439
  Zhang M Q, Chen H Q, Wu G H. *In vivo* absorption and

release characteristics of Pb and Cd in diet in *Eriocheir* sinensis [J]. Journal of Fisheries of China, 2016, 40(9): 1431-1439 (in Chinese)

[17] Lopez A R, Funk D H, Buchwalter D B. Arsenic (V) bioconcentration kinetics in freshwater macroinvertebrates and periphyton is influenced by pH [J]. Environmental Pollution, 2017, 224(16): 82-88

[18] 中华人民共和国国家环境保护局. 污水综合排放标准 (GB 8978—1996)[S]. 北京: 中华人民共和国国家环境 保护局, 1996
Environmental Protection Bureau of the People's Republic of China. Integrated Wastewater Discharge Standard (GB 8978—1996) [S]. Beijing: Environmental Protection Bureau of the People's Republic of China, 1996 (in Chinese)

[19] 中华人民共和国国家环境保护局.中华人民共和国渔业水质标准(GB 11607—1989)[S].北京:中华人民共和国国家环境保护局,1989

Environmental Protection Bureau of the People's Republic of China. Water Quality Standard for Fisheries (GB 11607—1989) [S]. Beijing: Environmental Protection Bureau of the People's Republic of China, 1989 (in Chinese)

[20] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准食品中多元素含量的测定(GB 5009.268—2016)[S].北京:中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局,2016

- [21] Jenkinson D S, Andrew S P S, Lynch J M, et al. The turnover of organic carbon and nitrogen in soil [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences, 1990, 329(1255): 361-368
- [22] 张振燕,张美琴,吴瑛,等. 重金属 Cd 与 Cu 在克氏原 螯虾体内富集与释放规律[J]. 食品科学, 2014, 35(17):
  250-254

Zhang Z Y, Zhang M Q, Wu Y, et al. Biological accumulation and release of Cd and Cu in *Procambarus clarkii* [J]. Food Science, 2014, 35(17): 250-254 (in Chinese)

- [23] Sekhar K C, Chary N S, Kamala C T, et al. Fractionation studies and bioaccumulation of sediment-bound heavy metals in Kolleru Lake by edible fish [J]. Environment International, 2004, 29(7): 1001-1008
- [24] Sohail M, Khan M N, Chaudhry A S, et al. Bioaccumulation of heavy metals and analysis of mineral element alongside proximate composition in foot, gills and mantle of freshwater mussels (*Anodonta anatina*) [J]. Rendiconti Lincei, 2016, 27(4): 687-696
- [25] 江晨洁.克氏原螯虾、日本沼虾对饲料中 Cd、Pb 富集 与释放特性及其安全性分析[D].南京:南京师范大学, 2015:1-54

Jiang C J. Accumulation and release characteristics and their safety analysis of Cd and Pb in feed of *Procambarus clarkii* and *Macrobrachium nipponense* [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2015: 1-54 (in Chinese)

[26] 郝永梅,孙振中,张玉平,等.长江口九段沙中华绒螯 蟹体内重金属和有机氯农药的分布特征[J].上海海洋 大学学报,2007(5):500-504

Hao Y M, Sun Z Z, Zhang Y P, et al. Distribution of heavy metals and organochlorine pesticides in mitten crab, *Eriocheir sinensis* from Jiuduansha Wetland of Yangtze River Estuary [J]. Journal of Shanghai Fisheries University, 2007(5): 500-504 (in Chinese)

- [27] 张少娜. 经济贝类对重金属的生物富集动力学特性的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2003: 1-47
  Zhang S N. A study on the kinetic characteristics of bio-accumulation of heavy metals by commercial molluses
  [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2003: 1-47 (in Chinese)
- [28] 王晓丽, 孙耀, 张少娜, 等. 牡蛎对重金属生物富集动 力学特性研究[J]. 生态学报, 2004, 24(5): 1086-1090
   Wang X L, Sun Y, Zhang S N, et al. Experiment researches on the kinetic characteristics of bioconcentration of

heavy metals in *O. gigas* Thunberg [J]. Acta Ecologica Sinica, 2004, 24(5): 1086-1090 (in Chinese)

- [29] 李晓, 王颖, 吴志宏, 等. 魁蚶对 3 种重金属生物富集动 力学研究[J]. 水产科学, 2016, 35(5): 578-582
  Li X, Wang Y, Wu Z H, et al. Safety levels of three heavy metals in clam *Scapharca broughtonii* culturing water [J]. Fisheries Science, 2016, 35(5): 578-582 (in Chinese)
- [30] 张少娜,孙耀,宋云利,等. 紫贻贝(Mytilus edulis)对4 种重金属的生物富集动力学特性研究[J]. 海洋与湖沼, 2004, 35(5): 438-445
  Zhang S N, Sun Y, Song Y L, et al. Kinetic features of four heavy metals bioaccumulation of mussel Mytilus edulis [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2004, 35(5): 438-445 (in Chinese)
- [31] Chong K, Wang W X. Assimilation of cadmium, chromium, and zinc by the green mussel *Perna viridis* and the clam *Ruditapes philippinarum* [J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 2000, 19(6): 1660-1667
- [32] 李磊, 沈新强, 李超, 等. 六价铬离子在脊尾白虾和三 疣梭子蟹体内的富集动力学[J]. 浙江大学学报: 农业 与生命科学版, 2015, 41(4): 476-482
  Li L, Shen X Q, Li C, et al. Bioaccumulation kinetics of hexavalent chromium in the tissues of *Exopalaemon carinicauda* and *Portunus trituberculatus* [J]. Journal of Zhejiang University: Agriculture & Life Sciences, 2015, 41
  (4): 476-482 (in Chinese)
- [33] 吴志宏,孙福斯,王颖,等. 栉孔扇贝对镉的富集及释 放规律的研究[J]. 中国海洋大学学报:自然科学版, 2011(10): 93-97

Wu Z H, Sun F S, Wang Y, et al. Study of the variation behavior of the accumulation and elimination of Cd<sup>2+</sup> in *Chlamys farreri*[J]. Periodical of Ocean University of China: Natural Science Edition, 2011(10): 93-97 (in Chinese)

- [34] Franke C. How meaningful is the bioconcentration factor for risk assessment? [J]. Chemosphere, 1996, 32 (10): 1897-1905
- [35] 李磊, 蒋玫, 沈新强, 等. 苯并[a]芘在两种海洋生物体内的富集动力学比较[J]. 中国环境科学, 2015, 35(1): 291-297

Li L, Jiang M, Shen X Q, et al. Kinetic study of the bioaccumulation of benzo [a] pyrene in two sea creature's tissues [J]. China Environmental Science, 2015, 35(1): 291-297 (in Chinese)