

# 广东沿海两地海水鱼总汞与甲基汞的相关性分析

陈霄<sup>1</sup>, 张文凤<sup>2</sup>, 黄伟雄<sup>2</sup>, 杨杏芬<sup>2</sup>, 耿予欢<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 广东省疾病预防控制中心, 广东广州 511430)

**摘要:** 本研究以粤东和粤西两个渔村为研究区域, 以两地 20 种主产海水鱼为研究对象, 开展了海水鱼总汞和甲基汞的污染调查研究。通过直接测汞仪法和高效液相色谱-在线紫外消解-原子荧光光谱法研究了卵形鲳鲹、多鳞鳕和马鲛鱼等 20 种 133 尾海水鱼肌肉组织的总汞(total mercury, T-Hg)和甲基汞(methyl mercury, MeHg)的总量与比值, 结果显示: 粤东某渔村海水鱼总汞含量为 15.35~201.68 ng/g, 甲基汞含量为 8.32~200.20 ng/g, 甲基汞含量所占总汞含量的比例平均为 72.93%; 粤西某渔村海水鱼总汞含量为 11.32~156.00 ng/g, 甲基汞含量为 11.05~155.60 ng/g, 甲基汞含量所占总汞含量的比例平均为 83.39%。两渔村海水鱼汞含量均未超国标(GB 2762-2017)限量, 而甲基汞在海水鱼肌肉中含量占总汞含量的比例平均值为 76.45%, 即甲基汞是汞在海水鱼肌肉中的主要赋存形态, 海水鱼汞形态分布情况可能存在地域差异和品种差异。

**关键词:** 总汞; 甲基汞; 非参数检验; 相关性分析

文章编号: 1673-9078(2018)07-273-279

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.7.040

## Correlation Analysis of Total Mercury and Methyl Mercury in Marine Fishes from Two Coastal Regions in Guangdong

CHEN Xiao<sup>1</sup>, ZHANG Wen-feng<sup>2</sup>, HUANG Wei-xiong<sup>2</sup>, YANG Xing-fen<sup>2</sup>, GENG Yu-huan<sup>1</sup>

(1. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Guangdong Provincial Center for Disease Control and Prevention, Guangzhou 511430, China)

**Abstract:** 20 species of the local major producing marine fish in the eastern and western coastal regions of Guangdong province were selected for investigation of the total mercury and methyl mercury pollution of the marine fish. The direct mercury analyzer and the high performance liquid chromatography-online UV reduction-atomic fluorescence spectrometry were conducted to determine the contents of the two mercury species in 133 samples from 20 species of fish, like *Trachinotus ovatus*, *Silver sillago*, *Scomberomorus niphonius*, etc. The total mercury content (T-Hg) in marine fish from eastern Guangdong was ranged from 15.35 to 201.68 ng/g, while the methyl mercury content (MeHg) was ranged from 8.32 to 200.20ng/g, which accounted for 72.93% of the T-Hg content. Similarly, the T-Hg in marine fish from western Guangdong was ranged from 11.32 to 156.00 ng/g, while the MeHg was ranged from 11.05 to 155.60 ng/g, which accounted for 83.39% of the T-Hg content. Neither of T-Hg and MeHg from the fish samples exceeded the GB2762-2017 China National Food Safety Standard in this study. Methyl mercury is the main species of mercury in fish muscle, and the average level of MeHg/T-Hg accounted for 76.45%. The varieties were also found from two aspects, including geographical diversities and fish category diversities.

**Key words:** total mercury; methyl mercury; nonparametric test; correlation analysis

汞是一种对人类和其他动植物都具有相当大毒害作用的重金属元素, 对神经系统、肾和肝脏等可产生不可逆的损害作用<sup>[1]</sup>, 世界卫生组织(World Health Organization, WHO)把汞列为十大引起重大公共健康问题的化学物质之一<sup>[2]</sup>, 一旦汞被生物体吸收并沿食物链传递, 就会对生命安全造成极大的威胁。甲基

收稿日期: 2017-11-27

基金项目: 广东省医学科学技术研究基金项目(A2016261)

作者简介: 陈霄(1991-), 女, 硕士, 研究方向: 食品安全检测技术

通讯作者: 耿予欢(1973-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品安全检测技术

汞和无机汞对日本鹌鹑鸟的口服半数致死剂量(median lethal dose, LD<sub>50</sub>)分别为 18 mg/kg 和 42 mg/kg<sup>[3]</sup>。汞在人体内的半衰期为 60~120 d, 在鱼体内的半衰期可以长达 2 年, 鱼类是食物的主要污染物之一<sup>[4]</sup>。

欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)的相关研究结果表明, 在人们的日常食品中, 海水鱼是汞污染程度最严重的一类动物源食品<sup>[5]</sup>。世界各国对鱼类总汞和甲基汞含量都有着严格的限量标准, 并且随着研究的逐步深入, 各组织对食品中汞的限量标准和健康指导值也在不断修订中。我国对食品

中汞含量的限量值依次经过 GB 2762-1994 (鱼类总汞  $\leq 0.3$  mg/kg, 甲基汞  $\leq 0.2$  mg/kg)、GB 2762-2005 (鱼类甲基汞  $\leq 0.5$  mg/kg, 食肉鱼类甲基汞  $\leq 1.0$  mg/kg)、GB 2762-2012 (水产动物及其制品甲基汞  $\leq 0.5$  mg/kg, 肉食性鱼类及其制品甲基汞  $\leq 1.0$  mg/kg) 和 GB 2762-2017<sup>[6]</sup> (与 GB 2762-2012 汞限量保持一致) 的改变。根据人体的毒理学实验和流行病学数据统计结果, 美国环保局 (United States Environmental Protection Agency, USEPA) 设定的甲基汞的每日可耐受限值 (口服参考剂量) 为  $0.1 \mu\text{g/kg bw}$ , 而联合国粮农组织与世界卫生组织联合食品专家委员会 (JECFA) 设定的人体对甲基汞的暂定每周可耐受剂量的限值为  $1.6 \mu\text{g/kg bw}$ <sup>[7]</sup>, 这些限值对人群经膳食摄入甲基汞起到了一定的健康指导作用。

汞在鱼类等水生生物中主要以甲基汞的形态存在<sup>[5]</sup>。甲基汞是毒性最大、最易通过食物链积累、传递和生物放大的汞形态。鱼类汞浓度的高低还能够客观地反映当地海域环境受汞污染的水平。但是, 由于水生生物可以富集水中的甲基汞, 其体内甲基汞的含量可达到环境水体的  $10^4 \sim 10^6$  倍<sup>[8]</sup>, 继而通过食物链的生物放大作用<sup>[9,10]</sup>, 最终传递反馈给人类。甲基汞在人体肠道内能迅速吸收并分布到全身, 进而侵犯中枢神

经系统<sup>[11]</sup>, 从而危害人体健康。食用海洋鱼类是沿海居民体内汞的主要暴露途径<sup>[12,13]</sup>, 因此, 本研究旨在以华南沿海两个有代表性的渔村为研究区域, 针对当地主产海水鱼品种对其汞形态的分布特征进行描述和分析, 研究海水鱼总汞和甲基汞含量比例的特异性, 拟为日后的风险监测提供一定的参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集、运输与保存

#### 1.1.1 海水鱼采样方案的设计

(1) 确定重点海水鱼品种。于 2016 年 9~10 月在粤西 (湛江) 和粤东 (汕尾) 各选取一个渔村作为研究区域, 按照当地海水鱼产量统计来确定样品代表性, 对当地渔民和普通人群开展问卷调查和入户调查, 从而由海水鱼产量的高低排序确定重点采集品种。

(2) 样品采集。经调查统计, 确定重点海水鱼品种为 20 种。于 2016 年 11 月在研究区域当地的农贸市场、水产品批发市场、渔港市场等流通环节, 采集了卵形鲳鲹、多鳞鱈和黄鳍鲷等 20 种共 133 尾海鱼, 其中, 粤东 82 尾, 粤西 51 尾 (详情见表 1)。

表 1 海水鱼信息表

Table 1 Information of the 20 species of marine fish involved in this study

学名	拉丁文名称	栖息地	食性	样品数量
卵形鲳鲹	<i>Trachinotus ovatus</i>	海洋, 半咸淡水, 中上层 <sup>c</sup>	肉食性, 以小型动物、浮游生物、甲壳类等动物为食	7 <sup>a</sup> +7 <sup>b</sup>
多鳞鱈	<i>Sillago sihama</i>	海洋, 半咸淡水, 礁区 <sup>c</sup>	肉食性, 以多毛类的蠕虫、小虾、虾和片脚类动物为食	6 <sup>a</sup> +4 <sup>b</sup>
黄鳍鲷	<i>Sparuslatus</i>	海洋, 淡水, 半咸淡水, 水底 <sup>c</sup>	杂食性, 以藻类及小型底栖动物为主	3 <sup>a</sup> +4 <sup>b</sup>
舌鲷	<i>Soleidae</i>	海洋, 淡水, 半咸淡水, 近岸底、中水层 <sup>c</sup>	杂食性, 食性广	6 <sup>a</sup> +3 <sup>b</sup>
马鲛鱼	<i>Scomberomorus niphonius</i>	海水, 近岸上层 <sup>d</sup>	肉食性, 以鱼虾等水生动物为食	4 <sup>a</sup> +6 <sup>b</sup>
大黄鱼	<i>Larimichthys crocea</i>	海洋, 半咸淡水, 近岸底、中水层 <sup>d</sup>	杂食性, 主要以鱼虾为食	5 <sup>a</sup> +0 <sup>b</sup>
鳗鲡	<i>Plotosus lineatus</i>	海洋, 半咸淡水, 礁区 <sup>c</sup>	肉食性, 以小鱼及小型甲壳类为主	4 <sup>a</sup> +0 <sup>b</sup>
二长棘鲷	<i>Paerargyrops edita</i>	淡水, 半咸淡水, 底、中水层 <sup>c</sup>	肉食性, 以鱼虾类、沙蚕类、幼小软体管蛸类为食	4 <sup>a</sup> +4 <sup>b</sup>
蓝圆鲹	<i>Decapterusmaruadsi</i>	海水, 半咸淡水, 近岸中、上层 <sup>d</sup>	肉食性, 主要以浮游甲壳类和小型鱼类为食	4 <sup>a</sup> +5 <sup>b</sup>
鲮鱼	<i>Mugil cephalus</i>	海洋, 淡水, 半咸淡水, 底、中水层 <sup>c</sup>	杂食性, 以食硅藻和有机碎屑为主, 也食小鱼小虾和水生软体动物	5 <sup>a</sup> +4 <sup>b</sup>

转下页

接上页

带鱼	<i>Trichiurus lepturus</i>	海洋, 半咸淡水, 底、中水层 <sup>c</sup>	肉食性, 主要以鱼类和甲壳类为食	0 <sup>a</sup> +6 <sup>b</sup>
金线鱼	<i>Nemipterus virgatus</i>	海洋, 底、中水层 <sup>c</sup>	肉食性, 以甲壳类、头足类等为食	0 <sup>a</sup> +3 <sup>b</sup>
石斑鱼	<i>Epinephelus</i> sp.	海洋, 礁区 <sup>c</sup>	肉食性, 以底栖甲壳类、各种小型鱼类和头足类为食。	3 <sup>a</sup> +6 <sup>b</sup>
多齿蛇鲻	<i>Saurida tumbil</i>	海洋, 礁区 <sup>c</sup>	肉食性, 以鱼类, 甲壳类以及头足类为食	0 <sup>a</sup> +4 <sup>b</sup>
短尾大眼鲷	<i>Priacanthus macracanthus</i>	海洋, 礁区 <sup>c</sup>	杂食性, 主要食物为底栖动物、头足类、浮游甲壳类	0 <sup>a</sup> +6 <sup>b</sup>
褐篮子鱼	<i>Siganus fuscus</i>	海洋, 半咸淡水, 礁区 <sup>c</sup>	杂食性, 以藻类及小型底栖动物为主	0 <sup>a</sup> +4 <sup>b</sup>
海鳗	<i>Muraenesox cinereus</i>	海洋, 底层 <sup>d</sup>	肉食性鱼, 主要摄食虾、蟹、鱼类及部分头足类	0 <sup>a</sup> +3 <sup>b</sup>
龙头鱼	<i>Harpadon nehereus</i>	海洋, 半咸淡水, 底、中水层 <sup>c</sup>	杂食性, 以小鱼、小虾、底栖动物为食。	0 <sup>a</sup> +3 <sup>b</sup>
黑鲷	<i>Sparus macrocephalus</i>	海洋, 礁区 <sup>d</sup>	肉食性, 以小型鱼类、虾类、贝类和环节动物为食	0 <sup>a</sup> +6 <sup>b</sup>
白姑鱼	<i>Argyrosomus argentatus</i>	海洋, 底、中水层 <sup>c</sup>	肉食性, 以小型鱼类、甲壳类等为食	0 <sup>a</sup> +4 <sup>b</sup>

注: a 样品来自粤西地区流通环节; b 样品来自粤东地区流通环节; c 信息来源于网站 <http://fishbase.cn/>; d 信息来源于网站 <http://www.fao.org/>。

### 1.1.2 海水鱼样品运输、预处理和保存

海水鱼样品在 0 °C 下冷链运输至实验室, 洗净样品后, 取其肌肉组织 (>100 g/份), 匀浆, 分装于塑料瓶或密实袋中, 添加标签, -20 °C 保存<sup>[14]</sup>。1 个月内完成样品预处理及相关目标物的检测。

## 1.2 仪器设备与试剂

DMA-80 直接测汞仪, 意大利 Milestone 公司; 液相色谱-在线紫外消解-原子荧光光谱联用仪 (HPLC-online UV reduction-AFS), 北京普析通用仪器有限公司; 台式高速冷冻离心机, 德国 Sigma 公司; 超声波清洗机, 德国 Elma 公司; 超纯水处理系统, 美国 Millipore 公司; 电子天平, 瑞士 Mettler Toledo 公司。

汞标准液 (1000 µg/mL), 中国计量科学研究院; 甲基汞标准液 (63.6 µg/mL), 中国计量科学研究院; 鱼蛋白标准物质 (DORM-4, 总汞 0.412±0.036 mg/kg, 甲基汞 0.355±0.028 mg/kg), 加拿大国家研究院; 金枪鱼肌肉组织标准物质 (ERM-CE464, 总汞 5.24±0.10 mg/kg, 甲基汞 5.50±0.17 mg/kg), 欧洲委员会联合研究中心; 硝酸 (HPLC 级), 德国 Merck 公司; 甲醇 (HPLC 级), 德国 Merck 公司; L-半胱氨酸 (>98.0%), 上海阿拉丁生化科技有限公司; 盐酸 (优级纯), 广州化学试剂厂; 乙酸铵、氢氧化钾、硼氢化钾、氢氧化钠等固体药品 (优级纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司。

### 1.3 海水鱼样品总汞的测定

使用 DMA-80 直接测汞仪测定海水鱼样品总汞的含量。为扣除背景干扰, 样品舟空载时的信号响应值 (即吸光度值) 不高于 0.0005。准确称量 0.2 g (精确到 0.0001 g) 海水鱼组织于样品舟 (镍舟) 中, 置于 DMA-80 直接测汞仪进行总汞的测定, 每个样品平行测定三次, 该方法测得的值为汞的绝对值。

### 1.4 海水鱼样品甲基汞的测定

参考《食品中总汞及有机汞的测定》<sup>[15]</sup> 中的食品中甲基汞的测定方法, 并稍作改变, 测定海水鱼样品甲基汞的含量。准确称量 1.0 g (精确到 0.0001 g) 海水鱼组织于 15 mL 离心管中, 加入 10 mL 5 mol/L HCl, 超声辅助萃取 60 min, 于 4 °C 下 8000 r/min 冷冻离心 15 min, 取上清液 2 mL 于 5 mL 刻度试管中, 滴加 6 mol/L NaOH 溶液将 pH 调至 2~7, 加入 10 g/L L-半胱氨酸溶液 0.10 mL, 用超纯水定容至 5 mL, 上机测试前用 0.22 µm 水系滤膜过滤, 每个样品平行测定三次。

HPLC-online UV reduction-AFS 联机测样时的工作参数: (1) HPLC 条件: 普析 C18 (4.6×150 mm, 5 µm); 流动相 60 mmol/L 乙酸铵溶液 (含 5% 甲醇和 1g/L L-半胱氨酸), 流速 1.0 mL/min; 进样量 100 µL。(2) online UV reduction 条件: 紫外灯开; 泵速调至 40 r/min; 载流 10% 盐酸溶液; 氧化剂为水; 还原剂 0.5% 氢氧化钾 + 0.2% 硼氢化钾混合溶液。(3) AFS 工作参数: 负高压 270 V; 总电流 60 mA; 氩气作为载气和屏蔽气, 流量分别为 300 和 500 mL/min。

### 1.5 数据统计分析

数据表达采用均数(±标准偏差, 即±SD), 运用 SPSS22 和 Excel 2013 作为统计分析软件, 数据之间的差异采用非参数检验 (Kolmogorov-Smirnov test 和 Mann-Whitney test 等), 以  $p < 0.05$  作为具有统计学差异的判断标准, 以相关系数表示海水鱼总汞含量与甲基汞占总汞比例之间的关联, 鉴于测定的样品数量有限, 用 spearman 相关参数  $r$  和  $p$  (双尾) 来评估相关关系的显著性。采用 Excel 2013 或 Origin 8.5 软件绘制相关图表。

## 2 结果与分析

### 2.1 标准曲线与方法检出限

#### 2.1.1 总汞标准曲线

将 1000  $\mu\text{g/mL}$  的汞标准液, 用 2% 的硝酸逐级稀释成汞浓度分别为 0.5、1、2、5、10、15、20 和 25  $\text{ng/mL}$  的标准系列, 以及 25、50、100、150、200、300、400 和 500  $\text{ng/mL}$  的标准系列。以吸光度  $Y$  为纵坐标, 汞含量  $X$  为横坐标, 绘制 0~25  $\text{ng/mL}$  和 25~500  $\text{ng/mL}$  两条测定总汞的工作曲线, 并计算相关系数  $R^2$ 。工作曲线的回归方程分别为  $Y=0.04427831X-0.00044677X^2$  ( $R^2=0.9999$ )、 $Y=9.256885e^{-4}+8.129776e^{-4}X-1.5061e^{-7}X^2$  ( $R^2=0.9999$ )。以 2% 的硝酸为空白, 进行 10 次空白分析, 以 3 倍的

空白相对标准偏差计算仪器的检出限, 总汞的检出限为 0.02  $\text{ng/mL}$ , 定量范围为 0.02~500  $\text{ng/mL}$ 。

#### 2.1.2 甲基汞标准曲线

将原浓度为 63.6  $\mu\text{g/mL}$  的甲基汞标准液用流动相 60  $\text{mmol/L}$  乙酸铵溶液 (含 5% 甲醇和 1  $\text{g/L}$  L-半胱氨酸) 逐级稀释, 得到浓度为 0.5、1、2、3、4、5、6 和 7  $\text{ng/mL}$  的标准系列, 以峰面积  $Y$  为纵坐标, 甲基汞浓度  $X$  为横坐标, 绘制 0~7  $\text{ng/mL}$  测定甲基汞的标准曲线, 线性回归方程为:  $Y=12651.047852X-663.160217$  ( $R^2=0.9998$ )。以信噪比的 3 倍计算检出限, 甲基汞的检出限为 0.08  $\text{ng/mL}$ , 定量范围为 0.08~100  $\text{ng/mL}$ 。

### 2.2 方法的准确度和精密度

本研究采用测定鱼蛋白标准物质 DORM-4 和金枪鱼肌肉组织标准物质 ERM-CE464 两种生物标准参考物质的方法来反映方法的准确度和精密度, 进行方法的质量控制, 平行测定 3 个样品, 甲基汞和总汞的测定结果见表 2。结果表明, 采用此方法总汞和甲基汞的测定结果与标准参考值吻合, 相对误差小于 3%, 样品测定值的相对标准偏差 (RSD) 小于 3%, 说明了所选方法适用于当前样品总汞和甲基汞的测定, 其结果准确可靠, 精密度良好。

表 2 标准参考物质测定结果

Table 2 Results of standard reference materials

标准物质	DORM-4			ERM-CE464		
T-Hg 标准值/(mg/kg)	0.412±0.036			5.24±0.10		
T-Hg 测定值/(mg/kg)	0.41	0.42	0.42	5.19	5.22	5.31
相对误差/%	1.45			1.75		
RSD/%	1.82			1.17		
MeHg 标准值/(mg/kg)	0.355±0.028			5.50±0.17		
MeHg 测定值/(mg/kg)	0.35	0.36	0.36	5.44	5.56	5.58
相对误差/%	1.31			1.2		
RSD/%	1.76			1.39		

### 2.3 海水鱼总汞的含量分布特征分析

粤西某渔村和粤东某渔村海水鱼肌肉中总汞 (T-Hg) 含量的分布情况分别见图 1 和图 2。由图 1 可以看出, 粤西渔村海水鱼 T-Hg 含量范围为 11.32~156.00  $\text{ng/g}$ , 平均值 (±SD) 为 53.84 (±32.60)  $\text{ng/g}$ , 中位值为 49.95  $\text{ng/g}$ , 经 K-W 非参数检验, 11 种海水鱼的 T-Hg 含量存在显著差异 ( $p=0.0001$ ), 同品种不同个体海水鱼 T-Hg 含量均无显著差异 ( $p>0.05$ ), 这可能与同一时期所采集的同品种海水鱼

的尺寸大小趋同有关。此外, 海水鱼 T-Hg 含量可能还与鱼龄、食性、生长环境等密切相关<sup>[16,17]</sup>。食性是影响汞在水生生物体内富集的主要因素之一<sup>[18]</sup>, 不同食性鱼类汞浓度的差异主要是由食物源引起的<sup>[19]</sup>。经多独立样本的 K-W 检验 (H 检验), 在这些海水鱼中, 食性对粤西地区海水鱼总汞含量的影响是显著的 ( $\chi^2=9.20$ ,  $p=0.0100$ ), 并且海水鱼总汞含量按食性的大小排序为: 肉食性鱼类 (61.36±26.74  $\text{ng/g}$ ,  $N=32$ ) > 杂食性鱼类 (48.21±39.73  $\text{ng/g}$ ,  $N=19$ ), 但是样品量较少增加了这个排序的不确定度, 并且海底环境也可

能是这一排序的影响因素。有研究表明,经污染源排入水体中的汞主要沉积在底泥中<sup>[20]</sup>,致使生活在水体底层的鱼类接触到较高浓度的汞,底栖性鱼类鱼肉甲基汞含量与水体底泥汞含量呈明显正相关<sup>[21]</sup>,长期食用含汞沉积物的底栖动物更趋向于成为海底环境中甲基汞的归宿。因此,以藻类及小型底栖动物为主的杂食性鱼类如黄鳍鲷,要比肉食性鱼类如多鳞鱧、二长棘鲷等的总汞含量高。

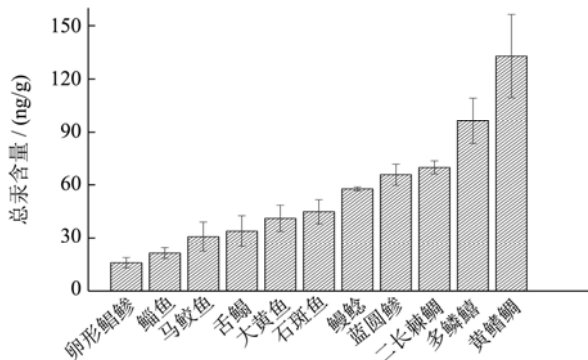


图1 粤西海水鱼肌肉中总汞(T-Hg)的含量分布

Fig.1 Total mercury(T-Hg) content in marine fish muscle from western Guangdong

由图2可以看出,粤东某渔村海水鱼 T-Hg 含量范围为 15.35~201.68 ng/g, 平均值(±SD)为 72.32 (±48.70) ng/g, 中位值为 59.33 ng/g, 经 K-W 非参数检验, 18 种海水鱼 T-Hg 含量存在显著差异 ( $p=0.0000$ ), 除带鱼 ( $p=0.0069$ ) 之外, 同品种不同个体海水鱼 T-Hg 均无显著差异 ( $p>0.05$ ), 这可能与同一时期所采集的同品种海水鱼的尺寸大小趋同有关。其中,海鳗的 T-Hg 含量最高,达到 201.68 ng/g。一般而言,食物链中肉食性鱼类的营养级较高,体内也更容易蓄积高浓度的汞<sup>[22,23]</sup>。带鱼和海鳗都属于凶猛肉食性鱼类,其体内汞含量受鱼龄的影响十分明显,相对于其他鱼类食物链等级较高,因此富集汞含量也较高,这一点与相关研究结论一致<sup>[24]</sup>。鱼体中的汞主要是通过食物摄取进入体内,而通过鱼腮上皮细胞从水中直接吸收的汞占鱼体汞含量的很少一部分<sup>[25]</sup>。鱼类体内汞的含量与食物种类及其能量转换效率密切相关<sup>[26,27]</sup>,因此,同一水体环境海水鱼汞含量的差异与其摄食习惯和生理特征有很大关系。经多独立样本的 K-W 检验 (H 检验),在这些海水鱼中,食性对粤东地区海水鱼总汞含量的影响是显著的 ( $\chi^2=18.24$ ,  $p=0.0001$ ),并且该区域海水鱼总汞含量按食性的大小排序与粤西的一致:肉食性鱼类 ( $81.21\pm 48.98$  ng/g,  $N=58$ ) > 杂食性鱼类 ( $69.51\pm 47.59$  ng/g,  $N=24$ ), 这一点也与相关研究结论一致<sup>[28]</sup>。

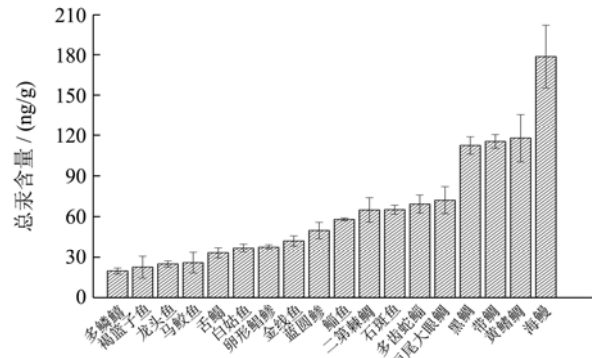


图2 粤东海水鱼肌肉中总汞(T-Hg)的含量分布

Fig.2 Total mercury(T-Hg) content in marine fish muscle from eastern Guangdong

粤东和粤西两个渔村的海水鱼样品总汞含量均低于总汞限量较严格的欧盟标准 0.5 mg/kg, 其中海鳗 T-Hg 含量最高,达到 201.68 ng/g。经非参数检验,粤东和粤西两个渔村的海水鱼样品 T-Hg 含量的总体分布无显著差异 ( $Z=0.99$ ,  $p=0.2795$ ), 其平均水平存在显著差异 ( $Z=-2.00$ ,  $p=0.0453$ ), 以粤东海水鱼总汞含量更高。

粤东和粤西两个渔村的相同海水鱼品种有卵形鲳鲹、多鳞鱧、黄鳍鲷、舌鲷、马鲛鱼、二长棘鲷、蓝圆鲹、鲷鱼和石斑鱼。对这9种海水鱼进行两独立样本的 K-S 检验。两地区的多鳞鱧 T-Hg 含量的差异有统计学意义 ( $Z=-1.55$ ,  $p=0.0453$ ), 两地区的鲷鱼 T-Hg 含量的差异有统计学意义 ( $Z=-1.49$ ,  $p=0.0235$ ), 其余均不具有统计学意义。这说明了多鳞鱧和鲷鱼两种海鱼的 T-Hg 含量表现出了地域差异。

### 2.4 海水鱼甲基汞占总汞的比值分布特征分析

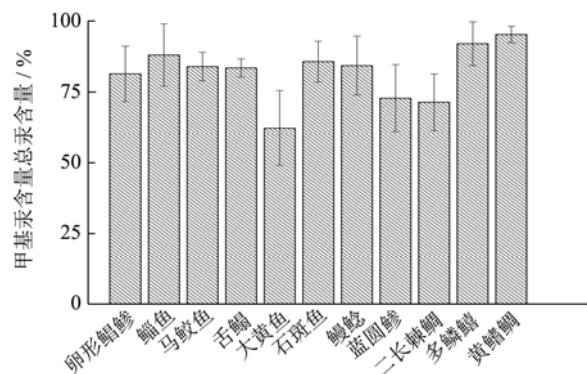


图3 粤西海水鱼肌肉中甲基汞与总汞比值(MeHg/T-Hg)分布  
Fig.3 Proportion of MeHg to T-Hg (MeHg/T-Hg) in marine fish muscle from western Guangdong

粤西某渔村的海水鱼肌肉甲基汞 (MeHg) 与总

汞(T-Hg)的比值分布情况见图3。该区域海水鱼 MeHg 含量范围为 11.05~158.30 ng/g, 平均值( $\pm$ SD)为 45.40 ( $\pm$ 31.86) ng/g, 中位值为 39.71 ng/g; 该区域海水鱼中 MeHg/T-Hg 的比值范围为 49.40%~99.80%, 平均值( $\pm$ SD)为 83.39 ( $\pm$ 13.50)%, 中位值为 83.80%, 该结果与浙江沿海海产品中汞形态的分布情况一致<sup>[29]</sup>。粤西 11 种不同品种海水鱼 MeHg/T-Hg 比值存在显著差异 ( $p<0.05$ )。

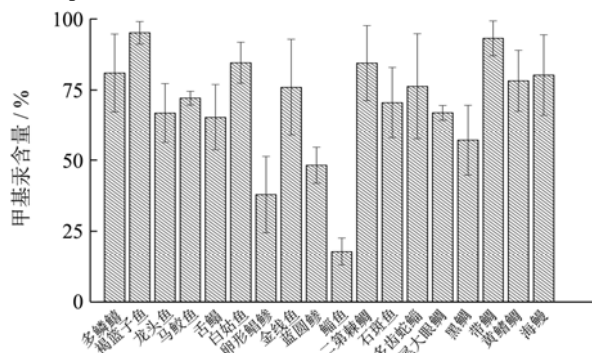


图4 粤东海水鱼肌肉中甲基汞与总汞比值(MeHg/T-Hg)分布  
Fig.4 Proportion of MeHg to T-Hg (MeHg/T-Hg) in marine fish muscle from eastern Guangdong

粤东某渔村的海水鱼肌肉 MeHg 与 T-Hg 比值的分布情况见图 4。该区域海水鱼 MeHg 含量范围为 8.32~200.20 ng/g, 平均值( $\pm$ SD)为 52.69 ( $\pm$ 44.30) ng/g, 中位值为 40.22 ng/g; MeHg/T-Hg 的比值范围为 12.88%~99.27%, 平均值( $\pm$ SD)为 72.93 ( $\pm$ 27.10)%, 中位值为 68.80%; 其中, 鳎鱼肌肉的 MeHg/T-Hg 比值最低, 平均值( $\pm$ SD)仅为 17.70 ( $\pm$ 4.80)%。粤东 18 种不同品种海水鱼的 MeHg/T-Hg 的比值差异具有统计学意义 ( $p<0.05$ )。

粤西和粤东两个渔村的海水鱼 MeHg/T-Hg 比值的总体分布差异具有统计学意义 ( $Z=2.54, p=0.0000$ ), 其平均水平也有显著差异 ( $Z=-3.18, p=0.0015$ ), 以粤西海水鱼 MeHg/T-Hg 比值更高。但是, 将粤东和粤西两个渔村的海水鱼 MeHg/T-Hg 比值的总体分布分别与正态分布 (Normal)、均匀分布 (Uniform) 和指数分布 (Exponential) 等比较后发现, 两个总体分布与这些分布均有显著差异 ( $p<0.05$ ), 未能确定海水鱼 MeHg/T-Hg 比值样本总体的分布类型。

粤东地区比粤西地区海水鱼 MeHg/T-Hg 比值范围跨度更大, 可能原因是鱼体内的汞形态分布情况可能存在地域差异<sup>[30-32]</sup>。本研究中, 粤东地区采集的海水鱼体长跨度大, 而随着鱼体长(鱼龄)的增大, MeHg 在海水鱼中的百分含量也随之增大<sup>[24]</sup>。对粤东和粤西两个渔村相同的 9 种海水鱼进行两独立样本的 K-S 检验, 发现两地区海水鱼 MeHg/T-Hg 比值的差异有统计

学意义的品种有卵形鲳鲹 ( $Z=-1.60, p=0.0117$ )、舌鳎 ( $Z=-1.41, p=0.0366$ )、马鲛鱼 ( $Z=-1.55, p=0.0165$ ) 和鳎鱼 ( $Z=-1.49, p=0.0235$ ), 其余 5 种海水鱼均不具有统计学意义。这说明了卵形鲳鲹、舌鳎、马鲛鱼和鳎鱼这 4 种海水鱼的 MeHg/T-Hg 比值表现出了地域差异, 暗示了鱼体汞形态分布情况存在地域差异现象。

## 2.5 海鱼 T-Hg 含量与 MeHg/T-Hg 比值的相关性分析

相关性分析结果表明, 除了卵形鲳鲹 ( $r=-0.6308, p=0.0156$ )、二长棘鲷 ( $r=-0.7619, p=0.0280$ ) 和鳎鱼 ( $r=-0.8333, p=0.0053$ ) 等 3 种海鱼, 其余纳入统计的 17 种海水鱼的 T-Hg 含量与 MeHg/T-Hg 比值均不具有显著相关性 ( $p>0.05$ ), 说明了 MeHg/T-Hg 比值可能在一定的范围内变化, 但是不受总汞含量分布的影响。

## 3 结论

综上所述, 运用 DMA80 直接测汞仪法和 HPLC-online UV reduction-AFS 法测定粤东和粤西渔村海水鱼样品总汞和甲基汞的含量, 结果表明: (1) 甲基汞是海水鱼肌肉主要的汞形态, 海水鱼肌肉 MeHg/T-Hg 比值接近 80%; (2) 两地区拥有 T-Hg 含量极大值的海水鱼为海鳗 (201.68 ng/g), 拥有 MeHg 含量极大值的海水鱼为蓝圆鲹 (200.20 ng/g), 鳎鱼肌肉的 MeHg/T-Hg 比值最低为 17.70 ( $\pm$ 4.80)%, 所有海水鱼样品 MeHg 含量均低于我国对食品甲基汞含量的限量值“鱼类 $\leq 0.5$  mg/kg, 肉食性鱼类 $\leq 1.0$  mg/kg”; (3) 两地区海水鱼总汞含量按食性的排序均呈现了以下规律: 肉食性鱼类>杂食性鱼类, 并且该规律具有统计学意义; (4) 海水鱼汞形态分布情况可能存在地域差异和品种差异。

## 参考文献

- [1] Ha E, Basu N, Bose-O'Reilly S, et al. Current progress on understanding the impact of mercury on human health [J]. Environmental Research, 2017, 152: 419-433
- [2] United Nations Environment Programme. Minamata Convention agreed by nations, press release [R]. Nairobi: UNEP, January 19, 2013
- [3] Hill E F, Jr S J. Oral and intramuscular toxicity of inorganic and organic mercury chloride to growing quail [J]. Journal of Toxicology & Environmental Health, 1987, 20(1-2): 105-116
- [4] Yasutake A, Matsumoto M, Yamaguchi M, et al. Current hair

- mercury levels in Japanese for estimation of methyl mercury exposure [J]. *Health Science*, 2004, 50(2): 120-125
- [5] Chain E P O C I. Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food [J]. *European Food Safety Authority Journal*, 2012, 10(12)
- [6] GB 2762-2017, 食品中污染物限量[S]  
GB 2762-2017, Maximum level of contaminants in foods [S]
- [7] Costal G, Fattori V. Report of the Joint FAO/WHO Expert Consultation on the Risks and Benefits of Fish Consumption: Health risk associated with fish consumption, focus on methylmercury, dioxins and dioxin-like PCBs [R]. Rome, Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization, 2010
- [8] Tong Y D, Zhang W, Hu X D, et al. Model description of trophodynamic behavior of methylmercury in a marine aquatic system [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 166(11): 89-97
- [9] Cui B, Zhang Q, Zhang K, et al. Analyzing trophic transfer of heavy metals for food webs in the newly-formed wetlands of the Yellow River Delta, China [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(5): 1297-1306
- [10] Wu T N. Distribution of methylmercury in a mercury-contaminated ecosystem [J]. *Practice Periodical of Hazardous Toxic & Radioactive Waste Management*, 2006, 10(4): 192-197
- [11] Lohren H, Blagojevic L, Fitkau R, et al. Toxicity of organic and inorganic mercury species in differentiated human neurons and human astrocytes [J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2015, 32: 200-208
- [12] Liu X J, Cheng J P, Song Y L, et al. Mercury concentration in hair samples from Chinese people in coastal cities [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(10): 1258-1262
- [13] Li M, Sherman L S, Blum J D, et al. Assessing sources of human methylmercury exposure using stable mercury isotopes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8800-8806
- [14] 梁春穗, 罗建波. 食品安全风险监测工作手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2012  
LIANG Chun-sui, LUO Jian-bo. Food safety risk monitoring manual [M]. Beijing: China Standard Press, 2012
- [15] GB/T 5009.17-2014, 食品中总汞及有机汞的测定[S]  
GB/T 5009.17-2014, Determination of total mercury and organic-mercury in food [S]
- [16] Cheng H F, Hu Y A. Understanding the paradox of mercury pollution in China: high concentrations in environmental matrix yet low levels in fish on the market [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9): 4695-4699
- [17] Ouédraogo O, Chételat J, Amyot M. Bioaccumulation and trophic transfer of mercury and selenium in African sub-tropical fluvial reservoirs food webs (Burkina Faso) [J]. *Plos One*, 2015, 10(4): e0123048
- [18] 路永正, 阎百兴, 李宏伟, 等. 松花江鱼类中汞含量的演变趋势及其生态风险评估[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(6): 2430-2433  
LU Yong-zheng, YAN Bai-xing, LI Hong-wei, et al. The evolution rule and ecology risk assessment of mercury in fish of Songhua River [J]. *Journal of Agriculture Environment Science*, 2008, 27(6): 2430-2433
- [19] Power M, Power G, Caron F, et al. Growth and dietary niche in *Salvelinus alpinus* and *Salvelinus fontinalis* as revealed by stable isotope analysis [J]. *Environmental Biology of Fishes*, 2002, 64(1-3): 75-85
- [20] 王明猛. 贵州富营养化水体沉积物汞甲基化及其影响因素[D]. 太原: 太原理工大学, 2015  
WANG Ming-meng. Mercury methylation and its influencing factors in eutrophication water in Guizhou [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015
- [21] 张明时, 王爱民, 赵小毛, 等. 乌江上游水域水生生物中甲基汞污染调研[J]. *贵州科学*, 1991, 9(2): 155-159  
ZHANG Ming-shi, WANG Ai-min, ZHAO Xiao-mao, et al. Investigation of methyl mercury pollution in aquatic organisms in upper reaches of Wujiang River [J]. *Guizhou Science*, 1991, 9(2): 155-159
- [22] Farias R A, Hacon S, Campos R C, et al. Mercury contamination in farmed fish setup on former garimpo mining areas in the Northern Mato Grosso State, Amazonian region, Brazil [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 348(1-3): 128-134
- [23] Marrugonegrete J, Verbel J O, Ceballos E L, et al. Total mercury and methylmercury concentrations in fish from the Mojana region of Colombia [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2008, 30(1): 21-30
- [24] Kainz M, Mazumder A. Effect of algal and bacterial diet on methyl mercury concentrations in zooplankton [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(6): 1666-1672
- [25] Hoffman D J, Rattner B A, Burton G A, et al. Handbook of Ecotoxicology [M]. 2nd ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2003

- [26] Hall B D, Bodaly R A, Fudge R J P, et al. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1997, 100(1-2): 13-24
- [27] Taylor D L, Kutil N J, Malek A J, et al. Mercury bioaccumulation in cartilaginous fishes from Southern New England coastal waters: Contamination from a trophic ecology and human health perspective [J]. *Marine Environmental Research*, 2014, 99(4): 20-33
- [28] 姚珩,冯新斌,闫海鱼,等.乌江洪家渡水库鱼体汞含量[J].*生态学杂志*,2010,29(6):1155-1160  
YAO Heng, FENG Xin-bin, YAN Hai-yu, et al. Mercury content of fish in Hongjiadu reservoir of Wujiang River [J]. *Journal of Ecology*, 2010, 29(6): 1155-1160
- [29] 梅光明,郭远明,张小军,等.浙江沿海海产品中汞形态分析测定与分布特征[J].*食品科学*,2015,36(24): 229-234  
MEI Guang-ming, GUO Yuan-ming, ZHANG Xiao-jun, et al. Analysis and distribution characteristics of mercury species in seafood from the coast of Zhejiang province [J]. *Food Science*, 2015, 36(24): 229-234
- [30] Zhu A, Zhang W, Xu Z, et al. Methylmercury in fish from the South China Sea: Geographical distribution and biomagnifications [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 77 (1-2): 437-444
- [31] Kinghorn A, Solomon P, Chan H M. Temporal and spatial trends of mercury in fish collected in the English-Wabigoon riversystem in Ontario, Canada [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 372(2-3): 615-623
- [32] Sluis M Z, Boswell K M, Chumchal M M, et al. Regional variation in mercury and stable isotopes of red snapper (*Lutjanus campechanus*) in the northern gulf of Mexico, USA [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2013, 32(2): 434-441