## 不同汞暴露水平地区鱼组织中汞和硒及其它元素的相关性

章佩群',陈春英'\*,赵九江',李柏',瞿丽雅',柴之芳'

(1. 中国科学院高能物理所核分析技术重点实验室 ,北京 100039 , E mail : chenchy @ihep. ac. cn ; 2. 贵州环境科学研究设计院 ,贵阳 550002)

摘要:用仪器中子活化分析法测定了贵州汞污染地区和北京地区(对照)鱼肝脏和肌肉组织中硒及其它多种元素的含量,用原子荧光法测定了样品中汞的含量,并对汞和硒及其它元素间的相关性进行了研究.结果发现,贵州和北京鱼样的绝大多数元素在肝脏和肌肉中的含量都存在显著性差异,且大多是肝脏中的含量大于肌肉中的含量.贵州汞污染地区鱼肝中的汞含量要比北京的高 25 倍,而前者鱼肌肉中的汞含量也要比后者高 5 倍,但未发现两地鱼样中的硒存在类似的差异.对鱼组织中所测定的其它大部分元素未见两地间存在显著性差异.在汞含量较低的情况下,鱼组织中汞与硒的摩尔比值随汞含量的增加而增加,但当汞含量增大到一定程度,汞与硒的摩尔比值的变化趋势就大大减弱,并趋于某一较高的恒定值(约 0.2).研究同一元素在鱼肝和肌肉中的相关性,仅发现溴、铷 2 个元素在鱼肝和鱼肌肉中有较强的线性正相关.在贵州和北京两地的鱼肝和肌肉组织中,虽然有不少元素间存在一定的相关性,但贵州鱼肌肉的汞与硒之间存在的相关性最强,贵州鱼肝的汞与硒间也存在较强的相关性;而在北京鱼组织中,仅鱼肝的汞与硒之间存在一定的相关性,鱼肌肉的汞与硒之间却未见有相关性存在.这一结果再次证实了汞暴露水平越高,硒对汞毒性的拮抗作用越明显.观察到的鱼组织中钾与钠,铯与铷等元素间显著的相关性可能与它们具有相似的理化性质有关.另外,在贵州和北京的鱼肌肉组织中均观察到铁与锌之间具有很强的线性正相关,这可用这 2 种元素在动物体中不同的生物学功能及在一定条件下它们间存在的拮抗作用来给予适当的解释.

关键词:鱼:汞:硒:微量元素:相关性

中图分类号: X174, O657.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004) 04-0149-06

# Correlation of Mercury, Selenium and Other Elements in the Tissues of Fishes from the Regions at Different Mercury Exposure Level

ZHANG Pei qun<sup>1</sup>, CHEN Churrying<sup>1</sup>, ZHAO Jiu jiang<sup>1</sup>, LI Bai<sup>1</sup>, QU Li ya<sup>2</sup>, CHAI Zhi fang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China E-mail: chenchy @ mail.ihep.ac.cn; 2. Guizhou Research and Designing Institute of Environmental Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The contents of selenium and other elements in fish liver and muscle tissues collected from mercury polluted area of Wanshan, Guizhou province of China and non-known mercury polluted one of Beijing were determined with instrumental neutron activation analysis, and that of mercury was determined with atomic fluorescence spectrometry. The correlation among the determined elements, especially between mercury and selenium, in the fish tissues were studied. For most of the elements significant difference of elemental content was found between tissues of liver and muscle, and mostly the content in liver was higher than that in muscle. It was interesting to note that the average content of mercury in Guizhou fish liver was 25-fold higher than that in Beijing one, and 5fold higher in Guizhou fish muscle than that in Beijing one. For most of the elements no significant difference on the average content was found between the same tissues of the two areas . The molar ratio of Hg/Se increased with the increasing of Hg content at the low Hg level, but the alteration trend became gently and reached to a higher constant value (about 0.2) at the higher Hg level. Only the element of bromine and rubidium was found to have strong linear correlation between the two different tissues of liver and muscle. Though certain correlation existed a mong the different elements of fish tissues from the two areas, the most significant and the closest one existed between the mercury and selenium of muscle tissue of Guizhou fishes. A closer correlation was also found between them of liver tissue of Guizhou fishes. As for Beijing fish tissues, the correlation of mercury and selenium only existed in liver but no correlation of them was found in muscle. Our results confirm the fact that a certain interaction exists between mercury and selenium in organisms including fish, and it is more evident as the mercury exposed level is higher. Some significant correlation was also observed between other elements, such as potassium and sodium, cesium and rubidium, iron and zinc, in fish tissues and it could be well explained by their similar chemical and physical properties or their different biological functions.

 $\boldsymbol{K\!e\!y}$  words: fish; mercury; selenium; trace elements; correlation

收稿日期:2003-10-01;修订日期:2004-01-07

基金项目:国家自然科学基金项目(20071032);国家"十五"科技攻关项目;中国科学院重要方向性项目(KJCX2-N101)

作者简介:章佩群(1944~),女,浙江宁波人,副研究员,主要从事核分析技术在环境和生命科学中的应用研究.

汞是地球上最重要的环境污染物之一,且通过 食物链有高的生物富集度.它主要通过对中枢神经 系统的毒害、引起一系列神经、精神疾病症状,对人 和动物的健康危害极大[1,2].硒是一种重要的生物 必需微量元素,它主要通过抗氧化性、调节甲状腺新 陈代谢和细胞生长等功能对生物体起着重要的生 理 生化作用[3].已有大量的报道表明硒对很多重 金属、如砷、镉、汞、铅等的毒性具有拮抗作用、特别 是硒与汞在生物体的不同组织中的共蓄积、它们间 的相互作用机制、生物体中1:1 硒 汞复合物的形成 及其存在形式等更是科学界长期以来普遍关注的问 题.早在上世纪 70 年代 Koe man 等人[4]就报道过荷 兰近海海豹的肝脏中蓄积了大量汞,而海豹却没有 异常表现,进一步研究发现海豹体内硒含量也异常 的高,认为硒可能对汞有拮抗作用.Falnoga 等人[5] 对生活在汞暴露程度不同环境中的死者尸检中发 现,人体脏器中汞与硒的摩尔比值随汞含量的增高 而趋于1,表明硒与汞在生物体内可能具有某种内 在联系.再有,Suzuki 等人[6]通过动物试验认为汞与 硒可与血浆中的硒蛋白 P 形成{(Se Hg), }, , ... 硒蛋 白 P 复合物(n=100, m=35).

我国贵州省是世界上最重要的汞生产地区之一,估计仅这一地区排入大气中的汞就占全球人为排入大气中总汞量的12%<sup>[7]</sup>.贵州汞污染环境在全国乃至世界十分典型,造成这一地区严重汞污染的原因除汞资源的开发和冶炼外,还有以煤炭为主的能源开发利用和化工工业生产中汞的流失.贵州万山地区是国内最大的汞和汞产品系列生产基地,其鼎盛时期年产汞量高达千吨,与此同时含汞废气、废水、废渣的大量排放已对周边环境造成严重污染.由于生物的富集作用,汞污染区的鱼体内往往有比正常地区高得多的汞含量,一般认为,食用被汞污染的鱼是人群受高汞暴露的重要途经之一.

笔者对汞与硒在汞暴露水平不同的贵州和北京地区猪脏器和它们的亚细胞组分中的分布发现,贵州汞污染区猪脏器及它们的亚细胞组分中的汞和硒水平均高于北京地区相应的样品,而且该2元素在猪脏器组织及它们亚细胞组分中的分布模式也随两地区汞暴露程度的不同而有所不同<sup>81</sup>.在研究中还发现,猪脏器亚细胞组分中的 Hg/Se 摩尔比值在低汞水平时较低,而随汞水平的提高逐渐增高并趋于一较高的恒定值.同时,笔者也曾报道过<sup>91</sup>,由于上述两地区汞暴露水平的差异,不仅使这两地区猪肝、肾上清液中的汞与硒含量明显不同,而且它们的蛋白质组分中汞和硒的分布模

式也有所不同.这些在生物的脏器.亚细胞及分子水平上的汞与硒研究结果均充分表明汞与硒在生物体的新陈代谢中存在着一定的关系.

鱼对汞有较高的生物富集度,鱼体中的汞常用来评价环境中的汞暴露水平.本工作旨在通过对贵州汞污染地区和作为对照的北京地区鱼肝和肌肉组织中汞。硒及其它多种元素的测定,研究不同汞暴露状态下鱼组织中汞和硒及其它元素间的相关性,从而为进一步揭示生物体内硒与汞,以及其它元素间的相互作用提供有意义的信息.

### 1 材料与方法

#### 1.1 鱼样采集与处理

取贵州万山汞矿地区鱼塘中养殖的鱼 10 尾(1 尾花鲢 [ Aristichthys nobilis Richardson, 1845 ] 4 尾草鱼 [ Genopharyngodon idllus Valenciennes, 1844 ] 5 尾鲤鱼 [ Cyprinus carpio Linaeus, 1758 ]),并从市场购得北京地区养殖的上述同样品种、同样数量的鱼.鱼在鲜活的状态下宰杀,取出肝脏;去鳞,去皮,从每条鱼背部切取肌肉约 100 g,剔去鱼刺.取下的鱼肝和肌肉均用去离子水淋洗 3 遍,用干净的滤纸轻轻吸去表面水分,装入经严格清洗过的聚乙烯小袋密封,置于 - 70 ℃深低温冰箱中保存.分析前,取出鱼肝和肌肉组织样品进行冷冻干燥,干透后用玛瑙研钵研碎,装入经酸浸泡、去离子水清洗,烘干的聚乙烯小瓶中待用.

#### 1.2 分析方法

鱼组织样品中的 Se 及其它元素 As、Au、Br、Cd、 K、La、Mo、Na、Ca、Co、Cr、Cs、Fe、Rb、Sc、Zn 的测量 采用仪器中子活化分析(INAA)法. 称取每种鱼组 织样品约 200 mg,用 2 层擦镜纸,2 层高纯铝箔包 严,在马弗炉下烘2h后取出,送中国原子能科学院 的重水反应堆照射.用于鱼样包装的擦镜纸具有轻 薄、体积小等优点,且选用的擦镜纸经多次检测,其 中微量元素含量很低,不会对样品的测量造成高的 本底,能保证 INAA 测量的准确度.样品在中子注量 率为 5×10<sup>13</sup>/(cm<sup>2</sup>•s) 条件下照射 8 h.取出后冷却 7~8 d,用高纯锗 Y 谱仪测定样品中 As、Au、Br、Cd、 K、La、Mo、Na 等元素的含量:继续冷却7~10 d后 测定样品中 Ca、Co、Cr、Cs、Fe、Rb、Sc、Se、Zn 等元素 的含量.元素的定量分析采用相对比较法,即将事先 用化学混合溶液制备的标准样品与待测样品在相同 条件下经受中子照射及 / 能谱测量,用标准参考物 质小牛肝 NIST 1577a、贻贝 GBW 08571 和马肾 IAEA H-8 作为分析的质量控制,本工作对 NIST

1577a 的 Cr 和 Sc 测定值与标准值相差较大,但考虑到该标准参考物质对这 2 元素定值的测量次数分别仅为 6 和 3 次,给出的标准偏差很大,本测定值尚在可接受的范围内 . 另外,本工作对 3 种标准参考物质中 Zn 的测定值均偏小,很可能是由于所用的化学标准 Zn 定值偏低而带来的系统偏差 . 为保证测量的可靠性,根据对标准参考物质中 Zn 的测量结果,本工作已对待测样品中 Zn 的测定值作了适当

修正.对标准参考物质中其它元素的测定值与标准值或参考值均符合较好(表1),表明用 INAA 方法测量结果的可靠性.鱼组织样品中微量元素汞的测定采用原子荧光法(北京吉大小天鹅仪器公司出品的 AFS-820 型双道原子荧光光度计).用标准参考物质马肾 IAEA H-8 和贻贝 GBW 08571 作为原子荧光法测汞的质量控制,结果显示,测定值与标准值符合也很好(表1).

表 1 若干种标准参考物质元素含量的测定结果(算术平均值 ±标准偏差) 1) / µg • g - 1

Table 1 Determination of elemental contents of some standard materials (average ±standard deviation) / μg•g·g·1

二丰	NIST	11577a	贻贝 G	BW 08571	马肾 IAEA H-8		
元素	测量值	标准值	测量值	标准值	 测量值	标准值	
As	< 0.08	0 .049 ±0 .007	6.5 ±0.3	6 .1 ±1 .1	< 0.3		
Au	< 0.0004	$0.004 \pm 0.003$	$0.009 \pm 0.001$		< 0.001		
Br	9.72)	$9.7 \pm 1.2$	83 ±13	(90)	$107 \pm 5$	$104 \pm 11$	
Cd	< 0.4	$0.43 \pm 0.04$	$4.0 \pm 0.2$	$4.5 \pm 0.5$	189 <sup>2)</sup>	189 ±5	
K	$9200 \pm 500$	$9700 \pm 600$	$3820 \pm 300$	$4240 \pm 190$	$10800 \pm 700$	$11700 \pm 750$	
La	< 0.01	(0.39)	$0.21 \pm 0.01$	(0.2)	< 0.03		
Mo	$3.7 \pm 0.5$	$3.4 \pm 0.2$	$0.42 \pm 0.10$	(0.6)	$1.85 \pm 0.30$	(2.18)	
Na	$2410 \pm 100$	$2330 \pm 160$	6110 ±90	$5820 \pm 140$	$9340 \pm 720$	$9600 \pm 300$	
Ca	101 ±35	121 ±8	$1250 \pm 130$	$1110 \pm 30$	$1010 \pm 270$	924 ±77	
Ce	< 0.09	(0.1)	$0.34 \pm 0.01$	(0.3)	< 0.08		
Co	$0.205 \pm 0.010$	$0.224 \pm 0.026$	$0.808 \pm 0.052$	$0.94 \pm 0.06$	$0.144 \pm 0.020$	(0.13)	
Cr	$0.37 \pm 0.05$	$0.2 \pm 0.1$	$0.69 \pm 0.04$	$0.57 \pm 0.08$	$0.25 \pm 0.02$	(0.24)	
Cs	$0.011 \pm 0.002$	$0.016 \pm 0.004$	$0.032 \pm 0.003$	(0.03)	$0.063 \pm 0.006$	(0.07)	
Fe	171 ±3	181 ±19	$207 \pm 16$	221 ±14	251 ±6	$265 \pm 15$	
Hg			$0.060 \pm 0.020$	$0.067 \pm 0.008$	$0.88 \pm 0.03$	$0.91 \pm 0.08$	
Rb	11 $.9 \pm 0.6$	$12.0 \pm 0.7$	$2.2 \pm 0.4$	(2)	21 .1 ±1 .5	$22.2 \pm 0.8$	
Sc	$0.0009 \pm 0.0002$	$0.0018 \pm 0.0011$	$0.052 \pm 0.005$	(0.05)			
Se	$0.78 \pm 0.02$	$0.71 \pm 0.03$	$3.32 \pm 0.06$	$3.65 \pm 0.17$	$4.41 \pm 0.69$	$4.67 \pm 0.30$	
Zn	$104 \pm 1$	122 ±5	$122 \pm 11$	138 ±9	$165 \pm 6$	$193 \pm 6$	

1)测量值为 3 次独立测定的算术平均值 ±标准偏差; 2)用作相对测量的标准;( )内值为参考值

#### 2 结果与讨论

表 2 列出了上述各 10 尾贵州和北京鱼的肝和 肌肉组织中  $H_g$ 、Se 等 18 种元素的含量,并用

Students't检验比较同一地区鱼样的肝脏和肌肉组织中元素含量的差异及2个不同汞暴露水平地区同种鱼组织中元素含量的差异。

从表2列出的结果可以看出,无论是贵州鱼样

表 2 贵州 .北京鱼肝和肌肉组织中元素含量测定结果比较 (算术平均值  $\pm$ 标准偏差) /  $\mu g^{\bullet} g^{-1}$ 

Table 2 Comparison of elemental contents in Guizhou and Beijing fish liver and muscle tissues / µg•g-1 贵州( N=10) t 检验(P值) 北京(N=10) 元素 贵州 北京 肝 肉 肝 肝 肉 肉 肝-肉 肝-肉 贵州-北京 贵州-北京  $0.20 \pm 0.05$  $0.15 \pm 0.02$  $0.25 \pm 0.14$  $0.32 \pm 0.16$ > 0.05 > 0.05 > 0.05 < 0.05 As Au  $0.0044 \pm 0.0041$  $0.0015 \pm 0.0006$  $0.0030 \pm 0.0017$  $0.0015 \pm 0.0016$ < 0.05 > 0.05 > 0.05 > 0.05 Br 2.91 ±1.73  $10.7 \pm 5.9$  $8.43 \pm 3.02$  $2.26 \pm 0.89$ < 0.001 < 0.001 > 0.05 > 0.05  $370 \pm 230$ 1700 ±1140  $410 \pm 140$  $1470 \pm 1000$ < 0.005 > 0.05 > 0.05 Ca < 0.005  $1.12 \pm 0.54$  $4.96 \pm 3.92$ < 0.2< 0.3< 0.001< 0.005> 0.05> 0.05Cd $0.159 \pm 0.090$  $0.022 \pm 0.012$  $0.127 \pm 0.116$  $0.024 \pm 0.023$ < 0.001 < 0.05 > 0.05 > 0.05 Co  $0.31 \pm 0.18$  $0.36 \pm 0.31$  $0.22 \pm 0.15$  $0.37 \pm 0.39$ > 0.05 > 0.05 > 0.05 Cr > 0.05 $0.031 \pm 0.001$  $0.058 \pm 0.055$  $0.028 \pm 0.012$  $0.072 \pm 0.037$ Cs > 0.05< 0.005 > 0.05 > 0.05 509 ±471  $678 \pm 401$  $23 \pm 11$ 17 + 8> 0.05 Fe < 0.001< 0.005> 0.050.818 ±1.101  $0.312 \pm 0.293$  $0.031 \pm 0.016$  $0.050 \pm 0.012$ < 0.05 Hg > 0.05 < 0.01 < 0.05  $12270 \pm 2880$  $18140 \pm 1260$  $10850 \pm 1370$  $18720 \pm 1490$ K < 0.001< 0.001> 0.05> 0.05  $0.098 \pm 0.064$ < 0.01 < 0.01 > 0.05 > 0.05 > 0.05 > 0.05 La < 0.01 Mo 1 51 ±1 8 < 0.11 43  $\pm 0$  52 < 0.3< 0.05< 0.001 > 0.05> 0.05 $3580 \pm 1020$  $1320 \pm 270$  $2470 \pm 620$  $1110 \pm 170$ < 0.001 < 0.01 > 0.05Na < 0.001Rb  $9.9 \pm 5.7$  $15.4 \pm 9.7$  $15.6 \pm 7.9$ 25 .8 ±12.2 > 0.05 < 0.05> 0.05 < 0.05 Sc  $0.0122 \pm 0.0110$  $0.0021 \pm 0.0025$  $0.0032 \pm 0.0019$  $0.0011 \pm 0.0002$ < 0.05 < 0.005 < 0.05 > 0.05 4.41 ±3.06  $0.58 \pm 0.47$ 5.02 ±3.29  $0.99 \pm 0.23$ < 0.005 < 0.005 > 0.05 < 0.05 Se 266 ±150  $22 \pm 7$  $242 \pm 133$  $19 \pm 6$ < 0.001 > 0.05 Zn < 0.001 > 0.05

还是北京鱼样,绝大多数元素在肝脏和肌肉组织中

的含量均存在显著性差异.除 Ca、Cs、K、Rb 等少数

几个元素是肌肉中的含量高于肝脏中的外,其余如Au、Br、Cd、Mo、Na、Co、Fe、Sc、Se、Zn等元素都是肝脏中的含量要大于肌肉中的含量.

值得注意的是贵州鱼肝中的 Hg 含量要比北京的高 25 倍,而前者鱼肌肉中的汞也要比后者高 5 倍.但贵州鱼肝和肌肉中的 Se 却未见比北京的高,相反,北京鱼肉中的 Se 比贵州的还要略高些.除贵州鱼肝中 Na 、Sc 的含量显著高于而 Rb 含量显著低于北京的外,其它绝大多数元素含量在两地鱼组织中未见有显著性差异.在汞含量较低的情况下(图1),鱼组织中汞与硒的摩尔比值随汞含量的增加而增加,但当汞含量增大到一定程度,汞与硒的摩尔比值的变化趋势就大大减缓,并趋于某一较高的定值(约 0.2).

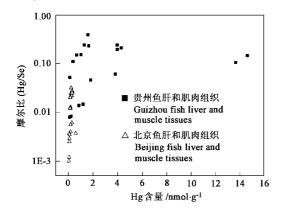


图 1 贵州和北京鱼组织中汞与硒摩尔比值与汞含量的关系 Fig.l Dependence of molar ratio Hg/Se with Hg content in Guizhou and Beijing fish tissues

用 SPSS 统计分析软件对同一种元素在鱼肝和鱼肌肉组织中的线性相关性及同一地区、同种鱼组织中不同元素间的线性相关性进行了研究.从同种元素在鱼肝和鱼肌肉组织中的相关性分析结果发现,元素 Rb、Sc、Br 和 K 在贵州的鱼肝和鱼肉中存在显著的线性相关性;元素 Rb 和 Br 在北京的鱼肝和鱼肉中存在显著的线性相关性.图 2 显示的是 Br、Rb 在两地鱼肝和肌肉中的相关性.

表 3~6 分别列出贵州和北京同种鱼组织中具有显著意义的不同元素间的相关性.从所得结果来看,贵州鱼肉的  $H_g$ 与 Se之间有极显著的强相关性 (r=0.963, P<0.0001),贵州鱼肝的  $H_g$ 与 Se之间也存在显著的较强的相关性(r=0.783, P<0.01);北京鱼组织中,仅有鱼肝的  $H_g$ 与 Se之间存在一定的相关性(r=0.750, P<0.05),而鱼肉的  $H_g$ 与 Se则未见有相关性存在.此外,在贵州鱼肝中,还有 Se

Zn、K-Na 等元素间也存在较强的相关性 .在贵州鱼肌肉中 ,还发现 Fe-Zn、Sc Se 等有较强相关性 .与贵州鱼组织相比 ,北京鱼组织中具有相关性的元素较多 .在北京鱼肝中 ,除 Hg Se 相关性外 , Cs-Zn、Rb-Zn、K-Na、Cs-K、Na-Zn 等也有较强的相关性 .在北京鱼肌肉中 ,尽管 Hg Se 之间未见有相关性存在 ,但仍有 Fe-Zn、Cs-Rb、Br-Cs、Co-Rb、Hg Sn Co-Cs 等具有较强相关性 .

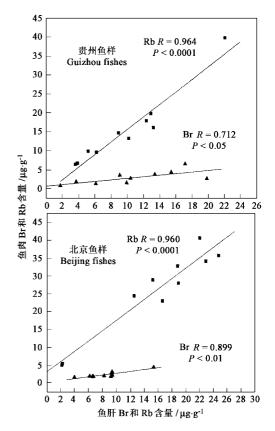


图 2 Br 和 Rb 在鱼肝和鱼肉中的相关性

Fig. 2 Correlation of Br and Rb content between fish liver and muscle tissues

由于不同元素在生物体内的生理、生化功能不同,而生物体内不同脏器、组织新陈代谢过程、途径也不相同,导致同种元素在体内的分布也不可能相同。就鱼肝和肌肉比较而言,肝脏是新陈代谢的重要器官,参与鱼体内一些重要蛋白质、酶和核酸的合成和转化,并起着能量储存和解毒等重要作用,因此,导致很多生物必需或有毒微量元素在肝脏内有较高的含量,这是生命过程必需和必然的结果。我们的结果显示,一些重要的必需元素(如 Fe、Mo、Se、Zn等)和有毒元素(如 Cd等)都是鱼肝中的含量要远高于肌肉中的含量。相对来说,鱼肌肉主要参与机体的运动和支撑,因此,除体内电解质中存在较多的元素如

Zn

#### 表 3 贵州鱼肝中某些元素含量的相关性(r)

Table 3 Correlation of some elemental contents of Guizhou fish liver tissue

10010	5 0011010		501110 01	o momai	ome mo	or Guizin	04 11011 1	
Zn						$0.838^{2)}$		
Se	0	).783 <sup>2)</sup>						
Sc	$0.697^{1)}$							$0.838^{2)}$
Rb	$0.639^{1}$							
Na			0.780 <sup>2)</sup>					
K				$0.780^{2)}$				
Hg							0.7832)	
Co					0 .6391)	0.6971)		
	Co	Hg	K	Na	Rb	Sc	Se	Zn

1) P < 0.05; 2) P < 0.01

Ca、K、Cs、Rb 等在肌肉组织中的含量要高于肝脏的外,其余元素的含量都比肝脏的要低.

表 4 贵州鱼肌肉中某些元素的相关性(r)

Table 4	Correlation of some ele	mental contents of Guizhou fish muscle tissue
Zn	0 .87	13 <sup>3)</sup>
Se		$0.963^{3)} 0.704^{1)}$
Sc		$0.704^{1)}$
Hg		$0.963^{3)}$
Fe		0 .873 <sup>3)</sup>
Co	0 .6871)	
Br	$0.687^{1)}$	

Hg

1) P < 0.05; 3) P < 0.001

表 5 北京鱼肝中某些元素的相关性(r)

Table 5 Correlation of some elemental contents of Beijing fish liver tissue

Zn	0.8092)				0.7011)	0 .765 <sup>2)</sup>				
Se			$0.750^{1)}$							
Sc	$0.630^{1)}$									
Rb	$0.659^{1)}$	- 0 .697 <sup>1)</sup>							$0.765^{2)}$	
Na				0 .741 2)					0.7011)	
K	$0.730^{1)}$				$0.741^{2)}$					
Hg								$0.750^{1)}$		
Fe						- 0.6971)				
Cs				$0.730^{1)}$		$0.659^{1)}$	$0.630^{1)}$		$0.809^{2)}$	
	Cs	Fe	Hg	K	Na	Rb	Sc	Se	Zn	

1) P < 0.05; 2) P < 0.01

表 6 北京鱼肌肉中某些元素的相关性(r)

Table 6 Correlation of some elemental contents of Beijing fish muscle tissue

Zn				$0.932^{3)}$	$0.714^{1)}$					
Se	- 0.661 <sup>1)</sup>					$-0.640^{1}$				
Rb	- 0.6411)	- 0.7241)	$0.838^{2)}$							
K								- 0 .640 <sup>1)</sup>		
Hg									$0.714^{1)}$	
Fe									$0.932^{3)}$	
Cs	$-0.756^{2)}$	$-0.712^{1)}$					$0.838^{2)}$			
Co			- 0.7121)				- 0.7241)			
Br			- 0.756 <sup>2)</sup>				- 0 .6411)	- 0.6611)		
	Br	Co	Cs	Fe	Hg	K	Rb	Se	Zn	

1) P < 0.05; 2) P < 0.01; 3) P < 0.001

尽管贵州和北京两地汞暴露水平差异很大,导致贵州鱼肝和肌肉中的汞含量都远高于北京的外,对大多数元素而言,未见两地间存在显著性差异.所以,就总体水平来说,两地汞暴露程度的差别,并未直接导致鱼组织内其它元素含量的明显差别,甚至包括一般认为关系较密切的硒.由于硒是重要的生物必需元素,其在生物体组织中的含量随个体差异较小,贵州的高汞水平并未导致该地区鱼总体平均硒水平的增高.而北京鱼肌肉中的平均硒含量还略比贵州的高,这可能与北京鱼饲料中的硒含量较高有关.

图 1 所示的贵州和北京鱼组织中汞与硒的摩尔

比值随汞含量的变化趋势与笔者先前报道的对上述两地猪脏器亚细胞组分的研究结果[8]很相似,也与Falnoga等人[5]对生活在汞暴露程度不同地区人体脏器尸解样品中汞与硒的摩尔比值随汞含量的变化趋势相类似,由此表明,硒与汞的共蓄积现象在汞含量较高的鱼体内也同样存在.但在高汞状态下所趋的恒定摩尔比值随研究对象而有所差异,这很可能与汞暴露水平和汞蓄积时间长短不同有关.

本研究还考察了同一元素在鱼肝和肌肉组织中的相关性.在所分析的 18 种元素中,仅有元素 Rb、Br在两地的鱼肝和鱼肌肉中均存在很强的相关性.尽管肝脏和肌肉在鱼的新陈代谢中作用不同,但这

2 个元素在动物的任何特定器官和组织内未见有明显的蓄积现象,鱼种的差别和鱼体的营养状况决定了它们在肝脏和肌肉中同时呈高或低的状态,也就导致它们在两地的鱼肝和肌肉组织中均有强的相关性.

尽管贵州和北京鱼肝和肌肉组织中有不少元素间存在一定的相关性,但相关性最强的还是贵州鱼肉中的硒与汞,贵州鱼肝中的硒与汞也有较强的相关性.而北京鱼组织中,只有肝脏中的硒与汞存在一定的相关性,肌肉中则未见有这种相关性存在.由此看来,只有在高汞暴露条件下,生物体内较高的汞水平才需要由硒的拮抗作用来解除其部分毒性,从而导致生物体内较高的硒水平;而在低汞状态下,生物体内硒的水平基本上只由其所生存的环境硒水平和硒本身在生理过程中的需求决定,而与汞含量无一定关系.

对理化性质相似的同族元素,如 K- Na,, Cs- Rb 等,由于它们在生物体中很容易相互替代,它们间存 在较强的相关性也就不难理解,如贵州和北京的鱼 肝中存在的 K- Na 相关和北京鱼肝和肌肉中都存在 的 Cs- Rb 相关就属这一原因 .在某些有毒元素和必 需元素间,有可能存在拮抗作用,由于生物体自平衡 的需要,导致它们间具有密切的相关性,本文观察到 的鱼肝、鱼肌肉组织中 Se-Hg 相关性就可能源于元 素的这种特定的性质和功能,再有,无论是贵州还是 北京鱼样,它们的肌肉组织中的 Fe 和 Zn 之间都存 在很强的相关性,而它们在肝组织中则未见有明显 相关性.作为重要的生物必需微量元素铁和锌.它们 在生物体内具有不同的新陈代谢过程和不同的生 理 生化作用 因此 在新陈代谢活跃的鱼肝脏组织 中,两者几乎没有相关性,而在新陈代谢相对不太活 跃的肌肉中,该2种元素的含量更容易因鱼种类和 鱼个体营养状况的差异,导致它们在肌肉组织中的 蓄积会同时呈高或低的水平.也有不少研究报道这 两元素容易在生物体内发生拮抗作用[1,10],故另一 可能的解释是在一定状态下高铁水平通过产生氧自 由基对机体产生损伤和锌的抗氧化作用对机体的保 护功能,由于生物体的自平衡作用,导致鱼肌肉组织 中蓄积的铁与锌有强的线性正相关. Ren Minggin 等人[11]最近在用核子微探针对兔的动脉硬化实验 中明显地观察到铁和锌对机体的这种相反作用。

由于生物体内元素间的相关关系不一定是因果

关系,也可能仅是表面上的伴随关系,在目前对这种相关性的原因知之甚少的情况下,相关分析的结果有助于寻找出生物体内的元素间存在这种相关性的原因,从而便于探索生物体内各种元素间的内在联系,这对生命科学中的微量元素研究显然是很有意义的.生物体内元素间相互作用的形式既受不同元素的理化性质、存在状态和它们在生物体不同器官、组织中的功能和作用的影响,同时也与必需元素的营养水平和有毒元素的暴露水平等因素有关,因此对生物体内元素相关性的存在、起因及其对生物体的营养和健康状况意义等的认识具有一定的复杂性,这方面的研究仍有待不断深化和发展.

#### 参考文献:

- [1] 王夔 主编. 生命科学中的微量元素(第二版)[ M]. 北京: 中国计量出版社,1996. 894~921.
- [2] [日]喜田村正次,近藤亚臣,等.汞[M]. 北京:原子能出版 社,1988.367~405.
- [3] 王夔 主编. 生命科学中的微量元素(第二版)[M].北京:中国 计量出版社,1996.624~655.
- [4] Koeman J H, Van de ven W S M, de Goeij J J M, et al. Mercury and selenium in marine mammals and birds[J]. Sci. Total Environ., 1975, 3:279 ~ 287.
- [5] Falnoga I, Tusek-Znidaric M, Horvat M, Stegnar P. Mercury, selenium, and cadium in human autopsy samples from Idrija residents and mercury mine workers [J]. Environ. Res. (Section A), 2000, 84:211 ~ 218.
- [ 6 ] Suzuki K T, Sasakura C, Yoneda S. Binding sites for the ( Hgr Se) complex on selenoprotein P[ J ]. Biochim. Biophys. Acta, 1998, 1429:102 ~112.
- [7] Horvat M, Nolde N, Fajon V, et al. Total mercury, methyl mercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China [J]. Sci. Total Environ., 2003, 304: 231 ~ 256.
- [8] Zhao J J, Chen C Y, Zhang P Q, et al. Preliminary study of selenium and mercury distribution in some porcine tissues and their subcellular fractions studied by NAA and HG AFS[J]. J. Radiochem. Nucl. Chem., 2004, 259:459 ~ 463.
- [9] 赵九江,章佩群,陈春英,柴之芳,瞿丽雅,李梅. 汞与硒在不同汞暴露地区猪肝脏和肾脏蛋白质中的分布[J]. 中国生物化学与分子生物学报,2003,19:377~382.
- [10] Lind T, Lonnerdal B, Stenlund H, et al. A community-based randomized controlled trial of iron and zinc supplementation in Indonesian infants: interactions between iron and zinc[J]. Am. J. Clin. Nutr., 2003, 77:883~890.
- [11] Ren M, Watt F, Huat B T K, Halliwell B. Correlation of iron and Zinc levels with lesion depth in newly formed atherosclerotic lesions [J]. Free Radical Biology & Medicine, 2003,  $34:746 \sim 752$ .