

# 甲基汞在鲳鱼中的积累规律初探

刘琳娟, 陆亮

(江苏省南通环境监测中心, 江苏 南通 226000)

**摘要:**建立了气相色谱-冷原子荧光光谱法测定鲳鱼中甲基汞质量比的方法,并通过比较南通海域常见鲳鱼的鱼肉、鱼皮、鱼鳃和鱼内脏的甲基汞质量比水平,初步推断其在鲳鱼体内的富集规律。结果表明:在0~1 000 pg范围内甲基汞标准曲线为 $y = 567.3543x - 545.7338$ ,  $r \geq 0.9999$ ,检出限为0.03 ng/kg。甲基汞在鲳鱼各部位的质量比为2.11~20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , RSD < 5.0%,加标回收率为74.6%~81.0%,且分布规律为鱼肉 > 鱼皮 > 鱼鳃 > 鱼内脏。该方法前处理简单、精密度和准确度较好,适用于鲳鱼中甲基汞的测定。

**关键词:** 鲳鱼; 甲基汞; 气相色谱-冷原子荧光光谱

中图分类号: X835; O657.7<sup>+1</sup>

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2019)02-0038-03

## Study on the Accumulation of Methylmercury in Pomfret

LIU Lin-juan, LU Liang

(Jiangsu Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226000, China)

**Abstract:** A method for the determination of methylmercury in pomfret by Gas Chromatography-Cold Atomic Fluorescence Spectrometry was established. The enrichment rule of methylmercury in pomfret was preliminarily deduced by comparing the contents of methylmercury in the flesh, skin, gill and viscera of common pomfret in Nantong sea area. The results showed that the calibration curve of methylmercury in the range of 0~1 000 pg was  $y = 567.3543x - 545.7338$ ,  $r \geq 0.9999$ , and the detection limit was 0.03 ng/kg. The mass fraction of methylmercury in all parts of pomfret was 2.11~20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , RSDs were less than 5.0%, and the recovery rate were in the range of 74.6%~81.0%. The distribution pattern was flesh > skin > gill > viscera. The method is simple, accurate and suitable for the determination of methylmercury in pomfret.

**Key words:** Pomfret; Methylmercury; Gas Chromatography - Cold Atomic Fluorescence Spectrometry

汞是一种有毒的重金属,进入海洋生物后部分形成毒性更大的有机汞,而甲基汞比无机汞易被吸收且排泄缓慢,在海洋生物中富集到很高的浓度,通过生物链危害人类健康。陈宵等<sup>[1]</sup>用直接测汞仪法和高效液相色谱-在线紫外消解-原子荧光光谱法测定了广东沿海地区粤东某渔村海水鱼甲基汞质量比为8.32~200.20 ng/g,粤西某渔村海水鱼甲基汞质量比为11.05~155.60 ng/g。秦英等<sup>[2]</sup>用液相色谱-原子吸收法测定舟山海域海鱼,乙基汞均未检出,甲基汞质量比均值为1.00~166.6 ng/g。美国环保总署的研究数据表明:几乎所有的海产品都含有一定量的汞。各国针对水产品中总汞和甲基汞质量比都有严格的限量标准:国际食品法典委员会限定鱼类产品中甲基汞的质量比为0.5 mg/kg;日本限定鱼类产品中甲基汞质量比 $\leq 0.3$  mg/kg;美

国限定鱼和贝类产品中甲基汞质量比 $\leq 0.3$  mg/kg;我国限定鱼类产品中甲基汞质量比 $\leq 0.5$  mg/kg。因此测定鱼类中的甲基汞质量比并了解其在组织中的分布规律显得尤为重要。

目前,原子光谱法、毛细管电泳法、气相色谱法、气相色谱-冷原子荧光光谱法等均可用于测定有机汞化合物。其中,原子光谱法<sup>[3]</sup>测定烷基汞,灵敏度较高,但预处理繁琐,且测定的常常是有机汞总量,实际应用较少。毛细管电泳法<sup>[4]</sup>测定烷基汞受进样量的限制,最低检出浓度往往过高,且仪器昂贵。气相色谱法<sup>[5]</sup>特别是毛细管气相色谱法,具有很强的分离能力,虽可直接测定甲基汞,但

收稿日期:2018-11-05;修订日期:2019-01-18

作者简介:刘琳娟(1979—),女,高级工程师,本科,从事环境监测工作。

需要用巯基棉富集,回收率较低。而气相色谱-冷原子荧光光谱法利用衍生化-吹扫捕集-气相色谱分离-高温裂解-冷原子荧光检测器检测,将衍生后的烷基汞通过吹扫捕集、快速加热后经过气相分离、高温裂解成汞单质,由冷原子荧光检测器检测,方便快捷。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器:Merx-M 型全自动烷基汞分析仪(美国 Brooks Rand Lab);KQ-500 型超声波仪(昆山市超声仪器有限公司);移液枪(200  $\mu$ L、1 mL,德国赫斯曼公司);XP 504 型分析天平(上海梅特勒-托利多国际贸易有限公司);Bagmixer 400 型拍击式匀质器(法国 Interscience 公司)。

试剂:65.0  $\mu$ g/g 氯化甲基汞标准贮备溶液(中国计量科学研究院);2 mol/L 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(美国 Brooks Rand Lab);丙基化试剂:1% 四丙基硼化钠(美国 Brooks Rand Lab);高纯氮气、氩气(99.999%,南通天源气体有限公司);25% NaOH 溶液(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司);10% 盐酸溶液(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司);超纯水(18 M $\Omega$ ·cm,美国 Millipore 公司);0.45  $\mu$ m CN-CA 混合纤维素滤膜(杭州火炬西斗门膜工业有限公司)。

### 1.2 前处理过程

将鲳鱼(采集于南通洋口港和启东港)洗净、晾干,先把鱼皮剥离、切成细末;鱼肉去骨后用拍击式匀质器打成肉泥;鱼鳃切成细末;鱼内脏也用拍击式匀质器打成糊状。以上 4 个部位分别用电子天平称取约 5 g 鲜样于聚四氟乙烯比色管中,加入 25% NaOH 溶液 20 mL 后于 60 $^{\circ}$ C 超声波仪中超声 2 h,静置过夜。然后用注射器抽取液体 5 mL 于 100 mL 具塞比色管中,用 10% 盐酸调节 pH 值至 6~8<sup>[6]</sup>,定容。摇匀后用 0.45  $\mu$ m 滤膜抽滤,并取 100  $\mu$ L 滤液至 40 mL 经高温净化的棕色进样瓶中,再加入 0.3 mL 缓冲溶液、40 mL 超纯水、50  $\mu$ L 1% 四丙基硼化钠后,再加满超纯水,旋紧瓶盖,摇匀,反应 20 min 后待测。

### 1.3 仪器条件

气体条件:载气(Ar)流量 35 mL/min;吹扫气流量 350 mL/min。定性条件:甲基汞保留时间 1.8 min,乙基汞保留时间 4.2 min,总分析时间

10 min。温度条件:色谱分离温度 42 $^{\circ}$ C;裂解温度 700~900  $^{\circ}$ C;Tenax 管加热温度 450~500  $^{\circ}$ C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线与检出限

配制甲基汞质量为 0.0,0.5,1.0,5.0,10.0,50.0,100,500 和 1 000 pg 的系列甲基汞标准溶液,以甲基汞的绝对质量对峰面积进行线性回归,得到标准曲线,线性方程为  $y = 567.3543x - 545.7338$ ,在该线性范围内相关系数  $r = 0.9999$ 。

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2010),在 30 mL 纯水中,加入 0.5 pg 甲基汞标准溶液,重复测定 7 次空白水样(表 1)。计算得出甲基汞的检出限为 0.030 ng/kg,方法灵敏度较高。

表 1 甲基汞检出限计算

编号及参数	测定结果	ng/kg
1	0.100	
2	0.104	
3	0.088	
4	0.096	
5	0.086	
6	0.108	
7	0.109	
平均值	0.099	
标准偏差(S)	0.010	
检出限	0.030 <sup>①</sup>	

① 检出限取 5 g 鲜样计算得出。

### 2.2 实际鱼样的测定

根据 1.2 前处理方法,选择采集于洋口港(港口 1)和启东港(港口 2)的鲳鱼的 4 个部位分别用气相色谱-冷原子荧光光谱法<sup>[7]</sup>测定甲基汞含量,并对鱼皮做 6 次平行测定,RSD 为 2.7%~3.5%,且在港口 1、2 的鱼皮试样中分别加入 50 和 20 pg 甲基汞做加标回收实验,加标回收率为 74.6%~81.0%,数据结果见表 2,鱼样(港口 1)各部位甲基汞色谱图见图 1(a)(b)(c)(d)。

由图 2 可知,鲳鱼体内甲基汞在不同部位的累积量为:鱼肉>鱼皮>鱼鳃>鱼内脏,说明鲳鱼的身体组织中肌肉对甲基汞的富集作用最强。其原因可能是污染物进入鱼体的主要途径主要有摄食、体表渗透和腮黏膜吸附,沉积在水中的无机汞在微生物的参与下能转换成剧毒的甲基汞并连续不断地释放到水体中<sup>[8]</sup>。甲基汞首先由鱼鳃吸收或吸

表 2 鱼样的不同部位甲基汞的测定结果及回收率<sup>①</sup>

类别	$\rho$ (甲基汞)/(ng·L <sup>-1</sup> )	$m$ (样品)/g	$\omega$ (甲基汞)/(μg·kg <sup>-1</sup> )	标准偏差/%	回收率/%
港口 1 - 鱼肉	295	5.90	20.0		
港口 1 - 鱼皮平行均值	198	5.76	13.8	2.7	
港口 1 - 鱼皮加标均值	571	5.76	39.6	3.1	74.6
港口 1 - 鱼内脏	55.7	5.71	3.90		
港口 1 - 鱼鳃	86.9	4.40	7.90		
港口 2 - 鱼肉	188	5.99	12.6		
港口 2 - 鱼皮平行均值	100	5.19	7.71	3.5	
港口 2 - 鱼皮加标均值	262	5.19	20.2	4.0	81.0
港口 2 - 鱼内脏	27	5.11	2.11		
港口 2 - 鱼鳃	42.1	3.97	4.24		

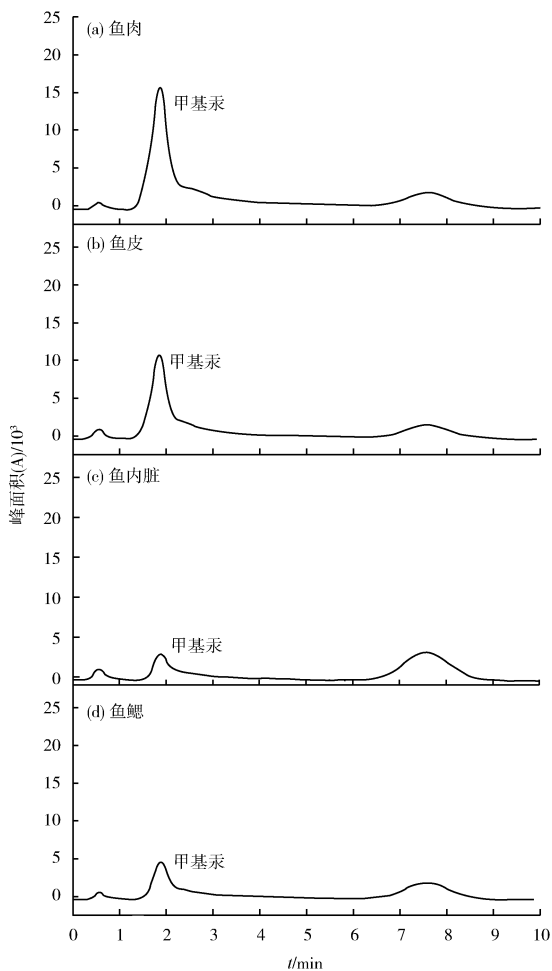


图 1 港口 1 鱼样各部位甲基汞色谱图

附后通过血液转移到内脏,经肾脏排泄或肝脏化解<sup>[9]</sup>,因此在内脏中的富集相对较少;甲基汞具有很强的亲脂性,故在肌肉和表皮的富集相对较高;甲基汞在鱼鳃表面解离并被动扩散或载体转运穿过鳃部细胞进入血液循环,颗粒物在鳃丝表面短时

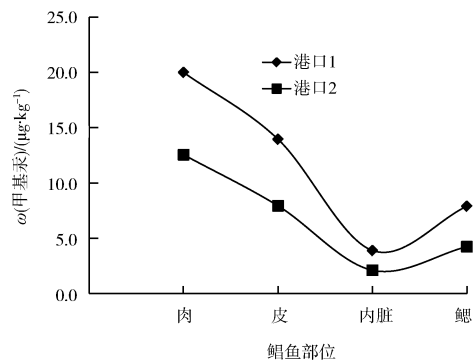


图 2 鲳鱼不同部位甲基汞质量比示意

间停留后与脱落黏液一起随水流从鳃部排出<sup>[10]</sup>,因此鱼鳃中的甲基汞较之肌肉和鱼皮低很多。这与曹艳等<sup>[11]</sup>发现的鱼类对汞有很强的富集能力相符,也与蔺玉华等<sup>[12]</sup>在实验中的结果吻合。

### 3 结语

气相色谱-冷原子荧光光谱法测定鲳鱼中的甲基汞,在甲基汞质量为 0.0 ~ 1 000 pg 范围内,其标准曲线为  $y = 567.3543x - 545.7338$ ,相关系数  $r \geq 0.9999$ ,检出限为 0.03 ng/kg, RSD < 5.0%,加标回收率为 74.6% ~ 81.0%,通过对南通海域中 2 个港口鲳鱼的检测,发现其各部位的甲基汞分布规律为鱼肉 > 鱼皮 > 鱼鳃 > 鱼内脏,且质量比为 2.11 ~ 20 μg/kg,远小于《食品中污染物限量指标》(GB 2762—2005)规定的 1.0 mg/kg 限值。

### [参考文献]

[1] 陈霄,张文凤,黄伟雄,等. 广东沿海两地海水鱼总汞与甲基汞的相关性分析[J]. 现代食品科技, 2018, 34(7): 1-8.

(下转第 53 页)

大值在个别点超标,其余各点位 6 种重金属元素均低于标准值。

#### [参考文献]

- [1] 张璘,杜浩,张艳艳. 完善省级土壤环境质量监督管理的思考[J]. 环境监控与预警, 2012,4(3):53-56.
- [2] 张丽红,徐慧珍,于青春,等. 河北清苑县及周边农田土壤及农作物中重金属污染状况与分析评价[J]. 农业环境科学学, 2010,29(11):2139-2146.
- [3] OSKARSSON A, WIDELL A, OLSSON I M, et al. Cadmium in food chain and health effects in sensitive population groups[J]. Biometals, 2004,17:531-534.
- [4] 贺心然,宋晓娟,逢勇,等. 连云港市典型蔬菜基地土壤中重金属和有机氯污染调查与评价[J]. 环境监控与预警, 2014,6(4):39-42.
- [5] 张倩,陈宗娟,彭昌盛,等. 大港工业区土壤重金属污染及生态风险评价[J]. 环境科学, 2015,36(11):4232-4240.
- [6] 郭鹏然,雷永乾,周巧丽,等. 电镀厂周边环境重金属分布特征及人体健康暴露风险评价[J]. 环境科学, 2015,36(9):3447-3456.
- [7] 戴彬,吕建树,站金成,等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2015,36(2):507-515.
- [8] 马建华,张丽,李亚丽. 开封市城区土壤性质与污染的初步研究[J]. 土壤通报, 1999,30(2):93-96.
- [9] 管东生,陈玉娟,阮国标. 广州城市及近郊土壤重金属含量特征及人类活动的影响[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2001(4):93-96.
- [10] 中华人民共和国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污染物限量:GB 2762—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [11] 中华人民共和国卫生部. 食品中铜限量卫生标准:GB 15199—1994[S]. 北京:中国标准出版社,1994.
- [12] 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污染物限量:GB 2762—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [13] 中华人民共和国卫生部. 食品中锌限量卫生标准:GB 13106—1991[S]. 北京:中国标准出版社,1991.
- [14] 生态环境部. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准:GB 15618—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018.

栏目编辑 李文峻

(上接第 40 页)

- [2] 秦英,王建跃,王恒,等. 高效液相色谱-原子荧光联用法快速测定海产品中汞形态[J]. 中国卫生检验杂志, 2018,26(6):789-791.
- [3] PUK R, WEBER J H. Determination of mercury(II), monomethylmercury cation, dimethylmercury and diethylmercury by hydride generation, cryogenic trapping and atomic absorption spectrometric detection[J]. Analytica Chimica Acta, 1994,292(1):175-183.
- [4] 祁辉,刘爱民,黄业茹,等. 巯基棉富集-毛细柱气相色谱法测定环境水中的甲基汞[J]. 中国环境监测, 2018,26(4):33-36.
- [5] 林芳,陆梅,王芳. 气相色谱法测定地表水中的甲基汞[J]. 环境科技, 2010(S2):78-79,92.
- [6] 何洁玲,连海天,邓建,等. 全自动烷基汞分析仪测定鱼肉中甲基汞含量[J]. 食品工业, 2018,39(8):316-318.
- [7] EPA. Methylmercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS: EPA Method 1630 [S]. 2001.
- [8] 刘长发,陶澍,曹军. 金鱼鳃对颗粒吸附态铅的吸收[J]. 应用生态学报, 2000,11(2):283-286.
- [9] 牛显春,周建水. 东港及其近岸海域食用水产品重金属污染及无公害评价[J]. 广西科学, 2007,14(3):299-302.
- [10] 修瑞琴,高世荣,霍本兴,等. 甲基汞在非洲鲫鱼体内富集作用的研究[J]. 环境科学, 1980,1(19):77-79.
- [11] 曹艳,罗文华. 汞、砷对水生生物的危害与调节措施[J]. 黑龙江水产, 2013(5):30-32.
- [12] 蒯玉华,张冰艳,卢健民. 鱼体汞的甲基化及其甲基汞的吸收与代谢[J]. 水产学报, 1994,18(4):326-329.

征订启事

### 欢迎订阅 2019 年《环境监控与预警》

《环境监控与预警》是经中华人民共和国新闻出版总署批准,由江苏省生态环境厅主管、江苏省环境监测中心主办、南京大学环境学院和江苏省环境监测协会共同协办的期刊。期刊面向全国公开发行,国内统一刊号 CN32-1805/X,国际标准刊号 ISSN1674-6732。读者对象主要是从事环境管理、环境监测、环境监察、环境信息、环境治理、环境科学研究及其他领域的环境工作者。常设栏目有:前沿评述、环境预警、监测技术、解析评价、监管新论等。

本刊为双月刊,大 16 开国际标准版,64 页,每逢单月 30 日出版。国内定价(含邮费)15 元/期,全年 90 元。

订阅方法:汇款后将回执单 e-mail 至以下联系人(回执单下载地址: <http://www.hjjkyyj.com>)。

联系人:朱滢 电话:025-69586548 邮箱:hjjkyyj@163.com

汇款方式:银行汇款:江苏省环境监测协会(收款单位名称)开户行:中行凤凰花园城支行 账号:523558192511