

· 专题 10: 表层地球系统生物地球化学循环及其生态环境效应 ·

氨基酸视角探讨 Hg 生物富集效应

张忠义^{1,2}, 唐从国¹, 肖化云^{1*}

1. 中国科学院 地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100039

Hg 是典型的重金属污染元素, 作为一种可以长距离迁移的全球性污染物, 无机 Hg 进入环境中可以转化为高神经毒素的甲基汞 (MeHg), 通过食物链的生物积累效应可达到威胁人类健康的程度。在过去的研究中, 通常利用 $\delta^{15}\text{N-Bulk}$ 来估算 Hg/MeHg 随营养级的富集系数 (TMS), 实际上利用 $\delta^{15}\text{N-Bulk}$ 确定不同物种的营养级可能引起严重误判。首先, ^{15}N 的富集因子是一个经验观测值 (3.4‰), 在不同物种间差别极大 (-0.5‰ ~ 9.2‰); 其次, $\delta^{15}\text{N-Bulk}$ 方法必须确定氮同位素基准 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{baseline}}$), 但是由于种群组成、氮源输入改变、食性转变、食物来源的时空变化或者取样困难等因素所引起的基准生物 $\delta^{15}\text{N}$ 的差异会影响到对其他营养级生物在食物链位置的估算。作为新的分析手段, 单体氨基酸氮同位素分析 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{AA}}$, CSIA) 能够有效地解决这些困难。除此之外, 研究普遍认为 MeHg 在生物体内主要和巯基相结合, MeHg-thiol 络合物能显著降低 MeHg 的毒性和生物有效性。在生物体内众多巯基化合物中, MeHg 主要和半胱氨酸络合, MeHg-cysteine 络合物促进了 Hg 在微生物体内积累并且可能是在不同器官以及捕食关系中主要传递形式。结合以前研究手段, 本研究主要尝试从氨基酸角度解释 Hg/MeHg 的生物富集效应。

本研究的样品采自夏季 (8 月) 的阿哈湖水库, 于同一天随机采集了 20 种水生生物。生物组织经过冷冻干燥后研磨成均匀粉末用于指标的测定。其中, THg 含量采用直接测汞仪测定; 样品经过提取纯化后, 采用液相色谱-原子荧光法测定 MeHg 含量; $\delta^{15}\text{N-Bulk}$ 采用 EA-IRMS 测定; 样品酸性条件下水

解后释放出的蛋白质氨基酸经阳离子交换树脂纯化后, 衍生为对应的 N-新戊酰基, O-异丙醇 (N-pivaloyl-isopropyl, NPP) 酯, 利用气相色谱-燃烧-同位素比值质谱仪 (gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry, GC-C-IRMS) 测定其 $\delta^{15}\text{N-AA}$ 。半胱氨酸经过氧化后生成丙基磺胺酸, 采用液相色谱法测定。

氨基酸氮同位素计算生物体营养级公式为: $TL_{\text{Glu/Phe}} = [(\delta^{15}\text{N}_{\text{Glu}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{Phe}} - 3.4) / 7.6] + 1$; 假设氨基酸代谢率为 (1-F), 则 $\delta^{15}\text{N}_{\text{AA-t}} = (1000 + \delta^{15}\text{N}_{\text{AA-0}}) \times F^{(\alpha-1)} - 1000$; $\delta^{15}\text{N}_{\text{AA-t}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{AA-0}}$ 分别为各自代谢前后的同位素比, α 为同位素分馏系数 (一次酶催化反应)。

所有水生生物营养级均小于 4, 其中初级生产者 (水绵, 黑藻) 位于 1 附近, 初级消费者位于 2 附近, 杂食性鱼类和昆虫在 2.3 ~ 2.7 之间, 肉食性鱼类位于 2.9 ~ 3.2 之间。这与预期营养级位置非常接近。THg 和 MeHg 均表现出明显的富集效应, 经对数变换后, $\text{Log THg} = 0.93 TL + 0.11$, $R^2 = 0.82$; $\text{Log MeHg} = 1.03 TL - 0.15$, $R^2 = 0.86$; 表明 MeHg 比 THg 富集效应更加明显。THg 和 MeHg 沿每一级食物链传递效率 (富集因子, TMF) 大约为 10 倍左右。实际上, TMF 代表着污染物在食物链中捕食关系加权平均的富集系数。

由于 MeHg 主要通过半胱氨酸络合进而积累在生物体蛋白质中, 研究发现 MeHg 与半胱氨酸含量同样表现出了正相关关系, $R^2 = 0.57$ 。表明, 半胱氨酸含量可以用来初步预测生物体 Hg/MeHg 含量。

另外, 笔者尝试从氨基酸代谢角度解释 Hg/Me-

基金项目: 国家杰出青年基金项目 (41425014)

第一作者简介: 张忠义 (1989-), 男, 博士研究生, 研究方向: 氨基酸生物地球化学. E-mail: zhangzhongyi@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者简介: 肖化云 (1970-), 博士生导师, 研究员, 研究方向: 稳定同位素地球化学. E-mail: xiaohuayun@ecit.cn.

Hg的生物富集效应。与 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$ 类似, $\delta^{15}\text{N}_{\text{AA}}$ 同样可以反映出氨基酸氮在食物链中的周转。氨基酸代谢率除了能够揭示捕食关系外,还能反映氨基酸在生物体的内部代谢。另外, $\delta^{15}\text{N}_{\text{AA}}$ 可以追溯出生态系统初级生产者的同位素比值,并且几乎不受食物链

长短的影响。因此初步认为氨基酸代谢率可以判定食物链中每一级生物对Hg/MeHg的富集效应。

综上所述,结合已知的Hg/MeHg的富集机制,从氨基酸角度能够更加明确Hg/MeHg生物富集效应。