

## 苯并[a]芘、菲在缢蛭体内的生物富集与释放

李 磊<sup>1</sup>, 沈新强<sup>1</sup>, 李 超<sup>1</sup>, 王云龙<sup>1</sup>, 蒋 玫<sup>1\*</sup>, 许高鹏<sup>2</sup>

(1. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海 200090;

2. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

**摘要:** 为了研究苯并[a]芘(BaP)、菲 PHE 在缢蛭体内的富集及释放过程的动力学特征, 通过双箱动力学模型对富集(15 d)与释放(9 d)过程进行非线性曲线拟合, 获得缢蛭对 BaP、PHE 的吸收速率常数  $k_1$ 、释放速率常数  $k_2$ 、生物富集因子 BCF、平衡状态下生物体内 BaP 含量  $C_{Amax}$ 、生物学半衰期  $B_{1/2}$ 。结果显示, 缢蛭对 BaP 的富集能力高于 PHE, BaP 增加幅度分别为 0.45 ng/(kg·d) (40 μg/L 实验组)、0.33 ng/(kg·d) (20 μg/L 实验组)、0.23 ng/(kg·d) (10 μg/L 实验组); PHE 增加幅度分别为 0.33 ng/(kg·d) (30 μg/L 实验组)、0.25 ng/(kg·d) (20 μg/L 实验组)、0.18 ng/(kg·d) (10 μg/L 实验组)。BaP、PHE 的富集、清水释放均为前期迅速, 后期缓慢。缢蛭对 BaP、PHE 的  $k_1$  范围分别为 0.39~0.52, 0.30~0.43, 平均值分别为 0.44 和 0.36, 均随 BaP、PHE 暴露浓度的增大而减少;  $k_2$  范围分别为 0.0016~0.0017, 0.0028~0.0033, 平均值分别为 0.0016 和 0.0030, 无明显的变化趋势; BCF 范围分别为 243.96~306.28, 105.73~130.85, 平均值分别为 268.18 和 118.57, 均随 BaP、PHE 暴露浓度的增大而减少;  $C_{Amax}$  范围分别为 3 062.76~9 758.25 μg/kg, 1 308.54~3 171.84 μg/kg, 平均值分别为 5 969.08 和 2 287.71 μg/kg;  $B_{1/2}$  范围分别为 407.73~433.22 d, 210.68~248.06 d, 平均值分别为 421.20 和 232.04 d, 均随 BaP、PHE 暴露浓度的增大而增大。

**关键词:** 缢蛭; 苯并[a]芘; 菲; 生物富集

**中图分类号:** S 968.3; X 171

**文献标志码:** A

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是指 2 个或 2 个以上苯环以稠环或非稠环的形式连接形成的一类疏水性化合物, 是一种典型的持久性有机污染物<sup>[1]</sup>。PAHs 广泛存在于环境中, 主要来源于有机物、化石燃料不完全燃烧、石油泄漏、工业“三废”及固体废物的焚烧等人类活动<sup>[2]</sup>。研究已经证明 PAHs 具有急性毒性、致癌性、致突变性、致畸性和干扰内分泌作用<sup>[3]</sup>。同时由于 PAHs 具有疏水性、高亲脂性、低生物降解, 有在生物体内富集的潜能<sup>[4]</sup>。研究表明, PAHs 通过食物链传递的生物放大作用是非常有限的<sup>[3]</sup>, 但是通过从水溶液中吸收 PAHs 的途径, 生物体能够富集高浓度的 PAHs<sup>[5]</sup>。PAHs 种类繁多, 其中 16 种被美国环保署确定为优先控制的

有机污染物质, 这其中, 苯并[a]芘(benzo[a]pyrene, BaP)是致癌性最强的 PAHs<sup>[6]</sup>; 菲(phenanthrene, PHE)不但对水生生物具有很强的毒性, 而且同时具有一定的环境激素效应<sup>[7]</sup>。海洋双壳贝类由于其分布广泛, 移动性差, 对污染物的积累能力强, 可以作为一种应用广泛的海洋化学污染监测的指示生物<sup>[8]</sup>。贝类对有机物的生物富集已经见诸报道, Neff 等<sup>[9]</sup>利用 C<sup>14</sup> 技术研究了 *Rangia cuneata* 对 BaP 在体内的富集及在清水中的释放能力; Rantam 等<sup>[10]</sup>研究了紫贻贝(*Mytilus edulis*)对 PHE 等 PAHs 的释放、保留能力; Baussant 等<sup>[11]</sup>利用连续流动装置(continuous-flow system)研究了贻贝对石油来源的多环芳烃的生物富集, Obana 等<sup>[12]</sup>研究了 *Tapes japonica*

收稿日期:2014-12-10 修回日期:2015-02-15

资助项目:中国水产科学研究院基本科研业务费专项(2014A02XK01);上海市科学技术委员会项目(12231203403);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2014T06);农业部应对溢油关键技术专项(2012-NZ-5739)

通信作者:蒋 玫, E-mail:jiangrose73@163.com

对 BaP 等多环芳烃的吸收和释放,也建立了一系列的模型<sup>[13]</sup>。但利用双箱模型研究 PAHs 在海洋双壳类体内的生物富集和释放速率等参数则较少。本研究选择缢蛏(*Sinonovacula constricta*)为对象,通过缢蛏在不同浓度 BaP、PHE 溶液中的暴露以及之后在清水中的释放,应用双箱模型对暴露和清水释放两个阶段进行非线性曲线拟合,获得缢蛏对 BaP、PHE 的生物富集、释放特性及其差异,为 PAHs 在贝类体内的富集机理研究、毒性风险评估提供依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

海水经沉淀、砂滤后备用,盐度为 21, pH 为 8.1。缢蛏平均壳长(5.90 ± 0.31) cm,壳高(1.99 ± 0.11) cm,体质量(14.60 ± 2.62) g,驯养 15 d 后挑选健康个体进行实验,实验容器为 150 L 玻璃箱。BaP、PHE 购自 Sigma 公司(Sigma-Aldrich Corporation, USA),使用丙酮作为助溶剂配置成母液。

### 1.2 生物富集实验

实验分为富集和清水释放两个阶段,分别进行 15 和 9 d,首先进行 96 h 急性毒性实验,确定 BaP、PHE 的安全浓度,在此基础上,将 BaP 浓度梯度设置为 40、20 和 10 μg/L, PHE 浓度梯度设置为 30、20 和 10 μg/L,另外设置 1 组海水对照组,1 组丙酮对照组(丙酮体积比 < 0.01%),每组设 3 个重复。每个容器内放入 40 个缢蛏。富集阶段加入海水量为 100 L,每 24 h 100% 换水,饵料为人工培养小球藻(*Chlorella vulgaris*)(密度为 2 × 10<sup>5</sup> 个/mL),每天定时定量喂食。分别于第 0、3、6、9 和 15 天采集 3 个缢蛏,取软组织进行 BaP、PHE 的含量检测。富集阶段结束后排出溶液,在流水条件下(流速 3.6 L/h)进行 BaP、PHE 的释放实验,分别于第 16、17、19、22 和 24 天采集缢蛏样品。喂食、取样、检测方法同富集阶段。

### 1.3 样品分析

BaP、PHE 的含量参照吴文婧等<sup>[14]</sup>的方法测定,取冷干后样品 5 g,加适量无水硫酸钠研磨,用 100 mL 二氯甲烷和正己烷的混合溶剂(体积比 4:1)索氏提取 24 h(60 °C 水浴)。提取完毕将混合溶剂转换至正己烷溶剂中,并浓缩至 3 mL,利用乙腈和正己烷进行液液萃取,萃取后样品经硅

胶柱净化,以正己烷为固定相,50 mL 二氯甲烷和正己烷混合溶剂(体积比 2:3)为流动相,浓缩净化后的样品至 0.2 mL,加内标检测。采用 GC6890(HP-5MS 毛细管色谱柱,30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)分离,MSD 检测器(Agilent 5973)检测 BaP、PHE 含量,采用外标法以峰面积计算定量。每批样品的处理过程中,进行空白实验,在空白样品中加标测定回收率,进行质量控制样品的检测,回收率在 90% ~ 100%。

### 1.4 双箱动力学模型

双箱动力学模型<sup>[15]</sup>公式:

富集过程(0 < t < t\*):

$$C_A = C_0 + C_w k_1 / k_2 (1 - e^{-k_2 t}) \quad (1)$$

清水释放过程(t > t\*):

$$C_A = C_w k_1 / k_2 (e^{-k_2(t-t^*)} - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

式中,t\*为富集天数(d);C<sub>0</sub>为生物体中污染物含量的本底值(ng/kg);k<sub>1</sub>为吸收速率常数;k<sub>2</sub>为释放速率常数;C<sub>w</sub>为水体污染物浓度(μg/L);C<sub>A</sub>为生物体中污染物含量(ng/kg)。k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>通过方程(1)、(2)非线性曲线拟合得到。

BCF 公式:

$$BCF = k_1 / k_2 = \lim_{t \rightarrow \infty} C_A / C_w \quad (3)$$

生物半衰期公式:

$$B_{1/2} = \ln 2 / k_2 \quad (4)$$

富集达到平衡时,生物体内污染物含量 C<sub>Amax</sub> 公式:

$$C_{Amax} = BCF \times C_w \quad (5)$$

### 1.5 数据处理及模型的拟合优度检验

应用 OriginPro 8 软件对数据进行非线性曲线拟合,综合判定系数 R<sup>2</sup>、F 检验、配对 t 检验验证模型的可信度,应用 Kruskal-Wallis 非参数检验对数据进行统计比较,显著性水平设为 0.05。

## 2 结果与分析

### 2.1 缢蛏对 BaP、PHE 的生物富集

为了验证丙酮作为 BaP、PHE 助溶剂的可行性,对实验过程中 BaP、PHE 的海水对照组与各丙酮处理组中缢蛏体内的 BaP、PHE 含量进行统计学检验。结果表明,海水对照组缢蛏体内的 BaP 含量[(0.13 ± 0.02) ng/kg]、PHE 含量[(0.02 ± 0.003) ng/kg]与各丙酮处理组缢蛏体内的 BaP 含量[(0.14 ± 0.01) ng/kg]、PHE 含量[(0.02 ± 0.005) ng/kg]相比无显著性差异(P > 0.05),说

明用丙酮作为 BaP、PHE 的助溶剂是可行的。

通过公式(1)、(2)对富集与清水释放过程中各取样节点缢蛭体内的 BaP、PHE 含量分别进行非线性曲线拟合,得到不同实验浓度下缢蛭对 BaP、PHE 的富集与释放曲线。富集阶段各浓度实验组缢蛭体内 BaP、PHE 的含量增加明显(图 1),15 d 后,各浓度实验组缢蛭体内 BaP 的含量分别为 7.86 ng/kg,增加幅度为 0.51 ng/(kg·d)(40 μg/L 实验组);5.03 ng/kg,增加幅度为 0.33 ng/(kg·d)(20 μg/L 实验组);3.17 ng/kg,增加幅度为 0.20 ng/(kg·d)(10 μg/L 实验组);富集量均随暴露浓度的增加而增加;各浓度实验组缢蛭体内 PHE 的含量分别为 5.15 ng/kg,增加幅度为 0.34 ng/(kg·d)(30 μg/L 实验组);3.90 ng/kg,增加幅度为 0.26

ng/(kg·d)(20 μg/L 实验组);2.91 ng/kg,增加幅度为 0.19 ng/(kg·d)(10 μg/L 实验组),富集量也均随暴露浓度的增加而增加。前期缢蛭对 BaP、PHE 的富集高于后期,前 6 d 与最后 6 d 相比,各浓度实验组的 BaP 含量增加幅度分别为 0.45 和 0.28 ng/(kg·d)(40 μg/L 实验组),0.30 和 0.23 ng/(kg·d)(20 μg/L 实验组),0.19 和 0.17 ng/(kg·d)(10 μg/L 实验组);PHE 各浓度实验组的含量增加幅度分别为 0.33 和 0.26 ng/(kg·d)(30 μg/L 实验组),0.25 和 0.22 ng/(kg·d)(20 μg/L 实验组),0.18 和 0.16 ng/(kg·d)(10 μg/L 实验组)。在清水释放阶段,缢蛭体内 BaP、PHE 的释放率随暴露浓度的降低而增加,经过 9 d 的释放,各浓度实验组缢蛭体内 BaP 的释放率分别为 72.91%(40 μg/L

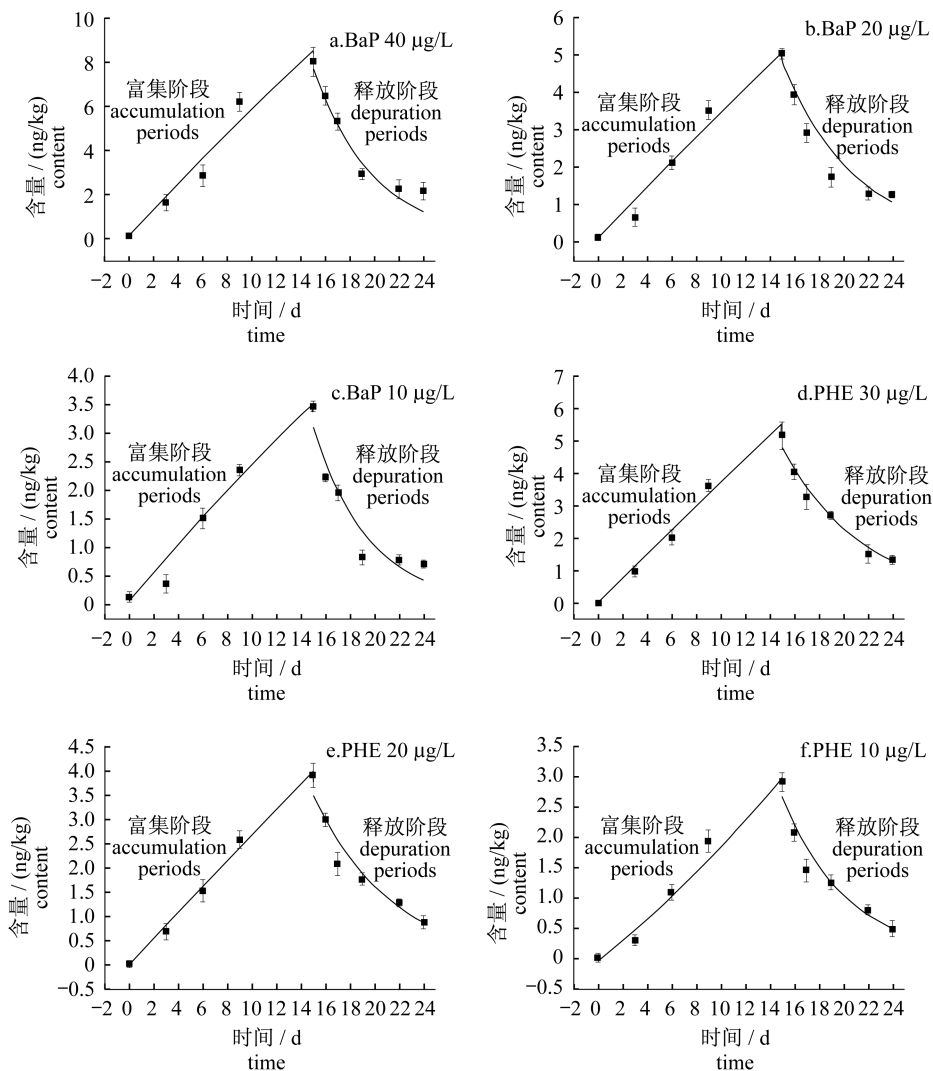


图 1 BaP、PHE 在缢蛭体内的富集、释放曲线

Fig. 1 Accumulation and elimination curves of BaP and PHE in *S. constricta*

实验组), 74.55% (20  $\mu\text{g/L}$  实验组), 79.45% (10  $\mu\text{g/L}$  实验组); 各浓度实验组缙蛭体内 PHE 的释放率分别为 74.17% (30  $\mu\text{g/L}$  实验组), 77.31% (20  $\mu\text{g/L}$  实验组), 82.78% (10  $\mu\text{g/L}$  实验组)。缙蛭对 BaP、PHE 的释放主要集中在前期, 前 2 d 与最后 2 d 相比, BaP 的释放率分别为 33.71%、0.04% (30  $\mu\text{g/L}$  实验组), 41.95%、0.03% (20  $\mu\text{g/L}$  实验组), 43.63%、0.09% (10  $\mu\text{g/L}$  实验组); PHE 的释放率分别为 36.50%、0.12% (40  $\mu\text{g/L}$  实验组), 46.67%、0.31% (20  $\mu\text{g/L}$  实验组), 49.90%、0.38% (10  $\mu\text{g/L}$  实验组)。

## 2.2 模型的统计检验

应用判定系数  $R^2$ 、 $F$  检验以及配对  $t$  检验模型的拟合优度验证双箱动力学模型是否能够较好地应用于缙蛭对 BaP、PHE 的生物富集。结果表明, 各浓度 BaP、PHE 实验组中  $R^2$  范围分别为 0.96~0.98、0.98~0.99 (表 1), 说明解释变量对应变量的解释程度高, 模型的拟合优度高。各浓度 BaP、PHE 生物富集实验组中  $F$  检验  $P$  值均  $<0.05$ , 说明各解释变量与被解释变量有显著的线性关系, 模型回归方程是显著的。在模型显著性基础上, 对模型的输出值和实际值进行配对  $t$  检验, 其  $P$  值范围分别为 0.70~0.85、0.71~0.80,  $P$  值均  $>0.05$ , 说明模型输出结果和实际值无显著性差异。模型的统计检验表明双箱动力学模型用于缙蛭对 BaP、PHE 的生物富集是可信的。

## 2.3 BaP、PHE 在缙蛭体内的富集动力学参数

应用公式(1)、(2)对缙蛭体内 BaP、PHE 的富集与清水释放过程进行非线性曲线拟合, 得到

$k_1$ 、 $k_2$ , 再根据公式(3)、(4)、(5)得到 BCF、 $C_{Amax}$  和  $B_{1/2}$ 。BaP 实验组  $k_1$  范围为 0.39~0.52, 平均值为 0.44; PHE 实验组  $k_1$  范围为 0.30~0.43, 平均值为 0.36, 均随 BaP、PHE 暴露浓度的增大而减少 (表 2)。BaP 实验组  $k_2$  范围为 0.001 6~0.001 7, 平均值为 0.001 6; PHE 实验组  $k_2$  范围为 0.002 8~0.003 3, 平均值为 0.003 0, 无明显的变化趋势。BaP 实验组 BCF 范围为 243.96~306.28, 平均值为 268.18; PHE 实验组 BCF 范围为 105.73~130.85, 平均值为 118.57, 均随 BaP、PHE 暴露浓度的增大而减少。BaP 实验组  $C_{Amax}$  范围为 3 062.76~9 758.25  $\mu\text{g/kg}$ , 平均值为 5 969.08  $\mu\text{g/kg}$ ; PHE 实验组  $C_{Amax}$  范围为 1 308.54~3 171.84  $\mu\text{g/kg}$ , 平均值为 2 287.71  $\mu\text{g/kg}$ , 均随 BaP、PHE 暴露浓度的增大而增大。BaP 实验组  $B_{1/2}$  范围为 407.73~433.22 d, 平均值为 421.20 d; PHE 实验组  $B_{1/2}$  范围为 210.68~248.06 d, 平均值为 232.04 d, 均随 BaP、PHE 暴露浓度的增大而增大。

表 1 模型的拟合优度检验  
Tab. 1 Goodness-of-fit of the model

污染物 pollutants	浓度/ ( $\mu\text{g/L}$ ) concentration	$R^2$	$F$ 检验 $P$ 值 $P$ value of $F$ test	配对 $t$ 检验 $P$ 值 $P$ value of $t$ test
BaP	40	0.96	0.00	0.85
BaP	20	0.98	0.00	0.72
BaP	10	0.97	0.00	0.70
PHE	30	0.99	0.00	0.80
PHE	20	0.99	0.00	0.76
PHE	10	0.98	0.00	0.71

表 2 缙蛭对 BaP、PHE 的富集动力学参数  
Tab. 2 Kinetic parameters of accumulation of BaP and PHE in *S. constricta*

污染物 pollutants	浓度/( $\mu\text{g/L}$ ) concentration	$k_1$	$k_2$	BCF	$C_{Amax}$ /( $\mu\text{g/kg}$ )	$B_{1/2}/\text{d}$
BaP	40	0.39	0.001 6	243.96	9 758.25	433.22
BaP	20	0.42	0.001 6	254.31	5 086.22	422.65
BaP	10	0.52	0.001 7	306.28	3 062.76	407.73
PHE	30	0.30	0.002 8	105.73	3 171.84	248.06
PHE	20	0.35	0.002 9	119.14	2 382.74	237.38
PHE	10	0.43	0.003 3	130.85	1 308.54	210.68

### 3 讨论

BaP、PHE 是典型的 PAHs,当暴露于石油或者其他含有大量 PAHs 组分污染的海水中时,海洋生物即能快速富集 PAHs<sup>[9,16]</sup>。本研究结果(图 1)表明,缢蛏能够从暴露溶液中快速富集 BaP、PHE,15 d 内 BaP 各浓度实验组的含量最高增加幅度达到了 0.45 ng/(kg·d) (40 μg/L 实验组),PHE 各浓度实验组的含量最高增加幅度达到了 0.33 ng/(kg·d) (30 μg/L 实验组)。同时也可以看出,BaP、PHE 在缢蛏体内的生物富集趋势具有高度的一致性,富集阶段整体表现为持续增加,且前期(6 d)富集量迅速增加,后期(6 d)富集量增加幅度逐渐趋缓。其原因有两个,一是 PAHs 自身具有较高的正辛醇/水分配系数( $K_{ow}$ ),水溶性低,脂溶性强,同时,低分子量的 PAHs 比高分子量的 PAHs 水溶性高<sup>[11,17]</sup>,但本实验使用丙酮作为助溶剂,使 BaP、PHE 均具有了高的生物可利用性,而在对 BaP、PHE 富集的过程中,尽管也存在 BaP、PHE 在环境水相-生物体细胞水相介质间的主动分配平衡,但依靠环境水相中的 BaP、PHE 与脂肪组织之间的疏水分配作用(hydrophobic interactions),即 BaP、PHE 通过细胞上皮膜的被动扩散与脂肪组织相结合,是生物体富集 BaP、PHE 的主要方式,其导致细胞对 BaP、PHE 的富集作用远大于环境水相-生物体细胞水相介质间的主动分配<sup>[18]</sup>。其次,由于缢蛏等贝类具有高的滤食能力,除了水体,吸附在颗粒有机物上的 BaP、PHE 也能被缢蛏摄取,并最终通过肠道消化与脂肪组织相结合<sup>[19]</sup>,这也为 BaP、PHE 在缢蛏体内的富集作出了一定贡献。因此,当缢蛏刚开始暴露在 BaP、PHE 水溶液中时,环境水相中的 BaP、PHE 迅速分配到油相中,含量快速上升,而后由于 BaP、PHE 在环境水相-油相之间的分配逐渐趋于饱和、平衡,BaP、PHE 在缢蛏体内的富集趋势也渐趋缓。在富集过程中,尽管缢蛏可以通过 P4501A 酶以及排泄等新陈代谢活动<sup>[20]</sup>排出一部分 BaP、PHE,但由于这一过程中富集吸收速率常数  $k_1$  远高于释放速率常数  $k_2$ (表 2),因此 15 d 内 BaP、PHE 的含量整体表现为持续增加且生物富集主要集中在前期,这与 Neff 等<sup>[18]</sup>对石油来源的芳香烃在 4 种海洋生物体内的富集研究结果一致。同时,从图 1 也可以看出,

BaP 在缢蛏体内的富集量均高于 PHE,这是由不同烃类物质之间分子量的差异引起的,一般情况下,低分子量的 PAHs 比高分子量的 PAHs 水溶性高,但高分子量的 PAHs 更容易结合在颗粒物或溶解有机物上,从而高分子量的 PAHs 可以通过生物的吞咽等行为进入体内并与脂肪组织相结合,因此其在生物体内的富集量比分子量低的烃类更高<sup>[19,21]</sup>,在本实验中即表现为分子量高的 BaP(252.31)在缢蛏体内的富集量高于分子量较低的 PHE(178.23)。同时,这与相同浓度下(20 和 10 μg/L 实验组)BaP 实验组的  $k_1$  大于 PHE,而  $k_2$  小于 PHE 实验组的结果是一致的。

当缢蛏开始处于清水释放状态,其对体内 BaP、PHE 的释放即受控于简单的热力学驱动的扩散、酶系统控制下的新陈代谢活动和排泄作用,这两种作用都能降低生物体的胁迫压力<sup>[11]</sup>。因此,缢蛏体内的 BaP、PHE 含量开始迅速下降且释放主要集中在前期,BaP、PHE 各浓度实验组在前期(2 d)的释放比例均高于后期(2 d),BaP、PHE 在水相-油相之间的重新分配是其主导因素<sup>[18]</sup>。BaP 各浓度实验组的释放比例均低于 PHE 各浓度实验组(图 1),其原因与富集阶段 BaP、PHE 之间分子量的差异引起富集量的差异一样,BaP、PHE 之间分子量的差异决定了 BaP 更难被释放,整个清水释放过程中 PHE 的释放速率常数  $k_2$  高于 BaP,而 PHE 的生物半衰期  $B_{1/2}$  低于 BaP(表 2)。

### 4 结论

缢蛏对 BaP 的富集能力高于 PHE,BaP 增加幅度分别为 0.45 ng/kg(40 μg/L 实验组)、0.33 ng/kg(20 μg/L 实验组)和 0.23 ng/kg(10 μg/L 实验组),PHE 增加幅度分别为 0.33 ng/kg(30 μg/L 实验组)、0.25 ng/kg(20 μg/L 实验组)和 0.18 ng/kg(10 μg/L 实验组)。

缢蛏对 BaP、PHE 的  $k_1$  平均值分别为 0.44、0.36, $k_2$  平均值分别为 0.001 6、0.003 0,BCF 平均值分别为 268.18、118.57。 $k_1$ 、BCF 均随 BaP、PHE 暴露浓度的增大而减少。缢蛏对 BaP、PHE 的  $C_{Amax}$  平均值分别为 5 969.08 和 2 287.71 μg/kg, $B_{1/2}$  平均值分别为 421.20 和 232.04 d, $C_{Amax}$  和  $B_{1/2}$  均随 BaP、PHE 暴露浓度的增大而增大。

## 参考文献:

- [ 1 ] Haritash A K, Kaushik C P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs ): A review [ J ]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1-3):1-15.
- [ 2 ] Kim K H, Jahan S A, Kabir E, et al. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs ) and their human health effects [ J ]. Environment International, 2013, 60:71-80.
- [ 3 ] Takeuchi I, Miyoshi N, Mizukawa K, et al. Biomagnification profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols and polychlorinated biphenyls in Tokyo Bay elucidated by  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  isotope ratios as guides to trophic web structure [ J ]. Marine Pollution Bulletin, 2009, 58(5):663-671.
- [ 4 ] Wang D Q, Yu Y X, Zhang X Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in fish from Taihu Lake: Their levels, sources, and biomagnification [ J ]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 82:63-70.
- [ 5 ] Southworth G R, Beauchamp J J, Schmieder P K. Bioaccumulation potential of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Daphnia pulex* [ J ]. Water Research, 1978, 12(11):973-977.
- [ 6 ] Stegeman J J. Benzo [ a ] pyrene oxidation and microsomal enzyme activity in the mussel (*Mytilus edulis*) and other bivalve mollusc species from the Western North Atlantic [ J ]. Marine Biology, 1985, 89(1):21-30.
- [ 7 ] Jee J H, Kim S G, Kang J C. Effects of phenanthrene on growth and basic physiological functions of the olive flounder, *Paralichthys olivaceus* [ J ]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 2004, 304(1):123-136.
- [ 8 ] Le Bris H, Pouliquen H. Experimental study on the bioaccumulation of oxytetracycline and oxolinic acid by the blue mussel (*Mytilus edulis*). An evaluation of its ability to bio-monitor antibiotics in the marine environment [ J ]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48(5-6):434-440.
- [ 9 ] Neff J M, Anderson J W. Accumulation, release, and distribution of benzo [ a ] pyrene  $\text{C}^{14}$  in the clam *Rangia cuneata* [ C ] // International Oil Spill Conference Proceedings. Lawrence: Allen Press, 1975:469-471.
- [ 10 ] Rantam Ki P. Release and retention of selected polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAH ) and their methylated derivatives by the common mussel (*Mytilus edulis*) in the brackish water of the Baltic Sea [ J ]. Chemosphere, 1997, 35(3):487-502.
- [ 11 ] Baussant T, Sanni S, Jonsson G, et al. Bioaccumulation of polycyclic aromatic compounds: 1. Bioconcentration in two marine species and in semipermeable membrane devices during chronic exposure to dispersed crude oil [ J ]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, 20(6):1175-1184.
- [ 12 ] Obana H, Hori S, Nakamura A, et al. Uptake and release of polynuclear aromatic hydrocarbons by short-necked clams (*Tapes japonica*) [ J ]. Water Research, 1983, 17(9):1183-1187.
- [ 13 ] Landrum P F, Lydy M J, Lee H. Toxicokinetics in aquatic systems: Model comparisons and use in hazard assessment [ J ]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1992, 11(12):1709-1725.
- [ 14 ] Wu W J, Xie J K, Xu F L, et al. Contents and distributions of benzo [ a ] pyrene in four edible freshwater fish species [ J ]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(10):2072-2077 [ 吴文婧, 谢金开, 徐福留, 等. 苯并[a]芘在四种食用淡水鱼中的含量和分布. 环境科学学报, 2008, 28(10):2072-2077. ]
- [ 15 ] Kahle J, Zauke G P. Bioaccumulation of trace metals in the copepod *Calanoides acutus* from the Weddell Sea ( Antarctica ): Comparison of two-compartment and hyperbolic toxicokinetic models [ J ]. Aquatic Toxicology, 2002, 59(1-2):115-135.
- [ 16 ] Wang X H, Wang W X. Bioaccumulation and transfer of benzo ( a ) pyrene in a simplified marine food chain [ J ]. Marine Ecology Progress Series, 2006, 312:101-111.
- [ 17 ] Landrum P F, Dupuis W S, Kukkonen J. Toxicokinetics and toxicity of sediment-associated pyrene and phenanthrene in *Diporeia* spp. : Examination of equilibrium-partitioning theory and residue-based effects for assessing hazard [ J ]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1994, 13(11):1769-1780.
- [ 18 ] Neff J M, Cox B A, Dixit D, et al. Accumulation and release of petroleum-derived aromatic hydrocarbons by four species of marine animals [ J ]. Marine Biology, 1976, 38(3):279-289.
- [ 19 ] Baussant T, Sanni S, Skadsheim A, et al. Bioaccumulation of polycyclic aromatic compounds: 2. Modeling bioaccumulation in marine organisms chronically exposed to dispersed oil [ J ].

- Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, 20 (6):1185 - 1195.
- [20] Solé M, Porte C, Albaiges J. The use of biomarkers for assessing the effects of organic pollution in mussels[J]. Science of the Total Environment, 1995, 159(2 - 3):147 - 153.
- [21] Neely W B, Branson D R, Blau G E. Partition coefficient to measure bioconcentration potential of organic chemicals in fish[J]. Environmental Science & Technology, 1974, 8(13):1113 - 1115.

## Bioaccumulation-depuration kinetics of benzo[ a ] pyrene and phenanthrene in *Sinonovacula constricta*

LI Lei<sup>1</sup>, SHEN Xinqiang<sup>1</sup>, LI Chao<sup>1</sup>, WANG Yunlong<sup>1</sup>, JIANG Mei<sup>1\*</sup>, XU Gaopeng<sup>2</sup>

(1. East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China;

2. College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** In this study, marine bivalve molluscs species, *Sinonovacula constricta*, were exposed to benzo[ a ] pyrene (BaP) and phenanthrene (PHE) due to their ubiquitousness and bioavailability in the marine aquatic environment. Kinetic parameters (uptake rate constant ( $k_1$ ), elimination rate constant ( $k_2$ ), accumulation factor (BCF), and biological half-life ( $B_{1/2}$ )) of the BaP and PHE bioaccumulation and depuration were calculated by two-compartment kinetic model for 15-day uptake and subsequent 9-day depuration periods. The results showed that the bioaccumulation ability of BaP was higher than PHE in *S. constricta* during 15-day uptake period. The increase of BaP was 0.45 ng/(kg · d) (40 μg/L groups), 0.33 ng/(kg · d) (20 μg/L groups), 0.23 ng/(kg · d) (10 μg/L groups), respectively. The increase of PHE was 0.33 ng/(kg · d) (30 μg/L groups), 0.25 ng/(kg · d) (20 μg/L groups), 0.18 ng/(kg · d) (10 μg/L groups), respectively. The uptake and depuration periods of BaP and PHE were mainly in the initial stage of experiment. Those values of  $k_1$  of BaP and PHE were calculated as varying from 0.39 to 0.52 and from 0.30 to 0.43, meanwhile, the average values of  $k_1$  were 0.44 and 0.36, respectively. Those values of  $k_1$  decreased with the increase of BaP and PHE exposure concentration in ambient seawater. Those values of  $k_2$  of BaP and PHE were calculated as varying from 0.0016 to 0.0017 and from 0.0028 to 0.0033, meanwhile, the average values of  $k_2$  were 0.0016 and 0.0030, respectively. There was no obvious variation trend of those values of  $k_2$ . Those values of  $C_{Amax}$  of BaP and PHE were calculated as varying from 3062.76 to 9758.25 μg/kg and from 1308.54 to 3171.84 μg/kg, meanwhile, the average values of  $C_{Amax}$  were 5969.08 and 2287.71 μg/kg, respectively. Those values of  $B_{1/2}$  of BaP and PHE were calculated as varying from 407.73 to 433.22 d and from 210.68 to 248.06 d, meanwhile, the average values of  $B_{1/2}$  were 421.20 d and 232.04 d, respectively. Those values of  $C_{Amax}$  and  $B_{1/2}$  increased with the increase of BaP and PHE exposure concentration in ambient seawater.

**Key words:** *Sinonovacula constricta*; benzo[ a ] pyrene; phenanthrene; bioaccumulation

**Corresponding author:** JIANG Mei. E-mail: jiangrose73@163.com