

文章编号: 1674 - 5566(2013)06 - 0944 - 05

南极磷虾富氟机理的研究进展

吴继魁¹, 施文正¹, 赵勇¹, 许强华², 朱国平², 陈良标³

(1. 上海海洋大学 食品学院, 上海 201306; 2. 上海海洋大学 海洋科学学院, 上海 201306; 3. 上海海洋大学 水产与生命学院, 上海 201306)

摘要: 富氟异常是南极磷虾独特而有趣的生理性状, 研究其富氟机理对于阐释极端环境下生物适应性进化机制, 功能性仿生材料设计及磷虾的高值化利用具有重要意义。本文对南极磷虾富氟机理的国内外研究进展进行了评述, 评述内容包括氟的来源、氟在磷虾中的分配特征和赋存形态、氟在磷虾体内的变化特征分析以及磷虾富集氟的模式推测等, 并对南极磷虾富氟机理今后的研究方向和趋势进行了展望。

南极磷虾 (*Euphausia superba*) 作为南大洋最大的单种生物资源, 是南极食物网中一个关键类群, 支撑着企鹅、海豹、鲸类等庞大的高层捕食者种群^[1-2]。南极磷虾体内不仅受重金属污染少^[3-4], 而且含有丰富的蛋白质、大量的维生素和微量元素, 营养成分非常丰富^[5-7]。南极磷虾储量也十分可观(10~20亿吨), 因而, 人们一直寄望于该生物资源能作为人类可利用的蛋白质资源。随着世界性传统渔业资源的逐渐衰竭和200海里专属经济区的提出, 国际水域中的巨大南极磷虾资源备受远洋渔业发达国家的关注, 我国已把南极磷虾资源列入今后远洋渔业发展的主要开发品种之一。近年来, 国内外学者围绕南极磷虾的资源生态^[8-11]、功能活性成分^[12-14]及加工冷藏^[15-18]相继展开研究, 使南极磷虾的远洋探捕和资源高值化利用获得长足发展。富氟异常是南极磷虾独特而有趣的生理性状, 其富氟机理引起了国内外学者的极大兴趣, 但由于取材和活体培养困难, 至今有关其富氟机理的研究进展缓慢。目前, 高氟含量已逐渐成为制约南极磷虾产

研究亮点: 对国内外学者在南极磷虾富氟机理研究方面取得的成果进行了分类整理和综合分析, 为南极磷虾富氟机理的进一步研究提供基础资料, 并对今后的研究方向和趋势进行了展望。

关键词: 南极磷虾; 甲壳; 富氟机理

中图分类号: P 728.1

文献标志码: A

业发展的重要瓶颈。本文综述了国内外南极磷虾富氟机理的研究成果, 并对其今后研究方向和发展趋势予以展望, 以期促进该研究领域的快速和深入发展。

1 研究进展

1.1 氟的来源

氟是海水中的保守性元素之一, 在世界各大洋海水中的平均浓度为1.3 mg/kg, 海水的富氟环境使海洋动物中的氟含量要比陆生动物高一个数量级。1978年挪威学者 SOEVIK^[19]首次发现南极磷虾的富氟异常现象, 这一特性引起海洋生物学家和化学家的极大兴趣, 许多研究者分别从生物学、化学、生物地球化学等方面进行了不同程度的研究。1980年, SCHENPPENGEIN^[20]对一些南极海洋生物中的氟含量进行了测定(表1), 发现不同海洋生物在相同的生长环境中对氟的生源积累有所差异, 其他海洋生物也存在硬组织和表皮氟含量高于软组织的分布差异, 但这种差异远远小于南极磷虾, 并且南极磷虾的氟含量

收稿日期: 2013-07-24 修回日期: 2013-09-03

基金项目: 国家高科技研究发展计划(2011AA090801); 上海市科学技术委员会工程中心建设项目(11DZ2280300)

作者简介: 吴继魁(1975—), 男, 副教授, 研究方向为极地生物化学。E-mail: jkwy@shou.edu.cn

高出其他海洋生物百倍之多。据估计,仅活的南极磷虾可富集 $0.4 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^6$ t 氟,那么南极磷虾富集如此之巨的氟究竟来源于何处?

表 1 南极磷虾及其他南极海洋生物中的氟含量

Tab. 1 Concentration of fluoride in some

种类	Antarctic animals		
	甲壳/骨骼	肉	表皮
南极磷虾	1 950 *	325	-
褐虾	11.5	1.8	-
对虾	11.3	2.1	-
梭子蟹	11.6	1.6	-
鳕鱼	42.8	1.0	13.3
黑线鳕	18.2	9.7	74.3
西鲱	52.5	2.7	10.8
比目鱼	19.9	1.7	11.6

注: * 表示整体含量。

南极磷虾富氟的可能途径之一是来自于作为其主要食物的浮游植物,但这些浮游植物的氟含量并不高,约为 $0.5 \mu\text{g/g}$; 而且南极磷虾富集氟的速度极快,一般在蜕壳后 36 h 即达到平衡状态,然而在此阶段磷虾的口器尚未硬化^[27]。假设磷虾在此阶段仍能摄食,每只成年磷虾的干重如以 0.2 g 计,36 h 富集的氟相当于 367 g 浮游植物(干重)中的氟量,即使将浮游植物中的氟 100% 吸收,磷虾也不可能在 36 h 内摄取如此多的食物。南极磷虾富集氟的另一途径唯有海水。南极磷虾生活海域的海水含氟量为 1.25 mg/kg ,在同等条件下计算, 140 dm^3 左右的海水即可满足磷虾富集氟的需求。结合氟在磷虾甲壳及其软组织中的分布变化特征以及蜕壳后的残壳二次富集氟现象,一般认为:南极磷虾富集的氟来源于海水,而不是食物。

1.2 氟在磷虾中的分配特征和赋存形态

氟是一种具有双阈值性质的微量生命元素。在适当的阈值范围内,它在促进生物机体生长、发育及生物硬组织建造等方面起着其他元素所不可替代的作用,其含量过高或过低均不利于生物的生长。南极磷虾富集大量氟却能正常生长,这些氟在磷虾中如何分布? 又以何种形态赋存? 这对于我们了解氟在磷虾生命过程中的作用,揭示磷虾富氟异常的机理至关重要。自富氟异常现象发现以来,许多研究者都对氟在磷虾中的含量进行了测定(表 2)。

由于样品前处理和测定方法不同,测定的结果之间有所差异,但呈现的分配特征却是相同的。氟主要分布在磷虾甲壳中,肌肉中氟含量较低。未成年与成年磷虾中的氟含量无明显差异,表明磷虾富氟与其性成熟无关,氟在磷虾不同部位中含量的多寡仅与机体组成密切相关。90% 的氟集中在甲壳中,因此,甲壳是南极磷虾富氟的主要部位。磷虾甲壳是以其几丁质有机相为模板,在钙、磷等无机组分的生物矿化中形成的。构成甲壳框架的几丁质组分中氟的含量仅为 $200 \mu\text{g/g}$, 占总量的 4.9%, 这表明氟不可能以几丁质结构组分的形式赋存于甲壳中。进一步的元素分析结果表明氟在甲壳中很可能以钙、磷相结合的无机盐的形式赋存。潘建明等^[31] 通过有效分离氟的有机态和无机态的方法分析不同生长期磷虾中各种赋存形态的变化。氟在磷虾不同部位的分布特征:有机氟与无机氟的含量相当,有机氟在磷虾整个蜕壳周期中变化强烈,蜕壳前甲壳中有机氟占总氟的 35%,行将蜕壳时急剧降低至 5%。这一结果表明磷虾在甲壳硬化过程中可能将无机氟转化为有机氟赋存于甲壳中,蜕壳时在酶的作用下又将有机氟转化为无机氟释放到环境中。赵晓君等^[32] 对南极磷虾中氟的赋存形态进行分析研究,把氟的赋存形态分为水溶态氟、可交换态氟、氧化态氟、有机束缚态氟和残渣态氟,测得它们含量分别占总氟的 15.7%、17.1%、31.7%、21.5% 和 14.0%。

表 2 南极磷虾氟含量比较

Tab. 2 Comparison of fluoride content in Antarctic krill

整体				$\mu\text{g/g}$	
	甲壳	肌肉	作者	文献	
2 040	3 330	570	SOEVIK 等	19	
1 950	-	325	SCHNEPPENHEIN	20	
7 806	-	60	SZEWIELOW	21	
1 650	-	-	ELLINGSEN 等	22	
1 009	1 958	70	BOONE 等	23	
1 058	2 594	4.5	ADELUNG 等	24	
1 232	4 028	226	张海生等	28	

1.3 氟在磷虾体内的变化特征分析

南极是一种高纬低温的独特生态环境,栖息其中的南极磷虾生长发育主要集中于每年的 1 - 3 月份,短暂的时间内南极磷虾通过高频的蜕壳循环(10 ~ 14 d)快速完成正常生长。富氟过程

是否与南极磷虾这种强烈的生命周期活动相关? BUCHHOLZ^[25-26]和 ADELUNG^[27]分别对南极磷虾蜕壳循环过程中氟的含量变化进行了研究,并根据磷虾甲壳氟的含量变化与磷虾在蜕壳循环过程中生理变化特征的关系,将磷虾甲壳中氟的变化分为3个阶段:磷虾蜕壳新角质层形成阶段氟含量较低,随甲壳硬化呈线性增加的趋势;甲壳硬化后,氟含量较高,但变化不大,保持相对稳定;开始蜕壳时,甲壳变软,氟含量显著下降。该氟含量的变化特征说明氟参与了磷虾的生命过程,且主要用于甲壳硬化,即表明南极磷虾对氟的富集是一种主动吸收的过程。通过对磷虾体内其他元素如Ca、P、Fe、Mn、Mg、K、Na的测定,发现氟与海水中的主要元素钾、钠、镁的关系并不密切,而与钙、磷、铁、锰的关系较为明显,尤其是构成甲壳角质层的主要元素钙和磷与氟在磷虾体内的分布存在直接相关性^[30]。因而,根据钙、磷的结合形式,人们推测磷虾蜕壳前后,从海水中吸收的氟极可能通过取代甲壳中 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 的羟基,使其转化为更为稳定的 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$,促使磷虾甲壳硬化。国外学者仅对南极磷虾甲壳中总氟的含量变化进行了分析,并未涉及氟在甲壳中的积聚特征。张海生等^[29]分析了南极磷虾蜕壳前后甲壳和残壳内、外表面中氟含量变化特征,表明蜕壳前甲壳外表面氟含量较高、深度变化不大,而内表面氟含量比外表面高,深度至内表面时,氟含量急剧降低至外表面水平,这说明南极磷虾甲壳对氟的富集具有由表向里迁移积聚的特征。ADELUNG^[27]发现南极磷虾体内软组织的氟含量较低,且在蜕壳各阶段均保持较低的水平,说明磷虾甲壳中的氟不存在由甲壳向体内迁移的特征。蜕壳时磷虾甲壳中的氟几乎全部被溶出至海水中,而甲壳中的氟含量接近于零。更有趣的是,蜕壳后的残壳在海水中浸泡12 h后,残壳中的氟含量显著增高,其强度是蜕壳前的两倍多,内外表面的增幅也略有差异;24 h后,残壳中的氟含量有所下降,但仍高于蜕壳前甲壳中氟含量。这一有趣的结果表明脱离活体以后的甲壳仍具有对氟的强烈富集作用,磷虾对氟的富集不仅仅是生命活动之需,很可能还存在与生命活动无关的富氟机理。

尽管南极磷虾肌肉中的氟含量很低,但潘建明等^[31]通过对南极磷虾的活体生长培养,现场跟

踪磷虾蜕壳周期中肌肉氟含量的时序变化,并与甲壳氟含量相比较,表明在刚形成的新壳中氟含量相当低时,肌肉中的氟含量也很低,随后甲壳和肌肉中氟含量迅速升高,36 h后即能达到最大值的75%,100 h达到最大值;接下来在较长一段时间内二者均有下降,但甲壳中氟含量在最后阶段又上升,而肌肉中氟含量则一直保持较低的水平。这进一步揭示了氟在南极磷虾蜕壳过程中肌肉氟含量与甲壳氟含量具有相同的周期性变化特征。

1.4 氟的富集模式的推测

南极磷虾富氟的主要部位是甲壳,其来源是海水中的氟。氟参与甲壳的硬化过程,并以多种形态赋存于其中。在借鉴其他甲壳动物甲壳硬化研究成果的基础上^[33-34],我们对南极磷虾富集氟的模式进行了初步推测,将其过程分为3个阶段,初期阶段:新角质层刚形成,在体内酶或激素的作用下,以几丁质与蛋白质等有机相为模板,氟与钙、磷等元素结合进行无定形生物矿化,使甲壳快速硬化;中期阶段:甲壳已相当硬化,氟主要参与调控甲壳中无机相由无定形矿化向晶型矿化转变,使甲壳进一步硬化;末期阶段:处于蜕壳状态的磷虾,在体内酶或激素的反向调控下,甲壳中的无机相由晶型向无定形转化,大量氟以无机形态溶出,使甲壳迅速软化,以快速完成蜕壳。

2 展望

富氟异常是南极磷虾适应南极严酷环境而特有的一种生理机制,它具有系统性和复杂性。近年来,国内外学者围绕这一特殊机制从氟在磷虾各部位的分配特征、氟在磷虾体内的变化特征以及富氟异常与环境的关系等方面进行了不同程度的研究,着重探讨了氟与南极磷虾生命过程的某些内在联系,并取得一定的研究成果。但许多问题尚未涉及,尤其是对南极磷虾富氟异常的内在过程和机理仍缺乏了解。因此,从化学、分子生物学角度探究这一特殊机制形成的内在化学和分子机制将是未来研究的重点之一。总之,多学科、多角度揭示南极磷虾富氟异常的机理对于了解极端环境下生物适应性进化机制、功能性仿生材料设计以及南极磷虾的高值化利用都具有重要的意义。

参考文献:

- [1] ATKINSON A, SIEGEL V, PAKHOMOV E A, et al. Oceanic circumpolar habitats of Antarctic krill [J]. Marine Ecology Progress Series, 2008, 362:1-23.
- [2] 陈雪忠,徐兆礼,黄洪亮. 南极磷虾资源利用现状与中国的开发策略分析[J]. 水产科学, 2009, 16(3): 451-458.
- [3] 卢坤俊,吴继魁,汪之和,等. 南极磷虾中重金属的测定[J]. 食品工业科技, 2013(2): 64-67.
- [4] PACHECO P H, SPISSOA A, CERUTTI S, et al. Non-chromatographic screening method for the determination of mercury species. Application to the monitoring of mercury levels in Antarctic samples [J]. Talanta, 2010, 82: 1505-1510.
- [5] GASPARCS T, MARTINEZ M G, CAROLI S, et al. Determination of trace elements in Antarctic krill samples by inductively coupled atomic emission and graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2000, 67: 279-284.
- [6] FARBER-LORDA J, GAUDY R, MAYZAUD P. Elemental composition, biochemical composition and caloric value of Antarctic krill. Implications in energetics and carbon balances [J]. Journal of Marine Systems, 2009, 78: 518-524.
- [7] NICOL S, BOWIE A, JARMAN S, et al. Southern Ocean iron fertilization by baleen whales and Antarctic krill [J]. Fish and Fisheries, 2010, 11: 203-209.
- [8] 徐鹏翔,李莹春,朱国平,等. 光照条件下南极磷虾的行为观察[J]. 水产学报, 2012, 36(2): 300-305.
- [9] 朱国平,朱小艳,夏辉,等. 2011年夏秋季南奥克尼群岛水域南极磷虾集群时空分布[J]. 生态学杂志, 2013, 32(4): 912-919.
- [10] 朱国平,朱小艳,徐怡瑛,等. 南极半岛北部水域南极磷虾抱卵雌体基础生物学比较研究[J]. 上海海洋大学学报, 2012, 21(1): 110-115.
- [11] 朱国平. 南极磷虾种群生物学研究进展 I—年龄、生长与死亡[J]. 水生生物学报, 2011, 35(2): 862-868.
- [12] MAKIA K C, REEVESA M S, FARMERC M, et al. Krill oil supplementation increases plasma concentrations of eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids in overweight and obese men and women [J]. Nutrition Research, 2009, 29: 609-615.
- [13] HATANAKA A, MIYAHARA H, SUZUKI K I, et al. Isolation and identification of antihypertensive peptides from Antarctic Krill tail meat hydrolysate [J]. Journal of Food Science, 2009, 74(4): H116-H120.
- [14] 刘志东,曲映红,王媛,等. 南极磷虾生物活性物质研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2012(24): 1491-1495.
- [15] GIGLIOTTI J C, DAVENPORT M P, BEAMER S K, et al. Extraction and characterisation of lipids from Antarctic krill (*Euphausia superba*) [J]. Food Chemistry, 2011, 125: 1028-1036.
- [16] 迟海,李学英,杨宪时,等. 南极磷虾冻藏温度下的品质变化及其货架期分析[J]. 水产学报, 2012, 36(1): 153-160.
- [17] 崔秀明,汪之和,施文正. 南极磷虾粗虾油提取工艺优化[J]. 食品科学, 2011, 32(24): 126-129.
- [18] 楼乔明,王玉明,杨文鸽,等. 南极磷虾粉脂质及脂肪酸组成成分[J]. 水产学报, 2012, 36(8): 1256-1262.
- [19] SOEVIK T, BRAEKKAN O R. Fluoride in Antarctic krill (*Euphausia superba*) and Atlantic krill (*Meganyctiphanes norvegica*) [J]. Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 1979, 36: 1414-1416.
- [20] SCHNEPPENGEIN R. Concentration of fluoride in Antarctic animals [J]. Meeresforschung, 1980, 28: 179-182.
- [21] SZEWIELOW A. Fluoride in krill (*Euphausia superba* Dana) [J]. Meeresforschung, 1981, 28: 244-246.
- [22] ELLINGSEN T E. Biokjemiske studier over antarktisk krill [M]. Diss University Trondheim, 1982: 382.
- [23] BOONE R J, MANTHEY M. The anatomical distribution of fluoride within various body segments and organs of Antarctic krill (*Euphausia superba* Dana) [J]. Arch Fischereiwiss, 1983, 34: 81-85.
- [24] ADELUNG D, BÖßMANN K, RÖßLER D. The distribution of fluoride in some Antarctic seals [J]. Polar Biology, 1985, 5: 31-34.
- [25] BUCHHOLZ F. Drach's molt staging system adapted for euphausiids [J]. Marine Biology, 1982, 66: 301-305.
- [26] BUCHHOLZ F. Moulting and moult physiology in krill [J]. Polarforschung, 1983, 4: 81-88.
- [27] ADELUNG D. Fluoride in tissue krill *Euphausia superba* Dana and *Neganyenphanes norvegica* N. Sar in relation to the moult cycle [J]. Polar Biology, 1987(7): 43-50.
- [28] 张海生,夏卫平,程先豪,等. 南极磷虾富氟异常的研究[J]. 南极研究, 1991, 3(4): 24-30.
- [29] 张海生,潘建明,程先豪,等. 氟在南极磷虾甲壳中的动态变异及富集原因[J]. 南极研究, 1992, 4(1): 17-22.
- [30] 张海生,潘建明,刘小涯. 南极磷虾(*Euphausia superba*)富氟异常的原因及机理[J]. 海洋学报, 1994, 16(4): 120-126.
- [31] 潘建明,张海生,刘小涯. 南大洋磷虾富氟机制 I 氟的化学赋存形态研究[J]. 海洋学报, 2000, 22(2): 58-64.
- [32] 赵晓君,朱兰兰,苏婧怡,等. 南极磷虾粉中氟形态及其分析技术[J]. 南方农业学报, 2012, 43(9): 1386-1390.
- [33] TAO J H, ZHOU D M, ZHANG Z S, et al. Magnesium-aspartate-based crystallization switch inspired from shell molt of crustacean [J]. Proceeding of the National Academy of Sciences, USA, 2009, 106(52): 22096-22101.
- [34] LUQUET G. Biomineralizations: insights and prospects from crustaceans [J]. ZooKeys, 2012, 176: 103-121.

Review on the fluoride-accumulating mechanism of the Antarctic krill (*Euphausia superba* Dana)

WU Ji-kui¹, SHI Wen-zheng¹, ZHAO Yong¹, XU Qiang-hua², ZHU Guo-ping², CHEN Liang-biao³

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 3. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The fluoride-accumulating abnormality of Antarctic krill is a unique and interesting physiological trait, and its mechanism has drawn more and more attention. Advances in the researches of fluoride-accumulating mechanism of Antarctic krill were reviewed in this paper, including the source of fluoride, the distribution characteristics, chemical speciation, and the analysis of variations of fluoride in Krill, and the speculation of accumulation patterns. The prospects of research trends in future were also discussed.

Key words: Antarctic krill; *Euphausia superba* Dana; shell; fluoride-accumulation mechanism

欢迎订阅 2014 年《上海海洋大学学报》

《上海海洋大学学报》为上海海洋大学主办,面向全国的以海洋、水产科学技术为主的综合性学术刊物。主要刊登研究论文,少量刊登综述、评述、简讯,并酌登学术动态和主要书刊评介等。目前学报是《中国科学引文数据库》来源期刊,《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊,《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,万方数据—数字化期刊群全文收录期刊,中国科技论文统计源核心期刊,水产渔业类中文核心期刊。

本刊为双月刊,大 16 开,国内外公开发行。每期单价:10.00 元。国际标准刊号:ISSN 1674 - 5566,国内统一刊号:CN 31 - 2024/S。国内邮发代号:4 - 604,国际发行代号:4822Q。读者可在当地邮局订阅,也可直接汇款至编辑部订阅。

编辑部联系地址:上海市临港新城沪城环路 999 号,上海海洋大学 201 信箱

邮政编码:201306

联系人:郭丰红

联系电话:021 - 61900229

传 真:021 - 61900229

E-mail: xuebao@shou.edu.cn

网 址: <http://www.shhydxxb.com>