

贵州百花湖鱼体汞污染现状^{*}

闫海鱼^{1**} 冯新斌¹ 刘 霆² 商立海¹ 李仲根¹ 李广辉^{1,3}

(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贵州省水产研究所, 贵阳 550002

³中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 以西南汞污染严重的贵州百花湖为对象, 选取湖中优势鱼、贝类, 通过测定其总汞和甲基汞含量, 并结合水体、沉积物汞含量和相关水质参数, 探讨了百花湖鱼类汞污染的现状及其影响因素。百花湖鱼体总汞平均含量为 28.0 ng·g⁻¹, 变化范围为 4.2~143 ng·g⁻¹; 甲基汞的平均含量为 10.9 ng·g⁻¹, 变化范围为 3.0~39.3 ng·g⁻¹。虽然百花湖遭受上游贵州有机化工厂含汞废水的严重污染, 但鱼体汞含量并没有超过国家食品卫生标准。其主要原因可能是: 百花湖的鱼主要是人工养殖的草食性或杂食性鱼类, 鱼龄较小, 且其摄取的食物汞含量低、食物链简单, 不利于汞的富集; 其次, 其较快的生长速度对鱼体汞具有生物稀释的作用。

关键词 汞污染; 鱼; 污染现状

中图分类号 S963 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2008)08-1357-05

Present situation of fish mercury pollution in heavily mercury-contaminated Ba hua reservoir in Guizhou. YAN Haiyu, FENG Xinbin, LIU Ting, SHANG Lihai, LI Zhonggen, LI Guanghui³ (¹State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; ²Guizhou Provincial Fisheries Research Institute, Guiyang 550002, China; ³Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China). Chinese Journal of Ecology 2008, 27(8): 1357-1361.

Abstract Based on the determinations of total mercury (THg) and methyl mercury (MeHg) in the predominant fish and shellfish in the Baihua reservoir in Guizhou, a typical Hg-contaminated reservoir in Southwest China, and combined with the observation data about the Hg concentrations in water body and sediment and related parameters of water quality, this paper evaluated the present situation of fish Hg pollution and its affecting factors in the reservoir. The results showed the average concentration of THg and MeHg in the fish was 28.0 ng·g⁻¹ (ranging from 4.2 to 143 ng·g⁻¹) and 10.9 ng·g⁻¹ (ranging from 3.0 to 39.3 ng·g⁻¹), respectively. Though the reservoir was seriously polluted by the Hg-containing wastewater discharged from Guizhou Organic Chemical Plant, the THg and MeHg concentrations in the fish did not exceed the China's national guidance limit for Hg in fish, possibly due to 1) most of the fish (mainly herbivorous or omnivorous fish) were cultivated and young and their food chains were simple and low Hg containing, being not beneficial to the bioaccumulation of Hg in fish, and 2) the faster growth rate of fish bio-diluted the Hg level in fish.

Key words: mercury pollution; fish; present situation of pollution

汞的甲基化是其进入水生食物链的重要途径。大量研究显示, 鱼类特别是位于水生食物链顶端的食肉型鱼类, 其体内积累的汞 90% 以上为甲基汞 (Grieb et al., 1990; Bloom et al., 1992; Allen-Gil et

al., 1995), 因此, 食用水产品是人类非职业性汞暴露的主要方式。20世纪 50年代发生在日本的“水俣病”事件 (Kitamura et al., 1960)、70年代我国第二松花江“渔民汞中毒”事件 (王稔华, 1979), 均是由汞法生产醋酸的化工废水无控制排放导致食用鱼的汞污染所致; 80年代末在欧洲和北美发现, 偏远地区数以万计的湖泊水体酸化, 大量鱼类体内汞含

* 中国科学院创新资助项目 (KZCX3-SW-443)。

** 通讯作者 E-mail: yanhaiyu@vip.sjkg.cn

收稿日期: 2008-04-03; 接受日期: 2008-04-28

量超过了世界卫生组织建议的食用标准 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Lindqvist et al., 1991)。上述一系列汞污染事件和现象的发生,使人们更多的认识到,研究水生生态系统中的汞环境化学过程具有重要现实意义。

贵州百花湖是位于我国西南酸沉降严重区的人工湖,西距省会贵阳市约 18 km ,水面面积 14.5 km^2 ,流域面积 1895 km^2 ,是流域内生活饮用水、工农业生产用水和水产养殖用水的水源地。百花湖流域内出露岩石主要为石灰岩,岩溶地貌发育,因此尽管雨水 pH 值较低,湖水仍呈中、偏碱性。百花湖周围遍布小型的煤矿、铁矿等工矿企业,上游建有贵州有机化工厂,成为其汞污染物的主要来源。1971—1997年,该厂排放的含汞废水未经任何处理外排,约 5 t 汞进入百花湖,导致百花湖沉积物和水体受到严重污染。部分学者对百花湖鱼体汞污染的研究发现,百花湖鱼体汞含量较低,多数鱼类的汞含量低于国家食用标准 ($0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (张明时等, 1991; 王战平, 1993; 瞿丽雅, 1999)。Horva 等 (2003) 对百花湖部分优势鱼种的汞含量的测定结果显示,百花湖鱼体最高总汞含量为 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。高汞污染的湖泊中水生生物中汞的含量却很低,引起大家的关注。

本研究对百花湖中主要鱼、贝类体内的总汞和甲基汞含量进行测定,并结合水体物理化学参数和水体汞含量数据进行分析,以弄清高汞湖泊中鱼体内汞含量低的原因,并为深入了解高汞环境中汞的生物地球化学行为,汞污染水体的治理和合理开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

百花湖 2003 年已禁止人工投放饵料进行水产养殖,因此采集样品多为野生鱼或自然放养的鲢鱼和花鲢。样品分别于 2003 年 11、12 月采自百花湖,共计 9 种 64 个样本 (含螺蛳和虾)。采集的鱼种有:白鲢 (*Hypophthalmichthys molitrix*)、花鲢 (*Aristichthys novilis*)、鲤鱼 (*Cyprinus carpio*)、草鱼 (*Ctenopharyngodon idellus*)、鲫鱼 (*Carassius auratus*)、餐条 (*Hemiculter bleekeri*)、鲶鱼 (*Catfish fuscus*)、螺蛳和湖虾 (*Palaemon modestus*)。样品采集后立即带回实验室,记录鱼的体质量、长度,取背部两侧鳞片确定其年龄,最后将鱼除鳞、洗净、切取背脊肌肉装入样品袋于冰箱中冷冻保存 ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$)。分析取样

工具和贮存样品容器等,按汞元素分析的质量控制要求进行清洗净化 (阎海鱼等, 2003)。

1.2 测定方法

测定时取样品 $0.5 \sim 1.0 \text{ g}$ 鲜质量 (精确到 0.0001 g) 置于 25 mL 硼硅玻璃比色管中,同时带 5% 的空白样品,加入优级纯浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 的混合酸 10 mL ($v/v=3:7$),比色管口放上经酸浸泡并用纯水处理过的玻璃球,然后在加热板上加热到 $95 \text{ }^\circ\text{C} \sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$ 约 $2 \sim 3 \text{ h}$ 冷却后加入 0.5 mL BrCl 约 24 h 后再加 $2 \sim 3$ 滴 $25\% \text{ NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液,约 10 h 后加超纯水定容 (阎海鱼, 2005a)。样品的预富集和测定方法同天然水体中汞的测定 (阎海鱼等, 2003),取 0.06 mL $40\% \text{ SnCl}_2$ 溶液和鱼样消化液 1.0 mL 加入到预富集系统,通 30 min 高纯氮气,将富集了汞的金管在分析系统热解测定,即可得到鱼样的总汞含量。鱼体甲基汞的测定采用碱消解-水相乙基化结合气相色谱 (GC) 冷原子荧光 (CVAFS) 测定 (阎海鱼等, 2005b)。

1.3 质量控制

样品测定分别带 5% 左右的空白样品和标样。本实验中总汞和甲基汞测定中,标准样品为干鱼样品 NRCC-Tort₂ 总汞测定方法的最低检出限为 $0.013 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,标样测定结果与推荐值相对误差为 1.13% ,平均标准偏差为 0.084 ;甲基汞测定的方法检出限为 $0.002 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,甲基汞的测定结果与推荐值相对误差 $< 2.3\%$,测定值的相对标准偏差为 4.77% ,方法可靠。

2 结果与分析

2.1 百花湖鱼体总汞的含量与分布

样品不同鱼种的长度、体质量和鱼龄统计详见表 1。百花湖鱼类主要是鲤科鱼类,且鱼龄差别较小。

不同鱼种之间的总汞含量具有明显差别 (图 1)。总体上,尽管百花湖受到来自贵州有机化工总厂排放的含汞废水的污染,水体 (包括界面水) 总汞含量很高 (平均值为 $33.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) (阎海鱼, 2005),但鱼的总汞水平非常低,其平均值仅 $28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,个别较高的样品也仅为 $143 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,最低的仅为 $4.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,远低于世界卫生组织规定的食用鱼类汞含量标准限值为 $500 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和我国水产品食用卫生标准规定的汞含量安全限值 $300 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

一般而言,鱼体汞含量及其分布特征主要与水

表 1 采集的百花湖各种鱼类的基本参数
Tab 1 Fish Species and its basic Parameters

名称	数量 (尾)	体质量 (kg)	体长 (cm)	年龄 (岁)
白鲢	16	0.9±0.7 (0.3~3.0)	38.3±8.5 (23.5~50.0)	2 ⁺ ~4 ⁺
花鲢	16	1.2±0.7 (0.4~2.2)	38.4±8.7 (26.5~50.0)	2 ⁺ ~4 ⁺
鲤鱼	7	1.1±0.5 (0.8~2.2)	39.3±8.1 (34.0~56.0)	3.5 ⁺ ~5 ⁺
鲫鱼	5	0.3±0.1 (0.2~0.5)	21.0±3.4 (18.0~26.5)	3 ⁺ ~4 ⁺
草鱼	4	0.7±0.2 (0.6~1.0)	32.9±2.8 (30.0~35.5)	3 ⁺ ~4 ⁺
餐条	9	—	15	1 ⁺
鲶鱼	3	1.3±0.8	53.5±4.6	—
湖虾	2	—	—	—
螺蛳	2	—	—	—

数据为平均值±标准差, 括号内数据为体质量和体长范围。

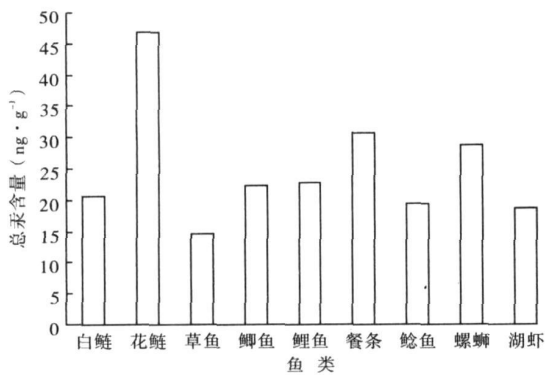


图 1 百花湖鱼体总汞含量
Fig 1 Contents of total Hg in fish tissue from Baohua reservoir

体的污染程度及鱼的种类、大小等因素有关。不同鱼种总汞含量存在差异, 主要与其摄食习性有关。百花湖目前优势鱼种白鲢和花鲢属于滤食性鱼类, 栖息于上层水体, 白鲢以浮游植物为食, 花鲢主要以浮游动物为食, 浮游植物汞含量低于浮游动物。由图 1 可以看出, 花鲢汞含量(均值 47 ng·g⁻¹)明显高于白鲢(均值 21 ng·g⁻¹)。鲤鱼和鲫鱼同属杂食型鱼类, 汞含量差别不大(均值分别为 23 和 22 ng·g⁻¹)。草鱼属植食型鱼类, 汞含量最低(均值 14.8 ng·g⁻¹)。所采集样品中, 鲶鱼属肉食性鱼类, 鉴别认为其为人工养殖鱼, 其形体较野生鲶鱼大, 故其汞含量很低。餐条形体较小, 属小型杂食鱼类, 不是百花湖的养殖鱼类, 鱼苗是自然放养于百花湖, 经鳞片鉴定, 均为 1 龄小鱼(表 1)。餐条汞含量仅次于花鲢, 均值为 31 ng·g⁻¹。对 4 批样品的螺

蛳和湖虾进行随机取样并分析测定了其体内汞含量, 结果表明其总汞含量很低。许多研究认为, 鱼体内汞含量不仅与水环境的汞含量有关, 而且与鱼的种类、年龄、体长、体质量、生活习性等密切相关 (McIntyre & Beauchamp, 2007; Ruelas-Inzunza et al., 2007)。本研究显示, 鱼的体长、体质量及鱼龄与鱼体汞含量水平没有显著相关性, 这与国外对百花湖鱼体汞研究结果相同 (Horvat et al., 2003), 这说明百花湖鱼类对汞的积累倍数远低于其他研究中鱼体汞的积累和放大倍数。百花湖作为一个多功能水源地, 兼有水产养殖的功能, 本研究采集的鱼有可能是网箱养殖过程中的漏网之鱼, 且主要是以低汞含量的水生物为食的草食性、杂食性鱼类, 体内汞积累较少, 并且因为百花湖为富营养化湖泊, 鱼类的食物来源丰富, 因此具有较高的生长速度, 这在很大程度上对体内积累的汞起到了生物稀释的作用, 同一区域同种鱼类的汞含量在个体较大的鱼体内含量更低 (Evans et al., 2005; Desa et al., 2007)。

与同一流域其他几个水库中鱼类的总汞含量相比, 百花湖鱼贝类总汞含量略低。如蒋红梅等 (2005) 对乌江水库所采鱼样总汞平均含量约 48 ng·g⁻¹, 最高为 140 ng·g⁻¹; 何天容等 (2007) 对红枫湖水体总汞的测定结果为 3.2~150 ng·g⁻¹, 平均值为 32 ng·g⁻¹。与其他流域的水体相比, 百花湖鱼贝类汞含量也比较低。如我国洞庭湖水中总汞含量为 26 ng·L⁻¹, 沉积物平均汞含量为 47 ng·g⁻¹, 水体 pH 值平均为 8.0 而鱼汞含量为 94 ng·g⁻¹ (刘永懋, 1998), 在百花湖, 水中总汞含量约 7.1~152.8 ng·L⁻¹, 沉积物中汞含量达 0.26~38.9 μg·g⁻¹, pH 值约为 8.0 鱼汞含量均值仅约 28 ng·g⁻¹。与百花湖相比, pH 值相近, 且洞庭湖也处于亚热带, 水量和热量丰富, 各环境介质间的物质交换十分活跃, 但环境中生物可利用形态汞的含量、所采集鱼样的食物来源和结构的差异, 可能是百花湖鱼汞含量较低的原因。我国第二松花江在 20 世纪 70 年代也曾受到过与百花湖类似的汞污染, 目前其沉积物中总汞含量低于百花湖 (孙晓静等, 2007), 但其鱼类总汞含量却高于百花湖, 其中鲫鱼样本总汞含量全部超过了 300 ng·g⁻¹ (张磊等, 2005)。在斯洛文尼亚一个受汞矿开采污染, 水中汞含量低于百花湖的海域, 其鱼体总汞含量比百花湖高 10 多倍 (Horvat et al., 1999), 在美国和加拿大一些水中汞含量仅为 1~2 ng·L⁻¹ 的湖泊中鱼汞含量更是高达

参考文献

何天容. 2007. 贵州红枫湖汞的生物地球化学循环 (博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.

蒋红梅. 2005. 水库对乌江河流汞生物地球化学循环的影响 (博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.

刘永懋, 王稔华, 翟平阳. 1998. 中国松花江甲基汞污染防治与标准研究. 北京: 科学出版社.

瞿丽雅. 1999. 贵州有机化工厂的汞污染及对环境的影响. 贵州师范大学学报 (自然科学版), 17(3): 25-29.

孙晓静, 王起超, 邵志国. 2007. 第二松花江中下游沉积物汞的时空变化规律. 环境科学, 28(5): 1062-1066.

王稔华, 郝天朝, 张明秀, 等. 1979. 第二松花江下游江水沉积物向大气释放汞的初步研究 // 环境汞污染研究文集. 长春: 中国科学院长春地理所: 105-120.

王战平. 1993. 贵阳百花湖汞的地球化学研究 (硕士学位论文). 贵阳: 中科院地球化学研究所.

闫海鱼, 冯新斌, 商立海, 等. 2003. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究. 分析测试学报, 22(5): 10-13.

闫海鱼, 冯新斌, 李仲根, 等. 2005a. 半封闭溶样冷原子荧光测定鱼体中总汞的分析方法建立. 地球与环境, 33(1): 89-92.

闫海鱼, 冯新斌, 梁 莲, 等. 2005b. GC-CVAFS法测定鱼体内甲基汞的分析方法研究. 分析测试学报, 24(6): 78-80.

闫海鱼. 2005. 环境样品中不同形态汞的分析方法建立与贵州百花湖汞的生物地球化学循环特征的初步研究 (博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.

张明时, 王爱民, 赵小毛, 等. 1991. 乌江上游水域水生生物甲基汞污染调研. 贵州科学, 9(2): 155-159.

张 磊, 王起超, 邵志国. 2005. 第二松花江鱼及蚌汞含量现状及演变规律. 生态环境, 14(2): 190-194.

Allen GILMS, Gilroy DJ, Curtis LR. 1995. An ecoregion approach to mercury bioaccumulation by fish in reservoirs. Archive of Environmental Contamination and Toxicology, 28: 61-68.

Bloom NS, Watas CJ, Hurley JP. 1991. Impact of acidification on the methylmercury cycle of remote seepage lakes. Water, Air, and Soil Pollution, 56: 477-491.

Bloom NS. 1992. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science, 49: 1010-1017.

Desti Z, Borgstrom R, Rosseland BQ, et al. 2007. Lower than expected mercury concentration in piscivorous African sharp-tooth catfish *Clarias gariepinus* (Burchell). Science of the Total Environment, 376: 134-142.

Evans MS, Lockhart WL, Doetzel L, et al. 2005. Elevated mercury concentrations in fish in lakes in the Mackenzie River Basin: The role of physical, chemical, and biological factors. Science of the Total Environment, 351/352: 479-500.

Grub TM, Driscoll CT, Gloss SP, et al. 1990. Factors affecting mercury accumulation in fish in the Upper Michigan Peninsula. Environmental Toxicology and Chemistry, 9: 919-930.

Horvat M, Covelli S, Faganelli J, et al. 1999. Mercury in contaminated coastal environments: a case study. The Gulf of Trieste. Science of the Total Environment, 237/238: 43-56.

Horvat M, Noble N, Fajon V, et al. 2003. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. Science of the Total Environment, 304: 250-253.

Hecky RE, Ramsey DJ, Boda V, et al. 1991. Increased methylmercury contamination in fish in newly formed freshwater reservoirs. Suzuki T, ed. Advances in Mercury Toxicology. New York: Plenum Press: 33-52.

Kelly CA, Rudd JW, Hobka MH. 2003. Effect of pH on mercury uptake by an aquatic bacterium. Implications for Hg cycling. Environmental Science and Technology, 37: 2941-2946.

Kimura S, Ueda K, Niino I, et al. 1960. Chemical examination of Minamata disease. Kumamoto Bakkai Zasshi, 34 (Suppl. 3): 593-601.

Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, et al. 1991. Mercury in the Swedish environment. Water, Air, and Soil Pollution, 55: 1-261.

McMurtry MJ, Wales DL, Scheider WA, et al. 1989. Relationship of mercury concentrations in lake trout and smallmouth bass to the physical and chemical characteristics of Ontario lakes. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 46: 426-434.

McIvor JK, Beauchamp DA. 2007. Age and trophic position dominate bioaccumulation of mercury and organochlorines in the food web of Lake Washington. Science of the Total Environment, 372: 571-584.

Ponce RA, Bloom NS. 1991. Effect of pH on the bioaccumulation of low level dissolved methylmercury by Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). Water, Air, and Soil Pollution, 56: 634-640.

Ruelas-Inzunza J, Meza-Lopez G, Ruz-Osuna. 2007. Mercury in fish that are of dietary importance from the coasts of Sinaloa (SE Gulf of California). Journal of Food Composition and Analysis, 21: 211-218.

Vandal GM, Mason RP, Fitzgerald F. 1991. Cycling of volatile mercury in temperate lakes. Water, Air, and Soil Pollution, 56: 791-803.

作者简介 闫海鱼, 女, 1973年 2月出生, 博士, 副研究员。主要从事环境地球化学方面的研究, 发表论文 10余篇。E-mail: yanhaiyu@vip.sjkeg.cn

责任编辑 魏中青