

红枫湖鱼体中汞形态分布特征

何天容¹, 吴玉勇², 潘鲁生², 冯新斌³

1 贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室, 贵阳 550003;

2 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550003;

3 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点研究实验室, 贵阳 550002

摘要: 基于冷原子荧光测定方法对红枫湖鱼体中总汞、甲基汞浓度进行了测定, 并分析了不同种群, 不同年龄段鱼体中汞及甲基汞的分布特征及控制因素. 结果表明, 不同鱼体中总汞含量在 3.2~150 ng/g 之间, 平均为 32 ng/g; 甲基汞含量范围在 0.15~53 ng/g 之间, 平均值为 12 ng/g. 这些值低于其他文献中所报道的鱼汞含量, 也远低于国家食用标准限值. 这可能和红枫湖多为人工饲养鱼, 生长速度快, 食物链短有关. 汞含量在不同鱼种中的分布趋势由大到小为: 肉食性鱼类, 杂食性鱼类, 草食性鱼类. 这表明鱼体中汞含量主要和鱼的摄食习惯有关. 此外, 在所有的优势种群样品中, 甲基汞含量和质量存在着显著相关性($r=0.71$, $p<0.001$).

关键词: 总汞; 甲基汞; 鱼; 红枫湖

中图分类号: X524

文献标识码: A

汞是最受全球关注的环境污染物之一. 在 20 世纪 50~70 年代, 一系列如水俣病等严重的汞污染事件相继发生, 引起了全世界对环境汞污染的关注. 此后 20 世纪 80 年代, 科学家们在北美和北欧一些新建的水库里以及一些远离汞污染源的湖泊中, 某些鱼汞含量也远远超过了世界卫生组织建议的食用水产品汞含量标准^[1-3], 这一现象引起了人们对水环境系统中汞的生物地球化学循环的极大关注.

汞特别是甲基汞在水生物体中有很高的富集效率, 其对汞的富集因子能达到 $10^4 \sim 10^7$ ^[3], 故有时在一些远离汞污染源的偏远湖泊中, 某些鱼汞含量也远远超过了世界卫生组织建议的食用水产品汞含量标准 (0.5 mg/kg), 而且甲基汞在总汞中的比例已达到了 85%~90%^[4-5]. 因此, 鱼体中甲基汞的富集机制及其影响因素受到人们的广泛关注.

在云贵高原上, 分布着很多天然湖泊和人工水库, 其汞的地球化学循环也引起人们的关注^[6-7]. 红枫湖是一个受到人为活动干扰大, 水质已显著富营养化特征的人工水库, 该湖位于贵阳市郊, 建于 1960 年, 水库正常水位 1 230 m, 库容 6.0 亿 m^3 , 最大水深 45 m, 平均水深 10.5 m, 湖水平均寄宿时间为 0.325 a. 在红枫湖流域, 有 20 多家能源、化工、机械等行业的大中型企业. 周边农牧业活动, 湖区渔业养殖一直频繁. 红枫湖由于长期纳入大量工业废水和城镇生活废水使湖水受到严重污染, 并逐渐过渡为一个季节性缺氧的富营养化湖泊, 引发了一系列的重大污染事故^[8].

1 样品采集与分析

1.1 样品采集

本研究从红枫湖采集了 70 件鱼样品(表 1), 共 8 种鱼类, 分别为罗非鱼 11 条(*Oreochromis spp.*)、白

* 收稿日期: 2009-10-09

基金项目: 贵州大学人才引进项目(贵大人基合字(2007)048号); 贵州大学研究生创新基金(校研理工 2009037).

作者简介: 何天容(1979-), 女, 贵州遵义人, 副教授, 博士, 主要从事环境中重金属循环演化的研究.

鲢4条(*Hypophthalmichthys molitrix*)、鳙8条(*Aristichthys novilis*)、鲤鱼15条(*Cyprinus carpio*)、草鱼6条(*Ctenopharyngodon idellus*)、鲫鱼8条(*Carassius auratus*)、团头鲂3条(*Megalobrama amblycephala*)、翘嘴鲌4条(*Culter alburnus*)以及湖虾10个, 其中鲤鱼、白鲢、鳙、罗非鱼、鲫鱼、草鱼为优势种群; 翘嘴鲌属肉食性鱼类; 鳙属滤食性鱼类, 主要吃轮虫、枝角类、桡足类等浮游动物, 也吃部分浮游植物; 鲤鱼、鲫鱼、罗非鱼属杂食型鱼类; 团头鲂是以草食性为主的杂食性鱼类; 草鱼、白鲢属植食型鱼类。所采集的鱼类都来自当地渔民在湖里直接捕捞的鱼, 但据当地居民描述, 这些鱼其实大部分都是网箱漏网之鱼, 如罗非鱼, 在1980年红枫湖的鱼类调查中并没有这个鱼种, 而是后来人工饲养引进的鱼类。鱼龄鉴定结果也表明这些鱼生长周期很短, 在 $1\sim 2^+$ 冬龄之间。本次研究中所采集的翘嘴鲌个体都很小, 在 $100\sim 150\text{ g}$ 之间, 可能为人工放养。由于翘嘴鲌及湖虾个体小, 故在测定其汞含量时将所采集样品混合均匀后测定其平均值。

表1 在红枫湖采集的不同鱼样品的特征参数

鱼种类	尾数	体重/g	体长/cm	年龄
罗非鱼	11	286 ± 133	20.6 ± 2.8	
白鲢	4	402 ± 297	20.3 ± 10.1	
鳙	8	1056 ± 918	33.4 ± 10.5	
鲤鱼	15	493 ± 435	26.3 ± 7.7	$1\sim 2^+$ 冬龄
草鱼	6	387 ± 201	25.3 ± 6.2	
鲫鱼	8	169 ± 70	17.1 ± 2.2	
团头鲂	3	300 ± 41	24.2 ± 0.8	
翘嘴鲌	4	150 ± 10	20 ± 0.6	

1.2 样品分析

1) 总汞: 采用二酸消解冷原子荧光测定^[9]。准确称取鲜鱼样 $0.5\sim 1.0\text{ g}$ (精确到 0.0001 g)置于 25 mL 硼硅玻璃比色管中, 加入优级纯浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 混合酸 10 mL ($v:v=3:7$), 在铁板上加热到 $95\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 约 $2\sim 3\text{ h}$, 冷却后先加入少量超纯水, 然后再加入 0.5 mL BrCl , 测定前半小时再加 $2\sim 3$ 滴 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液, 使淡黄色退去, 加超纯水定容。

2) 甲基汞: 采用碱消解结合GC-CV AFS法测定^[10]。准确称取 $0.1\sim 0.2\text{ g}$ (精确到 0.0001 g)标准干鱼样到 25 mL 的Teflon消化罐中, 加 $5\text{ mL } 200\text{ g/L}$ 的 KOH 溶液, 在水浴锅中 $75\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ 加热约 3 h , 然后用 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 超纯水定容到 25 mL , 摇匀待测。在装有 80 mL 超纯水的反应瓶中依次加入 $50\text{ }\mu\text{L}$ 待测样, $200\text{ }\mu\text{L}$ 醋酸缓冲溶液, $100\text{ }\mu\text{L}$ 乙基化反应试剂, 立即密闭反应 15 min 。在此期间, Hg^{2+} 和 NaBEt_4 反应生成气态的二乙基汞, MM Hg 则变成气态的甲基乙基汞。反应完成后, 在反应瓶中以 $200\sim 300\text{ mL/min}$ 的速度通氮气 15 min , 将各种气态的汞富集在Tenax管中。最后将Tenax在 20 sec 内迅速升温到 $80\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$, 各种形态的汞被解析出来, 随着 50 mL/min 的氦气进入到色谱柱中, 由于分离系数的不同, 各种形态的汞先后通过 $700\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的石英沙管, 分解成 Hg^0 进入到冷原子荧光检测仪中。

1.3 质量控制

样品分析过程中, 按 20% 的比例插入平行样, 并采用测定标准物质(NRCC-Tort-2)来控制鱼体中总汞及甲基汞分析的准确性。所有平行样的RSD均 $< 12\%$, 标准物质的回收率均在 $80\%\sim 110\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 鱼体中汞含量

鱼体中总汞含量范围在 $3.2\sim 150\text{ ng/g}$ 之间, 平均值为 32 ng/g ; 甲基汞含量范围在 $0.15\sim 53\text{ ng/g}$,

平均值为 12 ng/g. 这些值低于其他文献中所报道的鱼汞含量, 也远低于世界卫生组织规定的食用鱼甲基汞含量(500 ng/g) 和我国水产品食用卫生标准规定的汞含量安全限值(300 ng/g). 如在 Adriatic 海域, Storelli^[11] 报道鱼体中甲基汞含量为 440 ng/g; 另外在一些远离汞污染源的偏远湖泊中, 某些鱼汞含量也远远超过了世界卫生组织建议的食用水产品汞含量标准^[1-2]. 在本次研究中, 鱼体中甲基汞所占总汞的比例范围在 0.8%~96%之间, 平均值为 43%, 也远远低于其他研究中鱼体甲基汞所占总汞的比例(85%~90%)^[4-9]. 一般而言, 鱼体中汞含量以及甲基汞所占总汞的比例主要和鱼的种类、重量、长度以及水体特征如 pH、营养级别、Ca²⁺ 浓度、DOC 含量等有关. 红枫湖鱼体中出现如此低的汞含量及甲基汞比率可能有以下几个原因: (1) 主要原因是由于本次研究中采集的鱼类多为人工饲养鱼, 公龄小, 生长快, 食物链短. (2) 红枫湖是一个富营养化湖泊, 生产力高, 有资料表明在富营养化的湖泊中, 鱼汞含量偏低, 并认为是由于湖泊生产力高, 从而稀释了水体和生物中的汞含量^[12]. (3) 红枫湖水体 pH 和 Ca²⁺ 离子浓度高, 是一个碱性湖泊. 有很多研究表明, 鱼体中汞含量和酸度成负相关关系. Wren and MacCrimmon^[13] 发现鱼体汞浓度和 Ca²⁺ 离子浓度成反比. Rodgers^[14] 也发现在软水(30 mg CaCO₃/l) 中汞在鱼体中的富集效率比在硬水(385 mg CaCO₃/l) 中高. (4) 红枫湖溶解有机碳含量低, 虽然红枫湖水体处于富营养化状态, 但由于其流域内土壤贫瘠, 水体中 DOC 含量并不高. 鱼汞浓度和水中 DOC 含量有很大关系, 特别是当 DOC 浓度在 4 mg/L 以下时, 鱼汞浓度和 DOC 含量成正相关关系^[15]. (5) 红枫湖建库时间长, 水库效应也消失. 虽然很多研究表明, 新建的水库里, 鱼汞含量高于同区域内天然湖泊中鱼汞含量, 但随着水库年龄的增长, 水库效应会慢慢消失, 鱼汞浓度也会降到天然湖泊中鱼汞含量水平^[1].

2.2 汞在不同鱼种中的分布特征

一般而言, 汞在不同鱼种的分布特征主要和鱼种摄食习惯、年龄、体重等因素有关. 总汞、甲基汞在不同鱼种群中的分布情况如图 1 和 2 所示. 平均最高总汞、甲基汞以及甲基汞比例在野生翘嘴鲌中检测到, 虽然我们采集的翘嘴鲌都小于 150 g, 但翘嘴鲌是一种肉食性鱼类, 在湖水中追食小鱼、虾子、落水飞虫, 故其食物链长, 营养级别高, 富集汞的能力很强. 如果在年龄更大的翘嘴鲌中, 汞含量应该更高. 从图 1 可看出, 总汞的平均值大小依次为翘嘴鲌, 鳊, 鲫鱼, 罗非鱼, 鲤鱼, 白鲢, 团头鲂, 草鱼. 很明显总汞含量在肉食性鱼类中最高, 其次是杂食性鱼类, 草食鱼类最低, 这表明鱼体中汞含量主要和鱼的摄食习惯有关, 同时也表明了汞主要通过食物链富集, 直接从水体中吸收的汞是很少的. 这个结果与其他文献中报道一致^[16]. 甲基汞平均值大小依次为翘嘴鲌, 鳊, 鲤鱼, 鲫鱼, 白鲢, 草鱼, 罗非鱼, 团头鲂(图 2), 也基本遵循营养级别分布规则. 罗非鱼虽然是杂食性动物, 但其甲基汞含量都很低, 这可能是由于所有罗非鱼都是人工饲养. 此外, 从图 3 可看出, 在所有的优势种群样品中, 甲基汞含量和鱼体重量存在着显著相关性(图 3, $r=0.71$, $p<0.001$). Lindqvist^[16] 也观察到鱼汞含量和鱼的重量成正比关系.

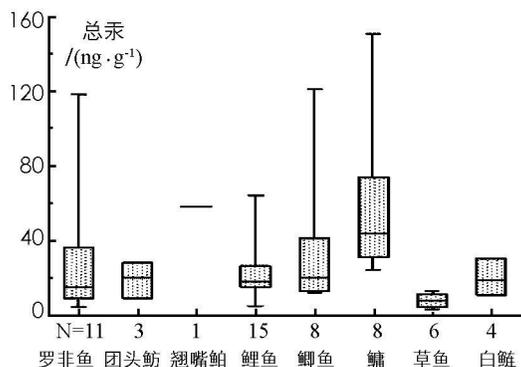


图 1 不同鱼种群中总汞的分布特征

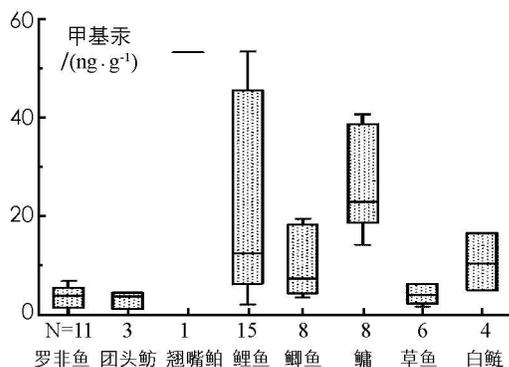


图 2 不同鱼种群中甲基汞的分布特征

3 结 论

1) 由于本次研究所采集的鱼类多为人工饲养, 其生长速度快、食物链短, 故总汞含量(32 ng/g)和甲基汞含量(12 ng/g)都远远低于国家食用标准。

2) 汞含量在肉食性鱼类中最高, 其次是杂食性鱼类, 草食性鱼类最低, 这表明鱼体中汞含量主要和鱼的摄食习惯有关。此外, 在所有的优势种群样品中, 汞含量和重量存在着显著相关性($r=0.59$, $p<0.001$)。

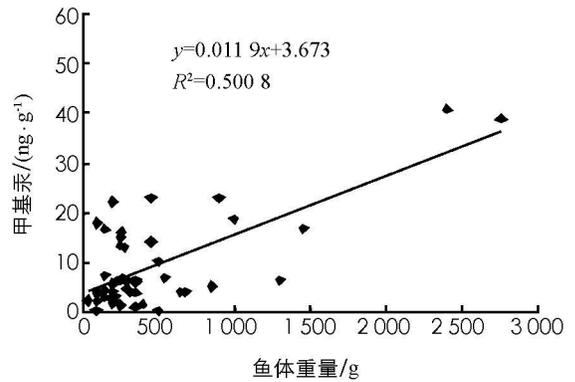


图3 鱼体甲基汞含量和重量的相关性分析

参考文献:

- [1] Porvari U P. Development of Fish Mercury Concentrations in Finnish Reservoirs from 1979 to 1994 [J]. *Sci Total Environ*, 1998, 213: 279-290.
- [2] Driscoll C T, Yan C, Schofield C L. The Mercury Cycle and Fish in the Adirondack Lakes [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(3): 136-143.
- [3] Stein E D, Cohen Y, Wimmer, A M. Environmental Distribution and Transformation of Mercury Compounds [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 26(1): 1-43.
- [4] Grieb, T M, Driscoll C T, Gloss S P, et al. Factors Affecting Mercury Accumulation in Fish in the Upper Michigan Peninsula [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1990, 9: 919-930.
- [5] Bloom N S. On the Chemical form of Mercury in Edible Fish and Marine Invertebrate Tissue [J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1992, 49: 1010-1017.
- [6] 钱晓莉, 冯新斌, 闭向阳, 等. 贵州草海沉积物汞的含量和分布特征初步研究 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2009, 31(1): 32-36.
- [7] 何天容, 冯新斌, 郭艳娜, 等. 红枫湖沉积物中汞的环境地球化学循环 [J]. *环境科学*, 2008, 29(7): 1768-1774.
- [8] 张 维. 红枫湖、百花湖环境特征及富营养化 [M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 1999, pp. 20-21.
- [9] 阎海鱼, 冯新斌, 李仲根, 等. 半封闭溶样冷原子荧光测定鱼体中总汞的分析方法建立 [J]. *地球与环境*, 2005, 33(1): 89-92.
- [10] 阎海鱼, 冯新斌, Lian Liang, 等. GC-CVAFS 法测定鱼体内甲基汞的方法研究 [J]. *分析测试学报*, 2005, 24(6): 78-80.
- [11] Storelli M M, Storelli A, Giacomini-Stuffler R, et al. Mercury Speciation in the Muscle of Two Commercially Important Fish, Hake (*Merluccius Merluccius*) and Striped Mullet (*Mullus Barbus*) from the Mediterranean Sea; Estimated Weekly Intake [J]. *Food Chemistry*, 2005, 89: 295-300.
- [12] Pickhardt P C, Folt C L, Chen C Y, et al. Algal Blooms Reduce the Uptake of Toxic Methylmercury in Freshwater Food Webs [J]. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2002, 99(7), 4419-4423.
- [13] Wren C D, MacCrimmon H R. Mercury Levels in the Sunfish, Relative to pH and Other Environmental Variables of Precambrian Shield Lakes [J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1983, 40: 1737-1744.
- [14] Rodgers D W. Dynamics of Methylmercury Accumulation in Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*) [D]. Univ. of Guelph, Guelph, 1982.
- [15] McMurtry M J, Wales D L, Scheider W A, et al. Relationship of Mercury Concentrations in Lake Trout and Smallmouth Bass to the Physical and Chemical Characteristics of Ontario Lakes [J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1989, 46: 426-434.
- [16] Lindqvist O. Mercury in Forest Lake Ecosystems-Bioavailability, Bioaccumulation and Biomagnification [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1991, 55: 131-157.

Distribution of Mercury Species and Their Concentrations in Fish in Hongfeng Reservoir

HE Tian-rong¹, WU Yu-yong², PAN Lu-sheng², FENG Xin-bin³

1. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. The School of Resources and Environment Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China

Abstract: Concentrations of total mercury and methyl mercury in fish of Hongfeng Reservoir were measured based on cold vapor atomic fluorescence detection to investigate their distributions in different fish stocks and age groups and the relevant controlling factors. The results showed that total mercury varied from 3.2 to 150 ng/g with an average of 32 ng/g and methyl mercury ranged from 0.15 to 53 ng/g, averaging 12 ng/g, being lower than those reported in previous literature and the permissible limit stipulated in the national standard, which resulted supposedly from the fast growth and the short food chain of the artificially raised fish in the lake. The distribution of mercury concentrations in different fish species appeared in the order of predatory fish > polyphagous fish > herbivorous fish, which indicated that mercury level in fish was mainly related to their feeding habits. Total mercury concentration was significantly correlated with body weight of the predominant fish stocks, the correlation coefficient being 0.59 ($p < 0.001$).

Key words: total mercury; methyl mercury; fish; Hongfeng Reservoir

责任编辑 陈绍兰