

三峡库区汞污染的化学生态效应 *

徐小清 丘昌强 邓冠强 惠嘉玉 张晓华

(中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

摘要 测定长江三峡库区江段鲤、铜鱼、鮰、长吻鮠中的砷、镉、铜、汞、铅、硒、锌等元素的含量。比例匹配分析表明, 样品或元素间无显著相关。铜鱼、鲤、鮰及长吻鮠对汞的富集系数分别为 8.0×10^3 、 1.5×10^4 、 3.3×10^4 、 8.4×10^4 (L/kg)。这表明鱼体汞元素含量与鱼类在食物链营养级的位置密切相关, 食物链越长, 汞的富集系数越高。鲤、鮰及长吻鮠的肌肉、肝、肾和脾间的汞含量比值约为 6:2:1, 而铜鱼为 1:1:2.5。三峡库区降低鲤、鮰及长吻鮠的肌肉有机汞含量占总汞含量的 84%—92%, 肝、肾和脾的有机汞占总汞的 55%—77%。但铜鱼脾中的无机汞约占总汞的 89%。并且有机汞与总汞含量间具有显著地线性关系:

$$\text{肌肉: } \text{Hg}_{\text{—o}} = -0.001094 + 0.9101\text{Hg}_{\text{—t}} \quad P < 0.01$$

这表明鱼体肌肉是储存有机汞主要组织。并且鱼体肌肉汞元素含量 C 与鱼的体长 L 或体重 W 间满足经验方程:

$$\text{LnC} = A + B\text{Ln L}$$

$$\text{LnC} = A' + B'\text{Ln W}$$

三峡库区江段因受川东高汞背景的影响, 鲤肌肉汞含量高于长江水系鲤汞含量的背景水平。

关键词 长江三峡水库、汞污染、鱼

汞是具有高度挥发和在大气中停留时间较长的有毒金属元素。汞污染主要是采矿、炼汞、氯碱、纸浆、电子仪表、煤燃烧和金矿采集等工业, 以及城市废水排放等人类活动造成的。目前汞污染正成为全球性的环境问题, 许多远离污染源的湖泊正面临着全球性的汞污染, 鱼体中汞含量已达到有害的程度^[1]。

三峡水库南岸位于川东南高汞背景区^[2]。这个地区煤中汞含量高达 1mg/kg, 土壤的汞含量范围为 0.08—0.20mg/kg, 高于四川省和全国土壤汞背景的平均水平^[3]。特别是库区南部毗邻武陵汞矿带, 受汞矿开发污染的乌江中下游直接影响长江三峡库区的水环境。这些污染源使库区江段的沉积物受汞污染较为明显。库区江段丰水期和枯水期悬移质汞含量高达 0.21—0.78mg/kg^[4], 比长江河源区悬移质的汞背景高 4—15 倍^[5]。三峡库区汞污染问题已引起人们的重视^[1]。

* 国家自然科学基金资助编号 (29377286)

1) 中国科学院环境评价部、长江水资源保护科学研究所。长江三峡水利枢纽环境影响报告书。1991

1998-12-11 修回

作者根据鱼体对汞的富集作用,探讨三峡库区水域汞污染的化学生态效应。

1. 材料与方法

1986年10月与1988年10月在长江干流的宜宾、泸州、合江、重庆、宜都和湖口江段,以及三峡库区江段的郭家沱、木洞、长寿、涪陵、万县,嘉陵江的合川,乌江的涪陵江段,长寿县的狮子滩水库等采样点,采集鲤(*Cyprinus carp* L.)、铜鱼[*Corleus heterodon* (Bleeker)]、鮀(*Silurus* sp.)及长吻鮠(*Leiocassis longirostris* Günther)样品。在现场测量鱼样的体长和体重,并将鱼体肌肉、肝、肾和脾制成鲜样,按水生生物元素背景值研究方法用碱消解冷原子吸收法测定样品中的总汞、有机汞和无机汞^[6,7]。同时在现场取鱼肉制成干样,运回实验室,按背景值的研究方法,用干灰化火焰原子吸收法测定锌,无火焰石墨炉原子吸收法测定铅、镉和铜,并用酸消解氢化物发生原子吸收法测定砷与硒^[6,8]。在微机上用STATGRF程序处理所有数据。

2. 结果与讨论

2.1 长江干流江段鲤肌肉的元素含量

表1列出金沙江蒙姑至鄱阳湖湖口10个干流江段鲤肌肉中砷、镉、铜、汞、铅、硒、锌7元素的含量。与长江水系鲤元素背景值比较,除个别江段砷、硒、汞、铅、元素外,其余元素

表1 鲤肌肉中元素的含量
Tab.1 Contents of elements in carp muscle (mg/kg)

Sampling station	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Se	Zn
蒙姑 Menggu	0.214	0.002	0.91	0.017	0.031	1.76	14.3
巧家 Qiaojia	0.367	0.009	1.72	0.132	0.062	1.54	25.3
宜宾 Yibin	0.297	0.008	1.06	0.030	0.066	1.92	20.4
泸州 Luzhou	0.488	0.026	0.84	0.035	0.124	1.42	21.8
合江 Hejiang	0.236	0.020	1.04	0.043	0.040	2.23	21.8
郭家沱 Guojiaotuo	0.171	0.003	0.94	0.026	0.067	0.99	29.9
涪陵 Fuling	0.422	0.017	1.24	0.109	0.054	1.03	32.0
万县 Wanxian	0.212	0.004	1.07	0.060	0.039	1.40	22.6
宜都 Yidu	0.713	0.014	1.03	0.122	0.045	7.40	19.9
湖口 Hukou	0.249	0.008	1.62	0.085	0.011	1.65	38.0
长江* Changjiang River	0.251	0.012	1.35	0.044	0.055	2.10	24.2

* 长江鲤元素背景值。

的平均含量都在长江鲤元素背景值的范围内。由比例匹配分析表明^[9],各江段的鱼样间均无显著相关。泸州江段鲤的铅含量,涪陵和宜都江段鲤的砷含量,宜都江段鲤的硒含量,以及巧家、涪陵和宜都江段的汞含量均高于长江水系鲤元素背景值。这说明在这些江段的鲤已受到水环境中砷、铅、硒和汞的影响。水生生物元素背景值研究也证明,乌江和清江流经武陵汞矿带与受汞矿开发的影响,鲤的汞含量表现出高汞背景的化学生态特

征¹⁾。

2.2 三峡江段鱼体汞含量

长江三峡库区江段水体中汞的浓度一般为 $0.018\text{--}0.045\mu\text{g/L}$, 鱼体中汞含量为 $0.04\text{--}0.42\text{mg/kg}$ (鲜重计)^[10]。表 2 列出三峡江段铜鱼、鲤、鮰及长吻鮠肌肉中不同形态汞的含量。上述 4 种鱼体肌肉中平均总汞含量分别为 $0.077\text{、}0.040\text{、}0.166$ 和 0.420mg/kg , 有机汞含量分别为 $0.065\text{、}0.035\text{、}0.149$ 和 0.377mg/kg , 无机汞含量较低, 分别为 $0.011\text{、}0.006\text{、}0.017$ 和 0.043mg/kg 。这表明因食物链营养级的差异, 铜鱼、鲤、鮰及长吻鮠肌肉中的汞含量依次增加。有机汞是亲脂性化合物, 鱼体对它有较强的生物放大作用。鱼类主要按图 1 所示的食物链途径将水体中的汞富集于体内。并且鱼体汞含量高低与其食物链的长短密切相关。草食性鱼类食物链短, 其汞含量较低, 肉食性鱼类食物链长, 梅含量也高。由生物富集系数计算表明, 三峡库区 4 种鱼类对汞的富集能力依下列顺序递增:

表2 三峡库区江段鱼类肌肉中汞含量

Tab.2 Contents of mercury in muscle of fish from The Three Gorge Reservoir area (mg/kg)

Sampling station	Species	Hg. ₁	Hg. ₂	Hg. ₃	Hg./Hg.%
Yibin-Luzhou reaches of the Changjiang River	鲤 <i>C. carp</i> L.	0.007	0.026	0.033	78.8
Hechuan reache of the Jialingjiang River	鲤 <i>C. carp</i> L.	0.008	0.036	0.043	81.4
The reaches of the Three Gorge Reservoir	鲤 <i>C. carp</i> L.	0.011	0.065	0.077	84.4
The reaches of the Three Gorge Reservoir	铜鱼 <i>Coreius heterodon</i> (Bleeker)	0.006	0.035	0.040	87.5
The reaches of the Three Gorge Reservoir	鮰 <i>Silurus</i> sp.	0.017	0.149	0.166	89.8
The reaches of the Three Gorge Reservoir	长吻鮠 <i>Leiocassis longirostris</i> Günther	0.043	0.377	0.420	89.8
Shizitan Reservoir	鲤 <i>C. carp</i> L.	0.014	0.161	0.175	92.0

铜鱼(8.0×10^3) < 鲤(1.5×10^4) < 鮰(3.3×10^4) < 长吻鮠(8.4×10^4)

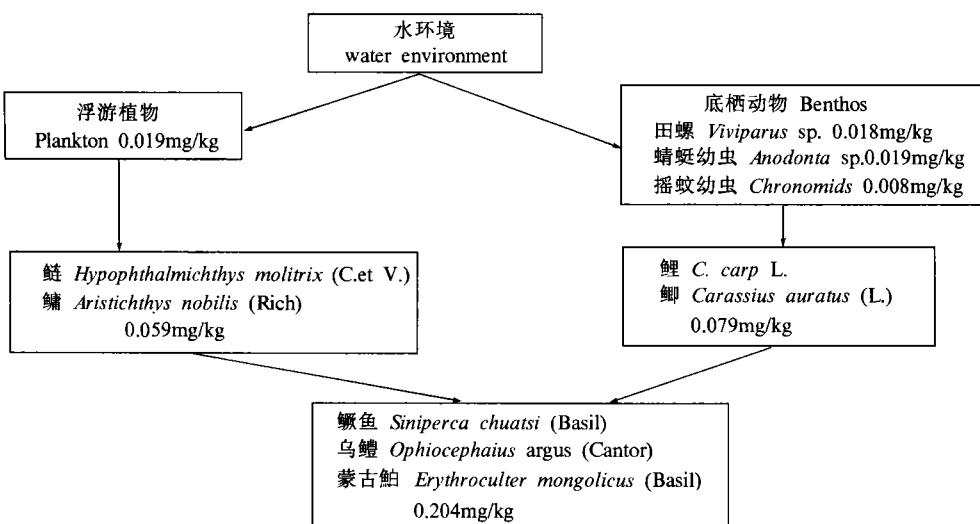


图1 白洋淀中汞的生物积累与迁移

Fig.1 Bioaccumulation and migration of mercury in the Baiyangdian Lake, Hubei province

1) 中国科学院水生生物研究所. 长江水系水生生物元素背景值系统分析("75"国家科技攻关研究报告)1990。

2.3 鱼体组织器官中汞含量的分布

鱼体各组织器官中汞的积累状况因鱼种不同而有较大的差别。鲤、鮰与长吻鮠均以肌肉中汞含量为高,各组织器官中汞含量的比例约为:

$$\text{肌肉:肝或肾:脾} = 6:2:1$$

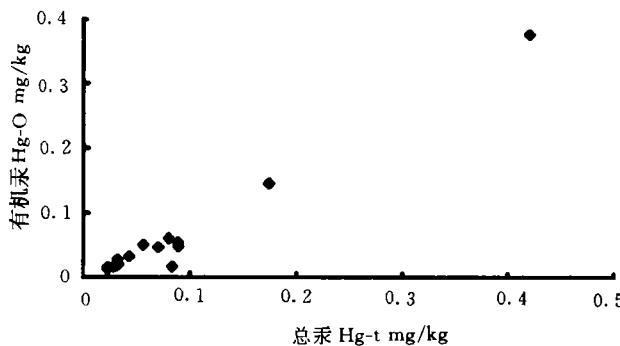


图2 Hg-O 与 Hg-t 的回归分析

Fig.2 Regression analysis of Hg-O and Hg-t

这与作者多年来对官厅水库、白洋淀、洞庭湖水系及长江水系的河流、湖泊和水库的调查结果基本一致。但在铜鱼组织器官中,以脾的汞含量较高,各组织器官中汞含量的比例为:

$$\text{肌肉:肝或肾:脾} = 1:1:2.6$$

表3 鱼体组织器官中汞的含量

Tab.3 Contents of mercury in organs of fish from the Three Gorge Reservoir area (mg/kg)

鱼种 Species	组织器官 Organs	Hg-t	Hg-O	Hg-t	$\text{Hg-O}/\text{Hg-t} \%$
鲤 <i>C. carpio</i> L.	肌肉 muscle	0.005	0.051	0.056	91.1
	肝 liver	0.007	0.016	0.023	69.6
	肾 kindny	0.014	0.018	0.032	56.3
	脾 spleen	0.010	0.013	0.023	56.5
铜鱼 <i>C. heterodon</i> (Bleeker)	肌肉 muscle	0.004	0.028	0.032	87.5
	肝 liver	0.013	0.020	0.033	60.5
	肾 kindny	0.012	0.018	0.030	60.0
	脾 spleen	0.066	0.017	0.083	20.5
鮰 <i>Silurus</i> sp.	肌肉 muscle	0.027	0.146	0.174	84.5
	肝 liver	0.034	0.055	0.089	61.8
	肾 kindny	0.023	0.047	0.070	67.2
	脾 spleen	0.012	0.017	0.029	58.6
长吻鮠 <i>L. longirostris</i> Günther	肌肉 muscle	0.043	0.377	0.420	89.8
	肝 liver	0.041	0.048	0.089	53.9
	肾 kindny	0.019	0.061	0.080	76.2
	脾 spleen	0.010	0.033	0.043	76.7

并且脾中的无机汞明显比有机汞高,这是一个值得进一步研究的问题。

在一般水体中,鱼体甲基汞的含量约为占总汞的60%—80%。在三峡库区江段中,铜鱼、鲤、鮰及长吻鮠肌肉中有机汞含量分布占其总汞的84.4%、87.5%、89.8%和92.0%,而这些鱼体内脏中,除铜鱼的脾脏外,有机汞含量约占总汞含量的53—77%。图2表明鱼体组织中有机汞含量与总汞含量间的关系。回归分析结果指出,三峡库区江段鱼体肌肉、肝、肾组织中有机汞、总汞与无机汞的含量之间具有较好的线性关系:

$$\text{肌肉: } Hg_{-o} = -0.002602 + 0.9079Hg_{-t} \quad p < 0.01$$

$$\text{肝: } Hg_{-o} = -0.002739 + 0.5472Hg_{-t} \quad p < 0.01$$

$$\text{肾: } Hg_{-o} = -0.008096 + 0.83199Hg_{-t} \quad p < 0.01$$

这些结果证明鱼体的汞含量主要以有机汞的形态储存于体内。

2.4 鱼体汞含量与其生长间的关系

鱼体汞含量与其体长L、体重W及鱼龄有密切的关系^[10—12]。它们之间存在下述的经验关系:

$$\ln C = A + B \ln L \quad P < 0.01$$

$$\ln C = A' + B' \ln W \quad P < 0.01$$

式中A、B、A'与B'为回归方程的系数。长江流域的河流、水库及湖泊中鲤汞含量的回归分析很好地证明了鱼体汞含量与其生长间具有显著的幂函数关系(表4)。统计检验指出,在95%置信水平上,表4的回归系数b(斜率)是同质。这说明在不同的水环境条件下,汞元素在鱼体中的积累和代谢的生物特性是相同的。统计检验还指出,回归方程中的a(截距)具有显著的差异,它表明不同水环境条件对单位体长(或体重)鱼体肌肉中汞含量产生明显的影响。

表4 鲤肌肉的汞含量与其生长的关系

Tab.4 Relation between contents of mercury in carp muscle and their growth

水体 Water bodies	Ln C=a+bLn L				Ln C=a+bLn W			
	a	b	r	n	a	b	r	n
1	-8.6598	1.6674	0.519	19	-7.0237	0.62097	0.587	19
2	-5.0236	0.7291	0.627	17	-4.5783	0.30727	0.627	17
3	-4.7449	0.7942	0.538	10	-3.8987	0.29200	0.523	10
4	-5.0284	0.8195	0.436	36	-4.1929	0.30721	0.467	36
5	-5.7919	0.6735	0.234	25	-6.2585	0.42486	0.419	25
6	-7.2012	1.1530	0.517	18	-6.4085	0.47801	0.635	18
7	-6.7720	1.3377	0.523	10	-5.2223	0.46851	0.633	10
8	-8.7323	2.0559	0.689	12	-4.9774	0.45687	0.638	12
9	-4.2008	0.6564	0.973	7	-3.5849	0.24651	0.974	7
10	-8.8768	1.79196	0.436	24	-7.3910	0.68130	0.462	24

注: 1. 鄱阳湖(Poyanghu Lake), 2. 太平湖水库(Taipinghu Reservoir), 3. 盘江水库(Panjiang Reservoir), 4. 洋头水库(Pantou Reservoir), 5. 黄龙滩水库(Huanglongtan Reservoir), 6. 龙河口水库(Longhekou Reservoir), 7. 乌江涪陵江段(Fuling reaches of Wujiang River), 8. 横江水富江段(Shuifu reaches of the Hengjiang River), 9. 兴安海洋河(Haiyang River, Xingan), 10. 牛栏江(Niulanjiang River)。

根据上述回归方程和鱼体的生长方程,鱼类群体肌肉的汞元素含量 C 与鱼类群体生长间具有如下关系:

$$C = C_{\max} (1 - e^{-kt})^b$$

式中 C_{\max} 为鱼类群体肌肉中汞元素的极限含量, k 和 t 分别为鱼类群体生长曲线的曲率 (年^{-1}) 和生长时间 (年)。这个关系描述了鱼体肌肉中汞元素含量主要受水环境条件的控制, 它决定了鱼类群体汞元素的极限含量, 而鱼体的生长时间则影响鱼类群体汞元素含量的变化趋势。这与作者对湖南泮头水库鱼体汞含量与生长时间存在幂函数关系的结论是完全一致的^[10]。这个关系指出鱼体汞元素含量随生长时间而增加。如武汉东湖 1 龄与 3 龄的翘嘴红鮊的汞含量比值为 1:4; 湖北望天湖、花马湖和桃园水库的 1 龄与 3 龄鲤的汞含量比值约为 1:2。此外, 由上式可知鱼体汞元素含量具有明显的区域分异特征。与长江水系鲤元素背景值比较, 宜宾、泸州、合江江段鲤肌肉中汞元素含量均在长江水系鲤元素背景值范围内。而郭家沱至万县市江段, 因受重庆与涪陵等地汞污染的影响, 鲤肌肉中汞含量比长江水系汞背景值高。特别是乌江涪陵江段的鲤, 由于受乌江高汞背景的影响, 鱼体肌肉中汞含量比长江背景值高一倍多。三峡库区江段沉积物重金属污染调查结果指出, 因受乌江下游武陵山地区汞矿带和汞矿开采的影响, 以及受重庆与涪陵地区高汞燃煤排放的影响, 川东南是高汞背景生态脆弱区。当这些地区的环境受人类活动影响而发生变化时, 将会改变汞在环境中的迁移性和生物对汞的积累状况, 对生态与环境带来一定的影响。

参 考 文 献

- [1] Gurtis CT, Sherd TH. Global chemical pollution. *Environ. Sci. Technol.* 1993, **25**(5):814—815
- [2] 徐小清等. 三峡库区江段沉积物重金属污染特征. 水生生物学报. 1999, **23**(1): 1—9
- [3] 陈尧华. 重庆地区部分水域沉积物汞污染现状. 重庆环境保护. 1984, **6**(2): 40—42
- [4] 徐小清等. 三峡库区水环境现状及建坝对沉积物污染影响评价. 见: 长江三峡工程对生态与环境影响及其对策研究论文集. 北京: 科学出版社. 1987: 730—745
- [5] 张立诚等. 长江河源区主要河流水系水体元素背景值及其化学地理特征. 见: 化学元素水环境背景值研究. 北京: 测绘出版社. 1989: 1—12
- [6] 李 健等. 水环境背景值研究及其实例. 北京: 中国环境科学出版社. 1987: 88—91
- [7] 邓冠强等. 水生生物体中无机汞、有机汞及总汞的冷原子吸收测定法. 见: 化学元素水环境背景值研究. 北京: 测绘出版社. 1989: 219—229
- [8] 惠嘉玉等. 氢化物发生法—原子吸收光谱法测定水生生物体中的砷和硒. 见: 化学元素水环境背景值研究. 北京: 测绘出版社. 1989: 236—240
- [9] Oswald U A. Ration matching—a statistic; aid for discovering generic relationships among samples. *Analytical Chemistry*. 1972, **44**(12): 1930—1933
- [10] 徐小清等. 鱼体生长对其体内微量元素含量的影响. 见: 第四次海洋湖沼科学会议论文集. 北京: 科学出版社. 1991: 128—134
- [11] Tongs S S, Youngs W D. Trace metals in lake Cayuga lake Trout (*Salvelinus namaycush*) in relation to age. *J. Fish. Res. Board Can.* 1974, **27**: 238—239
- [12] Scott D P, Armstrong F A J. Mercury concentration in relation to size in several species of freshwater fishes from Manitoba and Northwestern Ontario. *J. Fish. Res. Board Can.* 1972, **29**: 1685—1690
- [13] Krenkel P A. Heavy metals in the aquatic environment. Oxford: Pergamon Press. 1975: 299—311

CHEMICAL-ECOLOGICAL EFFECTS OF MERCURY POLLUTION IN THE THREE GORGE RESERVOIR AREA

Xu Xiaoqing Qiu Changqiang

Deng Guanqiang Hui Jiayu and Zhang Xiaohua

(Institute of Hydrobiology, The Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072)

Abstract The paper deals with contents of As, Hg, Cd, Cu, Pb, Se, Zn in *Cyprinus carpio* L., *Corleus heterodon* (Bleeker), *Parasilurus* sp., and *L. longirostris* Günther from the reaches of the Three Gorge Reservoir area. The ration matching analysis indicates that there is no correlation between samples or elements. Bioconcentration factors of mercury for *C. carpio* L., *C. heterodon* (Bleeker), *Silurus* sp., and *L. longirostris* Günther are 8.0×10^3 , 1.5×10^4 , 3.3×10^4 and 8.4×10^3 respectively. This shows that contents of mercury in fish are related to trophic level of their food chain or web, the higher the trophic level of fish, the greater the bioconcentration factors. Ration values of Hg contents in muscle to that in liver or kidney and spleen are 6:2:1 for *C. carpio* L., *Silurus* sp., and *L. longirostris* Günther, but 1:1:2.5 for *C. heterodon* (Bleeker). Organic mercury contents in these organs are 84%—92%. There are good correlations between organic and inorganic mercury contents in fish:

$$Hg_{-o} = -0.001094 + 0.9101Hg_t \quad P < 0.01$$

The relationships between mercury contents in carp muscle (C) and body length(L) or body weight (W) have the forms:

$$\ln C = A + B \ln L$$

$$\ln C = A' + B' \ln W$$

The authors point out that because of mercury pollution in the Three Gorge Reservoir area, mercury contents in carp are greater than background values of mercury in carp from the Changjiang River water system

Key words The Three Gorge Reservoir, Mercury pollution, Fish