松花江上游苇沙河河段中国林蛙的汞污染

王 宁① 朱颜明② 盛连喜① 孟 丹①

(①东北师范大学城市与环境科学学院, 长春 130024; ②中国科学院东北地理与农业生态研究所, 长春 130012.
E-mail: nwang@nenu.edu.cn)

摘要 2000~2002 年每年两次连续采集松花江上游苇沙河金矿开采区附近河流的沉积物及中国林蛙(Rana Chensinensis)样品, 分析其总汞、甲基汞含量以及相互的关系. 研究表明: 该地栖息的林蛙体内甲基汞和总汞含量普遍高于对照组; 且秋季高于春季, 雌性高于雄性, 内脏高于肌肉, 体内富集甲基汞的顺序为内脏>肌肉>卵>输卵管; 秋季林蛙体内以甲基汞为主, 春季以无机汞为主, 性别和器官之间的$C_{甲基汞}/C_{总汞}$差异不明显; 林蛙内脏、肌肉中甲基汞含量与河流沉积物中甲基汞含量有较好的相关性, 推测这与流域内的金矿开采无序排汞有关.

关键词 中国林蛙 汞和甲基汞 沉积物 松花江

汞是自然界中一种有毒微量元素, 由于它本身的易挥发性和高温条件下的不稳定性, 使其很容易在环境中扩散. 进入环境中的汞可以通过不同的途径富集, 特别是在水环境中通过浮游动物—鱼类, 可使体内汞的浓度较水中浓度高几千乃至几万倍[1,2].

实验证明, 鱼及无脊椎动物体内汞的累积有两个途径, 一是经鳃直接摄取, 一是通过食物链间接吸收[3]. Jernelov在研究鱼体内甲基汞来源时发现, 鱼体表面黏液中的微生物有强大的甲基化作用. 水中的$HgCl_2$刺激鱼体分泌大量黏液, 且在其表面黏液中转化成甲基汞, 再被鱼的皮肤和鳃等吸收进入体内[4~6]; 通过食物链的传递, 汞污染可对人体健康造成危害, 因此对水生动物, 尤其是鱼体内汞污染的研究很早就引起国内外学术界的广泛关注, 在我国东北松花江中上游地区也取得了一系列的研究成果[7~9]. 中国林蛙是一种水陆两栖类杂食动物, 冬季在河流中冬眠, 夏季进入河流两侧的山林中栖息. 林蛙与鱼类在许多地方有相似之处, 如体表有黏液分泌, 体内的污染可能受水和底泥等多方面影响等, 研究其体内污染物的来源和输入途径可间接反映栖息地中污染物或化学元素的地表迁移过程, 对于评价和研究区域环境质量具有重要的意义. 但据目前的文献分析, 对中国林蛙这样的两栖类动物体内汞的研究尚未见报道.

中国林蛙(Rana Chensinensis)主要产于东北三省, 是一种集高档食品与高级保健功能为一身的两栖类动物. 吉林省东部山区实行封沟养殖, 已形成产业化规模. 为探查林蛙体内汞污染状况, 我们于 2000 年~2002 年分别采集了松花江上游金矿开采点附近污染河流和距其 12 km 外未受污染河流的沉积物和附近栖息的林蛙样品, 分析其总汞和甲基汞含量, 研究了林蛙对汞的富集规律以及与河流沉积物汞污染的关系.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

松花江发源于吉林省长白山, 流经吉、黑两省; 上游吉林省桦甸地区是历史上著名的金矿区, 有大小金矿 149 个, 根据预测, 储量约 70 t. 从 20 世纪 50 年代开始采金业蓬勃发展, 大约有近万人从事传统的汞齐法采金.

苇沙河是位于桦甸境内松花江上游的一条长约 12 km的小河流, 流域面积约 533.2 km^2, 地理坐标为东经 127°15′~127°30′E , 北纬 42°41′~43°0′N; 苇沙河流域地处中温带大陆性季风气候区, 冬季寒冷干燥, 夏季湿润多雨, 年均温 1.9～4.4℃, 年降雨量 650～850 mm, 流域中植被属长白山植物区系, 主要乔木树种有橡、榆、椴、水曲柳等; 野生动物有兔、狼、林蛙、山鸡、狍子等; 流域中林地资源和矿产资源丰富, 尤其是夹皮沟金矿等大小 20 多个企业分布其中. 通过调查, 仅夹皮沟金矿每年可开采矿石 2000 t, 用于提取黄金的汞用量约 20 kg/a, 其中 50%~60%通过点源和非点源途径进入水、土壤和大气环境中[10,11].

1.2 样品的采集

2000 年 10 月到 2002 年 4 月在松花江上游苇沙河进行了 4 次调查采样. 每年两次采集流域内大小金

矿排污口下游 2 公里处的该河段沉积物及林蛙样品, 同时采集河流两侧的土壤及植物叶片; 另外, 在苇沙河北侧 12 km 处未受汞污染的五道沟采集同类样品作为对照(采样位置见图 1). 春季(4 月)一次(林蛙休眠结束出水期)、秋季(10 月)一次(林蛙下山入水期), 每次采集 2～3 龄(体长约 6～7 cm)的林蛙样品 16～20 只, 雄性、雌性各 8～10 只. 采样次数及林蛙数量见表 1.

1.3 分析方法

林蛙样品采用标准分析方法[12]解剖后, 按肌肉、内脏等分别置洁净培养皿中, 在无菌工作台中自然风干; 沉积物是用抓式采泥器采集河流底泥上层 0～10 cm处的泥样, 土壤的采样深度为0~20 cm; 样品在自然条件下风干、粉碎后过 20 目筛(孔径 0.8 mm); 待测样品用硝酸-硫酸-五氧化二钒消解, 定容后加入 5 mL浓度为 20%的$SnCl_2$, 立即用冷原子吸收测汞仪(F732-V)测定其总汞含量, 同时做空白, 最低检出浓度为 0.5 μg/kg. 甲基汞含量的测定: 粉碎或均化后的样品, 用 2 mol/L盐酸浸提, 经巯基棉富集分离后, 以苯萃取, 用带有ECD检测器的气相色谱仪测定[13], 同时做空白, 最低检出限为 0.01 μg/kg.

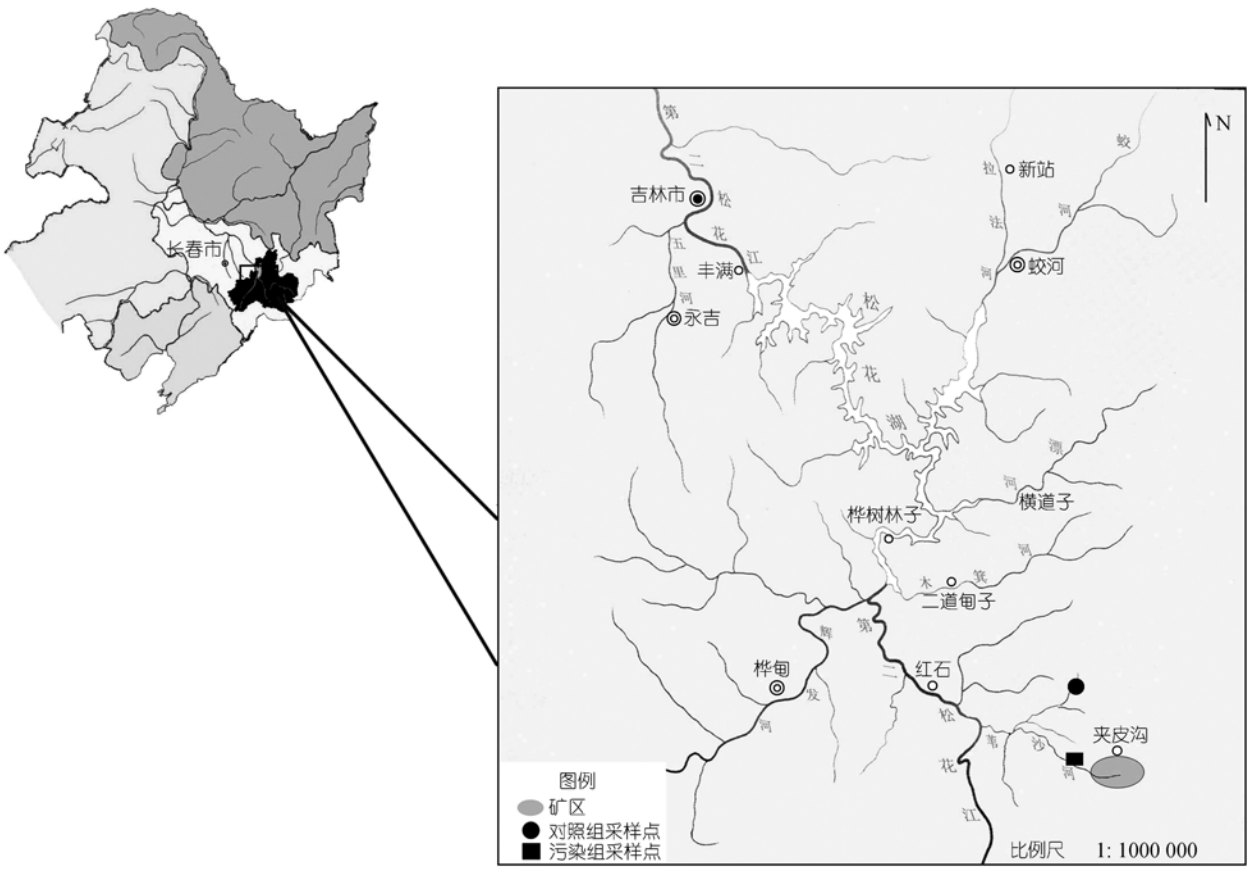

图 1 采样点位置图

表 1 样品采集数量及时间 (单位: 只)

项目	未受污染(对照组)				已受污染(污染组)			
	2000.10	2001.4	2001.10	2002.4	2000.10	2001.4	2001.10	2002.4
雄性	10	10	8	11	10	9	12	10
雌性	12	11	9	12	12	12	11	11

2 结果与讨论

2.1 样品的分析结果

分析结果(表 2, 表 3)表明: (1) 春、秋两季污染组林蛙样品中甲基汞和总汞的平均含量普遍高于对照组, 且秋季样品普遍高于春季样品; (2) 雌性林蛙体内的甲基汞和总汞平均含量普遍高于雄性林蛙; (3) 除个别样品外, 污染组样品的标准偏差均大于对照组, 秋季大于春季; (4) 无论是春季还是秋季, 无论是对照组还是污染组, 内脏的甲基汞与总汞平均含量均高于肌肉的甲基汞和总汞含量, 林蛙体内甲基汞富集程度的顺序为: 内脏＞肌肉＞卵＞输卵管. 这与大多数淡水鱼体中含汞量内脏高于肌肉的规律一致[6,7,14]. (5) 土壤中未检出甲基汞含量; 植物叶片中以总汞为主.

2.2 不同季节林蛙体内甲基汞与总汞的富集

林蛙体内不同组织、器官对甲基汞的富集程度有所不同. 为揭示其规律, 研究了不同季节林蛙内脏、肌肉中甲基汞与总汞含量的富集比($C_{甲基汞}/C_{总汞}$), 见表 4.

表 4 中可见: (1) 无论春季还是秋季, 污染组的 $C_{甲基汞}/C_{总汞}$都明显高于对照组, 而在同一组别内, 林蛙性别和器官之间无显著差异; (2) 秋季 $C_{甲基汞}/C_{总汞}$ 明显高于春季, 可认为该河段栖息的中国林蛙体内秋季以甲基汞为主要储存形式, 春季以无机汞为主.

表 2　秋季林蛙及沉积物等样品的分析结果 (单位: mg · kg^{-1})

样品		对照组		污染组		n
		甲基汞	总汞	甲基汞	总汞	
		X±SD	X±SD	X±SD	X±SD	
雄性林蛙	内脏	0.071±0.023	0.109±0.021	0.247±0.081	0.303±0.074	18
	肌肉	0.036±0.014	0.051±0.017	0.117±0.016	0.134±0.015	18
雌性林蛙	内脏	0.101±0.026	0.125±0.019	0.287±0.093	0.354±0.085	18
	肌肉	0.050±0.022	0.066±0.017	0.118±0.030	0.141±0.042	18
	卵	0.020±0.026	0.029±0.019	0.040±0.021	0.047±0.034	9
	输卵管	0.015±0.010	0.030±0.011	0.017±0.035	0.033±0.032	9
沉积物		0.065±0.013	0.089±0.020	0.450±0.187	1.410±0.068	18
土壤		–	0.044±0.025	–	0.108±0.041	18
橡树叶片		0.040±0.021	0.280±0.023	0.080±0.039	1.700±0.047	18

表 3　春季林蛙及沉积物样品等的分析结果 (单位: mg · kg^{-1})

样品		对照组		污染组		n
		甲基汞	总汞	甲基汞	总汞	
		X±SD	X±SD	X±SD	X±SD	
雄性林蛙	内脏	0.037±0.010	0.128±0.028	0.092±0.014	0.226±0.021	18
	肌肉	0.020±0.008	0.060±0.019	0.043±0.009	0.110±0.013	18
雌性林蛙	内脏	0.050±0.011	0.150±0.027	0.094±0.016	0.207±0.024	18
	肌肉	0.026±0.008	0.071±0.017	0.055±0.020	0.132±0.024	18
	卵	0.010±0.010	0.036±0.016	0.018±0.022	0.039±0.027	9
	输卵管	0.011±0.010	0.030±0.015	0.016±0.021	0.028±0.020	9
沉积物		0.044±0.020	0.064±0.023	0.330±0.220	1.000±0.190	18
土壤		–	0.034±0.028	–	0.085±0.021	18
橡树叶片		0.017±0.019	0.166±0.026	0.063±0.026	1.084±0.026	18

表 4　林蛙体内甲基汞与总汞含量的富集比(%)

$C_{甲基汞}/C_{总汞}$		秋季				春季			
		污染组		对照组		污染组		对照组	
		测试值	平均值	测试值	平均值	测试值	平均值	测试值	平均值
内脏	雄性	81.5	81.6	65.1	72.9	40.7	43.05	28.9	31.1
	雌性	81.7		80.8		45.4		33.3	
肌肉	雄性	87.3	85.5	70.6	73.2	30.8	40.40	33.3	34.9
	雌性	83.7		75.8		41.7		36.6	

从我国东北地区采矿业的生产特点来看，夏季生产量大，尾矿中汞的排放量也较大，乡镇和个体企业中季节性生产和无序性排放的特点尤为突出. 另外，林蛙有冬季在水中休眠的习性，对汞的吸收有限，因此出现秋季林蛙体内 $C_{甲基汞}/C_{总汞}$高于春季的季节性富集特征.

2.3 林蛙体内汞含量与沉积物汞含量的关系

林蛙体内污染物的来源比较复杂. 对汞的吸收可源于呼吸系统、消化系统和体表的接触. 林蛙蝌蚪期生活在河流中，大量吞食沉积物中各种浮游生物及动植物残骸、腐殖质和无机盐等[15]；蝌蚪长成为林蛙后，往返于河流和林地中，摄取大部分陆地食物. 因此，林蛙体内汞的富集可能来自对食物的摄取和其体表的接触，与其栖息的河流水体、沉积物以及河流附近的土壤和生物等有关. Tremblay等人[16]的研究表明，水库中羽化昆虫体内总汞和甲基汞分别高于天然湖泊 2~3 倍，并指出被水淹没的泥炭地和森林湿地系统中，昆虫种群能向鱼体输送甲基汞，对鱼体甲基汞水平的迅速升高有重要贡献[17]. 林蛙为杂食性动物，如在受汞污染的湿地或河流中，汞和甲基汞可经食物链进入林蛙体内.

考虑到我们采集的多为 2~3 龄蛙，其生长与栖息的水体和沉积物关系较密切，而且据以往调查，该河段沉积物中汞含量较水中汞含量高数倍(水中总汞含量为 0.04 μg·L^{-1}，沉积物中总汞含量为 1.3~7.726 μg·L^{-1}；本次采样分析为 1.4 μg·L^{-1})[9]，其林蛙内脏对沉积物中甲基汞的富集系数(BCF值)为秋季 0.58~0.71，春季 0.19~0.23；肌肉对甲基汞的富集系数(BCF值)为秋季 0.267，春季 0.07~0.09，而土壤、植物叶片中含量较低 (表 2，表 3)，因此对春、秋两季河流沉积物中的甲基汞与林蛙体内甲基汞进行了相关分析，发现二者存在线性相关(吻合较好)，图 2 分别以相关最好和相关最差的两组为例.

用 SPSS12.0 软件包对林蛙体内甲基汞与河流沉积物甲基汞的关系进行一元线性回归分析，所得的回归方程及 R^2, F, P 列于表 5. R^2(决定系数)表示相关程度的大小，通常认为 R^2 水平在 0.85 以上时，为显著相关. 计算结果可见，春季林蛙内脏和肌肉、秋季林蛙肌肉中甲基汞与沉积物中甲基汞含量的相关性很好，而秋季林蛙内脏中的甲基汞含量与沉积物中的甲基汞相关性一般.

回归方程的 F 检验与显著性分析结果可见，P 值均在 0.05 以下，可认为该河段栖息的林蛙体内甲基汞含量与河流沉积物中甲基汞相关较好. 以上 R^2 计算、F 检验与概率统计的分析结果是一致的.

3 结论

(1) 苇沙河流域金矿开采区附近林蛙体内甲基汞和总汞含量普遍高于对照组；且秋季普遍高于春季，雌性高于雄性，内脏高于肌肉，林蛙体内富集甲

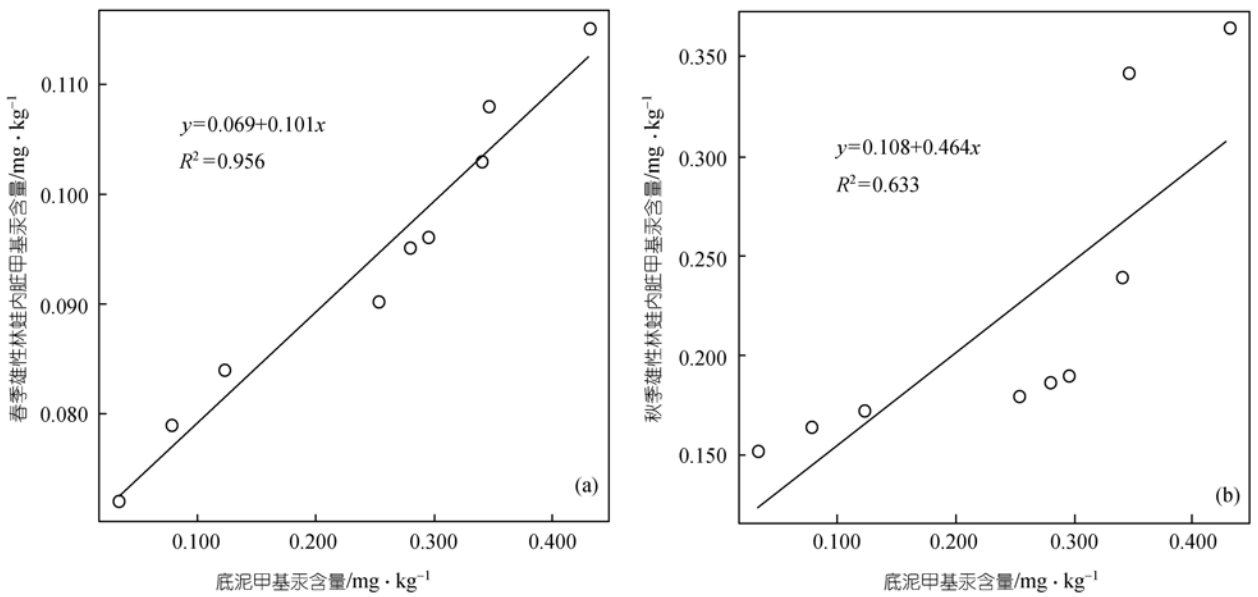

图 2 林蛙-底泥甲基汞浓度相关关系

(a) 最优相关关系; (b) 最差相关关系

表 5 林蛙体内甲基汞含量与河流沉积物甲基汞的关系方程

		回归方程	R^2	F	P
春季	雄性内脏对沉积物	y=0.069+0.101x	0.956	150.818	<0.001
	雄性肌肉对沉积物	y=0.024+0.068x	0.929	91.800	<0.001
	雌性内脏对沉积物	y=0.064+0.112x	0.904	65.944	<0.001
	雌性肌肉对沉积物	y=0.011+0.144x	0.871	47.141	<0.001
秋季	雄性内脏对沉积物	y=0.108+0.464x	0.633	12.068	<0.05
	雄性肌肉对沉积物	y=0.090+0.122x	0.926	88.038	<0.001
	雌性内脏对沉积物	y=0.105+0.550x	0.721	18.101	<0.01
	雌性肌肉对沉积物	y=0.058+0.224x	0.931	94.295	<0.001

基汞的顺序为内脏>肌肉>卵>输卵管.

(2) 秋季林蛙内脏和肌肉中甲基汞与总汞含量的富集比($C_{甲基汞}/C_{总汞}$)为 81.6%~85.5%, 春季为 40.4%~43.05%, 说明秋季林蛙体内以甲基汞为主, 春季以无机汞为主, 而性别和器官之间的 $C_{甲基汞}/C_{总汞}$无明显差异, 这与当地金矿生产及尾矿排放季节特点有关.

(3) 通过对林蛙栖息地河流、林间湿地中的水、沉积物、土壤和植物样品的调查可见, 林蛙内脏、肌肉中甲基汞含量与河流沉积物中甲基汞含量有较好的相关性, 而林蛙对汞的吸收途径和在环境中的循环特征有待进一步工作证明.

致谢 感谢中国科学院东北地理与农业生态研究所王起超研究员和原长春科技大学分析测试中心张振森教授对本文实验给予的大力支持. 本工作为中国科学院"九五"资源与生态环境重点资助项目(批准号: KZ952-S1-201)和国家自然科学基金资助项目(批准号: 30370262).

参 考 文 献

1 Wood I M, Kennedy F S, Rosen C G. Synthesis of methylmercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium. Nature, 1968, 220: 173~174

2 Sethajintanin D, Johnson E R, Loper B R, et al. Bioaccumulation profiles of chemical contaminants in fish from the Lower Willamette River, Portland Harbor, Oregon. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 46: 114~123[DOI]

3 Mason R P, Laporte J M, Andres S. Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium, and cadmium by freshwater invertebrates and fish. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 38: 283~297[DOI]

4 Jernelov A. Conversion of mercury compounds, Chapt 4, in chemical fallout. Springfield, Illinois: Chas C Thomas, 1969

5 Cardellicchio N, Decataldo A, Di Leo A, et al. Accumulation and tissue distribution of mercury and selenium in striped dolphins (Stenella coeruleoalba) from the Mediterranean Sea (southern Italy). Environmental Pollution, 2002,116(2): 265~271[DOI]

6 王德铭. 水环境汞污染及其毒理反应系统的研究进展. 水科学进展, 1997, 8(4): 359~364

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

8 王稔华, 王书海, 吴敦虎. 松花江水系主要污染特征的探讨. 松花江流域环境问题研究. 北京: 科学出版社, 1992. 55~65

9 王宁, 朱颜明. 松花湖水源地重金属非点源污染调查. 中国环境科学, 2000, 20(5): 419~421

10 Mol J H, Ramlal J S, Lietar C, et al. Mercury contamination in freshwater, estuarine, and marine fishes in relation to small-scale gold mining in Suriname. South America Environmental Research, 2001, 86, (2): 183~197

11 Park J G, Curtis L R. Mercury distribution in sediments and bioaccumulation by fish in two oregon reservoirs: point-source and nonpoint-source impacted systems. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1997, 33: 423~429[DOI]

12 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 446~448

13 《环境与污染分析方法》科研协作组. 环境与污染分析方法(第二卷). 第二版. 北京: 科学出版社, 1987. 10

14 甘居利, 贾晓平, 蔡文贵. 水生动物体汞污染的生物学特性. 动物学杂志, 1999, 34(4): 48~52

15 傅立中, 张新田, 王宝清, 等. 吉林省中国林蛙养殖技术. 中国中药杂志, 1994, 19(4): 211~214

16 Tremblay A, Cloutier L, Lucotte M. Total mercury and methylmercury fluxes via emerging insects in recently flooded hydroelectric reservoirs and a natural lake. The Science of the Total Environment, 1998, 219: 209~221[DOI]

17 王起超, 刘汝海, 吕宪国. 湿地汞环境过程研究进展. 地球科学进展, 2002, 17(6): 881~885

(2004-12-25 收稿, 2005-05-12 收修改稿)