

水产养殖对水生生态系统中汞甲基化影响研究进展^{*}

闫海鱼^{1**} 冯彩艳^{1,2}

(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. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘 要 水产养殖造成的水体富营养化不仅导致有机质增加,而且致使很多水体理化参数发生变化,包括水中溶解氧下降、沉积物中有机质和硫酸盐、硫化氢的增加、pH 值的下降、生物和微生物群落的破坏等。然而,目前国内外在这方面的研究极少,水产养殖对水体汞甲基化的影响尚不清楚,对其进行深入的研究,并提出合理利用和开发水资源的科学建议具有重要的现实意义。

关键词 水产养殖, 水体, 汞甲基化, 进展。

汞是一种对人体有剧毒的非必需元素。所有的汞化合物对人类和动物都具有极强的毒性,其中以有机汞化合物(尤其是甲基汞和二甲基汞)的毒性为最强。甲基汞的毒性是无机汞的几百倍,且能通过血脑屏障和胎盘,引起中枢神经系统的永久性损伤和胎儿水俣病^[1]。上世纪 50 年代,发生在日本震惊世界的“水俣病(Minamata Disease)”就是渔民因长期食用甲基汞污染的鱼造成的。

自“水俣病”事件后,科学家们对汞在水环境中的生物地球化学行为进行了广泛研究,水环境尤其是沉积物/水界面是自然界中无机汞向甲基汞转化的重要场所。水环境中甲基汞的轻微变化,经水生食物链吸收、富集、传递后会显著放大,最终对人类健康造成严重威胁。因此针对各类水体汞甲基化的研究受到广泛关注。最典型的养殖水体为池塘、江河、湖库和滩涂,由于渔业资源的减少,海洋养殖面积也在增加。

1 新建水库中鱼类汞含量上升推动了天然水体汞循环的研究

水库作为一种介于河流和湖泊之间的半人工、半自然的特殊水体,具有发电、调洪、饮用水供应、工农业用水和水产养殖等多种功能而被广泛开发。早在 20 世纪 70 年代,有研究者就报道了水库鱼体甲基汞含量普遍高于相邻自然湖泊的现象^[2-4]。这些报道立即引起了国际上对汞在水库中迁移、转化及随水生食物链富集放大等问题的研究^[5-11]。研究结果显示,被淹没土壤和植被导致的水中有机物增加是水库水体和鱼体甲基汞增高的主要原因^[12-14]。迄今为止,国外几乎所有的研究均指出新建水库中野生鱼鱼体汞含量都高于旧水库,且肉食性鱼甲基汞含量往往超过世界卫生组织建议的食用标准($0.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[5,15-19]。对肉食性鱼而言,这种甲基汞污染现象一般要持续 20—30 年;对草食性和杂食性鱼而言,这种现象持续时间相对较短,一般为 5—10 年^[20-21]。

与国外研究结果不同,我国西南乌江流域 6 个不同年龄水库中汞甲基化过程的研究结果显示,随着水库的演化,年老水库的水体和沉积物中甲基汞水平并没有降低,而是逐渐增高^[22]。蒋红梅^[23]对乌江渡和东风水库进行了研究,分析其可能的原因是:在乌江流域,新建水库淹没的土壤有机质含量较低,随着水库的进一步演化,水库内部藻类不断增加,藻类的死亡和降解导致内源有机质增加,从而促进了无机汞的甲基化。在我国,水产养殖是除工业排污之外水体富营养化的主要原因。

由此可见,有机质在汞的甲基化过程中扮演着重要的角色。水产养殖导致的水体富营养化势必增加水体和沉积物中有机质含量,且可能在无机汞的甲基化过程中起着极其重要的作用。国内外大量研究还显示,除有机质之外,影响汞甲基化的因素还很多,如溶解氧(DO)^[24-26]、硫酸盐、硫化物、Eh、水体温度^[27-28]、可被微生物利用的 Hg(II)的含量、微生物(如硫酸盐还原菌)^[29-30]等等。目前普遍的观点认为,

2012 年 1 月 14 日收稿。

^{*} 国家自然科学基金项目(40973083,40803036,41273099)资助。

^{**} 通讯联系人, E-mail: yanhaiyu@vip. skleg. cn

低 pH 值、低溶解氧、高水温、高有机质含量会促进水体无机汞向甲基汞的转换,硫酸盐还原菌、铁还原菌也可促进汞的甲基化,其确切机理并不十分清楚。但水中无机汞的增加会大大增加水中甲基汞增加的概率和风险,水产养殖鱼饲料和鱼药的投放都可能增加水体的无机汞。涂杰锋^[31]对福州水产饲料重金属的调研发现,淡水鱼饲料中无机汞含量较低(通常为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),海水鱼饲料中无机汞最高为 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,这就直接导致养殖水体中无机汞的增加,从而增加汞甲基化的风险。虽然有研究表明,水产养殖导致的物质变化是区域性和临时性的^[32-33],然而对汞的循环却未必。水产养殖可能导致水生食物链中被捕食者体内汞的增加,并最终导致一些寿命较长的捕食型鱼类体内汞含量的增高^[34]。但目前尚没有直接的证据,即没有对该区域水产养殖导致的水体、沉积物、浮游生物与底栖生物等样品中较为系统和详实的无机汞和甲基汞数据支持。

2 我国水产养殖现状及其环境影响

水养殖业是近 20 年引进和逐渐发展起来的一项新型的科学养鱼方式,具有投资少、见效快、产量高的优点,能够最经济地和最大程度地利用水资源获得大量水产品。从 1987—1997 年,全世界人工养殖的鱼类产量以每年 9% 的速度递增^[35],水产业为消费者提供的水产品约为水产消费总量的 43%^[36-38],而我国一直是水产养殖的大国和出口大国,每年出口的水产品占世界总量的三分之一^[36]。就水域面积而言,2007 年我国水产养殖面积为 5633.21 千公顷,同比增长 1.95%,其中水库养殖面积高达 1260.02 千公顷;水产品总产量为 4747.5 万吨,同比增长 3.58%^[39]。

研究显示,水产养殖过程中未食的饵料、肥料、鱼类的排泄物及鱼药的使用,对水质、底质、浮游生物、底栖生物、甚至水中的微生物都有不良影响^[40-43]。网箱养鱼对水环境各要素的影响主要是:(1)对水体:氮磷为主的营养物质含量升高,富营养化加重^[44],浮游生物增多(特别是蓝藻),透明度下降,低层水体缺氧,pH 值下降;(2)对沉积物:硫化物、有机质和还原物质含量升高,残留药物积蓄;(3)对底栖生物:导致其数量减少;(4)对微生物群体:厌氧微生物繁衍,有害微生物繁殖^[40,45]。根据前人研究结果可以推断,所有这些水环境理化条件的改变,都可能对汞的迁移、转化、生物富集等产生影响。

就目前已有资料显示,国内外关于水产养殖对汞循环影响的相关研究还十分稀少,对水产养殖造成的汞的迁移、转化的知识还相当薄弱。

3 水产养殖对水生生态系统中汞循环影响研究的紧迫性

水产养殖造成了水环境多因子改变,这种综合作用下对汞循环的影响是复杂的。那么,(1)水产养殖使水体发生的一系列理化条件的改变综合在一起是如何影响汞的循环的?(2)有害微生物的繁殖、鱼药的残留对汞循环有怎样的影响?(3)甲基汞的形成具有季节性,一般在温暖的夏季更利于甲基汞的形成,而鱼类养殖也是在夏季活动强度大,对环境的影响程度也较大,那么这种活动会加剧水体汞的甲基化还是削弱?我们对此并不清楚。

随着人们对水产品优质蛋白需求的增加,野生鱼类资源日渐紧缺,水产养殖业应运而生,日渐蓬勃发展起来。国外主要是养殖营养价值较高的三文鱼,主要养殖区域为海洋。而我国水产养殖的种类则更多,有珍稀鱼类及产量较高的鲤鱼类和虾贝类。主要的养殖水域以水库、池塘和近海为主。例如目前,仅我国长江流域各大水系水库数万座,仅贵州省就有 8 座大中型水库,几乎每个水库都有网箱养鱼存在。就全国渔业发展势头来看,据我国渔业发展“十一五”规划,鉴于目前我国野生淡水鱼资源的逐渐枯竭,作为地方经济发展的一项增收措施,在未来的渔业经济发展规划中,将进行大量土著鱼类的增殖流放,这不同于网箱养殖鱼类,这些鱼类在短期内不会被捕捞,这将意味着这些鱼主要以水中自然的饵料为食,且在水中生长较长的时期,那么,水中甲基汞含量的轻微变化将有可能经过其相对复杂的食物链富集在体内,随食物链富集放大,并最终对人类健康构成威胁。

此外,我国有大面积的沿海养殖基地和近海海域养殖场,仅胶州湾为例,作为我国北方重要的贝类养殖基地,湾内底播增殖主要为菲律宾蛤仔,2006 年湾内菲律宾蛤仔的养殖面积达 15 万亩,占全湾养殖面积的 70% 以上,年产量达 30 万吨,占全湾养殖产量的 95%^[46]。胶州湾潮间带各种金属的危害程度最严重的就是汞,并且胶州湾东岸潮间带生态污染程度大于西岸潮间带,以沧口水道为界,东岸明显高

于西岸,而且生态污染程度总体上呈东北向西南逐渐降低的趋势^[47]。

根据《我国渔业发展第十一个五年规划》预测,全球人均水产品消费量将由目前 16 kg 增加到 2030 年的 19—21 kg。由于世界范围内海洋渔业资源呈衰退趋势,未来国际水产品消费市场的缺口将主要依赖养殖产品补充,文件中还规划中部和西南地区为我国淡水养殖主产区和名优淡水产品加工产业带。

因此,对于水体汞甲基化的研究仍然十分必要,不仅可以丰富国内外相关研究的理论的缺乏,而且开展相关研究将为全国大面积水产养殖水域合理开发利用和管理提供科学依据。

4 国内外研究的初步进展

目前国内外关于网箱养鱼带来的环境问题研究很多,关于汞的环境问题国外主要集中在网箱养鱼对鱼类汞含量的影响,至于对水体汞循环及甲基化影响的相关研究还十分稀少。在我国,主要是一些推断性的结论,专门研究水产养殖对水体汞循环影响的研究较少。如 He 等^[48]在红枫湖的研究发现,曾经有过养鱼活动的区域,有机质和甲基化水平都相对较高,并推断可能是养鱼导致该区域水体有机质增加促进了沉积物的甲基化。Meng^[49]的研究发现,乌江渡从上游到下游的甲基汞分布趋势显示,下游大坝位置有较高的有机质含量,且甲基汞相对其它 3 个点更高,并推断这可能是由于大坝位置相对较多的网箱养鱼区,导致较高的有机物含量,并最终促进了汞的甲基化。冯彩艳^[50]等针对此问题对乌江水库进行了专门的研究,结果显示,网箱养鱼导致水体富营养化的进程快于甲基化水平的上升,短时间内水产养殖对水体汞甲基化的影响并不显著,但其长远影响需要多年跟踪研究来验证。Liang^[51]等对南部沿海水产养殖场养鱼区和对照区对比,发现养鱼区甲基化水平低于对照区,认为这很可能是由于水产养殖导致水体大量有机质增加,抑制了汞的甲基化。

国外相关研究主要针对水体富营养化导致的甲基化进行研究,并且发现随富营养化增强,甲基化程度也有显著增加,但并未专门对水产养殖导致的富营养化水体进行过研究^[52]。关于池塘和滩涂水产养殖对水生生态系统中汞循环的研究还未见报道。由于汞的甲基化过程受多个因素控制,在不同类型的水环境中,汞的迁移、转化和传输可能差别较大,进一步对各类型水生生态系统中汞的甲基化和迁移转化进行系统的研究是十分必要的。

参 考 文 献

- [1] ATSDR (Agency for Toxic Substances Disease Registry). Toxicological profile for mercury. ATSDR [M]. Atlanta, GA. 1997, (DRAFT UPDATE).
- [2] Smith F A, Sharma R P, Lynn R I, et al. Mercury and selected pesticide levels in fish and wildlife of Utah: I. Levels of mercury, DDT, DDE, dieldrin and PCB in fish [J]. Environ Toxicol Chem, 1974, 12: 218-223
- [3] Abernathy A R, Cumbie P M. Mercury accumulation by largemouth bass (*Micropterus salmoides*) in recently impounded reservoirs [J]. Environm Cont Tox, 1977, 17: 595-602
- [4] Cox J A, Carnahan J, Dinuzio J, et al. Source of mercury in fish in new impoundments [J]. Environm Cont Tox, 1979, 23: 779-783
- [5] Hecky R E, Ramsey D J, Bodsly R A, et al. Increased methylmercury contamination in fish in newly formed freshwater reservoirs // Suzuki T. Advances in mercury toxicology [M]. New York: Plenum Press, 1991
- [6] Yingcharoen D, Bodaly R A. Elevated mercury levels in fish resulting from reservoir flooding in Thailand [J]. Asian Fisheries Science, 1993, 6: 73-80
- [7] Kelly C A, Rudd J W M, Bodaly R A, et al. Increases in fluxes of greenhouse gases and methylmercury following flooding of an experimental reservoir [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31: 1334-1344
- [8] Tremblay A, Lucotte M, Schetagne R. Total mercury and methylmercury accumulation in zooplankton of hydroelectric reservoirs in northern Québec (Canada) [J]. Sci Tot Environ, 1998, 213: 307-315
- [9] Tremblay A, Cloutier L, Lucotte M. Total mercury and methylmercury fluxes via emerging insects in recently flooded hydroelectric reservoirs and a natural lake [J]. Sci Tot Environ, 1998, 219: 209-221
- [10] Tremblay A, Lucotte M. Accumulation of total mercury and methylmercury in insect larvae of hydroelectric reservoirs [J]. Can J Fish Aquat Sci, 1997, 54: 832-841
- [11] Heyes A, Moore T R, Rudd J W M, et al. Methylmercury in pristine and impounded boreal peatlands, experimental lakes area, Ontario [J]. Can J Fish Aquat Sci, 2000, 57(11): 2211-2222
- [12] Hecky R E, Bodaly R A, Strange N E, et al. Mercury bioaccumulation in yellow perch in limnocorrals simulating the effects of reservoir creation [R]. Canadian Data Report of Fisheries and Aquatic Sciences No. 628, 1987: 1-174

- [13] Yingcharoen D R E, Bodaly R A. Elevated mercury levels in fish resulting from reservoir flooding in Tailand [J]. *Asian Fish Sci*, 1993, 6:73-80
- [14] Jackson T A. The mercury problem in recently formed reservoirs of northern Manitoba (Canada): effects of impoundment and other factors on the production of methylmercury by microorganisms in sediments [J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1988, 45: 97-121
- [15] Bodaly R A, Hecky R E, Fudge R J P. Increases in fish mercury levels in lakes flooded by the Churchill River diversion, northern Manitoba [J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1984, 41: 682-691
- [16] Jackson T A. Biological and environmental control of mercury accumulation by fish in lakes and reservoirs of northern Manitoba, Canada [J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1991, 48: 2449-2470
- [17] Verdon R, Brouard D, Demers C, et al. Mercury evolution 1978—1988 in fishes of the La grande hydroelectric complex, Quebec Canada [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1991, 56: 405-417
- [18] Bodaly R, Jansen W, Majewski A, et al. Postimpoundment time course of increased mercury concentrations in fish in hydroelectric reservoirs of Northern Manitoba, Canada[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 53(3): 379-389
- [19] Friedl G, Wüest A. Disrupting biogeochemical cycles—Consequences of damming [J]. *Aquat Sci*, 2002, 64:55-65
- [20] Bodaly R A, St. Louis V L, Paterson M J, et al. Bioaccumulation of mercury in the aquatic food chain in newly flooded areas // Sigel A, Sigel H. Metal ions in biological systems: Mercury and it effects on the environment and biology[M]. New York: Marcel Dekker, 1997, 268-275
- [21] Schetagne R, Verdon R. Post-impoundment evolution of fish mercury levels at the La Grande complex, Québec, Canada from 1978 to 1996//Lucotte M, Schetagne R, Therien N, et al. Mercury in the biogeochemical cycle: natural environments and hydroelectric reservoirs of northern Québec[M]. Berlin: Springer, 1999: 253-238
- [22] Feng X, Jiang H, Qiu G, et al. Geochemical processes of mercury in Wujiangdu and Dongfeng reservoirs, Guizhou, China [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(11): 2970-2984
- [23] 蒋红梅. 水库对乌江河流汞生物地球化学循环的影响[D]. 北京:中国科学院研究生院博士学位论文,2005
- [24] Olson, Cooper. Comparison of aerobic and anaerobic methylation of mercuric chloride by San Francisco Bay sediments [J]. *Water Research*, 1976, 10(2):113-116
- [25] Compeau G, Bartha R. Effect of sea salt anions on the formation and stability of methylmercury[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1983, 31:486
- [26] Liu B, Yan H, Wang C, et al. Insights into low fish mercury bioaccumulation in a mercury-contaminated reservoir, Guizhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 160: 109-117
- [27] King J, Michele H, Fu T, et al. Mercury removal, methylmercury formation, and sulfate-reducing bacteria profiles in wetland mesocosms [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(6): 859-870
- [28] Kotnik J, Horvat M, Jereb V. Modelling of mercury geochemical cycle in Lake Velenje, Slovenia [J]. *Environmental Modelling & Software*, 2002, 17(7):593-611
- [29] Ullrich S M, Tanton T W, Abdrashitova S A, et al. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2001, 31(3): 241-293
- [30] Bravo A G, Dominik J, Bouchet S, et al. Methylmercury concentrations and sulphate-reducing bacteria in freshwater sediments contaminated by a chlor-alkali plant: Babeni reservoir, Romania[J]. *Recent Advances in Environment, Ecosystems and Development*, 2009: 196-200
- [31] 涂杰锋,罗钦,伍云卿,等. 福建水产饲料重金属污染研究[J]. *中国农学通报*, 2011, 27(29): 76-79
- [32] Brooks K M, Stierns A R, Backman C. Seven year remediation study at the Carrie Bay Atlantic salmon (*Salmo salar*) farm in the Broughton Archipelago[J]. *British Columbia Canada Aquaculture*, 2004, 239(1-4): 81-123
- [33] Brooks K M, Stierns A R, Mahnken C V W, et al. Chemical and biological remediation of the benthos near Atlantic salmon farms[J]. *Aquaculture*,2003: 219, 255
- [34] Debruyne A M H, Trudel M, Eyding N, et al. Ecosystemic effects of salmon farming increase mercury contamination in wild fish [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40:3489-3493
- [35] Englehaupt E. Farming the deep blue sea[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 4188-4191
- [36] FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). State of World Aquaculture 2006[R]. FAO Fisheries Technical Paper, No. 500. Rome, FAO, 2006: 134
- [37] FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Fishery and Aquaculture Country Profile, United States of America[R]. 2007a
- [38] FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Aquaculture-new opportunities and a cause for hope[R]. 2007b
- [39] 侃计. 2007 年全国水产养殖面积为 5633.21 千 ha [J]. *现代渔业信息*, 2008, 23(8): 29
- [40] 刘潇波,郑志勇,高殿森. 网箱养鱼对水环境影响研究及展望[J]. *北方环境*, 2004, 29(4): 5-25
- [41] 范林君. 网箱养鱼对红光水库和百丈水库水质影响的研究[J]. 重庆:西南大学硕士学位论文,2006
- [42] 陈苏维,朱文东. 网箱养殖对水环境的影响及解决方法[J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(30): 9538-9540

- [43] 陈小江. 三峡库区万州段网箱养殖区水化学和初级生产力研究[J]. 重庆:西南大学硕士学位论文,2007
- [44] 余方平,孙忠,郭远明,等. 三门湾健跳网箱养鱼区营养盐的变化及水质现状评价[J]. 浙江海洋学院学报, 2006, 25(4): 402-406
- [45] 钟晓,廖国华,孙伟. 红枫湖、百花湖网箱养鱼对湖水水质的影响分析及水资源保护[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2004, 22(4): 34-38
- [46] 张明亮. 胶州湾贝类养殖容量研究与分析[J]. 青岛:国家海洋局第一海洋研究所硕士学位论文, 2008
- [47] 刘义峰,吴桑云,孙书贤,等. 胶州湾、莱州湾潮间带沉积物污染比较[J]. 海岸工程,2009, 28(2): 61-68
- [48] He Tianrong, Feng Xinbin, Guo Yanna, et al. Distribution and speciation of mercury in Hongfeng Reservoir, Guizhou, China[J]. Chinese Journal of Geochemistry, China J Geochem, 2008, 27:97-103
- [49] Meng B, Feng X, Chen C, et al. Influence of eutrophication on the distribution of total mercury and methylmercury in hydroelectric reservoirs[J]. Journal of Environmental Quality, 2010, 39 (5): 1624-1635
- [50] 冯彩艳,闫海鱼,俞奔,等. 网箱养鱼对水库水体甲基汞地球化学行为影响探讨[J]. 生态学杂志,2012, 31(6): 1-9
- [51] Liang Peng S D D, Wu Sheng-Chun, Shi Jian-Bo, et al. The influence of mariculture on mercury distribution in sediments and fish around Hong Kong and adjacent mainland China waters[J]. Chemosphere, 2011, 82: 1038-1043
- [52] Gray J E, Hines M E. Biogeochemical mercury methylation influenced by reservoir eutrophication, Salmon Falls Creek Reservoir, Idaho, USA[J]. Chemical Geology, 2009, 258(3-4):157-167

Resesrcher necessity and advances about influence on methylation of mercury in aquatic ecosystem from the aquaculture

YAN Haiyu^{1*} FENG Caiyan^{1,2}

(1. Geochemistry of Insitutue, the Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

ABSTRACT

Aquaculture can lead to eutriphication and High organic matter in aquatic system. At the same time, multipile physical and chemical water paramates will change such as dissolve oxgen and pH decrease, sulfide (sulfate) and organic matter increase in sediment, and destroying biological community composition, which affact by using the fish pharmaceutical as well excreta input. The efflunce on methylation of mercury in aqaatic system from aquaculture has not well understanding, and few reseach is done till now. Therefore, it is very necessary for reasonabllly utilizing and developing reservoir resources in future management.

Keywords: aquaculture, aquatic ecosystem, mercury methyletion, advances.