

# 花垣河常见鱼类重金属含量测定及水体风险评价

周庆凡<sup>1</sup>, 李志<sup>2</sup>, 张慧<sup>2</sup>, 彭勇春<sup>2\*</sup>

(1. 湖南农业大学, 长沙 410125; 2. 湖南省湘西生态环境监测中心, 吉首 416000)

**摘要:** **目的** 对花垣河水体和鱼类的重金属含量进行分析。**方法** 采用微波消解—电感耦合等离子体质谱法, 对花垣河常见淡水鱼类(白鲢、鲫、鳊、草鱼等)进行重金属含量测定。**结果** 花垣河各断面重金属(Cu、Zn、As、Pb、Cd、Fe、Mn)含量均低于地表水环境质量标准 GB 3838-2002 中Ⅲ类水的标准限值, 总体水质良好; 上游边城断面鱼类 Cd、As 有轻度污染; 花垣河下游川心城断面 Pb、As 有轻度污染, Cd 有重度污染。花垣河鱼类单一重金属危害系数(THQ)、复合重金属危害系数(TTHQ)均小于1, 初步表明花垣河鱼体内重金属的富集不会对人群食用产生危害。**结论** 研究结果一定程度上反映了花垣河水体污染程度对鱼类体内重金属富集情况的影响, 为该区域的花垣河生态安全与鱼类资源多样性及食品安全评估提供参考依据、理论支撑。

**关键词:** 花垣河; 水体重金属; 鱼体重金属; 电感耦合等离子体—质谱法

## Determination of heavy metal content in common fish and risk assessment of water body in Huayuan River

ZHOU Qing-Fan<sup>1</sup>, LI Zhi<sup>2</sup>, ZHANG Hui<sup>2</sup>, PENG Yong-Chun<sup>2\*</sup>

(1. Hunan Agricultural University, Changsha 410125, China;

2. Xiangxi Ecological Environment Monitoring Center, Jishou 416000, China)

**ABSTRACT: Objective** To analyze the content of heavy metals in water and fish in Huayuan River. **Methods** Microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were used to determine the heavy metal content of common freshwater fish such as Branchfish, Carassius elegans, Siniperca elegans and grass carp in Huayuan River. **Results** The content of heavy metals (Cu, Zn, As, Pb, Cd, Fe, Mn) in all sections of Huayuan River was lower than the standard limit of Class III water in GB 3838-2002, and the overall water quality was good. The cross section fish Cd and As in the upstream border town are slightly polluted. In the lower reaches of Huayuan River, Pb and As were slightly polluted, while Cd was seriously polluted. The single heavy metal hazard coefficient (THQ) and the composite heavy metal hazard coefficient (TTHQ) of fish in Huayuan River are both less than 1, which indicates that the enrichment of heavy metals in fish in Huayuan River will not cause harm to human consumption. **Conclusion** The results of this study reflect the influence of water pollution degree on heavy metal enrichment of fish in Huayuan River to some extent, and provide reference and theoretical support for the assessment of ecological security, fish resource diversity and food safety of Huayuan River in this region.

**KEY WORDS:** huayuan river; heavy metals in water; fish weight metals; ICP-MS

\* 通信作者: 彭勇春, 工程师, 副科长, 研究方向: 环境监测技术及应用。E-mail: 36048984@qq.com

\*Corresponding author: PENG Yong-Chun, Engineer, Deputy Section Chief, Xiangxi Ecological Environment Monitoring Center, Jishou 416000, China. E-mail: 36048984@qq.com

## 0 引言

花垣县是“精准扶贫”首倡地,是“重金属”核心区,境内锰、铅、锌等矿产资源丰富,有“有色金属之乡”的美誉,花垣河主要为生活用水与农业用水水域<sup>[1]</sup>。随着花垣县采矿和冶炼业的兴起,花垣河容纳了大量的工农业废水,生活污水、地表径流会携带重金属元素<sup>[2-3]</sup>花垣河的生态环境遭到破坏。目前已有有关于鱼类重金属蓄积能力的比较<sup>[3-4]</sup>,鱼类各组织间重金属的浓度之比<sup>[5-8]</sup>,渔业生物重金属含量及污染评价<sup>[9-11]</sup>等方面的研究。但花垣河水体重金属对水体中的土著鱼类重金属含量的影响未见报道研究。鱼类在生长过程中通过摄食或呼吸等方式将环境中的重金属元素吸收到体内进一步富集<sup>[4]</sup>,因此本文通过分析花垣河水体及鱼体重金属含量关系,为花垣河生态环境管理及修复提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 布点及采样

#### 1.1.1 水样采集处理保存

2022年1月—2023年12月按照《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2—2022)对花垣河代表性的边城、张匹马、下寨河电站、龙潭镇龙潭河桥头、川心城5个断面进行采样,在水面下0.5 m处采集水样过0.45 μm滤膜,移入500 mL水样进聚乙烯采样瓶,加5 mL浓硝酸固定。

#### 1.1.2 鱼类采集处理保存

如表1所示,本次研究所用的鱼类为花垣河土著鱼类,采集点位为花垣县工业园区及城市生活区的上下游断面,鱼样收集点选取边城和川心城。遵循整体随机、分层随机抽取的采样原则。

将鱼样自然解冻,然后用纯水洗净,用不锈钢刀解剖鱼样并去除内脏部分,保留的鱼肉再用搅拌机搅碎,将搅拌后的样品进行冷冻干燥处理。称量0.1~0.2 g样品于消解罐中,加入4 mL浓硝酸和3 mL 30%过氧化氢溶液进行消解。消解完全后赶酸,将酸尽至近干后冷却,再将消解罐中的溶液转移至容量瓶中并用超纯水定容至25 mL,混匀后过滤待测。

#### 1.1.3 重金属监测评价方法与标准

##### (1) 重金属污染评价

为对花垣河鱼体内重金属污染状况进行评估,本研究采用单因子污染指数法和综合污染指数法。

$$\text{单因子污染指数法计算公式: } P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

式中  $P_i$  为鱼类重金属单项污染指数,  $C_i$  为重金属  $i$  实际测量浓度 (mg/kg),  $S_i$  为重金属  $i$  含量的标准值 (mg/kg)。  $P_i < 0.2$  时,说明无污染;当  $0.2 \leq P_i < 0.6$  时,说明轻度污染;

当  $0.6 \leq P_i < 1.0$  时,说明中度污染;当  $P_i \geq 1.0$  时,说明重度污染。

表 1 鱼类样品采集基本信息

Table 1 Basic information of fish sample collection

标号	点位	名称	样品数(条)
A1-1	边城	白鲢	6
		连翘嘴	5
		鲫鱼	5
		桂花鱼	3
A5-1	川心城	麦穗鱼	5
		白鲢	7
		连翘嘴	6
		鲫鱼	4
		桂花鱼	3
		草鱼	3

##### (2) 综合指数污染法计算公式:

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{P_{\text{ave}}^2 + P_{\text{max}}^2}{2}} \quad (2)$$

式中,  $P_{\text{综}}$  为鱼类重金属综合污染指数,  $P_{\text{ave}}$  为鱼类各单项重金属污染指数的平均值,  $P_{\text{max}}$  为鱼类各单项重金属污染指数中最大值。当  $P_{\text{综}} \leq 1.0$  时,说明无污染;当  $1.0 < P_{\text{综}} \leq 2.0$  时,说明轻度污染;当  $2.0 < P_{\text{综}} \leq 3.0$  时,说明中度污染;当  $P_{\text{综}} > 3.0$  时,说明为重度污染。

##### (3) 单一重金属危害系数

$$THQ = \frac{E_F + E_D + F_{IR} \times C}{R_{FD} \times W_{AB} \times T_A} \times 10^{-3} \quad (3)$$

式中,  $E_F$  为人群暴露的频率 (365 d/a),  $E_D$  为总暴露时间 (70 a),  $F_{IR}$  为人均每日食物摄入量 (71 g/(人·d)),  $C$  表示食物中重金属的浓度 (mg/kg),  $R_{FD}$  为参考剂量 (mg/(kg·d)),  $W_{AB}$  表示人体的平均体重 (kg),按 60 kg 计算;  $T_A$  为非致癌性暴露平均时间,当 THQ 值  $< 1$  时,表明暴露人群没有明显的健康风险隐患;当 THQ 值  $> 1$  时,则表明暴露人群存在一定的健康风险隐患,多重重金属 TTHQ 等于单一重金属之和。

##### (4) 评价标准

水样参照 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》评价。

本研究中的鱼类重金属 As、Cd、Cr、Pb 含量按《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762-2017) 执行评价,限定值分别为 0.1、0.1、2.0、0.5 mg/kg; Cu 含量按《无公害食品水产品中有毒有害物质限量》(NY 5073-2006) 执行评价,限定值为 50 mg/kg; Zn 含量参照相关标准执行,限定值为 50 mg/kg。将大于上述限定值的鱼体肌肉测定数据判定为超标,采用 ICP-MS 对鱼体内重金属的含量进行测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 水体重金属含量分析

花垣河具有代表性的5个点位水体中6种重金属含量见图1。综合图1比较发现各个断面重金属Cu、Zn、As、Cd、Fe、

Mn均低于地表水环境质量GB 3838-2002 III类水限值，总体水质良好。就单个断面而言A3断面重金属Cu、Zn、Pb、As有检出，A5断面是重金属Cd浓度较高，最高值出现在枯水期12月~1月。接近III类水限值。A1、A2、A5断面重金属Mn有检出，峰值均出现在丰水期5~6月。

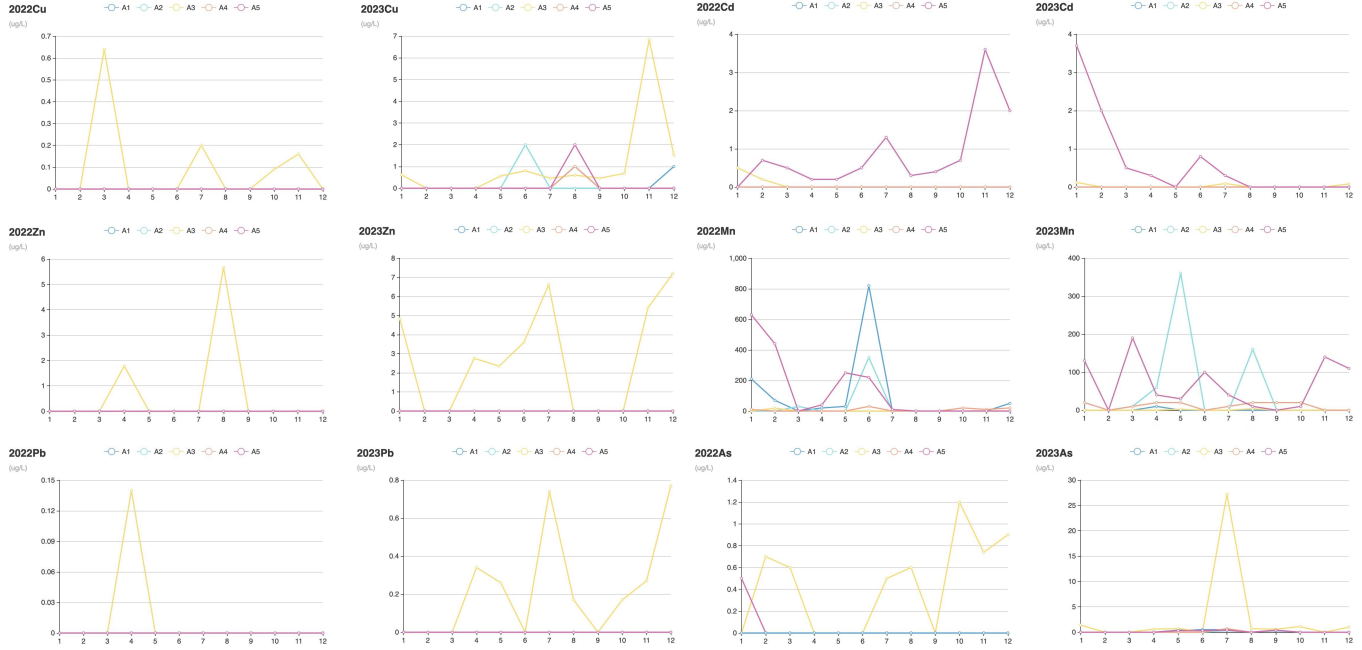


图1 2022—2023年重金属月份图

Fig.1 Monthly chart of heavy metals from 2022 to 2023

### 2.2 鱼体重金属含量分析

由表2可以发现在花垣河鱼体内样品中，(上游)边城重金属的平均含量为：Zn>Fe>Mn>Cu>Pb>Cd>As，与国家食品安全国家标准食品中污染物限量GB 2762-2017和国家农业部标准NY 5073-2006的限量值相比，上游边城鱼体内Cu、Zn、Pb、Mn重金属都远低于限值，鱼类白鲢Cd高于限值0.1 mg/kg，鱼类白鲢、连翘嘴As高于限值

0.1 mg/kg。(下游)川心城重金属的平均含量为：Zn>Fe>Mn>Cu>Pb>Cd>As，下游边城鱼体内Cu、Mn重金属都远低于限值，鱼类麦穗鱼Zn高于限值50 mg/kg，麦穗鱼、白鲢、鲫鱼、桂花鱼Pb高于限值0.5 mg/kg，麦穗鱼、白鲢、鲫鱼、连翘嘴Cd高于限值0.1 mg/kg，鱼类白鲢、连翘嘴、鲫鱼、草鱼As高于限值0.1 mg/kg。以上说明表明花垣河存在潜在的重金属污染风险。

表2 花垣河不同鱼类的重金属含量

Table 2 Heavy metal content of different fishes in Huayuan River

地点	种类	平均含量 mg/kg						
		Cu	Zn	Pb	Cd	Mn	As	Fe
边城	白鲢	0.47	27.16	0.323	0.245	2.25	0.103	12.07
	连翘嘴	0.69	38.63	0.244	0.074	6.17	0.132	16.51
	鲫鱼	1.06	37.65	0.476	0.077	1.89	0.072	14.34
	桂花鱼	0.66	13.94	0.238	0.083	0.973	0.064	11.74
川心城	麦穗鱼	0.78	52.93	0.657	0.413	18.29	0.073	33.53
	白鲢	0.62	37.40	0.821	0.277	3.86	0.075	16.80
	连翘嘴	1.00	42.39	0.495	0.206	5.43	0.114	21.69
	鲫鱼	0.83	37.56	0.936	0.114	15.23	0.115	33.75
	桂花鱼	0.73	22.68	0.524	0.059	2.57	0.041	11.97
	草鱼	0.84	23.77	0.093	0.025	0.136	0.220	7.65

综合上述表 3, 鱼类重金属采用单因子污染指数法 ( $P_i$ ) 和综合污染指数法 ( $P_{综}$ ) 对鱼体内重金属进行评价, 在边城断面鱼体内重金属 ( $P_i$ ) Cu、Mn 无污染、Zn、Pb 有轻度污染、重度污染、Cd、As 有中度污染和重度污染。( $P_{综}$ ) Cu、Zn、Pb、

Mn 无污染, Cd、As 有轻度污染。川心城断面鱼类 ( $P_i$ ) Cu 无污染, Zn、Pb、As 有轻、中、重度污染, Cd 有轻度污染和重度污染, ( $P_{综}$ ) Cu、Zn、Mn 无污染, Pb、As 有轻度污染, Cd 有重度污染, 优先关注 As 和 Cd 污染。

表 3 花垣河断面不同鱼类的重金属污染指数  
Table 3 Heavy metal pollution index of different fishes in Huayuan River section

断面	因子	白鲢	连翘嘴	鲫鱼	桂花鱼	麦穗鱼	草鱼	$P_{综}$	综合评价
边城	$P_{Cu}$	0.01	0.01	0.02	0.01	-	-	0.018	无污染
	$P_{Zn}$	0.54	0.77	0.75	0.28	-	-	0.675	无污染
	$P_{Pb}$	0.65	0.49	0.95	0.48	-	-	0.811	无污染
	$P_{Cd}$	2.45	0.74	0.77	0.83	-	-	1.928	轻度污染
	$P_{Mn}$	0.04	0.12	0.04	0.02	-	-	0.096	无污染
	$P_{As}$	1.03	1.32	0.72	0.64	-	-	1.141	轻度污染
	$P_{Fe}$	0.24	0.33	0.29	0.23	-	-	0.303	-
川心城	$P_{Cu}$	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.018	无污染
	$P_{Zn}$	0.75	0.85	0.75	0.45	1.06	0.48	0.906	无污染
	$P_{Pb}$	1.64	0.99	1.87	1.05	1.31	0.19	1.56	轻度污染
	$P_{Cd}$	2.77	2.06	1.14	0.59	4.13	0.25	3.19	重度污染
	$P_{Mn}$	0.08	0.11	0.30	0.05	0.37	0.003	0.280	无污染
	$P_{As}$	0.75	1.14	1.15	0.41	0.73	2.20	1.73	轻度污染
	$P_{Fe}$	0.34	0.43	0.68	0.24	0.67	0.15	0.561	-

表 4 花垣河鱼类单一重金属危害系数

Table 4 Single heavy metal hazard coefficient of fish in Huayuan River

点位	鱼类	THQ					
		Cu	Zn	Pb	Cd	Mn	As
边城	白鲢	0.01	0.11	0.10	0.29	0.02	0.41
	连翘嘴	0.02	0.15	0.07	0.09	0.05	0.52
	鲫鱼	0.03	0.15	0.14	0.09	0.02	0.28
	桂花鱼	0.02	0.05	0.07	0.10	0.01	0.25
	麦穗鱼	0.02	0.21	0.19	0.49	0.15	0.29
川心城	白鲢	0.02	0.15	0.24	0.33	0.03	0.30
	连翘嘴	0.03	0.17	0.15	0.24	0.05	0.45
	鲫鱼	0.02	0.15	0.28	0.13	0.13	0.45
	桂花鱼	0.02	0.09	0.15	0.07	0.02	0.16
	草鱼	0.02	0.09	0.03	0.03	0.001	0.87

表 5 花垣河鱼类复合重金属危害系数

Table 5 Damage coefficient of fish complex heavy metals in Huayuan River

鱼类	TTHQ					
	Cu	Zn	Pb	Cd	Mn	As
白鲢	0.03	0.25	0.34	0.62	0.05	0.7
连翘嘴	0.05	0.32	0.22	0.33	0.10	0.97
鲫鱼	0.06	0.30	0.42	0.23	0.14	0.74
桂花鱼	0.04	0.14	0.23	0.17	0.03	0.41
麦穗鱼	0.02	0.21	0.19	0.49	0.15	0.29
草鱼	0.02	0.09	0.03	0.03	0.001	0.87

花垣河鱼类单一重金属危害系数 (THQ) 如表 4 中所示, 复合重金属危害系数 (TTHQ) 如表 5 中所示, 均小于 1, 表明花垣河鱼体内重金属的富集不会对人群食用产生潜在危害。本研究分析了花垣河不同点位水体鱼体内的重金属含量, 结果表明在所有鱼类肌肉样本中, 发现花垣河中鱼体内重金属含量  $Zn > Fe > Mn > Cu > Pb > Cd > As$ , 必需微量元素含量 ( $Zn$ 、 $Cu$ )

大于非必需微量元素含量, Zn 的含量是最高的与蔡深文<sup>[12]</sup>等研究结果一致。尽管一些鱼体内肌肉重金属含量顺序相同, 但其含量却不同, 这可能与不同重金属元素在鱼体内的半衰期不同相关, 同时也与不同重金属元素在自然环境中的背景值相关。

### 3 花垣河水体重金属含量对水域内鱼类的影响

综合图1、表2、表3, 可以看出花垣河河水中 Cu、Zn、Mn、Pb 含量较低, 各类鱼体中 Cu、Zn、Mn 污染指数也比较低, 变化起伏不大。但重金属 Pb 在上游鱼体中评价均为无污染, 而在下游川心城, 综合评价为轻度污染, 说明下游鱼类一定程度受到城区人类活动的影响, 笔者认为本次水体监测采用的是过滤后测定有效态 Pb, 各水体中有效态 Pb 含量较低, Pb 可能存在于悬浮物或浮游生物中, 通过食物进入鱼体富集。As 元素在上游与下游鱼体中综合评价均为轻度污染, 变化趋势缓慢, 总体呈现上游低下游高, 说明受到城区人类活动影响, 但是影响程度较低。上游边城断面 Cd 元素的浓度常年处于未检出的较低水平, 下游川心城断面 Cd 元素的浓度较高, 最高浓度接近Ⅲ类水限值。上游边城鱼类除了白鲢鱼 Cd 污染指数超过1, 其他鱼类污染指数均在1以下。而下游川心城断面多数鱼类污染指数均超过1, 呈现明显增加趋势。综上花垣河下游川心城水域鱼体受到重金属 Cd、Pb、As 的影响最大, 鱼类单一重金属危害系数 (THQ)、复合重金属危害系数 (TTHQ) 均小于1, 表面花垣河鱼体内重金属的富集不会对人群食用产生潜在危害, 但长期食用可能会存在一定隐患。

### 4 结论

(1) 2022—2023 年花垣河的水体重金属均符合地表水环境质量标准 GB 3838-2002, 所测7种重金属均在Ⅱ-Ⅲ类水范畴, 水质良好。

(2) 花垣河鱼类测量的重金属元素基本满足 GB 2762-2017《食品安全国家标准食品中污染物限量》其中在花垣河上游边城断面鱼类有 Cd、As 有轻度污染, 花垣河下游川心城断面 Pb、As 有轻度污染, Cd 有重度污染, 可以优先关注 As、Cd。

另外, 鱼体重金属残留是否具有季节地区差异, 仍需要进一步研究证实; 同时可以选择何种鱼类的何种组织作为长期监测对象, 鱼体重金属残留是否存在不同年龄或个体大小的差异, 也需要进行深入研究。

### 参考文献

[1] 叶壮凌, 杨海君. 花垣河重污染河段水环境健康风险评估及监

测因子分析[J]. 湖南农业科学, 2017, (02): 57-61.

- [2] JIALE Z, TAO Y, NING W, *et al.* Health risk assessment of heavy metals in wild fish and seasonal variation and source identification of heavy metals in sediments: a case study of typical urban river in Xi'an, China [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2024, 31(06): 8898-8916.
- [3] 张亚, 唐振, 郭弘艺, 等. 上海黄浦江水系常见鱼类重金属含量及健康风险评估[J/OL]. 中国环境监测, 1-20. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2861.x.20240515.2140.011.html> [2024-06-20].
- [4] 冉璐, 李健. 三峡库区万州江段、长江干流朱杨江段、沱江富顺江段和金沙江攀枝花江段鱼类体内重金属积累分析[J]. 科学咨询(科技·管理), 2024, (02): 122-125.
- [5] 李奇龙, 夏斌, 隋琪, 等. 渤海渔业生物重金属污染及风险评估[J]. 渔业科学进展, 2024, 45(02): 39-49.
- [6] 汪文云, 龙胜兴. 珠江流域经济鱼类重金属富集及其影响[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(01): 11-21.
- [7] 彭礼健, 刘翌, 郑玉屏, 等. 红水河广西流域鱼类重金属含量研究[J]. 化工设计通讯, 2023, 49(10): 184-187.
- [8] 崔晓男. 蓼窝水库重金属污染状况及其健康风险评估[D]. 辽宁: 辽宁大学, 2022.
- [9] 郑鑫, 张雪梅, 孔慈明, 等. 柳江流域水体及鱼类重金属含量研究[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(01): 180-183.
- [10] 杨丹丹. 万峰湖水生生物重金属含量分析及风险评估[D]. 贵州: 贵州大学, 2021.
- [11] 徐承香, 王登会, 张思强, 等. 贵阳花溪农贸市场食用鱼类重金属含量及健康风险评估[J]. 生态科学, 2020, 39(04): 200-206.
- [12] 施沁璇. 钱塘江流域鱼肉中重金属含量特征及食用安全性评价[A] //浙江省水产学会. 第十二届浙江渔业科技论坛论文摘要集[C]. 湖州: 浙江省淡水水产研究所, 农业部淡水渔业健康养殖重点实验室, 2017: 1.

### 作者简介



周庆凡, 硕士, 工程师, 研究方向: 生物资源利用和植物保护。

彭勇春, 工程师, 副科长, 研究方向: 环境监测技术及应用。