

DOI: 10. 7524/j. issn. 0254-6108. 2016. 08. 2015122301

梅露, 王训, 冯新斌, 等. 青藏高原贡嘎山冰川区水体中 Hg 的空间分布及其源汇特征[J]. 环境化学 2016, 35(8): 1549-1556

MEI Lu, WANG Xun, FENG Xinbin, et al. Spatial distribution and source/sink characteristic of mercury in the water samples from the Mt. Gongga area in the Tibetan Plateau[J]. Environmental Chemistry 2016, 35(8): 1549-1556

青藏高原贡嘎山冰川区水体中 Hg 的空间分布 及其源汇特征*

梅 露^{1,2} 王 训^{1,2} 冯新斌^{1**} 罗 辑³

(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, 550081;

2. 中国科学院大学, 北京, 100049; 3. 中国科学院成都山地灾害与环境研究所, 成都, 610041)

摘 要 通过测定青藏高原东北部贡嘎山冰川区流域尺度的雪样、冰川、地表水、地下渗透水的汞(Hg)含量及形态,发现流域水样的总 Hg 浓度介于 1.74—17.8 ng·L⁻¹之间,其 60% 以上的形态为颗粒态汞;Hg 的空间分布存在明显的海拔效应,即低温高海拔区域具有 Hg 的冷捕获和放大积累效应;从降雪到冰雪融化形成汇流河水再到地下渗透的过程中,Hg 发生了重要的沉淀作用,土壤能够吸附大量的 Hg.进一步通过主成分分析,建立多重线性回归模型,定量确定了水体环境中大气沉降的正贡献为 163.3%,沉淀作用的负贡献为 -69.8%.这些结果表明,大气沉降的颗粒物不仅是水体环境的 Hg 输入的主要来源,还是土壤 Hg 的重要来源,青藏高原可能是全球大气 Hg 循环中重要的沉降汇集区.

关键词 青藏高原, Hg 循环, 大气沉降, 海拔效应, 土壤沉淀作用, 全球变暖.

Spatial distribution and source/sink characteristic of mercury in the water samples from the Mt. Gongga area in the Tibetan Plateau

MEI Lu^{1,2} WANG Xun^{1,2} FENG Xinbin^{1**} LUO Ji³

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academic of Science, Guiyang, 550081, China; 2. University of Chinese Academic of Science, Beijing, 100049, China;

3. Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academic of Science, Chengdu, 610041, China)

Abstract: The Tibetan Plateau has been considered as one of the sensitive ecosystems to suffer from global environmental changes and pollutants inputs. In this study, surface snow, glacial, surface water and seepage water were sampled and analyzed for total mercury (HgT) in the Mt. Gongga area, China. The total mercury concentrations in these samples ranged from 1.74 to 17.8 ng·L⁻¹. Particle bound mercury predominated the atmospheric mercury inputs. The concentration of HgT increased with the increase of altitude, suggesting mercury accumulated by “cold trapping” in high elevated regions. In addition, HgT concentration exhibited a diseasing trend from surface snow, surface river, and to the underground seepage water. This reveals the sedimentation of mercury during runoff transportation occurred. Principal component analysis (PCA) and multiple linear regression (MLR) suggested that atmospheric deposition mainly contributed to the accumulation of HgT (163.3%), and sedimentation of Hg during runoff transportation was attributed to the decrease

2015 年 12 月 23 日收稿(Received: December 23, 2015).

* 国家自然科学基金(41471416)和 973 项目(2013CB430002)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41471416) and 973 Program(2013CB430002).

** 通讯联系人, Tel: +86-851-5895728, E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

Corresponding author, Tel: +86-851-5895728, E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

HgT (-69.8%). This study suggests sedimentation of Hg with particle is the main source for Hg accumulation in water bodies and soil , and the Tibetan Plateau may present a significant Hg sink in the global Hg cycling.

Keywords: the Tibetan Plateau , the global biogeochemistry cycle of Hg , atmospheric deposition , altitude effect , absorption by soil , global warming.

汞(Hg) 由于其极强的环境毒性与独特的环境地球化学行为 ,是公认的全球性污染物^[1-2]. 工业革命以来 ,日益加剧的人为活动 ,使得大气的平均 Hg 沉降通量增加 2—3 倍^[3-5]. 人为活动排放的汞经大气长距离迁移后 ,沉降到偏远地区 ,使得北欧和北美偏远地区很多湖泊 ,鱼体汞含量超过世界卫生组织建议的水产品食用标准^[3, 6-7]. 先前沉降的 Hg 在偏远地区的环境地球化学行为是当前环境科学的研究热点之一^[8].

青藏高原独特的地形、生态系统和季风循环使其成为全球变化、Hg 及其他污染物影响的敏感区域^[9-14]. 由于高海拔、人为活动少 ,在西南季风与西风环流的影响下 ,经大气传输 ,外部来源的汞对青藏高原生态环境的影响尤为重要^[15-16]. 此外 ,Zhang 等^[2]通过分析西藏地区野生鱼体及湖泊中总汞(HgT) 及甲基汞(MeHg) 的含量特征 ,认为藏区水生系统的汞的生态风险可能高于在内陆湖泊的生态风险. 因此 ,探究先前沉降的汞在青藏高原水生生态系统的迁移转化意义显著.

然而 ,当前的研究很少涉足汞在青藏高原雪-冰川-河流-森林整个水生生态系统的环境地球化学行为. 基于流域尺度的研究能为评估先前沉降的汞对青藏高原的环境影响提供基础信息 ,能进一步认识汞在极地或高海拔地区的生物地球化学循环特征. 鉴于此 ,本研究以青藏高原东北部贡嘎山冰川区为例 ,系统地对冰川区的雪样、冰川、地表水、地下渗透水等水样中的 Hg 含量进行测定 ,以确定贡嘎山冰川区不同水体中 Hg 的浓度变化、空间分布特征、存在形式及源汇特征.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 采样位置

采样点位于青藏高原东北部四川省境内的贡嘎山冰川区(图 1) . 贡嘎山位于 29°20′—30°20′ N , 101°30′—102°15′ E ,其最高海拔为 7556 m. 本研究在海拔 2780—3650 m 处 ,布置了 A 和 B 两个采样坡面. 其中 A 坡面位置为 29°40′—29°42′ N , 101°54′—101°58′ E ,B 坡面位置 29°33′—29°36′ N , 101°59′—102°02′ E. 在 A、B 坡面采集了雪样、冰样、地表汇流水及地下渗透水.

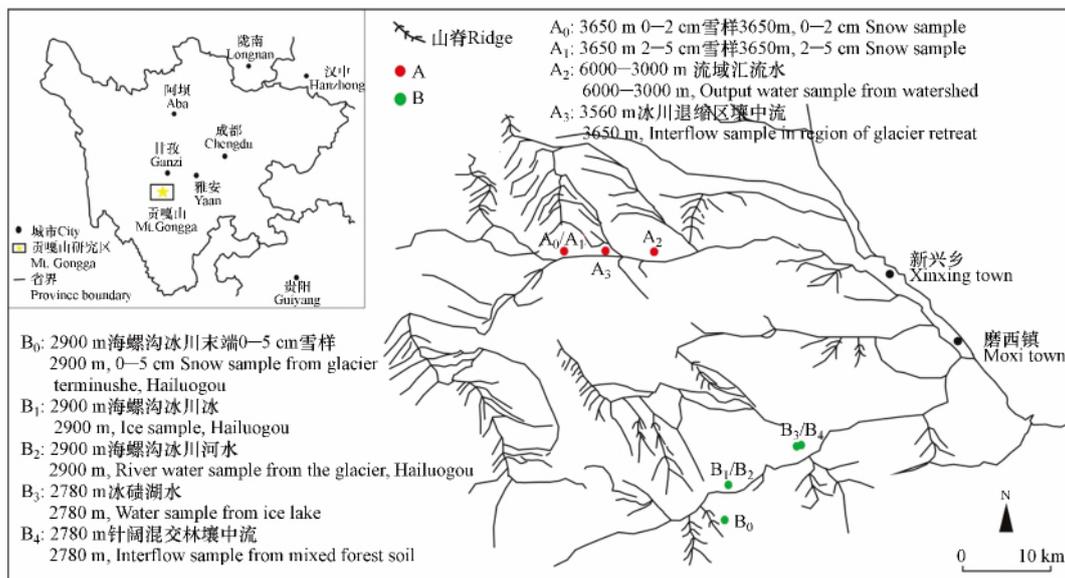


图 1 A、B 采样坡面采样点位置

Fig. 1 The sampling location of A and B line

1.2 采样方法

采样所用的特氟龙瓶在使用前需进行严格的净化处理. 具体操作为: 先用洗涤剂对内外壁进行清洗, 然后加入 5—10 mL 优级纯硝酸, 旋紧瓶塞后置于垫有锡箔纸的电热板上, 在 100—120 °C 的温度下加热 12 h 以上, 倒掉硝酸, 用自来水润洗 1 次, 再装满自来水, 加入 1 mL BrCl 过夜放置 24 h, 最后用 18.2 MΩ 超纯水对内外壁进行清洗 3—5 遍, 旋紧瓶塞后用两层聚乙烯保鲜袋密封保存.

采样时间为 2014 年 12 月. 采样全程均佩戴一次性手套, 以保证采样过程不受污染. 所有样品的重复均为 3. 雪样采集时, 在所选流域的空旷地上, 选取积雪较均匀, 表层积雪无明显尘土的地方手动采集 0—2 cm 及 2—5 cm 雪样. 雪样储存于低温 (<10 °C) 避光条件下, 待其缓慢融化. 汇流水和冰川湖泊水采集时, 润洗 3 次后, 方才采集水样. 在所选流域下游, 选择代表性采样点, 采集土壤渗透水. 为尽量减小扰动, 垂直挖取土壤深度为 30 cm 的土壤剖面, 使其底部水平向里开口, 将土壤渗透水采样器置入土壤开口处, 用原土封住开口. 土壤剖面 and 渗透水收集器的布置完成后, 闲置半个月让土壤恢复平衡, 方才采集渗透水. 所有样品均采集两份, 其中一份加入 4‰ 的工艺超纯盐酸用于 Hg 测定, 另一份加入 3‰—5‰ 的工艺超纯硝酸用于阳离子测定, 密封放入冰箱冷藏保存, 尽快带回实验室进行测定.

1.3 分析方法

样品总 Hg (HgT)、溶解态 Hg (HgD) 和颗粒态 Hg (HgP) 的测定均在中国科学院地球化学环境地球化学国家重点实验室完成. 测定 Hg 的样品均一分为二, 其中一份直接测定 HgT, 另一份采用 0.45 μm 的滤膜过滤后, 用于测定 HgD. HgT 和 HgD 均采用 BrCl 氧化-SnCl₂ 还原-金管富集-两次金汞齐冷原子荧光光谱法测定 (CVAFS, Tekran 2500) [17-18], 该方法最低检测限为 0.02 ng·L⁻¹. 微量金属元素的测定也在环境地球化学国家重点实验室完成. 采用美国 PE 公司的 NexION 300X 型号 ICP-MS, 以 Ce²⁺ 作为激发离子源, 仪器精密度 3%. 微量元素测定过程中, 采用 1% 的 HNO₃ 清洗, 使其每次测样的空白信号残余 <0.1%. 另外, 汞及其微量元素的测样过程中, 每 5 次测样, 均加标 1 次. 加标的回收率控制在 95%—105%.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 汞浓度和形态分布特征

研究区雪样、冰样和水样中 HgT 浓度介于 1.74—17.8 ng·L⁻¹ 之间 (图 2). HgT 浓度与前人报道的青藏高原 HgT 范围一致. 如, 高海拔冰川地表雪样为 1—13 ng·L⁻¹ [19], 雪坑雪样为 1—9 ng·L⁻¹ [16], 念青唐古拉山冰川为 1—20.8 ng·L⁻¹ [15], 纳木错沉降样品为 0.4—35.3 ng·L⁻¹ [19], 喜马拉雅冰川积雪中的含量为 2—35 ng·L⁻¹ [13].

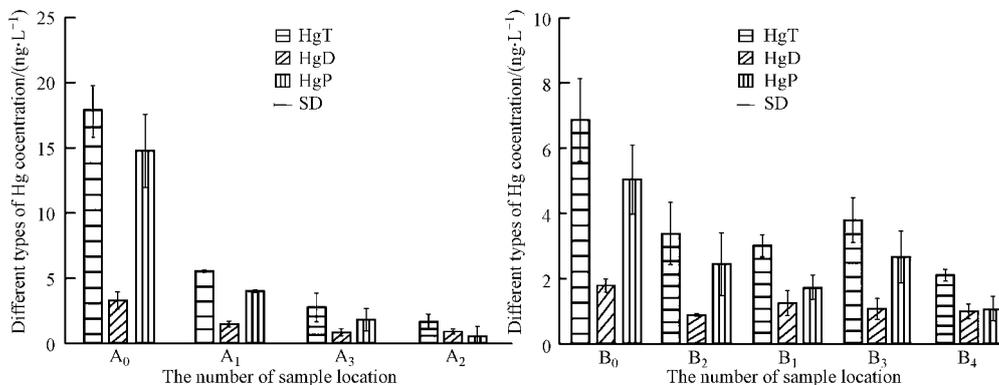


图 2 A、B 采样坡面样品中 HgT、HgD、HgP 的空间分布特征

Fig. 2 Spatial distribution of HgT, HgD, HgP concentration of A and B sampling line

89% ($n=9$) 雪样、冰样和水样品中的 HgP 占 HgT 的 60% 以上, HgT 与 HgP 具有极显著的正相关 ($R^2=0.998$, $P<0.01$), 且二者具有一致的空间分布特征 (图 3). 在青藏高原扎当冰川雪样的研究结果也显示 HgP 占 HgT 的 99% 以上, 且 HgP 与 HgT 具有极显著的的正相关 ($R^2=0.99$, $P<0.01$) [15]. 这表明贡嘎山冰川区 Hg 的大气沉降可能主要通过颗粒物沉降实现. 研究表明, 青藏高原中部、北部和西部

的大气颗粒物浓度和沉降通量是南部的 2—10 倍^[20-21]. Huang 等^[19]对青藏高原 Hg 的空间分布特征进行研究,发现北部靠近干旱中亚地区沙尘源区的慕斯塔格具有最高的 Hg 含量^[20-22]. 虽然暂不能确定附载在颗粒物的 Hg 是长距离传输过程中吸附的,还是原生的^[23],但沙尘暴颗粒物可能是 Hg 重要来源. 另外,青藏高原冰川雪样的 Hg 浓度存在显著的季节效应,非季风期比季风期具有更高的总 Hg 浓度、颗粒物和离子含量^[15-16]. 这是因为在非季风期,青藏高原的大气环流主要以西风环流为主^[19],其会携带来自于中亚干旱区的大量颗粒物.

2.2 汞含量空间分布特征

贡嘎山雪样中的 HgT 浓度为 6.87—17.85 ng·L⁻¹. A0 和 A1 采样点海拔高于 B0,且 A0、A1 的 HgT 浓度均明显高于 B0(图 2 和图 4). 这说明随海拔越高,雪样 HgT 含量有升高的趋势. Huang 等^[19]和 Loewen 等^[16]也发现青藏高原冰川与雪样的 Hg 的空间分布,表现出随着海拔升高 Hg 浓度增加的“海拔效应”. 产生“海拔效应”的原因可能是随着温度的递减,高海拔地区的 Hg “冷捕效应”加强. 其“冷捕效应”包括:一方面低温会加剧 Hg 在颗粒物表面冷凝^[24-25];另一方面低温使得降雪过程对颗粒物的包裹作用增强,即增加颗粒物本身的沉降速度^[24].

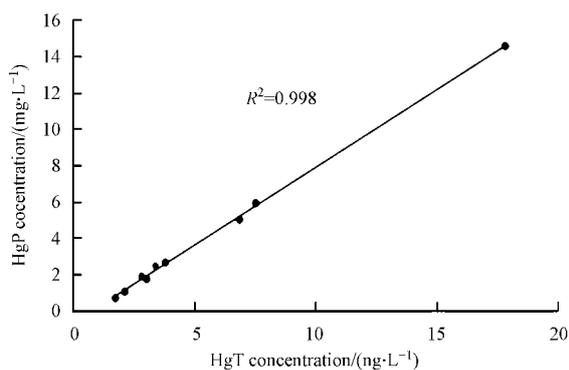


图 3 样品 HgT 浓度和 HgP 浓度相关性

Fig. 3 Correlation of the concentration of HgT with the concentration of HgP

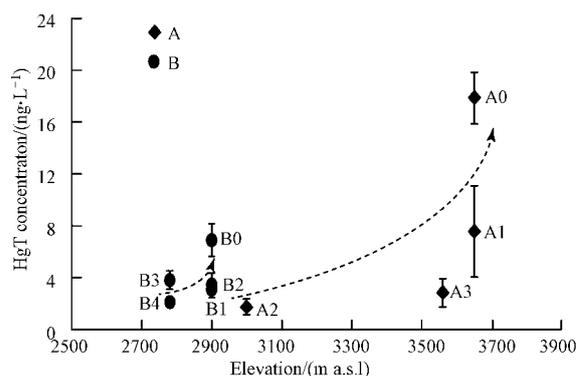


图 4 A、B 采样坡面样品 HgT 平均浓度与海拔的关系

Fig. 4 Relationship of the HgT concentration of A and B sampling line with the altitude

表层 0—2 cm 雪样的 HgT、HgD 与 HgP 浓度均显著高于 2—5 cm 雪样的 2—3 倍 ($P < 0.05$, 图 2), 可能与雪样中汞的活性有关. 新鲜雪样中的部分活性汞,易于发生光化学反应,再次释放到大气中^[16-26]. 另外,下层雪样的融化过程也可能导致部分汞的流失. 再次,不同的深度有可能来源于不同时间的降雪,使其浓度产生差异. 然而, Huang 等^[19]测得青藏高原高海拔表层雪样 HgT 浓度小于雪坑深层雪样的 HgT 浓度,认为以 HgP 形式沉降的汞,其活性比极地以 GOM(活性气态汞)形式沉降的汞低,光还原作用丢失的 Hg 比例较极地要低. 不同深度雪样的汞浓度及其形态变化特征还待进一步研究证实.

冰川河水的 HgT 为 3.40 ± 0.96 ng·L⁻¹, 汇流水的 HgT 为 2.82 ± 1.09 ng·L⁻¹. A、B 剖面壤中流水样 HgT 浓度最低,其浓度为 1.74 ± 0.60 ng·L⁻¹ 和 2.13 ± 0.18 ng·L⁻¹. 从地表雪样-积雪样-地表汇流水-冰川退缩区壤中流(A 坡面)及从地表雪样-冰川河水-壤中流(B 坡面)均发现 HgT 和 HgP 急剧降低(图 2 和图 4). 对比 A 和 B 坡面,发现 HgT 和 HgP 降低的程度还与海拔相关. A 采样平均海拔比 B 高 750 m. 在 A 坡面,从雪样-地表径流-壤中流, HgT 浓度依次降低,其平均浓度分别为 17.85 ± 1.99 ng·L⁻¹、 2.82 ± 1.09 ng·L⁻¹、 1.74 ± 0.61 ng·L⁻¹, HgP 浓度依次降低 (14.60 ± 2.67 ng·L⁻¹、 1.91 ± 1.38 ng·L⁻¹、 0.71 ± 0.79 ng·L⁻¹). 而 B 坡面,从地表雪样-冰川河水-壤中流, HgT 浓度依次降低,分别为 6.87 ± 1.27 ng·L⁻¹、 3.40 ± 0.96 ng·L⁻¹、 2.13 ± 0.18 ng·L⁻¹, HgP 浓度依次降低 (5.07 ± 1.48 ng·L⁻¹、 2.49 ± 1.00 ng·L⁻¹、 1.09 ± 0.41 ng·L⁻¹). 即相对海拔地区高的 A 坡面降低趋势更为显著. 此外,还发现 HgP/HgT 从地表雪样-积雪样-地表汇流水-冰川退缩区壤中流逐渐降低. 在 A 坡面, HgP/HgT 在雪样-地表径流-壤中流依次为 82%、79%、68%、41%. 而在 B 坡面, HgP/HgT 在雪样-冰川河水-壤中流依次为 74%、73%、51%. 同时,在 B 坡面的同一位置采集的水样(B2)的 HgT 与 HgP 分别比冰样(B1)高 0.35 ng·L⁻¹、 0.73 ng·L⁻¹.

HgT 在 A、B 坡面的含量的降低,主要是由于水体传输过程中,大量的 HgP 发生了沉淀作用. 地表水

中的 HgP 的沉淀作用可能与水的流速相关. A 坡面平均海拔落差为 100 m, B 坡面平均海拔落差为 120 m. 较平缓的 A 坡面的 HgP 的沉淀作用大. 对于壤中流, 由于水流的速度缓慢, 土壤多孔结构引起的过滤作用使得 HgP 的沉淀作用最为强烈, 从而导致壤中流的 HgT 和 HgP/HgT 显著降低. 综上所述, 通过大气沉降, 积累在冰川里面的汞可通过上述的传输方式, 富集在土壤中. 而已有研究证实吸附在土壤表层的汞是下游水体环境甲基汞的重要来源之一^[27-30]. 因此, 在未来的研究中, 需进一步评估土壤水中的甲基汞含量与其生态风险.

2.3 主成分分析和 Hg 源区判定

从 Hg 与微量元素元素之间的相关性矩阵(表 1)发现 Hg 与 Mn、Pb、Tl、Al、Cu、Fe、Zn 和 Cr 具有强烈的正相关性($r > 0.8$, $P < 0.05$), 与 V、Cd、As 和 Ni 具有中度相关性($0.5 < r < 0.8$, $P < 0.05$), 而与 Mo、Se、Sr 和 U 呈负相关. 进一步根据不同源区特有的地球化学属性, 进行主成分分析(PCA, 表 2), 识别源区. 主成分分析共获得 4 个主因子, 解释了数据总变化的 89%. 所选择的 4 个主因子均代表不同元素的地球化学组合.

表 1 Hg 与微量元素元素相关性矩阵

Table 1 The Correlation Matrix of Hg and trace metal elements

	Hg	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Se	Sr	Tl	U	V	Zn
Hg	1.000																			
Al	0.847	1.000																		
As	0.694	0.741	1.000																	
Ba	0.291	0.575	0.628	1.000																
Cd	0.710	0.424	0.599	-0.057	1.000															
Cr	0.802	0.993	0.727	0.595	0.364	1.000														
Cu	0.837	0.872	0.674	0.421	0.593	0.856	1.000													
Fe	0.832	0.997	0.747	0.610	0.408	0.996	0.883	1.000												
Li	0.040	0.462	0.481	0.735	-0.132	0.510	0.365	0.489	1.000											
Mn	0.917	0.929	0.739	0.563	0.545	0.902	0.885	0.932	0.244	1.000										
Mo	-0.275	-0.007	0.088	0.378	-0.279	0.031	-0.249	0.001	0.501	-0.173	1.000									
Ni	0.510	0.609	0.485	0.410	0.359	0.623	0.875	0.646	0.491	0.613	-0.245	1.000								
Pb	0.906	0.695	0.668	0.139	0.899	0.631	0.800	0.680	-0.033	0.792	-0.318	0.506	1.000							
Rb	0.447	0.772	0.699	0.902	0.010	0.792	0.494	0.783	0.750	0.653	0.399	0.343	0.246	1.000						
Se	-0.164	0.019	0.314	0.291	-0.198	0.023	-0.218	0.000	0.342	-0.077	0.055	-0.250	-0.241	0.363	1.000					
Sr	-0.416	-0.091	0.046	0.504	-0.458	-0.057	-0.325	-0.084	0.657	-0.259	0.848	-0.222	-0.483	0.463	0.369	1.000				
Tl	0.898	0.938	0.846	0.509	0.689	0.917	0.910	0.936	0.394	0.927	-0.072	0.654	0.849	0.658	-0.019	-0.184	1.000			
U	-0.346	-0.123	-0.130	0.193	-0.344	-0.113	-0.225	-0.135	0.510	-0.280	0.589	-0.103	-0.380	0.187	0.212	0.820	-0.207	1.000		
V	0.782	0.865	0.663	0.286	0.408	0.862	0.787	0.859	0.212	0.803	-0.217	0.546	0.647	0.509	0.029	-0.394	0.806	-0.424	1.000	
Zn	0.814	0.587	0.606	-0.027	0.890	0.543	0.755	0.574	-0.069	0.678	-0.456	0.549	0.882	0.082	-0.179	-0.578	0.771	-0.383	0.626	1.000

表 2 Hg 与所有微量元素含量的 SPSS 主成分分析结果

Table 2 The result of PCA of Hg and trace metal elements

	Factor1 (54%)	Factor2 (23%)	Factor3 (6%)	Factor4 (6%)
Hg	0.658	0.636	-0.256	-0.051
Al	0.916	0.334	0.004	0.018
As	0.655	0.572	0.146	0.349
Ba	0.721	-0.084	0.466	0.236
Cd	0.143	0.951	-0.187	-0.09
Cr	0.937	0.267	0.027	0.009
Cu	0.819	0.436	-0.126	-0.3
Fe	0.937	0.306	0.012	-0.007
Li	0.592	-0.129	0.681	0.079

续表2

	Factor1 (54%)	Factor2 (23%)	Factor3 (6%)	Factor4 (6%)
Mn	0.842	0.433	-0.146	-0.017
Mo	-0.015	-0.104	0.856	0.07
Ni	0.707	0.172	-0.032	-0.472
Pb	0.458	0.816	-0.249	-0.133
Rb	0.819	0.005	0.42	0.337
Se	0.07	-0.117	0.151	0.897
Sr	-0.019	-0.265	0.933	0.236
Tl	0.798	0.593	-0.011	0.000
U	-0.137	-0.128	0.847	-0.046
V	0.806	0.272	-0.345	0.075
Zn	0.367	0.802	-0.342	-0.143

主因子 1 和 2 能够解释元素总变化度的 77%。主因子 1 具有 Cr、Fe、Al、Mn、Cu、Rb、V、Tl、Ba、Ni、Hg、As 和 Li 等元素高的载荷值。主因子 2 具有 Cd、Pb、Zn、Hg、Tl、As 高载荷值。结合相关性分析, 这些元素是大气颗粒物的主要组成元素。因此, 主因子 1 和 2 都反应大气沉降过程, 代表大气颗粒物的不同来源。主因子 3 能够解释元素总变化度的 6%, Li、Mo、Sr、U 元素具有高的权重, 这 4 种元素为亲水性元素, 可能该过程代表的是水溶液的溶解搬运过程。森林生态系统中, 随着水体搬运过程, 土壤中有机质会吸附水体中的溶解态 Hg, 颗粒 Hg 也会发生沉降, 因此下游河水溶液中 Hg 含量降低, 这与前文 Hg 的空间变化特征相一致。主因子 4 仅由 Se 元素组成, 可能说明 Hg 和 Se 具有拮抗作用^[31]。

因此, 影响贡嘎山水生生态系统中 Hg 浓度主要过程为: 1) 大气沉降; 2) 土壤吸附作用和水溶液搬运沉淀过程; 3) Hg 与 Se 的拮抗作用。

2.4 多重线性回归和 Hg 浓度计算模型建立

在主成分分析基础上, 进行多重线性回归 (MLRA), 定量确定出不同源区的贡献百分比。多重线性回归模型的基本方程为:

$$Y = \sum m_i X_i + b \quad (1)$$

该模型运用的条件是变量 X_i 相对独立^[32], 可选择主成分因子得分 (FS_i) 作为自变量 X_i 。如果将自变量和因变量正态标准化, 那么因变量对自变量的影响通过比较回归系数确定^[32]。设为 \bar{X} 变量 X 的平均数, σ_x 是变量 X 的标准偏差, 则任意变量 X 的正态标准化方程为:

$$X_{ii} = \frac{X_i - \bar{X}_i}{\sigma_x} \quad (2)$$

标准化后, 式 (1) 可变为:

$$Z = \sum B_i X_i \quad (3)$$

式 (3) 中部分回归系数 B_i 也是部分相关系数, 因此多重相关系数的平方 (R^2) 为:

$$R^2 = \sum B_i^2 \quad (4)$$

不同源区的贡献百分比与浓度贡献依次为:

$$C(\%) = \frac{B_i}{\sum B_i} \times 100\% \quad (5)$$

$$Hg_i = Hg_{\text{mean}} \frac{B_i}{\sum B_i} + B_i \sigma_{Hg} FS_i \quad (6)$$

在模型建立前, 需再次对除 Hg 以外的元素做主成分分析, 获得主成分因子得分。在剔除 Hg 元素后, 获得了类似的主成分因子。其中因子 FS_1 代表大气沉降过程, 因子 FS_2 代表水体搬运和土壤沉淀过程, 因子 FS_3 代表 Hg、Se 拮抗作用。根据式 (1—6), 在 95% 的置信区间下, 得到如下回归模型:

$$\sum \text{Hg} = 0.900\sigma_{\text{Hg}} \text{FS}_1 - 0.349\sigma_{\text{Hg}} \text{FS}_2 + \text{Hg}_{\text{mean}} \quad (7)$$

将根据多重线性回归模型模拟得到的每个采样点的 $\sum \text{Hg}$ 与实际采样测试得到的 HgT 浓度进行对比. 如图 5 所示, 二者具有非常好的一致性. 主因子 1 代表的大气沉降对研究区总 Hg 的贡献百分比为 163.3%; 主因子 2 代表的水溶液搬运与沉淀过程具有负贡献, 其值为 -69.8%.

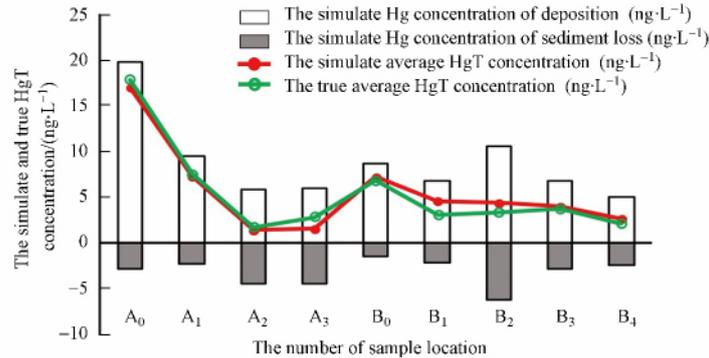


图 5 多重线性回归模型模拟的 Hg 浓度和实测平均 Hg 浓度对比

Fig. 5 Comparison between simulated concentration by Multiple Linear Regression method and measured HgT

3 结论(Conclusion)

通过对青藏高原东北部贡嘎山冰川区雪样、冰川、地表水、地下渗透水等水样中 Hg 的研究, 可得以下结论:

(1) 贡嘎山生态系统中 Hg 主要来源于大气沉降过程, 其主要以 HgP 形式存在. 颗粒物是 Hg 输入的主要来源, 其产生的正贡献为 163.3%.

(2) Hg 浓度存在明显的海拔效应. 随着海拔升高, 冰川雪样中的 Hg 浓度显著增加, 低温高海拔区域具有 Hg 的冷捕获和放大积累效应.

(3) 从降雪到冰雪融化形成汇流河水再到地下渗透的过程中, Hg 发生了重要的沉淀作用, 其产生的负贡献为 -69.8%. 水体丢失的 HgP 被转储于土壤中.

青藏高原冰川雪样中 Hg 分布特征、形态、来源和积累过程的研究对进一步理解汞对青藏高原冰川及其下游生态系统的环境影响极其重要. 随着全球变暖, 冰川消融导致储存在冰川的汞, 转运到下游的土壤中. 未来对青藏高原冰川末端的土壤中的汞地球化学行为的研究, 是进一步评估 Hg 在青藏高原的环境毒理效应的基础. 值得注意的是, 基于贡嘎山冰川及相关水系的有限采样点的实验结论仍不足以完全代表汞在整个青藏高原冰川区的地球化学行为. 在未来的研究中, 将结合贡嘎山冰川区的研究成果, 进一步扩大研究区域, 加强数据积累, 加深对青藏高原冰川区汞的地球化学循环的认识.

参考文献(References)

- [1] WHO. World Health Organization (WHO), Environmental Health Criteria [M]. //Inorganic Mercury, 1991, vol. 118. World Health Organization, Geneva.
- [2] ZHANG Q G, PAN K, KANG S C, et al. Mercury in wild fish from high-altitude aquatic ecosystems in the Tibetan Plateau [J]. Environ Sci Technol, 2014, 48: 5220-5228.
- [3] FITZGERALD W F, ENGSTROM D R, MASON R P, et al. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(1): 1-7.
- [4] SCHUSTER P F, KRABBENHOFT D P, NAFTZ D L, et al. Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: A glacial ice core record of natural and anthropogenic sources [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(11): 2303-2310.
- [5] SWAIN E B, ENGSTROM D R, BRIGHAM M E, et al. Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental North America [J]. Science, 1992, 1257(5071): 784-787.
- [6] ALLAN R J. Atmospheric mercury contamination of remote aquatic ecosystems in Canada [J]. Water Sci Technol, 1999, 39(12): 173-177.
- [7] MAST M A, CAMPBELL D H, KRABBENHOFT D P, et al. Mercury transport in a high-elevation watershed in Rocky Mountain National

- Park ,Colorado[J]. *Water , Air , Soil Pollut* ,2005 ,164(1-4) : 21-42.
- [8] KRABbenhOFT D P , OLSON M L , DEWILD J F , et al. Mercury loading and methylmercury production and cycling in high-altitude lakes from the western United States [J]. *Water , Air , Soil Pollut* ,2002 ,2(2) : 233-249.
- [9] DAVIDSON D A , WILKINSON A C , BLAIS J M , et al. Orographic cold-trapping of persistent organic pollutants by vegetation in mountains of western Canada [J]. *Environmental Science & Technology* ,2003 ,37: 209-215.
- [10] JAWARD F M , DI G A , NIZZETTO L , et al. PCBs and selected organochlorine compounds in Italian mountain air: The influence of altitude and forest ecosystem type [J]. *Environmental Science & Technology* ,2005 ,39: 3455-3463.
- [11] KANG J H , CHOI S D , PARK H , et al. Atmospheric deposition of persistent organic pollutants to the East Rongbuk Glacier in the Himalayas [J]. *Science of the Total Environment* ,2009 ,408: 57-63.
- [12] WANG X P , YAO T D , CONG Z Y , et al. Concentration level and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and grass around Mt. Qomolangma , China [J]. *Chinese Science Bulletin* ,2007 ,52: 1405-1413.
- [13] WANG X P , YAO T D , Wang P , et al. The recent deposition of persistent organic pollutants and mercury to the Dasuopu glacier , Mt. Xixiabangma , central Himalayas [J]. *Sci Total Environ* ,2008 ,394(1) : 134-143.
- [14] YANG R , YAO T , XU B , et al. Accumulation features of organochlorine pesticides and heavy metals in fish from high mountain lakes and Lhasa River in the Tibetan Plateau [J]. *Environment International* ,2007 ,33: 151-156.
- [15] HUANG J , KANG S , Guo J , et al. Seasonal variations , speciation and possible sources of mercury in the snowpack of Zhadang glacier , Mt. Nyainqentanglha , southern Tibetan Plateau [J]. *Science of the Total Environment* ,2012b 429: 223-230.
- [16] LOEWEN M , KANG S , ARMSTRONG D , et al. Atmospheric transport of mercury to the Tibetan Plateau [J]. *Environmental Science & Technology* ,2007 ,41: 7632-7638.
- [17] US EPA. Method 1631: Mercury in Water by Oxidation , Purge and Trap , and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry [M]. Revision E. Office of Water , Washington , DC (EPA-821-R-02-19) ,2002.
- [18] 阎海鱼 ,冯新斌 ,商立海 ,等. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究 [J]. *分析测试学报* ,2003 22(5) : 10-13.
YAN H Y , FENG X B , SHANG L H , et al. Speciation analysis of ultra trace levels of mercury in natural waters [J]. *Journal of Instrumental Analysis* ,2003 ,22(5) : 10-13(in Chinese) .
- [19] HUANG J , KANG S , ZHANG Q , et al. Spatial distribution and magnification processes of mercury in snow from high-elevation glaciers in the Tibetan Plateau [J]. *Atmos Environ* ,2012a ,46: 140-146.
- [20] WU G , YAO T , XU B , et al. Dust concentration and flux in ice cores from the Tibetan Plateau over the past few decades [J]. *Tellus B* , 2010 ,62: 197-206.
- [21] ZHANG Y , KANG S , ZHANG Q , et al. Seasonal and spatial variability of microparticles in snowpits on the Tibetan Plateau , China [J]. *Journal of Mountain Science* ,2010 ,7: 15-25.
- [22] WU G , YAO T , XU B , et al. Grain size record of microparticles in the Muztagata ice core [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences* ,2006 ,49: 10-17.
- [23] LOEWEN M. Persistent organic pollutants and mercury in the Himalaya and Tibetan Plateau [D]. ProQuest Dissertations and Theses , Thesis (Ph. D.) e University of Manitoba (Canada) ,2008.
- [24] RUTTER A P , SCHAUER J J. The effect of temperature on the gas-particle partitioning of reactive mercury in atmospheric aerosols [J]. *Atmospheric Environment* ,2007 ,41: 8647-8657.
- [25] 阴永光 ,李雁宾 ,蔡勇 ,等. 汞的环境光化学 [J]. *环境化学* ,2011 ,21(1) : 84-91.
YIN Y G , LI Y B , CAI Y , et al. Environmental photo-chemistry of mercury [J]. *Environmental Chemistry* ,2011 ,21(1) : 84-91(in Chinese) .
- [26] 杨勇杰 ,刘俊卿 ,狄一安 ,等. 青藏高原不同粒径大气颗粒物元素分析 [J]. *环境化学* ,2013 ,32(6) : 968-973.
YANG Y J , LIU J Q , DI Y A , et al. Determination of trace elements in the particulate matters of different size from Tibetan plateau. [J]. *Environmental Chemistry* 2013 ,32(6) : 968-973(in Chinese) .
- [27] JOHN M , SOFIE H , THERESE Z. Mobilization of mercury and methylmercury from forest soils after a severe storm-fell event [J]. *Royal Swedish Academy of Sciences* ,2007 36(1) : 111-113.
- [28] SCHWESIG D , LLGEN G , MATZNER E. Mercury and methylmercury in upland and wetland acid forest soils of a watershed in NE-Bavaria , Germany [J] *Water , Air , and Soil Pollution* . ,1999 ,113(1) : 141-154.
- [29] KRISTOFER R R , JAMES P H , RICHARD A D B , et al. Production and retention of methylmercury in inundated boreal forest soils [J]. *Environmental Science & Technology* ,2015 ,49(6) : 3482-3489.
- [30] 冯新斌 ,王训 ,林哲仁 ,等. 亚热带与温带森林小流域生态系统汞的生物地球化学循环及其同位素分馏 [J]. *环境化学* ,2015 ,34(2) : 203-211.
FENG X B , WANG X , LIN Z R , et al. Biogeochemical cycling and isotopic fractionation of mercury in subtropical and temperate forest ecosystem [J]. *Environmental Chemistry* ,2015 ,34(2) : 203-211(in Chinese) .
- [31] ZHANG H , FENG X B , ZHU J M , et al. Selenium in soil inhibits mercury uptake and translocation in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Environmental Science & Technology* ,2012 ,46(18) : 10040-10046.
- [32] RANDOLPH K , JOEL E B. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods [J]. *Environmental Science & Technology* ,2003 ,37(9) : 1873-1881.