

张 勇,王明猛,康静文,等. 夏季红枫湖沉积物汞的形态分布特征及其甲基化关键影响因子[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(1): 258 - 262.
doi: 10. 15889/j. issn. 1002 - 1302. 2017. 01. 071

夏季红枫湖沉积物汞的形态分布特征 及其甲基化关键影响因子

张 勇¹,王明猛¹,康静文¹,闫海鱼²

(1. 太原理工大学,山西太原 030024; 2. 中国科学院地球化学研究所,贵州贵阳 550081)

摘要: 为分析夏季红枫湖沉积物中汞形态分布特征以及甲基化过程的关键影响因子,对红枫湖南湖、北湖中 3 个采样点的表层沉积物样品中总汞、甲基汞、不同结合态汞的含量及有机质、孔隙水中溶解态有机碳(DOC)和阴阳离子的含量等 16 个环境因子进行系统的分析。结果显示,红枫湖沉积物中生物可利用性汞干质量含量为(2.49 ± 1.05) μg/kg,占总汞比例为 0.10% ~ 1.00%;其余为生物不可利用态汞,包括有机结合态和残渣态,其干质量含量分别为(204.47 ± 91.82)(39.72 ± 6.53) μg/kg;样品中甲基汞干质量含量为(1.12 ± 0.94) μg/kg,甲基汞占总汞比例(MeHg/THg)低于 1.0%。通过主成分分析方法和多重线性逐步回归方法,建立红枫湖沉积物汞甲基化影响因子模型。结果表明,红枫湖沉积物中汞的甲基化过程主要受 2 个环境因素影响,一是有有机质、DOC、Fe²⁺、S²⁻的直接作用,对甲基化的贡献率接近 59.0%;二是孔隙水中 SO₄²⁻的作用,对甲基化的贡献率接近 41.0%。因此,影响红枫湖沉积物甲基化的环境因素主要为沉积物中有机质含量,以及孔隙水中 DOC、Fe²⁺、S²⁻和 SO₄²⁻浓度。

关键词: 红枫湖沉积物;汞的形态;甲基汞;影响因子

中图分类号: TQ132.4⁺7; X524 文献标志码: A 文章编号: 1002 - 1302(2017)01 - 0258 - 05

汞(Hg)是一种有害重金属元素,尤其是甲基汞毒性极强,且极易在鱼体内富集和生物放大^[1]。水体中甲基汞的主要生成场所是沉积物表层 1 ~ 10 cm^[2-5]。20 世纪 50 年代,日本水俣病事件就是含汞废水排放导致近海沉积物中汞含量增高,引起甲基汞在鱼体内富集并导致当地渔民甲基汞中毒的恶性环境污染公害事件^[6]。

沉积物中的汞分为有机汞和无机汞,利用连续化学浸提法,可将无机汞分为水溶态、酸溶态、有机结合态、元素态、残渣态。其中,水溶态汞和酸溶态汞生物有效性高,容易被微生物转化为甲基汞。五步或七步提取法均可提取沉积物中不同化学结合态的汞,用于了解沉积物中生物有效态汞的分布情况^[7-9]。沉积物中汞的甲基化是一个复杂的过程,不仅受沉积物中生物可利用态汞含量的影响,而且受各种环境因子的影响。通常,沉积物中甲基汞占总汞的比例(MeHg/THg)可以表征汞甲基化的潜力,反映沉积物中汞的潜在环境风险。深入分析湖泊中生物有效态汞以及环境因子中如有机质、溶解态有机碳(DOC)、各类阴阳离子等对湖泊沉积物中甲基化过程的影响程度,对研究和评估湖泊汞的迁移风险具有重要的现实意义。

红枫湖地处贵州省中部乌江主要支流——猫跳河的上、

中游,是目前贵州省最大的喀斯特水库,是贵阳市饮用水源地之一。该湖部分区域自 20 世纪 80 年代以来就有大规模网箱养鱼活动,导致沉积物有机质分布存在显著差异,而有机质差异可能影响生物可利用态汞的分布,并进一步影响汞的甲基化^[10-12]。本研究中,从红枫湖南湖、北湖中选取 3 个点作为研究区域,分析沉积物中总汞、甲基汞、有机质含量及孔隙水中总汞、DOC 及各种阴阳离子浓度,对其沉积物中不同结合态汞的分布趋势进行研究,并深入分析沉积物中环境因子和生物可利用态汞对汞甲基化过程的影响程度。

1 材料与方 法

1.1 研究区域

红枫湖位于贵州省贵阳市西北方向约 32 km,是贵阳市 3 个主要的饮用水水源地之一,同时提供发电、水产养殖和工农业用水。从 2005 年起,饮用水源地保护力度加大,其中的网箱养鱼已经被取缔,但网箱养鱼引起的水体富营养化和内源有机质输入仍然对水库沉积物中汞的甲基化有潜在的影响^[13-14]。本研究于 2014 年 7 月从红枫湖北湖到南湖纵向布置了 3 个采样点,分别为将军湾(HFS3)、后午(HFS2)、大坝(HFS1) 3 个采样点分别分布在红枫湖的南部、中部、北部,大体上可以代表红枫湖整体布局(图 1)。

1.2 样品采集

沉积物采集:利用重力采集器采集沉积物柱,3 个采样点分别采集 10 根沉积物柱,在厌氧袋中通氮气(流速为 300 mL/min)。按 3 cm 间隔切割沉积物柱表层 1 ~ 9 cm 深度的样品于 50 mL 离心管中,冷冻、干燥、研磨、过 100 目尼龙筛,密封保存在自封袋中备用^[15]。

收稿日期:2015 - 10 - 16

基金项目:国家自然科学基金(编号:41273099、40973083)。

作者简介:张 勇(1990—),男,山西晋中人,硕士研究生,主要从事湖泊系统中汞污染研究。E-mail: zhangyongwwq@163.com。

通信作者:闫海鱼,博士,研究员,主要从事环境地球化学、汞的生物地球化学循环研究。E-mail: yanhaiyu@vip.skleg.cn。

孔隙水采集: 将沉积物厌氧分割于 50 mL 离心管中后, 用离心机离心 25 min(3 000 r/min) 将上层孔隙水过滤转移到新的离心管中, 称量后加入 0.40% 工业超纯盐酸, 密封待测。

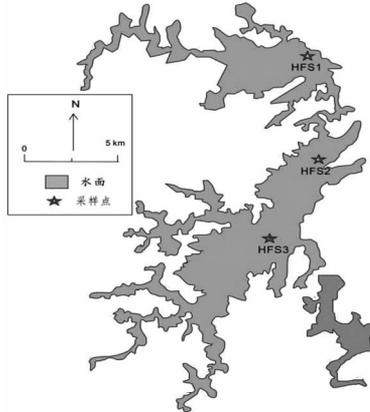


图1 采样点分布

1.3 样品分析

沉积物的测定: 总汞 称取 100 ~ 200 mg 样品在 PYRO915 热解炉中高温热解后, 直接利用 RA915 + 测汞仪测定总汞含量, 每个样品分析 3 ~ 5 次, 取平均值作为该样品的总汞含量^[16]; 甲基汞 称取约 300 mg 样品用硝酸、硫酸铜溶液浸提, 用二氯甲烷萃取并结合水相乙基化, 采用恒温气相色谱法及冷原子荧光法测定^[17]; 有机质 称取约 100 mg 样品采用恒温水浴水合热法结合重铬酸钾滴定法测定^[18]。

孔隙水的测定: 总汞 过滤后的孔隙水样品加 BrCl 氧化、SnCl₂ 还原, 用金管预富集, 用冷原子荧光光谱法测定^[17]; 阳离子 取 15 mL 样品用 TAS-986 火焰型原子吸收分光光度计测定; 阴离子 取 5 mL 样品用 CIC-200 型离子色谱仪(青岛盛瀚色谱技术有限公司)测定; 溶解态有机碳 采用高温催化氧化法 利用总有机碳分析仪(ELEMENTAR high TOC II)测定^[18]。

沉积物汞的形态分析: 采用化学连续浸提的方法依次提取出溶解态、胃酸提取态、富里酸结合态、胡敏酸结合态、元素态、残渣态等 6 种形态的汞^[7], 提取完成后采用冷原子荧光法测定^[17]。

1.4 沉积物甲基化影响因子模型的建立和分析

湖泊沉积物甲基化是湖泊沉积物中无机汞与环境因子共同耦合作用的过程。为了便于分析, 运用主成分分析与多元逐步线性回归分析法, 建立湖泊沉积物的甲基汞浓度与环境因子的多元一次线性模型:

$$y = \sum a_i x_i + b \quad (1)$$

式中: y 为甲基汞浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$; x_i 为甲基化的影响因子; a_i 为环境因子的影响系数。进一步将环境因子进行标准化处理:

$$x_{\text{nor } i} = \frac{x_i - x_{\text{mean}}}{\sigma} \quad (2)$$

式中: $x_{\text{nor } i}$ 为标准化后甲基化的影响因子, x_{mean} 为甲基化影响因子的平均值, σ 为标准化载荷常数。

将公式(2)代入公式(1), 得到:

$$y = \sum a_i x_{\text{nor } i} (R^2 = \sum a_i^2) \quad (3)$$

将 16 个潜在的甲基化影响因子输入到 SPSS 20.0 软件中, 标准化后, 进行主成分分析。根据主成分分析的旋转矩阵

获得降维后的主成分因子及得分变量, 进行逐步多重线性回归, 建立如公式(3)所示的模型, 可知因子 i 在甲基化过程的贡献公式:

$$\text{因子 } i \text{ 的总贡献度} = \frac{a_i}{\sum a_i} \quad (4)$$

而因子 i 具体贡献的甲基汞浓度 y 的公式:

$$y = x_{\text{mean}} \frac{a_i}{\sum a_i} + \sigma a_i FS_i \quad (5)$$

式中: FS_i 表示成分因子的得分变量。

2 结果与分析

2.1 湖泊沉积物中汞的形态分布特征

由表 1 可见, 3 个采样点的沉积物总汞和甲基汞含量平均分别为 294.83 ~ 481.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.26 ~ 3.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 总汞含量是红枫湖所在的清镇地区土壤总汞背景值的 1.1 ~ 2.0 倍。何天容等于 2008 年研究发现, 红枫湖沉积物总汞和甲基汞含量分别为(392 ± 70) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和(3.40 ± 2.50) $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[13], 本研究结果显示, 红枫湖沉积物中总汞含量为(373.65 ± 67.60) $\mu\text{g}/\text{kg}$, 甲基汞含量为(1.12 ± 0.94) $\mu\text{g}/\text{kg}$, 与之相比含量明显偏低, 但仍然超出背景土壤汞含量, 有研究发现该湖泊沉积物汞的主要来源是周边人为活动的非点源污染^[19]。

在将军湾, 沉积物总汞含量在剖面分布随深度变化较小, 均值为 297.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在后午和大坝, 总汞含量随着深度的变化呈现出明显的增加趋势。在后午, 在 1 ~ 9 cm 深度的范围内, 其总汞含量从 342.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 增加到 431.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 在大坝, 1 ~ 9 cm 采样深度的总汞含量从 395.61 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 增加到 481.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (表 1)。在后午和大坝, 沉积物总汞含量随沉积物深度的增加而升高的趋势与沉积物的沉降作用有关, 由于红枫湖的水流方向是从南向北, 上游两岸颗粒物进入水体后, 随水流减缓, 颗粒物随之发生沉淀^[20]。

3 个采样点的甲基汞主要集中在沉积物表层 1 ~ 9 cm, 3 个点的甲基汞含量随沉积物深度的增加基本呈降低的趋势。尤其是后午和大坝, 后午沉积物表层甲基汞含量为 0.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 到 7 ~ 9 cm 深度处降低到 0.26 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 大坝的甲基汞含量在表层为 3.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 到 7 ~ 9 cm 深度处降低到 1.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (表 1)。

表 1 各采样点不同深度总汞、甲基汞含量

采样点	采样深度 (cm)	总汞含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	甲基汞含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	甲基汞占总汞比例 (%)
将军湾	1 ~ 3	299.28	1.48	0.49
	4 ~ 6	294.83	0.38	0.13
	7 ~ 9	299.56	0.42	0.14
后午	1 ~ 3	342.83	0.91	0.27
	4 ~ 6	394.89	0.55	0.14
	7 ~ 9	431.00	0.26	0.06
大坝	1 ~ 3	395.61	3.20	0.81
	4 ~ 6	422.89	1.76	0.42
	7 ~ 9	481.97	1.14	0.24

红枫湖沉积物中 MeHg/THg 的变化范围为 0.06% ~ 0.81%。与其他湖泊相比, 红枫湖沉积物中汞甲基化的速率和程度还处于较低的水平。比如, Sando 等发现美国北达科他州 Lostwood 国家野生动物保护区湖泊湿地沉积物中

MeHg/THg 为 2.20%^[21]; Shi 等发现大沽河排污河道水体沉积物中 MeHg/THg 为 2.40%^[22]; Bloom 等研究发现,湖泊表层沉积物中 MeHg/THg 为(0.65 ± 0.34)%;而在底层沉积物中相应比例为 0.01% ~ 0.05%^[23]。

在红枫湖沉积物中,生物可利用态汞(溶解态汞 + 胃酸提取态汞)含量只占总汞含量极少的一部分,比例为 0.10% ~ 1.00%。将军湾沉积物样品中不同形态的汞含量排序为有机结合态(富里酸结合态 + 胡敏酸结合态) > 元素态 > 残渣态 > 生物可利用态;后午沉积物样品中不同形态汞

的含量排序为有机结合态 > 元素态 > 残渣态 > 生物可利用态;大坝沉积物样品中不同形态汞的含量排序为元素态 > 有机结合态 > 残渣态 > 生物可利用态(表 2)。

通过对不同采样点样品不同形态汞含量的测定,并对样品中不同形态汞含量分别进行统计计算可知,在红枫湖沉积物中生物可利用性汞干质量含量为(2.49 ± 1.05) μg/kg,占总汞比例为 0.10% ~ 1.00%,其余为生物不可利用态汞,包括有机结合态和残渣态,其干质量含量分别为(204.47 ± 91.82)、(39.72 ± 6.53) μg/kg(表 2)。

表 2 红枫湖沉积物中不同形态汞含量

采样点	深度 (cm)	汞含量(μg/kg)						合计
		溶解态	胃酸提取态	富里酸结合态	胡敏酸结合态	元素态	残渣态	
将军湾	1~3	1.29	1.24	196.1	8.6	68.5	39.5	315.0
	4~6	2.37	1.48	190.2	58.4	80.0	42.4	374.0
	7~9	2.60	1.23	222.4	64.5	30.0	35.7	356.0
后午	1~3	0.26	0.13	224.9	41.0	112.6	35.9	414.8
	4~6	1.09	1.04	213.7	47.4	128.7	34.4	426.3
	7~9	1.34	1.56	254.8	47.6	113.0	34.5	452.8
大坝	1~3	0.58	1.23	64.1	63.8	144.9	53.7	328.1
	4~6	1.15	1.16	48.2	43.5	227.4	35.7	357.1
	7~9	1.31	1.33	17.1	33.9	354.5	45.7	453.8

2.2 红枫湖沉积物中甲基化关键影响因子的辨析

淡水湖沉积物甲基化是一个有微生物参与的过程,主要靠一些沉积物中的细菌如硫酸盐还原菌和硫铁细菌等转化^[24]。因此,沉积物甲基化过程的一个主要影响因素是沉积物中甲基化细菌的活动。此外,甲基化程度还受到沉积物中温度、pH 值、有机物、硫化物、铁、锰及沉积物中总汞、生物可利用态汞含量等因素的影响^[5,18]。总之,湖泊沉积物中甲基化的影响因素可以分为 2 类:一类是影响甲基化细菌生理代谢的活性,如水中 pH 值、温度、阴阳离子等,二类是甲基化环境中汞的形态和生物可利用性^[25]。本研究在分析红枫湖沉积物中不同形态汞含量的基础上,又对生物可利用形态汞(溶解态汞 + 胃酸提取态汞)对甲基化的影响程度进行了分析,并分析一些环境因素对沉积物中甲基汞形成的影响。发现红枫湖沉积物中甲基汞与沉积物中的可利用态汞含量并无明显的正相关关系(图 2)。

通过甲基汞浓度与环境因子的相关性分析(图 2)表明,红枫湖沉积物中甲基汞含量与沉积物中有机质含量、沉积物含水率、孔隙水中总汞含量、孔隙水中 DOC 含量、孔隙水中 Na⁺ 含量、孔隙水中 Mg²⁺ 含量、孔隙水中 SO₄²⁻ 含量等具有明显的正相关关系(P < 0.05)。因此,可初步判断红枫湖沉积物中甲基汞的形成受有机质含量、含水率以及孔隙水中阴阳离子等环境因子影响较大。为了进一步研究各种环境因子对沉积物中汞甲基化的影响程度,运用主成分分析与多元逐步线性回归分析,建立公式(1)至公式(5)所示甲基化影响因子模型。

主成分分析的结果表明,红枫湖沉积物与孔隙水中 16 个环境因子可降维成 4 个主成分因子(表 3)。其中, F₁ 主要包含的信息为有机质及影响硫铁细菌活性的 Fe²⁺、S²⁻ 等离子直接作用; F₂ 包含的信息为生物可利用态汞与 Cl⁻、F⁻ 浓度的影响; F₃ 主要包含 K⁺、Ca²⁺ 等离子含量的影响; F₄ 主要包含的信息为 SO₄²⁻ 浓度的影响。进一步对 4 个主成分因子进行多重线性回归分析,结果表明, F₁ 因子(沉积物中总汞、

有机质含量,孔隙水中 DOC、Fe²⁺、S²⁻ 含量等)和 F₄ 因子(孔隙水中 SO₄²⁻ 浓度)对甲基汞含量的贡献率高, F₂ 因子和 F₃ 因子贡献率极低(图 3 中忽略不计)。根据公式(5)建立的多元线性模型:

$$MeHg_i = MeHg_{mean} + \delta(0.778FS_{1i} + 0.558FS_{4i}) \quad (R^2 = 0.930)$$

进一步根据公式(4)得到的结果如图 3 所示,在大坝, F₁ 因子对甲基化过程的影响贡献率大于 56%。刘金玲等的研究表明,当环境中的有机质达到一定浓度后,能够通过有机物本身的络合作用和有机物对微生物的刺激作用促进甲基化, S²⁻、Fe²⁺ 离子影响沉积物中硫铁细菌的活性,进而影响甲基化过程^[25]。而在大坝位置,受网箱养鱼史的影响,沉积物中有机质含量较高,沉积物中有机质含量平均达到 9.50%,因此,在大坝以有机质、孔隙水中以 DOC 等作用为主的 F₁ 因子占据了主要的甲基化过程。

在后午和将军湾,沉积物中有机质含量明显低于大坝, F₄ 因子对甲基化过程影响的贡献率大于 68%。大量研究表明,硫酸盐还原菌也是一种主要的甲基化细菌,湖泊沉积物中硫酸盐可以刺激甲基汞的产生,也可以加强沉积物中硫酸盐还原菌的活动,进而促进沉积物中甲基化过程^[24-25]。在将军湾和后午位置,沉积物中有机质含量降低,孔隙水中 SO₄²⁻ 对甲基化的影响占据了主要的甲基化过程。

在 3 个采样点,上层沉积物中 F₄ 因子对甲基化过程作用明显,在大坝 1, F₄ 因子影响了 37% 甲基化过程;在后午 1, F₄ 因子影响了接近 100% 的甲基化过程;在将军湾 1, F₄ 因子影响 94% 甲基化过程。随着沉积物的深度增加, F₄ 因子对甲基化过程的作用逐渐减弱, F₁ 因子作用变大。Korthals 等曾经研究发现,沉积物最大甲基化率位于氧化还原边界层下面^[26]。马英军等通过对泸沽湖的氧化还原边界层迁移进行研究,发现某些季节氧化还原边界层与沉积物-水交界层重合^[27]。在沉积物与水交界处的表层沉积物,硫酸盐通过刺激硫酸盐还原菌作用,促进甲基化过程,在表层沉积物处,硫酸

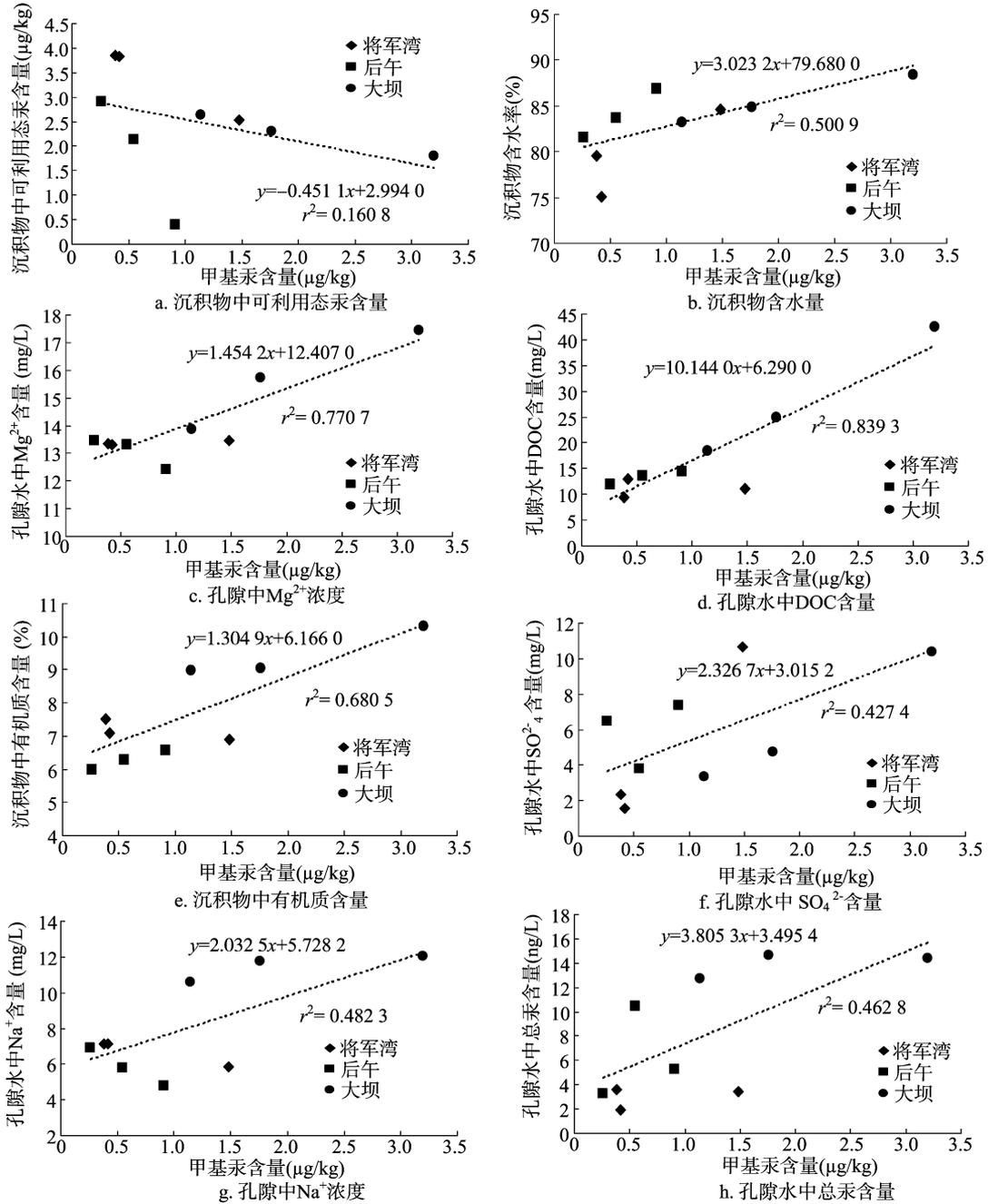


图2 红枫湖沉积物中甲基汞浓度与各环境因子之间的相关性分析

表3 红枫湖沉积物与孔隙水中16个环境因子降维所组成的4个主成分因子的旋转矩阵

主成分因子	沉积物				孔隙水												贡献率 (%)
	THg	可利用态汞	OM	WC	THg	S ²⁻	Fe ²⁺	Fe ³⁺	DOC	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
F ₁	0.606*	-0.124	0.928*	0.454	0.876*	0.904	0.536*	-0.109	0.871*	0.978*	-0.448	0.909*	0.518	0.069	0.599	0.060	42
F ₂	-0.262	0.777*	0.024	-0.686	-0.373	-0.027*	-0.233	0.193	0.003	0.154	-0.087	0.184	0.001	0.854	0.743*	-0.281	24
F ₃	-0.003	-0.387	-0.159	0.329	0.149	-0.156	-0.647	-0.764	0.284	-0.123	0.865*	0.224	0.735*	-0.135	-0.067	0.102	14
F ₄	-0.418	-0.261	0.146	0.423	-0.189	-0.166	-0.456	-0.169	0.304	-0.066	-0.096	0.269	0.010	-0.117	-0.240	0.906*	8

注: OM表示沉积物中有机质的含量, WC表示沉积物的含水量。“*”表示该主成分因子主要携带该环境因子的信息。

盐的作用非常明显。

通过公式(4)计算可得,在所有样品中, F₁因子对甲基汞含量的总贡献率为59%, F₄因子的总贡献率为41%。沉积物汞甲基化是一个复杂的过程,不同地域、不同环境下的沉积

物甲基化的主要影响因素不同。我国西南湖泊网箱养鱼十分普遍,并且西南地区是全国酸雨污染比较严重的地区^[28]。本试验能为以后研究西南地区的湖泊以及相似湖泊汞甲基化提供一定的借鉴。在西南地区湖泊沉积物中汞的甲基化影响因

素中,除了重点研究有机质、 S^{2-} 、 Fe^{2+} 等影响无机汞含量或与硫铁细菌活性有关的环境因子外,通过酸雨沉降造成的湖泊环境中 SO_4^{2-} 含量的变化对甲基化过程的影响也不可忽视。

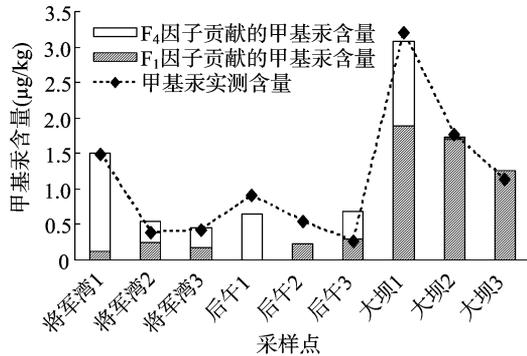


图3 随着深度的增加F₁因子和F₄因子对沉积物的甲基汞浓度的贡献

3 结论

夏季红枫湖沉积物中总汞含量为 294.83 ~ 481.97 μg/kg,是红枫湖所在的清镇地区土壤总汞背景值的 1.1 ~ 2.0 倍。甲基汞含量为 0.26 ~ 3.20 μg/kg,甲基汞占总汞比例为 0.06% ~ 0.81%,甲基化水平比较低。

在夏季红枫湖沉积物汞形态的分布中,生物可利用态汞含量只占总汞含量极少的一部分,比例为 0.10% ~ 1.00%,其余部分为不可利用的有机结合态和残渣态。

红枫湖地处我国西南地区,而且是典型的喀斯特地貌下的湖泊,其沉积物甲基化过程特点独特。由于生物可利用态汞含量占总汞含量比例低于 1%,它对甲基化过程影响不明显。环境因子的影响中,主要有 2 个影响因素,一是沉积物中有机质含量对无机汞分布的影响和孔隙水中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 S^{2-} 等离子对细菌活性的直接作用,二是孔隙水中 SO_4^{2-} 的作用,这 2 个因素交替主导影响甲基化过程。

参考文献:

- [1] Lindqvist O, Johansson K, Bringmark L, et al. Mercury in the Swedish environment - recent research on causes, consequences and corrective methods [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, 55(1/2): 1-26.
- [2] 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(1): 109-117.
- [3] Yan H, Li Q, Meng B, et al. Spatial distribution and methylation of mercury in a eutrophic reservoir heavily contaminated by mercury in Southwest China [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 33(6): 182-190.
- [4] Feng X, Bai W, Shang L, et al. Mercury speciation and distribution in Aha Reservoir which was contaminated by coal mining activities in Guiyang, Guizhou, China [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(2): 213-221.
- [5] Ulrich S M, Tanton T W, Abdrashitova S A. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2001, 31(3): 241-293.
- [6] Tsubaki T, Irukayama K. Minamata disease. Methylmercury poisoning in Minamata and Niigata, Japan [M]. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1977.
- [7] Bloom N S, Preus E, Katon J, et al. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 479(2): 233-248.
- [8] 包正铎, 王建旭, 冯新斌, 等. 贵州万山汞矿区污染土壤中汞的形态分布特征 [J]. *生态学杂志*, 2011, 30(5): 907-913.
- [9] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [10] 冯彩艳, 闫海鱼, 俞奔, 等. 网箱养鱼对水库水体甲基汞的影响 [J]. *生态学杂志*, 2012, 31(6): 1438-1446.
- [11] He T, Li T, Yang R, et al. The impact of sulfate reduction on the distribution of methylmercury in reservoirs in the city of Guiyang [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2013, 32(1): 104-109.
- [12] 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): 157-167.
- [13] 何天容, 冯新斌, 郭艳娜, 等. 红枫湖沉积物中汞的环境地球化学循环 [J]. *环境科学*, 2008, 29(7): 1768-1774.
- [14] Feng X, Jiang H, Qiu G, et al. Mercury mass balance study in Wujiangdu and Dongfeng reservoirs, Guizhou, China [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(10): 2594-2603.
- [15] 闫海鱼. 环境样品中不同形态汞的分析方法建立与贵州百花湖汞的生物地球化学循环特征的初步研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005.
- [16] 王翠萍, 闫海鱼, 刘鸿雁, 等. 使用 Lumex 测汞仪快速测定固体样品中总汞的方法 [J]. *地球与环境*, 2010(3): 378-382.
- [17] 闫海鱼, 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.
- [18] 黎文, 吴丰昌, 傅平青, 等. 贵州红枫湖水体溶解有机质的剖面特征和季节变化 [J]. *环境科学*, 2006, 27(10): 1979-1985.
- [19] 李鸣. 鄱阳湖重金属污染特征研究及环境容量估算 [D]. 南昌: 南昌大学, 2010.
- [20] 潘晋生, 刘秀伟, 石春梅, 等. 乌江流域东风水库沉积物中汞及甲基汞的时空分布特征 [J]. *地球与环境*, 2012, 40(2): 201-207.
- [21] Sando S K, Krabbenhoft D P, Johnson K M, et al. Mercury and methylmercury in water and bottom sediments of wetlands at Lostwood National Wildlife Refuge, North Dakota, 2003-04 [R]. U.S. Geological Survey, 2007.
- [22] Shi J B, Liang L N, Jiang G B, et al. The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River, China [J]. *Environment International*, 2005, 31(3): 357-365.
- [23] Bloom N S, Gill G A, Cappellino S, et al. Speciation and cycling of mercury in Lavaca Bay, Texas, sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(1): 7-13.
- [24] 梁小兵. 汞甲基化细菌研究进展 [J]. *生态学杂志*, 2013, 32(3): 755-761.
- [25] 刘金铃, 丁振华. 汞的甲基化研究进展 [J]. *地球与环境*, 2007, 35(3): 215-222.
- [26] Korthals E T, Winfrey M R. Seasonal and spatial variations in mercury methylation and demethylation in an oligotrophic lake [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1987, 53(10): 2397-2404.
- [27] 马英军, 万国江. 泸沽湖氧化还原原边界层的季节性迁移及其对水质的影响 [J]. *环境科学学报*, 2000, 20(1): 27-27.
- [28] 赵翔. 我国西南地区酸雨的特征、成因、危害及防治对策建议 [J]. *四川工业学院学报*, 2004, 23(4): 63-65.