

贵州高原水库汞的分布特征及其对富营养化的响应

高廷进¹,李秋华^{1*},孟博²,何天容³,张垒¹,欧腾¹,黄国佳¹,邓龙¹(1.贵州师范大学贵州省山地环境信息系统和生态环境保护重点实验室,贵州贵阳550001;2.中国科学院地球化学研究所,环境地球化学重点实验室,贵州贵阳550002;3.贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室,贵州贵阳550003)

摘要:于2012年11~12月采集贵州不同营养状况的6座水库——三板溪水库、龙滩水库、万峰湖水库、百花湖水库、红枫湖水库和阿哈水库水样,分析水体中汞的形态分布及与水体富营养化之间的关系,探讨水体汞形态及其分布特征对水体富营养化的响应。结果表明:6座水库总汞浓度的平均值为 $(5.82\pm 4.99)\text{ng/L}$,其中在阿哈水库的库中和百花湖水库的岩脚寨采样点存在不同于其它点的局部污染源;MeHg浓度平均值为 $(0.08\pm 0.07)\text{ng/L}$,阿哈水库的MeHg浓度较高是其它水库的2~10倍,约为 0.26ng/L 。在枯水期,贵州6座水库的富营养化程度不同,其中三板溪水库和龙滩水库为表现为贫营养型;万峰湖水库表现为为贫中营养型;百花湖水库和红枫湖水库表现为为中富营养型;阿哈水库为富营养型。富营养化指数与总汞、甲基汞和溶解态甲基汞皆呈显著正相关($r=0.477, P<0.05$; $r=0.558, P<0.05$; $r=0.502, P<0.05, n=19$)。富营养化对水库生态系统中形态汞之间的迁移和转化有着重要影响,为溶解态汞和甲基汞的生成提供了有利条件,对水体中汞的地球化学循环的影响不可忽视。

关键词:总汞;甲基汞;富营养化;水库

中图分类号:X524 文献标识码:A 文章编号:1000-6923(2014)05-1248-10

Distribution of mercury and its response to eutrophication in reservoirs in Guizhou Province. GAO Ting-jin¹, LI Qiu-hua^{1*}, MENG Bo², HE Tian-rong³, ZHANG Lei¹, OU Teng¹, HUANG Guo-jia¹, DENG Long¹ (1.Key Laboratory for Information System of Mountainous Area and Protection of Ecological Environment of Guizhou Province, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3.Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550003, China). *China Environmental Science*, 2014,34(5):1248~1257

Abstract: In order to understand the distribution of mercury and its response to eutrophication in reservoirs in Guizhou Province, six reservoirs including Sanbanxi, Longtan, Wanfeng, Baihua, Hongfeng, and Aha Reservoirs, were chosen in this study. Surface water samples were collected during the period from November to December in 2012. Trophic status, morphology, and species of Hg level in each sample were determined. Our results showed that, the six reservoirs presented different trophic status, with oligotrophic for the Sanbanxi and the Longtan, oligo-mesotrophic for the Wanfeng, mid-eutrophic for the Baihua and Hongfeng, eutrophic for the Aha Reservoir, respectively. The average total Hg concentration in surface water samples was $(5.82\pm 4.99)\text{ng/L}$ the corresponding MeHg concentrations was $(0.080\pm 0.068)\text{ng/L}$. the mean concentration of MeHg in surface water samples in Aha Reservoir was 0.258ng/L , which was approximately 2~10times higher than those in the other five reservoirs. TLI in surface water samples was positively correlated with THg ($r=0.477, P<0.05, n=19$), MeHg ($r=0.558, P<0.05, n=19$), and DMeHg ($r=0.502, P<0.05, n=19$), respectively. The eutrophication is probably one of the key factors which controls the geochemical cycle of Hg in waterbody in the selected six reservoirs. The deterioration of water quality (i.e. hypoxia, decreasing pH, etc.) and

收稿日期:2013-09-12

基金项目:国家自然科学基金(41163005,41063006);国家“973”前期项目(2012CB426506);贵州省科技厅(黔科合外G字[2012]7021;黔科合人才团队(2013)4024;黔教合KY字[2013]113

* 责任作者,教授, qiuhua2002@126.com

overgrowth of phytoplankton resulted from Eutrophication influenced the distribution and transformation of species of mercury in the ecological system of reservoir.

Key words : total mercury ; methyl mercury ; eutrophication ; reservoir

汞作为一种全球性的污染物,已受到世界各国的普遍关注.水库的修建改变了河流的水动力和水化学条件,使水域的环境条件发生极大的变化,影响着进入水库中化学物质(如汞)的生物地球化学循环^[1-2].筑坝拦截河流形成的水库是典型的汞敏感生态系统,有利于汞的活化、甲基化和生物累积^[3-4].由于水体中营养盐(一般为氮、磷)浓度过高引起的富营养化,会对水生生态系统中汞的生物地球化学过程有着重要影响^[5].富营养化的发生往往伴随藻类的大量繁殖,藻类对汞具有很强的吸附和吸收作用,这些藻类富集了大量的汞,而成了水体中一个潜在的汞储存库^[6].更为重要的是富营养化产生的大量藻类消耗了水中的溶解氧,导致水质恶化(缺氧、pH 值的降低等)和水华的发生,这些改变都会严重影响水体中汞的存在形态和迁移转化,更是为汞的甲基化提供了有利条件^[7].

近年来,中外学者分别对水体富营养化与汞在水库中的生物化学循环进行了系统的研究^[8-9].但是,目前我国只有少量研究把水体富营养化与汞的研究相结合,特别是高原水库水体富营养化对汞的迁移、转化及归宿的影响研究更少^[7].本文以贵州不同营养水平的 6 座水库为对象,分析不同形态汞的分布特征,探讨水体中汞分布对富营养化的响应,为深入了解不同营养状况的高原水库水体中汞的地球化学循环演化规律提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

贵州省位于世界 3 大汞矿化带之一的环太平洋汞矿化带上,区域内汞矿资源丰富.其天然水环境中具有较高的汞负荷.且贵州为喀斯特地区主要为碳酸盐岩^[10-11],水体具有高钙,高 pH 值的特征,具有明显的区域特色.于 2012 年 11~12 月以阿哈水库(黔中,1960)、百花湖水库(黔中,1966)、红枫湖水库(黔中,1958)、三板溪水库(黔东

南,2005)、龙滩水库(黔南,2006)和万峰湖水(黔西南,1998)为调查对象(图 1),进行采样调查研究.

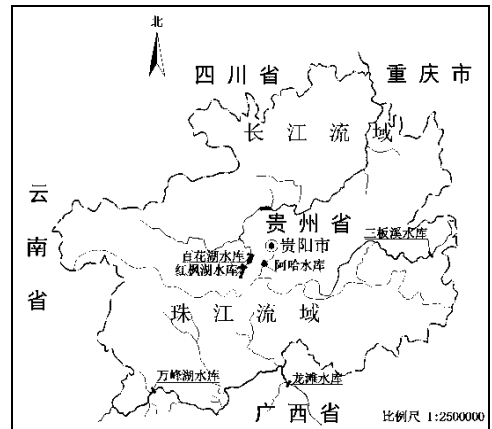


图 1 水库分布示意

Fig.1 Reservoir distribution

1.2 样品的采集

采样点的设置根据水库大小设在水库的上游、中游、下游,共计 19 个采样点.采用 5L Niskin 采样器在不同采样点采集表层水样,每个采样点采集 1 个大瓶(1000mL)和 2 个小瓶(100mL).采样时采样器位于采样船上游,硼硅玻璃瓶在采样前经过严格处理^[12],采集水样前用样品水润洗 3 次,采用 0.45um(Millipore)的微孔滤膜过滤水样后装入 2 个 100mL 的硼硅玻璃瓶内,同时采集相应未过滤的水样装入 1000mL 的硼硅玻璃瓶中,现场采集的过滤和未过滤水样均按 0.5%的比例立即加入超纯盐酸溶液分装、放入木箱存放;所有操作过程均使用一次性聚乙烯手套.样品带回实验室在 4 以下避光低温保存,并在 28d 内测定完毕.测定理化参数时采用塑料瓶采集水样,样品带回实验室避光低温保存,并在最短时间内完成分析测定.

1.3 样品的测定

总汞和溶解态汞:参照天然水体中痕量汞的形态分析方法研究^[12].在水样中按 0.5%的比例

加入 BrCl 氧化至少 12h,以保证水中各种形态汞氧化成离子态 Hg^{2+} .然后在测定前 0.5h 加入适量 25%的 $NH_2OH \cdot HCl$ 至溶液呈无色,以致于还原多余的 BrCl,将样品倒入到气泡瓶中,加入 40%的 $SnCl_2$ 将所有的 Hg^{2+} 还原成 Hg^0 .用氮气将生成的 Hg^0 富集在金汞齐中.然后在 500 下将富集在金汞齐中的 Hg^0 随由 80mL/min 的高纯氩气吹入冷原子荧光测汞仪中进行检测,该方法的最低检出限为 0.02ng/L.

甲基汞的测定:总甲基汞和溶解态甲基汞用蒸馏 乙基化结合(GC-CVAFS)法测定^[13],采用仪器为加拿大生产的测汞仪(Tekranmodel 2500);采用标准溶液:1.0ug/L 甲基汞标准溶液,最低检出限为 0.009ng/L.

其它水质参数的测定:采用便携式多功能水质参数仪现场测定水温(WT)、氧化还原电位(ORP)、透明度(SD)、pH 值.化学指标总磷(TP)、总氮(TN)、钙镁(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})均按照《水和废水监测分析方法》^[14]第四版执行.叶绿素 a(Ch1-a)采用经过 0.45um 的纤维滤膜抽滤 200~500ml,反复冻融后,丙酮萃取方法进行测定^[15].

1.4 营养状态指数计算

本文采用总磷、总氮、叶绿素 a 和透明度 4 个参数综合评定水库营养状态,采用修正的卡尔

森综合营养状态指数(TLI)评价水库的富营养化水平^[16],TLI<30 为贫营养型,TLI 在 30~40 之间为贫中营养型,TLI 在 40~50 之间为中富营养型,TLI>50 为富营养型.

1.5 数据分析方法

实验数据利用 SPSS18 和 Excel 2007 进行统计分析作图,进行双变量相关分析和聚类分析.

2 结果与分析

2.1 汞及其形态分布特征

2.1.1 总汞(THg)及溶解态汞(DHg)的分布特征
6 座水库水体中 THg 浓度的平均值为(5.82±4.99)ng/L,变化范围在 2.24~22.56ng/L,DHg 浓度的平均值为(2.48±0.79)ng/L,变化范围在 1.32~4.32ng/L 之间.THg 最低值出现在万峰湖水库的坝艾采样点为 2.24ng/L,其中百花湖水库水体的 THg 浓度略高其它水库,在百花湖水库的岩脚寨和阿哈水库的库中采样点 THg 浓度同比其它采集点高出 2~3 倍,为 14.80ng/L 和 22.56ng/L.三板溪水库水体 DHg 浓度整体较高,红枫湖和龙滩水库水体 DHg 浓度相当,万峰湖水库浓度则较低(图 2).阿哈水库和百花湖水库 DHg 与 THg 的相关性不明显 ($r=0.466, P>0.05, n=19$),其它 4 个水库水体 DHg 与 THg 达到显著水平($r=0.628, P<0.05, n=19$).

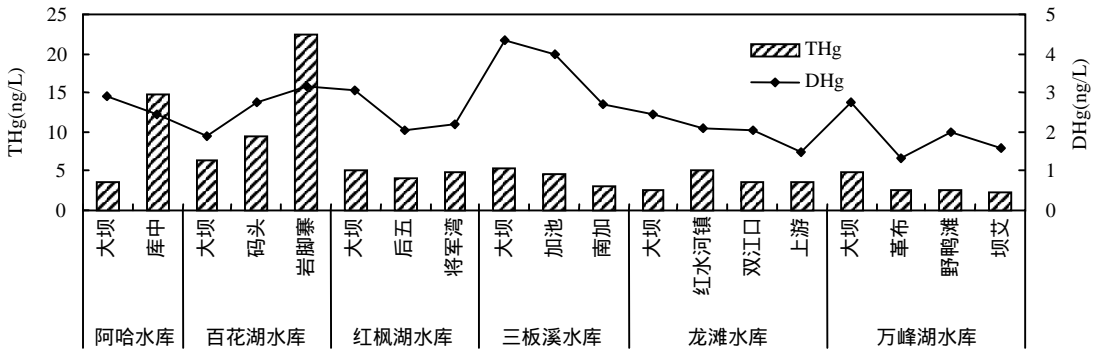


图2 各采样点总汞(THg)和溶解态汞(DHg)含量的空间变化

Fig.2 Spatial distributions of THg and DHg in water samples

2.1.2 甲基汞(TMeHg)及溶解态甲基汞(DMeHg)分布特征 6 座水库水体 TMeHg 浓度

平均值为(0.08±0.07)ng/L,变化范围在 0.03~0.30ng/L 之间;DMeHg 平均值为(0.04±0.02)ng/L,变化范围在 0.02~0.09ng/L 之间,DMeHg/TMeHg 为 63%±19%,变化范围在 24%~95%之间.6 座水

库各采样点水体 MeHg 浓度呈现一定的空间差异性(图 3),在各水库采样点的浓度一般表现为下游明显高上游(龙滩水库除外),受污染较为严重的阿哈水库的甲基汞浓度远高于其它 5 个水库^[17],且以颗粒态甲基汞为主(占 73%),而其他五

个水库则以 DMeHg 为主要存在形态(占 68%).相关分析表明:贵州高原水库水体中 DMeHg 与 TMeHg 呈极显著相关关系($r=0.775, P<0.001, n=19$),说明贵州高原水库水体中 DMeHg 是 TMeHg 的主要存在形态.

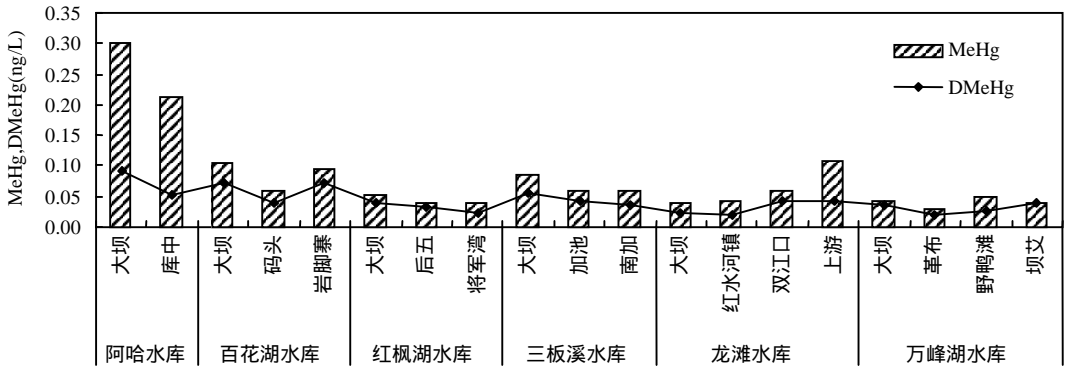


图 3 各采样点甲基汞(MeHg)和溶解态甲基汞(DMeHg)含量的空间变化

Fig.3 Spatial distributions of MeHg and DMeHg in water samples

2.2 水体富营养化特征

2.2.1 富营养化参数特征

贵州高原水库透明度区域变化在 1.2~9.0m 之间,平均为 4.7m,以阿哈水库的库中采集点为最低,三板溪水库的大坝采集点为最高.由于水库的自净能力,下游水质较为清新,因此各水库的透明度表现为下游>中游>上游.各水库透明度有明显的区域性变化,贵阳市城郊的 3 座水库透明度较低,均低于 2m,其他 3

座水库的透明度则较高,均高于 4m(图 4).

叶绿素 a 水平是判断水体富营养化程度的指标之一,更是影响水体汞及其形态分布特征和重要因素之一.调查期间,贵州高原水库水体中叶绿素 a 在 1.1~28.6mg/m³ 之间,平均含量为 8.5mg/m³,最高值出现在营养水平较高的阿哈水库大坝处,最低值出现在三板溪水库的大坝处(图 4).

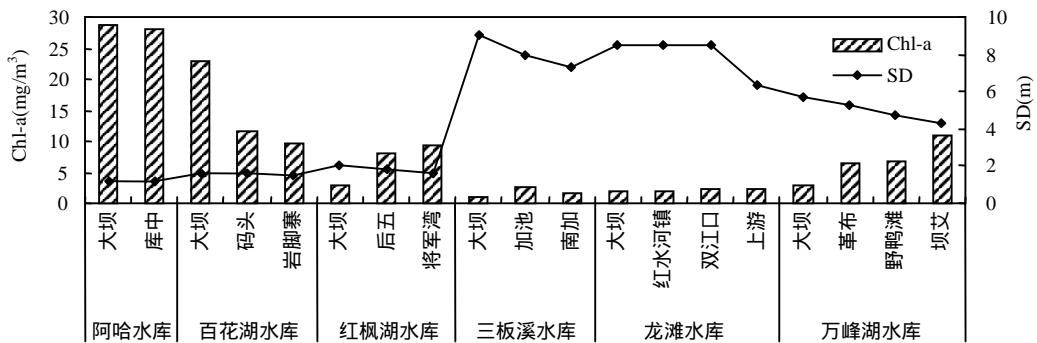


图 4 各采样点叶绿素(Chl-a)和透明度(SD)的区域变化

Fig.4 Spatial distributions of Chl-a and SD in water samples

图 5 中 6 个水库总氮的的变化范围是 1.1~3.6mg/L,平均值为 2.2mg/L.总氮的区域变化

呈二级阶梯特征,龙滩水库和万峰湖水库总氮较高,平均浓度为 3.06mg/L,其它四个水库浓度相当,约为 1.63mg/L.总磷的变化范围是 0~0.35mg/L,平均值为 0.07mg/L,由于受磷矿污染三板溪水库的总磷明显偏高.

2.2.2 富营养化指数 由图 6 可以看出,在枯水

期,6 座水库的富营养化程度不同,其中三板溪水库和龙滩水库为贫营养型(TLI<30);万峰湖水库整体为贫中营养型(30<TLI<40);百花湖和红枫湖水库整体为中富营养型(40<TLI<50);阿哈水库为富营养型(TLI>50),且由于水库的自净能力下游的富营养化程度明显较低(百花湖除外).

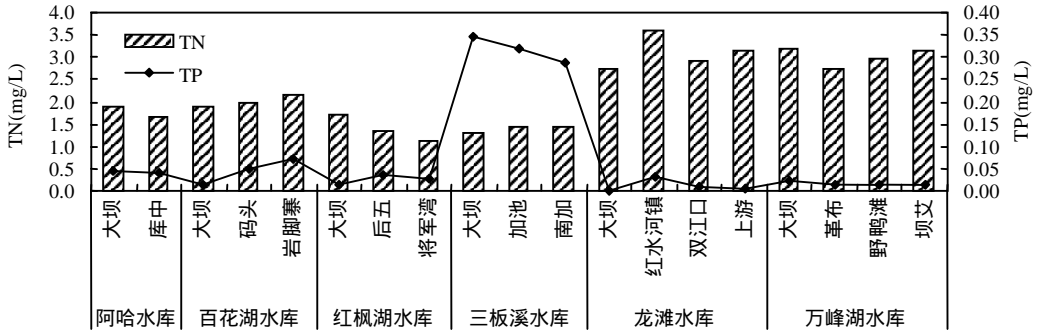


图 5 各采样点总氮(TN)和总磷(TP)含量的区域变化
Fig.5 Spatial distributions of TN and TP in water samples

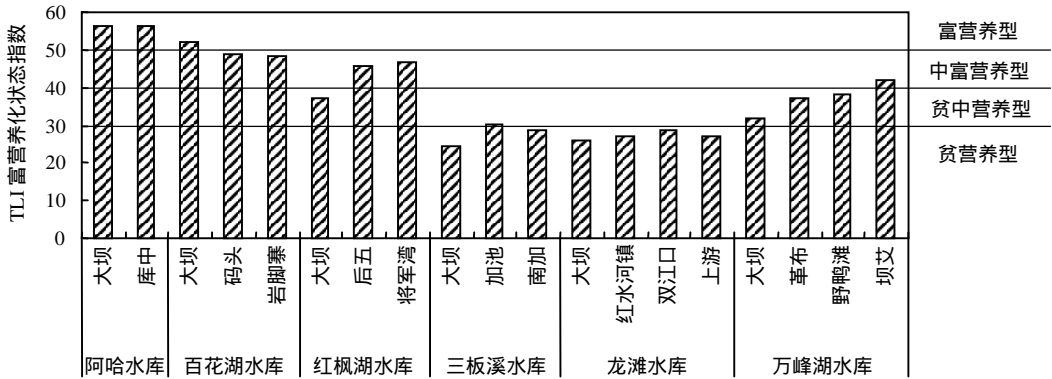


图 6 不同区域水库的富营养指数(TLI)
Fig.6 Trophic status index of the reservoirs in different regions

2.3 富营养化与汞及其形态的相关性研究

2.3.1 富营养化指数与汞及其形态相关性 由于人类活动,大量含有氮磷营养元素的水体流入水库中,导致水体富营养化,与此同时也增加了水库生态系统中汞的输入量(外源).氮磷营养元素过高导致的富营养化在水生态系统中对汞的迁移、转化和归宿也有着重要的影响.对贵州不同区域地 6 座水库 TLI 与汞及其形态进行 Pearson

相关分析,富营养化指数(TLI)与溶解态汞(DHg)没有明显的相关关系($r = -0.119, P > 0.05, n = 19$),与总汞 (THg)、甲基汞 (MeHg) 和溶解态甲基汞 (DMeHg) 皆呈显著正相关 ($r = 0.477, P < 0.05; r = 0.558, P < 0.05; r = 0.502, P < 0.05, n = 19$).

2.3.2 富营养化指标与汞及其形态相关性 分别对 6 座水库的不同形态汞浓度与富营养化指标(TN、TP、Chl-a、SD)进行 Pearson 相关分析,

DHg 与 TN、TP 分别呈显著负相关和极显著正相关,与 Chl-a 和 SD 没有显示统计意义($P>0.05$)上的显著相关性;MeHg 与 Chl-a 呈极显著正相关;DMeHg 与 Chl-a 呈显著正相关;THg 与富营养化指标之间没有显示统计意义($p>0.05$)上的显著相关性(图 7).富营养化下浮游植物(尤其是藻类)大量增加,而李秋华等^[18]在研究贵州高原水库浮游植物中汞及甲基汞分布特征,以及李志远等^[19]研究表明浮游植物对甲基汞有很强的富集作用,其浓度是水中甲基汞浓度的上千倍.富集了大量

甲基汞的浮游植物成为水库中甲基汞的一个潜在储存库,它们可能沉入到水底,进入到沉积物中,也可能分解释放,重新进入到水体中,从而改变了水库中甲基汞的浓度和分布.吴沿友等^[20]在研究红枫湖百花湖水水质及浮游植物的变化结果显示,夏季到秋季水体中浮游植物的丰度逐渐升高,至秋季达到最大值,并开始伴随有大量的浮游植物死亡分解,浮游植物中的汞又重新分解释放到水体中.因此在枯水期水体中 Chl-a 与 MeHg 和 DMeHg 都有较好的相关关系.

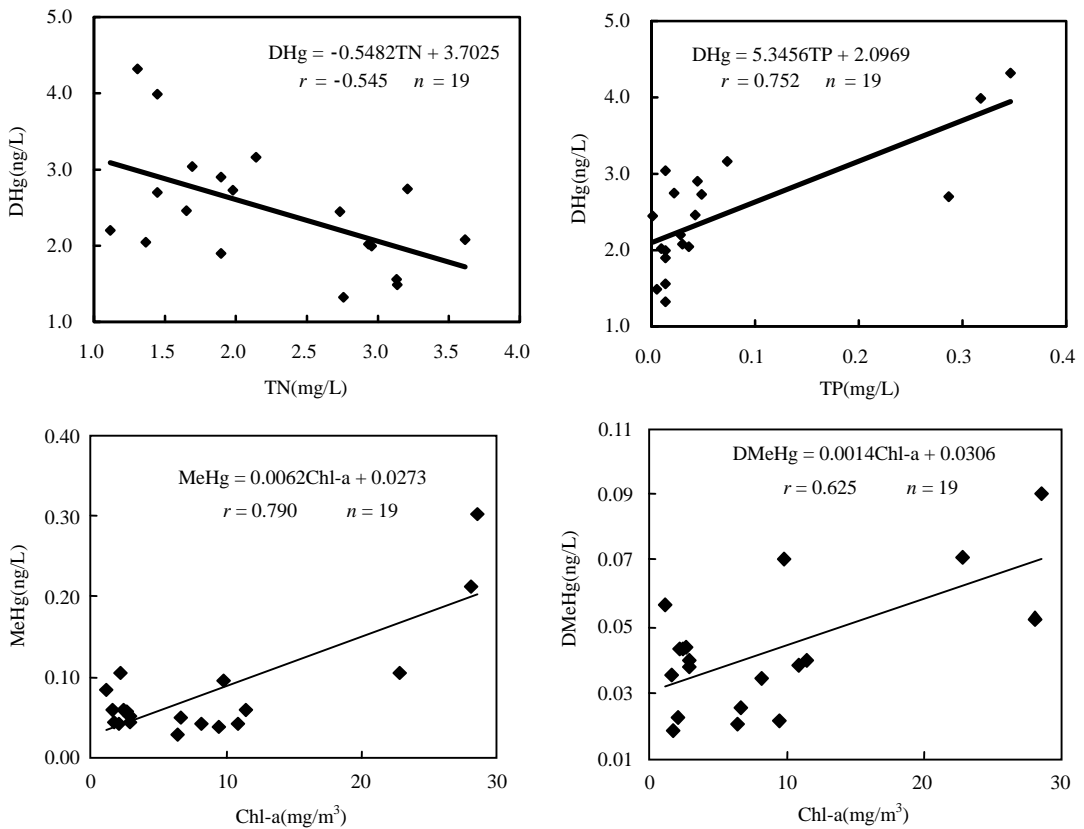


图 7 各采样点形态汞与富营养化指标的回归关系

Fig.7 Linear regression between mercury and eutrophication index in sampling sites

2.3.3 汞及其形态与环境因子的相关性 分别对 6 座水库的不同形态汞浓度与 WT、pH 值、ORP、Ca²⁺、Mg²⁺进行 Pearson 相关分析(表 1),结果显示,DHg 与 pH 值呈极显著负相关;MeHg 与 ORP、Ca²⁺分别呈极显著负相关和极显著正相关,与 Mg²⁺

呈显著正相关;DMeHg 与 ORP 呈极显著负相关,与 pH 值、Mg²⁺分别呈显著负相关和显著正相关.在本次研究中 THg 与参数因子之间没有显示统计意义上的显著相关性,WT 对水体中不同形态汞的分布影响并不重要,没有显示统计意义上的显著相关性.

表 1 不同参数间的 Pearson 相关矩阵

Table 1 Pearson's correlation matrix giving the linear correlation coefficients between the variables

物质	THg	DHg	MeHg	DMeHg	WT	pH 值	ORP	Ca ²⁺	Mg ²⁺
THg	1								
DHg	0.287	1							
MeHg	0.277	0.173	1						
DMeHg	0.432	0.382	0.775**	1					
WT	-0.453	-0.201	-0.338	-0.297	1				
pH 值	-0.408	-0.708**	-0.441	-0.474*	0.432	1			
ORP	-0.256	-0.324	-0.823**	-0.601**	0.224	0.419	1		
Ca ²⁺	0.235	-0.274	0.747**	0.356	-0.110	0.017	-0.607**	1	
Mg ²⁺	0.402	0.032	0.533*	0.480*	-0.379	-0.306	-0.485*	0.403	1

注: * P<0.05, ** P<0.01

2.4 聚类分析

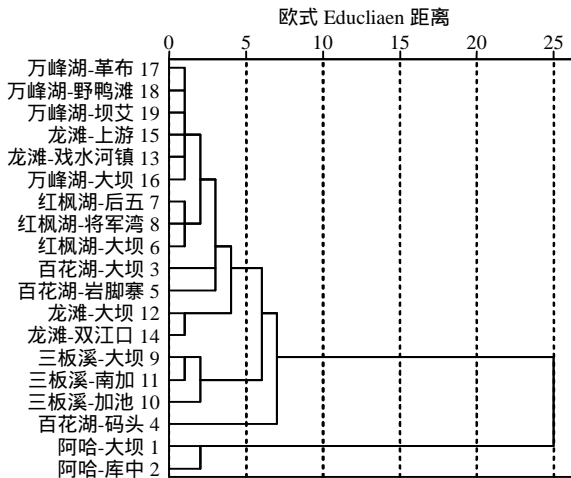


图 8 各采样点系统聚类分析

Fig.8 Hierarchical cluster analysis in sampling sites

采用欧式 Euclidean 距离系统聚类分析方法,把所有 19 个采样点的水质情况按汞形态分布和富营养化状况进行分类,如图 8 所示,所有的采样点被分为 4 类第 1 类包括万峰湖、红枫湖水库各采样点在内的 13 个点,这类水体的特点是水体水质较好呈贫中营养型,且水体中汞含量相对较低.第 2 类水体包括三板溪各采样点在内的 3 个点,该类水体的特点是水质呈贫营养型且水体中磷含量明显较高,总汞和甲基汞含量较低但溶解态的汞和甲基汞相对较高.第 3 类水体只有百花湖水坝码头 1 个点,该类水体的特点是水体各指标相对其它点的含量居中.第四类水体包括阿哈水

库各采样点在内的 2 个点,该类水体的特点是水体硬度较大,水质较差呈富营养型,汞含量相对较高且以颗粒态汞为主.

3 讨论

3.1 汞及甲基汞的分布特征

六座水库水体中 THg 浓度的平均值为 (5.82±4.99)ng/L,变化范围在 2.24~22.56ng/L 之间,这与何天容等^[7]在富营养化对贵州红枫湖水库汞形态和分布特征的影响,以及张军方等^[21]在研究夜朗湖水库水体不同形态汞的时空分布结果相当,但要明显高于世界其他水库汞浓度^[22-24].而在此次研究中百花湖水坝的 THg 浓度略高,其主要原因为贵州有机化工厂的点源污染^[25],也可能是在富营养化下大量的藻类生长,因为藻类对汞有很强的吸附和吸收作用,使得百花湖水坝 THg 浓度高于其他水库,这与候亚敏等^[26]在研究贵州百花湖表层水中不同形态汞的分布规律 THg 含量分布特征基本一致.在阿哈水库和百花湖水坝的库中和岩脚寨采集点 THg 浓度同比其它采集点高出 2~3 倍,为 22.56ng/L 和 14.80ng/L,这表明该点可能存在着不同于其它点的局部污染源^[25,27],而阿哈水库属于多入库河流型水库,且入库河流大多是城市生活污水和工矿业废水,这可能也是导致水体中 THg 含量较高的原因^[28].因此贵州高原水库水体中 THg 的空间分布受外源的影响较为显著,自然环境对水体中 THg 含量波动变化影响较小.研究表明,水体中溶解态汞和

颗粒态汞含量分布除了受到水体酸度及悬浮物的影响外^[29],还受到水体富营化的影响.由于阿哈水库和百花湖水库的藻类大量生长繁殖,藻类对汞及其形态有很强的吸附和吸收作用,这些藻类富集了大量的汞而成了水体中一个潜在的汞储存库^[6].白薇扬等^[28]在阿哈水库中不同形态汞迁移转化规律的初步探讨中表明,阿哈水库位于煤矿密集区,最多时大小煤矿约 300 个,且在水库周围主要河流多达 5 条,夏季时大量的煤矿颗粒随入库河流进入到水库中导致水体中悬浮颗粒物增加吸附了大量的汞.因此百花湖水库和阿哈水库的 DHg 与 THg 的相关性不明显($r=0.466$, $p>0.05$, $n=19$),其它四个水库水体 DHg 与 THg 达到显著水平($r=0.628$, $P<0.05$, $n=19$).

MeHg 浓度平均值为 (0.080 ± 0.068) ng/L,变化范围在 $(0.028\sim 0.302)$ ng/L 之间,其中阿哈水库 MeHg 浓度明显高于其它未受污染天然湖泊,近几年还有所增加^[28].除了因为贵州燃煤汞浓度高导致严重的区域大气污染,大气汞的干、湿沉降造成水库内水体汞浓度偏高以外^[30],与阿哈水库上游煤矿污染导致的季节性水体缺氧伴随着相当高的硫酸盐浓度以及铁锰强烈循环对甲基汞的形成密不可分^[31],而其他水库的甲基汞浓度相差不大,且在贵州高原水库水体中 DMeHg 是 TMeHg 的主要存在形态($r=0.775$, $p<0.001$, $n=19$).

3.2 汞及甲基汞对富营养化的响应

水体非点源汞的输入可以由人为活动改变地貌的农田耕作、城镇化等引起,并且这些改变地貌的人为活动对于汞的输入显得相当重要^[32-34].Lyons 等^[35]研究了美国的 Scioto 河中由于农业活动和城镇化导致水体 THg 水平的增加.分布在贵州不同区域的六 6 座水库,由于受水体养殖和城镇化的影响水体富营养状况程度不一.在 6 座水库中百花湖水库、阿哈水库和万峰湖水库的富营养化程度较高,但水体中的 THg 浓度变化较大且呈二级阶梯分布,这是由于百花湖水库和阿哈水库位于城市中心,受城镇化影响较大,导致富营养化的同时也增加了水体中汞的外源输入,而万峰湖水库、龙滩水库和三板溪水库的富营养化升高主要是受水体养殖和小面积农耕的

影响.因此水体中 THg 浓度变化受城镇化外源输入的影响较大与富营养状态没有明显的关系,然而在相关关系研究中富营养化状态指数(TLI)与 THg 呈显著正相关($r=0.477$, $p<0.05$, $n=19$)这可能受城镇化富营养升高的同时增大了汞外源输入的携带关系影响.

研究表明,水环境中汞的分布被某些水质参数所主导^[36-37].通常情况下水体中 MeHg 主要由于硫酸盐还原菌在厌氧的条件下发生的^[38],其过程往往受多种环境因素(生物、化学、物理)的影响,如叶绿素-a、ORP、温度、有机质含量、THg 浓度等^[39],但实际的影响因素会因具体的环境差异而不同.在自然水体中,氮、磷是影响富营养化进程的主要营养元素.氮磷营养盐过剩致使藻类大量生长消耗水中的溶解氧,导致水质恶化,改变水中的氧化还原条件、pH 值等水体理化特征,这些变化都潜在的影响着水体中甲基汞的地球化学循环.贵州高原水库 MeHg 与 TN、TP 的浓度无显著相关,而与 Chl-a 含量呈极显著相关关系.由此可知,氮磷营养元素虽然是造成水体富营养化的主要因素,却不直接影响甲基汞的分布而是通过控制藻类的生长繁殖间接的影响 MeHg 浓度的特征分布.

在一个环境中是否存在某种类型的微生物,常常能够根据环境的氧化还原电位来进行判断.由于阿哈水库高度的富营养化影响水环境条件导致较低的氧化还原电位,从而为厌氧微生物(如硫酸盐还原菌和铁还原菌)汞的甲基化活动提供了有利的还原环境;已有研究表明汞的甲基化主要在天然水体中厌氧条件下进行^[40].在淡水生态系统中汞的甲基化率与氧化还原电位具有明显的相关关系,氧化还原电位低则甲基化率较高.贵州高原水库水体中 ORP 与 MeHg 和 DMeHg 皆呈极显著负相关,与以往的研究结论相一致.

水体的 pH 值往往是反映该水体污染状态的重要指标.贵州高原水体 pH 在 7.7~8.13 之间,在弱碱的环境下,含磷化合物中以磷酸氢盐(HPO_4^{2-})居多,呈酸性的磷酸氢盐反作用于水体的酸碱度,从而影响环境中汞的溶解度及迁移率,使区域内

的汞向水环境的输入量增加.研究表明,水体 pH 值降低明显的导致净甲基化率的提高^[41-42],这说明水体在碱性条件下可抑制甲基汞的形成.对 6 座水库水体 pH 值与 DHg 及 DMeHg 进行相关分析,结果发现水体 pH 值与 DHg 的浓度呈极显著负相关关系,与 DMeHg 的浓度呈显著负相关关系.这与以往研究假设相符,高 pH 值能降低水环境中汞的溶解度及迁移率,使区域内的汞向水环境的输入量减少,同时也抑制甲基汞的形成,而影响水环境中甲基汞的含量^[29].微生物的生存也需要适当的 pH 值,过高或过低的酸碱度都不利于微生物的生存,而 pH 值改变的很可能会影响微生物的活性,从而影响生物甲基化率^[43].

贵州为典型的喀斯特地区,流域水体的硬度较大,水体中钙镁离子与 MeHg 浓度呈显著的正相关关系,这说明水体 MeHg 的分布特征与钙镁离子的浓度有着密切联系.有关研究表明^[44],适当的钙镁离子浓度会促进水体中硫酸盐还原菌的汞甲基化率.但是关于钙镁离子对水体中汞的甲基化研究很少,这表明钙镁离子在 MeHg 形成过程中所起的作用还需进一步研究.也可能是钙镁离子形成的碳酸盐对水体中 MeHg 有较强的吸附作用.以上这些环境因素可能通过单方面或多方面的协同作用直接或间接地造成贵州高原水库中甲基汞的特征分布.

4 结论

4.1 水库水体总汞浓度在 2.24~22.56ng/L 之间,平均值为(5.82±4.99)ng/L;溶解态汞浓度 1.32~4.32ng/L 之间,平均值为(2.48±0.79)ng/L.由于受汞外源污染的影响百花水库水体的总汞浓度明显高于其它水库,在阿哈水库的库中和百花湖水库的岩脚寨采样点存在不同于其它点的局部污染源.

4.2 水库水体中甲基汞浓度 0.03~0.30ng/L 之间,平均值为(0.08±0.07)ng/L;溶解态甲基汞浓度 0.02~0.09ng/L 之间,平均值为(0.04±0.02)ng/L,且甲基汞以溶解态甲基汞为主要存在形态.

4.3 贵州水库水体中总汞分布特征主要是受汞外源输入的影响,富营养化对其贡献较小.富营养

化对水库生态系统中形态之间汞的迁移和转化有着重要影响,为溶解态汞和甲基汞的生成提供了有利条件.氮磷营养元素虽然是造成水体富营养化的主要因素,却不直接影响甲基汞的分布而是通过影响藻类的生长繁殖控制水体的氧化还原条件、pH 值等水体理化特征间接的影响 MeHg 浓度的特征分布.

参考文献:

- [1] Petts G E (王兆印译).蓄水河流对环境的影响 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1988.
- [2] Dynesius M, Nilsson C. Fragmentation and flow regulation of river systems in the Northern Third of the World [J]. *Science*, 1994, 266: 753-762.
- [3] 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.
- [4] Wiener J G, Krabbenhoft D P, Heinz G H, et al. Ecotoxicology of Mercury [C]//Hoffman D J, Rattne B A, Burtong Jr C A, et al. Handbook of Ecotoxicology, 2003: 439-440.
- [5] Eggleton J, Thomas K V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events [J]. *Environment International*, 2004, 30: 973-980.
- [6] Radway J C, Wilae E W, Whitaker M J, et al. Screening of algal strains for metal removal capabilities [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2001, 13: 451-455.
- [7] 何天容, 吴玉勇, 冯新斌. 富营养化对贵州红枫湖水库汞形态和分布特征影响 [J]. *湖泊科学*, 2010, 22(2): 208-214.
- [8] 李颖, 曹文志, 张玉珍, 等. 九龙江流域上游浅水湖泊富营养化机制 [J]. *中国环境科学*, 2012, 32(5): 906-911.
- [9] 任家盈, 姜霞, 陈春霄, 等. 太湖营养状态对沉积物中总汞和甲基汞分布特征的影响 [J]. *中国环境科学*, 2013, 33(7): 1290-1297.
- [10] 路洪海, 冯绍国. 贵州喀斯特地区石漠化成因分析 [J]. *四川师范学院学报(自然科学版)*, 2002, 23(2): 189-191.
- [11] 苏维词, 周济祚. 贵州喀斯特山地的“石漠化”及防治对策 [J]. *长江流域资源与环境*, 1995, 2(2): 177-182.
- [12] 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.
- [13] 蒋红梅, 冯新斌, 梁琰, 等. 蒸馏-乙基化结合 GC-CVAFS 测定天然水体中的甲基汞 [J]. *中国环境科学*, 2004, 24(5): 568-571.
- [14] 魏复盛, 王心芳, 等. 水和废水检测分析方法(第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] 林少君, 贺立静, 黄沛生, 等. 浮游植物中叶绿素-a 提取方法的比较与改进 [J]. *生态科学*, 2005, 24(1): 9-11.

- [16] 金相灿,屠清瑛.湖泊富营养化调查规范(第 2 版) [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990:291-294.
- [17] 白维扬.阿哈水库中不同形态汞迁移转化规律的初步探讨 [D]. 广州:中国科学院地球化学研究所, 2006.
- [18] 李秋华,高廷进,孟 博,等.贵州高原水库冬季浮游植物中汞及甲基汞分布特征 [J]. 湖泊科学, 2014,25(1):92-100.
- [19] 李志远,郭祀远,李 琳,等.利用藻类去除和回收工业废水中的金属 [J]. 重庆环境科学, 1997,19(6):27-32.
- [20] 吴沿友,李萍萍,王宝利,等.红枫湖百花湖水水质及浮游植物的变化 [J]. 农业环境科学学报, 2004,23(4):745-747.
- [21] 张军方,冯新斌,何天容,等.夜郎湖水库水体不同形态汞的时空分布 [J]. 生态学家杂志, 2011,30(5):969-975.
- [22] Brigham M E, Krabbenhoft D P, Olson M L, et al. Methylmercury in flood-control impoundments and natural waters of North western Minnesota,1997-1999 [J]. Water, Air,and Soil Pollution, 2002,138:61-78.
- [23] Watras C J, M orison K A, Host J S, et al. Concentration of mercury species in relationship to other site-specific factors in the surface waters of Northern Wisconsin Lakes [J]. Limnology and Oceanography, 1995,40:556-650.
- [24] Mason R P, Sveinsdottir A Y. Mercury and Methyl-mercury Concentrations in Water and Largemouth Bass in Mary land Reservoirs [EB/OL]. http://www.dnr.state.md.us/streams/pubs/ad2002-03-1Hg_bass.pdf.
- [25] 瞿丽雅.贵州有机化工厂的汞污染及对环境的影响 [J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 1999,3(17):26-29.
- [26] 候亚敏,冯新斌,仇广乐,等.贵州百花湖表层水中不同形态汞的分布规律 [J]. 湖泊科学, 2004,2(16):125-132.
- [27] 潘祖光,侯克钧,等.关于阿哈水库水质及污染情况的研究及对策 [J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2007,4(36):60-63.
- [28] 白薇扬,冯新斌,孙 力,等.贵阳市阿哈湖水体和沉积物间隙水中汞的含量和形态分布初步研究 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(1):91-98.
- [29] Lee Y H, Hultberg H. Methylmercury in some Swedish surface waters [J]. Environ. Toxicol. Chem., 1990,9:833.
- [30] Feng X B, Hong Y, Thong B. Mobiliy of some Potentially OTxic Trace Elements in the Coal of Guizhou, China [J]. Environmental Geology, 2000,39(3/4):372-377.
- [31] Watras C J, Bloom N S, Mercury. methylmercury in individual zooplankton-Implications for bioaccumulation. Limnology and Oceanography, 1992,37(6):1313-1318.
- [32] Balogh S J, Meyer M L, Johnson D K. Transport of mercury in three contrasting river basins [J]. Environ. Sci. Technol., 1998,32:456-462.
- [33] Mason R P, Sullivan K A. Mercury and methylmercury transport through an urban watershed [J]. Water Res., 1998,32:321-330.
- [34] Warner K A, Bonzongo J C, Roden E E, et al. Effect of watershed parameters on mercury distribution in different environmental compartments in the Mobile Alabama River Basin, USA [J]. Sci. Total. Environ., 2005,347:187-207.
- [35] Lyons W B, Fitzgibbon T O, Welch K A, et al. Mercury geochemistry of the Scioto River, Ohio: Impact of agriculture and urbanization [J]. Appl. Geochem., 2006,21:1880-1888.
- [36] Bloom N S, Etfler S W. Seasonal variability in mercury speciation of Onondaga Lake (NewYork) [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1990,53:251-265.
- [37] Gill G A, Bruland K W. Mercury speciation in surface freshwater systems in California and other areas [J]. Environ., Sci., Technol., 1990,24:1392-1400.
- [38] Gilmour C C, Henry E A. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition [J]. Environmental Pollution, 1991,71:131-169.
- [39] Ullrich S M, Wanton 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.
- [40] Eckley C S, Watras C J, Hintelmann H, et al. Mercury methylation in the hypolimnetic waters of lakes with and without connection to wetlands in northern Wisconsin [J]. Can. J. Fish Aquat. Sci., 2005,62:400-411.
- [41] Duarte A C, Pereira M E, Oliveira J P, et al. Mercury desorption from contaminated sediments [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1991,56:77-82.
- [42] Miskimmin B M, Ruddj W M, Kelly C A. Influence of dissolved organic carbon, pH, and microbial respiration rates on mercury methylation and demethylation in lakewater [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1992,49:17-22.
- [43] 姚 珩,冯新斌,郭艳娜,等.乌江中上游新建水库水体甲基汞的时空分布 [J]. 长江流域资源与环境, 2009,18(4):343-349.
- [44] 郑红艾,张大全,沈燕燕.钙离子浓度对铜材硫酸盐还原菌腐蚀的影响 [J]. 材料保护, 2010,3(43):21-23.

作者简介：高廷进(1988-),男,贵州遵义人,贵州师范大学硕士研究生,主要从事环境化学及水域生态学研究.发表论文 10 余篇.