

水库汞的生物地球化学循环研究进展

冯新斌

(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 贵州, 贵阳 550002)

摘 要: 综述了国内外对水库生态系统汞的生物地球化学研究的进展, 强调了汞问题仍然是水生生态系统环境研究面对的长久挑战, 提出了水库可能是高度风险的甲基汞污染“敏感生态系统”的观点, 指出水库中汞迁移转化的生物地球化学和水库水生生态系统食物链上汞迁移转化的动力学是水库水生生态系统汞的生物地球化学循环研究的关键问题。

关键词: 水库 汞 甲基汞 食物链

中图分类号: X142 **文献标志码:** A **文章编号** 1674-0254(2011)01-0001-05

A review on mercury biogeochemical cycling in reservoirs

Feng Xinbin

(Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences; State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Guiyang 550002, China)

Abstract: This paper reviewed the progress on current understanding of mercury biogeochemical cycling in reservoirs. It is pointed out that mercury pollution in aquatic systems is a long-lasting challenge for aquatic sciences. Reservoir is recognized as a sensitive ecosystem for mercury methylation and subsequently for mercury pollution. The biogeochemistry of mercury transport and transformation in reservoir and the dynamics of mercury bioaccumulation in food chains of the reservoirs are key scientific questions for the research area of mercury biogeochemical cycling in reservoir.

Keywords: reservoirs, mercury, methylmercury, food chain

我国是水坝大国, 仅长江流域内已建成了48 000座水库, 其中大型水库137座。随着西部开发水电建设的深入, 还将会建成更多的大型水坝。事实上, 我国几乎所有的主要河流都受到不同程度的筑坝拦截影响, “蓄水河流”已经成为我国水系河流的普遍现象和重要特征。近年来我国科学家开始对筑坝引起的生态环境问题表现出极大关注, 如, 张经、沈志良等人根据长江干流及其一级通江支流的高质量水化学数据和模式计算结果, 分别预测了三峡工程对长江口营养盐分布的影响^[1,2]。

然而, 目前我国对“蓄水河流”的研究, 总体

上讲在研究的系统性和深度上都明显不足, 特别是对一些重要问题和关键过程, 可以利用的数据依然十分有限。仍然无法对河流流域的物质循环和输送规律变化、未来水生态环境演化、流域水安全生态风险趋势(特别是一些“环境灾变”事件的发生)以及科学的水资源管理对策等重大问题做出详尽回答。其主要原因就在于我们缺乏足够的研究资料去反演河流“蓄水”后的演化历史, 也就很难对其未来变化做出科学合理的预测。

1 汞问题仍然是水生态环境研究中需要面对的长久挑战

收稿日期: 2011-01-07

作者简介: 冯新斌, 男, 1968年生, 研究员, 博士生导师, 国家自然科学基金委杰出青年基金获得者。研究方向: 环境地球化学。E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn

汞的生态毒性对水生生态系统的重要意义是不言而喻的。自上世纪60年代日本水俣病被证实是由于人为汞污染引起的甲基汞中毒以来,汞的环境地球化学、环境毒理学及生态风险问题成为环境研究热点。20世纪70年代末至80年代,我国科学家对有直接工业(如氯碱工厂)汞污染的水生生态系统,如第二松花江和蓟运河等汞的迁移转化规律开展了大量工作^[3-5],对水体、沉积物、鱼体中总汞和甲基汞的分布规律进行了详细探讨;利用连续化学浸取的方法对沉积物中汞的赋存状态进行了研究;确定了污染的沉积物是水生生态系统甲基汞污染的主要来源,并详细研究了沉积物向水体释放甲基汞的速率,这些研究为污染水体的防治工作提供了重要的基础数据。

随着对汞在环境生态系统中危害性认识的不断深入,从上世纪60年代起,人们开始控制汞的使用量和排放量。总体来看,在汞污染排放量降低后,多数严重工业污染区水体中鱼类或其他生物体内汞含量水平明显下降^[6],汞污染问题似乎得到了有效控制,或者说找到了解决的办法。然而,20世纪80年代末和90年代,科学家出人预料地在没有人为和自然汞污染来源的北欧和北美偏远地区的大片湖泊中发现鱼体高甲基汞负荷^[7],并证实人为排放的汞通过大气长距离迁移后的沉降是产生这一汞污染的主要原因。由此,在西方发达国家兴起了新一轮环境汞污染的研究热潮。

20世纪70年代末至80年代,我国科学家对污染水生生态系统汞的迁移转化规律及生态环境效应开展了大量的研究工作,取得了国际领先的科研成果,但近20年以来,我国学者对环境汞污染的研究力度明显不够。事实上中国的环境汞污染问题依然严重,大量没有妥善处理的汞矿尾矿和工业废弃物可能成为环境中潜在的汞污染源^[8]。中国也被认为是全球最大的人为大气汞释放源。尽管目前我国对人类活动向大气的排汞清单的研究工作还不够清楚,但国际学术界初步估算认为,我国向大气环境的年排汞量在500 t以上,占全球人类活动总排汞量的四分之一以上^[9]。近20年来,中国环境汞污染研究的水平大大地落后于西方发达国家。

20世纪60年代以来,各国科学家在环境汞的来源、迁移转化、生物地球化学循环、环境毒理、生态风险等方面取得了长足进展,不断发表研究进展综述。然而,上述研究同时也表明,汞的环境问题依然是科学家们需要付出长久努力面对的持久挑战^[6]。在无污染地区掠食性鱼类体中汞含量出人预料地超

过1.0 μg/g的世界卫生组织建议的食用卫生标准^[7]。研究表明,极微量水平的(大气)汞输入可能对某些生态系统产生非常显著的甲基汞危害,这充分显示了问题的复杂性。某些生态系统对汞的“敏感反应”、汞的全球循环和输送^[10-12]、复杂环境介质中汞的迁移转化以及汞与环境生物的复杂相互作用^[13]等问题共同构成了环境汞研究的新挑战^[6]。

2 水库可能是高度风险的甲基汞污染“敏感生态系统”

研究表明,在湿地、酸化湖泊、沼泽河流中,汞通过活化、厌氧微生物甲基化、食物链的吸收传递和逐级放大,最后在高营养层次鱼类和捕食动物体内富集^[14]。很多时候即使是在环境极低剂量的汞暴露条件下,鱼类等高营养层次生物体内可能出现很高的甲基汞污染^[15]。

水库环境被证实为有利于汞活化、甲基化和生物累积的场所^[16]。水库生态系统可能成为典型的“汞敏感生态系统”^[6]。显然,筑坝拦截对河流流域汞生物地球化学的意义不仅在于全球循环中河流汞输送通量等大尺度问题,同时,水库对汞转化和(甲基)汞污染的“敏感性”,迫使我们不得不重新审视蓄水河流汞污染的生态风险^[6]。

在世界河流正广泛地受到筑坝拦截影响的背景下,大型水库对河流汞生物地球化学循环影响的研究,已受到国际上的普遍重视^[17,18]。中科院水生所的徐小清研究员也报道了长江三峡库区出现了类似的鱼体甲基汞污染趋势^[19]。目前,我国对水库系统(蓄水河流)中汞等典型有害污染物的环境行为及其生态风险的研究十分薄弱。仅靠现有的监测数据和资料积累,我们还无法回答与此相关的流域区域经济和环境可持续发展的重大问题,如长江三峡水库运行后,汞的甲基化是否将对未来水生生态系统安全产生显著危害?三峡水库是否会使之成为下游河段主要的甲基汞污染的来源以及可能的危害程度?没有明显汞污染的河流,蓄水后是否会出现“汞的敏感”问题?等等。

3 水库水生生态系统汞的生物地球化学循环研究的关键问题

已有的研究表明,水库过程涉及到水文、物理沉积、生物吸附同化、氧化还原、沉积后活化更新等诸多作用因素,因此水库(过程)在河流物质输送过程中扮演的角色可能相当复杂。在不同的情况下可能是河流汞输送的汇,也可能是源或者仅仅是物质形

态转化的场所。考虑到水库水量的人为调度方式, 水库对河流物质输送的“汇/源”意义可能完全不同。例如, 水体分层水库中底层缺氧水体的下泄过程中, 下游还原溶解态物质比例可能增加(王雨春. 人为活动对流域生源要素生物地球化学行为影响的研究[D]. 中国科学院生态环境研究中心博士后出站报告, 2004.); 而在水库大水量泄洪或冲砂过程中, 可以观测到下游河水颗粒态物质的急剧升高(王雨春. 人为活动对流域生源要素生物地球化学行为影响的研究[D]. 中国科学院生态环境研究中心博士后出站报告, 2004.)。

3.1 水库中汞迁移转化的生物地球化学

水库内驱动汞循环和更新的生命和非生命过程, 受到水环境条件(如透明度、温跃层、溶解氧分布)的控制, 需要考虑水库中重要界面(如水-气界面、沉积物-水界面、真光层和底层水体分界)的生物地球化学作用(如早期成岩作用、氧化还原等)。再考虑到流域的地质背景、植被情况、人文活动干扰(耕作、污水排放)、水文过程的人为控制等因素, 使整个问题的复杂程度大为增加。随水库蓄水运用, 水环境性质可能在很大范围变化, 不同演化阶段(年龄)水库相对河流汞输送的“汇/源”意义可能完全不同。因此, 对蓄水河流内部汞生物地球化学迁移转化的若干关键过程, 特别是甲基化和去甲基化过程的研究是十分必要的。

20世纪70年代美国就注意到水库鱼体中甲基汞含量普遍偏高的现象^[20], 但直到最近人们陆续在北美其他地区、南美和北欧发现了类似的汞污染现象^[21, 22], 水库甲基汞污染问题才广泛引起人们的重视。最新研究表明, 新建水库中不仅浮游动物和鱼体中甲基汞含量会显著增高, 生活在水库生态系统中的昆虫体内甲基汞的含量也普遍升高^[17]。该问题的产生通常认为是被淹土壤中的汞活化后, 由微生物作用转化成甲基汞, 并在水生食物链中富集放大, 进而造成水体浮游动物、鱼体和捕食浮游生物的昆虫体内甲基汞含量的升高, 其中食肉鱼体中甲基汞的富集程度更高, 往往超过世界卫生组织建议的食用标准(1 mg/kg)^[23]。研究还发现在背景区(所谓背景区是指流域内没有汞的矿化地质体, 也没有直接人为汞污染源的区域), 修建水库后引起的鱼体甲基汞污染现象一般要持续20~30年时间, 之后随着淹没土壤中能被甲基化的活性汞的耗尽这种汞污染现象逐渐消失^[24]。我国的长江三峡库区蓄水后可能发生土壤汞活化导致的汞污染问题^[19], 但是我国对水库中汞甲基化等的过程研究基本未见报

道。即使在国际学术界, 水库中汞的甲基化的机理目前还不是很清楚, 虽然已知道被淹没土壤是甲基汞的主要来源, 但就淹没土壤中不同形态汞被甲基化的能力是否一致、具体是何种微生物是主要的汞甲基化贡献者等这些问题还认识不清楚^[25]。

水库水环境中汞形态转化过程除了受环境氧化还原条件控制的价态变化外, 还有复杂的微生物参与下的汞形态的转化。一般而言, 还原条件下的沉积物或被淹土壤中厌氧菌群落(可能包括硫酸盐还原菌)迅速增生, 微生物的作用使无机汞转化成甲基汞^[17]。在有甲基受体(如甲基钴、腐植酸)存在的条件, 水环境氧化-还原界面上还可能发生非生物作用的汞的甲基化过程^[26]。环境中还存在相反的去甲基化过程, 理论上两者的共同作用决定了环境中甲基汞产率的变化。但以往的研究忽视了后者而只关注甲基汞的净增量, 忽略了对这两种作用过程的认识^[25]。水库内的去甲基化过程可能以生物作用方式发生在沉积物-水界面, 或者以生物及非生物作用方式发生在水体的氧化-还原界面^[27]。环境氧化还原条件、pH、盐度、有机质营养来源等都是影响汞甲基化和去甲基化过程的主要环境因素^[28]。河流拦截形成水库后, 水体可能发生温度分层。水库水生生态系统的结构和性质不断演化, 水环境中氧化还原等基本条件也随初级生产力的生产和代谢强弱交替而变化, 氧化-还原界面在水体中发生季节性迁移。“蓄水河流”水文过程的人为调节及其特有的水文性质特征(如河流异重流、风生流)可能使环境条件的变化更为复杂。“蓄水河流”水环境中汞的生物地球化学转化过程非常复杂, 受到环境中诸多生物和非生物因素的共同控制, 许多问题有待进一步研究。

分析技术一直是限制水环境中汞研究的重要原因, 近20年来, 环境汞污染的研究在国际上取得了长足的进展。由于超净实验技术的出现和分析方法的改进, 发现在20世纪90年代前测定的自然水体中汞含量的数据是不可靠的, 主要是由于样品污染造成数据偏高^[25, 29]。另外, 在Liang Lian博士、Nicolas Bloom博士和Milena Horvat博士共同努力下发展了环境样品中痕量甲基汞分析方法^[30, 31], 这为研究水生环境中汞的生物地球化学演化规律提供了基础条件。我国研究者将固相微萃取(SPME)用于环境样品的有机汞分析取得了良好效果^[32, 33]。目前认为未受人为污染的天然水体中总汞含量的背景值为0.4~1.9 ng/L, 甲基汞的背景值为

$<0.4 \text{ ng/L}^{[34,35]}$ 。随着分析方法的进步,对环境汞污染认识水平的提高,新的环境汞污染问题也逐渐被揭示。

3.2 水库水生生态系统食物链上汞迁移转化的动力学

沉积物和水体中汞主要以无机 $\text{Hg}(\text{II})$ 的形式存在,而鱼和其他高营养层次生物体内通常以甲基汞的形式累积^[36]。甲基汞这一高风险有毒物质之所以能在极低背景的环境中产生显著的危害,长期暴露条件下的食物链传递的生物累积和放大是关键过程^[6]。研究报道,自然状态下表层水体中甲基汞浓度通常低于 $0.4 \text{ ng/L}^{[37]}$,而通过食物链的生物放大作用,鱼体中甲基汞的浓度可以是背景的 10^6 或 10^7 倍^[37]。除了汞的(沉积)累积、活化和甲基化等作用的加强外,水库的修建使水团滞留时间延长、浮游植物初级生产力加强以及食物链结构和性质的变化,使“蓄水河流”成为“汞敏感生态系统”。伴随食物链能量的逐级传递,甲基汞向高营养层次累积。目前大湖和海洋生态系统中甲基汞在食物链上吸收、迁移、代谢、累积放大的动力学过程的研究,国际上已有大量报道^[6]。近年来,水库生态系统中甲基汞的生物传递和生物累积放大开始引起国外研究者的关注^[17,39],水库水生生态系统食物链物质和能量的动力学研究是我们理解甲基汞环境危害的基础和关键环节。

综上所述,河流梯级开发如此强烈和如此广泛地冲击着河流(包括流域)原有的自然特性,尽管我们已认识到这一问题的严重性并开展了大量工作,但是,不管对梯级水库的基本特征过程的变化,还是相应生态环境的认识;不管是为了满足梯级开发和水库运行管理的现实需要,还是为满足整个流域可持续发展的长期需求,都还有大量未被了解的领域,许多问题需要深化。对水库系统汞的生物地球化学循环开展系统研究,特别是通过对河流拦截蓄水后生态环境演变历史的反演,我们将会对蓄水河流基本生物地球化学过程获得新的认识,在河流水文地球化学和流域生态的基础理论研究方面获得创新。同时,对流域基本自然过程的深刻理解,进而使我们可以对一些重要区域环境问题,如长江三峡水库甲基汞污染问题的预防和解决提供理论依据。

参 考 文 献

- [1] Zhang J, Zhang Z F, Liu S M, et al. Human impacts on the large world rivers: Would the Changjiang (Yangtze River) be an illustration? [J]. *Global Biogeochemical Cy-*

cle, 1999, 13(4): 1099 - 1105.

- [2] 沈志良. 三峡工程对长江口海区营养盐分布变化影响的研究[J]. *海洋与湖沼*, 1991, 22(6): 540 - 546.
- [3] 王子健. 河流底质中汞的形态分析[J]. *环境化学*, 1983, 2(6): 321 - 324.
- [4] 庞叔薇、邱光葵、孙景芳. 连续化学浸取法测定底泥中不同形态汞的探讨[J]. *环境科学学报*, 1981, 1(3): 234 - 241.
- [5] 张兰田, 吴吉琨, 张义生, 等. 第二松花江哈达湾江段底泥中汞的形态规律分布研究[J]. *环境化学*, 1982, 4(5): 40 - 46.
- [6] Wiener J C, Krabbenhoft D P, Heinz G H, et al. *Ecotoxicology of Mercury* [M] // Hoffman D J, Rattner B A, Bur- tong C A, et al. *Handbook of Ecotoxicology*. 2003: 439 - 440.
- [7] Linqvist O, Johansson K, Aastrup M, et al. Mercury in the Swedish environment [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1991, 55: 1 - 261.
- [8] Qiu G, Feng X, Wang S, et al. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine - waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou Province, southwestern China [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(3): 627 - 638.
- [9] Dastoor A, Larocque Y. Global circulation of atmospheric mercury: a modelling study [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 147 - 161.
- [10] Mason R P, Fitzgerald W F, Morel F M M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 3191 - 3198.
- [11] Fitzgerald W F, Engstrom D R, Mason R P, et al. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 1 - 7.
- [12] Ranner R. Follow the mercury [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(11): 229 - 230.
- [13] Marvin - Dipasquale M, Oremland R S. Bacterial methylmercury degradation in Florida Eergade sediment and periphyton [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 2556 - 2563.
- [14] Brunberg A K., Blomqvist P. Quantification of anthropogenic threats to lakes in a lowland country of central Sweden [J]. *Ambio*, 2001, 30: 127 - 134.
- [15] Bowles K C, Apte S C, Maher W A, et al. Bioaccumulation and biomagnification of mercury in Lake Murray, Papua New Guinea [J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 2001, 58: 888 - 897.
- [16] Lucotte M, Schetagne R, Therien N, et al. Mercury in the biogeochemical cycle - Natural environments and hydroelectric reservoirs of Northern Quebec (Canada) [J].

- Springer, 1999(3): 1-334.
- [17] 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]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 1334-1344.
- [18] Heyes A, Moore T R, Rudd J W M, et al. Methyl mercury in pristine and impounded boreal peatlands, experimental Lakes Area, Ontario[J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 2000, 57(11): 2211-2222.
- [19] 徐小清, 肖定帮, 方涛, 等. 三峡库区非线性延迟的环境效应及其防治对策[J]. *长江流域资源与环境*, 2002, 11(1): 74-78.
- [20] Smith F A, Sharma R P, Lynn R I. Mercury and selected pesticide levels in fish and wildlife of Utah: I. Levels of mercury, DDT, DDE, Dieldrin and PCB in fish[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1974, 12: 218-223.
- [21] Johnston T A, Bodaly R A, Mathias J A. Predicting fish mercury levels from physical characteristics of boreal reservoirs[J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1991, 48: 1468-1475.
- [22] Louchouart P, Lucotte M M, Mucci A, Pichet P. Geochemistry of mercury in a hydroelectric reservoir in Quebec, Canada[J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1993, 50(2): 269-281.
- [23] Friedl G, Wüest A. Disrupting biogeochemical cycles - Consequences of damming[J]. *Aquat Sci*, 2002, 64: 55-65.
- [24] Therriault T W, Schneider D C. Predicting change in fish mercury concentrations following reservoir impoundment [J]. *Environmental Pollution*, 1998, 101: 33-42.
- [25] Ullrich 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.
- [26] Weber J H. Review of possible paths for abiotic Methylation of mercury (II) in the aquatic environment [J]. *Chemosphere*, 1993, 26: 2063-2070.
- [27] Sellers P, Kelly C A, Rudd J W M. Photodegradation of methylmercury in lakes [J], *Nature*, 1996, 380: 694-697.
- [28] Compeau G, Rartha R. Methylation and demethylation of mercury under controlled redox, pH and salinity conditions[J], *Appl Environ Microbiol*, 1984, 48: 1203-1214.
- [29] Horvat M. Mercury analysis and speciation in environmental samples[M] // Baeyens W, Ebinghaus R, Vasiliev O, et al. *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996: 1-31.
- [30] Horvat M, Bloom N S, Liang L. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methyl mercury - compounds in low - level environmental - samples :1. Sediments[J]. *Anal Chim Acta* 1993, 281(1): 135-152.
- [31] Liang L, Horvat M, Bloom N S. An improved speciation method for mercury by GC CVAFS after aqueous - phase ethylation and room - temperature precollection[J]. *Talanta*, 1994, 41(3): 371-379.
- [32] He Bin, Jiang Guibin, Ni Zheming. Determination of methylmercury in biological samples and sediments by capillary gas chromatography coupled with atomic absorption spectrometry after hydride derivatization and solid phase microextraction[J]. *J Anal At Spectrom*, 1998, 13: 1141.
- [33] Vandal G M, Mason R P, McKnight D. Mercury speciation and distribution in a polar desert lake (Lake Hoare, Antarctica) and two glacial meltwater streams[J]. *The Science of the Total Environment*, 1998, 213: 229-237.
- [34] 何滨, 江桂斌. 固相微萃取毛细管色谱毛细管气相色谱原子吸收联用测定农田土壤中的甲基和乙基汞[J], *岩矿测试*, 1999, 18(4): 259.
- [35] Lyons W B, Welch K A, Bonzongo J C. Mercury in aquatic systems in Antarctica[J]. *Geophysical Research Letters*, 1999, 26: 2235-2238.
- [36] Bloom N. S. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue[J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 49: 1010-1017.
- [37] Winer J G, Spry D J. Toxicological significance of mercury in freshwater fish[M] // Beyer W N. *Environmental Contaminants in Wildlife: Interpretation Tissue concentrations*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1996: 251-265.
- [38] Kim J P, Burggraaf S C. Mercury bioaccumulation in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and the trout food web in lake Okareka, Okaro, Tarawera, Rotomahana and Rotorua, New Zealand [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1999, 115: 535-546.
- [39] Hall B D, Rosenberg D M, Wiens A P. Methylmercury in aquatic insects from an experimental reservoir[J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1998, 55(9): 2036-2047.