

文章编号:1004-8227(2009)04-0356-05

# 乌江流域梯级水库入出库河流中 总汞和甲基汞的时空分布

郭艳娜<sup>1,2</sup>, 冯新斌<sup>1\*</sup>, 闫海鱼<sup>1</sup>, 钱晓莉<sup>3</sup>, 孟博<sup>1</sup>, 姚珩<sup>1</sup>

(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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国水电顾问集团贵阳勘测设计研究院, 贵州 贵阳 550081; 3. 贵州大学资源与环境学院, 贵州 贵阳 550003)

**摘要:**2006年1~12月,每月采集乌江流域梯级水库入出库河流水样,用两次金汞齐-冷原子荧光光谱法和蒸馏-乙基化结合GC-CVAFS法测定了水中总汞和甲基汞的浓度。结果表明:(1)入出库河流中总汞年均加权浓度分别为3.17和2.34 ng/L,甲基汞为0.14和0.18 ng/L。(2)不同水库入出库河流中总汞和甲基汞的时空分布特征不同,位于上游第一级的普定和洪家渡水库入库河流中总汞有明显的季节变化趋势,且显著低于出库河流;而甲基汞的季节变化在出库河流中较为明显,而且库龄大的普定、东风、乌江渡水库出库河流中甲基汞浓度显著高于入库河流。(3)相关分析发现水库入库河流中总汞、甲基汞浓度主要受悬浮颗粒物的影响,而与水量间的相关性因水库所处位置的不同而有差异,上游的普定和洪家渡水库中呈显著正相关,其它水库中呈负相关。

**关键词:**乌江流域;梯级水库;总汞;甲基汞;时空分布  
**文献标识码:**A

自20世纪60年代发生在日本的“水俣病”被证实是由于人为污染引起的甲基汞中毒造成以来,水生生态系统中汞的环境地球化学及生态风险问题引起了研究人员的广泛关注<sup>[1~4]</sup>。大气的传输和沉降是全球汞循环的重要组成部分<sup>[5,6]</sup>,然而,在区域范围内,河流输送了大量的汞,河流中的汞主要来源于大气沉降、自然和人为的陆地源<sup>[7,8]</sup>。研究者对不同环境介质中汞污染的生态风险了解甚多,但是对流域/集水区内汞的循环、归宿以及对生态系统功能的影响等方面却了解不多。目前我们对内陆水体中汞动力学和归宿的了解主要是基于对湖泊系统的研究,大部分研究主要集中在历史上曾受汞污染影响的区域<sup>[9,10]</sup>,而关于没有受点源污染的河流和集水区内汞动力学以及河流汞输送通量方面的研究十分有限,并且现有的文献大多是基于短期观测周期或者采样频率较低。Hurley等人<sup>[11]</sup>在Lake Michigan以及何天容<sup>[12]</sup>在贵州红枫湖入库河流的研究均发现河流汞具有一定的时空分布特征,

且主要受沉积物再悬浮和河流侵蚀过程的影响。笔者研究了乌江流域梯级水库入库、出库河流中总汞、甲基汞的分布,分析了总汞、甲基汞的时空变化规律,可以为河流汞的生物地球化学循环提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样点的布设及样品的采集

乌江是长江上游南岸最大的支流,随着“西电东送”工程的实施,乌江干流将建成11级梯级水电站。本研究选取乌江流域已建成的6个梯级水库作为研究对象,水库的特征参数详见文献<sup>[13]</sup>,在各水库的入库、出库河流布设采样点,采样点的分布如图1所示。于2006年1~12月,每月采集距水面20 cm的表层水样,为避免受到污染,水样均在河流主流的逆流方向上采集,采样瓶是经过严格清洗的硼硅玻璃瓶,现场按0.4%的体积比例加入超纯盐酸。

收稿日期:2008-07-30;修回日期:2008-11-12

基金项目:国家自然科学基金重点项目(40532014);中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-443)

作者简介:郭艳娜(1980~),女,山西省孝义人,博士,主要从事环境地球化学研究。E-mail: ynguoh@163.com

\* 通讯作者 E-mail: fengxinbin@vip. skleg. cn

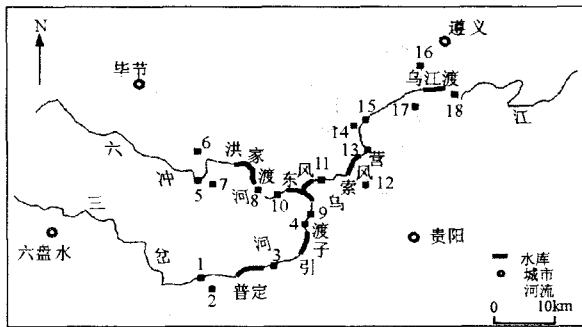


图 1 采样点分布

Fig. 1 Location of Sampling Sites

### 1.2 样品分析

总汞用两次金汞齐—冷原子荧光光谱法测定<sup>[14]</sup>,甲基汞用蒸馏—乙基化结合 GC-CVAFS 法测定<sup>[15]</sup>,所用仪器为加拿大生产的测汞仪(Tekran model 2500),悬浮物用重量法测定。

### 1.3 数据处理

由于不同季节、不同采样点间河流水量存在一定差异,河流汞的平均浓度用加权平均值计算,年均加权浓度为:

$$C = \sum(C_i \times Q_i) / \sum Q_i$$

式中, $C_i$  为汞浓度, $Q_i$  为河流流量, $i = 1, 2, \dots$ ,其中 1, 2 表示月份。河流流量的数据来源于贵州省水文水资源局。

## 2 结果与分析

### 2.1 总汞的时空分布

总汞的浓度范围为 1.43~19.00 ng/L,其中,入库河流中的年均加权浓度为 3.17 ng/L,出库河流中为 2.34 ng/L。从各水库入、出库河流总汞的年

均加权浓度中可以看出(表 1),出库河流中总汞浓度均低于入库河流,说明河流输送的汞有一部分滞留在水库内。位于上游的普定和洪家渡水库,其出库河流总汞加权浓度显著低于入库河流,比入库降低了 50%和 56%,而在下游其它水库的这种分布特征则不明显,说明上游水库对总汞的“清除”作用高于下游水库。已有研究表明,水库的修建会降低河流中汞的浓度<sup>[9]</sup>,本研究也证实了这一点,这主要是由于水库的修建使得河流中颗粒态汞随颗粒物沉降

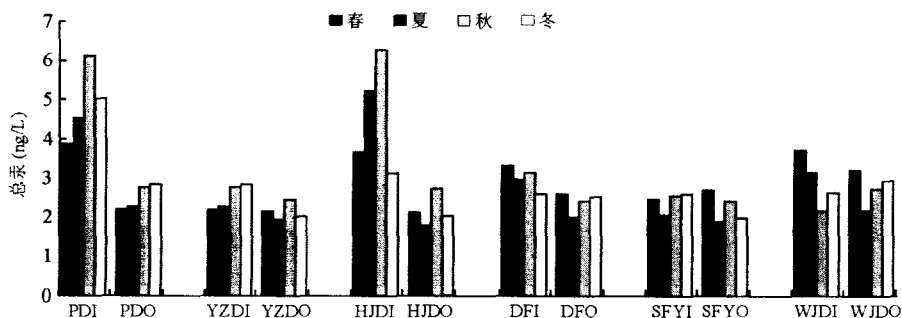
表 1 各水库入出库河流中总汞和甲基汞的分布

Tab. 1 Total and Methyl Mercury Distribution in Inflows and Outflows of Each Reservoir

	总汞			甲基汞		
	入库 (ng/L)	出库 (ng/L)	减少/增加率 (%)	入库 (ng/L)	出库 (ng/L)	减少/增加率 (%)
普定	4.95	2.46	-50	0.14	0.20	46
引子渡	2.46	2.13	-13	0.20	0.14	-29
洪家渡	4.95	2.17	-56	0.13	0.14	4.8
东风	2.94	2.28	-22	0.11	0.17	53
索风营	2.34	2.18	-6.9	0.17	0.14	-14
乌江渡	2.82	2.65	-6.0	0.14	0.26	93

注:减少/增加率=( $C_{出} - C_{入}$ )/ $C_{入} \times 100\%$

河流中汞的浓度一般随季节变化呈一定规律性变化,且受降雨的影响。一方面降雨向河流输入一定量的汞,另一方面降雨形成的地表径流携带大量的汞进入河流。图 2 是各水库入、出库河流中总汞的季节变化图(图中浓度为加权浓度),对所有入库河流的总汞浓度进行方差分析发现其季节变化不明显( $P < 0.05, n = 39$ ),但是位于乌江源头三岔河和六冲河上的第一级水库普定和洪家渡水库的入库河



(PD, YZD, HJD, DF, SFY, WJD 分别指普定、引子渡、洪家渡、东风、索风营、乌江渡水库;I, O 分别指入库、出库河流;春、夏、秋、冬的季节浓度分别指 3~5、6~8、9~11、12~2 月份的加权平均浓度)

图 2 乌江流域各水库入出库河流中总汞的季节分布

Fig. 2 Seasonal Distribution of Total Mercury in Inflows and Outflows of Each Reservoir

流中总汞表现为夏秋季节显著高于冬春季节 ( $P < 0.05, n = 12$ ), 分析原因是: 这 2 个水库入库河流的主流是乌江源头的三岔河、六冲河, 夏秋季节随着降雨量、降雨强度的增加, 更多的汞随地表径流进入河流水体中, 而且还会导致河床沉积物的再悬浮, 这样使入库河流中总汞浓度高于其他季节。在河流的流动过程中, 颗粒物吸附部分汞而沉降下来, 尤其是进入水库库区后水动力条件减弱, 大部分的汞以颗粒态形式沉降到水库, 使得各水库出库河流中总汞的浓度低于入库河流, 同时也导致位于这 2 个水库下游的其它水库入库河流总汞的季节变化不明显。

## 2.2 甲基汞的时空分布

甲基汞的浓度范围为  $0.07 \sim 0.70 \text{ ng/L}$ , 入出库河流中的年均加权浓度分别为  $0.14$  和  $0.18 \text{ ng/L}$ 。甲基汞的季节分布特征表明(图 3), 入

库河流水体中的甲基汞浓度在夏季较高, 主要是由于夏季降雨量、降雨强度的增加, 使更多的甲基汞随地表径流以及河流沉积物的再悬浮进入河流; 另一方面, 夏季较高的温度和生物活性的增强使河流甲基化作用增强。出库河流的甲基汞主要来自水库底部泄水排出的甲基汞, 夏秋季节(尤其是 7~9 月)显著高于冬春季节 ( $P < 0.01, n = 18$ ), 主要是由于夏季和初秋季节水体温度升高, 水库水体发生热分层, 同时春季繁殖的藻类等浮游生物死亡下沉到水库底层并逐渐降解, 二者使底层水体严重缺氧, 形成了厌氧还原环境<sup>[16,17]</sup>。一方面为好氧-厌氧层界面无机汞的甲基化提供了有利条件, 另一方面使沉积物及其间隙水中的甲基汞向上覆水体扩散, 并使这些汞积聚在水库底层, 当电站发电放水时, 底层富含甲基汞的水体就会流入到下游河流, 使出库河流水体中的甲基汞在夏季明显升高。

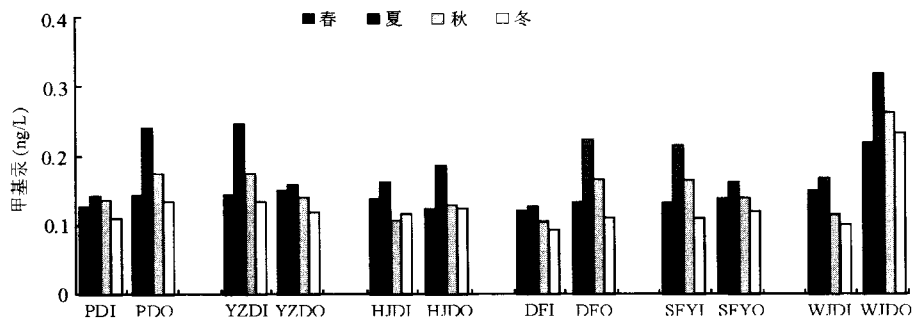


图 3 乌江流域各水库入出库河流中甲基汞加权浓度的季节分布

Fig. 3 Seasonal Distribution of Methyl Mercury in Inflows and Outflows of Each Reservoir

从表 1 可以看出普定、东风、乌江渡水库出库河流中甲基汞的浓度分别比入库升高了 46%、53%、92%。而这种变化特征在其它的 3 个水库中表现不明显, 主要是由于普定、东风、乌江渡水库修建时间较早, 库龄较大, 而且有研究发现乌江流域水库汞甲基化的驱动力是水库内源输入的有机质, 甲基化速率随着水库年龄的增加而增长<sup>[15]</sup>。Canavan 等<sup>[18]</sup>在美国新墨西哥州的一个分层水库的研究也表明在夏末初秋季节随着水库底层缺氧滞水带范围的不断扩大, 水库出库河流的甲基汞浓度增加了 6 倍左右。Muresan 等<sup>[19]</sup>在 Sinnamary 河流域 Petit-Saut 水库的研究发现水体甲基汞产生的主要地方是水体化变层和沉积物-水界面, 大部分内源产生的甲基汞从水库下泄水输出, 进入下游生态系统。

甲基汞占总汞的比例为  $5.3\% \pm 2.9\%$ , 其中入库河流为 4.3%, 出库河流为 7.4%, 可以看出, 出库

河流中甲基汞所占比例高于入库河流。入库河流中甲基汞占总汞的比例高于 Patuxent River 河口 (2%)<sup>[20]</sup> 和 Minnesota River (1%~3%)<sup>[21]</sup>, 与美国 Chesapeake 海湾的 6 个入库支流相似 ( $< 5\%$ )<sup>[22]</sup>, 比 Mississippi River (9%~12%)<sup>[18]</sup> 和 Blue Earth River (11%)<sup>[23]</sup> 低。可能是 pH 较高等多种因素作用的综合结果, 有研究认为酸性水体有利于汞的甲基化<sup>[24]</sup>。另外, 河流沉积物的再悬浮过程可能会阻止稳定的好氧/缺氧界面的形成, 从而阻碍甲基化作用的进行。

## 2.3 与其它因子的相关分析

相关分析结果表明, 入库河流中总汞、甲基汞浓度均与河流悬浮物呈正相关关系。Pearson 相关系数分别为  $r = 0.615$ 、 $r = 0.470$  ( $P < 0.001, n = 168$ ), 说明水库入库河流总汞、甲基汞浓度主要受悬浮颗粒物的影响, 水体中大部分汞与颗粒物结合在一起, 这与其他学者的研究结果相一致<sup>[22]</sup>。甲基汞

与悬浮颗粒物的相关系数低于总汞与悬浮物的相关系数,说明颗粒物中其它成分(如有机质含量)与甲基汞含量有关,在汞的甲基化过程中起重要作用<sup>[25]</sup>。

关于总汞和甲基汞浓度与河流流量的关系已有一些文献报道,但结果不一。有研究表明总汞浓度随河流流量的增加而增加<sup>[22,26]</sup>,Allen<sup>[27]</sup>等在加拿大的一条小河中发现在经过最初的冲洗后,总汞浓度随流量的增加而降低,而Bishop等却发现随着流量的增加总汞浓度增加,而甲基汞浓度则降低<sup>[28]</sup>。不过这些作者均认为富含有机质的土壤是总汞和甲基汞的源。对乌江流域上游的普定和洪家渡水库入库河流的相关分析发现,总汞、甲基汞浓度与水量间均呈显著正相关关系;而对其它水库入库河流的相关分析发现,总汞与水量间呈显著负相关,甲基汞浓度与水量间呈负相关关系,但不显著。乌江流域由于梯级水库的修建,下游水库入库河流水动力作用减弱,对颗粒物的冲刷作用降低,此时河流的稀释起主导作用,导致在除普定和洪家渡水库外的其它水库的入库河流中总汞和颗粒物浓度与水量间呈负相关关系。

### 3 结论

不同水库入库河流中总汞和甲基汞的时空分布特征不同,位于上游第一级的普定和洪家渡水库的入库河流中总汞有明显的季节变化特征,而甲基汞的季节变化在出库河流中较为明显。空间分布上,出库河流中总汞浓度(2.34 ng/L)低于入库河流(3.17 ng/L),且在上游的普定和洪家渡水库表现明显,而甲基汞浓度却表现为出库河流(0.18 ng/L)高于入库河流(0.14 ng/L),且在库龄大的普定、东风、乌江渡水库表现明显。

### 参考文献:

- [1] FUJIKI M. Studies on the course that the causative agent of Minamata disease was formed, especially on the accumulation of the mercury compound in the fish and shellfish of Minamata Bay[J]. Jour Kumamoto Med Soc, 1963, 37: 494~512.
- [2] DAVIES F C W. Minamata disease: a 1989 update on the mercury poisoning epidemic in Japan[J]. Environ Geochem Health, 1991, 13: 35~38.
- [3] 徐小清, 张晓华, 靳立军, 等. 三峡水库汞活化效应对鱼汞含量影响的预测[J]. 长江流域资源与环境, 1999, 8(2): 198~204.
- [4] 靳立军, 徐小清. 三峡库区地表水和鱼体中甲基汞含量分布特征[J]. 长江流域资源与环境, 1997, 6(4): 324~328.
- [5] FITZGERALD W F, MASON R P, VANDAL G M. Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over midcontinental lacustrine regions[J]. Water Air and Soil Pollution, 1991, 56: 745~767.
- [6] SHOTYK W, GOODSITE M E, ROSS-BARRACLOUGH F, et al. Anthropogenic contributions to atmospheric Hg, P and As accumulation recorded by peat cores from southern Greenland and Denmark dated using the <sup>14</sup>C "bomb pulse curve"[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2003, 67: 3 991~4 011.
- [7] CORDEIRO R C, TURCQ B, RIBEIRO M G, et al. Forest fire indicators and mercury deposition in an intense land use change region in the Brazilian Amazon (Alta Floresta, MT) [J]. Science of the Total Environment, 2002, 293: 247~256.
- [8] LAWSON N M AND MASON P R. Concentration of mercury, methylmercury, cadmium, lead, arsenic, and selenium in the rain and stream water of two contrasting watersheds in western Maryland [J]. Water Research, 2001, 35: 4 039~4 052.
- [9] BONZONGO J C, LYONS W B. Impact of land use and physicochemical settings on aqueous methyl mercury levels in the Mobile Alabama River System[J]. Ambio, 2004, 33: 328~333.
- [10] 王起超, 邵志国, 张 磊. 20年来第二松花江汞污染自净规律研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(3): 474~479.
- [11] HURLEY J P, COWELL S E, SHAFER M M, et al. Tributary loading of mercury to Lake Michigan: importance of seasonal events and phase partitioning[J]. The Science of the Total Environment, 1998, 213: 129~137.
- [12] 何天容, 冯新斌, 李仲根, 等. 季节性缺氧水库甲基汞的产生及其对下游水体的影响[J]. 湖泊科学, 2006, 18(6): 565~571.
- [13] 郭艳娜, 冯新斌, 闫海鱼, 等. 梯级水库修建对乌江甲基汞分布的影响[J]. 环境科学研究, 2008, 21(2): 29~34.
- [14] 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.
- [15] 蒋红梅. 水库对乌江河流汞生物地球化学循环的影响[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所博士学位论文, 2005.
- [16] BENOIT J M, GILMOUR C C, HEYES A, et al. Geochemical and biological controls over mercury production and degradation in aquatic systems[J]. Biogeochem Environm Important Trace Elem, 2003, 835: 262~297.
- [17] 王雨春, 朱 俊, 马 梅, 等. 西南峡谷型水库的季节性分层与水质的突发性恶化[J]. 湖泊科学, 2005, 17(1): 54~60.
- [18] CANAVAN C M, CALDWELL C A, BLOOM N S. Discharge of methylmercury-enriched hypolimnetic water from a stratified reservoir[J]. Science of the Total Environment, 2000, 260: 159~170.
- [19] MURESAN B, COSSA D, RICHARD S, et al. Monomethylmercury sources in a tropical artificial reservoir[J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(5): 1 101~1 126.
- [20] BENOIT J M, GILMOUR C C, MASON R P, et al. Behavior

- of mercury in the Patuxent River estuary[J]. *Biogeochem*, 1998, 40: 249~265.
- [21] BALOGH S J, NOLLET Y H, OFFERMAN H J. A comparison of total mercury and methylmercury export from various Minnesota watersheds[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 340: 261~270.
- [22] LAWSON N M, MASON P R, LAPORTE J-M. The fate and transport of mercury, methylmercury, and other trace metals in Chesapeake Bay tributaries[J]. *Water Research*, 2001, 35: 501~515.
- [23] BALOGH S J, HUANG Y, OFFERMAN H J. Methylmercury in rivers draining cultivated watersheds[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 304: 305~313.
- [24] MISKIMMIN B M, RUDD J W M, KELLY C A, et al. Influence of dissolved organic carbon, pH, and microbial respiration rates on the mercury methylation and demethylation in lake water[J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1992, 49: 17~22.
- [25] HURLEY J P, BENOIT J M, BABIARZ C L, et al. Influences of watershed characteristics on mercury levels in Wisconsin rivers[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29: 1 867~1 875.
- [26] HURLEY J P, COWELL S E, SHAFER M M, et al. Partitioning and transport of total and methyl mercury in the lower Fox River, Wisconsin[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 1 424~1 432.
- [27] ALLAN C J, HEYES A, ROULET N T. Spatial and temporal dynamics of mercury in Precambrian Shield upland runoff[J]. *Biogeochemistry*, 2001, 52: 13~40.
- [28] BISHOP K, LEE Y-H, PETTERSON C, et al. Methylmercury in runoff from the Svarhberget catchment in northern Sweden during stormflow[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 80: 221~224.

## TEMPORAL AND SPATIAL DISTRIBUTION OF TOTAL AND METHYL MERCURY IN INFLOWS AND OUTFLOWS OF CASCADE RESERVOIRS IN WUJIANG RIVER

GUO Yan-na<sup>1,2</sup>, FENG Xin-bin<sup>1</sup>, YAN Hai-yu<sup>1</sup>, QIAN Xiao-li<sup>3</sup>, MENG Bo<sup>1</sup>, YAO Heng<sup>1</sup>

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

2. Guiyang Hydropower Investigation Design & Research Institute, China Hydropower Engineering Consulting Group,

Guiyang 550081, China; 3. College of Resources & Environment, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

**Abstract:** Water samples were monthly collected in inflows and outflows of cascade reservoirs in Wujiang River from January to December in 2006. Total mercury and methyl mercury concentrations were analyzed by cold vapor atomic fluorescence spectrometry and aqueous phase ethylation, GC separation, and CVAFS detection. The results were as follows: (1) Annual volume-weighted mean concentrations of total mercury were 3.17 and 2.34 ng/L, and methyl mercury concentrations were 0.14 and 0.18 ng/L in inflows and outflows, respectively. There were different mercury distribution characteristics in inflows and outflows of different reservoirs. (2) Total mercury concentrations in inflows were significantly lower than those in outflows, and showed an obvious seasonal variation in Puding and Hongjiadu Reservoir which was the first cascade reservoir in Sancha River and Liuchong River, respectively. However, markedly seasonal variations of methyl mercury were observed in outflows, and their concentrations were obviously higher than those in inflows only in older reservoirs (Puding Reservoir, Dongfeng Reservoir, Wujiangdu Reservoir). (3) Correlation analysis showed total mercury and methyl mercury concentrations in inflows were influenced by suspended matter, and their correlation with water volume varied with the location of reservoir. There was significant positive correlation in the upstream Puding and Hongjiadu reservoirs, and negative correlation in other reservoirs.

**Key words:** Wujiang River basin; cascade reservoirs; total mercury; methyl mercury; temporal and spatial distribution