

贵州洪家渡水库水体不同形态汞的分布特征^{*}

姚珩¹ 冯新斌^{1* * *} 仇广乐¹ 闫海鱼¹

(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 550002)

摘要 通过分析贵州省乌江流域新建的洪家渡水库水体不同形态汞的浓度,探讨了水库水体各形态汞的分布特征,旨在进一步弄清新修建的水库水体汞的甲基化过程。结果表明,洪家渡水库总汞(THg)浓度变化范围在0.32~6.75 ng·L⁻¹;溶解态汞(DHg)浓度变化范围在0.23~2.27 ng·L⁻¹;颗粒态汞(PHg)浓度变化范围在0.03~4.51 ng·L⁻¹;总甲基汞(TMCHg)浓度变化范围在0.04~0.18 ng·L⁻¹;溶解态甲基汞(DMCHg)浓度变化范围在0.02~0.08 ng·L⁻¹;颗粒态甲基汞(PMCHg)浓度变化范围在0.01~0.13 ng·L⁻¹。洪家渡水库水体不同形态汞存在着季节性变化,水体THg、DHg和PHg的季节变化表现为夏、秋季大于春、冬季;水体TMCHg、DMCHg和PMCHg的季节变化表现为春、夏季大于秋、冬季。在空间上,水体甲基汞含量从表层到底层表现无规律性的增加趋势,从上游到下游的浓度也无明显的变化,与北美欧洲新建水库水体甲基汞浓度(0.01~6.6 ng·L⁻¹)进行比较,发现洪家渡水库水体甲基汞浓度明显偏低,以上结果说明洪家渡水库水体没有显著的汞甲基化作用,这与乌江流域淹没土壤的贫瘠、有机质含量偏低有关。

关键词 水体;汞;甲基汞;洪家渡水库

中图分类号 X142 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2011)5-0961-08

Distribution of different mercury forms of Hongjiadu Reservoir from Guizhou Province
YAO Heng, FENG Xinbin^{* * *}, QIU Guangle, YAN Haiyu (¹State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China). Chinese Journal of Ecology 2011, 30(5): 961-968

Abstract We studied the concentration of different mercury (Hg) species in Hongjiadu Reservoir within Guizhou Province, China, and discussed the distribution and speciation of different Hg species and the mechanism of methylmercury (MCHg) production in the water column in Hongjiadu Reservoir. The results showed that total Hg (THg) concentration ranged from 0.32 to 6.75 ng·L⁻¹, dissolved Hg (DHg) concentration was between 0.23 and 2.27 ng·L⁻¹, particulate Hg (PHg) concentration ranged from 0.03 to 4.51 ng·L⁻¹, total MCHg (TMCHg) concentration ranged from 0.04 to 0.18 ng·L⁻¹, dissolved MCHg (DMCHg) concentration ranged from 0.02 to 0.08 ng·L⁻¹, particulate MCHg (PMCHg) concentration ranged from 0.01 to 0.13 ng·L⁻¹. The concentrations of different Hg species changed with season. In summer and autumn, THg, DHg and PHg concentrations were significantly higher than in spring and winter. In spring and summer, TMCHg, DMCHg and PMCHg concentrations were significantly higher than in autumn and winter. Spatially, total MCHg levels did not increase with depth in water column, nor did MCHg levels increase spatially from upstream to the dam. Total MCHg concentration in water column of Hongjiadu Reservoir was much lower than those reported (range 0.01-6.6 ng·L⁻¹) in North America and Europe. Hongjiadu Reservoir did not show the obvious characteristics of Hg methylation in water column, which was correlated with the low levels of nutrient and organic matter in flooded soil.

Key words water column; mercury; methylmercury; Hongjiadu Reservoir

* 国家自然科学基金项目(41030725和40803036)资助。

* * 通讯作者 E-mail: fengxinbin@vip.sj.cn

收稿日期: 2010-10-14 接受日期: 2011-02-25

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)的含量及其时空分布(Petř 1988; Dřnesius & Nilsson 1994; Vřř smartř et al., 1997)。从毒理学角度来说,甲基汞(MeHg)具有极强的毒性,是无机汞的几百倍,是一种可生物累积的有毒持久性污染物质(USEPA 1997),能通过血脑屏障和胎盘,引起中枢性神经系统的永久性损伤(ATSDR 1997)。

研究表明,水库新修建后会引引起高甲基汞的现象(Abemathř & Cumbř 1977; Cox et al., 1979; Bodalř et al., 1984)。这种“水库效应”被认为是新建水库淹没大面积的森林、沼泽等,土壤中的有机质含量高,分解后提供营养物质会刺激微生物的活动,促使二价汞(Hg^{II})转化成甲基汞。

我国是世界上建立水库数量最多的国家,截止至2008年底,修建水库86353座,其中西南地区修建水库17126座,占全国总水库量的19.8%(中华人民共和国国家统计局,2009)。随着中国西部开发水电建设的深入,还将会建成更多的大型水库。乌江是长江上游南岸最大的支流,其流域干流(支流)将建成11级的梯级水库,以乌江流域作为简化模型,对“蓄水河流”物质(污染物)生物地球化学循环的一些关键过程的研究,将对长江中上游干流、金沙江、雅砻江、岷江、大渡河、珠江中上游、澜沧江、红水河、怒江等较大相似体系的河流生物地球化学和流域生态环境研究具有普遍意义。因此,在乌江流域研究新建水库汞的生物地球化学循环是非常有意义的,而国内对新建水库中汞的生物地球化学循环过程研究较为薄弱。本文选择了乌江流域洪家渡水库(位于乌江流域的上游)进行研究。洪家渡水电站于2004年开始蓄水,水库总库容49.47亿m³,最高水位1140m,最低水位1076m,为高坝峡谷型水库,水库库形狭长,地理位置特殊,污染物来源少,能够充分体现贵州新建水库演化的特点。因此,通过分析乌江流域洪家渡水库2007年4个季节水体不同剖面不同形态汞的分布特征,进一步探讨水库淹没后是否存在甲基汞升高的现象。

1 材料与方法

1.1 样品采集

分别在2007年1月(冬)、4月(春)、8月(夏)、11月(秋)4个季节采集了洪家渡水库分层水样,采

样点如图1所示。采用5 L Niskin采水器(型号1010美国)在不同采样点采集分层水样,从表层到底层每间隔10 m或20 m深度采集水样(0.5、10、20、40、60、80、100 m),每个采样点采集5~8层水样,采样时采样器位于采样船上游。

采集水样前先用样品水润洗采样器和样品瓶3次。不过滤样品直接装入100 m³硼硅玻璃瓶中,立即加入0.5%的12 mol·L⁻¹超纯盐酸(HCl)溶液,盖紧瓶盖,并用干净双层塑料袋封装后放入木箱中保存。过滤的水样在现场用0.45 μm滤膜(Millipore)过滤后同未过滤水一样处理保存,过滤的滤膜对折放入无色聚乙烯塑料袋中保存。除了采集分析汞的样品外,还采集1500 m³未过滤水样用于总悬浮颗粒物的分析。所有水样带回实验室在4℃以下避光低温保存,并在28 d内测定完毕,滤膜则冷冻保存。

水库表层土壤的采集采用四分法则,每个样品从5 m×5 m的正方形4个顶点和中心点共5处各采集1 kg的表层土壤(0~20 cm),均匀混合后用四分法从中选取1 kg土壤,代表该点的混合样品。每个采样点周边至少采集3个样品,样品装入经过酸预处理的50 m³聚乙烯离心管中,盖紧并用Parafilm密封,放置在冰箱-18℃中冷冻。带回实验室后用真空冷冻干燥仪(HD-385DMP型冷冻干燥仪,-80℃)干燥,并研磨至120目以供分析。



图1 采样点分布示意图

Fig. 1 Location of the sampling sites

1.2 样品分析

1.2.1 溶解态汞 (DHg) 和总汞 (THg) 采用两次金汞齐冷原子荧光光谱法 (CVAFS) (阎海鱼等, 2003)。在水样中加入 0.5% 的 BCl_3 氧化至少 24 h 然后在测定前 30 min 加入 $200 \mu\text{l}$ 25% 的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 还原多余的 BCl_3 再将样品倒入 200 ml 的气泡瓶中, 加入 $200 \mu\text{l}$ 40% 的 SnCl_2 将所有的 Hg^{2+} 还原成 Hg^0 , 以 $300 \sim 400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速通纯氮气 30 min 将反应产生的汞吹捕富集到金管, 连接金管至热解系统 CVAFS (Tekran model 2500 加拿大) 测定, 该方法最低检出限为 $0.10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2.2 溶解态甲基汞 (DMeHg)、总甲基汞 (TMeHg) 采用蒸馏乙基化结合 GC-CVAFS 法 (Liang et al., 1994, 1996; 蒋红梅等, 2004)。取 45 ml 混合均匀的酸化水样置于 60 ml 的聚四氟乙烯蒸馏瓶中, 盖紧瓶盖。在接收瓶中加入 5 ml 超纯水和 $200 \mu\text{l}$ 缓冲溶液 (HAc-NaAc), 然后蒸馏样品。当水样被蒸出 80% ~ 85% 时立即取出接收瓶, 避光室温保存, 在 48 h 内用水相乙基化结合恒温气相色谱冷原子荧光法 (Model III Brooks Rand 美国) 测定, 该方法最低检出限为 $0.023 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2.3 颗粒态汞 (Hg_p)、颗粒态甲基汞 (PMeHg) $\text{PHg} = \text{THg} - \text{DHg}$ $\text{PMeHg} = \text{TMeHg} - \text{DMeHg}$

1.2.4 总悬浮颗粒物 (TSP) 重量法。

1.2.5 土壤有机质 (OM) 重铬酸钾容量法。

1.3 质量控制

本文以标准工作曲线、空白试验、平行样及样品加标回收实验, 对实验数据进行质量控制。样品测定时分别带 10% 空白样和平行样, 并对水样样品的甲基汞采用样品加标回收实验验证, 其加标回收率 85% ~ 120%, 平均回收率 99.9%。

1.4 数据处理

经 Microsoft Excel 2003 进行平均值和标准差计算处理后, 使用 Origin 7.0 软件绘图。采用 SPSS

13.0 软件进行 检验、方差分析以及 Pearson 相关分析。其中同一地点或不同地点水体中总汞和总甲基汞在垂直和水平方向上的差异采用单因素方差分析, 不同采样点水体各形态汞之间的季节变化采用多因素方差分析。

2 结果与分析

2.1 水体中总汞、溶解态汞和颗粒态汞的分布特征

由表 1 可知, 洪家渡水库水体 THg、DHg 和 Hg_p 浓度变化规律均表现为: 夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季 ($P < 0.001$)。THg 总体浓度变化范围在 $0.32 \sim 6.75 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 波动范围较大, 而且夏季和秋季 Hg_p/THg 比例分别为 69.5% 和 57.9%, 而在冬季和春季则分别降低至 36.0% 和 40.4%, Hg_p/THg 比例在夏季的上升显然是和外源输送的高汞颗粒物有关 (郭艳娜, 2008), 说明水库水体汞的浓度随季节变化而变化。如图 2 所示, 在夏季, 水库上游水体 THg 浓度在 5 m 处达到最大值 ($6.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 同时在上游的 5 m 处水体 Hg_p 浓度也有急剧增加 ($4.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), THg 与 Hg_p 的变化趋势相吻合。

将水体 Hg_p 与 THg 进行相关分析发现, 洪家渡水库水体 Hg_p 与 THg 之间存在显著的相关性 ($P < 0.01$, $r = 0.88$) (图 3)。此外, 将水体的 TSP 与 THg 进行相关分析, 发现 TSP 与 THg 之间也存在明显的显著性相关关系 (洪家渡水库: $P < 0.01$, $r = 0.65$) (图 3)。洪家渡水库是乌江干流 11 级梯级水库中的第一级上游水库, 受到河流输入或降雨影响更为明显。随着春季降水逐渐增加, 在夏季达到峰值, 引起河流输入或地表径流对周边土壤的冲刷, 携带大量的高汞颗粒物进入到水库, 导致夏季水库颗粒态汞明显高于降雨相对较小的冬季。

在空间分布上, 洪家渡水库水体的 THg 的平均值从上游到大坝逐渐降低 (图 4), 将所有值进行显著性差异检验, 得出其含量之间存在显著的差异性

表 1 洪家渡水库水体不同形态汞的浓度值范围与平均值 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 1 A average concentration of different mercury species in water column in Hongjiadu Reservoir

| 采样时间 | DHg | Hg _p | THg | DMeHg | PMeHg | TMeHg |
|---------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 2007-01 | 0.37±0.06 (0.23~0.47) | 0.22±0.11 (0.05~0.45) | 0.59±0.11 (0.39~0.76) | 0.06±0.01 (0.04~0.08) | 0.04±0.02 (0.01~0.07) | 0.09±0.01 (0.06~0.13) |
| 2007-04 | 0.38±0.13 (0.23~0.59) | 0.26±0.18 (0.04~0.94) | 0.64±0.26 (0.32~1.52) | 0.05±0.01 (0.03~0.08) | 0.09±0.02 (0.05~0.13) | 0.14±0.02 (0.10~0.18) |
| 2007-08 | 1.65±0.35 (1.04~2.27) | 1.01±1.13 (0.03~4.51) | 2.66±1.26 (1.49~6.57) | 0.04±0.01 (0.02~0.07) | 0.07±0.02 (0.03~0.12) | 0.11±0.03 (0.06~0.16) |
| 2007-11 | 0.75±0.14 (0.48~0.98) | 0.69±0.34 (0.20~1.65) | 1.44±0.37 (1.00~2.52) | 0.05±0.01 (0.03~0.08) | 0.02±0.01 (0.01~0.05) | 0.08±0.02 (0.04~0.13) |

表格中各形态汞数据为平均值 ± 标准差, 括号内为数值范围。

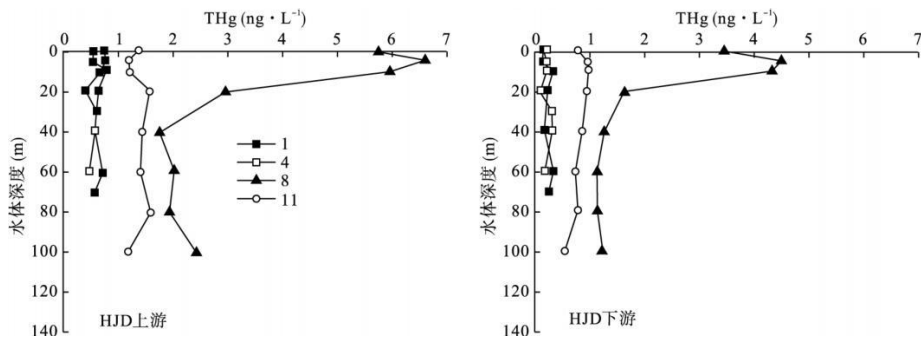


图 2 洪家渡水库水体上游总汞和颗粒态汞的季节分布特征

Fig. 2 Seasonal distributions of THg and PHg in water column in the upstream of Hongjiadu Reservoir

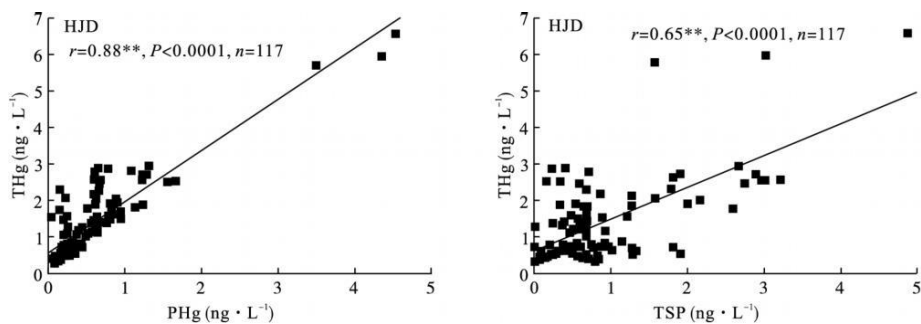


图 3 水体颗粒态汞、悬浮颗粒物分别与水体总汞的相关性分析

Fig. 3 Relationships between PHg, TSP and THg in Hongjiadu Reservoir

($P < 0.0001$)。上游 THg 平均浓度为 $3.7 \pm 2.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 大坝 THg 平均浓度 $2.1 \pm 0.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 并且 PHg 浓度也在逐渐降低, 其平均浓度由上游的 $2.1 \pm 1.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 降到了大坝的 $0.6 \pm 0.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过计算发现, 下游水体 THg 的浓度比上游降低了 43%, 并且下游水体 PHg 的浓度比上游也降低了 71%, 说明了河流输送的汞大部分滞留在了水库内, 尤其是颗粒态的汞。因此, 河流进入水库库区后水动力条件减弱, 河流输入的大部分颗粒物沉降到水库沉积物中, 使水库下游段颗粒物减少, 表现出了洪

家渡水库 (上游水库) 对于总汞的“清除”能力。

将洪家渡水库水体 THg 浓度与其他新建水库进行比较 (表 2), 发现水体总汞的浓度与其他水体 THg 浓度相差不大, 这是因为研究区内没有直接人为汞污染源, 造成水库水体总汞含量变化不大。

2.2 水体总甲基汞、溶解态甲基汞和颗粒态甲基汞的分布特征

由表 1 可见, 水库水体 TMTHg 和 PMTHg 浓度在春季和夏季高于冬、秋季 ($P < 0.001$)。在 4 个采样期, 洪家渡水库 PMTHg/TMTHg 的比例在春季为

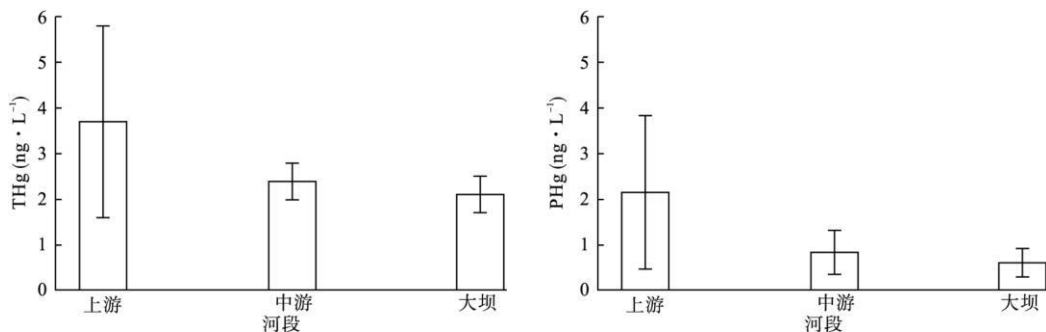


图 4 洪家渡水库水体总汞和颗粒态汞从上游到大坝的分布

Fig. 4 Average concentration of THg and PHg from upstream to dam in Hongjiadu Reservoir

表 2 洪家渡水库水体总汞和甲基汞的浓度 ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)与其他水库的比较

Table 2 Comparison of THg and TMHg in the water column in Hongjiadu Reservoir with other reservoirs

| 地区, 国家 | 库龄 (a) | THg | TMHg | 参考文献 |
|--------------|--------|-----------|-----------|----------------------|
| 洪家渡, 中国 | 4 | 0.3~6.6 | 0.05~0.17 | 本研究 |
| ELA试验地 | 0.04 | 0.98~6.95 | 0.05~3.2 | Kelly et al., 1997 |
| 安大略省西北部, 加拿大 | 3 | 1.1~6.0 | 0.1~2.1 | Hall et al., 2005 |
| 魁北克北部, 加拿大 | 3 | <5 | 0.01~2 | Lucotte et al., 1999 |
| 佛罗里达北部, 美国 | 5 | 1.0~5.0 | 0.2~1.0 | Hurley et al., 1998 |
| 佛罗里达, 美国 | | 0.91~7.0 | 0.035~3.8 | Liu et al., 2008 |
| 明尼苏达州, 美国 | 2~4 | 0.74~6.97 | 0.056~6.6 | Braham et al., 2002 |

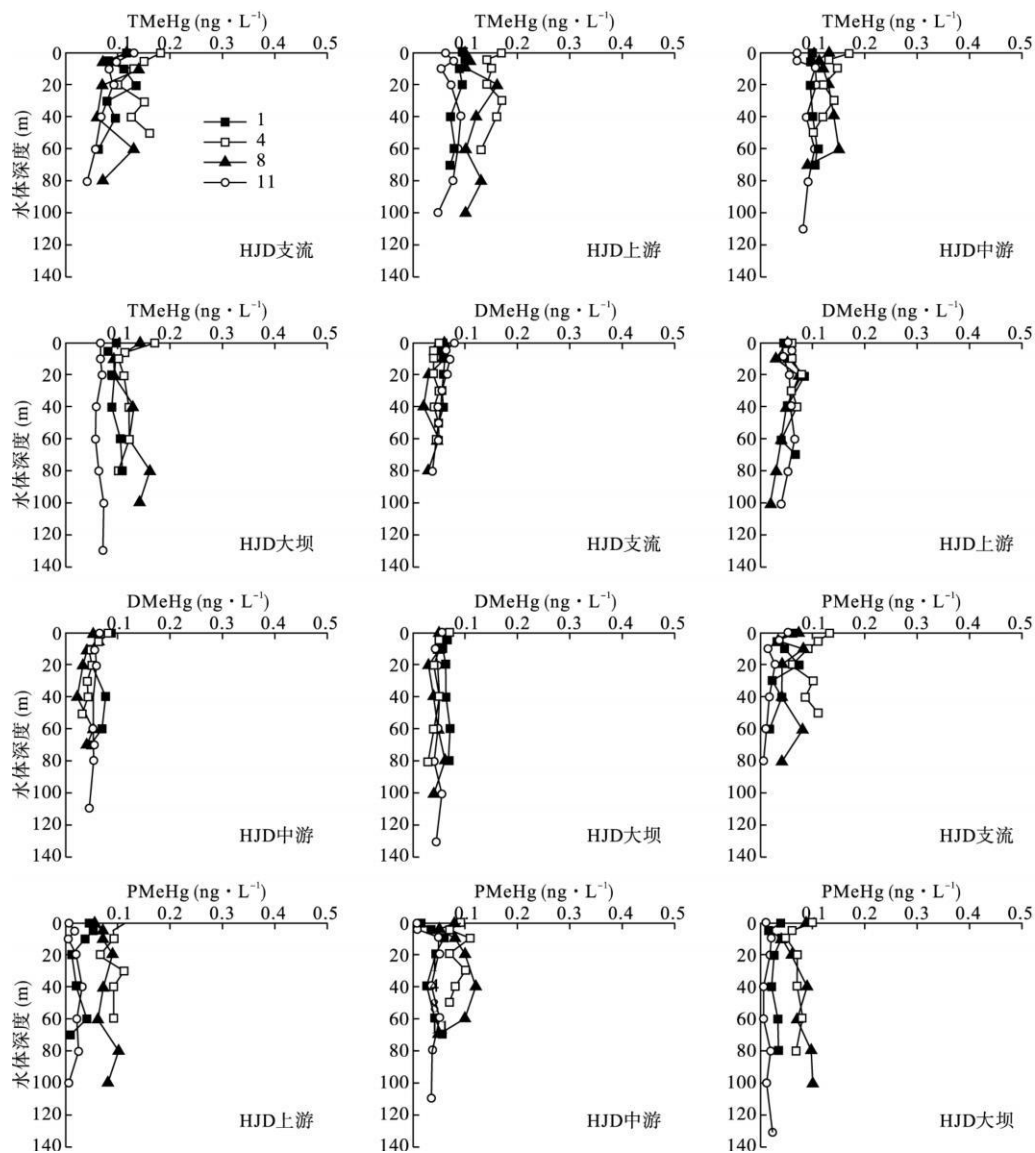


图 5 洪家渡水库水体总甲基汞、溶解态甲基汞和颗粒态甲基汞的季节分布特征

Fig. 5 Seasonal distributions of TMHg, DMHg and PMHg in water column from Hongjiadu Reservoir

63.0%, 夏季为 62.4%, 冬季为 37.6%, 秋季为 28.0%。将 4 个季节的 PMHg 与 TMHg 作相关分析, 得出春夏 PMHg 与 TMHg 呈极显著相关关系

(洪家渡: $P < 0.0001$, $r = 0.87$), 表明 PMHg 是水库春夏季水体 TMHg 的主要控制因素。将 4 个季节的 DMHg 与 TMHg 作相关分析, 得出秋冬 DMHg

与 TMeHg 呈极显著相关关系 (洪家渡: $R < 0.0001$, $r = 0.79$)。说明 DMeHg 、 PMeHg 与 TMeHg 随季节的变化有所不同。 TMeHg 的分布受 PMeHg 与 DMeHg 的共同控制。

从图 5 可知, 水库水体各形态甲基汞浓度从表层到底层无显著变化规律 ($P > 0.05$)。春季, TMeHg 含量在水库水体中游、大坝和支流的表层均出现最大值, 浓度分别为 0.17 、 0.17 和 $0.18 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。而上游变化不明显, 浓度在 $0.04 \sim 0.17 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化范围内, 没有差异性。这些水体表层或其他层略高的甲基汞, 应主要来源于河流的输入 (地表径流输入) 或上层水体含甲基汞颗粒物的沉降, 这说明了洪家渡水库淹没的土壤并没有向水体释放甲基汞, 新建的水库并不是甲基汞的“源”。

图 6 显示, 水库水体 4 个采样点 TMeHg 的平均值没有明显的变化趋势, 将所有值进行显著性差异检验, 得出其含量值之间无明显的差异性 ($P > 0.05$)。在水生生态环境中, 甲基汞占总汞的比例是判定甲基汞产率的一个相对指标 (St. Louis et al., 1994; Rudd et al., 1995; Gilmour et al., 1998)。因此, 本研究计算了洪家渡水库水体甲基汞占总汞比例, 上游 TMeHg/THg 比例为 $11.8\% \pm 9.3\%$, 大坝为 $9.1\% \pm 5.5\%$ 。通过数据可知, 大坝的 TMeHg/THg 比例低于上游, 并且 TMeHg/THg 的比例明显低于北美和欧洲报道的水库下游水体存在高甲基汞的比例 ($50\% \sim 80\%$) (St. Louis et al., 1994; Tremblay et al., 1996; Kannan et al., 1998; Hall et al., 2005), 说明水库内部没有出现甲基汞增加的趋势, 没有显著的汞甲基化过程。

将洪家渡水库水体中的甲基汞浓度与其他水体相比较发现, 洪家渡水库水体中甲基汞浓度明显低

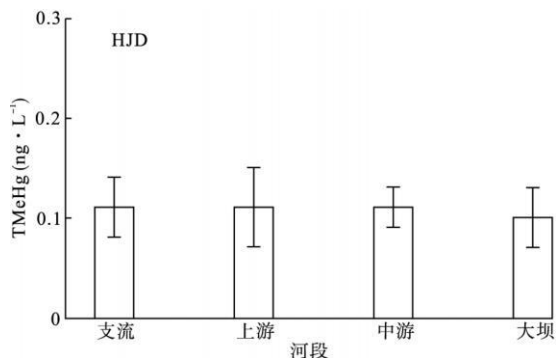


图 6 洪家渡水库从上游到大坝水体总甲基汞的分布

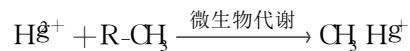
Fig 6 A average concentration of TMeHg from upstream to dam in Hongjiadu Reservoir

于北美和欧洲新建水库的 (表 2), 该现象与北美欧洲发现的新建水库甲基汞浓度明显升高的研究结论明显不同, 可能与水库缺少合适的甲基化条件等环境因素有关。

3 讨论

本研究表明, 洪家渡水库水体不同形态汞虽然存在着季节性变化, 但在空间上没有明显的差异。郭艳娜 (2008) 分析洪家渡水库每月入库河流和出库水的总汞和甲基汞浓度, 得出洪家渡水库表现为总汞和甲基汞的“汇”, 进一步说明水库水体并没有表现出明显的汞甲基化过程, 该现象与北美欧洲发现的新建水库甲基汞浓度明显升高的研究结论明显不同。

本研究推测淹没的土壤是产生甲基汞的主要来源, 其反应方程式为:



在北美和欧洲新建水库淹没了大面积的原始森林或沼泽, 其土壤表层有机质含量为 $30\% \sim 50\%$ (Verdon et al., 1991; Tremblay et al., 1996; Lucotte et al., 1999)。如 St. Louis 等 (1994) 在加拿大的一个沼泽地进行了淹水实验, 发现在淹没后的 1 年内甲基汞的产率迅速增加, 其甲基汞产率是淹没前的 40 倍。造成甲基汞高的原因是: 土壤中有有机质的降解制造了有利于汞甲基化的环境, 产生很多营养物质通过微生物作用促进 $\text{Hg}(\text{II})$ 转化成 MeHg^+ 导致水体甲基汞含量的增加。但在随后的几年, 有机质不断降解, 淹没土壤中能被甲基化的活性汞耗尽, 使得淹没沼泽地甲基汞的产量大幅度的降低。

我国贵州省农用地占本省土地总面积的 86.8% , 但其土层浅薄、肥力较低、坡度较大、水土流失较严重的耕地占了其总面积的 80% 左右 (中华人民共和国国家统计局, 2008)。本研究区域的洪家渡水库周围是田少土多以旱作为主的高原山区, 旱地中坡耕地占地面积的 72% , 坡耕地中又以陡坡、急陡坡耕地比重较大, 还尚有石卡拉土, 占耕地面积的 4.5% 。坡耕地和石卡拉土合占耕地面积的 60% , 导致这部分土地质量较差。由于西南地区土地资源有限, 河谷地带都是农田, 过度耕作, 使淹没土壤有机质含量降低。此外在库区淹没前, 相关人员已对库区进行了林地清理 (林木锯掉搬走, 根部留平地面), 居民点卫生清理 (房屋推倒, 粪坑填平并做消

表 3 洪家渡水库土壤有机质含量与西南地区的比较 (%)
Table 3 Comparison of soil organic matter levels in Hongjiadu Reservoir and Southwest China

| 研究区域 | 土壤有机质含量 | 参考文献 |
|-----------|-----------|----------------|
| 洪家渡水库, 贵州 | 1.9 ± 1.1 | 本研究 |
| 贵州 | 4.3 ± 2.7 | 中国环境监测总站, 1990 |
| 云南 | 3.9 ± 2.4 | |
| 四川 (包括重庆) | 3.3 ± 4.5 | |
| 西藏 | 4.6 ± 4.7 | |
| 西南喀斯特地区 | 1.2 ~ 7.8 | 刘丛强, 2009 |

毒处理)及其他障碍物清理(中国水电顾问集团贵阳勘测设计研究院, 1987),使水库土壤有机质含量偏低(表3),这与其他研究者报告的西南地区(包括四川、云南、重庆和西藏)土壤有机质含量低的研究是一致的(表3)。由于有机质丰富的土壤在微生物活动下会驱动土壤中汞的活化,增加甲基汞含量。因此,乌江流域淹没土壤的贫瘠,使得有机质含量偏低是导致乌江流域洪家渡水库水体甲基汞含量偏低的主要原因。

此外,其他人员也对乌江流域几个相对库龄长的老水库,如乌江渡水库(28年)、普定水库(14年)进行了研究,得到老水库水体甲基汞平均含量分别为乌江渡 $0.26 \pm 0.43 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 普定为 $0.32 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (张军方, 2009),比洪家渡水库水体甲基汞平均含量($0.11 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)高。Feng等(2009a, 2009b)研究表明,乌江流域高生产力的老水库中沉积物有机质含量高(受到人为污染如网箱养鱼投放的饲料以及鱼的排泄物增加土壤有机质的含量),由于淹没土壤有机质的分解,在很多微生物活动下提供有利于甲基化的环境,促进无机汞转化为甲基汞,增强汞的甲基化速率。因此,在乌江流域随着水库生态系统的不断演化,水库初级生产力水平不断提高,水库有机质产量增加,造成沉积物有机质含量增高,沉积物甲基化作用增强。研究表明,有机质是控制汞甲基化的一个关键因子。但是,需要做更多的研究去证实土壤有机质从土壤释放到水体的机理以及影响汞的甲基化过程。

4 结论

洪家渡水库水体总汞、溶解态汞和颗粒态汞的季节变化表现为夏、秋季大于冬、春季,主要是夏季降雨后形成的地表径流带入大量的颗粒物,引起这种季节性的差异。在空间分布上,洪家渡水库水体

总汞、溶解态汞和颗粒态汞浓度从上游到下游逐渐减少。因为洪家渡水库是乌江流域六冲河的第一级上游水库,由于水库的修建使水库下游段颗粒物显著地减少,表现出了对于总汞的“清除”能力。

水体甲基汞含量表现为春、夏季大于秋、冬季,这与温度和降雨量的逐渐增加有关。在空间分布上,水体甲基汞含量从表层到底层未呈规律性的增加趋势,从上游到下游的浓度也没有明显的变化,并且对水体甲基汞含量进行显著性差异检验,发现4个季节之间没有明显的差异性。因此,认为该水库没有显著汞的甲基化作用。

洪家渡水库水体总汞和甲基汞含量明显偏低,这与北美和欧洲大部分研究的新建水库高甲基汞的现象完全不同。研究发现,在北美和欧洲,新建水库淹没大面积的原始森林或沼泽,淹没土壤中有有机质含量很高,这将有利于汞的甲基化作用。而乌江流域两座新建水库淹没区域主要是农田及河谷岸边的裸露基岩,因此淹没土壤中有有机质含量很低,不利于水库汞的甲基化作用发生。

参考文献

- 郭艳娜. 2008 乌江流域不同演化阶段水库汞的输入输出通量研究(博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.
- 蒋红梅, 冯新斌, 梁珺, 等. 2004 蒸馏乙基化 GC-CVAFS法测定天然水体中的甲基汞. 中国环境科学, 5: 568-571.
- 张军方. 2009 乌江流域普定、东风水库汞的分布与质量平衡研究(博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.
- 中国环境监测总站. 1990 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社.
- 刘丛强. 2009 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特土壤-植被系统生源要素循环. 北京: 科学出版社.
- 中国水电顾问集团贵阳勘测设计研究院. 1987 环境影响评价报告. 贵阳: 中国水电顾问集团贵阳勘测设计研究院印刷.
- 中华人民共和国国家统计局. 2008 贵州统计年鉴. 北京: 中国统计出版社.
- 中华人民共和国国家统计局. 2009 中国统计年鉴. 北京: 中国统计出版社.
- 阎海鱼, 冯新斌, 商立海, 等. 2003 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究. 分析测试学报, 22(5): 1-13.
- Pets GE (王兆印译). 1988 蓄水河流对环境的影响. 北京: 中国环境科学出版社.
- Abemathy AR, Cumbie PM. 1977 Mercury accumulation by largemouth bass (*Micropterus salmoides*) in recently im-

- pounded reservoirs. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **17**: 595—602.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances & Disease Registry). 1997. Toxicological Profile for Tetraethyllead (Update). Agency for Toxic Substance and Disease Registry [EB/OL] [2010-10-20]. <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/018-p.pdf>
- BodaV RA, Hecky RE, Fudge RJP. 1984. Increases in fish mercury levels in lakes flooded by the Churchill River diversion, northern Manitoba. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **41**: 682—691.
- Brigham ME, Krabbenhoft DP, Olson ML, et al. 2002. Methylmercury in flood control impoundment and natural waters of Northwestern Minnesota, 1997—1999. *Water, Air, and Soil Pollution* **138**: 61—78.
- Cox JA, Camahan J, Dinizio J, et al. 1979. Source of mercury in fish in new impoundments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **23**: 779—783.
- Dynesius M, Nilsson C. 1994. Fragmentation and flow regulation of river systems in the Northern Third of the World. *Science* **266**: 753—762.
- Feng XB, Jiang HM, Qiu GL, et al. 2009a. Geochemical processes of mercury in Wujiangdu and Dongfeng reservoirs, Guizhou, China. *Environmental Pollution* **157**: 2970—2984.
- Feng XB, Jiang HM, Qiu GL, et al. 2009b. Mercury mass balance study in Wujiangdu and Dongfeng reservoirs, Guizhou, China. *Environmental Pollution* **157**: 2594—2603.
- Gilmour CC, Riedel GS, Ederington MC, et al. 1998. Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades. *Biogeochemistry* **40**: 327—345.
- Hall BD, St Louis VL, Rolhus KR, et al. 2005. Impact of reservoir creation on the biogeochemical cycling of methyl and total mercury in boreal upland forests. *Ecosystems* **8**: 248—266.
- Hurley JP, Krabbenhoft DP, Cleckner LB, et al. 1998. System controls on the aqueous distribution of mercury in the northern Florida Everglades. *Biogeochemistry* **40**: 293—310.
- Kannan K, Smith RG, Jr, Lee RF, et al. 1998. Distribution of total mercury and methylmercury in water, sediment and fish from South Florida Estuaries. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **34**: 109—118.
- Kelly CA, Rudd JWM, BodaV RA, et al. 1997. Increases in fluxes of greenhouse gases and methylmercury following flooding of an experimental reservoir. *Environmental Science & Technology* **31**: 1334—1344.
- Liang L, Horvat M, Bbon NS. 1994. An improved speciation method for mercury by GC/CVAFS after aqueous phase ethylation and room temperature precollection. *Talanta* **41**: 371—379.
- Liang L, Horvat M, Cemichari E, et al. 1996. Simple solvent extraction technique for elimination of matrix interferences in the determination of methylmercury in environmental and biological samples by ethylation-gas chromatography-cold vapor atomic fluorescence spectrometry. *Talanta* **43**: 1883—1888.
- Liu GL, Cai Y, Philipp T, et al. 2008. Distribution of total and methylmercury in different ecosystem compartments in the Everglades. Implications mercury bioaccumulation. *Environmental Pollution* **153**: 257—265.
- Lucotte M, Schenue R, Therien N, et al. 1999. Mercury in the Biogeochemical Cycle. Natural Environments and Hydroelectric Reservoirs of Northern Quebec (Canada). Berlin: Springer.
- Rudd JWM. 1995. Sources of methylmercury to freshwater ecosystems: A review. *Water, Air, and Soil Pollution* **80**: 697—713.
- St Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, et al. 1994. Importance of wetlands as sources of methylmercury to boreal forest ecosystems. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **51**: 1065—1076.
- Tremblay A, Lucotte M, Rheault J. 1996. Methylmercury in a benthic food web of two hydroelectric reservoirs and a natural lake of northern Quebec (Canada). *Water, Air, and Soil Pollution* **91**: 255—269.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1997. Mercury study report to Congress. Vol. III. Fate and transport of mercury in the environment [EB/OL] [2010-10-15]. <http://www.epa.gov/ttn/aw/112/mercy/volume3.pdf>
- Verdon R, Brouard D, Demers C, et al. 1991. Mercury evolution (1978—1988) in fishes of the La Grande hydroelectric complex, Quebec, Canada. *Water, Air, and Soil Pollution* **56**: 405—417.
- Võõsmägi CJ, Sharma KP, Fekete BM, et al. 1997. The storage and aging of continental runoff in large reservoir systems of the world. *Ambio* **26**: 210—219.

作者简介 姚珩,女,1982年生,助理研究员,主要从事环境地球化学方面研究。E-mail: yaoheng28@gmail.com
责任编辑 魏中青