

# 网箱养鱼对水库水体甲基汞的影响<sup>\*</sup>

冯彩艳<sup>1,2</sup> 闫海鱼<sup>1\*\*</sup> 俞奔<sup>1,2</sup> 李秋华<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 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; <sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100049; <sup>3</sup> 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, 贵阳 550001)

**摘要** 分别在2010年9月(暖季)和2011年3月(冷季)选取乌江渡水库网箱养鱼区和距离网箱100~200 m的对照区(库心),对水体不同形态汞及其他相关参数进行了研究,以揭示网箱养鱼对水库汞地球化学行为的影响。结果表明,暖季养鱼区水体总汞含量为 $(2.04 \pm 0.53) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,甲基汞含量为 $(0.146 \pm 0.231) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,对照区水体总汞含量为 $(3.33 \pm 2.39) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,甲基汞含量为 $(0.380 \pm 0.577) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ;冷季养鱼区水体总汞含量为 $(3.04 \pm 1.53) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,甲基汞含量为 $(0.047 \pm 0.028) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,对照区水体总汞含量为 $(3.24 \pm 1.23) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,甲基汞含量为 $(0.046 \pm 0.013) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ;养鱼区与对照区总汞含量( $n=35$ ,  $P=0.875$ )、甲基汞含量( $n=35$ ,  $P=0.091$ )均无显著差异。结合对养鱼区与对照区水体中其他各参数(总氮、总磷、溶解性有机碳、叶绿素、温度、溶解氧等)综合分析表明,由于水库蓄水与泄水发电对水库水体的扰动及水库自身水体的交换作用导致水体呈混匀状态,网箱养鱼造成的水体甲基化程度差异不显著;而水库水体季节性分层造成的水体底部厌氧和温度的变化是影响水体甲基汞含量及分布的主要因素之一。

**关键词** 网箱养鱼; 总汞; 甲基汞

中图分类号 S963 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2012)6-1438-09

**Influence of cage culture on methylmercury in water column of reservoir.** FENG Cai-yan<sup>1,2</sup>, YAN Hai-yu<sup>1\*\*</sup>, YU Ben<sup>1,2</sup>, LI Qiu-hua<sup>3</sup> (<sup>1</sup> State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; <sup>2</sup> Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; <sup>3</sup> Key Laboratory for Information System of Mountainous Area and Protection of Ecological Environment of Guizhou Province, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China). *Chinese Journal of Ecology*, 2012, 31(6): 1438-1446.

**Abstract:** To understand the influence of cage culture on the methylmercury production and distribution in water column of reservoir, water samples were collected from four cage culture sites in Wujiangdu Reservoir in September (warm season), 2010 and in March (cool season), 2011, taking the sites with a distance of 100-200 m from the culture sites and at the center of the reservoir as the reference sites. In warm season, the total mercury (THg) and methylmercury (MeHg) concentrations in cage culture sites were  $2.04 \pm 0.53 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $0.146 \pm 0.231 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , and those in reference sites were  $3.33 \pm 2.39 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $0.380 \pm 0.577 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively; in cool season, the corresponding values were  $3.04 \pm 1.53 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $0.047 \pm 0.028 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , and  $3.24 \pm 1.23 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $0.046 \pm 0.013 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively. No significant differences were observed in the concentrations of THg and MeHg (for THg,  $n=35$ ,  $P=0.875$ , and for MeHg,  $n=35$ ,  $P=0.091$ ) between cage culture sites and corresponding reference sites. The analysis on the water parameters total phosphorus, total nitrogen, dissolved organic carbon, temperature, and chlorophyll-a at the cage culture sites and reference sites showed that the MeHg production and distribution in the water column were affected by the water discharge and water exchange activities in the reservoir rather than by the cage culture activities,

\* 国家自然科学基金项目(40973083, 40803036)资助。

\*\* 通讯作者 E-mail: yanhaiyu@vip.sklep.cn

收稿日期: 2011-11-25 接受日期: 2012-02-08

whereas the anaerobic condition of bottom water and the variation of water temperature caused by the seasonal stratification of water column could be the main factors affecting the methylmercury production and distribution.

**Key words:** cage culture; total mercury; methylmercury.

网箱养鱼是近 20 年引进和逐渐发展起来的一项新型的水产品增产方式。水产养殖过程中鱼类饵料投放及鱼类排泄物的蓄积导致水中以氮、磷元素为主的营养物质含量升高,富营养化加重(余方平等 2006)。水体富营养化势必增加水体和沉积物中有机质含量,并对无机汞的甲基化过程中起着重要作用。大量的营养物质流入水库,将使水生生物特别是藻类大量繁殖。有研究表明,水中藻类物质对重金属有很强的吸附作用(Radway *et al.* 2001),这些藻类可能会吸附大量汞而成为水体中汞的一个潜在储存库。这些吸附了大量汞的藻类可能随水流动,迁移到水体的下游,也可能沉入库底,埋在沉积物中,成为水体中潜在的二次汞污染源。并且藻类的死亡和降解会导致内源有机质增加,可能促进无机汞的甲基化。浮游生物增多(特别是蓝藻),必然导致水体透明度下降,此外残饵、鱼类粪便及各种生物的共同作用造成的过多有机物质的分解过程要消耗水中大量的溶解氧,使水体溶解氧含量急剧降低,厌氧微生物繁衍(钟晓等 2004)。与此同时,水中的氧化还原条件、pH 等水质参数可能也将随之变化,各种化合物的存在形态也可能因此而改变,如硫化物以及各种有机物质的浓度和形态等。这些因素都是无机汞甲基化的重要影响因子。目前已有资料显示,国内外关于网箱养鱼对汞循环影响的相关研究较少,对网箱养鱼造成的汞的迁移、转化的影响程度还不清楚。对乌江流域水库汞的质量平衡计算发现,随着水库演化阶段不同,其净通量呈明显差异。水库演化越久,其净通量越大,尤其是建库 30 多年的乌江渡水库表现为极强的甲基汞源。究其原因,其一,在乌江流域,新建水库淹没区域主要为石灰岩,有机质含量较低,随着水库进一步演化,水库内部藻类不断增加,藻类的死亡和降解导致内源有机质增加,从而促进无机汞的甲基化;另一原因推测为 2005 年后乌江渡迅速增加的网箱养鱼所造成(Feng *et al.* 2009a, 2009b)。本文将通过分析测试乌江渡水库水体养鱼区与对照区的总汞(THg)、溶解态汞(DHg)、活性汞(RHg)、甲基汞(MeHg)、溶解态甲基汞(DMeHg)及总氮(TN)、总磷(TP)、溶解

有机碳(DOC)、叶绿素(Chl-a)、温度(T)、溶解氧(DO)等各相关参数,探讨网箱养鱼对水库水体 MeHg 地球化学行为的影响。

## 1 研究地区与研究方法

### 1.1 研究区概况

乌江渡水库是乌江干流十一个梯级电站的第六级,于 1979 年 11 月下闸蓄水,为演化高级阶段水库。相较于乌江流域其他水库,乌江渡水库养鱼活动最密集,汞甲基化程度最高。乌江渡水库属季节调节水库,网箱养鱼始于 1999 年,2005 年后呈蓬勃发展趋势,且网箱主要分布于下游和大坝段。本研究期间,乌江渡水库上游未发现网箱养鱼,从中游开始出现零星的网箱养鱼,下游至大坝库区人工网箱养鱼分布密集且人为活动频繁。乌江渡水库从上游至大坝富营养程度逐渐增加,从下游至大坝为富营养状态(Wang *et al.* 2008; 孟博 2011)。

### 1.2 样品采集

鉴于水库下游至大坝段养鱼密度最大、甲基化程度最强,且下游水面开阔,水深一致。因而将下游至大坝段作为采样点布设区域。选择紧贴网箱位置作为养鱼区,与之对应,在同一横截面的库心选点,作为对照区。养鱼点与对照点距离大于 100 m。于 2010 年 9 月和 2011 年 3 月共进行两次样品采集,采样点包括冬季养鱼区(FW1、FW2)、对照区(RW1、RW2);夏季养鱼区(FS1、FS2)、对照区(RS1、RS2)。

### 1.3 样品分析

使用 YSI-6600V2 便携式水质多参数测定仪现场测定水温(T)、叶绿素(Chl-a)、pH 和溶解氧(DO)。

活性汞(RHg)、溶解态汞(DHg)和总汞(THg):两次金汞齐-冷原子荧光光谱法(CVAFS)(闫海鱼等,2003),所用仪器为加拿大生产的测汞仪(Tekranmodel 2500),该方法最低检出限为  $0.10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

溶解态甲基汞(DMeHg)、总甲基汞(TMeHg):蒸馏-乙基化结合 GC-CVAFS 法(蒋红梅等 2004),所用仪器为美国生产的测汞仪(Brooks rand III),该

方法最低检出限为  $0.023 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

溶解有机碳(DOC):高温燃烧法,所用仪器为德国生产的总有机碳分析仪(Elementar,HighTO-CII),该方法检测限为  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

总氮(TN)、总磷(TP)参照国家地表水质标准方法测定(GB 11894-89; GB 11893-89 国家环境保护总局 2002)。

1.4 数据质量控制

为确保实验结果的可靠性,数据质量控制如下:实验室用水为超纯水(Milli-Q18.2M $\Omega$ ),样品野外空白:MeHg为  $0.02 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,THg为  $1.30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。水样加标回收率 THg 为 110% ~ 121%,MeHg 为 98% ~ 116%;不同类型样品的实验测定过程中,分别对同一样品进行多次重复测定,水样 THg 和 MeHg 平行样测定的相对标准偏差均 < 8.5%。

1.5 数据处理

实验数据使用 Microsoft Excel 2007 作图并使用 SPSS 11.5 进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 养鱼区和对照区水体理化参数特征

本实验养鱼区和对照区水温并无明显差异。冬季,水温保持在  $10 \sim 11 \text{ }^\circ\text{C}$ ,处于混匀状态。夏季,由于水体热能传输不均匀引起冷热水体密度差异,出现热分层现象,10 m 以上达  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ ,10 ~ 60 m 为  $21 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温层,60 m 以下骤降,最低至  $13 \text{ }^\circ\text{C}$ 。水体整体呈中性偏碱性,冬季水体 pH 为 7.84,夏季 pH 为 7.6,在底层有降低的趋势,最低为 7,养鱼区与对照区没有差异。由图 1 可见,冬季 DO 浓度范围为  $7.87 \sim 13.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,平均含量  $10.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,从表层至底层略微降低。夏季 0 ~ 5 m 养鱼区 DO 浓度比对照区低,5 ~ 60 m 养鱼区与对照区差异

不大,平均值为  $6.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。夏季 60 m 以下 DO 浓度骤降,值为  $0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,呈厌氧状态。

由图 2 可知,冬季,TP 浓度为  $0.02 \sim 0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,TN 浓度为  $3.30 \sim 3.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。夏季 60 m 以上水体 TP 浓度为  $0.05 \sim 0.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,TN 浓度为  $3.31 \sim 4.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;60 m 向下 TP 剧增,含量高达  $0.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,而 TN 相反,低至  $0.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。养鱼区与对照区无明显差异。由图 3 可见,夏季 0 ~ 7 m 养鱼区和对照区 Chla 含量分别为  $1.2 \sim 23.8$  和  $2.8 \sim 63.4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,对照区比养鱼区高  $2.7 \sim 39.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,7 m 以下水体 Chla 含量很低。冬季 0 ~ 25 m 养鱼区和对照区 Chla 含量分别为  $1.8 \sim 21.5$  和  $3.4 \sim 21.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,对照区 Chla 含量比养鱼区高  $5 \sim 13.3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。由图 4 可见,乌江渡水库夏季 DOC 浓度为  $1.15 \sim 1.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,冬季为  $0 \sim 2.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。表层水 DOC 浓度较高,后逐渐降低,界面水含量高于底层水,养鱼区与对照区 DOC 分布规律无明显差异。相较于 2003 年的冬季的  $0.28 \sim 0.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和夏季的  $0.47 \sim 2.97 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (蒋红梅 2005),DOC 含量并无显著增加。

2.2 养鱼区和对照区不同形态汞的分布特征

由图 5 可见,冬季,0 ~ 65 m 养鱼区与对照区 THg 浓度差异不大,在  $1.65 \sim 5.44 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  范围,平均为  $2.91 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,对照区底部 80 m 处含量增至  $6.11 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ;养鱼区与对照区 DHg 及 RHg 含量差异不大,整个水系剖面 DHg 浓度为  $1.59 \sim 5.74 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,平均为  $2.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ;RHg 浓度为  $0.10 \sim 0.35 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,平均为  $0.23 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。夏季,0 ~ 65 m 养鱼区与对照区 THg 浓度差异不大,为  $1.49 \sim 2.66 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,平均为  $2.02 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,对照区底部 80 m 处 THg 浓度增至  $7.59 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ;养鱼区与对照区 DHg 及 RHg 含量差异不大,DHg 浓度为  $1.07 \sim 1.72$

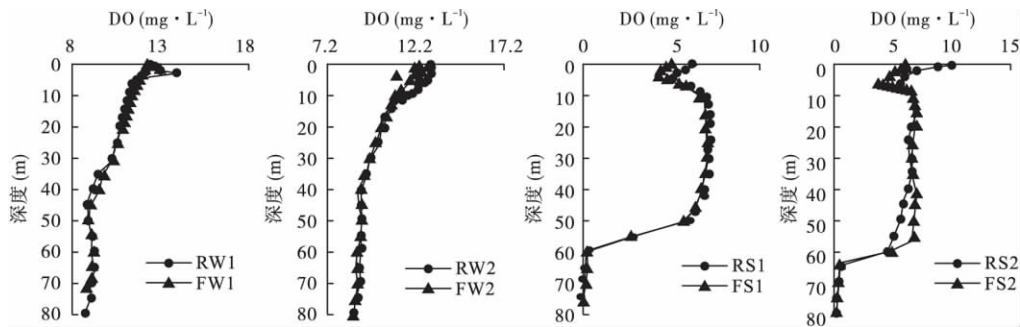


图 1 养鱼区与对照区氧含量随深度变化趋势  
Fig.1 Spatial distribution of DO in the fish culture sites and reference sites

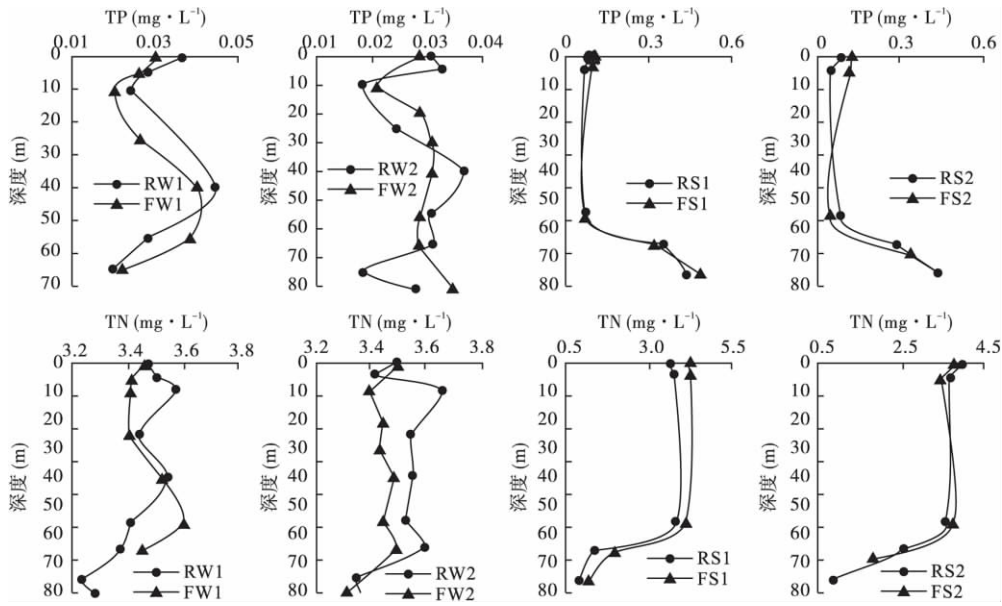


图2 养鱼区与对照区水体 TN、TP 含量随深度变化趋势  
Fig.2 Spatial distribution of TP , TN in the fish culture sites and reference sites

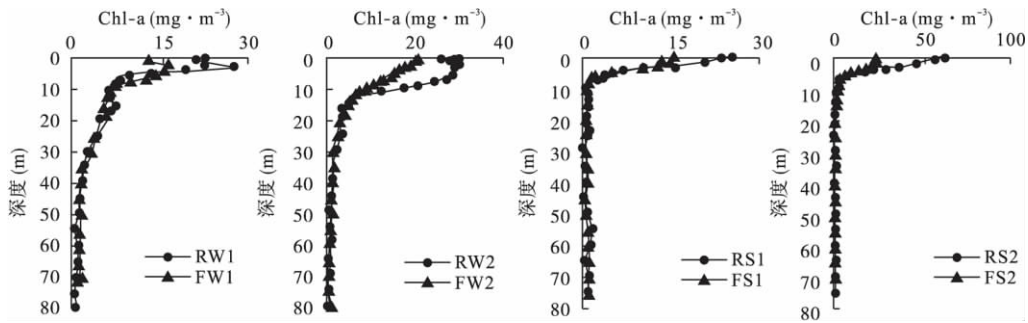


图3 养鱼区与对照区水体 Chl-a 含量随深度变化趋势  
Fig.3 Spatial distribution of chlorophyll a in the fish culture sites and reference sites

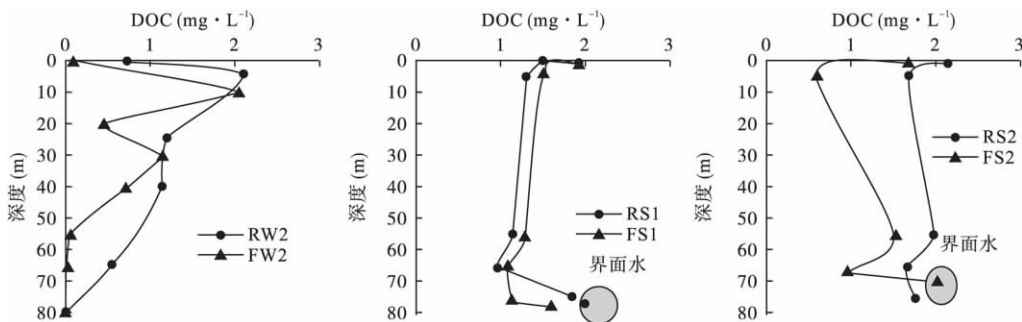


图4 养鱼区与对照区水体 DOC 含量随深度变化趋势  
Fig.4 Spatial distribution of DOC in the fish culture sites and reference sites

$\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均为  $1.33 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{RHg}$  浓度为  $0.13 \sim 0.24 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均为  $0.23 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 65 m 增加至  $0.48 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由图 5 可见, 冬季养鱼区与对照区  $\text{MeHg}$  及  $\text{DMeHg}$  含量差异不大,  $\text{MeHg}$  为  $0.05 \sim 0.15 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均为  $0.05 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{DMeHg}$

为  $0.01 \sim 0.09 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均为  $0.04 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。夏季养鱼区与对照区  $\text{MeHg}$  在  $0 \sim 65 \text{ m}$  时差异不大, 为  $0.02 \sim 0.04 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均为  $0.029 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 75 m 时对照区高达  $1.36 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 养鱼区与对照区  $\text{DMeHg}$  在  $0 \sim 65 \text{ m}$  差异不大, 为  $0.02 \sim 0.03 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均

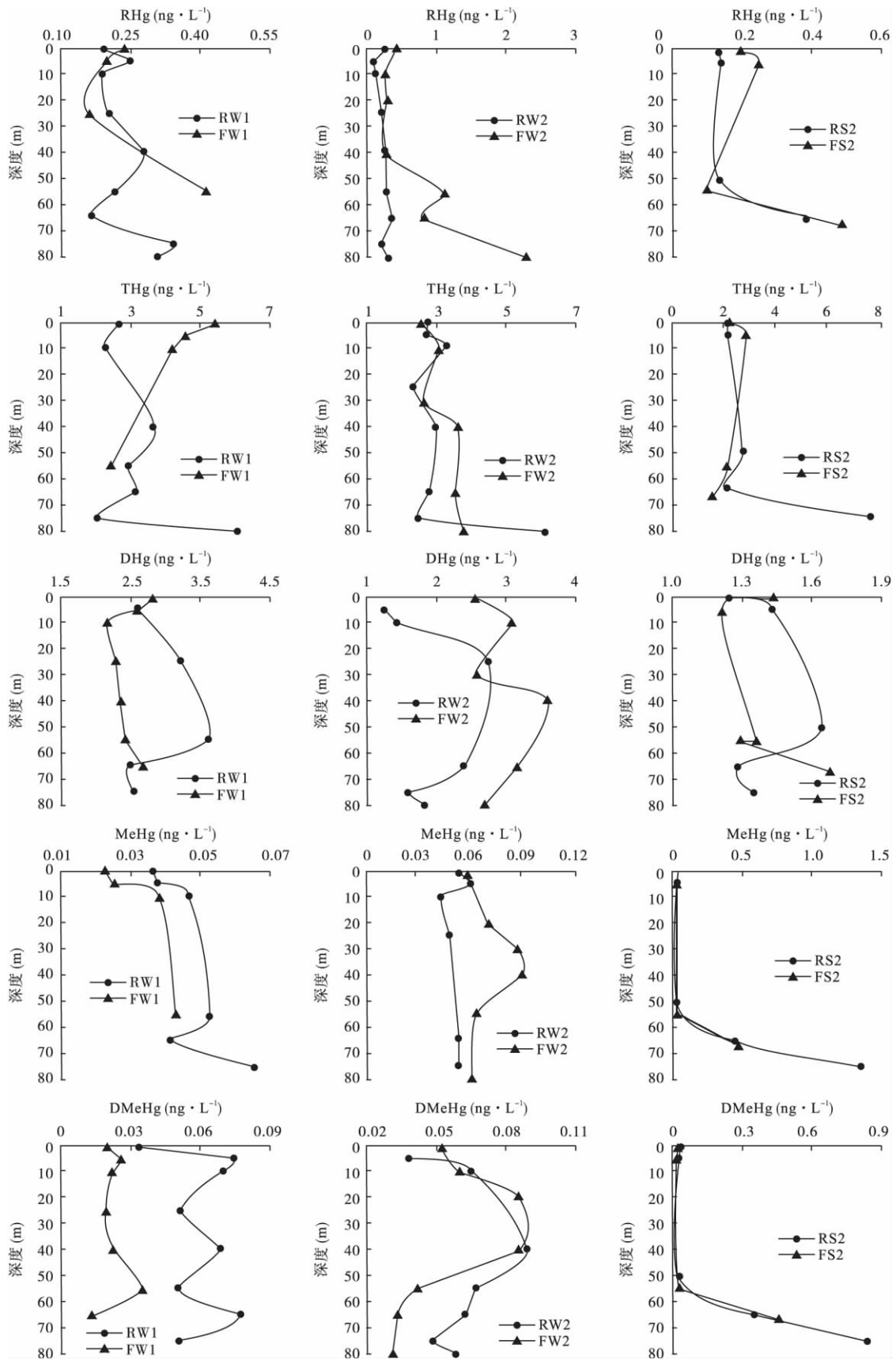


图5 养鱼区与对照区水体各形态汞随深度变化趋势  
 Fig.5 Spatial distribution of species Hg in the fish culture sites and reference sites

0.026 ng · L<sup>-1</sup>, 75 m 时对照区其含量增至 0.84 ng · L<sup>-1</sup>。

### 3 讨论

#### 3.1 网箱养鱼对水体基本理化参数的影响

温度主要通过影响微生物的活性, 从而影响生物甲基化产率。一般 32 °C 时 MeHg 产率最高, 低于 10 °C 或高于 90 °C 时汞的甲基化明显降低或完全停止 (Kotnik *et al.* 2002)。本次实验中夏季, 由于水体热能传输不均匀引起冷热水体密度差异, 出现热分层现象, 这种差异决定了水库内的水化学变化、物质地球化学循环、水生生物的时空分布等重要湖沼学过程 (Dynesius & Nisson, 1994; Chacon-Torres & Rosas-Monge, 1998; 王雨春等 2005)。由表 1 可知, 温度与 MeHg、DMeHg、TP 显著负相关, 与 TN 显著正相关, 可见温度对汞的地球化学循环造成了影响。通常认为, 酸性条件利于汞的甲基化, 碱性利于 DMeHg 的形成, pH 不仅直接影响汞的溶解度, 而且可通过影响有机物的组成影响汞的溶解 (Jackson *et al.* 1992; Kuo *et al.* 2006)。乌江渡水库水体整体

呈中性偏碱性, 最低至为 7, 利于 MeHg 的形成。

通常厌氧条件更利于汞的甲基化, 且 MeHg 在厌氧条件更稳定 (Olson & Cooper, 1976; Callister & Winfrey, 1986; Jackson *et al.* 1992; Matilainen *et al.*, 2001)。表层 DO 养鱼区低于对照区的原因主要为, 相较于对照区, 养鱼区养鱼活动产生的废弃悬浮物质较多, 不利于大气氧的溶解。且此类悬浮物对光照阻挡作用较强, 不利浮游植物生长, 进而浮游植物光合作用产生氧气便较少。而且养鱼区内鱼类的呼吸耗氧及网箱养殖所排出的废物中有机物质的分解耗氧, 使网箱区的 DO 低于对照区。由表 1 可见, DO 与温度呈显著正相关, 可见水体热分层阻断了表、底层水体的对流, 使得底层水体溶氧无法得到有效补偿。而有机质在水、沉积物界面降解进一步加重了水体氧消耗, 因此底层水体 DO 骤降。

#### 3.2 网箱养鱼对水体养鱼特征参数的影响

氮磷营养盐是生态系统的基础物质和能量来源, 营养盐限制直接影响浮游植物的初级生产力变化。有研究显示, 乌江渡水库网箱养鱼每年投放的饵料约 9409 t, 饵料最小损失率约 15%, 鱼体对饵料

表 1 夏季养鱼区与对照区各参数的 Pearson 相关系数

Table 1 Matrix of Pearson correlation coefficients for physico-chemical parameters in summer

	RHg	DHg	THg	DMeHg	MeHg	TN	TP	DOC	T	DO
DHg	0.299									
THg	-0.095	-0.135								
DMeHg	0.506	0.126	0.735*							
MeHg	0.368	0.054	0.835**	0.985**						
TN	-0.565	-0.168	-0.674*	-0.985**	-0.953**					
TP	0.667*	0.093	0.590	0.961**	0.920**	-0.965**				
DOC	-0.524	0.007	0.163	-0.029	0.059	0.198	-0.168			
T	-0.608	-0.261	-0.473	-0.881**	-0.824*	0.922**	-0.899**	0.264		
DO	-0.750*	-0.197	-0.387	-0.776*	-0.702	0.797**	-0.815**	0.477*	0.894**	
Depth	0.416	0.378	0.376	0.711*	0.644	-0.751**	0.713**	-0.201	-0.916**	-0.757**

\*\*  $P < 0.01$ , \*  $P < 0.05$ 。

表 2 冬季养鱼区与对照区各参数的 Pearson 相关系数

Table 2 Matrix of Pearson correlation coefficients for physico-chemical parameters in winter

	RHg	DHg	THg	DMeHg	MeHg	TN	TP	DOC	T	DO
DHg	0.153									
THg	0.054	-0.013								
DMeHg	-0.267	0.342	-0.202							
MeHg	0.269	0.139	-0.167	0.416						
TN	-0.266	-0.069	-0.293	0.206	-0.204					
TP	0.207	0.092	0.157	-0.036	-0.075	0.219				
DOC	-0.454	-0.126	-0.470	0.193	0.105	-0.039	-0.186			
T	-0.270	-0.149	-0.029	-0.211	-0.375	0.161	0.044	0.469		
DO	-0.352	-0.267	-0.134	-0.163	-0.343	0.220	-0.183	0.382	0.807**	
Depth	0.384*	0.047	0.199	0.039	0.301	-0.377*	0.131	-0.541*	-0.765**	-0.910**

\*\*  $P < 0.01$ , \*  $P < 0.05$ 。

的最大消化吸收率约 40% (彭良燕, 2000; 钟晓等, 2004; 孙嘉龙等, 2005)。截至目前, 网箱养鱼流失到水库中的饵料(鱼排泄物)约为 68400 t (孟博, 2011)。此外, 资料显示, 饵料氮含量为 4.5%, 磷含量为 2.3%, 目前因网箱养鱼进入到乌江渡水库的 TN 和 TP 分别高达 3078 t 和 1573.2 t (孙嘉龙等, 2005; 熊筱和袁雪, 2006)。

相对于 2006 年 8 月的 TP 含量  $0.013 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  与 9 月的 TP 含量  $0.006 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (熊筱和袁雪, 2006), 本研究 TP 含量有显著增加。而 TN 相对于 2006 年 8 月 ( $2.53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和 9 月 ( $2.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 数据则相差不大。由此可见, 养鱼确实造成氮磷营养盐的增加, TP 尤为明显。但水库水体自身的交换在养鱼区与对照区氮、磷含量无差异。夏季 TP 在 60 m 出现峰值则推测为沉积物中的磷向上覆水体释放造成, 由此也可推断养鱼带来的 TP 大部分蓄积于沉积物中。也有研究表明, 较高水温和厌氧环境利于沉积物磷的释放 (李家兵等, 2007)。在乌江渡水库底层水体恰好处于厌氧状态, 促进磷释放。而夏季 TN 的降低则推测在厌氧还原条件下发生反硝化作用, 一部分氮以  $\text{N}_2$  的形式释放, 造成 TN 的降低。由表 1 可知, TP 与 MeHg 呈显著正相关, 可见底层水体 TP 的增加为微生物活动提供充足的营养物质, 促进汞的甲基化。

Chl-a 含量在表层对照区高于养鱼区, 其原因推断为养鱼区养鱼活动产生废弃悬浮物质较多, 透明度下降, 浮游植物生长受光照限制, 从而养鱼区 Chl-a 低于对照区。相对于 2006 年 8、9 月 Chl-a 含量的  $3.9, 4.7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  (熊筱和袁雪, 2006), Chl-a 含量显著增加。可见养鱼活动造成的大量营养物质的流入, 造成浮游植物大量繁殖, 藻类的死亡和降解将导致水库内源有机质增加, 从而促进了无机汞的甲基化。并且水中藻类物质因对汞有强吸附作用 (Radway *et al.*, 2001), 而可能成为水体中汞的一个潜在储存库。这些吸附了大量汞的藻类可能随水流走, 迁移到水体的下游, 也可能沉入库底, 埋在沉积物中, 成为水体中潜在的二次汞污染源。

网箱养鱼流失到水库中约 68400 t (孟博, 2011) 的饵料(鱼排泄物), 造成了有机质的大量富集。有机碳可以通过刺激异养微生物的活性使汞的甲基化率增加, 腐殖酸或富里酸也可直接促进非生物甲基化率 (Olson & Cooper, 1976; Furutani & Rudd, 1980; Fjeld & Rognerud, 1993)。Miskimmin 等 (1992) 报

道, 天然水体中, 尽管 DOC 提高了 MeHg 在水体、沉积物和鱼体中的浓度, 但对沉积物中 MeHg 产率没有明显的影响。当 DOC 浓度过高时, 高浓度的有机物与无机汞络合, 可能造成 MeHg 产率减少 (Barkay *et al.*, 1997)。当 DOC 含量高于  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, MeHg 含量随 DOC 增加而增加,  $\text{Hg}^0$  随 DOC 增加而减少, 且高 DOC 因 pH 不同汞的甲基化影响不同, 低 DOC 低 pH 值则更利于汞的沉积 (Watras *et al.*, 1995)。相对于 2003 年的冬季的  $0.28 \sim 0.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和夏季的  $0.47 \sim 2.97 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (蒋红梅, 2005), DOC 含量并无显著增加。可见, 网箱养鱼带来的丰富有机碳大部分沉积, 而底部中性水体利于汞与 DOC 的络合, 可能降低 MeHg 的产率。但是底层有机质的降解势必造成 DO 的降低, 反而利于汞的甲基化, 且有机质刺激异养微生物的活性也会使汞的甲基化率增加。

### 3.3 养鱼区不同形态汞分布的影响因素

无机汞是汞甲基化的底物, 过低因底物缺乏影响甲基化, 过高则会对微生物产生毒害作用 (Holloway *et al.*, 2009)。本实验中, 不论夏季还是冬季对照区均出现底部 THg 含量升高的现象, 推测因为水库泄水活动及水库水体自身交换对底层水的扰动造成沉积物中颗粒态汞释放至上覆水体, 同时相对于养鱼区, 参照区可能蓄积了更多的吸附汞的藻类, 藻类中汞的再次释放, 必然导致 THg 含量增加, 且库心在泄水过程所受扰动较强, 因而库心(参照区)底部 THg 瞬间增加。此时 RHg 在底部增加, 则汞甲基化的底物增加, 从而促进汞甲基化。

由表 1 可见, 夏季 MeHg 及 DMeHg 和 THg 呈显著正相关, 造成底层 MeHg 突然增加的原因之一为底部 THg 的增加导致汞甲基化底物提高, 从而增加 MeHg 的含量。并且夏季 MeHg 及 DMeHg 和 TN、DO 及深度呈显著负相关, 与 TP 呈正相关。可见, 由于养鱼带来的丰富有机质降解及水体热分层造成的底部 DO 减少, pH 降低, 促进汞的甲基化。且养鱼带来的营养物质氮磷碳增加导致促进汞甲基化的微生物活性增加也是造成底部 MeHg 含量增高的因素之一。同时沉积物中 MeHg 的释放也会造成底层水 MeHg 含量增加。

对比往年乌江渡水库大坝水体数据(表 3)可见, 2007 年较 2003 年 THg、DHg 含量呈降低现象, RHg 及 MeHg 与 DMeHg 无显著变化。而 2007—2011 年各形态汞含量均无巨大变化。乌江渡水库

表3 历年乌江渡大坝各形态汞( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )含量

Table 3 Comparison of levels of species Hg during 2003–2011 in the Wujiangdu Reservoir

时间	RHg	DHg	THg	DMeHg	MeHg	参考文献
2003	0.2~0.7	7.1~8.4	8.5~9.7	0.43~0.79	0.58~1.08	蒋红梅 2005
2004-04	0.7~1.8	5.5~14.1	12.0~25.8	0.45~0.69	0.78~1.37	蒋红梅 2005
2004-07	0.3~1.3	1.8~5.1	6.1~11.9	0.12~0.67	0.47~1.67	蒋红梅 2005
2007	—	0.42~2.02	0.44~3.1	0.03~1.5	0.06~2.4	孟博 2011
2010-09	0.16~0.35	1.59~5.74	1.65~6.11	0.05~0.24	0.01~1.3	本研究
2011-03	0.13~0.48	1.07~1.72	1.49~7.59	0.02~0.84	0.02~1.36	本研究

养鱼始于1999年,在2005年开始繁盛,至2010年时大坝区养鱼已达极高的密度。但从MeHg含量的变化来看,养鱼活动并未极大促进MeHg的生成。而THg反而出现降低的现象,可能与其上游百花湖及红枫湖水库治理活动有关,使得输入乌江渡的THg含量降低。

综上所述,2007—2011年乌江渡水库水体中MeHg含量并无显著增加,虽然在这期间,即2005年开始网箱养鱼开始大面积地引入乌江渡,至2011年时大坝沿岸位置已经网箱密布。此段时间TP及Chla含量有明显增加,但是相较日趋繁盛的养鱼活动,MeHg含量并无显著变化,可见养鱼活动对MeHg的含量并无显著影响。养鱼区与参照区DMeHg、MeHg、RHg及DHg的含量并无明显差异。其他水质参数如T、pH、TN、TP、DOC等养鱼区与对照区也均无明显差异,造成此现象的原因归结于水库蓄水与泄水发电时对水库水体的扰动及水库自身水体的交换作用导致100 m范围内不会产生显著的差异。而THg含量在底部对照区高于水库两岸的养鱼区,则是由于水库泄水等活动造成沉积物颗粒态THg向水体释放,致使底层水体THg含量升高,并且库心受扰动较强且参照区藻类较多,携带汞也较多,因而对照区底层THg高于养鱼区。由于养鱼活动废弃悬浮物质较多导致养鱼区表层Chl-a因光照受限而小于对照区,从而Chl-a光合作用产生氧气减少;并且悬浮物阻挡使DO减少,从而养鱼区表层水体DO含量低于对照区。养鱼活动所投入的大量有机质及氮磷并未造成水体氮磷及DOC含量的剧增,而是沉降于沉积物中。季节因素对汞循环的影响很重要,夏季MeHg及DMeHg和THg、TP呈显著正相关,与T、DO、深度及TN呈负相关(表1、表2);冬季则不存在此现象。由此可见,夏季形成的水体的热分层现象对MeHg产生的影响非常大。分层导致底部水体底呈厌氧状态,利于汞的甲基化,同时利于沉积物磷的释放,也利于氮的反硝化作用。

#### 4 结论

养鱼活动带来了丰富的营养物质氮、磷、碳,且主要蓄积于沉积物中,丰富的营养物质造成藻类的繁殖,藻类对汞吸附并沉降使沉积物成为一个汞的储存库。沉积物中营养物质丰富,利于汞甲基化细菌等大量繁殖,并且有机质的降解消耗大量DO,这些均利于汞的甲基化。

由于水库自身的特殊性,如水库蓄水与泄水发电时对水库水体的扰动,水库自身水体的交换作用,水团的运动、降雨和水库取水对水体的影响,水体季节性热分层,上游供给等对MeHg的迁移转化影响非常重要,因而养鱼对水库生态系统中汞的地球化学影响要结合水库自身的特性综合分析。就目前的研究结果看,网箱养鱼对水库水体小尺度范围内汞的地球化学循环影响并不明显。

#### 参考文献

- 国家环境保护总局. 2002. 水和废水监测分析方法(第4版). 北京: 中国环境科学出版社.
- 蒋红梅, 冯新斌, 梁 琰, 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, 24(5): 568–571.
- 蒋红梅. 2005. 水库对乌江河流汞生物地球化学循环的影响(博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.
- 李家兵, 马雪艳, 孔建健. 2007. 福州第二饮用水水源地——山仔水库底泥中磷释放研究. 海峡科学, (6): 52–55.
- 孟 博. 2011. 西南地区敏感生态系统汞的生物地球化学过程及健康风险评价(博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.
- 彭良燕. 2000. 广安市全民水库死鱼原因探讨. 四川环境, 19(3): 1001–1004.
- 孙嘉龙, 晓 钟, 刘永霞, 等. 2005. 贵州省湖库网箱养鱼的污染现状分析. 贵州环保科技, 11(4): 30–37.
- 王雨春, 朱 俊, 马 梅, 等. 2005. 西南峡谷型水库的季节性分层与水质的突发性恶化. 湖泊科学, 17(1): 54–60.
- 筱 熊, 雪 袁. 2006. 乌江渡水库氮磷平衡计算及富营养



- 化评价. 贵州工业大学学报, **35**(6): 36-39.
- 闫海鱼, 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**(3): 1-13.
- 余方平, 孙忠, 郭远明, 等. 2006. 三门湾健跳网箱养鱼区营养盐的变化及水质现状评价. 浙江海洋学院学报(自然科学版), **25**(4): 402-406.
- 钟晓, 廖国华, 孙伟. 2004. 红枫湖、百花湖网箱养鱼对湖库水质的影响分析及水资源保护. 贵州师范大学学报(自然科学版), **22**(4): 34-38.
- Barkay T, Gillman M, Turner RR. 1997. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. *Applied and Environmental Microbiology*, **63**: 4267-4271.
- Calliset SM, Winfrey MR. 1986. Microbial methylation of mercury in upper Wisconsin River sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, **29**: 453-465.
- Chacon-Torres A, Rosas-Monge C. 1998. Water quality characteristics of a high altitude oligotrophic Mexican lake. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, **1**: 237-243.
- Dynesius M, Nilsson C. 1994. Fragmentation and flow regulation of river system in 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.
- Fjele E, Rognerud S. 1993. Use of path-analysis to investigate mercury accumulation in brown trout (*Salmo trutta*) in Norway and influence of environmental factors. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, **50**: 1158-1167.
- Furutani A, Rudd JWM. 1980. Measurement of mercury methylation in lake water and sediment samples. *Applied and Environmental Microbiology*, **40**: 770-776.
- Holloway JM, Goldhaber MB, Scow KM, et al. 2009. Spatial and seasonal variations in mercury methylation and microbial community structure in a historic mercury mining area, Yolo County, California. *Chemical Geology*, **267**: 85-95.
- Jackson RM, Gleoi JL, Cortes A, et al. 1992. Construction of a stable dimer of *Bacillus stearothermophilus* lactate-dehydrogenase. *Biochemistry*, **31**: 8307-8317.
- Kotnik J, Horvat M, Fajon V, et al. 2002. Mercury in small freshwater lakes: A case study: Lake Velenje, Slovenia. *Water, Air, and Soil Pollution*, **134**: 317-337.
- Kuo TH, Chang CF, Urba A, et al. 2006. Atmospheric gaseous mercury in northern Taiwan. *Science of the Total Environment*, **368**: 10-18.
- Matilainen T, Verta M, Korhonen H, et al. 2001. Behavior of mercury in soil profiles: Impact of increased precipitation, acidity, and fertilization on mercury methylation. *Water, Air, and Soil Pollution*, **125**: 105-120.
- Miskimmin BM, Rudd JWM, Kelly CA, et al. 1992. Influence of dissolved organic carbon, pH, and microbial respiration rates on mercury methylation and demethylation in lake water. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **49**: 17-22.
- Olson BH, Cooper RC. 1976. Comparison of aerobic and anaerobic methylation of mercuric-chloride by San Francisco Bay sediments. *Water Research*, **10**: 113-116.
- Radway JC, Wilde EW, Whitaker MJ, et al. 2001. Screening of algal strains for metal removal capabilities. *Journal of Applied Phycology*, **13**: 451-455.
- Wang BL, Liu CQ, Wang F, et al. 2008. The distributions of autumn picoplankton in relation to environmental factors in the reservoirs along the Wujiang River in Guizhou Province, SW China. *Hydrobiologia*, **598**: 35-45.
- Watras CJ, Morrison KA, Host JS, et al. 1995. Concentration of mercury species in relationship to other site-specific factors in the surface waters of Northern Wisconsin Lakes. *Limnology and Oceanography*, **40**: 556-565.

---

作者简介 冯彩艳,女,1986年生,硕士研究生,主要从事汞的生物地球化学循环研究。E-mail: fengcaiyan@mails.gyig.ac.cn  
责任编辑 魏中青

---