

(HUANJING KEXUE)

# ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第1期

Vol.36 No.1

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办

斜学出版社出版



# ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第1期 2015年1月15日

# 目 次

2012 任直禾典刑业化学运流过程由长三角典刑战市 0. 求循识别
2013 年夏季典型光化学污染过程中长三角典型城市 O <sub>3</sub> 来源识别 ············ 李浩, 李莉, 黄成, 安静宇, 严茹莎, ············· 黄海英, 王杨君, 卢清, 王倩, 楼晟荣, 王红丽, 周敏, 陶士康, 乔利平, 陈明华(1)
□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□
厦门冬春季大气 VOCs 的污染特征及臭氧生成潜势 徐慧,张晗,邢振雨,邓君俊(11)近10年海南岛大气 NO <sub>2</sub> 的时空变化及污染物来源解析 符传博,陈有龙,丹利,唐家翔(18)
$U$ 10 午两用岛人气 $NU_2$ 的时全受化及污染物术源胜价 ····································
稻草烟尘中有机碳/元素碳及水溶性离子的组成 ········· 洪蕾,刘刚,杨孟,徐慧,李久海,陈惠雨,黄柯,杨伟宗,吴丹(25)
气相色谱-脉冲氦离子化检测法(GC-PDHID)分析大气中分子氢(H <sub>2</sub> )浓度 ········· 栾天,方双喜,周凌晞,王红阳,张根(34)
小浪底水库影响下的黄河花园口站和小浪底站 $pCO_2$ 特征及扩散通量····································
夏李中国乐海生源有机航化初的分布及具影响因系研究 ····································
基于 Landsat 8 影像估算新安江水库总悬浮物浓度 ····································
温斯珺河流或水体污染时全分并特征及污染源识别
人类活动影响下水化学特征的影响:以西江中上游流域为例 于奭,孙平安,杜文越,何师意,李瑞(72)
太湖梅梁湾不同形态磷周年变化规律及藻类响应研究
即阳冽讥枳物叮转化心须万Ͳ行性及共对任例大杀受化的响应 ····················
影响件人刊流域人型肽們列彻杆洛结构的环境囚丁分析····································
小宇生用过柱对果例机帜彻戫生物群洛结构的影响 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
影响浑太河流域大型底栖动物群落结构的环境因子分析
水仕小很成小件的赋付形态及共时至文化
二峡库区中里农田小流域工模水的至间汀和特性 ************************************
二、医科·巴尔斯·伯克·巴尔斯·巴尔斯·巴尔斯·巴尔斯·巴尔斯·巴尔斯·巴尔斯·巴尔斯·巴尔斯·巴尔斯
小児余件刈二峡件区汨洛市工場中争本二中酸二丁酯内上復小静心迁移释放的影响 ····································
环境条件对三峡库区消落带土壤中邻苯二甲酸二丁酯向上覆水静态迁移释放的影响 宋娇艳,木志坚,王强,杨志丹,王法(143) 三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征
二昳件区用洛市工展中治胜性有机灰(DUM)吸収及火兀兀盾行伍
高洁,江韬,李璐璐,陈雪霜,魏世强,王定勇,闫金龙,赵铮(151) 即此始长左依察卿左机物(CDOM)的二维芒米,亚行用乙公托。 用 集集 艾芒耳 白苔 张佐松 乙族 圉(162)
舟山渔场有色溶解有机物(CDOM)的三维荧光-平行因子分析 ············· 周倩倩,苏荣国,白莹,张传松,石晓勇(163)太原市小店污灌区地下水中多环芳烃与有机氯农药污染特征及分布规律 ····································
人房中小百行催区地下小中多叶万冠三有饥孰仪到行朱行征及万甲戍伴····································
厦门杏林湾水系表层沉积物中 PAHs 分析与风险评估
厦门各种冯尔系表层讥似初中 PAHS 分析 与风险评估
大冶湖滨岸带重金属水-土迁移特征与风险评价 … 张家泉,李秀,张全发,李琼,肖文胜,王永奎,张建春,盖希光(194)
快盐絮凝法从阳宗海湖水中除砷研究与现场扩大试验····································
状盆系凝冶从阳示海湖水中陈岬湖先马块坳10人试验 ····································
以相与化肿泪入肿直动与化胶姆皿泪刃形 A 的研究
现似氧化物化百物同双氧化阵肝归换从即 A 的明九
一件约不级不足形映列不中四个系的吸附切允
铋银氧化物混合物高效氧化降解四溴双酚 A 的研究
网组取·同项工发音评形成机闸及对三氧石种的规则
是一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个
FISH-NanoSIMS 技术在环境微生物生态学上的应用研究
微囊藻毒素-LR 对恶臭假单胞菌细胞活性和表面特性的影响 邓庭进,叶锦韶,彭辉,刘芷辰,刘则华,尹华,陈烁娜(252)
微生物除臭剂的筛选、复配及其除臭条件的优化
舟山青浜岛水体及海产品中有机氯农药的分布和富集特征
·····································
四川凉山藏蠡青小年斗发中名氯醛苯污染水平的研究
铜
铜、毒死蜱单一与复合暴露对蚯蚓的毒性作用
洋河流域不同土地利用类型土壤硒(Se)分布及影响因素 ··· 商靖敏,罗维,吴光红,徐兰,高佳佳,孔佩儒,毕翔,程志刚(301)
不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究 吴烈善,曾东梅,莫小荣,吕宏虹,苏翠翠,孔德超(309)
畜禽粪便有机肥中 Cu、Zn 在不同农田土壤中的形态归趋和有效性动态变化 … 商和平,李洋,张涛,苏德纯(314)
华南某市生活垃圾组成特征分析 张海龙,李祥平,齐剑英,陈永亨,方建德(325)
生物沥浸耦合类 Fenton 氧化调理城市污泥 刘昌庚,张盼月,蒋娇娇,曾成华,黄毅,徐国印(333)
基于平面波导型荧光免疫传感器的双酚 A 检测适用性研究 ················ 徐玮琦,张永明,周小红,施汉昌(338)
一种新型"Turn-on"荧光探针用于硫化氢可视化检测····································
典型黄土区油松树干液流变化特征分析 张涵丹,卫伟,陈利顶,于洋,杨磊,贾福岩(349)
利用巨藻发酵联产氢气与挥发性有机酸的研究 赵晓娴, 范晓蕾, 郭荣波, 薛志欣, 杨智满, 袁宪正, 邱艳玲(357)
人工纳米颗粒在水体中的行为及其对浮游植物的影响 李曼璐,姜玥璐(365)
《环境科学》征订启事(251) 《环境科学》征稿简则(294) 信息(236,243,273,300)
( · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

# 三峡库区农林畜复合小流域水体汞的时空变化特征

赵铮1,王娅1,木志坚1,2,3,王定勇1,2,3\*

(1. 西南大学资源环境学院,重庆 400715; 2. 重庆市三峡库区农业面源污染控制工程技术研究中心,重庆 400716; 3. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室,重庆 400716)

摘要:以三峡库区中农、林、畜均有分布的典型小流域为对象,于 2013 年 3 月 ~ 2014 年 3 月对流域内不同类型水体总汞 (THg)和甲基汞(TMeHg)时空变化进行为期 1 a 的系统研究. 结果表明,研究区水体 THg 浓度范围为 9.95 ~ 15.26  $ng \cdot L^{-1}$ ,均值为 $(11.95 \pm 1.87)$   $ng \cdot L^{-1}$ ,不同水体 THg 浓度大小为裸地 > 养殖废水 > 林地 > 农林混交 > 井水; TMeHg 浓度范围为 0.120 ~ 0.441  $ng \cdot L^{-1}$ ,均值为 $(0.232 \pm 0.099)$   $ng \cdot L^{-1}$ ,不同水体 TMeHg 浓度大小为养殖废水 > 农林混交 > 林地 > 裸地 > 井水. 井水 THg 和 TMeHg 均以溶解态为主要存在形态,而其余水体 THg 和 TMeHg 则主要以颗粒形态存在. 不同类型水体 THg 浓度分布均表现为冬春季高于夏秋季,而 TMeHg 变化则较为复杂,人类活动和气象原因(气温、降雨量等)是造成 THg 和 TMeHg 时空分布差异的主要原因.

关键词:汞; 甲基汞; 时空分布; 流域; 三峡库区

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)01-0136-07 DOI: 10.13227/j. hjkx. 2015.01.018

# Temporal and Spatial Variation of Mercury in Water of Agro-forestry and Livestock Compound Watershed in the Three Gorges Reservoir Area

ZHAO Zheng<sup>1</sup>, WANG Ya<sup>1</sup>, MU Zhi-jian<sup>1,2,3</sup>, WANG Ding-yong<sup>1,2,3\*</sup>

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Engineering Research Center for Agricultural Non-point Source Pollution Control in the Three Gorges Reservoir Area, Chongqing 400716, China; 3. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: The temporal and spatial distribution of mercury (Hg) in four different sources of stream (aquaculture wastewater, bare land, forestry land and agro-forestry land) and well water of an agro-forestry and livestock compound watershed in the Three Gorge Reservoir region was studied during the period from March 2013 to March 2014. The total mercury (THg) concentrations ranged 9. 95-15. 26  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$  with an average of (11. 95 ± 1.87)  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the THg concentration decreased in the order of bare land > aquaculture wastewater > forestry land > agro-forestry land > well water. The total methylmercury (TMeHg) concentrations ranged 0. 120-0. 441  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$  with an average of (0. 232 ± 0.099)  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the TMeHg concentration decreased in the order of aquaculture wastewater > agro-forestry land > forestry land > bare land > well water. THg and TMeHg in well water were both dominated by the dissolved fraction, whereas for other sources of stream, the particulate phase accounted for the major fraction of THg and TMeHg. The THg concentrations in winter and spring were significant higher than those in summer and fall, however, no obvious seasonal trend of TMeHg distribution was observed. Comprehensive analysis showed human activities and weather conditions such as air temperature and precipitation etc. were the main reasons for the difference of temporal and spatial distribution of THg and TMeHg.

Key words: mercury; methylmercury; temporal and spatial distribution; watershed; Three Gorges Reservoir region

汞在环境介质(大气、土壤、水体等)中分布、迁移、转化等行为是环境汞问题研究的重点课题,目前国内外在这方面已经开展一些研究,但多关注于湖泊/水库生态系统<sup>[1~5]</sup>,且集中在有点源污染的区域<sup>[6~10]</sup>,然而对未受到直接污染的陆生流域水体开展的研究工作十分有限<sup>[11,12]</sup>.三峡水库是举世瞩目的特大调节型水库,整个库区由一系列小流域构成,流域水体多直接进入水库水体,对水库水质环境具有直接影响,因此,研究汞在三峡库区陆生流域水体的地球化学过程具有重要意义.但目前仅有对水库水体<sup>[13]</sup>、鱼体<sup>[14]</sup>、消落带土壤汞浓度的调查研究<sup>[15]</sup>,亟待加强针对库区陆生流域水体方面的研

究. 因此,本研究以库区典型农林畜复合流域水体为对象,探讨了不同类型水体总汞和甲基汞浓度的时空分布特征,以期为三峡水库环境汞研究提供新的知识积累,为进一步研究汞的全球生物地球化学循环演化规律提供基础数据.

收稿日期: 2014-06-13; 修订日期: 2014-07-18

基金项目: 国家 重点 基础 研究 发展 规划 (973) 项目 (2013CB430004); 国家自然科学基金项目(41373113, 41173116)

作者简介: 赵铮(1986~),男,博士研究生,主要研究方向为界面化 学过程, E-mail:for-avoid@163. com

\* 通讯联系人, E-mail:dywang@ swu. edu. cn

### 1 材料与方法

#### 1.1 研究区概况

研究区位于三峡库区移民重镇南沱镇(29°51′N,105°35′E),地处三峡库区经济走廊的轴心点上,交通、通讯、商贸发达,是涪陵东部重要的物资集散地.海拔为159~664 m,气候属中亚热带湿润季风气候,相对湿度为79%,年均气温18℃、降水量1072 mm,但夏秋高温伏旱较为严重.土壤为紫色沙壤土,pH5.5~6.5,土层厚度30~40 cm,土壤肥力较贫瘠.该镇以农业资源为主,现已发展为闻名川渝的龙眼故乡、重庆市生猪繁殖基地和三峡库区

生态屏障育苗基地,整个流域形成农业、畜禽养殖 和苗圃培育结合的产业格局.

#### 1.2 样品采集

根据流域水系分布特征,于2013年3月至2014年3月分别采集流域内不同类型水体(2014年3月因降雨量少,沟渠无流动水,因此未采集样品),采样点基本信息见表1. 水样采集后取出部分现场过滤(0.45 μm, Millipore, USA)用于测量溶解态总汞和溶解态甲基汞,未过滤和过滤后水样均放置于经超净处理<sup>[16]</sup>的硼硅玻璃瓶中,按0.5%比例加入超纯盐酸酸化,双层保鲜袋包裹,避光冷藏保存,两周内测定完毕.

表 1 采样点基本特征

Table 1 Basic characteristics of sampling sites in the studied watershed

采样点编号	经纬度	水体类型	所属区域	样品数(n)
NT 1	107°30′31″E, 29°51′43″N	自然沟渠	养殖废水	3
NT 2	107°30′35″E, 29°51′28″N	自然沟渠	养殖废水	3
NT 3	107°28′52″E, 29°51′11″N	人工沟渠	林地	3
NT 4	107°29′14″E, 29°50′52″N	人工沟渠	林地	3
NT 5	107°29′16″E, 29°51′3″N	人工沟渠	裸地	3
NT 6	107°29′09″E, 29°51′43″N	井水	农田	3
NT 7	107°29′07″E, 29°51′02″N	井水	裸地	3
NT 8	107°28′46″E, 29°51′20″N	井水	农田	3
NT 9	107°28′36″E, 29°51′25″N	人工沟渠	农林混交	3
NT 10	107°28′46″E, 29°51′12″N	人工沟渠	农林混交	3

## 1.3 样品分析与统计方法

水样总汞(THg)、溶解态汞(DHg)、活性汞(RHg)的测定采用两次金汞齐-冷原子荧光光谱法[17];总甲基汞(TMeHg)和溶解甲基汞(DMeHg)的测定采用蒸馏-乙基化结合 GC-CVAFS 法[18].颗粒态汞(PHg)=THg-DHg;颗粒态甲基汞(PMeHg)=TMeHg-DMeHg.样品的分析数据统计分析采用 SPSS 16.0 软件进行.

### 1.4 质量控制

分析过程中的质量控制采用空白试验、平行样控制及加标回收率, THg 和 MeHg 空白分别为 0. 045  $\rm ng \cdot L^{-1}$  和 0. 009  $\rm ng \cdot L^{-1}$ ; 加标回收率为 80%~ 120%; 并对 5%的样品进行重复测定, 相对标准偏差 < 10%.

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 不同类型水体总汞时空分布特征

## 2.1.1 不同类型水体总汞空间分布特征

研究区各监测点不同形态汞浓度如图 1, THg 浓度范围为 9.95 ~ 15.26  $ng \cdot L^{-1}$ ,均值为(11.95 ± 1.87)  $ng \cdot L^{-1}$ . 井水颗粒态汞占总汞比例(% PHg)

为 46. 42% ±0. 44%,其余水体% PHg 为 61. 20% ± 2. 25%,表明井水中汞主要以溶解态存在,而其余水体主要以颗粒态汞存在. 不同类型水体总汞浓度表现为裸地 [ (14. 71 ± 8. 42 )  $\operatorname{ng·L^{-1}}$ ] > 养殖废水 [ (13. 06 ± 6. 94 )  $\operatorname{ng·L^{-1}}$ ] > 林地 [ (12. 30 ± 5. 83 )  $\operatorname{ng·L^{-1}}$ ] > 农林混交 [ (11. 90 ± 5. 78  $\operatorname{ng·L^{-1}}$ )] > 井水 [ (10. 07 ± 5. 07 )  $\operatorname{ng·L^{-1}}$ ] (图 2 ). 总体而言,研究区水体 THg 浓度比未受污染的河流要高 [11,19],但满足国家生活饮用水标准 (1000  $\operatorname{ng·L^{-1}}$ ) [20] 及地下水环境质量 I 类标准 ( $\leq$  50  $\operatorname{ng·L^{-1}}$ ) [21],可供流域内居民日常生活需要.

井水(地下水)是流域居民的主要饮用水源,其 汞浓度直接关乎居民的饮用水安全. 较之其他研究,研究区井水 THg 浓度较高<sup>[22,23]</sup>,但与本课题组 对长江北岸农田流域中地下水浓度测定相当 [(11.61±8.43) ng·L<sup>-1</sup>]. 研究区位处我国川东南 高汞背景区,地质来源可能是导致井水汞浓度偏高 的主要原因;此外,降雨、径流等作用也会促进汞 向土壤深层迁移而污染地下水<sup>[24]</sup>,因此地下水浓度 低于地表径流水体. 而地表水(沟渠径流)主要汇集 上游水体以及地表径流,其 THg 浓度均值为(12.99 ±6.74) ng·L<sup>-1</sup>. 由于特殊的地质背景和人为汞释放(如居民煤炭燃烧),地表径流中总汞浓度较背景区有一定升高<sup>[25]</sup>,但明显低于位于同一地质背景下汞污染区<sup>[26]</sup>,表明研究区并未受到严重的人为汞污染. 研究区土质为紫色沙壤土,pH 值 5.5~6.5,有

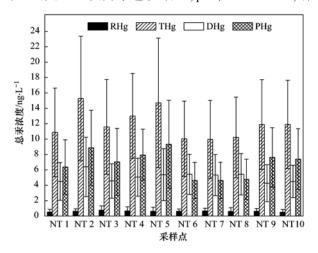


图 1 研究区各采样点水体总汞空间分布特征

Fig. 1 Spatial distribution of THg in the sampling sites

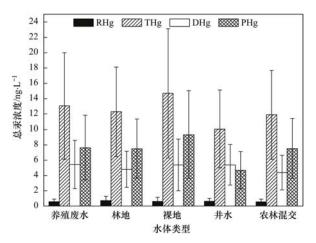


图 2 研究区不同类型水体总汞分布特征

Fig. 2 Distribution of THg in different water types

机质含量低,土壤土层薄、水力停留时间短,这些特性均不利于汞在流域内土壤的存留<sup>[27,28]</sup>,引起土壤汞向邻近沟渠释放,导致地表径流水体中总汞浓度偏高.

由于各沟渠采样点位置及周围耕作条件的不同, 不同采样点汞浓度不同(图1). 采样点 NT5 所在区 域之前种植水稻,但目前正开发用于苗木培育,施工 期间地表无植被覆盖,也无相应的水土保持措施,在 施工过程和偶发降雨事件中引起土壤汞随径流进入 沟渠,导致该区域水体汞浓度升高. 采样点 NT1 和 NT2 采集于生猪养殖废水排放沟渠,有研究表明畜禽 养殖中生猪污染指数最高[29],其中汞浓度可达 μg·L-1数量级,远高于自然水体汞浓度,因此该采样 点较高的总汞浓度可能是未经处理的养殖废水直接 排放所致. 林地和农林混交区域汞浓度相当,但明显 高于已报道的森林地区,原因是林地和农林混交区域 虽然林木较为茂盛(尤其是林地),但由于林地经常出 售苗木并重新种植新苗木,而农林混交区域农业活动 较为频繁,导致水体中汞浓度升高,Fostier等[30]也发 现自然森林区域溪水中汞浓度(2.5 ng·L-1)远低于 受到干扰的地区(8.9  $\operatorname{ng} \cdot \operatorname{L}^{-1}$ ).

相关分析表明,研究区不同类型水体中溶解态 汞和颗粒态汞均与总汞呈极显著正相关(r为 0.875~0.992, P<0.01)(表 2). 因此区域内水体总汞的浓度不仅取决于颗粒态汞浓度,还受溶解态汞浓度所影响. 此外,本研究水体中溶解态汞与溶解性有机碳并无显著相关(P>0.05),这与 Mierle 等[31]以及 Watras 等[32]研究结果相反,但与中国乌江[1]和美国 Carson 河[7]的研究结果一致. 造成此现象的原因可能是研究区水体呈碱性,溶解有机碳含量较低,使得 Hg-DOC 络合作用小,一部分溶解态汞有可能会进行转化和被水生生物吸收[11].

表 2 研究区水体不同形态汞相关性分析1)

Table 2 Correlation analysis of mercury species in the studied watershed

DMeHg ). 946 **	PMeHg 0. 984 **	DMeHg 0. 835 **	PMeHg 0. 989 **	DMeHg 0. 663 **	PMeHg 0. 990 **	DMeHg 0. 993 **	PMeHg 0. 987 **	DMeHg 0. 906 **	PMeHg 0. 996 **
DMeHg	PMeHg	DMeHg	PMeHg	DMeHg	PMeHg	DMeHg	PMeHg	DMeHg	PMeHg
		B	DM II	D. 1. T.	DM II	D. 1. 1.	D3 5 TT	D. 1. 1.	DM II
). 927 **	0. 957 **	0. 895 **	0. 963 **	0. 875 **	0. 958 **	0. 992 **	0. 991 **	0. 894 **	0. 966 **
DHg	PHg	DHg	PHg	DHg	PHg	DHg	PHg	DHg	PHg
养殖废	水	林县	也	裸地	也	井z	k	农林	混交
	DHg		DHg PHg DHg	DHg PHg DHg PHg	DHg PHg DHg PHg DHg	DHg PHg DHg PHg DHg PHg	DHg PHg DHg PHg DHg DHg	DHg PHg DHg PHg DHg PHg	DHg PHg DHg PHg DHg PHg DHg DHg

1) \* \*表示 P < 0.01

#### 2.1.2 不同类型水体总汞时间变化特征

研究区水体中总汞浓度年内变化范围为  $2.07 \sim 31.85 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,低值点出现在 5 月和 10 月,高值点则

出现在1月、2月和4月(图3),季节变化为冬、春季较高,夏、秋季较低(图4).一方面夏、秋季丰水期充裕雨水对 THg 起到了稀释作用;另一方面冬、春

季民用燃煤所导致的大气汞沉降,使得水体中汞浓度相对于夏、秋偏高.以煤作为生活和工业主要能源造成了重庆地区大气受到了相当程度的汞污染,冬季大气沉降汞在春季随地表径流进入沟渠,造成冬春季汞含量升高.此外,不同类型水体总汞浓度夏秋季节总汞浓度变异系数(夏季 8.25%,秋季 17.81%)低于冬春季节(春季 28.22%,冬季 28.14%),由于冬春季降雨量低,水体汞浓度受人为活动影响更为强烈,因此受人为活动影响严重的水体汞浓度更高(如养殖废水),因此各水体汞浓度差异较大;而夏秋季降雨量大,可对水体汞进行稀释和缓冲,造成各水体汞浓度无显著差异.

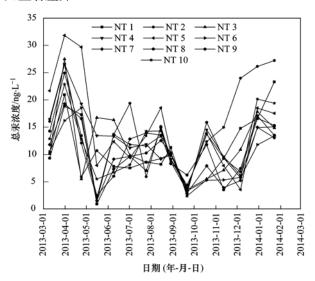


图 3 研究区各采样点水体总汞时间变化特征

Fig. 3 Temporal variation of THg in the sampling sites

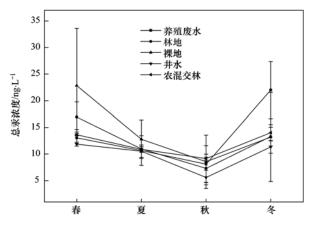


图 4 研究区不同类型水体总汞时间变化特征

Fig. 4 Seasonal variation of THg in different water types

# 2.2 不同类型水体甲基汞时空分布特征

## 2.2.1 不同类型水体甲基汞空间分布特征

研究区地表径流中总甲基汞浓度范围为 0.120 ~ 0.441 ng·L<sup>-1</sup>,流域均值为( $0.232\pm0.099$ )

ng·L<sup>-1</sup>(图 5),较之毗邻的江河系统<sup>[33]</sup>和其他地区研究结果<sup>[34]</sup>,流域水体甲基汞含量稍高. 各类型水体甲基汞浓度分布特征表现为养殖废水[(0.301 ± 0.259) ng·L<sup>-1</sup>] > 农林混交[(0.265 ± 0.280) ng·L<sup>-1</sup>] > 林地[(0.238 ± 0.200) ng·L<sup>-1</sup>] > 裸地[(0.203 ± 0.148) ng·L<sup>-1</sup>] > 井水[(0.123 ± 0.118) ng·L<sup>-1</sup>](图 6),甲基化率也表现出同样的分布趋势. 与总汞类似,井水甲基汞以溶解态为主(57.58%),其余水体则以颗粒态为主.

由于养殖废水富含有机质和营养盐等,未经处理排放至天然沟渠中导致沟渠水体富营养化严重,进而造成水体一系列物理化学性质的改变,引起甲基汞浓度升高<sup>135,36]</sup>,因此养殖废水甲基汞浓度和甲基化率均为最高. 林地和农林混交区域相较于裸地,地表覆盖度高,蓄水能力强,导致沟渠水体甲基汞浓度增加. 裸地区域水体总汞含量最高,但土壤土层薄,水力停留时间短,有机质含量低,这些条件均不利于甲基汞的形成和存留<sup>[27,28]</sup>,因此甲基汞浓度和甲基化率均较低.

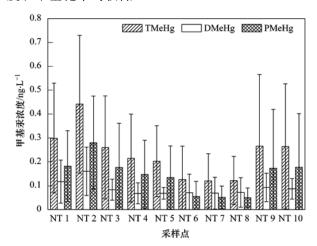


图 5 研究区各采样点水体甲基汞空间分布特征

Fig. 5 Spatial distribution of MeHg in the sampling sites

虽然通常认为活性汞不稳定且易于甲基化<sup>[37]</sup>,但在本研究中不同类型水体甲基汞与 RHg 间并未表现出显著的相关关系(*P* > 0.05),此外,甲基汞与 THg 和 DHg 间也未表现出显著的正相关关系(*P* > 0.05). 水生系统中甲基汞浓度并不与无机汞浓度呈简单的函数关系<sup>[38]</sup>,甲基汞的来源主要分为内源汞和外源汞,内源汞主要是在微生物的作用下无机汞在沉积物中生成甲基汞<sup>[28]</sup>,因此甲基汞的浓度主要与可促进汞甲基化细菌活性以及提高汞生物可利用性的环境条件相关联<sup>[39]</sup>,因此汞的甲基化过程在一定程度上并未与无机汞的绝对丰度相耦合. 颗粒

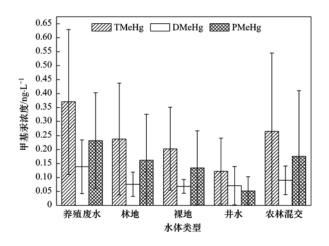


图 6 研究区不同类型水体甲基汞分布特征

Fig. 6 Distribution of MeHg in different water types

态甲基汞和溶解态甲基汞与总甲基汞的均呈现极显著正相关(表2),表明在研究区甲基汞迁移由一个吸附-解析平衡反应所控制,不仅取决于颗粒态甲基汞的直接迁移转运,还受到颗粒物上甲基汞解析并进入溶解相过程的影响<sup>[40]</sup>.

#### 2.2.2 不同类型水体甲基汞时间变化特征

研究区不同类型水体甲基汞的时间变化特征如图 7 和图 8,表明各类型水体 TMeHg 浓度在时间上的变化不具一致性. 且与总汞季节变化趋势不同,研究区不同类型水体甲基汞浓度季节变化差异较大. 林地和养殖废水表现为春季最高,夏秋冬无明显差异(图 8). 林地甲基汞来源主要为降雨和内源产生,而养殖废水甲基汞来源除降雨外,高汞高营养盐输入所带来的高无机汞甲基化率对径流中甲基汞浓度也具有重要影响. 冬季沉降至地表以及内源生

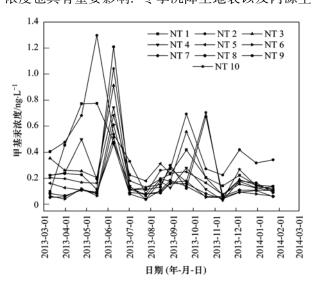


图 7 研究区各采样点水体甲基汞时间变化特征

Fig. 7 Temporal variation of MeHg in the sampling sites

成的甲基汞在春季降雨径流携带下进入沟渠,造成养殖废水和林地水体甲基汞浓度升高. 冬季温度较低,微生物活性低,不利于无机汞甲基化,因此虽然总汞浓度较高但甲基汞浓度较低;夏秋较低的甲基汞浓度则可归为降雨及其导致的径流对甲基汞的稀释作用. 农林混交区域、裸地和井水甲基汞季节变化表现为春冬较低、夏秋较高的趋势,井水受降雨量及其径流影响较之其他类型水体较弱,因此在适合无机汞甲基化的夏秋季节甲基汞浓度升高;农林混交区域和裸地相较林地区域,地表覆盖度低,受降雨及其径流影响强烈,夏秋降雨量大而加大了地表径流对土壤的冲刷,虽然土壤截获了一部分来自雨水中甲基汞,但与此同时,也促进了土壤中甲基汞的溶出,以及携带着甲基汞的土壤颗粒物的流失[41].

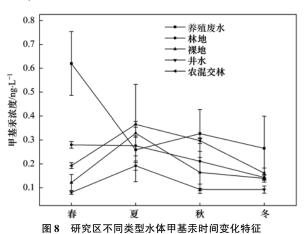


Fig. 8 Seasonal variation of MeHg in different water types

## 3 结论

- (1)研究区水体总汞和甲基汞浓度范围分别为 9.95~15.26  $\operatorname{ng·L^{-1}}$  和 0.120~0.441  $\operatorname{ng·L^{-1}}$  ,均值 分别为(11.95 ± 1.87)  $\operatorname{ng·L^{-1}}$  和(0.232 ± 0.099)  $\operatorname{ng·L^{-1}}$  并水总汞和甲基汞均以溶解态为主要存在 形态,而其余水体则主要以颗粒形态存在.
- (2)研究区水体总汞浓度空间差异表现为裸地 水体>养殖废水>林地水体>农林混交区域>井 水,不同类型水体总汞浓度分布均表现为冬春季高 于夏秋季. 甲基汞浓度空间差异表现为养殖废水> 农林混交>林地>裸地>井水,林地水体和养殖废 水表现为春季最高,夏秋冬无明显差异;农林混交 区域、裸地水体和井水甲基汞季节变化表现为春冬 较低、夏秋较高.
- (3)研究区地表覆盖类型、人类活动(农业活动、畜禽养殖、苗木培育、煤炭燃烧)、气象条件 (气温、降雨量)、地质背景等是影响总汞、甲基汞

## 时空分布特征的主要原因.

#### 参考文献:

- [1] 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, 2005.
- [2] Kainz M, Telmer K, Mazumder A. Bioaccumulation patterns of methyl mercury and essential fatty acids in lacustrine planktonic food webs and fish[J]. Science of the Total Environment, 2006, 368(1): 271-282.
- [3] 孟博, 冯新斌, 陈春宵, 等. 乌江流域不同营养水平水库水体中汞的含量和形态分布[J]. 生态学杂志, 2011, **30**(5): 951-960
- [4] Drevnick P E, Engstrom D R, Driscoll C T, et al. Spatial and temporal patterns of mercury accumulation in lacustrine sediments across the Laurentian Great Lakes region [J]. Environmental Pollution, 2012, 161: 252-260.
- [5] Curtis L R, Morgans D L, Thoms B, et al. Extreme precipitation appears a key driver of mercury transport from the watershed to Cottage Grove Reservoir, Oregon [J]. Environmental Pollution, 2013, 176: 178-184.
- [6] Lacerda L D, Pferffer W C, Marins R V, et al. Mercury dispersal in water, sediments and aquatic biota of a gold mining tailing deposit drainage in Pocone, Brazil[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1991, 55(3-4): 283-294.
- [7] Bonzongo J C, Heim K J, Warwick J J, et al. Mercury levels in surface waters of the Carson River-Lahontan Reservoir system, Nevada: influence of historic mining activities [ J ]. Environmental Pollution, 1996, 92(2): 193-201.
- [8] Bonzongo J C, Lyons W B, Hines M E, et al. Mercury in surface waters of three mine-dominated river systems: Idrija River, Slovenia; Carson River, Nevada; and Madeira River, Brazilian Amazon [J]. Geochemistry, Exploration, Environment, Analysis, 2002, 2(2): 111-119.
- [9] Hines M E, Horvat M, Faganeli J, et al. Mercury biogeochemistry in the Idrija river, Slovenia, from above the mine into the gulf of Trieste [J]. Environmental Research, 2000, 83 (2): 129-139.
- [10] Fisher J A, Jacob D J, Soerensen A L, et al. Riverine source of Arctic Ocean mercury inferred from atmospheric observations [J]. Nature Geoscience, 2012, 5(7): 499-504.
- [11] 郑伟, 康世昌, 冯新斌, 等. 西藏雅鲁藏布江表层水中汞的 形态与空间分布特征[J]. 科学通报, 2010, **55**(20): 2026-2032.
- [12] Warner K A, Bonzongo J C J, Roden E E, et al. Effect of watershed parameters on mercury distribution in different environmental compartments in the Mobile Alabama River Basin, USA[J]. Science of the Total Environment, 2005, 347 (1-3): 187-207.
- [13] 李萍. 三峡库区典型消落带水体中汞的时空分布[D]. 重庆: 西南大学, 2013.
- [14] 徐小清,丘昌强,邓冠强,等.三峡库区汞污染的化学生态效应[J]. 水生生物学报,1999, **23**(3):197-203.
- [15] 张成,陈宏,王定勇,等.三峡库区消落带土壤汞形态分布

- 与风险评价[J]. 环境科学, 2014, 35(3): 1060-1067.
- [16] Baeyens W. Speciation of mercury in different compartments of the environment [J]. TrAC trends in Analytical Chemistry, 1992, 11(7): 245-254.
- [17] U S EPA. Method 1630; methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry [S]. Washington, U. S. Environmental Protection Agency, 1998. 1-55.
- [18] U S EPA. Method 1631, revision E; mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry [S]. Washington, U. S. Environmental Protection Agency, 2002. 1-46.
- [19] Benoit J M, Gilmour C C, Mason R P, et al. Behavior of mercury in the Patuxent River estuary [J]. Biogeochemistry, 1998, 40(2-3): 249-265.
- [20] GB/T 3838-2002, 地表水环境质量 [S].
- [21] GB/T 14848-93, 地下水环境质量标准 [S].
- [22] Vidon P G, Mitchell C P J, Jacinthe P A, et al. Mercury dynamics in groundwater across three distinct riparian zone types of the US Midwest [J]. Environmental Science; Processes and Impacts, 2013, 15(11); 2131-2141.
- [23] Grigal D F, Kolka R K, Fleck J A, et al. Mercury budget of an upland-peatland watershed[J]. Biogeochemistry, 2000, 50(1): 95-109.
- [24] Matilainen T, Verta M, Korhonen H, et al. Behavior of mercury in soil profiles: impact of increased precipitation, acidity, and fertilization on mercury methylation [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, 125(1-4): 105-120.
- [25] Lindqvist O, Johansson K, Bringmark L, et al. Mercury in the Swedish environment— Recent research on causes, consequences and corrective methods [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1991, 55(1-2): 1-261.
- [26] Yan H Y, Li Q H, Meng B, et al. Spatial distribution and methylation of mercury in a eutrophic reservoir heavily contaminated by mercury in Southwest China [J]. Applied Geochemistry, 2013, 33: 182-190.
- [27] Allan C J, Roulet N T, Hill A R. The biogeochemistry of pristine, headwater Precambrian shield watersheds: an analysis of material transport within a heterogeneous landscape [ J ]. Biogeochemistry, 1993, 22(1): 37-79.
- [28] St Louis V L, Rudd J W M, Kelly C A, et al. Production and loss of methylmercury and loss of total mercury from boreal forest catchments containing different types of wetlands [ J ]. Environmental Science and Technology, 1996, 30 (9): 2719-2729.
- [29] 徐俊. 畜禽养殖业主要污染物重金属检测技术研究和污染监控评价[D]. 南京: 南京农业大学, 2009.
- [30] Fostier A H, Forti M C, Guimarães J R D, et al. Mercury fluxes in a natural forested Amazonian catchment (Serra do Navio, Amapá State, Brazil) [J]. Science of the Total Environment, 2000, 260(1-3): 201-211.
- [31] Mierle G, Ingram R. The role of humic substances in the

- mobilization of mercury from watersheds [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1991, 56(1): 349-357.
- [32] Watras C J, Morrison 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(3): 556-565.
- [33] 何天容, 冯新斌, 郭艳娜, 等. 红枫湖沉积物中汞的环境地球化学循环[J]. 环境科学, 2008, **29**(7): 1768-1774.
- [34] Bishop K, Lee Y H, Pettersson C, et al. Methylmercury in runoff from the Svartberget catchment in northern Sweden during a stormflow episode[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1995, 80 (1-4): 221-224.
- [35] 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的影响[J]. 湖泊科学,2010,22(2):208-214.
- [36] Meng B, Feng X B, Chen C X, et al. Influence of eutrophication on the distribution of total mercury and methylmercury in hydroelectric reservoirs [J]. Journal of Environmental Quality, 2010, 39(5): 1624-1635.

[37] Mason R P, Fitzgerald W F. Alkylmercury species in the equatorial Pacific [J]. Nature, 1990, 347(6292); 457-459.

学

- [38] Kelly C A, Rudd J W M, St. Louis V L, et al. Is total mercury concentration a good predictor of methyl mercury concentration in aquatic systems? [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1995, 80(1-4): 715-724.
- [39] 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.
- [40] Zhang H, Feng X B, Larssen T, et al. In inland China, rice, rather than fish, is the major pathway for methylmercury exposure [J]. Environmental Health Perspective, 2010, 118: 1183-1188.
- [41] Balogh S J, Nollet Y H, Swain E B. Redox chemistry in Minnesota steams during episodes of increased methylmercury discharge[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38 (19): 4921-4927.

Vol. 36 No. 1 Jan. 15, 2015

# **CONTENTS**

Ozone Source Apportionment at Urban Area during a Typical Photochemical Pollution Episode in the Summer of 2013 in the Yangtze Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Winter and Spring in Xiamen  Temporal and Spatial Characteristics of Atmospheric NO <sub>2</sub> over Hainan Island and the Pollutant Sources in Recent 10 Years	XU Hui, ZHANG Han, XING Zhen-yu, et al. (11)
Composition of Organic Carbon/Elemental Carbon and Water-soluble Ions in Rice Straw Burning	
Cas Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen (H2) in the Atmospherical Case Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen (H2) in the Atmospherical Case Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen (H2) in the Atmospherical Case Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen (H2) in the Atmospherical Case Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen (H2) in the Atmospherical Case Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen (H2) in the Atmospherical Case Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen (H2) in the Atmospherical Case Chromatography (H2) in the Atmospherica	phere ·····
Partial Pressure of CO2 and CO2 Degassing Fluxes of Huayuankou and Xiaolangdi Station Affected by Xiaolangdi Reservoir	
Distribution of Biogenic Organic Dimethylated Sulfur Compounds and Its Influencing Factors in the East China Sea in Summer	
Remote Sensing Estimation of Total Suspended Matter Concentration in Xin'anjiang Reservoir Using Landsat 8 Data	
Spatio-temporal Characteristics and Source Identification of Water Pollutants in Wenruitang River Watershed	
Effect of Hydrochemistry Characteristics Under Impact of Human Activity: A Case Study in the upper Reaches of the Xijiang River I	
Annual Variation of Different Phosphorus Forms and Response of Algae Growth in Meiliang Bay of Taihu Lake	WANG Ming, WU Xiao-fei, LI Da-peng, et al. (80)
Distribution of Transferable Nitrogen in Poyang Lake Sediments and Its Response to the Variation of River-Lake Relationship	
Effect of Environmental Factors on Macroinvertebrate Community Structure in the Huntai River Basin in the Huntai River Basin	
Effects of Outbreak and Extinction of Algal Blooms on the Microbial Community Structure in Sediments of Chaohu Lake	
Impacts of Algal Blooms Accumulation on Physiological Ecology of Water Hyacinth	
Speciation and Spatial-temporal Variation of Mercury in the Xiaolangdi Reservoir	······ CHENG Liu, MAO Yu-xiang, MA Bing-juan, et al. (121)
Spatial Distribution of Mercury in Soils of a Typical Small Agricultural Watershed in the Three Gorges Reservoir Region	WANG Ya, ZHAO Zheng, MU Zhi-jian, et al. (130)
Temporal and Spatial Variation of Mercury in Water of Agro-forestry and Livestock Compound Watershed in the Three Gorges Reserv	
	ZHAO Zheng, WANG Ya, MU Zhi-jian, et al. ( 136 )
Effect of External Condition on the Static Migration and Release of Dibutyl-phthalate in the Soil of the Fluctuating Zone of the Three	
	SONG Jiao-yan, MU Zhi-jian, WANG Qiang, et al. (143)
Ultraviolet-Visible(UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter(DOM) in Soils of Water-Level F	luctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Region
	GAO Jie, JIANG Tao, LI Lu-lu, et al. (151)
Characterization of Chromophoric Dissolved Organic Matter(CDOM) in Zhoushan Fishery Using Excitation-Emission Matrix Spectrosco	copy(EEMs) and Parallel Factor Analysis(PARAFAC)
Pollution Characteristics and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Groundwater at Xiao	dian Sewage Irrigation Area, Taiyuan City
Risk Assessment and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments of Xinglin Bay Suburb Rivers of Xiame	n
	···· CHENG Qi-ming, HUANG Qing, LIAO Zhen-ni, et al. (179)
Comparative Analysis of Two Different Methods for Risk Assessment of Groundwater Pollution: A Case Study in Beijing Plain	······ WANG Hong-na, HE Jiang-tao, MA Wen-jie, et al. ( 186 )
Transportation and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Water-Soil from the Riparian Zone of Daye Lake, China	
Arsenic Removal by Coagulation Process and the Field Expanding Experiments for Yangzonghai Lake · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Efficient Oxidative Degradation of Tetrabromobisphenol A by Silver Bismuth Oxide	
Removal of Tetracycline by a Kind of Nano-Sized Amorphous Carbon	
Adsorption Behavior of Anionic Dyes onto Magnetic Chitosan Derivatives	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, ZHAO Yan, et al. (221)
Forming Mechanism of Humic Acid-Kaolin Complexes and the Adsorption of Trichloroethylene	ZHU Xiao-jing, HE Jiang-tao, SU Si-hui ( 227 )
Impact on the Microbial Community of Municipal Sewage in the ANAMMOX System During the Cooling Process	ZHAO Zhi-rui, MIAO Zhi-jia, LI Duo, et al. (237)
Application of FISH-NanoSIMS Technique in Environmental Microbial Ecology Study	CHEN Chen, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, et al. (244)
Influence of Microcystin-LR on Cell Viability and Surface Characteristics of Pseudomonas putida	
Screening, Combination of Microbial Deodorizer and the Optimization of Its Deodorizing Conditions	
Distribution and Enrichment Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Halobios from Qingbang Island in Zhoushan, C	
	····· ZHANG Ze-zhou, XING Xin-li, GU Yan-sheng, et al. (266)
Levels of Polychlorinated Biphenyls in Tibetan and Yi Adolescents' Hair from Liangshan Prefecture, Sichuan Province	
Effects of Single and Co-Exposure of Cu and Chlorpyrifos on the Toxicity of Earthworm	
Effect of Exogenous Selenium on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Cucumber(Cucumis satisus L.)	
Pollution Characteristics of Platinum Group Elements in Road Rust in Xiamen	
Spatial Distribution of Se in Soils from Different Land Use Types and Its Influencing Factors Within the Yanghe Watershed, China ·	
Immobilization Impact of Different Fixatives on Heavy Metals Contaminated Soil	
Form Tendency and Bio-availability Dynamics of Cu and Zn in Different Farm Soils After Application of Organic Fertilizer of Liveston	CHANC Having II V 7HANC To and 1 / 214
Analysis of Composition Characteristics of Municipal Solid Waste in South China	
· · · ·	0. 0
Sewage Sludge Conditioning by Bioleaching Combined with Fenton-like Oxidation	
Applicability of Bisphenol A Detection by a Planar Waveguide Fluorescent Biosensor	
A New "Turn-on" Fluorescent Probe for Visual Detection of Hydrogen Sulfide	
Analysis of Sap Flow Characteristics of the Chinese Pine in Typical Loess Plateau Region of China	
Simultaneous Production of Hydrogen and Volatile Fatty Acid from Macrocystis pyrifera	
Behaviors of Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments and Impacts on Marine Phytoplankton	······ LI Man-lu - HAN(; Yue-lu ( 365 )

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编:欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委:(按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军

朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明

欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞

黄耀 鲍强潘纲潘涛魏复盛

# 环维种草

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊) 2015年1月15日 第36卷 第1期

# ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 1 Jan. 15, 2015

				_	
主	管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主	办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese
协	办	(以参加先后为序)			Academy of Sciences
		北京市环境保护科学研究院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental
		清华大学环境学院			Protection
主	编	欧阳自远			School of Environment, Tsinghua University
_	辑	《环境科学》编辑委员会	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
<i>5</i> 1⊞	74	北京市 2871 信箱(海淀区双清路	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING
					KEXUE)
		18号,邮政编码:100085)			P. O. Box 2871, Beijing 100085, China
		电话:010-62941102,010-62849343 传真:010-62849343			Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343
		,,,,,,			E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn
		E-mail; hjkx@ reees. ac. cn			http://www.hjkx.ac.cn
ılı	u=	http://www. hjkx. ac. cn	Published	by	Science Press
出	版	<b>斜 华 虫 从 社</b>		,	16 Donghuangchenggen North Street,
		北京东黄城根北街 16 号			Beijing 100717, China
בו ביו א+	٠-	邮政编码:100717	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
印刷装		北京北林印刷厂	Distributed	by	Science Press
发	行	件 学 虫 展 社	Distributed	Dy	Tel:010-64017032
		电话:010-64017032			•
ᅩ	<b>4</b> L	E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Domestic		E-mail:journal@ mail. sciencep. com
	处	全国各地邮电局			All Local Post Offices in China
国外总发	.1丁	中国国际图书贸易总公司	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji
		(北京 399 信箱)			Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301 CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价:120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行