

环境科学

(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
科学出版社 出版



目次

2013年夏季典型光化学污染过程中长三角典型城市O₃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NO₂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)

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(H₂)浓度 栾天, 方双喜, 周凌晔, 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pCO₂特征及扩散通量 张永领, 杨小林, 张东(40)

夏季中国东海生源有机硫化物的分布及其影响因素研究 李江萍, 张洪海, 杨桂朋(49)

基于Landsat 8影像估算新安江水库总悬浮物浓度 张毅博, 张运林, 查勇, 施坤, 周永强, 王明珠(56)

温瑞塘河流域水体污染时空分异特征及污染源识别 马小雪, 王腊春, 廖玲玲(64)

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 于爽, 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 汪明, 武晓飞, 李大鹏, 李祥, 黄勇(80)

鄱阳湖沉积物可转化态氮分布特征及其对江湖关系变化的响应 沈洪艳, 张绵绵, 倪兆奎, 王圣瑞(87)

影响浑太河流域大型底栖动物群落结构的环境因子分析 李艳利, 李艳粉, 徐宗学(94)

水华生消过程对巢湖沉积物微生物群落结构的影响 刁晓君, 李一葳, 王曙光(107)

蓝藻水华聚集对水葫芦生理生态的影响 吴婷婷, 刘国锋, 韩士群, 周庆, 唐婉莹(114)

汞在小浪底水库的赋存形态及其时空变化 程柳, 毛宇翔, 麻冰涓, 王梅(121)

三峡库区典型农田小流域土壤汞的空间分布特征 王娅, 赵铮, 木志坚, 王定勇, 余亚伟(130)

三峡库区农林畜复合小流域水体汞的时空变化特征 赵铮, 王娅, 木志坚, 王定勇(136)

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 高洁, 江韬, 李璐璐, 陈雪霜, 魏世强, 王定勇, 闫金龙, 赵铮(151)

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 李佳乐, 张彩香, 王焰新, 廖小平, 姚林林, 刘敏, 徐亮(172)

厦门杏林湾水系表层沉积物中PAHs分析与风险评估 程启明, 黄青, 廖祯妮, 苏丽, 刘兴强, 唐剑锋(179)

两种不同的地下水污染风险评价体系对比分析: 以北京市平原区为例 王红娜, 何江涛, 马文洁, 许真(186)

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)

铁盐絮凝法从阳宗海湖水中除砷研究与现场扩大试验 陈景, 张曙, 杨项军, 黄章杰, 王世雄, 王莞, 韦群燕, 张良林, 肖军(202)

铋银氧化物混合物高效氧化降解四溴双酚A的研究 陈满堂, 宋洲, 王楠, 丁耀彬, 廖海星, 朱丽华(209)

一种纳米级不定形碳对水中四环素的吸附研究 吴亦潇, 李爱民, 汪的华, 张维昊(215)

磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为 张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 苏雷(221)

腐殖酸-高岭土复合体形成机制及对三氯乙烯的吸附 朱晓婧, 何江涛, 苏思慧(227)

降温过程对ANAMMOX工艺城市污水处理系统中微生物群落的影响 赵志瑞, 苗志加, 李铎, 崔丙健, 万敬敏, 马斌, 白志辉, 张洪勋(237)

FISH-NanoSIMS技术在环境微生物生态学上的应用研究 陈晨, 柏耀辉, 梁金松, 袁林江(244)

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 曾苏, 李南华, 盛洪产, 贺琨, 胡子全(259)

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 张泽洲, 邢新丽, 顾延生, 桂福坤, 祁士华, 黄焕芳, 瞿程凯, 张莉(266)

四川凉山彝青少年头发中多氯联苯污染水平的研究 周莹, 孙一鸣, 金军, 雷建容, 秦贵平, 何雪珠, 林尤静(274)

铜、毒死蜱单一与复合暴露对蚯蚓的毒性作用 徐冬梅, 王彦华, 王楠, 饶桂维(280)

外源硒对黄瓜抗性、镉积累及镉化学形态的影响 熊仕娟, 刘俊, 徐卫红, 谢文文, 陈蓉, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体(286)

厦门市道路灰尘中铂族元素的污染特征 洪振宇, 洪有为, 尹丽倩, 陈进生, 陈衍婷, 徐玲玲(295)

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 刘春霞, 马兴, 魏国华, 杜宇国(343)

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)

利用巨藻发酵产氢气与挥发性有机酸的研究 赵晓娟, 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)

汞在小浪底水库的赋存形态及其时空变化

程柳¹, 毛宇翔^{1*}, 麻冰涓¹, 王梅²

(1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454003; 2. 焦作市环境监测站, 焦作 454003)

摘要: 为了解小浪底水库汞的赋存状况, 采用冷原子荧光光谱法测定了小浪底水库水体、表层沉积物、沉积物间隙水以及鱼类肌肉样品中的总汞, 采用乙基化衍生-气相色谱-原子荧光法测定了上述样品中的甲基汞, 进而分析了小浪底水库鱼体中汞的富集状况. 结果表明, 小浪底水库水体中丰、枯水期总汞浓度分别为 $0.71 \sim 1.42 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.90 \sim 2.49 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 均符合国家地表水环境质量标准(GB 3838-2002)一类水汞浓度标准限值, 水样中未检出甲基汞. 丰、枯水期沉积物中总汞浓度分别为 $51.74 \sim 90.42 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $95.66 \sim 172.52 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 甲基汞浓度分别为 $0.09 \sim 0.26 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.18 \sim 0.39 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 甲基汞浓度较低, 这可能与水体底层溶解氧浓度较高以及沉积物中有机碳浓度较低有关. 丰、枯水期沉积物间隙水总汞浓度分别为 $4.27 \sim 9.49 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5.46 \sim 41.04 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 甲基汞浓度分别为 $0.09 \sim 0.99 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.07 \sim 1.01 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 间隙水中总汞和甲基汞浓度明显高于上覆水体, 与水体间存在汞浓度梯度, 可能存在从沉积物间隙水向水体中的扩散. 鱼体肌肉总汞浓度在 $43.47 \sim 304.98 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 甲基汞浓度为 $10.77 \sim 265.23 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 甲基汞低于食品安全国家标准规定的污染物限量(GB 2762-2012)(非肉食性鱼 $500 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和肉食性鱼 $1000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 水库鱼体总汞的生物富集系数分别为鳙鱼 1.3×10^5 , 梭鱼 9.3×10^4 , 鲫鱼 4.7×10^4 , 白条 5.0×10^4 , 黄颡鱼 1.7×10^5 , 弓鱼 3.9×10^4 .

关键词: 小浪底水库; 水体; 沉积物; 鱼; 甲基汞

中图分类号: X131.2; X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)01-0121-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.01.016

Speciation and Spatial-temporal Variation of Mercury in the Xiaolangdi Reservoir

CHENG Liu¹, MAO Yu-xiang^{1*}, MA Bing-juan¹, WANG Mei²

(1. Institute of Resources & Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. Environmental Monitoring Station of Jiaozuo, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: In order to investigate the occurrence status of mercury in Xiaolangdi Reservoir, water, surface sediments, pore water and fish samples were collected and analyzed for the contents of total mercury (THg) and methylmercury (MeHg). Cold vapor atomic fluorescence spectrometry and aqueous phase ethylation derivatization-gas chromatography-atomic fluorescence spectrometry methods were used for the analysis of THg and MeHg, respectively. Bioaccumulation of THg in fish of Xiaolangdi Reservoir was then discussed. It was found that THg contents in water were $0.71 \sim 1.42 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.90 \sim 2.49 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ during dry and wet seasons, respectively, while the MeHg content in water was below the method detection limit. The THg content in water during both seasons could meet the requirement of Class I criterion of national surface water environmental quality standard (GB 3838-2002). The THg contents in sediments were $51.74 \sim 90.42 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ and $95.66 \sim 172.52 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, while the MeHg contents in the corresponding sediment samples were $0.18 \sim 0.39 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ and $0.09 \sim 0.26 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ for dry and wet seasons, respectively. The ratios of MeHg/THg in sediment were relatively small in comparison to those in other aqueous systems. This might be attributed to the high dissolved oxygen content of bottom water and low organic carbon content of the sediments. The THg concentrations in pore water of sediments were $4.27 \sim 9.49 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ and $5.46 \sim 41.04 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, and the MeHg concentrations were $0.07 \sim 1.01 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.09 \sim 0.99 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The THg concentration was significantly higher than that of the overlying water, indicating the diffusion of Hg from the sediment to the water. The THg concentration in fish muscle tissues varied from 43.47 to $304.98 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, while the MeHg concentration varied from 10.77 to $265.23 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. The MeHg content in fish muscle tissues could meet the requirement of national food safety standards (GB 2762-2012) (Non carnivorous fish $500 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, Carnivorous fish $1000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). The bioaccumulation factors of THg were 1.3×10^5 for bighead carp, 9.3×10^4 for barracuda, 4.7×10^4 for crucian carp, 5.0×10^4 for sharpbelly, 1.7×10^5 for yellow catfish, and 3.9×10^4 for arch fish, respectively.

Key words: Xiaolangdi Reservoir; water; sediments; fish; methylmercury

20世纪80年代以来, 人们陆续在北美和欧洲发现, 许多新建的水库中浮游生物、昆虫和鱼类体

收稿日期: 2014-06-24; 修订日期: 2014-07-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(21177035, 21377035); 教育部留学回国人员科研启动基金项目; 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2011A10009); 河南理工大学博士基金项目(B2011-041)

作者简介: 程柳(1988~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境影响评价, E-mail: chengliu0323@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yuxiangmao@hpu.edu.cn

内甲基汞浓度较建库以前显著提高^[1,2]. 这种由于水库修建而引起甲基汞升高的“水库效应”被认为是由一系列原因引起的,如淹没区土壤和植被中汞的溶出和甲基化、泥沙堆积、氧化还原电位降低、水体流速减缓^[3]等.

截至 2000 年,中国已建大坝超过 20 000 个,近年来这个数字仍在快速增长之中^[4]. 欧洲和北美水库的汞活化和生物富集现象是否会在中国的水库重现,是一个非常值得关注的问题. 目前,国内对水库汞的环境化学研究主要集中于长江流域和西南地区^[5,6],第二松花江流域水库的汞也有个别研究^[7],对其他地区水库的相关研究甚少报道.

小浪底水利枢纽建于黄河三门峡水库下游 130 km 处,是我国仅次于三峡工程的第二大水利工程,竣工于 2001 年底. 小浪底水库总库容 126.5 亿 m³,长期有效库容 51 亿 m³,控制流域面积 69.42 万 km²,占黄河流域面积的 90% 以上. 除防洪、发电之外,小浪底水库也是下游 1 万 km² 引黄灌区的农业用水和沿黄城市以及北方地区供水(引黄济津、引黄济青、引黄济滇)的重要水源地^[8]. 在一项针对该水库鱼类汞浓度的前期研究中发现,水库鱼体中汞浓度已经接近国外湖泊、河流中非肉食性鱼汞浓度^[9],而明显高于我国太湖、百花湖和乌江渡水库鱼体汞浓度^[10~12]. 因此,本文开展了小浪底水库环境介质中的汞时空分布特征的初步研究.

1 材料与方法

1.1 样品采集

在小浪底水库主航道设置 6 个垂直采样断面(图 1),于枯水期和丰水期分别采集水样品及沉积物样品.

1.1.1 水样的采集

采用 SCD-1 型深水采样器在所有采样断面采集表、中、底层水样,然后在第 1、3 和 6 采样断面采集分层水样(5 m 间隔),装入硼硅玻璃瓶中,现场按 1% 的比例加入电子级(MOS)浓 HCl,双层保鲜袋包装后放入装有冰块的保温箱中运回实验室,置于暗处避光保存. 现场测定水温、pH、溶解氧

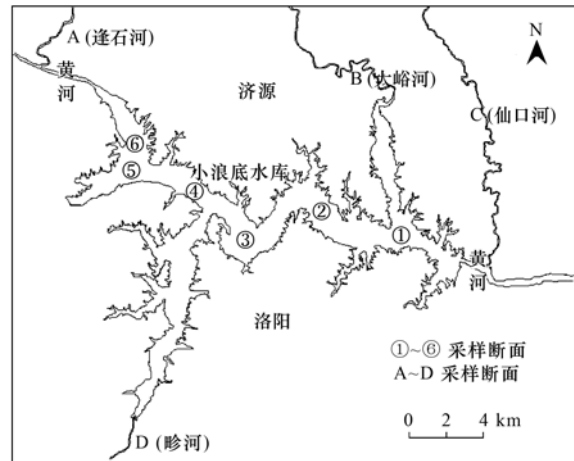


图 1 小浪底水库采样断面分布示意

Fig. 1 Location of the sampling sites in Xiaolangdi Reservoir

(DO)、氧化还原电位(ORP)及浊度等水质参数.

1.1.2 沉积物及沉积物间隙水样品的采集

利用 Van Veen 型不锈钢采泥器采集小浪底水库表层沉积物样品,装于聚丙烯(PP)瓶中,双层自封袋包装后置于加冰的保温箱中运回实验室,用离心方式提取间隙水(15 min, 4 000 r·min⁻¹),间隙水样品装入硼硅玻璃瓶中,按 1% 的比例加入电子级(MOS)浓 HCl,密封后置于暗处避光保存. 提取间隙水后的沉积物样品用真空冷冻干燥仪(北京博医康实验仪器有限公司)干燥,干燥后的沉积物样品研磨至 100 目以供分析.

1.1.3 鱼样的采集

采样期间购买渔民设置迷魂阵和抬网捕获到的野生鱼,共 6 种,包括鳊鱼、梭鱼、鲫鱼、白条、弓鱼及黄颡鱼. 鱼样使用双层自封袋包装后,放在装有冰块的保温箱里运回实验室. 在实验室测定鱼样长度、体重(表 1),将鱼去鳞去皮并用蒸馏水清洗后,取背脊侧上方肌肉粉碎成浆,转入聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)样品瓶,放入冰箱冷冻保存备用. 由于白条、弓鱼和黄颡鱼个体较小,故采取混合样品方式,即取多条白条(全鱼)、弓鱼(全鱼)和黄颡鱼(肌肉组织)分别粉碎成浆作为混合样品,装瓶后冷冻保存,白条获得 8 个样品,弓鱼获得 4 个样品,黄颡鱼获得 2 个样品.

表 1 小浪底水库各种鱼的基本信息

Table 1 Basic information of fish species in Xiaolangdi Reservoir

| 名称 | 体长范围/cm | 体长平均值/cm | 体重范围/kg | 体重平均值/kg | 数量/尾 |
|----|---------|----------|-------------|----------|------|
| 鳊鱼 | 24 ~ 70 | 42 | 0.30 ~ 4.47 | 1.61 | 33 |
| 梭鱼 | 21 ~ 35 | 30 | 0.16 ~ 0.40 | 0.30 | 6 |
| 鲫鱼 | 12 ~ 16 | 14 | 0.04 ~ 0.08 | 0.06 | 9 |

1.2 样品分析

1.2.1 总汞

水样中总汞的测定采用美国环保署标准方法 (USEPA method 1631). 向每个装满水样的硼硅玻璃瓶中按 0.5% 的比例加入 BrCl 溶液, 拧紧盖子后室温消解过夜, 消解完成后溶液显黄色. 转移 100 mL 上述消解后的水样于 250 mL 气泡瓶中, 然后向每个气泡瓶中加入 0.1 mL 盐酸羟胺, 摇晃 5 min, 待黄色褪去, 连接上干燥管和金砂吸附管, 取 1 mL SnCl₂ 加入到气泡瓶, 摇匀, 以 400 mL·min⁻¹ 的流速通入氮气 30 min, 将反应产生的元素汞从水中吹出并富集到金砂吸附管, 然后使用冷原子荧光测汞仪测定吸附管上的汞浓度. 该方法的检出限是 0.5 ng·L⁻¹.

沉积物和鱼肉样品中总汞的测定参照美国环保署标准方法 (USEPA method 1631A). 对于沉积物样品, 称取 0.1 g 加入 PTFE 消解罐中, 然后分别加 3 mL 浓 HCl 和 1 mL 浓 HNO₃, 盖上 PTFE 内盖, 室温静置 2 h 后, 装入不锈钢消解罐, 烘箱 120℃ 消解 4 h, 冷却后取出 PTFE 高压消解罐, 向消解液中加入 1 mL 0.2 mol·L⁻¹ 的 BrCl 溶液, 盖上 PTFE 内盖混匀并静置过夜, 然后转移至聚丙烯 (PP) 材质离心管中, 定容. 测定时取 1 mL SnCl₂ 加入盛有 100 mL DIW 的气泡瓶中, 然后加入 1 mL 沉积物总汞消解液并摇匀, 后续过程同水样中总汞的测定方法.

对于鱼肉样品, 总汞测定方法参见文献[9].

1.2.2 甲基汞

水样中甲基汞的测定采用萃取/反萃取-乙基化衍生-气相色谱-原子荧光法^[13], 具体步骤: 取 30 mL 经酸化的水样于 50 mL 塑料离心管中, 分别加入 2 mL KBr/H₂SO₄ 溶液和 1 mL CuSO₄ 溶液, 振荡过夜. 然后加入 4 mL CH₂Cl₂, 经漩涡混合后, 置于振荡器振荡 2 h. 将离心管于 4000 r·min⁻¹ 离心 15 min, 使溶液分层. 将取样枪头用 CH₂Cl₂ 润湿后, 从下层 CH₂Cl₂ 相中吸取 2 mL 萃取后的水样, 加入到盛有 30 mL DIW 玻璃刻度试管中. 然后调节 N₂ 流量为 70~100 mL·min⁻¹ 左右, 把 PTFE 管子放入离心管底部, 鼓泡 30 min (55℃ 水浴); 把反萃取后的 DIW 转入反应气泡瓶, 添加 DIW 100 mL, 加入 2 mL 缓冲溶液和 200 μL NaBEt₄, 塞紧瓶塞, 连接 TENEX 吸附管后摇匀, 反应 15 min; 使用氮气吹扫捕集 15 min. 使用 GC-冷原子荧光测汞仪联机测定吸附管上的甲基汞浓度. 该方法的检出限是 0.06

ng·L⁻¹.

沉积物样品中甲基汞的测定: 称取 1.0 g 沉积物样品于塑料离心管中, 先分别加 1 mL DIW 后, 加入 4 mL KBr/H₂SO₄ 溶液和 1 mL CuSO₄ 溶液, 振荡过夜. 然后加入 10 mL CH₂Cl₂, 经漩涡混合后, 置于振荡器振荡 2 h. 后续过程同水样中甲基汞的测定方法.

鱼样甲基汞测定方法参见文献[9].

1.3 实验室质量控制

为了保证实验数据的准确度和精密性, 在样品分析过程中使用了空白样品、平行样品、加标回收和标准样品作为质量控制手段.

(1) 空白样品 在进行样品分析之前, 先对气泡瓶空白, 实验药品空白等进行检验, 确保空白值不影响样品的测定. 每批次测定中均设置 3 个空白样品, 随实际样品一起处理和测定, 以确保实验过程中没有污染.

(2) 平行样品 每批次测定均抽取 20% 的样品, 每个样品设置 3 个平行样, 计算其平均值和相对标准偏差. 实验所测相对标准偏差均小于 15%.

(3) 加标回收 每批次测定均从样品中随机抽取 20% 的样品做加标回收, 实验测得样品回收率在 80%~110% 之间.

(4) 标准参考物质 沉积物标准参考物质选择 ERM-CC580 (总汞标定值 132 mg·kg⁻¹ ± 3 mg·kg⁻¹, 甲基汞 75.5 g·kg⁻¹ ± 4 g·kg⁻¹), 鱼样标准参考物质采用 DORM-4 (总汞标定值 0.410 mg·kg⁻¹ ± 0.055 mg·kg⁻¹, 甲基汞 0.354 mg·kg⁻¹ ± 0.031 mg·kg⁻¹), 其总汞、甲基汞实测值与标定值的偏差均小于 15%.

2 结果与讨论

2.1 小浪底水体的水质特征

采样时, 现场测定了水样温度、溶解氧 (DO)、pH 和氧化还原电位 (ORP) 等指标 (表 2). 从水温来看, 丰水期较枯水期增加 2~5℃. 从 DO 来看, 库区水体整体呈现富氧环境, 且枯水期高于丰水期. pH 值数据表明整个库区呈弱碱性环境, 没有呈现出明显的季节变化. ORP 数据则说明, 小浪底水库呈良好的氧化环境, 因此小浪底水库水体环境可能不利于汞的甲基化. 在采样断面 1、3 和 6 获得的分层水样, 其温度、DO、pH 和 ORP 等指标均没有明显变化 (数据未列出), 库区水体在丰水期和枯水期均呈现完全混合状态.

表 2 小浪底水库水样基本参数

Table 2 Basic parameters of water in Xiaolangdi Reservoir

| 采样时期 | 采样断面 | 温度/°C | pH | DO/mg·L ⁻¹ | ORP |
|------|------|--------------|-------------|-----------------------|---------------|
| 枯水期 | 1 | 19.86 ± 1.39 | 8.20 ± 0.42 | 8.09 ± 0.99 | 121.55 ± 8.48 |
| | 2 | 20.23 ± 1.70 | 8.39 ± 0.13 | 8.47 ± 0.86 | 109.33 ± 5.51 |
| | 3 | 19.53 ± 2.55 | 7.97 ± 0.63 | 7.95 ± 0.69 | 121.13 ± 8.84 |
| | 4 | 21.13 ± 0.76 | 8.39 ± 0.09 | 8.42 ± 0.50 | 90.67 ± 21.36 |
| | 5 | 21.07 ± 0.32 | 8.42 ± 0.06 | 8.95 ± 0.34 | 79.67 ± 15.04 |
| | 6 | 20.84 ± 0.55 | 8.46 ± 0.03 | 8.95 ± 0.10 | 67.29 ± 8.26 |
| 丰水期 | 1 | 22.42 ± 0.34 | 8.14 ± 0.10 | 6.18 ± 0.20 | 90.55 ± 8.21 |
| | 2 | 25.07 ± 0.64 | 7.83 ± 0.61 | 6.13 ± 0.22 | 78.67 ± 11.06 |
| | 3 | 23.56 ± 0.42 | 8.46 ± 0.04 | 7.72 ± 0.55 | 97.78 ± 11.92 |
| | 4 | 23.57 ± 0.64 | 8.07 ± 0.25 | 6.46 ± 0.27 | 116.67 ± 3.06 |
| | 5 | 23.48 ± 0.17 | 8.39 ± 0.09 | 7.05 ± 0.67 | 103.00 ± 7.96 |
| | 6 | 23.77 ± 0.21 | 8.53 ± 0.02 | 7.83 ± 0.15 | 91.33 ± 20.26 |

2.2 小浪底水库水中总汞浓度与分布

枯水期和丰水期 6 个采样断面表层、中层及底层水样的总汞浓度如图 2 和图 3 所示。枯水期,表、中、底层水总汞浓度范围 0.84 ~ 3.30 ng·L⁻¹,均值为 1.72 ng·L⁻¹ ± 0.40 ng·L⁻¹; 丰水期,表、中、底层水总汞浓度范围 0.59 ~ 2.83 ng·L⁻¹,均值为 1.07 ng·L⁻¹ ± 0.45 ng·L⁻¹,其中断面 4 表、中、底层水总汞浓度均低于检出限。丰、枯水期各断面表、中、底层水总汞没有呈现出明显的变化规律。不同季节水中总汞浓度表现为枯水期 > 丰水期,这可能是由于丰水期降水充裕,上游来水量大所导致的稀释作用的结果。

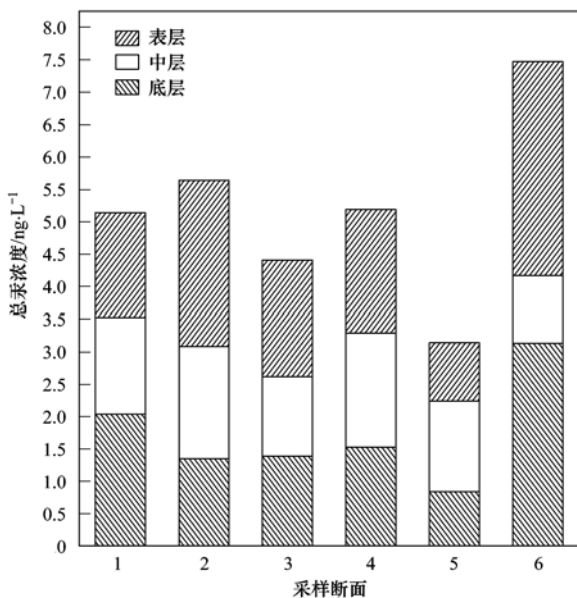


图 2 枯水期各采样断面表中层水总汞浓度

Fig. 2 THg concentrations of surface, middle and bottom water at each sampling site during the dry season

枯水期,小浪底水体采样断面 1、3、6 的总汞浓

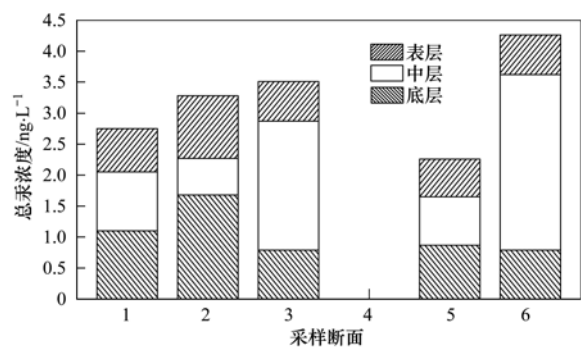


图 3 丰水期各采样断面表中层水总汞浓度

Fig. 3 THg concentrations of surface, middle and bottom water at each sampling site during the wet season

度变化范围分别是 0.82 ~ 3.86 ng·L⁻¹、1.0 ~ 3.81 ng·L⁻¹和 0.55 ~ 1.40 ng·L⁻¹ (图 4), 丰水期 3 个断面的总汞浓度变化范围分别为 0.58 ~ 2.19 ng·L⁻¹、0.56 ~ 2.08 ng·L⁻¹和 0.53 ~ 0.87 ng·L⁻¹ (图 5)。丰、枯水期,小浪底水体总汞浓度没有呈现出明显的随水深度的变化趋势,这与其他研究有所不同。如万峰湖水库秋季表层总汞浓度异常偏高表层 0 ~ 10 m 逐渐下降,10 m 以下至界面逐渐升高;冬季总汞浓度表现为随水深度的增加逐渐上升的趋势^[14]。这可能是由于小浪底水库水流速度快,水体混合程度高(如表 2),进而干扰了汞随水深度的分布规律。

丰、枯水期小浪底水库水体中总汞浓度均满足我国环境质量标准(GB 3838-2002)^[15]规定的一类地表水总汞浓度环境质量标准限值(50 ng·L⁻¹),与世界其他未受污染水体基本相当(总汞 0.15 ~ 0.87 ng·L⁻¹)^[16]。与乌江渡水库、万峰湖水库和阿哈湖相比(表 3),小浪底水库水体中总汞浓度明显偏低,可能的原因是黄河水泥沙浓度高(2000 年 7 月至 2008 年 10 月入库河水平均含沙量为 18.66

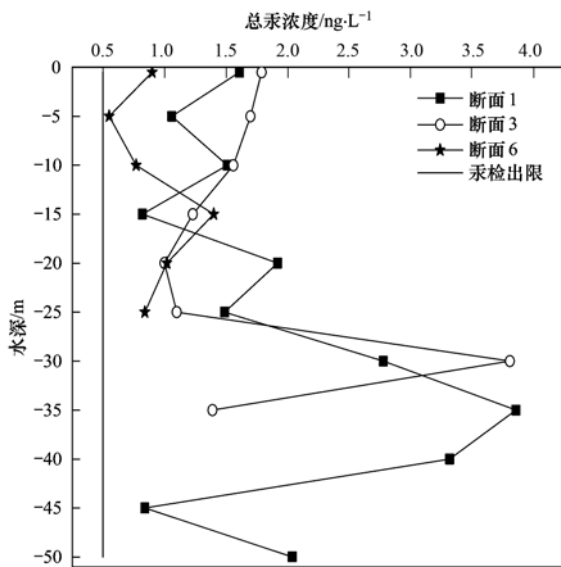


图4 枯水期总汞浓度随水深的变化趋势

Fig. 4 Depth profile of THg concentrations in water during the dry season

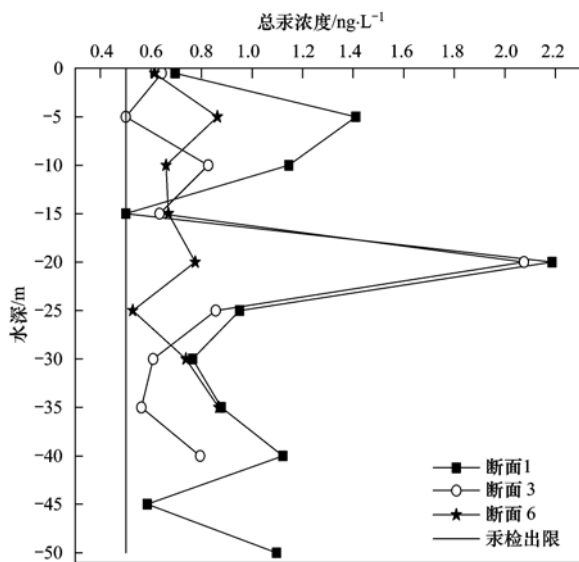


图5 丰水期总汞浓度随水深的变化趋势

Fig. 5 Depth profile of THg concentrations in water during the wet season

$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)^[17], 大部分汞吸附于泥沙并随之沉降, 从而降低了水体中汞的浓度. 小浪底水库丰、枯水期水样甲基汞均未检出, 泥沙的吸附沉降作用以及库区水体的理化条件(高溶解氧含量)不利于甲基化过程可能对此现象均有贡献.

2.3 沉积物间隙水中汞的形态与分布

在枯水期, 小浪底水库沉积物间隙水中总汞浓度为 $5.49 \sim 40.99 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均为 $23.99 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1} \pm 13.61 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (图6). 在丰水期, 沉积物间隙水总汞

浓度为 $4.27 \sim 9.49 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均为 $6.65 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1} \pm 1.98 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 除采样断面2外, 其他采样断面枯水期总汞浓度均高于丰水期. 枯水期(图7)沉积物间隙水甲基汞浓度为 $0.20 \sim 1.14 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均为 $0.56 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1} \pm 0.40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 丰水期沉积物间隙水甲基汞浓度为 $0.09 \sim 0.99 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均为 $0.57 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1} \pm 0.38 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中采样断面1甲基汞未检出. 沉积物间隙水总汞和甲基汞浓度远高于上覆水体中总汞浓度, 沉积物与水体间存在汞浓度梯度, 汞可能从沉积物间隙水向水体中扩散.

表3 小浪底水库总汞浓度与世界其他天然水体的比较

Table 3 Comparison of THg concentrations in water of Xiaolangdi Reservoir and those in other natural water bodies

| 地点 | | THg/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ | 文献 |
|-------------------------|-----|--------------------------------------|------|
| 小浪底水库 | 枯水期 | 0.90 ~ 2.49 | 本研究 |
| | 丰水期 | 0.71 ~ 1.42 | |
| 乌江渡水库 | | 0.44 ~ 3.10 | [18] |
| 万峰湖水库 | | 1.15 ~ 10.01 | [14] |
| 阿哈湖 | | 2.08 ~ 19.14 | [19] |
| Wisconsin Lake | | 0.43 ~ 4.79 | [20] |
| Lake Balaton | | 1.45 ~ 6.48 | [21] |
| Maryland reservoir, USA | | 0.40 ~ 6.80 | [22] |
| Creek reservoir, USA | | 2.00 ~ 4.40 | [23] |

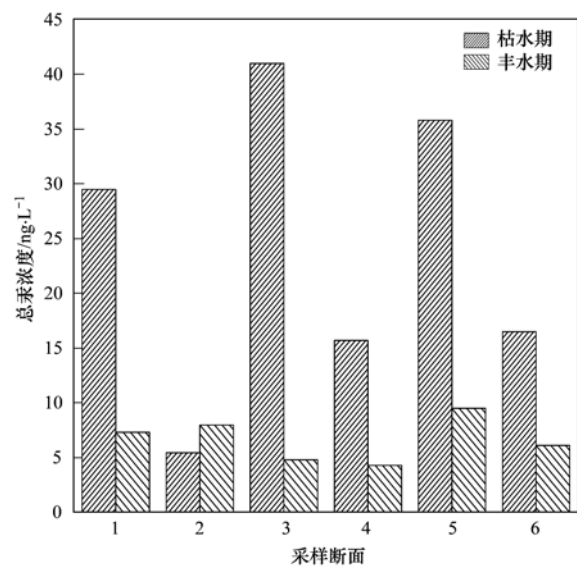


图6 各采样断面沉积物间隙水总汞分布

Fig. 6 THg concentrations in the pore water of sediment at each sampling site

2.4 小浪底水库沉积物中汞的形态与分布

图8为小浪底水库沉积物中总汞浓度分布. 从中可以看出, 小浪底水库各采样断面沉积物总汞没有明显的空间分布规律性. 枯水期, 沉积物总汞浓度范围是 $95.66 \sim 172.52 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均为 122.88

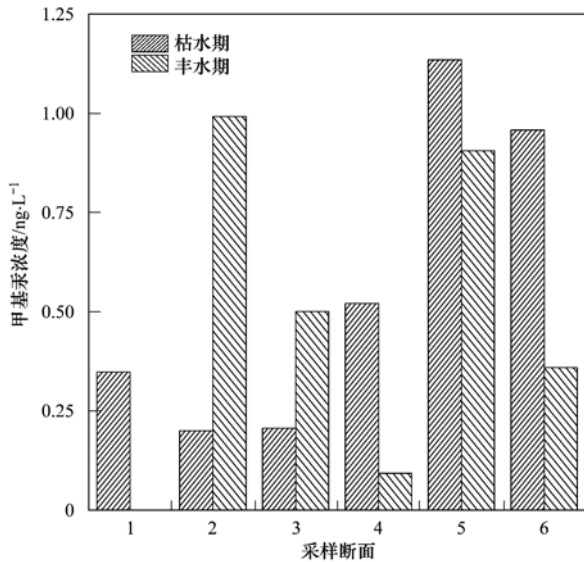


图7 各采样断面沉积物间隙水甲基汞分布

Fig. 7 MeHg concentrations in the pore water of sediment at each sampling site

$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 26.84 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; 丰水期, 沉积物总汞浓度范围是 $51.74 \sim 90.42 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均为 $70.15 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 14.59 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 小浪底水库沉积物总汞浓度表现为枯水期 $>$ 丰水期. 图9 为小浪底水库沉积物中甲基汞浓度分布. 从中可以看出, 小浪底水库沉积物甲基汞浓度基本上呈现为枯水期 $>$ 丰水期, 枯水期沉积物甲基汞浓度范围是 $0.18 \sim 0.39 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均为 $0.28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 0.08 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; 丰水期沉积物甲基汞浓度范围是 $0.09 \sim 0.26 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均为 $0.17 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$

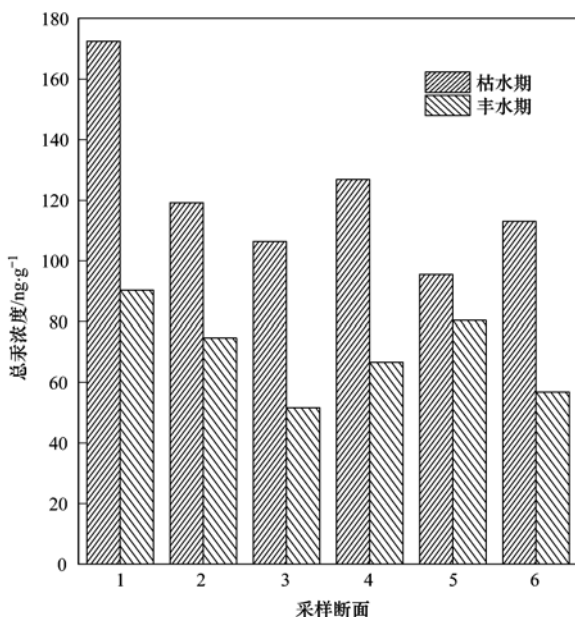


图8 各采样断面沉积物总汞分布

Fig. 8 THg concentrations in the sediment at each sampling site

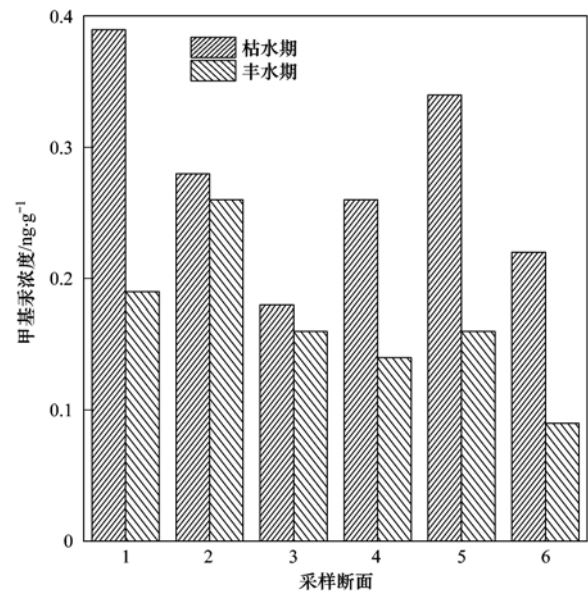


图9 各采样断面沉积物甲基汞分布

Fig. 9 MeHg concentrations in the sediment at each sampling site

$\pm 0.06 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

枯水期, 小浪底水库沉积物总汞浓度高于全国A层土壤汞平均浓度 ($0.065 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[24], 丰水期沉积物总汞浓度与其相当. 与其他天然水库对比发现, 小浪底水库沉积物总汞和甲基汞浓度均明显低于乌江渡水库、东风水库及阿哈水库沉积物, 而枯水期总汞高于北京密云水库沉积物(表4). 小浪底水库沉积物甲基汞占总汞的比例平均为0.3% (枯水期) 和0.2% (丰水期), 低于东风水库和乌江渡水库的相应比例. 以往研究发现^[25], 沉积物较高的有机质浓度有利于沉积物中无机汞的甲基化, 如泥炭地和灰化土有机质浓度高达30%~50%, 而淹没10年后其表层10 cm甲基汞占总汞的比例可达10%~30%. 有机质浓度较低被用于解释乌江渡水库和东风水库较低的甲基汞浓度^[26], 小浪底水库沉积物有机质浓度仅为1.15% (枯水期) 和0.94% (丰水期), 这或许可以用于解释其较低的甲基汞浓度和甲基汞/总汞比例, 小浪底水库底层水体较高的溶解氧浓度对此应该也有贡献.

2.5 小浪底水库鱼体总汞和甲基汞的分布

对小浪底水库6种鱼体肌肉总汞和甲基汞浓度分析结果如图10和图11. 从图10中可以看出, 鳊鱼、梭鱼、鲫鱼、白条和弓鱼肌肉中总汞浓度分别为 (180.30 ± 57.80) 、 (125.94 ± 61.87) 、 (63.69 ± 17.89) 、 (68.13 ± 12.87) 和 $(52.67 \pm 3.76) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 由于体型较小的黄颡鱼仅获得了2个混合

样品,故未在图 10 中显示,其总汞浓度为 $(227.06 \pm 18.95) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 从图 11 中可以看出,鳙鱼、梭鱼、鲫鱼、白条、弓鱼和黄颡鱼肌肉中甲基汞浓度分别

为 (123.56 ± 50.94) 、 (61.73 ± 22.68) 、 (36.86 ± 8.43) 、 (28.61 ± 7.76) 、 (28.61 ± 13.30) 和 $(125.44 \pm 19.65) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

表 4 小浪底水库沉积物总汞、甲基汞浓度与其他天然水体的比较

Table 4 Comparison of THg and MeHg concentrations in the sediment of Xiaolangdi Reservoir and those of other natural water bodies

| 地点 | | 总汞/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ | 甲基汞/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ | 甲基汞/总汞/% | 文献 |
|--------|-----|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------|------|
| 小浪底水库 | 枯水期 | 95.66 ~ 172.52 | 0.18 ~ 0.39 | 0.2 ~ 0.7 | 本研究 |
| | 丰水期 | 51.74 ~ 90.42 | 0.09 ~ 0.26 | 0.2 ~ 0.4 | |
| 阿哈水库 | | 160 ~ 252 | 0.2 ~ 7.2 | | [27] |
| 东风水库 | | 134.4 ~ 232.9 | 0.8 ~ 2.8 | 0.13 ~ 1.74 | [26] |
| 乌江渡水库 | | 168.4 ~ 355.7 | 5.0 ~ 7.9 | 0.01 ~ 2.92 | [26] |
| 北京密云水库 | | 90.59 ~ 112.2 | | | [28] |

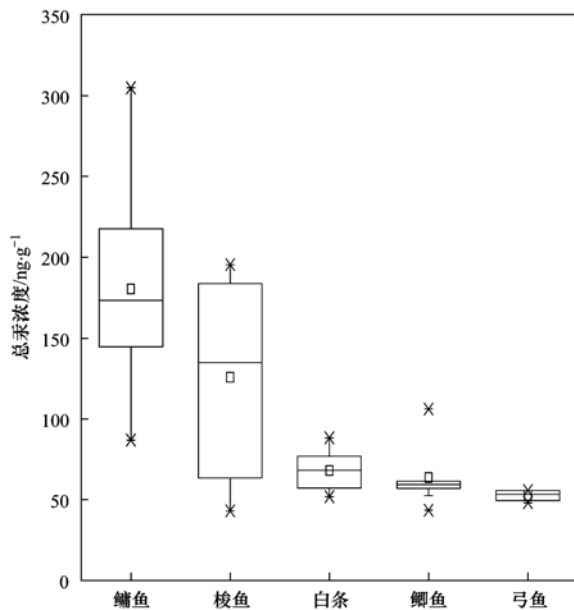


图 10 小浪底水库鱼体总汞浓度

Fig. 10 THg concentrations of fish species in Xiaolangdi Reservoir

整体来看,小浪底水库鱼体总汞浓度在 $43.47 \sim 304.98 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,平均为 $(131.02 \pm 28.86) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,甲基汞浓度为 $10.77 \sim 265.23 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,平均为 $(57.07 \pm 20.44) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,甲基汞浓度均低于国家规定的鱼类食用(GB 2762-2012)^[29]标准中甲基汞的浓度阈值(非肉食性鱼 $500 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和肉食性鱼 $1000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). 与我国其他地区相比,小浪底水库鱼体汞浓度明显高于乌江渡水库、百花湖、红枫湖和洪家渡水库(总汞为 $28.0 \sim 63.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,甲基汞为 $10.9 \sim 28.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[11, 12, 26, 30],与三峡库区及其蓄水前重庆段和松花江流域较为接近(总汞为 $99.5 \sim 134.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[31 ~ 33]. 小浪底水库与国外河流、湖泊中非肉食性鱼类汞浓度相当($90.0 \sim 111.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$),而远远低于这些地区肉食性鱼类汞浓度

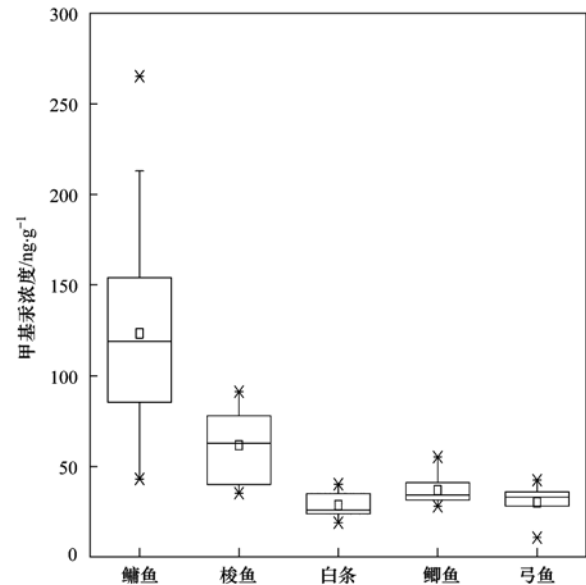


图 11 小浪底水库鱼体甲基汞浓度

Fig. 11 MeHg concentrations of fish species in Xiaolangdi Reservoir

($260.0 \sim 687.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[34 ~ 36],但食用小浪底水库肉食性鱼带来的汞暴露的健康风险不容忽视^[9].

一般认为,鱼类的食物链越长,营养级别越高,其体内富集汞的能力越强,因此,汞浓度在肉食性鱼类中最高,且肉食性鱼体内的汞浓度可高于非肉食性鱼 3 倍左右^[30, 34]. 本研究中,肉食性的黄颡鱼总汞浓度明显高于以浮游动物为食的鳙鱼和以水底泥土中有机物为食的梭鱼. 杂食性的鲫鱼、白条和以浮游动物为食的弓鱼总汞浓度并不高,可能与其个体小,生长周期短有关. 此外,白条、弓鱼采用的是全鱼粉碎的处理方式可能对测定结果也有影响^[9].

对不同种类鱼来说,鱼体甲基汞占总汞的比例差异明显. 小浪底水库鳙鱼、鲫鱼、梭鱼、白条、黄颡鱼和弓鱼体内甲基汞占总汞的比例分别为 $69.3\% \pm 19.8\%$ 、 $60.4\% \pm 17.6\%$ 、 $55.1\% \pm$

19.7%、42.7% ± 10.1%、44.7% ± 13.3% 和 54.0% ± 25.2%。本研究中甲基汞占总汞的比例与前次研究^[9]相似,高于国内贵州地区水库、湖泊^[11, 12, 30]水体中甲基汞占总汞的比例,但略低于国外研究^[37, 38]结果。

利用 SPSS 软件对每种鱼的总汞、甲基汞与其体重、体长进行了相关性分析。结果表明,只有鳊鱼肌肉中总汞、甲基汞与其体重、体长呈显著的相关性($n = 33, P < 0.01$),其他几种鱼肌肉中总汞、甲基汞浓度与其体重、体长的相关性不显著($P > 0.05$)。这与文献^[9]的研究结果相吻合。

2.6 水库鱼体汞的生物富集系数

通常,可以用下式来计算鱼体对水体汞的生物富集系数(bioaccumulation factors, BCF)^[21]

$$BCF = \frac{\text{鱼体汞浓度}(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})}{\text{水体汞浓度}(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})}$$

根据小浪底水库总汞浓度为(1.35 ± 0.72) ng·L⁻¹,计算得出小浪底水库鱼体总汞的 BCF 分别为:鳊鱼 1.3 × 10⁵,梭鱼 9.3 × 10⁴,鲫鱼 4.7 × 10⁴,白条 5.0 × 10⁴,黄颡鱼 1.7 × 10⁵,弓鱼 3.9 × 10⁴。这与已报道的鱼体对水体汞生物富集系数属于同一个数量级^[20],可见小浪底水库鱼体汞的生物富集能力较强^[26]。

3 结论

(1)小浪底水库水体中总汞浓度符合我国地表水环境质量标准(GB 3838-2002)规定的一类水总汞浓度标准限值,说明小浪底水库水没有受到明显的汞污染。枯水期总汞浓度大于丰水期。小浪底水体中未检出甲基汞。

(2)小浪底水库沉积物总汞明显低于乌江渡水库、东风水库、阿哈水库沉积物总汞,但枯水期沉积物高于北京密云水库。甲基汞浓度明显低于上述天然水体沉积物甲基汞,这可能与小浪底水库底层水体较高的溶解氧量及沉积物中较低的有机质浓度有关。

(3)沉积物间隙水中总汞浓度明显高于水体,沉积物与水体间存在汞浓度梯度,汞可能从沉积物间隙水向水体中扩散。

(4)小浪底水库鱼体肌肉中总汞浓度平均为(131.02 ± 28.86) ng·g⁻¹,甲基汞浓度平均为(57.07 ± 20.44) ng·g⁻¹,低于食品安全国家标准规定的污染物限量(GB 2762-2002)。除鳊鱼肌肉中总汞、甲基汞与其体重、体长呈显著的相关性外,其

他几种鱼总汞、甲基汞与其体重、体长的相关性均不显著。鱼体对汞的富集系数表明鱼体对汞的富集能力较强。

参考文献:

- [1] Porvari P. Development of fish mercury concentrations in Finnish reservoirs from 1979 to 1994 [J]. *Science of the Total Environment*, 1998, **213**(1-3): 279-290.
- [2] Schetagne R, Verdon R. Post-impoundment evolution of fish mercury levels at the La Grande Complex, Québec, Canada (from 1978 to 1996) [A]. In: Lucotte M, Schetagne R, Thérien N, et al (Eds.). *Mercury in the Biogeochemical Cycle* [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1999. 235-258.
- [3] 张金洋, 王定勇, 胡玉娟. 水库汞污染研究进展[J]. *四川环境*, 2005, **24**(1): 57-60.
- [4] Garten J E, Rothkopf D J, Archer D, et al. Dams and development: a new framework for decision-making [J]. *Mesas Redondas sobre Desarrollo Ecología*, 2000, **1974**(11): 5-9.
- [5] Feng X, Jiang H, Qiu G, et al. Geochemical processes of mercury in Wujiangdu and Dongfeng reservoirs, Guizhou, China [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(11): 2970-2984.
- [6] Feng X, Jiang H, Qiu G, et al. Mercury mass balance study in Wujiangdu and Dongfeng reservoirs, Guizhou, China [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(10): 2594-2603.
- [7] 张仲胜, 王起超, 邵志国等. 哈达山水利枢纽对第二松花江下游地区汞污染的影响[J]. *地理科学*, 2008, **28**(2): 291-295.
- [8] 李中锋. 治理黄河的关键工程——小浪底水利枢纽[J]. *工程研究——跨学科视野中的工程*, 2009, **1**(3): 265-274.
- [9] 索乾善, 毛宇翔, 张飞鹏, 等. 小浪底水库鱼体汞的污染现状[J]. *环境化学*, 2013, **32**(11): 2030-2036.
- [10] 范丽丽, 傅春玲, 丁薇薇. 苏州地产水生蔬菜和太湖水产品总汞含量分析[J]. *食品科学*, 2012, **33**(12): 273-275.
- [11] 闫海鱼, 冯新斌, 刘霆, 等. 贵州百花湖鱼体汞污染现状[J]. *生态学杂志*, 2008, **27**(8): 1357-1361.
- [12] 姚珩, 冯新斌, 闫海鱼, 等. 乌江洪家渡水库鱼体汞含量[J]. *生态学杂志*, 2010, **29**(6): 1155-1160.
- [13] 顾昱晓, 孟梅, 邵俊娟, 等. 在线吹扫捕集-气相色谱-原子荧光光谱法测定土壤中甲基汞[J]. *分析化学*, 2013, **41**(11): 1754-1757.
- [14] 邱华北. 富营养化对万峰湖汞形态分布的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2011.
- [15] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- [16] Leermakers M, Galletti S, De Galan S, et al. Mercury in the southern North Sea and Scheldt estuary [J]. *Marine Chemistry*, 2001, **75**(3): 229-248.
- [17] 王普庆. 小浪底水库运用初期库区泥沙淤积分布特征[J]. *人民黄河*, 2012, **34**(10): 26-27.
- [18] 陈春霄. 贵州乌江渡水库汞形态分布的初步研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009.
- [19] 白薇扬, 冯新斌, 孙力, 等. 贵阳市阿哈湖水体和沉积物间隙水中汞的含量和形态分布初步研究[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(1): 91-98.

- [20] 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.
- [21] Nguyen H L, Leermakers M, Kurunzi S, *et al.* Mercury distribution and speciation in Lake Balaton, Hungary [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **340**(1): 231-246.
- [22] Mason R P, Sveinsdóttir A Y. Mercury and methylmercury concentrations in water and largemouth bass in Maryland reservoirs [M]. Maryland DeParment of Natural Resource, 2003.
- [23] Gray J E, Hines M E. Biogeochemical mercury methylation influenced by reservoir eutrophication, Salmon Falls Creek Reservoir, Idaho, USA [J]. *Chemical Geology*, 2009, **258**(3-4): 157-167.
- [24] 王起超, 马如龙. 煤及其灰渣中的汞 [J]. *中国环境科学*, 1997, **17**(1): 76-79.
- [25] Lucotte M, Montgomery S, Bégin M. Mercury dynamics at the flooded soil-water interface in reservoirs of northern Quebec: in situ observations [A]. In: Lucotte M, Schetagne R, Thérien N, *et al.*(Eds.). *Mercury in the Biogeochemical Cycle* [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1999. 165-189.
- [26] 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.
- [27] 白薇扬, 冯新斌, 何天容, 等. 阿哈水库沉积物总汞及甲基汞分布特征 [J]. *生态学杂志*, 2011, **30**(5): 976-980.
- [28] 庄敏, 贾洪武, 王文华, 等. 北京密云水库沉积物中汞的存在形式研究 [J]. *环境保护科学*, 2006, **31**(5): 23-25.
- [29] GB 2762-2012, 食品中污染物限量 [S].
- [30] 何天容, 吴玉勇, 潘鲁生, 等. 红枫湖鱼体中汞形态分布特征 [J]. *西南大学学报 (自然科学版)*, 2010, **32**(7): 78-82.
- [31] 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.
- [32] 王文义. 三峡库区蓄水前重庆段鱼类中重金属含量水平调查 [J]. *水资源保护*, 2008, **24**(5): 34-37.
- [33] 覃东立, 牟振波, 赵吉伟, 等. 松花江流域渔业生态环境汞污染现状评价 [J]. *环境保护科学*, 2011, **37**(1): 66-69.
- [34] Peterson S A, van Sickle J, Herlihy A T, *et al.* Mercury concentration in fish from streams and rivers throughout the western United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(1): 58-65.
- [35] Da Silva D S, Lucotte M, Roulet M, *et al.* Trophic structure and bioaccumulation of mercury in fish of three natural lakes of the Brazilian Amazon [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2005, **165**(1-4): 77-94.
- [36] Stahl L L, Snyder B D, Olsen A R, *et al.* Contaminants in fish tissue from US lakes and reservoirs; a national probabilistic study [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, **150**(1-4): 3-19.
- [37] Allen-Gil S M, Gilroy D J, Curtis L R. An ecoregion approach to mercury bioaccumulation by fish in reservoirs [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1995, **28**(1): 61-68.
- [38] Grieb T M, Bowie G L, Driscoll C T, *et al.* Factors affecting mercury accumulation in fish in the upper Michigan peninsula [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, **9**(7): 919-930.

CONTENTS

| | | |
|---|---|---------|
| Ozone Source Apportionment at Urban Area during a Typical Photochemical Pollution Episode in the Summer of 2013 in the Yangtze River Delta | LI Hao, LI Li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> | (1) |
| Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Winter and Spring in Xiamen | XU Hui, ZHANG Han, XING Zhen-yu, <i>et al.</i> | (11) |
| Temporal and Spatial Characteristics of Atmospheric NO ₂ over Hainan Island and the Pollutant Sources in Recent 10 Years | FU Chuan-bo, CHEN You-long, DAN Li, <i>et al.</i> | (18) |
| Composition of Organic Carbon/Elemental Carbon and Water-soluble Ions in Rice Straw Burning | HONG Lei, LIU Gang, YANG Meng, <i>et al.</i> | (25) |
| Gas Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen(H ₂) in the Atmosphere | LUAN Tian, FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> | (34) |
| Partial Pressure of CO ₂ and CO ₂ Degassing Fluxes of Huayankou and Xiaolangdi Station Affected by Xiaolangdi Reservoir | ZHANG Yong-ling, YANG Xiao-lin, ZHANG Dong | (40) |
| Distribution of Biogenic Organic Dimethylated Sulfur Compounds and Its Influencing Factors in the East China Sea in Summer | LI Jiang-ping, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng | (49) |
| Remote Sensing Estimation of Total Suspended Matter Concentration in Xin'anjiang Reservoir Using Landsat 8 Data | ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i> | (56) |
| Spatio-temporal Characteristics and Source Identification of Water Pollutants in Wenritang River Watershed | MA Xiao-xue, WANG La-chun, LIAO Ling-ling | (64) |
| Effect of Hydrochemistry Characteristics Under Impact of Human Activity: A Case Study in the upper Reaches of the Xijiang River Basin | YU Shi, SUN Ping-an, DU Wen-yue, <i>et al.</i> | (72) |
| 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, <i>et al.</i> | (80) |
| Distribution of Transferable Nitrogen in Poyang Lake Sediments and Its Response to the Variation of River-Lake Relationship | SHEN Hong-yan, ZHANG Mian-mian, NI Zhao-kui, <i>et al.</i> | (87) |
| Effect of Environmental Factors on Macroinvertebrate Community Structure in the Huntai River Basin in the Huntai River Basin | LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue | (94) |
| Effects of Outbreak and Extinction of Algal Blooms on the Microbial Community Structure in Sediments of Chaohu Lake | DIAO Xiao-jun, LI Yi-wei, WANG Shu-guang | (107) |
| Impacts of Algal Blooms Accumulation on Physiological Ecology of Water Hyacinth | WU Ting-ting, LIU Guo-feng, HAN Shi-qun, <i>et al.</i> | (114) |
| Speciation and Spatial-temporal Variation of Mercury in the Xiaolangdi Reservoir | CHENG Liu, MAO Yu-xiang, MA Bing-juan, <i>et al.</i> | (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, <i>et al.</i> | (130) |
| Temporal and Spatial Variation of Mercury in Water of Agro-forestry and Livestock Compound Watershed in the Three Gorges Reservoir Area | ZHAO Zheng, WANG Ya, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> | (136) |
| Effect of External Condition on the Static Migration and Release of Dibutyl-phthalate in the Soil of the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir to the Overlying Water | SONG Jiao-yan, MU Zhi-jian, WANG Qiang, <i>et al.</i> | (143) |
| Ultraviolet-Visible(UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter(DOM) in Soils of Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Region | GAO Jie, JIANG Tao, LI Lu-lu, <i>et al.</i> | (151) |
| Characterization of Chromophoric Dissolved Organic Matter(CDOM) in Zhoushan Fishery Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy(EEMs) and Parallel Factor Analysis(PARAFAC) | ZHOU Qian-qian, SU Rong-guo, BAI Ying, <i>et al.</i> | (163) |
| Pollution Characteristics and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Groundwater at Xiaodian Sewage Irrigation Area, Taiyuan City | LI Jia-le, ZHANG Cai-xiang, WANG Yan-xin, <i>et al.</i> | (172) |
| Risk Assessment and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments of Xinglin Bay Suburb Rivers of Xiamen | CHENG Qi-ming, HUANG Qing, LIAO Zhen-ni, <i>et al.</i> | (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, <i>et al.</i> | (186) |
| Transportation and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Water-Soil from the Riparian Zone of Daye Lake, China | ZHANG Jia-quan, LI Xiu, ZHANG Quan-fa, <i>et al.</i> | (194) |
| Arsenic Removal by Coagulation Process and the Field Expanding Experiments for Yangzonghai Lake | CHEN Jing, ZHANG Shu, YANG Xiang-jun, <i>et al.</i> | (202) |
| Efficient Oxidative Degradation of Tetrabromobisphenol A by Silver Bismuth Oxide | CHEN Man-tang, SONG Zhou, WANG Nan, <i>et al.</i> | (209) |
| Removal of Tetracycline by a Kind of Nano-Sized Amorphous Carbon | WU Yi-xiao, LI Ai-min, WANG Di-hua, <i>et al.</i> | (215) |
| Adsorption Behavior of Anionic Dyes onto Magnetic Chitosan Derivatives | ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, ZHAO Yan, <i>et al.</i> | (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, <i>et al.</i> | (237) |
| Application of FISH-NanoSIMS Technique in Environmental Microbial Ecology Study | CHEN Chen, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> | (244) |
| Influence of Microcystin-LR on Cell Viability and Surface Characteristics of <i>Pseudomonas putida</i> | DENG Ting-jin, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i> | (252) |
| Screening, Combination of Microbial Deodorizer and the Optimization of Its Deodorizing Conditions | ZENG Su, LI Nan-hua, SHENG Hong-chan, <i>et al.</i> | (259) |
| Distribution and Enrichment Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Halobios from Qingbang Island in Zhoushan, China | ZHANG Ze-zhou, XING Xin-li, GU Yan-sheng, <i>et al.</i> | (266) |
| Levels of Polychlorinated Biphenyls in Tibetan and Yi Adolescents' Hair from Liangshan Prefecture, Sichuan Province | ZHOU Ying, SUN Yi-ming, JIN Jun, <i>et al.</i> | (274) |
| Effects of Single and Co-Exposure of Cu and Chlorpyrifos on the Toxicity of Earthworm | XU Dong-mei, WANG Yan-hua, WANG Nan, <i>et al.</i> | (280) |
| Effect of Exogenous Selenium on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Cucumber(<i>Cucumis sativus</i> L.) | XIONG Shi-juan, LIU Jun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> | (286) |
| Pollution Characteristics of Platinum Group Elements in Road Rust in Xiamen | HONG Zhen-yu, HONG You-wei, YIN Li-qian, <i>et al.</i> | (295) |
| Spatial Distribution of Se in Soils from Different Land Use Types and Its Influencing Factors Within the Yanghe Watershed, China | SHANG Jing-min, LUO Wei, WU Guang-hong, <i>et al.</i> | (301) |
| Immobilization Impact of Different Fixatives on Heavy Metals Contaminated Soil | WU Lie-shan, ZENG Dong-mei, MO Xiao-rong, <i>et al.</i> | (309) |
| Form Tendency and Bio-availability Dynamics of Cu and Zn in Different Farm Soils After Application of Organic Fertilizer of Livestock and Poultry Manures | SHANG He-ping, LI Yang, ZHANG Tao, <i>et al.</i> | (314) |
| Analysis of Composition Characteristics of Municipal Solid Waste in South China | ZHANG Hai-long, LI Xiang-ping, QI Jian-ying, <i>et al.</i> | (325) |
| Sewage Sludge Conditioning by Bioleaching Combined with Fenton-like Oxidation | LIU Chang-geng, ZHANG Pan-yue, JIANG Jiao-jiao, <i>et al.</i> | (333) |
| Applicability of Bisphenol A Detection by a Planar Waveguide Fluorescent Biosensor | XU Wei-qi, ZHANG Yong-ming, ZHOU Xiao-hong, <i>et al.</i> | (338) |
| A New "Turn-on" Fluorescent Probe for Visual Detection of Hydrogen Sulfide | LIU Chun-xia, MA Xing, WEI Guo-hua, <i>et al.</i> | (343) |
| Analysis of Sap Flow Characteristics of the Chinese Pine in Typical Loess Plateau Region of China | ZHANG Han-dan, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> | (349) |
| Simultaneous Production of Hydrogen and Volatile Fatty Acid from <i>Macrocystis pyrifera</i> | ZHAO Xiao-xian, FAN Xiao-lei, GUO Rong-bo, <i>et al.</i> | (357) |
| Behaviors of Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments and Impacts on Marine Phytoplankton | LI Man-lu, JIANG 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 境 科 学

(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 Academy of Sciences |
| 协 办 | (以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院 | Co-Sponsored | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University |
| 主 编 | 欧阳自远 | Editor-in -Chief | | OUYANG Zi-yuan |
| 编 辑 | 《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn | Edited | by | The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版 | 科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717 | Published | by | Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China |
| 印 刷 装 订 | 北京北林印刷厂 | Printed | by | Beijing Bei Lin Printing House |
| 发 行 | 科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com | Distributed | by | Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com |
| 订 购 处 | 全国各地邮电局 | Domestic | | All Local Post Offices in China |
| 国外总发行 | 中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱) | Foreign | | China International Book Trading Corporation (Guoji 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