

贵州高原水库冬季浮游植物中汞及甲基汞分布特征*

李秋华¹, 高廷进¹, 孟博², 闫海鱼^{2**}, 商立海², 冯新斌², 刘送平¹, 张垒¹, 何天容³

(1: 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)

(2: 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)

(3: 贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室, 贵阳 550003)

摘要: 为了解贵州高原水库浮游植物中汞和甲基汞的分布特征及浮游植物对汞及甲基汞的富集特点, 于2012年12月对贵州省的5座高原水库中浮游植物和汞形态进行采样调查。研究表明: 冬季贵州高原水库浮游植物群落主要是由硅藻组成, 5座水库浮游植物丰度有明显差异。百花湖大坝处浮游植物丰度最高, 为 29.05×10^4 cells/L; 三板溪水库浮游植物丰度最低, 仅为 0.49×10^4 cells/L。浮游植物中总汞和甲基汞的浓度分别在 $29.29 \sim 277.07$ ng/g 和 $1.12 \sim 10.93$ ng/g 之间, 总汞含量以百花湖岩脚寨最高, 甲基汞含量以百花湖大坝最高。总汞和甲基汞在浮游植物中的生物富集系数分别在 $1.42 \times 10^4 \sim 9.78 \times 10^4$ 和 $3.10 \times 10^4 \sim 4.43 \times 10^5$ 之间。在浮游植物富集无机汞及甲基汞的系数中, 百花湖中浮游植物对无机汞生物富集系数最高, 而红枫湖中浮游植物对甲基汞的生物富集系数最高。浮游植物种类组成不同对汞及甲基汞的生物富集有影响。浮游植物中的总汞与水体中的总汞、甲基汞和溶解态甲基汞都存在显著的相关关系, 浮游植物中的甲基汞与水体中的总汞及甲基汞不存在显著相关性。甲基汞在浮游植物中富集不是简单的吸收, 存在着影响甲基汞在浮游植物中富集的其他因素。浮游植物中的甲基汞与水体富营养化环境因子(透明度、总氮、硝氮)均呈负相关关系, 表明水体富营养化的程度不同对浮游植物中的甲基汞浓度有影响。

关键词: 浮游植物; 汞; 甲基汞; 高原水库; 阿哈水库; 百花湖; 红枫湖; 万峰湖; 三板溪水库

Distribution characteristics of mercury and methylmercury in phytoplankton at Guizhou Plateau reservoirs in winter

LI Qiu-hua¹, GAO Ting-jin¹, MENG Bo², YAN Hai-yu², SHANG Li-hai², FENG Xin-bin², LIU Song-ping¹, ZHANG Lei¹ & HE Tian-rong³

(1: *Key Laboratory for Information System of Mountainous Area and Protection of Ecological Environment of Guizhou Province, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, P. R. China*)

(2: *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, P. R. China*)

(3: *Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550003, P. R. China*)

Abstract: To understand the distribution characteristic and bioaccumulation factors (BAF) of total mercury (THg) and methylmercury (MeHg) in phytoplankton at Guizhou Plateau reservoirs, southwest of China. The phytoplankton and water samples were investigated at five reservoirs in the winter of 2012. The results showed that diatom was the dominant algae at Guizhou Plateau reservoirs in winter and phytoplankton abundance had obvious difference at the five reservoirs. The maximum phytoplankton abundance was about 29.05×10^4 cells/L at Lake Baihua dam, and the minimum only 0.49×10^4 cells/L at Sanbanxi Reservoir. The concentrations of THg and MeHg in phytoplankton were $29.29 \sim 277.07$ ng/g (dry) and $1.12 \sim 10.93$ ng/g (dry), respectively. The maximum concentrations of THg and MeHg in phytoplankton was at Lake Baihua. The BAF of THg and MeHg in phytoplankton

* 国家自然科学基金项目(41163005, 41273099, 41063006)、国家重点基础研究发展计划“973”前期项目(2012CB426506)和黔科合人才团队项目(20134024)联合资助。2013-01-14 收稿; 2013-05-27 收修改稿。李秋华(1977~), 男, 博士, 副教授; E-mail: qiu-hua2002@126.com.

** 通信作者; E-mail: yanhaiyu@vip.sklep.cn.

were 1.42×10^4 – 9.78×10^4 and 3.10×10^4 – 4.43×10^5 , respectively. The maximum BAF in phytoplankton of THg was at Lake Baihua. The maximum BAF of MeHg in phytoplankton was at Lake Hongfeng. There was different effect on biological enrichment of mercury and methylmercury for different phytoplankton species composition. There were significant positive correlations between MeHg in phytoplankton and THg, MeHg, dissolved MeHg (DMeHg) in water. No significant correlation was found between MeHg in phytoplankton and the THg, DMeHg in water. MeHg was not only absorbed by phytoplankton. There were other factors influencing MeHg concentration in phytoplankton inevitably. There were significant negative correlations between MeHg in phytoplankton and environmental factors (SD, TN, NO_3^- -N). The degree of eutrophication had effects on MeHg concentration in phytoplankton.

Keywords: Phytoplankton; mercury; methylmercury; plateau reservoirs; Aha Reservoir; Lake Baihua; Lake Hongfeng; Lake Wanfeng; Sanbanxi Reservoir

汞是一种有毒元素,普遍存在于环境污染物中^[1],受汞污染的水生环境中,生物体中的高浓度汞通常要在汞污染源停止或受污染的沉积物被移除很多年后才能恢复到原来的水平^[2]。自水俣病以来,水生生态系统中汞污染问题特别是甲基汞污染问题受到了人们的极大关注和重视^[3]。甲基汞(MeHg)是一种普遍存在、具有潜在毒性的神经毒素,很容易被水生生物富集,对人类健康造成严重威胁^[4,6]。MeHg不同于非活性元素Hg,它可以沿着食物链生物放大^[7]。MeHg进入水生食物链前,必须先通过单细胞生物细胞膜,被转运到细胞内^[8],主要是微藻。随之在主要以微藻为食的浮游动物中富集^[9-10]。浮游植物在水生食物链中是第一级,也是最关键的一级,因此污染物尤其是可富集的有毒污染物(汞、甲基汞)进入水体环境,在水生食物链中传递,先经过浮游植物的富集。MeHg在水生生物体中有很强的富集放大效应,其富集因子能达到 $10^4 \sim 10^7$,所以即使在MeHg含量很低的水环境中,也可能在生物体中观察到高浓度的MeHg,而且水生生物体中的MeHg在总汞中所占的比例可达85%~90%^[11-13],研究浮游生物中Hg和MeHg的富集情况,对于更好地理解Hg和MeHg在食物网中的生物富集和生物放大过程有着重要意义。国内对甲基汞在水生食物链中的传递研究较少,对淡水浮游植物的富集研究更少,仅局限于鱼类等高等水生动物中甲基汞的分布研究^[14-16]及以大型浮游动物为模式生物研究环境因素对其富集汞和甲基汞的影响^[17-19],而缺少对食物链的第一级浮游植物的研究。本文通过对贵州省5座高原水库浮游植物中汞及甲基汞的研究,掌握汞及甲基汞在浮游植物中的富集特征和富集系数,为了解甲基汞在食物链中的传递和环境因子对汞的甲基化速率影响奠定基础,对解决汞污染水体中汞的动态变化和传递及水质管理和综合治理有重要意义。

1 材料与方法

1.1 采样时间、地点及方法

于2012年12月,在贵州省境内的红枫湖(水库)、百花湖(水库)、阿哈水库、万峰湖(水库)、三板溪水库采集表层浮游植物和水样。其中红枫湖是长江水系和珠江水系分水岭处的一个人工湖,百花湖为红枫湖的下游水库。红枫湖和百花湖为大型水库,阿哈水库为中型水库。红枫湖(水库)、百花湖(水库)、阿哈水库均属于长江水系。万峰湖位于黔、滇、桂三省结合处,是国家“西电东送”的重要能源基地,珠江三角洲水质调济的重要源泉,“珠三角”经济区的重要水源供给地。三板溪水库位于沅水干流上游。采样点的设置根据水库的地形地貌设在上游、中游和下游等处,共设1~4个采样点^[20-22]。由于阿哈水库较小,仅在大坝处设置1个采样点。三板溪水库水质相对较好,浮游植物样品很难采集到,仅南加采样点检测到浮游植物(表1)。

表1 贵州高原5座水库采样点

Tab. 1 Sampling sites of five reservoirs in Guizhou Plateau

水库	采样点	经纬度
红枫湖	大坝	26°32'34"N, 106°25'29"E
	后五	26°30'12"N, 106°25'18"E
	将军湾	26°29'12"N, 106°24'51"E
百花湖	大坝	26°67'37"N, 106°54'68"E
	码头	26°39'10"N, 106°31'42"E
	岩脚寨	26°38'21"N, 106°30'14"E
阿哈水库	大坝	26°32'18"N, 106°39'13"E
万峰湖	坝艾	24°45'58"N, 104°57'30"E
	大坝	24°54'52"N, 105°04'44"E
	革布	24°47'47"N, 105°02'02"E
	野鸭滩	24°50'45"N, 105°02'28"E
三板溪水库	南加	26°33'20"N, 108°52'44"E

1.2 样品的采集

1) 用于水体中汞测定的样品: 采用 5 L Niskin 采样器在不同采样点采集表层水样; 每个采样点采集 3 瓶 (100 ml) 水样。采样时采样器位于采样船上游, 硼硅玻璃瓶在采样前用样品水润洗 3 次^[23], 采用 0.45 μm (Millipore) 的微孔滤膜过滤水样后装入 100 ml 的硼硅玻璃瓶内, 同时采集相应未经过滤的水样装入 1000 ml 的硼硅玻璃瓶中, 现场采集的过滤和未过滤水样均按 0.5% 的比例立即加入超纯盐酸溶液、放入木箱存放。样品带回实验室在 4℃ 以下避光低温保存, 并在 28 d 内测定完毕。

2) 用于浮游植物中汞测定的样品: 采用自制的 25 μm 浮游生物网, 用机动船拖网采样, 主要采集水体表层 0~20 cm 的样品, 带回实验室过滤并多次洗脱植物表层吸附的汞, 通过显微镜镜检, 样品主要是浮游植物, 含有少量的小型浮游动物。过滤后的浮游植物经冷冻干燥机 (LGJ-12 型) 冷冻干燥处理, 并使用玻璃棒磨成粉末状后进行保存、测定。

1.3 样品的测定

1) 水体汞的测定: 总汞和溶解态总汞采用两次金汞齐富集结合冷原子荧光法进行测定^[23]。在 100 ml 水样中加入 0.5 ml BrCl 氧化至少 24 h, 再加入浓度为 25% 的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0.2 ml, 反应约 30 min 后, 倒进气泡瓶中, 加入 200 μl 浓度为 20% 的 SnCl_2 , 用氮气将生成的 Hg^0 富集在金汞齐上, 用冷原子荧光法进行测定。

2) 水体甲基汞的测定: 总甲基汞和溶解态甲基汞采用蒸馏-水相乙基化-GC-CVAFS 法测定。取 45 ml 水样在 Teflon 蒸馏瓶中蒸馏 2.5~3.0 h, 收集蒸馏液, 加入醋酸-醋酸钠缓冲液, 将 pH 调节到 4.9~5.3 之间, 加入乙基化试剂反应 15 min 后, 通纯氮载气将汞富集到 Tenex 管上, 上机测定。测定时具体仪器参数设置参照文献^[24]。

3) 浮游植物总汞的测定: 总汞采用硝酸水浴消解-冷原子荧光光谱法测定^[25]。称取 0.1~0.2 g (精确至 0.0001 g) 样品于 25 ml 比色管中; 加入 5 ml 超纯 HNO_3 后用保鲜膜盖住比色管, 在通风橱内水浴加热 (95℃) 3 h; 向比色管中加入少许超纯水和 0.5 ml BrCl 摇匀; 用超纯水定容至 25 ml, 加盖放置 24 h 以上, 使 BrCl 充分将各形态 Hg 氧化为 Hg^{2+} ; 测定时加入 200~400 μl $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 去除游离态卤素, 超纯水定容至 25 ml, 摇匀, 澄清后取上清液 0.2~1.0 ml, 放入气泡瓶中进行预富集后上机测定。

4) 浮游植物甲基汞的测定: 甲基汞采用溶剂萃取-水相乙基化衍生 GC-CVAFS 联用法测定^[26]。称取 0.1~0.2 g (精确至 0.0001 g) 样品置于 50 ml 离心管中; 加入 5 ml 25% KOH 溶液; 将离心管置于水浴锅或烘箱内充分消解 3 h 以上 (消解温度约 75~80℃); 消解完成后, 取出离心管冷却至室温, 缓慢滴加浓 HCl 约 3~5 ml, 调节溶液至酸性 (pH = 1~2); 加入 10 ml 二氯甲烷并称重, 密封后充分振荡 30 min, 离心 (3000 转/min) 25 min; 抽掉上层废液, 转移萃取液到 50 ml 离心管内, 称重, 加入适量超纯水 (45 ml); 此时溶液可放置 24 h 以上; 置于水浴锅内, 水浴升温 50℃, 气化二氯甲烷, 用竹签去除气泡, 待气泡消失时, 升温至 80℃ (不能超过), 吹入 N_2 约 8 min, 以确保萃取液内完全没有二氯甲烷; 定容至 50 ml, 摇匀待测。

5) 环境因子的测定: 用赛氏盘测定透明度 (SD); 用 pH S-3C 酸碱度计测定水体的 pH 值; 纳氏试剂比色法测定铵态氮 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$); 钼酸铵分光光度法测定总磷 (TP); 碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法测定总氮 (TN); 正磷酸盐 ($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$) 和硝态氮 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) 用 0.45 μm 的纤维滤膜抽滤后在 24 h 内采用分光光度法测定; 钙镁离子浓度、浊度 (Tur) 按照国家水质标准方法 GB/T 3838—2002 中的分光光度法进行测定; 叶绿素 a (Chl. a) 浓度测定: 取 200~500 ml 水样经过 0.45 μm 的纤维滤膜抽滤, 反复冻融后, 运用丙酮萃取方法进行测定^[21]。

6) 浮游植物定量分析: 在表层 0.5 m 处采集 1~2 L 水样, 用福尔马林固定后的浓度为 3%~5%, 在实验室浓缩沉淀。浮游植物定量样品在显微镜下进行鉴定和计数, 计数方法采用目镜行格法, 一般随机计数 2 个垂直行格, 对于生物量较大而不合适采用行格法的采用视野计数法, 一般观察 30~50 个视野, 使得细胞数在 300 个以上。

1.4 数据处理与分析

数据分析和作图采用 SPSS 18 软件和 Excel 2003 软件; 浮游植物的生物富集系数 (BAF) = [浮游植物的汞 (甲基汞) 含量 (ng/g)] / [水体中溶解态汞 (甲基汞) 含量 (ng/ml)]^[27]。

2 结果与讨论

2.1 水体中不同形态汞的分布特征

2.1.1 总汞及溶解态总汞的分布特征 贵州高原 5 座水库水体中总汞含量在 2.45~22.56 ng/L 之间, 以百

花湖岩脚寨水体总汞含量最高,而万峰湖野鸭滩含量最低.百花湖水体总汞含量明显高于其它4座水库,而且表现出了上游岩脚寨含量最高,大坝处含量最低的特征;其它4座水库总汞含量相差不大.水体中溶解态总汞含量在1.32~3.16 ng/L之间,变化幅度相对较小,但是仍以百花湖岩脚寨含量最高,而万峰湖野鸭滩含量最低.这主要是因为百花湖是一个汞污染的水库,其沉积物、水体各形态汞都较周边其它水体高^[28],尽管最近5年“两湖一库”专项治理工程启动,污染源的排放得到很好的控制^[29],但位于百花湖上游的岩脚寨作为离排污口最近的1个采样点,其无机汞和甲基汞含量偏高是十分正常的(图1a).

2.1.2 总甲基汞及溶解态甲基汞的分布特征 贵州高原5座水库水体中甲基汞含量在0.028~0.302 ng/L之间,以阿哈水库大坝处最高,而三板溪水库南加采样点最低.除阿哈水库和百花湖水体甲基汞含量超过0.1 ng/L之外,其它水库都相对较低.水体中溶解态甲基汞含量在0.021~0.090 ng/L之间,表现出与水体中甲基汞一致的趋势(图1b).阿哈水库位于城市近郊,且受煤矿废水污染,接纳了大量含有汞、铁、锰及硫化物污染物,属于复合型污染水体,因此其水体中甲基汞含量也较高^[30].

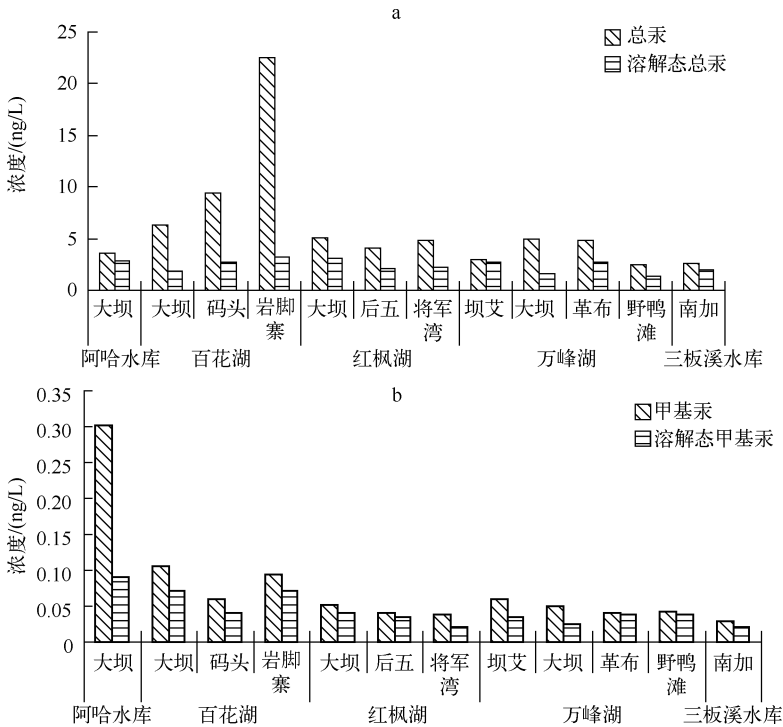


图1 5座水库水体中总汞、溶解态总汞(a)和总甲基汞、溶解态甲基汞(b)的分布特征

Fig. 1 Distribution characteristics of THg and DHg (a), MeHg and DMeHg (b) in water of five reservoirs

2.2 浮游植物的组成及体内汞的分布特征

2.2.1 浮游植物优势种类 冬季(12月份)贵州高原5座水库浮游植物主要是由硅藻组成,但是各水库浮游植物优势种的组成有所不同.在冬季阿哈水库和万峰湖都是以小环藻(*Cyclotella* sp.)为优势藻类;百花湖以颗粒直链藻极狭变种螺旋变型(*Melosira granulata* var. *angustissima* f. *spiralis* Hustedt)为优势藻;三板溪水库以颗粒直链藻(*Melosira granulata*)为优势藻;而红枫湖各点差异较大,大坝和后五采样点以单角盘星藻具孔变种(*Pediastrum simplex* var. *duodenarium*)为优势藻,将军湾采样点却以湖泊假鱼腥藻(*Pseudanabaena limnetica*)为优势藻.在冬季次优势藻以绿藻和硅藻为主,仅在红枫湖以湖泊假鱼腥藻为次优势藻(表2).

2.2.2 浮游植物丰度及组成 5座水库浮游植物丰度有明显差异,以百花湖大坝处浮游植物丰度最高,为 29.05×10^4 cells/L,而以三板溪水库南加采样点浮游植物丰度最低,仅为 0.49×10^4 cells/L.百花湖大坝、红枫湖后五和万峰湖坝艾、革布采样点浮游植物丰度相对较高,处于中营养状态;而阿哈水库大坝、百花湖码

头和岩脚寨及万峰湖的大坝和三板溪水库的南加采样点浮游植物丰度都较低,处于贫营养状态(图 2a).

表 2 各采样点浮游植物优势种

Tab. 2 The dominant species of phytoplankton at different sampling sites

水库	采样点	浮游植物优势种	浮游植物次优势种
红枫湖	大坝	单角盘星藻具孔变种	小空星藻(<i>Coelastrum microporum</i>)、小环藻(<i>Cyclotella</i> sp.)、单角盘星藻(<i>Pediastrum simplex</i>)
	后五	单角盘星藻具孔变种	小空星藻、小环藻、湖泊假鱼腥藻、单角盘星藻
百花湖	将军湾	湖泊假鱼腥藻	单角盘星藻、单角盘星藻具孔变种
	大坝	颗粒直链藻极狭变种螺旋变型	颗粒直链藻
	码头	颗粒直链藻极狭变种螺旋变型	颗粒直链藻、小环藻
阿哈水库	岩脚寨	颗粒直链藻极狭变种螺旋变型	颗粒直链藻、小环藻
	大坝	小环藻	尖针杆藻(<i>Synedra acus</i>)、变异直链藻(<i>Melosira granulate</i> var. <i>angustissima</i>)
万峰湖	坝艾	小环藻	空球藻(<i>Eudorina elegans</i>)
	大坝	小环藻	小球藻(<i>Chlorella vulgaris</i>)
	革布	小环藻	空球藻
	野鸭滩	小环藻	小空星藻
三板溪水库	南加	颗粒直链藻	颗粒直链藻极狭变种螺旋变型

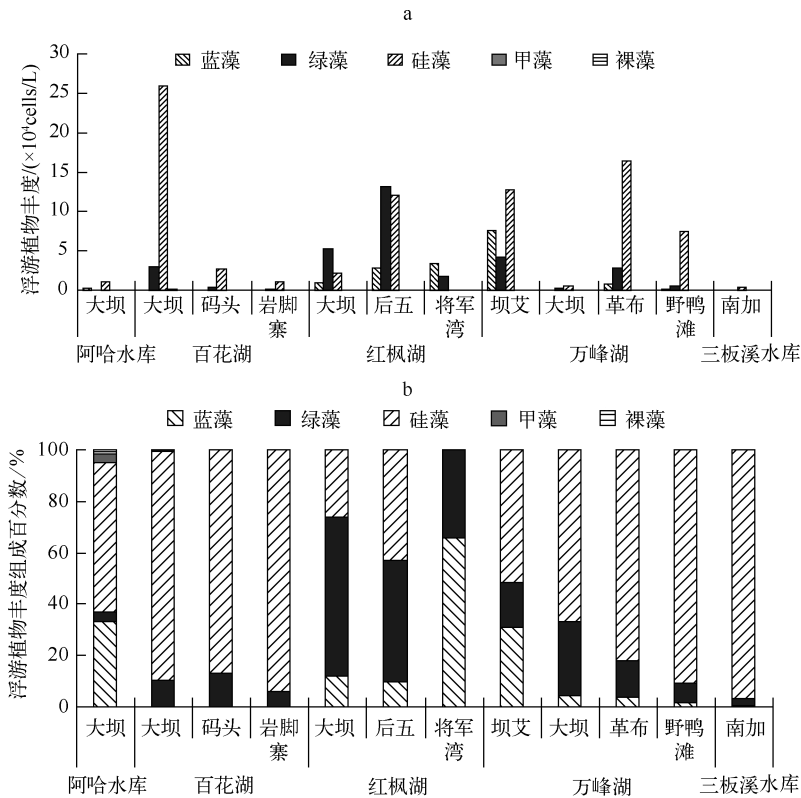


图 2 各采样点浮游植物丰度分布特征(a)和组成特征(b)

Fig. 2 Distribution(a) and composition(b) characteristics of phytoplankton abundance at different sampling sites

贵州高原5座水库浮游植物丰度组成百分数有显著差异,阿哈水库主要由硅藻(58.45%)和蓝藻(33.33%)组成,另外还有少量的绿藻(3.38%)和甲藻(3.38%)。百花湖主要由硅藻组成,占总丰度的86.72%~94.20%,绿藻占5.80%~13.28%。红枫湖各样点间也存在显著差异,大坝、后五采样点主要由绿藻(61.94%、48.08%)和硅藻(26.22%、42.97%)及少量的蓝藻(11.84%、10.03%)组成,而在将军湾采样点主要是由蓝藻(65.82%)和绿藻(34.18%)组成。万峰湖主要由硅藻组成,占总丰度的51.73%~90.77%,以野鸭滩采样点的硅藻百分数最高;其次是绿藻(7.41%~29.21%),以大坝采样点绿藻百分数最高,在坝艾采样点还含有一定的蓝藻(30.96%)。三板溪水库南加采样点主要是由硅藻(96.63%)和少量的绿藻(2.88%)组成(图2b)。

2.2.3 浮游植物中总汞及甲基汞的分布特征 浮游植物中总汞和甲基汞的浓度分别在29.29~277.07 ng/g和1.12~10.93 ng/g之间,浮游植物中总汞浓度以百花湖岩脚寨采样点最高,三板溪水库南加采样点最低;而浮游植物中甲基汞浓度以百花湖大坝采样点最高,万峰湖大坝采样点最低。浮游植物中总汞浓度均表现出了百花湖最高,其次是阿哈水库,其它水库相差不大;而甲基汞以百花湖最高,其次是红枫湖,其它水库浮游植物中甲基汞浓度相差不大(图3a)。

水体中甲基汞占总汞的百分比为0.42%~8.46%,以阿哈水库大坝采样点处最高,而可溶性的甲基汞/可溶性总汞的百分比明显要比甲基汞/总汞要低。浮游植物中甲基汞占总汞的百分比在1.27%~14.98%之间,以红枫湖最高。在甲基汞占总汞的百分比中,浮游植物的百分比明显高于水体,这也说明汞转换为甲基汞之后,更稳定,也更容易被富集(图3b)。

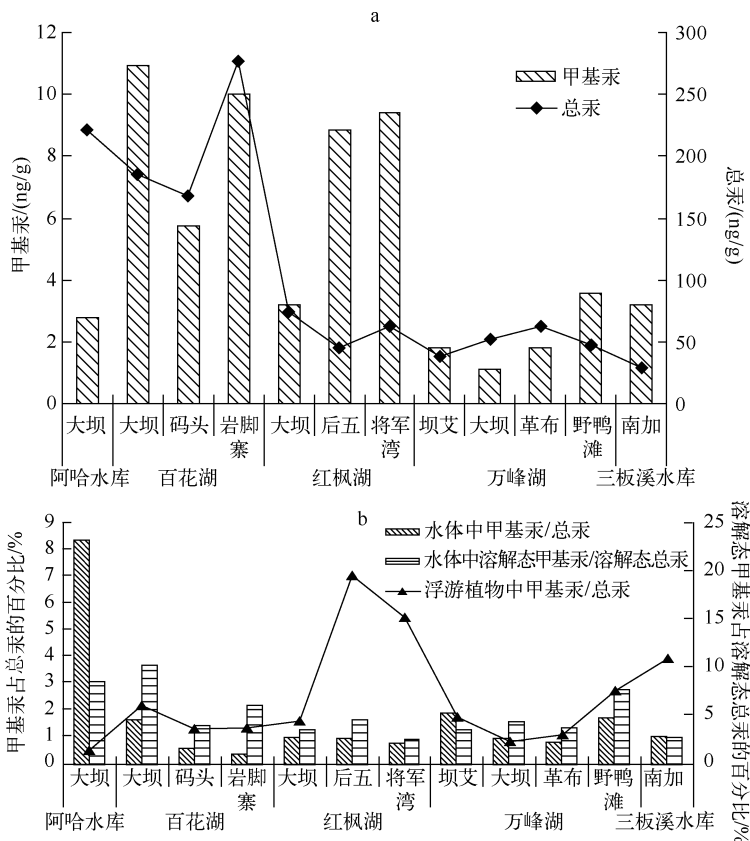


图3 浮游植物中总汞及甲基汞的分布特征(a)和水体中甲基汞占总汞的百分比(b)

Fig. 3 Distribution characteristics of THg and MeHg in phytoplankton (a) and the percentage of MeHg/THg in water (b)

不同水库藻类对无机汞和甲基汞吸收和吸附程度的差异说明,在不同水域由于优势藻类的种类和丰度的差异影响了其分布特征. 国外研究也显示:硅藻、绿藻、蓝藻和隐藻对汞和甲基汞的富集规律是不同的^[31]; Moyer 对浮游植物富集甲基汞的机制研究中也发现,光合作用强度、辐射、光等都可以影响浮游植物对甲基汞的富集^[32]. Miles 等在研究水体和藻类单一甲基汞分离中发现,受磷限制的藻类影响着甲基汞的水平^[33]. 这充分说明浮游植物种类的不同对汞及甲基汞的分布影响也不同,影响浮游植物群落结构动态变化的因素都有可能影响汞及甲基汞的富集.

2.2.4 浮游植物对汞的富集系数 总汞和甲基汞在浮游植物中的生物富集系数分别在 $1.42 \times 10^4 \sim 9.78 \times 10^4$ 和 $3.10 \times 10^4 \sim 4.43 \times 10^5$ 之间(图4). 百花湖大坝样点处总汞生物富集系数最高,其次是阿哈水库;红枫湖将军湾样点处甲基汞生物富集系数明显高于其它采样点,而以阿哈水库甲基汞的生物富集系数最低,其次是万峰湖. 总汞和甲基汞在浮游植物中的生物富集系数在 $10^4 \sim 10^5$ 之间,而且甲基汞的生物富集系数要明显高于总汞的生物富集系数. 本研究浮游植物中总汞和甲基汞的生物富集系数与已报道的范围相近^[34].

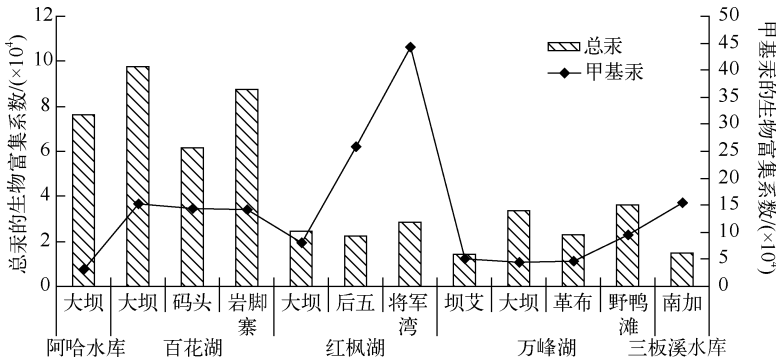


图4 浮游植物中汞及甲基汞的生物富集系数

Fig. 4 Bioaccumulation factors of THg and MeHg in phytoplankton

2.3 水体和浮游植物中的汞与环境因子之间的相关分析

在5座高原水库中,浮游植物中的总汞与水体中的总汞、甲基汞和溶解态甲基汞($r_{\text{总汞}} = 0.75, r_{\text{甲基汞}} = 0.64, r_{\text{溶解态甲基汞}} = 0.84, n = 12, P < 0.01$)都呈极显著正相关,说明水中较高的无机汞和甲基汞会吸附在浮游植物体上,其原理可能是通过浮游植物胞外分泌物吸附^[35]. 浮游植物中的甲基汞与水体中的总汞及甲基汞均不存在显著相关性($P > 0.05$),这说明甲基汞可能是通过食物链进入水生食物链,而不是主要以吸附作用进入浮游植物. 浮游植物中的甲基汞与水体富营养化的环境因子——透明度、总氮、硝态氮($r_{\text{透明度}} = -0.68, r_{\text{总氮}} = -0.59, r_{\text{硝态氮}} = -0.65, n = 12, P < 0.05$)都呈显著负相关;浮游植物中的总汞与水体中的电导率、叶绿素a($r_{\text{电导率}} = 0.60, r_{\text{叶绿素a}} = 0.66, n = 12, P < 0.05$)都呈显著正相关,而与透明度($r = -0.65, n = 12, P < 0.05$)呈显著负相关(表3),这也表明水体富营养化程度的不同对浮游植物中的甲基汞有影响,富营养化程度的增加能显著降低浮游植物中甲基汞的浓度,浮游植物的快速生长减弱了浮游植物对汞的吸收、吸附和汞的甲基化.

表3 水体和浮游植物中总汞、甲基汞与环境因子之间的相关性($n = 12$)¹⁾

Tab. 3 The correlations between THg, MeHg in water and phytoplankton and environmental factors

	THg	MeHg	DMeHg	水温	pH	电导率	Chl. a	SD	TN	NO ₃ ⁻ -N	Ca ²⁺	Mg ²⁺
PTHg	0.75 **	0.64 *	0.84 **			0.60 *	0.66 *	-0.65 *				
PMeHg				-0.62 *				-0.68 *	-0.59 *	-0.65 *		
DTHg					-0.77 **							0.68 *
MeHg			0.85 **			0.87 **	0.82 **				0.80 **	0.60 *
DMeHg						0.72 **	0.78 **				0.59 *	0.68 *

1) PTHg:浮游植物中总汞;PMeHg:浮游植物中甲基汞;DTHg:水体溶解态总汞;MeHg:水体甲基汞;DMeHg:水体溶解态甲基汞; ** 表示在0.01水平(双侧)上呈极显著相关; * 表示在0.05水平(双侧)上呈显著相关.

3 结论

1) 5座高原水库中,百花湖浮游植物中的总汞和甲基汞含量最高,分别为277.07和10.93 ng/g,远远高于其它水库;总汞和甲基汞在浮游植物中的生物富集系数分别在 $1.42 \times 10^4 \sim 9.78 \times 10^4$ 和 $3.10 \times 10^4 \sim 4.43 \times 10^5$ 之间。

2) 浮游植物中的总汞与水体中的总汞和甲基汞均呈极显著正相关,而浮游植物中的甲基汞与水体中的总汞和甲基汞相关性不显著。

4 参考文献

- [1] Back RC, Watras CJ. Mercury in zooplankton of northern Wisconsin lakes: taxonomic and site-specific trends. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, **80**:931-938.
- [2] Kim JP, Burggraaf SC. Mercury bioaccumulation in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and the trout food web in lake Okareka, Okaro, Tarawera, Rotomahana and Rotorua, New Zealand. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, **115**: 535-546.
- [3] 冯新斌,仇广乐,付学吾等. 环境汞污染. 化学进展,2009,**21**(2/3):436-456.
- [4] Bernard S, Enayati A, Redwood L *et al.* Autism: a novel form of mercury poisoning. *Medical Hypotheses*, 2001, **56**: 462-471.
- [5] Castoldi AF, Coccini T, Ceccatelli S *et al.* Neurotoxicity and molecular effects of methylmercury. *Brain Research Bulletin*, 2001, **55**: 197-203.
- [6] Yoshizawa K, Rimm EB, Morris JS *et al.* Mercury and the risk of coronary heart disease in men. *New England Journal of Medicine*, 2002, **347**: 1755-1760.
- [7] Wiener JG, Krabbenhoft DP, Heinz GH *et al.* Ecotoxicology of mercury. In: Hoffman DJ, Rattner BA, Burton GAJ *et al* eds. *Handbook of ecotoxicology*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003: 409-463.
- [8] Morel FMM, Kraepiel AML *et al.* The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 1998, **29**: 543-566.
- [9] Kainz M, Mazumder A. Effect of algal and bacterial diet on methyl mercury concentrations in zooplankton. *Environ Sci and Technol*, 2005, **39**: 1666-1672.
- [10] Tremblay A. Bioaccumulation of methylmercury in invertebrates from boreal hydroelectric reservoirs. In: Lucotte M, Schetagne R, Thérien N *et al* eds. *Mercury in the biogeochemical cycle: Natural environment and hydroelectric reservoirs of Northern Québec*. Berlin: Springer, 1999: 193-214.
- [11] Watras CJ, Bloom NS. Mercury and methylmercury in individual zooplankton-implications for bioaccumulation. *Limnol Oceanogr*, 1992,**37**:1313-1318.
- [12] Watras CJ, Back RC, Halvorsen S *et al.* Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. *Sci of the Total Environ*, 1998, **219**: 183-208.
- [13] Chen CY, Stemberger RS, Klaue B *et al.* Accumulation of heavy metals in food web components across a gradient of lakes. *Limnol Oceanogr*,2000, **45**:1525-1536.
- [14] 闫海鱼,冯新斌,刘 霆等. 贵州百花湖鱼体汞污染现状. 生态学杂志,2008,**27**(8):1357-1361.
- [15] 何天容,冯新斌. 红枫湖出入库河流汞浓度分布特征及影响因素分析. 环境科学与技术,2010,**33**(7):138-141.
- [16] 姚 珩,冯新斌,闫海鱼等. 乌江洪家渡水库鱼体汞含量. 生态学杂志,2010,**29**(6):1155-1160.
- [17] Tsui MTK, Wang WX. Temperature influences on the accumulation and elimination of mercury in a freshwater cladoceran, *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*,2004, **70**: 245-256.
- [18] Tsui MTK, Wang WX. Influences of maternal exposure on the tolerance and physiological performance of *Daphnia magna* under mercury stress. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005,**24**(5):1228-1234.
- [19] Tsui MTK, Wang WX. Acute toxicity of mercury to *Daphnia magna* under different conditions. *Environ Sci and Technol*, 2006, **40**:4025-4030.
- [20] 李秋华,商立海,李广辉等. 万峰湖浮游植物群落的时空分布. 生态学杂志,2011,**30**(5):1031-1038.
- [21] 李秋华,陈丽丽,夏品华等. 贵州百花湖麦西河河口浮游植物群落结构及其与环境因子之间关系. 湖泊科学,2011,

- 23(4):523-529.
- [22] 商立海,李秋华,邱华北等. 贵州红枫湖水体叶绿素 a 的分布与磷循环. 生态学杂志, 2011, 30(5):1023-1030.
- [23] 闫海鱼,冯新斌,汤顺林等. 天然水体中痕量不同形态汞的分析方法的建立. 分析测试学报, 2003, 22(5):10-13.
- [24] 蒋红梅,冯新斌,梁 琰等. 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, 2004, 24(5):568-571.
- [25] 郑 伟,冯新斌,李仲根等. 硝酸水浴溶解-冷原子荧光光谱法测定植物中的总汞. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(3):285-287.
- [26] 仇广乐,何天容,王少峰等. 溶剂萃取-水相乙基化衍生 GC-CVAFS 联用测定苔藓样品中的甲基汞. 分析测试学报, 2005, 24(1):29-32.
- [27] Pichet P, Morrison K, Rheault I *et al.* Analysis of total mercury and methylmercury in environmental samples. In: Lucotte M, Schetagne R, Thérien N *et al* eds. Mercury in the biogeochemical cycle: Natural environment and hydroelectric reservoirs of Northern Québec. Berlin: Springer Verlag, 1999: 41-54.
- [28] 王翠萍. 污染源控制对历史性汞污染湖泊中汞形态分布的影响——以百花水库为例[学位论文]. 贵阳:贵州大学, 2011.
- [29] U. S. EPA. Mercury Study Report to the Congress, EPA 452yR-97-0003, EPA, USA, December 1997.
- [30] Yan HY, Feng XB, Shang LH *et al.* The variations of mercury in sediment profiles from a historically mercury-contaminated reservoir, Guizhou province, China. *Sci of the Total Environ*, 2008, 407(1): 497-506.
- [31] Liu B, Yan HY, Wang CP *et al.* Insights into low fish mercury bioaccumulation in a mercury-contaminated reservoir, Guizhou, China. *Environmental Pollution*, 2012, 160: 109-117.
- [32] Feng XB, Bai WY, Shang LH *et al.* Mercury speciation and distribution in Aha Reservoir which was contaminated by coal mining activities in Guiyang, Guizhou, China. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(2): 213-221.
- [33] Pickhardt PC, Fisher NS. Accumulation of inorganic and methylmercury by freshwater phytoplankton in two contrasting water bodies. *Environ Sci and Technol*, 2007, 41:125-131.
- [34] Moye HA, Miles CJ, Philips EJ *et al.* Kinetics and uptake mechanisms for monomethylmercury between freshwater algae and water. *Environ Sci and Technol*, 2002, 36: 3550-3555.
- [35] Miles CJ, Moye HA, Philips EJ *et al.* Partitioning of monomethylmercury between freshwater algae and water. *Environ Sci and Technol*, 2001, 35: 4277-4282.