

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第3期

Vol.37 No.3

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

一种气溶胶测量仪器标定系统的设计及性能评估 陈小彤, 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 郝吉明(789)

空气细菌真菌污染的分级评价构建方法 张华玲, 姚大军, 张雨, 方子梁(795)

2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析 何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 马永亮, 贺克斌(801)

北京市夏季不同O₃和PM_{2.5}污染状况研究 王占山, 张大伟, 李云婷, 董欣, 孙瑞雯, 孙乃迪(807)

2013年1月南京北郊霾天气气溶胶的光学特性 王利朋, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 周瑶瑶(816)

上海典型持续性PM_{2.5}重度污染的数值模拟 常炉予, 许建明, 周广强, 吴剑斌, 谢英, 余钟奇, 杨辰(825)

厦门室内多溴二苯醚的沉降通量、季节变化与人体暴露水平 韩文亮, 刘豫, 陈海明, 陈兴童, 范涛(834)

复合催化膜生物反应器处理一氧化氮废气研究 黎宝仁, 陈洲洋, 王剑斌, 张再利, 樊青娟, 魏在山(847)

环胶州湾污水处理厂排放口溶解有机氮生物可利用潜力研究 孔秀君, 张鹏, 杨南南, 梁生康(854)

面向GOCI数据的太湖总磷浓度反演及其日内变化研究 杜成功, 李云梅, 王桥, 朱利, 吕恒(862)

三峡库区支流澎溪河水华高发期环境因子和浮游藻类的时空特征及其关系 周川, 蔚建军, 付莉, 崔玉洁, 刘德富, 姜伟, Douglas Haffner, 张磊(873)

三峡库区消落带水体DOM不同分子量组分三维荧光特征 陈雪霜, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 闫金龙(884)

黄河河南段水体中正构烷烃的分布特征与来源解析 冯精兰, 席楠楠, 张飞, 刘书卉, 孙剑辉(893)

岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 余琴, 徐昕(900)

长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征 王欣悦, 唐振亚, 张成, 王永敏, 王定勇(910)

长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征 尹肃, 冯成洪, 李扬颀, 殷立峰, 沈珍瑶(917)

涌湖表层沉积物营养盐和重金属分布及污染评价 熊春晖, 张瑞雷, 吴晓东, 冯立辉, 王丽卿(925)

三峡库区典型支流库湾消落带沉积泥沙特征及重金属评价 王永艳, 文安邦, 史忠林, 严冬春, 朱波, 唐家良(935)

海河干流水产品汞污染特征及摄入风险评估 童银栋, 张巍, 邓春燕, 王学军(942)

三峡库区干支流落干期消落带土壤可转化态氮含量及分布特征 何立平, 刘丹, 于志国, 周斌, 杨振宇, 兰国新, 郭冬琴, 林俊杰(950)

三峡水库消落带土壤与优势植物淹水后对土-水系统汞形态的影响 梁丽, 王永敏, 张成, 余亚伟, 安思危, 王定勇(955)

不同灌溉模式下水稻田径流污染试验研究 周静雯, 苏保林, 黄宁波, 管毓堂, 赵堃(963)

富营养化城市景观水体表观污染下的悬浮颗粒物粒度分布特征 贡丹燕, 潘杨, 黄勇, 包伟, 李倩倩(970)

间歇曝气对垂直潜流人工湿地脱氮效果的影响 汪健, 李怀正, 甄葆崇, 刘振东(980)

非水溶性醌加速菌GWF生物还原高氯酸盐的研究 张媛媛, 郭延凯, 张超, 梁晓红, 田秀蕾, 牛文钰, 廉静, 郭建博(988)

紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质及其混凝性能的影响 王文东, 张轲, 范庆海, 郑丹(994)

类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子 顾怡冰, 马邕文, 王金泉, 王艳, 关泽宇(1000)

富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响 李雨清, 何江, 吕昌伟, 樊明德, 王维, 张瑞卿, 谢志磊, 汪精华, 于波, 恩和, 丁涛(1008)

铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能 孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 秦婷婷(1016)

富里酸-膨润土复合体对氟的吸附特性 方敦, 田华婧, 叶欣, 何次利, 但悠梦, 魏世勇(1023)

3种低分子量有机酸对紫色土吸附菲的影响 谢黎, 陈本寿, 张进忠, 卢松, 江韬(1032)

HDTMA改性蒙脱土对土壤Cr(VI)的吸附稳定化研究 蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 吉敏, 林匡飞(1039)

水热处理时间对污泥中氮磷钾及重金属迁移的影响 王兴栋, 林景江, 李智伟, 赵焕平, 余广炜, 汪印(1048)

煤制气废水总酚负荷对反硝化的抑制效应研究 张玉莹, 陈秀荣, 王璐, 李佳慧, 徐燕, 庄有军, 于泽亚(1055)

硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究 周健, 黄勇, 刘忻, 袁怡, 李祥, 完颜德卿, 丁亮, 邵经纬, 赵蓉(1061)

低温下活性污泥膨胀的微生物群落结构研究 端正花, 潘留明, 陈晓欧, 王秀荣, 赵乐军, 田乐琪(1070)

游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响 孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 赵华南, 马娟, 方晓航(1075)

1株*Arthrobacter arilaitensis*菌的耐冷异养硝化和好氧反硝化作用 何腾霞, 倪九派, 李振轮, 孙权, 冶青, 徐义(1082)

海洋菌株y3的分离鉴定及其异养硝化-好氧反硝化特性 孙庆花, 于德爽, 张培玉, 林学政, 徐光耀, 李津(1089)

几种不同方法估算农田表层土壤固碳潜力:以甘肃庄浪县为例 师晨迪, 许明祥, 邱宇洁(1098)

不同耕作方式下土壤水分状况对土壤呼吸的初期影响 张延, 梁爱珍, 张晓平, 陈升龙, 孙冰洁, 刘四义(1106)

绿肥间作和秸秆覆盖对冬季油菜根际土壤有机碳及土壤呼吸的影响 周泉, 王龙昌, 熊瑛, 张赛, 杜娟, 赵琳璐(1114)

黑岱沟露天煤矿排土场不同植被复垦土壤酶活性及理化性质研究 方瑛, 马任甜, 安韶山, 赵俊峰, 肖礼(1121)

黄土丘陵区退耕时间序列梯度上草本植被群落与土壤C、N、P、K化学计量学特征 张海东, 汝海丽, 焦峰, 薛超玉, 郭美丽(1128)

包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析 张连科, 李海鹏, 黄学敏, 李玉梅, 焦坤灵, 孙鹏, 王维大(1139)

砷污染土壤复合淋洗修复技术研究 陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝(1147)

以预处理剩余污泥为燃料MFC产电性能及不连续供电的可行性 赵艳辉, 赵阳国, 郭亮(1156)

废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究 王天娇, 陈彤, 詹明秀, 郭颖, 李晓东(1163)

淘汰落后产能政策对我国重点工业行业二噁英类减排的影响 耿静, 吕永龙, 任丙南, 王铁宇(1171)

《环境科学》征订启事(1138) 《环境科学》征稿简则(1155) 信息(824,853,883)

海河干流水产品汞污染特征及摄入风险评估

童银栋¹, 张巍², 邓春燕³, 王学军^{3*}

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 中国人民大学环境学院, 北京 100872; 3. 北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 通过现场实地采样和实验测定分析了天津市海河干流水产品中汞含量水平及食用人群的暴露风险。结果表明, 海河淡水水产品中甲基汞和总汞的含量(以湿重计)分别为 $42.51 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $77.31 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 甲基汞是水生生物中汞的最主要存在形式, 且与鱼体中总汞含量水平显著相关。鱼体在不同器官中和不同养殖方式下的汞含量水平差异显著。海河淡水鱼类和底栖动物的甲基汞富集系数(BCF) 分别为 $1.00 \times 10^5 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.23 \times 10^4 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 与总汞相比, 甲基汞具有更强的生物富集特性。海河淡水生物链中的甲基汞和总汞营养级放大系数分别为 1.38 和 1.36。水产品中的甲基汞和总汞含量最大允许含量均低于我国国家标准限定值, 但同时应该注意, 以海河淡水野生鱼类为食的儿童, 汞摄入风险相对较高, 其总汞和甲基汞摄入量分别达到 $154.07 \text{ ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $81.11 \text{ ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 。

关键词: 海河; 水产品; 汞污染; 营养级; 摄入风险

中图分类号: X171.5; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)03-0942-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.03.019

Pollution Characteristics Analysis and Risk Assessment of Total Mercury and Methylmercury in Aquatic Products of the Haihe Stem River

TONG Yin-dong¹, ZHANG Wei², DENG Chun-yan³, WANG Xue-jun^{3*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. School of Environment and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China; 3. Laboratory for Earth Surface Processes, Ministry of Education, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: In this study, we analyzed the concentrations of total mercury (THg) and methylmercury (MeHg) in the aquatic products from the Haihe Stem River, and also assessed the risk for the consumers. According to our results, the MeHg and THg concentrations in the aquatic products were 42.51 and $77.31 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively (wet weight). The majority of THg in the aquatic products existed in the form of MeHg (accounting for over 50%). The mercury concentrations varied significantly among different organs in the fish. The BCFs of MeHg for the fish and zoobenthos in the Haihe River were 1.00×10^5 and $4.23 \times 10^4 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Compared with THg, MeHg could accumulate more easily in the aquatic products. Generally, the maximum MeHg and THg concentrations of the aquatic products were much lower than the limit values in China. However, compared with the adults, the MeHg exposure risk for the children was higher, and the THg and MeHg intake could be as high as $154.07 \text{ ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ and $81.11 \text{ ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$, respectively.

Key words: Haihe River; aquatic products; mercury; trophic level; exposure risk

水产品中的汞绝大部分以甲基汞的形式存在, 食用被汞污染的水产品是人体最主要的汞暴露途径之一^[1]。水生生物可以将水体中的甲基汞大量富集, 并通过食物链传递最终反馈给食用人群, 通过食物链富集之后, 水生生物体内的甲基汞含量可达到水体中含量的 $10^4 \sim 10^6$ 倍^[1, 2]。甲基汞可以通过与蛋白质中的巯基(—SH)相结合生成巯基汞(R—SHHg)或者烷基汞(R—SHHg—CH₃), 结合之后较为稳定^[3]。甲基汞能穿越母体和胎儿之间起保护性作用的胎盘屏障而对胎儿产生神经毒害, 最终可能在母体出现甲基汞中毒症状之前, 胎儿已经存在相当高的致毒风险^[1, 4]。

水生生物在整个生命周期均暴露在水环境中, 生物体内对化学污染物质的富集易受到水体中环境

参数的影响。当水体受到污染后, 水生生物依旧会通过鳃-水交换、体表吸附和食物摄入等多种途径摄入水体中的污染物质^[5]。一般认为, 水生生物体内高汞含量主要出现在低 pH 或低生长速率的湖泊中^[6, 7]; 也有研究认为, 鱼体中汞含量与沉积物中汞含量、水体中溶解性有机碳含量等因素存在很大的相关性, 尤其是以底泥有机物或微生物为食的杂食性鱼类^[8-10]。

海河干流是我国水污染最为严重的河流之一, 然而其生长鱼类的汞污染状况目前尚未有研究报

收稿日期: 2015-09-13; 修订日期: 2015-11-04

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41130535); 国家自然科学基金青年基金项目(41501517)

作者简介: 童银栋(1986~), 男, 博士, 主要研究方向为环境污染化学, E-mail: yindongtong@tju.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: wangxuejun@pku.edu.cn

道. 本研究系统分析了海河干流中不同类型水产品中甲基汞、总汞含量水平, 比较了鱼体不同器官中和不同养殖方式下的总汞、甲基汞分布特征差异, 并着重分析了海河淡水食物链中汞的生物富集特征, 此外也初步评估了食用不同类型鱼类(包括野生和养殖)的人群(包括成人和儿童)汞暴露风险水平.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究中海河水生动物样品来自两个地点, 海河干流三岔河口(N39.17°, E117.18°)和二道闸(N39.03°, E117.47°)附近的淡水水产品. 淡水水产品包括: 鲫鱼、白鲢、鲤鱼、鲢鱼、白条鱼、螃蟹、河虾、泥鳅、螺蛳和小麦穗鱼. 水产品由当地渔民捕获后, 现场称重和测量体长后宰杀. 对于鲫鱼、白鲢、鲤鱼、鲢鱼、白条鱼等体型较大的鱼类, 分别采集其腹部肌肉、鱼鳃、鱼肠和鱼鳔等组织; 对于体型较小的鱼类和螃蟹、河虾、螺蛳等, 仅采集生物的腹部肌肉或软组织部分. 为了进一步比较海河野生水产与养殖水产中的汞含量水平, 本研究中也从研究区域附近水产市场购买若干养殖水产品, 包括鲫鱼、鲢鱼、武昌鱼和鳊鱼. 较大型生物样本数量均在3~5个之间, 小型生物样品由3~5个个体混合为一个样本. 所有生物样品均冷冻干燥72 h, 确保充分除去水分, 恒重24 h后称重, 得干重并计算含水率. 所有生物样品用研磨仪(Retsch MM400, 德国)研磨混匀后, 保存于洁净的棕色样品瓶中, 置于干燥器中保存待测.

1.2 样品测定

1.2.1 总汞测定

依据美国 EPA-7473 固态中汞的分析方法, 本研究样品中总汞的测定主要依靠 DMA-80 直接测汞仪(Milestone, 意大利)来完成. DMA-80 测汞仪直接测定方法是基于高温分解(thermal decomposition)-汞齐化捕集(amalgamation)-原子吸收光谱法(atomic absorption spectrophotometry). 样品预干燥后在一定温度下热分解, 分解产物随着氧气流带汞催化管进行下一步的氧化分解, 样品中的汞被全部转化为氧化汞蒸气进入金汞齐化器, 氧化汞被还原为元素汞并以金汞齐形式被选择性捕集, 加热汞齐化器解析出元素汞, 随气流进入原子吸收检测器测定. DMA-80 的绝对检出限为 5 pg, 固体样品总汞的方法检出限为 0.007 8 ng·g⁻¹[11].

1.2.2 甲基汞测定

水产品中甲基汞的测定采用甲苯二次萃取-直接测汞法. 称取用研磨仪研磨均匀后的干燥样品(约 0.5 g)于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 氢溴酸(48% 水溶液)振荡水解约 30 min; 在 4 500 r·min⁻¹ 转速下, 离心 15 min, 提取上清液, 置于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 甲苯, 振荡萃取 20 min. 在 4500 r·min⁻¹ 转速下离心 15 min, 提取甲苯相至离心管中. 将上述甲苯萃取过程重复一次, 两次的甲苯萃取液合并; 移取萃取后的甲苯溶液 10 mL, 加入 L-半胱氨酸溶液 2 mL, 振荡反萃取 20 min; 在 4 500 r·min⁻¹ 转速下离心 15 min, 取样品前处理之后离心管中 L-半胱氨酸溶液 200 μL 进样, 利用 DMA-80 直接测汞仪测定. 生物固体样品的甲基汞检出限为 0.068 ng·g⁻¹[11].

1.2.3 样品氮同位素测定和营养级计算

称取一定质量样品, 加入约 10 mL 甲醇振荡 30 min 后静置 24 h, 以去除样品中的脂肪干扰. 受甲醇浸泡过的样品再用一定体积的甲醇清洗一次, 并在 80°C 下烘干. 准确称取 0.5 mg 处理好的样品, 将其装在锡制的胶囊并压制成锡球, 在 1 000 ~ 1 050°C 下灼烧后, 灼烧产物过柱净化, 用气相色谱分离之后进行质谱分析(Thermo Delta plus, Finnigan MAT)以得到 δ¹⁵N 值[12].

海河淡水水生生物中在食物网中的营养层次是通过氮稳定同位素来确定的. 通过氮稳定同位素分析仪, 测定生物样品中的 ¹⁵N/¹⁴N 比值, 并根据以下公式换算成 δ¹⁵N 和对应的营养级(TL), 其中 ¹⁵N/¹⁴N_{大气} 为标准大气氮同位素比值; 在计算不同生物的营养级过程中, 由于未能采集到淡水水生系统中的浮游生物, 因此参考已有研究的做法, 将底栖生物螺蛳定义为营养级 2, 3.8 为水生系统中稳定氮同位素在不同营养级之间的富集因子[13]:

$$\delta^{15}\text{N} = [({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{样品}})/({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{大气}}) - 1] \times 1000$$

$$\text{TL} = 2 + (\delta^{15}\text{N}_{\text{捕食者}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{底栖生物}})/3.8$$

1.3 人群汞摄入评估

针对不同的水产品消费群体, 可以把水产品的食用人群主要分为两类, I 类人群: 食用野生淡水鱼为主的群体; II 类人群: 食用养殖淡水鱼为主的群体, 同时把人群分为成人和儿童. 评价食用水产品的汞暴露量, 一般采用日常总汞和甲基汞暴露指标 EDI(estimated daily intake)[式(1)][11]:

$$\text{EDI} = c_{\text{M}}/B_{\text{W}} \times \text{IR} \quad (1)$$

式中, c_{M} 是水产品中汞的含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), IR 是水产品日常摄入量($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$), B_{W} 是所调查人群的体重,

其中成年人以 60 kg 计算,儿童以 30 kg 计算. 根据中国膳食营养素摄入状况统计结果,我国大城市儿童(7~14岁)的水产品摄入量为 $52.5 \text{ g} \cdot (\text{人} \cdot \text{d})^{-1}$,成人(18~45岁)的水产品摄入量为 $55.8 \text{ g} \cdot (\text{人} \cdot \text{d})^{-1}$.

2 结果与分析

2.1 海河淡水产品汞含量统计特征

表 1 给出了本研究中海河淡水水产品(鲫鱼、河虾、螃蟹、螺蛳、小麦穗、泥鳅、白鲢、鲤鱼和白条)和养殖水产品的体长、体重、含水率、肌肉(或软组织)中甲基汞均值、总汞均值(以湿重计,下同)和甲基汞在总汞中所占质量分数. 甲基汞在海河野生淡水产品中的含量范围为 $1.83 \sim 100.97 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,中位数为 $37.90 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;总汞在海河野生淡

水产品中的含量范围为 $9.98 \sim 171.99 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,中位数为 $77.31 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 在养殖淡水产品中,甲基汞的含量范围为 $9.20 \sim 14.98 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,中位数为 $12.58 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;总汞的含量范围为 $16.01 \sim 68.36 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,中位数为 $48.47 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 总体来说,本研究的淡水鱼类中甲基汞和总汞含量要明显低于我国规定的食用鱼类标准(GB 2762-2005 规定食用鱼类中甲基汞限定值为 $500 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). 本研究中水生物的汞含量水平也与已有研究的报道值接近,如乌江洪家渡水库的鱼体内汞含量水平(甲基汞: $28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 19 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;总汞: $63 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \pm 46 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[14];贵州百花湖鱼体内汞含量水平(甲基汞: $3.0 \sim 39.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;总汞: $4.2 \sim 143 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[15];北京市场食用淡水鱼的汞含量水平(甲基汞: $1.16 \sim 64.32 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;总汞: $1.47 \sim 77.60 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[16].

表 1 海河干流野生淡水水产和养殖水产中汞含量水平(以湿重计)¹⁾

Table 1 Mercury concentrations in the aquatic organisms of fresh water areas

种类	体长 /cm	体重 /g	甲基汞均值/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	总汞均值 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	含水率 /%	甲基汞所占 质量分数/%
鲫鱼	12.2	38.20	51.10	100.43	76.34	48.7
白鲢	37.5	812.75	53.57	96.68	74.00	55.7
鲤鱼	36.3	846.00	12.61	22.44	76.44	54.6
白条	14.5	34.50	49.07	86.90	78.18	58.9
河虾	1.2	0.71	1.83	9.98	82.92	18.3
蟹	—	15.02	37.90	74.31	80.10	51.0
螺蛳	—	2.13	18.71	30.61	61.21	61.1
小麦穗	1.5	4.80	69.20	142.47	76.86	48.6
泥鳅	8.0	1.81	30.93	60.92	79.20	50.8
鲢鱼*	42.0	352.01	9.20	57.38	67.41	16.0
鲫鱼*	24.6	315.81	11.39	41.34	70.88	27.6
武昌鱼*	25.2	120.20	12.49	16.73	71.12	74.7
鳊鱼*	34.1	542.13	12.66	16.01	73.04	79.1

1) * 为养殖鱼类

对于野生淡水生物的甲基汞和总汞含量值,采用 Kolmogorov-Smirnov 方法对数据进行正态分布检验,对于养殖淡水鱼类,考虑到样本量较少,因此采用 Shapiro-Wilk 方法对数据进行正态分布检验. 由表 2 可知,海河野生鱼类的甲基汞和总汞含量均服从正态分布. 如果 P 值小于显著性水平 0.05,就应拒绝样品服从正态分布的原假设. 因此,可以认为在养殖鱼类中的甲基汞和总汞含量不服从正态分布. 经过自然对数变化之后,可以发现养殖鱼类的甲基汞和总汞 P 值大于 0.05. 综上,可知海河野生鱼类中的甲基汞和总汞含量服从正态分布,而养殖淡水鱼类汞含量则服从自然对数正态分布.

淡水生物样品肌肉(软组织)中甲基汞在总汞中所占的质量分数在 16.0%~71.9% 不等. 对于本

表 2 淡水鱼体中甲基汞和总汞含量正态分布检验($\alpha=0.05$)

Table 2 Normal distribution test of THg and MeHg in the fish of fresh water

项目	原始数据		自然对数变换后数据	
	Z	P	Z	P
甲基汞(野生)	0.146	0.181	—	—
总汞(野生)	0.077	0.200	—	—
甲基汞(养殖)	0.811	0.037	0.223	0.200
总汞(养殖)	0.738	0.006	0.262	0.114

研究中的绝大多数水生生物来说,甲基汞在总汞中所占的质量分数要高于 50%,意味着生物体内的汞主要以甲基汞的形式存在,但对于部分生物来说,如河虾(18.3%)、鲢鱼(16.0%)和鲫鱼(27.6%),其甲基汞含量相对较低,意味着其体内的汞以无机汞形式存在为主. 对于大多数生物而言,甲基汞是生

物体内汞最主要的存在方式,但甲基汞在总汞中所占的质量分数在不同物种之间也存在差异,而差异的原因可能与水生生物的食性有关.有研究文献指出,处于食物链上层的肉食性水生生物,其体内甲基汞在总汞中所占的质量分数往往比处于食物链下层的水生生物要高,其富集甲基汞的能力也相对较强^[14, 15].养殖鱼类中的甲基汞含量偏低可能与其养殖方式有关,养殖鱼体生长速度往往比野生鱼类要快,其暴露在水体的时间较短,富集水体中甲基汞的有效时间相对有限,从而导致生物体内甲基汞含量偏低.图1给出了海河野生淡水水产品中甲基汞、总汞含量线性关系.总体来说,生物体内甲基汞和总汞含量存在着较好的线性相关性,样品可决系数(R^2)为0.81.因此可以认为,在总汞含量高的生物体内,其甲基汞的含量也往往较高.考虑到生物体内甲基汞测定往往较为复杂,成本也较高,因此在不需要准确了解甲基汞含量的情况下,可以考虑用总汞含量初步估算生物体内的甲基汞含量.

2.2 鱼体汞含量差异影响因素分析

2.2.1 鱼体不同器官中汞含量差异

本研究中选取了4种淡水鱼类(鲢鱼、鲫鱼、白鲢和鲤鱼)以了解水生生物不同器官之间的总汞

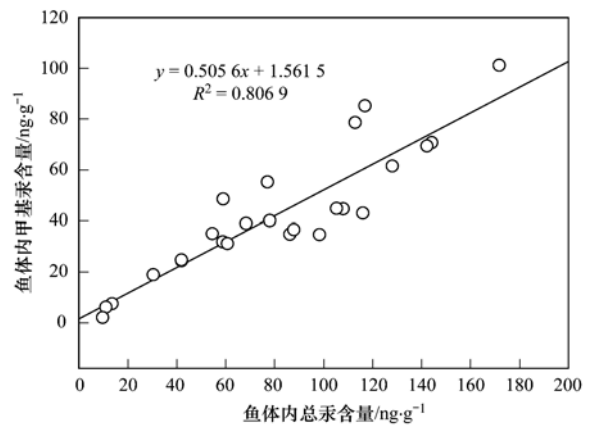


图1 海河干流野生水产品肌肉(软组织)中甲基汞和总汞线性关系

Fig. 1 Linear relationship of THg and MeHg in the muscle of aquatic organisms in fresh water

和甲基汞含量水平差异(图2).在所选取的4种生物中,肌肉中的甲基汞含量范围为5.95~78.43 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,鱼鳃中为0.97~25.01 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,鱼肠中为1.71~6.44 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,鱼鳔中为0.75~5.38 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;肌肉中的总汞含量范围为13.31~113.15 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,鱼鳃中为3.28~52.80 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,鱼肠中为7.14~59.96 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,鱼鳔中为1.97~50.00 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$.

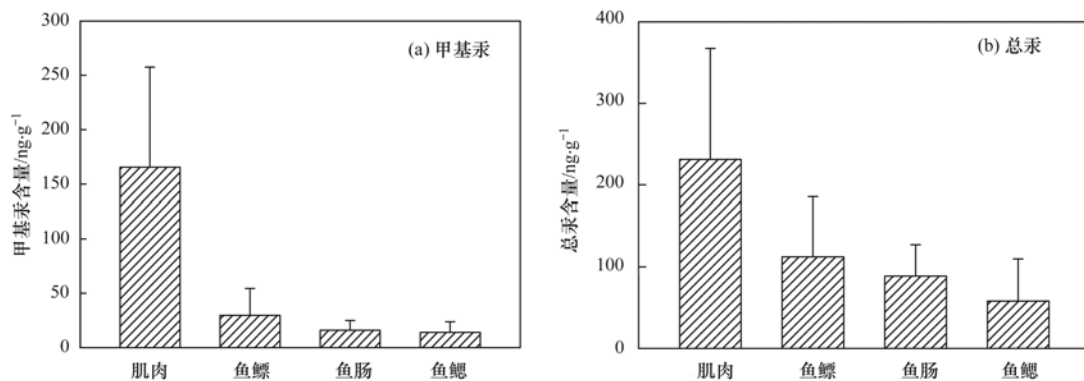


图2 淡水鱼类不同器官中甲基汞和总汞含量

Fig. 2 Comparison of THg and MeHg contents in different organs of the aquatic fish

考虑到甲基汞和总汞含量在鱼体部分器官中不呈正态分布,因此采用非参数的K-S检验比较鱼体肌肉和其他器官中汞分布是否存在显著差异.从统计结果来看(表3和表4),鱼肉中的甲基汞和总汞与其他器官的汞含量水平存在较大差异($P < 0.05$),结合图2,可以看出在所研究的4种鱼类中,可食用肌肉组织中甲基汞含量最高,鱼鳃和鱼肠中含量较低.这可能与甲基汞在生物体内独特的结合方式有关.生物组织中的汞大部分以甲基汞的形式存在,而与富含脂类物质的鱼肠、鱼鳃等相比,甲基

汞更易于通过巯基与蛋白质稳定的结合,具有更强的亲和性,使得肌肉中的甲基汞含量高于其他器官.

表3 鱼肉与鱼鳃、鱼肠和鱼鳔中甲基汞含量K-S检验结果

项目	K-S 检验	鱼鳃	鱼肠	鱼鳔
鱼肉	Z	1.570	2.195	2.550
	P	0.015	0.000	0.000

2.2.2 不同养殖方式鱼体汞含量差异

本研究选取不同养殖方式下的鱼类,通过比较鱼体内的汞含量水平差异来判断不同的养殖方式对

鱼类汞富集程度的影响. 结果表明,野生淡水鱼中甲基汞含量范围为 $5.95 \sim 100.97 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 养殖淡水鱼中含量范围为 $6.53 \sim 28.23 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 野生淡水鱼中总汞含量范围为 $11.31 \sim 171.99 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 养殖淡水鱼中总汞含量范围为 $13.05 \sim 176.06 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 3).

表 4 鱼肉与鱼鳃、鱼肠和鱼鳔中总汞含量 K-S 检验结果

Table 4 K-S test result of THg levels in different organs of fish

项目	K-S 检验	鱼鳃	鱼肠	鱼鳔
鱼肉	Z	1.373	1.408	1.373
	P	0.046	0.038	0.046

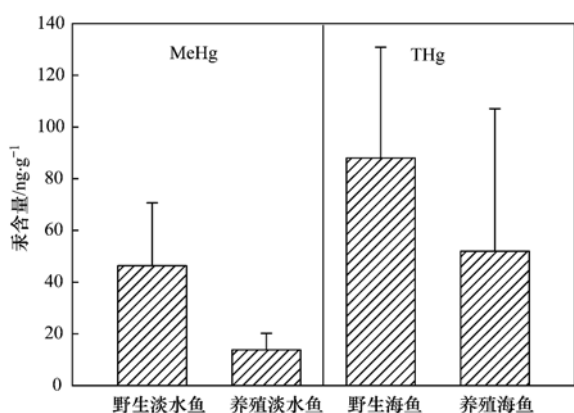


图 3 不同养殖方式鱼类中甲基汞含量和总汞含量差异

Fig. 3 Difference in THg and MeHg levels of the aquatic organisms with different breeding ways

考虑到部分鱼类中的甲基汞和总汞含量不呈正态分布,因此采用非参数的 K-S 检验方法比较不同养殖方式的鱼类中汞含量水平是否存在显著差异. K-S 检验结果 ($P = 0.001 < 0.05$) 表明,野生淡水鱼

和养殖淡水鱼中的甲基汞含量存在显著差异. 以上可以看出,不同养殖方式对鱼类中甲基汞积累存在一定的影响. 与人工养殖的鱼类相比,在自然环境中生长的野生淡水鱼类生长速度往往较为缓慢,可以有更长的时间去富集水环境中的甲基汞^[15]. 虽然野生鱼类中的体长、体重要小于养殖鱼类,但其甲基汞含量却可能反而高于养殖鱼类,例如野生鲫鱼的甲基汞、总汞含量分别为 $51.10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $100.43 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 而养殖鲫鱼中甲基汞、总汞含量仅为 $11.39 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $41.34 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 野生淡水鱼类中甲基汞含量水平差异可能由鱼类所在生存环境、食物来源等多种影响因素造成. 对于植食性鱼类来说,浮游生物、悬浮物等是其体内汞摄入的最主要来源;对于肉食性鱼类来说,不同食物链结构也会造成其体内甲基汞含量水平差异. 总的来说,养殖方式会对鱼体内的汞分布,尤其是甲基汞分布产生显著影响,野生淡水鱼中甲基汞含量要显著高于养殖淡水鱼类,但总汞差异并不显著.

2.3 水生食物链中汞生物富集表征

表 5 给出了本研究中海河淡水水生动物中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和对应的营养级. 总体而言,淡水生物的 $\delta^{15}\text{N}$ 和营养级跟生物的食性有密切关系,食性接近的生物 $\delta^{15}\text{N}$ 值往往较为一致. 以底泥中的微生物和有机质为食的螺蛳、泥鳅和螃蟹的 $\delta^{15}\text{N}$ 值均在 $7 \sim 8$ 之间,而主要以藻类为主的鲫鱼,其 $\delta^{15}\text{N}$ 值约为 9. 所有淡水生物中,白条的 $\delta^{15}\text{N}$ 值最高,而其食性则略偏向于肉食性,以甲壳类和水生昆虫为食. 计算后得到,海河淡水生物中的营养层次范围为 $2 \sim 5$ 之间,白条鱼的营养层次最高为 4.97.

表 5 海河干流不同淡水生物中 $\delta^{15}\text{N}$ 和营养级

Table 5 $\delta^{15}\text{N}$ and trophic levels of the aquatic organisms in the fresh water

物种	螺蛳	泥鳅	螃蟹	鲤鱼	白鲢	小麦穗	鲫鱼	白条
$\delta^{15}\text{N}$	7.15 ± 0.02	7.18 ± 0.34	7.81 ± 0.07	9.07 ± 2.97	13.61 ± 1.51	17.94 ± 0.09	14.69 ± 0.77	18.47 ± 0.54
TL	2	2.00 ± 0.09	2.17 ± 0.02	2.51 ± 0.78	3.70 ± 0.40	4.84 ± 0.02	3.98 ± 0.20	4.97 ± 0.14

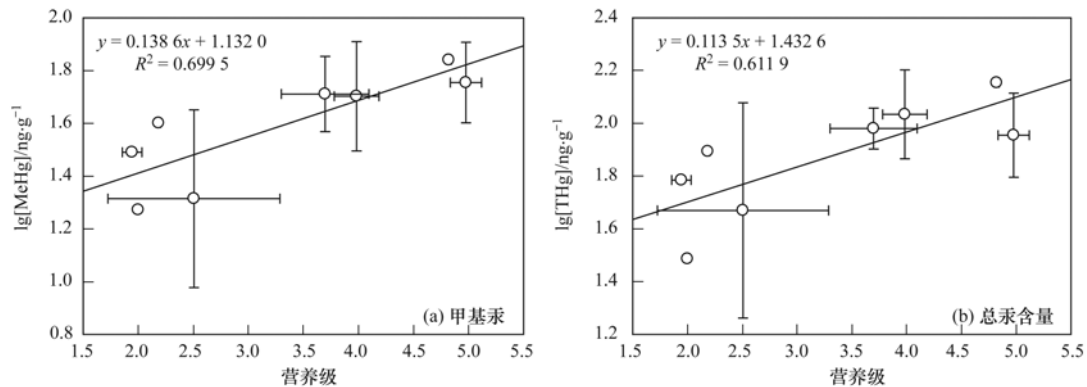
食物链中不同生物对污染物富集能力的表征可以由生物放大系数来表示. 营养级的生物放大系数 (trophic magnification factors, TMF) 可以由 $\text{TMF} = 10^b$ 计算得到,其中 b 是汞的对数含量和营养级做线性回归后的斜率^[17]. 与汞的生物富集系数 (bioconcentration factor, BCF) 不同,BCF 主要考虑了鱼体跟水体中的汞含量关系,而 TMF 则考虑到了不同生物由于相互之间的捕食关系而带来的污染物质富集过程,可以表征汞

在整个食物链中的生物积累情况. 从图 4 可以看出对数变换后的甲基汞、总汞与营养级 (TL) 斜率较为接近,根据斜率,可以分别计算淡水生物中的甲基汞和总汞的营养级生物放大系数 (TMF),分别为:

甲基汞 1.38

($\log_{10} [\text{MeHg}] = 0.1386 \times \text{TL} + 1.1320, P < 0.001$)

总汞 1.36



由于螺蛳、泥鳅、螃蟹等个体较小,采用3~5个样本混合之后作为一个样品

图4 淡水生物中甲基汞、总汞含量与营养级之间线性关系

Fig. 4 Linear relationship between THg and MeHg concentrations and trophic levels of organisms in the fresh water

($\log_{10} [\text{THg}] = 0.1135 \times \text{TL} + 1.4326$, $P < 0.001$)

2.4 海河水产品汞富集系数

鱼体内的汞生物富集系数(BCF),可以由鱼体内的污染物含量与对应水体中的污染物含量计算得到^[1, 18, 19]:

$$\text{BCF} = \frac{\text{鱼体内汞含量}(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})}{\text{水体汞质量浓度}(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})}$$

海河干流水体中甲基汞和总汞的质量浓度见文献[20],其中甲基汞质量浓度均值为 $0.46 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,总汞质量浓度均值为 $12.71 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.海河淡水鱼类(包括鲫鱼、鲤鱼、白鲢、白条和小麦穗)的甲基汞均值为 $46.35 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,总汞均值为 $88.04 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,底栖动物和节肢动物(螺蛳、河蟹和河虾)的甲基汞均值为 $19.48 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,总汞均值为 $33.80 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.因此,可以计算得到海河淡水鱼类和底栖动物的甲基汞富集系数分别为 $1.00 \times 10^5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $4.23 \times 10^4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$.海河淡水鱼类和底栖动物的总汞富集系数分别为 $6.93 \times 10^3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.66 \times 10^3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$.

从计算结果可以看到,甲基汞的生物富集系数基本要比对应的总汞生物富集系数高一个数量级以上,说明与总汞相比,甲基汞在生物中具有更强的富集特性.本研究的甲基汞和总汞生物富集系数计算结果也与已有的研究报道值较为相近^[15, 21],如蒋红梅^[18]测定在乌江渡水库鱼体总汞的BCF值为 $5.6 \times 10^3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,甲基汞的BCF值为 $4.9 \times 10^4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$;Sjöblom等^[21]在Hälsjön湖生物中总汞BCF值为 $2.8 \times 10^3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,甲基汞BCF值为 $2.7 \times 10^4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$.通过比较鱼类和底栖生物中的汞生物富集系数也可以发现,处于食物链较高层的鱼体内的生物富集系数往往比处于食物链较低层的底栖生

物中汞生物富集值要高,比如在本研究中,水生鱼类中甲基汞BCF值要比底栖生物高一个数量级以上,而对应总汞生物富集系数则要高3~4倍.

2.5 海河水产品食用风险分析

水产品中总汞(甲基汞)的最大允许含量(maximum levels)可以作为判断鱼类使用风险的初步指标.1994年,我国规定了淡水鱼体中的甲基汞和总汞最大允许含量分别为 $200 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $300 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (GB 2762-1994).2005年,我国又参考其他国家或国际组织的甲基汞最大允许含量值,重新制定了鱼类中的甲基汞含量限值,非肉食性鱼类和肉食性鱼类分别为 $500 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (GB 2762-2005).其他国家或国际组织的汞限量标准比我国要更为宽松,如美国食品与药品监管局(FDA)规定,甲基汞在鱼体内的含量不应超过 $1000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,欧盟对于非掠食性鱼类标准也规定为 $1000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,其他鱼类则为 $500 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[22].本研究中,淡水生物中甲基汞的最高含量为 $69.20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,总汞的最高含量为 $142.47 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,均远低于上述标准的限定值,因此可初步判断食用海河淡水水产品是安全的.

从表6可以看到,以食用海河野生鱼类为主的I类群体甲基汞和总汞摄入量分别达到 $43.11 \text{ ng} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $81.88 \text{ ng} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$,食用养殖淡水产品为主的II类人群其甲基汞摄入量最低,仅为 $12.82 \text{ ng} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$.值得注意的是,由于体重差异显著,而造成儿童的单位体重汞摄入量远远高于成人,如I类群体中的儿童总汞和甲基汞摄入量分别达到 $154.07 \text{ ng} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $81.11 \text{ ng} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$,近似于成年人摄入量的2倍,这一现象也同样出现在其他地区研究中^[18].因此在考虑食用鱼类的汞暴露风险时,应尤其注意儿童的潜在汞暴露风险.与

一些其他研究相比,本研究中的总汞和甲基汞摄入量也较为接近. 广东省居民总汞的平均摄入量为 $40.28 \text{ ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$, 最高摄入量为 $95.48 \text{ ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ [23]; 在西班牙, 儿童和成年人的汞摄入量分别为 $166 \text{ ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 148

$\text{ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ [24]; 意大利 Taranto 海湾附近成人和儿童总汞的摄入量分别为 $45.7 \sim 120.0 \text{ ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $78.6 \sim 207.1 \text{ ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$, 成人和儿童的甲基汞摄入量分别为 $11.4 \sim 27.1 \text{ ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $28.9 \sim 58.6 \text{ ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ [25].

表 6 儿童、成人总汞和甲基汞单位体重日摄入量

Table 6 Daily intake of THg and MeHg for children and adults

项目	总汞摄入量			甲基汞摄入量		
	总汞含量 / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	成人 / $\text{ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$	儿童 / $\text{ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$	甲基汞含量 / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	成人 / $\text{ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$	儿童 / $\text{ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$
I 类人群	88.04	81.88	154.07	46.35	43.11	81.11
II 类人群	51.94	41.30	90.90	13.79	12.82	24.13

3 结论

(1) 海河淡水水产品中甲基汞和总汞的平均含量分别为 $42.51 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $77.31 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 含量服从正态分布. 水产品中的甲基汞和总汞含量存在着较好的线性关系, 甲基汞是水生生物中汞的最主要存在形式.

(2) 鱼类中不同器官的甲基汞含量差异很大, 其中鱼肉 > 鱼鳃 > 鱼肠 > 鱼鳔, 肌肉组织中甲基汞含量偏高的原因可能与甲基汞更容易和蛋白质中巯基结合有关. 不同的养殖方式对水产品中的汞含量存在显著影响, 野生鱼类的甲基汞含量水平要大于养殖鱼类.

(3) 海河淡水鱼类和底栖动物的甲基汞富集系数 (BCF) 分别为 $1.00 \times 10^5 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.23 \times 10^4 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. 海河淡水鱼类和底栖动物的总汞富集系数分别为 $6.93 \times 10^3 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.66 \times 10^3 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$; 与总汞相比, 甲基汞具有更强的生物富集特性. 海河淡水水生生物生物链中的甲基汞和总汞营养级放大系数分别为 1.38 和 1.36.

(4) 本研究中水产品中的甲基汞和总汞含量最大允许含量均低于我国国家标准限定值, 但同时应该注意, 汞摄入风险因子计算显示, 以海河淡水野生鱼类为食的儿童, 甲基汞摄入风险相对较高, 以食用海河野生鱼类的儿童总汞和甲基汞摄入量分别达到 $154.07 \text{ ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $81.11 \text{ ng}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$.

参考文献:

- [1] US EPA. Mercury study report to congress. Volume III: fate and transport of mercury in the environment [R]. EPA-452/R-97-005. Washington D. C.: United States Environmental Protection Agency, 1997.
- [2] Tong Y D, Zhang W, Hu X D, *et al.* Model description of trophodynamic behavior of methylmercury in a marine aquatic system [J]. Environmental Pollution, 2012, **166**: 89-97.
- [3] Li P, Feng X B, Qiu G L. Methylmercury exposure and health effects from rice and fish consumption: a review [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2010, **7**(6): 2666-2691.
- [4] Miklavčič A, Cuderman P, Mazej D, *et al.* Biomarkers of low-level mercury exposure through fish consumption in pregnant and lactating Slovenian women [J]. Environment Research, 2011, **111**(8): 1201-1207.
- [5] 朱艾嘉, 许战洲, 柳圭泽, 等. 黄海常见鱼类体内汞含量的种内和种间差异研究 [J]. 环境科学学报, 2014, **35**(2): 764-769.
- [6] Chen C Y, Stemberger R S, Kamman N C, *et al.* Patterns of hg bioaccumulation and transfer in aquatic food webs across multi-lake studies in the northeast US [J]. Ecotoxicology, 2005, **14**(1): 135-147.
- [7] Munthe J, Bodaly R A, Branfiren B A. Recovery of mercury contaminated fisheries [J]. AMBIO, 2007, **36**(1): 33-44.
- [8] 李楚娟, 孙荣国, 王定勇, 等. 三峡水库消落区土壤、植物汞释放及其在斑马鱼体的富集特征 [J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2721-2727.
- [9] McIntyre J K, Beauchamp D A. Age and trophic position dominate bioaccumulation of mercury and organochlorines in the food web of Lake Washington [J]. Science of the Total Environment, 2007, **372**(2-3): 571-584.
- [10] Gambrell R P, DeLaune R D, Patrick Jr W H, *et al.* Mercury distribution in sediment profiles of six Louisiana Lakes [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/hazardous Substances Environmental Engineering, 2001, **36**(5): 661-676.
- [11] 童银栋, 郭明, 张巍, 等. 甲苯二次萃取-直接测汞法快速测定海产品中的甲基汞 [J]. 环境化学, 2011, **30**(4): 766-770.
- [12] 万祎, 胡建英, 安立会, 等. 利用稳定氮和碳同位素分析渤海湾食物网主要生物种的营养层次 [J]. 科学通报, 2005, **50**(7): 708-712.
- [13] Kidd K A, Schindler D W, Hesslein R H, *et al.* Correlation between stable nitrogen isotope ratios and concentrations of organochlorines in biota from a freshwater food web [J]. Science of the Total Environment, 1995, **160-161**: 381-390.

- [14] 姚珩, 冯新斌, 闫海鱼, 等. 乌江洪家渡水库鱼体内汞含量 [J]. 生态学杂志, 2010, **29**(6): 1155-1160.
- [15] 闫海鱼, 冯新斌, 刘霆, 等. 贵州百花湖鱼体汞污染现状研究[J]. 生态学杂志, 2008, **27**(8): 1357-1361.
- [16] 孙瑾, 陈春英, 李柏, 等. 北京市场 4 种食用淡水鱼的总汞和甲基汞的含量分析 [J]. 卫生研究, 2006, **35**(6): 722-725.
- [17] Wan Y, Hu J Y, Yang M, *et al.* Characterization of trophic transfer for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, Dibenzofurans, non-and mono-ortho polychlorinated biphenyls in the marine food web of Bohai Bay, North China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(8): 2417-2425.
- [18] 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.
- [19] Nguyen H L, Leermakers M, Kurunczi S, *et al.* Mercury distribution and speciation in Lake Balaton, Hungary [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **340**(1-3): 231-246.
- [20] Tong Y D, Zhang W, Hu D, *et al.* Behavior of mercury in an urban river and its accumulation in aquatic plants [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, **68**(4): 1089-1097.
- [21] Sjöblom Å, Meili M, Sundbom M. The influence of humic substances on the speciation and bioavailability of dissolved mercury and methylmercury, measured as uptake by *Chaoborus* larvae and loss by volatilization [J]. *Science of the Total Environment*, 2000, **261**(1-3): 115-124.
- [22] National Research Council (NRC). Toxicological effects of methylmercury [M]. Washington, DC: National Academy Press, 2000.
- [23] 梁鹏. 广东省市售水产品中汞含量分布及人体摄入量评估 [D]. 重庆: 西南大学, 2008.
- [24] Di Leo A, Cardellicchio N, Giandomenico S, *et al.* Mercury and methylmercury contamination in *Mytilus galloprovincialis* from Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy): risk evaluation for consumers [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2010, **48**(11): 3131-3136.
- [25] Llobet J M, Falcó G, Casas C, *et al.* Concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in common foods and estimated daily intake by children, adolescents, adults, and seniors of Catalonia, Spain [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, **51**(3): 838-842.

CONTENTS

Development and Performance Evaluation of a Supramicron Particle Generation System for Aerosol Instrument Calibration	CHEN Xiao-tong,JIANG Jing-kun,DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (789)
Establishment of Assessment Method for Air Bacteria and Fungi Contamination	ZHANG Hua-ling, YAO Da-jun, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Carbonyls During the 2014 Beijing APEC	HE Xiao-lang, TAN Ji-hua, GUO Song-jun, <i>et al.</i> (801)
Different Air Pollution Situations of O ₃ and PM _{2.5} During Summer in Beijing	WANG Zhan-shan, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (807)
Aerosol Optical Properties in the Northern Suburb of Nanjing During Haze Days in January 2013	WANG Li-peng, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (816)
A Numerical Study of Typical Heavy Air Pollution Episode of PM _{2.5} in Shanghai	CHANG Lu-yu, XU Jian-ming, ZHOU Guang-qiang, <i>et al.</i> (825)
Indoor Deposition Flux, Seasonal Variations and Human Exposure Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers in Xiamen, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, CHEN Hai-ming, <i>et al.</i> (834)
Nitric Oxide Removal with a Fe-TiO ₂ /PSF Hybrid Catalytic Membrane Bioreactor	LI Bao-ren, CHEN Zhou-yang, WANG Jian-bin, <i>et al.</i> (847)
Potential Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen in the Discharge Outlets of Sewage Treatment Plants Around the Jiaozhou Bay	KONG Xiu-jun,ZHANG Peng,YANG Nan-nan, <i>et al.</i> (854)
Inversion Model and Daily Variation of Total Phosphorus Concentrations in Taihu Lake Based on GOCI Data	DU Cheng-gong, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (862)
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Phytoplankton During Algal Bloom Season in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	ZHOU Chuan, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (873)
Three-dimensional Fluorescence Spectral Characteristics of Different Molecular Weight Fractionations of Dissolved Organic Matter in the Water-level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (884)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Water from Yellow River in Henan Section	FENG Jing-lan, XI Nan-nan, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (893)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in Surface Soil in Karst Underground River Basin	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (900)
Effects of Long-term Different Tillage Methods on Mercury and Methylmercury Contents in Purple Paddy Soil and Overlying Water	WANG Xin-yue, TANG Zhen-ya, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (910)
Speciation and Risk Characteristics of Heavy Metals in the Sediments of the Yangtze Estuary	YIN Su, FENG Cheng-hong, LI Yang-yang, <i>et al.</i> (917)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrient and Heavy Metals in Surface Sediments from Lake Gehu in Southern Jiangsu Province, China	XIONG Chun-hui, ZHAGN Rui-lei, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (925)
Characteristics of Deposited Sediment and Assessment of Heavy Metals in Typical Tributaries Bay Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	WANG Yong-yan, WEN An-bang, SHI Zhong-lin, <i>et al.</i> (935)
Pollution Characteristics Analysis and Risk Assessment of Total Mercury and Methylmercury in Aquatic Products of the Haihe Stem River	TONG Yin-dong, ZHANG Wei, DENG Chun-yan, <i>et al.</i> (942)
Distribution and Content of Transferable Nitrogen in the Soil of Water Level Fluctuating Zones of Mainstream and Its Tributary of Three Gorges Reservoir Areas During the Dry Period	HE Li-ping, LIU Dan, YU Zhi-guo, <i>et al.</i> (950)
Effect of Soil and Dominant Plants on Mercury Speciation in Soil and Water System of Water-Level-Fluctuation Zone in the Three Gorges Area	LIANG Li, WANG Yong-min, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (955)
Runoff Pollution Experiments of Paddy Fields Under Different Irrigation Patterns	ZHOU Jing-wen, SU Bao-lin, HUANG Ning-bo, <i>et al.</i> (963)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Eutrophic Urban Landscape Water Body	GONG Dan-yan, PAN Yang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (970)
Effect of Intermittent Aeration on Nitrogen Removal Efficiency in Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland	WANG Jian, LI Huai-zheng, ZHEN Bao-chong, <i>et al.</i> (980)
Effect of Non-dissolved Quinone on Perchlorate Reduction by Strain GWF	ZHANG Yuan-yuan, GUO Yan-kai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (988)
Effects of UV Radiation on the Physicochemical Properties and Coagulation Properties of Humic Acid Solution	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (994)
Removal of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Adsorption with Hydrotalcite-like Composite	GU Yi-bing, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (1000)
Effects of Fulvic Acid on Adsorption and Form Distribution of Heavy Metals on Sediments	LI Yu-qing, HE Jiang, LÜ Chang-wei, <i>et al.</i> (1008)
Rapid Synthesis of Metal Organic Framework and Its Adsorption Properties on Anionic Dyes	SUN De-shuai, LIU Ya-li, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (1016)
Adsorption Properties of Fluorine onto Fulvic Acid-Bentonite Complex	FANG Dun, TIAN Hua-jing, YE Xin, <i>et al.</i> (1023)
Influence of Three Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Adsorption of Phenanthrene in Purple Soil	XIE Li, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1032)
Adsorptive Stabilization of Soil Cr(VI) Using HDTMA Modified Montmorillonite	JIANG Ting-ting, YU Kai, LUO Qi-shi, <i>et al.</i> (1039)
Effects of Hydrothermal Treatment Time on the Transformations of N, P, K and Heavy Metals in Sewage Sludge	WANG Xing-dong, LIN Jing-jiang, LI Zhi-wei, <i>et al.</i> (1048)
Inhibition of Denitrification by Total Phenol Load of Coal Gasification Wastewater	ZHANG Yu-ying, CHEN Xiu-rong, WANG Lu, <i>et al.</i> (1055)
Element Sulfur Autotrophic Denitrification Combined Anaerobic Ammonia Oxidation	ZHOU Jian, HUANG Yong, LIU Xin, <i>et al.</i> (1061)
Changes of Microbial Community Structure in Activated Sludge Bulking at Low Temperature	DUAN Zheng-hua, PAN Liu-ming, CHEN Xiao-ou, <i>et al.</i> (1070)
Synergetic Inhibitory Effect of Free Ammonia and Aeration Phase Length Control on the Activity of Nitrifying Bacteria	SUN Hong-wei, LÜ Xin-tao, WEI Xue-fen, <i>et al.</i> (1075)
Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification of the Hypothermia Aerobic Denitrification Bacterium: <i>Arthrobacter arilaitensis</i>	HE Teng-xia, NI Jiu-pai, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1082)
Isolation, Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain y3 Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (1089)
Estimation of Topsoil Carbon Sequestration Potential of Cropland Through Different Methods: A Case Study in Zhuanglang County, Gansu Province	SHI Chen-di, XU Ming-xiang, QIU Yu-jie (1098)
Priming Effects of Soil Moisture on Soil Respiration Under Different Tillage Practices	ZHANG Yan, LIANG Ai-zhen, ZHANG Xiao-ping, <i>et al.</i> (1106)
Effects of Green Manure Intercropping and Straw Mulching on Winter Rape Rhizosphere Soil Organic Carbon and Soil Respiration	ZHOU Quan, WANG Long-chang, XIONG Ying, <i>et al.</i> (1114)
Heidaigou Opencast Coal Mine: Soil Enzyme Activities and Soil Physical and Chemical Properties Under Different Vegetation Restoration	FANG Ying, MA Ren-tian, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1121)
C, N, P, K Stoichiometric Characteristic of Leaves, Root and Soil in Different Abandoned Years in Loess Plateau	ZHANG Hai-dong, RU Hai-li, JIAO Feng, <i>et al.</i> (1128)
Soil Heavy Metal Spatial Distribution and Source Analysis Around an Aluminum Plant in Baotou	ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (1139)
Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic Contaminated Soil	CHEN Xun-feng, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (1147)
Performance of Electricity Generation and Feasibility of Discontinuous Power Supply of MFC by Using Pretreated Excess Sludge as Fuel	ZHAO Yan-hui, ZHAO Yang-guo, GUO Liang (1156)
Correlation of Persistent Free Radicals, PCDD/Fs and Metals in Waste Incineration Fly Ash	WANG Tian-jiao, CHEN Tong, ZHAN Ming-xiu, <i>et al.</i> (1163)
Effects of Eliminating Backward Production Capacities on Reduction of Dioxin Emissions in Key Industries	GENG Jing, LÜ Yong-long, REN Bing-nan, <i>et al.</i> (1171)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年3月15日 第37卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 3 Mar. 15, 2016

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