

红枫湖水体中活性汞和溶解气态汞的分布特征及其控制因素

何天容^{1,2}, 冯新斌^{1*}, 郭艳娜¹, 孟博¹, 李仲根¹, 仇广乐¹

1. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点研究实验室, 贵州 贵阳 550002

2. 贵州大学(蔡家关校区), 喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550003

摘要: 基于二次金汞齐结合冷原子荧光测定法对红枫湖活性汞(RHg)和溶解气态汞(DGM)的时空分布特征及其控制因素进行了研究. 红枫湖溶解气态汞含量($\rho(\text{DGM})$)为 0.024 ~ 0.110 ng/L, 随着水深的增加 $\rho(\text{DGM})$ 降低, 且夏季高, 冬季低, 这种分布特征表明光在原子态汞的形成中起着重要的作用. 红枫湖 $\rho(\text{DGM})$ 除受光强影响外, 还受到春季后五大量生长的藻类影响, 但与溶解性有机碳含量($\rho(\text{DOC})$)及温度的相关性不大. 活性汞含量($\rho(\text{RHg})$)为 0.14 ~ 2.70 ng/L, 其主要受 Hg^{2+} 的光致还原过程, Hg^{2+} 的甲基化过程以及人为源的释放等因素的控制.

关键词: 溶解气态汞; 活性汞; 时空分布; 红枫湖

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-6929(2008)02-0014-04

Distributions of Reactive and Dissolved Gaseous Mercury and Controlling Factors in Hongfeng Reservoir

HE Tian-rong^{1,2}, FENG Xin-bin¹, GUO Yan-na¹, MENG Bo¹, LI Zhong-gen¹, QIU Guang-le¹

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550003, China

Abstract: Distributions of reactive and dissolved gaseous mercury and controlling factors were investigated in Hongfeng Reservoir based on gold trap and cold vapour atomic fluorescence detection. Dissolved gaseous mercury (DGM) concentrations changed from 0.024 to 0.110 ng/L. DGM concentrations were higher in summer than in winter, and decreased with increasing water depth. The vertical and seasonal distribution patterns of DGM showed the photoreduction of $\text{Hg}(\text{II})$ complexes served as a major source of Hg^0 production in water. DGM concentrations were also affected by algae activities, but were not related with temperature and dissolved carbon. RHg concentrations changed from 0.14 to 2.70 ng/L and were mainly controlled by photoreduction and methylation of Hg^{2+} , as well as mercury contaminations.

Key words: dissolved gaseous mercury; reactive mercury; spatial and temporal distributions; Hongfeng Reservoir

20 世纪 80 年代以来, 科学家们在北美和北欧发现了一种新的汞污染模式, 即在一些远离汞污染源的偏远湖泊中, 某些鱼的汞含量远远超过了世界卫生组织建议的食用水产品汞含量标准 (0.5 mg/kg)^[1]. 该现象引起了人们对水环境系统中汞的生物地球化学循环的极大关注. 科学家们对水环境中各种汞形态的物理化学行为做了广泛的研究, 但由于国内一般采用水体甲基汞测定技术难于测定自然水体中低含量的汞形态, 所以对水体中各种汞

形态的物理化学行为研究较少.

溶解气态汞 (DGM) 在水体中主要以原子态汞 (Hg^0) 存在, 活性汞 (RHg) 主要以游离态 Hg^{2+} 存在. 对水体中 Hg^0 的源、汇及其定量研究可帮助理解汞在水体和大气间的交换和循环, 并对减少汞在湖泊中的含量及其在生物链上的富集有着重要的意义. 研究表明, 在远离汞污染源的偏远湖泊中升高的汞含量来自于 Hg^0 的长距离传输^[2], 大气中的 Hg^0 可被氧化成 RHg, 沉降到水体中, 然后被甲基化并在生物链上富集. 另一方面, 水体中的 RHg 又可被还原成 Hg^0 挥发到大气中, 参与整个大气汞的循环, 同时减少汞在湖泊中的含量及其在生物链上的富集, 是高汞水体解毒的一个重要途径. Mason 等^[3] 估计每年从水体向大气挥发的汞达到 2 000 t. 因此, 研究

收稿日期: 2007-07-29 修订日期: 2007-08-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (40273009)

作者简介: 何天容 (1979 -), 女, 贵州贵阳人, 博士, tianronghe@gmail.com.

* 责任作者, fengxinbin@vip.skleg.cn

Hg^0 和游离态 Hg^{2+} 的各种物理化学行为及其影响因素对汞在水体中的生物地球化学循环以及汞的全球循环都具有重要的意义。而过去的研究多集中在海洋水体中,对淡水水体研究较少。笔者选择红枫湖作为研究对象,研究红枫湖水体中 DGM 和 RHg 的时空分布特征及其影响因素。

红枫湖是一个受到人为活动干扰大,水质已显富营养化特征的湖泊。该湖位于贵阳市郊,建于 1960 年,水库正常水位 1 230 m,库容 $6.0 \times 10^8 m^3$,最大水深 45 m,平均水深 10.5 m,湖水平均滞留时间为 0.325 a。红枫湖是一个集发电、调洪、饮用、工农业用水、旅游、水产养殖以及纳污等多功能为一体的水库。在红枫湖流域,有 20 多家能源、化工、机械等行业的大中型企业。周边农牧业活动及湖区渔业养殖较为频繁。红枫湖由于长期纳入大量工业废水和城镇生活污水而受到严重污染,并逐渐过渡为一个季节性缺氧的富营养化湖泊,从而引发了一系列污染事故^[4]。

1 实验

1.1 样品采集

采样点设在北湖的大坝和南湖的后五(见图 1),采样时间为 2004 年 2 月 15 日(冬季),2004 年 5 月 18 日(春季),2004 年 9 月 2 日(夏季)。从湖的表层到底层每 4 m 取 1 个水样,水样用 0.5% 盐酸酸化后存于经过超净技术处理过的硼硅玻璃瓶中,放入冰箱中冷藏避光保存。

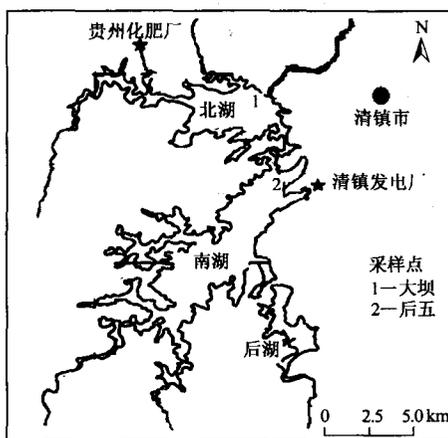


图 1 红枫湖地图及采样点分布

Fig. 1 The map of Hongfeng Reservoir and sampling sites

1.2 样品分析

RHg 是按操作程序定义的汞形态,即能直接被 $SnCl_2$ 还原的 Hg^{2+} ,主要以游离的 Hg^{2+} 存在。在水

体中容易被还原生成 Hg^0 ,也容易被甲基化生成甲基汞,其生物可利用性很高。按定义,直接在样品中加入 $SnCl_2$,以将所有的 Hg^{2+} 还原成 Hg^0 ,生成的 Hg^0 随着 350 ~ 400 L/min 的氮气流富集在金汞齐中。然后在 450 ~ 500 °C 下将富集在金汞齐中的汞释放出来,由 80 mL/min 的高纯氩气带入富集到第 2 根金汞齐上,再经过加热将 Hg^0 释放出来,进入到冷原子荧光测汞仪中测定 RHg 含量^[5]。

DGM 主要指水中的 Hg^0 ,另外包括少量的二甲基汞。由于 DGM 极不稳定,很容易挥发到空气中,故选择现场测定。在现场直接取 500 mL 水样,在样品中以 350 mL/min 通入氮气 30 min,将水体中 DGM 富集至金管,当天将金管带回实验室,用冷原子荧光光谱法测定 DGM 含量^[5]。

溶解性有机碳(DOC)含量采用高温燃烧法测定^[6];水样的温度、溶解氧(DO)、电导率等参数都在采样时现场测定(plONner 65 便携式多参数仪,法国 Radiometer Analytical 公司)

2 结果与讨论

2.1 湖水中的物理化学参数

秋、冬季湖水的温度, pH 和 $\rho(DO)$ 在表层和底层相差不大,湖水处于混匀状态,没有分层。5 月湖水的温度, pH, $\rho(DO)$ 在表层和底层的差异急剧增大,并开始出现分层现象。特别是后五,出现了水华现象,表层大量的藻类通过光合作用释放出氧气, $\rho(DO)$ 达到 9.6 mg/L,高于大坝表层(7.8 mg/L)。在后五次表层(4 ~ 12 m),大量藻类呼吸作用消耗氧气,导致 $\rho(DO)$ 降低到 5.5 mg/L 左右,而在底层,由于死亡的藻类分解,也要大量消耗溶解氧,并释放出酸类物质,加之上下层湖水长期不交换,导致底部 $\rho(DO)$ 急剧降至 3.1 mg/L。后五的表层和底层 $\rho(DO)$ 差值达到 6.8 mg/L,而此时大坝的表层和底层 $\rho(DO)$ 差值仅为 3.4 mg/L。后五的这种 $\rho(DO)$ 分布特征与很多产生水华的富营养化水体一致,而大坝的这种特征并不明显。9 月由于死亡的藻类开始分解而要消耗大量的氧气,整个湖水 $\rho(DO)$ 大幅降低,特别是后五的底层 $\rho(DO)$ 降到 1.3 mg/L,使底层湖水因严重缺氧而处于还原状态。

大坝和后五的总悬浮颗粒物含量($\rho(TSP)$)除春季后五采样点外,普遍较低,在 0.8 ~ 5.8 mg/L 之间,平均值为 2.1 mg/L。春季由于后五出现水华现象,导致大量藻类生长, $\rho(TSP)$ 异常升高,最高值达 18.5 mg/L,平均值也达 15.7 mg/L。

2.2 湖水中溶解气态汞的分布特征

2004年红枫湖后五和大坝 $\rho(\text{DGM})$ 分布特征见图2。由图2可见,冬季大坝 $\rho(\text{DGM})$ 为0.024~0.094 ng/L,平均值为0.043 ng/L;后五 $\rho(\text{DGM})$ 为0.025~0.059 ng/L,平均值为0.048 ng/L。春季大坝 $\rho(\text{DGM})$ 为0.033~0.110 ng/L,平均值为0.077 ng/L;后五 $\rho(\text{DGM})$ 为0.018~0.087 ng/L,平均值为0.039 ng/L。夏季大坝 $\rho(\text{DGM})$ 为0.038~0.11 ng/L,平均值为0.077 ng/L;后五 $\rho(\text{DGM})$ 为0.020~0.082 ng/L,平均值为0.066 ng/L。与其他海域水体中 $\rho(\text{DGM})$ ^[7]相比,并无明显差异。

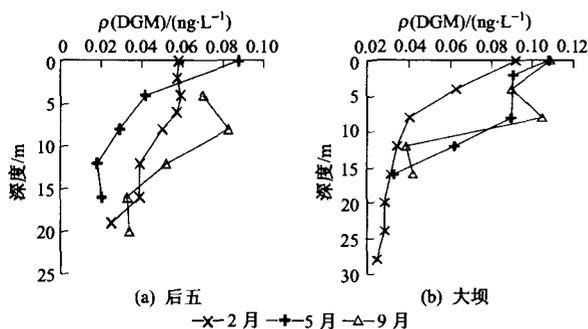


图2 红枫湖后五和大坝 $\rho(\text{DGM})$ 的分布特征

Fig.2 Seasonal distribution of dissolved gaseous mercury in Hongfeng Reservoir

由图2可见,除了春季后五外,春季和夏季其他采样点 $\rho(\text{DGM})$ 的平均值都比冬季高。从每个 $\rho(\text{DGM})$ 的剖面分布上看,最大值常位于水体表层,并随深度增加而降低。Krabbenhoft等^[8]研究表明, Hg^{2+} 的光致还原是 Hg^0 形成的主要原因。红枫湖DGM的季节变化和体液的垂直剖面分布特征也表明光在 Hg^0 的形成起着重要的作用,强光有利于 Hg^0 的形成。

但 $\rho(\text{DGM})$ 的最低值并没有出现在冬季,而是出现在春季的后五,相反春季大坝的 $\rho(\text{DGM})$ 平均值却与夏季持平,这表明 Hg^0 的形成还受到其他因素的控制。Vandal等^[9]研究表明, Hg^0 的形成与水体中的生物有关,植物的光合作用也可能产生 Hg^{2+} 还原剂,藻类繁盛时期曾出现过最高的 Hg^0 生成率。Mason等^[10]发现小型浮游植物,特别是直径小于3 μm 的浮游植物是主要的 Hg^{2+} 还原物。以上报道表明,水生植物有利于 Hg^0 的形成。然而后五虽有大量绿藻, $\rho(\text{DGM})$ 却在全年中处于最低状态。可见水生植物在原子态形成中所起作用还需进一步研究。也可能是由于藻类的大量繁殖阻止了阳光进入水

体,进而降低了 Hg^{2+} 的光致还原速率。

也有研究表明,水体中 Hg^0 的形成与溶解性有机碳密切相关。蒋红梅^[11]在对乌江渡和东风水库的研究中发现, $\rho(\text{DGM})$ 和 $\rho(\text{DOC})$ 存在着良好的相关性。但在红枫湖并没有观察到 $\rho(\text{DGM})$ 和 $\rho(\text{DOC})$ 有任何相关性($r = 0.0049$, $P > 0.05$,见图3)。这可能是由于红枫湖溶解有机碳的变化范围不大,所以对 Hg^0 形成的影响并不明显。

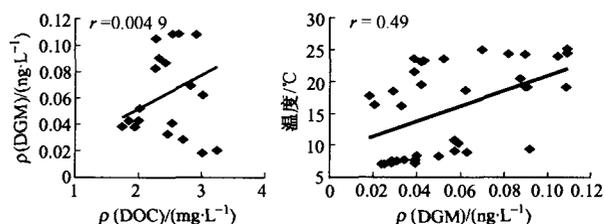


图3 红枫湖 $\rho(\text{DGM})$ 与 $\rho(\text{DOC})$ 及温度之间相关性分析

Fig.3 Relationships between $\rho(\text{DGM})$, $\rho(\text{DOC})$ and temperature in Hongfeng Reservoir

温度对 Hg^0 的形成也可能有影响。Sullivan等^[12]在室内培养实验中发现最低的 Hg^0 产生率出现在最低温度条件下。由于有研究表明微生物活动在 Hg^0 形成中有重要影响,所以普遍认为温度是通过影响微生物活动来控制 Hg^0 产生的。然而Krabbenhoft等^[8]的研究表明,温度并不是 Hg^0 产生的重要控制因素。同样在红枫湖也观察到温度和 $\rho(\text{DGM})$ 只存在微弱的相关性($r = 0.49$, $P = 0.0021$,见图3),而蒋红梅^[11]在乌江渡和东风水库的研究中,观察到温度和 $\rho(\text{DGM})$ 显著相关。但环境样品中温度在很大程度上表征了太阳辐射的强弱,故这种相关性并不能代表温度对 Hg^0 的形成有重要作用。在冬季由于后五采样点的电厂排出的水温度较高,致使后五表层水的温度略高于大坝。在大坝采样点测定 $\rho(\text{DGM})$ 时天气晴朗,而第2天在后五采样点测定 $\rho(\text{DGM})$ 时阴天。大坝表层 $\rho(\text{DGM})$ (为0.092 ng/L)较高,达到夏季表层水平,而在水温略高的后五表层 $\rho(\text{DGM})$ 却只有0.058 ng/L。表明温度不是影响 $\rho(\text{DGM})$ 的主要因素。

2.3 湖水中活性汞的分布特征

红枫湖2004年后五和大坝 $\rho(\text{RHg})$ 分布特征见图4。由图4可见,冬季大坝 $\rho(\text{RHg})$ 为0.14~0.88 ng/L,平均值为0.60 ng/L;后五 $\rho(\text{RHg})$ 为0.24~0.75 ng/L,平均值为0.39 ng/L。春季大坝 $\rho(\text{RHg})$ 为0.44~0.64 ng/L,平均值为0.54 ng/L;后五 $\rho(\text{RHg})$ 为0.50~0.79 ng/L,平均值为0.72 ng/L。夏季大坝

$\rho(\text{RHg})$ 为 0.64 ~ 2.70 ng/L, 平均值为 1.10 ng/L; 后五 $\rho(\text{RHg})$ 为 0.31 ~ 0.93 ng/L, 平均值为 0.58 ng/L.

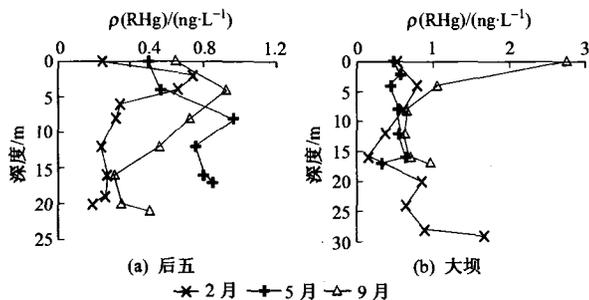


图 4 红枫湖 $\rho(\text{RHg})$ 的季节分布

Fig. 4 Seasonal distribution of reactive mercury in

Hongfeng Reservoir

在后五的 $\rho(\text{RHg})$ 剖面分布中, 表层 $\rho(\text{RHg})$ 低于次表层, 这可能与表层颗粒物的沉降或表层 RHg 的光致还原反应有关^[13]. 但在表层水体的颗粒态汞并没有呈现出类似于 RHg 的分布特征, 故表层颗粒沉降导致表层 $\rho(\text{RHg})$ 降低的可能性不大. 由于 RHg 主要以游离态 Hg^{2+} 存在, 而在表层阳光充足, Hg^{2+} 生成 Hg^0 的光致还原过程非常强烈, 使水中 Hg^0 达到过饱和状态, Hg^0 由于其很强的挥发性, 不断地进入到大气环境中从而更加速了水中游离态 Hg^{2+} 的光致还原反应, 故导致表层 $\rho(\text{RHg})$ 降低.

从后五 $\rho(\text{RHg})$ 的剖面分布可看出, $\rho(\text{RHg})$ 从次表层到底部都有降低的趋势, 原因可能是: ①随着深度的增加, Hg^{2+} 的汇增大. 游离的 Hg^{2+} 可甲基化生成甲基汞; Hg^{2+} 也可和 S^{2-} 结合生成 HgS 沉淀或与一些有机配位体或无机配位体生成络合物或螯合物等. 春季和夏季底层的缺氧环境特别有利于 Hg^{2+} 的甲基化, 同时在还原环境中, 由于硫酸根的还原出现了较高浓度的 S^{2-} , 而 S^{2-} 和 Hg^{2+} 迅速结合生成硫化汞沉淀从而降低了 $\rho(\text{RHg})$ ^[14-15]. ②在表层存在着更大的 RHg 源. 随着环境条件的变化, 如温度的增加, 一些与有机或无机配位体结合的 Hg^{2+} 会释放出来. 水体上层温度更高, 释放出来的 Hg^{2+} 可能更多, 从冬季后五平均 $\rho(\text{RHg})$ 最低的季节变化中, 也看出温度可能对 $\rho(\text{RHg})$ 有着重要的影响. 另外也有可能是在水体上部存在更高的外源 RHg , 即 RHg 的污染源. 附近的火电厂可能就是 RHg 的重要污染源, 火电厂由于燃烧大量的煤释放出 Hg^0 或活性 Hg^{2+} , 这些活性汞中会有一部分发生近距离沉降, 进入到红枫湖^[16-17].

与后五相比, 大坝 $\rho(\text{RHg})$ 没有明显的季节变化及剖面变化规律. 从河流输入汞分布可知, 位于

北湖的贵州化肥厂排污沟 $\rho(\text{RHg})$ 很高, 尤其是夏季 $\rho(\text{RHg})$ 高达 82 ng/L, 这可能对大坝 RHg 的分布有显著影响. 在增补的采样点腰洞表层 $\rho(\text{RHg})$ 也很高, 达 1.5 ng/L^[18].

3 结论

红枫湖的 $\rho(\text{DGM})$ 与其他报道的海域并无明显差异; 其季节变化与水体的垂直剖面分布特征表明, 强光有利于 Hg^0 的形成; 水体中 $\rho(\text{DGM})$ 还受到春季后五大量生长的藻类影响, 但与 $\rho(\text{DOC})$ 以及温度相关性不大. $\rho(\text{RHg})$ 受 Hg^{2+} 的光致还原过程影响显著, 同时还受到甲基化以及人为释放源等其他因素的控制.

参考文献 (References):

- [1] Driscoll C T, Yan C, Schofield C L, *et al.* The mercury cycle and fish in the Adirondack Lakes [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28 (3):136-143.
- [2] Fitzgerald W F, Engstrom D R, Mason R P, *et al.* The case for atmospheric mercury contamination of remote areas[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32:1-12.
- [3] Mason R P, Fitzgerald W F, Morel F M M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influence [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58:3191-3198.
- [4] 张维. 红枫湖、百花湖环境特征及富营养化[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 1999: 20-21.
- [5] 阎海鱼, 冯新斌, 高立海, 等. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究[J]. *分析测试学报*, 2003, 22(5):10-13.
- [6] 黎文. 贵州山区湖泊水体中溶解有机质的时空分布及其生物地球化学循环——以红枫湖、百花湖为例[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2006.
- [7] Tseng C M, Lamborg C, Fitzgerald W F, *et al.* Cycling of dissolved elemental mercury in Arctic Alaskan Lakes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1173-1184.
- [8] Krabbenhoft D P, Hurley J, Olson M L, *et al.* Diel variability of mercury phase and species distributions in the Florida Everglades [J]. *Biogeochemistry*, 1998, 40:311-325.
- [9] Vandal G M, Mason R P, Fitzgerald W F. Cycling of volatile mercury in temperate lakes [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1991, 56: 791-803.
- [10] Mason R P, Morel F M M, Hemond H F. The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1995, 80:775-787.
- [11] 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.
- [12] Sullivan K A, Mason R P. The concentration and distribution of mercury in Lake Michigan [J]. *Sci Total Environ*, 1998, 213:213-228.
- [13] Dalziel J A. Reactive mercury in the eastern north Atlantic and southeast Atlantic [J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49: 307-314.
- [14] Mauro J B N, Guimaraes J R D, Hintelmann H, *et al.* Mercury methylation in macrophytes, periphyton, and water-comparative studies with stable and radio-mercury additions [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2002, 374:983-989.
- [15] Regnell O, Hammar T, Helgee A, *et al.* Effects of anoxia and sulfide on concentrations of total and methyl mercury in sediment and water in two Hg-polluted lakes [J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 2001, 58 (3):506-517.
- [16] 汤顺林. 贵阳市燃煤与垃圾填埋场向大气释放汞的形态及通量研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2004.
- [17] 陈义珍, 柴发合, 薛志钢, 等. 燃煤火电厂汞排放因子测试设计及案例分析 [J]. *环境科学研究*, 2006, 19(2):49-52.
- [18] 何天容. 贵州红枫湖汞的生物地球化学循环 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2007.

(责任编辑: 孔 欣)