

酸沉降区域碱性湖泊中汞的生物地球化学循环演化研究意义

阎海鱼^{1,2}, 冯新斌¹, 商立海^{1,2}, 汤顺林¹

(1. 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, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:大量研究表明,酸沉降引起酸化敏感性湖泊湖水的酸化,会影响湖泊系统汞的赋存状态和相互转化。但是,对于酸沉降同时引起的湖泊 SO_4^{2-} 的增加是否会影响湖泊汞的赋存状态和相互转化尚存在分歧。而对于非酸化敏感湖泊,受酸沉降影响湖水仍然呈现碱性的湖泊结果如何还不清楚。据此,本文综述了湖泊体系中汞的生物地球化学循环演化规律,并总结近年来的研究成果,结合我国西南地区湖泊所处的特殊地质环境及其污染和研究现状,指出对酸沉降区域碱性湖泊中汞的生物地球化学演化规律进行研究的必要性和重大意义。

关键词:酸沉降;湖泊汞;生物地球化学循环演化

中图分类号:X142 **文献标识码:**A

1 汞污染的全球化

从汞污染引起的水俣病事件,到北美、北欧偏远山区成千上万个湖泊鱼汞含量严重超标^[1-4](超过1976年世界卫生组织颁布的食用水产品汞含量标准 $0.5 \mu\text{g/g}$)的事实,科学家们开始意识到汞污染的严重性,并针对这两类污染类型,进行了大量的研究。研究表明,汞污染已经成为一种全球性的环境污染问题,它对环境的污染效应不仅取决于汞的排放量,而且与汞的赋存状态有极大关系。

汞污染的全球化主要是由于汞可以在大气中进行长距离传输。大气中的汞主要是 Hg^0 (约占总汞的90%以上)^[5],它在水中的溶解度很低,且与大气中其它组分(如:强氧化剂 O_3 、 H_2O_2 、 OH 和 NO_3 自由基)的化学反应速率很慢,因此,它在大气中的居留时间可长达0.5~2年^[6-8],如此长的居留时间,使其有足够的时间参与全球大气循环,最终通过水-气界面间 Hg^0 的交换和大气干湿沉

降进入水体,或者以大气沉降的方式进入其它陆地生态系统,从而使汞的污染传遍全球。这些汞一部分转化成性质稳定的硫化汞,一部分则以生物可利用的形式存在于环境中,随时对生物造成危害。

2 湖泊生态系统中汞的生物地球化学循环演化规律

湖泊生态系统中汞的主要来源是通过大气输入(包括干沉降和湿沉降)和由地表径流带入^[9]。另外,湖泊底部沉积物中汞的再释放也是湖泊水体汞的来源之一。

湖泊系统汞的汇主要有以下几个方面^[10]:(1)湖泊中挥发性汞 Hg^0 向大气的释放;(2)颗粒态汞沉降到沉积物中;(3)甲基汞积累到生物体中。

2.1 湖泊体系中汞的赋存状态

汞在湖泊体系中主要以可溶性气态汞(目前研究已证实湖泊体系中的可溶性气态汞主要是 Hg^0 ,二甲基汞只存在于海洋体系,湖泊体系中是不存在的)、颗粒态汞和可溶性离子态汞的形式存在。按化学形态又可划分为甲基汞和无机汞。无机汞包括活性汞(在酸性介质中可以直接被 SnCl_2 还原的部分)、次活性汞(可被 NaBH_4 还原,但是不能被 SnCl_2 还原的部分)、惰性汞(不能被 SnCl_2 和 NaBH_4 还原的部分)^[10]。

收稿日期:2002-08-27;修回日期:2002-12-04

基金项目:中国科学院海外杰出人才计划;国家自然科学基金(40173037);中国科学院创新项目(KZCX2-105)

第一作者简介:阎海鱼(1973—),女,博士研究生,环境地球化学专业。

2.2 湖泊体系中汞的含量分布和性质

陆地淡水湖泊中汞的背景值为:总汞 1 ~ 10 ng/L, 气态溶解汞含量 0.03 ~ 0.2 ng/L, 约占总汞的 20% ~ 30%, 活性汞含量 0.28 ~ 0.45 ng/L, 约占总汞的 45% ~ 60%, 甲基汞含量约为 0.01 ~ 0.1 ng/L, 约占总汞的 10% 左右。不同形态的汞可以在一定的条件下相互转化(见图 1)。

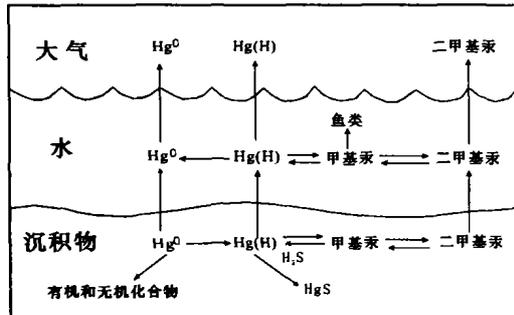


图 1 淡水湖泊中汞的循环模型(据 Winfrey 等^[11])

Fig. 1. Cycling of mercury in freshwater lake.

从图 1 中可以看出水中不同形态汞之间的相互转化关系, 只是这些转变会受到一定的条件限制。水中的气态溶解汞(主要是 Hg^0)可以被氧化成 Hg^{2+} 。当光照较强温度较高时, 水中过饱和的 Hg^0 会在水-气界面由水体释放到大气中, 从而减轻了汞对水体的污染。研究表明, Hg^0 是通过光化学^[12,13]和生物过程^[14]产生的, 水-气界面汞的交换具有明显的昼夜变化规律, 白天水体向大气释放汞的通量在中午达到最大值, 夜间水体向大气释放汞的通量较小, 且有时出现大气汞向水体的沉降^[15]。

Hg^{2+} (主要是活性汞)可以被还原成 Hg^0 , 特别是在光照和 pH 值相对较高时, 水中活性汞大部分会被还原成 Hg^0 , 然后由水-气界面释放到大气中, 使得水-气界面汞的释放通量增加, 从而降低湖泊中总汞和离子态汞的含量, 间接限制甲基汞形成^[16]。因此, 水体中 Hg^0 向大气的释放过程是水生生态系统的一种去毒过程。 Hg^{2+} 也可能在湖泊厌氧的静水层通过生物和非生物作用形成甲基汞, 并沿食物链逐级传递, 最终富集在生物体内。部分活性汞吸附在颗粒物上, 随颗粒物沉降到沉积物中。

甲基汞可以在光照的情况下, 经过去甲基化作用转变成 Hg^{2+} 和 Hg^0 , 或者吸附在颗粒物上随颗粒物沉降到湖泊底部的沉积物中, 但是绝大部分的甲基汞会在水生食物链中随着营养级的递增

而逐级富集并被生物放大, 特别是在大型水生食肉鱼类体内, 甲基汞可占总汞的 95% 以上。甲基汞的毒性最大(是无机汞的约几百倍), 能通过血脑屏障和胎盘引起中枢神经系统永久性损伤和胎儿水俣病^[17]。因此, 甲基汞的形成机制一直是水生生态系统中汞污染研究关注的重点对象。

2.3 影响湖泊水体汞存在形态及转化的主要因素

湖泊生态系统中, 不同形态汞之间的相互转化, 不仅存在于水体内部, 而且还发生在沉积物与水体、水体与大气的界面(主要是 Hg^0 在界面的动态平衡交换和大气的干湿沉降)。世界各地成千上万的湖泊处在不同的地理位置, 地质条件和受人为污染状况千差万别, 因此不同的湖泊体系汞的污染程度不同, 而由于水质参数对汞存在状态的影响导致汞污染效应也有很大差别。对于地质地理条件和受污染状况基本一致的湖泊, 即使改变一个水质参数, 也可能使湖水中汞的赋存状态和相互转化发生很大改变。例如: Fitzgerald 等^[18]研究了美国威斯康星一个名叫 LRL 的石山湖泊, 将该湖泊人为地分成两个湖盆, 其中一个被进行了人为的酸化处理, 湖水 pH 值为 4.6, 另一个湖盆湖水 pH 值为 6.1。这两个湖盆除湖水酸度不一致外, 其它化学性质都是一致的, 结果表明, 表层湖水挥发性汞 (Hg^0) 在两个湖泊中都呈饱和状态时, 酸化湖盆湖水中 Hg^0 的饱和度都低于未酸化湖盆; 未酸化湖盆的湖水表面挥发性汞 (Hg^0) 在水-气界面的释放通量比酸化湖盆高出一倍; 未酸化湖盆由大气输入的活性汞有 50% 被还原成 Hg^0 重新释放到大气中, 只剩下 50% 的活性汞可能参与甲基汞的形成; 而酸化的湖盆只有 23% 的活性汞被还原为 Hg^0 , 大部分可用于参与形成甲基汞。由此可见, 水质参数对湖泊汞的形态分布和含量有很大影响。因此, 近年来科学家的研究方向正逐步从关注有直接污染源的水生生态系统中汞污染的研究转移到研究那些未受直接污染的系统污染物环境污染效应的形成机制上来。

就目前研究结果表明, 湖泊水体中不同形态汞占汞的比例及各形态汞之间相互转化的影响因素大致有以下几方面: pH 值、温度、光照、氧化还原电位 (Eh)、溶解氧 (DO)、溶解有机碳 (DOC)、微生物的活动、某些盐基 (如 SO_4^{2+} 等) 及微量元素的含量 (如 S、P、Mn、Al 等)^[19,20]。

众所周知, 汞的毒性取决于它存在的形态, 无机汞的毒性相对于甲基汞就小得多。不同的湖泊

水质参数下,汞的存在形态和各形态汞占总汞的比例以及各形态汞之间的相互转化率是不一致的。这将导致各形态汞占总汞含量比例的不同,从而造成不同的环境污染效应。因此,在对甲基汞的研究中,有关甲基汞形成条件的研究是十分重要的。

就目前最新的研究结果来看,科学家们普遍认为,pH值对甲基汞的形成至关重要,它与湖泊总汞、甲基汞、鱼汞的含量成负相关关系^[1,2,8,14,21-23],饱和气态溶解汞在气-水界面的交换通量取决于温度的高低和光照强度^[1,20],二甲汞和甲基汞在相对光照较强、温度较高的条件下更容易分解产生 Hg^0 ^[1,20,24]; DO 和 Eh 与湖泊汞含量成正相关关系;汞含量与 TOC 呈强烈正相关^[25];对于硫酸盐对湖泊汞的影响所得结论尚存在分歧。

3 受酸沉降影响的碱性湖泊中汞的生物地球化学循环演化规律研究的必要性

众所周知, SO_4^{2-} 是酸雨的主要成分之一,酸沉降不仅使湖泊水体 pH 降低,而且还伴随着 SO_4^{2-} 输入湖泊沉积物的过程。硫酸盐等的输入会对湖泊汞的含量和转化产生什么影响,及酸沉降对湖泊水体汞浓度影响机制的真实原因是什么,尚未清楚。

大量研究表明^[8,9,18,21,22,26,27]:受酸沉降影响湖水酸化的湖泊中,pH 值似乎是影响湖泊鱼体汞含量及水体汞含量和分布的一个重要因素。Gilmour 等^[28]却在实验研究的基础上得出:沉积物中硫酸盐浓度的增加可能有利于沉积物中甲基汞的形成。他认为,沉积物中甲基汞的生产者是硫酸盐还原细菌,沉积物中硫酸盐浓度的增加有利于沉积物中甲基汞的形成,甲基汞的形成应当存在一个有利的最佳硫酸盐浓度范围,当高于这一浓度范围时,硫酸盐还原所产生的 S^{2-} 会与 Hg^{2+} 形成惰性汞,从而抑制甲基汞的形成。在自然条件下,淡水湖泊沉积物中硫酸盐的浓度远低于这个最佳浓度范围,因此沉积物中硫酸盐的增加有利于沉积物中甲基汞的形成。Iverfeldt 等^[29]对北欧的斯坎德纳维亚半岛进行研究,调查了由人为活动和大气长距离迁移对汞污染水平以及降水中其它污染物的影响时,发现湖水样品中汞的

浓度与硫酸盐浓度成正相关关系,并由实验结果分析得出结论:如果汞和硫酸盐是人为源,且在这个地区通过干、湿沉降到水生生态系统,那么汞和硫酸盐之间可能成正相关。也有人得出相反的结论:Vaidya 等^[25]对加拿大两个湖泊中汞分布研究中,得出湖水样品中汞的浓度与 pH 值和硫酸盐成负相关关系。

在国外(如:美国、加拿大、瑞典、芬兰等),目前的研究主要集中在酸化敏感水域,他们的研究只是针对受酸雨影响后水体严重酸化的湖泊中 pH 值对湖水汞分布和含量的影响,并没有涉及湖水沉积物硫酸盐的浓度对湖水汞分布和含量关系的研究,从而掩盖了硫酸盐浓度对湖泊汞分布和含量的影响。然而对这一问题的认识是非常重要的。我们知道水体酸化区要比酸沉降区的面积小得多,例如,在我国,酸沉降区广泛分布于江南一带的湖南、四川、贵州、广西和广东等省份,而水体酸化现象只出现在广东省的局部地区。因此,如果沉积物中的硫酸盐浓度是影响水生生态系统鱼体汞含量升高的主要原因,那么有可能造成这种汞污染水域数量将会大大增多。另外,从治理方面考虑,降低水体酸度和减少沉积物中硫酸盐的浓度所采取的措施是完全不同的。如果没有弄清楚造成鱼体汞污染的原因,治理工作将无法开展。

自七十年代末期以来,随着能源消费的逐年急剧增加,使得 SO_4^{2-} 和 NO_x 的大量排放导致了大面积的酸雨。我国出现了继北美和北欧之后世界第三大酸雨区,主要分布在长江以南地区^[30]。地处西南的贵州省是我国严重的酸雨沉降区之一^[31],但由于省内出露岩石基本上是石灰岩,对酸雨有极强的中和能力,因此在贵州省境内没有发现湖水酸化的现象^[32],湖水 pH 值接近中性并偏碱性,但湖水的硫酸盐浓度已明显升高。然而,对这类特殊的水生生态系统中不同形态汞的生物地球化学循环演化规律研究工作很少,而仅有的少数研究结果得出结论也很难完全统一。以贵州省境内百花湖的研究结果为例:该湖泊距离贵阳市 16 km,上游有一个汞法生产醋酸的有机化工厂,从 80 年代建厂至今已经向百花湖排放汞约 0.311 t,目前百花湖花桥底层水总汞浓度高达 466 ~ 582 ng/L,汞污染程度十分严重。但是从对百花湖鱼体汞含量的研究结果来看,瞿丽雅^[35]认为百花湖野生鱼类鱼体汞含量已经超标,而 Horvat Milena 认为百花湖鱼体汞含量不但没有超标,

而且还很低(私人通信)。那么,如果前者是正确的,似乎是很合理的结论,但是如果后者的结论是正确的,在这样一个污染严重的水生生态系统中,为何对其中的生物影响如此小呢?该系统中无机汞向甲基汞转化的机制如何呢?这一机制的得出将有利于我们制定出合理的汞污染处理措施。特别是我国的西南大部分地区湖泊水系发达,是当地居民主要的生活饮用水及工业生产和水产养殖水源。该地区岩层大部分出露为碱性石灰岩,即

使受到酸雨影响,湖水基本上仍为中性或偏碱性,因此,弄清楚这些湖泊中汞的生物地球化学循环演化规律,有利于制订出相应的污染治理措施,不仅对于减缓水资源缺乏十分必要,而且对于湖泊水生生态系统的可持续发展也极为重要。

总之,不论从国内、国际汞污染研究的发展来看,还是从理论需要和环境污染治理的角度来看,对酸沉降区仍为碱性这样一种特殊的湖泊生态系统进行研究都具有十分重大的意义。

参 考 文 献

- [1] Lathrop R C, Rasmussen P M, Kananer D R. Mercury concentrations in walleyes from Wisconsin (USA) Lake [J]. *Water air and soil pollution*, 1991, 56 [4]: 295 ~ 307.
- [2] Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M. Mercury in the Swedish environment [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 55(1-2): 1 ~ 261.
- [3] Rask M, Metsala R. Mercury concentrations in northern pike, *esox lucius* L., in small lakes of Evo area, Southern Finland [J]. *Water air and soil pollut.*, 1991, 56(4): 369 ~ 378.
- [4] Stokes P M, Wreinc C O. Bioaccumulation of mercury by aquatic biota in hydroelectric reservoirs: a review and consideration of mechanisms, in lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment. Hutchinson T C, Meema K M [M]. Published by John Wiley & Sons Ltd., 1987, 255 ~ 277
- [5] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury - an overview [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 809 ~ 822.
- [6] Lindqvist O, Rodhe H. Atmospheric mercury - a review [J]. *Tellus*, 1985, 37(B): 136 ~ 159.
- [7] Slemr F, Schuster G, Seiler W. Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1985, 3(1-4): 407 ~ 434
- [8] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury - an overview [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 809 ~ 822.
- [9] 冯新斌, 洪业汤. 酸沉降对人类的威胁之一: 引起湖泊体系鱼体汞污染 [J]. *地质地球化学*, 1996, (5): 50 ~ 53.
- [10] 冯新斌. 环境样品中微量汞的分析方法及贵州省二叠纪龙潭组煤炭中汞的分布规律、赋存状态的研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1997.
- [11] Winfrey M R, Rudd J W M. Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, 9(7): 853 ~ 869.
- [12] Amyot M, Lean D R S, Poissant L, et al. Distribution and transformation of elemental mercury in the St. Lawrence River and Lake Ontario [J]. *Can J Fish Aquat. Sci.*, 2000, 57(1): 155 ~ 163.
- [13] Lindberg S E, Zhang hong. Air/water exchange of mercury in the Everglades II: measuring and modeling evasion of mercury from surface water in the Everglades Nutrient Removal Project [J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 259(1-3): 135 ~ 143.
- [14] Siciliano S D, O' Driscoll N J, Lean D R S. Microbial Reduction and Oxidation of Mercury in Freshwater Lakes [J]. *Environ. Sci. Technology*, 2002, 36(14): 3 064 ~ 3 068.
- [15] Feng xinbin, Joans S, Kareldt, et al. Exchange flux of total gaseous mercury between air and natural water surfaces in summer season [J]. *Science in China (series D)*, 2002, 45(3): 211 ~ 220.
- [16] Fitzgerald W F, Mason R P, Vandal G M, et al. Mercury as a Global Pollutant [M], Lewis Publishers; chelsea, MI 1994, 203 ~ 220.
- [17] 徐向荣, 李华斌, 彭安. 汞的形态分析进展 [J]. *环境导报*, 1997, (5): 7 ~ 10.
- [18] Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, et al. Mercury in the Swedish environment - recent research on cause, consequence and corrective methods [J]. *Water Air and Soil Pollut.*, 1991, 55(1-2): 1 ~ 251
- [19] Kotnik J, Horvat M, Fajon V, et al. Mercury in small freshwater lakes: a case study: Lake Velenje, Slovenia [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2002, 134(1-4): 319 ~ 339.
- [20] Mason R P, Sullivan K A. The distribution and speciation of mercury in the South and equatorial Atlantic [J]. *Deep-Sea Research*

- II, 1999, 46(5):937 ~ 956.
- [21] Bloom N S, Watras C J, Hurley J P. Impact of acidification on the methylmercury cycle of remote seepage lakes [J]. *Water air and soil pollution*, 1991, 56(4): 477 ~ 491
- [22] Ponce R A, Bloom N S. Effect of pH on the bioaccumulation of low level dissolved methylmercury by Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Water, air and soil pollution*, 1991, 56(4): 634 ~ 640.
- [23] Vandal G M, Mason R P, Fitzgerald F. Cycling of volatile mercury in temperate lakes [J]. *Water, air and soil pollution*, 1991, 56(4): 791 ~ 803.
- [24] Amyot M, Lean D R S, Poissant, et al. Distribution and transformation of elemental mercury in the St. Lawrence River and Lake [J]. *Ontario, Can J Fish Aquat. Sci.*, 2000, 57(1): 155 ~ 163.
- [25] Vaidya O C, Howell G D, Leger D A. Evaluation of the distribution of mercury in lake in Nova Scotia and Newfoundland (Canada) [J]. *Water air and soil pollution*, 2000, 117(1-4): 353 ~ 369.
- [26] Hurley J P, Watras C T, Bloom N S. Mercury cycling in a Northern Wisconsin seepage lake: The role of particulate matter in vertical transport [J]. *Water, air and soil pollution*, 1991, 56(4): 543 ~ 551.
- [27] Richman L A, Wren C D, Stokes P M. Facts and fallacies concerning mercury uptake by fish in acid stressed lakes [J]. *Water air and soil pollut.*, 1988, 37(1-4): 465 ~ 473.
- [28] Gilimour C C, Henry E A. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition [J]. *Environ. pollut.*, 1991, 71(2-4): 131 ~ 169
- [29] Iverfeldt A. Occurrence and turnover of atmospheric mercury over the Nordic countries [J]. *Water air and soil pollution.*, 1991, 56(4): 251 ~ 265.
- [30] 王文兴, 张婉华, 石泉, 等. 影响我国降水酸性因素的研究 [J]. *中国环境科学*, 1993, 12(6): 401 ~ 407.
- [31] 陈静生. 酸雨及其对自然界的危害 [M]. *环境地质*, 北京: 中国环境科学出版社, 1986, 110 ~ 115.
- [32] Xue H B, Schnoor T L. Acid deposition and lake chemistry in southwest China [J]. *Water air and soil pollut.*, 1994, 75(1-2): 61 ~ 782.
- [33] 郑树声. 广东省酸雨现状和时空分布研究 [J]. *中国环境科学*, 1992, 12(4): 316 ~ 318.
- [34] 江静蓉, 周修萍, 秦文娟. 两广地区水域对酸雨的敏感性及其分区图 [J]. *环境科学学报*, 1992, 12(1): 119 ~ 123.
- [35] 瞿丽雅. 贵州有机化工厂汞污染及对环境的影响 [J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 1999, 17(3): 25 ~ 29.

BIOGEOCHEMICAL CYCLING OF MERCURY IN ALKALINE LAKES IN ACID DEPOSITION AREAS AND ITS BIOGEOCHEMICAL SIGNIFICANCE

YAN Hai-yu^{1,2}, FENG Xin-bin¹, SHANG Li-hai^{1,2}, TANG Shun-lin

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract

Many studies have shown that the acidification of lake-water resulted from acid deposition and it will affect the speciation and fate of mercury in freshwater lake systems, which are sensitive to acid deposition. The effect of increase of SO_4^{2-} in sediments on the cycling of mercury in water system is, however controversial. The mechanism that controls mercury cycling in alkaline lakes effected by acid deposition, but non-sensitive to acid deposition are still unknown. Therefore, based on recent studies in this area, we summarized the major conclusions regarding the biogeochemical cycling and evolution of mercury in freshwater lake systems. Finally, we pointed out that it is necessary to study the biogeochemical cycling and evolution of mercury in alkaline freshwater lake systems in acid deposition areas in Southwest China in consideration of the special geological environment and the status of pollution in this area.

Key words: acid deposition; lake; mercury; biogeochemical cycling and evolution