

贵州百花湖表层水中不同形态汞的分布规律^{*}

侯亚敏^{1,2} 冯新斌¹ 仇广乐^{1,2} 阎海鱼^{1,2}

(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,贵阳 550002;

2:中国科学院研究生院,北京 100039)

提 要 均匀布点采集百花湖表层水样 44 个, 对水样不同形态汞含量进行了分析, 并现场测定水质参数. 采用经典统计学与半变异函数拟合相结合的方法, 研究了百花湖表层水中不同形态汞含量的空间变异性. 根据半变异函数拟合的结果, 在 ArcGIS 软件的支持下进行克里格插值, 以此来揭示百花湖表层水中不同形态汞含量的空间分布规律. 研究表明: 百花湖表层水中的汞污染主要来自上游, 随水体流动汞污染减少; 但也有一些区域可能因富营养化而使颗粒态汞和总汞含量增加.

关键词 百花湖 形态汞 地统计学 半变异函数 Kriging 插值 空间变异性

分类号 P343.3

就现在所知, 汞对生物是非必需剧毒元素^[1]. 自 20 世纪 50 年代日本熊本县水俣湾附近的渔村出现第一例严重的甲基汞中毒事件, 到 80 年代末北欧和北美两个世界上最大的酸沉降区的一些偏远地区湖泊中某些鱼种鱼体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, 对环境汞污染的研究一直成为世界关注的热点之一^[2-5].

贵州省境内的百花湖是酸沉降区的一个碱性湖泊, 其上游的贵州有机化工厂是目前中国唯一采用汞法生产醋酸的企业. 该厂自投产以来, 已累计消耗金属汞 160 余吨, 排出的工业废水经东门桥河最终进入百花湖. 由于大量含汞废水的进入, 影响了百花湖生态系统的可持续发展, 对人们的身体健康造成了潜在的危害. 所以, 弄清百花湖中汞的生物地球化学循环演化规律, 了解湖泊表层水中不同形态汞含量的空间分布特征, 是对湖泊中汞的生物地球化学循环演化规律认识和进行环境评价的重要前提, 对及时治理和保护百花湖极其重要. 百花湖表层水中不同形态汞含量的空间分布是不均匀的^[6], 由于这种空间变异性既有随机性又有结构性, 因此用传统的方法进行百花湖表层水中不同形态汞含量的空间分布的研究有明显的局限性, 而地统计学可以弥补传统方法的不足. 地统计学是研究空间变异比较稳定的工具, 可以最大限度的保留空间变异信息.

1 研究区自然概况与研究方法

1.1 研究区基本概况

百花湖位于贵州省中部, 距贵阳市区 16 km, 位于乌江一级支流猫跳河的中游, 是贵州省

^{*} 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联合资助.

2003-06-23 收稿; 2003-12-24 收修稿稿. 侯亚敏, 女, 1979 生, 硕士研究生.

一个人工湖泊。湖面面积 14.5 km^2 , 总库容 $1.82 \times 10^8 \text{ m}^3$, 整体上呈一狭长带状, 沿 SW-NE 向分布(图 1)。该区地处喀斯特山区, 地势复杂, 湖底地形高差变化大, 湖盆坡度大。气候为亚热带气候环境, 年平均气温为 14°C , 年均降水量为 1175 mm 。近年来百花湖已逐渐发展为集调洪、发电、生活用水、工业用水、灌溉、水产养殖、观光旅游等多功能为一体的湖泊。

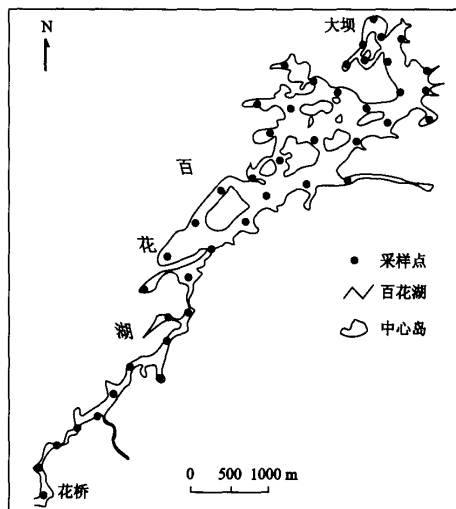


图 1 百花湖采样点分布图

Fig. 1 Sampling location of Baihua Lake

1.2 样品采集与分析

采样中考虑到湖岸线和湖中岛屿的影响, 在湖中均匀布点 44 个, 采集表层水样(图 1), 同时监测相应的水质参数。采样时间为 2003 年 3 月 17 日。

表层水样均在水面下 0.2 m 处采集, 采集的水样用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后盛入提前净化过的硼硅玻璃采样瓶 (100 mL), 再加入 0.5 mL 超纯的 HNO_3 , 保存于 $<4^\circ\text{C}$ 的冰箱里, 不同形态汞含量的分析工作在采样后一个月内完成。滤膜用自封袋盛放, 冷冻贮藏直至分析。水样中的活性汞以 SnCl_2 还原冷原子荧光法 (CVAFS) 测定^[8,9]; 水样中加入 BrCl 溶液氧化 24 h 后, 加入盐酸羟氨溶液还原过量的卤素, 再用 SnCl_2 还原冷原子荧光法 (CVAFS) 测定溶解态总汞; 滤膜加 4 mL 王水 ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$) 用微波消解, 消解液定容到 100 mL , 分析方法同溶解态总汞的测定。

本研究用 Grubbs 法^[10]进行了异常值检验, 为减少信息损失, 显著性水平取 5% , 仅有极少量异常值被剔除。

1.3 地统计学方法

地统计学是以区域化变量为核心和理论基础^[11-13], 以空间相关和变异函数为基本工具的一种数学地质方法, 一般以变异函数作为描述空间变异性的工具。假设区域化变量满足二阶平稳性, 其变异函数的计算可用下式表示:

$$\bar{\gamma}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(X_i) - Z(X_i + h)]^2$$

其中, $N(h)$ 为距离等于 h 的点对数, $Z(X_i)$ 为处于点 X_i 处变量的实测值, $Z(X_i + h)$ 为与点 X_i 偏离处变量的实测值. 以 h 为横坐标, $\gamma(h)$ 为纵坐标作图, 便得到了变异函数图, 通过变异函数图可以直观的分析区域变量的空间分布特征. 在 VARIOWIN 软件中进行变异函数的分析, 而克里金(Kriging)插值方法是在 ArcGIS 软件中操作的.

2 结果与分析

2.1 百花湖表层水中不同形态汞含量的描述统计分析

百花湖表层水中不同形态汞含量的描述统计分析表明: 活性汞、溶解态汞、颗粒态汞和总汞的含量分别为 $1.64 \pm 0.77 \text{ ng/L}$ 、 $13.30 \pm 5.47 \text{ ng/L}$ 、 $61.75 \pm 61.58 \text{ ng/L}$ 和 $75.48 \pm 67.60 \text{ ng/L}$. 三种形态汞中, 各样点之间的颗粒态汞含量差异最大, 其变异系数为 4567.07%; 活性汞含量的差异最小, 其变异系数为 0.59%. 变异系数的这种差异反映了百花湖表层水中不同形态汞在含量上可有很大不同, 其大小顺序为颗粒态汞> 溶解态汞> 活性汞.

由百花湖表层水样中的不同形态汞含量分布散点图(图 2)可知: 三种形态汞在各个采样

表 1 百花湖表层水中不同形态汞含量的描述统计*

Tab. 1 Descriptive statistics of different species of mercury in surface water of Baihua Lake

不同形态的汞	最大值	最小值	均值	标准差	变异系数 (%)CV	分布类型
活性汞(R-M)	4.0	0.5	1.6	0.8	0.6	非正态分布
溶解态汞(D-M)	29.3	7.8	13.3	5.5	29.9	对数正态
颗粒态汞(P-M)	324.0	10.0	61.8	67.6	4567.1	对数正态
总汞(T-M)	336.0	20.3	75.5	67.6	4569.6	对数正态

* 总汞 = 溶解态汞 + 颗粒态汞.

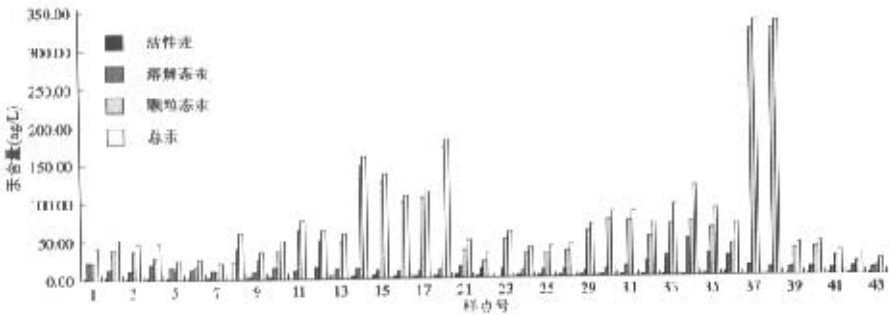


图 2 百花湖表层水样中的不同形态汞含量分布图

Fig. 2 Contents of different species of mercury in the surface water of Baihua Lake

点的组成情况基本一致. 颗粒态汞的含量高于其他两种形态汞的含量, 是水中汞的主要形态, 平均占总汞的 75%, 最高的达 97%.

2.2 百花湖表层水中不同形态汞含量的空间变异性

百花湖表层水中不同形态汞含量的描述统计分析只能说明其含量变化的全貌, 而不能反映局部的变化特征, 即不能反映百花湖表层水中不同形态汞含量的结构性和随机性、相关性和独立性, 而地统计学方法却可以很好的描述百花湖表层水中不同形态汞含量的空间变异结构. 由于半变异函数的计算要求数据符合正态分布或近似正态分布, 否则可能存在比例效应, 因此对百花湖表层水中的溶解态汞、颗粒态汞和总汞做了对数转换, 使其符合正态分布. 但活性汞对数转换后仍不是正态分布, 活性汞仍采用原数据, 未作转换.

用 VARIOWIN 软件拟合了百花湖表层水中不同形态汞含量的半变异函数图 (图 3), 并得出了相应的理论模型参数 (表 2). 百花湖表层水中活性汞和溶解态汞的理论模型比较符合指数模型, 而颗粒态汞和总汞的理论模型符合高斯模型. 各模型决定系数的 F 检验都为显著性水平 ($r<0.05$).

表 2 百花湖表层水中不同形态汞含量的理论模型和半变异函数的拟合参数
Tab. 2 The theoretical models of different species of mercury in the surface water
of Baihua Lake and corresponding parameters

不同形态的汞 (ng/L)	理论模型	块金常数	块金常数 / 基台值 (%)	变程 (M)	基台值	均方根误差
活性汞	指数模型	0.354	57.84	2210.4	0.612	0.013
溶解态汞	指数模型	0.808	75.96	4434.2	1.063	0.015
颗粒态汞	高斯模型	0.900	84.90	6267.8	1.060	0.043
总汞	高斯模型	0.905	81.17	6272.0	1.115	0.012

块金常数通常表示由实验误差和小于实验取样尺度引起的变异, 较大的块金方差值表明较小尺度上的某种过程不容忽视. 总体来说, 百花湖表层水中不同形态汞的块金常数都小于 1, 说明在小尺度上影响不同形态汞变异的过程作用可以忽略. 基台值通常表示系统内总的变异, 块金常数与基台值的比例可以表明系统变量的空间相关性的程度, 如果比值小于 25%, 说明系统具有强烈的空间相关性; 如果比例在 25% - 75% 之间表明系统具有中等的空间相关性; 大于 75% 说明系统空间相关性很弱. 百花湖表层水中活性汞的块金常数与基台值的比例为 57.84%, 属中等的空间相关性; 而总汞颗粒态汞和溶解态汞的块金常数与基台值的比值都大于 75%, 空间相关性较弱, 其原因可能是某些随机性因素, 如大气沉降、风向、人为活动等影响, 削弱了总汞颗粒态汞和溶解态汞各自的空间相关性.

2.3 百花湖表层水中不同形态汞的空间分布趋势

根据以上百花湖表层水中不同形态汞的半变异函数拟合参数, 在 ArcGIS 软件的支持下, 进行不同形态汞的克里金插值, 插值结果如图 4 所示: 溶解态汞和活性汞的总体分布趋势相似, 都为从西南 (花桥, 上游) 到东北 (大坝, 下游) 逐渐降低. 但图 4b 中也有小部分区域出现异常值. 其原因主要是活性汞含量在水体中较低, 且受光照, 风向等因素影响较大, 所以采样点的数值不像溶解态汞那么有规律 (但总的趋势很明显, 均是上游汞含量高于下游汞含

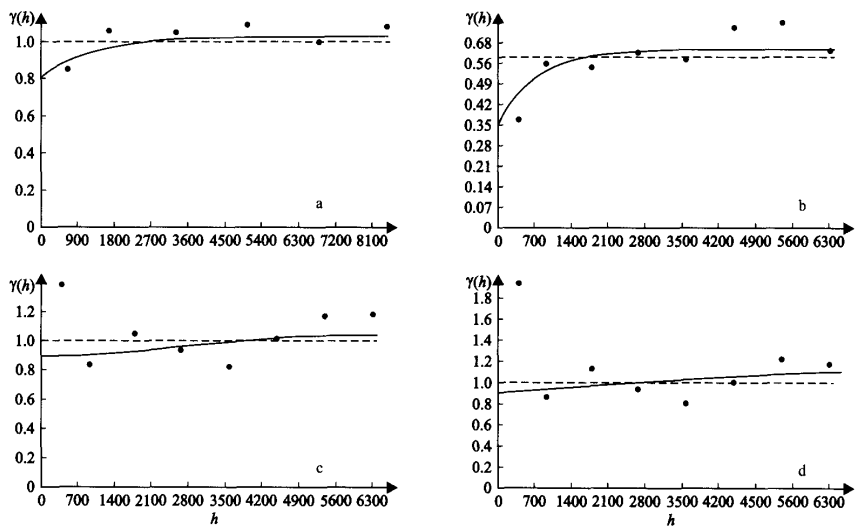


图3 百花湖表层水中不同形态汞含量的半变异函数(a. 溶解态汞; b. 活性汞; c. 颗粒态汞; d. 总汞)

Fig. 3 The semivariograms of different species of mercury in the surface water of Baihua Lake

量)。而颗粒态汞和总汞的总体分布趋势相似, 原因为颗粒态汞平均占总汞的 75%, 分布趋势为中部最高, 从中部向两头递减, 但比较西南和东北部的汞含量值, 还是西南(花桥, 上游)的值高于东北(大坝, 下游)的值。说明百花湖的汞污染源还是在上游, 随着湖泊中水体的流动方向汞污染降低。

而图 4c、d 中的颗粒态汞和总汞的分布图出现了中游高汞区, 究其原因可能是受湖泊富营养化的影响。湖泊富营养化会使浮游植物(尤其是藻类)增加, 而 Aaronson S 等^[13, 14]研究表明藻类对汞有富集作用, 其汞浓度是水中汞浓度的几千倍。李旗等研究表明^[15, 16]百花湖湖水属中-富营养化水平, 以蓝、绿藻为主; 而百花湖中游在春季时, 藻类生物量为 24.62 mg/L, 藻类综合指数为 5.5-6.5, 比百花湖的其它水域略高。图 4c 和图 4d 中的高汞区的水域就位于中游, 其过滤后的滤膜呈绿色, 说明此处水体在采样时可能存在富营养化现象。因此, 初步推断百花湖中游颗粒态汞和总汞出现高值可能是藻类中富集的汞所贡献。

3 结论

- (1) 百花湖表层水中总汞颗粒态汞和溶解态汞含量的空间结构性很弱; 而活性汞的含量有一定空间结构性, 但其结构性属中等, 受随机性因素影响较大。
- (2) 百花湖表层水中不同形态汞含量的总体分布趋势有相似之处, 即: 西南部的汞含量高于东北部的汞含量, 说明主要的汞污染源来自上游。但颗粒态汞和总汞含量不是上游最高, 而是中游最高, 这可能与局部水体的富营养化有关。

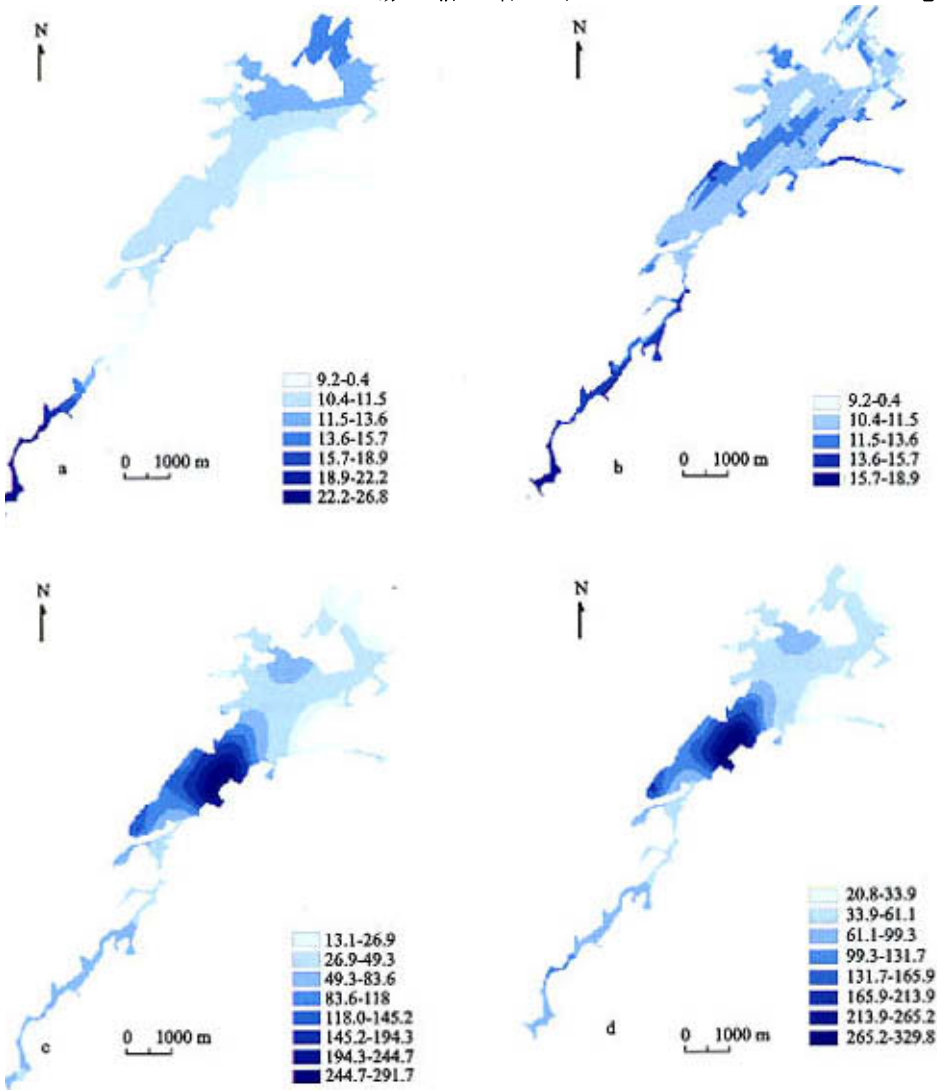


图 4 百花湖表层水中不同形态汞的克里金插值结果(ng/L)(a. 溶解态汞;b. 活性汞;c. 颗粒态汞;d. 总汞)
Fig. 4 The group map of different species of mercury in the surface water of Baihua Lake, after Kriging

总之,百花湖表层水中不同形态汞的含量分布具有结构性和随机性双重性质,具有空间变异性,用传统的统计学描述其空间分布有一定的局限性,而地统计学可以避免这种缺陷.用地统计学的方法生成的克里金插值结果图可以明显的看出不同形态汞在百花湖的空间分布状况,比零散的采样数据更直观、有效,有利于人们的分析和研究,有助于找出百花湖污染的根源,为百花湖的治理提供了可视化的空间信息.

参 考 文 献

- 1 Carty A J, Malone S F. The chemistry of mercury in biological systems, In: Nriagu J O Ed. The biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam: Elsevier/North - Holland Biomedical Press, 1979: 433 - 480
- 2 Lathrop R C, Rasmussen P, M, Kananer D R. Mercury concentrations in walleyes from Wisconsin (USA) Lake. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, **56**:295 - 307
- 3 Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, *et al.* Mercury in the Swedish environment. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, **56**:251 - 261
- 4 Rask M, Metsala R. Mercury concentrations in northern pike, *esox lucius* L. in small lakes of Evo area, Southern Finland. *Water, Air and Soil Pollut*, 1991, **56**:369 - 378
- 5 Stokes P M, Wreine C O. Bioaccumulation of mercury by aquatic biota in hydroelectric reservoirs: a review and consideration of mechanisms. In: Hutchinson TC, Meema K M eds. Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1987: 255 - 277
- 6 Haiyu Yan, Xinbin Feng, Shunlin Tang. The concentration and distribution of different mercury species in the water columns of Baiua Reservoir, *Journal De Physique*, 2003, **107**(4), 1385 - 1388
- 7 Gill G A, Bruland W F. Mercury sampling of the open ocean waters at the picomolar level. *Deep Sea Res*, 1985, **32**: 287 - 297
- 8 阎海鱼,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
- 9 陶澍. *应用数理统计方法*. 北京:中国环境科学出版社, 1994: 51 - 56
- 10 Burgess T M, Webster R. Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties I: The semi - variogram and punctual kriging. *Journal of Soil Science*, 1981, **31**: 315 - 331
- 11 王学仁. *地质数据的多变量统计分析*. 北京:科学出版社, 1982
- 12 刘承祚,孙惠文. *数学地质基本方法及应用*. 北京:地质出版社, 1981
- 13 李志远,郭杞远,李琳等. 利用藻类去除和回收工业废水中的金属. *重庆环境科学*, 1997, **19**(6): 27 - 32
- 14 赵忠宪,高玉荣,曹宏. 藻类 - 卤虫 - 对虾系统深度处理含盐含汞化工废水的模拟实验研究. *环境科学学报*, 1995, **15**(3): 47 - 53
- 15 李旗,红枫湖. 百花湖近年来富营养化状况分析. *贵州工业大学学报(自然科学版)*, 2001, **30**(5): 98 - 102
- 16 胡晓红,陈轲,李银燕等. 以浮游植物评价百花湖水水质污染及富营养化. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 1999, **17**(4): 1 - 7

Distribution of Different Species of Mercury in Baihua Lake, Guizhou Province

HOU Yamin^{1,2}, FENG Xinbin¹, QIU Guangle^{1,2} & YAN Haiyu^{1,2}

(1: State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, P. R. China;

2: Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, P. R. China)

Abstract

Forty-four surface water samples were collected in Baihua Lake, Guizhou Province. The different species of mercury and water quality parameters, such as reactive mercury, dissolved mercury, particulate mercury, were tested. The spatial variability of different species of mercury in the surface water of Baihua Lake were studied based on the mathematical statistics and Geostatistics methods (Kriging). On the basis of the models of semivariance fitness, we used ArcGIS software to proceed Kriging interpolator to reveal the distribution patterns of different species of mercury in the surface water of Baihua Lake. The results indicate that mercury contamination in the surface water of Baihua Lake is due to headwaters, then mercury contents will decrease with the direction of flowing water. But in the region of eutrophication, the contents of particulate mercury and total mercury increase.

Keywords: Baihua Lake; species of mercury; geostatistics; semivariance; Kriging; spatial variability