J. Lake Sci.(湖泊科学),2010,22(2):208-214
http://www.jlakes.org. E-mail:jlakes@niglas.ac.cn

富营养化对贵州红枫湖水库汞形态和分布特征的影响*

何天容[1],吴玉勇[2],冯新斌[3]
(1: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)
(2:贵州大学资源与环境工程学院,贵阳 550003)
(3: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,贵阳 550002)

摘　要: 通过对贵州省红枫湖水库中各种汞形态的空间分布及季节变化的研究,探讨了富营养化对各种汞形态分布特征的影响.红枫湖湖水总汞浓度在2.5-13.9ng/L之间,平均值为6.9ng/L.红枫湖水库中汞浓度的空间分布和季节变化均严重受到人为汞污染源的干扰.水体中汞在颗粒态和溶解态之间的分配,主要受内源有机质以及氧化还原条件的影响.由于水华现象,春季后五采样点大量繁殖的藻类吸附了大量的汞,从而改变了汞在水库中的分配和迁移.藻类的生长对水体中溶解气态汞浓度分布也有显著的影响.在夏季,总甲基汞和溶解态甲基汞在水体中的垂直分布表明:在富营养化较严重的后五采样点,水体中升高的甲基汞主要是由于水体中汞的甲基化过程;而在富营养化特征不明显的大坝,水体中升高的甲基汞主要来自沉积物甲基汞的释放.红枫湖水体中各种汞形态的分布特征表明,富营养化对汞的迁移转化影响显著,尤其是汞的甲基化过程.水体富营养化为汞的甲基化提供了有利条件,给水生生态环境及人体健康带来了潜在的威胁.
关键词: 汞形态;甲基汞;富营养化;红枫湖水库

The impact of eutrophication on distribution and speciation of mercury in Hongfeng Reservoir, Guizhou Province

HE Tianrong [1], WU Yuyong[2] & FENG Xinbin[3]
(1: *Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang* 550003, *P. R. China*)
(2: *School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang* 550003, *P. R. China*)
(3: *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550002, *P. R. China*)

Abstract: In the present study, seasonal distribution of mercury formation and the impact of eutrophication on the biogeochemical cycling of the mercury were studied in Hongfeng Reservoir. Total mercury concentrations in the water varied from 2.5 to 14 ng/L with an average concentration of 6.9ng/L. The seasonal and spatial distribution of total mercury could be controlled by the mercury contaminations. The PHg/THg ratios were mainly regulated discharged by autochthonous organic materials and redox potential in lake water. The sampling microalgae at Houwu station in May had a large capacity to bind mercury that changed the distributions of mercury in the reservoir. Dissolved gaseous mercury concentrations were also affected by algal activities. Methyl mercury (MeHg) in the sampling water column at a hyper-eutrophication site of Hongfeng Reservoir, demonstrated that most of MeHg was produced in the hypolimnion laye. MeHg profile pattern at the second site, where there is less eutrophication, indicated that MeHg in water was largely ascribed to the release from sediment. The distributions of mercury in Hongfeng Reservoir showed that eutrophication had a significant impact on transportation and transformation of mercury, especially on methylation of mercury. Eutrophication has accelerated formation of methylation of mercury, which may cause serious ecosystem risks to Hongfeng Reservoir.
Keywords: Mercury form; methyl mercury; eutrophication; Hongfeng Reservoir

---

* 贵州省科学技术基金(黔科合J字[2008]2234)和贵州大学人才引进项目(贵大人基合字(2007)048号)联合资助.2009-07-10收稿;2009-11-20收修改稿.何天容,女,1979年生,博士;E-mail:hetianrong@193.com.

富营养化可能对汞在水生生态系统中的迁移和归宿有着重要的影响. 有研究表明,水中藻类物质对重金属有很强的吸附作用[1],而富营养化可导致藻类大量生长,这些藻类可能因吸附了大量的汞而成为水体中汞的一个潜在储存库. 这些吸附了大量汞的藻可能随水流走,迁移到水体的下游,也可能沉入湖底,埋在沉积物中,成为水体中潜在的二次汞污染源. 更为重要的是富营养化可影响水体中汞的化学形态和生物可利用性. 由于富营养产生的大量藻类消耗水中的溶解氧,导致水质恶化,改变水中的氧化还原条件、pH 等水质参数. 水中各种化合物的存在形态也因此而改变,如铁、锰化合物、硫化合物以及各种有机物质的浓度和形态等[2]. 这些改变都会强烈地影响着水体中汞的存在形态和迁移转化. 富营养化对汞甲基化的影响是更值得关注的问题. 富营养化水体中厌氧微生物活动的增加、氧化还原电位的降低以及胡敏酸等溶解性有机物的增加都对水体中汞甲基化率的提高提供了有利条件. 由此可见,富营养化对水体中汞的地球化学循环的影响是不可忽视的.

红枫湖是人工形成的水库由于受到人为活动的干扰和工、农业以及生活废水的污染,水质已呈现富营养化特征,该水库位于贵阳市郊,建于 1960 年,水库正常水位 1230m,库容 $6.0\times10^8 m^3$,最大水深 45m,平均水深 10.5m,水库平均滞留时间为 0.325 年. 在红枫湖水库流域,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,湖区渔业养殖一直频繁. 红枫湖由于长期纳入大量工业废水和城镇生活废水使湖水受到严重污染,并逐渐过渡为一个季节性缺氧的富营养化湖泊,引发了一系列的重大污染事故[3].

1 实验部分

1.1 样品采集

分别在春、夏、秋、冬四个季节采集了红枫湖分层水样,采样点如图 1 所示. 由于红枫湖水库冬季蓄水,夏季放水发电,水深随季节变化显著,冬季水深达 32m,夏季水深却仅为 16m. 湖水样从表层到底层每 4m 取一个样. 每个采样点取两份水样,其中一份水样用 0.45μm 的微孔滤膜(millipore)现场过滤. 除用来现场测定溶解气态汞的水样外,其余水样均用盐酸按 0.5% 的比例酸化存于经过超净技术处理过的硼硅玻璃瓶中,放在冰箱中冷藏避光保存.

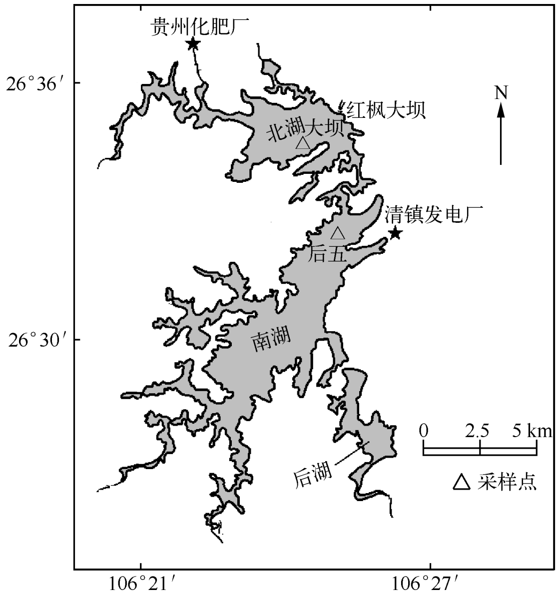

图 1 红枫湖水库及采样点分布示意图

Fig. 1 Sampling sites in Hongfeng Reservoir

1.2 样品的分析

(1) 总汞、溶解态汞及颗粒态汞:两次金汞齐富集结合冷原子荧光测定[4-5]. 在水样中按 0.5% 的比例加入 BrCl 氧化至少 12h,以保证水中各种形态的汞都氧化成离子态 Hg^{2+}. 然后在测定前半小时加入 200μl 25% 的盐酸羟胺还原多余的 BrCl,再将样品倒入 200ml 的气泡瓶中,加入 100μl 40% 的 $SnCl_2$ 以将所有的 Hg^{2+} 还原成原子态汞. 生成的 Hg^0 随着 350－400L/min 的氮气流富集在金汞齐中. 然后在 450－500℃ 下将富集在金汞齐中的汞释放出来,由 80ml/min 的高纯氩气带入富集到第二根金汞齐上,再经过加热将 Hg^0 释放出来,进入冷原子荧光测汞仪中. 颗粒态汞是通过总汞和溶解态汞计算出来的.

(2) 溶解气态汞:溶解气态汞主要指水中原子态汞,另外包括少量的二甲基汞. 由于溶解气态汞极不稳定,很容易挥发到空气中,故我们选择现场测定. 在现场直接取 500ml 水样,然后在样品中通氮气 30min (350ml/min),将水体中溶解气态汞富集至金管,当天将金管带回实验室,用冷原子荧光光谱法测定.

(3) 总甲基汞和溶解态甲基汞:采用蒸馏乙基化结合 GC-CVAFS 法测定[6]. 具体操作如下:取 45.0ml 混合均匀的酸化水样置于 60ml 的聚四氟乙烯蒸馏瓶中,盖紧瓶盖. 在接收瓶中加入 5.0ml 超纯水,然后通氮

气($60 \pm 20ml/min$)在145℃下蒸馏样品. 当水样被蒸出80%-85%时立即取出接收瓶,避光室温保存,在48h内用水相乙基化结合等温气相色谱冷原子荧光(GC-CVAFS)法测定.

(4)水样的温度、溶解氧、电导率等水质参数都在采样时现场测定(plONneer 65便携式多参数仪).

在整个样品采集及分析过程中,用方法空白、实验器皿空白、野外空白(不大于样品最小值的20%)以及加标回收率来确保环境样品中汞形态的分析质量及准确性;并在所有样品中按20%的比例插入平行样,以验证结果的精确度. 在秋季,由于采样过程中部分样品被污染,致使秋季部分总汞、溶解态汞、溶解气态汞数据丢失.

2 结果与讨论

2.1 湖水的物理化学参数特征

在秋、冬季节,湖水温度、pH、溶解氧表底层差异不大,表明湖水处于混匀状态,没有分层. 在春季,温度、pH、溶解氧表底层差异急剧增大,开始出现分层现象. 特别是在后五采样点,出现水华现象,表层大量的藻类通过光合作用释放出氧气,溶解氧浓度达到9.6mg/L,高于大坝采样点表层的溶解氧(7.8mg/L). 在后五次表层4-12m,大量藻类呼吸作用消耗氧气导致溶解氧降低到5.5mg/L左右,而在底层,由于死亡藻类分解,大量消耗溶解氧,并释放出酸性物质,再加上上下层湖水长期不交换,导致底部溶解氧急剧降低至3.1mg/L. 在后五溶解氧表底层差异达到6.5mg/L,而此时大坝表底层差异仅为3.4mg/L. 后五的这种溶解氧分布特征已经和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. 到9月份,由于藻类的死亡和分解消耗了水体中大量的氧气,使整个湖水溶解氧都大幅降低,特别是在后五底层水中,溶解氧降到1.3mg/L,使底层湖水因严重缺氧而处于还原状态.

大坝和后五总悬浮颗粒物浓度(TSP)除春季后五采样点外,普遍较低,在0.8-5.8mg/L之间,平均2.1mg/L. 在春季,由于后五的水华现象,藻类生物量增加导致总悬浮颗粒物浓度异常升高,最高达18.5mg/L,平均值也达15.7mg/L.

2.2 湖水中总汞分布特征

红枫湖总汞浓度范围在2.5-13.9ng/L之间,平均值为6.9ng/L(图2). 红枫湖由于存在着各种各样的内外污染源,使得汞含量明显高于世界其它天然水体[7].

在秋、冬季节,两个采样点总汞浓度无明显差异,在4.1-11.9ng/L之间,平均值为7.4ng/L. 而在春季,后五总汞浓度却显著高于大坝(5.8ng/L),也高于其他季节,在10.1-13.9ng/L之间,平均值为11.4ng/L. 这表明在春季的后五采样点,存在着不同于其他季节也不同于大坝的局部污染源. 后五至将军湾一带,由于电厂排出温度较高的水,一直是红枫湖集中网箱养鱼区. 据统计,由于网箱养鱼,每年有108×10^4kg剩余饵料和384×10^4kg鱼的排泄物进入到红枫湖[3]. 这些内污染源以及其他各种外污染源导致后五水体严重富营养化,在春季采样期间引发了大量藻类生长,由于藻类对汞有很强的吸附、吸收作用,使得后五水体汞含量远高于其他水体剖面汞浓度.

在夏季,大坝总汞含量在2.5-5.3ng/L之间,平均值为4.3ng/L. 后五总汞含量在3.1-4.8ng/L之间,平均值为4.0ng/L(图2). 汞的含量和分布在两个采样点之间没有明显的差异. 两个采样点总汞都有从上层水体到下层水体降低的趋势,这可能与较强的大气汞输入有关.

由上可知,红枫湖水体中汞的空间分布和季节变化均受到人为污染源的严重影响,自然源对红枫湖水体中汞的含量变化影响较小.

2.3 水体中溶解态(DHg)及颗粒态汞(PHg)分布特征

红枫湖后五和大坝冬季溶解态汞范围在3.9-7.9ng/L之间;颗粒态汞范围在0.9-3.0ng/L之间,平均占总汞的比例为31%. 春季大坝的溶解态汞范围在1.2-6.9ng/L之间;颗粒态汞范围在1.6-8.5ng/L之间,平均占总汞的比例为57%(图3). 和冬季相比,春季颗粒态汞的比例明显高于冬季,而从总悬浮颗粒物的季节性分布看,除了在春季,后五由于大量的藻类引起颗粒物量的增加外,大坝颗粒物含量和冬季并没有太大差异,这表明春季大坝颗粒态汞的增加是由于颗粒物的吸附作用增强所致,而并不是因为颗粒物量增加. 在春季随着初级生产力的增加,水库的内源有机物也随之增加,使得颗粒物的有机组分比例增大,大大

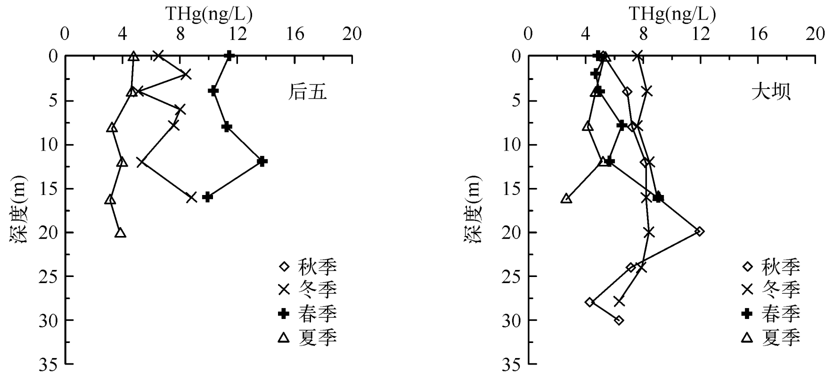

图 2 红枫湖水库总汞浓度分布及季节变化

Fig. 2 Seasonal distribution of total mercury in Hongfeng Reservoir

增加了颗粒物对汞的吸附作用. 有机物质对汞的强吸附作用在很多文献中都有报道[8]. 虽然后五的颗粒态汞比例低于大坝，但由于后五藻类数量庞大，它们在上层水体中的活体或下层水体中的残体都吸附了大量的汞，使得后五水体中的颗粒态汞浓度（6.0ng/L）远远高于大坝（3.6ng/L）. 这些吸附了大量汞的藻类成为水库中汞的一个潜在的储存库，它们可能随水流走，进入到下游水体，也可能沉入湖底，进入到沉积物相中，从而改变了红枫湖中汞的浓度和分布.

在夏季，大坝的溶解态汞浓度范围在 1.3－3.2ng/L 之间；颗粒态汞浓度范围在 0.7－3.7ng/L 之间，平均占总汞的比例为 52%. 和春季一样，颗粒态汞比例也高于冬季，而颗粒物含量却并不比冬季高. 但和春季相比，底层水体中尤其是在后五采样点，从 12m 往下溶解态汞比例又开始升高，最高值达 82%. 夏季湖泊底层由于严重缺氧处于还原环境中，含汞有机颗粒经过厌氧不完全降解会形成很多胶体态有机物质，使得颗粒相的汞又进入到溶解相中[9]. 另外，在还原环境中，水体和沉积物表层吸附了大量汞的铁锰氧化物的溶解也可能使得水体下层溶解态汞比例增加[10].

从以上结果和讨论可知，红枫湖水体中汞在颗粒态和溶解态之间的分配，主要受内源有机质的影响以及氧化还原条件的影响. 相对冬季，春夏季有机组分高的颗粒更容易吸附汞，但在夏季底层的严重缺氧环境中，和颗粒结合的汞大部分又进入到溶解相中.

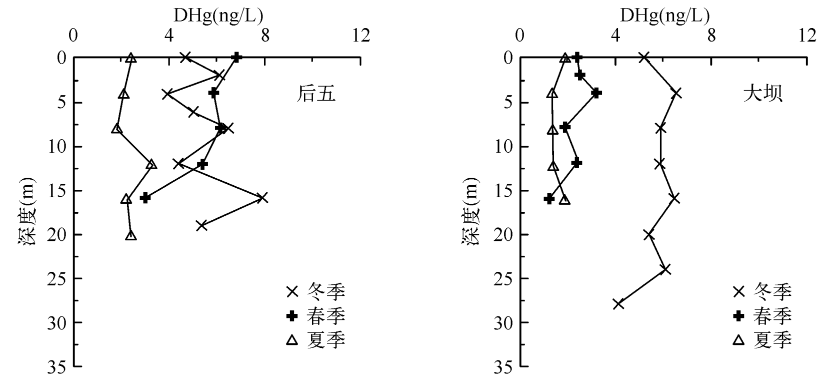

图 3 红枫湖水库溶解态汞分布及季节变化

Fig. 3 Seasonal distribution of dissolved mercury in Hongfeng Reservoir

2.4 湖水中溶解气态汞分布特征

红枫湖后五和大坝溶解气态汞浓度在 0.02－0.11ng/L 之间，除了春季后五采样点外，春季和夏季大坝采样点溶解气态汞的平均值都比冬季高（图 4）. 从每个溶解气态汞剖面分布上看，最大值通常位于水体表

层,并随深度增加而降低. 有很多研究表明 Hg^{2+} 的光致还原是原子态汞形成的主要原因[11]. 红枫湖溶解态汞的季节变化和水体的垂直剖面分布特征也表明光在原子态汞的形成中扮有重要的角色,强光有利于 Hg^0 的形成.

但最低的水柱溶解气态汞平均值并没有出现在冬季,而出现在春季的后五采样点(0.039ng/L),相反春季大坝采样点的溶解气态汞平均值(0.077ng/L)却与夏季持平,这表明溶解气态汞的形成除了和光强度有关外,还受到其他因素的控制. 有研究表明溶解气态汞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,最高的 Hg^0 生成率在藻类繁盛时期被观察到[12]. Mason 等[12]发现小型浮游植物,特别是直径小于 3μm 的浮游植物是主要的 Hg^{2+} 还原物. 从以上报道分析,水生植物有利于原子态汞的形成,然而后五虽有大量绿藻,溶解气态汞却在全年中处于最低状态. 这表明水生植物在原子态汞形成过程中所起的作用还需进一步研究. 也可能是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.

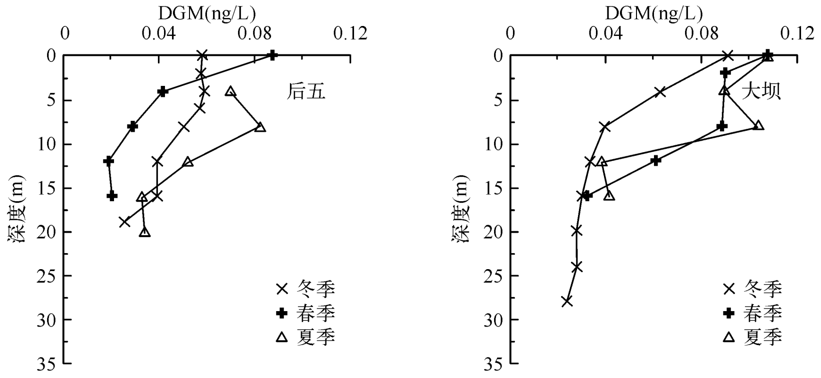

图 4 红枫湖水库溶解气态汞分布及季节变化

Fig. 4 Seasonal distribution of dissolved gaseous mercury in Hongfeng Reservoir

2.5 富营养化对甲基汞分布的影响

在春、秋、冬季节,总甲基汞浓度和分布无明显时空变化,在 0.053 - 0.33ng/L 之间. 夏季大坝总甲基汞变化范围在 0.08 - 0.81ng/L 之间,均值为 0.33ng/L;后五变化范围在 0.15 - 0.92ng/L 之间,均值为 0.51ng/L. 从垂直分布可看出,该季节的总甲基汞表层和底层差异明显,从表层的 0.083ng/L 增加到底层的 0.92ng/L(图 5). 另外还存在着明显的分层现象,特别是在后五采样点,在 8 - 12m 之间存在一个很大的跳跃,和该点的溶解氧分布存在极大的一致性. 以上甲基汞分布特征表明:在夏季,红枫湖特别是后五采样点下层缺氧带中存在着明显升高的甲基汞源.

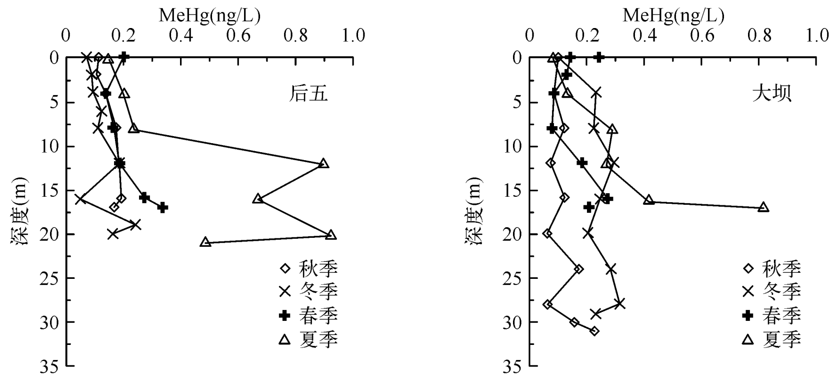

图 5 红枫湖水库甲基汞浓度分布及季节变化

Fig. 5 Seasonal distribution of methyl mercury in Hongfeng Reservoir

水体缺氧层升高的甲基汞除了来自水体本身甲基化率的提高,还可能来自沉积物释放或是上层水体颗粒物的沉降.从后五甲基汞和溶解态甲基汞的分布看出,最高的甲基汞峰值并没有出现在最底层即沉积物和水的界面处,而在12m 和20m 处,这表明水体中升高的甲基汞并不来源于沉积物释放,而主要来自于水体自身甲基化率的提高或上层水体颗粒态甲基汞的沉降.在夏季的后五采样点,由于藻类死亡分解需要消耗水中大量的氧气,使底层溶解氧达到四季中的最低水平,而且低于夏季大坝采样点底层的溶解氧,处于严重的缺氧状态.pH 也低于大坝,这些都为后五采样点水体甲基化率的提高提供了有利条件.在大坝,甲基汞随深度呈梯度变化,这表明大坝水体中升高的甲基汞可能来源于沉积物甲基汞的释放,但其总甲基汞浓度远远低于后五,这进一步表明,在夏季,沉积物释放对红枫湖水体甲基汞的贡献是很少的,而后五底层升高的甲基汞主要来自于水体本身甲基化率的提高.

在后五,表层沉积物孔隙水中甲基汞的季节变化也表明,夏季沉积物甲基汞的释放并不是水体甲基汞的主要源.在春季,孔隙水中甲基汞是夏季的2.4倍(春季2.79ng/L,夏季1.17ng/L),表层沉积物孔隙水甲基汞是上层水体溶解态甲基汞的23倍,但夏季仅为2倍[13].

四个季节中,除冬季外,后五总甲基汞平均值都高于大坝.后五总甲基汞平均值分别为:春季0.22ng/L,夏季0.51ng/L,秋季0.15ng/L;大坝为春季0.15ng/L,夏季0.33ng/L,秋季0.12ng/L.造成总甲基汞这种时空分布差异的原因主要是由于红枫湖外部和内部存在着许多不同的污染源.在后五,由于电厂排出温度相对较高的水,历年都成为红枫湖主要的水产养殖区,是红枫湖主要的内污染源.这些污染物使后五的富营养化更为严重,藻类大量滋生,使水质进一步恶化.水质参数表明后五采样点水体底部的溶解氧都比大坝低,溶解性有机碳也略高于大坝.这些变化都为汞的甲基化提供了有利条件.

3 结论

从以上结果分析可看出,相对大坝采样点,在富营养化比较严重的后五采样点,总汞、溶解态汞、溶解气体汞以及甲基汞形态都有显著差异,都受到了富营养化不同程度的影响,主要表现为以下几个方面:

(1)库水总汞浓度在2.5-13.9ng/L之间,平均值为6.9ng/L;溶解态汞浓度范围在1.2-8.0ng/L之间,平均为3.9ng/L.不管是红枫湖水体汞的空间分布还是季节变化,都严重受到人为污染源的影响.湖水汞在颗粒态和溶解态之间的分配,主要受内源有机质以及氧化还原条件的影响.春季后五采样点大量滋生的藻类,吸附了大量的汞,成为红枫湖水体总汞的一个潜在的储存库,改变了汞在水库中的分配和迁移.

(2)红枫湖水库溶解气态汞范围在0.02-0.11ng/L之间.红枫湖水库溶解气态汞的季节变化和水体的垂直剖面分布特征表明光在原子态汞的形成中扮演重要的角色.在春季,后五采样点大量生长的藻类也影响了水体中溶解气态汞浓度.

(3)在春、秋、冬季节,总甲基汞浓度和分布无明显时空变化,在0.053-0.33ng/L之间.夏季水库下层水体中甲基汞显著升高,特别是在后五采样点,缺氧层最高值达0.92ng/L.夏季总甲基汞和溶解态甲基汞的剖面分布表明,在富营养化比较严重的后五采样点,下层水中升高的甲基汞主要来自水体汞的甲基化.

4 参考文献

[1] Radway JC, Wilde EW, Whitaker MJ *et al*. Screening of algal strains for metal removal capabilities. *Journal of Applied Phycology*, 2001, **13**: 451-455.

[2] Eggleton J, Thomas KV. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 2004, **30**: 973-980.

[3] 张 维.红枫湖、百花湖环境特征及富营养化.贵阳:贵州科技出版社,1999:20-21.

[4] 阎海鱼,冯新斌,商立海等.天然水体中痕量汞的形态分析方法研究.分析测试学报,2003,**22**(5):10-13.

[5] United States Environmental Protection Agency. Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry (Method 1631, Revision E). EPA-821-R-02-019, 2002.

[6] 蒋红梅,冯新斌,梁 琏等.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.

[7] Bloom NS, Moretto LM, Scopece P *et al*. Seasonal cycling of mercury and monomethyl mercury in the Venice Lagoon (Ita-

ly). *Marine Chemistry*, 2004, **91**: 85-99.

[8] He TR, Lu J, Yang F *et al*. Horizontal and vertical variability of mercury species in pore water and sediments in small lakes in Ontario. *Science of the Total Environment*, 2007, **386**: 53-64.

[9] Coquery M, Cossa D, Sanjuan J. Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries. *Marine Chemistry*, 1997, **58**: 213-227.

[10] 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. *Can J Fish Aquat Sci*, 2001, **58**(3): 506-517.

[11] Vandal GM, Mason RP, Fitzgerald WF. Cycling of volatile mercury in temperate lakes. *Water Air and Soil Poll*, 1991, **56**: 791-803.

[12] Mason RP, Morel FMM, Hemond HF. The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. *Water Air and Soil Poll*, 1995, **80**: 775-787.

[13] 何天容,冯新斌,郭艳娜等. 红枫湖沉积物中汞的环境地球化学循环. 环境科学,2008,**29**(7): 1768-1774.