

# 水质参数对草海湖泊表层水体汞甲基化影响研究

钱晓莉<sup>1,2</sup>, 冯新斌<sup>1</sup>, 闭向阳<sup>1,3</sup>

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 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550003; 3 中国科学院研究生院, 北京 100039

**摘要:** 基于冷原子荧光法对草海表层水体中甲基汞浓度进行测定, 对溶解氧(DO)、溶解有机碳(DOC)、温度等水质参数进行分析, 探讨了不同水质参数对表层水体汞甲基化的影响, 结果表明: 不同水质参数共同影响汞的甲基化作用。丰水期, 草海温度与溶解态甲基汞(DMeHg)呈正相关关系 ( $r=0.648^*$ ,  $n=11$ ), 枯水期无相关性 ( $r=0.520$ ,  $n=5$ ); DO 与 DMeHg 在不同季节均达到显著负相关(丰水期  $r=-0.750^{**}$ ,  $n=11$ ; 枯水期  $r=-0.879^*$ ,  $n=5$ ); 不同季节 DOC 与 DMeHg 均无相关性, 表明草海过高的 DOC 对生物可利用的汞有抑制作用, 从而降低水体生态系统的潜在危害。

**关键词:** TMeHg; 水质参数; 表层水; 甲基化; 草海

**中图分类号:** X524

**文献标识码:** A

汞是最受全球关注的环境污染物之一。20 世纪 80 年代, 人们发现在北美和北欧的偏远湖泊中, 甲基汞在食物链中能产生强烈的生物累积效应<sup>[1-2]</sup>, 这一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, 特别是汞的甲基化途径和机制问题。而温度、DO、DOC 等水质参数对水体汞的甲基化有深刻影响<sup>[3-4]</sup>, 无论湖泊水体还是水库中汞的甲基化和脱甲基化过程, 都将关系到全球环境中汞的迁移转化, 因而开展水质参数对汞甲基化影响的研究, 有着非常现实的意义。

草海属于长江水系, 平均水深 2 米, 水生植物丰富, 为高原浅型湖泊湿地, 湖水补给主要以大气降水, 因此大气沉降输入是草海系统中重金属污染物的一个重要途径。由于贵州赫章县著名的土法炼锌集中区距草海仅十多公里, 土法炼锌排放大量的  $Hg^0$  可随大气环流进行迁移并经干湿沉降进入水生生态系统, 从而对水体造成严重的汞污染。本文以草海为研究对象, 初步探讨了不同水文季节湖水水质参数对表层水体汞甲基化的影响, 对深入了解浅型湖泊中汞的生物地球化学行为及环境效应具有重要的指导意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样点的选择以及样品的采集

选择沿草海进口到出口为研究对象, 枯水期(2005 年 10 月)降雨较少, 从上游到下游设 5 个采样点; 丰水期(2006 年 6 月)降雨量大, 从上游到下游设 11 个采样点, 每个水质期均为一次多点采样。分别使用硼硅玻璃瓶或聚四氟乙烯瓶采集距水面以下约 20 cm 的表层水样。将水样装在 100 mL 的硼硅玻璃瓶中, 现场加入 400  $\mu$ L 的超纯盐酸, 用于测定 TMeHg; 用于测定 DMeHg 和 DOC 的样品装于 1 000 mL 的硼硅玻璃

①收稿日期: 2009-03-25

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40532014); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-443)联合资助。

作者简介: 钱晓莉(1978-), 女, 贵州遵义人, 讲师, 主要从事污染控制及评价研究。

通讯作者: 冯新斌, 研究员, 博士生导师, E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn.

瓶中, 在 24 h 内经 0.45  $\mu\text{m}$  低空白微孔滤膜(Millipore)过滤后分装、保存. 装样前所有采样瓶用样品水润洗 3 次, 用双层塑料袋包装后放入木箱运回实验室(0~4  $^{\circ}\text{C}$ )低温保存, 28 d 内完成分析.

## 1.2 样品的测定

### 1.2.1 甲基汞测定

采用蒸馏-乙基化 GC-CVAFS 法测定未过滤水样中 TMeHg 和过滤水样中 DMeHg<sup>[5]</sup>. 颗粒态甲基汞(PMeHg)为 TMeHg 与 DMeHg 的差值. 该方法的最低检测限为 0.009 ng/L, 加标回收率为 88.2~108.4%.

### 1.2.2 DOC 测定

#### 高温燃烧法<sup>[9]</sup>

### 1.2.3 DO、温度

H19124 型便携式超量程溶解氧、温度测定仪(意大利

Hanna)

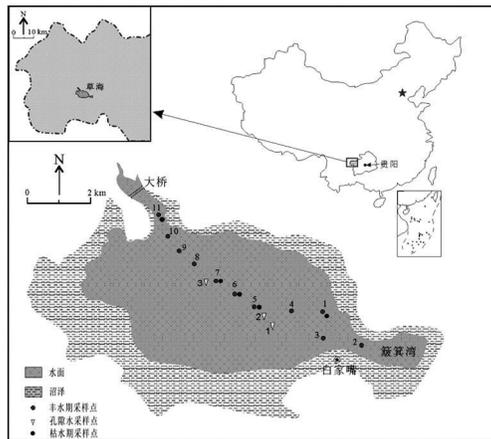


图 1 草海湖泊采样点分布图

## 2 结果与讨论

### 2.1 草海表层水体水质参数

表 1 可知, 草海表层温度出现季节性变化特征, 其中枯水期表层温度平均为 16.7  $^{\circ}\text{C}$ , 丰水期平均为 22.4  $^{\circ}\text{C}$ . 由于草海处于喀斯特环境, 水体呈碱性, pH 值在不同季节无明显差异, 但水体 DO、DOC 含量随采样季节不同出现不同的变化特征. 具体表现为: 枯水期 DO 含量较高, DOC 含量较低, 分析原因是由于枯水期降雨较少, 大量的水生植物死亡沉积, 草海水体的 DOC 主要为内源性有机物; 而丰水期随着外源水的补给, 水体腐殖质增多, 扰动性增强, 水体透明度降低, DO 下降, DOC 上升. 整体而言, 草海平均水深为 2 米, 最大水深不超过 5 米, 为典型的浅水型湖泊, 同时, 水生植物繁茂, 光合作用很强, 整个湖泊处于良好的氧化环境.

表 1 草海表层水体水质参数特征

采样日期	温度/ $^{\circ}\text{C}$	DO/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH	DOC/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
枯水期	16.7 $\pm$ 0.87	8.36 $\pm$ 3.45	8.73 $\pm$ 1.20	8.82 $\pm$ 19.63
丰水期	22.4 $\pm$ 1.39	7.61 $\pm$ 3.96	8.8 $\pm$ 1.0	10.76 $\pm$ 3.30

注:  $\pm$ 后面数据是标准偏差, 枯水期  $n=5$ , 丰水期  $n=11$ .

### 2.2 草海表层水体甲基汞的含量

表 2 可知, 丰水期, 表层水体 TMeHg 浓度变化为 0.11~0.67 ng/L, 均值 0.25 ng/L; 枯水期浓度范围 0.27~0.65 ng/L, 均值 0.45 ng/L. 表层水体 DMeHg/TMeHg 平均值分别为: 丰水期 67%; 枯水期 66%. DMeHg 与 TMeHg 之间呈极显著相关(丰水期,  $p<0.01$ ; 枯水期  $p<0.05$ ). 而 PMeHg/TMeHg 为: 丰水期 34%; 枯水期 20%. 丰水期颗粒态甲基汞与总甲基汞达显著相关( $p<0.01$ )<sup>[7]</sup>; 而枯水期却无相关性( $r=0.322$ ,  $n=5$ ). 因此, 湖泊水体中的甲基汞的产生和迁移与 DMeHg 有密切的关系<sup>[8]</sup>, 即草海表层湖水中 TMeHg 的分布受 DMeHg 的控制.

表 2 草海表层水体 TMeHg、DMeHg 与 PMeHg 的含量

采样日期	TMeHg/( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )		DMeHg/( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )		PMeHg/( $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )		DMeHg / TMeHg / %	PMeHg / TMeHg / %
	范围	均值	范围	均值	范围	均值		
丰水期	0.11~0.67	0.25	0.07~0.30	0.16	0.02~0.26	0.09	67	34
枯水期	0.27~0.65	0.45	0.15~0.48	0.30	0.03~0.30	0.10	66	20

## 2.3 草海表层水体水质参数对汞甲基化的影响

### 2.3.1 温度对表层水体汞甲基化的影响

甲基汞的季节性变化普遍受温度的影响, 温度对甲基汞形成的影响主要是通过影响微生物的活性, 从而影响汞的生物甲基化产率<sup>[9]</sup>. 前述的结果表明, 草海 DMeHg 是 TMeHg 的一个重要部分, 它的浓度很大程度上影响 TMeHg 的分布. 草海温度与水体 DMeHg 的相关性分析表明(图 2), 丰水期呈正相关关系( $r=0.648^*$ ,  $n=11$ ), 枯水期无相关性( $r=0.520$ ,  $n=5$ ); 说明随着丰水期的到来, 温度升高, 刺激硫酸盐还原菌等微生物的繁殖, 从而利于汞的甲基化; 相反, 在枯水期, 水体温度降低、水生植物等大量死亡, 微生物的活性受到影响, 从而抑制了汞的甲基化. 因此, 适宜的水温有利于提高微生物的活性而促进汞的甲基化作用, 较低温度抑制汞的甲基化或者利于汞脱甲基化<sup>[10]</sup>.

但由于草海湖泊较浅, 同一季节表层水体温度梯度变化不是很明显, 同时受样本采集数目的影响, 在同一季节温度对汞甲基化影响的程度还需进一步的探讨和研究.

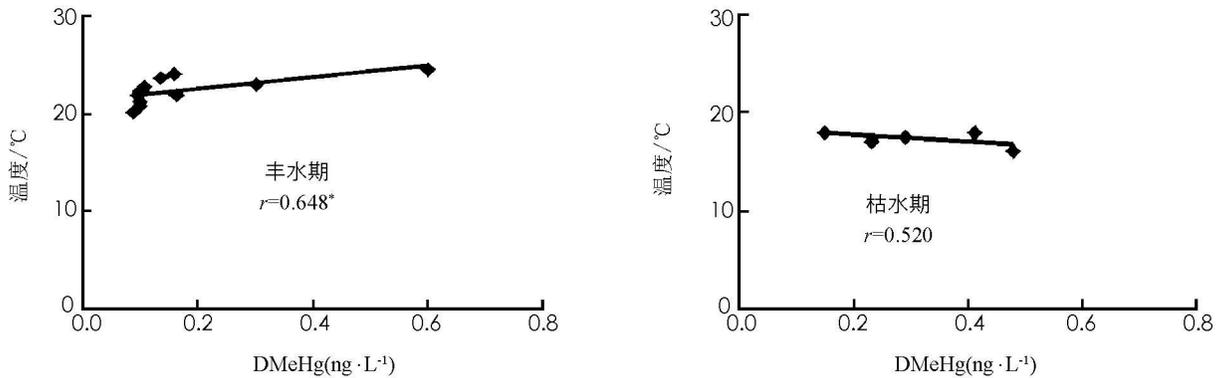


图 2 草海表层水体 DMeHg 与温度的关系

### 2.3.2 DO 对表层水体汞甲基化的影响

在淡水湖泊及海洋水体中, DO 的变化会对汞甲基化产生显著影响<sup>[11]</sup>. 草海表层水体 DMeHg 与 DO 的相关性表明, DO 与 DMeHg 在不同季节均达到显著负相关(丰水期  $r=-0.750^{**}$ ,  $n=11$ ; 枯水期  $r=-0.879^*$ ,  $n=5$ )(图 3). 分析原因是, 由于丰水期降雨量的增加, 湖泊扰动性增强, 导致水体 DO 降低; 同时草海湖泊水生植物繁殖茂盛, 水体较浅(平均水深 2 米左右), 容易在水体形成厌氧-好氧界面, 使表层水中 DO 降低, 因此利于水体中汞的甲基化作用. 相反, 随着枯水期的到来, 水生植物等大量死亡沉积于湖底, 降雨量减少, 湖泊扰动也降低, 水体透明度较好, 因此表层水体 DO 相对上升, 降低了汞的甲基化.

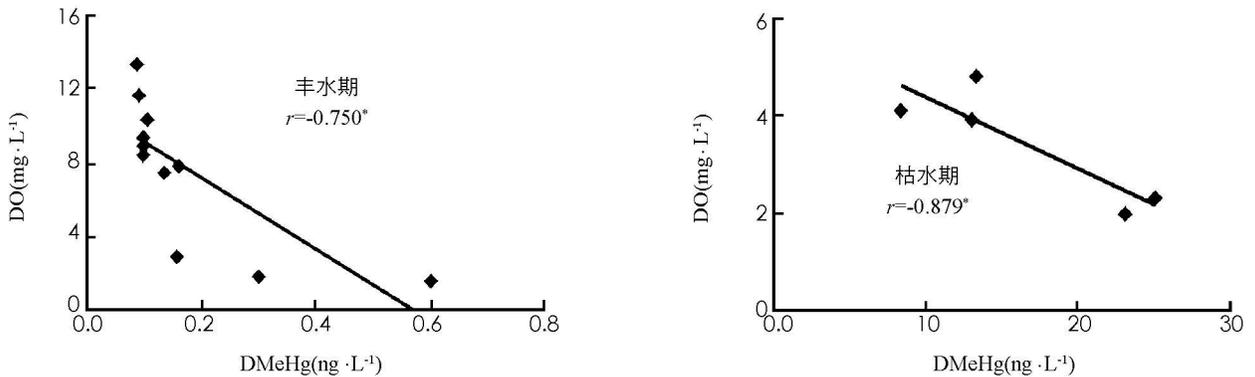


图 3 草海表层水体 DMeHg 与 DO 的关系

### 2.3.3 DOC 对表层水体汞甲基化的影响

有机质可以强烈束缚水体汞, 并影响其在水生环境中的溶解性、迁移性以及毒性. 一方面, 有机质的存在会直接影响水体中汞的含量而影响甲基化; 另一方面, 有机质还会影响微生物的活性, 从而间接影响甲基化程度. 目前对 Hg-DOC 浓度之间的相关性研究, 尚存在不同的观点.

草海水体 DMeHg 与 DOC 之间的相关分析表明(图 4), 无论丰水期还是枯水期, 两者均没有相关性(枯水期:  $r=0.729$ ,  $n=5$ ; 丰水期  $r=-0.047$ ,  $n=11$ ), 分析原因是: 首先, 草海水体中的汞主要来源于大气沉降, 汞与 DOC 不存在正相关关系, 这与 St. Lawrence river 和贵州省乌江流域研究结果相似<sup>[12-13]</sup>; 同时, 草海受贵州燃煤影响, 湖泊汞的水平受大气输入影响显著, 因此 DOC 与 DMeHg 之间不存在正相关关系. 其次, 草海 DOC 含量过高, 枯水期 DOC 浓度为 6.4~10.9 mg/L, 平均值为 8.8 mg/L; 而丰水期浓度为 7.6~18.8 mg/L, 平均值为 10.8 mg/L, 高于同一流域背景的乌江流域和阿哈水库<sup>[13-14]</sup>. 同时草海溶解态汞含量不高(平均为 3.9 ng/L), 又属于碱性湖泊, 因此, 高浓度的 DOC、高 pH 的同时存在会增加汞同络合剂的络合而降低 DMeHg 的转化, 限制甲基化细菌对无机汞离子的利用, 从而对甲基汞的生成和积累产生抑制作用, 降低水体生态危害的风险.

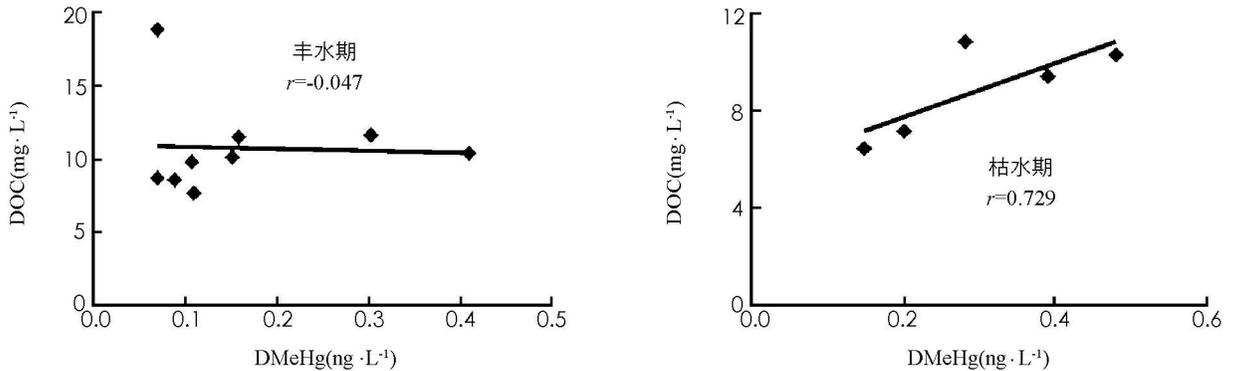


图 4 草海表层水体 DMeHg 与 DOC 的关系

综上所述, 表层水体汞甲基化并非是单一因素的结果, DO、DOC、温度等水质参数共同影响水体中汞的甲基化作用.

### 3 结 论

1) 丰水期草海 DMeHg 与温度呈正相关关系、枯水期无相关性; 季节性水体温度的变化可影响微生物作用, 从而间接影响水体汞的甲基化.

2) 丰水期, 草海丰富的水生植物易使水体形成好氧-厌氧界面, 利于汞的甲基化作用. 不同季节草海表层汞的甲基化受 DO、DOC 与温度等共同因素影响.

3) 草海水体 DOC 高于同一背景区的乌江流域和阿哈水库, 过高的 DOC 可抑制汞的甲基化作用, 从而降低水生生态系统的潜在危害.

### 参考文献:

- [1] Agency for Toxic Substances Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Mercury. ATSDR [M], Atlanta GA. 1997. (DRAFT UPDATE).
- [2] 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 Science, 2000, 57(1): 155-163.
- [3] Gilmour C C, Henry E A. Mercury Methylation in Aquatic Systems Affected by Acid Deposition [J]. Environ Pollut, 1991, 71: 131-169.
- [4] Kelka C A, Rudd J, W M, et al. Effect of pH on Mercury Uptake by Aquatic Bacterium: Implications for Hg Cycling. Environ Sci Technol, 2003, 30: 2941-2946.
- [5] 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 [J]. 中国环境科学, 2004, 24(5): 568-571.
- [6] 岳兰秀, 吴丰昌, 陈文龙, 等. 红枫湖和百花湖天然溶解有机质的分子荧光特征与分子量分布的关系 [J]. 科学通报, 2005, 50(24): 2774-2780.

- [ 7 ] 钱晓莉, 冯新斌, 闭向阳, 等. 贵州表层水体和沉积物间隙水中汞的含量和形态分布特征初步研究 [ J ]. 湖泊科学, 2008, 20(5): 563-570.
- [ 8 ] Covelli S, Faganeli J, Horvat M, et al. Porewater Distribution and Benthic Flux Measurements of Mercury and Methylmercury in the Gulf of Trieste(northern Adriatic Sea) [ J ]. Estuar Coast Shelf Sci, 1999, 48: 415-428.
- [ 9 ] Mason R P, Sullivan K A. The Distribution and Speciation of Mercury in the South and Equatorial Atlantic [ J ]. Deep-Sea Res II, 1999, 46: 937-956.
- [ 10 ] Bodaly R A, Rudd J W M, Fudge R J P, et al. Mercury Concentrations in Fish Related to Size of Remote Canadian Shield Lakes. Can J Fish Aquat Sci, 1993, 50: 980-987.
- [ 11 ] Bisogni J J, Lawrence A W. Kinetics of Mercury Methylation in Aerobic and Anaerobic Aquatic Environments. Journal of the Water Pollution Control Federation, 1975, 47: 135-152.
- [ 12 ] Quemerais B, Cossa D, Rondeau B, et al. Mercury Distribution in Relation to Iron and Manganese in the Waters of the St. Lawrence River [ J ]. Sci Tot Environ, 1998, 213: 193-201.
- [ 13 ] 蒋红梅. 水库对乌江流域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.
- [ 14 ] 白薇扬. 阿哈水库中不同形态汞的迁移转化研究 [ D ]. 贵阳. 中国科学院地球化学研究所, 2006.

## Effect of Water Quality Parameters on Mercury Methylation in the Surface Waters of Caohai Lake

QIAN Xiao-li<sup>1,2</sup>, FENG Xin-bin<sup>2</sup>, BI Xiang-yang<sup>2,3</sup>

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

2. College of Resources and Environment, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

**Abstract:** Methylmercury concentrations of surface waters in Caohai Lake were measured with cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS) and the water quality parameters of dissolved oxygen (DO), dissolved organic carbon (DOC) and water temperature were measured to study the effects of these parameters on mercury methylation. The results showed that the water quality parameters studied jointly influenced the methylation of mercury. Water temperature was positively correlated with the concentrations of dissolved methylmercury in the high flow period ( $r=0.648^*$ ,  $n=11$ ) and they were not correlated in the low flow period ( $r=0.520$ ,  $n=5$ ). Dissolved oxygen and dissolved methylmercury were in significant negative correlation,  $r=-0.750^*$ ,  $n=11$  in the high flow period and  $r=-0.879^*$ ,  $n=5$  in the low flow period. No correlation was noticed between dissolved methylmercury and dissolved organic carbon in the water of Caohai Lake in any season, indicating that the high level of dissolved organic carbon can restrain the bioavailability of mercury and subsequently reduce the potential risk to the ecosystem.

**Key words:** methylmercury; water quality parameter; surface water; methylation; Caohai Lake (Guizhou)

责任编辑 陈绍兰