

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2022.0043

李毅欧, 闫海鱼, 戎钇锰, 等. 2022. 中国十条主要入海河流河口汞的形态分布特征与入海通量估算[J]. 环境科学学报, 42(10): 323-331

LI Yiou, YAN Haiyu, RONG Yimeng, et al. 2022. The distribution characteristics of mercury species in the estuaries of the ten main rivers in China and flux of mercury from rivers to the ocean[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 42(10): 323-331

# 中国十条主要入海河流河口汞的形态分布特征与入海通量估算

李毅欧<sup>1,2</sup>, 闫海鱼<sup>1,\*</sup>, 戎钇锰<sup>1,2</sup>, 林晶<sup>3</sup>, 薛雯<sup>1,2</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 550081

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 贵州医科大学, 公共卫生学院, 贵阳 550025

**摘要:** 为了解我国河流向海洋汞的输送通量, 选取我国沿海 10 条大型河流的河口作为采样点, 采集水体和沉积物, 测定水中不同形态汞, 包括总汞 (THg)、溶解态汞 (DHg)、颗粒态汞 (PHg)、总氮 (TN)、总磷 (TP) 和溶解有机碳 (DOC) 等, 测定了沉积物 THg 和甲基汞 (MeHg) 等。结合河流的径流量, 对陆地经河流向海洋汞的输入量进行了粗略的估算。结果显示: 我国十条主要入海河流地表水 THg 含量为 2.79~145.15 ng·L<sup>-1</sup>, DHg 含量为 0.61~4.44 ng·L<sup>-1</sup>, PHg 含量为 1.28~143.54 ng·L<sup>-1</sup>。PHg 约占 THg 含量的 41%~99%, DHg 约占 THg 含量的 1%~35%。表层沉积物 THg 含量为 0.02~0.3 mg·kg<sup>-1</sup>, MeHg 含量为 0.04~2.00 μg·kg<sup>-1</sup>。MeHg 百分含量为 0.1%~1.2%。沉积物 THg、MeHg 和 TOC 之间呈显著相关性 ( $p < 0.01$ )。我国主要河流经径流输入 THg 的入海通量为 10.01~29.92 t·a<sup>-1</sup>, 长江是我国河流向海洋汞输送通量的贡献量最大, 约占到我国主要河流入海汞通量的 58%~69%。本研究基于实测数据的估算值与前人的估算结果对比, 我国主要河流的入海汞通量仅占全球入海汞通量 0.2%~15%; 对比前人对中国河流向海洋汞的输送通量实测结果以及模型模拟结果显示, 实测结果在同一数量级, 且实测结果比模拟结果更可靠。

**关键词:** 河口; 汞; 分布特征; 入海通量

文章编号: 0253-2468(2022)10-0323-09

中图分类号: X522

文献标识码: A

## The distribution characteristics of mercury species in the estuaries of the ten main rivers in China and flux of mercury from rivers to the ocean

LI Yiou<sup>1,2</sup>, YAN Haiyu<sup>1,\*</sup>, RONG Yimeng<sup>1,2</sup>, LIN Jing<sup>3</sup>, XUE Wen<sup>1,2</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

3. School of Public Health, Guizhou Medical University, Guiyang 550025

**Abstract:** In order to understand the distribution and flux of mercury from rivers to the ocean, surface water and sediment samples from the estuaries of 10 major rivers along the Chinese coasts were collected. Water samples were analyzed for the total mercury (THg) and dissolved mercury (DHg), particulate mercury (PHg), total nitrogen (TN), total phosphorus (TP), dissolved organic carbon (DOC), and sediments were analyzed for THg and methyl mercury (MeHg). The amount of mercury input from rivers to the ocean was estimated based on river runoff and Hg data. The results showed that THg concentrations in river water varied from 2.79 to 145.15 ng·L<sup>-1</sup>, DHg concentrations varied from 0.61 to 4.44 ng·L<sup>-1</sup>, and the PHg concentration varied from 1.28 to 143.54 ng·L<sup>-1</sup>. The PHg accounted for 41%~99% of THg, and DHg accounted for 1%~35%. The THg and MeHg concentrations in the surface sediments ranged from 0.02 to 0.3 mg·kg<sup>-1</sup>, and from 0.04 to 2.00 μg·kg<sup>-1</sup>, respectively. The ratios of MeHg to THg in the sediments were 0.1%~1.2%. Total organic carbon (TOC) is significantly correlated with THg and MeHg contents in the sediments ( $p < 0.01$ ). The flux of THg input into the ocean through runoff of ten major rivers is about 10.01~29.92 t·a<sup>-1</sup>, and the Yangtze River is the major contributor accounting for 58%~69%. Based on our data and the previously published results, the mercury flux from Chinese major rivers is only accounting for 0.2%~15% of the global mercury flux into the ocean. This suggests that observation-based flux results were more reliable than model-based estimates.

**Keywords:** estuaries; mercury; distribution, flux to the ocean

收稿日期: 2022-01-04

修回日期: 2022-02-06

录用日期: 2022-02-08

基金项目: 贵州省科学技术基金项目 (No. 黔科合 J 字 [2008] 2242); 环境地球化学国家重点实验室开放课题 (No. SKLEG2021206)

作者简介: 李毅欧 (1996—), 女, E-mail: liyiou0517@126.com; \* 责任作者, E-mail: yanhaiyu@mail.gyg.ac.cn

## 1 引言(Introduction)

河口是陆源物质入海的重要通道,也是陆地污染物进入海洋的主要输出途径.汞(Hg)作为一种全球性污染物,可在大气中长距离传输(Lindqvist *et al.*, 1991),或经洋流全球传输.毒性最强的甲基汞主要在水生生态系统中产生,并极易被水生食物链富集和生物放大.海洋占全球面积的71%,它既是大气汞“源”和陆地和大气汞的“汇”,也是水生生物资源最为丰富的水生生态系统.因此,海洋在汞的全球地球化学循环中具有极其重要地位.

海洋汞的主要来源是大气沉降(约占50%)、河流输入(约占37.5%)和地球成因输入(约占12.5%)(UNEP, 2019).河口输入海洋的汞90%以上在近海海岸带随颗粒物沉积下来,而溶解态汞则会随洋流向全球扩散和传输(Amos *et al.*, 2014).近海岸带是人类活动和水产养殖的主要海域,也是生源物质入海的通道,全球海岸带外来汞源的27%来自于河流输入(Liu *et al.*, 2021),这极大地增加了近海渔业毒性甲基汞生物富集的风险.因此,河口汞的形态分布、来源及入海通量准确评估是汞污染控制、治理的依据,也是《关于汞的水俣公约》履约谈判的重要数据支撑.

由于河流水体汞含量极低,一般仅为ng级,这为准确河流汞生物地球化学循环研究和入海通量评估带来很大不确定性.也使得在过去很长的一段时期内我国入海河流河口汞的形态含量的实测数据较为缺乏,导致靠文献数据对我国河流入海汞通量进行模型估算值偏差巨大,从约160~(5500 ± 2700) t·a<sup>-1</sup> (AMAP/UNEP, 2013; Amos *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2016),显然存在着极大的不确定性.如果按照较高值计算,这对我国履行汞的国际公约将极其不利.为此,本研究选取约占全国入海河流总径流量85%的10条大型河流的入海口为研究对象,实测河流表层水和表层沉积物中不同形态汞含量及必要的理化参数,结合河流泥沙量和径流量,拟通过汞的实测数据更准确地估算我国主要河流汞的入海通量,为相关研究提供重要数据.

## 2 材料及方法(Materials and methods)

### 2.1 研究区概况

我国的入海河流达100多条,本研究选取占总径流量85%以上的大型河流(长江、黄河、西江、北江、闽江、钱塘江、海河、滦河、辽河和鸭绿江)的河口,在入海前的淡水区选择可以到达的采样点进行了样品采集,考虑不同采样时间数据的可比性和工作量的问题,两次采样均选择同一采样点(图1).

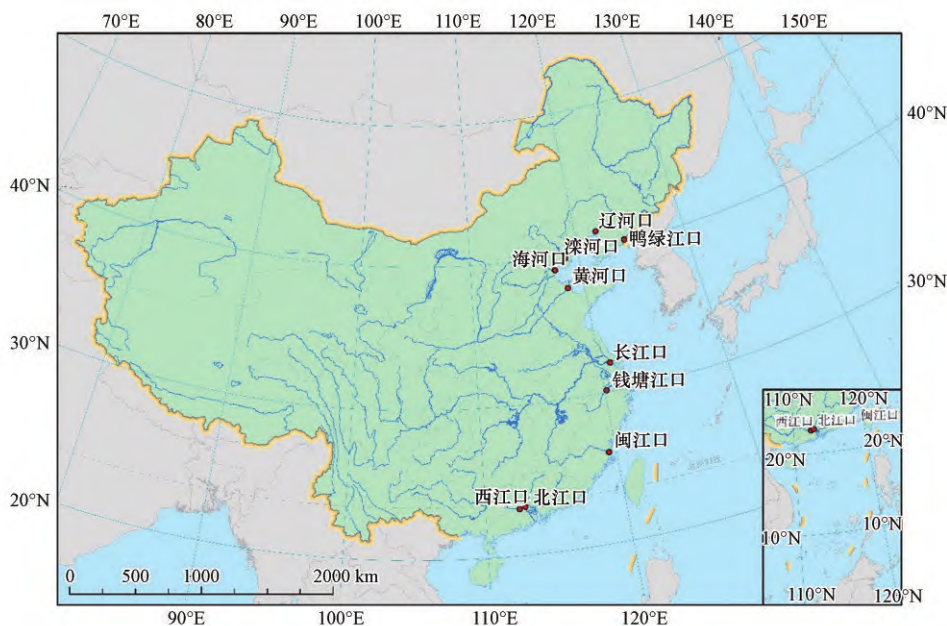


图1 采样点空间分布图

Fig. 1 Spatial distribution map of sampling points

## 2.2 样品的采集与处理

河流水样和沉积物样分别采集于雨量少的6月和雨量多的8月。

在水下20 cm深处采集水样,用pIONner65便携式多参数仪现场测定水温( $T$ )、溶解氧(DO)、氧化还原电位(ORP)、pH及盐度(SAL)。

预先洗净的水桶采集水面下20 cm深度的原水,取1000 mL装入聚乙烯采样瓶,用于TN和TP的测定;取600 mL分别装入3个超净清洗过的200 mL特氟龙采样瓶,加入0.4%(V/V)经亚沸蒸馏除汞的浓盐酸和0.5%(V/V)浓度为35%的BrCl,双层保鲜袋密封保存,用于THg测定;经0.45  $\mu\text{m}$  Millipore聚四氟乙烯滤膜过滤纯净水,分别取3份200 mL原水和过滤后的纯净水作为THg和DHg野外空白,再取河流原水1000 mL进行过滤,并取过滤水200 mL分别装入3个特氟龙采样瓶,加入同原水一样的试剂,双层保鲜袋密封保存,用于测定DHg。另外取60 mL过滤后的河流水样分别装入3个棕色玻璃瓶,并加入100  $\mu\text{L}$ 盐酸,密封后避光保存,用于DOC测定。并保存过滤定量体积水样的滤膜,放入自封袋,用于测定Chl-a和TSP。

沉积物的采集:采用抓斗式沉积物采样器采集河流表层沉积物,每个采样点采集3个平行样,装入50 mL离心管,装入自封袋密封保存放置采样箱,带回实验室。

## 2.3 样品测定

水样的分析指标包括总汞(THg)、溶解态汞(DHg)、颗粒态汞(PHg)、总氮(TN)、总磷(TP)、叶绿素a(Chl-a)、总悬浮颗粒物(TSP)和溶解性有机碳(DOC)。现场水质参数包括水温( $T$ )、pH、溶解氧(DO)、氧化还原电位(ORP)和盐度(SAL)。沉积物的分析指标包括THg、甲基汞(MeHg)和总有机碳(TOC)。THg和DHg采用金汞齐-冷原子荧光法进行测定(闫海鱼等,2003),水样加入BrCl氧化后成 $\text{Hg}^{2+}$ ,加入 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 将其中游离态的卤素除掉,然后加入 $\text{SnCl}_2$ 将 $\text{Hg}^{2+}$ 还原成 $\text{Hg}^0$ ,经氮气吹扫捕集于金管,然后金管采用冷原子荧光测汞仪进行检测;PHg即THg和DHg之差;DOC采用1020A TOC Analyzer(OI, USA)高温燃烧法测定;TSP采用重量法测定(GB11901-89)。沉积物样品在测定前需要将样品冷冻干燥,用玛瑙研钵研磨后过200目尼龙筛,THg采用Milestone DMA-80直接测汞仪(Direct Mercury Analyzer)进行测定;MeHg采用萃取/反萃取-水相乙基化衍生-GC-CVAFS法测定(何天容等,2004)。TOC采用重铬酸钾容量法(GB9834-88),TN、TP分别采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ636-2012)和过硫酸钾消解、钼酸铵分光光度法进行测定(GB11893-89)。Chl-a采用分光光度法测定(HJ897-2017)。

## 2.4 质量控制

样品采集和分析采用超净的操作方法(闫海鱼,2005),在每个采样点均做3个野外空白,3个样品平行,全程操作戴一次性丁腈手套,避免污染样品。

样品测定:水样的保存和测定均使用低汞试剂。水样THg测定方法最低检出限为 $0.30\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ;每个采样点的3个平行样测定百分标准偏差低于5%。沉积物THg含量测定采用GBW-07305a(GSD-5a)作为标准参考物质,推荐值为 $(0.29\pm 0.03)\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,测得值为 $(0.28\pm 0.01)\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;沉积物MeHg采用ERM-CC580作为标准参考物质,推荐值为 $(75.50\pm 4.00)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,测得值为 $(75.99\pm 7.15)\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,实验结果可靠。

## 2.5 数据处理与分析

采用SPSS25进行统计分析,Origin18和ArcMap10.6作图,其它数据采用Excel 2010进行整理。

## 2.6 汞通量的计算方法

根据前人的研究表明,河流汞的入海通量在数值上等于不同形态汞浓度与径流量的乘积(吴文涛等,2019),见式(1)。

$$F = [C(D) + C(P)] \times Q \times K \quad (1)$$

式中, $F$ 为每条河流THg的通量( $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$ )。C(D)和C(P)分别为河流溶解相( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )和颗粒相( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )的实测浓度。 $Q$ 为淡水多年平均的排放量( $10^8\text{ m}^3\cdot\text{a}^{-1}$ ), $K$ 为单位换算系数。



### 3 结果与讨论 (Results and discussion)

#### 3.1 水体水质水文特征

河流年径流量和年输沙量来源于中国泥沙公报和参考文献.水质理化参数为自测.表1显示了河口水质 ORP、DO、T、pH 和 SAL 参数的变化特征.从表1可以看出6月和8月不同河口地表水 ORP 变化范围分别为 91~177  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和 62~145  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,说明河口表层水处于良好的氧化环境,可能不易于河口的水体汞的甲基化. DO 是水生生物生理代谢的限制因子之一,其高、低可表征水生生物生长状况和水体污染程度.6月不同河口 DO 变化范围较大,而8月不同河口的 DO 变化不是很明显.正常情况下地表水中的 DO 浓度为 5~10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,然而,6月海河地表水的 DO 浓度达到了 11.15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,在藻类丰富的水体中,DO 主要来源于藻类的光合作用,可能是因为浮游植物在光合作用中释放氧分子,从而使水体中 DO 浓度升高(郑晓红,2012).部分河口 DO 浓度小于 5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,这可能由河流输送到河口的有机质及河口自身的内源性有机质分解耗氧,使部分河口 DO 下降.8月的水温高于6月的水温,由于两个月份都处于夏季,区域温度升高,日照增强,导致水温增加.pH 变化不明显,河口表层水偏碱性.6月地表水的盐度远低于8月地表水的盐度.

表1 河口水质参数分布特征

Table 1 Distribution characteristics of estuary water quality parameters

河口	经度(E)	纬度(N)	6月					8月				
			ORP/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	DO/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$T/^\circ\text{C}$	pH	SAL	ORP/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	DO/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$T/^\circ\text{C}$	pH	SAL
西江	112°26'46"	23°02'26"	94	4.97	26.3	8.21	0.14‰	131	6.3	29.2	7.85	1.83‰
北江	112°52'25"	23°09'29"	128	4.85	29	7.69	0.10‰	126	4.1	29.3	7.42	1.29‰
闽江	119°27'15"	25°59'01"	177	4.53	23.2	6.56	0.05‰	136	4.1	31.1	7.16	3.10‰
钱塘江	120°09'27"	30°08'06"	134	7.62	24.2	7.74	0.07‰	121	5.2	30.6	8.16	7.12‰
长江	120°51'51"	31°57'49"	111	5.95	24.3	7.42	0.11‰	118	4.6	30.5	7.84	1.86‰
海河	117°40'07"	38°59'49"	102	11.15	26.9	9.03	11.7‰	92	5.2	29.1	8.75	39.50‰
滦河	118°45'36"	39°44'21"	91	6.79	28.3	8.1	0.29‰	138	5.3	25.2	7.72	2.84‰
黄河	118°32'15"	37°36'21"	106	5.2	25.8	8.32	0.49‰	138	4.6	31.8	7.90	4.82‰
辽河	121°59'45"	41°10'15"	105	4.58	24.4	8.04	0.38‰	145	4.6	23.2	7.06	0.83‰
鸭绿江	124°24'33"	40°08'24"	121	7.20	17.5	8.22	0.08‰	136	4.4	26.4	7.58	16.00‰

河流输入海洋的汞不仅与水体汞含量有关,而且与径流量和水体含沙量有极大关系.为了得到准确的输沙量和径流量,本研究通过文献获得多次测定的年径流量和输沙量(中华人民共和国水利部,2016—2020),并与其他与输入通量估算相关的参数列在表2.

表2 我国主要河流水沙特征值

Table 2 Water-sediment characteristic values of major rivers in China

河口	年径流量/ $10^8\text{m}^3$	年输沙量/ $10^4\text{t}$	TSP/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	DOC/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TN/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TP/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Chl-a/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
西江	2173	5960	10.67	2.46	1.87	90	8.05
北江	417	538	4.40	2.61	1.45	30	4.19
闽江	573	599	20.40	3.74	1.47	60	0.60
钱塘江	221	289	14.80	2.76	0.99	50	1.28
长江	8931	36800	42.00	3.13	1.29	70	0.76
海河	38	2524	37.78	14.14	2.50	30	8.75
滦河	46	2270	8.44	8.34	2.12	30	3.01
黄河	336	97800	665.92	6.21	1.84	170	1.21
辽河	31	1420	67.15	16.16	3.78	30	8.76
鸭绿江	289	113	5.33	5.89	2.63	80	4.02

注:鸭绿江年径流量和年输沙量源于(刘敬伟等,2015).

从表2中可以看出,长江年径流量最大,辽河的年径流量最小.黄河的年输沙量和TSP都是最高,鸭绿江的年输沙量最低,北江的TSP最低.北方河流辽河、海河DOC最高;Chl-a在海河、辽河和西江最高,但远低于富营养化地表水的水平.TP在黄河最高,其他河流均低于 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,但均低于 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的地表水TP限值.有机质和营养元素较高的河流,可能与较高的人为活动影响有关.

### 3.2 水体和沉积物不同形态汞的分布特征

**3.2.1 水体不同形态汞含量分布** 6月和8月水体THg、DHg和PHg的分布特征如图2所示.对比雨量少的6月和雨量多的8月不同形态汞含量发现,6月THg含量为 $3.16\sim 42.49 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,黄河水体THg含量略高于天然水体THg含量( $1\sim 10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )(Lépine *et al.*, 1995),其它河流的水体THg含量与天然水体THg含量相当.DHg含量为 $1.47\sim 2.62 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,PHg含量为 $1.28\sim 40.93 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (图2a).8月THg含量为 $2.79\sim 145.15 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,除了北江、海河和辽河,其余的河流水体THg含量都超出天然水体THg含量上限值 $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,特别是滦河、黄河及鸭绿江水体显著高于我国环境质量标准(GB 3838-2002)规定的一类地表水汞浓度标准限值( $50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ).DHg含量为 $0.61\sim 4.44 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,和6月的DHg含量对比发现,雨量少的6月和雨量多的8月,DHg含量相当,说明降雨对DHg的影响并不大.PHg含量为 $2.18\sim 143.54 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (图2b).对比6月的PHg含量发现有着显著的变化,原先只有黄河地表水THg含量略高于天然水体THg含量上限值 $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,受到降雨的影响之后,主要以PHg为主的河流THg含量明显偏高,说明降雨会使水体PHg含量增加.

6月DHg占THg的比例为 $4\%\sim 59\%$ ,PHg占THg的比例为 $41\%\sim 96\%$ .6月西江、北江以及滦河主要以DHg为主,闽江、钱塘江、长江、海河、黄河、辽河以及鸭绿江都是以PHg为主(图2c);8月DHg占THg的比例为 $1\%\sim 35\%$ ,PHg占THg的比例为 $65\%\sim 99\%$ .受到降雨的影响后,水动力增强,十条河流都是以PHg为主(图2d).特别是西江、闽江、滦河、黄河以及鸭绿江PHg达到了 $91\%\sim 99\%$ .从6月和8月不同形态的汞含量来看,黄河、滦河以及鸭绿江的THg含量相对较高,这是因为黄河流经世界上最大的黄土沉积区,中国中北部的黄土高原,携带着大量的淡水和悬浮颗粒物(Gao *et al.*, 2015),导致以PHg为主的黄河THg含量偏高.同样地,滦河和鸭绿江受到降雨影响后,水动力增强,以PHg为主THg含量也随之偏高.

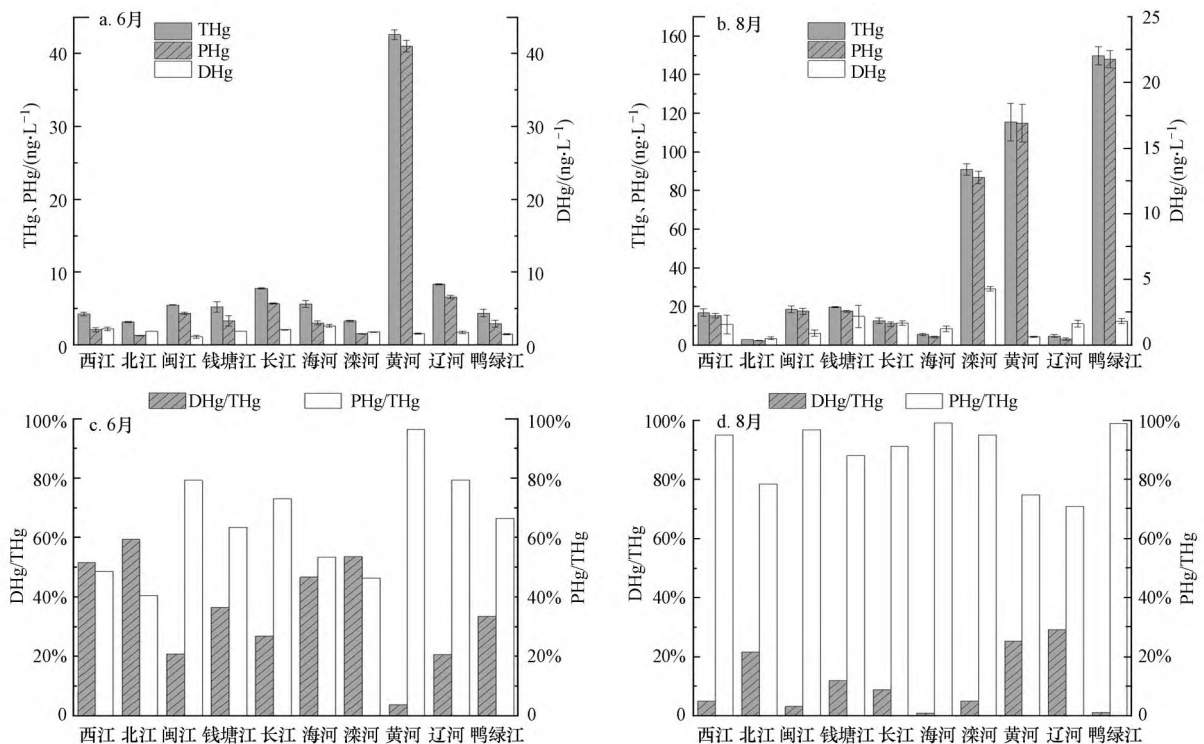


图2 水体不同形态汞含量及占比

Fig. 2 The content and proportion of different forms of mercury in water bodies

THg 和 PHg 之间呈显著的相关性 ( $p < 0.01$ ), THg 和 PHg 与 TSP 之间呈显著的相关性 ( $p < 0.01$ ), 通过本研究的数据验证了水体的汞含量主要以 PHg 为主且 PHg 主要通过悬浮颗粒物进行输送. THg 和 PHg 与 TP 之间也呈显著的相关性 ( $p < 0.01$ ) (表 3). 根据前人的研究表明农业生产中使用的磷肥, 及人类日常生活产生的生活污水等都将产生大量的磷, 自工业化以来, 人口膨胀、农田面积的进一步扩张和磷肥的大量使用, 将导致更多的磷进入水体 (王雨珊, 2020). 说明水体中的汞含量可能与农业面源污染有关, 由于降雨量的增加, 雨水的冲刷带入的农业面源污染可能是水体汞含量增加的主要因素.

表 3 水体不同形态汞和水质参数之间的 Pearson 相关系数

Table 3 Pearson correlation coefficients between different forms of mercury in estuary surface water and water quality parameters

	TN	TP	THg	DHg	PHg	TSP	DOC	Chl-a
TN	1							
TP	-0.139	1						
THg	-0.012	0.848**	1					
DHg	-0.307	-0.281	-0.349	1				
PHg	-0.002	0.848**	1.000**	-0.378	1			
TSP	-0.011	0.835**	0.998**	-0.346	0.997**	1		
DOC	0.860**	-0.270	0.038	-0.038	0.039	0.045	1	
Chl-a	0.711*	-0.292	-0.281	0.144	-0.283	-0.265	0.638*	1

注: \*\*. 在 0.01 级别 (双尾), 相关性显著, \*. 在 0.05 级别 (双尾), 相关性显著.

**3.2.2 河口沉积物不同形态汞含量分布** 6 月和 8 月河口表层沉积物 THg 和 MeHg 的分布特征如图 3 所示. 6 月沉积物 THg 含量为  $0.02 \sim 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , MeHg 含量为  $0.04 \sim 2.00 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (图 3a), 8 月沉积物 THg 含量为  $0.02 \sim 0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , MeHg 含量为  $0.06 \sim 1.56 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (图 3b). MeHg 占 THg 的比例约为  $0.1\% \sim 1.2\%$ . 6 月和 8 月表层沉积物除了钱塘江、辽河和黄河, 其余河口沉积物 THg 含量都超出了中国水系沉积物背景值 ( $0.027 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) (史长义等, 2016), 说明其余的河流在一定程度上受到汞污染. 从表 4 可以看出沉积物 THg 和 MeHg 之间呈显著的相关性 ( $p < 0.01$ ), THg 和 TOC 以及 MeHg 和 TOC 之间也存在显著的相关性 ( $p < 0.01$ ).

表 4 沉积物不同形态汞和 TOC 之间的 Pearson 相关系数

Table 4 Pearson correlation coefficients between mercury species and TOC in sediment

	THg	TOC	MeHg
THg	1		
TOC	0.857**	1	
MeHg	0.752**	0.802**	1

注: \*\*. 在 0.01 级别 (双尾), 相关性显著.

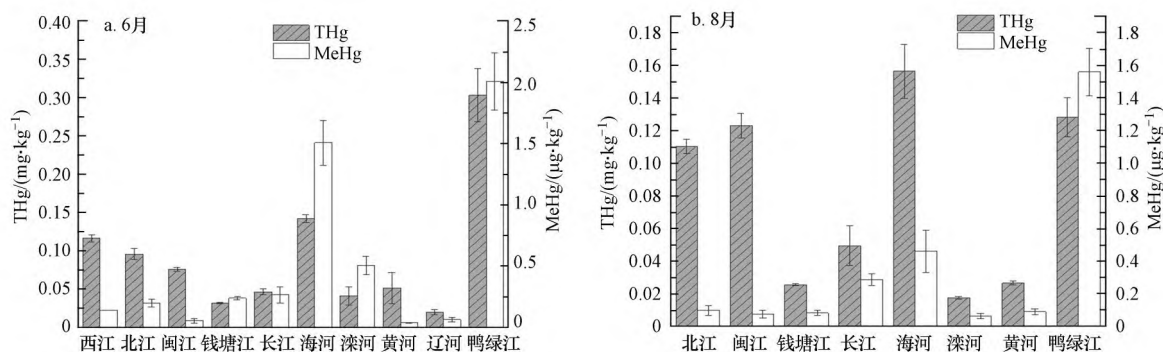


图 3 河口表层沉积物不同形态汞含量分布

Fig. 3 Distribution of different forms of mercury in the surface sediments of the estuary

### 3.3 河流向海洋汞的入海通量

由图 4 显示, 6 月所有河口 THg 通量为  $10.01 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ , 8 月所有河口 THg 通量为  $29.92 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ . 8 月 THg 通量大约是 6 月 THg 通量的 3 倍, 这可能是因为降雨量的增加导致土壤颗粒随地表径流的冲刷进入河流, 导致入海河



口汞通量增加.此外,汞通量都是以颗粒物为主,DHg通量较小.从2个月份来看,6月长江THg通量最大,其次是黄河,海河最低;长江DHg通量最大,其次是西江,辽河最低.长江PHg通量最大,其次是黄河,滦河最低.8月长江THg通量最大,其次是鸭绿江和黄河,辽河最低.长江DHg通量最大,其次是西江,辽河和海河的最低.8月长江PHg通量最大,其次是鸭绿江和黄河,辽河最低.由于河流向海洋汞的输送通量取决于河流的入海径流量和河口水体的汞浓度,长江的THg通量最大,主要是因为长江的径流量是最大的,而辽河的汞通量最小,也是因为辽河的径流量较小.

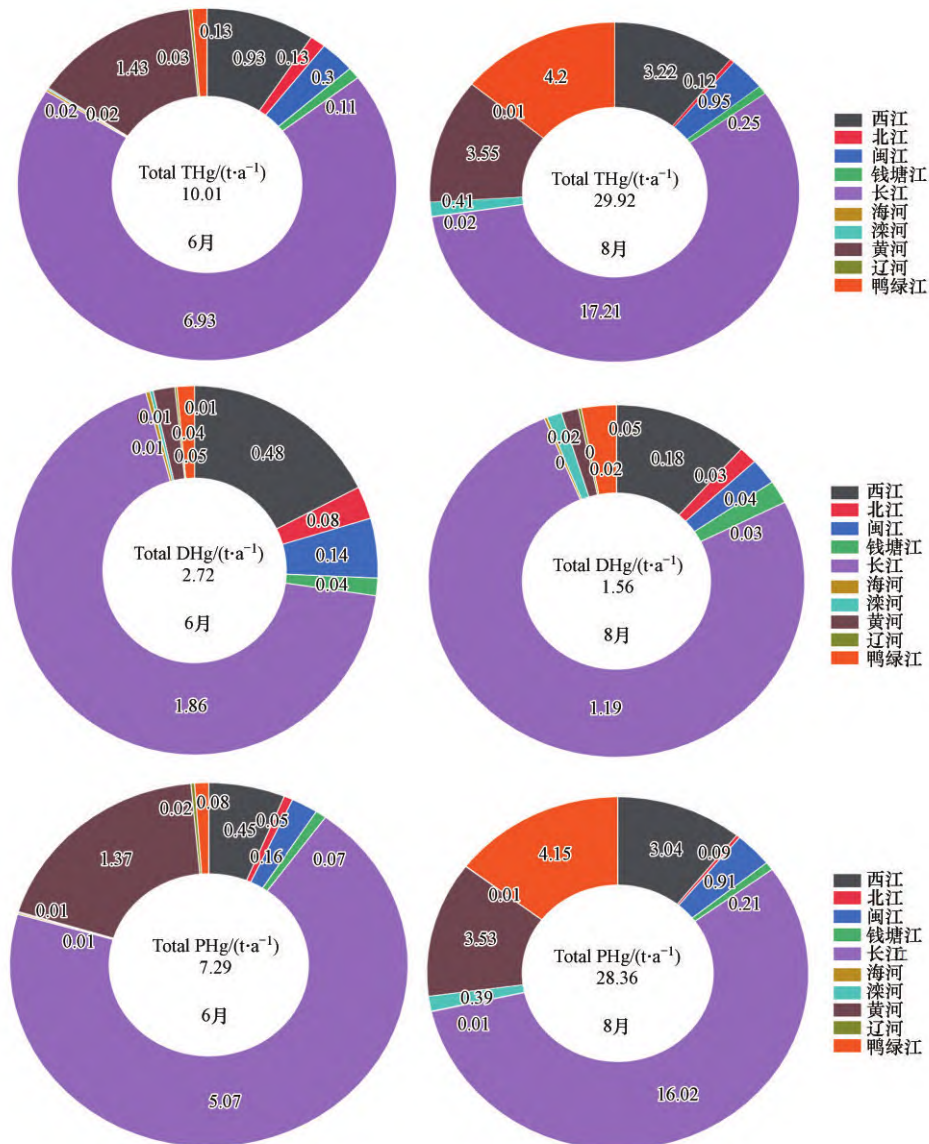


图4 中国主要河流向海洋汞的输送通量

Fig. 4 The flux of mercury from rivers of China to the ocean

目前河流向海洋汞的输送通量主要通过模型模拟和实际观测进行估算.从表5中可以看出,不同建模研究对全球河流向海洋汞输送通量估算为200~5500 t·a<sup>-1</sup>,本研究实测估算值为10~30 t,分别占全球河流入海通量的0.5%~5%和0.2%~15%.Amos等(2014)通过非河口实测数据的文献结果,估算出全球河流到海岸带的汞排放量为5500 t,这一结果远远大于其他研究人员建模模拟的结果,文中阐明了这一结果升高的原因在于亚洲河流汞浓度的升高.事实上,近年来的实际观测结果表明中国河流向海洋汞的输送汞通量并不高(Liu *et al.*, 2016; 2021).对比前人对中国河流向海洋汞的输送通量观测结果以及模型模拟结果显示,我国

河流向海洋汞的输送通量呈下降的趋势.不同研究者对河流向海洋汞输送通量的估算存在很大不确定性的主要原因在于引用了不同文献的汞浓度数据,不同文献里面的分析者、分析设备、分析方法、取样水域、取样季节等存在差异.

表5 本研究与以往河流向海洋汞输送通量估算数据对比

Table 5 Comparison between this study and previous estimates of the flux of mercury from rivers to the ocean

河流	年份	河流汞通量/(t·a <sup>-1</sup> )	评估方法	参考文献
全球	1996	970	模型模拟	Cossa <i>et al.</i> , 1996
全球	2002	200	模型模拟	Mason <i>et al.</i> , 2002
全球	2007	2000	模型模拟	Sunderland <i>et al.</i> , 2007
全球	2012	380	模型模拟	Mason <i>et al.</i> , 2012
全球	2013	430	模型模拟	Amos <i>et al.</i> , 2013
全球	2014	200	模型模拟	(Selin, 2014
全球	2014	260	模型模拟	Zhang <i>et al.</i> , 2014
全球	2014	5500	模型模拟	Amos <i>et al.</i> , 2014
全球	2018	300	模型模拟	Outridge <i>et al.</i> , 2018
全球	2021	1000	模型模拟	Liu <i>et al.</i> , 2021
中国	2012	160	模型模拟	Liu <i>et al.</i> , 2016
中国	2016	52	实测结果	Liu <i>et al.</i> , 2021
中国	2021	10~30	实测结果	本研究

#### 4 结论(Conclusions)

1)我国十条主要入海河流地表水THg含量为2.79~145.15 ng·L<sup>-1</sup>,DHg含量为0.61~4.44 ng·L<sup>-1</sup>,PHg含量为1.28~143.54 ng·L<sup>-1</sup>,入海河流汞主要以颗粒态为主,约占总汞含量的41%~99%,大部分汞将在近海海岸带沉降,只有约1%~35%会向外海传输扩散.

2)我国十条主要入海河流河口表层沉积物THg含量为0.02~0.3 mg·kg<sup>-1</sup>,MeHg含量为0.04~2.00 μg·kg<sup>-1</sup>,MeHg%低于1.2%,但沉积物MeHg与TOC,THg存在显著的相关性( $p < 0.01$ ),说明其可能有相同的来源,且在近海沉降后,存在有机质促进无机汞向MeHg转化的风险.

3)根据本研究实测数据估算,我国主要河流向海洋输送的汞通量为10.01~20.92 t·a<sup>-1</sup>,且其波动主要与水动力条件有关.其次,长江作为我国最大的河流,其向海洋输送汞通量最大,约占总输送量的58%~69%.

4)我国主要河流向海洋汞的输送通量约占全球河流汞入海通量的0.2%~15%.与前人的研究结果相比,我国河流向海洋汞的输送通量的观测和模拟结果显示,模型预测极大地高估了入海通量值,两次和多次实测结果来估算入海通量的结果都在同一数量级,且结果更为可靠.

#### 参考文献(References):

- AMAP/UN Environment. 2019. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2018. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland. +viii 426 pp including E-Annexes
- AMAP/UNEP. 2013. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland. vi + 263
- Amos Helen M, Jacob Daniel J, Kocman D, *et al.* 2014. Global biogeochemical implications of mercury discharges from rivers and sediment burial[J]. *Environmental Science & Technology*, 48(16):9514-9522
- Amos Helen M, Jacob Daniel J, Streets David G, *et al.* 2013. Legacy impacts of all-time anthropogenic emissions on the global mercury cycle[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 27(2): 410-421
- Cossa, D.; Coquery, M.; Gobeil, C.; Martin, J.-M., Mercury fluxes at the ocean margins. In *Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*, Springer: 1996; pp 229-247
- Gao X L, Zhou F X, Chen C T A, *et al.* 2015. Trace metals in the suspended particulate matter of the Yellow River (Huanghe) Estuary: Concentrations, potential mobility, contamination assessment and the fluxes into the Bohai Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 104: 25-36
- 国家环境保护局.1989. GB11893-89水质 总磷的测定:钼酸铵分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社



- 国家环境保护局. 2002. GB3838-2002地表水环境质量标准[S].北京:中国环境科学出版社
- 国家技术监督局. 1989. GB11901-89水质 悬浮物的测定:重量法[S].北京:中国标准出版社
- 何天容, 冯新斌, 戴前进等. 2004. 萃取-乙基化结合GC-CVAFS法测定沉积物及土壤中的甲基汞[J]. 地球与环境, 32(2):4
- 环境保护部. 2012. HJ636-2012水质 总氮的测定:碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社
- 环境保护部. 2017. HJ897-2017水质 叶绿素 a 的测定:分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社
- Lépine L, Chamberland A. 1995. Field sampling and analytical intercomparison for mercury and methylmercury determination in natural water[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 80(1/4): 159-168
- Lindqvist O, Johansson K, Bringmark L, *et al.* 1991. Mercury in the Swedish environment—recent research on causes, consequences and corrective methods[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 55(1): xi-261
- Liu M D, Chen L, Wang X J, *et al.* 2016. Mercury export from mainland China to adjacent seas and its influence on the marine mercury balance[J]. Environmental Science & Technology, 50(12):6224-622
- Liu M D, Zhang Q R, Maavara T, *et al.* 2021. Rivers as the largest source of mercury to coastal oceans worldwide[J]. Nature Geoscience, 14(9):672-677
- Liu M D, Zhang Q R, Yu C H, *et al.* 2021. Observation-based mercury export from rivers to coastal oceans in East Asia[J]. Environmental science & technology, 55(20): 14269-14280
- 刘敬伟, 程岩, 李富祥, 等. 2015. 人类活动对鸭绿江下游水沙变化的影响[J]. 辽东学院学报(自然科学版), 22(1): 27-32
- Mason R P, Sheu G R. 2002. Role of the ocean in the global mercury cycle[J]. Global Biogeochemical Cycles, 16(4):401-4014
- Mason Robert P, Choi Anna L, Fitzgerald William F, *et al.* 2012. Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications[J]. Environmental Research, 119: 101-117
- Outridge P M, Mason R P, Wang F, *et al.* 2018. Updated global and oceanic mercury budgets for the United Nations global mercury assessment 2018 [J]. Environmental Science & Technology, 52(20): 66-11477
- Selin Noelle E. 2014. Global change and mercury cycling: challenges for implementing a global mercury treaty[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 33(6):1202-1210
- 史长义, 梁萌, 冯斌. 2016. 中国水系沉积物 39 种元素系列背景值[J]. 地球科学, 41(2):234-251
- Sunderland Elsie M, Mason Robert P. 2007. Human impacts on open ocean mercury concentrations[J]. Global Biogeochemical Cycles, 21(4)
- 王雨珊. 2020. 中国七大流域人为净磷输入及河流入海磷通量研究[D].北京:北京林业大学
- 吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 等. 2019. 长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送[J]. 环境科学, 40(11):4900-4913
- 闫海鱼, 冯新斌, 商立海, 等. 2003. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究[J]. 分析测试学报, (5): 10-13
- 闫海鱼. 2005. 环境样品中不同形态汞的分析方法建立与贵州百花湖汞的生物地球化学循环特征的初步研究[D]. 贵阳:中国科学院研究生院(地球化学研究所)
- Zhang Y X, Lyatt J, LuAnne T, *et al.* 2014. Six centuries of changing oceanic mercury[J]. Global Biogeochemical Cycles, 28(11):1251-1261
- 郑晓红. 2012. 地表水中总磷和总氮对藻类生长的影响以及藻类生长对 pH 值和溶解氧含量的影响[J]. 仪器仪表与分析监测, (3):43-45
- 中国河流泥沙公报. 2016—2020. [M].北京:中华人民共和国水利部
- 中华人民共和国农业部. 1988. GB9834-88 土壤有机质测定法[S].北京:中国标准出版社