

黄海-西北太平洋表层海水 Hg 的形态研究

刘诗璇^{1,2}, 刘汝海^{1,2}, 王艳^{1,2}, 马学琳^{1,2}, 张燕燕^{1,2}, 赵津^{1,2}

(1. 中国海洋大学 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 2. 中国海洋大学 海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要:于 2015 年 3 月 29 日至 5 月 6 日乘东方红 2 号从青岛前往西北太平洋, 采用现场测定与室内分析结合的方法分析了黄海到西北太平洋海域表层海水中 Hg 形态及分布特征, 以认识黄海到西北太平洋海水 Hg 的含量及区域 Hg 的迁移。黄海-西北太平洋表层海水中总汞 (THg, total mercury) 变化范围为 0.11 ~ 2.50 ng/L, 平均为 0.75±0.51 ng/L, THg 的含量呈近海高大洋低; 表层海水中活性汞 (RHg, reactive mercury) 范围为 0.10 ~ 1.45 ng/L, 平均为 0.33±0.24 ng/L, RHg/THg 平均为 48.4%, 海水中 RHg 与水温呈显著性正相关 ($r = 0.494 *$, $P = 0.045$); 表层海水中溶解性气态汞 (DGM, dissolved gaseous mercury) 的含量为 11.7 ~ 105.7 pg/L, 平均浓度 39.6±22.9 pg/L。海水中 DGM 与气温呈显著正相关 ($r = 0.633 *$, $P = 0.011$), 与风速呈显著负相关关系 ($r = -0.660 **$, $P = 0.006$)。从黄海到西北太平洋 DGM 含量逐渐升高, 其日变化呈现白天高夜晚低的趋势, 主要受光照的影响。

关键词: 黄海-西北太平洋; THg; RHg; DGM

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2017)03-0392-06

Mercury species in surface water from Yellow Sea to Northwest Pacific Ocean

LIU Shi-xuan^{1,2}, LIU Ru-hai^{1,2}, WANG Yan^{1,2}, MA Xue-lin^{1,2}, ZHANG Yan-yan^{1,2}, ZHAO Jin^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: From March 29, 2015 to May 6, seawater samples were collected from Qingdao to Northwest Pacific Ocean on Dongfanghong 2. Mercury species were determined using the method of in-situ and indoor to study their distribution characteristics. This research will be helpful to understand the concentration of mercury from Yellow Sea to Northwest Pacific Ocean and the migration of mercury in areas. The total mercury (THg) concentration from Yellow Sea to Northwest Pacific Ocean varied from 0.11 ng/L to 2.50 ng/L, with the average of 0.75±0.51 ng/L. THg concentration was high in marginal sea of China and low in ocean. The reactive mercury (RHg) concentration varied from 0.10 ng/L to 1.45 ng/L with the average of 0.33±0.24 ng/L, and the RHg/THg varied from 15.4% to 88.6% with the average of 48.4%. RHg concentration had a positive correlation with water temperature ($r = 0.494 *$, $P = 0.045$). The concentration of dissolved gaseous mercury (DGM) varied from 11.7 pg/L to 105.7 pg/L with the average of 39.6 ± 22.9 pg/L. DGM concentration had a positive correlation with temperature ($r = 0.633 *$, $P = 0.011$) and negative correlation with wind speed ($r = -0.660 **$, $P = 0.006$). DGM concentration increased from Yellow Sea to Northwest Pacific Ocean. Affected by illumination intensity, the measurements showed a noticeable diurnal of DGM with high concentration during daytime and low concentration during nighttime.

Key words: Yellow Sea-North Pacific Ocean; total mercury; reactive mercury; dissolved gaseous mercury

收稿日期: 2016-04-11, 修订日期: 2016-07-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41506128): “光照下近海表层海水中溶解气态汞产生的主要制约因素研究”; 973 国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB953700): “大气物质沉降对海洋氮循环与初级生产过程的影响及气候效应”

作者简介: 刘诗璇 (1990-), 女, 山东聊城人, 硕士, 主要研究方向为环境化学, E-mail: 1012370433@qq.com

通讯作者: 王艳, 讲师, E-mail: yanjane@ouc.edu.cn

Hg 在大气中主要以 Hg^0 的形式存在,相对稳定,它经过大气环流参与全球 Hg 循环,成为全球性污染物。海洋作为大气 Hg 的源与汇,在全球 Hg 生物地球化学循环中发挥着重要的作用^[1-2]。Hg 在水体中以各种各样的形式存在,如 Hg^0 、 Hg^{2+} 、 $Hg(OH)_n$ 、 $HgCl_n$ 、 HgO 、 HgS 、 CH_3Hg^+ 、 $CH_3Hg(OH)$ 、 $(CH_3Hg)_2S$ 、 $CH_3Hg(SR)$ 及 CH_3HgCl 等^[3]。根据自然水体中 Hg 存在和实验操作方式,Hg 的化学形态又分为总汞 (THg)、溶解性气态汞 (DGM)、活性汞 (RHg)、甲基汞 (CH_3Hg)、二甲基汞 ($(CH_3)_2Hg$) 等。水体中的 THg 一般指的是各种形态的 Hg 的总含量,自然水体中 THg 的浓度普遍低于 5 ng/L ^[4]。DGM 的主要存在形式为 Hg^0 ,在水中的含量一般低于 0.2 ng/L ^[5],可以与大气中 Hg^0 进行交换。RHg 通常以 Hg^{2+} 形式存在,具有生物可利用性,能够被光还原为 Hg^0 ,也可以被微生物甲基化形成甲基汞。水体中的有机汞主要指的是甲基汞与二甲基汞,甲基汞性质较稳定,而二甲基汞因易挥发,容易分解,多在深层海水中才能检测得到^[3]。近海与大洋海水在盐度、悬浮物、浮游生物、营养盐等生物化学性质差别较大,可能影响到 Hg 的形态并进一步影响 Hg 的迁移和转化。近年来,许多海区对水体中各形态 Hg 进行了研究^[6-9],但是目前大多数 Hg 的观测集中在大陆及近海,对于从黄海、东海到西太平洋海水 Hg 的调查研究还很少见。本研究在 3 月 29 日~5 月 06 日期间测定了从中国近海到西北太平洋表层海水中 Hg 的形态,将有助于认识中国近海-西太平洋海水 Hg 形态的变化,为认识 Hg 的区域循环有重要作用。

1 材料与方 法

1.1 样品的采集

于 2015 年 3 月 29 日至 5 月 6 日乘科考船东方红 2 号从青岛出发,前往西北太平洋进行走航观测,途经黄海、东海、北菲律宾海、西北太平洋,航线如图 1 所示。

根据站位采样海水样品(采样时间多集中于 12 00~18 00),采样时用海水充分润洗采样器,样品转移到清洁聚四氟乙烯周转瓶内,在船上实验室测定 RHg 与 DGM。另取 250 mL 海水放入聚四氟乙烯瓶,加入 2 mL 的 1:1 HNO_3 酸化,瓶内装满不留空气,双层塑料自封袋密封保存。分别于

2015 年 4 月 5 日,4 月 10 日,4 月 25 日在 D1 ($25.17^\circ\text{N}, 134.07^\circ\text{E}$)、D2 ($29.88^\circ\text{N}, 146.93^\circ\text{E}$)、D3 ($37.94^\circ\text{N}, 147.00^\circ\text{E}$) 进行 DGM 连续测定,监测时间段介于 10 00~22 00,每隔 2 h 观察一次。

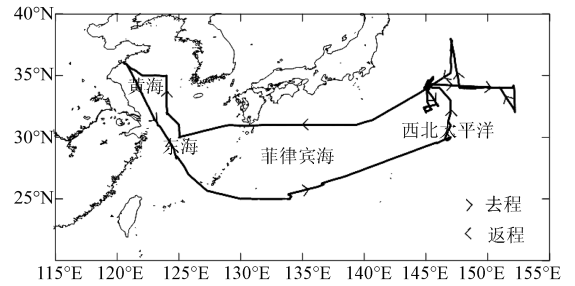


图 1 黄海-西北太平洋走航路线

Fig. 1 Cruise track from Yellow Sea to Northwest Pacific Ocean

1.2 样品的分析

THg,采用金汞齐富集冷蒸气原子荧光光谱法测定(引用美国 EPA1631 方法进行^[10]),取酸化水样于样品瓶内,加入溴化剂氧化 24 h,氧化结束后加入盐酸羟胺与氯化亚锡溶液,用原子荧光光谱仪(Brookstrand Lab, Merx-T)自动测定其含量,此方法的检出限为 0.03 ng/L 。

RHg,采用现场测定,取定量海水到鼓泡瓶中,加入氯化亚锡溶液,用无汞氩气鼓吹 20 min,将 Hg 富集在金沙管上,然后热解析冷原子荧光光谱仪(Brookstrand Lab, Model III)测定。

DGM,采用现场预富集的方法进行测定,将海水转移至鼓泡瓶中,用无汞氩气以 $300\sim 400\text{ mL/min}$ 的流量鼓吹 20 min,将 Hg 富集在金沙管上,然后热解析冷原子荧光光谱仪测定。

1.3 质量控制

由于海水中 Hg 的含量很低,参考美国 EPA1631 水中 THg 测定方法,聚四氟乙烯样品瓶在 65°C 4 mol/L HCl 浸泡 12 h,然后在 65°C 1% 的 HCl 浸泡 12 h,去离子水冲洗干净,样品瓶装满 0.04% HCl 的去离子水,塑料自封袋密封备用。每批样品分析过程附带 2 个试剂空白,以检查试剂的纯度及其对分析结果的影响程度;共采集 8 个平行样,相对标准偏差均 $<5\%$;加标回收率为 92%。

2 结果与讨论

2.1 THg

黄海-西北太平洋表层海水中 THg 的变化范

围为 0.11 ~ 2.50 ng/L, 平均浓度为 0.75 ± 0.51 ng/L, 黄海-西北太平洋 THg 的浓度水平与其他海域的对比如表 1 所示, 其浓度与黑海 (0.32 ~ 2.08 ng/L)^[11] 等比较接近, 高于太平洋背景 (0.23 ± 0.17 ng/L)^[12], 地中海 (0.29 ± 0.08 ng/L)^[8] 等海域, 但是明显低于近海 THg 的浓度, 如黄海 (1.69 ± 0.35 ng/L)^[13], 东海 (1.45 ± 0.62 ng/L)^[14], 南海 (1.2 ± 0.3 ng/L)^[7] 等。

海域不同, THg 的浓度也不相同 (表 2), 其中黄海与其他海域, 东海与其他海域, 黄海与东海之间差异性显著。表层海水中 THg 的空间分布如图 2 所示, 整体 THg 分布呈近海高远海低的趋势, 靠近长江三角洲附近 THg 的浓度较高, 随后开始逐渐下降, 到西北太平洋远海区域 THg 浓度水平较低, 且变化不大, 在返程经过日本南部沿海附近时, THg 浓度也呈现出较高的水平。通常,

表 1 黄海-西北太平洋 THg、RHg、DGM 含量与其他海域的对比

Tab. 1 Comparisons of THg, RHg, DGM between Yellow Sea-Northwest Pacific and other oceans

时间	海域	THg/ng · L ⁻¹	RHg/ng · L ⁻¹	DGM/pg · L ⁻¹	来源
2015-03 ~ 2015-05	黄海-西北太平洋	0.75 ± 0.51	0.33 ± 0.24	39.64 ± 22.93	本研究
1999	大西洋	0.5 ~ 0.6	0.34	—	[6]
2007-08	南海	1.2 ± 0.3	—	36.5 ± 14.9	[7]
2009-09	地中海	0.29 ± 0.08	0.16 ± 0.06	30 ± 22	[8]
2008	黑海	0.32 ~ 2.08	—	—	[11]
2002	北太平洋	0.23 ± 0.17	—	—	[12]
2010-07	黄海	1.69 ± 0.35	1.08 ± 0.28	63.9 ± 13.7	[13]
2013	东海	1.45 ± 0.62	—	60.1 ± 17.6	[14]
1995 ~ 1997	长岛湾	0.46 ~ 3.98	0.26 ~ 0.90	8 ~ 110	[15]
1998	波罗的海	—	—	18	[16]
1998	瑞典沿岸	—	—	40 ~ 100	[16]

表 2 黄海-西北太平洋不同海域 THg、RHg、DGM 含量

Tab. 2 Concentrations of THg, RHg, DGM in different oceans

海区	黄海	东海	北菲律宾海	西北太平洋
THg/ng · L ⁻¹	1.67 ± 0.63 ^a	1.22 ± 0.66 ^b	0.63 ± 0.23 ^c	0.45 ± 0.17 ^c
RHg/ng · L ⁻¹	0.57 ± 0.52 ^a	0.55 ± 0.43 ^a	0.27 ± 0.09 ^b	0.23 ± 0.09 ^b
DGM/pg · L ⁻¹	21.1 ± 7.8 ^a	32.7 ± 26.5 ^{ab}	38.0 ± 25.4 ^{ab}	47.1 ± 19.5 ^{bc}

注: 采用 Duncan's multiple range text 方法分析, 上标中不同字母表示显著性差异 ($P < 0.05$)

2.2 RHg

黄海-西北太平洋表层海水中 RHg 浓度为 0.10 ~ 1.45 ng/L, 平均浓度为 0.33 ± 0.24 ng/L。海水中 RHg 浓度与开阔性海域如大西洋 (0.34 ng/L)^[6] 接近, 高于地中海 (0.16 ± 0.06 ng/L)^[8], 但明显低于黄海 (1.08 ± 0.28 ng/L) 沿海地区^[13]。黄海-西北太平洋 RHg 与 THg 之间具有极显著相

Hg 进入海洋环境中的途径主要包括: 大气干湿沉降、陆地径流/污水输入、深层海水/沉积物的输送、海上活动等。在去程中, 北方采暖期还未结束, 燃煤等产生的污染物可以导致大气中 Hg 含量的升高, 大气中的 RHg 与 PHg 因具有较高的水溶性与表面反应速率, 沉降到表层海水, 引起海水中 THg 浓度升高, 长江三角洲附近等沿海地区经济发达, 陆源污染物的排放, 导致东海表层海水中 Hg 的浓度升高。此外, 在日本南部沿海附近, 由于陆地输入和人为干扰等因素导致 THg 浓度偏高, 这与 Laurier 等人^[11] 对北太平洋表层海水中 THg 的研究比较一致, Laurier 等人发现, 由于受当地污染源影响, THg 浓度的最高值出现在日本沿海附近, 偏远海域 THg 的浓度也随之降低。因此, 表层海水中 THg 的分布在近海较高, 而在西北太平洋远海区域, 受到人为干扰较小, THg 浓度较低。

关性 ($r = 0.899 **$, $P = 0.000$), 说明海水中 RHg 的含量与 THg 含量关系密切, 是 THg 的重要组成部分。整体水平上黄海-西北太平洋 RHg 由近海到远洋逐渐降低, 与 THg 的变化趋势一样, 且黄海、东海与菲律宾海、西北太平洋之间差异性显著 (表 2)。

黄海-西北太平洋表层海水中 RHg 与 THg 比

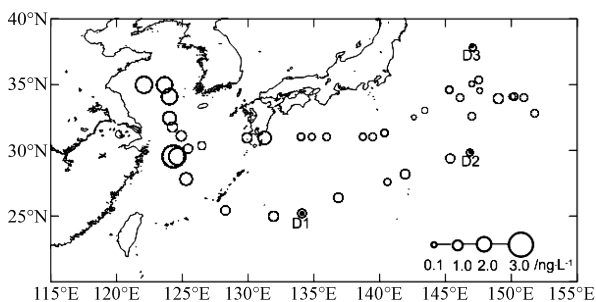


图2 黄海-西北太平洋 THg 的空间分布

Fig.2 Spatial distribution of THg in Yellow Sea-Northwest Pacific Ocean

值介于 15.4% ~ 88.6% 之间,平均值为 48.4%,略低于 Ci 等人^[13]对黄海近岸的研究结果(63.9%),Mason 等人^[6]发现大西洋 RHg/THg 大约为 60%,Horvat 等人^[15]对地中海的研究结果为 57%。但明显高于 Lacerda 等人^[17]对里约热内卢沿岸湖水的测定值(0.4% ~ 1.7%),以及 Rolfhus 等人^[15]对长岛湾的测定结果(20%)。由于海水生态系统中 RHg 被认为是参与 Hg 的生物地球化学转化的重要组成部分(如 Hg⁰的减少与甲基化过程),较高水平 RHg 与 THg 比值反映了 Hg 循环在海洋中具有更高的活力。造成这种现象的原因一方面与海水中盐度有关,Conaway 等人^[18]发现海水中的氯化物可以使无机复合物占据主导地位。另外还与 DOC 浓度有关,DOC 的螯合物以及含硫海洋有机质能够与 Hg²⁺结合,从而控制 Hg 的还原性^[15]。

研究表明环境因素可以显著的影响表层海水中 RHg 的含量^[19]。黄海-西北太平洋表层海水中 RHg 与水温呈显著性正相关($r=0.494^*$, $P=0.045$)。其原因主要有以下两方面:首先,温度的增加可以导致与无机或有机配位体结合的 Hg²⁺被释放出来;其次,可能受到光照的间接影响,温度在一定程度上能够反映太阳辐射的强弱,Krabbenhoft 等人^[20]指出光的氧化还原过程可以影响 RHg 的含量,光照下会增加吸附 Hg 的不稳定性,而夜间则吸附作用占主导地位。

2.3 黄海-西北太平洋表层海水中的 DGM

黄海-西北太平洋表层海水中 DGM 的含量为 11.7 ~ 105.7 pg/L,平均值为 39.6 ± 22.9 pg/L。与南海(36.5 ± 14.9 pg/L)^[7]等地比较接近,高于地中海(30 ± 22 pg/L)^[8],波罗的海(18 pg/L)^[16]等地,明显低于一些沿海区域如黄海(63.9 ± 13.7

pg/L)^[13],瑞典沿海(40 ~ 100 pg/L)^[16]等。黄海-西北太平洋表层海水中 DGM 占 THg 的比值约为 8.06%,这个比率要高于 Ci 等人对黄海(3.6%)等^[13]近岸海域的研究,但低于一些远海如地中海(20%)^[21]。

黄海-西北太平洋 DGM 的不同海域空间分布情况如表 2 所示,黄海、东海、北菲律宾海、西北太平洋 DGM 含量分别为 21.1 ± 7.8 , 32.7 ± 26.5 , 38.0 ± 25.4 , 47.1 ± 19.5 pg/L。黄海与西北太平洋之间差异性显著,且整体呈由近海到远洋逐渐上升的趋势。海水中 DGM 的主要形式为 Hg⁰,其产生途径有很多种,现场实验或室内模拟实验表明 DGM 的产生受一系列非生物因素(光照、风速、盐度等)的影响^[22-25],其中光照^[24-25]占据主导地位。气温的变化在一定程度上也反映了光照强度的变化,将 DGM 与气温进行相关性分析(图 3),发现黄海-西北太平洋表层海水中 DGM 与气温呈显著性正相关($r=0.633^*$, $P=0.011$)。光致还原反应对海洋表层 DGM 的产生起着至关重要的作用,光照条件下海水中的 RHg 可以被光还原为 DGM,气温越高,光致还原反应速率越快,DGM 生成量也就越多。因此,导致 DGM 含量近海低远洋高的原因主要有以下两点:首先,从黄海到西北太平洋气温逐渐升高(8 ~ 25°C),海水中光致还原反应速率加快,DGM 生成量也就随之增多;其次,从近海到大洋海水中颗粒物减少,使光化学反应的强度增大,马学琳等^[25]研究认为水中颗粒物降低了海水中 Hg 的光还原速率。

此外,黄海-西北太平洋表层海水中 DGM 还受其他非生物因素的影响。将 DGM 与风速进行相关性分析(图 3),结果表明二者呈显著负相关($r=-0.660^{**}$, $P=0.006$),这与 Ci 等人^[13]在黄海研究结果一致,风能够促使水体中的 Hg 向大气中释放,风速越大,海洋边界层混合强烈,DGM 的浓度降低。DGM 与盐度呈负相关($r=-0.235$, $P=0.794$),但相关性并不显著。总的来说,表层海水中 DGM 的浓度受其释放与沉降双重作用的影响,不同的环境因素,如太阳辐射、风速、水的混合运动以及化学反应速率等均可以在短时间内改变表层海水中 DGM 浓度水平,从而影响到 DGM 的空间分布规律。许多现场测量数据对海洋环境中 DGM 的空间分布都有所描述^[26-28],Ci 等人^[13]对黄海夏季航程研究中发现沿海 DGM 浓度

要高于远海, Kotnik 等人^[21]对地中海 DGM 的研究中发现 DGM 的空间分布无明显规律。

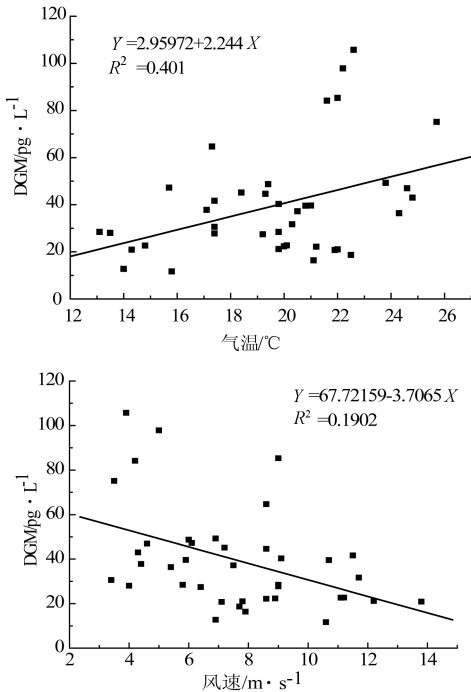


图3 黄海-西北太平洋 DGM 与气温、风速的相关性

Fig. 3 Correlations between DGM and temperature, wind speed in Yellow Sea-Northwest Pacific Ocean

在黄海-西北太平洋走航过程中,在3个连续站点 D1、D2、D3 (图2)分析了 DGM 的日变化特征,其表层海水中 DGM 的时间分布特征如图4所示。D1 站点表层海水中 DGM 的浓度范围为 36.6 ~ 120.1 pg/L,平均值为 66.9 pg/L,其 DGM 变化趋势为先逐渐上升,在 12:30 左右达到最高值,之后开始下降,18:15 左右达到最低值,之后趋于平缓。D2 站点 DGM 的浓度变化范围为 13.7 ~ 100.4 pg/L,平均值为 63.5 pg/L, DGM 在 10:15 达到最高值,之后大幅度下降,20:15 下降到最低值,然后稍有升高。D3 站点 DGM 的浓度变化范围为 23.5 ~ 58.3 pg/L,平均值为 44.7 pg/L, DGM 在 12:30 左右出现最大峰值,然后缓慢下降,22:15 左右达到最低值。整体来看, DGM 变化趋势一般为先上升后下降,最大值出现在正午,然后逐渐开始下降。研究表明 Hg^{2+} 的光致还原反应是海水中 DGM 的主要来源,其中紫外辐射在光致还原反应中起着重要的作用^[22],光照强时, Hg^{2+} 转化为 Hg^0 的速率较快,相应的海水中 DGM 浓度升高,反之 DGM 浓度降低。D3 站点 DGM 的变化幅度相对于 D1、D2 较小,主要因为采样当天

为阴天,光致还原反应速率较小,从而影响到日变化。不同海域控制表层海水中 DGM 浓度的因素比较复杂,许廖奇^[9]在研究胶州湾时同样也发现,表层海水中 DGM 含量白天升高,晚上降低,呈现出明显的昼夜变化特征,而 Soerensen 等人^[29]对西大西洋表层海水中 DGM 的日变化研究中却没有发现明显的昼夜变化特征,可能受到较高风速的影响,远海中较高的风速可以通过加强海洋湍流作用促进海气界面 Hg 的交换,从而导致表层海水中 DGM 浓度的降低,影响其日变化特征。

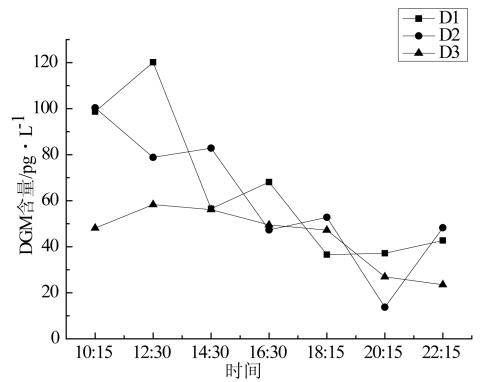


图4 黄海-西北太平洋 DGM 日变化特征

Fig. 4 Daily variation of DGM in Yellow Sea-Northwest Pacific Ocean

3 结论

(1) 黄海-西北太平洋表层海水中 THg 的变化范围为 0.11 ~ 2.50 ng/L,平均浓度为 0.75 ± 0.51 ng/L。表层海水中 THg 的分布一般近海较高,而由于远海较少受到人为干扰,THg 的浓度较低。

(2) 表层海水中 RHg 浓度为 0.10 ~ 1.45 ng/L,平均浓度为 0.33 ± 0.24 ng/L,表层海水中 RHg 与 THg 比值介于 15.4% ~ 88.6% 之间,平均值为 48.4%,较高水平 RHg 与 THg 比值反映了海洋中具有更高的活性。此外,由于受温度与光照条件的影响,黄海-西北太平洋表层海水中 RHg 与水温呈显著性正相关 ($r=0.494^*$, $P=0.045$)。

(3) 海水中 DGM 的含量为 11.7 ~ 105.7 pg/L,平均值为 39.6 ± 22.9 pg/L。海水中 DGM 与气温呈显著正相关 ($r=0.633^*$, $P=0.011$),与风速呈极显著负相关 ($r=-0.660^{**}$, $P=0.006$)。DGM 受太阳辐射与近海颗粒物的影响, DGM 含量近海低大洋高, DGM 白天高夜晚低,主要受光照和温度的影响。

参考文献:

- [1] FITZGERALD W F, LAMBORG C H, HAMMERSCHMIDT C R. Marine biogeochemical cycling of mercury [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 641-662.
- [2] MASON R P, CHOI A L, FITZGERALD W F, et al. Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications [J]. *Environmental Research*, 2012, 119: 101-117.
- [3] 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 等. 环境汞污染 [J]. *化学进展*, 2009, 21(2/3): 436-457.
- [4] BLOOM N S, MORETTO L M, SCOPECE P, et al. Seasonal cycling of mercury and monomethylmercury in the Venice Lagoon (Italy) [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 91(1/2/3/4): 85-99.
- [5] HE T R, FENG X B, GUO Y N, et al. The impact of eutrophication on the biogeochemical cycling of mercury species in a reservoir: a case study from Hongfeng Reservoir, Guizhou, China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 154(1): 56-67.
- [6] MASON R P, SULLIVAN K A. The distribution and speciation of mercury in the South and Equatorial Atlantic [J]. *Deep Sea Research II: Topical Studies in Oceanography*, 1999, 46(5): 937-956.
- [7] FU X W, FENG X B, ZHANG G, et al. Mercury in the marine boundary layer and seawater of the South China Sea: concentrations, sea/air flux, and implication for land outflow [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115(D6): D06303.
- [8] HORVAT M, KOTNIK J, LOGAR M, et al. Speciation of mercury in surface and deep-sea waters in the Mediterranean Sea [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(S1): 93-108.
- [9] 许廖奇. 胶州湾海水汞的形态及释放通量研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [10] EPA 821/R-02-019, Method 1631, revision E; mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry [S].
- [11] LAMBORG C H, YIĞİTERHAN J O, FITZGERALD W F, et al. Vertical distribution of mercury species at two sites in the Western Black Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2008, 111(1/2): 77-89.
- [12] LAURIER F J G, MASON R P, GILL G A, et al. Mercury distributions in the North Pacific Ocean-20 years of observations [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 90(1/2/3/4): 3-19.
- [13] CI Z J, ZHANG X S, WANG Z W, et al. Distribution and air-sea exchange of mercury (Hg) in the Yellow Sea [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(6): 2881-2892.
- [14] WANG C J, CI Z J, WANG Z W, et al. Air-sea exchange of gaseous mercury in the East China Sea [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 212: 535-543.
- [15] ROLFHUS K R, FITZGERALD W F. The evasion and spatial/temporal distribution of mercury species in Long Island Sound, CT-NY [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(3): 407-418.
- [16] GÅRDFELDT K, FENG X B, SOMMAR J, et al. Total gaseous mercury exchange between air and water at river and sea surfaces in Swedish coastal regions [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(17): 3027-3038.
- [17] LACERDA L D, GONÇALVES G O. Mercury distribution and speciation in waters of the coastal lagoons of Rio de Janeiro, SE Brazil [J]. *Marine Chemistry*, 2001, 76(1/2): 47-58.
- [18] CONAWAY C H, SQUIRE S, MASON R P, et al. Mercury speciation in the San Francisco Bay estuary [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 80(2/3): 199-225.
- [19] LINDBERG S E, BROOKS S, LIN C J, et al. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the arctic troposphere at polar sunrise [J]. *Environment Science & Technology*, 2002, 36(6): 1245-1256.
- [20] KRABBEHOFT D P, HURLEY J P, OLSON M L, et al. Diel variability of mercury phase and species distributions in the Florida Everglades [J]. *Biogeochemistry*, 1998, 40(2/3): 311-325.
- [21] KOTNIK J, HORVAT M, TESSIER E, et al. Mercury speciation in surface and deep waters of the Mediterranean Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2007, 107(1): 13-30.
- [22] AMYOT M, GILL G A, MOREL F M M. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(12): 3606-3611.
- [23] ROLFHUS K R, FITZGERALD W F. Mechanisms and temporal variability of dissolved gaseous mercury production in coastal seawater [J]. *Marine Chemistry*, 2004, 90(1/2/3/4): 125-136.
- [24] LANZILLOTTA E, CECCARINI C, FERRARA R. Photo-induced formation of dissolved gaseous mercury in coastal and offshore seawater of the Mediterranean basin [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 300(1/2/3): 179-187.
- [25] 马学琳, 刘汝海, 魏莱, 等. 紫外光对冬季近岸海水中溶解性气态汞产生的影响 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35(11): 3462-3467.
- [26] ANDERSSON M E, GÅRDFELDT K, WÄNGBERG I, et al. Seasonal and daily variation of mercury evasion at coastal and offshore sites from the Mediterranean Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2007, 104(3/4): 214-226.
- [27] WHALIN L, KIM E H, MASON R. Factors influencing the oxidation, reduction, methylation and demethylation of mercury species in coastal waters [J]. *Marine Chemistry*, 2007, 107(3): 278-294.
- [28] TSENG C M, LAMBORG C H, HSU S C. A unique seasonal pattern in dissolved elemental mercury in the South China Sea, a tropical and monsoon-dominated marginal sea [J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 40(1): 167-172.
- [29] SOERENSEN A L, MASON R P, BALCOM P H, et al. Drivers of surface ocean mercury concentrations and air-sea exchange in the West Atlantic Ocean [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(14): 7757-7765.