

东海夏季溶解气态汞和活性汞分布特征及控制因素

程国益^{1,2}, 陈路锋³, 刘畅¹, 李雁宾^{1,2}

(1.中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2.中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 3.江汉大学 环境与健康研究院, 湖北 武汉 430056)

摘要:于 2018 年 6 月在东海开展航次调查, 测定了水体中溶解气态汞 (dissolved gaseous mercury, DGM)、活性汞 (reactive Hg, RHg)、总汞 (total Hg, THg) 及溶解态汞 (dissolved Hg, DHg) 浓度, 探究了夏季东海水体中 DGM 和 RHg 的分布特征及其控制因素。结果表明, 东海水体 DGM 和 RHg 浓度分别为 151.3 ± 75.9 pg/L 和 0.8 ± 0.7 ng/L, DGM/THg、DGM/RHg 和 RHg/THg 比例分别为 $(4.5 \pm 2.5)\%$ 、 $(26.7 \pm 15.0)\%$ 和 $(21.6 \pm 14.8)\%$ 。与其他海洋体系相比, 东海水体中 DGM 和 RHg 浓度显著高于多数大洋水体, 低于或接近其他近海报道结果。空间分布上, 东海水体 DGM 和 RHg 均呈现出相对复杂的分布趋势, 在近岸浅层水、外海浅层及深层水中均存在明显的高值区, 可能受陆源输入和原位生成/去除过程共同控制。垂直分布上, 底层水中 DGM 和 RHg 浓度相对较低, 其他水层无显著差异。不同水层 THg 和 DHg 调查数据显示东海底层水中虽然 THg 浓度最高, 但 DHg 相对其他水层浓度略低, 这可能是导致底层水中 RHg 和 DGM 较低的主要原因。Spearman 相关性分析和多元回归分析结果表明, RHg 浓度和溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 含量是影响海水中 DGM 浓度的关键控制因素, 而 DO 含量是影响海水中 RHg 浓度的关键控制因素。

关键词:溶解气态汞; 活性汞; 空间分布; 控制因素; 东海

中图分类号: 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(\$article_year)00-0001-08

Distribution of dissolved gaseous mercury and reactive Hg and their controlling factors in the East China Sea in summer

CHENG Guo-yi^{1,2}, CHEN Lu-feng³, LIU Chang¹, LI Yan-bin^{1,2}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3.Institute of Environment and Health, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

Abstract: Dissolved gaseous mercury (DGM), reactive Hg (RHg), total Hg (THg) and dissolved Hg (DHg) concentrations were analyzed in the seawater of the East China Sea (ECS) during a cruise in June 2018. The distribution patterns of DGM and RHg and their controlling factors in the East China Sea (ECS) were investigated. The concentrations of DGM and RHg in the seawater were determined to be 151.3 ± 75.9 pg/L and 0.8 ± 0.7 ng/L, respectively. The ratios of DGM/THg, DGM/RHg and RHg/THg were calculated to be $(4.5 \pm 2.5)\%$, $(26.7 \pm 15.0)\%$ and $(21.6 \pm 14.8)\%$, respectively. DGM and RHg concentrations in the ECS water were significantly higher than that in most open oceans, but lower than or comparable to that reported in most coastal seas. Both DGM and RHg in the seawater presented a complicated spatial distribution pattern, with

收稿日期: 2019-04-24, 修订日期: 2019-06-17

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项项目 (201762031, 201841008); 国家重点研发项目 (2016YFA0601300)

作者简介: 程国益 (1993-), 男, 河南偃师人, 硕士, 主要从事中国近海溶解气态汞分布特征及控制因素研究, E-mail: Cgy1275718309@163.com

通讯作者: 李雁宾, 教授, E-mail: liyanbin@ouc.edu.cn

high concentration areas located in both nearshore shallow seawater, and offshore shallow and deep seawater. These results indicate that both species of Hg may be controlled by both the terrestrial input and *in situ* production/removal processes. As for the vertical distribution, the concentrations of DGM and RHg in the bottom seawater were observed to be the lowest, while comparable concentrations were observed at all the other sampling layers. Although highest THg concentration was observed in the bottom seawater of the ECS, DHg concentrations in the bottom seawater were slightly lower than those at the other layers. This may be a reasonable explanation of the lower RHg and DGM concentrations in the bottom water. Spearman' correlation and multiple regression analyses suggest that RHg and dissolved oxygen (DO) concentrations may be the major controlling factors for DGM in the seawater, while RHg in the seawater may be controlled by DO.

Key words: dissolved gaseous mercury; reactive Hg; spatial distribution; controlling factor; East China Sea

汞(Hg)是一种全球性的持久性有毒金属污染物。环境中 Hg 的来源主要包括自然活动(地热活动、水体及土壤/沉积物的再释放等)和人为排放(燃料燃烧、手工业及工业生产活动、采矿、冶炼等)^[1]。排放至大气中的零价汞(elemental Hg, Hg⁰)因其具有较长的停留时间(0.5~2 a)^[2],且能够在大气环流的作用下进行长距离的传输^[3],使得局部的 Hg 污染也影响到全球环境。排放到环境中的无机 Hg 在水环境中也可以被转化为毒性高、易富集的甲基汞(methylmercury, MeHg),从而对人体和生态系统造成健康风险^[4]。溶解气态汞(dissolved gaseous mercury, DGM)是参与海-气界面 Hg 交换的主要 Hg 形态,在海洋 Hg 循环中具有重要作用^[2,4]。2018 年 UNEP 报告显示,每年约有 2900~4000 t 的 Hg⁰ 从海洋中挥发进入大气^[1]。海水 DGM 再释放过程也是减少海洋中 Hg 赋存量的一个重要途径,能显著降低表层水中 Hg 的水平^[4]。此外,水体中 DGM 的还原生成也会降低海水中溶解态二价汞(divalent Hg, Hg²⁺)的水平,抑制 MeHg 的生成,进而降低海洋中 Hg 的生态风险^[2,4]。水环境中的 DGM 主要来源于生物/非生物 Hg 的还原和去甲基化过程^[4-6],受 Hg²⁺浓度^[5-6]、溶解氧(dissolved oxygen, DO)^[7]、光照^[5,8]、悬浮颗粒物^[8-9]等因素的影响。海水中并非所有的 Hg²⁺都可被还原和甲基化^[4]。Amyot 等研究发现活性汞(reactive Hg, RHg)(主要为溶解态、胶体态的 Hg²⁺)是参与 Hg 还原、甲基化等过程的主要 Hg 形态^[5]。Ci 等研究发现水体中较高的 RHg 浓度和 RHg 占总汞(total Hg, THg)的比例能够促进海水中 Hg 的还原过程^[3]。

东海是中国重要的陆架边缘海,是连接黄海与西太平洋的重要枢纽。受沿岸地区工业生产、人为活动及河流输入的影响,每年有大量的含 Hg 污染物排放进入东海,据 Liu 等估算,长江等河流每年输入到东海中的 Hg 总量高达 144 t,占中国近海 Hg 入海总量的 61%^[10]。目前关于东海 Hg 循环已有一些相关研究,主要集中在水体、沉积物中 THg、MeHg 分布及控制因素^[11]、表层水中 DGM 分布特征、影响因素及 DGM 海-气交换过程(速率、通量)等^[12]。例如,刘畅等研究了夏、秋季节东海水体、沉积物中 THg、MeHg 的时空分布,探究了其控制因素,并初步探讨了东海水团混合过程对近海 Hg 分布的影响^[11]。Wang 等测定了东海表层水中 DGM 浓度、海-气交换通量,并探讨了环境因素对 DGM 分布的影响^[12]。然而,目前对于东海水体中 RHg 以及深层水中 DGM 的分布特征及控制因素还缺乏相关研究,一定程度上限制了对东海水体中 Hg 循环过程的理解和认识。本研究于 2018 年夏季在东海开展了一次航次调查,测定了水体中 DGM、RHg、THg 和溶解态汞(dissolved Hg, DHg)浓度及相关的环境参数,探究了东海水体中 DGM 和 RHg 的分布特征,并通过 Spearman 相关性分析和多元回归分析识别了可能影响东海水体中 DGM 和 RHg 分布的关键控制因素。

1 材料与方法

1.1 采样

2018 年 6 月搭载“东方红 2”科考船在东海进行了现场调查,使用 Niskin(24×12 L)采水器

(General Oceanics, USA) 在 44 个站位分别采集了表层(0~3 m)、10 m 层、30 m 层、50 m 层、75 m 层和底层海水, 采样站位如图 1 所示。C1-C4 和 J1-J3 位于黄海, TW1-TW3 位于台湾海峡, 其余采样站位均位于东海。采水器打上水后, 立即将 2 L 海水缓慢转移至用酸洗净的硼硅玻璃瓶中, 直至顶空, 用于现场测定 DGM^[13]。将 100 mL 未过滤海水转移至 150 mL 的硼硅玻璃气泡瓶中, 用于现场测定 RHg。向未过滤海水(35 mL)中加入一定体积的 HCl 至 0.5%(v/v), 用于测定 THg。另一份海水样品(35 mL)经 0.40 μm 聚碳酸酯膜(德国 Merck 公司)过滤, 加入 HCl(0.5%(v/v)), 用于测定 DHg, 于 -20 °C 冷冻保存。

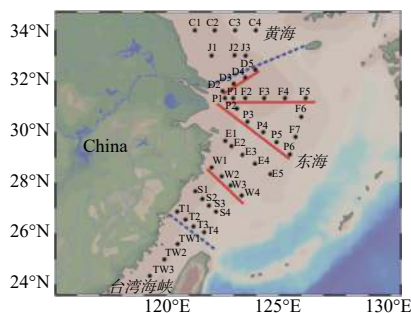


图 1 2018 年夏季东海航次采样站位

Fig. 1 Sampling stations in the ECS in summer 2018

1.2 水体中溶解气态汞、活性汞和总汞的测定
 水体中 DGM 的测定主要参照 Tseng 的方法^[13]。现场采样后, 立即将 2 L 海水转移至 2.5 L 的气泡瓶(包裹铝箔纸)中, 通高纯氮气(600 mL/min)吹扫 20 min, 金管取下后用氮气继续吹 5 min 使其干燥。捕集在金管的 Hg 在 500 °C 下热解析后, 采用冷原子荧光仪检测(MODEL III, 美国 Brooks Rand 公司)。

水体中 RHg 的测定基于 Dalziel 的方法^[14]。现场采样后, 立即向海水(100 mL)中加入 0.5 mL 的 HCl 和 0.5 mL 20%(w/v)的 SnCl₂(将所有的 Hg²⁺还原为 Hg⁰), 通高纯氮气(350±50 mL/min)吹扫 20 min, 金管取下后用氮气继续吹 5 min 使其干燥。捕集在金管的 Hg 在 500 °C 下热解析后, 采用冷原子荧光仪检测。

水体中 THg、DHg 的测定采用美国 EPA 1631 E 的方法。向 25 mL 未过滤/过滤的海水中加入 125 μL 的 BrCl, 消解 12 h 以上, 随后加入 62.5 μL

的 NH₂OH·HCl 除去多余的 BrCl, 最后加入 125 μL 20%(w/v)的 SnCl₂ 将 Hg²⁺还原为挥发态的 Hg⁰, 利用汞自动分析仪(Brooks Rand Lab., Seattle, WA, USA)测定海水中 THg、DHg 含量。

1.3 质量控制

DGM 和 RHg 测定的方法空白分别为 1.6~2.7 pg/L 和 0.1~0.2 ng/L, 检出限分别为 1.2 pg/L 和 0.1 ng/L。THg、DHg 测定中, 为保证数据质量, 每批样品(20 个)加做两个方法空白、两个加标回收以及随机选择一个样品测定 3 次估算重现性。THg 和 DHg 测定的方法空白为 0.3~0.4 ng/L, 符合 EPA 测定要求(<0.5 ng/L), 检出限为 0.2 ng/L。THg 和 DHg 测定中的加标回收率为 90%~116%, 随机挑选的 3 个平行样的相对标准偏差(RSD)为 2.7%~9.3%, 符合 EPA 测定要求(回收率为 70%~130%, RSD<15%)。

1.4 数据处理

平面分布、垂直分布采用(Ocean Data View, AWI, Germany)绘制。Spearman 相关性分析(用来检验 DGM、RHg 与环境参数的相关性是否显著)、多元回归分析(用来识别影响 DGM、RHg 分布的主要控制因素)和 one-way ANOVA 检验(用来检验不同水层中 DGM、RHg 浓度是否存在显著性差异)使用 SPSS 16.0 (SPSS Inc., Chicago, IL)软件完成。Spearman 相关性分析和多元回归分析中对 DGM、RHg 数据进行了对数转置以满足正态分布。

2 结果与讨论

2.1 东海水体中活性汞浓度的平面分布特征

夏季东海航次, RHg 的平均浓度为 0.8±0.7 ng/L(<0.2~2.7 ng/L)。东海水体中 RHg 占 THg 的比例(RHg/THg%)为(21.6±14.8%)(5.7%~48.0%)(表 1)。与其他海洋体系相比, 东海水体中 RHg 浓度显著高于多数大洋水体(如地中海^[15]、大西洋^[16]等), 而与其他近海报道结果相当(如长岛^[9]、黄海^[17]等)。东海水体中 RHg/THg% 明显低于大洋水体(如大西洋^[16]等), 而与近海报道结果相当(如长岛^[9]、黄海^[17]等)。近海水体中悬浮颗粒物含量较高(刘畅等测定的夏季东海水体中悬浮颗粒物浓度为 5.4±5.8 mg/L(0.6~

表 1 东海水体中 DGM 和 RHg 浓度、DGM/THg% 和 DGM/RHg% 以及 RHg/THg% 与其他海洋体系的比较

Tab.1 Comparisons of DGM and RHg concentrations, DGM/THg%, DGM/RHg% and RHg/THg% in the ECS water with other marine systems

海洋体系	DGM/pg·L ⁻¹	RHg/ng·L ⁻¹	DGM/THg/(%)	DGM/RHg/(%)	RHg/THg/(%)	参考文献
大洋						
地中海(夏)	50±24	0.05±0.07	20.0	96.1	—	[15]
东-地中海(夏)	42.2	—	—	—	—	[7]
西-地中海(夏)	17.6	—	—	—	—	[7]
南大西洋(夏)	240±160	0.3±0.2	41.4	70.6	58.6	[16]
旧金山湾(全年)	180±176	—	—	—	—	[18]
长岛(全年)	40±26	0.3~0.9	5.5±8.4	—	20	[9]
近海						
黄海表层水(全年)	—	0.9±0.3	—	—	37±14	[17]
黄海表层水(夏)	63.9±13.7	1.1±0.3	3.7	5.8	—	[3]
东海(夏)	151.3±75.9	0.8±0.7	4.5±2.5	26.7±15.0	21.6±14.8	本研究

49.9 mg/L)^[11], 显著高于大洋水体, 如大西洋(0.24±0.08 mg/L)^[14]、地中海(0.38~1.63 mg/L)^[15]等), 可能会降低水体中易被还原的 Hg²⁺浓度, 导致水体中 RHg/THg% 较低^[17]。

平面分布上, 海水中 RHg 呈现出相对复杂的分布趋势。在表层和 10 m 层水中, RHg 浓度高值区主要集中在东海沿岸、台湾海峡以及外海区域(图 2A 和 2B)。在底层水中, RHg 高值区主要集中在东海北部、台湾海峡附近, 在外海也存在一定的高值区(图 2C)。分布结果显示, 表层、10 m 层和底层水体中 RHg 高值区基本都位于 DGM 高值区内, 表明 RHg 可能对控制 DGM 的平面分布具有重要作用(图 2 和图 4)。

2.2 东海水体中活性汞的垂直分布特征

垂直分布上, 夏季东海水体中 RHg 浓度在表层为 0.9±0.6 ng/L(<0.2~2.2 ng/L), 10 m 层为 0.7±0.5 ng/L(<0.2~2.7 ng/L), 30 m 层为 0.8±0.4 ng/L(<0.2~1.5 ng/L), 50 m 层为 0.8±0.5 ng/L(0.2~1.7 ng/L), 75 m 层为 0.8±0.6 ng/L(<0.2~1.5 ng/L),

底层为 0.6±0.4 ng/L(<0.2~2.4 ng/L)。分布结果显示, 底层水中 RHg 浓度较低($p<0.05$), 而其他水层无明显差异($p>0.05$)。夏季东海底层水中虽然 THg 浓度最高(表层为 3.8±1.3 ng/L, 10 m 层为 3.9±1.9 ng/L, 30 m 层为 3.5±1.0 ng/L, 50 m 层为 3.4±1.0 ng/L, 75 m 层为 3.4±0.8 ng/L, 底层为 4.3±1.8 ng/L), 但 DHg 相对其他水层浓度却略低(表层为 2.8±0.8 ng/L, 10 m 层为 2.6±0.9 ng/L, 30 m 层为 2.7±0.7 ng/L, 50 m 层为 2.5±0.7 ng/L, 75 m 层为 2.5±0.3 ng/L, 底层为 2.4±0.5 ng/L), 这可能会导致底层水中 RHg 浓度也相对较低^[17]。

本研究选择了 4 个断面(D2-D3-D4-D5、P1-F1-F2-F3-F4-F5、P1-P2-P3-P4-P5-P6 和 W1-W2-W3-W4)来探究东海水体中 RHg 的垂直分布特征(图 1)。结果表明, 在 D2-D5 断面, 水体中 RHg 浓度整体较低, 且高值区主要集中在底层水中(图 3A)。在 P1-F5 断面, 水体中 RHg 高值区主要集中在近岸表层水和底层水中, 在外海表层水中也有一定的高值区(图 3B)。在 P1-P6 断面,

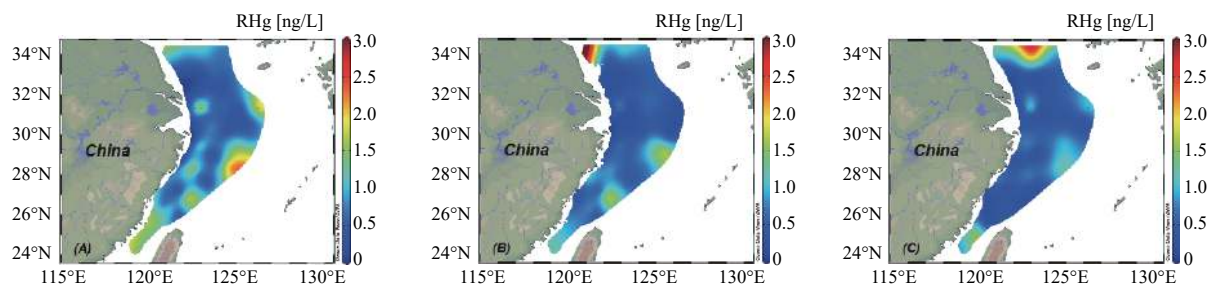


图 2 夏季东海表层(A)、10 m(B)和底层(C)水体中 RHg 的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of RHg in surface (A), 10 m (B) and bottom (C) water of the ECS in summer

RHg 高值区主要集中在外海次表层水和次底层水中, 呈近岸低于外海的趋势(图 3C)。在 W1-W4 断面, RHg 高值区主要集中在近岸表层水中, 呈现出由近岸向外海递减的趋势(图 3D)。分布结果显示, 4 个断面水体中 RHg 与 DGM 总体分布趋势相似, 且 RHg 高值区基本都位于 DGM 高值区内, 表明 RHg 可能对控制 DGM 的垂直分布具有重要作用(图 3 和图 5)。

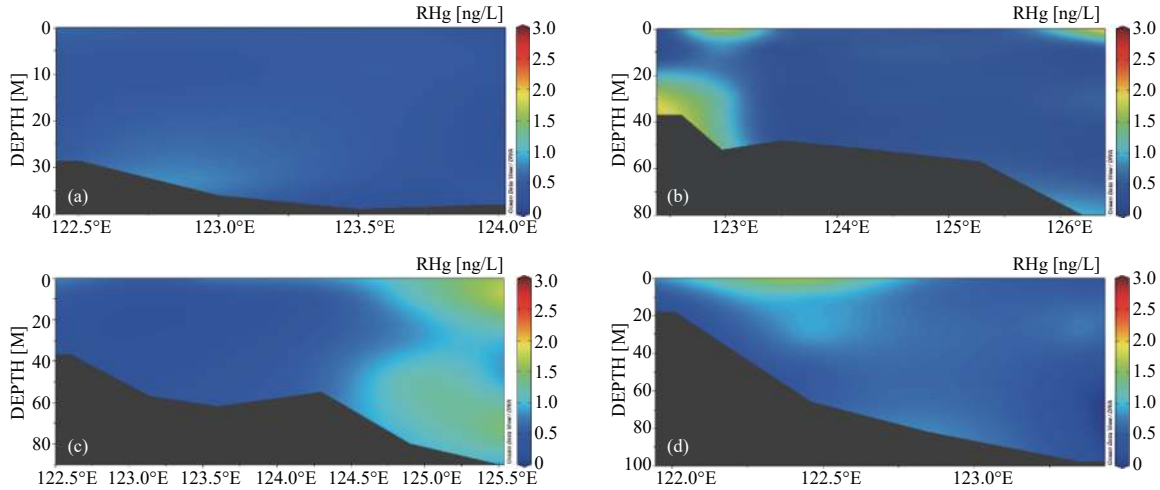


图 3 夏季东海水体中 RHg 在 D2-D5(A)、P1-F5(B)、P1-P6(C)和 W1-W4(D)断面处的垂直分布

Fig. 3 Vertical distribution of RHg at sections of D2-D5 (A), P1-F5 (B), P1-P6 (C) and W1-W4 (D) in the ECS water in summer

2.3 东海水体中溶解气态汞浓度的平面分布特征

2018 年夏季东海航次, DGM 的平均浓度为 151.3 ± 75.9 pg/L (18.3 ~ 395.9 pg/L)。东海水体中 DGM 占 THg 的比例 (DGM/THg%) 和 DGM 占 RHg 的比例 (DGM/RHg%) 分别为 $(4.5 \pm 2.5)\%$ (0.3% ~ 12.8%) 和 $(26.7 \pm 15.0)\%$ (2.9% ~ 84.3%) (表 1)。与其他海洋体系相比, 东海水体中 DGM 浓度显著高于多数大洋水体 (如地中海^[15]

总体而言, 平面和垂直分布上, 近岸浅层水、外海浅层及深层水中均存在明显的 RHg 浓度高值区, 表明除陆源输入外, 其他环境因素, 如风^[17]、洋流运动^[14-15, 19]、潮汐^[20]、颗粒物清除作用^[9] 和配体 (有机配体, 如溶解有机质 (dissolved organic matter, DOM); 无机配体, 如硫离子 (sulfur ion, S^{2-}) 络合过程^[4] 等, 也可能会影响水体中 RHg 的分布。

等), 而低于其他近海报道结果 (如旧金山湾^[18] 等)。东海水体中 DGM/THg% 明显低于大洋水体 (如大西洋^[16]、地中海^[15] 等), 而与近海报道结果相当 (如长岛^[9]、黄海^[3] 等)。近海水体中悬浮颗粒物含量较高, 这可能会降低水体中易被还原的 Hg^{2+} 浓度, 进而抑制 DGM 的生成, 导致水体中 DGM/THg% 较低^[17]。

平面分布上, 海水中 DGM 呈现出相对复杂的分布趋势。在表层水中, DGM 浓度高值区主

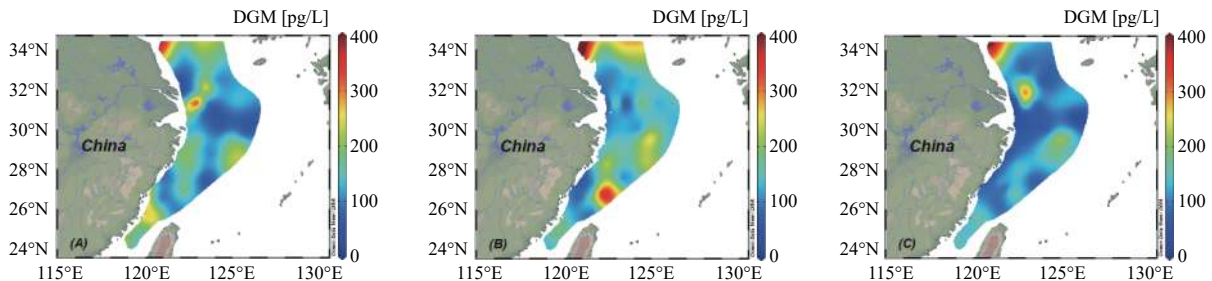


图 4 夏季东海表层(A)、10 m 层(B)和底层(C)水体中 DGM 的空间分布

Fig. 4 Spatial distribution of DGM in surface (A), 10 m (B) and bottom (C) water of the ECS in summer

要集中在长江口、东海沿岸和台湾海峡附近,除此之外,在外海站位(P6、E5)也发现了明显的高值区(图 4A)。在 10 m 层海水中,高值区主要集中在南黄海近岸、东海的东南外海区域(图 4B)。在底层海水中,DGM 的高值区主要位于南黄海近岸和长江口附近(图 4C)。

2.4 东海水体中溶解气态汞的垂直分布特征

垂直分布上,夏季东海水体中 DGM 浓度在表层为 156.7 ± 71.0 pg/L (56.6 ~ 395.6 pg/L), 10 m 层为 158.5 ± 73.4 pg/L (29.2 ~ 395.9 pg/L), 30 m 层为 156.3 ± 80.3 pg/L (48.3 ~ 384.4 pg/L), 50 m 层为 176.4 ± 88.6 pg/L (71.5 ~ 304.7 pg/L), 75 m 层为 124.3 ± 56.9 pg/L (67.1 ~ 214.3 pg/L), 底层为 122.9 ± 67.1 pg/L (18.3 ~ 350.5 pg/L)。分布结果显示,75 m 层和底层水中 DGM 浓度较低 ($p < 0.05$),而其他水层无明显差异 ($p > 0.05$)。夏季东海底层水中 RHg 浓度也明显较低,可能会抑制底层水中 DGM 的还原生成,进而导致底层水中 DGM 浓度较低^[5]。

在东海选取了 4 个断面来探究东海水体中 DGM 的垂直分布特征(图 1)。结果表明,在 D2-D5 断面,近岸底层水、外海表层水中均存在明显的高值区(图 5A)。在 P1-F5 断面,水体中 DGM 呈现出较为明显的由表层向底层递减的趋势,且近岸明显高于外海(图 5B)。在 P1-P6 断面则呈现出相反分布趋势,近岸明显低于外海,且 DGM 浓度高值区主要集中在外海的次表层和次底层水中(图 5C)。在 W1-W4 断面,DGM 高值区主要集中在近岸中层水中,呈现出由近岸向外海递减的趋势(图 5D)。

总体而言,平面和垂直分布上,东海水体中 DGM 均呈现出相对复杂的分布特征,近岸浅层水、外海浅层及深层水中均存在明显的高值区,表明水体中 DGM 可能受陆源输入和原位生成/去除过程共同控制^[4-6]。已有研究表明,水体中 DGM 浓度显著受到一些环境因素的影响,如 Hg^{2+} 浓度^[5-6]、DO 含量^[7]等,这些参数对 DGM 分布的影响将在 2.5 中详细进行讨论。

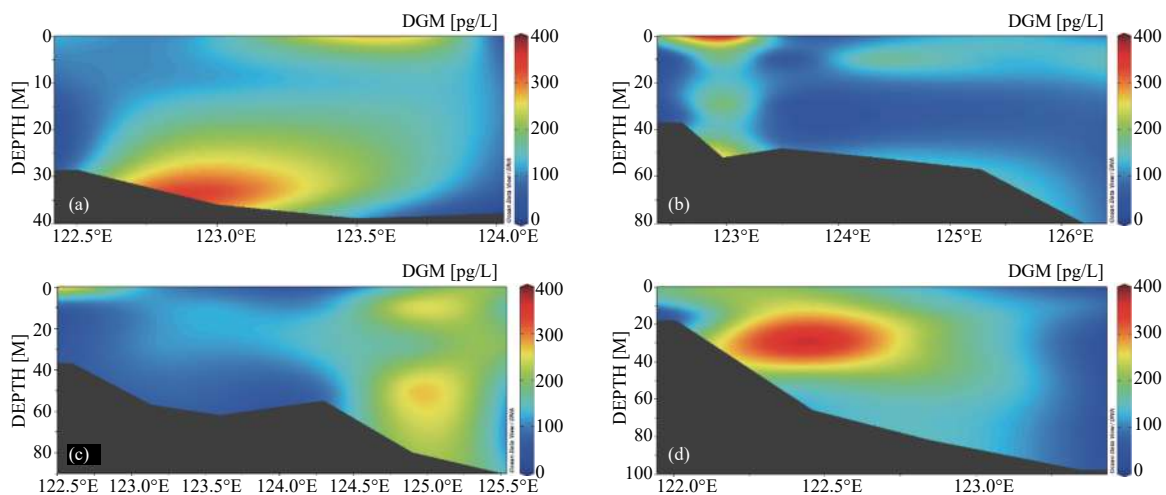


图 5 夏季东海水体中 DGM 在 D2-D5(A)、P1-F5(B)、P1-P6(C)和 W1-W4(D)断面的垂直分布

Fig. 5 Vertical distribution of DGM at sections of D2-D5 (A)、P1-F5 (B)、P1-P6 (C) 和 W1-W4 (D) in the ECS water in summer

2.5 东海水体中溶解气态汞和活性汞的控制因素

为了识别出影响东海水体 DGM 和 RHg 分布的关键控制因素,首先利用 Spearman 相关性分析挑选出与 DGM 和 RHg 相关的环境参数 ($p < 0.05$),再通过多元回归分析识别出主要的控制因素。Spearman 相关性分析结果表明,水体

中 DGM 与 RHg ($R=0.58, p < 0.001$)、DO ($R=0.31, p < 0.001$) 呈显著的正相关,与(nitrate, NO_3^-)呈显著的负相关 ($R=-0.22, p < 0.05$)。水体中 RHg 与 DO 呈显著的正相关 ($R=0.26, p < 0.01$),与亚硝酸盐(nitrite, NO_2^-)呈显著的负相关 ($R=-0.20, p < 0.01$)。多元回归分析结果表明,RHg 浓度 ($\beta=0.52$) 和 DO 含量 ($\beta=0.18$) 是影响水体中

DGM 浓度的关键控制因素, 而 DO 含量 ($\beta=0.22$) 是影响水体中 RHg 浓度的关键控制因素 (表 2)。

表 2 夏季东海水体中 DGM 和 RHg 与环境参数的关系

Tab.2 The relationships of DGM and RHg with environmental parameters in the ECS water in summer

参数	相关系数R		多元回归分析	
	Log DGM (n=184)	Log RHg (n=175)	Log DGM (n=184)	Log RHg (n=175)
Log RHg	0.58***	-	0.52	-
Log THg	0.04	0.04	-	-
Log DHg	0.07	0.11	-	-
DO	0.31***	0.26**	0.18	0.22
DOC	0.13	-0.02	-	-
T	0.11	0.11	-	-
S	-0.02	0.09	-	-
Chl a	-0.06	-0.09	-	-
NO ₃ ⁻	-0.22*	-0.09	-0.06	-
NO ₂ ⁻	0.01	-0.20*		-0.09
R	-	-	0.59	0.28
p	-	-	<0.001	<0.01

注: 溶解有机碳(dissolved organic carbon, DOC), 叶绿素(chlorophyll-*a*, Chl-*a*), 表中Spearman相关性分析与DGM和RHg显著相关的环境因素加粗显示, 其中“*”代表相关性为 $p < 0.05$, “**”代表相关性为 $p < 0.01$, “***”代表相关性为 $p < 0.001$ 。多元回归分析的 β 值大小用来评价环境因素在控制DGM和RHg分布中起的作用, 并且作用显著的因素在表格中加粗显示

夏季东海水体中 RHg 与 DO 呈明显正相关, 这可能是由于氧气会促进海水中非可还原态的硫化汞 (mercury sulfide, HgS) 的增溶, 增加水体中 RHg 的占比^[21]。夏季东海 0 m、10 m、30 m、50 m 和底层 (75 m 层除外, 仅 5 个站) 海水中 RHg 与 DGM 浓度均呈明显的正相关 ($p < 0.05$), 表明 RHg 浓度可能也是控制水体中 DGM 生成的重要因素^[5]。以往研究发现水体中可被还原的 Hg²⁺ 浓度是限制 DGM 生成的主要因素^[5-6], 且近岸水体中 DGM 的生成主要与溶解态和胶体态 Hg²⁺ 的还原过程有关 (60%)^[5]。此前研究中海水 DGM 与 DO 多呈负相关关系, 推测可能是深层水中厌氧微生物作用引起的^[7, 15]。然而也有研究表明近海水体中的好氧细菌也能够将溶解态的 Hg²⁺ 还原为 DGM^[6]。本文在研究中发现夏季东海水体中 DGM 与 DO 存在显著正相关, 表明好

氧微生物有可能在东海 Hg 还原中起着一定作用。此外, 在 DO 浓度较高的浅层水中, 光照较强, 光还原过程也能够促进 DGM 的生成, 这也可能是 DGM 和 DO 呈较好正相关的原因之一^[8]。

3 结 论

(1) 夏季东海水体中 DGM 和 RHg 浓度分别为 151.3 ± 75.9 pg/L (18.3 ~ 395.9 pg/L) 和 0.8 ± 0.7 ng/L ($< 0.2 \sim 2.7$ ng/L)。与其他海洋体系相比, 东海水体中 DGM 和 RHg 浓度显著高于多数大洋水体, 低于或接近其他近海报道结果。

(2) 夏季东海水体中 DGM 和 RHg 均呈现出相对复杂的分布趋势, 在近岸浅层水、外海浅层及深层水中均存在明显的浓度高值区, 表明 DGM 和 RHg 的分布可能受陆源输入和原位生成/去除过程共同控制。

(3) 数据统计分析结果表明, RHg 和 DO 是影响海水中 DGM 分布的关键控制因素, 而 DO 是影响海水中 RHg 分布的关键控制因素。东海水体中氧气对 HgS 的增溶会增加水体中 RHg 的占比, 而好氧微生物作用及 DO 含量较高的浅层水中的光还原过程都会影响 DGM 的生成, 这也可能是导致 RHg、DGM 和 DO 呈较好正相关的重要原因。

致谢: 特别感谢“The National Key Research and Development Program (NO. 2016YFA 0601300)”对本研究的支持。本论文中 *T*、*S* 数据由“中国东部陆架海域生源活性气体的生物地球化学过程及气候效应”夏季东海航次提供。DO 和 DOC 数据由中国海洋大学杨桂朋老师课题组提供。Chl *a* 数据由厦门大学高亚辉老师课题组提供。NO₃⁻、NO₂⁻ 数据由中国海洋大学辛宇老师课题组提供, 在此一并致以衷心的感谢。

参考文献:

- [1] UNEP. Global mercury assessment 2018[R]. Geneva, Switzerland: UNEP Chemical Branch, 2018.
- [2] SCHROEDER W H, MUNTHE J. Atmospheric mercury - an overview[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 809-822.
- [3] 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.

- [4] BATRAKOVA N, TRAVNIKOV O, ROZOVSKAYA O. Chemical and physical transformations of mercury in the ocean: a review[J]. *Ocean Science*, 2014, 10(6): 1047-1063.
- [5] 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.
- [6] FANTOZZI L, FERRARA R, FRONTINI F P, et al. Dissolved gaseous mercury production in the dark: evidence for the fundamental role of bacteria in different types of Mediterranean water bodies[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(2): 917-924.
- [7] FERRARA R, CECCARINI C, LANZILLOTTA E, et al. Profiles of dissolved gaseous mercury concentration in the Mediterranean seawater[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(S1): 85-92.
- [8] AHN M C, KIM B, HOLSEN T M, et al. Factors influencing concentrations of dissolved gaseous mercury (DGM) and total mercury (TM) in an artificial reservoir[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(2): 347-355.
- [9] 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.
- [10] LIU M D, CHEN L, WANG X J, et al. Mercury export from mainland China to adjacent seas and its influence on the marine mercury balance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(12): 6224-6232.
- [11] 刘畅. 东海汞形态分布、甲基化/去甲基化及控制因素研究[D]. 青岛: 中国海洋大学化学化工学院, 2018: 1-94.
- [12] 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.
- [13] TSENG C M, LAMBORG C, FITZGERALD W F, et al. Cycling of dissolved elemental mercury in Arctic Alaskan lakes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1173-1184.
- [14] DALZIEL J A. Reactive mercury in the eastern North Atlantic and southeast Atlantic[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49(4): 307-314.
- [15] 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.
- [16] MASON R P, SULLIVAN K A. The distribution and speciation of mercury in the South and equatorial Atlantic[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1999, 46(5): 937-956.
- [17] CI Z J, ZHANG X S, WANG Z W, et al. Phase speciation of mercury (Hg) in coastal water of the Yellow Sea, China[J]. *Marine Chemistry*, 2011, 126(1/2/3/4): 250-255.
- [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] MASON R P, ROLFHUS K R, FITZGERALD W F. Methylated and elemental mercury cycling in surface and deep ocean waters of the North Atlantic[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, 80(1/2/3/4): 665-677.
- [20] BI C J, CHEN Z L, SHEN J, et al. Variations of mercury distribution in the water column during the course of a tidal cycle in the Yangtze Estuarine intertidal zone, China[J]. *Science China Chemistry*, 2012, 55(10): 2224-2232.
- [21] BARNETT M O, TURNER R R, SINGER P C. Oxidative dissolution of metacinnabar (β -HgS) by dissolved oxygen[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(13): 1499-1512.