

乌江流域东风水库沉积物中汞及甲基汞的 时空分布特征

潘鲁生^{1,2}, 刘秀伟¹, 石春梅³, 冯新斌^{2*}, 胡才源¹

(1. 贵州省地质环境监测院, 贵阳 550004; 2. 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; 3. 贵州师范大学, 贵阳 550001)

摘要:为弄清东风水库沉积物中汞及甲基汞的时空分布特征,于春、夏两季对东风水库进行了采样,分别采用王水水浴消解-冷原子荧光法和萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定沉积物总汞和甲基汞的浓度。结果表明,春、夏两季东风水库沉积物的总汞剖面分布特征具有良好的一致性,没有明显的季节性变化;水库沉积物甲基汞浓度表现为夏季略高于春季,中、下游略高于上游,但在垂直方向上的分布规律不明显,并未像其他的水库一样在沉积物剖面中出现峰值。

关键词:东风水库;沉积物;汞;甲基汞;有机质

中图分类号:X142 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2012)02-0201-07

汞是一种生物非必需重金属元素,其单质和化合物均有极强的毒性。自 20 世纪 50 年代日本发生的“水俣病”到 80 年代发现北美和北欧偏远地区湖泊中鱼汞含量超标以来,水中汞及其化合物环境行为的研究越来越受到重视,是当前汞环境地球化学行为研究的焦点之一^[1-5]。

水体沉积物是污染物的一个重要载体,污染物通过大气沉降、废水排放、雨水淋溶与冲刷等途径进入水体,最后沉积到水体沉积物中并逐渐富集^[6-8]。在受重金属污染的水体中,水相中重金属含量极小、分布的随机性大,随污染排放状况与水力学条件而变化;而沉积物富含有机质、铁锰氧化物及次生粘土矿物,可以吸附水体中的重金属离子,从而致使进入水体中的重金属污染物绝大部分积聚于沉积物中^[8,9]。同时温度、pH 值等环境因素影响了表层沉积物中不同形态重金属的分解、转化、吸附和解吸行为^[10,11]。研究水体沉积物中重金属的含量及其空间分布特征可以评价研究区的污染程度、追踪污染物来源并了解污染扩散的范围等^[8,12]。因此,要了解水环境中汞的环境地球化学行为,就必须了解水

体沉积物中汞的分布及其迁移转化行为。

乌江是长江上游南岸最大的支流,按照“西电东送”工程计划,乌江干流将建成 11 个梯级水电站。东风水库处于第 4 级,库龄较老,属于中级演化阶段中的水库,具有一定的代表性。近年来,中国科学院地球化学研究所冯新斌课题组对乌江流域水体汞的环境地球化学行为做了大量的研究,已发现水库是河流总汞的汇,甲基汞的源,同时,对东风水库水体中不同形态汞的时空分布特征的研究发现,东风水库水中汞和甲基汞均存在明显的季节性变化和空间变化^[5]。为进一步了解东风水库汞的环境地球化学特征,本论文在前人研究的基础之上,进一步研究了该水库沉积物中汞的时空分布特征,从而为水库汞的环境地球化学行为提供理论及数据基础,为水库汞的环境污染防治提供依据。

1 材料与方法

1.1 采样点的布设及样品的采集

东风水库位于乌江干流鸭池河河段,在贵州省黔西县、织金县以及清镇市交界处,距贵阳市约 80 km。

收稿日期:2011-08-11; 改回日期:2012-01-11

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资助项目(KZCX3SW-443)

第一作者简介:潘鲁生(1984-),男,汉族,安徽安庆人,硕士研究生,研究方向为环境地球化学。E-mail: plsh840501@163.com。

* 通讯作者:冯新斌。E-mail: fengxinbin@vip. skleg. Cn。

东风水库始建于1994年,总库容 $10.25 \times 10^8 \text{ m}^3$,年径流量为 $108.8 \times 10^8 \text{ m}^3$,正常蓄水位为 $4.91 \times 10^8 \text{ m}^3$,正常蓄水位时水库面积为 19.25 km^2 ,属于季节性调节水库^[5]。

根据东风水库的流域特征,在水库上游、中游及下游(大坝)选取了3个采样点,如图1。东风水库上游采样点位于引子渡水库大坝之后,为引子渡水库下泄河流;中游采样点位于引子渡和洪家渡水库下泄水(支流)的交汇处;下游采样点距东风水库大坝约300 m。分别于2009年2月和6月对东风水库进行了2次采样。不同的采样时间、不同的采样点,底泥采样处的温度以及距水面的深度均不一样,具体数据见表1。

表1 东风水库各采样点底泥采样处的温度以及距水面的深度

Table 1 Bottom sediment temperature and depth of the sampling sites in the Dongfeng Reservoir

采样点	2月		6月	
	水深(m)	温度(°C)	水深(m)	温度(°C)
上游	54	13.5	47	19.5
中游	82	12.0	67	16.0
下游	84	13.5	83	14.5

采用SWB-1型便携式不扰动湖泊沉积物采样器采集沉积物的剖面柱状样品^[13],采样深度为20~30 cm。样品的界面水清澈,表层沉积物完好,整个沉积物松散均匀。现场分割沉积物柱并描述记录沉积物的颜色。用于测定甲基汞的沉积柱在氩气氛围

下分割(用于测定总汞的沉积物柱不需在厌氧条件下),表层0~10 cm按1 cm间距分割一个样品,10 cm以下部分按3 cm间距分割一个样品,将样品装入经过预处理的50 mL聚乙烯离心管,用parafilm密封,然后再将其装入密实袋中带回实验室。回实验室后先称重 W_1 (50 mL聚乙烯离心管重为 W_0),然后在48 h内采用真空冷冻干燥仪(FDU-1100)离心干燥,并记录干燥后的重量 W_2 。干燥后的沉积物样品研磨至150目后装入密封袋备用。

1.2 样品的分析方法

沉积物总汞采用王水水浴消解-冷原子荧光法进行测定^[14]。沉积物甲基汞采用萃取-乙基化结合GC-CVAFS法进行测定^[15]。沉积物有机质采用重铬酸钾容量法进行测定。沉积物含水率采用差量法进行测定,含水率: $\eta = \frac{W_1 - W_2 - W_0}{W_1 - W_0}$ 。

2 结果与讨论

2.1 沉积物的基本性质

用SWB-1型便携式不扰动湖泊沉积物采样器采集的沉积物柱状剖面样品,确保了界面水清澈,沉积物未被扰动。从表观性状看,东风水库沉积物柱整体上呈现棕黄色,但中间夹有黑层,三个采样点黑层出现的位置有所不同。东风水库上游采样点沉积物柱分别在9 cm和16~22 cm处出现黑层;中游采样点沉积物柱的黑层出现在7~9 cm处;下游采样点也在2~3 cm处出现黑层。根据走访调查,东风水库曾经有过较大规模的网箱养鱼,黑层的出现可

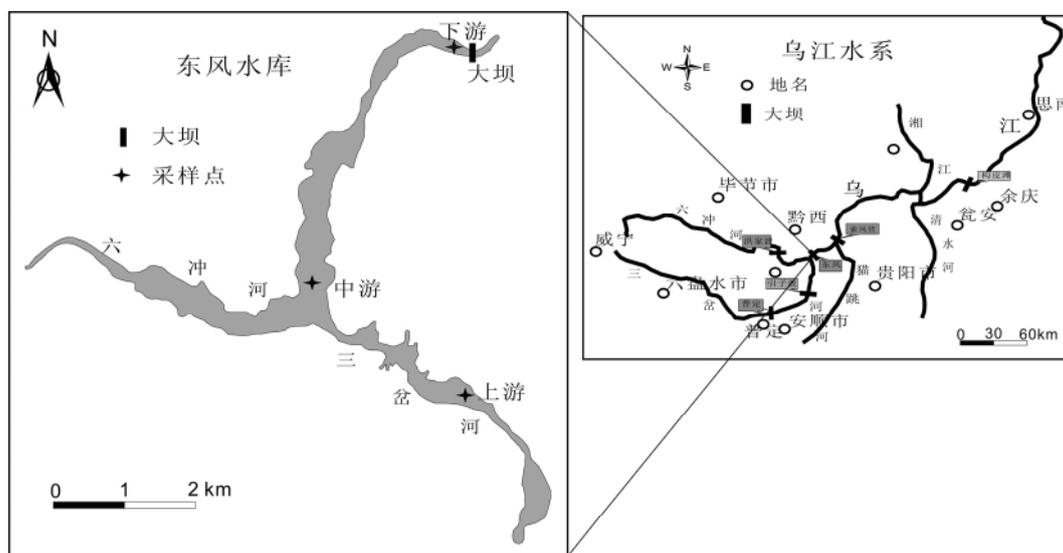


图1 东风水库采样点分布图

能与水库前期流域网箱养鱼有一定的关系,黑色沉积物可能为网箱养鱼期间所沉积的过剩鱼食和鱼类排出物。

图 2 为东风水库 2009 年春、夏两季水库沉积物有机质的垂直剖面分布。如图所示,东风水库 2009 年水库沉积物有机质含量在沉积剖面上随沉积深度的增加仅在相对小的范围内波动(其变化范围为 2.40%~4.88%,平均为 3.44%)。

东风水库沉积物有机质变化范围较小可能是多方面的因素所造成。一方面,东风水库的初级生产力水平较低,其有机质绝大部分为陆源输入,这部分有机质在从流域进入水库的过程中“活性”部分已经被降解,剩余部分结构相对稳定,不易被微生物矿化分解而在沉积过程中保存下来^[16,17]。另一方面,东风水库处于梯级开发河流的中段,上游有普定水库、引子渡水库和洪家渡水库,地表径流带入河流的有机质经上游水库的沉积作用后,进入东风水库的有机质相对较少^[18]。

2.2 沉积物总汞的剖面分布

图 3 显示了东风水库 2009 年春、夏两季水库各采样点沉积物柱总汞的剖面分布特征。东风水库沉积物总汞整体变化范围为 103~488 ng/g,平均值为 221 ng/g;春季变化范围为 103~488 ng/g;平均值为 210 ng/g;夏季变化范围为 141~398 ng/g,平

均值为 232 ng/g。数据显示,东风水库沉积物总汞含量没有明显的季节性变化。沉积物中总汞含量变化主要缘于沉积物向水体的迁移和扩散,水库沉积物迁移和扩散作用很缓慢,对于沉积物本身总汞的含量影响很小,致使沉积物总汞的含量没有明显的季节性变化。

如图 3 所示,东风水库上游和下游采样点的春、夏两季水库沉积物剖面中,总汞浓度具有良好的一致性,显示沉积物较为均匀;而中游采样点水库沉积物剖面总汞浓度却存在显著性差异,显示沉积物很不均匀。中游采样点沉积物的不均匀性与该采样点的流域位置有一定的关系,其位于引子渡下泄河流(干流)和洪家渡水库下泄河流(支流)的交汇处,两条河流汇入的颗粒物未经混合均匀而沉降,因此,该处沉积物具有不均匀性。沉积物的不均匀性导致了该处沉积物春、夏两季总汞含量存在显著性差异。东风水库 2009 年春夏两季沉积物总汞含量平均值为 221 ng/g,明显高于其它未受污染地区水库沉积物总汞,如 French(1999)等报道加拿大纽芬兰地区 34 个水库沉积物总汞含量平均为 39 ng/g^[19],而塔斯马尼亚西南部两个相邻水库 Lake Gordon 和 Lake Pedder 沉积物总汞含量为 3.8~90 ng/g^[20]。且据王起超等研究报道,全国 A 层土壤汞平均含量为 65 ng/g^[21]。以上分析说明东风水库沉积物总

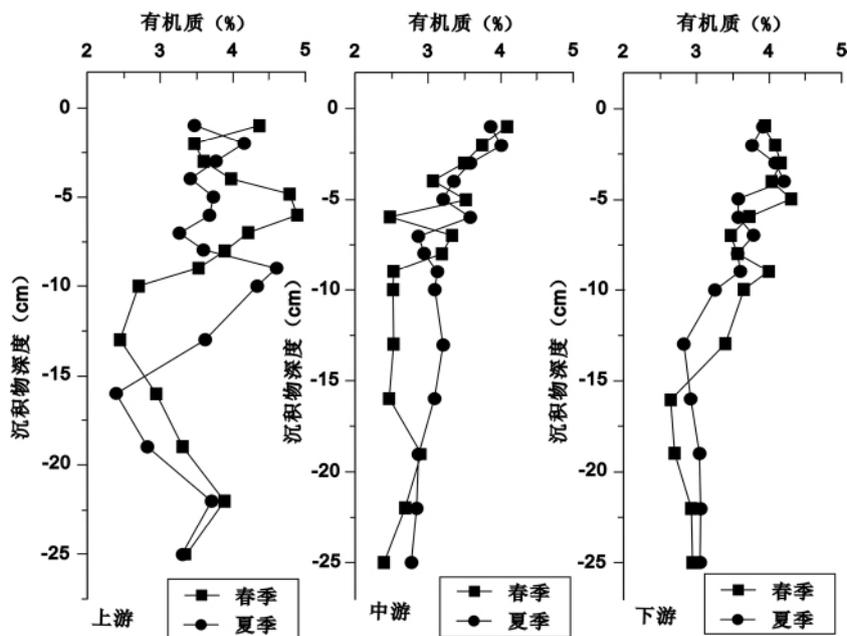


图 2 东风水库 2009 年春、夏两季沉积物有机质时空分布图

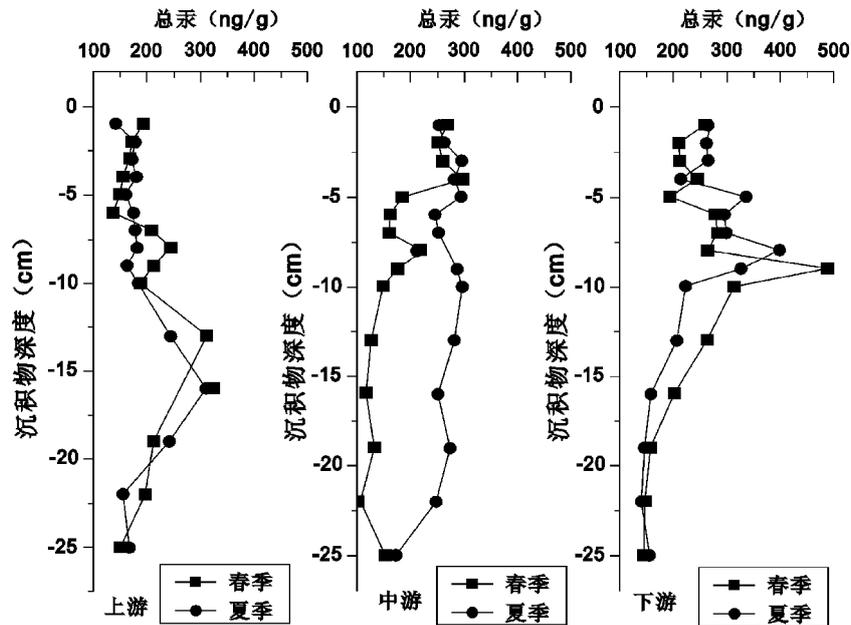


图3 东风水库2009年春、夏季节沉积物总汞剖面分布图

Fig. 3 Profile distribution of total mercury in sediments of the Dongfeng Reservoir during spring and summer of 2009

汞含量偏高。但与同区域内其他水库相比较,东风水库沉积物总汞含量并不高。如:乌江渡水库总汞平均浓度为254.0 ng/g^[16],阿哈水库平均为210.0 ng/g^[22],普定水库180 ng/g^[23],红枫湖为424 ng/g^[24],草海为876.2 ng/g^[25]。有相关研究表明,贵州土壤多为黄壤。根据贵州省环保科研所资料,黄壤含汞量平均值为262 ng/g^[17,23]。因此,东风水库沉积物总汞含量较高,并不是人为污染所造成的,其原因主要是由于东风水库处于全球汞矿化带内以及流域内矿产丰富且大多数矿产都有伴生汞。

在水环境中,沉积物中的腐殖部分容易与汞发生如吸附、离子交换、沉淀、螯合等作用而形成有机金属复合物^[26]。因此,水环境中沉积物总汞与有机质之间应具有重要的相关性。但本次研究并没有发现沉积物总汞与有机质之间具有显著的相关性。

2.3 沉积物总甲基汞的剖面分布

图4为东风水库2009年春、夏季节沉积物甲基汞剖面分布图。如所示,东风水库沉积物甲基汞在不同的采样点具有不同的分布特征。上游采样点,春季水库沉积物甲基汞含量变化范围为0.64~3.08 ng/g,平均值为1.94 ng/g;夏季变化范围为1.15~3.23 ng/g,平均值为2.01 ng/g。数据显示,东风水库上游采样点春、夏季节沉积物甲基汞含量没有明显的季节性差异。且从图可知,春夏季节上游采样点沉积物中甲基汞含量随沉积物剖面深度的

增加有升高的趋势,且均在18 cm左右出现峰值,春季峰值为3.08 ng/g,夏季峰值为3.23 ng/g。因为东风水库是处于中级演化阶段的水库,且上游采样点的水深较浅,表层沉积物的甲基化作用较弱,沉积物甲基汞浓度主要来源于沉积物的本底值,再加上沉积物向水体的扩散作用,使得水库上游沉积物的浓度随沉积物剖面深度的增加有升高的趋势。

中游采样点2009年春季东风水库沉积物甲基汞含量变化范围为0.91~2.31 ng/g,平均值为1.89 ng/g;夏季变化范围为1.91~2.79 ng/g,平均值为2.34 ng/g。数据显示,东风水库中游采样点春、夏季节沉积物甲基汞平均含量存在一定的季节性差异,夏季略高于春季。且从图可以看出,春、夏季节沉积物甲基汞含量随沉积物柱深度的变化均没有明显变化,沉积物甲基汞含量在沉积物柱剖面上分布较为均匀。

下游(大坝)采样点春季水库沉积物甲基汞含量变化范围为0.99~3.34 ng/g,平均值为2.04 ng/g;夏季变化范围为1.15~3.24 ng/g,平均值为2.39 ng/g。数据显示,东风水库下游(大坝)采样点春、夏季节沉积物甲基汞平均含量存在一定的季节性差异,夏季略高于春季。且从图可以看出,春、夏季节沉积物甲基汞含量分别在沉积物柱的表层和次表层出现峰值,春季沉积物甲基汞峰值出现在表层1 cm处,峰值为3.34 ng/g,夏季沉积物甲基汞峰值

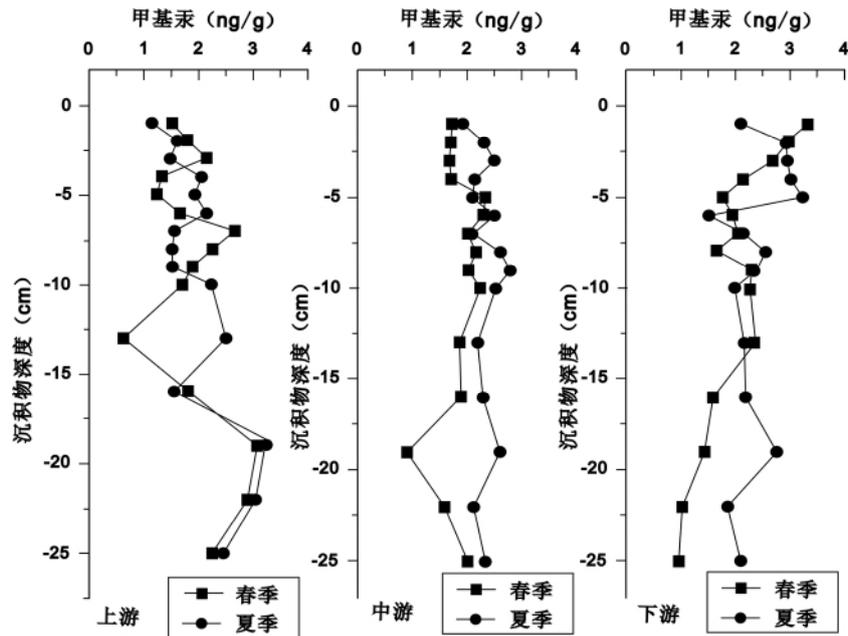


图 4 东风水库 2009 年春、夏季节沉积物甲基汞剖面分布图

Fig. 4 Map showing the distribution of methylmercury in sediments of the Dongfeng Reservoir during spring and summer of 2009

出现在 4~5 cm 处,峰值为 3.24 ng/g。

一般情况下,沉积物上部甲基汞含量高于下部甲基汞含量,但东风水库沉积物甲基汞分布不满足这一规律。特别是上游采样点,在 20 cm 左右出现峰值。主要是因为东风水库库龄较小,是处于中级演化阶段的水库,其沉积物甲基化作用较弱,沉积物甲基汞含量主要受控于沉积物甲基汞的本底值,及向水体的扩散作用。对比沉积物甲基汞峰值出现的位置和黑层出现的位置可以发现,三个采样沉积物甲基汞峰值均出现在沉积物黑层所处的位置,说明沉积物甲基汞峰值的出现可能与沉积物黑层的出现有关。黑层代表的可能是一种内源有机质,因为内源有机质有利于微生物的生长,利于甲基汞的产生^[16]。此外,沉积物甲基汞峰值出现在沉积物底层可能与铁还原菌的活动有一定关系,因为有相关研究表明铁还原菌会出现在沉积物底层,而且铁还原菌也能进行汞的甲基化作用^[17,18,27]。

东风水库 2009 年春、夏季节沉积物甲基汞含量整体上表现为夏季略高于春季,中、下游略高于上游。水库沉积物甲基汞浓度的季节性变化可能与水库底部沉积物温度有一定关系。夏季,水库水体温度随着气温的升高而升高,导致夏季水库底部沉积物温度也高于春季。有相关研究表明较高的温度有利于无机汞的甲基化。此外,溶解氧的季节性变化可能也是导致水库沉积物甲基汞含量季节性变化的

原因之一。春季,水库上、中、下游底部水体溶解氧分别为 9.3 mg/L、9.7 mg/L、9.2 mg/L;夏季,水库底部水体溶解氧含量很低,上、中、下游采样点分别为 7.2 mg/L、5.3 mg/L、7.8 mg/L。春、夏季节对比发现,夏季水库底部水体溶解氧处于一个相对厌氧的状态。有相关研究表明,汞的甲基化作用主要是靠微生物作为媒介的过程,在好氧和厌氧条件下均可进行,厌氧条件更有利于甲基化的进行。且在季节性分层的水体中,氧化还原边界的迁移是影响甲基汞含量和位置的主要原因^[28,29]。

2009 年春季东风水库沉积物甲基汞占总汞的比例为 0.20%~1.63%,平均为 1.00%(其中上游为 1.01%,中游为 1.12%,下游为 0.87%)。2009 年夏季沉积物甲基汞占总汞的比例为 0.51%~1.94%,平均为 1.02%(其中上游为 1.09%,中游为 0.91%,下游为 1.06%)。数据显示,东风水库春、夏季节沉积物甲基汞占总汞的百分比都是在 1.0%左右,无显著性差异。

3 结 论

1) 东风水库沉积物总汞含量没有明显的季节性变化,春、夏两季沉积物总汞剖面分布趋势具有良好的一致性。东风水库沉积物总汞浓度变化范围为 103~488 ng/g,平均值为 221 ng/g;春季变化范围为 103~488 ng/g;平均值为 210 ng/g;夏季变化范

围为 141~398 ng/g,平均值为 232 ng/g。

2)东风水库沉积物甲基汞含量在垂直方向上的分布规律性不强,并未像其他的水库一样在表层沉积物中出现峰值;水库甲基汞整体上表现为夏季略高于春季,中、下游略高于上游。春季水库沉积物甲基汞浓度变化范围为 0.64~3.34 ng/g,平均值为 1.96 ng/g;夏季浓度范围为 1.15~3.24 ng/g,平均

值为 2.25 ng/g。

3)东风水库春、夏两季沉积物甲基汞占总汞的比例亦无显著性差异。春季沉积物甲基汞占总汞的比例为 0.20%~1.63%,平均为 1.00%;夏季沉积物甲基汞占总汞的比例为 0.51%~1.94%,平均为 1.02%。

参 考 文 献

- [1] Hecky R E, Ramsey D J, Bodsly R A, *et al.* Increased methylmercury contamination in fish in newly formed freshwater reservoirs[A]. Suzuki T. *Advances in mercury toxicology*[M]. New York: Plenum Press,1991.
- [2] Heyes A, Moore T R, Rudd J W M, *et al.* Methylmercury in pristine and impounded boreal peatlands, experimental lakes area, Qntario[J]. *Canada Journal of Fish Aquatic Science*,2000,57(11):2211-2222.
- [3] 张磊,王起超,邵志国. 第二松花江下游居民发汞水平及影响因素分析[J]. *环境科学研究*, 2005,18(6):113-115.
- [4] 郭艳娜,冯新斌,闫海鱼,等. 梯级水库修建对乌江甲基汞分布的影响[J]. *环境科学研究*,2008,21(2): 29-34.
- [5] 潘鲁生,商立海,冯新斌,等. 乌江流域东风水库水体中不同形态汞的时空分布特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*,2010,29(3):256-263.
- [6] 陈静生,周家义. *中国水环境重金属研究*[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992:168-170.
- [7] 文军,骆东奇,罗献宝,等. 千岛湖底泥重金属污染的生态风险评价[J]. *水土保持研究*, 2006, 13(1): 11-14.
- [8] 陈守莉,王平祖,秦明周,等. 太湖流域典型湖泊沉积物中重金属污染的分布特征[J]. *江苏农业学报*, 2007, 23(2): 124-130.
- [9] 孙晓成,冯吉平,彭俊,等. 长春南湖沉积物重金属污染特征研究[J]. *东北水力水电*, 2005, 11(22): 66-68.
- [10] 毕春娟. 潮滩植物根系重金属的时空分布规律及其生物有效性研究[D]. 上海:华东师范大学,2001.
- [11] 王国平,刘景双,张君枝,等. 湿地表层沉积物对重金属的吸附研究[J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(3):325-328.
- [12] 蓝先洪. 中国主要河口沉积物的重金属地球化学研究[J]. *海洋地质动态*, 2004, 20(12): 1-4.
- [13] 王雨春,黄荣贵,万国江. SWB-1 型便携式沉积物-界面水取样器的研制[J]. *地质地球化学*, 1998,(1):94-96.
- [14] 李仲根,冯新斌,何天容,等. 王水水浴消解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞[J]. *矿物岩石地球化学通报*. 2005,24(2):140-143.
- [15] 何天容,冯新斌,戴前进,等. 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*. 2004, 32(2): 83-86.
- [16] 蒋红梅. 水库对乌江河流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博士论文,2005.
- [17] 刘凯. 贵州东风水库中不同形态汞迁移转化规律的初步探讨[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所硕士学位论文,2009.
- [18] 张军芳. 乌江流域普定、东风水库汞的分布与质量平衡研究[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所硕士学位论文,2009.
- [19] French K J, Scruton D A, Anderson M R. Influence of physical and chemical characteristics on mercury in aquatic sediments[J]. *Water Air Soil Pollut.*, 1999,110:347-362.
- [20] Bowles K C, Apte S C, Maher W A, *et al.* Mercury cycling in Lake Gordon and Lake Pedder, Tasmania (Australia). I: In-lake processes[J]. *Water, Air and Soil Pollut.*, 2003,147: 3-23.
- [21] 王起超,马如龙. 煤及其灰渣中的汞[J]. *中国环境科学*,1997,17(1): 76-79.
- [22] 白薇扬,冯新斌,孙力,等. 贵阳市阿哈湖水体和沉积物间隙水中汞的含量和形态分布初步研究[J]. *环境科学学报*, 2006,26(1):91-98.
- [23] 赵馨. 普定水库中不同形态汞迁移转化规律的初步探讨[D]. 重庆:西南大学硕士学位论文,2009.
- [24] 何天容. 贵州红枫湖汞的生物地球化学循环[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所博士学位论文,2007.
- [25] 钱晓莉. 贵州草海汞形态分布特征研究[D]. 西南大学硕士学位论文,2007.
- [26] Mason R P, Rolffhus K R, Fitzgerald W F. Mercury in the North Atlantic[J]. *Mar. Chem.*, 1998, 61: 37-53.

- [27] Fleming E J, Mack E E, Green P G, *et al.* Mercury methylation from unexpected sources; molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2006,72(1):457-464.
- [28] Porvari P and Verta M. Methyl mercury production in flooded soils; a laboratory study[J]. *Water Air Soil Pollut.*, 1995,80: 765-773.
- [29] Canavan C M, Caidwell C A, Bioom N S. Discharge of methylmercury-enriched hypolimnetic water from a stratified reservoir[J]. *The Science of the Total Environment*,2000,260:159-170.

Spatial and Temporal Distribution of Mercury and Methylmercury in Sediments of the Dongfeng Reservoir, Guizhou Province

PAN Lu-sheng^{1,2}, LIU Xiu-wei¹, SHI Chun-mei³, FENG Xin-bin^{2*}, HU Cai-yuan¹

- (1. Institute of Geological Environment Monitoring of Guizhou Province, Guiyang 550004, China;
2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;3. Guizhou Normal University, Guiyang 550004, China)

Abstract: In order to reveal the spatial and temporal distribution of mercury and methylmercury in sediments of the Dongfeng Reservoir, sediment samples were collected in summer and spring. Their mercury and methylmercury concentrations were analyzed by cold vapor atomic fluorescence spectrometry and GC-CVAFS technique, respectively. The results showed that the characteristics of profile distribution of total mercury in the sediments are in good consistency in spring and summer without obvious difference with seasonal change. Methylmercury concentrations in the reservoir sediments in summer were slightly higher than those in spring and the concentrations in middle and down streams were higher than those in upstream. But their distribution in the vertical profile did not display any peak, which was different in the sediments from other reservoirs.

Key words: Dongfeng Reservoir; sediment; mercury; methylmercury; organic matter