

阿哈水库沉积物总汞及甲基汞分布特征^{*}

白薇扬^{1,2} 冯新斌^{2**} 何天容³ 仇广乐² 闫海鱼²

(¹重庆理工大学化学与化工学院, 重庆 400050; 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贵州大学蔡家关校区喀斯特重点实验室, 贵阳 550003)

摘要 为弄清阿哈水库沉积物是否受到历史矿山废水输入对沉积物总汞及甲基汞垂直分布的影响, 对沉积物总汞及甲基汞的含量和其垂直分布特征进行了研究。结果表明, 阿哈水库沉积物总汞含量变化范围为 160~252 ng·g⁻¹, 平均为 210 ng·g⁻¹, 明显高于其他未受到污染的水库沉积物。沉积物中总汞含量随沉积物深度增加呈增加趋势, 与其沉积环境有关。沉积物中甲基汞含量变化范围为 0.2~7.2 ng·g⁻¹, 平均为 1.8 ng·g⁻¹, 丰水期甲基汞含量随深度增加逐渐下降, 且沉积物表层甲基汞含量显著高于枯水期, 与丰水期表层有机物的增加和厌氧环境有关。

关键词 总汞; 甲基汞; 沉积物; 阿哈水库

中图分类号 S963 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2011)5-0976-05

Distribution patterns of total mercury and methyl mercury in Aha Reservoir sediment. BAI Wei yang², FENG Xin bin^{**}, HE Tian rong, QIU Guang le, YAN Hai yu (¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China; ² State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; ³ Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550003, China). Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(5): 976-980

Abstract In order to make clear whether the sediment in Aha Reservoir was contaminated by the mercury (Hg) from mining wastewater drainage, an investigation was conducted on the vertical distribution patterns of total Hg (THg) and methyl Hg (MeHg) in the sediment. The THg concentration in the sediment ranged from 160 to 252 ng·g⁻¹, with an average of 210 ng·g⁻¹, being obviously higher than that in uncontaminated lakes. The THg concentration increased with sediment depth, which was related to the sediment environment. The MeHg concentration varied from 0.2 to 7.2 ng·g⁻¹, with an average of 1.8 ng·g⁻¹. In the period with abundant water, the MeHg concentration decreased with sediment depth, and that in sediment surface layer was obviously higher, as compared in low water period, which was related to the increased organic matter content and anaerobic environment in sediment surface layer in abundant water period.

Key words total mercury; methyl mercury; sediment; Aha Reservoir

自 20 世纪中期, 日本熊本县水俣湾附近的渔村发生严重的甲基汞中毒事件以及此后在北美和斯堪的纳维亚半岛, 人们陆续发现甲基汞能在偏远的大片湖泊食物链中产生强烈的生物累积效应 (Abemathy & Cumbie, 1977; Bodaly et al., 1984; Lindqvist, 1991), 对水环境汞污染的研究成为环境领域关注的热点之一。

水底的沉积物既是水中悬浮物重力沉淀的产物, 同时对水中溶解物质具有强烈的吸附作用, 是水中污染物的集纳器, 是沉积历史的可靠纪录 (苏秋克等, 2004)。Chandrajit 和 Chandrajit (1996) 研究表明, 在湖泊水-沉积物体系中, 90% 以上的汞被沉积物吸附, 沉积物扮演着汞的汇和第二汞源的角色。Coveil 等 (1999) 研究表明, 利雅斯特湾高达 25% 的汞是从沉积物中释放进入水体。因而, 沉积物是研究湖泊污染历史和污染状况最好的研究对象。

* 国家自然科学基金项目 (40873085 和 40973083) 资助。

** 通讯作者 E-mail: fengxinbin@vip.skt.cn

收稿日期: 2010-11-30; 接受日期: 2011-03-08

阿哈水库是黔中岩溶地区的河流筑坝拦截的人工型水库, 具有底层滞水带季节性缺氧的特征。该水库于 1958 年建坝修库, 1960 年竣工蓄水, 1982 年扩大蓄水面积。水面面积 4.5 km^2 , 平均水深 13 m , 最深处水深 24 m (王雨春等, 1998)。阿哈水库上游主要补给水源游鱼河流域经花溪区久安乡、麦坪乡, 是包括林东矿务局的煤矿密集区, 最多时大小煤矿约 300 个。现煤窑开采排放的矿坑废水和雨水冲刷煤矸石形成的淋溶液含有较高的铁、锰酸性物质, 进入水库后, 造成湖底沉积物中的铁和锰的持续性蓄积, 水体中硫酸根浓度高达 $303.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

阿哈水库建库 40 余年, 受人为活动十分强烈, 已有不少学者对阿哈湖特殊的水体环境进行了研究, 但对于沉积物中汞及甲基汞的迁移转化规律的研究未见报道。通过对阿哈湖水界面上硫酸盐还原作用的微生物及其同位素组成和水库沉积物水界面铁、锰沉积后再迁移的生物地球化学机理研究发现, 阿哈水库水体受到氧化还原界面层和铁锰循环层的季节性迁移的强烈影响 (万曦, 1997; 万国江等, 2001; 罗莎莎, 2001; 汪福顺, 2003)。研究表明, 沉积物与水界面的含氧状态直接影响到汞的甲基化和去甲基化的进程, 当铁锰氧化物具有较大的比表面积时, 更容易对汞和甲基汞产生吸附作用 (Gagnon et al., 1997; Fleming et al., 2006), 而沉积物孔隙水中过量的硫酸盐还原产物硫化物的存在使得足量的铁硫化物的形成, 阻碍汞向水相扩散 (Canario 2003)。

由此可见, 对受到铁锰循环和氧化还原层季节性迁移影响的阿哈水库沉积物中总汞及甲基汞的迁移和转化规律的认识, 是对该湖泊进行环境评价的重要前提, 对及时治理和保护阿哈水库生态环境具有重要的意义。

1 材料和方法

1.1 样品采集与处理

在水库的入库区和水库中心区分别选取采样点 A、B (图 1), 于同一水文年的枯水期 (3 月) 和丰水期 (8 月) 分别进行沉积物样品采集。测定内容包括: 沉积物间隙水中溶解态汞和溶解态甲基汞含量; 沉积物剖面总汞、甲基汞和有机质含量。

用 SWB-1 型便携式不扰动湖泊沉积物采样器采集沉积物柱, 确保界面水清澈, 沉积物未被扰动 (王雨春等, 1998)。用虹吸法仔细抽取界面水后,

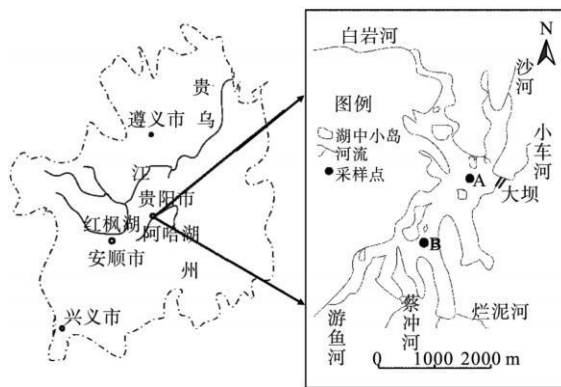


图 1 阿哈水库采样点分布示意图

Fig 1 Sampling location of Aha Reservoir

沉积物样品在厌氧条件下现场分割。表层以下 10 cm 按 1 cm 间距分割, 10 cm 以下部分按 2 cm 间距分割, 将样品封存入经过酸预处理的 50 mL 塑料离心管, 用封口胶密封, 低温 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 保存。在 48 h 内高速离心 30 min (转速为 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 提取间隙水, 提取条件为 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温。间隙水用针式过滤器以 $0.45 \mu\text{m}$ (Millipore) 滤膜过滤 (蒋红梅, 2005)。提取间隙水后的沉积物固相样品用真空冷冻干燥仪 (FD-3-85D-MI 型冷干仪, $-80 \text{ }^\circ\text{C}$) 干燥, 干燥后的沉积物样品研磨至 150 目以备分析。

1.2 样品分析

I} 沉积物总汞。王水消解冷原子荧光法测定 (闫海鱼, 2005)。

II} 沉积物甲基汞。酸溶苯萃取水相乙基化结合气相色谱 (GC) 冷原子荧光 (CVAFS) 测定 (何天容等, 2004)。

III} 有机质。重铬酸钾容量法。

实验用水为 18.2 MilliQ 超纯水。所有样品的分析中均带有标准样品控制结果的准确性, 水样采用加标回收, 沉积物标准样为 IAEA-405 同时, 按 20% 的比例插入平行样。实验结果表明: 标准样品的回收率在 $90\% \sim 100\%$, 平行样变异系数 $< 10\%$ 。

2 结果与分析

2.1 沉积物的剖面特征

在枯水期, 沉积物水体界面覆盖着一层约 3 cm 厚的浅褐色的铁锰结核膜, 阿哈水库是季节性缺氧水库, 枯水期其氧化还原边界层处于表层沉积物以下, 表层沉积物处于好氧状态 (汪福顺, 2003), 界面水清澈。沉积物柱颜色从上到下由深褐色截然转为

黄色,深褐色部分长度约为 19 m,黄色沉积物空隙度加大,质地类似黄壤。随着丰水期水体分层的进一步加剧,水库底层处于缺氧状态,氧化还原层进入水体底层,铁锰结核膜溶解,铁锰离子扩散进入水体,因此,可以看到采集的沉积物柱沉积物-水体界面的铁锰结核膜层消失,界面水明显浑浊。

2.2 沉积物中总汞的垂直分布

由图 2 可见,阿哈水库沉积物总汞含量变化范围为 160~252 ng·g⁻¹,平均为 210 ng·g⁻¹,明显高于其他没有受到污染的水库沉积物。蒋红梅(2005)研究表明,贵州省乌江渡水库和东风水库沉积物剖面总汞平均浓度分别为 254 和 172 ng·g⁻¹。枯水期,阿哈水库沉积物剖面总汞含量变化范围为 160~232 ng·g⁻¹,平均含量为 207±18.4 ng·g⁻¹;随着剖面深度的增加,总汞含量逐渐增加。在丰水期,沉积物总汞浓度变化范围为 166~252 ng·g⁻¹,平均含量为 211±22.2 ng·g⁻¹;阿哈水库沉积物剖面中总汞的分布季节变化不明显,丰水期与枯水期总汞含量在沉积物垂直剖面的变化趋势基本一致,表层沉积物至沉积物下 12 m 总汞含量波动较为明显,沉积物下 12 m 后总汞含量基本不变。Lockhart(1998)研究表明,汞在水体中沉淀后,在成岩过程中不会再发生迁移和重新分布。

水体中悬浮物絮凝沉淀产物,通过悬浮颗粒物对水中溶解物质的强烈吸附作用,成为水体汞聚集场所。在湖泊水体与沉积物体系中,90%以上的汞被沉积物所吸附(Chandrajith & Okumura, 1996)。总汞在沉积物中的垂直剖面分布能够反映该地区的汞的历史污染(Gobeil & Cossa, 1993; Canarjo et al., 2003)。阿哈水库于 1958 年建坝修库,1960 年竣工蓄水,1982 年扩大蓄水面积,并开发为城市饮用水源。

根据阿哈水库表观沉积速率(0.1449 g·cm⁻²·a⁻¹) (汪福顺, 2003) 可以对沉积深度进行年龄估算,深度 8~9 m 大致为水库扩容的 1982 年。沉积物 20 m 深度基本对应围湖建库时间,与沉积物总汞含量分布趋势相吻合。根据阿哈水库沉积物柱总汞含量大致趋势,将沉积物柱大致分为 3 个阶段:

第 1 阶段: 20 m 以下沉积物。该阶段总汞含量为 213~252 ng·g⁻¹,平均为 (225±11.7) ng·g⁻¹,是整个沉积物剖面总汞含量最高的一段,且高于全国 A 层土壤汞平均含量(65 ng·g⁻¹) (王起超和马龙, 1997)。

从沉积物柱颜色上观察可以明显的发现该段沉积物颜色为浅黄色、质地较粗紧实,与上段沉积物呈棕黑色完全不同。汪福顺等(2003)进行沉积物-水界面硫酸盐还原作用的微生物及其同位素研究时发现,阿哈水库沉积物 20 m 下的 C/N 约为 32 明显高于沉积物上部 C/N 平均值(12)。一般而言,陆源植物为维管植物, C/N > 20 低等水生植物的 C/N 比值(4~10)。因此,该段沉积物为原始堆积物质且其有机质主要来源于陆源。阿哈水库沉积物中总汞含量来源是周边矿山废水长年注入累积。此外,矿山煤窑酸性输入造成阿哈水库沉积物总汞明显升高外,与该流域内矿产伴生汞也密不可分(冯新斌等, 1998)。

第 2 阶段: 8~20 m 沉积物。该阶段总汞含量为 185~232 ng·g⁻¹,平均为 214.5±11.7 ng·g⁻¹。由沉积物柱剖面 pH 可以发现阿哈水库沉积物柱的 pH 值范围在 6~6.5 偏酸性,可能与 1960 年围湖建库以后,煤窑酸性废水及煤废渣浸出液流入阿哈水库,整个库区湖水面积比较小,容易受到流域酸性废水侵蚀作用的影响有关。煤窑排放的酸性废水是

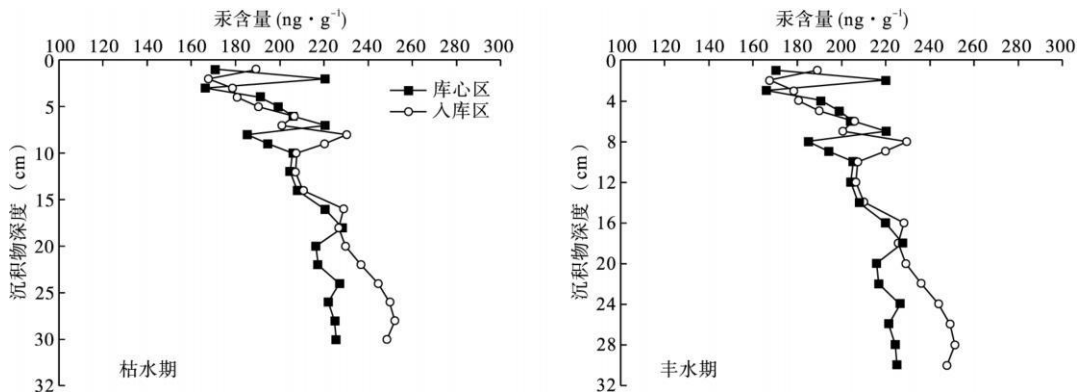


图 2 沉积物中总汞的剖面分布

Fig. 2 Distribution of THG in sediment profiles

造成沉积物中总汞含量增加的主要原因。

第3阶段: 0~8 cm沉积物。该阶段总汞含量为160~220.6 ng·g⁻¹, 平均为190.3±16.7 ng·g⁻¹。从图2可以发现, 各采样点8 cm附近的沉积物总汞含量较表层总汞含量高。1982年阿哈水库扩容以后, 伴随着水位大量抬升, 入库河流如白岩河、游鱼河等周围的部分煤窑被淹, 堆放的煤渣浸泡在湖水中, 造成煤渣浸出液和矿坑废水大量涌入水库。从1985年起, 贵阳自来水公司南郊水厂的进出水中发现了铁和锰浓度的严重超标, 甚至整体泛黄。为此, 有关方面在入库河流游鱼河、白岩河上中下游建立了数级石灰投放站和拦河矮坝, 大大提升了水体和沉积物的pH值, 同时减缓了入库水流, 使得很多重金属例如铁、锰形成氧化物或氢氧化物, 在入库前已经发生沉降。因此, 近几年来距表层5 cm以下沉积物总汞含量并没有增加, 保持稳定略有降低。

2.3 沉积物中甲基汞的剖面分布

从图3可以看出, 阿哈水库各采样点沉积物中甲基汞含量其变化范围为0.2~7.2 ng·g⁻¹, 平均为1.8 ng·g⁻¹, 且存在明显季节差异。枯水期阿哈水库沉积物甲基汞含量变化范围为0.2~3.0, 平均含量为1.1±0.7 ng·g⁻¹, 其峰值出现在表层沉积物下2 cm处。枯水期库底DO含量分别为7.9(库心区)和8.5 mg·L⁻¹(入库区)。丰水期阿哈水库沉积物甲基汞含量变化范围为0.50~7.25 ng·g⁻¹, 平均为2.45±1.86 ng·g⁻¹; 沉积物甲基汞含量的峰值移至沉积物的表面, 且最高含量达7.25 ng·g⁻¹, 是枯水期同深度下阿哈水库沉积物甲基汞含量的2倍。主要是由于进入夏季以后, 库底处于缺氧状态(入库区DO值为3.78 mg·L⁻¹, 库心区DO值为3.61 mg·L⁻¹), 说明在有氧条件下甲基化速

率明显高于去甲基化速率, 与Steffen等(1994)的研究结果一致。同时, 夏季库底温度(16.4℃)较枯水期(8.9℃)升高, 伴随着水体中藻类植物的快速生长死亡沉降到库底以及丰水期入库河流径流量的大大增加, 输入了丰富有机质, 为沉积物甲基化创造了极佳的环境, 使得丰水期沉积物甲基汞的含量高于枯水期甲基汞含量。Kornik(2000)、蒋红梅(2005)研究结果也表明, 湖泊夏季更有利于甲基汞的形成, 且出现甲基汞含量峰值。

阿哈水库沉积物剖面甲基汞含量总体趋势表现为随着深度的增加, 甲基汞含量逐渐减少。其中, 0~10 cm处含量最高, 而20 cm后甲基汞含量变化不大。沉积物中的甲基汞与微生物的分布存在着显著的正相关性(Akagi et al., 1995)。汪福顺和刘丛强(2003)研究表明, 阿哈水库沉积物剖面微生物计数及生物大分子分析证实了上层沉积物0~10 cm是微生物活跃最为强烈的区域。大量研究表明, 硫酸盐还原菌是淡水和河口沉积物中主要的汞甲基化微生物(Compeau & Bartha, 1987; Gilmour & Henry, 1991; King et al., 1997)。由此可见, 沉积物甲基汞的峰值与沉积物硫酸盐还原菌分布的峰值发生重合, 表明硫酸盐还原菌可能是沉积物中甲基汞的主要贡献者。Waras等(1995)在墨西哥Caballo水库的研究也发现, 在厌氧沉积物中存在能将无机汞转化成甲基汞的硫酸盐还原菌。Fleming等(2006)第一次通过实验研究发现, 铁还原菌在自然环境中也能将无机汞转化成甲基汞。在铁富足的淡水沉积物中, 铁还原菌对汞的甲基化作用是沉积物中甲基汞相当重要的来源。铁还原菌对汞甲基化作用起着积极贡献(Fleming et al., 2006)。在阿哈水库沉积物中, 硫酸盐还原菌和铁还原菌为主要的甲基汞还原菌。

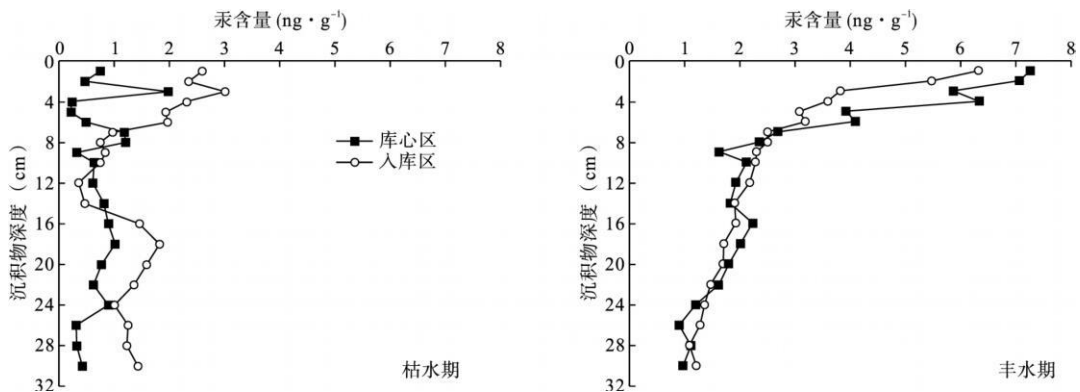


图3 沉积物中甲基汞的剖面分布

Fig. 3 Distribution of methylmercury in sediment profiles

此外,阿哈水库沉积物剖面表层下 18~20 cm 处甲基汞含量出现升高波动。阿哈水库整个沉积物剖面上 C/N 源比值大,均在水生-陆源之间,其中陆源比值大。集水地类型、土地利用类型和土壤有机质含量在汞和甲基汞的迁移和转化起着重要作用 (Ullrich et al., 2001)。阿哈水库建库淹没的土壤主要为疏林植被下的黄壤,其次为水稻土。湿地和泥炭地是活性甲基汞的制造地并且被认为是淡水中甲基汞的重要来源 (Baldi et al., 2005)。18~20 cm 沉积物为成湖前的水稻土壤层,水稻土壤适宜的兼性厌氧环境对于甲基汞的产生有着重要的促进作用。

参考文献

- 冯新斌,洪业汤,倪建宇,等. 1998 贵州煤中汞的分布,赋存状态及对环境的影响. *煤田地质与勘探*, 26(2): 12-14
- 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. *地球与环境*, 32(2): 83-86
- 蒋红梅. 2005 水库对乌江河流汞生物地球化学循环的影响 (博士学位论文). 贵阳:中国科学院地球化学研究所.
- 罗莎莎. 2001 罗莎莎;云贵高原湖泊近代沉积作用的 Fe/Mn/S 指示 (博士学位论文). 贵阳:中国科学院地球化学研究所.
- 苏秋克,蒋敬业,马振东. 2004 武汉市湖泊汞污染现状研究. *地质科技情报*, 23(3): 83-87
- 万曦,万国江,黄荣贵,等. 1997 阿哈湖 Fe/Mn 沉积后在迁移的生物地球化学机理. *湖泊科学*, 9(2): 9-14
- 万国江,胡其乐,曹龙,等. 2001 资源开发环境灾害地球化学——以贵州阿哈湖铁、锰污染为例. *地学前缘*, 4(8): 353-358
- 汪福顺,刘丛强. 2003 阿哈湖沉积物水界面硫酸盐还原作用的微生物及其同位素研究. *第四纪研究*, 23(5): 43-46
- 汪福顺. 2003 季节性缺氧湖泊微量金属元素的界面地球化学行为 (博士学位论文). 贵阳:中国科学院地球化学研究所.
- 王起超,马龙. 1997 煤及其灰渣中的汞. *中国环境科学*, 17(1): 76-79
- 王雨春,黄荣贵,万国江. 1998 SWB-1 型便携式沉积物界面水取样器的研制. *地质地球化学*, (1): 94-96
- 徐毓荣,徐钟际,向申. 1999 季节性缺氧水库铁、锰垂直份规律及优化分层取水研究. *环境科学学报*, 19(2): 147-152
- 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 (博士学位论文). 贵阳:中国科学院地球化学研究所.
- Abemahy AR, Cumbre PM. 1977. Mercury accumulation by largemouth bass (*Micropterus salmoides*) in recently impounded reservoirs. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 17: 595-602
- Akagi H, Mañab Q, Kinjia Y, et al. 1995. Methylmercury pollution in the Amazon, Brazil. *Science of the Total Environment* 175: 85-95
- Baldi M, Parati F, Filippelli M. 1995. Dimethylmercury and dimethylmercury sulfide of microbial origin in the biogeochemical cycle of Hg. *Water, Air, and Soil Pollution* 80: 205-220
- Bodaly RA, Hecky RE, Fudge RJP. 1984. Increases in fish mercury levels in lakes flooded by the Churchill River diversion, northern Manitoba. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 41: 682-691
- Canario J, Vale C, Caetano M, et al. 2003. Mercury in contaminated sediments and pore waters enriched in sulfate (Tagus Estuary, Portugal). *Environmental Pollution* 126: 425-433
- Chandrajith R, Okumura M. 1996. Geochemistry of mercury in sediments from lake Biwa in Japan. *Lake & Reservoirs Research and Management* 2: 181-186
- Compeau GC, Bartha R. 1987. Effect of salinity on mercury-methylating activity of sulfate-reducing bacteria in estuarine sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 53: 261-265
- Covelli S, Faganeli J, Horvat M, et al. 1999. Porewater distribution and benthic flux measurements of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Estuarine Coastal and Shelf Science* 48: 415-428
- Fleming EJ, Mack EE, Green PG, et al. 2006. Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology* 72: 457-464
- Gagnon C, Pelletier E, Mucci A. 1997. Behavior of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Marine Chemistry* 59: 155-162
- Gimour CC, Henry EA. 1991. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environmental Pollution* 71: 131-141
- Gobeil C, Cossa D. 1993. Mercury in sediments and sediment pore water in the Laurentian Trough. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 50: 93-102
- King JK, Kostka JE, Frischer ME, et al. 1997. Sulfate-reducing bacterium methylate mercury at variable rates in pure culture and in marine sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 66: 2430-2440
- Konik J. 2000. Modeling of Mercury and Its Compounds in Lake Velenje (The doctoral thesis). Ljubljana, Slovenia: Jozef Stefan Institute
- Lindqvist Q. 1991. Mercury in the Swedish environment: recent research on cause, consequence and corrective methods. *Water, Air, and Soil Pollution* 55: 11-25
- Lockhart WL, Wilkinson P, Billeck BN, et al. 1998. Fluxes of mercury to lake sediments in central and northern Canada inferred from dated sediment cores. *Biogeochemistry* 40: 163-173
- Stefan RJ, Korhala ET, Winfrey MR. 1994. Effect of acidification on mercury methylation, demethylation, and volatilization in sediments from an acid-susceptible lake. *Applied and Environmental Microbiology* 51: 2003-2009
- Ullrich SM, Tanton TW, Abdurshiova SA. 2001. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 31: 241-293
- Watras CJ, Morrison KA, Host JS, et al. 1995. Concentration of mercury species in relationship to other site-specific factors in the surface waters of Northern Wisconsin Lakes. *Limnology and Oceanography* 40: 556-650

作者简介 白薇扬,女,1980年出生,硕士,讲师。主要从事环境化学研究。E-mail: baiwy@cqu.edu.cn
责任编辑 魏中青