

湘江株潭长段江水(枯水期)和沉积物中汞的分布和形态

郭振华,彭青林,刘春华,刘志华

(长沙理工大学化学与环境工程学院,长沙 410114)

摘要:湘江株潭长段江水中(枯水期)的总汞含量为 $(1.881 \pm 1.854) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,以颗粒态汞为主.总汞和溶解态汞最大值都出现在霞湾,霞湾—湘潭段衰减快,此后缓慢衰减一直到洞庭湖.沉积物中总汞平均含量为 $0.846 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,处于高的污染水平,沉积物总汞的最大值也出现在霞湾,达到 $3.268 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.远远超过国家土壤污染三级标准.霞湾—马家河段是汞的主要沉积段,总汞含量平均为 $2.218 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.易家湾—橘子洲江段沉积物中总汞含量大幅下降,平均为 $0.442 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.进入长沙段后,汞含量下降缓慢.沉积物孔隙水中汞浓度平均为 $0.035 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,与沉积物总汞没有显著的相关性.沉积物中的汞主要以残渣态、有机结合态、水溶态和可交换态为主,能被重新活化的有机结合态汞含量较高,容易形成再次污染.沿程有机结合态汞比例略有下降,残留态汞比例略有升高,提示有机结合态汞可能部分转为残留态汞.该江段汞沉积层厚约 65 cm,沉积层愈靠近顶部,总汞含量愈高,但靠近顶部 30~25 cm,总汞含量不再增加.

关键词:湘江株潭长段;江水;沉积物;汞;分布;形态

中图分类号:X52 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)01-0113-07

Distribution and Species of Mercury in Water and Sediments from Xiangjiang River Section Flowing Through Zhuzhou, Xiangtan, Changsha

GUO Zhen-hua, PENG Qing-lin, LIU Chun-hua, LIU Zhi-hua

(College of Chemical and Environmental Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: Total mercury content in water in dry season is $(1.881 \pm 1.854) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ in Xiangjiang River section flowing through Zhuzhou, Xiangtan, Changsha. Mercury in water is mainly in the form of particle mercury. The maxima of total mercury and soluble mercury content discovered in Xiawan attenuating rapidly in section of Xiawan-Xiangtan but slowly in section of Xiangtan-Lake Dongting. The average content of total mercury in sediment is $0.846 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ up to the highest level in rivers of China. The highest content of total mercury discovered in Xiawan is $3.268 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ which far more exceeds III-level soil pollution norms of China. In the section of Xiawan-Majiahe mercury mainly exists in sediment and average content total mercury (in sediments) is $2.218 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. With coming down by a big margin total mercury content is $0.442 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in section of Yijiawan-Juzizhou. In the downstream of Changsha total mercury attenuating slowly. The mercury average content in pore-water of sediments is $0.035 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. There is no significant correlation between pore-water mercury and total mercury. Mercury (in sediments) is mainly in the form of residue, soluble plus exchangeable ions, and organic matter bound that will become active and pollution again. From upstream to downstream the fraction bound to organic matter decreases, but residue mercury increases to a small extent that indicates the change of mercury form from the organic matter bounded to the form of residue. In the section analysis of mercury (in sediments), Hg reaches 65cm deep. As the locations close to sediments top, total mercury content increases until the distance to sediment top is 30~25 cm.

Key words: Xiangjiang River section flowing through Zhuzhou, Xiangtan, Changsha; river-water; sediments; mercury; distribution; species

汞及其化合物具有较强的生物毒性,通过生物作用或非生物作用水环境中的汞可转化为毒性很大的甲基汞,鱼对甲基汞的富集系数能达到数万甚至数十万倍,严重威胁人类健康^[1,2].湘江的株洲—湘潭—长沙段(以下称株潭长段)是受汞污染的代表性江段,汞的主要污染源来自株洲、湘潭和长沙三市排入湘江的大量工业废水.株洲市工业废水年排放量约为 8 000~10 000 万 t,汞年排放量约为 1.5~2.5 t,是湘江汞的主要污染源,湘潭市工业废水年排放量约为 11 000~15 000 万 t,主要污染物为 Cd、

Hg、Pb、氨氮等,长沙市工业废水年排放量约为 4 000~5 000 万 t,主要污染物为 COD、氨氮等.累计排放达 40 多年,给湘江水质造成非常严重的影响^[3-6].排入湘江水体中的汞一部分经径流输送流出该江段,大部分则沉积在泥沙中,形成具有潜在危险性更强的含汞沉积物^[7-11].20 世纪 80 年代初

收稿日期:2010-01-02;修订日期:2010-07-17

基金项目:湖南省自然科学基金项目(07JJ6019)

作者简介:郭振华(1957~),男,硕士,副教授,主要研究方向为污染物环境过程及其控制, E-mail: gzh8687@yahoo.com.cn

期,有研究者对湘江水体及沉积物中汞污染问题做了初步研究^[3,4],以后关于湘江,特别是湘江株潭长段汞污染的研究并没有引起重视,一些公开研究资料分散在有关论文中^[5-7],对湘江株潭长段常态的水体汞污染和累积性的汞沉积的系统研究尚鲜见报道.本研究调查和分析了该湘江段汞、沉积汞和孔隙水中汞的分布、形态赋存特征,探讨了沿程汞和沉积汞的衰减速率、影响因素及沉积汞中生物有效态汞释放造成2次污染可能性,以期为湘江株潭长段汞污染评价和治理提供科学依据.

1 研究区、样品及测定

1.1 研究区基本概况

湘江株潭长段是指自株洲的湘江株洲航电枢纽(东经 113°6′31.978″,北纬 27°38′27.160″)到长沙的乔口(东经 112°45′4.7241″,北纬 28°33′30.9297″)的江段(图1),长 148 km,河流面积约 100 km²,河床宽 700 ~ 1 500 m,历年最大流量 20 800 m³·s⁻¹,历年最小流量 100 m³·s⁻¹.湘江水体含沙量不大,在 5 ~ 10 月汛期,含沙量稍大,目前年平均输沙 1 015 万 t,年平均含沙量 0.171 kg·m⁻³.悬沙平均中值粒径 0.035 ~ 0.057 mm.主要在江中洲滩、缓水区、回水区存在泥沙沉积,湘江株潭长段有大小洲滩 50 来个,观测表明,年淤积厚度为 1.0 cm 左右^[12].长沙土壤以板页岩风化物为主,夹有红土、砂砾岩等土壤.



图1 湘江株潭长段及采样位置示意

Fig.1 Sampling site on the Xiangjiang River section flowing through Zhuzhou, Xiangtan, Changsha in China

1.2 样品采集和制备

样品分水样、表层沉积物和柱状剖面沉积物三类.

2006 ~ 2007 年枯水期间(长沙站水位 25.3 ~ 25.5 m)在湘江株潭长段不同江段采集水样和沉积物样品.采样断面共 12 个,依次为湘江株洲航电枢纽、枫溪、白石、霞湾、五星、马家河、易家湾、暮云、猴子石、橘子洲、三汉矶、乔口.

水样在采样之前,采样瓶(聚四氟乙烯)用硝酸(HNO₃与H₂O的体积比为1:3)浸泡24 h,然后依次用自来水、蒸馏水、去离子水分别冲洗3遍.水样采集于主泓线水面以下20 cm处,采集后装入采样瓶,加入优级纯硝酸,然后将盛有水样的采样瓶置于0 ~ 4℃的小冰箱内暂时保存,尽快分析测试.同一断面样品采集3份,作为平行样本分析测定.

表层沉积物样品用蚌式采样器采集,采集点均为以上断面江中洲滩尾浅水区、缓水区、回水区.采样深度0 ~ 30 cm.4个柱状剖面样品用ASC柱状透明采泥管(北京普利特)采集,采集点为霞湾、易家湾、橘子洲、乔口附近的洲滩.两类固体样品都用塑料袋密封,冷冻保存.

剖面样品按5 cm切割为1个样品,经离心分离(3 000 r/min, 15 min),上清液即为孔隙水,用0.45 μm滤膜对孔隙水进行过滤,贮于专门的聚乙烯塑料瓶中,加优级纯硝酸酸化至pH < 2,使汞呈离子状态而不被吸附或产生沉淀.

离心所得的固相物即为沉积物.同表层沉积物一样,室内阴干,研磨过筛(200目),装瓶待测.

1.3 分析测定

采样容器均经过稀硝酸的24 h浸泡后,洗涤、烘干.

水样采集后先测定pH值,然后测定总汞含量(Hg_{Total}),再用孔径为0.45 μm的滤膜进行抽滤后,测定水中溶解态汞的含量(Hg_{Sol}),并求算二者之差,即为颗粒态汞的含量(Hg_{Par})^[13].

沉积物中汞的形态分析方法以文献[14, 15]提出的连续提取法为基础,按沉积物的实际情况有所改动.将沉积物中汞(Hg)按水溶态汞(Hg_{Sol})、离子交换态汞(Hg_{Exc})、碳酸盐结合态汞(Hg_{Carb})、有机结合态汞(Hg_{Om})、铁锰氧化物结合态汞(Hg_{Fm})和残渣态汞(Hg_{Res-r})依次提取.平行实验3次.按上述方法提取的有机结合态汞(Hg_{Om})主要是与腐殖酸络合的汞;残渣态汞(Hg_{Res-r})是以不同形式生成的汞的硫化物、较稳定的汞的有机硫化物及主要来源于天然矿物,稳定存在于石英和黏土矿物等结晶矿物晶格里的汞.其他状态的汞与 Tessier 所描述的一致.主要提取过程如下.

(1) 水溶态汞 (Hg_{Sol}) 称取干燥过的沉积物样品 5.000 g 置于离心管中,加入 50.0 mL H_2O (去离子),振荡 2 h,静置 1h 离心分离,上清液经消解后测定汞含量.残渣供下一步提取.

(2) 离子交换态汞 (Hg_{Exc}) 上步的残渣用 50.0 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Ac}$ 提取,振荡 2 h 静置 1h 离心分离,上清液经消解后作分析测定.残渣清洗后,离心分离供下一步提取.

(3) 碳酸盐结合态汞 (Hg_{Carb}) 上步的残渣用 50.0 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaAc}$ 提取,利用 HAc 调节 $\text{pH} = 5$ 振荡 2 h 静置 1h 离心分离,上清液经消解后作分析测定.残渣供下一步提取.

(4) 有机结合态汞 (Hg_{Om}) 上步的残渣用 50.0 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 提取,振荡 2 h,放置过夜后离心分离,上清液经消解后作分析测定.残渣供下一步提取.

(5) 铁锰氧化物结合态汞 (Hg_{Fm}) 上步的残渣用 50.0 mL $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 提取,稍许搅拌,反应 3 h 后离心分离,上清液经消解后作分析测定.残渣供下一步提取.

(6) 残渣态汞 (Hg_{Res+r}) 上步的残渣用 10.0 mL 浓 HNO_3 、10 mL 浓 H_2SO_4 和 5% 的 KMnO_4 溶液 5 mL 消解,然后分析.

总量为式(1)~(6)形态之和.

水和沉积物经各步提取后的溶液都用 $\text{KBrO}_3 - \text{KBr} - \text{HCl}$ 体系^[16]对水样进行消解后,用 TEKRAN-2600 冷蒸汽原子荧光光谱测汞仪(加拿大)测汞,此仪器的检测范围为 $0.5 \sim 100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.分析过程以国家土壤一级标准物质 GSS1~GSS8 为质控标样,测定相对误差 $< 5\%$.测定数据按照(相对标准偏差 $\pm 40\%$)的标准计算合格率,测定合格率为 $90\% \sim 100\%$.

2 结果与讨论

2.1 汞在江水中的沿程分布

湘江株潭长段江水中总汞、溶解态汞和颗粒态汞的分布如图 2.江水中溶解态汞和颗粒态汞的含量(质量分数,下同)变化如图 3.

水样的总汞、溶解态汞和颗粒态汞含量变化较大,总汞和溶解态汞最小值都在湘江株洲航电枢纽,分别为 $0.027 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.007 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,最大值都在霞湾,分别为 $3.735 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.332 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,其平均值分别为 $0.568 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.305 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,霞湾以

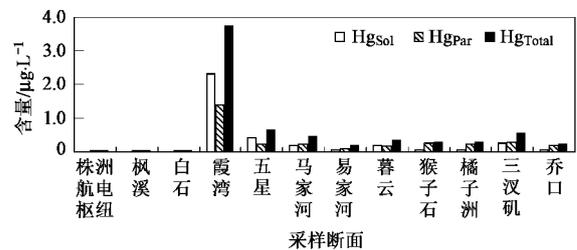


图 2 湘江株潭长段江水中汞的分布

Fig. 2 Distribution of mercury in water of Xiangjiang River section flowing through Zhuzhou, Xiangtan, Changsha in China

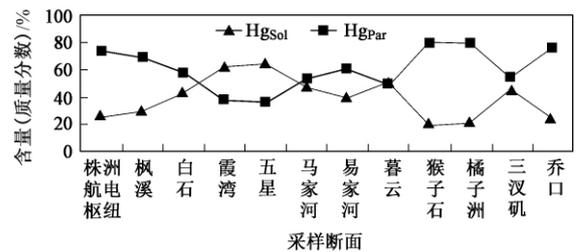


图 3 湘江株潭长段江水中溶解态汞和颗粒态汞含量分布

Fig. 3 Distribution of Hg_{sol} and Hg_{par} in water of Xiangjiang River section flowing through Zhuzhou, Xiangtan, Changsha in China

下江段(不考虑霞湾峰值)平均值为 $0.373 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.163 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;按照国家地表水环境质量标准(GB 3838-2002)的规定,以溶解态汞测量值对照标准,超出三类水限值($\leq 0.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),江水中汞污染严重.在霞湾峰值后,水样的总汞、溶解态汞和颗粒态汞含量迅速下降,表明湘江水的稀释起主要作用;在霞湾和五星段,颗粒态汞的含量(质量分数)最小(36%),沿程增大,到长沙段猴子石时达到最大(80%),同时溶解态汞含量则由 64% 降到 20%.这表明:溶解态汞极易与水中阴离子结合成难溶物或被水中颗粒物或胶体吸附转化为颗粒态汞,而颗粒态汞又能在江水中悬浮较长时间,在离汞污染源较近的下江段(长度短),水样的总汞主要以溶解态汞形式存在,而较远的下游江段(长度长),则主要以颗粒态汞形式存在.

湘江株潭长段汞的主要污染源是株洲的霞湾港,有清水冶化、株冶等许多冶炼厂和中成化工、株化集团等许多化工厂排放大量的含汞废水.株洲下游湘潭、暮云、长沙等江段,也有含汞废水排入,支流浏阳河、捞刀河水也有汞污染,由上游至下游,江水中总汞的分布基本上反映这一情况.

2.2 汞在沉积物中的沿程分布

湘江株潭长段表层沉积物中总汞的分布状况如

图 4.

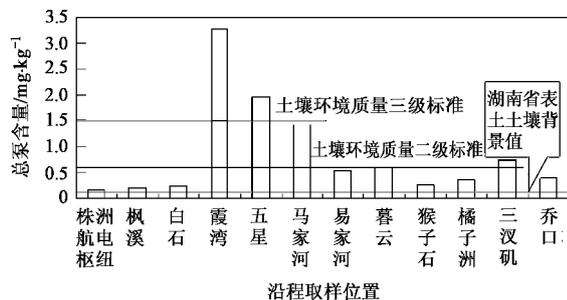


图 4 湘江株潭长段沉积物中汞的分布

Fig. 4 Distribution of mercury in sediment of Xiangjiang River section flowing through Zhuzhou, Xiangtan, Changsha in China

表层沉积物中汞分布特征和江水中汞的分布基本一致,但大部分江段表层沉积物中的汞含量都处于较高的水平,最大值都在霞湾,为 $3.268 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,最小值在湘江株洲航电枢纽,为 $0.145 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值为 $0.846 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。湘江株潭长段表层沉积物总汞的分布有如下特点。

(1) 霞湾—五星—马家河段是主要沉积段。株洲市主要工业区为清水塘工业区,区域内工业废水主要通过霞湾港等港汊排入湘江,历经 40 多年的累积沉淀,霞湾港等港汊中底泥重金属严重超过国家土壤污染标准。汞含量最高达 $34.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均达 $13.048 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [17]。港内污水进入湘江后,被大幅稀释,底泥中汞含量也大幅下降,但霞湾段沉积物中总汞峰值仍达到 $3.268 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,也是相当惊人的。严重超过国家土壤污染三级标准。霞湾—五星—马家河段,水体中汞大量沉积,使该江段底泥中总汞含量极高,平均为 $2.218 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。沉积物中总汞含量均超过国家土壤污染二级标准,大约是湖南省表土土壤背景值的 22 倍,汞污染相当严重。该江段是汞的主要沉积段。

(2) 易家湾以下至橘子洲江段的汞沉积大大减少。易家湾以下的江段沉积物中总汞含量整体下降幅度大,降至霞湾最大值的 1/6,平均为 $0.442 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。该江段除了暮云段有少量汞的点源污染外,汞和其他污染物排放得到了有效的控制,在长沙的主要自来水厂取水点猴子石—橘子洲段,沉积物中总汞含量 $0.258 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右,约为湖南省表土土壤汞含量背景值的 2.6 倍。相对而言,污染水平不高。

(3) 三汊矶以下至乔口江段是缓慢衰减段。三汊矶以下江段沉积物中总汞含量总趋势是慢慢下降的,进入洞庭湖湖区(乔口以下)时为 $0.387 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。比较上游两江段,下降幅度不明显。三汊

矶采样点比较于上游的橘子洲采样点,沉积物中总汞含量反而有所增加,达 $0.753 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在这种分布状态主要与下游汞污染源补充(支流如浏阳河、捞刀河及长沙工业废水中有汞排入)相关,又可能与城市生活污水排放有关,因为沉积物中元素的有机结合态含量与沉积物中的生物活性、有机质含量、上游工业和生活污水的排放密切相关 [18,19]。湘江长沙段近年城市生活污水排放成为主要污染源,由浮游生物降解而生成的腐殖质的含量增加。水体中的汞与腐殖酸有较强的络合能力,汞腐殖酸络合物的形成可阻止汞作为氢氧化物和硫化物的沉淀,从而加速了汞的迁移 [20],使底泥中汞含量趋于平均。

2.3 水溶态汞和沉积汞沿程的衰减速率

该江段江水总汞和沉积汞的分布基本上反映两岸汞污染源分布,越靠近污染源,江水总汞和沉积汞含量越高。水体中水溶态汞、颗粒态汞和沉积汞都在霞湾出现峰值,霞湾高峰值后,三者含量迅速下降,从霞湾到易家湾,其平均衰减速率分别为 2.2、2.0 和 $1.8\% \cdot \text{km}^{-1}$,水溶态汞衰减速率最大,沉积汞衰减速率最小,从而形成:高含量的沉积汞江段长度 > 高含量的颗粒态汞江段 > 高含量的水溶态汞江段长度。湘潭离霞湾较近,江水水溶性汞含量高,所以水源中汞安全是重点。长沙段水溶性汞含量相对上游江段大幅降低,但其绝对值仍然高,接近国家地表水环境质量标准(GB 3838-2002)三类水限值,所以长沙段水溶性汞污染仍不可忽视,这些水溶性汞的生物可利用性高,环境生态危害大。

2.4 沉积物中汞的形态特征

因为不同形态汞的环境化学行为差异很大,为更准确了解汞的生物有效性和潜在的环境风险,本研究选择分析了霞湾、易家湾、橘子洲和乔口这 4 个地点沉积物剖面中汞的形态,分析了其中汞的水溶态和离子交换态、碳酸盐结合态、有机结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态 6 种形态的含量分布(表 1)。可以看出,湘江株潭长段沉积物中汞主要以残渣态存在,其次为有机结合态,少量为水溶态、离子交换态及铁锰氧化物结合态。因为只有残渣态不能为生物所利用,通常将残渣态之外的其它形态的重金属称为生物有效态。在本研究中生物有效态汞主要是有机结合态的汞,它可以转化为小分子的汞 [21],而被水生生物利用,进入食物链,造成整个生态系统的汞危害。所以该河段较高含量的有机结合态汞是一个潜在 2 次污染源。

沿河流流向,有机结合态汞比例有所降低,残渣

态汞有所升高,其他形态汞之间没有明显的规律性变化.残渣态汞升高沿程有所升高,可能由于:①部分支流如浏阳河、捞刀河上游的硫化矿中金的开采(汞板淘金)有关,金矿开采的废渣,含汞废水通过上游水系被带入湘江;②水溶态汞、离子交换态汞和

有机结合态汞等各种汞形态沿程可能逐渐转化成更稳定汞的硫化物、汞的有机硫化物.比较霞湾和乔口两采样点汞的有机结合态和残留态比例,两点相距约为 100 km,汞从有机结合态转为残留态相当明显.

表 1 沉积物剖面样品不同形态汞平均分配比例/%

Table 1 Percentage leached data for mercury in sediments from profile samples/%

采样点位	样品数 <i>n</i>	水溶态汞 (Hg _{Sol})	离子交换态汞 (Hg _{Exc})	碳酸盐结合态汞 (Hg _{Carb})	有机结合态汞 (Hg _{Om})	铁锰氧化物结合态汞 (Hg _{Fm})	残留态汞 (Hg _{Res-r})
1 号霞湾	20	2.6	0.50	0.55	23.40	1.75	71.20
2 号易家湾	18	2.8	0.65	0.45	18.65	3.51	73.14
3 号橘子洲	20	2.5	0.43	0.35	20.85	2.05	73.32
4 号乔口	20	3.2	0.35	0.55	16.35	2.33	77.24

2.5 沉积物元素形态的垂向剖面特征

湘江株潭长段沉积物中汞的垂向剖面分析表明,汞的总量自下而上都呈逐年上升的趋势,沉积物中汞污染在逐年加剧.图 5~7 都表明:距顶部 30~25 cm 以上的上部沉积物中,汞含量增加不明显,可能由下列原因引起:①2001 年以来,株洲工业区加大了汞污染的整治力度,如株冶锌 I 系统除汞、株化硫酸系统水洗改酸洗等项目相继完成,都使汞排放量有较大幅度下降;湘江长沙段的水质监测表明:从 2003 年始,汞(指水溶态汞)不再是主要污染物.反映在汞沉积上,就出现上述现象,进而说明近年株洲工业区汞排放量确实不再增长而处在一个较为平稳阶段.②湘江的主河床,基本上属于冲刷型河床,株潭长段属其下游,冲刷-沉积基本平衡^[22],年泥沙搬运巨大,每年汛期输沙量汛期为 780 万 t,占全年输沙量的 70.33%,在水流湍急处,平水期和枯水期沉积的淤泥在汛期被一扫而空,在缓流处、回水处底泥的表层泥沙也与水中的悬浮物交换频繁,因此可以认为沉积物顶部以下 10~15 cm 的沉积物属于当年

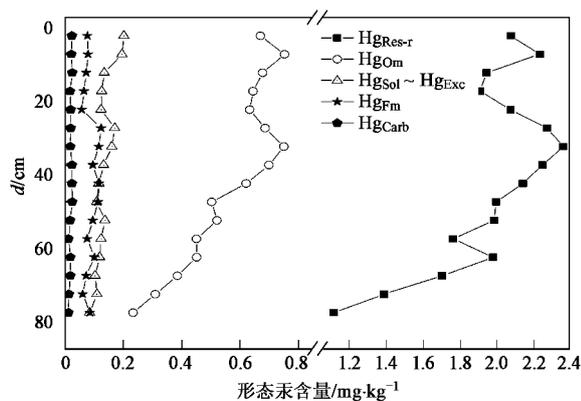


图 5 1 号霞湾汞形态剖面

Fig. 5 No. 1 distribution of mercury-forms in section

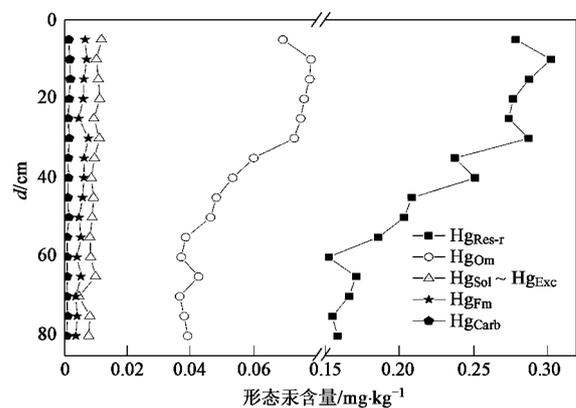


图 6 3 号橘子洲汞形态剖面

Fig. 6 No. 3 distribution of mercury-forms in section

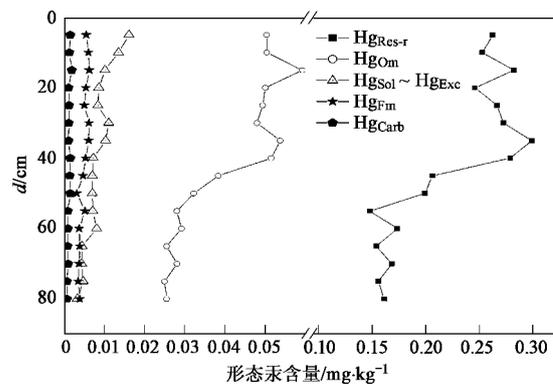


图 7 4 号乔口汞形态剖面

Fig. 7 No. 4 distribution of mercury-forms in section

或近年的活跃泥沙,并不确切反映历年沉积情况,这种情况与湖库沉积物还是有区别的.故湘江沉积物顶部 10~15 cm 以下的沉积物不能作为分析逐年沉积的根据.图 6、7 表明:距沉积物顶部 80~60 cm 处,汞含量增加不明显,距污染源较远的乔口其残留态汞含量徘徊在湖南省表土土壤背景水平,可能是

早年株洲无汞排放的历史记录,也可能是汞排放量不大的污染水平下,离污染源较远的河段影响较轻的反映;距顶部 60~25 cm 处,沉积物的汞含量快速增长可能是株洲冶金、化工等产业迅速发展时期汞沉积的记录,该时期汞排放量迅速增加,而处理率偏低,汞沉积严重.图 5 中由下往上,距沉积物顶部 80 cm 处到距沉积物顶部 60 cm 处,汞含量仍是增加的,可能是该取样点泥沙每年淤积多,累计淤泥层较厚,汞沉积物远深于 80 cm 情况所至.这也说明河流特别是洲滩多的河段的泥沙沉积速度不一致.图 5 表明在沉积物顶部 30~25 cm 以上的范围内,汞含量仍有增加,似乎不反映近年株洲减少汞排放的治理成果,可能原因是:①湘潭市汞排放近年仍未得到有效控制;②由于河水的泥沙搬运,沉积污染物浓度峰值向下游滞后出现;这一推测还须进一步研究.

2.6 孔隙水中汞浓度沿程的变化

沉积物孔隙水中的汞浓度反映沉积物中汞在水相和固相中的迁移情况.表 2 的分析结果可以看出:除了霞湾取样点浓度过大外,以下江段沉积物中孔隙水中汞浓度都维持在 $0.035 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,同沉积物总汞相关性不大,比上覆水中汞浓度稍小,表明汞在水相和固相中存在一定程度的迁移.刘晓端等^[23]对密云水库的研究表明,沉积物中有机结合态汞含量低(约 15%,质量分数),含残留态汞含量高(约 83%~85%)时孔隙水中汞浓度非常低,远低于上覆水中汞浓度;而该江段有机结合态汞含量较高(约 20%),上覆水中汞浓度不是很低.表明株潭长地区的城市生活污水、农田退水和禽畜养殖污水中的腐殖酸与汞形成汞腐殖酸络合物效果明显.腐殖酸的络合能力受 pH、Eh 和 DO 等因素的影响大,水

环境的改变是使重金属形态重新分配的原因之一,其结果可使汞释放和可迁移性增加^[20],从而导致沉积物孔隙水中汞浓度增加,故又对江水水质造成威胁.如果汞污染得到进一步治理,汞浓度得到大幅削减,沉积物的汞释放污染水体则成为主要问题.

表 2 孔隙水中汞平均浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

点位	霞湾	易家湾	橘子洲	乔口
汞浓度	0.0612	0.0438	0.0322	0.0382

3 讨论

湘江株潭长段严重的汞污染在 20 世纪 80 年代初就得到学术界注意,相关研究确认了汞沉积地质积累指数 I 值都在 5 以上,相应的污染等级为 6 级^[3].在以后的近 30 年中,汞排放愈加严重.江汞污染和汞沉积在我国河流中是非常突出的.

本研究结果与我国其它河流汞污染的河(段)进行比较(见表 3),湘江株潭长段从江水总汞含量到沉积物的总汞含量,无论是最大值,还是平均值,都大大超出前面三条河流的污染程度,污染已经非常严重.考虑到 20 世纪 70 年代东北第二松花江较重汞污染经过切断污染源及长期治理后,污染水平仍较高,湘江株潭长段的汞污染治理任重而道远.

本研究为了沉积物取样方便及分析研究水汞和沉积汞之间的联系,在湘江枯水期间进行,水汞浓度偏高,但近年来由于三峡水库蓄水等原因使湘江枯水期间水位屡创新低,水期明显延长,一般达 4~5 个月之久,高水汞期达全年 1/2~1/3,所以水汞数据不失其代表性.

表 3 本研究结果与其它河流汞含量比较

Table 3 Comparison with the concentration of mercury in other rivers

时期	河流	水中总汞含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	水中总汞平均含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	沉积物中的汞含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	沉积物中的总汞平均含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	文献
1995 年	东北第二松花江	0.15~0.38	0.26	—	0.036(泥质沉积物) 0.017(沙质沉积物)	[24]
1994 年	珠江广州河段	—	—	0.070~0.740	0.268	[25]
2005 年	黄浦江	0.12~1.58	0.40	0.0705~0.3873	0.2040	[26]
2007 年	湘江株潭长段	0.027~3.735	0.568	0.145~3.268	0.846	本研究

4 结论

(1)在枯水期,湘江株潭长段江水中的总汞含量为 $(1.881 \pm 1.854) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,靠近霞湾的下游江段以溶解态汞为主,离霞湾较远的易家湾以下江段以颗粒态汞为主.总汞和溶解态汞最大值都在霞湾出

现;霞湾以下江段,总汞和溶解态汞平均值都超出国家地表水环境质量标准(GB 3838-2002)三类水限值.江水中汞污染严重.在霞湾峰值后,水汞含量迅速下降,至湘潭段马家河断面已衰减至该江段平均水平.长沙段含量水平维持大体不变,至浏阳河、捞刀河汇入后含量水平略有升高,此后缓慢衰减一

直到洞庭湖.反映出株洲霞湾是最大的汞排放源、沿程伴有小污染源补充的特征.

(2)湘江株潭长段沉积物中汞平均含量为 $0.846 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,超过国家土壤污染二级标准,同我国其它江河相比处于极高的污染水平.总汞最大值在霞湾出现,达到 $3.268 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远远超过国家土壤污染三级标准.霞湾至马家河段是主要的汞沉积段.该段汞含量衰减较快.易家湾以下至橘子洲江段的汞沉积大大减少,进入长沙段后,汞含量衰减较慢,与江水中汞的分布类似,同时沉积物中高汞含量的地点都在高汞点的下游,与河流的动力学沉积特点一致.大部分江段孔隙水汞浓度都维持在 $0.035 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,比上覆水中汞浓度稍小,同沉积物总汞相关性不大.

(3)湘江株潭长段泥沙沉积累计深度不一致.一般地,该河段汞沉积层厚约 65 cm,在沉积物剖面方向上,汞含量的变化与该河段汞历年汞污染源排放情况吻合.愈离沉积物顶部近,浓度愈高,但靠近其顶部 30~25 cm,浓度不再增加.揭示近年来汞排放削减的有限成果.

(4)沉积物中的汞主要以残渣态、有机结合态、水溶态和可交换态为主,沿程有机结合态汞含量略有下降,残留态汞含量略有升高,存在有机结合态汞转为残留态汞的现象.其他形态的汞含量沿程变化不明显.沉积物中有机结合态汞含量相对较高.由于有机结合态汞更容易被重新活化,所以湘江株潭长段高汞含量的沉积物存在潜在的再次污染风险.相对较高的孔隙水汞浓度也佐证这一结论.

参考文献:

- [1] Mahaffey K. T-Hg as an environmental problem: Perspectives on health effects and strategies for risk management [A]. In: 6th International Conference on T-Hg as a Global Pollutant [C]. Minamata Japan. Abstract, KN-IV, 2001.
- [2] Wheatley B, Wheatley M A. Methylmercury and the health of indigenous peoples: a risk management challenge for physical and social sciences and for public health policy [J]. Science of the Total Environment 2000 **259**(1-3): 23-29.
- [3] 饶莉丽,章申.湘江汞分布与沉积物中汞的形态研究 [J]. 中国环境科学, 1982 **2**(5): 36-42.
- [4] 曾北危,潘佑民,黄璋.湘江沉积物污染初步评价 [J]. 环境化学, 1982 **1**(5): 352-358.
- [5] 陈喜保,章申.湘江水体中重金属的化学形态及分布特征的研究 [J]. 环境科学学报, 1986 **6**(2): 67-71.
- [6] 郭振华,吴苏喜,胡可信.等.长株潭湘江段生态经济带建设水环境容量研究 [J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2005 **28**(2): 80-83.
- [7] 彭利,罗钰,朱奕,等.湘江长沙段沉积物重金属污染状况及潜在生态风险评价 [J]. 环境研究与监测, 2009 **22**(3): 1-4.
- [8] Lindqvist O, Johansson K, Bringmark L, et al. Mercury in the Swedish environment-recent research on causes, consequences and corrective methods [J]. Water, Air, Soil Pollution, 1991 **55**(1-2): 1-261.
- [9] Kelly C A, Rudd J W M, Bodaly R A, et al. Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir [J]. Environmental Science Technology, 1997 **31**(5): 1334-1344.
- [10] Sastre J, Hernandez E, Rodriguez R, et al. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident [J]. Science of the Total Environment 2004 **329**(1-3): 261-281.
- [11] Jay J A, Morel F M M, Hemond H F. Mercury speciation in the presence of polysulfides [J]. Environmental Science Technology, 2000 **34**(11): 2196-2200.
- [12] 李以义,郭雪飞,李立武.河道型钉螺孳生地环境特点及灭螺措施 [J]. 实用预防医学, 2006 **13**(6): 1427-1429.
- [13] 陈则玲.长江口及毗邻海区水中悬浮颗粒汞的形态分布 [J]. 海洋环境科学, 1992 **11**(1): 14-18.
- [14] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979 **51**(7): 844-851.
- [15] El-Azim H A, El-Moselhy K M. Determination and partitioning of metals in sediments along the Suez Canal by sequential extraction [J]. Journal of Marine Systems 2005 **56**(3-4): 363-374.
- [16] 韦利航.冷原子荧光光度法测定海水中的超痕量汞 [J]. 分析化学, 1996 **24**(2): 247.
- [17] 窦佩琼,侯方东,包晓风.株洲市清水塘工业区地表水底泥重金属污染评价 [J]. 四川环境, 2008 **27**(4): 84-87.
- [18] Buckley D E, Smith J N, Winters G V. Accumulation of contaminant metals in marine sediments of Halifax Harbour, Nova Scotia: environmental factors and historical trends [J]. Applied Geochemistry, 1995 **10**(2): 175-195.
- [19] Buckley D E, Winters G V. Geochemical characteristics of contaminated surficial sediments in Halifax Harbour: impact of waste discharge [J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 1992 **29**(12): 2617-2639.
- [20] 陈静生.水环境化学 [M]. 北京:高等教育出版社, 1987. 196-198.
- [21] 刘俊华,王文华,彭安.土壤中汞生物有效性的研究 [J]. 农业环境保护, 2000 **19**(4): 216-220.
- [22] 郝品正,普晓刚.湘江株洲航电枢纽坝区河段河床变形预报试验研究 [J]. 泥沙研究, 2005 **(4)**: 35-40.
- [23] 刘晓端,徐清,葛晓立,等.密云水库沉积物中金属元素形态分析研究 [J]. 中国科学(D辑)地球科学, 2005 **35**(增刊 I): 288-295.
- [24] 刘永懋.松花江汞与甲基汞污染综合防治及其研究成果 [J]. 水资源保护, 1995 **11**(3): 7-12.
- [25] 郑习健.珠江广州河段底泥中汞铜铅的污染及其与有机质、硫化物积累的关系 [J]. 热带亚热带土壤科学, 1994 **3**(3): 132-137.
- [26] 丁振华,王文华,刘彩娥,等.黄浦江江水和沉积物中汞的分布和形态特征 [J]. 环境科学, 2005 **26**(5): 62-66.