

# 贵州草海沉积物汞的含量和分布特征初步研究

钱晓莉<sup>1,2</sup>, 冯新斌<sup>2</sup>, 闭向阳<sup>2,3</sup>,  
郭艳娜<sup>2,3</sup>, 付学吾<sup>2,3</sup>, 梁鹏<sup>2,4</sup>

- 1 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550003;
- 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 中国科学院 研究生院, 北京 100039;
- 4 西南大学 资源环境学院, 重庆 400716

**摘要:** 为弄清目前草海沉积物汞污染情况, 研究了不同水文季节(枯水期和丰水期)草海沉积物中汞的含量和分布特征。结果表明: 草海沉积物总汞(THg)浓度为 762.7~1014.7 ng/g, 甲基汞(TMeHg)浓度为 0.11~3.9 ng/g; 沉积物总汞高于天然沉积物汞浓度, 表明沉积物已经受到污染, 有机质的降解直接或间接影响总汞的分布; 沉积物甲基汞在丰水期大于枯水期, 有机质含量高的草海沉积物中甲基汞含量却不高, 主要与丰富的水生植物有关。

**关键词:** 汞; 含量; 沉积物; 贵州草海

**中图分类号:** X321

**文献标识码:** A

汞是人体的有毒非必需元素。自 20 世纪 50 年代日本熊本县水俣湾附近的渔村出现第一例严重的甲基汞中毒事件, 到 80 年代末北美和北欧的偏远湖泊中鱼体甲基汞含量超过世界卫生组织建议的食用水产品汞含量标准, 对环境汞污染的研究成为世界关注的焦点之一<sup>[1,2]</sup>。

贵州省境内的草海是酸沉降区的一个碱性湖泊, 由于赫章县著名的土法炼锌集中区距草海仅 10 km 多, 土法炼锌排放大量的  $Hg^0$  可随大气环流进行迁移并经干湿沉降进入水生生态系统, 对草海系统产生重要影响<sup>3</sup>。至今, 前人尚未对草海汞污染做过较深入的系统研究, 因此, 笔者以贵州草海沉积物为对象, 研究有机质丰富的湖泊沉积物汞的含量及分布特征, 为及时治理和保护草海提供科学的依据。

## 1 研究区概况

草海位于贵州省西北部, 距贵阳市区约 350 km, 是金沙江支流横江洛泽河的上游, 是省境内最大的天然岩溶堰塞淡水湖泊, 湖面面积 19 km<sup>2</sup>, 蓄水量 1.4 亿 m<sup>3</sup>, 平均水深 2 m。该区气候为亚热带季风气候环境, 年平均气温为 10.5 ℃, 年均降雨量 950.9 mm。该湖泊具有灌溉、旅游观光、水产养殖等多项功能。

## 2 样品采集与制备

### 2.1 样品采集

样品采集分枯水期(2005 年 10 月)和丰水期(2006 年 6 月)进行, 用 SWB-1 型便携式不扰动湖泊沉积

收稿日期: 2007-12-04

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(40532014); 中国科学院知识创新工程重要方向资助项目(KZCX3-SW-443)。

作者简介: 钱晓莉(1978-), 女, 贵州遵义人, 讲师, 主要从事污染控制及评价研究。

通讯作者: 冯新斌, 研究员, 博士生导师。

物采样器<sup>[4]</sup>, 在入湖区(1<sup>#</sup>)和湖心区(3<sup>#</sup>)进行样品的采集. 沉积物样品在氮气氛围的厌氧条件下现场分割, 界面以下 10 cm 按 1 cm 间距分割, 其后的 20 cm 按 2 cm 间距分割, 分割后的样品封存入经过酸预处理的 50 mL 塑料离心管中, 用 parafilm 密封, 低温 4 °C 保存.

## 2.2 沉积物样品的制备与分析

采集的沉积物样品 48 h 内用离心方式提取孔隙水, 提取条件为 4 °C 恒温, 转速为 3 000 r/min, 离心 30 min. 抽取孔隙水后的沉积物用真空冷冻干燥仪干燥, 记录干重, 然后用玛瑙研钵磨至 150 目(80 μm)供分析. 样品分析方法如下: 沉积物总汞: 王水消解, 冷原子荧光法测定<sup>[5]</sup>; 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)法测定<sup>[6]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 沉积物总汞的剖面分布

如图 1 所示, 草海沉积物总汞浓度介于 762.7~1014.7 ng/g, 平均值 876.2 ng/g. 其中, 枯水期 763.2~942.1 ng/g, 平均为 846.5 ng/g; 丰水期 762.7~1014.7 ng/g, 平均为 906.6 ng/g.

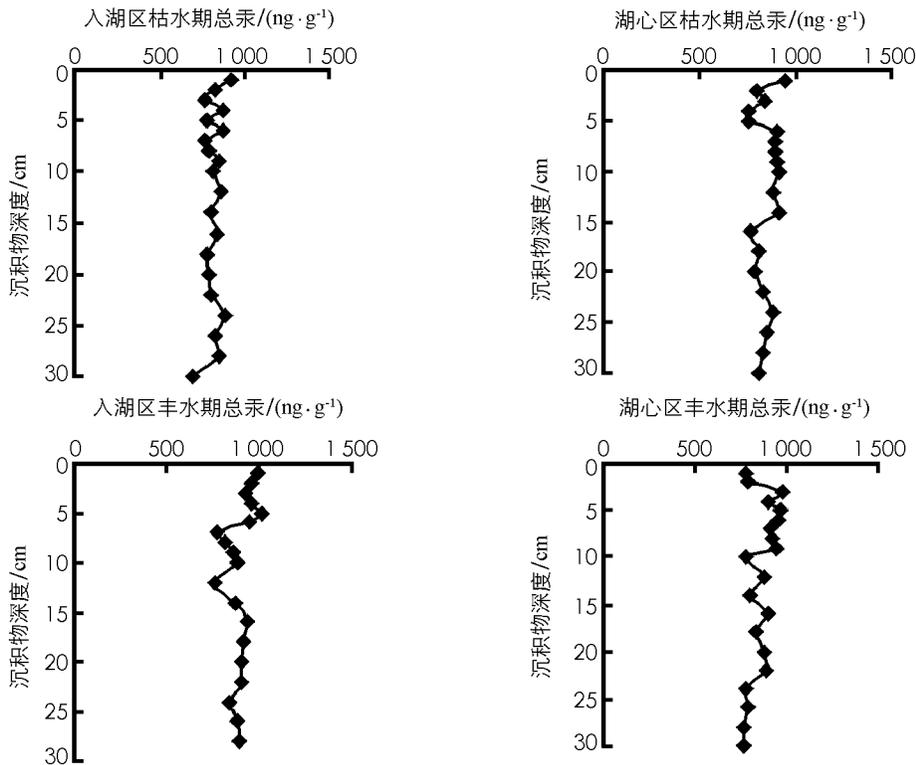


图 1 沉积物总汞的剖面分布

沉积物总汞浓度季节性变化不明显, 但在剖面分布上存在一定的差异. 这主要跟沉积物的不均匀性有关<sup>[7]</sup>. 草海除了接纳大气沉降污染物外, 由于经过多次湖进湖退, 潜在的污染源是沉积物不均匀的主要因素. 草海沉积物总汞明显高于其它未受污染的水体沉积物, 如塔斯马尼亚西南部的 Lake Gordon 和 Lake Pedder 沉积物总汞含量为 3.8~90 ng/g<sup>[8]</sup>, 同一流域背景区的乌江渡水库总汞平均浓度为 254.0 ng/g<sup>[9]</sup>, 红枫湖为 424 ng/g<sup>[10]</sup>. 一方面原因可能是由于土法炼锌活动使得近年来草海沉积物污染加重, 同时草海沉积物有机质含量较高, 沉积物中粘土颗粒物比较粗大, 对汞强烈的吸附作用使沉积物保留汞的能力增强; 另一方面与该流域处于汞矿化带及流域内丰富的矿产伴生汞有关. 以上结果表明草海沉积物已经受到一定的污染.

图 1 可知, 沉积物总汞最大值均出现在表层, 说明草海沉积物总汞趋向于富集于表层沉积物当中. 沉积物总汞与有机质呈现很好的相关性, 枯水期( $r=0.702$ ,  $n=40$ ); 丰水期( $r=0.354$ ,  $n=39$ )(图 2), 说明

有机质降解过程中其成分改变及有机质的矿化过程会导致草海沉积物汞的浓度从表层到底层逐渐降低, 在有机物降解过程中, 有机质结合的汞在一定条件下会被释放进入孔隙水中并被重新带入表层, 这与 Hammerschmidt 研究结果一致<sup>[11]</sup>. 因此, 沉积物有机质的降解直接或间接影响草海汞的重新分布.

### 3.2 沉积物甲基汞的剖面分布

图 3 可知, 草海沉积物甲基汞含量介于 0.11~3.9 ng/g 之间, 平均为 1.1 ng/g. 低于同一背景区的红枫湖<sup>[10]</sup>, 主要与丰富的水生植物和有机质有关. 其中, 枯水期含量平均为 0.43 ng/g; 丰水期为 1.7 ng/g. 沉积物甲基汞最大值出现在丰水期, 表明丰水期甲基化大于枯水期. 分析原因可能是湖泊底部有机质、温度、氧化还原条件等共同作用的结果. 首先, 进入夏季以后, 水生植物繁殖茂盛, 湖泊底部逐渐缺氧 (2.0 mg/L), 从而在沉积物/水界面滞水层形成厌氧环境, 为汞的甲基化创造了条件; 其次, 随着丰水期的到来, 外源性有机质和内源性有机质输入量增加, 水体温度增高 (22.4 °C), 提高了微生物的活性, 加上春季大量的藻类等死亡沉降到湖泊底部, 带去更多的营养物质, 从而促进无机汞向甲基汞转化. 而枯水期降雨量水减少, 水体透明度较好, 微生物活性降低, 湖底溶解氧上升 (9.8 mg/L), 有氧条件下汞去甲基化速率高于缺氧条件<sup>[12]</sup>, 因而甲基化程度降低.

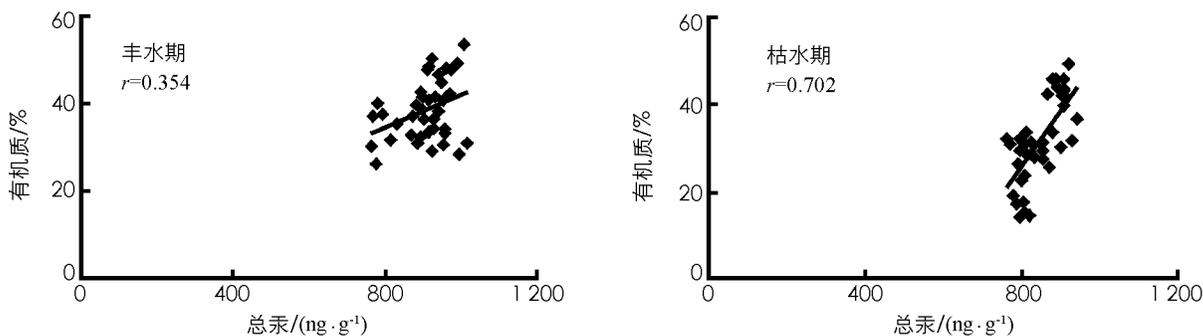


图 2 沉积物总汞含量与有机质含量的关系

从剖面分布而言, 甲基汞的峰值均出现在 10 cm 范围内, 但每根柱子出现的峰值与深度均有差异. 在枯水期由于水体处于良好的有氧状态, 界面水清澈 (9.8 mg/L), 表层沉积物出现一层黄色氧化膜, 说明氧化还原边界处于表层沉积物以下, 这与沉积物甲基汞浓度分布特征即峰值出现在沉积物次表层相吻合. 随着丰水期到来, 湖底缺氧, 表层有机质含量更丰富, 硫酸盐还原菌等活性增强, 甲基化速率也较高, 但从图 3 并未观察到表层出现甲基汞峰值, 主要原因是草海较浅, 上覆水体处于良好充氧状态, 汞在好氧条件下去甲基化速率增大<sup>[12]</sup>, 氧化还原边界未发生迁移, 因此, 沉积物甲基汞峰值并未出现在沉积物表层, 而是在次表层. 另外, 丰水期沉积物甲基汞在剖面上波动较大, 在沉积深处出现次峰值. 这些峰值代表了底层沉积物中弱甲基化的产生.

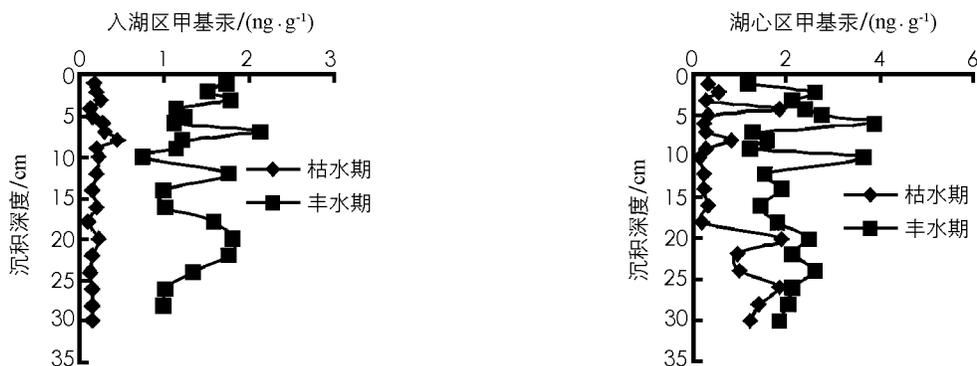


图 3 沉积物甲基汞的剖面分布

有机物是影响沉积物甲基化的重要因素. 草海沉积物有机质含量较高, 与甲基汞的分布却不存在相关性 (丰水期  $r=0.094$ ; 枯水期  $r=0.115$ ) (图 4). 沉积物 TMeHg/THg 比例为: 入湖区 0.20%~2.8%, 平均为 0.87%; 湖心区 0.17%~4.7%, 平均为 1.7%. 沉积物 TMeHg/THg 比例远小于江河、海洋环境<sup>[8]</sup>.

也低于同背景区的红枫湖<sup>[10]</sup>、乌江水库<sup>[9]</sup>。

分析原因是: 首先, 草海过高的有机质(34.4%)对汞的强烈吸附间接降低了甲基化作用<sup>[13]</sup>; 其次, 草海丰富的水生植物可能降低沉积物的甲基化作用; 部分研究显示, 固定根或浮根的漂浮植物根部甲基汞含量比表层沉积物高一个数量级; 湿地生态系统中水草等植物成为强烈产生甲基汞的生物相。最后, 草海经过多次湖进湖退, 湖底沉积物含有泥炭、泥土、黄壤等多种物质, 泥炭地淹没 10 年后表层甲基汞占总汞比例可达 10%, 淹没前小于 1%<sup>[14]</sup>。而草海淹没后沉积物甲基化程度并不高, 这说明了可能存在显著的微生物去甲基化作用。

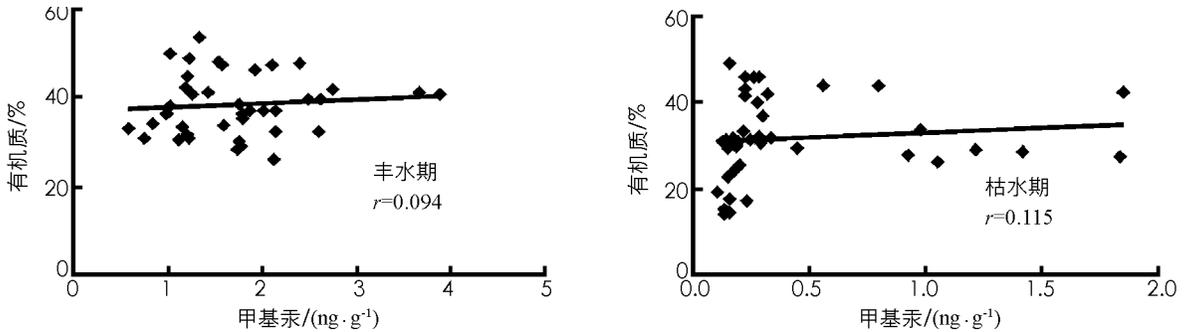


图 4 沉积物甲基汞含量与有机质的关系

## 4 结 论

1) 草海沉积物总汞平均为 876.2 ng/g, 高于其它天然沉积物汞浓度和处于同一背景区的红枫湖和乌江水库, 表明沉积物受到了污染; 两个采样点总汞无明显的空间差异和季节变化, 有机质与总汞呈显著相关, 表明有机质的降解直接或间接影响汞的重新分布。

2) 草海沉积物甲基汞平均为 1.1 ng/g, 沉积物甲基汞存在明显的季节性变化, 为丰水期大于枯水期, 无机汞的甲基化作用主要发生在沉积物 10 cm 内, 沉积物甲基汞占总汞比例远小于江河、海洋环境, 也低于同一背景区的红枫湖、乌江水库, 主要与丰富的有机质和水生植物有关。

## 参考文献:

- [1] Linqvist O, Johnsson K, Aastrup M, et al. Mercury in the Swedish Environment Recent Research on Causes, Consequences and Corrective Methods [J]. Water Air and Soil Pollution, 1991, 55: 12-26.
- [2] Huggett D B, Steevens J A, Allgood J C, et al. Mercury in Sediment and Fish from North Mississippi Lakes [J]. Chemosphere, 2001, 42: 923-929.
- [3] Feng X, Li G, Qiu G. A Preliminary Study on Mercury Contamination to the Environment From Artisanal Zinc Smelting Using Indigenous Methods in Hezhang County, Guizhou, China-Part I: Mercury Emission From Zinc Smelting and Its Influences on the Surface Waters [J]. Atmos Environ, 2004, 38: 6223-6230.
- [4] 王雨春, 黄荣贵. SWB-1 型便携式沉积物-界面水取样器的研制 [J]. 地球化学, 1998, 1: 94-96.
- [5] 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.
- [6] 何天容, 冯新斌, 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.
- [7] Mason R P, Sullivan K A. The Distribution and Speciation of Mercury in the South and Equatorial Atlantic [J]. Deep-Sea Res II, 1999, 46: 937-956.
- [8] 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.
- [9] 蒋红梅. 水库对乌江流域汞生物地球化学循环的影响 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2005.
- [10] 何天容. 红枫湖汞的生物地球化学循环研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2007.

- [ 11] Hammerschmidt Chad R. Biogeochemistry of Methylmercury in Sediments of Long Island Sound [ J]. *Marine Chemistry*, 2004, 90: 31—52.
- [ 12] Steffan R J, Korthals E T. Effect of Acidification on Mercury Methylation, Demerhylation and Volatilization in Sediments from an Acid-Susceptible Lake [ J]. *Aquat Sci*, 1994, 51: 1065—1084.
- [ 13] Ullrich S M, Tanton T W, Abdrashitova S A. Mercury in the Aquatic Environment; a Review of Factors Affecting Methylation [ J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2001, 31: 241—293.
- [ 14] Ramlal P S, Kelly C A, Rudd J W M, et al. Sites of Methyl Mercury Production in Remote Canadian Shield Lakes [ J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1993, 50: 972—993.

## A Preliminary Study of the Contents and Distribution of Mercury in the Sediments of Lake Caohai in Guizhou

QIAN Xiao-li<sup>1,2</sup>, FENG Xin-bin<sup>2</sup>, BI Xiang-yang<sup>2,3</sup>,  
GUO Yan-na<sup>2,3</sup>, FU Xue-wu<sup>2,3</sup>, LIANG Peng<sup>2,4</sup>

1. *College of Resources and Environment Engineering, Guizhou University, Guiyang Guizhou 550003, China;*

2. *State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

3. *Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China;*

4. *School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China*

**Abstract:** In order to find out whether Lake Caohai was mercury-polluted, the content and distribution of mercury were studied in the sediments during the low-flow period and high-flow period. The concentrations of total mercury ranged from 762.7 ng/g to 1 014.7 ng/g, total methylmercury ranged from 0.11 to 3.9 ng/g, which is too high compared with the data reported in other uncontaminated lakes, indicating that Caohai has been contaminated in terms of mercury in its sediments. The degradation of organic substances affected the distribution of mercury in the sediments. Concentration of methylmercury in the higher flow period was higher than in the low flux period. However, concentration of methylmercury was not high in the sediments containing high organic matter, which was mainly associated with the abundant hydrophytes in the lake.

**Key words:** mercury; content; sediment; Lake Caohai in Guizhou

责任编辑 潘春燕