

黄浦江江水和沉积物中汞的分布和形态特征

丁振华¹, 王文华², 刘彩娥², 汤庆合², 庄敏³

(1. 厦门大学生命科学学院, 厦门 361005; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 3. 厦门大学海洋与环境科学学院, 厦门 361005)

摘要: 黄浦江江水的总汞、溶解态汞和颗粒汞含量变化较大, 其平均值分别为 (0.4 ± 0.44) ng/mL, (0.27 ± 0.42) ng/mL 和 (0.13 ± 0.10) ng/mL, 江水中汞以溶解态汞为主。黄浦江沉积物的总汞含量为 70.52 ng/g ~ 387.30 ng/g, 平均汞含量为 (204.03 ± 97.41) ng/g。江水和沉积物中汞的沿江分布具有中游高、上游和下游低的特征, 西渡—南浦大桥江段汞含量为整个黄浦江最高的江段, 汞的分布特征与两岸工农业布局相一致。沉积物总汞与有机质显著相关, 沉积物中高汞含量的地点都在高水汞点的下游, 与河流的动力沉积特点一致。沉积物中汞以可交换态、腐殖酸结合态、残渣态为主, 少量为碳酸盐结合态。从上游到下游, 沉积物中可交换态汞具有两端高中间低的特点, 而残渣态汞与此相反。在剖面方向上, 沉积物中的汞主要集中在残渣态, 少量为腐殖酸结合态、可交换态及碳酸盐结合态, 随着深度增加残渣态所占比例不规则增加。愈接近长江口, 沉积物中的重金属愈容易被重新激活。

关键词: 黄浦江; 江水; 沉积物; 汞; 分布; 形态

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)05-0062-05

Distribution and Species of Mercury in Water and Sediments from Huangpu River

DING Zhen-hua¹, WANG Wen-hua², LIU Cai-e², TANG Qing-he², ZHUANG Min³

(1. School of Life Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 3. College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Levels of total mercury, soluble mercury and particle mercury in water of Huangpu River change greatly, their average values are (0.4 ± 0.44) ng/mL, (0.27 ± 0.42) ng/mL, (0.13 ± 0.10) ng/mL respectively. Mercury in water is mainly in the form of soluble mercury. Average mercury content in sediment of Huangpu River is relative high and up to (204.03 ± 97.41) ng/g, with a range of 70.52 ng/g ~ 387.30 ng/g. Mercury content is high in the middle reach of Huangpu River, especially in section of Xidu—Nanpu Bridge, and low in upstream and downstream. Distribution of mercury is highly related with distribution of industry plants and farming. Locations with high mercury content in sediment are in the downstream of locations with high mercury content in water. Mercury (in sediments) is mainly in the form of residue, exchangeable ions, and humics-bound, seldom is in the form of carbonate-bound. Contrary to residue-bound mercury, exchangeable mercury is low in the middle reach, and high in upstream and downstream. There mainly are residue-bound mercury and little humics-bound mercury, exchangeable mercury, and carbonate-bound mercury in sediment in profile, and the residue-bound mercury increases irregularly with depth. Nearing the Mouth of Yangtze River, mercury in sediment becomes more active.

Key words: Huangpu River; river water; sediments; mercury; distribution; species

工业革命以来,人为释放导致汞的环境背景值不断升高和一系列环境及健康问题。汞的环境行为的复杂,通过生物作用或非生物作用环境中的汞可转化为毒性很大的甲基汞,并通过食物链可对人体产生极大的危害,具有强烈的致畸、致癌和致突变活性^[1,2]。

黄浦江作为上海的最重要的河流,具有多种功能,关于黄浦江汞污染的公开资料零星地分散在有关长江口的研究论文中^[3-6],但近年来无论是黄浦江江水还是沉积物中汞的平均含量明显偏高,黄浦江输入长江的汞逐年增加^[7]。黄浦江既是城市的水源供给地,又是城市废水的排污场所。沉积物与上覆

水体之间通过频繁的交流作用,被污染的沉积物还可能成为水体再次污染的潜在来源^[8]。为此,本文对黄浦江江水和沉积物中汞的分布、形态进行了研究,并讨论了可能的影响因素。

1 样品与测试

1.1 江水和沉积物样品的采集与测试

采样容器均经过稀硝酸的 24h 浸泡后,洗涤、烘

收稿日期: 2004-11-30; 修订日期: 2005-02-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20077016); 中国博士后基金项目(2002032148); 厦门大学行动计划联合资助项目(0660-X01114)

作者简介: 丁振华(1966~),男,河南辉县人,博士,教授,环境地球化学与环境生态学专家。

干.2002-10 在黄浦江不同江段采集水样和沉积物样品.水样为表层水,表层沉积物样品用蚌式采样器采集,3 个柱状剖面样品用自重力沉积物采样器采集.水样采集后立即测定 pH 值,然后测定水中的总汞含量(Hg_{total}),然后用孔径为 $0.45\mu m$ 的滤膜进行抽滤后,测定水中溶解态汞的含量(Hg_{sol}),二者之差即为颗粒态汞的含量($Hg_{particle}$)^[3].剖面样品按 6cm 切割为 1 个样品,经离心分离,上清液即为孔隙水,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,测定汞含量(Hg_{sed}).

水和沉积物中汞的测定均采用 AMA-254 型测汞仪测定,绝对检测限为 $0.01 ng$,该仪器的主要原理是将待测样品在样品室内高温热解,含汞气体通过检测室测定汞的总含量,检测器为冷原子吸收.欧洲标准土壤样品(BCR,CRM143)用作质量控制.每个样品测定 3 次,取平均值.

1.2 沉积物中汞的形态分析

在 Tessier 法^[9]的基础上,考虑到沉积物的特殊性作一些改动,采用连续提取的方法测定了沉积物中可交换态汞(Hg_{ex})、黄腐酸(FA)结合态汞(Hg_{FA})、胡敏酸(HA)结合态汞(Hg_{HA})、碳酸盐结合态汞(Hg_{carb})、铁锰氧化物态汞(Hg_{FM})、强有机质态汞(Hg_{org})和残渣态汞(Hg_{resid}) 8 种形态的汞,实验重复 3 次.具体操作如下:

(1) 可交换态汞(Hg_{ex}) 从干燥过的样品中称取沉积物样品 $5.0g$ 于离心管中加入 $1 mol/L MgCl_2$ $40 mL$,振荡 2h,静置 1h 离心分离,上清液经消化后测定汞含量.残渣清洗后,离心分离供下一步提取.

(2) FA 与 HA 结合态汞 上步的残渣用 $0.1 mol/L NaOH + 0.1 mol/L Na_2P_2O_7$ $40 mL$ 提取,振荡

2h 放置过液后离心分离,残渣留做后面各形态汞的测定.取上清液用稀盐酸调至 $pH = 3$,离心分离,上清液经消化后测定 FA 汞的含量(Hg_{FA}).酸化后离心的残渣,硝化后测定 HA 结合态汞含量(Hg_{HA}).

(3) 碳酸盐结合态汞(Hg_{carb}) 上步第一次离心的残渣中,加入 $1 mol/L pH = 5$ 的 $NaAc$ $40 mL$ (利用 HAc 调节),持续振动 18h,离心分离后取上清液分析,残渣供下一步提取.

(4) 铁锰氧化物结合态(Hg_{FM}) 上步的残渣中,加入 $0.08 mol/L NH_2OH \cdot HCl$ 之 $50\% HOAc$ 液 $40 mL$,偶尔搅动,反应 3h 后离心分离,取上清液分析,残渣供下一步提取.

(5) 强有机质结合态汞(Hg_{org}) 加 $0.1 mol/L HNO_3$ $1 mL$,再加 $30\% H_2O_2$ 液 $5 mL$,偶尔搅动反应(HNO_3 调节 $pH = 2$) 2h 后,加入 $5 mL H_2O_2$ 再偶尔搅动反应 1h;冷却后加入 $3 mol/L NH_4OAc$ 之 HNO_3 液 $25 mL$ 并将样品稀释为 $40 mL$,室温下静置 9h,离心分离并取上清液分析.残渣供下一步提取.

(6) 残渣态汞 将上一步提取的残渣加入 $10 mL$ 浓 HNO_3 、 $10 mL$ 浓 H_2SO_4 和 5% 的 $KMnO_4$ 溶液 $5 mL$ 消解,然后分析.

同时,每一步都称取 $0.3g$ 样品进行固体样品汞含量分析,对比淋滤液测定结果,最终计算出不同形态汞的分配比例.

2 结果与讨论

2.1 汞在黄浦江江水和沉积物中的沿江分布特征

黄浦江江水和沉积物中汞的分布由上游至下游含量变化如图 1.黄浦江水样的总汞、溶解态汞和颗粒汞含量变化较大,其平均值分别为 $0.44 ng/mL$ 、

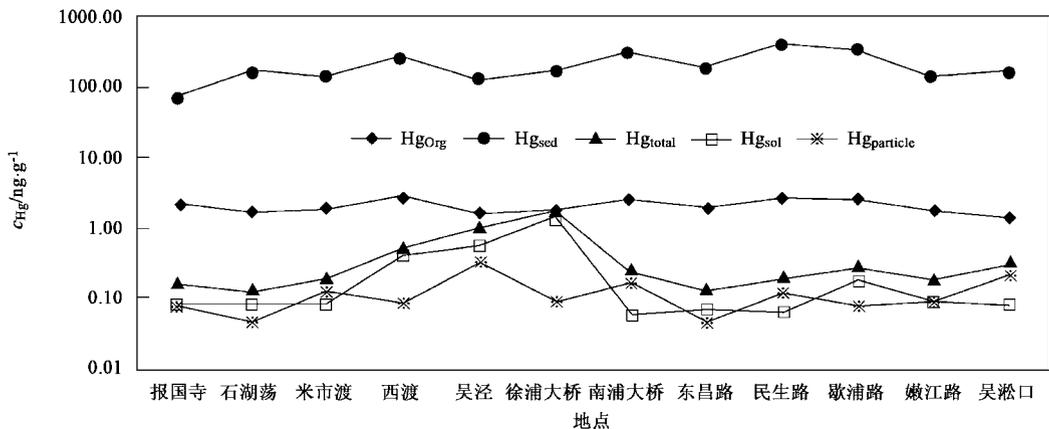


图 1 黄浦江沿岸沉积物和水中汞的分布(TOC, %)

Fig.1 Distribution of mercury in sediment and water of Huangpu River(TOC, %)

0.27 ng/mL 和 0.13 ng/mL 最大分别为 1.58 ng/mL、1.49 ng/mL、0.39 ng/mL, 最小值分别为 0.12 ng/mL、0.05 ng/mL 和 0.04 ng/mL. 黄浦江沉积物的汞含量为 70.52 ng/g ~ 387.30 ng/g, 平均汞含量为 204.03 ng/g.

从上游到中游再到下游, 江水中总汞含量呈现波状起伏分布, 整体上具有低-高-低的特征, 但下游的汞含量总体上高于上游, 这正是城市河流污染的典型特征, 主要和当地的工业布局有关^[10]. 在淀山湖口(报国寺)到米市渡江段, 由于污染源相对较少, 江水的总汞含量较低, 平均含量为 0.16 ng/mL, 米市渡以下黄浦江河段江水的汞含量快速增加, 西渡、吴泾、徐浦大桥等江段的汞含量为整个黄浦江最高的河段, 这同两岸的工业布局相一致, 闵行经济开发区和吴泾工业区就分布于该江段的两岸, 焦化、氯碱、火力发电厂、洗涤剂厂就紧邻黄浦江而建. 虽然黄浦江穿越市区的江段要受到城市生活废水等的污染, 但由于众多支流也陆续汇入, 水量增加, 使得市区以下江段江水汞浓度没有明显升高.

从江水总汞的组成来看, 总汞的波状分布是由于占优势的波状分布的溶解态所引起的, 而颗粒态汞的分布变化更为复杂, 起伏更大, 在吴淞口含量也很高. 通常水体中的汞容易转入固相, 但黄浦江水中溶解态的汞含量较高, 这可能是因为黄浦江流程较短, 但污染源较多, 以溶解态汞为主污染物在江水的流动过程中可能来不及转入固相. 另外, 表 1 也显示黄浦江江水中总汞的含量主要取决于河流中的水溶性汞, 这些水溶性汞的生物可利用性高, 环境生态危害大.

沉积物中汞分布特征和江水中汞的分布相一致, 但大部分江段沉积物中的汞都处于较高的水平, 同时, 沉积物中汞含量的高低与江水并不完全对应, 都在水汞较高断面的下游, 符合河流沉积的动力学特征. 沉积物中的汞主要集中在南浦大桥以下河段, 其中东昌路含量较低东昌路靠近陆家嘴和东方明珠

电视塔, 在浦东开发的工程建设过程中沉积物可能受到较大的扰动, 此测定值可能没有真实反映汞在沉积物中的富集情况. 表 1 显示了沉积物中汞与有机质及水中各形态汞的相关关系, 沉积物中总汞主要与有机质有关.

2.2 黄浦江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, 本文选择研究了米市渡、西渡、嫩江路和吴淞口 4 个地点沉积物中汞的形态. 表 2 列出了黄浦江从上游到下游沉积物中不同形态汞的分配, 汞主要以残渣态存在, 其次为腐殖酸结合态, 少量为可交换态及碳酸盐结合态, 没有发现铁锰氧化物结合态和强有机物结合态的汞. 沿河流流向, 各形态汞之间没有明显的规律性变化.

表 1 沉积物中总有机质、汞及水中不同形态汞的相关系数 ($n=12$)

Table 1 Correlation coefficient between TOC, different mercury species ($n=12$)

	TOC	Hg _{sed}	Hg _{total}	Hg _{sol}	Hg _{particle}
TOC	1				
Hg _{sed}	0.783**	1			
Hg _{total}	-0.237	-0.123	1		
Hg _{sol}	-0.166	-0.094	0.975**	1	
Hg _{particle}	-0.358	-0.149	0.341	0.123	1

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

通常将可交换态的重金属离子称为生物易利用态, 而残渣态之外的其它形态的重金属称为生物有效态, 残渣态为生物不可利用态. 在本研究中虽然汞主要为残渣态, 由于不存在铁锰氧化物结合态汞和强有机结合态汞, 所以生物有效态汞主要是腐殖酸态和碳酸盐结合态的汞, 它们都可以转化为小分子的汞^[11], 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.

为了解沉积物汞含量在垂直方向的变化, 本

表 2 黄浦江沿岸沉积物中不同形态汞的分配 / %

Table 2 Percentage leached data for mercury in sediments from Huangpu River / %

样号	总汞 / ng·g ⁻¹	Hg _{ex}	Hg _{FA}	Hg _{HA}	Hg _{carb}	Hg _{FM}	Hg _{org}	Hg _{resid}
S ₁₀ (米市渡)	138.90	19	6	8	1	0	0	66
S _{xd} (西渡)	272.76	2	4	10	0	0	0	84
S ₄ (嫩江路)	138.80	4	0	12	7	0	0	77
S ₇ (吴淞口)	166.00	8	5	11	3	0	0	73

文采集了 3 个剖面样品,测定其中孔隙水中总汞,并进行了 2 个剖面样品的汞形态分析.从表 3 可以看出,沉积物和孔隙水中的汞随着深度的增加均作不规则变化,但二者之间没有相关性.沿黄浦江流向,

表 3 剖面样品汞含量及孔隙水中的汞含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 3 Mercury contents of leak water and sediments from profile samples/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

样号	地点	Hg (干燥基)	孔隙水 Hg	深度/cm
HS6-4	三岔港	118.05	2.81	0~6
HS6-3		115.85	0.63	7~12
HS6-2		181.86	1.13	13~18
HS6-1		89.38	0.67	19~23
HS8-3	森林公园	116.02	1.05	0~6
HS8-2		140.82	0.32	7~12
HS8-1		121.89	1.78	13~15
Z1-4	杨浦大桥	257.18	1.38	0~6
Z1-3		181.08	1.47	7~12
Z1-2		241.17	0.50	13~18
Z1-1		178.29	2.67	19~22

从杨浦大桥到共青森林公园再到三岔港,表层沉积物中的汞呈降低趋势,孔隙水中的汞变化也不规则;

表现为沉积物汞含量虽高但其可交换态汞含量低,或沉积物汞含量低但可能其可交换态汞含量高.由于三岔港接近长江口,水体水质受长江水影响较大,而江水中颗粒物的沉积行为也因 2 条江水的混合出现与上游江段不同的特点.

2 个剖面样品系列的形态分析结果见表 4,沉积物中的汞主要集中在残渣态,少量集中在腐殖酸结合态,可交换态及碳酸盐结合态,随着深度增加残渣态所占比例不规则增加.对比 2 个样品可以发现,样品 Z1 (杨浦大桥) 中可结合态汞、腐殖酸结合态汞、碳酸盐结合态汞均低于样品 S6 (三岔港) 相应形态的汞,但在 Z1 还有很少量的汞与铁锰氧化物有关,而 S6 中不存在铁锰氧化物结合态的汞;同时前者残渣态汞要远高于后者.这种现象可能是由于采样点接近长江口造成的,S6 更接近于长江口,水体的物理化学条件受长江口及海潮内侵的影响要大于 Z1,当海水倒灌时,江水的 pH 值、盐度都要发生变化,更容易使沉积物中已稳定的污染物重新活化,形成新的迁移和污染.

表 4 2 个柱状沉积物样品中汞的分配/%

Table 4 Percentage leached data for mercury in sediments from profile samples/%

样号	深度/cm	总汞/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	Hg _{ex}	Hg _{FA}	Hg _{HA}	Hg _{carb}	Hg _{FM}	Hg _{org}	Hg _{resid}
Z1-4	19~22	257.18	0	0	8	2	2	0	88
Z1-3	13~18	181.08	3	2	7	3	0	0	85
Z1-2	7~12	241.17	1	0	3	0	1	0	95
Z1-1	0~6	178.29	3	0	2	2	1	0	92
S6-4	19~23	118.05	10	12	15	1	0	0	61
S6-3	13~18	115.85	4	12	10	4	0	0	70
S6-2	7~12	181.86	6	8	7	4	0	0	75
S6-1	0~6	89.38	3	19	9	3	0	0	66

2.3 讨论

东北第二松花江是 20 世纪我国汞污染较重的河流,经过长期治理,江水汞含量为 $0.15 \sim 0.38 \mu\text{g}/\text{L}$,但此值仍成倍地高于背景含量,比长白山天池 $0.03 \mu\text{g}/\text{L}$ 高 3~7 倍,松花江水系泥质和沙质沉积物汞的背景含量分别为 $36 \text{ng}/\text{g}$ 和 $17 \text{ng}/\text{g}$,超过背景含量 8~39 倍^[12~14].珠江广州河段底泥中汞含量范围为 $70 \text{ng}/\text{g} \sim 740 \text{ng}/\text{g}$,平均值为 $268 \text{ng}/\text{g}$.从上游至下游污染物含量变大,差异悬殊,这种分布特征同沿江工农业布局相一致^[15].

而黄浦江江水中的平均汞含量为 $0.12 \sim 1.58 \mu\text{g}/\text{L}$,平均为 $0.40 \mu\text{g}/\text{L}$,高于松花江江水,沉积物中的汞含量 $70.52 \text{ng}/\text{g} \sim 387.30 \text{ng}/\text{g}$,平均汞

含量为 $204.03 \text{ng}/\text{g}$,表明黄浦江水体汞含量已经到了一个较高的污染水平.与松花江及珠江广州河段比较发现,黄浦江污染程度介于两者之间,接近珠江广州河段,其原因主要为:上世纪 70 年代松花江的污染较为严重,但污染源切断后,经过长时间的治理,其情况已经好转;而黄浦江与珠江则因经济发展迅速而忽视了环境污染,尤其是珠江广州河段,两岸工厂众多而比黄浦江污染严重.

3 结论

(1) 黄浦江江水中的总汞含量为 $0.4 \pm 0.44 \text{ng}/\text{mL}$,以溶解态汞为主.江水中汞沿江分布为波状起伏同时具有低-高-低特征,同时下游江段汞含量

较上游高,西渡—南浦大桥江段汞含量为整个黄浦江最高的江段.汞的分布特征与两岸工农业布局相一致.

(2)黄浦江沉积物中汞平均含量为 204ng/g,同我国其它江河相比处于较高的污染水平.总汞与有机质显著相关,分布特征为两端低中间高,与江水中汞的分布类似,只是大部分江段的沉积物含量都很高,同时沉积物中高汞含量的地点都在高汞点的下游,与河流的动力沉积特点一致.孔隙水汞同沉积物总汞.剖面深度没有相关性.

(3)沉积物中的汞以可交换态、腐殖酸结合态、残渣态为主,少量为碳酸盐结合态,没有发现铁锰氧化物结合态的汞.不同江段的沉积物中汞的分配特点不同,沿黄浦江流向,沉积物中可交换态汞具有两端高中间低的特点,而残渣态汞与此相反.在剖面方向上,沉积物中的汞主要集中在残渣态,少量集中在腐殖酸结合态,可交换态及碳酸盐结合态,并且随着深度增加残渣态所占比例不规则增加.对比发现,2个柱状样品中汞的分配比例不同.愈接近长江口,沉积物中的汞更容易被重新活化,形成再次污染.

参考文献:

- [1] Wheatly 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]. The science of the Total Environment, 2000, 259: 23 ~ 29.
- [2] 刘永懋,翟平阳.甲基汞在水生生物体内富集倍数的研究[J].
- 水资源保护,1996,(3):1~9.
- [3] 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,1992,11:14~18.
- [4] 樊安德.长江口及其邻近海区概况[J].东海海洋,1995,13(3-4):8~14.
- [5] 樊安德,杨晓兰,应时理.长江口及其邻近海区的重金属元素[J].东海海洋,1995,13(3-4):37~71.
- [6] 张元勋,王荫淞,钱银娥,等.上海环境样本库的建立和发展[J].核技术,2001,24:69~72.
- [7] 丁振华,刘彩娥,汤庆合,等.开展对长江口及邻近海域环境污染影响研究的必要性——以汞为例[J].长江流域资源与环境,2005,14:213~217.
- [8] 丁振华,王文华,庄敏.汞的界面地球化学研究进展[J].海洋科学,2005,29(10):56~60.
- [9] Tessier A, Campbell P G, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Anal. Chem.,1979, 51(4):844~851.
- [10] Singh M, Ansari A A. Gomati 河近期沉淀物的重金属污染与人类活动的影响[J].世界地质,1998,17:51~55.
- [11] 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,2000,19:216~220.
- [12] 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,(3):7~12.
- [13] 刘永懋.江河水域甲基汞污染综合防治技术与战略[J].水电站设计,2000, 16:95~98.
- [14] 于常荣,王炜,梁冬梅,等.松花江水体总汞与甲基汞污染特征的研究[J].长春地质学院学报,1994,24:102~109.
- [15] 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, 3:132~137.