

第二松花江水中甲基汞的时空变化规律

孙晓静^{1, 2}, 王起超^{1*}, 张少庆^{1, 3}, 张秀武^{1, 2}, 张新艳^{1, 2}, 张仲胜^{1, 2}

(1. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 长春 130012; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘要: 为研究第二松花江水中甲基汞的时空变化规律, 分别在平水期和丰水期沿二松流域进行了采样分析, 得出其空间变化规律: 红石、十号线和泔水缸 3 个断面甲基汞含量较高, 在这 3 个断面两侧甲基汞含量均下降. 季节性变化规律: 除涝州和四方台断面外, 其他各采样断面丰水期甲基汞含量均低于平水期. 通过对比分析 1981 年、1983 年和本研究结果, 得出了年际性变化规律: 1981 年甲基汞含量随与排污口距离的增加而降低; 1983 年污染源已切断 1 a, 水中甲基汞含量骤降, 达到天然背景值水平, 但肇源至四方台江段甲基汞含量均在 $0.35 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上; 2006 年各相应断面甲基汞含量高于 1983 年, 低于 1981 年. 此外, 本研究给出了二松水中甲基汞的污染程度.

关键词: 第二松花江; 水; 甲基汞; 变化规律

中图分类号: X131; X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3017-05

Temporal and Spatial Variation Rule of Methylmercury in Water in the Second Songhua River

SUN Xiao-jing^{1, 2}, WANG Qi-chao¹, ZHANG Shao-qing^{1, 3}, ZHANG Xiu-wu^{1, 2}, ZHANG Xin-yan^{1, 2}, ZHANG Zhong-sheng^{1, 2}

(1. Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China; 2. Graduate University of Chinese Academy Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: The concentrations of methylmercury (MeHg) in water were investigated in both level period and flood period in the Second Songhua River. The results show that the MeHg concentrations in water of Hongshi, Shihaoxian and Ganshuigang sites are relatively higher than other sampling sites. The MeHg concentrations in the level period are higher than the flood season in most sampling sites beside Laozhou and Sifangtai sites. By comparing the MeHg concentrations in different years, the results reveal that the MeHg concentrations in 1981 decreased with the distances increasing from the sites to the pollution source. The MeHg concentrations in most sites greatly fell in 1983, when the pollution source had been ceased for one year. The concentrations approached the natural background level in most sites, however, they were over $0.35 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ from Zhaoyuan site to Sifangtai site. The MeHg concentrations in corresponding sites in 2006 were higher than that in 1983, but were lower than that in 1981. Moreover, the pollution level in water of the Second Songhua River was also discussed.

Key words: the Second Songhua River; water; MeHg; variation rule

甲基汞对环境的污染导致水俣病的发生, 曾引起世界性的关注. 由于甲基汞与巯基的高亲和性和有效的肠肝循环使甲基汞不易排出, 在体内蓄积^[1], 从而引起人体甲基汞中毒^[2~6]. 第二松花江(简称二松)在 20 世纪 60~80 年代曾受到严重污染, 其污染源主要是原吉化公司电石厂醋酸车间用硫酸汞作为合成乙醛的催化剂, 含汞废水直接排入二松, 不仅使水体受到较严重的汞污染, 而且其中甲基汞的污染也较为明显^[7]. 污染高峰期, 江水中甲基汞最高值达到 $58.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[8]. 据调查, 沿江渔民中曾出现甲基汞慢性中毒患者^[9, 10]. 1982 年 10 月该厂改变了生产工艺, 二松水体甲基汞污染水平急剧下降, 沉积汞成为次生污染源. 这 20 多年来二松又经过了一定的治理和净化, 已有研究证明二松水中汞含量明显下

降^[11, 12], 但甲基汞含量一直未见报道, 本研究分析了二松水中甲基汞的时空变化规律, 以期对区域生态风险评价提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究区基本概况

位于我国东北中部的第二松花江是松花江的最大支流之一, 发源于长白山天池, 全长约 800 km, 多年平均径流量为 $16.9 \times 10^9 \text{ m}^3$, 流域面积为 $78\,180 \text{ km}^2$, 占松花江流域总面积的 14.33%^[7].

收稿日期: 2007-12-12; 修订日期: 2008-02-25

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB4185002)

作者简介: 孙晓静(1981~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境污染与控制, E-mail: xiaojingsun2002@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wangqichao@neigae.ac.cn

1.2 样品采集

于 2006 年 9 月(平水期)和 2007 年 8 月(丰水期)沿二松流域进行样品采集,采样点的布设如图 1 所示. 2006 年 9 月采样断面依次为白山、红石、丰满、十号线、哈达湾、白旗、朝阳桥、松花江村、五家站、松原、洺水缸、肇源、三站、洺州和四方台;2007 年 8 月采样断面依次为:白山、头道沟、苇沙河、夹皮沟、板庙河、红石、丰满、十号线、哈达湾、白旗、松花江村、松原、肇源、三站、洺州和四方台. 其中白山—红石断面为二松上游,丰满—朝阳桥断面为二松中游,松花江村—洺水缸断面为二松下游.为了与历史资料对比,也对肇源—四方台断面(松花江干流的一部分)进行了采样分析.由于丰水期时有的采样点(如五家站、洺水缸等)附近非常泥泞,无法进入采样,所以 2007 年 8 月的采样点没有与 2006 年 9 月的采样点完全一致.

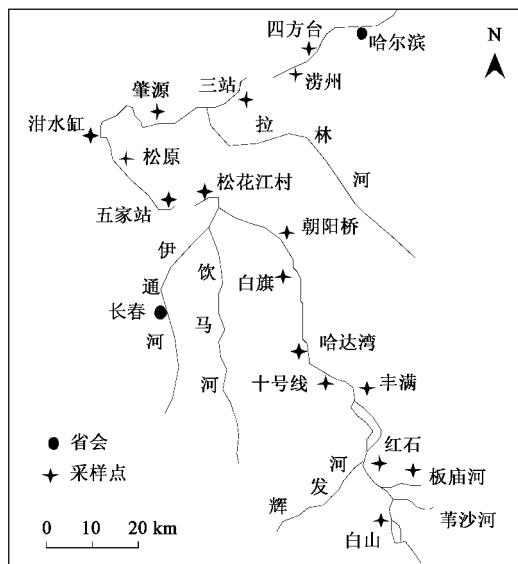


图 1 采样点布局

Fig.1 Sampling sites

采样瓶选用聚四氟乙烯材料的,采样前用浓硝酸浸泡 24 h,然后依次用自来水、蒸馏水和去离子水分别冲洗 3 遍.水样采集于主泓线水面以下 20 cm 处,在采样点用水样冲洗事先处理好的采样瓶 2~3 次,同时采集的样品中不要混入固体物质,让水样溢出容器,采样后立即加盖塞紧,避免接触空气.取 1 L 江水,调 pH 3~4,倒入下接巯基棉管的分液漏斗中,控制流速滴下,滴完后,将巯基棉管中残余的液体吹干,然后放入车载冰箱(0~4℃)中保存,尽快送回实验室分析测定.

1.3 测定与分析

用 1 mL 2 mol·L⁻¹ 盐酸洗脱巯基棉管,至盐酸不再滴下,用洗耳球吹干,重复 3 次,洗脱液收集在 50 mL 容量瓶中,加 0.1 mL BrCl,反应 1 h,然后加盐酸羟胺褪色,用 Tekran2600 冷蒸气原子荧光光谱测定仪(加拿大)进行测定.每次测定前,需先作标准曲线,在标准曲线的拟合度达到 0.999 以上时方可进行样品的测试.另外,要做 2 个空白平行样,以检查试剂的纯度及对所测样品浓度进行校正.

用 Excel 和 Matlab 分别进行数据的分析及插图制作.

2 结果与讨论

2.1 二松水中甲基汞的空间变化规律

以 2006 年平水期的监测数据为代表,对二松水中甲基汞的空间分布特征进行分析,如图 2 所示.水中甲基汞含量在 0~4.375 ng·L⁻¹ 之间,平均为 1.21 ng·L⁻¹,明显高于天然水中的背景值(0.1 ng·L⁻¹)^[13].从图 2 中可以看出,甲基汞含量有 3 个高点:红石、十号线和洺水缸,在这 3 个点两侧均出现甲基汞含量下降的趋势.

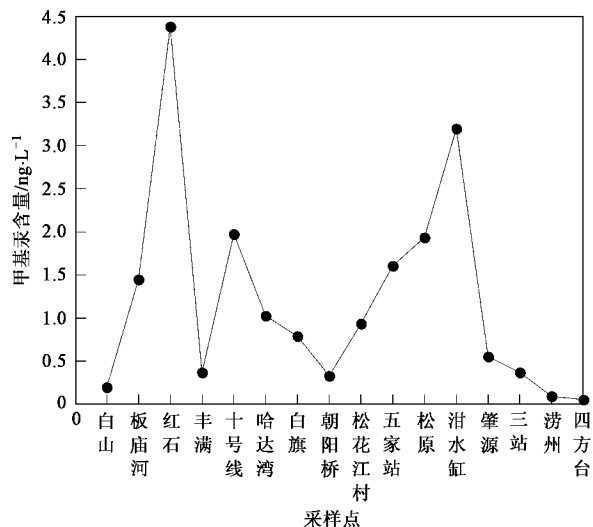


图 2 水中甲基汞含量的水平变化规律

Fig.2 Horizontal variation rule of MeHg concentrations in water

白山水库由于附近工矿业较少,没有汞污染源,所以其甲基汞含量低.红石水库所在地桦甸市是我国重要的黄金产区,境内金矿有 70 余家,目前大部分仍采用混汞法的生产工艺.这些金矿把大量含汞废水、废渣排放到附近的苇沙河、板庙河,然后苇沙河和板庙河的河水汇入红石水库,从而导致红石水库甲基汞含量较高,达到 4.375 ng·L⁻¹.十号线是曾经吉化公司的排污口,沉积物中的甲基汞含量在污

染高峰期达到了 $101.21\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1[7]}$, 后来虽然通过治理, 但此处甲基汞含量仍较高, 而且十号线断面主要为砂质沉积物, 对甲基汞的吸附作用较弱, 因此, 沉积物中的甲基汞向水中的释放是导致十号线水中甲基汞含量高于两侧的重要原因. 十号线至朝阳桥断面, 水中甲基汞含量依次降低, 朝阳桥处甲基汞含量达到了最低值 $0.322\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 这与沉积物中汞含量的空间分布特征(哨口至朝阳桥断面, 汞含量呈增加趋势, 排污口除外的断面中, 朝阳桥汞含量达到了最高值 $1.54\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1[14]}$)恰好相反. 这与沉积物的性质有关, 朝阳桥断面主要为泥质沉积物, 因此对汞和甲基汞的吸附能力较强, 使得沉积物中的汞和甲基汞不易释放到水中, 从而导致此断面水中甲基汞含量较低. 朝阳桥至泔水缸断面甲基汞含量升高, 这主要由于二松此处纳入了支流——伊通河, 长春生活污水和工业废水均排入伊通河所致, 在泔水缸断面达到最高值 $3.192\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 与扶余石油冶炼厂的工业废水、松原市生活污水和工业用水的排放有关. 泔水缸往后的断面甲基汞含量依次降低, 这与距排污口的距离有关, 随着与排污口距离的增加, 甲基汞含量降低.

2.2 二松甲基汞的时间变化规律

2.2.1 季节性变化规律

比较平水期与丰水期水中甲基汞含量, 如图 3 所示. 可以看出, 基本上各断面丰水期甲基汞含量均低于平水期, 这 2 个水期, 沉积物中均有一定的甲基汞释放到水中, 但是由于丰水期江水量相对较大, 稀释作用强, 从而使得甲基汞浓度较低.

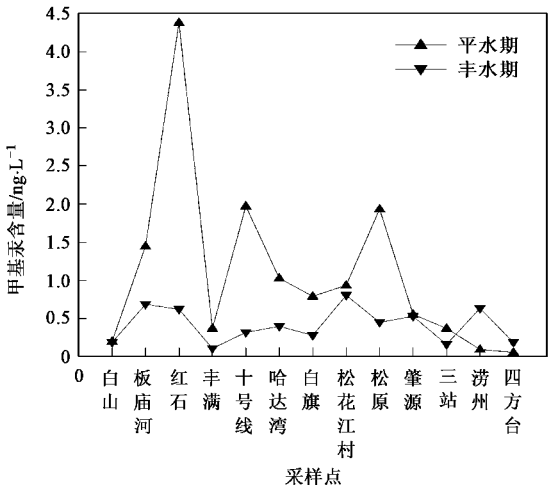


图 3 水中甲基汞含量的季节性变化规律

Fig.3 Seasonal variation rule of MeHg concentrations in water

2.2.2 年际变化规律

比较 1981、1983 和 2006 年平水期二松水中甲基汞含量, 得年际变化规律, 如图 4 所示.

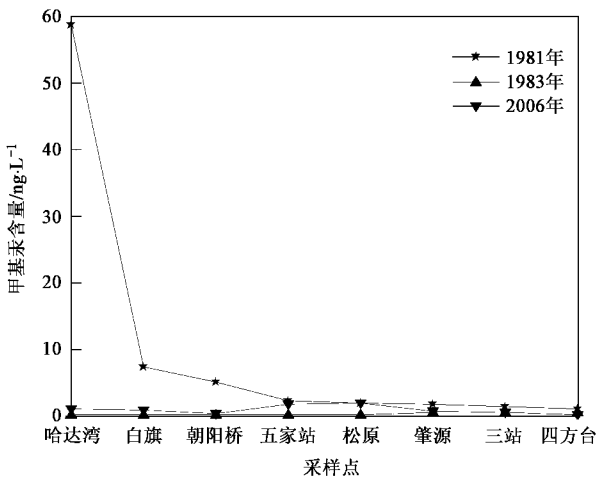


图 4 水中甲基汞含量的年际变化规律

Fig.4 Yearly variation rule of MeHg concentrations in water

从图 4 可以看出, 1981 年哈达湾断面甲基汞含量高达 $58.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 到朝阳桥断面甲基汞含量迅速下降, 朝阳桥以后的断面呈缓慢下降的趋势, 总体来说与排污口距离越远则甲基汞含量越低. 1983 年切断汞的工业污染源已 1 a, 经过治理和二松的自然净化, 所有断面甲基汞含量均下降, 只是降幅有所不同. 哈达湾离排污口较近, 其沉积物甲基汞含量 1983 年比 1981 年降低了数百倍, 已下降到 $0.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 这是由于切断汞污染源对其产生了直接影响; 白旗至松原断面在污染源切断后甲基汞含量也下降数十倍, 均已降到低于 $0.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 也就是此江段甲基汞含量已达到了天然背景值; 肇源至四方台断面, 甲基汞含量比前面的断面高, 均在 $0.35\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上, 这可能是上游甲基汞的迁移作用所致, 但比 1981 年相应断面的甲基汞含量明显低了很多, 这与污染源的切断密切相关. 2006 年二松水中甲基汞含量比 1981 年相应断面的均低, 这是由于 1981 年吉化公司这个巨大汞污染源排放大量汞废水. 本研究分析结果与 1983 年所测结果相比, 哈达湾-朝阳桥断面和肇源-四方台断面水中甲基汞含量基本处于同一水平, 说明这些年水中甲基汞含量比较稳定; 五家站断面水中甲基汞含量 2006 年高于 1983 年, 此处主要与支流伊通河的汇入有关, 这 20 多年来, 吉林省最大城市——长春市的人口数量和工业规模不断扩大, 所排放的生活污水和工业废水进入伊通河, 导致伊通河段受到甲基汞的污染^[15]. 同理, 近些年松原市增加的生活污水和工业废水的排放使

得松原断面甲基汞含量 2006 年高于 1983 年.

2.3 二松水中甲基汞污染程度

表 1 列出了 80 年代污染源切断前后和本次研究所测得的江水中甲基汞浓度,从而根据一般环境污染指标^[16]对其污染程度进行了评价.公式如下:

$$P_i = C_i/S_i$$

表 1 二松江水甲基汞污染程度评价¹⁾

Table 1 Evaluation to the pollution of MeHg in water of the Second Songhua River

江段	采样时间(年-月)			
	1981-10	1983-10	2006-10	2007-08
哈达湾—松原江段实测值/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	$\frac{14.98}{1.81 \sim 57.62}$	$\frac{0.097}{0.095 \sim 0.10}$	$\frac{1.13}{0.32 \sim 1.93}$	$\frac{0.47}{0.27 \sim 0.79}$
P_i	149.8	0.97	11.3	4.7
污染程度	严重污染	未受污染	重度污染	轻度污染
肇源—四方台江段实测值/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	$\frac{1.31}{0.98 \sim 1.69}$	$\frac{0.40}{0.36 \sim 0.45}$	$\frac{0.32}{0.05 \sim 0.54}$	$\frac{0.37}{0.15 \sim 0.62}$
P_i	13.1	4.0	3.2	3.7
污染程度	重度污染	轻度污染	轻度污染	轻度污染

1)评价标准^[17]: $P_i > 100$ 属于严重污染, $10 < P_i < 100$ 属于重度污染, $1 < P_i < 10$ 属于轻度污染, $P_i < 1$ 属于未污染; 实测值 = $\frac{\text{平均值}}{\text{最小值} \sim \text{最大值}}$

表 2 天然水中甲基汞的测定结果^[17]/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 MeHg concentrations in natural waters / $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

采样点	测定范围	均值
嫩江源头	0.05 ~ 0.07	0.06
达赉湖	0.04 ~ 0.08	0.05
五大连池	0.06 ~ 0.09	0.07
额木尔河上游	0.06 ~ 0.09	0.08
呼玛河上游	0.04 ~ 0.08	0.06
长白山天池	0.04 ~ 0.08	0.07

从表 1 可以看出,污染源切断前,由于废水的大量排放,哈达湾—松原江段属于严重污染,肇源—四方台江段也受到了重度污染.污染源切断后,哈达湾—松原江段甲基汞含量立即下降到了背景值水平,这与河流的冲刷作用和沉积物的吸附作用有关.本研究结果表明,哈达湾—松原江段在平水期属于重度污染,这比 1983 年污染浓度高的原因主要在于目前废水的排放和沉积物的再释放作用,丰水期属于轻度污染,比平水期浓度低的原因在于河流流量大,稀释作用强.肇源—四方台江段从污染源切断后就一直处于轻度污染水平,虽然经过多年的净化与治理,但沉积物向江水中的释放起到了主要作用.

3 结论

(1)二松水中甲基汞的空间变化规律:在红石、十号线和泔水缸 3 个断面甲基汞含量较高,在这 3

式中, P_i 为相对污染指数; C_i 为实测数据; S_i 为评价标准.表 2 为实测的未受人为污染的水中甲基汞含量,平均值为 $0.06 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,这与 Jernelöv 等^[13]估计的未受污染的天然水中甲基汞含量在 $0.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右相一致.因此,本研究取 $0.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为二松水中甲基汞的背景值,即 S_i 的取值.

个断面两侧甲基汞含量均下降.

(2)二松水中甲基汞的季节性变化规律:除涝州和四方台外,其他各采样断面丰水期甲基汞含量均低于平水期.

(3)二松水中甲基汞的年际变化规律:1981 年甲基汞含量随距排污口的距离的增加而降低;1983 年污染源已切断 1 a,水中甲基汞含量比 1981 年骤降,已达到天然背景值水平,但肇源至四方台江段甲基汞含量均在 $0.35 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上;2006 年甲基汞含量比 1983 年的高,低于 1981 年.

(4)二松水中甲基汞的污染程度:1981 年,哈达湾—松原江段属于严重污染,肇源—四方台江段也受到了重度污染.污染源切断后,哈达湾—松原江段甲基汞含量立即下降到了背景值水平.本研究结果表明,哈达湾—松原江段在平水期属于重度污染,丰水期属于轻度污染;肇源—四方台江段从污染源切断后就一直处于轻度污染水平.

参考文献:

[1] 王贤珍,徐海滨. 甲基汞在人体内代谢与蓄积[J]. 哈尔滨医科大学学报, 1993, 27: 166-169.
[2] Albanus L, Frankenberg L, Grant C, *et al.* Toxicity for cats of methylmercury in contaminated fish from Swedish lakes and of methylmercury hydroxide added to fish[J]. Environmental Research, 1972, 5(4): 425-442.
[3] Linda L T, DiStefano V. Effects of methylmercury on brain biogenic

amines in the developing rat pup[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1976, **38**(3): 489-497.

[4] 修瑞琴,高世荣,霍本兴,等. 甲基汞在非洲鲫鱼体内富集作用的研究[J]. *环境科学*, 1980, **1**(1):77-79.

[5] 王德铭. 水环境汞污染及其毒理反应系统的研究进展[J]. *水科学进展*, 1997, **9**(4): 60-65.

[6] Akagi H, Castillo E S, Nelia C M, *et al.* Health assessment for mercury exposure among schoolchildren residing near a gold processing and refining plant in Apokon, Tagum, Davao del Norte, Philippines[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, **259**(1): 31-43.

[7] 王书海,王稔华,王起超. 水体甲基汞污染的评价标准及第二松花江甲基汞污染的现状评价[J]. *环境科学*, 1986, **7**(2): 73-76,62.

[8] 王起超,王稔华,王书海. 第二松花江汞污染规律和恢复途径的研究综合报告[R]. 长春: 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 1984. 51-56.

[9] 包礼平,郭晓峰,徐杰,等. 大量间歇地吃松花江汞污染的鱼,引起慢性潜在型甲基汞影响[J]. *环境科学*, 1982, **3**(1): 42-44.

[10] 翟平阳. 中国松花江甲基汞的生态污染防治二十年[J]. *北方环境*, 2004, **29**(2):33-35.

[11] 王起超,邵志国,张磊. 20 年来第二松花江汞污染自净规律研究[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(3):474-479.

[12] 李宏伟,阎百兴,徐治国,等. 松花江水中总汞的时空分布研究[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(5):840-845.

[13] Jernelöv A, Fagerström T. Some aspects of the quantitative ecology of mercury[J]. *Water Research*, 1972, **6**(10): 1193-1202.

[14] 孙晓静,王起超,邵志国. 第二松花江中下游沉积物中汞的时空变化规律[J]. *环境科学*, 2007, **28**(5):1062-1066.

[15] 朱晶,刘淼,杨雪晶,等. 伊通河段鱼体甲基汞含量分析研究[J]. *长春理工大学学报(自然科学版)*, 2007, **28**(4): 99-101.

[16] 环境监测[EB/OL]. http://ftp.haie.edu.cn/Resource/Book/Edu/JXCKS/TS016033/0057_ts016033.htm, 2005-05-25.

[17] 刘永懋,王稔华,翟平阳. 中国松花江甲基汞污染防治与标准研究[M]. 北京:科学出版社, 1998. 87-89, 97.