

三峡水库蓄水至135 m后坝前及香溪河水域溶解无机汞分布特征研究

冉祥滨¹, 于志刚^{1*}, 陈洪涛¹, 姚庆祯¹, 米铁柱²

(1. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要:根据2004年8月在长江三峡水库坝前及香溪河水域对溶解无机汞浓度观测结果, 分析了三峡水库蓄水至135 m(135~139 m)1 a后溶解无机汞的变化, 初步探讨了影响溶解无机汞变化的因素, 估算了蓄水对河流输送汞的影响。结果表明, 三峡库区干流河段平均浓度为 $22.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 范围为未检出至 $82.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。较高浓度区主要集中在20 m以浅的水体; 香溪河溶解无机汞浓度与干流基本相当, 平均浓度为 $18.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度范围为未检出至 $61.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。蓄水后, 溶解无机汞浓度显著升高, 数量可观的汞将随着泥沙的沉降而滞留库区, 值得关注和进一步深入研究。

关键词:三峡水库; 溶解无机汞; 分布

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1775-05

Distributions of Dissolved Inorganic Mercury in the Lower Part of the Three Gorges Reservoir

RAN Xiang-bin¹, YU Zhi-gang¹, CHEN Hong-tao¹, YAO Qing-zhen¹, MI Tie-zhu²

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Environment Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: One year after the first filling stage of the Three Gorges Reservoir (TGR), dissolved inorganic mercury (Hg_{DI}) was measured in August 2004. Concentration of Hg_{DI} varied from undetection to $82.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ with average of $22.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Stratification of Hg_{DI} in the TGR was obviously. Concentrations of Hg_{DI} were much higher in the layers above 20 m than in deep waters. Concentration of Hg_{DI} in the Xiangxi River varied from undetection to $61.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ with average of $18.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. The Hg_{DI} concentration increased obviously after the filling of the TGR. Large amount of Hg was retained with the deposition of sediment in the TGR. The retention of Hg by the TGR needs the further research.

Key words: Three Gorges Reservoir; dissolved inorganic mercury; distribution

在河流上构筑大坝形成水库后, 将促进水库中汞的活性增加^[1,2], 因此新形成水库的一个直接的环境问题就是汞的释放对水库水质产生的影响^[3]。研究表明, 蓄水会导致淹没区无机汞的迅速释放, 新淹没的土壤是水库汞的首要来源^[2,4~6]; 例如, 蓄水导致加拿大马尼托巴省北部新形成的水库总汞(主要是无机汞)浓度提高^[1], 同样在芬兰也存在蓄水导致总汞浓度上升的情况^[7]。被淹没土壤中有机物和植被的矿化过程, 有利于无机汞溶解出来, 并且也为甲基化反应提供了充裕的无机汞^[8,9], 而这无疑是“水库效应”^[3]研究中最重要的、最令人关注的问题。

三峡水库上游乌江流域处于全球汞矿化带^[10], 面临着潜在的汞污染问题。因此, 三峡水库蓄水后可能引发的汞污染问题成为人们关注三峡环境问题的焦点之一。三峡工程一期于2003-06蓄水, 2003-11坝

前水位升至139 m。笔者于2004-08水库蓄水1 a后对三峡水库坝前及香溪河水域进行了综合调查, 研究分析了蓄水前后库区溶解无机汞的分布特征和影响因素, 以期为探讨三峡水库对水域痕量金属的生物地球化学循环和环境问题提供依据。

1 材料与方法

1.1 站点布设

2004-08-01~2004-08-04 在长江三峡坝前水域 $30.85^{\circ} \sim 31.03^{\circ}\text{N}, 110.71^{\circ} \sim 110.99^{\circ}\text{E}$ 进行了综合调查(图1)。调查的三峡坝前干流水域全长约30 km,

收稿日期: 2007-07-12; 修订日期: 2007-09-07

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(30490232); 国家重点基础研

究发展规划(973)项目(2002CB12405)

作者简介: 冉祥滨(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水环境化学, E-mail: ranxiangbin@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhigangyu@ouc.edu.cn

平均水深 87 m; 调查的香溪水域全长 8.8 km, 平均水深 61 m. 调查期间, 三峡入库流量和葛洲坝出库流量分别为 $21\ 575\ \text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $22\ 428\ \text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, 属于丰水

期. 在库区(归州-三峡大坝之间)布设纵、横采样断面 6 条, 采样站点 23 个. 采样层次为: 表层、10 m、20 m、50 m、近底层, 并根据深度增加或减少层次.

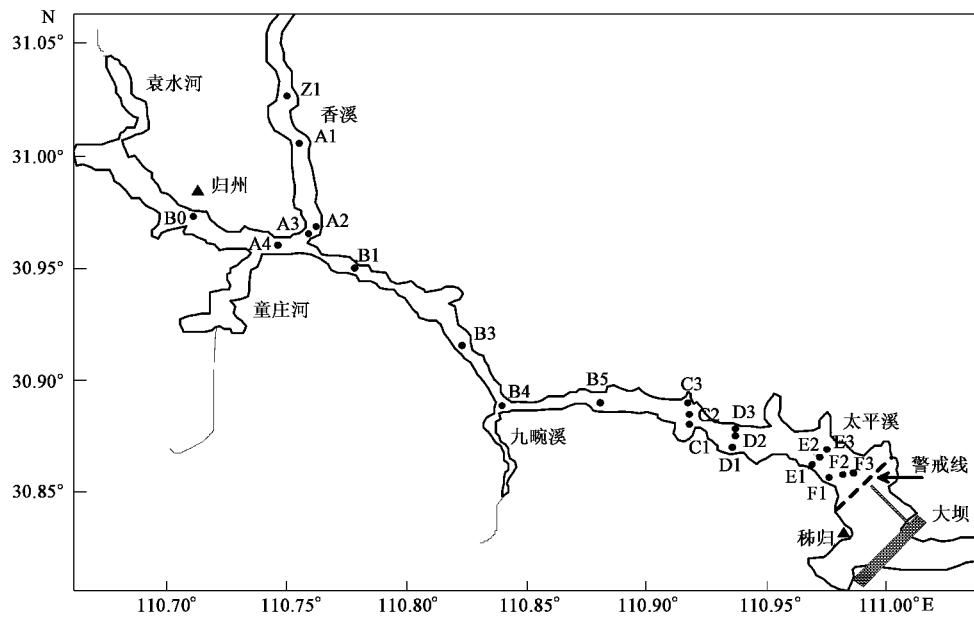


图 1 三峡坝前水域采样站位

Fig. 1 Sampling locations in the Lower Part of the Three Gorges Reservoir

1.2 样品储存及分析方法

采集的水样立即用孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜(预先用 1:1 000 HCl 浸泡 24 h, 并以 Milli-Q 水洗至中性)过滤后分装于玻璃样品瓶(样品瓶预先在 1:5 HCl 中浸泡 48 h 以上, 用超纯水清洗数遍, 然后包上双层洁净的塑料袋, 备用)中, 加入优级纯硝酸至 $\text{pH} < 2$. 返回实验室后用原子荧光光度计测定(AFS-820, 北京吉天仪器公司), 方法检出限为 $1\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 相对标准偏差(RSD) $\leqslant 5.0\%$ ^[11,12]. 溶解氧和 pH 采用多参数水质检测仪(CLOROTEDC Model AAQ1186)现场测定.

2 结果与讨论

2.1 库区干流溶解无机汞分布特征

表 1 为 2004-08 调查获得的干流纵断面各层次溶解无机汞的浓度. 从 2004-08 调查情况看, 库区干流溶解无机汞空间分布不均一, 沿程平均浓度高低交错, 相邻点之间浓度差异明显(见表 1). 浓度的变化范围较大, 为未检出至 $82.6\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $22.7\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 而历史同期数据表明蓄水前长江三峡水库江段江水中汞元素在丰水期平均浓度为 $58\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 可溶态汞浓度约占 10% ~ 20%^[13], 即大约

表 1 2004 年库区干流各站位溶解无机汞的分布¹⁾ / $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Distribution of dissolved inorganic mercury in the main channel of the Three Gorges reservoir in 2004 / $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

站位	表层	10 m	20 m	50 m	底层	平均值
B0	44.7		47.3	32.4	28.2	38.2
A4	3.8	/	1.1	0.5	/	1.1
B1	24.2	56.2	0.7	/	/	16.2
B3	48.8	0.5	10.6	/	/	12.0
B4	/	5.3	6.8	/	5.7	3.6
B5	0.5	0.5	25.6	0.5	16.6	8.7
C1	35.1	40.0				37.6
C2	32.7	57.0	82.1	19.5	42.5	46.8
C3	19.4	53.1	28.9	26.6		32.0
D1	45.4	15.8	19.0	23.7		26.0
D2	29.2	7.9	15.3	26.5	/	15.8
D3	12.9		58.6			35.8
E1	82.6	55.3	11.7	23.0		43.2
E2	30.3	23.6	35.5	37.7	20.6	29.5
E3	64.3	42.6	31.1	19.3		39.3
F1	7.1	/	24.2			10.4
F2	14.2	14.0	28.4	11.8	/	13.7
F3	46.2	25.0	/		23.7	23.7
平均值	30.1	24.8	25.1	15.8	12.5	22.7

1) “/”表示未检出

为 $5.8\sim11.6\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 1997-08-01 ~ 1997-08-09 的清溪场到奉节同步观测中各横断面水体中汞均未检

出^[14],对长江三峡工程生态与环境监测公报分析也显示,多年来(1996~2002)三峡水库江段汞浓度较低,低于地表水Ⅲ类标准(GB 3838-2002),直排长江的工业废水中汞的量也较低,并无明显升高趋势^[15].而蓄水后,2003-06及2003-10三峡水库监测数据表明,三峡水库总汞(清样)浓度分别为280 ng·L⁻¹(190~420 ng·L⁻¹)和240 ng·L⁻¹(160~390 ng·L⁻¹),其中秭归采样点浓度分别为280 ng·L⁻¹和310 ng·L⁻¹^[16],均超过了《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)Ⅲ类标准,如果按照可溶态汞浓度约占10%~20%估算,则2003-06及2003-10三峡水库可溶态汞浓度约为28~56 ng·L⁻¹和24~48 ng·L⁻¹,较历史数据的5.8~11.6 ng·L⁻¹^[13]有很大程度的提高.本次调查是三峡蓄水至135m后1a,仅可溶态无机汞浓度一项就为22.7 ng·L⁻¹,进一步说明可溶态无机汞蓄水后浓度有明显升高.

一般而言,天然水体中的汞含量甚微.未受污染的淡水中总汞浓度一般低于5 ng·L⁻¹^[17].除可能的点源污染外,淹没的土壤是水库汞的主要来源^[2,4~6].早期的研究表明,因水库蓄水导致的水位抬升,淹没了大量的土地,土壤中汞的释放对水库水体中汞的添加作用明显,蓄水会导致水体中总汞浓度上升^[9,10].重庆8县6区土壤中平均汞含量0.138 mg·kg⁻¹^[18],超过中国土壤元素背景水平0.065 mg·kg⁻¹^[19],这种广布型的汞污染源将对三峡江段水环境造成一定的影响.根据统计结果,秭归县淹没土地面积占总库区淹没面积10%,是库区各县淹没土地面积最多的区县之一,必然对水库汞的循环产生较大的影响.从表1横断面D、E的汞浓度的平均值可以看出,汞的分布具有河道中央浓度稍低,近岸浓度高的特征,表明河道两岸对水体中的无机汞有一定的添加作用.

图2为三峡库区干流纵断面溶解无机汞的垂直分布,可见溶解无机汞的浓度底层较低,较高浓度区主要集中在20 m以浅的水体;总体而言,童庄河至九畹溪江段溶解无机汞的浓度低于靠近三峡大坝的九畹溪至秭归江段.最高值点位于秭归新城(E1),受人为因素影响较大,可能为点源污染所致.低值主要位于支流河口位置(童庄河口下游的A4点,九畹溪河口的B4点),汞的迁移具有明显的重金属迁移特性,遵循负指数递减的规律,受物理、化学、生物等因素影响而迅速递减,这可能是造成各支流河口汞浓度较低的主要原因.在本次调查中,库区溶解氧平均浓度为8.69 mg·L⁻¹,底层溶解氧平均浓度为8.67

mg·L⁻¹,pH介于7.9~9.3,表底层均一,从溶解氧数据看,干流水库没有分层等现象,水库底部水体尚不具有形成还原环境的条件,所以底层处于厌氧环境致使汞甲基化,从而使无机汞含量低的可能性不大.造成其垂向分布的原因有蓄水因素和非蓄水因素两种.蓄水因素为三峡一期蓄水后,水位抬升,新淹没区土壤多与上层水体接触,而长江在8月份处于丰水期,雨量充沛,水量巨大,在巨大的流量带动下,进入环境中的溶解无机汞在水平方向上,向下游迅速扩散,而垂直方向上并没有得到充分的混合.非蓄水因素为燃煤释放到大气中的汞的沉降也可能造成上层水体汞浓度的升高.三峡库区各县市每年通过燃煤释放到环境中汞的总量在10.30 t以上^[20],部分释放到大气中的汞又通过干湿沉降落在该地区.研究表明,近30 a来该地区长江水中硫酸根浓度呈上升趋势,燃煤产生的硫酸根可能是河水中硫酸根的重要来源^[21],也间接地表明高汞含量的燃煤使用可能对该地区河段汞的含量有一定的贡献;而从历史的角度看,这部分汞也是淹没区土壤中汞的来源之一.

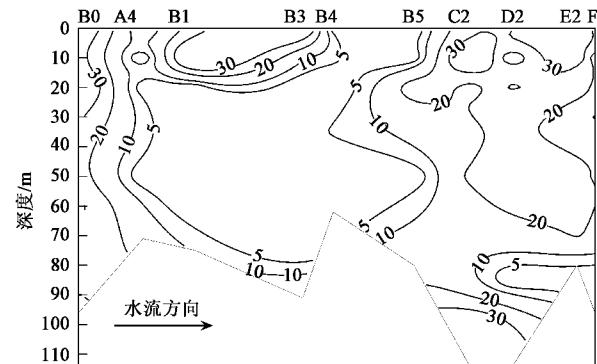


图2 干流纵断面无机汞垂直分布

Fig. 2 Vertical distribution of dissolved inorganic mercury in the main channel of the Three Gorges Reservoir

2.2 支流香溪河回水段溶解无机汞分布特征

香溪水体溶解无机汞的浓度为未检出至61.4 ng·L⁻¹,平均浓度为18.0 ng·L⁻¹.香溪河水体略低于干流水体.已有研究表明,2003-06三峡水库开始蓄水期间,香溪河回水区域总汞浓度为10~20 ng·L⁻¹^[22],如果按可溶态汞占总汞的20%计^[13],则2003年蓄水期间香溪河段回水区可溶态汞的浓度约为2~4 ng·L⁻¹;水库蓄水1 a后,本次的调查结果表明,溶解无机汞的平均浓度为18.0 ng·L⁻¹,显然有非常明显的升高.

图3表示香溪河Z1到干流A4断面上溶解汞的分布。可以看出,调查区域内,香溪河内溶解汞的分布特征为表层高,中间、底层低,在分布特征上与长江干流相类似。在本次调查中,调查区段位于蓄水产生的回水区范围内,水体溶解氧平均浓度为 $9.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH介于7.9~9.4之间,水质理化参数与干

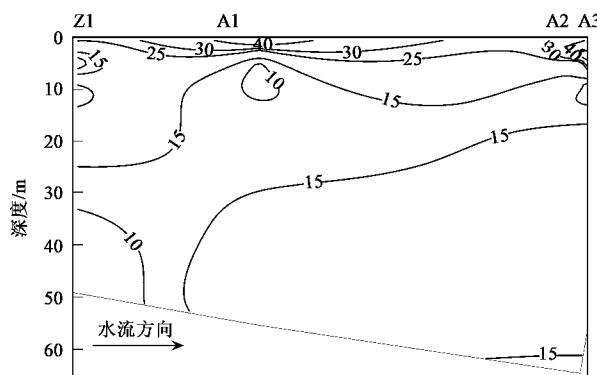


图3 香溪河纵断面无机汞垂直分布

Fig.3 Vertical distribution of dissolved inorganic mercury in the Xiangxi River

流基本相当。从纵断面上看,A1(官家坪附近)至A3(河口位置)河段浓度明显高于邻近河口的库区干流水域,可能是长江蓄水后,干流水涌入支流,形成以干流水体为主的回水区,即所谓的顶托作用。这种顶托作用除对香溪河回水区底层水体汞的浓度起到一定的稀释作用外,还致使从环境进入河流的汞在香溪近河口位置蓄积。

2.3 三峡水库蓄水后可溶态汞浓度与其它水库、河流的比较

将三峡水库溶解无机汞浓度与其它水库溶解态汞对比(表2),可以发现即使不考虑溶解有机汞的影响,三峡水库仅溶解无机汞浓度就较其它水库的溶解态汞高7倍左右。一般而言,水库蓄水引发的汞问题是短期现象,被淹没的植物和土壤中本身存在的汞向水体释放的过程会在短时间内完成(约1a)^[23],较高浓度的汞会持续20~30 a^[24]。采样期间,三峡水库蓄水刚刚1 a,而其它水库蓄水时间超过10 a,随着水库的运行,三峡水库水体中的汞浓度可能会逐渐回落直至相对稳定。

表2 三峡水库溶解无机汞浓度与其它水库、河流溶解态汞对比¹⁾/ng·L⁻¹

Table 2 Comparison of the concentrations of dissolved inorganic mercury in the Three Gorges Reservoir with dissolved mercury in other reservoirs or rivers/ng·L⁻¹

水库	范围	均值	蓄水时间/a	文献
中国三峡水库	0~82.6	22.7	1	本研究
中国乌江渡水库(2004-07)	1.8~5.1	3.1	25	[25]
中国东风水库(2004-07)	2.1~4.8	3.2	12	[25]
加拿大 LG2 和 LA1 水库	0.64~3.87	2.30	14	[26]
法国 Petit Saut 水库	0.4~4.3	/	10	[27]
法国 Lot 河	0.4~3.2	1.0	/	[28]

1) “/”表示无数据

2.4 三峡工程对长江汞滞留效应初探

三峡江段年输送汞元素量为 153 t ^[29],其中污水排放的汞元素量仅为 $0.9 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[15],燃煤负荷为 $10.30 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 以上^[20]。“河流水库化”后最显著的变化是水动力条件减弱,水深加大,原有的物质输送形式被改变。对汞而言,水库建成后沉积作用增强,可能使相当一部分原先被河流输送的汞在水库内沉积,从而发生一系列物理、化学、生物变化。库区江水中悬移质汞含量为 $0.21\sim0.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[29],根据长江水利委员会收集的泥沙资料,一期蓄水(2003-06)至2005年水库淤积泥沙共计3.75亿t^[30~32],如果不考虑泥沙粒径的影响,因泥沙沉降到库区的汞可能在79~292 t之间,说明水库对汞的“滞留”效应相当明

显,水库形成可能使河流输送汞的通量发生显著的变化,值得深入研究。

3 结论

(1)三峡水库长江干流河段及香溪河回水段溶解无机汞的浓度在蓄水后分别为 $22.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $18.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,较蓄水前显著升高,也显著高于其它水库。

(2)三峡库区干流溶解无机汞呈现表层高、底层较低的特征,较高浓度区主要集中在20 m以浅的水体;香溪河支流有相似的垂直分布特征。

(3)自三峡水库一期蓄水至2005年,有约79~292 t汞随泥沙沉积到水库底部,“滞留效应”使得库

区汞负荷增加,值得进一步深入研究。

参考文献:

- [1] Jackson T A. The problem in recently formed reservoirs of northern Manitoba (Canada): effects of impoundment and other factors on the production of ethylmercury by micro-organisms in sediments [J]. Can J Fish Aquat Sci, 1988, **45**: 97-121.
- [2] Meister J F, DiNunzio J, Cox J A. Source and level of mercury in a new impoundment [J]. J Am Water Works Assoc, 1979, **71**: 574-576.
- [3] Rosenberg D M, Berkes F, Bodaly R A, et al. Large-scale impacts of hydroelectric development[J]. Environ Rev, 1997, **5**(1): 27-54.
- [4] Smith F A, Sharma R P, Lynn R I, et al. Mercury and selected pesticide levels in fish and wildlife of Utah: I. Levels of mercury, DDT, DDE, Dieldrin and PCB in fish [J]. Environ Toxicol Chem, 1974, **12**: 218-223.
- [5] Bodaly R A, Hecky R E, Fudge R J P. Increases in fish mercury levels in lakes flooded by the Churchill River diversion, northern Manitoba [J]. Can J Fish Aquat Sci, 1984, **41**: 682-691.
- [6] Kelly C A, Rudd J W M, Bodaly R A, et al. Increase in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir[J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 1334-1344.
- [7] Lodenius M, Seppänen A, Herranen M. Accumulation of mercury in fish and man from reservoirs in Northern Finland [J]. Wat Air Soil Pollut, 1983, **19**: 237-246.
- [8] Gagnon C, Fisher N S. Bioavailability of sediment-bound methyl and inorganic mercury to a marine bivalve [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 993-998.
- [9] Cossa D, Gobeil C. Mercury speciation in the lower St. Lawrence estuary [J]. Can J Fish Aquat Sci, 2000, **57** (Suppl. 1): 138-147.
- [10] Gustin M S, Lindberg S, Marsik F, et al. Nevada STORMS project: Measurement of mercury emissions from naturally enriched surfaces [J]. J Geophys Res, 1999, **104**(D17): 21831-21844.
- [11] 阎海鱼, 冯新斌, 商立海, 等. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究[J]. 分析测试学报, 2003, **22**(5): 10-13.
- [12] 国家环境保护总局. 水和废水检测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 354-364, 306-308.
- [13] 徐小清, 惠嘉玉, 邓冠强, 等. 三峡库区水环境现状及建坝对沉积物污染影响评价[A]. 见: 长江三峡工程对生态与环境影响及其对策研究论文集[C]. 北京: 科学出版社, 1987. 730-745.
- [14] 黄真理, 李玉樞. 三峡水库水质预测和环境容量计算[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2006. 142-145.
- [15] 国家环境保护总局. 长江三峡工程生态与环境监测公报[R]. 北京: 国家环境保护总局, 1997-2003.
- [16] 吕怡兵, 宫正宇, 连军, 等. 长江三峡库区蓄水后水质状况分析[J]. 环境科学研究, 2007, **20**(1): 1-6.
- [17] Bloom N. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection [J]. Can J Fish Aquat Sci, 1989, **46**: 1131-1140.
- [18] 翁立达, 袁弘任, 王俊超, 等. 三峡工程生态环境影响研究[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 1997. 37.
- [19] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1991, **12**(4): 12-19.
- [20] 靳立军, 徐小清, 刘建康. 三峡库区燃煤、土壤和水库底泥中含汞量分布特征[J]. 重庆环境科学, 1997, **19** (4): 33-35.
- [21] 陈静生, 夏星辉, 蔡绪贻. 川贵地区长江干支流河水主要离子含量变化趋势及分析[J]. 中国环境科学, 1998, **18**(2): 131-135.
- [22] 王海云. 三峡水库蓄水对香溪河水环境的影响及对策研究[J]. 长江流域资源与环境, 2005, **14**(2): 233-237.
- [23] Thérien N, Morrison K. In vitro release of mercury and methylmercury from flooded organic matter[A]. In: Lucotte M, et al. (eds). Mercury in the Biogeochemical Cycle[C]. Springer-Verlag, Berlin, 1999. 147-163.
- [24] Bodaly R A, St Louis V L, Paterson M J, et al. Bioaccumulation of mercury in the aquatic food chain in newly flooded areas[A]. In: Sigel H, Sigel A, Dekker M. Mercury and its effects on environment and biology[C]. New York, 1997. 259-287.
- [25] 蒋红梅. 水库对乌江河流汞生物地球化学循环的影响[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005. 76.
- [26] Montgomery S, Mucci A, Lucotte M, et al. Total dissolved mercury in the water column of several natural and artificial aquatic systems of Northern Quebec (Canada) [J]. Can J Fish Aquat Sci, 1995, **52**: 2483-2492.
- [27] Peretyazhko T, Van Cappellen P, Meile C, et al. Biogeochemistry of Major Redox Elements and Mercury in a Tropical Reservoir Lake (Petit Saut, French Guiana) [J]. Aquat Geochem, 2005, **11**: 33-55.
- [28] Schäfer J, Blanc G, Audry S, et al. Mercury in the Lot-Garonne River system (France): Sources, fluxes and anthropogenic component [J]. Appl Geochem, 2006, **21**: 515-527.
- [29] 徐小清, 丘昌强, 惠嘉玉, 等. 长江鲤鱼元素背景值研究[J]. 水生生物学报, 1995, **9**(增刊): 29-32.
- [30] 水利部长江水利委员会. 长江泥沙公报[R]. 武汉: 水利部长江水利委员会, 2003.
- [31] 水利部长江水利委员会. 长江泥沙公报[R]. 武汉: 水利部长江水利委员会, 2004.
- [32] 水利部长江水利委员会. 长江泥沙公报[R]. 武汉: 水利部长江水利委员会, 2005.