

东平湖不同粒径底泥沉积物中汞的形态分布

冯素萍, 温超, 沈永

(山东大学环境科学与工程学院, 山东 济南 250100)

摘要: 对东平湖底泥沉积物中重金属汞的总量和形态及沉积物形貌进行了研究, 从粒径分布与沿程分布分析了汞元素的形态分布特征。结果表明, 东平湖底泥沉积物的主要粒径 $< 63 \mu\text{m}$, 且沉积物颗粒粒径越小, 其表面的吸附物越多。不同粒径沉积物中汞的存在均以可氧化提取态形式为主, 汞的形态分布与沉积物粒径的相关性可能受到原生矿物及因粒度效应产生吸附差异的综合影响。汞形态的沿程分布特征表明, 湖南采样点受污染严重, 潜在危害较大。

关键词: 沉积物; 汞; 形态分布; 东平湖

中图分类号: X820.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2008)06-0022-04

Morphology Distribution of Mercury in Sediments of Different Sizes in the Dong-ping Lake

FENG Su-ping, WEN Chao, SHEN Yong

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China)

Abstract: Total content and morphology of mercury in sediments in Dong-ping Lake were determined. The characteristic of morphologic distribution was discussed from two aspects—size distribution and distance distribution. The results showed that the smaller the size of surface sediments was, the more matters it adsorbed. The most particulate sizes of sediments in the Dong-ping Lake were less than $63 \mu\text{m}$. Mercury existed in sediments with different sizes as oxidizable fraction primarily, and the relationship between morphology of mercury and particulate size of sediments was influenced by the mineral composition and the adsorption involved in granularity effect. The results of distance distribution of mercury indicated that south lake was heavy polluted and had potential harm to environment.

Key words: Sediments; Mercury; Morphologic distribution; Dong-ping Lake

东平湖是山东省第二大淡水湖泊, 水泊梁山的遗存水域, 具有“分滞黄河水、南水北调东线枢纽、蓄滞大汶河洪水、开发湖区经济、沟通运河航运”五大基本功能。东平湖还是南水北调东线工程最后一级调水库。

自从 20 世纪 50 年代日本发生因甲基汞中毒引起的“水俣病事件”以来, 汞作为一种特殊的有毒金属, 备受关注。表层沉积物是水体生态系统的重要组成部分, 是水体各种污染物的汇聚处和源头。由各种途径进入水体的重金属通过吸附、络合或共沉淀作用很容易转入水体沉积物, 并发生富集, 致使沉积物中重金属质量比相对于上覆水中要高出几个数量级^[1]。含汞污染物进入水体后, 大

部分能迅速被悬浮物吸持, 经絮凝沉降进入底质, 由液相转向固相; 同时, 吸持在悬浮物和沉积物中的汞会重新解析, 由固相进入液相, 对水体造成二次污染^[2]。

汞对生态环境的影响及毒性很大程度上取决于其化学存在形式^[3]。因此, 国内外学者对沉积物中汞的分布、形态特征及其影响因素作了大量研究工作^[4-8]。黄廷林^[9]的研究表明, 表层沉积物与悬浮物、上覆水交换的有效深度为 0 cm ~ 5 cm, 李

收稿日期: 2008-04-09; 修订日期: 2008-09-22

基金项目: 山东省环保局科技计划基金资助项目 (2003017)

作者简介: 冯素萍 (1957—), 女, 山东牟平人, 高级工程师, 硕士, 从事形态分析及环境科学相关研究。

然等^[10]指出沉积物中重金属释放的有效厚度约 5 cm, 这层沉积物是对水质潜在危害的有效部分。但是, 到目前为止, 还没有关于东平湖底泥沉积物中汞形态分析的报道。现在研究东平湖底泥沉积物中元素汞的形态分布的基础上, 从粒径分布与沿程分布两方面讨论其污染特征, 为东平湖汞污染治理提供依据。

理提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集和处理

根据东平湖的湖泊特征, 布设 5 个采样点, 采用麦哲伦 315 型 GPS 系统定位, 采样点地理位置见表 1。

表 1 采样点地理位置

采样点	经度	纬度	水深 <i>h</i> /m	采样点位置
王台大桥	116°30'61"E	35°33'74"N	0.5	南水北调输水工程东平湖入水口
湖南	117°05'64"E	35°35'25"N	0.9	南水北调输水工程蓄水库
湖心	116°19'71"E	35°37'60"N	1.5	南水北调输水工程蓄水库
湖北	116°18'76"E	36°00'40"N	1.1	南水北调输水工程蓄水库
陈山口	116°20'50"E	36°11'85"N	0.2	南水北调输水工程北上输水及西水东调山东段出口

底泥沉积物样品采用柱状样切取表层 0 cm ~ 4 cm, 保存于洁净塑料保鲜袋中, 放入 4 冰箱内保存。测定前先将采集样品在阴凉处晾干, 研磨、过 200 目筛、装瓶和编号, 待测。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器和试剂

F732 - S 型双光路测汞仪 (上海华光仪器仪表厂); JEM - 100X 型透射电镜 (日本电子公司); DSHZ - 300 多用途水浴恒温振荡器 (中国江苏仪器厂); HERMLE Z200A 离心机 (德国); 试剂主要为 HAc、NH₂OH · HCl、H₂O₂、HNO₃、HClO₄、HF 等, 均为分析纯。

1.2.2 汞形态分级提取方法

采用 BCR 分级连续提取法对沉积物样品中的汞进行分级提取, 提取方法^[11]为: 平行称取 1.000 g 样品置于聚丙烯塑料具塞离心试管中, 按以下步骤分级提取。

(1) 醋酸可提取态: 加入 0.11 mol/L HAc 溶液 40 mL, 在室温下振荡提取 16 h, 5 000 r/min 离心分离, 取其上清液; 残渣用 8 mL 0.11 mol/L HAc 溶液清洗, 离心分离, 合并上清液并定容至 50 mL, 作为待测液; 残渣留作下一步分级提取。

(2) 可还原提取态: 在残渣中, 加入 0.1 mol/L NH₂OH · HCl 40 mL (用 HNO₃ 调 pH 值为 2.0), 室温下振荡 16 h, 操作步骤同上, 残渣作为下一分级提取。

(3) 可氧化提取态: 将上步提留残渣分数次滴加 10 mL 体积分数 30% H₂O₂ 溶液, 摇匀, 室温下放置 1 h, 间歇式摇动, 低温水浴加热, 使 H₂O₂ 作

用完全, 于 85 ± 2 恒温加热, 蒸发近干, 补加 30% H₂O₂ 10 mL 继续蒸发至剩余溶液约 2 mL。冷却后加入 1 mol/L HAc 溶液 3 mL (用 HNO₃ 调 pH 值为 2.0) 摇匀, 振荡 0.5 h, 离心分离取其上清液, 残渣再加入 4 mL 1 mol/L HAc 溶液 (用 HNO₃ 调 pH 值为 2.0) 摇匀, 振荡 0.5 h, 离心分离合并上清液, 定容至 10.0 mL 作待测液, 残渣留作下一步消解用。

(4) 残渣态: 将上一步提取残渣, 置于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 分别加入消解液为 10 mL HNO₃、2 mL HClO₄ 和 2 mL HF, 低温消解至近干, 重复补加消解液 3 次, 最后加入 1 mL HClO₄ 蒸发至冒白烟除去剩余的 HF, 去离子水稀释定容于 25.0 mL, 待测。

2 结果与讨论

2.1 沉积物粒度的分布

表层底泥沉积物不同粒径分布情况见表 2。

表 2 各粒级所占比例

粒径	%			
	163 μm ~ 280 μm	78 μm ~ 163 μm	63 μm ~ 78 μm	< 63 μm
王台大桥	4	11	7	78
湖北	9	8	2	81
湖心	5	4	2	89
湖南	10	8	3	79
陈山口	3	5	4	88

在底泥沉积物的粒径分布中, 各采样点粒径小于 63 μm 的底泥沉积物占绝大多数, 大粒径所占

比例较小,可见东平湖底泥沉积物主要是由粘土和粉沙类矿物组成,且各点位粒度组成差异较小。

2.2 形貌分析

采用透射电镜 TEM 分析法,在相同条件下观

察各样品 4 个粒级晶体颗粒特征,发现相同粒级的颗粒有相似的形貌特征,选取有代表性的晶体颗粒拍照,TEM 照片见图 1(a)(b)(c)(d)。

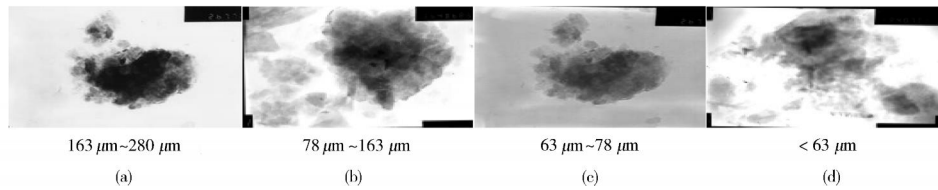


图 1 透射电镜沉积物晶粒照片 (36 000 倍)

由图 1 (TEM) 照片分析可知,粒径范围在 163 μm ~ 280 μm 的底泥沉积物样品中,可观察到晶粒边缘呈层状、不整齐、大颗粒分散、吸附物很少;粒径为 78 μm ~ 163 μm 的样品晶体颗粒边缘清晰,在颗粒周围有少量絮状吸附物;粒径范围在 63 μm ~ 78 μm 的样品中间厚度大,周围雾状包附物明显;粒径 < 63 μm 的样品絮状吸附物明显增多,边缘模糊。

在各粒级的底泥沉积物中,粒径大的晶体颗粒因其表面相对光滑,吸附能力相对较小,使得大粒径底泥沉积物中汞元素主要来源于天然地球化学;

随着沉积物晶体颗粒粒径的减小,比表面增大,吸附能力增强,吸附物增多,所含汞元素受人为因素影响增大。

2.3 粒径与汞形态分布的关系

在河流水力条件一定时,表层沉积物吸附汞的粒度效应主要是由沉积物的组成及表面物理、化学性质所决定;不同粒径底泥沉积物中汞结合形态的差别,则是表层沉积物吸附汞的粒度效应的具体体现。采用 BCR 形态分类法进行形态分级提取后,分别测定各粒级底泥沉积物中不同形态汞的质量比,测定结果见表 3。

表 3 不同粒径沉积物中汞的不同形态测定结果

采样点	粒径 <i>d</i> /μm	醋酸可提取态 /(mg·g ⁻¹)	可还原态 /(μg·g ⁻¹)	可氧化态 /(mg·g ⁻¹)	残渣态 /(mg·g ⁻¹)	样品质量比 /(mg·g ⁻¹)	可提取态所占比例/%
王台大桥	163 ~ 280	12.6	19.7	43.4	9.30	85.0	89.1
	78 ~ 163	11.3	18.1	64.2	8.7	102	91.5
	63 ~ 78	9.60	22.3	41.2	10.2	83.3	87.8
	< 63	10.4	20.6	34.8	9.6	75.4	87.3
湖南	163 ~ 280	22.3	37.8	75.1	65.1	200	67.5
	78 ~ 163	21.2	32.5	69.2	60.4	183	67.1
	63 ~ 78	18.3	29.6	68.4	54.2	171	68.2
	< 63	15.2	33.7	62.9	60.3	172	65.0
湖心	163 ~ 280	10.5	18.9	29.1	12.5	71.0	82.4
	78 ~ 163	9.70	19.2	38.9	9.8	77.6	87.4
	63 ~ 78	11.4	18.3	41.1	10.4	81.2	87.2
	< 63	9.60	20.1	30.6	11.5	71.8	84.0
湖北	163 ~ 280	8.10	15.7	57.3	24.8	106	76.6
	78 ~ 163	9.70	14.5	43.7	23.2	91.1	74.5
	63 ~ 78	10.5	13.8	53.9	20.3	98.5	79.4
	< 63	10.7	16.2	47.4	21.1	95.4	77.9
陈山口	163 ~ 280	10.7	21.3	39.5	10.4	81.9	87.3
	78 ~ 163	11.2	18.4	40.1	11.7	81.4	85.6
	63 ~ 78	10.8	22.6	41.6	9.8	84.8	88.4
	< 63	9.70	21.9	28.3	8.50	68.4	87.6

金属离子易被粒径小的颗粒物表面吸附、络合和共沉淀^[12-14],元素汞在不同粒级底泥沉积物中的存在形态均以可氧化提取态为主要存在形态,各点位不同粒级相同提取态质量比差异较小,可提取态所占百分比比较高,不同点位相差较大,相对百分比分布在 65.0% ~ 91.5%,表明元素汞潜在生态危害性较大,应引起高度重视。

残渣态在不同点位相同粒径相差较大,相同点位不同粒径相差较小,小粒径与大粒径沉积物中的汞可提取态质量比差异较小,这说明元素汞在底泥沉积物中分布不仅与沉积物粒度有关,还与沉积物矿物组成有关。若只从物理吸附特性考虑,细颗粒会比粗颗粒吸附更多的重金属污染物,但由于在粗颗粒中,所含原生矿物成分不同,吸附特性也就不同,同时原生矿物自身也富含元素汞,因此在特定环境下元素汞的最大质量比并不出现在 $< 63 \mu\text{m}$ 粒级,而出现在粒径较大的粒级,说明原生矿物的成份及其本身含汞量对不同粒级沉积物中汞的质量比有重要影响。

2.4 汞在表层沉积物中的沿程分布特征

粒径 $< 63 \mu\text{m}$ 表层沉积物中汞的存在形态的沿程分布特征如图 2 所示。

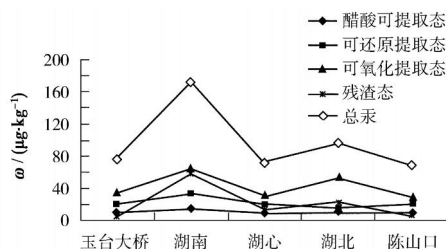


图 2 汞在表层沉积物中的沿程分布特征

由图 2 可见,表层沉积物中总汞、醋酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态的质量比在各个采样点变化较大,随水流方向呈波浪起伏状分布,其最大值均出现在湖南采样点,最小值出现在湖心和进、出水口采样点。这可能与东平湖近十几年发展的网箱养殖业大量投放的饲料有关,符合河流湖泊污染的典型特征,同时汞的分布特征与两岸工、农业布局相符。

由图 2 可见,醋酸可提取态和可还原态在总量中所占比例相对较小,可氧化态所占比例较大,残渣态次之。醋酸可提取态主要包括水溶态、可交换

态和碳酸盐结合态,该形态汞在中性或弱酸性条件下可被释放,生物可给性较强。可还原态汞是以盐酸羟铵还原而溶解的与不定型铁锰氧化物结合态,该形态汞属于较强的离子键结合的化学形态,不易释放。但当水体中氧化还原电位降低或水体缺氧时,该形态的汞可被还原,会造成对水体的二次污染。

由东平湖历年水质监测数据可知,近年来湖水溶解氧保持在约 9.54 mg/L ^[15],溶解氧充足,可还原态汞不易释放。可氧化态汞指有机物、硫化物结合态,是以汞离子为中心离子,有机质活性基团为配位体的结合物及硫离子与汞生成的难溶物,汞的可氧化态质量比较高说明底泥沉积物中较高有机质及硫化物对汞的吸持起到了十分重要的作用。残渣态汞存在于原生矿物的晶格中,在自然条件下不易释放进入水相,能够长期稳定在底泥沉积物中,基本上不为生物所利用。底泥中惰性汞不是主要的,进一步说明底泥沉积物中汞的主要来源于污染排放。

由于污染等因素影响,湖南采样点的醋酸提取态高于其他采样点,因此湖南点潜在的环境危害较大,各采样点的可氧化态汞所占比例较大,该形态汞只有在强氧化条件下才能释放,对于东平湖目前的弱碱性环境^[15],可氧化态汞对水环境的危害较小。

3 结论

(1) 元素汞在东平湖各点位的最大质量比没有出现在 $< 63 \mu\text{m}$ 这一最小粒级,说明原生矿物质所含汞对不同粒级沉积物中汞的质量比有较大影响,各点位不同粒级底泥沉积物中含汞量的高低可能是由原生矿物质中的含汞量及粒度效应两方面因素综合作用的结果。

(2) 东平湖底泥沉积物中的汞以可氧化态为主要存在形态,醋酸可提取态和可还原态质量比相对较低,说明汞元素存在潜在生态危害性,具有二次污染的可能性。

(3) 由于受污染等其他因素的影响,湖南采样点各形态汞质量比均大于其他采样点。底泥沉积物中的汞沿水流分布呈波浪起伏状特征,汞的分布特征与两岸工、农业布局相符。

(下转第 70 页)

2 《参考表》的用途

(1) 《参考表》对监测人员和质量管理员判断水质测试过程中空白试验和校准曲线是否合格, 具有直接、实用的参考价值。如果斜率、截距和空白值达不到要求, 首先应着重检查标准溶液浓度的准确性、显色温度与时间、试剂纯度与批号、环境温度等影响实验的因素及关键技术环节。例如用异烟酸 - 吡唑啉酮分光光度法测总氯时, 查《参考表》, 其标准曲线的 b 值应在 0.147 左右。如果 b 值明显偏低, 说明试验存在一定的问题。分析原因大致为: 反应溶液的 pH 值 (6.8 ~ 7.5) 控制得不好。

氯胺 T 保存不当, 受潮分解, 有效氯的质量分数 (11%) 减少, 导致灵敏度下降。氰化物标准溶液的稳定性问题。用钠氏试剂分光光度法测定氨氮, 若钠氏试剂配制不当, 放置时间过长, 会影响显色的灵敏度, 使 b 值偏低。

用 4 - 氨基安替比林 (4 - AAP) 萃取分光光度法测酚时, 若空白的吸光度值大于 0.06, 首先应考虑 4 - AAP 是否有问题, 其易吸潮结块并受氧化, 对空白值影响较大。另外显色剂的浓度对校准曲线的 b 值也有影响, 若 b 值偏低, 说明显色剂溶液的浓度小, 应该重新配置。

(2) 对于新岗检测人员, 由于实际操作经验少, 在日常检测工作中使用《参考表》, 可以做到心中有数, 避免走弯路。

(3) 《参考表》在天津地区已广泛使用, 效果明显, 为环境监测和相关检测部门 QA/QC 工作的量化管理提供了便利。

[参考文献]

- [1] 吴淑岱. 环境监测机构计量认证和创建优质实验室指南 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994.
- [2] 国家环境保护局. GB/T 15262 - 94 环境空气二氧化硫的测定甲醛吸收 - 副玫瑰苯胺分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [3] 国家环境保护局. GB 8969 - 88 空气质量氮氧化物的测定盐酸萘乙二胺比色法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1988.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GB/T 18204. 25 - 2000 公共场所卫生标准检验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GB/T 18204. 1 ~ 18204. 30 - 2000 公共场所空气中氨测定方法 靛酚蓝分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [6] 金筱青. 标准曲线与工作曲线在不同分析方法中的使用 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(4): 45.

本栏目责任编辑 李文峻 薛光璞

(上接第 25 页)

[参考文献]

- [1] 严光生, 谢学锦. “化学定时炸弹”与可持续发展 [J]. 中国地质, 2001, 28(1): 13 - 18.
- [2] 张丰松, 阎百兴, 何岩, 等. 松花江冰封期江水和沉积物中汞形态研究 [J]. 湿地科学, 2007, 5(1): 58 - 63.
- [3] 鲁洪娟, 倪吾钟, 叶正钱, 等. 土壤中汞的存在形态及过量汞对生物的不良影响 [J]. 土壤通报, 2007, 38(3): 597 - 600.
- [4] 白薇扬, 冯新斌, 孙力, 等. 贵阳市阿哈湖水体和沉积物间隙水中汞的含量和形态分布初步研究 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(1): 91 - 98.
- [5] CONAWAY C H, SQUIRE S, MASON R P, et al. Mercury speciation in the San Francisco Bay estuary [J]. Marine Chemistry, 2003, 80: 199 - 225.
- [6] RAM A, ROKADEM A, BOROLED V, et al. Mercury in sediments of Ullas estuary [J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46: 846 - 857.
- [7] 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.
- [8] 庄敏, 贾洪武, 王文华, 等. 北京密云水库沉积物中汞的存

在形式研究 [J]. 环境保护科学, 2005, 31(5): 23 - 25.

- [9] 黄廷林. 河流沉积物中重金属释放规律的研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 1994.
- [10] 李然, 李嘉, 赵文谦, 等. 水环境重金属污染研究概述 [J]. 四川环境, 1997, 16(1): 18 - 22.
- [11] DAV DSON C M, THOMAS R P, MCVEY S E, et al. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments [J]. Analytica Chimica Acta, 1994, 291: 277 - 286.
- [12] WHITNEY P R. Relationship of manganese-iron oxides and associated heavy metal to grain size in stream sediments [J]. Geochem Explore, 1975, 4: 251 - 263.
- [13] MARTINIC D, KWOKAL Z, BRANICA M. The distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments I The Limski Kanal (north Adriatic sea) [J]. Sci Total Environ, 1990, 95: 201 - 215.
- [14] 李恩临. 鳌江水污染特征及防治对策 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(4): 24 - 25.
- [15] 孙栋, 段登选, 王志忠, 等. 东平湖水水质监测与评价 [J]. 淡水渔业, 2006, 36(4): 13 - 16.

本栏目责任编辑 李文峻 薛光璞