

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2018.0232

陈能汪, 王德利, 鲁婷, 等. 2018. 九龙江流域地表水锰的污染来源和迁移转化机制[J]. 环境科学学报, 38(8): 2955-2964

Chen N W, Wang D L, Lu T, et al. 2018. Manganese pollution in the Jiulong River watershed: Sources and transformation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 38(8): 2955-2964

## 九龙江流域地表水锰的污染来源和迁移转化机制

陈能汪<sup>1,\*</sup>, 王德利<sup>2</sup>, 鲁婷<sup>1</sup>, 王芬芳<sup>1</sup>, 姜艳<sup>2</sup>, 林国辉<sup>3</sup>, 庄马展<sup>3</sup>

1. 福建省海陆界面生态环境重点实验室, 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361102

2. 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学海洋与地球学院, 厦门 361102

3. 厦门市环境监测中心站, 厦门 361012

收稿日期: 2018-03-23

修回日期: 2018-05-28

录用日期: 2018-05-28

**摘要:** 锰是人体必需微量元素, 但近年来河流湖库等地表水锰超标现象时有发生, 威胁供水安全. 本文于 2016—2017 年在福建省九龙江流域开展水系沿程梯度调查及机理实验, 结合历史监测资料综合研究, 探明九龙江锰含量的时空分布与迁移转化规律, 揭示九龙江锰的污染来源、超标成因与调控机制. 结果表明, 溶解锰高值及超标站位集中在北溪上游矿区支流和干流部分水库, 且主要发生在枯水期; 上游矿区支流颗粒锰含量最高, 随后从上游到下游沿程递减, 且与总悬浮颗粒物(TSM)和 pH 显著正相关( $p < 0.05$ ). 基于锰形态与 pH 值之间的密切关系和沿程变化, 及培养实验中沉积物锰释放主要受控于 pH 的变化而非溶解氧的变化, 推测九龙江地表水锰污染主要来自红壤颗粒的流失(特别是矿区和坡地), 流域风化形成高 pH( $pH > 7.8$ )环境促进亚热带红壤颗粒富集锰, 大量富锰颗粒进入 pH 逐渐下降的河流下游和电站库区后向溶解锰转化, 从而导致锰超标. 河流下游及库区 pH 值下降的主要原因包括酸沉降、酸性废水排放、富营养化条件下有机物分解等. 研究结果为我国地表水锰污染防治、饮用水安全保障与流域水环境综合管理提供科学依据.

**关键词:** 锰污染; 溯源; 富营养化; 水质管理; 饮用水源; 九龙江

文章编号: 0253-2468(2018)08-2955-10

中图分类号: X522

文献标识码: A

## Manganese pollution in the Jiulong River watershed: Sources and transformation

CHEN Nengwang<sup>1,\*</sup>, WANG Deli<sup>2</sup>, LU Ting<sup>1</sup>, WANG Fenfang<sup>1</sup>, JIANG Yan<sup>2</sup>, LIN Guohui<sup>3</sup>, ZHUANG Mazhan<sup>3</sup>

1. Fujian Provincial Key Laboratory for Coastal Ecology and Environmental Studies, College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102

2. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361102

3. Xiamen Environmental Monitoring Central Station, Xiamen 361012

Received 23 March 2018;

received in revised form 28 May 2018;

accepted 28 May 2018

**Abstract:** Metal manganese (Mn) in trace amounts is essential for human being. Over the past decades, dissolved Mn occasionally increased in freshwater rivers and reservoirs, which potentially deteriorated the water quality of nearby waters for drinking purposes. Here we investigated Mn concentrations along with other hydrochemical parameters in the whole Jiulong River watershed (Fujian province, Southeast China), from the upper headwaters until the river mouth, and a series of laboratory experiments were further conducted to examine the factors influencing the dissolved Mn dynamics. Combined with historic data, we explored the temporal and spatial distributions of dissolved and particulate Mn, and especially the sources, and transformation of the metal along the whole river. The study aimed to better understand the mechanism leading to the high levels of dissolved Mn in the river water system. Our results show that the high levels of dissolved Mn occurred in the upper tributaries near the mining zones, and some reservoirs in the main channel of the North Jiulong River during dry season. Particulate Mn showed a generally decreasing pattern with decreasing pH ( $p < 0.05$ ) downward along the tributary and mainstream. The laboratory experiments further provide evidence that the releases of dissolved Mn ions from sediment particles are mainly controlled by the

**基金项目:** 国家重点研发计划(No.2016YFC0502901); 福建省环保科技计划项目(No.2016R017)

**Supported by** the National Key Research and Development Program of China(No.2016YFC0502901) and the Scientific Project for Environmental Protection in Fujian Province(No.2016R017)

**作者简介:** 陈能汪(1976—), 男, 教授, E-mail: nwchen@xmu.edu.cn; \* 责任作者, E-mail: nwchen@xmu.edu.cn

**Biography:** CHEN Nengwang (1976—), male, professor, E-mail: nwchen@xmu.edu.cn; \* **Corresponding author**, E-mail: nwchen@xmu.edu.cn

environmental factor of pH instead of dissolved oxygen. Summarily we hypothesize that in the upper tributary, subtropical red soil particles strongly scavenge Mn ions under the condition of relative high pH ( $>7.8$ ). Once the Mn-enriched particles flow into lower reaches of the river and dam reservoirs, the low-pH environment there promotes a substantial release of dissolved Mn ions from particles into the water column, probably as a result of acidic deposition, acidic sewage discharges, and organic matter decomposition in the eutrophic waters locally. The study therefore provides essential scientific evidence for mitigating manganese pollution, securing drinking water and integrating watershed management.

**Keywords:** manganese pollution; source tracking; water quality management; drinking water source; Jiulong River

## 1 引言 (Introduction)

锰是人体必需微量元素,但过量摄入可导致肺栓塞、支气管炎和神经损伤,甚至导致帕金森综合征(Zoni *et al.*, 2007).世界卫生组织将  $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  作为饮用水锰含量健康标准(World Health Organization, 2017).我国目前规定的饮用水锰含量限值为  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .环保部门已将锰纳入地表水常规监测项目.通过水质评价很容易发现锰超标现象,但往往难以鉴别污染来源与超标成因.当前我国大力推行流域综合治理和河长制,从水质管理和水体达标的角度,亟需建立一套有效的污染溯源与超标机制研究方法,在流域尺度上准确把握锰的污染源和迁移转化规律,找到地表水锰超标的关键影响因素与调控机制,为河流交接断面水质考核和测管协同等流域水环境管理实践提供理论依据与决策支持.

地球表层系统中的锰与铁、碳、氮、磷、氧等多种元素的生物地球化学过程有着复杂的耦合关系(Estes *et al.*, 2017; Hongve, 1997; White *et al.*, 2008).影响水体(河流、湖泊、水库)锰循环的因素很多.国内外已开展大量的野外观测和模拟实验,主要关注沉积物-水界面与氧化-还原界面.沉积物锰含量的变化与  $E_h$ 、pH、DO、DOC、温度、微生物等因子有关(Chen *et al.*, 2015; Martynova, 2017; Palermo *et al.*, 2016; 王泉波等, 2016).锰氧化物的沉积(吸附到颗粒物)或锰离子释放(从颗粒物解吸)与矿物颗粒的结构有关(Friedl *et al.*, 1997),锰的形态转化对氧化还原环境十分敏感(Davison, 1993).水库沉积物在还原环境下可向水柱释放大量锰离子( $\text{Mn}^{2+}$ )(Papina *et al.*, 2017; Salazar *et al.*, 2013).实际上,湖泊或水库的溶解锰含量受到物理过程与生物地球化学过程的综合影响,取决于锰的输入和去除的动态变化.水库的热力学层化促进沉积物锰的释放,进而增加大坝尾水锰含量(Munger *et al.*, 2017);浅水湖泊层化期间释放的锰在藻华消失后从水柱回到沉积物(Giles *et al.*, 2016).水中锰也会通过生物吸收而去除(Granina *et al.*, 2006).微生物

还原细菌也在锰去除过程中扮演重要角色(Bratina *et al.*, 1998).模型研究表明水库锰污染容易出现在高温、高水位和低风速的季节(Peng *et al.*, 2016),但高风速可引起沉积物锰的再悬浮(Abesser *et al.*, 2010).在气象水文因素的影响下,水体(水与沉积物)锰含量和形态呈现高度的时空变化(Schroth *et al.*, 2015).国内针对水库锰的形态分布和季节变化也有不少研究(刘树元等, 2014; 徐毓荣等, 1999; 杨思远等, 2017; 朱维晃等, 2006).上述研究主要关注锰在水体沉积物和水柱之间的交换与循环,在流域尺度上研究锰在河流系统的迁移转化的研究鲜见报道.

九龙江是龙岩、漳州、厦门的重要水源.随着人口增加和社会经济发展,流域内坡地开发、工矿企业和道路建设引起水土流失,工农业生产生活污染较重,以及梯级电站开发造成河流湖库化和富营养化,叠加全球气候变化影响,改革开放 30 多年九龙江流域水环境问题较为突出,引起各级政府和公众的广泛关注和重视.近年来,经过一系列流域综合整治措施和监管工作,流域污染得到有效控制,水质状况有所改善,但局部河段的地表水水质不容乐观,部分站点时常出现锰超标( $>0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),潜在威胁城市供水安全.本文聚焦地表水锰超标问题,以福建省九龙江流域为例,调查研究沿程(支流-干流-库区)锰形态及其时空分布,识别锰污染关键源区,基于流域土壤地球化学特征和气象水文条件解析锰在部分河段与时段超标的水化学原理.根据锰与环境参数的关系和沉积物锰释放的条件受控实验结果,揭示 pH 调控的锰形态转化是河流溶解锰超标的重要机制.最后提出流域锰污染防控策略和针对性措施,为我国饮用水源安全保障与水环境管理提供科学依据与案例示范.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 研究区概况

九龙江是福建省第二大河流,流域面积  $14741 \text{ km}^2$ ,由北溪、西溪和南溪 3 条主要河流汇合组成.其中北溪全长  $274 \text{ km}$ ,多年平均流量  $281 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,由西

北向东南流经龙岩山区和漳州平原在厦门入海.流域内有 8 个县市(龙岩、漳平、华安、长泰、平和、南靖、漳州、龙海),流域人口超过 300 万人.近年来九龙江北溪流域矿山开采、坡地开发、路桥建设等人为活动多,水土流失较严重.流域内矿产种类较多,储量较丰富,其中铁矿主要分布在龙岩新罗区(如马坑)和漳平市(如潘洛).锰矿主要分布在龙岩市竹子板,锰矿资源较丰富.该矿床属于矽卡岩风化壳型的铁锰矿床,长 2 km,由 14 个小矿体组成,厚度 1.4~27.1 m.此外,流域梯级水电开发造成河流湖库化与富营养化(Chen *et al.*, 2013).北溪下游的江东库区是北溪引水工程(福建省最大的水利枢纽工程)的取水口,是厦门、漳州和龙海的主要水源地.

## 2.2 样品采集与实验分析

在九龙江北溪设置 34 个站位(干流 15 个,支流 19 个)、西溪 14 个站位.于 2016 年 12 月(枯水期)、2017 年 2 月(平水期)和 5 月(丰水期)进行采样.现场用 WTW 多参数水质仪(Multi 3430)测定 pH、DO、水温、电导率等.在桥中央用 2.5 L 有机玻璃采水器吊采水样.水样装瓶置于带冰保温箱冷藏当天运回实验室.实验指标和方法简述如下:①溶解锰与颗粒锰:用 500 mL PE 瓶在洁净条件下收集水样,然后水样在洗净条件下用 0.45  $\mu\text{m}$  的聚丙烯膜过滤,用纯化的浓硝酸将滤液样品酸化至  $\text{pH}<2$ ,室温保存 1 个月以上,用氨水及醋酸铵缓冲溶液调节 pH 至 5.0,采用 Chelex-100 树脂富集分离法处理,最后用 Agilent-7700 ICP-MS 测定水样中溶解锰含量(Wang *et al.*, 2012),测定河水标准物质 SLRS-5 的溶解锰的偏差在 5%以内.过滤在滤膜上的颗粒,经浓硝酸、浓盐酸和高氯酸在 160  $^{\circ}\text{C}$  条件 12 h 完全硝解,硝解液经蒸干及稀硝酸再溶解,利用 Agilent-7700 ICP-MS 测定得到颗粒锰.②营养盐:经 GF/F 滤膜过滤,用 AA3 营养盐自动分析仪(德国 Bran+Luebbe 公司)测定各形态营养盐浓度( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、DTN、DRP、DTP 和 DSi),10%样品平行测试误差 $<5\%$ .③总悬浮颗粒物(TSM):滤膜(过滤前后)分别置于 105  $^{\circ}\text{C}$  烘箱中烘干至恒重,称重差减并根据水样体积计算 TSM.

于 2017 年 3 月、6 月分别在西陂电站库区和江东库区中下游沿河流方向随机选 3 个站位,用不锈钢抓斗采泥器采集表层 10 cm 沉积物.实验指标和方法简述如下:①pH、 $E_h$ :称取冷冻干燥过筛后的样品 5.0 g,加 25 mL 蒸馏水充分振荡,静置 1 h 澄清后

用 WTW 测定.②TOC、TN 含量:冷冻干燥过筛后的样品用 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸预处理,用 C/N 元素分析仪(Elementar EL Cube,德国)测定.③间隙水锰含量:新鲜沉积物经离心、过滤和酸化后,采用标准稀释法,用 Agilent-7700 ICP-MS 测定.

## 2.3 沉积物锰释放的条件受控试验

2017 年 6 月在江东库区采集 3 个站位表层 10 cm 沉积物,加原水混匀成泥状,过筛去掉粗颗粒后用于锰释放的条件受控实验:①pH 控制实验:用注射器吸取 2 mL 泥状沉积物,推入 12 mL 的 Labco 瓶中.原水样经 GF/F 膜过滤后加 0.1%氯化汞灭菌,逐量滴加 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl 或 NaOH,用 WTW 测量并记录,形成 7 个 pH 梯度(6、7.2、7.4、7.6、7.8、8.0、9.0),设置 2 个平行.用移液枪移取 9 mL 控制 pH 后的水加入,随即加盖摇匀静置过夜.②DO 控制实验:用注射器吸取 2 mL 混匀后泥状沉积物,推入 12 mL 的 Labco 瓶中.原水样经 GF/F 膜过滤后加 0.1%氯化汞灭菌,用氮气吹扫脱氧,用 WTW 测定溶解氧并记录,形成 7 个 DO 浓度梯度(原水对照 7.4  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,实验组 5.0、4.0、3.0、2.0、1.0、0.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),设置 2 个平行.用氮气吹扫 Labco 瓶并用移液枪移取 9 mL 控制 DO 后的水加入,随即加盖摇匀静置过夜.用过滤器吸取约 8 mL 上清液,用洗净的 0.45  $\mu\text{m}$  的聚丙烯膜过滤.所有滤液同 2.2 节测定溶解锰含量.

## 2.4 辅助参数收集与统计分析

流量(浦南站)从福建省水利信息网获取(<http://www.fjwater.gov.cn/>).流域内各县市气象站的降水量从中国天气网(<http://www.weather.com.cn/>)获取.使用 SPSS、ArcGIS 和 EXCEL 软件进行统计分析和制图.历史锰和水质监测数据来自厦门市环境监测中心站.

## 3 结果(Results)

### 3.1 九龙江河流域系统锰与理化参数分布特征

九龙江溶解锰浓度呈现显著的时空差异(图 1).北溪溶解锰含量高于西溪,多数站位超过 0.1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (地表水环境质量标准(GB3838—2002)限值),西溪所有站位溶解锰低于 0.1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以下重点分析北溪).按月份统计,九龙江北溪所有站位 pH 值平均 12 月(7.43 $\pm$ 0.72) $<$ 2 月(7.53 $\pm$ 0.47) $\approx$ 5 月(7.55 $\pm$ 0.52)(ANOVA 检验结果为 2 月和 5 月无显著差异,与 12 月有显著差异);溶解锰平均浓度 12 月(0.16 $\pm$ 0.18)  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  $>$ 2 月(0.09 $\pm$ 0.18)  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  $>$

5月( $0.04 \pm 0.04$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (ANOVA 检验结果为12月与2月无显著差异,与5月有显著差异).北溪出现超标站位最多的是12月(降雨量 36.5 mm),其次为2月(降雨量 55.8 mm),最少为5月(降雨量 104 mm).

按水系分组,支流、上游、下游和库区4组的3次监测的平均溶解锰含量为  $0.09 \sim 0.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,组间无显著差异( $p > 0.05$ ) (图2a).颗粒锰和TSM按大

小排序为:支流 > 上游  $\approx$  下游  $\approx$  库区 ( $p < 0.05$ ) (图2b~2c); pH值是支流 > 上游 > 下游  $\approx$  库区 (图2d); 电导率支流  $\approx$  上游 > 下游  $\approx$  库区 (图2f); DO 在上游较低,但均大于  $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,无低氧现象 (图2e); 水温无显著差异 ( $19.1 \sim 20.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ).北溪上游溶解锰浓度波动较大,明显受支流汇入的影响,下游段稳中有升 (图3a).颗粒锰在龙岩段(N1~N4)显著上升,进入漳平(N5)后快速下降 (图3b).

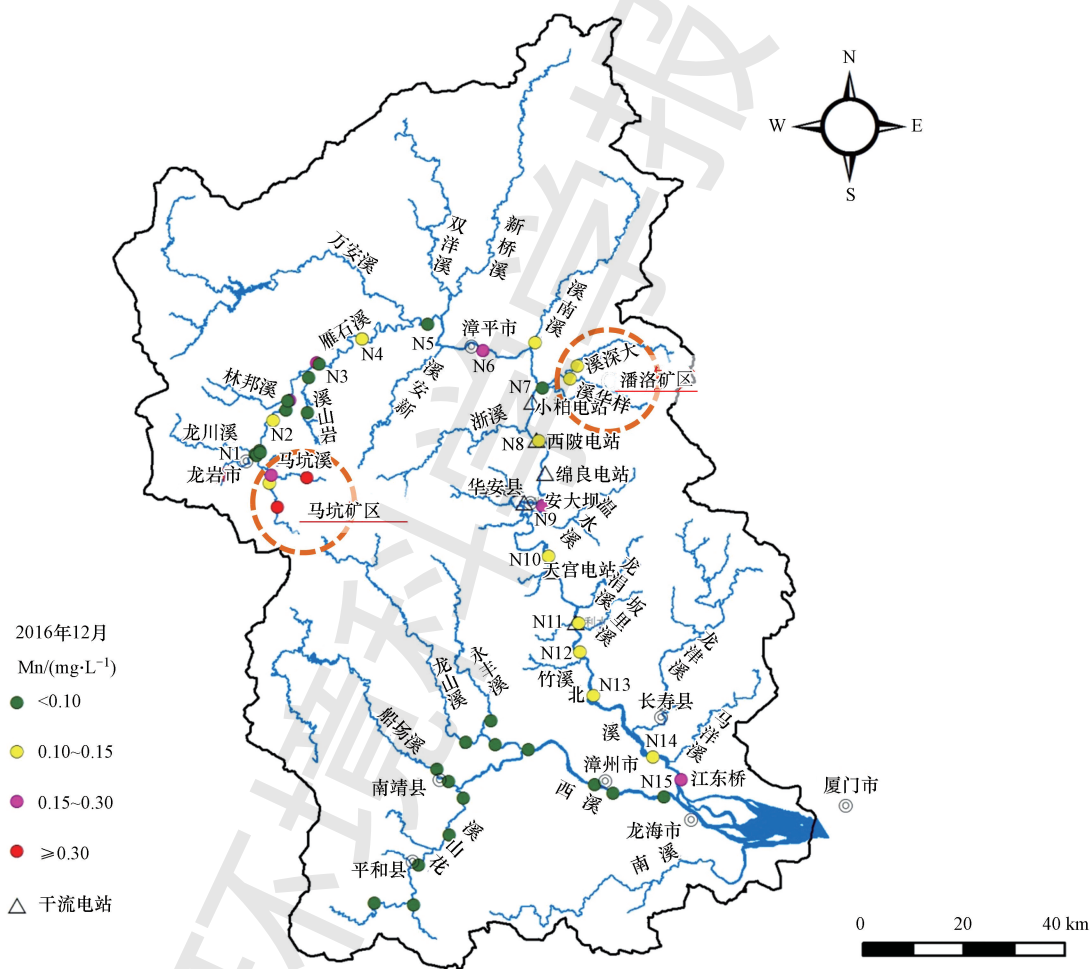
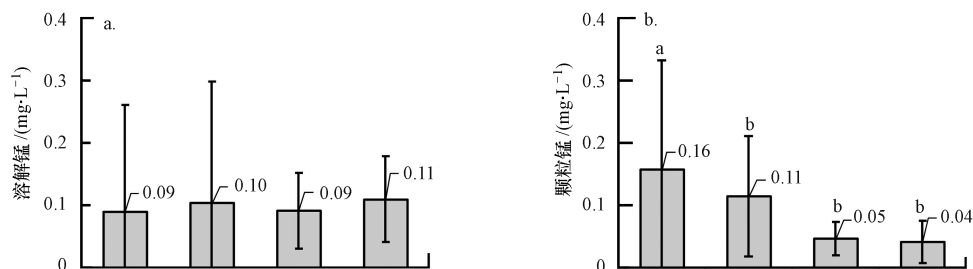


图1 九龙江溶解锰空间分布(2016年12月)(注:上游(龙岩段)指N1~N7;下游(漳州段)指N10、N12~N14;库区指N8(西坡)、N9(华安)、N11(水利)和N15(江东))

Fig.1 Spatial variation of dissolved Mn in the Jiulong River system (December 2016)



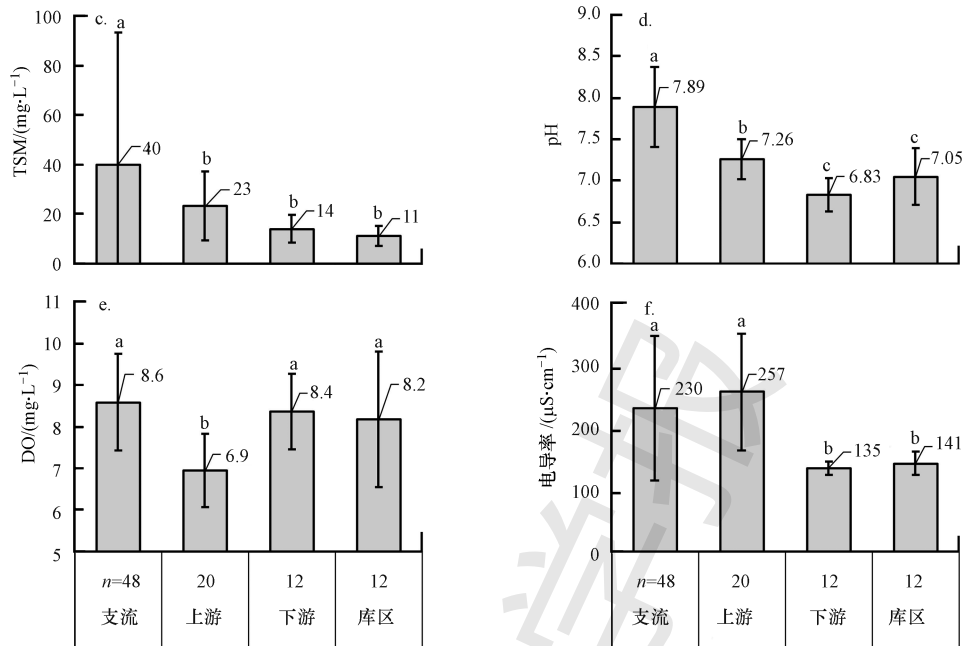


图 2 九龙江北溪不同河段及库区锰含量及理化参数对比(数值表示为 2016—2017 年 3 次调查平均值±标准偏差,误差棒上方字母表示显著差异(ANOVA,  $p < 0.05$ ))

Fig.2 Comparison of Mn concentrations and other parameters across tributary, main channel and reservoirs of the Jiulong River

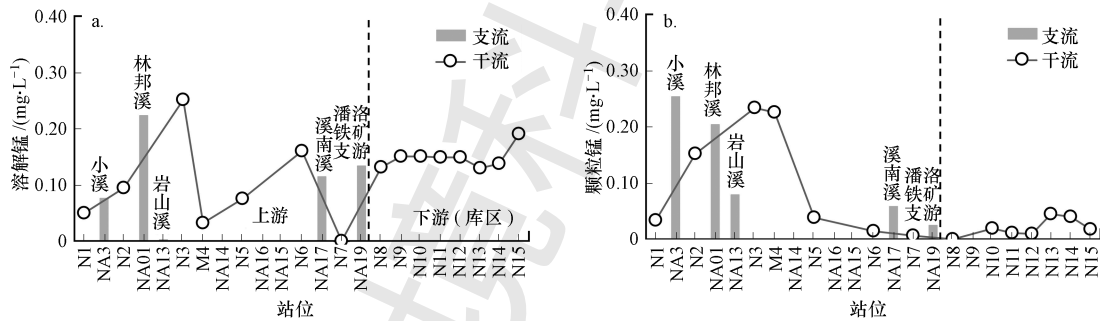


图 3 九龙江北溪溶解锰与颗粒锰沿程变化及其干支流关系(2016 年 12 月)

Fig.3 Change in dissolved and particulate Mn concentrations along the river network (December 2016)

### 3.2 河流系统锰与环境参数的关系

锰含量与部分环境参数相关(表 1).溶解锰与 pH 负相关,与 DRP 和 DTP 负相关,与 DSi 正相关,与 DO 无显著相关;颗粒锰与 pH、电导率、TSM 正相关.溶解锰高值( $>0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )与 pH 值的分布有关.溶解锰超标站点主要集中在  $\text{pH} < 7.25$  和  $\text{pH} < 7.80$

两个区间(图 4a).最高值出现在 pH 值最高的支流,并向上游和下游库区递减(pH 值也相应降低)(图 4b).2010—2016 年历史监测资料也表明,北溪下游的江东库区(N14)溶解锰超标出现在  $\text{pH} < 7.80$ ,大部分的高值出现在  $\text{pH} < 7.25$ (图 5).受 ENSO 影响,2016 年降雨量( $2430 \text{ mm}$ ) $>$ 2015 年( $1733 \text{ mm}$ ) $>$

表 1 九龙江北溪锰与环境参数相关分析结果

Table 1 Correlation coefficients ( $p$  values) between Mn and environmental factors in the North Jiulong River

指标	水温	pH	DO	电导率	DRP	DTP	DSi	TSM
溶解锰	-0.085	-0.0182*	0.090	-0.132	-0.147*	-0.167*	0.239**	-0.0509
颗粒锰	-0.161	0.245**	0.059	0.248**	0.055	0.078	-0.056	0.395**

注:显著水平 \* ( $p < 0.05$ ), \*\* ( $p < 0.01$ ), Kendall 相关双尾检验.与溶解锰和颗粒锰均无显著相关的营养盐指标未列出.

2014年(1518 mm).相应地,2016年流量( $476 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )>2015年( $243 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )>2014年( $218 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ).2016年江东逐月监测的锰含量( $0.10 \pm 0.06$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \approx$  2015年( $0.08 \pm 0.07$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  < 2014年( $0.18 \pm 0.10$ )  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,2014年锰含量显著高于2015年和2016年(ANOVA,  $p < 0.05$ ).

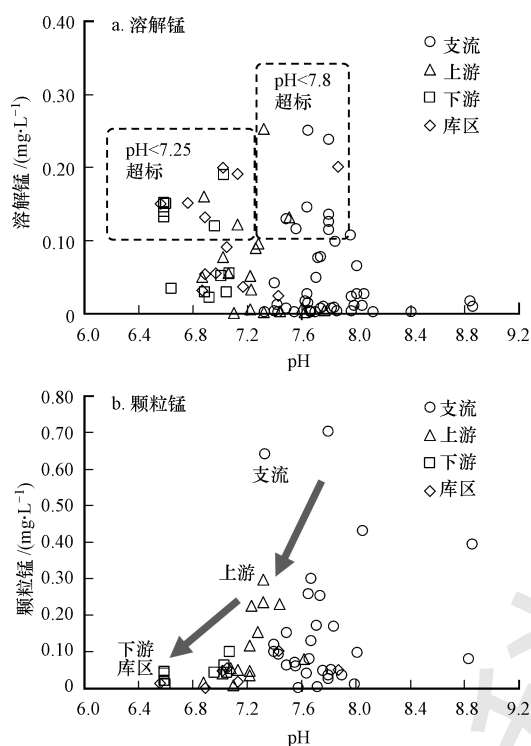


图4 九龙江河流系统溶解锰和颗粒锰与pH值的关系

Fig.4 Relationships of dissolved and particulate Mn with pH in the Jiulong River

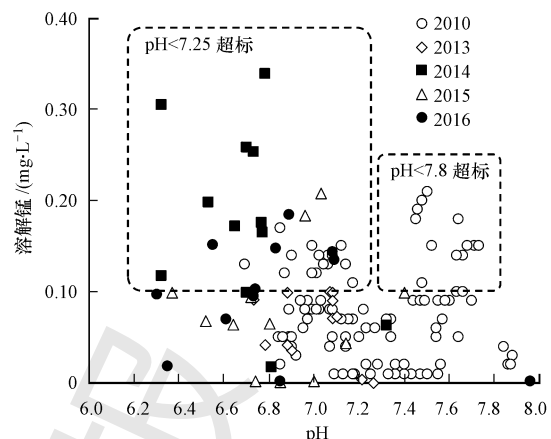


图5 九龙江北溪江东库区溶解锰与pH值的关系(注:2010年每周或半个月,其他年份每月监测一次)

Fig.5 Relationship of dissolved Mn with pH in the Jiangdong Reservoir

### 3.4 库区沉积物特征、锰释放与DO和pH变化的关系

九龙江北溪西陂库区和江东库区(位于下游)的沉积物理化参数有一定差异(表2).江东库区沉积物的pH值,TN和TOC含量较低.间隙水锰含量无显著差别.沉积物条件受控实验结果表明,溶解锰含量呈现随pH值下降而增加的趋势(图6a).当pH调为6.0(酸性),溶解锰含量达到所有实验组的峰值,相对于原水对照(pH=7.4)增加了35%;当pH调为9.0(碱性),溶解锰含量相对原水对照减少了17%.溶解锰含量随DO条件的改变(DO从7.4下调至 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )有一定的波动,相对原水对照(DO= $7.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )变化幅度仅为-8%~4%(图6b).

表2 九龙江典型库区沉积物理化参数和间隙水锰含量

Table 2 Physiochemical parameters and dissolved Mn in sediment porewaters of two river reservoirs

库区	站点	pH	$E_h/\text{mV}$	TN/ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	TOC/ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	间隙水锰/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
西陂	1	7.30	239	1.3	19.2	11.46
	2	7.25	237	1.3	18.6	10.28
	3	7.27	237	1.2	18.3	8.19
	平均	$7.27 \pm 0.03$	$238.00 \pm 1.15$	$1.30 \pm 0.06$	$18.70 \pm 0.46$	$9.98 \pm 1.66$
江东	1	7.07	233	1.1	12.1	9.26
	2	6.66	256	0.9	12.8	8.50
	3	6.39	272	0.9	10.1	11.87
	平均	$6.71 \pm 0.34$	$254.00 \pm 19.60$	$1.00 \pm 0.11$	$11.70 \pm 1.38$	$9.88 \pm 1.77$

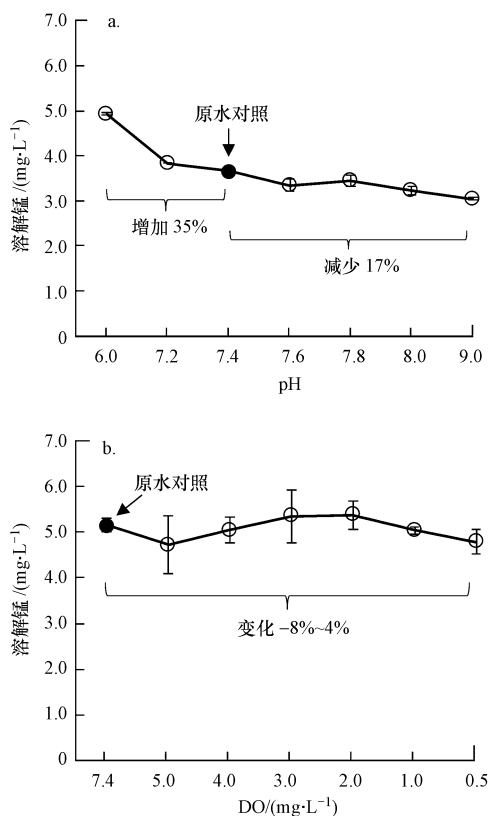


图6 江东库区沉积物条件受控实验溶解锰含量随 pH 值和 DO 的变化(注:数值表示为平均值±标准偏差)

Fig.6 Changes of dissolved Mn along with pH and DO gradients in the sediment-culturing experiments

## 4 讨论 (Discussion)

### 4.1 河流锰污染溯源与 pH 调控的迁移转化机制

决定地表水锰含量高低的因素很多.首先考察锰的可能来源,九龙江流域位于亚热带地区,红壤广泛分布,具有高锰含量特征(张庆刚等, 1998).土壤剖面铁含量高达 10%~25%,锰含量约 0.15%(王果等, 1989).北溪上游的龙岩和漳平地区分布有铁矿和锰矿,主要组分为针铁矿( $\alpha$ -FeOOH)和软锰矿( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>),二者是主要的金属离子载体,其正负电荷转折点分别对应 pH = 7.80 和 pH = 7.25 (Kosmulski, 2001).土壤中高含量的针铁矿与软锰矿颗粒,对锰等离子体的富集起到重要作用.据福建省环境科学研究院调查,北溪华安县内的绵良电站、利水电站周边土壤的锰含量较高,分别为 1.4 和 1.1 mg·g<sup>-1</sup>,江东库区附近的草地和农田土壤中锰含量也相对较高,分别为 0.8 和 0.5 mg·g<sup>-1</sup>(未发表数据).颗粒锰在支流站位最高,且与 TSM 显著相关(表 1),说明有大量的含锰土壤颗粒进入河流系统.

支流站位 pH 值(7.89±0.49)和电导率(230±116)  $\mu$ S·cm<sup>-1</sup>也较高(图 2),说明流域硅酸岩和碳酸岩风化作用较强.溶解锰与溶解硅显著相关(表 1),也反映岩石风化和红壤发育过程.河流锰含量还受水文条件的影响,如锰含量较高的支流(如林邦溪)汇入后干流锰含量上升(图 3).相反,在低锰支流汇入时,由于混合稀释作用引起锰含量降低(取决于流量大小).此外,丰水期(5 月)的锰含量明显低于枯水期(12 月),丰水年(2016 年)的锰含量显著低于正常年(2014 年).在暴雨径流中颗粒锰会显著增加(洪继华等, 1985).这些规律说明河流锰的含量水平与流域风化和土壤地球化学特征(来源)密切相关,锰含量的季节或年际变化主要受气象水文条件的影响(冲刷富集或稀释).

其次分析溶解锰含量与 DO 是否有关.九龙江北溪所有站位的 DO 大于 5 mg·L<sup>-1</sup>,库区(西陂、江东)底层也未发现低氧现象.沉积物条件受控实验表明,就算 DO 降低到缺氧水平(<2 mg·L<sup>-1</sup>),沉积物锰的释放对水中溶解锰含量的影响也很小(<10%)(图 6).沉积物间隙水在缺氧或无氧条件下颗粒锰可能会通过还原作用( $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{a}) + 2\text{H}_2\text{O}$ )释放锰离子,如西陂和江东沉积物  $E_h$  为 233~272 mV,为还原性环境,间隙水锰含量高达 8~12 mg·L<sup>-1</sup>(表 2).富营养化水体沉积物还原条件下铁锰氧化物释放磷酸根,是内源磷释放的主要机制(Zeng *et al.*, 2018).九龙江北溪溶解锰与 DRP 正相关(表 1).但沉积物锰离子的释放主要局限在沉积物水-界面或电站库区滞水层(Gantzer *et al.*, 2009),锰离子一旦进入富氧的上覆水即可被氧化形成颗粒锰(Balistreri *et al.*, 1992; Dent *et al.*, 2014),重新沉降回到河底.换言之,库区富营养化或夏季热分层造成底层缺氧将有利于沉积物锰的释放,通过大坝底层闸门口出水可能会影响下游河段的锰含量(Munger *et al.*, 2017).

进一步分析锰在河流系统迁移转化的主要机制.根据锰超标站位大部分落在 pH<7.8 和 pH<7.25 区间,及 pH 值、TSM 和颗粒锰含量从支流-上游-下游沿程下降的空间特征,推断九龙江北溪溶解锰污染和迁移转化有两个必要条件:一是大量含锰陆源颗粒通过地表径流输入河道;二是河流 pH 值下降至低于颗粒态铁锰解吸的临界值(pH=7.80 和 pH=7.25)(Kosmulski, 2001).基于本研究结果,提出九龙江北溪溶解锰含量在某些河段升高甚至超标的

主要过程与机制(图7).支流站位 TSM 较高反映上游龙岩漳平地区的水土流失较重.支流 pH 值较高(图 2d),土壤颗粒易吸附锰离子,造成颗粒锰含量增加(图 2b).这些含锰颗粒一旦进入 pH 值相对较低的河段(如上游雁石溪 pH<7.80),锰离子可从针铁矿颗粒解吸出来,导致溶解锰含量增加甚至超标.进入下游和库区(华安梯级电站河段),由于 pH 值进一步下降(<7.25),大量锰离子从软锰矿颗粒解吸出来,导致锰含量再次升高.因此,九龙江北溪锰在某些河段超标,主要与 pH 的水化学调控有关.12月的 pH 值低于 2 月和 5 月(3.1 节),对应的锰含量也较高,也一定程度上反映 pH 的调控作用.沉积物锰的释放实验结果表明,pH 对水中溶解锰含量的影响很大(图 6a).已有研究也发现 pH 是影响沉积物锰释放的最重要因子(Chen *et al.*, 2015).青岛市王圈水库沉积物模拟实验也表明,碱性条件(pH=9.2)抑制锰的释放,而偏酸性条件(pH=6.8)促进锰和铁的释放(王泉波等, 2016).需要说明的是,锰在环境中的迁移转化(氧化、还原、溶解、沉淀、富集)与微生物关系密切(Bratina *et al.*, 1998; 陈祥军等, 2003; 郝瑞霞等, 1998),如锰的还原与胞外电

子传递机制有关(刘进超等, 2018).微生物活动能够显著促进铁锰的释放(于海涛等, 2012).本研究沉积物锰释放实验中,为了控制单一变量进行了灭菌处理,因此实验得到的锰释放量可能有所低估.

河流 pH 值变化主要受岩石风化和人为活动影响.九龙江流域分布有硅酸岩和碳酸岩,在全球气候变暖和大气二氧化碳上升的背景下,加上坡地开发(植被减少)可加速风化过程进而导致 pH 值升高,偏碱环境有利于锰离子与红壤矿物颗粒的结合.流经梯级电站水库(包括江东)水停留时间延长(特别是枯水期),水体积有机质(即富营养化的结果),经矿化和降解(生物呼吸)过程产生大量二氧化碳溶解于水,释放氢质子造成 pH 值下降.闽南地区酸雨频率近年来有所增加,特别是春季(陈彬彬等, 2016; 刘京雄等, 2007),雨季来临时河流 pH 值可能降低.此外,流域内一些工矿企业和农田可能排放酸性废水,也会降低河流 pH 值(徐毓荣等, 1998).总而言之,岩石风化提高土壤和水 pH 值并促进锰的吸附,酸沉降、富营养化和人为排污降低水体 pH 值并促进锰的解吸,pH 变化是锰在流域土壤-河流系统迁移转化的重要调控机制(图 7).

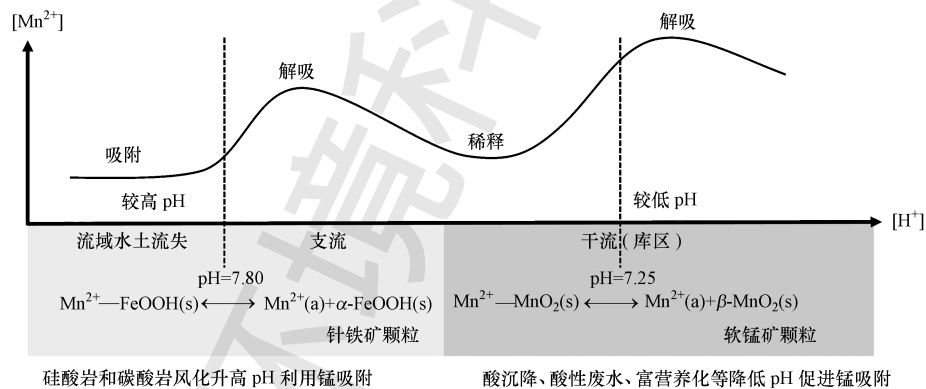


图7 九龙江北溪 pH 调控的锰迁移转化概念模型图

Fig.7 A conceptual schematic of riverine Mn dynamics in response to changing pH in the North Jiulong River

#### 4.2 地表水锰污染防控策略与措施

基于锰的输入来源与迁移转化机制,探讨地表水锰污染防控策略和措施.锰含量大小首先与流域矿物颗粒的流失强度(源)有关,资源的不合理开采可导致铁、锰在沉积物蓄积(万国江等, 2001).降雨增加促进水土流失,提供更多的外源输入(Abesser *et al.*, 2010).对于库区来说,洪水期间河流输入是锰污染主要来源,而在随后的枯水期间沉积物内源更为重要(Betancourt *et al.*, 2010).九龙江流域气候

变化和梯级电站开发显著改变了河流水沙条件(Chen *et al.*, 2018).河流大坝建设后显著增加水停留时间,促进颗粒物在库内蓄积,而在暴雨洪水期间可形成水和各种物质的脉冲,对下游水质产生影响(陈能汪, 2018).锰在河流系统输运过程中完成颗粒态与溶解态之间的转化、沉降、再悬浮和生物利用等过程,但其含量的时空变化总体受控于 pH 值的变化.基于本研究结果,针对九龙江北溪锰污染问题,建议抓住高颗粒物输入源和低 pH 调控机制



两个方面加以防控:一是做好源头控制,二是防止河流酸化.针对前者的措施包括:避免土壤和矿区裸露,路桥建设及矿山开采应严格执行环境影响评价制度,采取严格的生态保护措施,最大限度控制水土流失,尾矿废水可加石灰增加锰的固定;加强沿岸防护林建设与保护,控制经济林和果茶园开发,做好水保措施,以减少土壤流失.加强管控可能引起河流和库区 pH 值下降(酸化)的各种人为活动,如控制当地燃煤和交通尾气排放,减少酸沉降影响;严格监管工矿企业,酸性废水未经处理不得排放;加强流域营养盐污染控制,减缓河流库区富营养化和酸化的趋势.此外,应加快建设基于物联网的水源地自动监测与预警信息系统平台,利用河流沿程多个水质自动站实现 pH、浊度(悬浮颗粒物)和锰等水质指标的智能监控;结合流域气象水文大数据,研发河流库区水源地锰的动态预测模型(Bertone *et al.*, 2015);制水与供水环节应储备锰超标应急处置技术,环保、水利和水务等部门协同联动,共同为城市供水安全提供科技支撑.

## 5 结论(Conclusions)

1)溶解锰高值或超标站位集中在九龙江北溪上游矿区支流和干流部分水库;受降雨径流稀释作用,丰水期(5月)低于枯水期(12月);水体悬浮颗粒物和颗粒态锰在支流站位最高,向下游递减.锰含量高低与 DO、营养盐等环境因子无显著相关性,但溶解锰超标站位主要落在  $\text{pH} < 7.25$  和  $\text{pH} < 7.8$  (分别为软锰矿和针铁矿的正负电荷转折点).

2)亚热带红壤富锰颗粒流失和河流沿程 pH 值变化是河流锰迁移转化的重要机制.流域上游地区岩石风化形成高 pH ( $> 7.8$ ) 水化学环境,矿区、坡地开发与路桥建设输出大量颗粒物,有利于颗粒物吸附锰离子.富锰颗粒进入 pH 值较低的下流和库区后解吸导致溶解锰含量增加甚至超标.沉积物锰释放的条件受控实验也证实 pH 值降低显著提高水中溶解锰含量.

3)基于支流高颗粒锰输入和 pH 控制颗粒锰解吸的水化学机制,建议做好工矿生产、坡地开发期间水土保持工作,最大限度控制土壤流失;加强管控可能引起河流库区 pH 值下降的各种人为活动,减缓湖库化、富营养化与酸化,以降低水源地锰释放风险.同时建立水源地智能监测预警系统和部门联动的工作机制,以全面保障饮用水安全.

**致谢:**福建省环境监测中心站、龙岩市环境监测站和漳州市环境监测站为本研究提供了采样上的帮助.厦门大学石梦秋、严婧、高信娟、方燕等参与了部分采样与实验工作.

## 参考文献(References):

- Abesser C, Robinson R. 2010. Mobilisation of iron and manganese from sediments of a Scottish Upland reservoir [J]. *Journal of Limnology*, 69(1): 42-53
- Balistreri L S, Murray J W, Paul B. 1992. The cycling of iron and manganese in the water column of Lake Sammamish, Washington [J]. *Limnology and Oceanography*, 37(3): 510-528
- Bertone E, Stewart R A, Zhang H, *et al.* 2015. An autonomous decision support system for manganese forecasting in subtropical water reservoirs [J]. *Environmental Modelling & Software*, 73(C): 133-147
- Betancourt C, Jorge F, Suarez R, *et al.* 2010. Manganese sources and cycling in a tropical eutrophic water supply reservoir, Paso Bonito Reservoir, Cuba [J]. *Lake and Reservoir Management*, 26(3): 217-226
- Bratina B J, Stevenson B S, Green W J, *et al.* 1998. Manganese reduction by microbes from oxic regions of the Lake Vanda (Antarctica) water column [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(10): 3791-3797
- Chen L, Zheng X L, Wang T J, *et al.* 2015. Influences of key factors on manganese release from soil of a reservoir shore [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(15): 11801-11812
- Chen N, Peng B, Hong H, *et al.* 2013. Nutrient enrichment and N:P ratio decline in a coastal bay-river system in southeast China: The need for a dual nutrient (N and P) management strategy [J]. *Ocean & Coastal Management*, 81(9): 7-13
- 陈彬彬, 王宏, 郑秋萍, 等. 2016. 福建省区域酸雨特征及成因分析 [J]. *气象与环境学报*, 32(4): 70-76
- 陈能汪. 2018. 全球变化下九龙江河流-河口系统营养盐循环过程、通量与效应 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 38(1): 23-31
- 陈祥军, 周眉成, 曲力群. 2003. 微生物在锰的氧化富集过程中的作用--以广西湖润锰矿为例 [J]. *地质与勘探*, 39(1): 23-26
- Chen Y N, Chen N W, Li Y, *et al.* 2018. Multi-timescale sediment responses across a human impacted river-estuary system [J]. *Journal of Hydrology*, 560:160-172
- Davison W. 1993. Iron and manganese in lakes [J]. *Earth-Science Reviews*, 34(2): 119-163
- Dent S R, Beutel M W, Gantzer P, *et al.* 2014. Response of methylmercury, total mercury, iron and manganese to oxygenation of an anoxic hypolimnion in North Twin Lake, Washington [J]. *Lake and Reservoir Management*, 30(2): 119-130
- Estes E R, Andeer P F, Nordlund D, *et al.* 2017. Biogenic manganese oxides as reservoirs of organic carbon and proteins in terrestrial and marine environments [J]. *Geobiology*, 15(1): 158-172
- Friedl G, Wehrli B, Manceau A. 1997. Solid phases in the cycling of manganese in eutrophic lakes: New insights from EXAFS spectroscopy [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(2):

- 275-290
- Gantzer P A, Bryant L D, Little J C. 2009. Controlling soluble iron and manganese in a water-supply reservoir using hypolimnetic oxygenation [J]. *Water Research*, 43(5): 1285-1294
- Giles C D, Isles P D F, Manley T, *et al.* 2016. The mobility of phosphorus, iron, and manganese through the sediment-water continuum of a shallow eutrophic freshwater lake under stratified and mixed water-column conditions [J]. *Biogeochemistry*, 127(1): 15-34
- Granina L Z, Callender E. 2006. The role of biological uptake in iron and manganese cycling in Lake Baikal [J]. *Hydrobiologia*, 568(1): 41-43
- 郝瑞霞, 彭省临. 1998. 锰的微生物地球化学[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 17(3): 59-62
- 洪继华, 王庭健. 1985. 于桥水库流域暴雨径流中锰的输送特征及其对水库水质的影响[J]. *环境科学学报*, 5(4): 405-410
- Hongve D. 1997. Cycling of iron, manganese, and phosphate in a meromictic lake [J]. *Limnology and Oceanography*, 42(4): 635-647
- Kosmulski M. 2001. *Chemical properties of material surfaces* [M]. New York: Marcel Dekker, Inc
- 刘进超, 王欧美, 李李佳. 2018. 生物地球化学锰循环中的微生物胞外电子传递机制 [J]. *微生物学报*, 58(4): 546-559
- 刘京雄, 林长城, 蔡义勇, 等. 2007. 闽南地区酸雨特征与其影响天气系统的统计分析[J]. *热带气象学报*, 23(1): 53-58
- 刘树元, 郑晨, 袁琪, 等. 2014. 台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析[J]. *环境科学*, 35(10): 3702-3708
- Martynova M V. 2017. Correlating the Concentration of Mobile Manganese with Redox- and Acid-Base Properties in Sediment Column of the Mozhaik Reservoir in the Period of Its Formation (1970—1975) [J]. *Water Resources*, 44(5): 758-767
- Munger Z W, Shahady T D, Schreiber M E. 2017. Effects of reservoir stratification and watershed hydrology on manganese and iron in a dam-regulated river [J]. *Hydrological Processes*, 31(8): 1622-1635
- Palermo C, Dittrich M. 2016. Evidence for the biogenic origin of manganese-enriched layers in Lake Superior sediments [J]. *Environmental Microbiology Reports*, 8(2): 179-186
- Papina T S, Eirikh A N, Serykh T G, *et al.* 2017. Space and time regularities in the distribution of dissolved and suspended manganese forms in novosibirsk reservoir water [J]. *Water Resources*, 44(2): 276-283
- Peng H, Zheng X L, Chen L, *et al.* 2016. Analysis of numerical simulations and influencing factors of seasonal manganese pollution in reservoirs [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(14): 14362-14372
- Salazar G J P, Alfaro-De la Torre M C, Aguirre R N J, *et al.* 2013. Geochemical fractionation of manganese in the Riogrande II reservoir, Antioquia, Colombia [J]. *Environmental Earth Sciences*, 69(1): 197-208
- Schroth A W, Giles C D, Isles P D F, *et al.* 2015. Dynamic coupling of iron, manganese, and phosphorus behavior in water and sediment of shallow ice-covered eutrophic lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(16): 9758-9767
- Wang D L, Lin W F, Yang X Q, *et al.* 2012. Occurrences of dissolved trace metals (Cu, Cd, and Mn) in the Pearl River Estuary (China), a large river-groundwater-estuary system [J]. *Continental Shelf Research*, 50:54-63
- White D J, Noll M R, Makarewicz J C. 2008. Does manganese influence phosphorus cycling under suboxic lake water conditions? [J]. *Journal of Great Lakes Research*, 34(4): 571-580
- World Health Organization. 2017. *Guidelines for Drinking-Water Quality Fourth Edition* [M/OL]. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/en/). 631
- 万国江, 胡其乐, 曹龙, 等. 2001. 资源开发—环境灾害—地球化学——以贵州阿哈湖铁、锰污染为例 [J]. *地学前缘*, 8(2): 353-358
- 王泉波, 陈蕾, 郑西来. 2016. 水库沉积物-水界面可溶性锰与环境因素的相关性[J]. *环境工程学报*, 10(11): 6139-6146
- 徐毓荣, 徐钟际, 向申, 等. 1999. 季节性缺氧水库铁、锰垂直分布规律及优化分层取水研究[J]. *环境科学学报*, 19(2): 147-152
- 徐毓荣, 徐钟际, 徐玮, 等. 1998. 阿哈水库流域含铁、锰面源废水河流控制系统[J]. *环境科学研究*, 11(6): 20-23
- 杨思远, 赵剑, 余华章, 等. 2017. 南亚热带地区水库夏季铁、锰垂直分布特征[J]. *环境科学*, 38(11): 4546-4552
- 于海涛, 潘伟斌, 侯晓辉. 2012. 供水水库沉积物中铁锰的释放规律研究 [J]. *工业安全与环保*, 38(4): 72-75
- 张庆刚, 庄卫民, 王果. 1998. 福建红壤矿物学特性研究[J]. *土壤通报*, 29(3): 103-105
- 朱维晃, 吴丰昌. 2006. 贵阳市阿哈湖水库中铁、锰的形态分布[J]. *中国环境科学*, 26(s1): 83-86
- Zeng L Q, Yang F, Yan C Z, *et al.* 2018. High-resolution characterization of labile phosphorus, iron, and manganese in sediments of different trophic waters in Lake Taihu, China [J]. *Water Science and Technology*, 77(2): 286-295
- Zoni S, Albini E, Lucchini R. 2007. Neuropsychological testing for the assessment of manganese neurotoxicity: A review and a proposal [J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 50(11): 812-830