

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*

王书海 王稔华 王起超

(中国科学院长春地理研究所)

我国东北地区的第二松花江,曾受到含汞废水的影响,成为我国甲基汞污染的典型水体之一^[1-4]。由于国家重视,影响水体甲基汞污染的主要污染源于 1982 年得到根本的治理。

本文根据实际调查的数据和参考前人的工作,讨论并提出了东北地区水体甲基汞污染的评价标准。概括地总结了甲基汞污染物对第二松花江产生的污染效应。

一、东北地区天然水体中甲基汞的自然含量值

1. 天然水

采用超痕量级的水中甲基汞测定方法^[5],对东北地区未受人为影响的松花江流域、长白山天池、五大连池及若干湖水,库水等进行了实际测定。实测数据表明,90%以上的天然水中甲基汞含量低于0.1ppt,个别河水达到0.5ppt左右,一般值波动在0.02—0.08ppt之间。Jernelöv^[6]曾估计天然水中甲基汞含量在0.1ppt左右,与我们实测的结果相一致。

用相同的方法对国内几个已知存在甲基汞污染的河流如蓟运河、五里河、锦江、长江等抽测的结果说明,水中甲基汞含量大大超过0.1ppt,最高值可达100ppt左右^[1,4]。

因此,根据目前的工作量我们初步确定0.1ppt为东北地区天然水中甲基汞的自然含量值(即背景值),亦可将此值确定为轻度污染起始值。

2. 沉积物

采用最低检测限为0.05ppb的分析方法^[7]对松花江流域未受人为影响的近50条河流沉积物样品和南方部分河流近60个沉积物样品测定的结果表明,沉积物中甲基汞的自然含量值很低,一般在0.2—1.0ppb范围,受甲基汞污染的河流沉积物的结果为1—300ppb之间。根据我们测定的未受污染沉积物的结果取其数据的中值0.5ppb作为河流沉积物的背景值亦可将此值确定为轻度污染起始值。

3. 鱼类

采用鱼类甲基汞的测定方法^[8],测定出未受人为污染的五大连池鱼类肌肉中甲基汞含量为3.6—33.5ppb,松花江流域及水库中的鱼类(草食、杂食、肉食)为3.8—36.3ppb。Wood^[9]曾推算美国圣克累尔湖的鱼类在1935年时的甲基汞含量为70—110ppb;瑞典远洋中的鱼类甲基汞含量为10—100ppb。而受含甲基汞废水影响的“二松”中下游江段的鱼类在1977年前曾高达187—1400ppb^[1]。可见,鱼类富集甲基汞的量与水中甲基汞含量有着密切关系且富集能力与鱼的种类和鱼龄有关。天然水中甲基汞含量如果低于0.1ppt,经过食物链的最大富集后不会超过100ppb。因此,我们将100ppb确定为鱼类轻度污染起始值。

* 本所李文成同志、余中胜同志对本工作给予支持和帮助,顺致谢意。

二、水体甲基汞污染临界值

流行病学调查的结果证明^[40], 人长期吸收甲基汞的临界值为 210—490 $\mu\text{g}/\text{d}$, 在此值范围内将对人体产生早期症状的毒性显现。我们根据“二松”实际的污染状况和对人体的危害程度试推算了水体甲基汞污染的临界值。

1. 鱼类

按每人每天平均吃 1kg 鱼推算, 那么鱼类平均甲基汞含量达到 200ppb 左右时, 人吸收甲基汞的量就可能达到 210 $\mu\text{g}/\text{d}$ 左右, 此值是临界值的低限, 达到此值时, 对人体的影响可能产生早期症状的毒性显现。如果鱼类的平均甲基汞含量达到 500ppb 左右时, 人吸收甲基汞的量就可能达到 490 $\mu\text{g}/\text{d}$ 左右, 达到此值时, 对人体的影响可能产生慢性中毒的毒性显现。白求恩医大^[24,3]对“二松”渔民慢性甲基汞中毒症状的研究也证明了这一论点。

根据以上讨论, 确定 200ppb 为鱼类甲基汞污染的重度污染起始值, 确定 500ppb 为鱼类甲基汞污染的严重污染起始值。

2. 水质

水体甲基汞污染的临界值可用鱼类富集甲基汞的倍数进行推算。

上田喜一^[41]通过实验证明, 单种鱼从水中直接富集甲基汞可达 1 万倍以上。如果考虑水生生物食物链的富集, 那么富集倍数还要增大。我们对“二松”实际水环境中水和鱼类甲基汞含量的相关性作了统计^[4], 证明水中甲基汞含量和鱼类甲基汞含量之间相差 10 万倍左右。例如, 扶余江段(二松下游) 1979—1981 年间, 江水甲基汞含量保持在 2ppt 左右, 在此期间测定各种鱼类的平均甲基汞含量为 200ppb 左右。红旗江段(二松中游), 江水甲基汞含量保持在 5.00ppt 左右, 各种鱼类的平均甲基汞含量为 500ppb 左右。

因此, 根据鱼类的富集倍数和鱼类甲基汞污染的临界值, 可以确定 2ppt 为水质甲基

汞重度污染起始值, 确定 5ppt 为水质甲基汞严重污染起始值。

3. 沉积物

沉积物中的甲基汞可以一定的速度向水中释放, 实验工作^[12,43]证明了这一点。

系统的模拟实验证明, 沉积物向水中释放甲基汞的速度受到环境因素的影响。当环境条件为 20 $^{\circ}\text{C}$ 以上的缺氧状态时, 表现了较高的甲基汞释放速率, 并且这种速率的大小与沉积物中原有甲基汞含量(人为污染)呈线性关系。得出的释放速度与沉积物甲基汞含量的线性方程为:

$$V_i(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}) = 0.067M_i(\text{ppb}) + 0.081.$$

当实测沉积物的甲基汞含量后, 可以计算出该含量下的释放速度。

例如, 第二松花江甲基汞污染源以下 20 km 右岸软泥沉积物的甲基汞含量为 300ppb 时, 设在最佳条件下向水中释放, 那么根据上述公式计算出的释放速度为 $V_i = 20.18 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 。根据“二松”水文资料得知其多年平均径流量 $Q = 1.52 \times 10^{12}\text{L}$, 底质实际测绘资料得知软泥沉积物的表面积 $S = 2 \times 10^5\text{m}^2$, 时间 $t = 365\text{d}$, 那么可以计算出水中的甲基汞浓度 ($V_i \cdot S \cdot t/Q$) 为 0.97ppt。可见此值仍在水中甲基汞重度污染起始值以下。

以上计算说明, 对一般中等流量的河流而言, 确定 300ppb 为沉积物甲基汞重度污染起始值是合理的。Wood^[9]亦证明, 湖泊或河流中的沉积物, 当甲基汞含量低于 300ppb 时, 不会引起鱼体中甲基汞含量的增加, 当超过 300ppb 时, 应该考虑对沉积物的处理。对于污染面积大流量又小的河流, 应另行计算确定。

三、水体甲基汞污染的等级划分

上述说明, 水体三要素(水、沉积物、鱼)的污染起始值可对应起来, 根据这种对应关系将评价标准划分为四个等级列于表 1 中。

表 1 甲基汞污染起始值及等级划分

要素 起始值 等级	水中甲基汞 (ppt)	鱼中甲基汞 (ppb)	沉积物中甲基汞 (ppb)	对人体影响程度
未受污染	<0.1	<100	<0.5	—
轻度污染	0.1	100	0.5	产生早期影响
重度污染	2.0	200	300	产生早期症状
严重污染	5.0	500	—	产生慢性中毒

表 2 污染源切断后江水甲基汞污染程度评价

采样时间	1982 年 10 月	1983 年 2 月	1983 年 5 月	1983 年 8 月	1983 年 10 月	1984 年 10 月	1985 年 2 月
平均值 (ppt)	0.37	0.07	0.45	0.08	0.08	0.15	0.04
最低值—最高值	0.11—0.66	0.06—0.10	0.06—0.83	0.02—0.20	0.05—0.10	0.06—0.29	0.02—0.08
评 价	轻度污染	未受污染	轻度污染	未受污染	未受污染	轻度污染	未受污染

四、“二松”水体甲基汞污染的现状评价

1. 水质

“二松”水体甲基汞污染程度在污染源切断前后产生了很大变化,本文的评价重点阐明在切断污染源的情况下,通过沉积物的释放作用对水质产生的二次污染的程度。

污染源切断后,根据枯水期、平水期、洪水期水量的变化共进行了七次监测,每次监测固定六个采样断面。1981—1983 年二松水体甲基汞分布变化见图 1。根据评价标准评价的结果列于表 2。

结果表明,当污染源切断后,水体甲基汞含量基本达到松花江流域环境背景水平,已不再构成明显的污染,证明通过释放作用对水质产生的二次污染是轻微的。

2. 沉积物

“二松”中下游江段水面宽阔、主流居中且流速大,因而含汞沉积物在靠近右岸形成明显的污染带。含汞沉积物的实际测图和监测数据说明,沉积物中的甲基汞含量与工厂排放甲基汞的强度密切相关。沉积物甲基汞

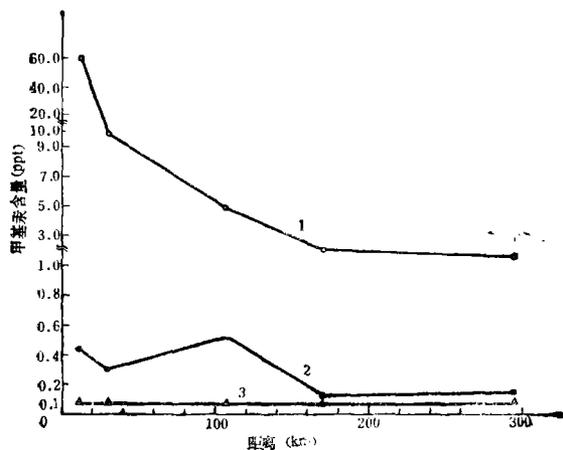


图 1 二松水体甲基汞分布变化

1—1981 年 10 月 2—1982 年 10 月
3—1983 年 10 月

污染的状况,大体经历三个时期:第一时期为严重污染期(1977年前);第二时期为污染缓解期(1982年前);第三时期为恢复期(1983年后)。三个时期沉积物中的甲基汞含量水平分布曲线表示在图 2 中。其含量值和评价结果列于表 3。可见污染源切断后,由于水流的冲刷作用和沉积物释放作用,沉积物中

表 3 二松沉积物甲基汞污染程度评价

时间 江段(km) 评价	1977 年		1982 年		1983 年	
	含量(ppb)	评价	含量(ppb)	评价	含量(ppb)	评价
0—20	70—300	重度污染	5—100	轻度污染	2—10	轻度污染
20—170	10—60	轻度污染	2—5	轻度污染	0.5—1	未受污染
170—300	10 左右	轻度污染	2 左右	轻度污染	0.5 左右	未受污染

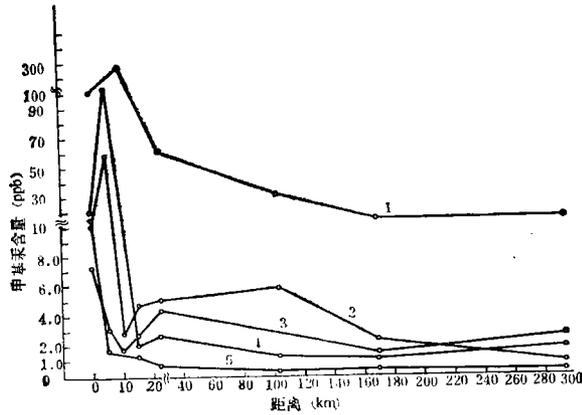


图 2 二松污染江段表层软泥沉积物中不同时期甲基汞的水平分布
1——1977年9月 2——1982年10月 3——1982年8月 4——1982年5月 5——1983年5月

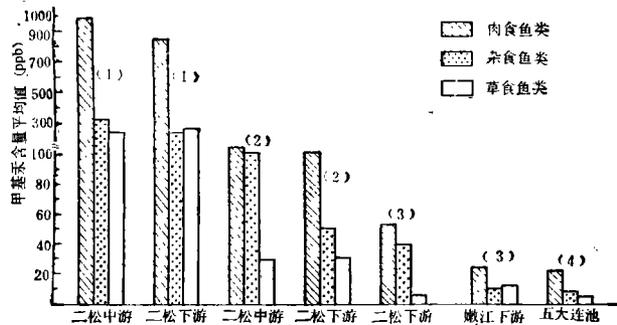


图 3 二松鱼类甲基汞污染状况
1——1975年10月样 2——1983年5月样 3——1983年8月样 4——1983年9月样

的甲基汞含量得到迅速下降，逐渐恢复到环境背景水平。

3. 鱼类

“二松”鱼类的甲基汞污染程度伴随着污染源的治理也产生了明显的变化，1975年时各种鱼类的甲基汞含量均超过了临界值，达

到严重污染程度。1983年时，各种鱼类的甲基汞含量已下降到略高于环境背景值，处在轻度污染的水平。在图3中对比了各种鱼类在污染源切断前后产生的变化。从变化趋势看，鱼体甲基汞的衰减速度比较缓慢，原因是各种鱼类存在不同的生物学半减期，当水中

(下转第62页)

1. 浸泡清洗试验

将污秽电瓷在剂液中浸泡松垢, 然后用清水洗净, 进行观察和评价. 试验结果证明, 能快速去污, 效果令人满意. 评价结果全部优良(如较长时间浸泡, 对瓷件无副作用). 试

验结果见表 2、3.

2. 辅以超声波清洗试验

辅机采用上海产 CSF-6 型(较大功率)超声波清洗仪, 即使剂液浓度较低, 也能快速去污. 评价结果全部优良.

表 4 辅以超声波清洗试验结果

瓷瓶型号	配方浓度	清洗时间 (min)	清洗前垢状	清洗后小组评价
XP-6	A 0.05%	8	严重 (黑色)	光洁 良
XP-6	A 0.05%	15	严重 (黑色)	光洁 良
XP-6	A 0.05%	30	一般 (黄色)	光洁 优
XP-6	B 0.05%	6	严重 (黑色)	光洁 优
XP-6	B 0.05%	15	严重 (黑色)	光洁 优
XP-6	B 0.05%	30	严重 (黑色)	光洁 优
π-4.5	C 0.05%	8	一般 (黄色)	光洁 良
π-4.5	C 0.05%	15	一般 (黄色)	光洁 良
π-4.5	C 0.05%	40	严重 (黑色)	光洁 良
xp-6	D 0.05%	8	严重 (黑色)	光洁 良
xp-6	D 0.05%	15	严重 (黑色)	光洁 优
xp-6	D 0.05%	30	严重 (黑色)	光洁 优

3. 预热法清洗

正常情况下, 一般可采用浸泡法清洗, 当急需清洗大批污秽电瓷或在冬季清洗特别严重脏污电瓷时, 可采用预热法清洗. 所谓预热法就是将污秽电瓷预先浸入热水中加温 1—2 分钟, 然后取出再以剂液浸洗. 预热法能提高电瓷清洗剂清洗速度和去污力, 工艺效果极为显著.

参 考 文 献

[1] Johnson, J. C. IEEE pap(U. S. A.) p. 6 (1976).
 [2] Yasuga, M.; Fujimora, T., IEEE pap (U. S. A) p. 8 (1976).
 [3] 磯崎孝, 生产と電気, 8, 27(1979).
 [4] Fujimura, T.; Naitok; Isozaki, T.; Kawagucki, T., Rev. Overseas Ed. 3, 24 (1979).
 [5] Lambeth, P. J; Looms JST; et. al., Riv. Coton, Vol. 23 No. 2.
 [6] 磯崎孝; 川口敏幸; 大畑康明, 公开特许公报, 昭53-98092—98094.

(上接第76页)

甲基汞含量下降以后, 鱼体中甲基汞的含量需要有一定的时间才能反映出来, 如再经一定时间, “二松”鱼类甲基汞含量恢复到环境背景水平是有可能的.

参 考 文 献

[1] 王书海等, 中国环境科学, 3(5), 18(1983).
 [2] 包礼平等, 环境科学, 3(1), 42(1982).
 [3] 冯玉珊等, 中国环境科学, 2(2), 49(1982).

[4] 王书海等, 环境科学情报, (9), 34(1984).
 [5] 王书海等, 分析化学, 9(5), 590(1981).
 [6] Jernelöv A., Vatten, 68 (1968).
 [7] 王书海, 分析化学, 13(1), 58(1985).
 [8] 王书海, 环境科学, (4), 34(1979).
 [9] Wood J. M., Nature, 220, 173 (1968).
 [10] 蔡宏道, 环境污染与卫生监测 p.45, 人民卫生出版社, (1979).
 [11] 上田喜一, 神经研究の進歩(日), 18(5), 815(1979).
 [12] Jernelöv A., J WPCF, 47, 810 (1975).
 [13] 王书海等, 环境科学学报, 5(3), 294(1985).