



沉积物中甲基汞释放速度 试验研究

王书海 郝天朝 刘桂琴

目前,许多研究工作证明,存在于水生生态环境(主要是沉积物)中的各种形态的汞,都能在微生物的作用下,转化成毒性很强的甲基汞。在排汞污染源下游的江底,蓄积大量含汞的沉积物。这实际上就是一个隐藏在水下并不断向水中释放甲基汞的次生污染源。为了说明汞污染程度不同的沉积物中甲基汞的释放速度、影响这种释放速度的因素以及对环境的危害程度等问题,从而寻找对被汞污染的沉积物的治理方法,我们结合某排汞污染源下游江段,进行了沉积物中甲基汞释放速度的研究。

一、试验设计和方法简述

1. 试验设计

本试验模拟江底状况,将从江底采集来的沉积物置于玻璃培养缸中,再加入同一地点采来的江水,严格控制一定的环境条件(如温度、供氧、复盖等),分别在两组试验中用化学和生物方法捕集沉积物中释放出来的 CH_3Hg^+ ,并测定每一培养缸中沉积物在一定时间内释放出来的 CH_3Hg^+ 的数量,据此来计算江底沉积物中甲基汞释放的一般速度,同时研究各种环境因素对该速度的影响。

2. 样品采集

在污染源以下江段设A、B、C、D、E五个采样点,用自制盒式采样器,在每点各采集了保持原结构的沉积物样品四至六个。样品为园柱形,表面直径25厘米,厚10厘米,用

防震箱将样品运回实验室后,转移到直径25厘米,高50厘米的玻璃培养缸中,分别用于化学富集法和生物富集法实验。各缸中所加江水因受工业废水的污染,水质以A点最差,下游各点逐渐好转。

3. 化学富集法

将面积为70平方厘米的两片带有巯基的纱布,安放在玻璃转轴的两侧[见图1(a)],放入培养缸中,使其缓慢、匀速地旋转。因甲基汞与巯基有很强的亲和力,故水中的甲基汞可被巯基纱布捕集。我们把试验过程中被捕集的甲基汞数量,看作沉积物的释放量。化学富集法试验共进行三次,第一次25天,第二、三次每次7天。第一次试验开始前,先将培养缸水中的甲基汞用巯基纱布除净,以便保证试验从同一基准开始。

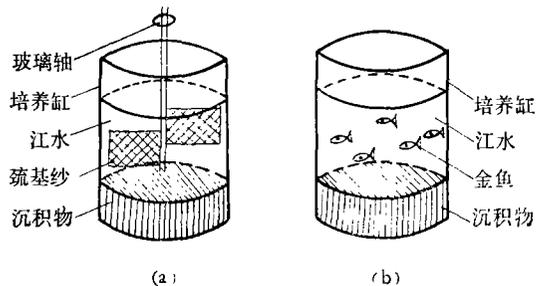


图1 试验装置

4. 生物富集法

将当年孵化的重约2克的金鱼置于各培养缸中(培养缸中的水采自水质污染轻微

江段), 每缸 8—10 尾, 用以富集水中的甲基汞[见图 1(b)], 把金鱼在试验过程中富集的甲基汞看作沉积物的释放量*。生物富集法试验只进行了一次, 周期为 40 天(前 20 天将每个采样点培养缸中的鱼取出一半, 化验总汞和甲基汞含量, 40 天后将鱼全部取出化验。

5. 辅助试验

在上述两组试验中, 培养缸的温度始终用大型水浴控制在 20°C 左右。好气条件是用向培养缸的水中充空气的方法实现的(用硫酸高锰酸钾溶液净化掉空气中的汞), 溶解氧一般都在 5 毫克/升以上; 嫌气条件是用封闭培养缸的方法实现的, 水中溶解氧一般都在 2 毫克/升以下。两组试验中的 pH 值, 除化学富集法第一次试验进行了控制外(pH 分别为 8.5、7.0、5.5 三种情况), 其它试验没加控制。在整个试验中, 温度、溶解氧、pH 值按一定的时间间隔不断进行测定。此外, 还测定了各培养缸沉积物、水中的有机碳、有机氮、汞的存在形态、硫化物、铁、锰等项目, 作为环境状况的指标。

二、实验结果

化学和生物富集法取得的数据说明, 污染源以下江段的沉积物确实在不断地释放甲基汞, 而且, 在不同的环境条件下和不同的试验期间, 甲基汞释放速度也不同。

1. 我们在化学富集法试验中发现, 从同一地点采集的样品, 在同样的条件下进行培养, 甲基汞的释放速度并不完全平行(见表 1)。就是同一个培养缸, 在三次试验中所得的甲基汞释放速度起伏变化也很大(见图 2)。可见, 沉积物释放甲基汞并不是一个均匀的等速过程。

从化学富集法三次试验的平均值看, 沉积物释放甲基汞的速度以 A 点为最低(1.11 微克/米²·天), 向下游逐渐升高(B 点 4.35 微克/米²·天, C 点 7.12 微克/米²·天, D 点 7.47 微克/米²·天), 到 E 点又有下降(5.24 微克/米²·天)。这种分布趋势的形成, 是由于微生物的活性不同起着主要作用: A 点地处污染源下游, 江水中含有大量抑制微生物活动的铜、锌、氯苯、硝基苯、苯胺、挥发性酚等成分, 其含量超过下游江段的几十倍至几

表 1 甲基汞化学富集法试验结果 (富集量: 微克; 释放速度: 微克/米²·天)

采样点	培养缸编号	第一次试验(25天)		第二次试验(7天)		第三次试验(7天)		总富集量	平均释放速度
		富集量	释放速度	富集量	释放速度	富集量	释放速度		
A	A-5	0.68	0.54	0.36	1.03	0.26	0.74	4.31	1.11
	A-6	2.13	1.70	0.60	1.73	0.28	0.79		
B	A-9	10.06	8.48	1.18	3.16	1.15	3.29	17.00	4.35
	A-10	2.39	1.84	0.71	2.01	1.60	4.57		
C	A-13	12.80	10.22	0.65	1.86	0.33	0.94	27.88	7.12
	A-14	11.70	9.36	0.83	2.37	1.57	4.49		
D	A-15	7.25	5.79	0.83	2.37	2.20	6.28	29.20	7.47
	A-16	14.45	11.55	1.95	5.42	2.58	7.38		
E	A-18	—*	—	2.86	8.17	1.11	3.86	7.73	5.24
	A-19	—*	—	2.60	7.44	1.16	3.31		

* 第一次试验时为嫌气条件, 故未列入。

* 鱼体中甲基汞来源尚有不同意见, 这次试验取类似试验一般作法。

百倍(见表2)。因此,这里的沉积物表层微生物活性很弱,汞的甲基化作用受到抑制,甲基汞的释放速度随之降低。下游江水水质逐渐好转,微生物的活性增强,促进了甲基化作用的进行,甲基汞的释放速度也相应升高。

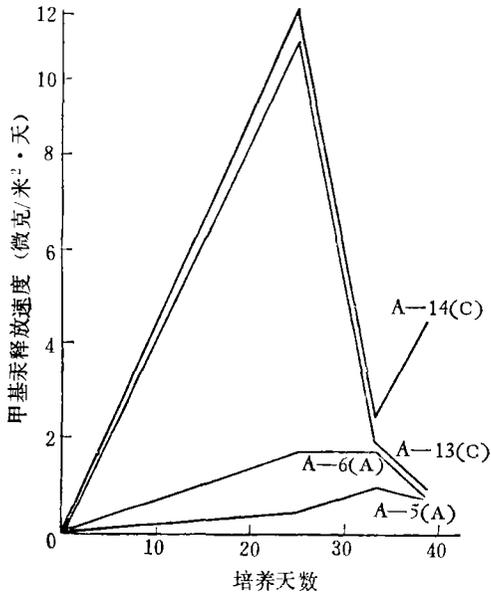


图2 A、C 采样点四个培养缸不同时间内甲基汞释放速度

表2 A点和D点江水中污染物质的含量(毫克/升)

污染物	地点	A 点	D 点
铜		0.27	0.01
锌		2.80	0.11
氯 苯		7.1	未检出
硝基 苯		3.0	未检出
苯 胺		0.51	0.01
挥发性酚		0.184	0.15

表3 嫌气条件下(低溶解氧)甲基汞的释放速度

采样点	培养缸编号	pH	甲基汞富集量(微克)	甲基汞释放速度(微克/米²·天)
A	A-7	7.0	0.21	0.16
	A-8	8.5	0.07	0.06
C	A-11	8.5	0.04	0.03
	A-12	5.5	1.33	1.11
E	A-18	7.0	0.34	0.27
	A-19	5.5	1.26	1.00

把表3与表1对比, 我们就会发现化学富集法中另一个有意义的现象, 就是在嫌气条件下, 甲基汞的释放速度比好气条件下明显下降, 其下降幅度受pH值影响。在pH为8.5时, 嫌气条件下的甲基汞释放速度比好气条件低百倍左右; pH为7.0时, 低十余倍; pH为5.5时, 低几倍。可见, 在嫌气条件和高pH值状况下, 沉积物释放的甲基汞(单甲基汞)是微少的, 这给治理工作提供了一个有利的途径。

2. 生物富集法的试验, 在前二十天, 各培养缸鱼体中甲基汞含量均有增加。增加得最多的是B点, 增加总量为1.57微克, 其次是C点和E点, 分别为1.07和1.30微克, D点为0.75微克, A点为0.68微克。按培养缸沉积物的面积和培养时间进行计算, 上面列出的数值, 也就是各采样点每平方米面积每天释放甲基汞的微克数。但在后二十天中, 鱼体中甲基汞反而下降, 下降量与富集甲基汞量成正相关。出现这种现象的原因是沉积物和

表4 鱼体中汞的富集情况(总汞)

采样点	培养缸编号	前二十天		后二十天		汞的释放速度(微克/米²·天)
		鱼体含汞量(微克/克)	每缸鱼体中汞的富集量(微克)	鱼体含汞量(微克/克)	每缸鱼体中汞的富集量(微克)	
A	B-9-10	0.205	3.22	0.388 0.268	6.96	1.87
B	B-11-12	0.168	3.53	0.296	6.07	1.27
C	B-13-14	0.182	3.60	0.240	5.40	0.90
D	B-15-16	0.200	3.74	0.244	5.22	0.74
E	B-17-18	0.156	3.43	0.196	4.78	0.67

鱼体中存在着脱甲基化过程。这证明了甲基汞在鱼体内的富集不是均匀的等速过程，而是在多种因素（如微生物活性等）的影响下，时高时低逐渐积累的。

从该试验中观察到总汞在鱼体中富集的情况，发现在后二十天中鱼体总汞含量比前二十天明显增加（见表4）。如果把鱼体中增加的汞都看作是沉积物释放的话，其释放速度以A点最高，B、C、D、E点的释放速度分别为1.27、0.90、0.74、0.67微克/米²·天，形成了向下游递减的趋势，这和沉积物含汞量向下游递减的趋势一致（见图3）。

在生物富集法试验的后二十天，由于鱼体总汞含量的升高及甲基汞含量的下降，鱼体中甲基汞占总汞的百分比显著降低，这表明鱼不但从水中吸收了甲基汞，而且也吸收了其它形态的汞。

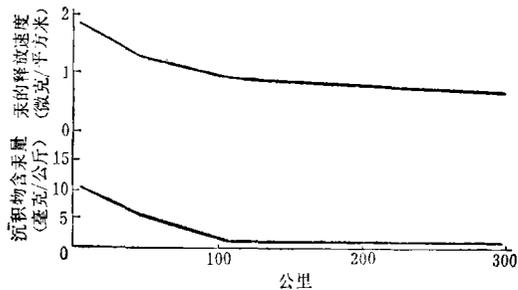


图3 沉积物含汞量和汞的释放速度的分布趋势

表5 鱼体中甲基汞占总汞量的百分比

采样点	沉积物含汞量 (毫克/公斤)	第二十天的 百分比值	第四十天的 百分比值
A	10.37	46.3	20.6
B	7.18	68.1	17.2
C	1.40	57.7	32.9
D	1.59	40.0	30.3
E	0.48	69.6	33.2

三、关于甲基汞释放速度的讨论

关于沉积物含汞量和甲基汞释放速度的关系，在这次实验中没有观察到明显的趋势。这是由于五个采样点中，沉积物的最高含汞

量（A点11.34毫克/公斤）和最低含汞量（E点0.49毫克/公斤），都属于甲基化作用可以自由进行的范围。因此沉积物含汞量这一因素降到了次要地位而被其它主要因素（如微生物活性）所掩盖。被汞污染的沉积物，只要含汞量达到一个数量范围，不管其数量相对高或低些，并不影响甲基化作用或甲基汞的释放速度。所以面积大，汞污染相对较轻的沉积物也会释放大量的甲基汞。含汞量高的沉积物易向四周扩散造成新的污染。在考虑治理方法时都应给以注意。

关于沉积物中汞的存在形态（水溶性汞、与有机质结合的汞、金属汞、氧化汞和硫化汞）与甲基汞释放速度之间的关系，在这次实验中，没有发现明显的相关性。

生物富集法试验得到的甲基汞释放速度低，其原因除上述的鱼体脱甲基化作用外，还因为沉积物释放的甲基汞并不能全部被鱼体吸收，有相当一部分被容器壁和沉积物吸附，或被脱甲基的微生物在水和沉积物中分解成汞离子和甲烷。化学富集法试验所得的甲基汞释放速度较高，原因是巯基纱布对甲基汞的捕集能力很强，可使培养缸水中甲基汞浓度一直保持在很低水平，这就减少了甲基汞重新回到沉积物中或被容器壁吸附的可能性，也减少了被分解的机会。所以这种情况有可能使试验结果比实际偏高。在该研究江段的水流条件下，水的流速很快，流量也大，沉积物释放的甲基汞再重新回到沉积物中去的可能性很小，用化学富集法试验与实际情况更相近。

四、结 论

1. 本次试验，各江段的含汞沉积物，在水温为20℃条件下，向江水中释放甲基汞的平均速度为0.39微克/米²·天（生物富集法）—5.06微克/米²·天（化学富集法）。

2. 该江段沉积物甲基汞释放速度由于多

（下转第27页）

以上的情况下,污灌区因灌渠或水稻田的渗漏而产生地下水的污染是很微小的,它不会导致地下水中氰化物浓度超过饮用水标准。

在中浓度处理时,渗出水的氰化物浓度最后稳定在 0.3—0.55ppm 间,已大大超过饮用水的标准。因此,这样中等浓度的污水在渠系或水稻田的渗漏,会引起地下水严重污染。若以低浓度处理的净化率计算,此种污水浓度的渗出水至少也将在 0.07ppm 以上,超过饮用水标准。

在高浓度处理中,渗出水的浓度逐渐上升,数值很高,最高达 10.04ppm,而且远不是稳定值。其净化率也由低浓度处理的 96—99% 减低至 40%。因此,这种高浓度的含氰废水应严禁用于农田灌溉或排入渠系。

最后,从三种处理的净化率可以看出,尽管取自鲁谷下层土壤的生物活性可能较低,但对污水中的氰化物仍有很强的净化能力,在低浓度时,净化率达到 96—99%,即使中浓度时,也达到 85—90%。因此,在研究和考虑可能污染地下水的一面时,也应认识到污水中的氰化物在土层中净化的一面。利用自然净化的途径,可能也是污水处理的一种方式。

结 语

一、该研究点污灌土壤中的酚、氰主要

(上接第 14 页)

种因素影响而非均匀地分布。其中微生物因素起主要作用。

3. 随着对工业废水治理工作的迅速开展,江水水质将逐渐好转并变得更有利于微生物活动,沉积物向江水中释放甲基汞的数量也相应增加,采取适当措施加以控制是必要的。

4. 在嫌气条件下, A 点江段的沉积物释放甲基汞的速度很微弱,因此,可将沿右岸分布的含汞量很高的沉积物,采取原地深埋办法治理。如果在深埋前复盖以足够的含硫物

集中分布在 20—40 厘米土层,比一般清灌土壤含量稍高。

二、旱作农田和菜地污灌后,污水下渗的深度一般仅约 40—100 厘米,在土层较厚,灌前含水量不高,灌量不大的情况下,污灌水不会通过土壤直接渗入污染地下水。但常年过水的渠道和较长期蓄水的水稻田,污水能够直接渗入地下水。

三、降水淋溶污灌土壤时,可能把少量酚、氰带到地下水去,但此种情况一般仅在局部地区发生,其量甚微。

四、污水下渗污染地下水的主要途径,不能归因于大面积旱作农田的污灌,而主要是通过常年过水的排水渠、灌水渠和部分水稻田的渗漏。

五、在污灌区或水田保持一米土层,灌溉水中的氰化物稳定在不超过 0.5ppm 的水平时,污灌渠道或水田渗漏对地下水污染的影响很小,不致有使地下水氰化物含量超过饮用水标准的危险。对于下切较深、渠底砾石层常暴露的排水渠应进行渠道衬底。

六、根据室内试验和该区地下水氰化物污染的状况分析,并考虑到氰化物在土壤、植物中的残留状况,建议该区污水灌溉水质标准中氰化物的允许标准为 0.5ppm。

质,效果会更好些。

参 考 资 料

- [1] Tames, T. Bisogni 等: 好气和嫌气水生环境中汞甲基化作用的动力学,《地理环境污染与保护译文》第五集, (1975)。
- [2] Wood, J. M., Mechanisms for Methylation of Mercury in the Environment, Mercury Contamination in Man and His Environment, Vienna, (1972)。
- [3] Jensen, S. and Jernelöv, A., Behaviour of Mercury in the Environment, (1972)。
- [4] Jernelöv, A., Factors in the Transformation of Mercury to Methylmercury, (1972)。