

水底沉积物中汞的环境动力学问题初探^{*}

唐以剑 冯福建 饶莉莉

(中国科学院地理研究所)

由于人类活动的结果,大量的汞被排入水体.为及时了解和掌握汞在水—沉积物系统中迁移转化过程的方向、速度及其影响因素,我们在进行野外调查的同时,开始室内的模拟试验研究,以便为预测环境的发展趋势提供一定的理论依据.

排入水体中的汞,多数聚积在水底沉积物中,而水中的含量一般都在 ppb 级以下. Krenkel 和 Kudo 等^[1-4]通过大量的试验认为所有的沉积物对汞都有很强的吸附能力,而汞的解吸作用却很微弱.在试验中 Kudo^[4]认为,沉积物中的汞有向表面迁移的可能,但未见有具体的试验报告.自 Jernelöv^[8]和 Wood^[9]等提出汞的生物甲基化问题以来, Spangler^[10]又从水底沉积物中分离出 50 多种能使甲基汞降解为无机汞的微生物,从而有可能使水底沉积物中的无机汞与甲基汞之间形成一种相对稳定的平衡体系^[11,12].本文就是在这些基础上,根据我们工作的特点与需要,试图通过室内模拟试验进一步说明:(1)汞从沉积物释放入上层水相的能力;(2)在水—泥界面处的沉积物内,汞向表层迁移的状况;(3)水底沉积物中无机汞与甲基汞之间相互转化的某些特点.

一、样品处理与试验方法

1. 采样与处理

我们在华北滨海地带某氯碱厂附近的河道沉积物中共采集 A、B、C 三个样品,其中 A 采自河道的上游,未受污染影响,含碳酸盐类;B 采自氯碱厂下游约 6 公里处,为一河口

潮间区(建防潮闸后,潮水的影响已大大减弱)的氯化物型;C 正对氯碱厂排污口,含有大量的汞盐泥,可作为重污染区的代表.

上述三种类型的新鲜沉积物样品,从野外采集后,立即送回实验室,分别搅拌均匀(其一般理化性质与总汞、甲基汞的含量表略).试样按下列两种不同方法进行试验.

2. 试验方法

试验(1):分别称取新鲜的沉积物匀样 8 公斤盛于高 28 厘米、内径 29 厘米的玻璃培养缸中,然后在 A、B 两种沉积物内分别加入一定数量的 HgCl_2 和 CH_3HgCl ,反复搅拌均匀,推平,慢慢注入自来水 12 升.样品 C 未作加汞处理,但其中有两个缸加入 35% 的 NaCl ,两个缸加入从原采样点取回的河水.上述每种处理有两个重复,每一类型沉积物样有两个空白(未加汞处理的)对照.处理完毕后,即用黑布或黑纸包裹,以免露光、藻类繁殖或光解反应.定期测定水温、pH、Eh 和总汞、甲基汞的含量,最后用虹吸管抽去全部水溶液,分层或均匀采集沉积物样品,测定 Eh 和总汞、甲基汞的含量.

试验(2):分别称取 A、B、C 三种沉积物 500 克,装入双层聚乙烯袋内,分别加入 HgCl_2 或 CH_3HgCl 标准溶液各一毫克(每一类沉积物有两个未处理的空白对照样),搅拌均匀后,密封保存在阴凉的暗室中,30 天或 50 天后测定其总汞和甲基汞含量.

全部试验均在夏季的暗室进行,故试验

^{*} 我所章申同志对本文提出宝贵意见,在此致谢.

(1)的缸水水温一直恒定在25.0—26.0之间,可是水溶液的pH和Eh则视沉积物类型的不同而有一定的变化规律。

3. 分析方法

总汞: 沉积物用HNO₃、H₂SO₄(加V₂O₅催化)在140℃下硝化,SnCl₂还原。水样用K₂CrO₄·HNO₃硝化,SnCl₂还原,CG-1型测汞仪测定,最低检出量为1毫微克。

甲基汞: 沉积物用半胱氨酸法提取后,用带⁶³Ni放射源电子捕获鉴定器的P-E900型色谱仪测定,水样用巯基棉法和带⁴⁵Ca放射源电子捕获鉴定器的SP2305-F型色谱仪测定,最低检出量为0.01毫微克。

其它理化分析用常规分析法。

二、结 果

1. 沉积物中汞的释放

从试验(1)的缸水中均匀吸取中层水样

进行分析,结果(表1)表明由沉积物A和B释放入水相的汞是很有限的,但对于已受到严重污染的沉积物,这种释放还是相当可观的,而且在同等程度下,甲基汞的释放量要比无机汞的释放量更大一些。

假定在25天内由沉积物释放入上层水相的汞,没有发生其它损失,即由此可计算出静态水溶液中汞的释放速度(表2)。按照这样的速度,25天内从沉积物释放入水相的汞,与沉积物原有的汞含量相比还是很低的,其比例为:

$$A(0.06\%) > B(0.01\%) > C(0.001\%)$$

2. 汞在表层沉积物内的迁移状况

试验(1)的玻璃缸沉积物(总深度约10厘米),在培育50天后,吸去水相,然后按0—2厘米,4—6厘米,8—10厘米分层取样,测定总汞和甲基汞,结果(表3)表明这三种沉积物的汞都有向表层迁移的趋势。但由

表 1 不同沉积物缸水中汞的含量

沉积物类型	汞的加入量(毫克)		缸水的汞含量*(微克/升)			
	种 类	数 量	总 汞		甲 基 汞	
			25 天	50 天	25 天	50 天
A	HgCl ₂	5	0.11	0.02	0.002	0.003
	CH ₃ HgCl	5	0.14	0.02	0.027	0.008
	对 照	0	0.06	0.05	0.004	0.002
B	HgCl ₂	10	0.06	0.04	0.005	0.002
	CH ₃ HgCl	10	0.45	0.12	0.590**	0.012
	对 照	0	0.03	0.02	0.003	<0.002
C	—	0	2.50	2.45	0.680	0.105
	加入 35‰ 的 NaCl	0	2.25	2.40	0.034	0.021
	加入原来的河水	0	1.52	3.62	0.382	0.051

* 全部数据均为两个重复试验的平均值

** 该数可能偏高,仅供参考

表 2 水底沉积物中汞的释放速度

沉积物类型	沉积物原有含汞量(毫克/公斤)		汞释放入水相的速度(毫微克/厘米 ² ·天)	
	总 汞	甲 基 汞	总 汞	甲 基 汞
A	0.20	0.004	0.044	0.003
B	0.80	0.003	0.022	0.002
C	800.00	0.130	1.818	0.493

表3 沉积物中汞的垂直迁移趋势

沉积物深度 (厘米)	沉积物类型 汞含量 (毫克/公斤)	A*		B**		C	
		总 汞	甲 基 汞	总 汞	甲 基 汞	总 汞	甲 基 汞
0—2		0.92	0.069	3.44	0.005	850.0	0.109
4—6		0.78	0.051	2.46	0.002	670.0	0.170
8—10		0.61	0.034	2.86	0.003	720.0	0.174

* 样品中加入 0.829 毫克/公斤的 CH_3HgCl ** 样品中加入 1.894 毫克/公斤的 HgCl_2

表4 沉积物样品中无机汞的甲基化

沉积物类型	未处理前的甲基 汞含量(毫克)	无机汞 (HgCl_2) 的加入量(毫克)	处理后的甲基汞含量(毫克)		
			15 天	30 天	50 天
A	0.0015	1	0.006	0.003	0.003
B	0.001	1	0.012	0.006	0.005
C	0.014	1	0.073	0.035	0.028

于沉积物类型不同,这种迁移所能到达的深度不完全一样。

3. 无机汞的甲基化转换率及其与时间的关系

将无机汞 (HgCl_2) 加入沉积物培育一段时间后,发现这三种沉积物在不同程度上都可以把少量的无机汞转换成甲基汞化合物(表4)。

我们若把加入无机汞后沉积物中甲基汞的净增量与试验前沉积物无机汞(总汞—甲基汞)总量的比值定义为无机汞甲基化的转换率 (K_{Mt}) 即:

$$K_{Mt} = \frac{M_{Mt} - M_{Mt_0}}{T_{Mt_0} - M_{Mt_0}} \times 100$$

这里: M_{Mt} ——培育 t 时间后沉积物中甲基汞的含量

M_{Mt_0} ——培育前沉积物中的甲基汞含量

T_{Mt_0} ——培育前沉积物中的总汞含量

从试验(2)所得的结果(表5)来看,50天内这个 K_{Mt} 值(0—0.309%)与试验(1)所得的结果(0—0.277%)是很接近的。

表5 不同类型沉积物无机汞的甲基化转换率

$K_{Mt}(\%)$ 试验时间(天)	沉积物类型		
	A	B	C
15	0.427	0.831	0.025
30	0.139	0.380	0.004
50	0.002	0.309	0

4. 甲基汞的矿质化比率及其与时间的关系

为了进一步说明排入水体中的甲基汞在一定条件下可降解为无机汞(即所谓甲基汞的矿质化)的问题,我们分别在 A、B、C 三种沉积物中加入一定数量的 CH_3HgCl 溶液,结果(表6)发现加入的甲基汞很快便消失了,相反地,沉积物中的无机汞却有明显的增加。

为了便于比较,我们也引用甲基汞矿质化比率这一概念,即沉积物中经培育 t 时间后甲基汞的消失量与培育前的甲基汞总量之比值 (K_{it}),即:

$$K_{it} = \frac{M_{Mt_0} - M_{Mt}}{M_{Mt_0}} \times 100$$

表 6 沉积物中甲基汞的矿质化现象

沉积物类型	未处理前的汞含量 (毫克)		甲基汞的 加入量 (毫克)	处 理 后 的 汞 含 量 (毫 克)					
	无机汞	甲基汞		15 天		30 天		50 天	
				无机汞	甲基汞	无机汞	甲基汞	无机汞	甲基汞
A	0.077	0.0015	1	0.83	0.207	0.71	0.132	0.82	0.073
B	0.263	0.001	1	1.09	0.157	1.06	0.092	1.01	0.072
C*	176.0	0.014	1	—	0.037	—	0.074	—	0.06

* 样品 C 因背景含量太高 (800.0 毫克/公斤), 故未进行这种无机汞增值的处理计算。

式中符号与前式相同。

经上述处理 50 天后, 从试验 (1) 和试验 (2) 的结果 (表 7) 来看, 这个 K_{it} 均高达 92—96% 之间, 而同时, 50 天后沉积物中增加的无机汞约占试验开始时加入的甲基汞的 70—90%, 由此可见, 加入沉积物中的甲基汞确实绝大部分已经很快转变成无机汞化合物, 其余小部分可能进一步转变成 CH_3HgCH_3 或元素汞 (Hg^0) 而挥发损失了。

表 7 甲基汞的矿质化比率

K_{it} (%)	沉积物类型	A	B	C
试验时间(天)				
15		79.85	84.34	96.44
30		86.82	90.84	92.82
50		92.72	92.78	94.12

三、问题讨论

1. 各种沉积物对汞的束缚能力是很强的, 我们向 A、B 两类沉积物分别加入 5 毫升和 10 毫升的 HgCl_2 , 25 天后溶入水相中的汞只有 1.3 微克和 0.65 微克, 基本上都被沉积物所吸持。这与其它类型的沉积物^[2]和渥太华河流沉积物^[3, 4, 5]试验的结果是一致的, 比用 ^{203}Hg 测得的吸附量 (90—99%) 还高^[6], 可是从这些沉积物上解吸入水相的汞则几乎测不出来。我们的试验还说明, 虽然 A、B 两类沉积物的矿物组成基本相同, 但由于沉积物 B 粘粒含量多, 有机质比较丰富, 还

原性较强, 因此, 它对汞吸持能力也比沉积物 A 更强一些。表 1 的结果同样说明沉积物对无机汞的束缚能力比甲基汞更为牢固。这与 Riemers^[2] 的看法是一致的。因此, 在同等条件下, 甲基汞从沉积物释放入水相的可能性更大。例如, 在沉积物 B 中分别加入 10 毫克的 HgCl_2 和 CH_3HgCl , 在 25 天后释放入水相的甲基汞约为无机汞的 7.5 倍。在我们的试验中, 特别值得注意的一种现象是, 在被汞严重污染的沉积物中, 即使有机质含量比较高, 沉积物对汞的束缚能力比较强, 但由于浓度差很大, 因而释放入水相的汞, 始终保持在一个相当高的水平上。在这种情况下, 即使已切断了污染源, 由这些沉积物所引起的二次污染, 仍然可能长期威胁着环境的安全。

在我们的试验中, 虽然加入 35‰ 的 NaCl , 但对沉积物中总汞的解吸却不起作用, 可是对甲基汞的释放却有一定的影响, 这可能与沉积物本身氯离子已很高 (约 6000 ppm) 有关。

2. 自然界各要素之间相互依存又相互制约, 水底沉积物中汞的甲基化与反甲基化过程就是一个有力的例证, 从瑞典和美国的湖泊沉积物中测得的汞的甲基化与反甲基化速率大约都在 15 毫微克/克·天^[12]。我们的结果也再一次证明, 这两种过程确实同时存在, 不过要达到相对平衡所需的时间则可能很长, 而且由于沉积物的类型不同、物理化学条件不一, 从而可能影响到使汞进行甲基化与

反甲基化的微生物种群成分与变异性能。试验结果表明: 沉积物中无机汞的甲基化转换率是 $B > A > C$, 而甲基汞的矿质化比率则为 $C > B > A$ 。由此可见, 这种甲基汞与无机汞之间的相对含量是不一样的。不过, 同一类型的沉积物内, 其甲基汞的含量则是相对稳定的。

3. 由于生物与氧化还原条件与汞的迁移关系很大, 因此在水—泥界面处的沉积物内, 存在着使汞发生垂直迁移的可能。Cline 等^[13]认为, 沉积物内汞的迁移是很明显的。在我们的试验中, A、B 两种沉积物的汞都有这种向上迁移的趋势, 且 A 类沉积物内发生向上迁移所到达的深度约为 10 厘米, 而 B 和 C 只有 5—6 厘米, 这可能与后者的沉积物比较粘重(如 B)和污染较重(如 C)、不利于生物的活动与生长有关。至于 C 类沉积物甲基汞的变化为什么不同, 原因尚待进一步查明。

4. 我们依据试验前后沉积物汞的含量变化, 可以看出在试验过程中, 可能有部分汞转变成汞蒸汽或二甲基汞而损失, 而且这种损失与沉积物的机械组成似乎有明显的关系, 这三类沉积物无机汞的损失顺序为 $A(32\%) > C(6.2\%) > B(3.3\%)$ *, 甲基汞的损失顺序为 $A(39\%) > C(18.0\%) > B(0.3\%)$ 。

四 几点看法

根据上述试验所得的结果, 我们认为:

1. 在水—沉积物系统中, 几乎所有的汞都以无机汞的形式累积在沉积物中, 汞在沉积物与水之间的分配系数约在 1×10^3 — 90×10^3 之间(其中沉积物 A 为 1×10^3 — 6×10^3 , B 为 5×10^3 — 25×10^3 , C 为 80×10^3 — 90×10^3)。虽然如此, 由于水—沉积物间平衡移动的结果, 在高汞区由沉积物溶入水相的汞仍然很高, 并且可一直保持在 2—4 微克/升范围之间, 而大大超过地面水的最高允许浓度, 因此对这类沉积物必须加紧处理, 否则将会长期污染水体, 危害人类。

2. A、B、C 三种类型的沉积物均有使无机汞转变成甲基汞的可能, 因此蓄积在沉积物中的无机汞都可以通过缓慢的甲基化过程而释放入水中, 但因沉积物同时存在可使甲基汞矿质化的过程, 致使沉积物内的甲基汞不可能大量累积, 而处于一种稳定的状态。因此, 沉积物中甲基汞的合成在很大程度上取决于水生生物对甲基汞的吸收程度或被流水带走的能力。

3. 由于在水—泥界面下 5—10 厘米处的汞有向上迁移的可能, 因此在进行复盖处理时, 必须考虑这种因素所造成的影响。

参 考 文 献

- [1] Krenkel, P. A. et al., ed., *Mechanism of Mercury Transformation in Bottom Sediment*, Vanderbilt University Press (Nashville Tennessee), 1973.
- [2] Reimers, R. S. et al., *J. WPCF*, Vol. 46, No. 2, (1974).
- [3] Kudo, A. and Hart, J. S., *J. Environ. Qual.*, Vol. 3, No. 3, (1974).
- [4] Kudo, A. et al., *Can. J. Earth Sci.*, Vol. 12, No. 6, (1975).
- [5] Ramanoorthy, S. et al., *ibid*, Vol. 13, No. 4, (1976).
- [6] Hannan, P. J. and Thompson, N. P., *Jour. WPCF*, Vol. 49, No. 5, (1977).
- [7] Lu, J. C. S. et al., *Migration of Chemical Constituents in Sediment-Sea Water Interfaces*, in T. F. Yen ed., *Chemistry of Marine Sediments*, Ann ARBOR Science (U. S. A.), 1977.
- [8] Jensen, S., Jernelöv, A., *Nature*, 223, 753, (1969).
- [9] Wood, J. M. et al., *Nature* 220, 173 (1968).
- [10] Spangler, W. J. et al., *Appl. Microbiol.*, Vol. 25, No. 4, (1973).
- [11] Kudo, A. et al., *Nature*, 270, 5636, (1977).
- [12] Wollast, R. et al., *Behavior of Mercury in Natural Systems and Its Global Cycle* in A. D. Meintyne, C. F. Mills Ed., *Ecological Toxicology Research*, Plenum Press, New York, 1975.
- [13] Cline, J. T. and Upchurch, S. B., *Mode of Heavy Metal Migration in the Upper Strata of Lake Sediment*, in Proceedings of Sixteenth Conference on Great Lake Research. Ann. ARBOR, 1973.

* 括号内数字为损失的百分率。