研究简报

覆盖法治理蓟运河含汞底泥的探索

许 坤 孙景芳 王子健 彭 安
(中国科学院环境化学研究所)

前 言

汞污染的水体恢复方法，主要有自然净化法、挖泥法[1—6]，就地覆盖法[8—15]和微生物方法[7]. 自然净化法是最经济的一种方法，适用于受轻度汞污染和河水中夹带有大量泥沙的水体、可以在切断污染源的情况下，依靠自然净化. 挖泥法，若能有效地防止挖泥及埋存时的二次污染，是一种比较安全的方法，但需较多的投资，故适用于受高度污染、但活性低而且污染集中的情况. 微生物法尚未实用. 覆盖法投资少，适用于水流缓慢的水体. 瑞典[7]和美国[13]考察了多种覆盖剂，瑞典在两个湖泊中进行了现场实验，覆盖 1 厘米厚的砂子或尾矿，鱼体中甲基汞下降70—90%.

对覆盖剂的要求是与汞的结合能力大、反应快且稳定；便于分散、下沉、不混浊，不易冲走以及对生态系统和水质影响小成本低.

我们在前人工作的基础上，考察了用砂子和 FeS 作覆盖剂. 研究了覆盖效率、稳定性及毒性等.

实 验 部 分

1. 材料与器皿

含汞底泥：1980 年 5 月取自天津化工厂排水口东侧，含汞量 385 毫克/公斤(干基)，实验是用湿泥做的，实验前含水率 37.7%.

FeS：北京化工厂，分析纯，粉碎过筛 <200 目，含汞 0.56ppm，松重度 1.84 克/毫升.

砂：取自北京市沙河镇东北郊，用净水洗净，过筛 <20 目. 含汞量 0.038ppm，松重度 1 克/毫升.

鱼：取自北京市海淀区万泉庄鱼场，"夏花"鲤鱼，体重 0.5 克，身长 3 厘米，含总汞量 0.4ppm，含甲基汞 0.17ppm.

鱼饵：2 份玉米面+1 份豆腐粉，蒸熟捏碎，含汞 0.02ppm.

水：自来水.

鱼缸：20cm × ϕ30cm，容积 13 升，面积 707 厘米^2.

2. 实验过程

考察覆盖效率，稳定性以及毒性的实验是在鱼缸中进行的，各缸实验条件见表 1.

玻璃缸用 1*N*HCl 浸泡，清洗干净. 加入除去贝壳，石头等物的含汞底泥，吸出澄清水并自然干燥 10 天，然后加入 $HgCl_2$ 溶液，搅匀抹平，按表 1 条件撒入 FeS 粉、砂子等，缓慢注入 10 升水，7 号缸溶入 NaCl，澄清三天，8 号缸通 O_2. 投入小鲤鱼二天后，开始测量水质并喂鱼饵，每隔 2 天喂一次 (0.5g/缸，2 号缸 0.2g/缸)，每天通入空气二次，使溶解氧维持在 5 毫克/升以上. 以后定期测量水质. 养鱼两个月后，全鱼分析总汞和甲基汞.

3. 分析方法

缸水水质用 JL-201 型水质监测仪测量(吉林省乾安县无线电一厂). 水质含汞量、鱼体总汞量用 MAS-50 型汞分析仪测量(美国 Coleman 公司). 全鱼经磨碎、称量，硝酸一

表 1　鱼缸实验条件

缸　号	特　征	含汞底泥		FeS		砂厚(厘米)	Cl^-(克/升)	O_2	水(升)	鱼(尾)
		湿泥重(公斤)	含汞量*(毫克/公斤)	重量(克)	厚度(毫米)					
1	无覆盖	2.56	685	—	—	—	—	—	10	12
2	只有 FeS	无	无	4.3		—	—	—	10	4
3	1cm 厚砂	2.61	685	—	—	1	—	—	10	12
4	3cm 厚砂	2.67	685	—	—	3	—	—	10	12
5	4.3gFeS	2.71	685	4.3		—	—	—	10	12
6	1mmFeS+1cm 砂	2.69	685	129	1	1	—	—	10	12
7	同 6，富 Cl^-	2.68	685	129	1	1	1	—	10	12
8	同 6，富 O_2	2.68	685	129	1	1	—	通O_2	10	12
9	空　白	无	无	—	—	—	—	—	10	—

* 底泥原含汞 385 毫克/公斤(干基)，外加 $HgCl_2$ 溶液总汞量为685毫克/公斤(干基)

硫酸—高氯酸钾迴流消化，然后分析．鱼中甲基汞的分析，用 HCl-$CuSO_4$ 混合液浸提甲基汞，离心过滤，清液调 pH4—5，通过巯基棉管，用 2*N*HCl 洗脱，苯萃取之．以 Sp-230E 型气相色谱仪测量．(北京分析仪器厂)．

结果与讨论

定期测量水质，发现除了缸水含汞量外，别的项目各缸变化不大．实验期间，水质条件为：温度 26—28.5℃，溶解氧 6—7 毫克/升(8 号缸通 O_2，10—12 毫克/升) Eh280—300mV，pH8—9．

1. 缸水汞含量比较

投入鱼后，定期测量缸水汞含量，结果示于图 1．

从图 1 可以看到

(1) 随着时间的迁移，所有的曲线都下降，曲线 1 为没有覆盖的，2 个月后含汞量由 4ppb 下降为 0.7ppb，低于地面水标准．这表明如果切断污染源，由于自然净化作用，河水中的汞含量是可以下降的．

(2) 从曲线 6、7、8 可以看到，1 毫米

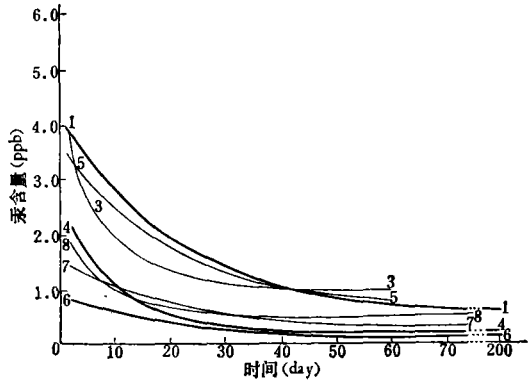

图 1　鱼缸水含汞量随时间的变化 (26—28.5℃)

FeS + 1 厘米砂子具有良好的覆盖效率．尽管在富氧(10—20毫克/升)、氯含量高(1克/1升) 的情况下，仍有 63% 以上的覆盖效率．(以 30 天后水中含汞量为例，下同)．

(3) 砂层厚度对覆盖效率有明显影响．从曲线 3、4 可以看出，3 厘米厚的砂层比 1 厘米的砂层覆盖效率提高了 70.4%．

(4) 覆盖层太薄效率低．曲线 5 指少量 FeS，覆盖率只有 11.4%，而曲线 3 为 1 厘米厚的砂子，覆盖率为 22.9%．

(5) 覆盖率最高的是曲线 6 与4，即 1 毫米 FeS + 1 厘米砂子与 3 厘米厚的砂子，覆

盖率分别达到 82.9% 与 77.1%.

(6) 1000ppm 的 Cl^- 及 10—12 毫克/升的溶解氧影响了效果，水中汞浓度比正常状态(曲线 6)分别高出 1 倍左右，但绝对值仍然很低 (1ppb 以下，一个月).

2. 鱼体中含汞量的比较

鱼放养二个月之后，分析全鱼总汞和甲基汞，结果列于图 2 和图 3.

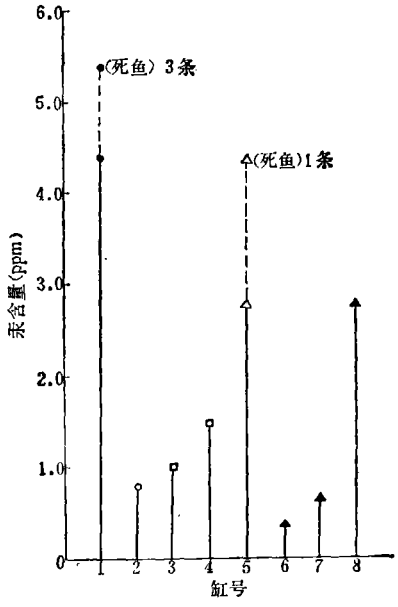

图 2 鱼体中总汞

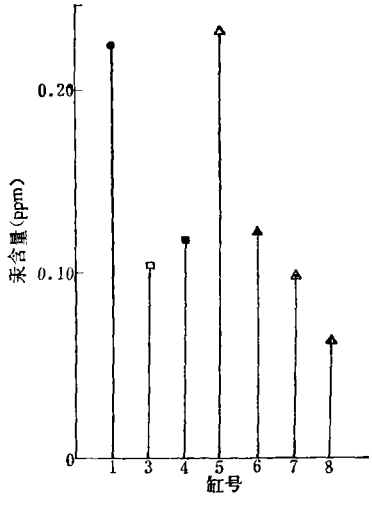

图 3 鱼体中甲基汞

从图 2 可以看出

(1) 没有覆盖的 1 号缸以及几乎没有覆盖的 5 号缸，鱼体中的总汞显著升高，而且出现死鱼现象. 1 号缸中鱼体总汞 4.4ppm，先后死了三条鱼，死鱼的总汞达到 5.4ppm. 5 号缸的鱼体总汞 2.8ppm，死鱼一条，含汞 4.4ppm. 这两缸出现死鱼的原因尚不清楚.

(2) 同没有覆盖的 1 号缸相比，覆盖 1 毫米 FeS + 1 厘米砂子的缸，鱼体中总汞下降了 63.6%，而下降最大的是 6 号缸，达 91%. 可见 FeS + 砂子的覆盖效率比仅用砂子的要强. 8 号缸的鱼总汞量偏高，可能由于溶解氧特别高，鱼的生活力强，从而吸收汞也多.

(3) 覆盖剂 FeS 对鱼无害. 开始放入的 4 尾鱼共重 1.5 克，2 个月后重 2.1 克，体重平均增加了 40%.

(4) 本实验证明鱼对汞的富集系数在 1000 以上(本实验仅进行了通过水体富集). 可以预见如加上通过底栖动物经食物链进入到鱼体，其汞的富集量必然更大. 因此必须看到，即使水中汞含量不高，但含汞底泥长期暴露于河床中是危险的. 微生物和底栖动物的活动区域一般在底泥表面 5 厘米内. 若用 5 厘米厚的泥砂覆盖在含汞底泥上，隔断了生物活动层，可能克服这种危险性.

从图 3 可以看出，在有覆盖层的条件下，鱼体的甲基汞含量要降低 44.4—71.1%.

结 论

为了便于比较，将有关数据归纳如表 2.

从表 2 的数据可知，有希望的覆盖方式有两种：一种是 1 毫米 FeS + 1 厘米砂，覆盖效率可达 82.9% (对水)—90.9% (对鱼总汞)；另一种是 3 厘米砂子，覆盖效率 77.1% (对水)—65.9% (对鱼总汞). 均能有效地阻止汞从底泥释放出来. 其机理可能如下：

1. 覆盖层的络合、吸附以及物理阻隔作用. FeS 水解生成 H_2S 及 $Fe(OH)_3$，前者

表 2　各缸中水及鱼的汞含量与覆盖效率*

缸　号	特　　征	水中汞含量(覆盖一月)		鱼中总汞(放养二月)		鱼中甲基汞(放养二月)	
		浓度 (ppb)	覆盖效率(%)	浓度 (ppm)	覆盖效率(%)	浓度 (ppm)	覆盖效率(%)
1	无 覆 盖	1.40	—	4.4 (死鱼 5.4)	—	0.225	—
3	1cm 砂子	1.08	22.9%	1.0	77.3%	0.106	52.9
4	3cm 砂子	0.32	77.1%	1.5	65.9%	0.120	46.7
5	4.3gFeS	1.24	11.4%	2.8 (死鱼 4.4)	36.4%	0.235	−4.4
6	1mmFeS + 1cm 砂	0.24	82.9%	0.4	90.9%	0.125	44.4
7	同 6，富 Cl^-	0.50	64.3%	0.7	84.1%	0.100	55.6
8	同 6，富 O_2	0.52	62.9%	2.8	36.4%	0.065	71.1

* 覆盖效率＝ (C_{Hg} 无覆盖 $-C_{Hg}$ 覆盖)/C_{Hg} 无覆盖×100%

与 Hg^{2+} 络合成 HgS，后者强烈吸附汞．砂子可以吸附汞．覆盖剂又是扩散的阻隔层．因此可以降低水中汞含量．

2. 覆盖层对微生物的抑杀作用．微生物摄取汞后使汞甲基化并部分释放出来[7]，也可以把汞还原降解为金属汞胶体释放出来[17]，带有汞的微生物又可以为底栖动物所摄取而转移到鱼贝类．加了覆盖层之后，隔绝了氧气，使大量的需氧菌死亡，从而抑制了微生物对汞的作用．

3. 覆盖层创造了厌氧条件．在还原气氛下，底泥中的 $SO_4^=$ 被还原为 $S^=$[7]，再与 Hg^{2+} 络合成为 HgS．由于 FeS 价格高，使水混浊变黄，而砂子便宜、易下沉、不混浊、不影响生态及水质，所以砂子更具有实用价值．含汞底泥，长期留在河床中是危险的．

结　束　语

结合蓟运河任务，1980 年 10 月我们对天化河段含汞底泥进行调查，结果如表 3．

从表 3 中的数据可以看出高汞区集中在天化排水口，河流西侧汞含量低．惰性汞一般占70—80%，说明底泥中汞的活性低，这是用覆盖法的有利条件．

表 3　各取样点总汞及惰性汞占总汞比例

取样点	距排放口距离(公里)	东　侧		中　间		西　侧	
		总汞(毫克/公斤)	惰性汞(%)	总汞(毫克/公斤)	惰性汞(%)	总汞(毫克/公斤)	惰性汞(%)
公路桥	1	17.8	64.6	40.8	63.5	5	80.8
上	0.5	95.6	84.4	—	—	—	
天化口	0	154	77.8	423	81.3	37.8	76.4
下	0.5	136.1	84.8	21.9	67.3	18.2	73.1
营城	1	56.8	73.6	42	71	127	75.3

蓟运河的上游有水库，截去了大量泥砂，自然净化可能较缓慢．蓟运河下游有防潮闸，此段为水库式河流，基本上不流动，这也是有利于覆盖法的．

科学院地理所冯福建同志，本室董惠茹同志，帮助分析鱼中甲基汞，特此表示感谢．

参 考 文 献

[1] 酒見尚雄，港湾技術要報，77 号，78(1975)．
[2] 鮫岛泰佑，港湾技術要報，78 号，10(1976)．

[3] 藤野慎吾,港湾技術要報,78 号,173(1976).
[4] 木庭宏美,港湾技術要報,79 号,182(1977).
[5] Calhun, C. C., 港湾技術要報,79 号,210(1977).
[6] 伊藤甫,港湾技術要報,79 号,71(1977).
[7] Jernelöv, A. and Bo Åsêll, IN *Heavy Metals in the Aquatic Environment*, P. A. Krenkel Ed. (Oxford: Pergamon Press, 1975) p. 299.
[8] Ziegler, F. G. and P. A. Krenkol. *ibid*, p. 311.
[9] Teick, G., Johanson. E. E. and Donald S. Yeasple, *ibid*, p. 329.
[10] Langley, D. G., *ibid*, p. 333.
[11] Flewelling. F. J., *ibid*, p. 253.
[12] Olotka, F. T. *ibid*, p. 257.
[13] Feick, G., Johanson. E. E. and D. S. Veaple, PB 214107 (1972).

红岛渔民淋巴细胞染色体畸变的研究

徐 方 金银龙 张全增 尹春岛
(中国医学科学院卫生研究所)

朱 玉 玲
(山东省卫生防疫站)

目前,海洋污染已引起人们广泛的重视.探讨这种污染对长期居住在沿海地区的居民,特别是渔民健康的影响,寻找比较敏感的生物学指标已成为一个迫切的问题.

近十年来,随着人类细胞遗传学的迅速发展,染色体畸变已成为评价环境化学因素对人体影响的指标之一[1-3].

本实验选择受汞、镉、砷、油等污染较重的胶州湾内红岛渔民作为研究对象,以探讨海洋污染物通过食物链对渔民染色体畸变率的影响.

材 料 和 方 法

渔民组:长期居住在红岛的从事近海作业健康渔民41人,年龄 25—40 岁,渔龄均在 10 年以上.其中男性 26 人,女性 15 人,年内无照射史,未服用特殊药物.食鱼、贝等海产品量较大,一般每月 6—10 斤(鱼贝去鳞壳后湿重),多的达 22 斤.

对照组:28 人,其中男性 18 人,女性 10 人,年龄 24—43 岁,系邻近盐业修配厂及职工医院健康职工.食鱼贝量较渔民组明显为少,一般每月约 2—3 斤.

根据 WHO1973 年的人类染色体畸变分析方法[4],并在此基础上对个别步骤稍作修改,制定本实验的白细胞培养方法及分裂中期细胞染色体标本制备程序:在无菌条件下以静脉血 0.5 毫升注入含 5 毫升 1640 培养液(含 20%牛血清,4 毫克/毫升肝素 0.2 毫升,青链霉素各 500 单位,pH7.0)的小瓶中.37±0.5℃ 恒温培养 72 小时.培养中止前 5 小时加秋水仙素(5 微克/毫升)2 滴(4 号针头),常规制片.Giemsa 染色.选择背景清晰,染色体分散较好的细胞,作染色体计数,并观察有无结构畸变.每例观察 100 个分裂中期细胞,个别例数不足或超过此数.对有畸变者,按染色体型及染色单体型畸变分别记录,并经二人鉴别确认.

同时对65名受试者的发样进行了汞含量的测定.

结 果 与 讨 论

渔民组及对照组染色体数目和畸变率见表 1.

渔民组与对照组发汞几何均数分别为 1.181ppm 和 0.608ppm,有统计学显著性差