

水系汞污染与防治



1

吉林省环境保护科技情报网
吉林省环境保护研究所

水系汞污染与防治

第一辑

一九八二年五月

编辑：吉林省环境保护科技情报网
吉林省环境保护研究所
《水系汞污染与防治》编辑部

印刷：长春市印刷厂

成本：

前 言

本期选译了国外近期具有代表性的有关汞在水体中（水质、底质、水生生物）迁移转化的基本理论应用到河流、湖泊、水库、河口、海湾等实地调查研究报告、治理方案以及对汞在环境卫生中的评价标准。共廿篇，可供环保工作者参阅。

由于我们水平有限，有错误不当之处，望读者批评指正。

编 者

目 录

1	停产的氯碱厂下游河流水库系统汞的行为和转移.....	(1)
2	帕洛斯弗迪斯沉积物中汞的地球化学.....	(9)
3	英国河口沉积物中总汞和甲基汞含量的研究.....	(19)
4	旧金山湾沉积物中氯化汞的好气和厌气甲基化的比较.....	(29)
5	河底沉积物运动汞的迁移过程的实验室研究.....	(34)
6	微生物作用下汞的甲基化.....	(39)
7	汞在自然界的分布和迁移——以河流为重点.....	(42)
8	芬兰佩扬奈湖沉积物中的汞.....	(46)
9	新墨西哥象山水库的水和沉积物中汞含量.....	(50)
10	汞从河床沉积物向淡水鱼体的转移.....	(54)
11	亚得里亚海及意大利中部河流、湖泊中鱼类及其它渔产品肌肉中的 总汞含量.....	(59)
12	海底废水排出口附近底栖生物的总汞和有机汞.....	(63)
13	氯化甲基汞与氯化汞对虹鳟鱼苗、鱼种的急性毒性.....	(68)
14	破坏天然水和污水中有机汞化合物的快速技术.....	(76)
15	有关环境的汞分析及其探讨.....	(79)
16	加拿大汞污染源及其污染途径.....	(89)
17	沿日本群岛海水中有有机汞和总汞的估测.....	(96)
18	日本汞污染的控制与水俣湾的治理.....	(102)
19	意大利山地河流汞污染的治理.....	(107)
20	汞的环境卫生评价标准.....	(109)

停产的氯碱厂下游河流水库系统 汞的行为和转移

Ralph R. Turner和 Steven E. Lindberg

摘 要

于1972年停产的一座氯碱厂所残存的汞在水中损耗导致下游水中、悬浮物及河底沉积物里汞含量上升。在旧址固体废物中的汞耗归因于可溶性汞的淋溶而近期已达~39公斤/年。靠近工厂旧址下游水与悬浮物中汞浓度比上游大二十倍,这是具有代表性的。紧挨厂址下游河底沉积物的粉砂质粘土中汞含量相当于上游同类沉积物的二百倍。在工厂下游水体中汞浓度的现场观测值和用一种稀释模式求出的值都表明汞浓度作为距离的函数而迅速减少,这部分原因是由于稀释造成的,而观测值减少60%与非稀释过程有关。

就环境学角度来看,氯碱工业的重要方向是完全消除汞的排放。尽管减少了汞的排放,受影响的水生生态系统的自然恢复,也不可能迅速和完全(1—6),这多半是由于改变工艺前所产生工业废弃物的渗漏以及受污染的河底沉积物所致。本文叙述停产的氯碱厂继续受其污染的河流——水库系统中汞的分布的研究,其任务是测定残存废物的汞耗,下游废物中汞的分布以及分布的变动过程。至于与此有关的其他详情,请参见 Van HOOK等人的著作(7)。

研究地址 化工联合企业,包括一座氯

碱厂(水银法)和氨法苏打工厂的旧址,位于弗吉尼亚州西南部的哈尔顿(Holston)河北岔口岸上(NFHR)。NFHR 是一条快流山溪,它发源于厂址上方~77公里外,绕行西南133公里穿过田野与田纳西州金斯波特的Holston河南岔口汇合。之后,该Holston主河道,又流过50公里而入切罗基湖——由田纳西流域当局修建于1942年,面积为12,260公顷的水库。

该NFHR,在大面积的粗岩基上且有广阔浅滩和池塘的特点。工厂旧址上游日平均流量为 $8.5\text{米}^3/\text{秒}$ (排水截面575平方公里)。与南岔口汇流附近的下游,日平均流量为 $25.4\text{米}^3/\text{秒}$ (排水截面1740平方公里)(8)。

在工厂旧址有两个大的(44公顷)无衬里沉淀池被用于净化氨法苏打,氢氧化钠和氯化过程所产生的废物,其中绝大多数的固体废物是该氯碱厂产生的。建于1952年,年设计能力为81,000吨(9)的氯气厂于1972年6月关闭。该沉淀池紧挨着陡峭的堤坝后面NFHR,被炉灰和碳酸钙废渣填满。估算其沉淀池中固体废物的总量为 $\sim 6 \times 10^6\text{米}^3$ 。该池高踞于NFHR之上,相邻山脊之侧,通过直接降雨和山脊的径流,有利于废物中可溶成分的淋溶。该池从表层泄放,而中层,用阀门装置、瓦、铁管和塑料管所组成的排水设备通过坝趾直接入河。

方法和材料 这里报告的结果以1975年2月和1976年1月之间所收集的样品为基准。沿河流——水库系统的采样点,选在氯碱厂旧址的上游和下游,以河流公里数(RK)记之。在其他地方,水样的收集、处理和分析程序完全是粗略的(7),并且基本上遵循已通用的方法(10—12)。收集沉积物的方法随水深和预定的样品类型而决定,或用手、或用Ekman 控泥机或活塞钻取样。一般仅取粉质的和含粘土的沉积物,以便保持质地均一,从而消除粒度对测定汞浓度的影响。在个别场合下,在汞分析以前,要通过湿筛子从整个沉积物中除去较粗颗粒($>44\mu$ 直径)。

沉积物和废物颗粒的消化,遵照菲尔曼(Feldman)(11)所定的程序。使用无破坏性的 γ 射线光谱分析法(15, 16)来测定湖沉积物中铯 137 活度。

结果和讨论

源地区研究 仍残留在厂址的固体废物的化学分析和X射线衍射分析指出主要成分是Ca, Cl, Mg和Na。而最显著的结晶相是方解石。来自沉淀池的自然淋溶液是碱性的(pH—12),主要是由氯化物和钠、钙的氢氧化物所组成的。

从一个沉淀池取来的2米长的一个沉积物样(分析结果表明)总汞含量作为深度的函数是变化很大的(从4.4到350微克/克)。然而,该“芯样”上部1米的平均汞含量(198 ± 78 微克/克)(t -检验, $P \geq 0.001$)比下部1米平均汞含量(51 ± 38 微克/克)高得多。就整体而言,假如此分布是代表沉淀池的特征,则可能会反映出工厂生产的最后年份中供含汞废物处理用的沉淀池使用增多了。

在固体废物中鉴别汞的化学形态的尝试是没有结果的。然而,与废物共存的汞的挥发

度作为温度的函数的研究,假定废物中的汞至少部分地以元素形态存在,我们在另外地方(17)作了报导。此外,使用pH3.8天然雨水对固体废物分步萃取表明,在废物中不大于全部废物的5%和不大于总汞的2%是可溶的。

在管道排水口所观察到的总汞浓度和从两个沉淀池(池1淋溶液 $\bar{X} = 68\mu\text{gHg/L}$, 变幅 = $11 - 230\mu\text{gHg/L}$, $N = 15$; 池2淋溶液, $\bar{X} = 1.8\mu\text{gHg/L}$, 变幅 = $0.1 - 7.4\mu\text{gHg/L}$, $N = 8$)所观察到的渗漏液总汞浓度表示仅有其中的一个池是主要汞源,而最高汞泄漏量($8 - 50\text{g/天}$)是与两个池表面和接受下层渗漏液的管道排水口有关。根据热力学平衡原理(18, 19),在淋溶液的pH和氯化物的含量高时,非常有利于汞作为氢氧化物络合物和含氯络合物的形态象溶解了的汞一样溶解到淋溶液中。

从该沉淀池泄入邻近河里的汞的数量,已经预先用直接测定法和质量平衡计算(17)作了估算。由处理池旧址经水管道,汞的净排放量随前述的条件和当时雨量而定,其值在26至350g/天之间变化,较高排放量与坡面径流条件有关。它可以同当工厂还在生产的某一天(1970、8、12)所记录的(20)汞的入河量为260g/天相比较。1973年8月到1974年9月期间,估算每年由处理旧址随水流出的汞有 $39 \pm 2\text{kg}$ (预测总数 $\pm$ 估算出预测流出量总数的标准误差)。(17)

使用从废物池之一(在池1的固体废物中 $\bar{X} \sim 100\mu\text{g/gHg}$)所采集的芯样的分析数据能估算仍留在废物池中汞的最低量值。因此若假定废物密度为 2.0g/cm^3 利用该池的表面面积 $2.9 \times 10^5\text{m}^2$ (占两池总表面面积的66%)对该池上层2m的总汞负荷推定值可以计算出来。假如此处的汞含量确实平均为 $100\mu\text{g/g}$,则该池上层2m的总汞负荷为 $\sim 9 \times 10^4\text{kg}$ 。应用此数值和从废物池每年流出的汞量,可以预言在没有消除措施的情况下

在 NFHR 上汞污染会继续存在。

河流系统中汞的分布和行为

研究表明紧挨厂址下游河水中测得的总汞浓度平均为 $0.15\mu\text{g/L}$ ，而其上游总汞浓度平均为 $0.008\mu\text{g/L}$ （表 1）。实质上，厂址上游河水中所有的汞都呈颗粒形态，而下游水体里汞约有 $\frac{1}{3}$ ($22 \pm 16\%$) 呈现溶解形态。

这同废物沉积池的自然渗漏物内汞的溶解度相一致。在下游悬浮物和河底沉积物中汞含量（分别为 $\bar{X} 7.6$ 和 $19.3\mu\text{g/g}$ ）与上游（分别为 $\bar{X} = 0.41$ 和 $0.13\mu\text{g/g}$ ）比较有显著增加。虽然自 1972 年以来已经不生产氯，但在水中、悬浮物中所观察到的总汞浓度增加廿倍，表明工厂附近继续存在大量汞耗。在河底沉积物中汞含量增加二百倍，表明紧挨着废物堆放场地的下游受汞污染的固体颗粒存在局部沉淀作用。因为来自废物堆放场的自然渗漏物中并不含有颗粒形态的汞，而紧挨着废物堆放场下游的汞却大多以颗粒形态存在，这种情况说明，当渗漏物与河水混合时，溶解的汞迅速吸附到悬浮物上。正如许多其他人所报导的（14, 21—23）那样，鉴于在溶液中汞对于自然悬浮物质的强烈亲合力，此迅速相移是预料之中的。

假定由废物处理区每年估算待耗损的所有汞（39 公斤/年）为悬浮物所迅速吸收。计算出在紧挨汞源下游悬浮物中汞的含量，是具有重要意义的。我们估算通过工厂旧址每年悬浮物流出总量是 $\sim 1.3 \times 10^7 \text{kg}$ （已给出加权平均悬浮物浓度 50mg/L 和每年平均河流流量 $2.6 \times 10^8 \text{m}^3$ ）。如果每年汞耗在悬浮物上均匀地分配，则在悬浮物上汞含量为 $2.8\mu\text{g/g}$ 左右。此值低于（表 1）所观察到的平均值的 $\frac{1}{2}$ 。因此，我们认为在枯水期

NFHR 的悬浮物被汞污染达到较高水平，因为由于下游废物淋溶液的影响相应地使水和悬浮物中汞值达最大。

已经证实，靠近工厂旧址下游悬浮物流出量和汞含量是逆相关的 ($r = -0.86$, $P > 0.05$)。其变化曲线（图 1）表明，该关系不是线性的。显然，悬浮物上汞的含量随水位降落期流量的减少而相应增加，亦即随汞污染源影响加大而相应增加。

在图 2 中，表示在 NFHR 长达 250km 以上的河段中水、悬浮物和河底沉积物中汞含量的变化。把从前氯碱厂的位置，记为“○”河流公里，在紧挨着厂址的下游即测得汞的峰值是应当注意的。从厂址到 40 河流公里左右下游浓度迅速下降，而再往下含量只是稍微变化。除上述外，绘于图 2 的数据是代表在河流水库系统中汞的简单概况（1975、8 月）调查的结果。如表 1 所指，紧挨厂址上游和下游河流各测点，大多数测点汞含量的变化都具有明显的瞬态变异性。

在某种程度上，河底沉积物必然要累计水体和悬浮物中汞含量的变化，因而可以代表给定测点的平均情况。这样为进行比较，于图 2c 上，画出了从前（1973—1974）此河流系统河底沉积物中有关汞的研究结果。总的说来，在河底沉积物中汞的这些分布作为河流公里的函数是相似的。但是，在氯碱厂下游河底沉积物中汞含量的观察结果比早先报导过的稍微低些，也许反映出自工厂关闭以来，由于河流系统含有较高的汞的沉积物逐渐流失造成的。再继续取样进行研究，以确证此可能性看来是可行的。

表 1 在研究期，紧挨氯碱厂旧址上游和下游水中，悬浮物和河底沉积物汞浓度的平均值 ($\bar{X}$) 和标准偏差 (SD)

水		悬 浮 物	河底沉积物
总 汞 ($\mu\text{g/L}$)	溶 解 汞 ($\mu\text{g/L}$)	Hg^a ($\mu\text{g/g}$)	Hg^b ($\mu\text{g/g}$)

上游—2.7km

$\bar{X}$	0.008	<0.001	0.41	0.13
SD	0.004	...	0.17	0.03
N	10	9	7	7

下游3.1—6.4km

$\bar{X}$	0.15	0.05	7.6	19.3
SD	0.05	0.02	3.8	1.2
N	11	11	10	3

a. 按颗粒汞浓度 ($\mu\text{g/L}$) 与总悬浮物浓度 (mg/L) 之比值计算

b. 仅指粉砂粘土部分

图1厂址以下

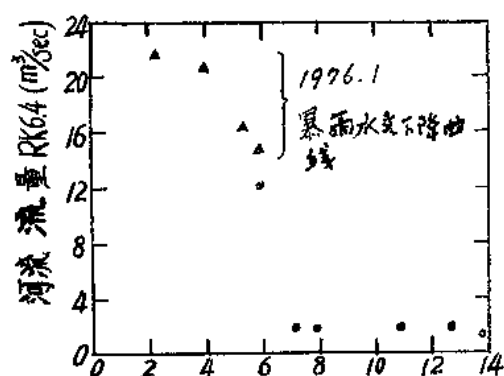


图1 悬浮物质的汞 ($\mu\text{gHg/g}$)

3.1~4.4km河流悬浮物汞含量与NFHR流量之间的关系

实心点: 1975年5~8月取样

水中总汞稀释模式 用简单稀释模式可描述水中总汞在下游的分布, 因为该厂址对NFHR来说代表一个汞的强点源。源的下游水体中总汞的浓度主要应由稀释、沉积作用, 蒸气同大气的交换以及同河底沉积物的交换来控制。所有这些过程通常将引起下游汞浓度减少。我们仅仅对稀释效应能做出较有充分根据的定量估计。给定一个稳态条件的假设, 包括恒定源强度, 其下游不随时间而变的迁移率及完全物理混合, 利用排水截面的相应增加作为测点河流流量增加的指标,

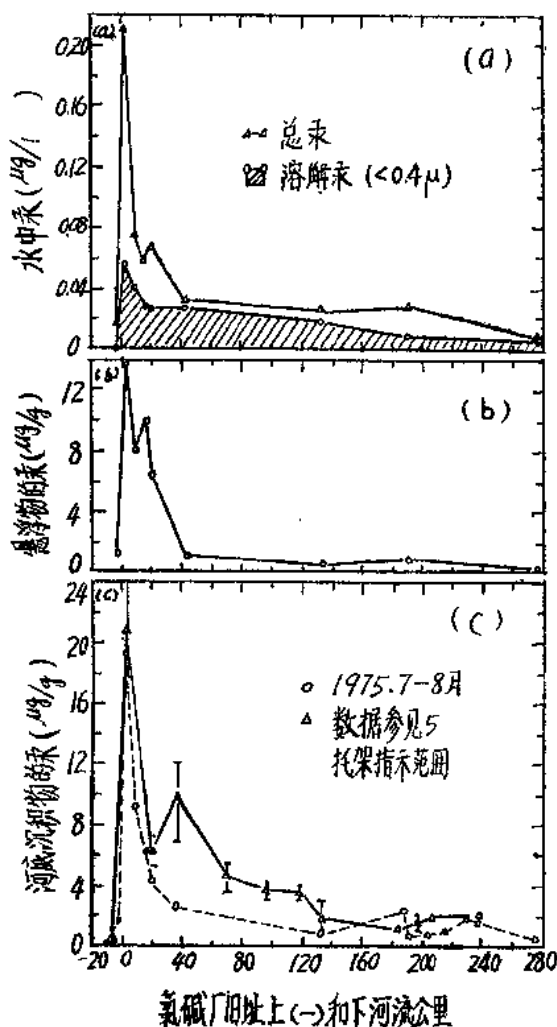


图2 (a) 河流水体中溶解汞和总汞在下游分布
(b) 河流悬浮物的总汞
(c) 河底沉积物粉砂质粘土中总汞

则在任何下游点汞浓度的稀释效应能估计出来。稳态条件的假定, 仅仅在短时间间隔里 (以日计) 有可能成立, 在此时间间隔内河流流量和源强度都不会迅速变化。若只考虑稀释时, 在排水截面下游A上, 汞浓度C将是

$$C = \frac{A_s C_s + (A - A_s) C_b}{A}$$

式中, A_s 是污染源下游充分混合的测

点的排水截面； C_s 是 A_s 的汞浓度， C_0 是该截面汞相对背景浓度（这里取 $0.008\mu\text{g/L}$ ，见表 1）。

该方程式基本上表明一个强点源下游汞浓度减少量是排水截面增加量和未被污染的支流汞的浓度的函数，此支流使得排水截面增加。该方程式是由简单质量平衡原理得出的，正象 O'Connor⁽²⁴⁾ 所概述的那样，当河流量与排水截面成正比例时，最为适用。NFHR 上两个河流测点（分别在 -2.7 和 119 河流公里）的排水截面分别为：575 和 1740km^2 ，水文资料表明，这两个测点日平均流量相差倍数（2.99 倍），几乎和两处排水截面之比（3.03）相等。因此，上述方程式在 -2.7 和 119 河流公里之间可认为是适用的。

应用排水截面和河流公里长度之间的关系以及紧挨厂址之下五个不同地点（三个出自早先的研究，参考 5）所测定的汞浓度，用稀释效应可求出工厂下游汞浓度的推算值。总汞浓度的观测值和推算值的比较作为从污染源算起的距离的函数（以丰，枯水量作代表说明于图 3），显示出下游汞浓度由初始值迅速减少一个相当大的百分数（即 $>40\%$ ），此现象仅用稀释就可解释。该模式并不预示浓度随下游距离均匀变化，因为在 NFHR 同支流的每个汇合点上排水截面都逐一增加。在厂址 20 公里范围内有三个支流引起排水截面增加，并因此使河流流量增加 1.3 倍。在厂址下游 20 公里内测定的汞浓度减少到 1.3（图 3，上）和 3.1 倍（图 3，下）之间。显然，在丰水期所做的现场观测与稀释模式，两者结果非常一致（图 3，上），这点提示我们，除稀释之处，其他有关过程取决于流动条件。由此可以得出结论，丰水期（该时扩散最大）沿该河流两点间一定量的水所通过的时间减少了，由于沉淀作用引起水体汞损耗的机会及其他与时间有关的过程也将随之减少。因而，稀释模式推测下

游汞浓度的准确性在较高流量下比之低流量下更为令人满意。

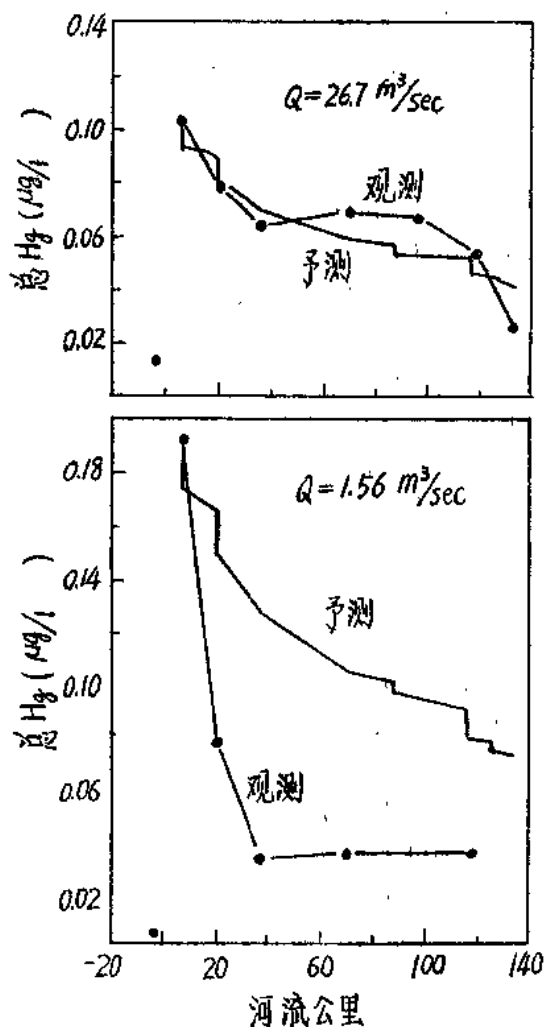


图 3，在高、低流量条件 Q 下，应用稀释模式计算在下游水中总汞的预测浓度与现场实地观测值的比较

水库沉积物中汞的分布 氯碱厂旧址下游汞主要与河流悬浮物质相结合，这一点告诉我们，Holston 河 188 河流公里处的一个大蓄水库即切罗基湖已是而且继续是一个汞的大沉淀潭。此湖沉积物表层的粉砂粘土中含汞范围从 0.47 到 $2.40\mu\text{g/g}$ ，在 Holston 河入口附近浓度最高，而在湖水流出口附近浓度最低。因此，在工厂旧址以下特征环境

中河流沉积物表层上汞浓度的衰减梯度对整个湖都适用。

为求得湖内沉积物中汞的含量自然本底值,在湖外围接受沉积物的两个半分离河湾中,即主要从相邻的未受污染的支流,收集并补充了沉淀物试样。这些沉积物的粉砂粘土部分含有 $0.14-0.29\mu\text{gHg/g}$,即是粒度相近的湖中间的沉淀物含汞量的五分之一,且与在 NFHR 上的厂址上游河内沉积物的粉砂粘土部分所观测的含汞量大致是同一水平。Shacklette 等人 (25) 给定 $0.147\mu\text{gHg/g}$ 作为合众国东部地区未受污染的土质和其他地表物质的平均汞含量。因此,在没有人把汞排入切罗基湖时,除有机物质⁽²⁶⁻²⁸⁾的含量高可为一个因素外,我们可以推断沉积物的汞含量不会超过 $0.15\mu\text{gHg/g}$ 左右。

从切罗基湖两端(RK230 和 RK277)粘土沉积物试样中汞的分布看,说明湖中人为造成的汞的负荷随时间而显著变化(图 4)。虽然来自湖区的试样,在水的深度和距离河流主要入口处上形成鲜明对比,而汞含量的分布却具有一些相似特征,即在现有的(1976)沉积物表面以下 20—25cm 处呈现最高含量而近期沉淀的沉积物有一种下降趋势。铯-137 活度分布用来近似的指示出沉积物沉淀顺序^(15, 16), 1963 年发生了铯-137 的大气微粒沉降的高峰,从而沉积于湖中。在 277 河流公里处的一个试样中发现铯-137 活性峰值的清晰的轮廓,它提供了指示沉积作用的确切年代的顺序。由 277 河流公里处取的这个试样在 20—25cm 处铯-137 峰值活度的出现,指示出沉积作用的平均速率自从 1963 年以来是 $\sim 1.9\text{cm/年}$ 。在 266 河流公里处沉积物总厚度 ($\sim 50\text{cm}$) 范围内依此变化率推算出,最早的沉积物沉积年代先于在 NFHR 上建立的氯碱厂。很明显,这些最早的沉积物只有汞的自然本底值。

把沉积速率的估算应用于 277 河流公里处的试样中汞的分布,并假定没有显著的含

汞沉积物的重新沉积的再分布(例如通过扩散,物理混合),同时假定每年沉积速率是个常数,则大约在 1958 年出现汞的峰值含量。但是子样品以 5cm 为间距,在此间距内显然能造成 2 至 3 年的误差。这里我们没有说明为什么在 277 河流公里处于廿世纪五十年代后期汞的沉积一定比其他时期高。当然,在氯碱厂生产之前,那是与汞的流失完全无关的。

230 河流公里处的试样中汞的分布与铯-137 活度分布是难于解释的。随试样深度,铯-137 活度有增加趋势,且在底部 (40—45cm) 呈现最大铯-137 活度,这是由于 60cm 长的试样不足以完全穿透在铯-137 最大沉降期 (1959—1963)⁽²⁹⁾ 所沉积的沉积物层。此结论是与我们推测在接近 Holston 河入湖处沉积速率较高是一致的。因此,在 230 河流公里处平均沉积速率应约为 3.5cm/年 ,说明 1963 年沉积物埋层在沉积物层 40—45cm 处。此沉积速率,若自 1963 年以来是均匀的,则可假定在 20—25cm 处含汞层峰值大约是在 1970 年沉淀的,因此在年代顺序上与 277 河流公里试样中峰值是没有联系的。在 20—25cm 范围的高汞层沉积的精确日期,其峰值必然在氯碱厂接近生产结束发生的,因为此后含量均匀地迅速衰

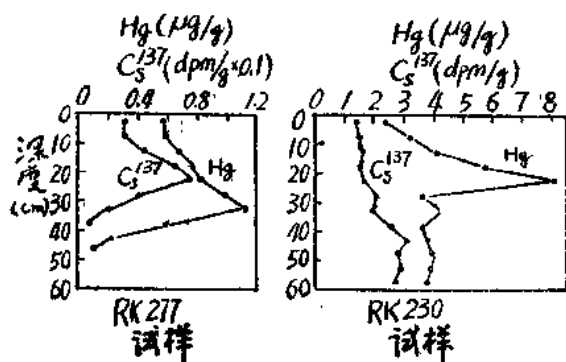


图 4, 切罗基湖 (湖中间 RK230; 湖水出口 RK277) 沉积物试样中总汞和铯 137 的分布

减。(8.1—2.4 $\mu\text{gHg/g}$)。且在此范围内, 低于峰值的那些含量值(3.6—4.2 $\mu\text{gHg/g}$)却始终高于本底值。

结 束 语

经廿年生产之后, 1972年关闭的氯碱厂, 汞继续从固体废物中淋溶。该废物拥有大约 $6 \times 10^6 \text{ m}^3$, 填满了靠近弗吉尼亚州西南部 Holston 河的北岔口的44公顷大的两个沉淀池。

沉淀池的固体废物中总汞含量作为深度的函数而有较大的变化, 在一个 2M 的试样内, 从 4.4 到 350 $\mu\text{g/g}$ 之间变化, 但是不大于此汞的 2% 是易溶的。该池自然淋溶的汞在 0.1 到 230 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 多半作为氢氧化物络合物和氯化物络合物以及溶解态的汞存在于淋溶液中。从这些沉淀池经无数次的渗漏, 流出的水中每天有26到350克汞流入相邻河中。最近估算总计 ~ 39 公斤/年。

靠近厂址下游水中 ($0.15 \pm 0.05 \mu\text{g/L}$) 和悬浮物中 ($7.6 \pm 3.8 \mu\text{g/L}$) 汞的浓度比其上游高廿倍是特征性的。靠近工厂旧址下游河底沉积物内粉砂粘土部分汞含量 ($19.3 \pm 1.3 \mu\text{g/g}$) 比其上游所收集的相似沉积物中高二百倍。下游河流水库系统长达 250 公里以上的水、悬浮物和河底沉积物中的汞含量变化指出, 在厂址以下 ~ 40 公里内迅速减少, 随后变化就小了。现场观测和一种简单稀释模式的应用表明水中总汞浓度作为工厂以下距离的函数而迅速减少, 能部分地用稀释来说明。但观测值最多减至60%, 这显然与非稀释过程有关。因为该稀释模式在较高流量时能很成功的推测下游汞浓度, 从而得出这样的结论, 即在低流量下非稀释过程更为重要。下游一个大水库的表层沉积物的粉砂粘土部分中汞含量从 0.47 到 2.40 $\mu\text{g/g}$, 这个水库看来似乎是工厂生产时排出的汞的一个重要蓄集池。在没有人为输入的情况下, 估计此水

库沉积物中汞的本底值为 $\sim 0.15 \mu\text{g/g}$ 。从该水库沉积物取得的试样中, 汞的分布表明, 自氯碱厂关闭以来, 汞耗已随时间而减少。由试样中铍—137 活度分布推断水库中汞沉淀的年代顺序, 指出上游氯碱厂多半在前期生产和接近停产时, 输入到水库中的汞是最高的。

综合此研究的结果证明, 从前遭受一座氯碱厂大量排汞污染的一个河流水库系统的恢复是很缓慢的而且决不是完全的。堆集于工厂旧址上为汞所污染了的固体废物中的汞继续流失是和此缓慢地恢复相关的。

参 考 文 献

(1) Nakanishi, J., "The cause and Channels of Mercury Pollution in Western Ontario", Appendix 1 in: Buffa, L. Report Eps 3-WP-76-7. PP 43—52, Environment Canada, 1976.

(2) Armstrong, F.A.J., Hamilton, A.L., in "Trace Metals and Metal-Organic Interactions", P.C. Singer, Ed., PP131—55, 1974.

(3) Annett, C. S., D' Itri, F. M., Ford, J.R., Prince, H.H., J. Environ. Qual., 4, 219—22 (1975)

(4) Bailey, D.S., "The Occurrence of Mercury in the Fish and Sediment of the North Fork of the Holston River 1970—1972", Va. State water control Bd., Basic Data Bull. 41, 62pp, 1974.

(5) Hildebrand, S.C., Andren, A.W., Huckabee, J.W., in "Toxicity to Biota of Metal Forms in Natural waters", Proc. of Int. Joint Commission on Great Lakes Research, R.W. Andrew, P.V. Hodson, and D. E. KonaseWich, Eds., PP211—32, Duluth, Minn., 1976.

(6) Toole, T.W., Ruane, R.J., "Evaluation of the Mercury Monitoring Program—The North Fork Holston River", Report:

EWQ-76-2, 33 PP, Tenu. Valley Authority, 1976.

(7) Van Hook, R.I., Hildebrand, S.G., Huckabee, J.W., Lindberg, S.E., Turner, R.R., Lund, J.R., "Biogeochemistry of Mercury in a River-Reservoir System: Impact of an Inactive Chloralkali Plant on the Holston River-Cherokee Lake", ORNL/TM-6141, Oak Ridge National Lab, Oak Ridge, Tenn., 1978.

(8) U. S. Geol. Survey, Water Resources Data for Virginia, 1975.

(9) "Congressional Record", Hearings on "Effects of Mercury on Man and the Environment", Part 2, July 29, 30, 1970, Serial No. 91-73, Appendix 3, PP 121-2, 1970.

(10) Hatch, W.R., Ott, W.L., Anal. Chem., 40, 2085-7 (1968).

(11) Feldman, C., *ibid*, 46, 1606-09 (1974).

(12) Amer. Pub. Health Assoc., "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 874 PP, APHA, Washington, D.C., 1971.

(13) Thomas, R.L., Can. J. Earth Sci., 10, 636-50 (1972).

(14) Cranston, R.E., Buckley, D. E., Environ. Sci Technol. 6, 274-8 (1972).

(15) Ritchie, J.C., McHenry, J.R., Gill, A.C., Limnol. Oceanogr., 18, 254-63 (1973).

(16) Pennington, W., Cambray, R.S., Fisher, E.M., Nature, 242, 324-6 (1973).

(17) Lindberg, S. E., Turner, R.R. *ibid*, 268, 133-6 (1977).

(18) Hem, J.D., U. S. Geological Survey Prof. Paper 713, 19-24, 1970.

(19) Hahn, H.C.H., Kroontje, W., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37, 838-43 (1973).

(20) U.S. Dept. Interior, News Release, 6 PP, Sept. 16, 1970.

(21) Lindberg, S.E., Andren, A.W., Harriss, R.C., "Geochemistry of Mercury in the Estuarine Environment", in "Estuarine Research", L.E. Cronin, Ed., Vol I, Academic Press, New York, N.Y., 1975.

(22) deGroot, A.J., deGoeij, J.I.M., Zegers, C., Geol. Mijnbouw, 50, 393-8 (1971).

(23) Hannan, P.J., Thompson, N.P., J. Water Pollut. Control Fed., 49, 842-7 (1977).

(24) O'Connor, D.J., Water Resources Res., 12, 279-94 (1976).

(25) Shacklette, H.T., Boerngen, J. G., Turner, R.I., U.S. Geol. Surv. Circ. 614, 5 PP, 1971.

(26) Lindberg, S.E., Harriss, R.C., Environ. Sci. Technol., 8, 459-62 (1974).

(27) Andersson, A.A., Grudforbattning, 28, 95-105 (1967).

(28) Kennedy, E.J., Ruch, R.R., Shimp, N. F., "Distribution of Mercury in Unconsolidated Sediments from Southern Lake Michigan", 111. State Geol. Survey, Environ. Geol. Note No. 44, 1971.

(29) Robbins, J.A., Edgington, D.N., Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 285-304 (1975).

任务 译自《Environmental Science & Technology》Vol. 12 No. 8, 1978

帕 洛 斯 弗 迪 斯 沉 积 物 中 汞 的 地 球 化 学

Robert P. Eganhouse, David R.
young Joseph N. Johnson

(摘要) 对受到帕洛斯弗迪斯大陆架上海底主要废水排出口影响的沉积物进行了总汞和有机汞分析。此外,还进行了化学浸提研究,以确定沉积物中汞的相分配。1972~1975年间,表面沉积物中总汞浓度统计有明显下降的趋势,可能是多种因素形成的,其中包括污水颗粒排放量的减少。在排出口附近的沉积物中有机汞值达到 $21.3\mu\text{g}/\text{kg}$ (干重),相当于总汞含量的2%。然而,在紧靠排出口的富含硫化物的沉积物中,则含有低量的或未检出的有机汞。这些沉积物中,大部分汞固定在难熔相中。虽然离开排出口,与有机物结合的汞显著增加。但在大部分被污染的沉积物中,汞似乎是被聚集在难熔相中。因此,这种形态的汞很难被当地海洋生物的细胞组织吸收。

由于向海底排放废水的结果,在加利福尼亚州南部一些沿岸地区受到干扰,这在许多文献上有所记载。特别是帕洛斯弗迪斯半岛附近洛杉矶郡下水道排出口系统周围的沉积物已经成为有关污水中的有机碳和重金属最终归宿的某些研究项目(5~7)。因此,我们要了解该地区痕量金属的地球化学循环的状况,主要是以大量沉积物的性质为根据的。很显然,对于重金属情况的完全了解,取决于各个污水成分(及其自然的相似物)在沉积前、沉积过程中和沉积后的详细资料。预期时间上的变化,同样也起重要作用。只要得到这种性质的资料,便可用来估价海洋动物受人为废弃物影响而可能发生的潜在性危害。该研究的目的是论述帕洛斯弗迪斯沉积物中汞的地球化学特点,从而评价该地区海洋

生物的使用价值。

研究区域

帕洛斯弗迪斯大陆架的污水带入的颗粒和有关的污染物的分布,无疑受当地主要水文条件的影响。图1说明这一地区总汞的分布。这些等值线表示所有主要污水成分的分布(8),自1972年以来其一般特点无显著变化。表面沉积物高浓度区,向排出口的西北部明显扩展,大致沿60米等深线集中,这是由于该区域向北流的潜水径流引起的(8)。就汞而论,在这些沉积物上部20厘米范围内甚至一直到20~30厘米处,浓度比较高($>5\text{mg}/\text{kg}$ (干重)),而其本底值为 $0.05\text{mg}/\text{kg}$ (干重)。young等人(9)估计在

这些沉积物上部30厘米厚的沉积层中大约积累4吨人为汞。

1972~1975年期间,观察到帕洛斯弗迪斯大陆架沉积物特征的某些明显变化。作为常规监测活动的一部分,洛杉矶郡环境卫生区海洋监测组(LACSD—OMG),1972年以来,在40个采样点表面沉积物的孔隙水中测定 H_2S 、臭味、 Eh 、 ΣS^{2-} 和 $PH(10)$ 。数据证明,硫化氢的范围逐步缩小,1972年面积为16平方公里,至1975年缩小到排出口附近一个不足2平方公里的狭小地区。同一时期,污水处理厂安装了辅助设备,大大减少了污水的颗粒排放量。孔隙水的分析,表明大多数地区氧化还原电位增加,而硫化物离子活度减少,证实了该硫化物范围的主要变化。以前模拟研究(6)指出:在这些沉积物中金属的浓度以及迁移率可能与嫌气区域的存在有关。因此,我们推测汞的浓度由于迁移作用而随 H_2S 范围的缩小发生变化。

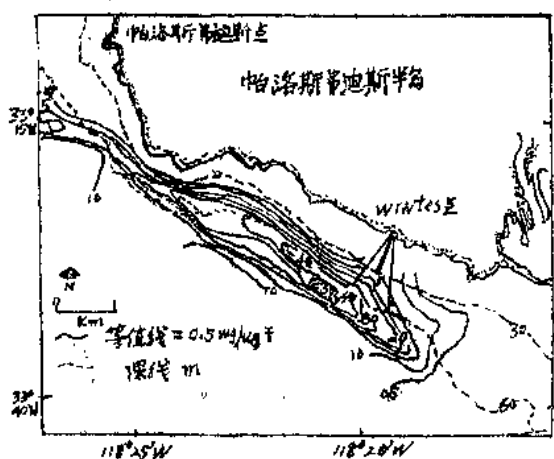


图1. 帕洛斯弗迪斯表面沉积物中总汞的分布, 1975年9月

试 验

样品采集 1972、1973和1975年采集沉积物的采样点位置如图2所示。

1972年6月22日采集的 Phleger 样蕊,

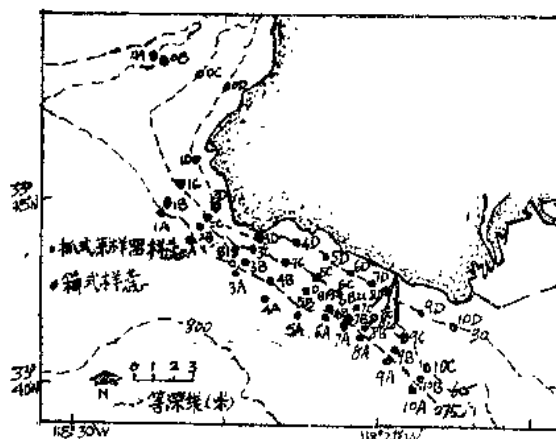


图2. 帕洛斯弗迪斯半岛沉积物采样点位置图

立即加以密封和冷冻。对每隔2厘米的样蕊进行总汞分析,这里所提供的结果是样蕊上层4厘米的平均值。1973年9月5日,洛杉矶郡环境卫生区海洋监测组(LACSD—OMG)在40个采样点,使用Shipek抓式采样器,采集表面沉积物。取上层4厘米沉积物并快速冻结。然后,分析均匀混合的沉积物的子样品的总汞含量。1975年9月9日~9月16日调查期间,在40个采样点的每一个采样点使用抓式采样器采集4个样品。由每个采集的样品中心从上面取2厘米,并组成二个混合样。尽快在若干聚苯乙烯小瓶中使这些混合样充分均匀并冷冻。为确保汞的储存损失减至最小,样品送至实验室后,应尽快测定冷冻沉积物中的总有机汞和总汞。1974年5月,在1C、4C、5C和6C采样点大约3米以上的沉积物中,用装有特殊设计的玻璃纤维收集器,聚积下来的颗粒。两星期后,用0.45μMillipore过滤器对收集的颗粒物质过滤,并作总汞分析。

分 析

关于分析技术的概述,在别处已做了有

更为详细的讨论⁽¹¹⁾。用 0.3~0.6 克湿的或冻结的沉积物于王水中消化萃取总汞并用 Hatch 和 Ott (12) 所介绍的无焰原子吸收法 (FAA) 进行分析。用带有双室的 LDO 型 1235 测汞仪测定元素汞。报告的全部结果按干重计算; 并求出每个样品的干/湿比。向沉积物中加入 26、53 和 106ng $HgCl_2$ 时, 总汞的回收率分别为 77.2%、94.1% 和 103.1%。所得值 $0.172 \pm 0.009 mg/kg$ (干重) 对于国家标准局 (NBS) 的标准果叶 (#157) 来说是可以的, 该标准规定合格浓度为 $0.155 \pm 0.015 mg/kg$ (干重)。根据帕洛斯弗迪斯沉积物同样样品的分析变动系数是 6%。

用 Bisogni 和 Lawrence 提出的并经改进的方法, 测定总有机汞。沉积物中分别加入 25ng、63ng 和 127ng $MeHgCl$, 测定回收率。有机汞的回收率分别为 88.2%、99.2% 和 97.2%。分析精度(变动系数)优于 10%。

相分配实验, 包含使湿沉积物经过八次连续化学萃取的内容, 其步骤与 Walters 和 Wolery⁽¹⁴⁾、Gupta 和 Chen⁽¹⁵⁾使用的方法相似。表 1 说明了这个技术的梗概。最后滤液的消解过程如下: 将滤液移到一个装有 20ml 3:1 HNO_3/H_2SO_4 混合液的 250ml 烧瓶中, 加入 5ml 5% $KMnO_4$ 溶液并将烧瓶连结在高效能的回流冷凝器上。将消解混合物放在低档位电热板上加热 10 分钟后, 向每个烧瓶加入 0.1g $Na_2S_2O_8$ 。再加热 45 分钟并冷却至室温。用 10% 的盐酸羟胺 $NH_4OH \cdot HCl$ 溶液消除高锰酸钾, 之后, 用 FAA 法分析样品。按八步萃取方案累加汞和用王水简单消解回收总汞, 与帕洛斯弗迪斯沉积物 (7C 采样点) 同一样品作了比较。该萃取方案得到的值是 $4.80 \pm 0.64 mg/kg$ (干重), 相比之下, 用王水消解得到的值是 $4.36 mg/kg$ (干重)。

我们还注意研究了 7C 采样点沉积物中有机物质对萃取的影响。4 个均匀沉积物的

表 1 用于测定污水颗粒和排出口沉积物各化学相中汞分布的萃取方案

步骤	处	理	萃取相
1	用 100ml 重蒸馏水萃取 0.5~1.5g 湿沉积物(摇动 30 分钟), 然后离心, 用 GF/A 玻璃纤维过滤器过滤离心液消解滤出液并用 FAA 法分析。		水溶性汞
2	用 $1N MgCl_2$ 萃取残留物, 离心并直接用 FAA 法分析离心液		离子交
3	按步骤 1. 用 0.2N $NaOH$ 萃取		换汞 脑殖酸 和富里酸 结合汞和 络合汞
4	按步骤 1. 用 0.005N $NaOH$ 萃取		
5	按步骤 1. 用 0.005N CH_3COOH 萃取		有机硫 结合或络 合汞
6	残留物在 85℃ 用 3% H_2O_2 (调节 $PH=2$) 消解 2 小时, 用 100ml 重蒸馏水稀释消解物, 摇动、离心过滤。消解滤出液并用 FAA 法分析。		易氧化 有机硫 可溶性硫 化物、
7	残留物在 85℃ 用 30% H_2O_2 ($PH=2$) 消解 5 小时, 消解混合物按步骤 6 处理		剩余可 降解有机 物 一些 硫化物
8	残留物在 200℃ 用王水消解 2 小时消解物用重蒸馏水稀释, 并用 FAA 法分析。		剩余硫 化物和结 合汞

同样样品, 按指定的步骤淋溶。然后用重蒸馏水 (DDW) 漂洗残留物, 离心并干燥。对这些分离出的残留物和未处理的干样测定重量损失、有机碳和总碳 (表 II)。两个彼此独立的实验室所得分析结果十分一致。这些数据清楚地表明, 用 3% H_2O_2 消解之前, 总固体物质和有机碳仅有微量损失分别为 8% 和 3—15%。但在 30% H_2O_2 消解之后, 大约除去 35% 固体物质, 相当于氧化 75% 左右的有机碳。显然, 王水消解对剩余难熔有机碳没有氧化作用。进一步证实了这种观点, 即: 在王水消解步骤中, 汞的收率与有机物质的可氧化成份无关。相反, 它固定在沉积物的难熔相中。

使用 Leco 碳分析仪测定充分干燥的萃取残留物的总碳。用 HCl 酸化残留物以除去碳酸盐形态的碳后, 根据测得的总碳值算出有机碳值。样品在 550℃ 马弗炉中灼烧一小

表 II. 经过连续化学萃取之后, 7C 采样点沉积物的重量损耗、有机碳、有机碳去除百分比和碳酸盐碳

萃 取 步 骤	重量 损耗 (%)	有机碳(%)	有机碳去 除百分比 (%) ^a	碳酸 盐碳 (%)
未 处 理		10.0 ^b , 9.7 ^c		0.33
水 溶 解				
离子交换				
0.2N NaOH	8	9.17 ^b , 10.2 ^c	3—16	0.23
0.005N NaOH				
0.05N HOAC				
3% H ₂ O ₂	23	8.26 ^b	36	0.17
30% H ₂ O ₂	35	3.76 ^b 4.1 ^c	72—76	0.00
王 水	45	4.80 ^b 4.9 ^c	72—74	0.00

a. “有机碳去除”值根据重量损耗和有机碳分析计算的。

b. 由水生生物顾问 W.B. Bertucci, 进行分析。

c. 由洛杉矶加利福尼亚大学的 P. Elkins 分析的。

时并测定重量损失, 以此测定污水颗粒和沉积物中的总挥发性固体 (TVS) (16)

结 果

表面沉积物中的总汞 (1972—1975)

图 3 表明 1972 年、1973 年和 1975 年采集的表面沉积物总汞含量的资料。用 Wilcoxon 标记次序试验将数据组同下列结果相比。1972/1973 的数据组说明尽管使用不同采样技术, 并无统计性的显著差别。相反的, 1975/1973 相比较, 以 0.90 的平均浓度比 (在计算该值时删去一个异常高数据对), 在 92% 可信度上产生了统计性的显著差别。同样的, 1972 年和 1975 年之间 99% 可信度, 发现浓度之间统计性的显著差别。在这样情况下, 平均浓度比 (1975/1972) 为 0.84。汞浓度变化对位置来说并无固定趋势, 指出这点是重要的。

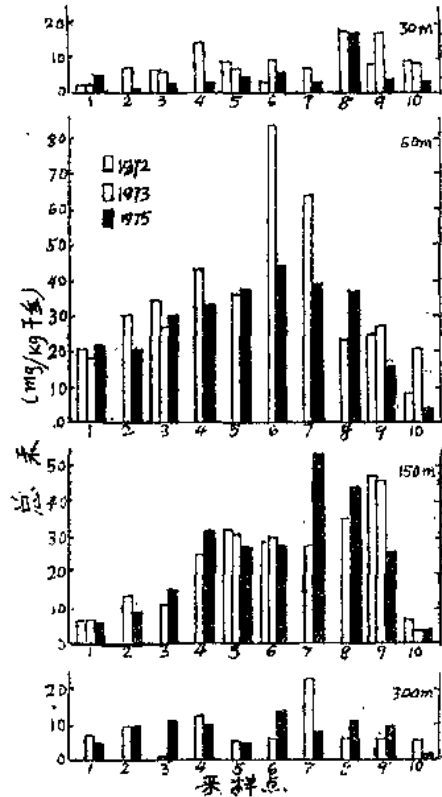


图 3. 帕洛斯弗迪斯大陆架表面沉积物中总汞浓度, 1972、1973、1975 年, 等深线为 30 米、60 米、150 米和 300 米的资料

帕洛斯弗迪斯沉积物中的有机汞。

在帕洛斯弗迪斯表面沉积物中, 总汞和有机汞的分布如图 4 所示。

由于排出口位于采样点 7C、8C 附近, 深度约为 60 米。由于污水随水流扩散使得总汞分布曲线几乎是对称的, 这是易于理解的。有机汞的分布, 由于它实质上是根据一种生化现象, 因而不是明确的。在深度为 30 米、150 米和 300 米时, 有机汞含量稳定在约为 0.005 mg/kg (干重)。沿靠近海岸 (30 米) 和近海 (300 米) 等值线的若干样品, 表明有机汞的含量低于检出值。由于在深水采样位置压力变化很大, 在采样时, 一些有机汞可能挥发了。然而, 靠近排出口深为 60

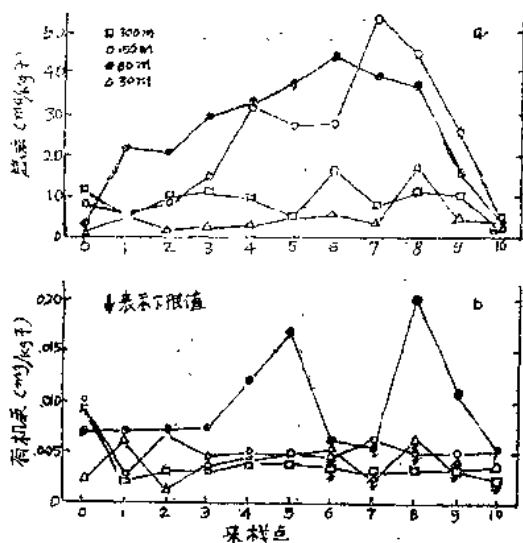


图 4. 帕洛斯弗迪斯大陆架在30米、60米、150米、和300米深处表面沉积物中的汞 (1975年9月)

a. 总汞;

b. 总有机汞、图中4b箭头表示有机汞含量在检出下限的样品, 有机汞的最大可能值。

米处, 有机汞浓度有显著上升。紧靠排出口处, 出现很低或未检出值。这点并非偶然, 因为, 这种降落趋势与残留的硫化物区域相吻合。在海洋环境中, 前人测定甲基汞显示微量, $0.14 \sim 0.19 \mu\text{g}/\text{kg}$ (干重) (17, 18)。事实上, 发现帕洛斯弗迪斯沉积物中甲基汞的最高浓度是相当高的 ($>20 \mu\text{g}/\text{kg}$ (干重))。

相分配的研究

目前研究, 完成了1975年沿60米等深线即沿海近海试样断面6采集的一整套沉积物样品和1976年采集的污水颗粒样品的萃取的研究。表Ⅲ表明连续萃取的分析结果。目前的注意仅局限于图5中60米等深面的图示。对于试验的全部样品来说, 水和 MgCl_2 萃取是无效的。说明无论是在可溶性分子形态中, 或是在可交换的离子形态中 (交换离子指的是

镁) 都不存在可检测量的汞。萃取的总汞, 有一小部分回收在有机酸中 (腐殖酸和富里酸), 通常百分比随离开排出口的距离增大而降低, 而7C采样点的污水颗粒和沉积物总汞值是低的或为零。当轻度氧化时 ($3\% \text{H}_2\text{O}_2$) 所产生的汞的百分比, 离排出口最远的采样点呈现最高值, 这个特点随接近排放点而迅速减少。强烈氧化作用, 看来主要影响取自中间采样点的那些沉积物。而取自采样点0、10及7的污水颗粒和沉积物, 在该相中的汞, 即使有也是少量的。应该注意采样点6C和7C在可氧化的有机相中汞的含量 (即: 在 $3\% \text{H}_2\text{O}_2$ 和 $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ 中浸提, 表Ⅲ), 以及“总有机汞”的浓度显著降低 (图4) 或不可检出。最有效的萃取是王水处理。除采样点3C结果异常外, 在污水与采样点7C的沉积物中, 汞的回收比例以难熔相中为最高。随着离排出口距离的增加。百分比以单调形式下降, 最低达到35%。

沿海/近海分布数据 (表Ⅲ) 说明: 汞主要集中在沉积物的难熔相中, 腐殖酸+富里酸只有很小的百分比。

讨 论

有关表面沉积物含汞量的资料表明, 1972~1975年间, 虽然汞下降的很少, 但统计上是显著的。1972~1975年间汞的下降也可以解释为由于采样技术不同造成的, 然而1972/1973年的结果否定了这一点。考虑到变化的数量, 以及明显缺乏采样地区和下降百分比之间的相关性, 我们暂且不去推敲下降的真实原因, 其中可能的原因是: 污水特性变化, 非污水的颗粒物沉积的增强, 由流水作用造成的污染的沉积物远离排出口的再悬浮和搬运, 以及沉积物中生物混合的增强, 汞由表面沉积物迁移到上复水水中, 或转移到底层沉积物中, 或者这些过程的某种程度的结合。