

## 武汉市葛店地区汞污染及其分布特征\*

王文涛 马振东\*\* 赵 宾 龚 敏

(中国地质大学地球科学学院, 武汉, 430074)

**摘 要** 对武汉市葛店地区的土壤、水体及沉积物进行了系统取样、测试. 结果表明: 该地区表层和底层土壤中汞的平均含量分别为  $0.314 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $0.181 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 分别是区域土壤汞背景值的 6 倍和 3.6 倍, 初步分析原因为污灌、大气汞的干、湿沉降和使用含汞农药; 水体汞含量平均值为  $1606.77 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ , 远远超过了国家地表水环境质量标准 (GHZB 1-1999) 中的 III 类水质标准 ( $\leq 100 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ), 且水体汞含量随距化工厂距离的增加而递减, 形态分析表明, 水体汞大部分以粒子态和溶解态存在, 活性汞只占很小一部分; 沉积物样品中汞的含量范围为  $2.450\text{--}8.630 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均值  $4.677 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 污染程度随距化工厂距离的增加而递减.

**关键词** 武汉市, 汞污染, 分布.

本文选择武汉市葛店地区 (葛店化工厂所在地) 作为汞污染的研究对象, 以便更好地阐明汞在这一地区的分布特征及形成原因, 为汞污染防治提供参考依据.

### 1 样品的采集和分析

以葛店化工厂为中心布置采样点, 葛店化工厂污染区布置 15 个土壤采样点 (S1—S15), 分别采集 0—20cm 耕作层和 20—40cm 犁底层土壤, 其中 S1 和 S2 采样点位于排往长江的一个暗排污渠附近, S3—S12 采样点在化工厂附近, S5 采样点离化工厂最近, S13—S15 采样点距离化工厂较远; 在化工厂排往梁子湖的排污渠两边采集 6 个耕作层土壤样品 (S16—S21), 在远离化工厂的非污染区采集 8 个耕作层土壤样品 (S22—S29) 作为对照. 每个样品在直径 50m 范围内选择 3—5 个小样混合而成, 样重 2kg. 水样采集于化工厂的 3 条排污渠, 其中排往梁子湖的排污渠采集了 7 个水样 (W1—W7), 沿着污水流向采集, W1 采集于排污口, 排往严东湖的排污渠采集 2 个水样 (W8 和 W9), 排往长江的暗排污渠采集 1 个水样 (W10). 水样现场采用  $0.22 \mu\text{m}$  的醋酸纤维素滤膜过滤, 过滤水盛入预先处理过的聚乙烯采样瓶, 同时按 5% 的比例立即加入经过亚沸蒸馏的  $12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  的 HCl, 密封保存. 除因长江水深, W10 采样点无法取得沉积物外, 其它均采集与之对应的沉积物样品 (SD1—SD9).

土壤和沉积物样品自然风干后采用四分法缩分, 玛瑙乳钵研磨, 然后过 160 目筛, 在中国地质大学地球化学中心实验室使用原子荧光光谱仪 (XGY-1011A) 和热释汞测量仪测定全量汞和热释汞; 水样冷冻保存, 在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室使用冷原子荧光测汞仪 (Tekran2500) 测定活性汞、粒子态汞、溶解态汞和全量汞<sup>[1-3]</sup>. 分析测定的精确度和准确度由国家标准参考样和重复样控制, 质量完全符合要求.

### 2 土壤中汞的分布特征

#### 2.1 土壤总汞含量的分析

由表 1 的偏度系数和峰度系数可知, 对于非污染区, 土壤汞服从正态分布, 平均值为  $0.050 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 可以作为该区域土壤汞的背景值.

污染区表层和底层土壤汞均服从对数正态分布, 反映了汞来源的多样性. 从表 1 和图 1 可以看出, 表层土壤汞含量为  $0.010\text{--}1.126 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均  $0.314 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 是该区域土壤汞背景值的 6 倍; 底层

2004 年 11 月 15 日收稿.

\* 中国地质大学 (武汉) “创新人才” 和中国地质大学 (武汉) 国家 “地质学” 理科基地班人才基金项目. \*\* 联系人: zhdma@cug.edu.cn.

土壤汞含量为  $0.006\text{--}0.477\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 平均  $0.181\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 是该区域土壤汞背景值的 3.6 倍。

在纵向上, 表层土壤汞含量明显高于底层, 这是由于表层土壤受到污灌和大气干湿沉降的作用, 并且表层土壤中的腐殖质等有机物质和一些粘土矿物颗粒胶体对汞有较强的吸附和累积作用, 进入土壤中的汞 95% 以上能迅速被土壤粘粒矿物和有机质 (腐殖质) 强烈吸持或固定<sup>[4]</sup>, 导致土壤中的汞向下迁移能力不大, 形成汞含量表层高于底层的现象。

表 1 葛店地区土壤汞含量统计特征值

Table 1 The statistical feature of concentrations of soil mercury in Gedian area

Hg	分布类型	偏度系数	峰度系数	最小值 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	最大值 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	均值 $\pm$ 标准差 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	二级标准 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	样品数	
污染区	表层	lgN	-1.020	0.800	0.010	1.126	$0.314 \pm 0.322$	1.000	15
	底层	lgN	0.980	0.660	0.006	0.477	$0.181 \pm 0.173$	1.000	15
非污染区	N	-0.722	-0.417	0.030	0.064	$0.050 \pm 0.013$	1.000	8	

注: N 为正态分布, lgN 为对数正态分布 (偏度系数和峰度系数为对数转换后的值)。

从图 1 可以看出, 在横向上, 表层和底层土壤汞的总体分布趋势是中间高两头低。S1 和 S2 采样点土壤中汞的含量为  $0.030\text{--}0.060\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 处于背景值附近, 表层和底层汞含量基本相等, 这是因为该采样点的土壤类型为潮土, 有机质含量不高, 对汞的固定能力较差, 并且其旁边的排污渠为一暗渠, 污灌程度较轻, 受人为因素的影响较小; S13, S14 和 S15 采样点土壤汞的含量也较低, 这是由于距离污染源葛店化工厂较远, 受其排出的含汞废气干湿沉降作用的影响较小, 并且基本无污灌现象, 污染较小; 但是在葛店化工厂附近的 S3—S12 采样点汞的浓度明显偏高, 其中距离污染源最近的 S5 采样点达到最高值  $1.126\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 已经超过了国家《土壤环境质量标准》(GB15618-1995) 中的二级标准限值  $1.000\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 其主要原因是附近葛店化工厂的影响。此外, 该区水稻田曾经大量使用含汞农药 (西力生和赛力散), 水稻土由于在人类生产活动的影响下, 有机质含量高, 丰富的有机碳和粘土矿物颗粒容易吸附汞<sup>[4,5]</sup>, 并且不易解析出来, 对汞的累积能力较强, 最终造成该地区形成以葛店化工厂为中心大面积的严重汞污染。

## 2.2 土壤热释汞含量的分析

土壤中的汞主要分为气态、有机结合态和无机结合态三种, 不同相态的汞具有不同的毒性, 也具有不同的热释温度值, 从而可以根据测定样品中汞的热释峰值温度和热释谱图特征来推断样品中汞存在的化合物的形式<sup>[5]</sup>。而在  $220^\circ\text{C}$  左右时主要为低温热态汞 ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ , 部分有机汞和硫化汞)<sup>[6]</sup>, 其中  $\text{HgCl}_2$  由于活性高, 易于被植物吸收, 因此, 具有较高的毒性。

鉴于  $\text{HgCl}_2$  的高活性和高毒性, 分别对葛店地区表层和底层土壤汞样品进行了热释峰温为  $220^\circ\text{C}$  (使用金丝捕汞管收集  $200\text{--}240^\circ\text{C}$  产生的汞气) 的热释汞实验。表层和底层土壤热释汞分别占全量汞的 10.33% 和 9.73%, 所占百分比基本相等, 由图 2 可见, 表层土壤中热释汞的含量明显高于底层, 尤其是在污染源附近的 S3—S13 采样点, 而 S1, S2, S14 和 S15 采样点表层和底层土壤的热释汞基本相等, 和土壤全汞含量具有相似分布规律。

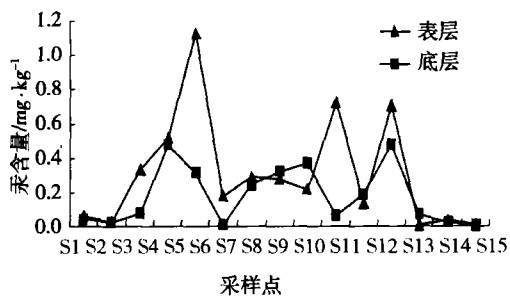


图 1 葛店地区土壤总汞含量分布图

Fig. 1 The distribution of soil mercury concentrations in Gedian area

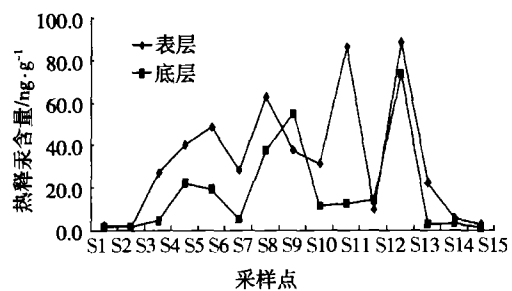


图 2 葛店地区土壤热释汞含量分布图

Fig. 2 The distribution of soil heat release mercury concentrations in Gedian area

### 2.3 排污渠不同垂直距离汞含量的分布

通过对葛店化工厂与第二条排污渠不同垂直距离采样点采集的表层土壤样品进行分析发现：土壤中汞的含量随排污渠垂直距离的增大而逐渐减少（表2），这与该排污渠污染水质对沿岸土壤长期渗透，以及底质中汞含量很高的沉积物，随着污水向地表迁移、运动等过程有关。

表 2 与排污渠垂直距离不同点位的土壤汞含量

Table 2 Soil mercury concentrations in different distance from the pollution ditch

采样点	S16	S17	S18	S19	S20	S21
与排污渠垂直距离/m	1500	1000	500	500	1000	1500
土壤汞含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.054	0.784	2.633	2.547	1.436	0.085

## 3 水体中汞的分布特征

### 3.1 水体中总汞含量的分布

水体样品中汞的含量范围为  $105.42\text{--}3067.18\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ，平均值为  $1606.77\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ，所有样品中汞的含量都没有超过国家污水综合排放标准（GB 8978-1996）中的最高允许排放浓度（ $50000\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ），但是全部超过了国家地表水环境质量标准（GHZB 1-1999）中 III 类水质的标准（ $\leq 100\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ），甚至有 6 个水样的汞含量超过了国家地表水环境质量标准（GHZB 1-1999）中 IV 类水质的标准（ $\leq 1000\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ）。而据研究<sup>[7]</sup>，贵州省万山汞矿周围水体的汞含量最高才  $585.8\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ，上个世纪，我国对蓟运河汞的污染作了大量的研究工作<sup>[8]</sup>，其水体汞的含量范围为  $230\text{--}12500\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ，可见葛店地区水体汞污染已经和汞污染严重的蓟运河相当，形势非常严峻。

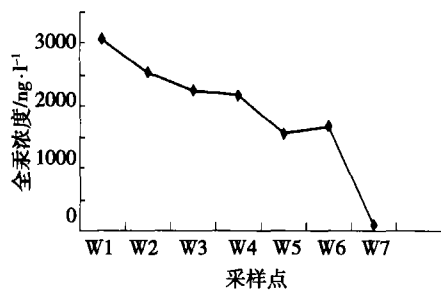


图 3 水体汞含量随距化工厂距离的变化

Fig. 3 Water mercury concentrations from the chemical plant

由图 3 可以看出，从 W1 到 W7 样品，随着与污染源葛店化工厂距离的增大，汞含量基本趋势是降低的，工厂废水排出后，有自然沉降的规律，距污染源愈近，汞浓度愈高。W1 采样点的浓度最高达到  $3067\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ，而到最后一个采样点迅速降低到  $102\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

### 3.2 水体中各种形态汞的分布

这里所说的汞的各种形态是指按照操作程序将天然水体中痕量汞划分为可溶性气态汞、活性汞和粒子态汞。这里以排往梁子湖的排污渠的 7 个样品（W1—W7）进行讨论，结果见图 4。

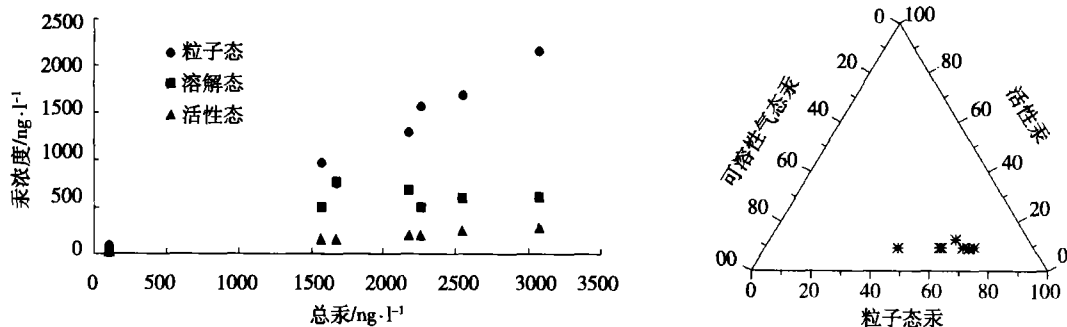


图 4 水样总汞与三种形态汞的关系图

Fig. 4 Plot of total Hg vs. particulate, reactive and dissolved Hg

从图 4 可以看出：粒子态和活性态汞与总汞含量均有很好的正相关性，而溶解态汞却显得没有规

律，并且粒子态和溶解态汞的含量都高于活性汞。由于表层水体的活性汞很容易因为物理化学条件的变化（主要为还原作用）而转化为气态汞释放<sup>[8]</sup>，如阳光照射、微生物作用等等，反映在水体中的汞主要以粒子态存在。在 7 个水体样品中，粒子态汞含量范围为  $84\text{--}2159\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ，占全汞的 45%—80%，同时对应着总汞的高含量，但是在 W7 采样点粒子态汞的浓度迅速降低到  $84\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ；而活性态汞在所有的样点中只占了很小的一部分，不超过总汞的 10%。这些数据反映了受污染的水体中悬浮无机和有机粒子可能是汞在水体中迁移转化的重要环节。这与贵州省万山汞矿水体汞污染<sup>[7]</sup>的研究结论和蓟运河汞污染<sup>[8]</sup>的研究结论——水体中的汞主要以粒子态存在相吻合。

#### 4 沉积物中汞的分布特征

排污渠沉积物样品中汞的含量为  $2.450\text{--}8.630\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，平均值为  $4.677\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，与该区域土壤和水体中汞的含量相比非常高。据研究<sup>[8]</sup>，随着时间的累积，水体中被无机和有机物质吸附的粒子态汞会逐渐凝聚为大的颗粒沉降到水底，从而进入沉积物，使沉积物中汞的浓度偏高。沉积物既是汞污染的“汇”，在某些时候又可以作为汞污染的“源”，造成更大的污染。

从第 2 条排污渠 7 个沉积物样品的全汞含量来看（图 5），SD1 到 SD7 号样品，随着离葛店化工厂距离的增大，汞含量的基本趋势是降低，SD1（排污口）汞的浓度最高达到  $8.63\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，而到 SD7 样点时降低到  $2.45\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

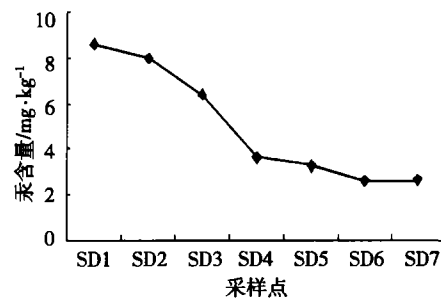


图 5 葛店地区沉积物中汞含量的分布  
Fig. 5 The distribution of sediment mercury concentrations in Gedian area

#### 5 结论

(1) 葛店地区未污染区域土壤中汞的平均含量为  $0.050\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，而污染区表层和底层土壤中汞的平均含量分别为  $0.314\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $0.181\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，其主要原因为污灌、大气汞干湿沉降和使用含汞农药；表层和底层土壤热释汞约占总汞含量的 10%，表层热释汞含量高于底层；在排污渠两边，土壤汞含量自排污渠向两边有逐渐递减的趋势。

(2) 水体样品中汞含量均超过了国家地表水环境质量标准（GHZB 1-1999）中 III 类水质的标准（ $\leq 100\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ），平均为  $1606.77\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ，并且水体汞含量随距污染源化工厂距离的增加而递减；形态分析表明，水体汞大部分以粒子态和溶解态存在，活性汞只占很小一部分。

(3) 排污渠沉积物样品中汞含量范围为  $2.450\text{--}8.630\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，平均值为  $4.677\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，含量偏高。

#### 参 考 文 献

- [1] 阎海鱼, 冯新斌, 商立海等, 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究 [J]. 分析测试学报, 2003, 22 (5): 10—13
- [2] 冯新斌, 洪冰, 洪业汤, 两次金汞齐—冷原子吸收光谱法测定雨水中不同形态汞 [J]. 环境化学, 1998, 17 (4): 388—392
- [3] 戴前进, 冯新斌, 仇广乐等, 陕西省潼关采金地区汞污染的初步研究 [J], 环境化学, 2004, 23 (4): 460—464
- [4] 陈怀满等, 土壤—植物系统中的重金属污染 [M]. 北京: 科学出版社, 1996, 195—209
- [5] Biester H, Muller G, Scholer H F, Binding and Mobility of Mercury in Soils Contaminated by Emissions from Chlor-Alkali Plants [J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 284: 191—203
- [6] 山县登 (日), 微量元素与人体健康 [M]. 北京: 地质出版社, 1987, 203—229
- [7] Feng X, Qiu G, Wang S et al., Distribution and Speciation of Mercury in Surface Waters in Mercury Mining Areas in Wanshan, Southwestern China [J]. *J. Phys. IV France*, 2003, 107: 455—458
- [8] 廖自基, 微量元素的环境化学及生物效应 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992, 324—358

## THE CONCENTRATION AND DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF MERCURY IN GEDIAN AREA, WUHAN

WANG Wen-tao MA Zhen-dong ZHAO Bin GONG Min

(Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan, 430074)

### ABSTRACT

For investigating the mercury pollution of Gedian area of Wuhan city, the samples of soil, waters and sediment in this area had been taken analyzed. The result showed; this average concentrations of surface and bottom soil mercury were  $0.314\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  and  $0.181\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  respectively, and surface mercury concentration was higher than bottom. Initial reasons were irrigating, mercury pesticide and atmospheric mercury deposition. The average concentration of water body mercury ( $1606.77\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ) had far exceeded water quality III standard ( $100\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ) of surface water (GHZB 1-1999), and species analysis indicated most of mercury was particulate and dissolved, active mercury small. The range of mercury concentration of sediment samples is  $2.450\text{—}8.630\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , average  $4.677\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , and pollution is very serious.

**Keywords:** Wuhan, mercury pollution, distribution.

## 安捷伦科技公司隆重推出业界新一代气质联用(GC/MS)系统

2005年6月2日,安捷伦科技公司推出新一代气质联用仪——5975 inert MSD,此系统具有全新的用户界面,可以通过电子方式共享各种应用方法.该系统的推出使用户可从网上下载分析方法而不用自行创建,从而加快了实验室之间各种方法的转移和标准化.

使用 Agilent 5975 系统,研究人员可以从安捷伦公司网站下载所需要的应用方法,并将这些分析方法直接输入仪器,这一概念称为电子方法(eMethods).利用电子方法,分析工作者还可以利用最新版的软件,将现有的 5973 系列 MSD 方法转移到新的 5975 inert MSD 中.

安捷伦化学分析事业部气质联用市场经理 James Yano 介绍说:“电子方法使用户可以通过全新的有效方式充分利用安捷伦丰富的应用方法库,并且能够将自己的应用与其它用户分享.通过提供快速、有效的运行程序来输入和共享其应用方法,电子方法使气质联用系统的效率得以最大化.”

Agilent 5975 inert MSD 重新设计的双曲面质量分析器具有更高的质量范围,为多溴联苯醚(PBDEs)这种用作阻燃材料的化学物质的检测提供优质数据.最新 5975 的真空系统能够更有效地抽走氢、氦等气体,从而保证了质谱的高真空度.电子流量系统可自动调整化学源反应气体的流量和进行全自动离子源调谐,使 Agilent 5975 的化学电离操作与电子轰击电离一样简单,同时具有最高的检测灵敏度. Agilent 5975 具有全新的数据采集功能,使用户能够在不损失灵敏度的前提下,同时得到选择离子检测(SIM)数据和全扫描数据.如果与安捷伦的解卷积报告软件和各种化合物数据库结合使用,这一功能强大的新特性在快速识别未知化合物方面为您提供非常有效的解决方法.

安捷伦生命科学与化学分析事业部大中国区总经理牟一萍表示:“在气质联用仪发展的三十年中,安捷伦一直保持着在这一领域的领先地位.我们推出的气质联用仪以其高可靠性、高自动化程度、高分析灵敏度、高质量精度和稳定性受到了业界的一致认可. Agilent 5975 inert MSD 继承了以往安捷伦气质联用仪的所有优势,并在此基础上增加了先进的 eMethods 功能,使实验室工作更加方便,效率更高.”

要了解安捷伦科技的信息,请访问: [www.agilent.com.cn](http://www.agilent.com.cn)