DOI:10.12119/j.yhyj.202202007

西藏鄂雅错盐湖砷和汞的分布特征研究

陈嘉琪[1,2,3],王建萍[1,2*],张耀玲[1,4],凌智永[1,2]

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁　810008;
2. 青海省盐湖地质与环境重点实验室,青海 西宁　810008;
3. 中国科学院大学,北京　100049;
4. 青海省盐湖资源化学重点实验室,青海 西宁　810008)

摘　要:本研究对西藏鄂雅错盐湖和主要支流中不同形态的砷(亚砷酸盐 As(Ⅲ)、砷酸盐 As(Ⅴ)、一甲基砷酸 MMA、二甲基砷酸 DMA)和总汞(THg)含量进行了测定,并与主要水质参数进行相关性分析研究,结果表明鄂雅错盐湖 As 主要以 As(Ⅴ)形态存在,其次分别为 As(Ⅲ)、DMA 和 MMA,其中无机砷的含量明显大于有机砷。相比较其他砷的形态,盐湖中 As(Ⅲ)与主要水质参数的相关性显著,与总溶解性固体(TDS)、总溶解态氮(DTN)呈显著的强正相关性,与水温、溶解氧 (DO)、氧化还原电位(Eh)、pH 呈显著负相关性。总汞浓度较低,且与主要水质参数相关性不显著。通过风险评价发现鄂雅错湖水中砷存在一定的致癌健康风险,汞不存在风险。本研究丰富了西藏盐湖和支流水体中砷、汞分布特征及其环境影响因素的认识,对于环境保护具有一定的意义。

关键词:砷形态;总汞;鄂雅错盐湖;西藏;健康风险评价

中图分类号:P342　　**文献标识码:**A　　**文章编号:**1008-858X(2022)02-0061-09

重金属污染是水体环境污染的主要问题之一,其中砷和汞是具有环境—健康效应的重金属元素,已被列入环境优先污染物名单,在环境污染研究中备受关注[1]。砷广泛存在于地壳、土壤、沉积物、水、空气和生物体中[2]。环境中砷的来源分为自然源和人为源,自然源包括火山、热泉活动和岩石风化等,人为源包括采矿、冶金、化石燃料燃烧和含砷化学品的使用等[3]。砷的毒性与其化学形态有关,天然水体中砷的主要形态包括砷酸盐 As(Ⅴ)、亚砷酸盐 As(Ⅲ)、一甲基砷酸 MMA 和二甲基砷酸 DMA[4],其中三价砷的毒性约为五价砷的 60 倍,有机砷的毒性则较小[5]。汞作为环境中毒性最强的重金属之一,与砷类似,也主要来源于自然界和人为排放 2 个方面。其中环境中的气态汞,由于化学稳定性强,可以通过大气环流迁移到离源地很远的地方[6],因而被认为是一种全球性的污染物[7]。对水体环境中砷、汞的浓度及其与环境因素的相关性进行研究,可以更好地理解它们的环境行为,并为水体环境健康评估提供有益参考。

西藏海拔高、气候干燥、蒸发浓缩效应强烈,内流区湖泊多发育咸水湖或盐湖[8],据统计,西藏有接近 500 个盐湖[9],是世界上海拔最高、数量最多且范围最大的高原盐湖分布区,盐湖资源具有巨大的潜在价值。西藏地区人类活动较为有限,但受西藏特殊地质环境及气候的影响,如地热活动十分强烈,分布相对富集砷的土壤、岩石以及蒸发浓缩效应显著等,西藏湖泊及河流中砷的浓度明显偏高[10-12]。王明国等[10]对西藏雅鲁藏布和森格藏布流域的河流、湖泊、地热和浅层井水进行采样和分析发现,咸水湖泊和热泉水体中砷平均含量高达 2.180~4.920 mg/L,河水、淡水湖及井水中砷平均含量约在 35.500~194.000 μg/L 之间,远高于世界卫生组织 (WHO) 的饮用水标准

收稿日期:2022-02-16; **修回日期:**2022-03-20

基金项目:第二次青藏高原综合科学考察研究项目(2019QZKK0805);中国科学院重点部署项目(ZDRW-ZS-2020-3);国家自然科学基金项目(U20A2088);青海省"昆仑英才·高端创新创业人才"项目(E140DZ3901);青海省自然科学基金团队项目(2022-ZJ-903)

作者简介:陈嘉琪 (1996-),女,硕士研究生,主要从事环境地球化学方面的研究。Email:2609844651@qq.com。

通讯作者:王建萍 (1972-),女,研究员,主要从事盐湖区水资源及环境演变研究。Email:jianpingwang@isl.ac.cn。

10 μg/L。Che 等[11]测定了西藏羊卓雍错湖流域表层水和间隙水中不同形态砷的含量,发现表层水中总砷的浓度范围为 0.500~40.100 μg/L,且 As(Ⅴ)为砷的主要形态;间隙水中总砷的浓度范围为 1.600~1 192.000 μg/L,而 As(Ⅲ)所占比例大约为 41%。Xiong 等[12]对西藏 24 个湖泊水体中砷的含量进行了分析,发现部分高盐度湖泊中砷含量高达 10 mg/L。此外,已有研究发现,虽然西藏地区人类活动较少,但是由于周围快速发展的工业和人口稠密国家带来的汞污染,已通过大气输送和"冷捕获"效应,影响到西藏的冰川、湖泊、河流以及土壤和沉积物等[6]。Li 等[13]对西藏 38 个不同盐度湖泊中的总汞(THg)浓度进行测定,发现表层湖水 THg 浓度范围为<1.000~40.300 ng/L,且其浓度与盐度之间存在很强的相关性。尽管前人已对西藏环境水体中的砷和汞进行了一些研究,但大多集中于地热水、河流、淡水及咸水湖泊中,而对具有较大经济开发价值的盐湖中砷和汞的分布特征研究较少。随着西藏盐湖资源战略地位的日渐提升,摸清盐湖中主要污染物的分布特征与规律,对未来资源的合理开发利用具有重要的借鉴意义。

此外,砷和汞在水环境中的迁移转化过程十分复杂,受一系列水化学因子的影响,如 pH、Eh、有机质和盐度等。系统研究水体中砷和汞与水化学因子之间的相关性,进一步分析其影响因素,有助于了解砷和汞在环境水体中潜在的转化及富集机制。本文以西藏富锂盐湖——鄂雅错盐湖为研究对象,对该湖泊不同区域表层、底层水体和支流水体中砷和汞浓度进行了测定,分析其与主要水质参数的相关性,并开展健康风险评价,旨在为西藏内流区盐湖中砷、汞的污染防治提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 研究区域概况

鄂雅错是羌塘高原西北部西唐古拉山山间盆地内的典型内陆盐湖,位于西藏自治区那曲市双湖县境内,地理坐标 32°56′~33°02′N,88°39′~88°45′E,海拔 4 835 m,面积 52 km^2。该湖属封闭式断陷盆地,区内构造活动强烈,断裂发育,水热活动剧烈且岩浆活动频繁,泉水沿构造广布[14],湖水补给以冰雪融水和泉水供给为主,水化学类型为硫酸镁亚型。区内蒸发强烈,属寒冷的干旱—半干旱高原大陆性气候。该湖锂、硼、钾等资源比较丰富,其中 Li 含量高达 302 mg/L[15],是藏北高原典型的富锂盐湖之一,但目前尚未投入开发[16]。

1.2 样品采集和实验方法

课题组于 2021 年 8 月采集鄂雅错盐湖及其周边支流样品共 15 件(12 个采样点)。采样区域位置图如图 1 所示。

其中 E1、E2、E3 和 E4 点取自鄂雅错盐湖不同离岸距离的位点,E1、E2、E3 点均有表、底层水样,E4 点为底层水样,而 H1-H8 点取自流量较大且易到达的支流(图 1)。现场使用多参数水质分析仪(Orion Star A329,美国 Thermo Fish)测定水温、pH、溶解氧(DO)和氧化还原电位(Eh)。将每个水样分成 2 份,一份经 0.45 μm 孔径醋酸纤维滤膜过滤后保存至 250 mL 棕色 HDPE 瓶中,用于阴阳离子和溶解性有机碳等含量测定;另一份用0.45 μm孔径醋酸纤维滤膜过滤到棕色玻璃瓶中,再加优级纯硝酸酸化到 pH≤2,用于砷和汞的含量的测定,所有样品均低温保存。

样品中主要离子 Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}、Br^- 在实验室内采用离子色谱仪(930 Compact,瑞士万通)进行分析;溶解性有机碳(DOC)、总溶解态氮(DTN)和溶解性无机碳(DIC)采用总有机碳分析仪(TOC Analyzer C/N 3100,德国 Analytikyena)测定;样品中 As(Ⅲ)、As(Ⅴ)、DMA 和 MMA 采用高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱联用仪(iCAPQ,SN02805R,美国热电)进行分析。色谱条件:色谱柱 Hamilton,PRP-X100 阴离子交换柱(250 × 4.1 mm, 10 μm),流动相为8 mM的磷酸氢二胺和 8 mM 的硝酸铵,流动相速度为 1 mL/min。方法检出限:As(Ⅲ)、DMA 和 MMA 均为 0.001 mg/L,As(Ⅴ)为 0.005 mg/L;样品中 THg 测定严格按照 EPA1631 标准方法执行,采用氯化溴对样品进行消解 12 h 后,向消解液中加入盐酸羟胺后,加入氯化亚锡将汞离子还原成气态汞,在 N_2吹扫下,采用全自动总汞分析仪(POLYTECH MMA72)进行测定,THg 检出限为0.5 ng/L。

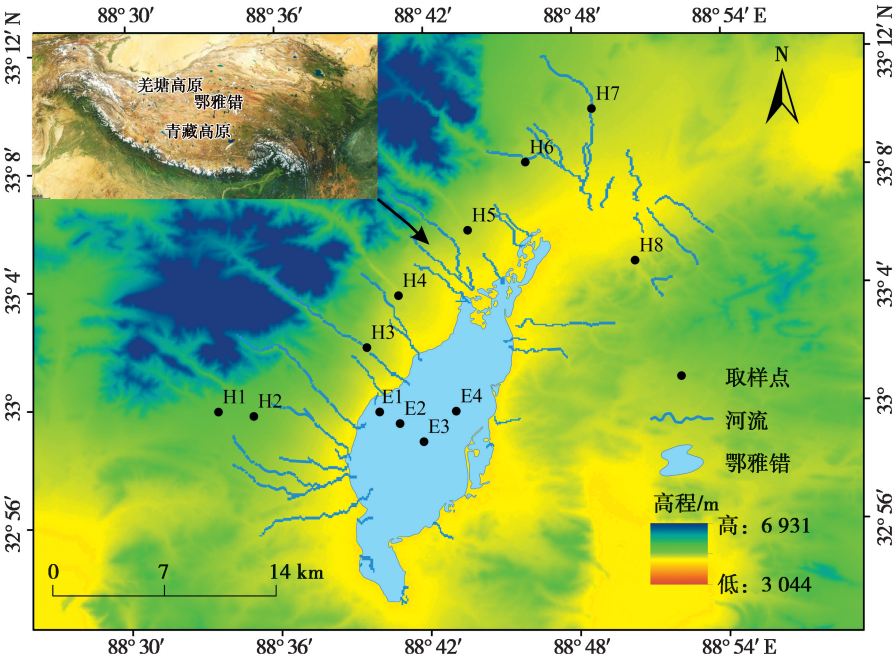

图 1　研究区域采样位置图

Fig. 1　The sampling sites of the study area

1.3　相关性分析

为了进一步研究所测砷、汞浓度与主要水化学因子之间的关联性,利用 SPSS 25 软件分别对鄂雅错盐湖及周边支流中的 As(Ⅲ)、MMA、DMA、As(Ⅴ)、ΣAs、THg 含量与主要水质参数(如水温、pH、Eh、DO、DOC、DTN、DIC、TDS 等)作 Person 相关性分析。

1.4　健康风险评价方法

砷和汞毒性较大,其中砷为致癌物,是具有环境—健康效应的重金属元素。由于本研究中检测到砷的浓度较高,因而尝试采用健康风险评价模型[17],对鄂雅错盐湖中砷污染对暴露人群通过皮肤接触的健康风险进行了评估。考虑到暴露人群的不同,将其划分为成年男性、成年女性和儿童。经皮肤暴露途径非致癌健康风险表达式[18]如下:

$$CDI_{\text{dermal}} = \frac{DA \times EV \times SA \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (1)$$

其中,CDI_{dermal} 是皮肤途径每日摄入量(mg/kg/d),EV 是每日接触皮肤频率,取 1[18],EF 是暴露频率,365 d/a,ED 为暴露时间(a),成人 30 a,儿童 12 a[19],BW 为平均体重(kg),成年男性 62.70 kg,成年女性 54.40 kg[20],儿童 20.5 kg[19],AT 是平均时间(d),成人 10 950 d,儿童4 380 d[19]。

$$DA = K \times C \times t \times CF \quad (2)$$

其中,DA 表示污染物暴露剂量(mg/cm^2),K 表示皮肤渗透系数,As 是 0.001 cm/h[20],C 表示水体污染物浓度(mg/L),t 是接触时间(h/d),取 0.4[18],CF 表示转换因子,取 0.001[21]。

$$SA = 239 \times H^{0.417} \times BW^{0.517} \quad (3)$$

其中,SA 是皮肤表面积(cm^2),H 表示居民平均身高(cm),99.4(儿童),153.4(成年女性),165.3(成年男性)[17]。

$$HI_{\text{dermal}} = \frac{CDI_{\text{dermal}}}{RfD} \quad (4)$$

其中,HI_{dermal} 为皮肤途径非致癌风险,$HI_{\text{dermal}}>1$ 表示风险超过可接受水平,$HI_{\text{dermal}}<1$ 为可接受水平,RfD 为污染物的参考剂量,As 取 0.000 285 mg/(kg·d)[21]。

经皮肤摄入致癌风险表达式为:

$$CR_{\text{dermal}} = CDI_{\text{dermal}} \times SF \quad (5)$$

其中:$CR_{\text{dermal}}<1\times10^{-6}$ 表示可接受的致癌风险水平,$CR_{\text{dermal}}>1\times10^{-6}$ 表示不可接受的致癌风险水

平;*SF* 表示致癌污染物的斜率因子,取 As = 1.5 mg/(kg·d)[21]。

2 检测结果与讨论

2.1 水体主要理化指标

采集得到的鄂雅错盐湖及周边支流样品的主要理化指标如表 1 和表 2 所示。鄂雅错盐湖和支流样品的 pH 值范围分别为 7.700~8.180 和 8.130~8.660,表明该湖泊和支流水体均呈弱碱性。这可能是因为研究区处于干旱及半干旱地区,蒸发作用较为强烈等[18]。鄂雅错湖水的 Eh 值范围为 60.600~419.900 mV,其中表层水 Eh 值大于底层水,说明表层水的氧化性大于底层水。DO 浓度范围为 2.140~3.160 mg/L,其中表层水的 DO 浓度平均值(3.053 mg/L)大于底层水(2.683 mg/L),但总体上 DO 浓度大于 2 mg/L,说明鄂雅错盐湖处于好氧环境中。而与西藏南部的羊卓雍措湖(DO 浓度范围 5.140~9.600 mg/L)相比[11]明显偏低,可能与高原北部腹地大气含氧量更低有关,导致水体 DO 浓度相对较低。鄂雅错盐湖和支流的 DOC 浓度范围分别为 2.918~3.513 mg/L和0.222~2.175 mg/L。相比较其他已报道的青藏高原湖泊 DOC 值(0.270~164.800 mg/L)范围[22],鄂雅错盐湖 DOC 浓度处于低值区,这可能与该湖泊周围植被稀少且受低浓度 DOC 支流输入影响较大有关。支流的 DOC 与已报道的青藏高原河流 DOC 浓度范围 0.100~2.100 mg/L[23]基本相符。鄂雅错盐湖和支流 DIC 浓度范围分别为 59.680~70.350 mg/L 和 23.347~39.002 mg/L, DTN 浓度范围分别为 0.710~2.366 mg/L和 0.883~1.618 mg/L。

表 1 湖水及支流主要水质参数

Table 1 Main water quality parameters of lake water and recharge tributaries

样品编号	水温/℃	水深/m	pH	Eh/mV	DO/(mg/L)	DOC/(mg/L)	DIC/(mg/L)	DTN/(mg/L)
E1-S	13.800	—	8.180	419.900	3.070	3.255	64.759	0.710
E1-B	12.900	10	8.160	418.200	3.160	2.918	59.680	1.278
E2-S	13.700	—	8.150	293.300	3.010	3.158	65.913	0.741
E2-B	10.400	29	7.700	107.700	2.140	3.173	65.558	1.691
E3-S	13	—	8.140	248.400	3.080	3.194	64.581	0.735
E3-B	10.100	27	7.720	60.600	2.590	3.513	70.353	2.366
E4-B	9.900	23	7.840	62.700	2.840	3.484	60.905	1.884
H1	11.700	—	8.620	—	—	0.306	36.436	1.303
H2	8.500	—	8.520	—	—	0.242	24.439	1.618
H3	8.900	—	8.400	—	—	0.222	23.347	1.226
H4	7.300	—	8.280	—	—	0.273	38.842	1.178
H5	12.700	—	8.450	—	—	0.421	35.699	1.046
H6	11.400	—	8.130	—	—	0.346	31.090	1.229
H7	13.200	—	8.660	—	—	0.486	38.602	1.026
H8	20.200	—	8.260	—	—	2.175	39.002	0.883

注:S 表示表层;B 表示底层;“—”表示空缺。

由表 2 可知,鄂雅错盐湖中总溶解性固体(TDS)的平均值约为 120.853 g/L,其中 Na^+ 和 Cl^- 为主要离子,Na^+ 和 Cl^- 是保守元素,可能与蒸发浓缩作用有关。西藏羊卓雍错湖的 TDS 平均

值为1 140.600 mg/L,其中 Na^+、Mg^{2+}、SO_4^{2-}、HCO^{3-} 为主要离子,主要由岩石风化和蒸发作用引起[11]。补给河流中 TDS 浓度范围为 304.165 ~ 1 712.841 mg/L,其中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 为主要离子,鄂雅错盐湖周围广泛分布碳酸岩和碎屑岩等[14],可能与岩石风化有关。从补给河流到盐湖的 TDS 含量及水体的主要离子发生了变化,可能是由于支流的主要离子 Ca^{2+}、SO_4^{2-} 在进入湖水后,受蒸发—结晶作用的影响[24],湖水中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 析出并沉积到湖底。

表 2　湖水及支流主要离子浓度(单位:mg/L)

Table 2　Main ions of lake water and recharge tributaries (unit: mg/L)

样品编号	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}	TDS
E1-S	20 406.900	3 884.500	7 908.900	428.100	59 378.100	93.500	5 384.600	97 484.600
E1-B	21 602.200	4 111.700	8 306.900	579.700	63 352.500	94.600	5 883.700	103 931.300
E2-S	21 103.000	3 979.600	8 023.400	428.700	60 716.600	93.500	5 514.500	99 859.300
E2-B	30 432.800	5 644.100	11 537.400	537.400	86 878.600	96.300	9 761.600	144 888.200
E3-S	20 932.900	3 990.800	8 129.600	439.500	60 759.900	93.600	5 521.800	99 868.100
E3-B	34 454.100	6 358.900	12 990.600	586.600	97 859.200	97.000	11 462.500	163 808.900
E4-B	28 621.900	5 347.400	10 903.500	492.600	82 007.800	95.800	8 661.300	136 130.300
H1	11.549	1.726	31.453	66.398	4.906	0.000	188.133	304.165
H2	15.800	1.403	23.884	87.695	9.954	0.000	270.503	409.239
H3	12.134	1.814	37.981	194.235	7.531	0.000	655.951	909.646
H4	13.145	3.240	54.369	178.433	9.386	0.000	621.160	879.733
H5	7.743	3.568	53.325	117.372	10.956	0.000	438.894	631.858
H6	6.567	3.986	50.198	71.080	9.001	0.000	296.863	437.695
H7	11.980	3.933	51.962	70.976	10.361	0.000	280.401	429.613
H8	69.725	9.647	80.944	308.646	103.468	0.934	1 139.477	1 712.841

注:S 表示表层; B 表示底层。

2.2　砷和汞的分布特征

鄂雅错盐湖及支流中不同形态的砷及总汞含量如表 3 所示。鄂雅错盐湖水体中溶解态总砷的平均浓度为 0.168 mg/L,其中表层与底层水体中总砷浓度无显著性差异。受西藏地质背景如地热活动、干旱气候、断裂构造等影响,鄂雅错盐湖总砷含量与西藏雅鲁藏布江和森格藏布流域内的盐湖总砷含量(2 180 μg/L±3 840 μg/L)相近[10],但明显高于其他区域人类活动影响下的淡水湖和蒸发作用影响下的咸水湖中总砷含量,如太湖 TAs (1.730~3.340 μg/L) [25],东平湖溶解态 As (中位数3.020 μg/L) [26],以及青海湖溶解态 As (平均值25.550 μg/L)[27]。由此可见,西藏独特的地质背景下的岩石风化、水岩反应,以及湖水的蒸发浓缩等可能是砷浓度相对较高的原因。鄂雅错盐湖溶解态总砷中,无机砷含量占总砷含量的比值为 91.92%,明显大于有机砷(8.08%)。无机砷中,As(Ⅴ) (89.36%)含量比 As(Ⅲ)含量(10.64%)高,这与水环境主要为氧化环境有关。而有机砷主要以 DMA 形态存在,是因为 MMA 作为甲基化的中间产物,其含量较 DMA 更低[25]。通过比较湖泊表层和底层水体中不同形态砷的浓度可以发现,表底层中的砷都以 As(Ⅴ)形态为主。一般认为,As(Ⅴ)是溶解态 As 在富氧淡水和咸水环境中主要的存在形态[28]。湖泊底层 As(Ⅲ)以及 DMA 的含量

明显高于表层,而表层的 As(Ⅴ)的含量明显高于底层。由此可见,虽然所研究区域以氧化环境为主,但是湖泊底层较低的 DO 浓度及 Eh 值还是会促使不同形态砷的生成。盐湖中砷的平均含量远高于世界卫生组织(WHO)推荐的以及我国生活饮用水卫生标准规定的 10 μg/L 限值[《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)砷的卫生限量标准][10],这可能会对当地居民的健康构成一定的风险。在八条湖泊支流中均未检测出砷,砷含量较低(低于检测限)的原因可能是由于这些支流主要来源于冰雪融水等。

鄂雅错盐湖溶解态 THg 浓度范围为0.554~2.980 ng/L,其中表层的 THg 平均值为1.896 ng/L,底层的 THg 平均值为 1.463 ng/L。底层 THg 浓度较低的原因可能是由于沉降到湖泊表面的 THg 在向下迁移的过程中被颗粒物吸附所致。鄂雅错盐湖 THg 浓度与已报道的西藏 38 个湖泊 THg 浓度范围相似(<1.000~40.300 ng/L)[13],但是低于受人类活动影响较大的东平湖溶解态 THg(中位数 0.486 μg/L)[26]及北太湖水溶解态 THg 平均含量(26.730 ng/L)[29]。鄂雅错湖支流水体中 THg 浓度范围为 0.835~3.217 ng/L,THg 平均浓度为 2.100 ng/L,与湖水中 THg 含量没有显著性差异,但高于欧洲部分河流溶解态 THg 含量(中值 0.240 ng/L,范围为 0.280~0.490 ng/L)[30]。通过比较发现,鄂雅错盐湖及汇入支流中 THg 含量均低于全球天然水体汞背景值(汞含量<10 ng/L)[13],且远低于我国《地表水环境质量标准》第Ⅱ类标准(汞含量≤50 ng/L)[29],表明鄂雅错盐湖及支流的汞污染均未超标。

表 3 湖水及支流各砷形态、总汞含量(单位:mg/L)

Table 3 Arsenic morphology and total mercury content of lake water and tributaries(unit: mg/L)

样品编号	As(Ⅲ)	DMA	MMA	As(Ⅴ)	ΣAs	THg/(ng/L)
E1-S	ND	ND	ND	ND	ND	1.905
E1-B	0.002	0.005	ND	0.075	0.082	1.239
E2-S	ND	0.030	ND	0.334	0.364	0.802
E2-B	0.037	0.030	ND	0.066	0.133	0.554
E3-S	ND	ND	ND	0.278	0.278	2.980
E3-B	0.044	0.030	ND	0.147	0.221	1.972
E4-B	0.032	ND	ND	0.066	0.098	2.087
H1	ND	ND	ND	ND	ND	1.672
H2	ND	ND	ND	ND	ND	2.153
H3	ND	ND	ND	ND	ND	2.838
H4	ND	ND	ND	ND	ND	2.646
H5	ND	ND	ND	ND	ND	2.297
H6	ND	ND	ND	ND	ND	1.140
H7	ND	ND	ND	ND	ND	3.217
H8	ND	ND	ND	ND	ND	0.835

注:S 表示表层;B 表示底层;ND 为低于检测限,未检出。

2.3 水体中的砷、汞含量与水质参数相关性分析

鄂雅错盐湖砷、汞浓度及支流中汞浓度与主要水质参数的相关性分析结果如表 4 所示。与其他 As 的形态相比较,As(Ⅲ)浓度与水质参数间相关性显著。盐湖中 As(Ⅲ)与水温、pH、Eh、DO 呈显著的强负相关性,与 TDS、DTN 呈显著的强

正相关性,表明低温、低 pH、低 Eh、低 DO 有利于 As(Ⅲ)的存在,高 TDS 和高 DTN(总溶解态氮由溶解无机氮和溶解有机氮组成[31])有利于 As(Ⅲ)的形成。本研究中盐湖及河流中 THg 与水质参数的相关性不显著。Bravo 等[22]发现欧洲部分河流中 THg 浓度与 DOC 浓度强相关,原因是有机质可以与汞离子形成强的配合物,从而控制汞离子的迁移和转化。而本研究中,鄂雅错盐湖以及支流水体中无机离子含量较高,而 DOC 含量相对较低,可能导致汞离子的结合在各种无机配体与有机配体间产生相互竞争,使得 THg 与水质参数间的相关性不明显。

表 4　水体中砷、汞含量与水质参数之间的相关性分析

Table 4　Correlation analysis between Arsenic and mercury content and water quality parameters in water bodies

	水温	Ph	Eh	DO	DOC	DIC	DTN	TDS
As(Ⅲ)	−0.963**	−0.988**	−0.894**	−0.827*	0.664	0.396	0.941**	0.990**
DMA	−0.287	−0.518	−0.407	−0.650	0.100	0.684	0.372	0.517
As(Ⅴ)	0.321	0.273	−0.032	0.234	−0.096	0.305	−0.342	−0.260
TAs	0.125	0.046	−0.225	0.018	0.024	0.447	−0.138	−0.033
THg(E)	0.023	0.187	−0.066	0.431	0.401	0.006	−0.075	−0.110
THg(H)	−0.566	0.544	—	—	−0.590	−0.129	0.104	−0.350

注:**在 0.01 级别(双尾),相关性显著;*在 0.05 级别(双尾),相关性显著;E 表示盐湖,H 表示支流;“—”表示空缺。

2.4　砷的健康风险评价

由于本研究中 As 的浓度明显高于 WHO 的推荐值(10 μg/L),按照 1.3 小节中的方法,对 As 进行了非致癌风险与致癌风险评价。从皮肤暴露途径进行分析,分别对成年男性、成年女性和儿童 3 种不同人群的非致癌风险和致癌风险进行评价,结果如表 5 所示。

表 5　湖水中砷的健康风险评价结果

Table 5　Results of health risk assessment of Arsenic in lake water

	非致癌风险	致癌风险
成年男性	6.425E−02	2.747E−05
成年女性	6.670E−02	2.851E−05
儿童	8.918E−02	3.812E−05

鄂雅错盐湖中砷的非致癌风险分别为成年男性(6.425E−02)、成年女性(6.670E−02)和儿童(8.918E−02),均在非致癌风险可接受范围内。计算得到的致癌风险为:成年男性(2.747E−05),成年女性(2.851E−05),儿童(3.812E−05),致癌风险儿童>成年女性>成年男性,均超过 1×10^{-6},为不可接受的致癌风险水平。虽然采用标准化计算方法中的一些参数与湖区实际的人类活动存在一定的差距,但鄂雅错盐湖中高含量的砷会通过皮肤暴露等途径对当地居民造成一定的健康威胁,建议居民应注意避免长时间接触湖水。

3　结　论

1)鄂雅错盐湖中溶解态总砷的平均浓度为 0.168 mg/L,其中 As(Ⅴ)、As(Ⅲ)、DMA 和 MMA 的平均占比分别为 82.14%、9.78%、8.08% 和 0。湖泊底层 As(Ⅲ)以及 DMA 的含量明显高于表层,而表层的 As(Ⅴ)含量明显高于底层。鄂雅错湖中 THg 平均浓度为 1.648 ng/L,支流 THg 平均浓度为 2.100 ng/L,湖泊与支流中 THg 浓度无显著性差异。

2)通过相关性分析发现,盐湖中 As(Ⅲ)与水温、pH、DO、Eh 呈显著的负相关,与 TDS、DTN 呈显著的正相关,表明相比较砷的其他形态,As(Ⅲ)的浓度更容易受水质因素的影响,且随着水温、pH、DO、Eh 的降低以及 TDS、DTN 的增加,As

(Ⅲ)含量增加。由于 THg 浓度较低和水体中无机配体与有机配体的相互竞争作用,使得 THg 与以上水质参数的相关性不显著。

3)健康风险评估结果表明:鄂雅错盐湖湖水中砷的皮肤暴露途径下的非致癌风险系数值均小于 1,而皮肤暴露途径下的致癌风险系数均大于 1×10^{-6},因而存在一定的致癌风险。因此,湖区现有人类活动及未来开发过程中,应尽量避免长时间接触受砷污染的湖水,以降低通过皮肤接触途径暴露的致癌风险。鄂雅错盐湖中总汞的浓度远低于我国《地表水环境质量标准》第Ⅱ类,目前不存在健康风险。

参考文献:

[1] 王钧霞, 喻庆国, 李波,等. 剑湖沉积物、间隙水、鱼体砷汞分布及风险评价[J]. 环境科学学报, 2020, 40(8): 3040-3052.

[2] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: A review [J]. Talanta, 2002, 58(1): 201-235.

[3] 杨芬,朱晓东,韦朝阳.陆地水环境中砷的迁移转化[J]. 生态学杂志,2015,34(5):1448-1455.

[4] Madigan B A, Turoczy N, Stagnitti F. Speciation of Arsenic in a large endoheric lake[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2005, 75(6): 1107-1114.

[5] 张维,齐丽娟,宁钧宇,等.砷的健康危害评估[J].毒理学杂志,2021,35(5):367-372,378.

[6] Kang S, Huang J, Wang F, et al. Atmospheric mercury depositional chronology reconstructed from lake sediments and ice core in the Himalayas and Tibetan Plateau[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(6): 2859-2869.

[7] 冯新斌,史建波,李平,等.我国汞污染研究与履约进展[J]. 中国科学院院刊,2020,35(11):1344-1350.

[8] 王苏民,窦鸿身.中国湖泊志[M].北京: 科学出版社,1998.

[9] 郑喜玉,唐渊,徐昶,等.西藏盐湖[M].北京: 科学出版社,1988.

[10] 王明国,李社红,王慧,等.西藏地表水中砷的分布[J].环境科学,2012,33(10):3411-3416.

[11] Che F, Jiang X, Yao C, et al. Arsenic distribution and speciation in multiphase media of a lake basin, Tibet: The influences of environmental factors on arsenic biogeochemical behavior in the cold arid plateau lake[J]. Science of the Total Environment, 2020, 714: 136772.

[12] Xiong X, Zhang K, Chen Y, et al. Arsenic in water, sediment, and fish of lakes from the Central Tibetan Plateau[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2020, 210: 106454.

[13] Li C, Zhang Q, Kang S, et al. Distribution and enrichment of mercury in Tibetan lake waters and their relations with the natural environment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(16): 12490-12500.

[14] 孙艳伟.西藏鄂雅错盐湖卤水地球化学特征及成矿机理[D].成都: 成都理工大学,2017.

[15] 韩凤清.青藏高原盐湖 Li 地球化学[J].盐湖研究,2001,10(1):55-61.

[16] 姜贞贞,刘高令,卓玛曲西,等.我国锂资源供需现状下西藏盐湖锂产业现状及对策建议[J].盐湖研究,2021,29(3):104-110.

[17] USEPA. Guidelines for exposure assessment[R]. Washington DC: Office of Health and Environmental Assessment US EPA, 1992.

[18] 刘圣锋,高柏,易玲,等.海拉尔盆地水环境中砷和铀的分布特征及风险评价[J/OL].现代地质,2022.[2022-04-24].

[19] WAng C, Zhou H, Kuang X, et al. Water quality and health risk assessment of the water bodies in the Yamdrok-tso basin, southern Tibetan Plateau[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 300: 113740.

[20] 王宗爽,段小丽,刘平,等.环境健康风险评价中我国居民暴露参数探讨[J].环境科学研究,2009,22(10):1164-1170.

[21] XIao J, Wang L, Deng L, et al. Characteristics, sources, water quality and health risk assessment of trace elements in river water and well water in the Chinese Loess Plateau[J]. Science of the Total Environment, 2019, 650: 2004-2012.

[22] Wen Z, Song K, Liu G, et al. Impact factors of dissolved organic carbon and the transport in a river-lake continuum in the Tibet Plateau of China[J]. Journal of Hydrology, 2019, 579: 124202.

[23] Chen M, Li C, Zeng C, et al. Immobilization of relic anthropogenic dissolved organic matter from alpine rivers in the Himalayan-Tibetan Plateau in winter[J]. Water Research, 2019, 160: 97-106.

[24] 李承鼎,康世昌,刘勇勤,等.西藏湖泊水体中主要离子分布特征及其对区域气候变化的响应[J].湖泊科学,2016,28(4):743-754.

[25] 车霏霏,王大鹏,甄卓,等.太湖不同富营养化水域砷的分布特征及其环境影响因素[J].环境科学,2016,37(9):3340-3347.

[26] 鲁长娟,郭娜,张菊,等.东平湖湖水汞砷形态赋存特征及健康风险评价[J].环境与健康杂志,2017,34(5):423-426.

[27] Cao Y, Lin C, Zhang X. Distribution and geochemical processes of arsenic in lake Qinghai Basin, China[J]. Water, 2021, 13(8): 1091.

[28] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source, behaviour and distribution of Arsenic in natural waters[J/OL]. Applied Geochemistry, 2002, 17(5): 517-568.

[29] 胡良锋,王永花,王秋英,等.北太湖水、沉积物及典型水生生物样品汞的分布特征与生态风险评价[J].农业环境科学学报,2014,33(06):1183-1188.

[30] BRAVO A G, KOTHAWALA D N, ATTERMEYER K, et al.

The interplay between total mercury, methylmercury and dissolved organic matter in fluvial systems: A latitudinal study across Europe[J/OL]. Water Research, 2018, 144: 172-182.

[31] 罗勇,陈宝红,林辉,等.厦门海域秋、冬季溶解有机氮时空分布及总溶解态氮的组成[J].应用海洋学学报,2017,36(02):210-220.

A Study on the Distribution Characteristics of Arsenic and Mercury in the Salt Lake of Ayacuo, Tibet

CHEN Jia-qi[1,2,3], WANG Jian-ping[1,2*], ZHANG Yao-ling[1,4], LING Zhi-yong[1,2]

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources*, *Qinghai Institute of Salt Lakes*, *Chinese Academy of Sciences*, *Xining* 810008, *China*;
2. *Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lakes*, *Xining* 810008, *China*;
3. *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100049, *China*;
4. *Oinghai Provincial Key Laboratory of Resources and Chemistry of Salt Lakes*, *Xining* 810008, *China*)

Abstract: In this study, the contents of arsenic (arsenite As(Ⅲ), arsenate As(Ⅴ), monomethyl arsoate MMA, dimethyl arsenic acid DMA) and total mercury (THg) in different forms of Ayacuo salt lake and major tributaries in Tibet were measured, and the correlation analysis was carried out with the main water quality parameters, and the results showed that As (Ⅴ) existed mainly in Ayacuo salt Lake, followed by As(Ⅲ), DMA, and MMA, of which the content of inorganic arsenic was significantly greater than that of organic arsenic. Compared with the morphology of other arsenic, As(Ⅲ) had a significant correlation with the main water quality parameters in the salt lake, a strong positive correlation with total dissolved solids (TDS) and total dissolved nitrogen (DTN), and a significant negative correlation with water temperature, dissolved oxygen (DO), oxygen reduction potential (Eh), and pH. Total mercury concentrations are low and not significantly correlated with the main water quality parameters. Through the risk assessment, it was found that there was a certain carcinogenic health risk of arsenic in the water of Ayacuo Lake, and there was no risk of mercury. This study enriches the understanding of the distribution characteristics of arsenic and mercury in salt lakes and tributaries of the Tibet Plateau and their environmental impact factors, which has certain significance for environmental protection.

Key words: Arsenic morphology; Total mercury; Ayacuo; Tibet; Health risk assessment