

甲基汞的大气-水-土壤界面交换通量*

李华斌, 王文华, 彭安 (中国科学院生态环境研究中心 环境水化学国家重点实验室, 北京 100085, E-mail: HBLiXR Xu@263.net)

摘要: 通过模拟实验和野外实测, 对甲基汞在大气-水和大气-土壤的界面交换进行了初步研究. 结果表明, 甲基汞释放通量与水中的甲基汞浓度有关, 水-气体系中甲基汞释放通量大于水-土-气体系中甲基汞释放通量, 甲基汞在大气-土壤界面的释放通量为 $0.21 \sim 3.09 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 在大气-水界面的释放通量为 $0.14 \sim 0.79 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

关键词: 甲基汞, 界面交换, 释放通量, 水, 土, 气.

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)01-0081-03

Fluxes of Methylmercury Exchange at the Air-Water-Soil Interface*

Li Huabin, Wang Wenhua, Peng An (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China E-mail: HBLiXR Xu@263.net)

Abstract: The surface exchanges of methylmercury at air-soil and air-water were studied by using simulated experiments and field measurements. Results showed that the flux of methylmercury at air-water was related to concentration of methylmercury in water, and the flux of methylmercury at air-water was higher than that of air-water-soil, and the fluxes of methylmercury at air-soil and air-water were $0.21 \sim 3.09 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ and $0.14 \sim 0.79 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, respectively.

Keywords: methylmercury, interface exchange, flux, water, soil, air.

Baeyens 等研究了水体表面挥发性汞释放通量^[1-3]. Schroeder 等研究了土壤挥发性汞释放通量^[4]. Iverfeldt 等研究了 CH_3HgCl 在水溶液和气相间的分布^[5]. 袁兰等在实验室里, 用模拟的方法研究了甲基汞和二甲基汞在土-水-气体系中的迁移及转化规律^[6,7]. 在实际环境中, 有关甲基汞界面交换的研究鲜见文献报道. 本研究在这方面进行了初步探讨.

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

HP 5890A 气相色谱仪, 电子捕获检测器 (ECD), HP 3396A 积分仪, Supelco SPBTM-1701 毛细管柱 ($15\text{m} \times 0.53\text{mm i.d.}$), 膜厚 $1.00 \mu\text{m}$. 大气采样器 (山东青岛崂山电子仪器厂).

氯化甲基汞为德国 Merck 公司生产, 其余试剂为中国生产. 盐酸和苯为优级纯, 其余试剂

均为分析纯, 所用水为重蒸水. $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 氯化甲基汞的 50% 乙醇-水溶液, 冰箱保存, 使用时用水稀释成所需浓度.

巯基棉: 照文献^[8]制备, 成品放置棕色干燥器内保存. 每只采样管中加入 0.1g 巯基棉, 临用前, 用 $\text{pH} = 3$ 的稀盐酸润湿^[9].

1.2 采样方法

有机玻璃制作的通量箱 $80\text{cm} \times 20\text{cm} \times 20\text{cm}$ ^[4]. 大气经 2 个进气口被采样器抽入箱中, 从采样箱出来的大气中的甲基汞被联接在通量箱出气端的 2 个巯基棉管捕获, 采样流量为 $1.0\text{L}/\text{min}$, 采样时间长短可根据大气中甲基汞

* 国家“九五”重点科技攻关项目 (The National Key Science and Technology Project during the Ninth Five-year Plan Period): 96-911-05-05, 中国科学院重点课题: K952-J1-205

作者简介: 李华斌 (1963~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为环境分析化学.

收稿日期: 1999-04-14

的浓度高低而定。

野外采样时, 首先将通量箱底板卸掉, 然后把通量箱置于土壤或水的表面, 见图1。

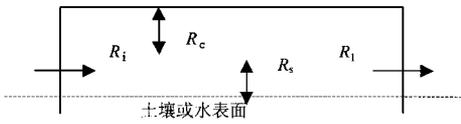


图1 计算通量的原理示意图

单位时间内由采样箱出气端采集的甲基汞量 R_1 可由以下公式表示:

$$R_1 = R_i + R_c + R_s \quad (1)$$

式中, R_i 为单位时间内进入箱内的大气甲基汞量; R_c 为单位时间内通量箱内壁吸附或释放的甲基汞量, 即通量箱的空白值; R_s 为单位时间内由土壤或水释放或吸收的甲基汞量. 当将通量箱的底板装上后采样, 或用另一个装上底板的通量箱同时采样, 单位时间内由采样箱出气端采集的甲基汞量:

$$R_0 = R_i + R_c \quad (2)$$

(1) 式与 (2) 式相减得, $R_s = R_1 - R_0$, 即单位时间内由土壤或水释放或吸收的甲基汞量. R_s 为正值, 表明甲基汞从土壤或水向大气释放; R_s 为负值, 表明土壤或水吸收大气中的甲基汞.

1.3 甲基汞的分析方法

用 2m ol/L 盐酸解吸巯基棉采样管中的

表2 甲基汞在大气-土壤界面的交换(无草地)

采样时间/o'clock	07:50~ 10:20	10:20~ 12:50	12:50~ 15:20	15:20~ 17:50	17:50~ 20:20	20:20~ 22:50
大气温度/°C	29	35	38	37	36	32
大气甲基汞浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	24.67	26.10	25.70	26.23	26.63	25.27
甲基汞释放通量/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	3.09	1.11	0.53	0.43	0.31	1.45

采样点为距某化工厂(下风向)约 2km 的稻田, 结果见表3。

从表1、2和3可知, 距离该化工厂越远, 大气甲基汞浓度越小. 即大气甲基汞可能直接来自该化工厂, 也可能来源于该化工厂的无机汞, 在环境中经生物甲基化和非生物甲基化而形成. 另一方面, 虽然距该化工厂越近, 大气甲基汞浓度越大, 但是甲基汞释放通量却未表现出这样的规律性. 这是由于大气甲基汞可能来自不同的源, 即除来自采样点外, 还通过空气传输而来

甲基汞于 5m l 容量瓶中, 并以 2m ol/L 盐酸稀释至刻度. 对于垃圾堆附近的样品, 应先用 10m l 水洗涤, 并吹尽水滴, 再用 2m ol/L 解吸. 用 0.5m l 苯萃取甲基汞. 再用少量无水 Na_2SO_4 脱去苯层中的水分.

色谱条件: 柱温 120°C, 进样器温度 200°C, 检测器温度 300°C, 载气 (N_2) 流量 5m l/m in, 尾吹气 (N_2) 流量 40m l/m in, 进样量 1 μ l, 峰高定量. 采集 2 份平行样品, 每个样品测定 3 次, 取平均值(相对标准偏差小于 5%).

2 结果与讨论

2.1 大气-土壤界面交换

采样点1在某化工厂门前附近, 采样点2距该化工厂(下风向)约 1km, 前者地上长满杂草, 后者地上无草, 结果见表1和表2。

2.2 大气-水界面交换

表1 甲基汞在大气-土壤界面的交换(草地)

采样时间	09:05~	10:35~	12:05~
/o'clock	10:35	12:05	13:35
大气温度/°C	31	37	39
大气甲基汞浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	36.78	41.50	42.78
甲基汞释放通量/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	0.33	0.21	2.08

自其它源。

2.3 室内模拟

在一个通量箱里加入 2L 水, 再加入含 1000 μ g/L 氯化甲基汞的水溶液 2m l; 在另一个通量箱里加入 2L 含 250g 土壤的泥水, 再加入含 1000 μ g/L 氯化甲基汞的水溶液 2m l. 2 个通量箱均放在实验楼外通道上, 太阳光能照射在上面. 结果见表4和表5。

从表4与5可知, 随时间增长甲基汞释放通量变小, 即甲基汞释放通量与水中的甲基汞浓

表3 甲基汞在大气-水界面的交换

采样时间 /o'clock	08:10~ 12:10	12:10~ 16:10	16:10~ 20:10
大气温度/°C	30	38	36
大气甲基汞浓度 /ng·m ⁻³	15.42	17.96	19.33
甲基汞释放通量 /ng·m ⁻² ·h ⁻¹	0.14	0.41	0.79

度有关。其次,水-气体系中甲基汞释放通量大于水-土-气体系中甲基汞释放通量,这可能是由于土壤对甲基汞的吸附作用,使水-土-气体系中水相甲基汞浓度低于水-气体系中水相甲基汞浓度所致。

2.4 垃圾填埋场中甲基汞的释放

由于含汞电池的大量使用并随生活垃圾抛弃,因此,在垃圾场是否有甲基汞释放,已成为

表4 甲基汞在模拟条件下的界面交换(水-气)

采样时间/o'clock	10:30~12:30	12:30~14:30	14:30~16:30	16:30~18:30	18:30~20:30	20:30~22:30
大气温度/°C	32	37	37	36	34	31
大气甲基汞浓度/ng·m ⁻³	411.79	177.58	87.75	67.42	33.54	29.96
甲基汞释放通量/ng·m ⁻² ·h ⁻¹	154.42	66.59	32.91	25.28	12.58	11.23

表5 甲基汞在模拟条件下的界面交换(水-土-气)

采样时间/o'clock	10:30~12:30	12:30~14:30	14:30~16:30	16:30~18:30	18:30~20:30	20:30~22:30
大气温度/°C	32	37	37	36	34	31
大气甲基汞浓度/ng·m ⁻³	271.17	82.21	52.29	33.46	30.42	28.46
甲基汞释放通量/ng·m ⁻² ·h ⁻¹	101.69	30.83	21.48	12.55	11.41	10.77

人们非常关心的问题。在某垃圾填埋场进行了采样测试,该垃圾场已运行1年多,所填垃圾约高10m。早期用大水泥管作为通气孔,后改为铁管。结果见表6。

表6 垃圾填埋场空气中的甲基汞

采样点	地面	距地1m	通气孔
样品数	2	2	2
大气甲基汞浓度 /ng·m ⁻³	4.75	4.56	7.92

2.5 实验农场空气中的甲基汞

在某实验农场的土壤上空采集了2个样品,均未检出甲基汞。Wood 等于1968年报道汞的甲基化和去甲基化作用。有人认为汞在大气中可能甲基化。Jiang 等曾在居民区和植物园的空气中检测出甲基汞^[8],分别为1.3ng/m³和3.1ng/m³。因此甲基汞是否普遍存在于大气之中,并参与全球循环,尚需检测方法的灵敏度进一步提高后才能确定。

参考文献

- 1 Baeyens W, Leermakers M et al. Modelization of the mercury fluxes at the air-sea interface. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, **56**(6): 731~744
- 2 Fitzgerald W F, Mason R P, Vandal G M. Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over mid-continental Lacustrine regions. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, **56**(6): 745~767
- 3 Vandal G M, Mason R P, Fitzgerald W F. Cycling of volatile mercury in temperate lakes. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, **56**(6): 791~803
- 4 冯新斌, 陈业村, 朱卫国. 土壤挥发性汞释放通量的研究. *环境科学*, 1996, **17**(2): 20~22
- 5 Iverfeldt A, Lindqvist O. Distribution equilibrium of methylmercury chloride between water and air. *Atmospheric Environment*, 1982, **16**(12): 2917~2925
- 6 袁兰. 一甲基汞在土-水-气体系中迁移及转化规律的研究. *农业环境保护*, 1996, **15**(2): 58~61
- 7 袁兰. 二甲基汞在土-水-气体系中迁移及转化规律的研究. *农业环境保护*, 1992, **11**(4): 152~155
- 8 Jiang G B, Ni Z M, Wang S R, Han H B. Determination of organomercurials in air by gas chromatography-atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Spectrom.*, 1989, **4**: 315~318