

贵州红枫湖水面挥发性汞释放通量的测定*

孙向彤 何锦林 谭 红

(贵州省理化测试中心, 贵阳 550002)

提 要 应用通量箱方法研究 Hg 在贵州红枫湖水面挥发性汞的释放通量。当水温在 20~24℃ 时, 湖面汞的释放量在 89~196 ng/(h·m²) 之间。汞的释放通量白天达到最大值, 而夜间降到最小, 湖泊表面挥发性汞的释放通量均具有显著的昼夜变化规律, 湖面汞的流通量与太阳辐射相关, 与底泥中汞含量也明显相关。

关键词 湖泊 汞 释放通量

分类号 P343.3

由于汞的易挥发性^[1], 到环境中的汞又会通过土壤、水体、植物表面等不断向周围大气环境中迁移, 它们的流通往往是元素和二聚态的形式。因而人们往往在并没有任何汞污染源地方也会测定到植物链上汞的生物累积。近年来国外很多报道湖泊中汞浓度增加^[2~4]。Hg 的大气流通和在气-水界面的流通是地球表面 Hg 的生物化学循环的重要现象^[4,5]。从资料研究表明: 陆地汞天然辐射是 1 g Hg/(kg²·a) 从全球海洋天然辐射 2300×10³ kg/a 日前汞的海洋流通研究已扩展到陆地水生体系。

贵州是世界著名的汞生产省, 在 20 世纪 60 年代汞量曾占全国汞产量的 70%, 而且贵州又属于燃煤型污染影响严重地区之一。近十年大气圈汞循环模型的建立, 对世界上低纬度高海拔贵州高原湖泊表面大气汞的交换, 也是人们关心的环境汞问题。世界上对研究这一地区湖泊汞的流通尚未见报道。

贵州红枫湖位于贵州高原中原(E 106°33' - 106°44', N 26°23' - 26°41'), 属乌江水系, 支流猫跳河上游的龙头水库, 库体东西宽约 9 km, 南北长约 16 km, 正常湖面水位海拔高 1240 m, 水面面积 57.2 km², 蓄水量 6.01×10⁹ m³, 是贵州目前最大的人工湖。红枫湖沿湖分布有电厂、铁合金厂、化肥厂、有机化工厂、纺织、焦化厂等; 是贵州省能源、化工、机械、冶金重要基地。为此, 研究湖泊表面汞的流通量有重要意义。

据统计红枫湖年降雨量为 1192 mm, 降雨口数 189 d, 多集中于 5~8 月份, 年日照 1307.5 h, 太阳辐射总量在 345.35~366.75 kJ/cm², 年蒸发量 1226.3~1680.7 mm。

目前国际上已报道通量箱(Flux Chamber)方法评价大气-水之间汞的表面挥发性释放通量做了很详细的研究工作^[1], 该方法评价水表面向大气汞释放通量, 是国际上已公认的方法。

1 材料与方 法

1.1 通量箱的制作与测定

采用聚四氟乙烯作内衬, 外用不锈钢材料保护 δ=2 mm 制作, 几何尺寸为 80 cm×20 cm×20 cm, 底盖用螺丝连接应能折下, 测定时将通量箱与 CARDIS-A(AAS)测汞仪连接(图 1)。通量箱用气胎固定漂浮在湖面上。

仪器的采样时间, 在流速为 1 L/min 时所测定范围(70~500 pg)时间定为(10~60 min), 为保证测定是在连续流动情况下进行, 连接一流量计保证气体流速 1~1.8 L/min。测定前另两个进口接上含金粒的石英管, 通过空气至少 1 h。测定湖水表面 Hg 的流通量时只需将其中一个石英管取下, 以 1 L/min 速率所测定的浓度为通量箱流程产生空白, 然后打开底盖, 测定湖面汞向大气的流通量, 盖上底盖再测定通量箱的空白, 以上述操作重复 3 次, 平均计算。

* 国家科学研究基金(29667001)及贵州省自然科学基金联合资助。

收稿日期: 1999-08-12; 收到修改稿日期: 2000-07-25。孙向彤, 男, 1957 年生, 工程师。

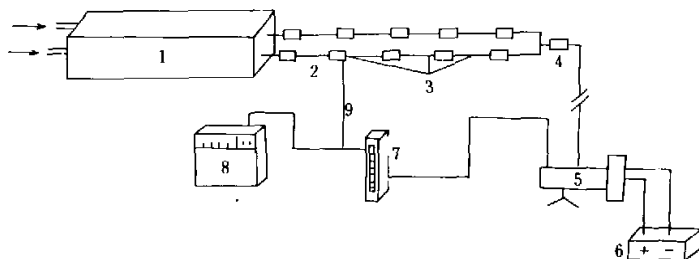


图1 Hg流量测量流程

1:通量箱;2:含金石英管;3:含金石英管;4:三通管;5:抽气泵;6:12V 蓄电池;7:流量计;8:GARDIS - A

Fig.1 On-site flux measurement system

1.2 通量箱的清洗

在使用测定前应降低测定时空白值,必须对通量箱严格清洗,清洗方法是用 0.1mol/L HNO_3 浸泡 48h 以上,用去离子水洗净后,再用 0.2mol/L Na_2S 清洗通量箱四壁以及用 0.2mol/L NaCl 处理吸附在通量箱表面汞的化合物,最后用离子水冲净,即可使用。

1.3 元素分析

大气汞用便携式(GARDIS-A)测汞仪测定,仪器检出限 0.2pg。底泥采自某有机化工厂生产废水排水渠。用 $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4(7:5:3)$ 中采用密封式消化罐消化,在烘箱中放置 16h,取出冷却至室后,放入冰箱中,使温度降到 -10°C 以下,以降低密封罐内压,打开密封消化器,加 1mL HCl 作稳定剂,水样加 HCl 酸化, SnCl_2 还原,AAS 测汞,检出限 10mL 溶液 0.1ng/mL 的汞。

2 结果与讨论

3.1 湖泊表面汞释放通量的计算

采用通量箱进行挥发性汞释放通量测定,该技术可以获得在动态环境状况下湖泊表面汞的释放通量的值,能客观反映湖水表面汞的释放过程的时空变化规律,该方法是在水表面挥发性汞释放通量的一种可行的方法,测定湖泊表面汞释放通量计算原理如图 2。

单位时间内由采集箱出气端捕汞管采集的汞量 R_0 ,可以由下列公式表示:

$$R_0 = R_1 + R_c + R_s, R_s = (R_0 - R_1) - R_c \quad (1)$$

Δ 是汞的释放通量($\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$),可由下式计算出:

$$\Delta = V_c / A \times ([\text{Hg}]_{\text{out}} - [\text{Hg}]_{\text{in}} - B) \quad (2)$$

其中, R_1 为单位时间内进入箱的大气中汞的量; R_c 为单位时间由通量箱内壁释放的汞量;即通量箱空白值, R_s 为单位时间内湖泊释放的汞量。 V_c 是通过通量箱的流速(m^3/h); A 是通量箱的底面积(m^2); $[\text{Hg}]_{\text{in}}$ 是进入通量箱的汞浓度; $[\text{Hg}]_{\text{out}}$ 是出通量箱的汞浓度; B 是通量箱所产生空白值;

2.2 Hg 在湖水表面的释放通量

测定于 1997 年 5 月选择远离工厂红枫湖离岸 60m 处湖面,测定湖面汞释放通量,为研究水体底泥对水汞释放通量影响,选择的排灌水渠为贵州清镇东门桥排水大沟的释放。

表 1 可见湖泊表面 Hg 流动影响因素比较复杂,从湖面辐射到大气中和从大气沉降到湖面汞与物质特性温度、大气浓度、风速太阳辐射的密度等相关。为说明所测定数据有依据,同时测定了浓度梯度,在湖面 30cm 处测定和在离湖面 4.5m 的湖岸同时测定两个点大气中汞的浓度有梯度变化,接近水面的浓度大气汞为 $24.6 \pm 2.2 \text{ ng}/\text{m}^3 (n=26)$,而离开水面 4.5m 的浓度是 $17.6 \pm 3.3 \text{ ng}/\text{m}^3 (n=27)$ 。这说明是由于来自湖水表面汞的辐射流动所引起的。这也能解释用通量箱所测量的结果。

表 1 湖泊表面汞的释放通量测定结果

Tab. 1 Measured Hg flux from lake surface

样点 编号	时 间	温度(℃)		大气汞浓度 ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	汞流动值 ($\text{ng}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$)	
		水	气体			
1	9:00-12:00	19		21	20.1 ± 4.3	89.1 ± 17.2
	13:00-15:00	20		22	24.2 ± 2.7	126.2 ± 14.7
	16:20-20:00	20		19	24.9 ± 6.4	136.7 ± 21.4
2	8:30-11:00	22		22	14.5 ± 5.2	97.7 ± 6.4
	12:00-15:30	22		24	24.8 ± 2.8	196.4 ± 29.2
	16:00-20:30	21		20	35.5 ± 6.5	94.3 ± 4.3
3	7:30-11:30	17		20	19.3 ± 4.1	79.35 ± 18.1
	12:00-15:00	19		21	23.8 ± 3.1	125.6 ± 21.3
	16:00-21:00	17		16	17.5 ± 2.5	108.5 ± 24.5

表 2 某有机化工厂附近废水排灌渠水中汞的通量值距离变化关系

Tab. 2 Measured flux in ground water near mercury source

样点 编号	距汞源距离 (km)	排灌水的汞 ($\mu\text{g/g}$)	排灌渠底泥汞 ($\mu\text{g/g}$)	汞流通量 ($\text{ng}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$)
1	2.5	25.00	295.00	526.3 ± 21.4
2	6.5	1.70	10.20	216.3 ± 43.2
3	15	0.36	2.12	114.5 ± 17.4
4	25	0.12	0.50	67.5 ± 19.2

2.3 Hg 在湖水表面流通量的日变化

图 2 可见在湖表面流通量在白天大约 $20-196\text{ng}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$, 晚上通常小于 $20\text{ng}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$. 从表 1 也可看出一天测定中中午汞的流通量最大, 说明湖泊表面流通量和太阳辐射相关.

2.4 水温对汞流通量的影响

通常反映速度受温度影响由 Arrhenius 提出如下实验方程式表示速度常数与温度关系:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (1)$$

湖面汞流通量与水温度的关系服从 Arrhenius 方程

$$K = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2)$$

式中, A 是反应特征常数; K 是汞的释放通量; E_a 是活化能常数; R 是气体常数; T 是绝对温度.

用 $\lg K$ 对 $1/T$ 作图(图 3), 从图斜率计算在测定实验活化能为 137.9kJ/mol . 这一结果和作者在汞矿附近土壤上测定汞活化能 147.26kJ/mol 要小^[5], 比在瑞典所在低有机质土壤上汞流通释放活化能 $53.50\pm 10.45\text{kJ/mol}$ ($5-10^\circ\text{C}$) 时高^[6], 同瑞典所测定在湖泊上汞流动活化能 123.73kJ/mol 相近^[6]. 说明不同材料上对汞释放所需活化能不同, 在有机质土壤汞释放最容易.

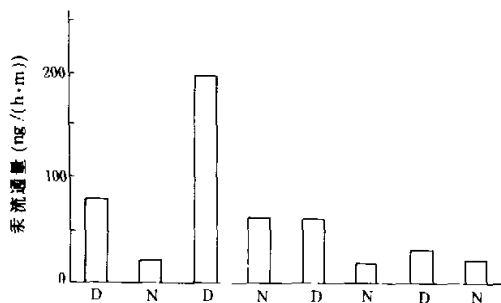


图 2 湖泊表面汞流通量日变化(D:白天;N:晚上)

Fig. 2 Diurnal variation of mercury flux Lake

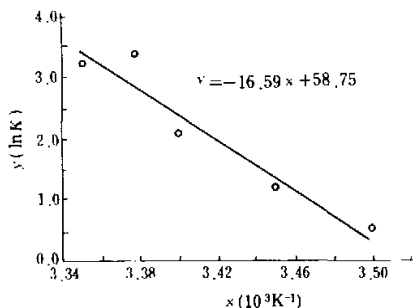


图3 阿伦尼乌斯曲线

Fig. 3 Arrhenius Curve

中,腐殖质上广泛存在的,这种光敏效应使一天中中午产生较高汞释放通量。

3 结语与讨论

从在湖泊表面汞流通量测定结果说明湖泊是大气汞的来源之一,也观察到白天或晚上都未出现负值。从湖泊释放到环境中气态汞应是 Hg^0 或 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ 的形态往往是通过 Hg^{2+} 的生物与非生物的光化反应过程形成的^[6],而元素 Hg 在溶液中是通过胡敏酸存在下而形成^[11],而溶解在天然水中的 Hg^0 所产生氧化反应通过水表面的氧化层而释放到大气中^[7]的。

湖泊表面 Hg 流通量一天中午最高,其解释是光化反应影响的,从实验室 Xe 灯光化学实验也证明这种观点。太阳辐射其辐射能量往往被自然界物质吸收,而在天然水

参 考 文 献

- 1 Alberts J J, Schindler J E, Miller R W, et al. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. *Science*, 1974, 184:895 - 897
- 2 Brosset C. The behavior of mercury in the physical environment. *Water, Air and Soil Pollut*, 1981, 34: 145 - 166
- 3 Cooper W J, Zika R G, Petasne R G, et al Photochemical formation of H_2O_2 in nature water exposed to sunlight. *Environ Sci Technol*, 1988, 22:1156 - 1160
- 4 Linqvist O. Mercury in the Swedish environment. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, 55
- 5 Kothny E L. The three phase equilibrium of mercury in nature. In: Kothny E L, ed. Trace elements in the environment. Advances in Chemistry Series, No 123. American Chemical Society, Washington D C, 1973. 48 - 80
- 6 Schroeder W, Munthe J Lindqvist O. Cycling of mercury between water, air, and soil compartments of the environment. *Water, Air and Soil Pollut*, 1989, 48:337 - 347
- 7 Zepp R G, Schlotzhauer P F Sink R M. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in nature water: role of humic substances. *Environ Sci Technol*, 1985, 19:74 - 81

Vertical Fluxes of Volatile Mercury over Lake Surfaces in Hongfeng Lake, Guizhou Province

SUN Xiangtong HE Jinlin TAN Hong

(Guizhou Research Center of Physical Testing and Chemical Analysis, Guiyang 550002, P. R. China)

Abstract

A flux chamber technology can be used to measure the mercury flux between the atmosphere and the lake surface in area of mercury emission. Measurements have been performed over the Hong Feng lake. the measured fluxes (water temperature 20 - 24°C) were within the range 89 - 196($\text{ng}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$) (average 123($\text{ng}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$)). Measured fluxes were higher in daytime than in nighttime. Mercury fluxes are correctional with light emission as well as Mercury contents in sediments.

Key Words Hongfeng Lake, Hg flux