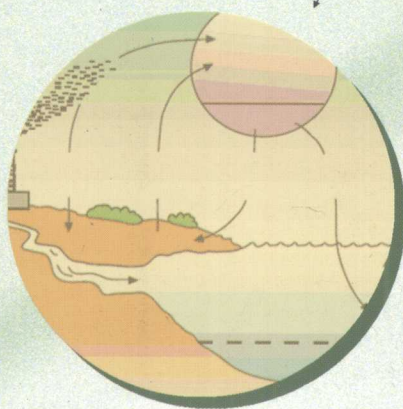


Mercury behavior
in multi-media environment
and its health risk

汞的多介质环境过程 及其 健康风险

王起超 刘汝海 方凤满
郑 娜 郑冬梅 等著

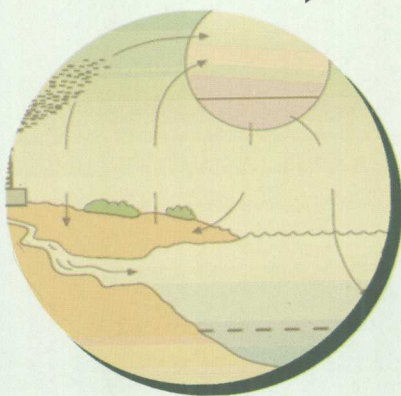


吉林大学 出版社
JILIN UNIVERSITY PRESS

Mercury behavior
in multi-media environment
and its health risk

汞的多介质环境过程 及其 健康风险

王起超 刘汝海 方凤满
郑 娜 郑冬梅 等著



吉林大学 出版社
JILIN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

汞的多介质环境过程及其健康风险 / 王起超等著. —长春:
吉林大学出版社, 2008.5

ISBN 978-7-5601-3855-8

I. 汞… II. 王… III. 汞—重金属污染: 环境污染—介质
IV. X501

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 072737 号

书 名: 汞的多介质环境过程及其健康风险

作 者: 王起超 等著

责任编辑、责任校对: 孟亚黎

吉林大学出版社出版、发行

开本: 787×1092 毫米 1/16

印张: 26.375 字数: 629 千字 插页: 3

ISBN 978-7-5601-3855-8

封面设计: 孙 群

吉林科华印刷厂印刷

2008 年 5 月第 1 版

2008 年 5 月第 1 次印刷

定价: 68.00 元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路 421 号 邮编: 130021

发行部电话: 0431-88499826

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

序

我国的汞污染研究起始于 20 世纪 70 年代中期。受日本水俣病的启发,研究目标直接针对防止环境汞污染导致的水俣病。这一时期,中国科学院地理所、中国科学院环境化学研究所、中国科学院长春地理所的一批优秀科学家开展了卓有成效的合作研究,取得了丰硕的研究成果,为我国环境地理学、环境化学等相关学科的发展奠定了基础。从 70 年代中期到 80 年代中期,可以看作是我国汞污染研究的第一个高峰期。由于文化大革命的影响,我进入科研队伍比较晚,1980 年才介入汞污染研究,第一个研究课题就是第二松花江沉积物中汞的迁移、转化规律研究,从此与汞污染结下了不解之缘,至今已经有 28 年了。回顾这段历程,能够坚持下来实属不易。其间的艰难困苦,付出的代价,别人很难了解。

80 年代中期以后,某些管理部门认为中国汞污染问题已经解决了,无需继续进行研究。国内汞污染研究工作转入低潮,项目得不到支持,不少搞汞污染研究的人不得已转向其它研究方向。在这种情况下,继续坚持汞污染研究是很困难的。

感谢国家自然科学基金的资助,1989 年我们开展了“煤炭中毒性微量元素环境迁移模式的研究”,从关注较多的水体汞污染转向大气汞污染研究。后来我们又陆续得到两项自然科学基金面上项目的资助,这对于我们持续进行汞污染研究起了重要的作用。

1996 年,在中国科学院生态环境研究中心组织的“九·五”攻关课题“汞污染防治方案研究”,对于我国汞污染研究有重要意义。在经费很少的情况下,基本上查清了我国主要行业用汞量和汞排放量,对于小黄金、电池、燃煤、有色冶金排放系数、排放特征进行了系统研究。在课题中我承担了燃煤汞排放清单的研究任务,估算了我国燃煤汞排放量。燃煤汞污染研究不仅深化了对非用汞行业汞污染的理解,而且也加深了对大气汞污染研究紧迫性的认识。

进入 21 世纪以后,我们相继开展了沼泽湿地中汞和甲基汞环境过程研究及城市生态系统中汞的多介质过程研究,在湿地汞生物地球化学以及大气汞干、湿沉降研究方面做了一些工作,取得了一些成果。

松花江汞污染始终是我们关注的一个问题,2003 年,在所前沿探索基金和国家自然科学基金支持下,我们开展了松花江汞污染的净化机制和人群健康风险研究,总结了汞污染河流在人工治理和自然净化作用下水质恢复的规律,探讨了依然面临的健康风险。

从 2005 年开始,我们对葫芦岛市有色冶金区汞和其它重金属污染机制和人群健康风险进行研究。提出多源汞污染的源解析方法,探讨了重金属在草地食物链中传递特征,特别是应用目标危险系数法评价了多种重金属复合污染的健康风险。

2004 年,我给国务院办公厅写了一份信息专报“我国汞污染防治工作亟需加强”,意想不到的是这份专报受到温家宝总理和曾培炎副总理的高度重视,亲笔作了批示,党和国家领导人对人民健康的关心使我深受感动,也更加认识到汞污染研究的重要意义。这份批示对于国内

汞污染研究应该是起到了推动作用。

创新是科学研究的灵魂,追求创新是科学家基本素质和社会责任。在科学研究中,我们注重从我国的实际情况出发选择研究方向,脚踏实地的从事科学实验,不盲目附会已有的研究结论,在商品经济的大潮中拒绝浮躁,保持冷静。

上述研究,在国内基本上属于率先开展,也取得一些创新性成果,限于我们的学术水平,许多工作没有达到预期的效果,留下一些缺憾。但上述工作从一个侧面反映了我国汞污染研究的历程,对于了解这一学科发展过程或许会有帮助。

在学科属性上,我认为我们的研究属于环境地理学。最近 30 年,学科间的渗透、融合进展很快,环境化学、环境地理学、环境地球化学之间的交汇越来越多,分野日渐模糊。这是现代科学发展的必然趋势。环境地理学强调在环境研究中应用地理学的理论、方法,在与其它学科的融合中保持地理学视角。我们在研究中注意地理学和化学的融合,重视微观和宏观的结合,重视实验室工作的同时 also 重视野外实验、观察的作用,强调自然地理系统和环境要素对污染物环境过程的控制作用。我本科是学化学的,在研究过程中不断学习地理学的理论与方法,探索两个学科间融合的路子,只能说有一些初步的认识。地理学不能故步自封,必须吸收化学、生物学等学科的营养,在多学科渗透、融合中求得发展,但是我也认为地理学在环境研究中仍然是一个有用的工具。

在本书完成的时候,我衷心感谢中科院生态环境研究中心的刘静宜先生、彭安先生及本所的王稔华先生,他们是我国汞污染研究的开拓者,在与他们的合作中我受益匪浅。感谢中科院资源环境局副局长冯仁国博士和芮海凤教授对汞研究的关心。感谢本所的历届领导何岩研究员、邓伟研究员、张柏研究员、吕宪国研究员、刘景双研究员、刘晓冰研究员的支持。感谢李文程研究员的支持和合作。

我还要感谢我的博士生和硕士生们,他们是我的合作者,对本书的完成有重要的贡献。本书的共同作者还有:张磊、沈文国、邵志国、李志博、孙晓静、张仲胜、张秀武、张少庆、郝庆菊。其中孙晓静、张仲胜、张秀武,张新艳承担了校对等繁杂的技术工作。

本书出版之际,适逢中国科学院东北地理与农业生态研究所成立五十周年,谨以此书向所庆献礼。

王起超

2008 年 5 月于长春

目 录

第一章 第二松花江汞污染研究	1
1. 松花江吉林—扶余江段沉积汞释放速率的模拟研究	3
2. 第二松花江沉积物中汞的形态分布	9
3. 淡水河流沉积物甲基汞释放规律的研究	15
4. 微孔滤膜-巯基棉联用现场富集法测定水中总汞	25
5. 第二松花江汞污染净化机制及下游建坝的影响	29
6. 超声波辅助溶剂萃取-CVAFS 法测定沉积物土壤样品中的甲基汞	37
7. 第二松花江下游居民发汞水平及影响因素分析	42
8. 第二松花江鱼及蚌汞含量现状及演变规律	48
9. 第二松花江中下游沉积物汞的时空变化规律	55
10. 20 年来第二松花江汞污染自净规律研究	61
第二章 煤炭中汞和其它重金属环境传输模式研究	69
1. 东北,内蒙古东部地区煤炭中微量元素含量及分布规律	71
2. 燃煤灰渣中微量元素分布规律的研究	79
3. 不同粒度飞灰中 16 种微量元素的含量分布	86
4. 层燃炉燃煤中 9 种微量元素的迁移	92
5. 煤中 15 种微量元素在燃烧产物中的分配	97
6. 煤及其灰渣中的汞	103
7. 煤炭及其灰渣中的有机汞	108
8. Estimation of Mercury Emission from Coal Combustion in China	113
9. 巯基葡聚糖凝胶的制备及其对微量重金属离子吸附性能的研究	121
10. 巯基葡聚糖凝胶的制备及其在分析化学中的应用	125
第三章 城市汞的界面交换过程研究	131
1. Atmospheric Particulate Mercury Concentration and Its Dry Deposition Flux in Changchun City, China	133
2. Atmospheric Particulate Mercury in Changchun City, China	142
3. Estimation of Atmospheric Input of Mercury to South Lake and Jingyue Pool	152
4. 长春市 TSP 与降尘中汞含量及其对地面汞贡献的比较研究	157
5. 长春市空气中总悬浮微粒分布规律及来源的探讨	162
6. 城市地表汞含量及释放通量影响因素分析	168
7. 长春市汞界面交换通量的研究	173

8. 长春市主要木本植物汞的污染特征	180
9. 长春市表层土壤汞污染的初步研究	186
10. 中国城市汞污染及防治对策	191
第四章 沼泽湿地汞的环境过程研究	199
1. Distribution and Speciation of Mercury in the Peat Bog of Xiaoxing'an Mountain, Northeastern China	201
2. Distribution of Mercury in Typical Wetland Plants in the Sanjiang Plain	212
3. 湿地汞环境过程研究进展	219
4. 三江平原湿地土壤汞的分布特征及影响因素分析	225
5. 小叶章湿地开垦后汞和有机质的动态变化	231
6. 三江平原典型湿地植物中汞的分布与库存量	237
7. 三江平原典型湿地植物枯落物中汞的变异特征	243
8. 三江平原湿地汞的地球化学特征	250
9. 汞在泥炭上的吸附特征研究	254
10. 汞在泥炭上的吸附动力学研究	262
11. 泥炭吸附汞的热力学研究	268
第五章 有色冶金区汞和其它重金属复合污染及其生态风险	275
1. Characterization of Heavy Metals Concentrations in the Sediments of Three Freshwater Rivers in Huludao City, Northeast of China	277
2. 锌冶炼-氯碱生产复合污染区土壤汞的空间分布	290
3. 锌冶炼-氯碱复合污染区木本植物中的汞	296
4. 五里河城市河道湿地汞的特征	304
5. 不同污染类型河流沉积物的汞、铅、锌污染特征研究	311
6. 锌冶炼厂周围重金属在土壤-蔬菜系统中的迁移特征	318
7. 葫芦岛市五里河土壤-植物系统中汞的迁移	327
8. 节肢动物体内的总汞和甲基汞含量研究	334
9. 葫芦岛地区东亚飞蝗体内的汞含量及分布	342
10. 中国北方燃煤型和工业复合型城市汞污染对比研究	350
第六章 汞和重金属的人群健康风险	359
1. Preliminary Study on Health Risk From Mercury Exposure To Residents of Wujiazhan Town on the Dier Songhua River, Northeast China	361
2. Exposure of the Urban Population to Mercury in Changchun City, Northeast China	368
3. Health Risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the Inhabitants Around Huludao Zinc Plant in China via Consumption of Vegetables	377
4. Mercury Contamination and Health Risk to Crops Around the Zinc Smelting Plant in Huludao City, Northeastern China	392
5. Population Health Risk due to Dietary Intake of Heavy Metals in the Industrial Area of Huludao City, China	404

第一章

第二松花江汞污染研究

松花江吉林—扶余江段沉积汞 释放速率的模拟研究

王起超 王书海 王稔华 刘景双

松花江吉林—扶余江段的沉积物,受到汞的严重污染。据 1983 年的调查,沉积物中积累了大约 57.5t 汞。在细颗粒的腐泥及粉砂质泥中,汞含量一般是 1 至几 mg/kg,高者达几十甚至上百 mg/kg(王起超等,1985)。这些汞除了随泥沙向下游传输外,还向上覆水中释放。在汞的工业污染源切断以后,沿江分布的含汞沉积物便上升为汞的主要污染源。沉积汞的释放速率和总释放量的大小就成为决定松花江水体未来汞污染趋势的重要因素。

本文采集吉林—扶余江段中代表性断面的沉积物,用模拟实验方法研究了无机汞的平均释放速率,探讨了环境因素对汞释放动力学的影响,并估算了该江段沉积汞的年释放量。

1 实验方法

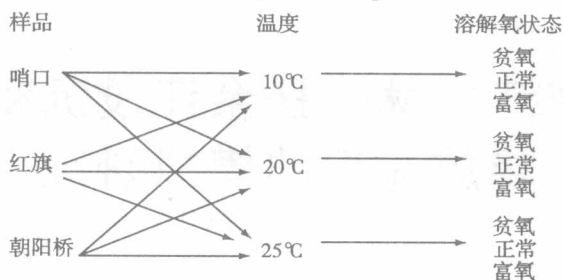
在哨口、红旗、朝阳桥三个受污染的断面,采集表层软泥型沉积物,作为实验样品。样品基质情况列于表 1。将新采集的沉积物样品充分混匀,过 80 目尼龙筛,取一定量放入聚乙烯实验缸中,加入未受污染的江水。控制实验缸的温度和溶解氧状态(富德义等,1982)。采用旋转巯基纱布富集法,不间断地把释放到水相的汞捕集到纱布上,使水相中始终保持极低的汞浓度(王书海等,1981)。这种状态与河流系统中沉积物释放的汞不断被流水携走的非平衡状态相似,由此达到动态模拟的目的。巯基纱布每 7 天更换一次,用冷原子吸收法测定捕集的无机汞(表 2)。

表 1 实验样品的基质情况
Table 1 Property of experiment samples

采样地点	沉积物类型	总汞(mg/kg)	有机质(%)	腐殖酸(%)
哨口	软泥	4.79	6.93	0.201
红旗	软泥	1.85	4.43	0.232
朝阳桥	软泥	3.41	4.79	0.226

表 2 实验方案

Table 2 Design of the experiment



2 实验结果与讨论

本模拟实验前,曾用正交试验方法,对影响沉积汞释放速率的环境因素进行筛选。根据正交试验结果,影响汞释放速率的主要环境因素有:沉积物中汞的含量、汞的形态,江水中溶解氧含量以及水温等。本模拟实验分别考察了上述各因素的影响。实验结果列于表 3,表中的释放速率为 49 天实验的平均值。

表 3 沉积汞平均释放速率统计表 ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)

Table 3 Average releasing rates of mercury in sediments

样品	溶解氧状态	温度		
		10°C	20°C	25°C
哨口	贫氧	0.99	1.54	3.10
	正常	6.95	9.01	11.67
	富氧	6.79	7.26	7.76
红旗	贫氧	1.23	1.44	2.54
	正常	4.69	6.38	6.26
	富氧	1.48	2.72	1.82
朝阳桥	贫氧	1.87	0.86	1.49
	正常	5.40	6.38	9.91
	富氧	2.65	4.20	2.76

2.1 沉积汞含量及汞形态对释放速率的影响

模拟实验表明,在同样实验条件下,不同样品,汞释放速率的差异十分显著。从基质情况分析,这种差异主要来自沉积汞含量。在正常的溶解氧状态下,汞的释放速率随沉积物总汞含量增加而提高,在曝气的富氧状态,也呈同样的趋势,但在贫氧状态,释放速率不受含汞量的影响,各样品均保持在较低的水平。释放速率受含汞量影响,说明沉积汞释放过程与难溶化合物的解离具有相类似的性质,受质量平衡影响。沉积汞含量越高,汞释放的潜势越大,其释放速率也越大(图 1)。

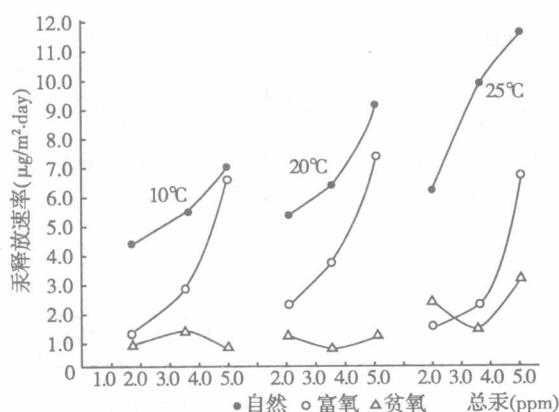


图1 汞释放速率与总汞的关系

Fig. 1 Relation between releasing rates of mercury and total mercury in the sediments

沉积汞的赋存形态,根据其化学稳定性可以分为:(1)水溶性及可交换态,(2) HgO 及溶于盐酸的汞盐,(3)与腐殖酸结合的汞,(4)与难溶有机物结合的汞及部分硫化汞,(5)矿物硫化汞及其他惰性汞。一般认为,前3种形态的汞属于不稳定态汞,较容易发生迁移转化,后两种则属于稳定态汞,有较强的环境惰性。我们分析了实验样品中汞的形态(见表4)。通过统计分析,发现在正常溶解氧状态下,汞的释放速率与不稳定态汞的总量具有良好的相关性。在实验的三种温度条件下汞的释放速率均与不稳定态汞的总量成线性关系(见图2)。对应图2中三条直线,其函数关系可分别表示为:

$$10^{\circ}\text{C} \quad V_{10} = 4.79C_s - 0.34 \quad (1)$$

$$20^{\circ}\text{C} \quad V_{20} = 7.67C_s - 2.72 \quad (2)$$

$$25^{\circ}\text{C} \quad V_{25} = 11.58C_s - 5.28 \quad (3)$$

上述经验公式可概括为

$$V = k_1 C_s + k_2 \quad (4)$$

式中: V ——沉积汞释放速率($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$),

C_s ——沉积物中不稳定态汞总量(mg/kg),

k_1 ——释放速率常数,与温度、溶解氧状态有关,

k_2 ——常数。

这表明,河流正常溶解氧状态下,沉积汞的释放速率与沉积物中不稳定态汞含量的一次方成正比,是一个准一级反应,可以定量地加以描述。这说明,沉积汞的释放可能主要是不稳定态汞的行为。

表4 沉积汞的形态分布(mg/kg)

Table 4 Distribution of species of mercury in the sediments

样品	总汞	不稳定态汞			稳定态汞	
		水溶态和 可交换态	HgO 及溶于 盐酸的汞	腐殖酸 结合态	难溶有机 物结合态	矿物 HgS 惰性汞
哨口	4.79	0.040	0.127	1.34	2.97	0.286
红旗	1.85	0.000	0.444	0.527	0.636	0.122
朝阳桥	3.41	0.010	0.141	1.084	1.923	0.222

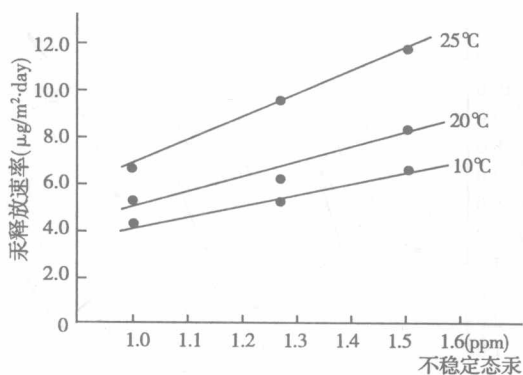


图2 汞释放速率与不稳定态汞的关系

Fig. 2 Relation between releasing rates of mercury and concentration of unstable mercury in the sediments

2.2 溶解氧状态对汞释放速率的影响

实验表明:溶解氧状态是影响沉积汞释放速率的重要因素。无论哪一个样品,也无论哪一种温度,汞释放速率的顺序均为:正常>富氧>贫氧。这是因为正常状态水中溶解氧含量较高,水-沉积物界面处于氧化状态,有利于腐殖酸及其他有机物的分解,削弱了沉积物对汞的束缚,因而有利于它的释放。而在贫氧状态下,沉积物处于还原环境,有利于硫化物、腐殖酸等还原性物质的生成,使沉积汞具有稳定化的倾向,因而难于释放出来。富氧状态汞的释放速率低于正常状态,我们认为是反常的。由于富氧状态是通过曝气来实现的,曝气过程中可能有部分汞散入空气(王稔华等,1986),或者纱布上的巯基被氧化而降低了捕集效率,导致偏低的结果(图3)。

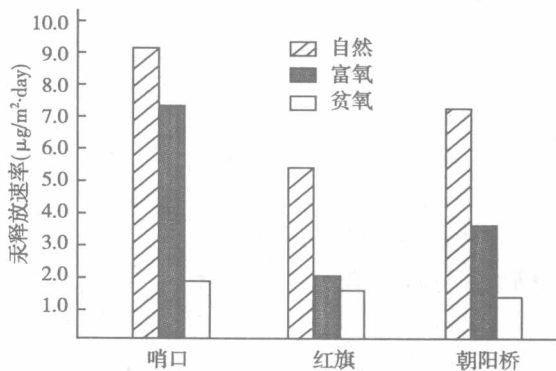


图3 溶解氧对汞释放速率的影响

Fig 3 Effect of DO on releasing rates of mercury

2.3 温度对汞释放速率的影响

温度对汞释放速率的影响,与溶解氧状态有关。不同的样品,其影响也不同。在正常溶解氧状态下,随温度升高,各样品汞的释放速率均呈增加趋势。在贫氧状态下,哨口和红旗样品呈增加趋势,但幅度较小,而朝阳桥样品趋势不明显。在富氧状态下,10~20°C之间,各样品呈上升趋势,20~25°C,哨口样品继续上升,另两个样品则下降。

在正常溶解氧状态,各样品汞的释放速率与温度成指数关系(图 4)。经验公式为:

$$\text{哨口: } V_s = 4.891e^{0.0333T} \quad (5)$$

$$\text{红旗: } V_k = 3.848 e^{0.0185T} \quad (6)$$

$$\text{朝阳桥: } V_c = 3.542 e^{0.0371T} \quad (7)$$

上述各式可归纳为:

$$V = k_3 e^{k_4 T} \quad (8)$$

式中: k_3 、 k_4 为与基质、含汞量、溶解氧有关的常数, T 为温度($^{\circ}\text{C}$)。

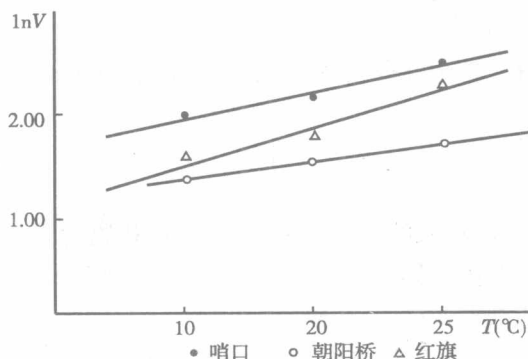


图 4 汞释放速率与温度的关系

Fig. 4 Relation between releasing rates of mercury and temperature

在正常溶解氧状态下,随着水温的升高,分子动能增加,扩散加快;同时,与环境介质的化学作用也增强了,因此有利于汞化合物溶出。

2.4 汞释放量的估算

松花江吉林—扶余江段,横贯吉林省中部。流域的气象、水文特征具有明显的区域性和季节规律性。水文季节分配大致可分三个时期:枯水期:12月至翌年3月,水温 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$,径流量占全年 $5\%\sim 10\%$ 。平水期:4—6、9—11月份,水温 $4\sim 15^{\circ}\text{C}$,径流量约占全年 $10\%\sim 40\%$ 。丰水期:7—8月,水温 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$,径流量占全年 $40\%\sim 50\%$ 。此外,受丰满水电站放流控制,一日之内,流量变化可达数倍之多。

根据 1973—1974 年和 1983 年两次系统调查和大规模测绘工作,我们掌握了各类沉积物含汞量的分布、沉积物体积的详细资料。为估算沉积物汞的年释放量积累了基础数据。

由实验可知,沉积汞的释放速率为不稳定态汞、温度、溶解氧的函数,即 $V = f(C_s, T, DO)$;在正常溶解氧状态下, $V = f(C_s, T)$,于是:

$$dV = \frac{\partial V}{\partial C_s} dC_s + \frac{\partial V}{\partial T} dT \quad (9)$$

由式(4)和式(8)可得

$$\frac{\partial V}{\partial C_s} = k_1 \quad \frac{\partial V}{\partial T} = k_2 k_3 e^{k_4 T}$$

代入式(9),得

$$dV = k_1 dC_s + k_2 k_3 e^{k_4 T} dT \quad (10)$$

利用已经测得的各断面沉积物汞的释放速率,根据其他各断面(小区)沉积物中不稳定态汞含量,各水文季节的水温,通过式(10),即可求得各断面(小区)沉积汞的释放速率。令沉积汞年释放量为 M ,

$$M = \sum_j \sum_i V_j S_i T_j \quad (11)$$

式中: V_i ——某一断面(小区)沉积汞在某一水文季节的平均释放速率;

S_i ——沉积物的面积;

T_i ——该水文季节的持续时间;

j ——水文季节编号。

计算结果,松花江吉林—扶余江段,沉积汞年释放量为 160kg 左右。

3 结 论

松花江吉林—扶余江段沉积汞的释放速率,主要受沉积物含汞量、汞的形态、溶解氧状态和温度的影响。在正常溶解氧状态下,汞释放速率随沉积物含汞量增加而升高,在不同温度下,均与不稳定态汞含量成线性关系,其经验公式为: $V = k_1 C_s + k_2$ 。同一样品汞的释放速率随温度升高成指数增长,其经验公式为: $V = k_2 e^{k_4 T}$ 。释放速率增量的全微分表达式为: $dV = k_1 dC_s + k_3 k_4 e^{k_4 T} dT$ 。依据沉积汞含量、分布等详细实测数据,结合环境水文资料,运用上述研究结果推算了该江段沉积汞的年释放量。为预测松花江水体汞污染的发展趋势,研究河流的自净能力及汞污染控制途径,提供了依据。

参 考 文 献

- [1] 王起超,等. 第二松花江沉积物中汞的形态分布[J]. 环境污染与防治, 1985: 1—6.
- [2] 富德义,等. 影响汞的生物甲基化的环境因素[J]. 中国环境科学, 1982, 2(4): 49—54.
- [3] 王书海,等. 用巯基纱布旋转富集——气相色谱测定水中痕量甲基汞[J]. 分析化学, 1981, 9(5): 590—592.
- [4] 王稔华,等. 第二松花江汞的污染与迁移过程历史分析[J]. 地理科学, 1986, 4(3): 229—240.

第二松花江沉积物中汞的形态分布

王起超 王稔华 王书海

河流水体中的汞,大部分积累在沉积物中。而汞含量高的沉积物,也向水和大气中释放汞。沉积物是汞迁移转化过程的一个重要环节。沉积物中汞的形态分布,决定着沉积汞的稳定性,同时对汞的迁移转化、河流对汞的自净能力,也有着十分重要的影响。

化学浸提法,历来是汞形态研究的主要方法之一(Robert 等,1982)。近年来,国内一些单位对各种浸提法进行了研究和评价(宠淑薇等,1981;王子键等,1983)。在前人工作的基础上,我们采用连续化学浸提法,研究了第二松花江沉积物中汞的形态分布,将沉积汞分为水溶性及可交换态、酸溶态、碱溶态、过氧化氢溶态、王水溶态五个部分。探讨了第二松花江沉积汞形态水平分布及垂直分布的特点。在与蓟运河和万山汞矿沉积汞形态分布的对比中发现,化工汞污染的沉积物与矿山汞污染沉积物具有截然不同的特点,前者的稳定性不及后者。

1 实验部分

1.1 样品的采集

沉积物采样点,依据第二松花江历年监测断面设置,从污染源吉林化学工业公司东十号排污线到下游的扶余,共设置九个采样点,污染源附近布点较密。用采样器采集表层及不同深度的沉积物样品,用冰瓶冷冻运回实验室,阴干、粉碎后,过 140 目尼龙筛备用。在蓟运河和万山地区采集了对照样品。

1.2 设备和试剂

1. 设备:

F 732 型测汞仪。

石英王水消化管:自制。

恒温水浴:上海永兴医疗器械厂。

康氏振荡机:北京通县医疗器械厂。

离心机:北京医疗仪器修理厂。

* 本文曾发表于《环境污染与防治》1985 年第 1 期

* * 刘景双参加部分工作。

2. 试剂:

汞标准溶液:准确称取 0.135g 氯化汞(A. R)溶于 5mL 10%硫酸及 1mL 1%重铬酸钾。用三次蒸馏水稀释至 100mL,此为 0.1mg/mL 汞的贮备标准液,逐次按上述比例加入硫酸和重铬酸钾,稀释至 0.1 μ g/mg 浓度汞标准液备用。

5%高锰酸钾溶液。

20%氯化亚锡-10%盐酸溶液。

12%盐酸羟胺-12%氯化钠溶液。

盐酸、硫酸、硝酸:优级纯。

过氧化氢(30%)、醋酸钠、氢氧化钾、焦磷酸钠:分析纯。

巯基棉:按文献(王书海,1979)配制。

1.3 化学浸提法步骤

I. 可代换及水溶态:准确称取 1.000g 样品,放入消化管中,加入 20mL 1mol/L 的醋酸钠溶液,在康氏振荡机上振荡 30min,以 3000r/min 的转速离心 15min,将上清液倾入 50mL 容量瓶中,加入 10mL 10mol/L 硫酸,稀释至刻度,测定汞含量。

II. 酸溶态:向残渣中加入 15mL 1mol/L 盐酸,振荡 30min,离心 15min,倾出上清液,重复上述步骤一次,合并两次清液,定容 50mL,取一定量溶液测定。

III. 碱溶态:

1) 向残渣中加入 30mL 1%氢氧化钾-1%焦磷酸钠溶液,摇振 10min,放置过夜。离心分离,倾出上清液,于上清液中,加入 10mL 10mol/L 硫酸,3 毫升高锰酸钾,放入 80~90℃水浴中 1 s,保持高锰酸钾红色。冷却、加盐酸羟胺褪色,定容 50mL,取一定量测定。

2) 向残渣中加入 25mL 1mol/L 盐酸,振荡 30 分钟,离心分离、定容,取一定量测定。

1)和 2)的总和作为碱溶态总量。

IV. 过氧化氢溶态:向残渣中加入 2mL 1mol/L 硝酸,30mL 30%过氧化氢,摇振 10min 放于 65℃水浴中加热 2h,不时摇动。冷却离心分离后,于清液中加 5mL 10mol/L 硫酸,定容 50mL,取一定量溶液,加高锰酸钾除去过氧化氢,再加盐酸羟胺使过量高锰酸钾褪色后测定。

V. 王水溶态:向残渣中加入 25mL 新配制的王水,摇振 10min,放入 65 $\pm$ 0.5℃水浴中加热 2h,不时摇动,离心分离,定容,取一定量测定。

表 1 浸提形态内容

形态	内容
I	水溶性以及可交换态
II	HgO 及溶于盐酸的汞盐
III	与腐殖酸结合的汞
IV	与难溶有机物结合的汞及部分硫化汞
V	矿物硫化汞及其他惰性汞

甲基汞:按文献(王书海,1979)测定。

总汞:用亚硝酸钠-硫酸-硝酸消解、测定(王起超等,1984)。