

20-22, 25

土壤挥发性汞释放通量的研究*

冯新斌 陈业材 朱卫国

(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, 贵阳 550002)

A

摘要 在总结前人工作的基础上, 建立了一套野外现场测量土壤挥发性汞释放通量的实验装置, 于1993-08至1993-10在贵州省三类地区(高汞区, 人为汞污染区和背景参考区)的5个采样点进行土壤挥发性汞释放通量的研究。结果表明, 土壤挥发性汞释放通量具有白天高于夜间的昼夜变化规律; 土壤挥发性汞释放通量与土壤总汞含量、大气气温相关。

关键词 汞, 释放通量, 通量箱, 贵州省, 丹寨汞矿。

土壤 气温

国外很多学者^[1-5]对水体表面挥发性汞释放通量做了很详细的研究工作。少数学者^[4, 6]对土壤挥发性汞释放通量也做了一些研究工作。由于在采样设备方面存在问题, 所以没有得出有意义的结果。目前对土壤挥发性汞的释放通量的时空变化规律以及影响土壤挥发性汞释放通量的因素仍不清楚。

笔者运用通量箱技术对土壤挥发性汞释放通量进行研究。该技术可以获得在动态环境状况下土壤挥发性汞的释放通量值, 能比较客观地反映土壤挥发性汞释放过程的时空变化规律。目前, 该法是在野外获得水体和土壤表面挥发性汞释放通量的唯一可行的方法^[5]。

1 实验方法

1.1 大气汞的采样方法

本研究采用金丝捕汞管捕集大气中的汞, 捕集(采样)效率>95%。

大气汞的样品采集装置见图1, 其中装置中干燥管的作用是吸收大气中的水蒸气, 以免水蒸气吸附于捕汞管壁或金丝表面而影响捕汞管的采样效率和分析精度。串联2支捕汞管是为了保证大气中的汞完全被采集到。采样流量为1 L/min。采样时间长短可根据大气汞的浓度高低而定, 以保证捕汞管收集的汞量处于分析仪器的最佳灵敏度范围内。

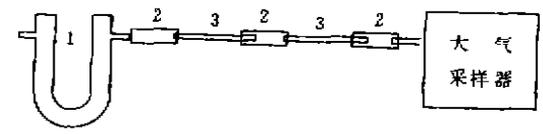


图1 大气汞的采样装置图
1 装有无水氯化钙的U型干燥管
2 橡胶联结管 3 金丝捕汞管

干燥剂的选择应遵循的原则是: 吸水性强, 不吸附汞。本研究采用无水二氯化钙作干燥剂。

1.2 通量箱法测定土壤挥发性汞释放通量的计算

Xiao等^[3]和Schroeder等^[4]利用采集水体表面挥发性汞释放通量的不锈钢通量箱对土壤挥发性汞的释放通量做了一些研究工作, 但结果不理想。一方面是由于金属对汞有吸附性, 另一方面是由于不锈钢通量箱是不透明的。当不透明的通量箱置于土壤上方必然会造成被研究的土壤所处的环境条件与真实情况不一致, 由于阳光不能照射到所研究的土壤上面, 土壤温度以及土壤上方大气的温度也会降低等等, 从而造成汞释放通量值偏离真实值。鉴于以上不足, 本研究选用有机玻璃制作通量箱, 箱外形为80 cm×20 cm×20 cm的长方体(见图2), 箱

* 中国科学院重点基金资助项目
收稿日期: 1995-07-15

底部是可以拆卸的。

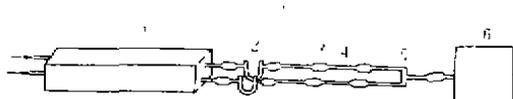


图 2 土壤挥发汞释放通量野外采样装置示意图

- 1 通量箱 2 装有无水氯化钙的 U 型干燥管
3 橡胶联结管 4 金丝捕汞管 5 三通管 6 大气采样器

大气经 2 个进气口被大气采样器抽入采样箱中, 从采样箱出来的大气中的汞被联结在通量箱出气端的 4 个金丝捕汞管捕获, 采样流量为 1 L/min, 采样时间长短的选择依据同 1.1 所述。

野外采集土壤挥发性汞释放通量样时, 首先将通量箱底板卸掉, 然后把通量箱置于土壤表面, 见图 3。

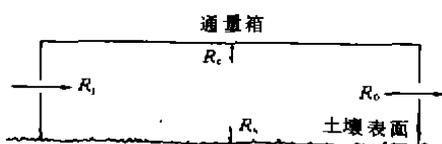


图 3 计算土壤挥发性汞释放通量的原理示意图

单位时间内由采样箱出气端捕汞管采集的汞量 R_0 可以由以下公式表示出:

$$R_0 = R_1 + R_2 + R_3 \quad (1)$$

其中, R_1 为单位时间内进入箱内的大气中汞的量; R_2 为单位时间内由通量箱内壁释放的汞量, 即为通量箱的空白值; R_3 为单位时间内由土壤释放的汞量。

R_3 值可以用图 1 所述的装置在测通量样时同时测出。

R_2 值, 即通量箱的空白值, 可以利用图 2 所示的装置, 其中将通量箱的底板装上, 用测量通量样的方法测出, 这样:

$$R_2 = R'_0 - R'_3 \quad (2)$$

通量箱的空白值在每次测量土壤通量之前和之后各测 1 次, 然后取平均值。

这样, 单位时间内由土壤释放的汞量 R_3 则由下式计算出:

$$R_3 = (R_0 - R_1) - R_2 \quad (3)$$

R_3 可以是正值, 也可以是负值。正值表明汞从

土壤向大气释放; 负值则表明大气汞向土壤沉降。

为了研究土壤挥发性汞释放通量的昼夜变化规律, 分别在上述 5 个采样点进行白天和夜间采样, 在采通量样的同时测量大气温度和大气相对湿度。

1.3 汞的分析方法

汞的分析方法采用 2 次汞齐法^[6], 即首先将环境介质中的汞收集于采样用的捕汞管中, 其次将已采好样的捕汞管置于加热炉中在 700 C 高温下将汞释放出, 并捕集到一支专门供分析用的捕汞管上, 最后, 在同样的温度下热解分析用的捕汞管, 将释放出的汞蒸气抽入 GC-5 型微机测汞仪中进行分析。该方法的最低检出限为 0.05 ng。

采用 2 次汞齐法分析样品中的汞, 一方面排除了干扰物质对分析的影响; 另一方面可以消除捕汞管之间因金丝缠绕形状差异等物理因素而造成的分析误差。

2 采样点的选择及采样点土壤汞的存在形式

2.1 采样点的选择

在贵州省境内, 选择了 3 类地区, 即高汞区、人为汞污染区和背景参考区。将丹寨汞矿作为高汞区, 并根据土壤中汞含量由高到低选择了 3 个采样点, 分别是丹寨汞矿复兴厂、丹寨汞矿一车间和丹寨汞矿厂部(根据贵州省 104 地质大队提供的 1:5 万丹寨、普安幅的土壤汞地球化学异常图); 选择清镇东门桥汞污染农田作为人为汞污染区; 选择贵州省农科院试验田作为背景参考区。在清镇和贵州省农科院分别选择了 1 个采样点。5 个采样点土壤类型均为石灰土。

2.2 采样点土壤中汞的存在形式

采用连续化学浸取法, 对土壤汞的存在形式及含量作了分析, 其结果见表 1。

3 结果与讨论

表 2 列出了 5 个采样点土壤挥发性汞释放通量的测定结果。

表1 土壤汞形态分析结果(μg/g)

采样地点	土壤汞的形态							各态汞 总含量	王水消 化总汞
	水溶态	交换态	碳酸盐 等结合态	腐殖酸 结合态	易氧化 有机质 结合态	难氧化 有机质 结合态	残渣态		
清镇	未检出	0.023	0.021	0.115	0.150	1.288	0.321	1.918	1.970
贵州省农科院	0.020	0.012	0.038	0.023	0.034	0.018	0.213	0.358	0.345
丹寨汞矿厂部	0.019	0.065	0.031	0.046	0.029	未检出	0.741	0.931	0.871
丹寨汞矿复兴厂	0.036	0.073	0.038	0.220	0.081	0.031	19.246	19.725	19.984
丹寨汞矿一车间	0.009	0.066	0.073	0.116	0.087	0.004	9.940	10.295	10.886

表2 土壤挥发性汞释放通量测定结果

采样日期 (月-日)	采样时间	采样地点	挥发性汞释放通量 [ng/(m ² ·h)]	大气温度 (℃)	大气相对 湿度(%)	大气汞平均 浓度(ng/m ³)	通量样 采样数
10-09	12:41-14:21	丹寨汞矿复兴厂	145.38±45.54	27.3	48.5	71.43±12.19	4
10-09	20:26-22:43		30.06±8.34	17.0	69.3	16.08±2.27	4
10-14	11:04-12:29		22.66±7.00	16.4	60.0	27.11±4.19	4
10-10	11:45-15:40	丹寨汞矿厂部	29.78	29.5	45.0	77.77±46.93	1
10-11	16:12-17:42		12.51±4.70	26.7	57.5	43.79±30.34	4
10-12	22:03-23:30		-18.80±3.79	15.9	92.0	57.07±12.34	4
10-13	10:33-12:01	丹寨汞矿一车间	92.18±10.61	26.2	41.0	249.18±9.28	2
10-13	16:36-17:42		82.55±28.66	23.8	50.8	71.27±9.28	4
10-13	21:54-23:20		10.05±0.32	21.2	54.0	38.01±12.56	4
11-01	13:14-16:24	省农科院实验田	16.64±1.21	21.9	30.0	25.07	2
11-01	21:17-23:05		-2.26±0.57	9.0	92.5	10.56	2
11-14	13:00-14:30	清镇东门桥	26.63±6.63	23.4	27.5	82.28±40.41	2
11-14	19:17-20:47		2.40	14.7	43.5	33.10±28.98	1

从图4中可以看出,5个采样点土壤挥发性汞释放通量表现出一致性的昼夜变化规律:即

显然土壤挥发性汞释放通量的昼夜变化规律是由大气气温变化造成的,这表明土壤挥发性汞释放通量受大气气温的制约。

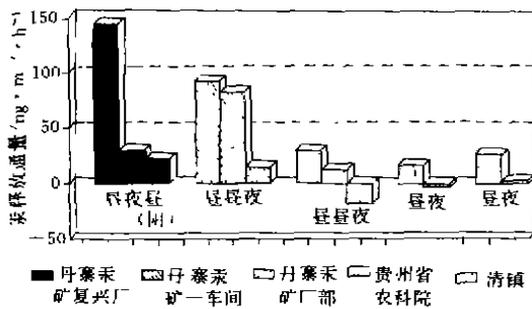


图4 5个不同采样点土壤挥发性汞释放通量的昼夜变化规律

从图4中可以看出:在相同大气气温条件下,土壤挥发性汞释放通量由大到小的排列顺序为:丹寨汞矿复兴厂、丹寨汞矿一车间、清镇汞污染农田、丹寨汞矿厂部和贵州省农科院。这与土壤中总汞含量由高到低的排列顺序一致。这表明土壤挥发汞的释放通量大小明显地与土壤中汞的含量高低有关,在大气气温接近的情况下,土壤中汞的含量越高,土壤挥发性汞的释放通量也越大。

白天土壤挥发性汞释放通量高于夜间。从表2可以看出:5个采样点都有一个共同的规律,即土壤挥发性汞释放通量大小与大气气温有关。大气气温愈高,土壤挥发性汞释放通量也愈大。特别是在丹寨汞矿复兴厂由于10-14为阴天,大气气温比10-09夜间低,结果10-14白天测定的土壤挥发性汞释放通量略低于10-09夜间测

从图4中还发现丹寨汞矿厂部和贵州省农科院试验田夜间土壤挥发性汞的释放通量为负值,表明大气汞向土壤表面沉降。在夜间采样时,这2个测点大气相对湿度很高(见表2),丹寨汞矿厂部为92%,农科院试验田为92.5%。这表明,当大气相对湿度较大时,会造成大气中汞向土壤沉降。

(下转第25页)

只在 10000 h^{-1} 时有较大增加。经色谱 (PID) 测定, 尾气中除 CO_2 、 CO 、 CH_4 还出现了 4 个不同的色谱峰。David^[5] 的工作报道了 Ru 催化剂对 CO 加氢反应时有多碳化物生成, 这与笔者的测定是吻合的。

2.4 进气 $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ 值对 CO_2 的影响

CO_2 加氢反应:

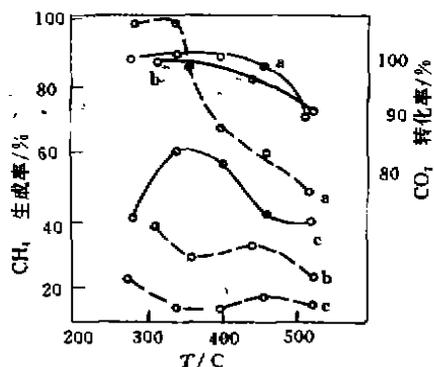
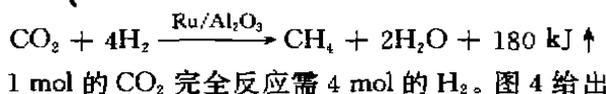


图 4 不同的 $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ 值对 CO_2 转化率及 CH_4 生成率的影响
a. $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 5$ b. $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4$
c. $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 1.8$
实线为 CO_2 转化率, 虚线为 CH_4 生产率

了 $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 5, 1 : 4, 1 : 1.8$ 时 CO_2 的转化率和 CH_4 的生成率。从图 4 可以看出, 随 $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ 值降低, CO_2 转化率、 CH_4 生成率均降低。尤其缺 H_2 条件下更为明显。富 H_2 条件下反应温度在 $280-340^\circ\text{C}$ 范围内, CH_4 的生成率与 CO_2 转化率相近。此时可获得 CO_2 催化加氢转化为 CH_4 的最佳产率。

3 结论

(1) 采用 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 CO_2 进行加氢转化, 可以有效地将其转化为 CH_4 和 CO 。

(2) 从 CH_4 的生成率考虑, 反应温度选择 $450-470^\circ\text{C}$, 空速选择 10000 h^{-1} 可获得满意的产率。

(3) CO_2 催化加氢反应为放热反应, 在高空速下不但催化剂的起动温度低, 而且反应过程中能源消耗少, 并能获得较高 CH_4 产量。因此选择较高空速 (试验值为 10000 h^{-1}) 为好。

致谢 胡克源研究员对改进 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的性能提供了指导性建议, 特此表示谢意。

参 考 文 献

- 1 周忠清, 钱延龙. 化学通报, 1984, (5): 4
- 2 卢振举, 林培滋等. 环境科学, 1994, 15(2): 56
- 3 Gupta N M et al. J. Catalysis, 1980, 66(1): 101
- 4 David L King. J. Catalysis, 1978, 51(3): 386

(上接第 22 页)

将土壤各相态汞含量以及土壤中总汞含量, 大气气温值, 对土壤挥发性汞释放通量的对数值进行多元逐步回归分析, 得出回归方程如下:

$$\ln y = 52.096 + 0.500 \ln C - 14632.356/T \quad (4)$$

复相关系数: $R=0.8792$

式中, C : 土壤中汞的总含量; y : 通量回归值; T : 大气绝对温度 (单位为 K)。

从回归方程可以看出, 土壤挥发性汞释放通量只与土壤总汞含量相关, 而与土壤中单一相态的汞不相关。

致谢 在本文写作中得到谢鸿森教授、洪业汤教授和余志成教授的指导, 谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 Baeyens W, Leermakers M et al. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 56: 731
- 2 Fitzgerald W F, Mason R P et al. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 56: 745
- 3 Vanda G M et al. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 56: 791
- 4 Schroeder W H, Munthe J et al. Water, Air and Soil Pollution, 1989, 48: 237
- 5 Xiao Z F, Munthe J et al. Tellus, 1991, 43B: 367
- 6 Fitzgerald W F and Gill G A. Anal. Chem., 1979, 51: 1714