

• 国外环境 •

美国甲基汞、总汞、主要离子和沉积物厚度的关系

欧阳睿 编译

(湖南省环境监测中心站, 湖南 长沙 410004)

中图分类号: X 1713

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2001)01-0045-03

1 前言

1990年~1995年, 研究人员对美国中西部上游地区6个不同地点的整体湿汞沉积物进行了每周一次的监测。其监测结果为: 湿汞的年平均沉积量为 $7.4 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 它既体现了这段时间地域之间的重大差异, 又说明了这段时间里普遍存在着的生长趋势, 即年平均增长率 8% ($\rho < 0.0001$)。已经发现, 暖(雨)季湿汞沉积量平均为当年汞沉积总量的 77% ; 暖(雨)季和冷(雪)季的趋势分别表现为增长 5.5% 和 17% ($\rho < 0.01$)。在这段时间里, 年均沉积物的淤积深度增长量约为 0.25 cm , 沉积物淤积厚度不同, 则汞含量不同。通过对36个星期监测样品的测定, 雨季, 湿的甲基汞沉积物平均为 0.18 ng/L (汞总数的 1.5%), 它与整体汞量、主要离子和沉积物深度密切相关。

2 方法与测量

对沉淀和表面水样的总汞的分析, 采用EPA方法245.1和冷蒸气原子吸收(CVAA), 还采用方法1631和原子荧光(CVAF)技术用于选择样品的分析比较, 同时运用由Liang等人叙述的CVAF方法来完成甲基汞分析(据有关Hg的报道)。对1993年6月~10月间, 就每月第2个或第3个星期采集的子样品(例如: Duluth 采样点有1个5月份和2个特别的6月份样品)进行分析, 由于用抽取及蒸馏两种手段来比较被测种类, 就甲基汞分析的结果而言, CVAF技术已经被证实。用标准增量法来确定分析的浓度, 总汞和甲基汞的回收率分别为 $(104 \pm 8)\%$ (SD)和 $(79 \pm 8)\%$ (SD), 在衍生试剂和四乙基硼酸钠盐中的甲基汞杂质, 从 0.5 ng 逐步增到 4.0 ng , 它们作为一种不断增加的活性Hg(I)含量的反应物被测定。目前, 发现甲基汞到乙基汞分馏的平均值为 $(0.15 \pm 0.01)\%$ (SE),

在甲基汞的浓度分析报告中, 这个数值可忽略不计($< 10\%$), 对于CVAA(就总汞来说检测限为 $1 \text{ ng/L} \sim 2 \text{ ng/L}$), 沉淀样品少于检测限的数量为 $2\% \sim 3\%$, 而对于CVAF(就甲基汞来说, 典型的检测限为 $< 0.1 \text{ ng/L Hg}$)则没有这种现象。

有关CVAA方法, 其检测限是采用USEPA 40CFR编制的程序来计算的。对于这项工作, 设定其检测限为 1.2 ng/L , 其特有的平均测量结果和标准误差大致如下: 精确度(即初次和再次分析之间平均百分数的差别) = 11% (493样品); 补充回收样品 = $(100.2 \pm 0.7)\%$ (SE) (327样品); 以及与NBS NO-1641b有保证的水(稀释至 30 ng/L)相比较, 有保证的样品回收 = $(99.6 \pm 0.4)\%$ (SE) (413样品)。

3 结果与讨论

甲基汞、总汞及主要离子浓度含量和沉淀。表1为1993年从涵盖所有监测点和日期的沉淀样品中获得的甲基汞(如同Hg)、总汞及主要离子的平均值, 同时还有计算好的每周湿沉淀值。但在单个的监测点, 并没有发现有关总汞、甲基汞以及甲基汞对总汞的比率之间的重大差别, 已经发现甲基汞和总汞的含量分别为 $(0.18 \pm 0.09) \text{ ng/L}$ (SD)和 $(14.3 \pm 6.9) \text{ ng/L}$ (SD), 这都是通过对每周沉淀样品的分析研究而获得的数据。甲基汞湿沉淀的最大值发生在1993年7月间, 6月至10月, 当出现总汞湿沉淀和温度最大值时, 横跨所有监测点的甲基汞月平均值分别是 0.15 ng/L , 0.22 ng/L ,

收稿日期: 2000-10-29; 修订日期: 2000-11-06

编者简介: 欧阳睿(1958-), 男, 湖南宁远人, 工程师, 大学, 曾参加国家“六五”攻关课题子课题《汀江流域工业污染源调查评价与控制研究》、《汀江水质规划》和《湖南省环境质量报告书》的编写以及环境统计、“三同时验收”、进口废物风险评价等工作, 已发表论文、译文3篇。

0.20 ng/L, 0.17 ng/L 和 0.17 ng/L; 而甲基汞对总汞的比率则分别是 0.015, 0.018, 0.015, 0.014 和 0.013。这些比率表明: 采样日期与 Louis 等人

在加拿大安大略州西北部地区获得的平均比率相近, 它们之间并没有统计上的重大差别。

表 1 1993 年 7 个监测点甲基汞、总汞、主要离子及沉淀数据统计值

参 数	平均值	中 值	标准偏差	最小值	最大值	未报样品检测限
含 量 值						
甲基汞 $\rho/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$	0.184	0.169	0.088	0.044	0.48	0
总汞 $\rho/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$	14.3	12.5	6.9	4.3	28.9	0
Ca^{2+} $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.194	0.130	0.217	0.020	1.04	7
Mg^{2+} $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.082	0.030	0.211	0.003	1.27	9
K^{+} $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.056	0.014	0.170	0.008	1.03	13
Na^{+} $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.032	0.020	0.034	0.010	0.165	13
NH_4^+ $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.499	0.425	0.600	0.010	3.73	0
NO_3^- $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.957	0.880	0.458	0.018	2.07	0
Cl^- $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.052	0.050	0.038	0.008	0.150	7
SO_4^{2-} $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.954	0.845	0.476	0.360	2.20	0
沉 淀 值						
甲基汞 $\rho/(\text{ng}\cdot\text{m}^{-2})$	3.37	3.30	2.04	0.37	9.58	0
总汞 $\rho/(\text{ng}\cdot\text{m}^{-2})$	269	186	190	40	754	0
Ca^{2+} $\rho/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	2.970	1.990	3.020	0.193	10.240	7
Mg^{2+} $\rho/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	0.881	0.574	0.975	0.087	4.190	9
K^{+} $\rho/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	0.535	0.298	0.832	0.072	4.140	13
Na^{+} $\rho/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	0.563	0.384	0.531	0.033	2.690	13
NH_4^+ $\rho/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	7.760	5.730	6.200	0.033	28.300	0
NO_3^- $\rho/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	19.300	16.500	14.800	0.058	62.700	0
Cl^- $\rho/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	0.903	0.692	0.848	0.048	4.07	7
SO_4^{2-} $\rho/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	18.80	13.80	15.10	3.05	63.60	0
其 他						
甲基汞对总汞的比值	0.015	0.013	0.008	0.004	0.037	0
沉淀厚度 δ/cm	2.19	1.78	1.56	0.31	6.78	0
传导系数 $k/(10\text{mS}\cdot\text{m}^{-1})$	9.40	7.20	5.31	3.40	29.90	0
pH	5.50	5.43	0.66	4.43	7.21	0

湿沉淀组分之间的联系。表 2 概括了以 36 个样品的质量和含量两者为基础进行处理的湿沉淀(6 月~ 10 月)组分(包括甲基汞)之间的联系,而这种联系在早期总汞和主要离子的研究中就有过报道。需要指出: 与甲基汞联系最密切的是总汞、沉淀厚度、 Cl^- 、传导率和 SO_4^{2-} 。这些联系是实际存在的,除了与沉淀厚度成正比外,还说明组成的“稀释物”具有负作用。就沉淀率联系而言,联系最多的,就是表中所列的那些参数,除了与 NO_3^- 的含量相关外,其余参数的含量并不是重要的。

在甲基汞和总汞之间,这种重要的实际的联系与每月所观察到的最大平均值一致。作为上面描

述并提出的甲基汞机制,由于它存在于大气中,因此它与大环境中总汞的“储集场”有关,它可以: ①从水陆源共同释放; ②通过大气中的自由基反应生成,例如: $\text{Hg}^0 + \text{CH}_4 + 2\text{HO}^+ \rightarrow \text{MethylHgOH} + \text{H}_2\text{O}$ 。

甲基汞对总汞之间的比率,其负作用与总汞一样,可提供更好的信息,这就是,随着总汞含量增加,甲基汞也有所提高,但增幅较低。这种现象和来源于较大“储集场”的挥发性无机物的释放或逸出一致,其组成比有机物更为合理,其功劳应归因于人为无机汞源的稀释物。总汞和主要离子之间的重要联系提到了一个共同的出处,例如,燃烧而排入空气中汞污染物或者沉积于土壤而获得的含

汞微粒物。而甲基汞、总汞与硫酸盐、氯化物之间的密切联系也可以说明阴离子的结合在多相反应

过程中可能很重要, 因为它通过活性气体原子团和自由基电子化合物对大气中的气态汞起作用的。

表 2 1993 年美国中西部地区采集的沉淀中的汞含量、沉淀和其他成分之间的内在相关系数^a

变 量	表达方式	数量 ^b	不对称含量比 ^d	内在联系 ^c		
				甲基汞	总汞	甲基汞/总汞
甲基汞	sqr	36	0.23		0.55 ^{**}	0.39 [*]
总汞	sqr	36	0.24	0.55 ^{**}		-0.50 ^{**}
Ca ²⁺	log	29	0.11		0.62 ^{**}	-0.38
Mg ²⁺	log	27	0.24		0.42 [*]	
K ⁺	log	23	1.35	0.36	0.46 [*]	
Na ⁺	log	23	0.78		0.54 ^{**}	-0.38
SO ₄ ²⁻	log	36	0.15	0.40 [*]	0.63 ^{**}	-0.32
NH ₄ ⁺	none	35 ⁺	0.11		0.58 ^{**}	-0.31
NO ₃ ⁻	none	36	0.64		0.45 ^{**}	-0.28
Cl ⁻	log	29	-0.05	0.45 [*]	0.51 ^{**}	
厚度	sqr	36	0.25	-0.52 ^{**}	-0.46 ^{**}	
pH	none	36	0.62		0.34 [*]	
传导系数	sqr	35 ⁺	0.54	0.41 [*]	0.60 ^{**}	
经度	none	36	1.06		0.30	
沉淀比 ^d						
甲基汞	sqr	36	-0.01		0.68 ^{**}	0.30
总汞	sqr	36	0.46	0.68 ^{**}		-0.45 ^{**}
Ca ²⁺	log	29	-0.39	0.47 ^{**}	0.74 ^{**}	
Mg ²⁺	log	27	-0.15		0.33	
K ⁺	log	23	0.69		0.44 [*]	
Na ⁺	log	23	-0.44	0.40	0.69 ^{**}	
SO ₄ ²⁻	log	36	0.016	0.70 ^{**}	0.83 ^{**}	
NH ₄ ⁺	sqr	36	0.49	0.46 ^{**}	0.64 ^{**}	-0.29
NO ₃ ⁻	sqr	36	0.26	0.63 ^{**}	0.84 ^{**}	
Cl ⁻	log	29	0.19	0.59 ^{**}	0.71 ^{**}	
厚度	sqr	36	0.25	0.73 ^{**}	0.80 ^{**}	
pH	none	36	0.62	-0.40 [*]		
传导系数	sqr	35 ⁺	0.54			

a——逐渐的成倍回归结果(fwd, rev= 变量分别增加, 转移的方式) - 甲基汞预估值; 总汞、厚度和 pH($r^2=0.43$; 变量增加和转移的方式); 沉淀厚度转移: SO_4^{2-} ($r^2=0.49$; 变量增加的方式); 总汞和 pH($r^2=0.53$; 变量转移的方式) 以及厚度包括: 厚度和 SO_4^{2-} ($r^2=0.56$, 变量增加的方式); pH, 厚度和 NH_4^+ ($r^2=0.60$, 变量转移的方式)。

b——数量不如所转移的 36 个精选数据, 也不如两种例外情况的检测范围: 一种最高的测量结果是转移; 另一种则是失去质量标准的样品。

c——相关含量简述如下: ** - $\rho < 0.01$; * - $\rho < 0.05$; 无符号 - $\rho < 0.10$ 。与 $\rho \geq 0.10$ 相关的是左边空白。

d——一种有关比率、厚度、pH 和传导系数的阀门装置被用于受含量比和沉淀比两个方向影响的相关计算。

e_{Ratio} = 甲基汞/总汞。

原著: Gary E. Glass, Hohn A Sorensen

(美国环境保护局国民健康与环境影响研究实验室: 明尼苏达大学杜勒斯考古实验室)

本栏目责任编辑 聂明浩