

苛化麸皮中甲基汞生成量的影响因素研究

林玉环

(中国科学院生态环境中心)

摘 要

氯碱工业中, 盐水精制所使用的苛化麸皮絮凝剂, 与汞离子作用产生甲基汞。汞浓度增加温度升高, 生成量明显增加。培养时间和溶液的pH 均对生成量有明显影响。麸皮的水解和氧化是甲基汞生成的直接原因。

前文^[1]报导了水银电解烧碱工艺中甲基汞的污染, 指出该工艺流程中, 絮凝剂-苛化麸皮-是甲基汞的主要来源。本文探讨了絮凝剂制备过程中甲基汞形成的影响因素。

用于氯碱工业中, 精制盐水的絮凝剂, 其制备工艺如图1所示。工艺中由于引进含汞盐水, 在高温作用下, 形成甲基汞。本文在实验室中模拟了这一过程。

实验方法

本实验采用工厂使用的原料——干净麸皮, 按工艺流程(图1), 进行各种条件的苛化培养试验, 并测量麸皮中甲基汞的含量, 观察甲基汞生成量的变化。

培养试验条件

用100ml磨口棕色玻璃瓶, 加入5g干净麸皮, 20ml蒸馏水, 浸泡3d, 后加入碱液(40—50g/l NaOH) 30ml, 搅拌麸皮成浆糊状, 后加入不同体积10ppm的HgCl₂溶液, 搅拌均匀, 放入恒温培养箱中, 在不同温度下, 培养不同时间。

甲基汞的分析

本文曾用蒸馏法^[2]和溶液提取法进行分析。

蒸馏装置如图2所示。每次称取20g湿样品, 放入500ml烧杯内, 用2N 盐酸调节pH至中性, 后加入1N盐酸200ml, 分散样品, 加入200mg 硫酸铜, 搅拌溶解, 将样品倒入

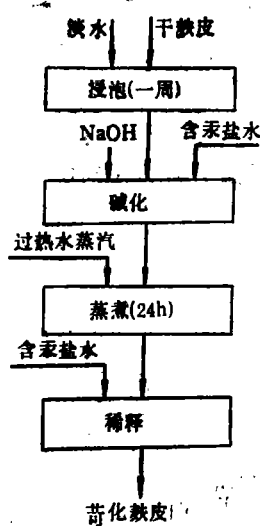


图1 絮凝剂制备工艺

Fig.1 The process flow of the caustic wheat bran flocculant

图2蒸馏瓶内, 於(1)中加入蒸馏水。在泵(6)抽气情况下, 加热(1)。调节变压器, 使(2)中溶液体积保持不变, 蒸馏至接受瓶内溶液体积约为500ml, 停止蒸馏。将上述蒸馏液通过巯基棉富集, 用2N盐酸解脱, 用苯萃取后, 分离苯层, 吸取1ml苯溶液, 进GC检测。

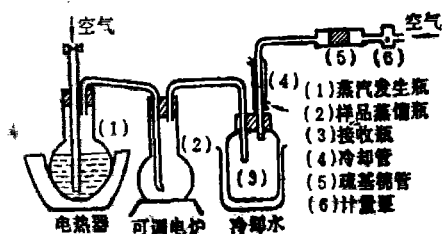


图2 生物样品中挥发性有机汞分离装置

Fig.2 The distillation equipment for separating the volatile methylmercury

溶液提取法步骤 将上述培养后的样品, 加入2N盐酸(含0.5g硫酸铜)50ml, 搅拌30min, 倒入烧杯内, 沉清片刻。溶液用快速滤纸过滤。再用50ml盐酸提取一次残渣。过滤, 合并溶液, 用NaOH调pH=3—4, 出现沉淀, 再用定量滤纸过滤。用pH=2的蒸馏水洗残渣, 溶液盛入分液漏斗中。通过巯基棉吸附, 吸附完后, 用二次蒸馏水洗三次巯基棉, 挤干, 用2N盐酸(用NaCl饱和)溶液2ml, 洗脱甲基

汞, 洗脱液盛於5ml刻度试管内。加入0.5ml苯提取, 摇动15min, 离心分离, 直接取苯层进GC测甲基汞。

气相色谱条件

美国P.F公司, $\Sigma 2$ 色谱仪, ECD 检测器, 玻璃柱长2m, 填充剂为: Chromsorb WAW. 60—80目, 固定液: 5%DFGS。载气 N_2 。流速60ml/min, 柱温: 170°C, 汽化温度: 210°C, 检测室温: 240°C。

鲑皮中甲基汞分析方法对比

生物样品中, 微量甲基汞的分析方法有两种: (1)直接酸分解法: 生物样品在一定酸中进行分解, 分解溶液在酸性条件下, 用有机溶剂萃取。若含量低, 再富集一次或二次。进行测定。文献报导, 此种方法能得到较好回收率。但乳化现象严重, 干扰甲基汞的分离。(2)水蒸汽蒸馏。此法能避免乳化现象。据报导^[2]能分离亚毫克量的甲基汞。本文对比了上述两种方法, 结果列于表1 (见下页)。

数据表明: 对於鲑皮样品, 两种分析方法所得结果不尽符合, 只是对液体样品, 二者结果比较一致, 酸分解巯基棉富集的结果略高於蒸馏法, 对固体样品, 后者仅是前者的一半。其原因是鲑皮在蒸馏中, 发生糖化, 增加了分离的困难。根据我们的经验, 由鲑皮中提取甲基汞, 除避免乳化现象之外, 最主要的困难, 是避免鲑皮的糖化。因为, 在酸溶液中, 淀粉的水解产物是聚糖, 加热使溶液增稠, 最后成为一团粘稠状不溶於水的聚糖, 在水中没法分散, 大大降低了酸的提取效果, 所以, 蒸馏法提取率低。此种现象也发生在酸提取过程中。图3是各种浓度酸提取甲基汞的试验结果。由加入试验, 回收甲基汞的收率来看, 在1N的盐酸中, 收率约60%, 2NHCl收率为95%; 4N盐酸, 收率降低至70%, 6N盐酸降至50%以下。原因是糖化程度随酸浓度而增加, 到6N盐酸时, 淀粉水解, 糖化加快, 很难分离。因此, 本文选用2NHCl作为提取剂, 收率可达95%以上。

表1 蒸馏法和酸提法对比

Table1. Comparison of the distillation and acid extract method

方法	样品	固体苛化麸皮甲基汞含量 ($\mu\text{g/l}$)	苛比麸皮溶液甲基汞含量 ($\mu\text{g/l}$)	盐水中甲基汞含量 ($\mu\text{g/l}$)
酸提取, 巯基棉富集		9.93	87.47	3.61
蒸馏分离, 巯基棉富集		5.03	82.00	2.27

结果和讨论

(1) 汞浓度对甲基汞生成量的影响:

本文对各种汞浓度培养、测量的结果列于图 4, 结果表明, 在 30ppm 的汞浓度以下, 随着汞浓度升高, 甲基汞含量明显增加。30ppm 以上, 甲基汞生成量随汞浓度增加无明显变化。此外, 培养温度不同, 汞浓度影响不同, 对 80℃ 的培养试验, 影响大于 40℃。40℃ 时, 由于生成的甲基量很少, 所以, 影响也不明显。其次, 在同一温度, 汞浓度增加, 对苛化麸皮的影响, 大于对未苛化麸皮的影响。在培养中发现, 苛化麸皮一直成浆糊状, 与水溶液均匀混合; 未苛化麸皮, 则产生沉淀, 只部分溶于水, 并有部分泡沫形成。表明有发酵的过程。在用酸提取时, 前者容易形成粘性很强胶体, 致使分离困难。

(2) 温度对甲基汞生成量的影响: 图 5 表明, 温度对甲基汞的生成量有明显的影
响, 80℃ 时的含量约高于 20℃ 生成量的 10 倍。在低温时, 麸皮与汞的作用是很微弱的, 生成量在 0.2ppb 以下。温度高于 80℃, 麸皮糊化程度提高, 生成量也有所降低。

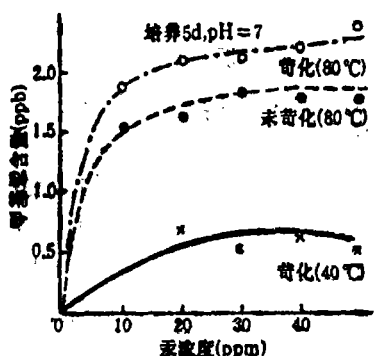


图4 汞浓度对甲基汞生成量的影响

Fig.4 Effect of mercury ion concentration on formation of methylmercury

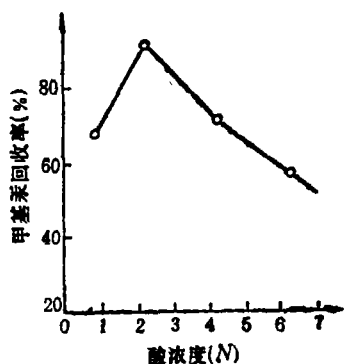


图3 酸浓度对甲基汞回收的影响

Fig.3 Effect of acid concentration on recovery of methylmercury

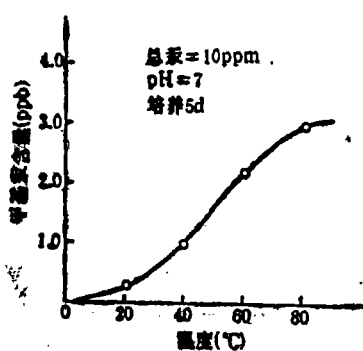


图5 温度对甲基汞生成的影响

Fig.5 Effect of temperature on formation of methylmercury

由图 4 和图 5 的比较, 还可以看出, 温度对甲基汞的形成过程, 比汞浓度的影响更明显。甲基汞生成量稍高于最高汞浓度的生成量。

(3) 培养时间和溶液酸度对甲基汞生成量的影响: 甲基汞的生成量在 5d 的时间内, 迅速增加(图 6), 五天之后, 逐渐稳定, 增加量逐渐减少。这种影响在不同的 pH 值条件下, 差别比较大。在中性碱性范围开头五天迅速增加, 培养时间, 并无明显的作用, 需在 pH=3—4 的范围, 甲基汞随培养时间的延长一直缓慢上升。虽然, 生成的甲基汞量偏低, 在 10d 之后仍然有增加的趋势。由图 7 可以看出, 五天的甲基汞生成量以中性 (pH=7) 为最高, pH<7 时, 甲基汞生成量随 pH 升高而增加, 当 pH>7 时, 则随 pH 升高而降低。但碱性条件下的生成量高于酸性的生成量。

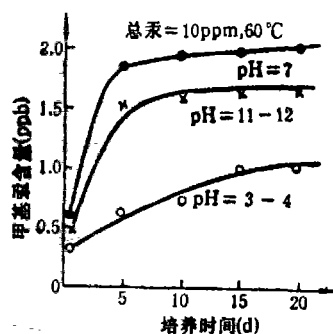


图6 甲基汞量随时间的变化

Fig.6 Formation of methylmercury, via.
duration of process

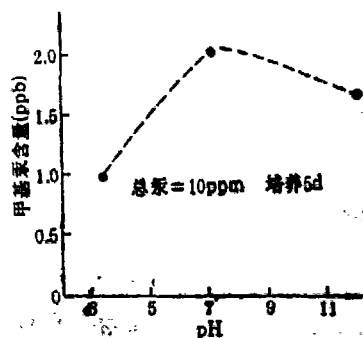


图7 酸度对甲基汞生成量的影响

Fig.7 Effect of acid concentration
on formation of methylmercury

上述试验结果解释如下: 众所周知, 在汞甲基化研究中, 已查明环境中的汞可通过微生物作用而生成甲基汞^[3]; 此外, 也已发现汞可以通过光化学反应形成甲基汞^[4]; 在各种化学反应中, 也可形成甲基汞。上述三条途径, 微生物的甲基化作用研究得最多, 并对反应机理作了较深入的探讨^[5]。但是, 对光化学反应和一般化学反应形成甲基汞的机理未深入探索, 还没有比较明确的模式。在本实验的条件下, 作者认为, 麸皮苛化过程中甲基汞主要是通过化学反应形成的。根据目前的试验认为, 甲基汞的形成是由两个因素决定的。其一是甲基给予体的有机质的含量。只有存在提供甲基的物质, 才能有形成汞-碳键的可能。本试验中, 麸皮是唯一存在的有机质, 它的主要成分是淀粉, 各种淀粉中, 直链淀粉和支链淀粉比例不同, 在麦粉中, 一般有20%的直链淀粉。直链淀粉易溶于水, 且容易水解, 支链淀粉难溶于水, 也不容易水解。淀粉水解的最终产物是葡萄糖。但是, 水解的程度则受到酸度和温度的影响, 形成不同的中间产物, 这些产物在较高的温度下, 会逐步氧化, 形成一部分有机酸^[1], 这些有机酸已证明, 能通过化学反应与汞离子生成甲基汞和其它有机汞^[6]。因此, 在适当条件下, 麸皮将是甲基汞形成的良好基质。由试验结果来看, 高温时形成的甲基汞量高于低温的含量, 可能是苛化麸皮在高温时, 水解程度较高, 水解比较彻底, 所以高温下, 甲基汞的含量较高。此外, 由表1的数据可知, 工厂采集的干苛化麸皮, 其甲基汞含量远远高于本实验室模拟的含量。原因是: 在工厂制备苛化麸皮时, 浸泡时间比本实验长, 苛化温度比本实验高, 且制备后的苛化麸皮长期搁置, 这些都有利于淀粉进一步水解及氧化, 有利于甲基汞的生成。

由图 4 还可以看出, 苛化麸皮甲基汞的生成量约高于未苛化麸皮 20%。这说明, 苛化过程促进了淀粉的水解, 有利于甲基汞的形成。

另一方面, 由 pH 对生成甲基汞量的影响也可以看出。在碱性溶液中, 淀粉在高温下, 生成糊精, 提高了它的水溶性, 促进了它的水解, 所以, 碱性提高, 甲基汞量增加, 但是, 当 $\text{pH}=10-11$ 时, 汞离子则大部分形成不溶性氧化汞或者降低了淀粉对汞离子的结合能力, 使游离汞离子浓度降低, 导致甲基汞生成量低于中性的量。在酸性条件下, 淀粉溶解度较小, 但淀粉水解比较彻底, 能逐步转化为葡萄糖, 这有利于甲基汞的形成。随着培养时间的延长, 淀粉水解程度提高, 甲基汞生成量也逐步提高。总之, 甲基汞的形成是由淀粉的水解程度和氧化过程所决定的, 同时也与汞游离子存在状态密切相关。由于麸皮苛化过程的复杂性, 其产生甲基汞的原因有待深入探讨。

从上面的结果可得出如下结论:

(1) 麸皮苛化过程, 由于引进汞离子, 会产生一定量的甲基汞, 其浓度在 2.5—9.0ppb 之间, 视苛化温度和时间而变化。

(2) 温度对甲基汞生成量有明显影响。温度越高, 产生的甲基汞越多。

(3) pH 中性范围, 最有利于甲基汞的形成, 碱增加, 甲基汞含量会降低。

(4) 生成甲基汞的量与汞浓度有关, 当麸皮含汞浓度小汞 30ppm 时, 汞浓度增加, 甲基汞含量升高, 但大于 30ppm 时, 汞浓度影响减少。

参 考 文 献

- [1] 林玉环, 刘静宜, 1985. 环境化学, 4 (5): 47
- [2] Yamamoto J et al., 1983. *Water Res*, 17 (4)
- [3] Jenson S, Ternel A, 1969, *Nature*, 223: 753
- [4] Hirokatso A, 1977. *Photochemistry and Photobiology*, 126
- [5] Wood J W, 1966. *Nature*, 220
- [6] Akagi H, 1975. 日化会誌, 8

1987年11月2日改修。

THE EFFECT ON THE AMOUNT OF PRODUCED METHYLMERCURY IN THE CAUSTIC WHEAT BRAN FLOCCULANT

Lin Yuhuan

(Research Center for Eco-environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

Methylmercury can be formed in the brine system of the mercury cell of the chloro-alkali plants using caustic wheat bran as flocculant. Its formation relates with the concentration of Hg (II), temperature, pH, and duration of the caustic process. Hydrolysis and oxidation of the flocculant is the direct cause for the formation of methylmercury.