

贵阳市大气中气态汞形态分布特征的初步研究

商立海^{1,2}, 冯新斌¹, 郑伟^{1,2}, 阎海鱼^{1,2}

1. 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;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

摘要:2002年3月份我们对贵阳市大气的气态汞形态进行了采样分析。大气气态总汞用 Tekran 2537 A 大气自动测汞仪采集测定。活性气态汞用镀 KCl 扩散管采集, 热还原法分解并以冷原子荧光法(CVAFS)分析。结果显示, 采样期间贵阳市气态总汞平均浓度为 7.09 ng/m^3 , 活性气态汞平均含量 38.3 pg/m^3 。气态总汞浓度远高于全球背景浓度值; 活性气态汞浓度稍高于欧洲和美国的边远地区。活性气态汞浓度与大气相对湿度呈负相关关系, 相关系数为 $-0.39 (\alpha < 0.01)$ 。由于大气相对湿度较高, 活性气态汞只占气态总汞的 0.5%。原子态汞和活性气态汞的基本来源是燃煤释放。

关键词:气态总汞; 活性气态汞; 镀 KCl 扩散管法

中图分类号:X16 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2003)02-0156-03

大气中的汞包括气态总汞和颗粒态汞。前者占大气汞的 95%^[1], 它又可分为原子态汞(Hg^0)和活性气态汞(RGM)。全球大气气态总汞的平均背景含量约为 $1.5 \sim 2.0 \text{ ng/m}^3$ ^[2]; 活性气态汞含量为 pg/m^3 数量级^[3,4]。虽然活性气态汞在气态总汞中所占份额很少, 但由于其水溶性和相对活泼的化学性质, 而成为大气汞干、湿沉降的主要贡献者之一, 其含量影响着大气汞干湿沉降的速度, 是衡量大气汞对地面生态系统影响的重要因素。

目前大气气态总汞的采样分析方法已经非常完善, 而活性气态汞的采样方法仍处于发展阶段。目前主要有两种采样方法: 由美国 W. J. Stratton 和 S. E. Lindberg^[5,6] 建立的回流喷雾箱法; 镀 KCl 扩散管法^[7-9]。由于采用热还原测定活性气态汞, 镀 KCl 扩散管法具有低空白值及分析流程简单的优点。

1 实验

2002年3月3~25日, 我们选贵阳市中国科学院地球化学研究所作为采样点, 对大气中的气态总

汞和活性气态汞分别采样分析。采样点属于人口密集的居民区, 对采样点的详细描述参阅文献[10]。位于采样点西南方向约 20 km 的贵阳电厂和贵州水泥厂是区内最大的人为汞释放源。气态总汞利用 Tekran 2537 A 大气自动测汞仪采样并测定, 采样时间为 5 min, 采样流速为 1.5 L/min。

活性气态汞利用镀 KCl 扩散管法采集, 采样流速为 1 L/min, 采样时间为 6~10 h。分析方法采用热解还原结合金汞齐法, 最后以冷原子荧光仪(Tekran 2500)测定。我们利用便携式气象站(GL300B Weather station-Global Logger III B)获得采样点的气象参数(风速、风向、温度与相对湿度等)。气象参数采样的时间分辨率为 5 min, 与 Tekran 2537 A 大气自动测汞仪同步。

2 结果与讨论

采样共得到 21 组活性气态汞数据, 其中 19 组为平行样测定; 其重现性见图 1。平均重现性为 $23.2 \pm 18.7\%$, 证实测定方法可信。

收稿日期: 2003-01-15 收到, 03-15 改回

基金项目: 中国科学院“百人计划”和自然科学基金(40273041)共同资助项目

第一作者简介: 商立海(1979—), 男, 在读博士研究生, 从事汞的环境地球化学研究。

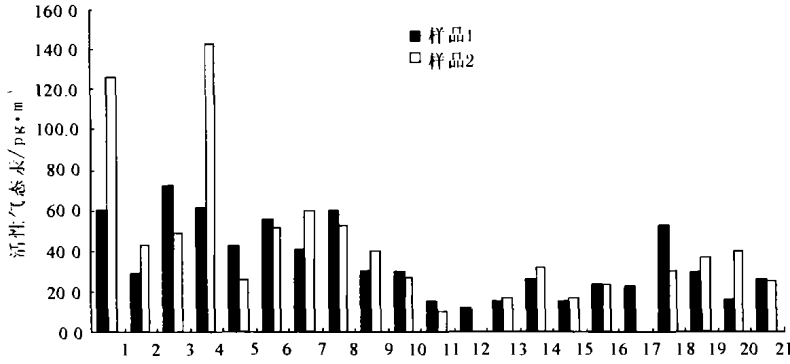


图1 活性气态汞平行样结果比较

Fig.1 Comparison of RGM measurements from two parallel lines

气态总汞含量是通过对在活性气态汞的采样时间内气态总汞含量的数值算术平均计算得到。活性气态汞的浓度与气态总汞的浓度具有一定的相关性,相关系数为 0.26($\alpha < 0.05$)(图 2),表明活性气态汞与气态总汞系同源释放。

采样期间气态总汞和活性气态汞的平均浓度分别为 7.09 ng/m³ 和 38.3 pg/m³。与现在公认的全

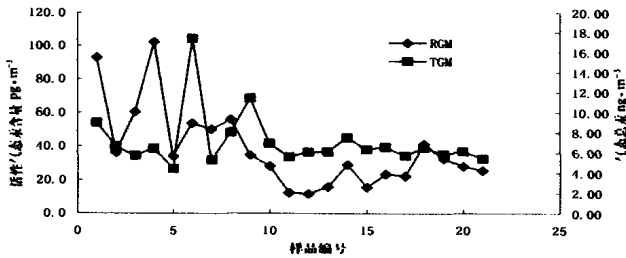


图2 气态总汞和活性气态汞关于时间序列的相关
Fig.2 Temporal variation of TGM and RGM concentrations during the sampling period

这是由于作为气态总汞主要成分的 Hg⁰ 与活性气态汞具有不同大气迁移循环过程,活性气态汞在离释放源不远处沉降,而 Hg⁰ 在大气中进行长距离迁移;且在本次采样期间,相对湿度较高,利于活性气态汞的湿沉降。冯新斌等^[12,14] 在 1999 年 10 月进行了气态总汞形态的采样分析,其采样地点与本次采样点为同一地区,但附近有一小型锅炉,所得的活性气态汞浓度(453.8 pg/m³)以及活性气态汞与气态总汞的浓度比值(3.9%),均高于本次研究的结果。我们认为,这与采样地点接近于一小型锅炉有关。此外,冯新斌等^[12,14] 的采样是在相对干燥的季节,有利于活性气态汞在大气中的滞留。

气态总汞背景值 1.5 ~ 2.0 ng/m³ 相比,采样点的气态总汞浓度明显高出 3~4 倍。所测定地区的活性气态汞浓度与欧洲、美国^[3,4] 相比也稍高。活性气态汞在大气中的居留时间很短,在大气中的浓度在很大程度上取决于气象条件,特别是由于它的水溶性而倍受大气相对湿度影响。我们发现,活性气态汞和大气相对湿度呈明显的负相关(图 3),相关系数为 -0.39 ($\alpha < 0.01$)。

燃煤是贵阳市大气中汞的主要人为释放源^[11,12]。S. Tang 等^[13] 对贵阳市燃煤锅炉烟气中汞形态的研究发现,作为活性气态汞的 HgCl₂ 是燃煤烟气中的重要汞形态。在我们的研究中,活性气态汞只占气态总汞的 0.5%,远低于他们所报道的活性气态汞在气态总汞中的含量(6%)^[13]。

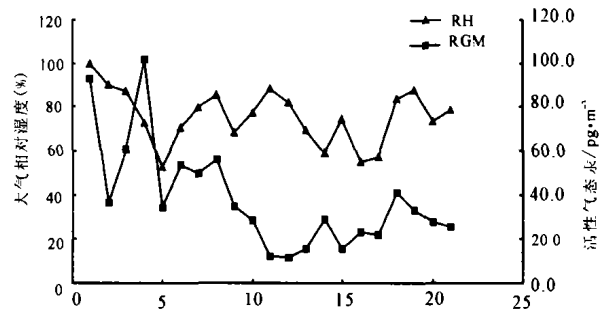


图3 活性气态汞与大气相对湿度的相关性图
Fig.3 Correlation between RGM and relative humidity

3 结 论

燃煤释放是引起贵阳市气态总汞浓度增高的主要原因,活性气态汞的浓度略高则是由于它在大气中滞留时间很短之故。我们的初步研究表明,原子态汞(Hg⁰)和活性气态汞在大气中具有不同的迁移循环特征。贵阳市大气汞形态的研究工作尚在深入进行之中。

参考文献:(Reference)

[1] Munthe J, Wängberg I, Pirrone N, Iverfeldt A, Ferrara R, Ebinghaus R, Feng X. Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species[J]. Atmos. Environ., 2001, 35:3007 - 3017.

- [2] Mason R, Fitzgerald W F, Morel M M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58: 3191 - 3198.
- [3] Sommar J, Feng X B, Gårdfeldt K, Lindqvist O. Measurements of fractionated gaseous mercury concentrations over northwestern and central Europe, 1995 - 99[J]. *J. Environ. Monit.* 1999, 1: 435 - 439.
- [4] Lindberg S E, Stratton W J. Atmospheric Mercury Speciation: Concentration and behavior of Reactive gaseous mercury in ambient air[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 49 - 57.
- [5] Stratton W J, Lindberg S E. Use of a refluxing mist chamber for measurement of gas phase mercury (II) species in the atmosphere[J]. *Water Air Soil Pollut.*, 1995, 80: 1269 - 1278.
- [6] Stratton W J, Lindberg S E, Perry C J. Atmospheric Mercury Speciation: Laboratory and Field Evaluation of a Mist Chamber Method for Measuring Reactive Gaseous Mercury [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 170 - 177.
- [7] Xiao Z, Sommar J, Wei S, Lindqvist O. Sampling and determination of gas phase divalent mercury in the air using a KCl coated denuder[J]. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, 358: 386 - 391.
- [8] Feng X B, Sommar J, Gårdfeldt K, Lindqvist O. Improved determination of gaseous divalent mercury in ambient air using KCl coated denuders[J]. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 2000, 366: 423 - 428.
- [9] Landis M S, Stevens R K, Schaedlich F, Prestbo E M. Speciation of aqueous chromium by use of solid-phase extractions in the field *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 3000 - 3009.
- [10] Feng X, Tang S, Shang L, Yan H. Total gaseous mercury in the atmosphere of Guiyang, PR China [J]. *Sci. Total Environ.*, 2003. Submitted.
- [11] Feng X, Hong Y. Modes of occurrence of mercury in coal from Guizhou, Peoples' Republic of China [J]. *Fuel*, 1999, 78: 1181 - 1188.
- [12] Feng X, Sommar J, Lindqvist O, Hong Y. Occurrence, emission and deposition of mercury from coal combustion in the Province Guizhou, China [J]. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 2002, 139: 311 - 324.
- [13] Tang S, Feng X, Shang L. Mercury speciation and emissions from a small-scale coal-fired boiler in Guiyang, PR China [J]. *J. Phys.*, 2003. Submitted.
- [14] 冯新斌, Jonas Sommar, Oliver Lindqvist, 朱咏焯. 大气中活性气态汞采样和分析方法 [J]. *分析化学*, 2003, 待刊.
Feng Xinbin, Jonas Sommar, Oliver Lindqvist, Zhu Yongxuan. Improved determination of gaseous divalent mercury in ambient air using KCl coated denuders [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003. Submitted.

Preliminary study of the distribution of gaseous mercury species in the air of Guiyang City, China

SHANG Li-hai^{1,2}, FENG Xin-bin¹, ZHENG Wei^{1,2}, YAN Hai-yu^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract. TGM and RGM concentrations in ambient air at one site of Guiyang City were determined in March 2002. TGM concentrations were monitored using an automated mercury vapor analyzer Tekran-2537A, and RGM in ambient air was sampled using KCl coated tubular denuders. The sampled RGM denuders were analyzed using thermal desorption coupled with CVAFS detection. The average concentrations of TGM and RGM are $7.09 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ and $38.3 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, during the sampling period. The primary anthropogenic source for both Hg^0 and RGM is coal combustion in the study area. TGM concentrations are significantly elevated comparing to the global background values, whereas RGM concentrations are only slightly higher than the reported values in remote areas in Europe and US. RGM only constitutes 0.5% of TGM in the air at the sampling period. There is a significant negative correlation between RGM concentration and relative humidity (RH), with a coefficient correlation of -0.39 ($\alpha < 0.01$). High relative humidity during the sampling is responsible for the relatively low RGM concentrations observed.

Key words: TGM; RGM; KCl coated denuder