

贵阳市大气气态总汞: Lumex RA-915AM与 Tekran 2537A 的对比观测^{*}

付学吾¹ 冯新斌^{1*} 张辉^{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 100049)

摘要 2010年5月12日—2010年6月19日,采用俄罗斯生产的 Lumex RA-915AM和加拿大生产的 Tekran 2537A对贵阳市城区的大气气态总汞进行了连续高时间分辨率的观测。结果表明:尽管2种仪器采用的方法原理不同,但其测量结果在总体含量分布、变化规律上均具有很好的—致性,说明二者均能准确测定大气气态总汞含量。贵阳市大气气态总汞含量显著高于全球背景区浓度,同时也高于欧美同类型地区的观测结果。污染源识别表明,贵阳市居民生活活动的面源汞释放是影响该地区大气气态总汞分布的一个重要因素;此外,位于贵阳市东部的大型工矿企业也是该地区大气汞的重要来源。

关键词 大气气态总汞; 贵阳市; 污染源; 方法对比

中图分类号 S963 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2011)5-0939-05

Atmospheric total gaseous mercury concentration in Guiyang. Measurements intercomparison with Lumex RA-915AM and Tekran 2537A. FU Xuewu, FENG Xinbin^{*}, ZHANG Hui² (¹State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; ²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). Chinese Journal of Ecology 2011, 30(5): 939-943

Abstract From May 12 to June 19, 2010, a high-time resolution observation on the atmospheric total gaseous mercury (TGM) concentration in an urban area of Guiyang was continuously conducted by using Lumex RA-915AM (made in Russia) and Tekran 2537A (made in Canada). Though the two sampling instruments have distinct operation principles, the overall characteristics and temporal distribution patterns of measured atmospheric TGM concentration were quite consistent, indicating that both of the instruments could accurately measure the atmospheric TGM concentration. The atmospheric TGM concentration in Guiyang was much higher than the mean global background value and also higher than the atmospheric TGM concentration in urban areas of Europe and North America. The preliminary sources identification suggested that the point source mercury emission from domestic activities played an important role in affecting the atmospheric TGM concentration in Guiyang, and some large factories located at the east of Guiyang were also the important sources to the regional atmospheric mercury.

Key words atmospheric total gaseous mercury; Guiyang; emission source; methods intercomparison

汞(Hg)是一种对人体具有严重生理毒性和神经毒性的重金属污染物,是一种“全球性污染物”。大气汞按物理化学形态可分为气态单质汞(gaseous elemental Hg, GEM, Hg⁰)、活性气态汞(reactive gase-

ous Hg, RGM)和颗粒汞(Particulate Hg, PHg) (Schroeder & Munthe 1998),其中 GEM和 RGM又被定义为气态总汞(total gaseous mercury, TGM)。GEM是大气汞的最主要形态,通常占大气总汞的90%和气态总汞的95%以上。GEM具有极低的水溶性和较高的反应惰性,因此具有较长的大气滞留时间(0.5~2年) (Schroeder & Munthe 1998),可以进行全球

*国家自然科学基金项目(40773067和41003051)和贵州省2009年度科学技术基金项目(黔科合J字[2009]2257号)资助。

* *通讯作者 E-mail: fengxinbin@vip.skl.ec.cn

收稿日期: 2010-10-12; 接受日期: 2010-11-28

表 1 常见大气气态总汞自动测定设备及其相关参数

Table 1 Introduction and technical specifications of the main atmospheric TGM sampling instruments

大气汞观测设备	产地	工作原理	采样间隔 (min)	检出限 (ng·m ⁻³)	参考文献
Tekran 2537A	加拿大	金管富集, 热解析后冷原子荧光法测定	2.5~360	≤ 0.1	Fu et al., 2008
Lumex RA-915 AM	俄罗斯	塞曼原子吸收光谱法和高频调制偏振光联合技术	1/60~1/6	0.5	Kim et al., 2006
Mercury/AM-3	日本	金管富集, 热解析后冷原子荧光法测定	60	≤ 0.1	Osawa et al., 2007
Gardis 1/3	立陶宛	金管富集, 热解析后冷原子荧光法测定	10	0.1	Uha et al., 1995

性的大气传输。近年来, 随着我国经济形势快速发展对能源需求的快速增加, 我国已经成为全球大气汞排放最多的国家, 每年的大气汞排放量约为 600~800 t (Street et al., 2005; Wu et al., 2007)。由于汞是一种全球性污染物, 我国的大气汞排放受到了全球的广泛关注。

对不同区域不同功能区大气中不同形态汞进行长期的观测, 是一种非常有效的评价区域性大气汞污染、预测和验证区域性甚至大尺度范围内大气汞释放源分布及释放强度的一个重要手段。然而, 由于我国在这方面的起步较晚, 且各种自动化大气汞观测设备价格相当昂贵, 因此我国关于大气汞分布规律及其影响因素的研究还十分缺乏。表 1 所示, 目前全球应用于野外自动观测的大气气态总汞观测设备主要有 4 种。总体来看, 加拿大生产的 Tekran 2537A 目前的应用最为广泛, 但价格相对较高。值得指出的是, 目前关于各种型号仪器的对比研究工作十分缺乏, 这在一定程度给利用各种仪器所测数据进行相互参考带来了不确定性。与其他 3 种仪器首先采用金管富集大气汞不同, Lumex RA-915 AM 是唯一采用塞曼原子吸收光谱法和高频调制偏振光联用技术直接测定大气汞的设备。因此, 这几种设备所测数据可比性有待进一步确定。本文通过采用 Lumex RA-915 AM 和 Tekran 2537 A 两种设备对贵阳市大气气态总汞进行了长期连续监测, 来验证 2 种观测设备观测数据的可比性, 同时结合气象数据, 初步分析了贵阳市大气气态总汞的影响因素。

1 研究区域和研究方法

1.1 研究区概况

贵阳市 (106°07'E-107°17'E 26°11'N-27°22'N) 位于中国西南云贵高原东部, 面积约为 8034 km², 人口约为 350 万人 (2005 年数据)。贵阳市地貌以山地和丘陵为主, 山地和丘陵面积约占全市面积的 88%。贵阳市气候具有明显的高原性季风气候特点, 系亚热带湿润温和型气候。气候温和, 年均

气温约为 15 °C; 降水充沛, 年均降水量可达 1200 mm, 主要集中于暖季 (5—10 月)。贵阳市森林覆盖率约为 40%, 是首批获得“国家森林城市”称号的城市。

贵阳市是我国西南地区重要的工业城市, 是典型的煤烟型污染城市。据不完全统计, 2006 年贵阳市的煤炭消耗量约为 900 万 t, 其中约 90% 服务于燃煤电厂、水泥厂、铝厂、工业锅炉等工矿企业, 其余约 10% 为民用消耗。大量的煤炭消耗是导致贵阳市空气污染 (如二氧化硫、可吸入颗粒物等) 的最主要原因, 同时也是该区大气汞重要来源。

采样点位于贵阳市南明区中国科学院地球化学研究所内 (图 1)。该区域属于居民生活区, 附近 (1 km 内) 无明显工矿企业。贵阳市几个重要的大气汞释放源如贵阳钢铁厂、朝阳水泥厂、老干妈食品厂、贵阳市电厂和水泥厂等分别位于采样点的东部至西南部 (图 1)。

1.2 研究方法

采样点位于中国科学院地球化学研究所一栋办公楼顶楼。采用俄罗斯 Lumex 公司产 Lumex RA-915 AM 和加拿大 Tekran 公司生产的 Tekran 2537 A

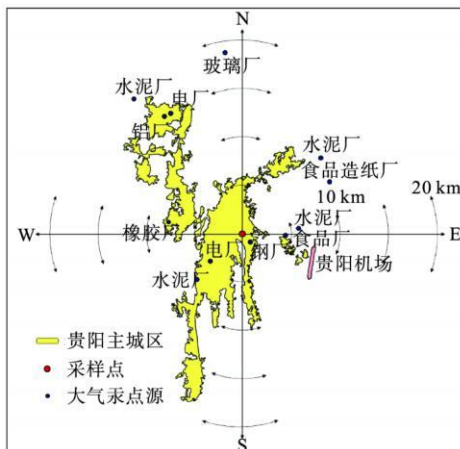


图 1 大气气态总汞采样点与贵阳市大型点源分布示意图

Fig 1 Map showing the atmospheric TGM sampling site and large atmospheric Hg point sources at Guiyang

对大气气态总汞进行同时连续采集。采样时间段为2010年5月12日—2010年6月19日。Tekran 2537A的采样时间间隔设置为5 min,采用内部汞源进行自动校正,校正周期为25 h。Lumex RA915AM采样时间间隔为10 s,采用内部汞源进行校正,校正周期为4 h。2台仪器采用聚四氟乙烯采样管(约10 m)采集大气样品,采样管进气口位于顶楼3 m高度处,2个进气口相距约30 cm。

此外,采用美国产HOBO U30微型气象工作站采集大气温度、光照强度、风速、风向和大气相对湿度等气象参数,采样间隔为5 min。

1.3 数据处理

采用SPSS 13.0对Lumex RA915AM和Tekran 2537A仪器所测数据进行相关性分析,采用Origin 7.0进行作图。

2 结果与分析

2.1 贵阳市大气气态总汞的总体分布特征

由图2可见,贵阳市大气汞含量波动十分明显,最高含量超过了 $70 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,最小值约为 $2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。贵阳市的大气汞含量显著高于全球背景区的平均浓度($1.5 \sim 2.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, Valente et al., 2007),同时也显著高于欧美地区城市的大气气态总汞的平均含量($\approx 2.0 \sim 4.6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, Manopoulos et al., 2007; Li et al., 2008; Lynam & Gustin, 2009; Liu et al., 2010)。另外,贵阳市大气气态总汞浓度要显著高于四川贡嘎山、贵州雷公山和吉林长白山等偏远区域的测定结果(Fu et al., 2008, 2010; Wan et al., 2009)。可见,贵阳市具有明显的汞释放源且其强度要明显高于国外同类地区。另一方面,贵阳市的大气气态总汞浓度略低于国内一些城市的

测定结果,如北京的大气气态总汞浓度为 $8.3 \sim 24.7 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (Liu et al., 2002);长春的大气气态汞含量约为 $18.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (Fang et al., 2004);武汉市新旧城区大气气态总汞浓度为 $12.4 \sim 18.6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (项剑桥等, 2008);兰州市采暖和非采暖季大气气态总汞平均浓度为 $28.6 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (苏静等, 2007);广州城区的大气气态总汞浓度为 $13.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (Wang et al., 2007)。

2.2 Lumex RA915AM和 Tekran 2537A数据对比

由图2可见, Lumex RA-915AM和 Tekran 2537A测得的含量变化非常一致,极值含量的大小及出现时间十分吻合。采用SPSS软件对Lumex RA915AM和 Tekran 2537A测得的数据进行了均值比较(表2),二者在平均值、标准偏差、最大值和各百分位上的含量是一致的,其相互之间的差异均 $< 5\%$ 。需要指出的是, Lumex RA-915AM和 Tekran 2537A测得数据的一致性在不同含量范围内有一定差异。比如,二者测得的大气气态总汞最小含量的差异达到67.9%;此外,较低百分位(如10%和25%)上的含量差异要明显高于较高百分位(如75%和90%)。这可能暗示二者在测定较高含量时具有更好的一致性。

由图3可见,二者呈现出显著的正线性相关性($P < 0.01$),进一步说明Lumex RA-915AM和 Tekran 2537A对大气气态总汞的测定结果是具有一致性的。鉴于Tekran 2537A对大气气态总汞的测定已经获得了全球学者的统一认可,可以认定, Lumex RA-915AM对大气气态总汞含量的测定结果是科学的。

2.3 贵阳市大气气态总汞的来源识别

采样时间段内东风($EEN \sim EES$: $67.5^\circ \sim$

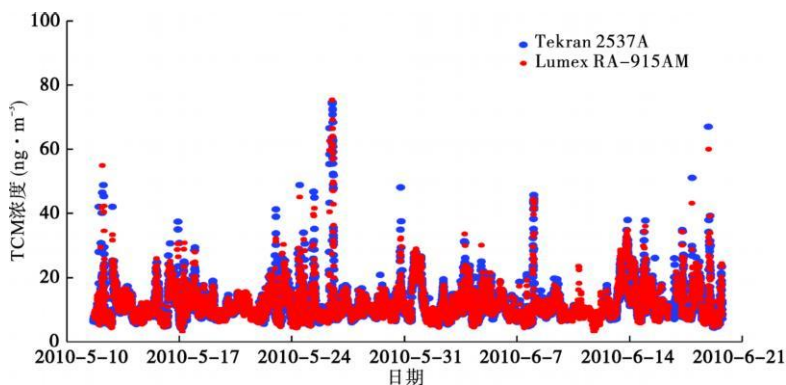


图2 Tekran 2537A和 Lumex RA-915AM测得研究时间段内贵阳市大气气态总汞含量分布

Fig. 2 Time series of TGM concentrations observed by Tekran 2537A and Lumex RA-915AM during the study period

表 2 贵阳市大气气态总汞含量统计结果
Table 2 Summary statistics of TGM concentrations in Guiyang

仪器	含量 (ng·m ⁻³)				百分位 (ng·m ⁻³)				
	平均值	标准偏差	最小值	最大值	10%	25%	50%	75%	90%
Lumex RA-915AM	10.13	5.42	1.62	75.43	5.48	6.77	8.75	11.97	16.24
Tekran 2537A	9.99	5.60	2.72	74.72	5.30	6.49	8.58	11.93	16.12
差异 (max/min) / min(%)	1.40	3.32	67.90	0.95	3.40	4.31	1.98	0.34	0.74

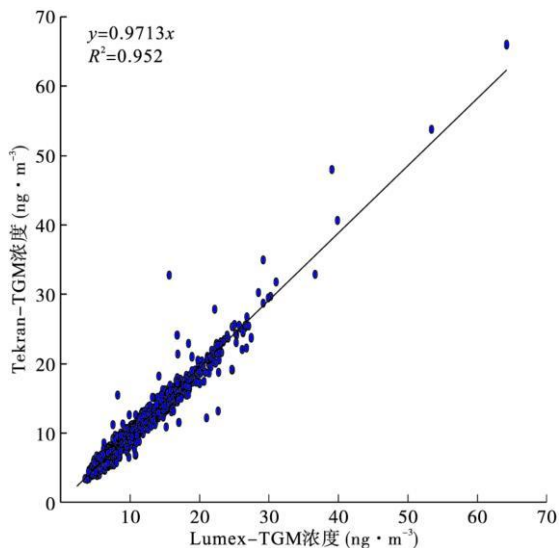


图 3 Lumex RA-915AM 和 Tekran 2537A 测得大气气态总汞含量的相关性分析 (35 m in 平均值)
Fig 3 Relationship analysis of 35 m in averaged TGM concentrations observed by Lumex RA-915AM and Tekran 2537A

112.5° 是贵阳市的主导风向 (图 4 A), 约占全部风向的 53%。研究时间段内贵阳以无风 (0 ~ 0.2 m·s⁻¹) 和软风 (0.3 ~ 1.5 m·s⁻¹) 为主, 平均风速约为 0.86 m·s⁻¹, 静风率 (C) 约为 26%。图 4 B 显示的是较高大气汞含量在不同风向和风速上的分布特征。为了反映出采样点附近居民生活活动汞释放

和工业点源对大气气态总汞分布的影响, 将高含量大气气态总汞按风速分为 0 ~ 1.5 和 1.5 ~ 3 m·s⁻¹ 两个阶段进行风玫瑰图分析 (图 4 B)。通常情况下, 认为在较低风速的情况下, 区域内的大气边界层较为稳定, 大气污染物的分布可以代表区域内污染源的分布特征; 而较高风速条件下较大尺度的气团交换较为活跃, 可以用来研究较大尺度的大气输送过程。

总体来看, 高汞含量的样品主要分布于风速较低 (0 ~ 1.5 m·s⁻¹) 的阶段, 约占分布总量的 84%。这说明采样点的大气汞分布特征主要受周围居民生活活动产生的面源汞污染影响。另外, 有研究指出, 由于土壤基质汞含量较高, 贵阳市土壤汞释放是大气汞的一个重要源 (Feng et al., 2005)。但本研究表明, 土壤汞释放对贵阳市大气气态总汞的分布影响较小。本研究发现, 采样点附近的高汞含量样品绝大部分出现在夜间 (84%), 而夜间恰好是土壤汞释放通量较低的时段。从污染源分布来看, 高含量的大气汞样品主要来自于采样点以东区域, 这说明该区域是采样点大气汞的一个最重要来源, 这和该地区的主导风向是相关的。需要指出的是, 尽管西北风向 (270° ~ 360°) 的概率分布很小 (2.8%), 但是却对应了约 12.3% 高含量样品。这和采样点西北部属于贵阳市人口最为集中的区域是一致的, 说明

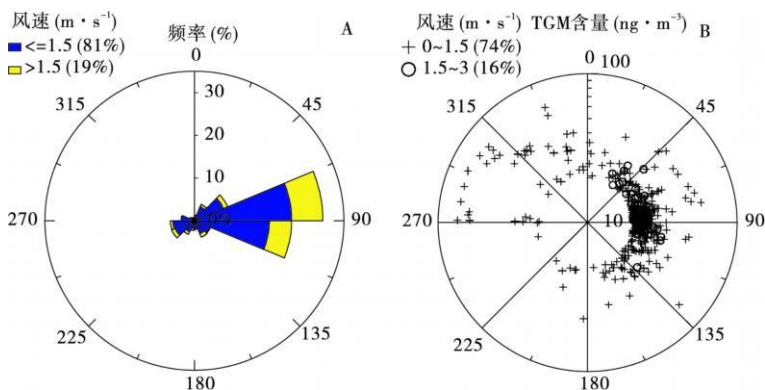


图 4 不同风向和风速高含量大气气态总汞分布特征 (>95% 分位)
Fig 4 Wind speed and directional dependence of high-TGM events

图 A 为研究时期内风玫瑰图; 图 B 不同风向和风速高含量大气气态总汞分布特征 (>95% 分位)。

采样点的西北部的大气汞释放强度明显高于其他区域。

另一方面, 风速在 $1.5 \sim 3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 高含量样品出现的概率为 16%, 主要来自于采样点的东部。采样点东北至东南方向 $2 \sim 10 \text{ km}$ 范围内分布了贵阳钢铁厂、朝阳水泥厂、老干妈食品厂、乌当造纸和水泥厂等大型企业(图 1)。这些企业是贵阳市的主要耗煤点, 同时也是贵阳市大气汞的重要释放源, 对贵阳市大气汞的分布有很重要的影响。

3 结论

通过使用 Lumex RA915 AM和 Tekran 2537A 对贵阳市城区大气气态总汞的连续观测发现, 两套设备所测结果的总体平均值、不同浓度范围的分布及时间变化特征均具有十分良好一致性, 说明二者均能准确测定大气气态总汞含量。贵阳市大气气态总汞含量显著高于全球背景区和欧美发达国家同类型地区, 说明贵阳市具有明显的释放源且释放强度高于欧美同类型地区。初步的源识别结果指出, 居民生产活动产生的面源汞污染是影响采样点大气汞分布的一个最主要因素。此外, 位于采样点上风向的一些工矿企业也是该地区大气汞的一个重要来源。

参考文献

- 项剑桥, 刘刚. 2008 武汉城区大气汞分布特征及来源分析. 资源环境与工程, **22**: 27—30
- 苏静, 程金平, 叶笑风, 等. 2007. 汞在兰州市多介质环境中的分布特征和成因初探. 农业环境科技学报, **26** (1): 381—385
- Fang BM, Wang QC, Li JF. 2004 Urban environmental mercury in Changchun, a metropolitan city in Northeastern China: Source, cycle and fate. Science of the Total Environment, **330**: 159—170
- Feng XB, Wang SF, Qiu GL, et al. 2005 Total gaseous mercury emissions from soil in Guiyang, Guizhou, China. Journal of Geophysical Research, **110**: D14306. doi: 10.1029/2004.JD005643
- Fu XW, Feng XB, Zhu WZ, et al. 2008 Total gaseous mercury concentrations in ambient air in the eastern slope of Mt. Gongga, South-Eastern fringe of the Tibetan Plateau, China. Atmospheric Environment, **42**: 70—97
- Fu XW, Feng X, Dong ZQ, et al. 2010 Atmospheric gaseous elemental mercury (GEM) concentrations and wet and dry deposition of mercury at a high altitude mountain peak in south China. Atmospheric Chemistry and Physics, **10**: 2425—2437
- Kim KH, Mishra VK, Hong SM. 2006 The rapid and continu-

- ous monitoring of gaseous elemental mercury (GEM) behavior in ambient air. Atmospheric Environment, **40**: 3281—3293
- Li J, Sommar J, Wangberg J, et al. 2008 Short time variation of mercury speciation in the urban of Göteborg during Göteborg-2005. Atmospheric Environment, **42**: 8382—8388
- Liu B, Keefer GJ, Dvonch JT, et al. 2010 Urban/rural differences in atmospheric mercury speciation. Atmospheric Environment, **44**: 2013—2023
- Lynan SJ, Gustin MS. 2009 Determinants of atmospheric mercury concentrations in Reno, Nevada, U.S.A. Science of the Total Environment, **408**: 431—438
- Liu SL, Nadin F, Perkins C, et al. 2002 Atmospheric mercury monitoring survey in Beijing, China. Chemosphere, **48**: 97—107
- Manopoulos H, Snyder DC, Schauer JJ, et al. 2007 Sources of speciated atmospheric mercury at a residential neighborhood impacted by industrial sources. Environmental Science and Technology, **41**: 5626—5633
- Osawa T, Ueno T, Fu F. 2007 Sequential variation of atmospheric mercury in Tokaimura, seaside area of eastern central Japan. Journal of Geophysical Research, **112**: D19107. doi: 10.1029/2007.JD008538
- Schroeder WH, Munthe J. 1998 Atmospheric mercury: An overview. Atmospheric Environment, **32**: 809—822
- Street DG, Hao M, Wu Y, et al. 2005 Anthropogenic mercury emission in China. Atmospheric Environment, **39**: 7789—806
- Urba A, Kviatkovs K, Sakalys J, et al. 1995 A new sensitive and portable mercury vapor analyzer GARDIS-1A. Water, Air, and Soil Pollution, **80**: 1305—1309
- Valente RJ, Shea C, Humes KL, et al. 2007 Atmospheric mercury in the Great Smoky Mountains compared to regional and global levels. Atmospheric Environment, **241**: 1861—1873
- Wan Q, Feng XB, Julia L, et al. 2009 Atmospheric mercury in Shanghai Mountain area, northeastern China: Part I. The seasonal distribution pattern of total gaseous mercury and its potential sources. Environmental Research, **109**: 201—206
- Wang ZW, Chen ZS, Duan N, et al. 2007 Gaseous elemental mercury concentration in atmosphere at urban and remote sites in China. Journal of Environmental Science, **19**: 176—80
- Wu Y, Wang SX, Streets DG, et al. 2007 Trends in Anthropogenic Mercury Emissions in China from 1995 to 2003. Environmental Science and Technology, **40**: 5312—5318

作者简介 付学吾, 男, 1981年生, 助理研究员。主要从事大气汞及界面间汞交换通量研究。E-mail: xuewu_fu@mails.gyfc.cn

责任编辑 魏中青