

降水中汞及其它元素来源的识别分析*

刘俊华, 王文华, 彭安(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085, E-mail: junhua@mail.rcees.ac.cn)

摘要: 在北京市不同地点采集 46 个降水样品, 测定了其中汞和其它元素的含量, 通过主成分因子分析进行来源识别分析。结果表明, 降水中元素主要来源于燃煤、扬尘、燃油和特殊污染源。降水中汞(Hg)可能主要是土壤中汞挥发到大气中, 经氧化后随降水降到地面。

关键词: 北京, 降水, 汞, 元素。

中图分类号: X501 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)02-0077-04

The Source of Mercury in Rainfall in Beijing

Liu Junhua, Wang Wenhua, Peng An(SKLEAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China E-mail: junhua@mail.rcees.ac.cn)

Abstract: 46 rain samples were collected in Beijing and the content of the chemical elements, including Hg were detected. With the tested data the sources of the chemicals were identified by principal component factor analysis. The elements in rain were orderly come from the coal burning, the dust, and the combustion of gasoline and other sources. The total mercury in rain was mainly from the source probably related with volatilization of Hg from soil.

Keywords: Beijing, precipitation, elements, mercury.

进入大气中汞的来源有人为源和自然源(包括二次排放源)。大量的人为排放汞增加了大气汞背景值。大气中汞主要是以 Hg^0 形式存在, 水相中的 Hg^0 可被氧化通过降水而沉降到地面。Cyrill Brosset^[1]认为 O_3 存在时, 大气中的汞(Hg^0)与水接触可以被氧化, 最初的产物取决于所接触水的 pH 值, $pH < 3$ 形成 Hg^{2+} , $pH > 4$ 形成 $Hg(OH)_2$, 它们还可以进一步反应。对于降雨去除大气汞的能力有不同的观点, McCarthy^[2]认为雨水可以完全去除污染区大气中的汞, 而 Johnson 等^[3]认为雨水的作用不大。在云和雨水中一部分 Hg^0 可被氧化转化为 Hg^{2+} 溶解或被颗粒物吸附随降水进入地面土壤, 因此降水中各元素来源可以部分反映大气中各元素的来源。用数学统计方法进行来源识别已在环境中广泛应用^[4], 本研究的目的是通过主成分分析来识别北京市大气降水中元素的来源。

1 实验方法

1.1 样品采集

从 1995-05~1996-12 在北京市不同地点和不同时间收集降水样品, 采样点分布见图 1。

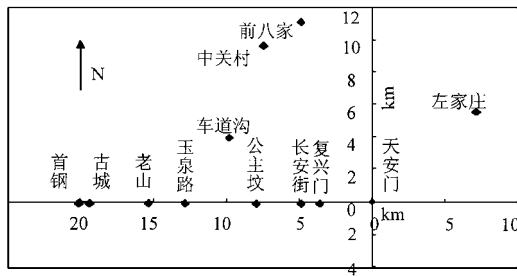


图 1 降水采集点分布

采样只在降雨(雪)时间内进行, 以保证没有干沉降的影响, 收集器高 35cm, 直径 30cm, 以防止样品溢出。采集降水之前, 所有的容器都在 2mol/L 的稀硝酸中浸泡 24h 以上。采集的样品转移至塑料瓶中, 带回实验室立即进行分析测定, 同时进行空白对照实验, 以去离子水装入收集器中, 测定空白值, 其汞含量小于 0.005ng/ml。

* 中国科学院重点基金资助课题 K952-J1-2105。
作者简介: 刘俊华, (1964~), 男, 博士。
收稿日期: 1999-10-09

1.2 降水中汞和其他元素含量的测定

定总汞,以 Hg^{T} 表示. 所用仪器为 Perkin-Elmer Coleman50 汞分析系统(CAA).

取一定体积(100ml)的降水样品,用浓 HNO_3 、浓 H_2SO_4 及 KMnO_4 (4%)氧化为 Hg^{2+} ,再以 CVAA 法测

降水样品用 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤,送北京大学 ICP 法测定. 测定结果见表 1.

表 1 降水中汞/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 及其元素含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

地点	时间	Hg	Fe	Al	Cu	Zn	Cd	Cr	Mn	Si	Pb	P	As	Ba	Ca	Mg
八家村	95-05-28	0.000	0.000	0.035	0.007	13.400	0.000	0.002	0.033	2.138	0.029	0.788	0.338	0.030	49.340	3.398
八家村	95-06-05	0.300	0.380	0.272	0.009	2.119	0.016	0.030	0.022	1.268	0.297	4.133	0.165	0.062	12.700	1.360
八家村	95-06-18	0.006	0.588	0.237	0.009	1.155	0.012	0.042	0.013	2.466	0.357	2.373	0.468	0.079	55.560	7.721
八家村	95-06-24	0.003	0.420	0.247	0.016	3.353	0.000	0.036	0.026	0.929	0.345	6.239	0.191	0.064	8.029	1.217
八家村	95-06-30	0.030	0.024	0.057	0.009	5.157	0.000	0.012	0.030	1.1657	0.104	0.799	0.394	0.062	37.230	4.358
八家村	95-07-01	0.013	0.636	0.291	0.011	1.512	0.011	0.047	0.005	2.338	0.487	2.747	0.323	0.065	18.640	1.746
八家村	95-07-17	0.000	0.048	0.006	0.047	2.406	0.000	0.008	0.025	1.457	0.056	0.733	0.366	0.032	62.680	4.659
八家村	95-07-29	0.050	0.424	0.259	0.009	1.295	0.016	0.049	0.014	2.991	0.338	2.393	0.360	0.082	30.620	1.851
八家村	95-08-03	0.043	0.416	0.227	0.042	2.255	0.011	0.030	0.028	0.813	0.298	4.917	0.260	0.137	17.790	1.851
八家村	95-08-06	0.213	0.640	0.487	0.001	1.530	0.003	0.048	0.071	1.918	0.397	2.476	0.191	0.057	21.590	1.943
八家村	95-08-14	0.098	0.224	0.052	0.034	5.552	0.000	0.004	0.058	0.754	0.107	0.835	0.234	0.097	52.450	12.230
八家村	95-08-17	0.010	0.188	0.122	0.026	5.989	0.006	0.016	0.034	1.012	0.165	1.434	0.277	0.108	23.490	2.674
八家村	96-03-23	0.371	0.672	0.281	0.016	0.199	0.015	0.029	0.011	0.483	0.354	2.274	0.528	0.168	67.190	19.990
八家村	96-04-15	0.620	0.444	0.073	0.034	1.374	0.008	0.003	0.525	10.940	0.199	175.900	0.123	0.003	240.700	15.860
八家村	96-06-18	0.230	0.480	0.260	0.002	6.084	0.008	0.048	0.018	1.140	0.366	3.454	0.240	0.085	5.047	1.217
八家村	96-06-28	0.278	0.800	0.269	0.016	0.134	0.003	0.056	0.035	0.587	0.455	2.348	0.219	0.050	5.654	1.005
八家村	96-06-29	0.078	0.848	1.865	0.018	2.386	0.019	0.033	0.414	5.699	0.414	2.340	0.448	0.092	67.210	7.877
八家村	96-07-02	0.178	0.448	0.182	0.022	2.137	0.010	0.030	0.037	0.291	0.231	1.243	0.204	0.044	19.250	3.056
八家村	96-07-18	0.065	0.588	0.246	0.115	0.104	0.000	0.036	0.037	2.052	0.372	2.124	0.234	0.163	19.430	3.078
八家村	96-07-27	0.348	0.588	0.225	0.028	6.758	0.009	0.039	0.075	1.801	0.323	1.977	0.368	0.071	72.600	8.476
八家村	96-08-10	0.410	0.440	0.277	0.011	8.025	0.001	0.039	0.013	1.811	0.390	2.490	0.210	0.148	9.297	1.165
八家村	96-06-02	0.230	0.464	0.153	0.025	0.217	0.008	0.021	0.047	3.476	0.237	1.229	0.182	0.088	33.030	7.430
八家村	96-07-02	0.083	0.424	0.173	0.008	0.029	0.005	0.026	0.008	2.258	0.239	1.450	0.427	0.104	65.270	2.995
车道沟	96-06-18	0.088	1.548	0.126	0.004	3.784	0.000	0.009	0.170	2.767	0.167	1.082	0.275	0.046	77.980	15.990
复兴门	96-06-27	0.223	0.504	0.231	0.012	0.022	0.004	0.036	0.011	2.052	0.351	1.933	0.217	0.037	19.430	3.078
古 城	96-06-27	0.158	0.584	0.245	0.024	5.243	0.003	0.021	0.065	0.927	0.206	1.201	0.223	0.072	68.720	10.430
古 城	96-06-27	0.475	0.532	0.204	0.001	0.224	0.007	0.027	0.009	1.505	0.293	1.703	0.249	0.058	15.610	2.871
古 城	96-07-10	0.275	0.416	0.157	0.010	0.877	0.004	0.029	0.060	2.447	0.277	1.453	0.225	0.041	24.050	3.219
古 城	96-08-13	0.295	2.232	0.631	0.010	0.213	0.015	0.030	0.163	5.980	0.306	4.735	0.522	0.098	90.510	28.830
古城K	96-08-13	0.140	0.484	0.178	0.012	2.315	0.000	0.003	0.875	7.520	0.315	1.863	0.515	0.049	150.600	8.169
公主坟	96-06-27	0.310	0.328	0.152	0.016	0.257	0.000	0.027	0.037	13.220	0.248	1.254	0.197	0.097	10.360	3.330
公主坟	96-08-13	0.198	0.428	0.164	0.017	0.636	0.016	0.030	0.014	4.863	0.275	1.581	0.292	0.050	52.600	5.668
老 山	96-06-27	0.323	0.600	0.234	0.014	0.022	0.010	0.042	0.511	6.027	0.392	2.182	0.418	0.102	64.190	7.515
老 山	96-07-10	0.415	0.780	0.298	0.016	0.279	0.017	0.048	0.043	0.510	0.435	2.210	0.188	0.058	7.866	1.794
老 山	96-08-13	0.318	0.284	0.133	0.005	3.069	0.013	0.027	0.009	7.561	0.196	1.306	0.457	0.062	66.190	11.860
首 钢	96-06-27	0.373	0.420	0.178	0.011	0.039	0.002	0.030	0.028	4.600	0.305	1.586	0.472	0.098	70.850	3.522
首 钢	96-08-13	0.183	0.544	0.189	0.012	0.522	0.004	0.030	0.001	4.424	0.312	1.849	0.271	0.036	32.690	3.334
首 钢	96-08-13	0.143	0.588	0.189	0.019	0.009	0.015	0.027	0.005	16.730	0.302	1.664	0.437	0.084	59.600	13.580
天安门	96-06-27	0.253	0.800	0.269	0.016	0.133	0.003	0.056	0.035	0.587	0.455	2.348	0.219	0.050	5.654	1.005
天安门	96-07-10	0.223	0.416	0.531	0.022	0.614	0.011	0.034	0.696	5.028	0.294	2.376	0.251	0.167	70.680	14.870
玉泉路	96-06-27	0.325	0.344	0.190	0.010	0.137	0.012	0.026	0.122	0.871	0.242	1.572	0.225	0.062	25.470	3.440
玉泉路	96-07-10	0.073	0.496	0.191	0.011	1.335	0.008	0.033	0.022	0.994	0.289	1.547	0.227	0.065	16.480	2.647
玉泉路	96-08-13	0.073	0.054	0.247	0.011	1.169	0.019	0.029	0.011	0.460	0.324	2.077	0.238	0.028	14.140	1.177
中关村	96-03-23	0.668	0.320	0.094	0.027	0.880	0.000	0.000	0.020	3.126	0.143	0.863	0.141	0.146	25.940	6.313
中关村	96-03-23	0.668	7.027	5.461	0.119	20.540	0.043	0.120	0.281	11.340	0.276	2.692	0.128	0.842	274.700	6.147
左家庄	96-04-15	0.220	0.260	0.000	0.002	3.986	0.001	0.071	0.267	5.822	0.154	67.370	0.762	0.044	124.000	13.820
平均值		0.224	0.680	0.368	0.020	2.357	0.008	0.034	0.111	3.500	0.291	7.430	0.301	0.094	51.419	6.364
标准方差		0.172	1.029	0.823	0.023	3.494	0.008	0.019	0.194	3.663	0.099	27.486	0.134	0.120	55.416	5.986

1.3 数据处理

ICP 测定了 28 个元素, 选择其中 14 个元素加上汞, 共 15 个变量, 经主成分因子分析进行来源判别分析.

1.4 主成分因子分析

对于多指标问题 $X = (x_1, x_2, \dots, x_m)$, 形成的背景原因是各种各样的, 其共同原因称为公共因子, 每个分量 x_i 又有其特定的原因, 称为特定因子. 因子分析就是用较少个数的公共因子的线性函数与特定因子之和来表达原观测变量的信息以便达到合宜的解释原变量 X 的相关性并降低其维数, 主成分因子分析模型如下:

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}a_{21}\dots a_{n1} \\ a_{12}a_{22}\dots a_{n2} \\ \dots \dots \dots \dots \dots \\ a_{1m}a_{2m}\dots a_{nm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \dots \\ f_l \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \dots \\ \epsilon_m \end{pmatrix} \quad (1)$$

其中, $f_1, f_2, \dots, f_l (l \leq m)$ 为 X 各分量的公共因子, 各 f_i 的均值为 0, 方差为 1, 相互独立, ϵ_i 为 x_i 的特定因子,

只对 x_i 起作用. 各 ϵ_i 均值为 0, 方差为 b_i^2 , 且各 ϵ_i 相互独立, f 和 ϵ 独立, 以变量相关阵求矩阵 A , 称为因子载荷阵.

因子旋转: 当对实际问题建立了因子分析线性模型后, 更重要的是通过模型对公共因子 f_i 与原变量 X 中的关系作出较为明确的解释, 希望因子载荷阵 A 的结果变得更简单, 即 A 中元素的平方按列向 1 或 0 分化, 通常使用的方法是所谓的方差最大正交旋转法.

2 结果与讨论

2.1 降水中元素之间的相关分析

表 2 是降水中元素之间的相关系数. 从表 2 可知, 降水中大部分元素之间都显著相关, 表明降水中许多元素之间存在内在联系. 汞与铁、钡和钙极显著相关, 与铝、镉、铬、硅和磷显著相关, 表明降水中汞和这些元素的来源有相似之处.

2.2 降水中元素含量的主成分因子分析

表 3 列出了主成分因子分析特征值各因子解释方

表 2 降水中元素之间的相关系数($n=46$)

元素	Hg	Fe	Al	Cu	Zn	Cd	Cr	Mn	Si	Pb	P	As	Ba	Ca	Mg
Hg	1.00														
Fe	0.40* * 1.00														
Al	0.35* 0.93* * 1.00														
Cu	0.17 0.57* * 0.59* * 1.00														
Zn	0.11 0.59* * 0.64* * 0.41* * 1.00														
Cd	0.29* 0.69* * 0.74* * 0.32* 0.31* 1.00														
Cr	0.32* 0.68* * 0.68* * 0.34* 0.33* 0.58* 1.00														
Mn	0.17 0.16 0.22 0.09 0.04 0.09 0.18 1.00														
Si	0.31* 0.33* 0.33* 0.18 0.09 0.28 0.23 0.39* * 1.00														
Pb	0.09 0.13 0.14 - 0.05 0.32* 0.27 0.53* * 0.03 - 0.07 1.00														
P	0.33* - 0.04 - 0.07 0.05 - 0.03 - 0.03 0.12 0.35* 0.32* - 0.16 1.00														
As	- 0.26 - 0.14 - 0.15 - 0.28 - 0.11 - 0.05 0.01 0.20 0.19 - 0.08 - 0.01 1.00														
Ba	0.40* * 0.89* * 0.91* * 0.70* * 0.65* * 0.64* * 0.62* * 0.13 0.30* 0.04 - 0.12 - 0.17 1.00														
Ca	0.39* * 0.60* * 0.57* * 0.41* * 0.45* * 0.39* * 0.40* * 0.60* * 0.57* * - 0.25 0.56* * 0.21 0.53* * 1.00														
Mg	0.18 0.18 0.04 - 0.01 - 0.04 0.12 - 0.12 0.37* * 0.39* * - 0.23 0.30* 0.46* * 0.05 0.51* * 1.00														

* 置信值 $p < 0.05$ ** 置信值 $p < 0.01$

差的百分数. 特征值大于 1 的主成分有 4 个, 可以解释变量的

表 3 主成分因子分析结果

因子	初始结果			因子旋转		
	特征值	贡献率	累计贡献率	特征值	贡献率	累计贡献率
1	5.663	37.753	37.753	4.910	32.737	32.737
2	2.647	17.644	55.397	3.066	20.442	53.178
3	1.600	10.665	66.062	1.813	12.086	65.264
4	1.315	8.770	74.832	1.435	9.568	74.832

74.8%, 第 1 主成分因子可以解释变量方差的 32.7%, 载荷大的元素有 Ba、Al、Fe、Zn、Cu、Cd, 主要是燃煤排

放的特征元素,可称为燃煤源主成分.第2主成分因子可以解释方差的20.4%,载荷大的元素有Ca、Mg、Mn、Si、P,主要是土壤特征元素,可称为土壤扬尘源主成分.第3主成分因子可以解释变量方差的12.1%,载荷大的元素有Pb、Cr,以燃油为特征的元素,可称为燃油(汽车尾气)排放源主成分.第4主成分因子元素有As、Hg,其来源特殊,在此称特殊源.由此可见,降水中元素的主要来源是燃煤、土壤扬尘、燃油和特殊源.

文献[5]认为大气中颗粒上元素主要来源于土壤扬尘,第二是燃煤,再次是燃油(汽车尾气),最后是冶炼.本研究与此结果的差异可能是由于采样时间和对

象不同造成的.

从表4 4个主成分可以解释降水中总汞(Hg)变异方差的61.4%,第4个因子是其主要来源,即特殊源.采集的样品大多数在7、8、9月份,可能是在夏季高温条件下汞从土壤中挥发出来的结果.大气中汞多以 Hg^0 形式存在,经过化学氧化作用使部分汞以 Hg^{2+} 形式进入雨水中,而随降雨落在地面上,4个因子中依次为特殊源、土壤扬尘、燃煤和燃油(汽车尾气),载荷分别为0.613、0.369、0.243、0.206,各占变异方差的61.3%、22.2%、9.6%和6.9%.

3 小结

表4 主成分因子分析方差最大正交旋转载荷阵

元素	因子1	因子2	因子3	因子4	h_i^2
Ba	0.949	0.092	0.092	0.087	0.925
Al	0.935	0.145	0.212	0.056	0.943
Fe	0.907	0.195	0.201	0.063	0.906
Zn	0.776	-0.016	-0.363	0.004	0.734
Cu	0.693	0.019	-0.125	0.260	0.564
Cd	0.665	0.160	0.433	-0.048	0.658
Ca	0.514	0.793	-0.129	0.101	0.920
Mg	-0.002	0.743	-0.158	-0.289	0.661
Mn	0.057	0.704	0.102	0.008	0.510
Si	0.226	0.683	0.064	0.032	0.523
P	-0.175	0.668	-0.103	0.750	0.925
Pb	-0.036	-0.154	0.935	0.037	0.900
Cr	0.592	0.160	0.633	0.099	0.786
As	-0.165	0.444	0.035	-0.778	0.831
Hg	0.243	0.369	0.206	0.613	0.614

主成分分析结果表明,降水中元素主要来源于燃煤、扬尘、燃油和特殊污染源.降水中汞(Hg)可能主要是土壤中汞挥发到大气中,经氧化后随降水降到地面.同时,汞的其它来源依次为土壤扬尘、燃煤和燃油(汽车尾气).

参考文献

1Cyrill Brosset and Elsmari Lord. Reactions of Airborne Mercury, Ozone and Some Other Microcomponent in Pure Water or Very Dilute Sulfuric Acid. Water, Air, and Soil Pollution, 1995, 81: 241~264.

2McCarthy J H, Jr W W Vaughn, R E Learned and J L Meuschke. Mercury in soil gas and air—a potential tool in mineral exploration. US Geol. Surv. Circ., 1970, 609: 1~16.

3Johnson D L and R S Braman, Distribution of atmospheric mercury species near ground. Environ. Sci Technol., 1974, 8: 1003~1009.

4杜敏,白乃彬.我国硒与健康数据库数据质量评价.环境科学,1989,10(2): 81~84.

5汪安璞,杨淑兰等.北京大气颗粒物与地面土中元素的污染及来源初探.环境化学,1983,2(6): 25~31.