

降水中汞的赋存形态

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@wanteq.com)

摘要: 在北京市不同地点和不同时期采集降水样品 36 个。分析结果表明, 汞易形成相对稳定的络合态汞, 除 $Hg_{(w)}^0$ 外各形态汞含量均表现为采暖气期大于非采暖气期。降水中各形态汞的含量和百分比按大小排序, 经统计检验, 在非采暖气期水相中为 $Hg_{(w)}^0 > [Hg_{(w)}^0, Hg_{(w)}^{2+}]$, 颗粒态汞为 $Hg_{(p)}^0 > Hg_{(p)}^{2+} > Hg_{(p)}^0$; 在采暖气期水相中均为 $Hg_{(w)}^0 > Hg_{(w)}^{2+} > Hg_{(w)}^0$, 颗粒态汞为 $Hg_{(p)}^0 > [Hg_{(p)}^0, Hg_{(p)}^{2+}]$ 。在非采暖气期颗粒态汞含量及百分比 $Hg_{(p)}^T >$ 溶解态汞 $Hg_{(w)}^T$, 在采暖气期颗粒态汞和溶解态汞没有明显差异。小于 $0.45\mu m$ 颗粒吸附的汞 Hg^0 相对较多, Hg^{2+} 形态汞较少, 水溶液中 Hg^0 形态汞少, Hg^{2+} 形态汞多, 表明 Hg^0 形态汞更易在微小颗粒物上吸附, 而 Hg^{2+} 形态汞相当部分可以保留在水溶液中。

关键词: 降水; 汞; 形态

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)05-0042-05

Mercury Species in Precipitation

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

Abstract 36 rainfall samples were collected in Beijing. Determination of volatile(Hg^0), active(Hg^{2+}) and inactive mercury(Hg^e) in water phase and particle of rainfall shown that except for $Hg_{(w)}^0$, the amount of rest mercury species during heating periods are higher than that during non-heating periods. According to the contents and percentage of all mercury species in rainfall, which were checked by statistical test, the order was $Hg_{(w)}^e > [Hg_{(w)}^0, Hg_{(w)}^{2+}]$ in water phase and $Hg_{(p)}^e > Hg_{(p)}^{2+} > Hg_{(p)}^0$ in particle during non-heating period; $Hg_{(w)}^e > Hg_{(w)}^{2+} > Hg_{(w)}^0$ in water phase and $Hg_{(p)}^e > [Hg_{(p)}^{2+}, Hg_{(p)}^0]$ in particle during heating period. In precipitation water, inactive mercury content is highest in both of water phase and particle. During non-heating period the content and percentage of particle mercury $Hg_{(p)}^T$ is higher than soluble mercury $Hg_{(p)}^T$, but there is not obvious difference between particle and soluble mercury during heating period. The particle mercury $Hg_{(p)}^0$ in rainfall plays leading role in migration and transformation of mercury. Heterogeneity phase oxidation of mercury particle may be an dominant process for species transformation of atmospheric mercury. Although there is small part of micro-particle in rainfall, it adsorbs more than half of mercury in water phase. The total particle mercury is about more than 75% of total mercury in rainfall.

Keywords: rainfall; mercury; species

大气中汞主要以 Hg^0 形式存在, 进入水相后可以被氧化成各种形态。Brosset^[1]区分了水溶性和非水溶性的汞, Lindqvist 把自然水体中汞分为各种形态^[2]。

有关降水中汞的形态及其转化过程研究还甚少, 本文对降水中汞的赋存形态及其相互关系和影响因素进行了初步探讨。

1 实验方法

1.1 样品采集

采样点的分布见图 1。

采样只在下雨(雪)时进行, 以保证没有干沉降的影响。采集降水之前, 所有的容器都在 $2m o l/L$ 的稀硝

酸中浸泡 24h 以上。收集器高 35cm, 直径 30cm。采集的样品转移至塑料瓶中, 迅速带回实验室进行分析。同时作空白实验对照, 以去离子水装入收集器中, 测定空白值, 其汞含量小于 $0.005ng/ml$ 。如不能马上测定, 则在 $-4^{\circ}C$ 保存, 使汞的挥发损失降至最小, 并同时储存空白样品。

1.2 汞形态的测定方法

参照文献[2]的分析方法, 但同时考虑微小颗粒

基金项目: 中国科学院重点基金资助项目(K952-J1-205)

作者简介: 刘俊华(1964~), 男, 博士, 现在中国矿业大学北京校区化工与环境工程系(100083)。

收稿日期: 1999-12-01

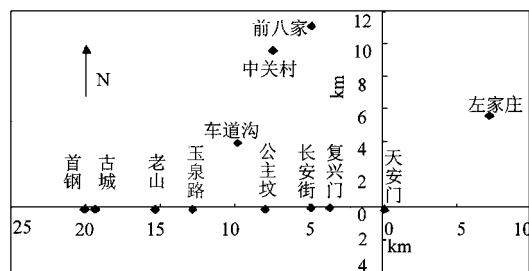


图1 降水采样点分布图

($< 0.45\mu\text{m}$)在降水中的作用。

取一定体积(100ml)的降水样品,加入浓 H_2SO_4 2ml酸化,通入 N_2 气,用金管富集汞,测定降水中挥发性汞,以 Hg^0 表示。用20% SnCl_2 将降水中活性汞还原为 Hg^0 , N_2 气吹出的汞用金管富集,冷蒸气原子吸收法(CVAA)测定,以 Hg^{2+} 表示。降水中残余态汞用浓 HNO_3 、浓 H_2SO_4 及 KMnO_4 (4%)氧化为 Hg^{2+} ,再以CVAA法测定,以 Hg^{re} 表示。总汞为 Hg^0 、 Hg^{2+} 、 Hg^{re} 之和,以 Hg^{T} 表示。

为观测降水中颗粒物的影响,样品经 $10\mu\text{m}$ 的纸过滤后,再以上述方法测定水样中各形态汞,分别以 $\text{Hg}_{(\text{w})}^0$ 、 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{2+}$ 和 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{\text{re}}$ 表示。水相总汞为 $\text{Hg}_{(\text{w})}^0$ 、 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{2+}$ 、 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{\text{re}}$ 之和,以 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{\text{T}}$ 表示。颗粒各形态汞为降水中各形态汞减去水相中各形态汞,分别以 $\text{Hg}_{(\text{p})}^0$ 、 $\text{Hg}_{(\text{p})}^{2+}$ 、 $\text{Hg}_{(\text{p})}^{\text{re}}$ 和 $\text{Hg}_{(\text{p})}^{\text{T}}$ 表示。

同时降水样品还经 $0.45\mu\text{m}$ 的纸过滤后,再以上述方法测定水样中各形态汞,分别以 $\text{Hg}_{(0.45\text{w})}^0$ 、 $\text{Hg}_{(0.45\text{w})}^{2+}$ 和 $\text{Hg}_{(0.45\text{w})}^{\text{re}}$ 表示,微小颗粒各形态汞为水相中各形态汞分别减去水溶液中各形态汞,分别以 $\text{Hg}_{(0.45\text{p})}^0$ 、 $\text{Hg}_{(0.45\text{p})}^{2+}$ 和 $\text{Hg}_{(0.45\text{p})}^{\text{re}}$ 表示。

降水中总汞=水相中汞+颗粒汞=水溶液汞+微小颗粒汞+颗粒汞

所用仪器为Perkin-Elmer Coleman 50 和 SUGIYAMA-GEN ENVIRONMENTAL SCIENCE-CO CO. LTD 生产的汞分析系统。

2 结果与讨论

2.1 降水中各形态汞的含量及分布(%)

在降水中 Hg^{re} 是非活性汞,主要是络合态, Hg^{2+} 是可以直接被 SnCl_2 还原的二价及活性汞, Hg^0 是气态汞,以汞蒸气为主。表1和表2分别是降水中各形态汞的含量和占总汞的百分数,从表1可知,除 $\text{Hg}_{(\text{w})}^0$ 外各形态汞含量均表现为采暖期(11-16~04-15)大于非采暖期(04-16~11-15),水相中 $\text{Hg}_{(\text{w})}^0$ 无明显差异,这是因为水相中蒸气汞在水中溶解度很小,气-水相达到平衡

后溶解度变化不大的缘故,蒸气汞在水中的溶解度为 $0.02\text{ng}/\text{m l}^3$ 。

降水中各形态汞的含量和百分比按大小排序,经统计检验,在非采暖期水相中为 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{\text{re}} > [\text{Hg}_{(\text{w})}^0, \text{Hg}_{(\text{w})}^{2+}]$,颗粒态汞为 $\text{Hg}_{(\text{p})}^{\text{re}} > \text{Hg}_{(\text{p})}^{2+} > \text{Hg}_{(\text{p})}^0$;在采暖期水相中均为 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{\text{re}} > \text{Hg}_{(\text{w})}^{2+} > \text{Hg}_{(\text{w})}^0$,颗粒态汞为 $\text{Hg}_{(\text{p})}^{\text{re}} > [\text{Hg}_{(\text{p})}^{2+}, \text{Hg}_{(\text{p})}^0]$ 。由此可知,在降水中无论是水相中还是颗粒物上非活性汞含量最多,所占比重最大,表明在降水中汞易形成相对稳定的络合态汞。

大气中汞主要是以 Hg^0 进入降水中,经过各种化学物理反应过程,达到化学平衡和水相-固相平衡,各形态汞所占总汞含量的百分数在不同时期发生变化。表2是降水中各形态汞占总汞含量的百分比。采暖期和非采暖期比较,经统计检验,水相中 $\text{Hg}_{(\text{w})}^0$ 及颗粒物上 $\text{Hg}_{(\text{p})}^{2+}$ 在采暖期减少,水相中 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{2+}$ 及颗粒物上吸附的 $\text{Hg}_{(\text{p})}^0$ 和 $\text{Hg}_{(\text{p})}^{\text{re}}$ 百分比变化不大。水相中非活性络合态汞 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{\text{re}}$ 在采暖期增加。造成采暖期和非采暖期汞形态百分数差异的原因是在采暖期进入雨水中的汞量增加,并大部分被氧化,在水相和颗粒物之间的液相-固相吸附和解吸平衡中,有更多的溶解态汞进入水相,并且被络合形成稳定的非活性态汞,使水相中 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{\text{re}}$ 百分比增加。最终的结果是,采暖期增加了水相中溶解态汞的比例,颗粒态汞比例相对减少。在非采暖期颗粒态汞含量及百分比 $\text{Hg}_{(\text{p})}^{\text{T}} >$ 溶解态汞 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{\text{T}}$,在采暖期颗粒态汞和溶解态汞没有明显差异。

2.2 降水中各形态汞之间的关系

表3是降水中各形态汞之间的相关系数,水相中 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{2+}$ 与 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{\text{re}}$ 正相关,表明水相中 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{2+}$ 与 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{\text{re}}$ 存在络合平衡。颗粒物上 $\text{Hg}_{(\text{p})}^0$ 与 $\text{Hg}_{(\text{p})}^{2+}$ 正相关,表明颗粒态 $\text{Hg}_{(\text{p})}^0$ 易氧化为 $\text{Hg}_{(\text{p})}^{2+}$,并吸附在颗粒物上。水相 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{2+}$ 和 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{\text{re}}$ 与颗粒态 $\text{Hg}_{(\text{p})}^0$ 和 $\text{Hg}_{(\text{p})}^{2+}$ 正相关,表明颗粒物和水相之间存在吸附平衡,吸附的 Hg^0 氧化后可以进入水相,并可以转化为络合态非活性汞 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{\text{re}}$ 。颗粒态 $\text{Hg}_{(\text{p})}^{\text{re}}$ 与水相中 $\text{Hg}_{(\text{w})}^{\text{re}}$ 达到0.01显著水平,它们之间的吸附平衡与降水中络合汞的种类有关。水相中的 $\text{Hg}_{(\text{w})}^0$ 与降水中其它形态汞均不相关,这是因为水相中以汞蒸气存在的汞含量较为稳定。Lindqvist^[3]认为大气中 Hg^0 的氧化非常缓慢,进入雨水中的 Hg^0 存在竞争性氧化。从降水中各形态汞之间的相关分析可以看出,颗粒态 $\text{Hg}_{(\text{p})}^0$ 在降水汞的迁移转化中非常重要,在雨滴和云形成过程中,进入雨水中的大气汞可以被颗粒物吸附,降水中汞的氧化分为水相的均相氧化和颗粒物表面上的非均相氧化,颗粒物吸附 Hg^0 浓度高,其上的汞非均相氧化可能是大气汞形态转化的一个重要过程,值得进一步

表 1 降水中各形态汞的含量/ $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$

| 样品地点 | 时间 | $\text{Hg}^0_{(\text{w})}$ | $\text{Hg}^{2+}_{(\text{w})}$ | $\text{Hg}^{\text{E}}_{(\text{w})}$ | $\text{Hg}^{\text{T}}_{(\text{w})}$ | $\text{Hg}^0_{(\text{p})}$ | $\text{Hg}^{2+}_{(\text{p})}$ | $\text{Hg}^{\text{E}}_{(\text{p})}$ | $\text{Hg}^{\text{T}}_{(\text{p})}$ | Hg^{T} |
|-------------|------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| 非采暖期 | | | | | | | | | | |
| 八家 | 1996-11-08 | 0.063 | 0.020 | 0.085 | 0.168 | 0.000 | 0.003 | 0.015 | 0.018 | 0.185 |
| 八家 | 1996-06-18 | 0.025 | 0.020 | 0.090 | 0.135 | 0.005 | 0.025 | 0.065 | 0.095 | 0.230 |
| 八家 | 1996-06-28 | 0.010 | 0.000 | 0.020 | 0.030 | 0.015 | 0.018 | 0.215 | 0.248 | 0.278 |
| 八家 | 1996-07-02 | 0.018 | 0.035 | 0.060 | 0.113 | 0.003 | 0.060 | 0.065 | 0.128 | 0.240 |
| 八家 | 1996-07-27 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.120 | 0.005 | 0.033 | 0.190 | 0.228 | 0.348 |
| 八家 | 1996-08-10 | 0.010 | 0.025 | 0.035 | 0.070 | 0.150 | 0.140 | 0.030 | 0.320 | 0.390 |
| 八家 | 1996-08-05 | 0.065 | 0.020 | 0.005 | 0.090 | 0.060 | 0.075 | 0.025 | 0.160 | 0.250 |
| 八家 | 1996-09-08 | 0.018 | 0.023 | 0.000 | 0.040 | 0.038 | 0.085 | 0.165 | 0.288 | 0.328 |
| 车道沟 | 1996-06-18 | 0.000 | 0.023 | 0.005 | 0.028 | 0.030 | 0.060 | 0.085 | 0.175 | 0.203 |
| 复兴门 | 1996-06-27 | 0.023 | 0.023 | 0.065 | 0.110 | 0.005 | 0.048 | 0.060 | 0.113 | 0.223 |
| 古城 | 1996-06-27 | 0.003 | 0.000 | 0.045 | 0.048 | 0.015 | 0.033 | 0.380 | 0.428 | 0.475 |
| 古城 | 1996-07-10 | 0.008 | 0.018 | 0.230 | 0.255 | 0.008 | 0.033 | 0.020 | 0.060 | 0.315 |
| 古城 | 1996-08-13 | 0.000 | 0.025 | 0.075 | 0.100 | 0.005 | 0.020 | 0.170 | 0.195 | 0.295 |
| 公主坟 | 1996-06-27 | 0.000 | 0.000 | 0.065 | 0.065 | 0.018 | 0.038 | 0.145 | 0.200 | 0.265 |
| 公主坟 | 1996-06-27 | 0.015 | 0.023 | 0.030 | 0.068 | 0.023 | 0.020 | 0.200 | 0.243 | 0.310 |
| 老山 | 1996-06-27 | 0.020 | 0.023 | 0.235 | 0.278 | 0.020 | 0.005 | 0.020 | 0.045 | 0.323 |
| 老山 | 1996-07-10 | 0.005 | 0.045 | 0.025 | 0.075 | 0.040 | 0.050 | 0.250 | 0.340 | 0.415 |
| 首钢 | 1996-06-27 | 0.003 | 0.018 | 0.030 | 0.050 | 0.040 | 0.193 | 0.090 | 0.323 | 0.373 |
| 首钢 | 1996-08-13 | 0.000 | 0.000 | 0.070 | 0.070 | 0.020 | 0.033 | 0.060 | 0.113 | 0.183 |
| 天安门 | 1996-06-27 | 0.000 | 0.013 | 0.000 | 0.013 | 0.005 | 0.010 | 0.225 | 0.010 | 0.253 |
| 玉泉路 | 1996-06-27 | 0.003 | 0.000 | 0.005 | 0.008 | 0.025 | 0.093 | 0.200 | 0.318 | 0.325 |
| 玉泉路 | 1996-07-10 | 0.005 | 0.000 | 0.005 | 0.023 | 0.018 | 0.050 | 0.090 | 0.095 | |
| 玉泉路 | 1996-08-13 | 0.000 | 0.030 | 0.010 | 0.040 | 0.028 | 0.005 | 0.000 | 0.033 | 0.073 |
| 平均值 | | 0.014 | 0.018 | 0.053 | 0.086 | 0.025 | 0.048 | 0.118 | 0.191 | 0.277 |
| 标准方差 | | 0.019 | 0.013 | 0.063 | 0.071 | 0.031 | 0.046 | 0.098 | 0.112 | 0.096 |
| 采暖期 | | | | | | | | | | |
| 首钢 | 1995-12-23 | 0.007 | 0.059 | 0.196 | 0.262 | 0.006 | 0.011 | 0.019 | 0.036 | 0.298 |
| 老古城 | 1995-12-23 | 0.008 | 0.014 | 0.314 | 0.336 | 0.157 | 0.171 | 0.386 | 0.715 | 1.051 |
| 老山 | 1995-12-23 | 0.016 | 0.054 | 0.414 | 0.484 | 0.100 | 0.279 | 0.357 | 0.736 | 1.220 |
| 玉泉路 | 1995-12-23 | 0.012 | 0.057 | 0.553 | 0.622 | 0.114 | 0.043 | 0.370 | 0.527 | 1.149 |
| 公主坟 | 1995-12-23 | 0.015 | 0.064 | 0.377 | 0.456 | 0.129 | 0.014 | 1.244 | 1.387 | 1.844 |
| 复兴门 | 1995-12-23 | 0.019 | 0.021 | 0.386 | 0.426 | 0.014 | 0.022 | 0.714 | 0.751 | 1.176 |
| 天安门 | 1995-12-23 | 0.015 | 0.079 | 0.179 | 0.273 | 0.096 | 0.039 | 0.256 | 0.392 | 0.665 |
| 前八家 | 1996-03-24 | 0.004 | 0.000 | 0.071 | 0.075 | 0.000 | 0.000 | 0.114 | 0.114 | 0.190 |
| 中关村(雨) | 1996-04-15 | 0.009 | 0.050 | 0.986 | 1.045 | 0.414 | 0.171 | 0.443 | 1.029 | 2.073 |
| 中关村(雪) | 1996-04-15 | 0.014 | 0.057 | 0.643 | 0.714 | 0.443 | 0.257 | 0.014 | 0.714 | 1.428 |
| 左家庄 | 1996-04-15 | 0.019 | 0.136 | 0.557 | 0.712 | 0.271 | 0.079 | 0.179 | 0.529 | 1.240 |
| 长安大街 | 1996-04-15 | 0.018 | 0.136 | 0.700 | 0.854 | 0.486 | 0.193 | 0.212 | 0.800 | 1.654 |
| 南湖渠 | 1996-04-15 | 0.012 | 0.000 | 0.521 | 0.533 | 0.236 | 0.016 | 0.036 | 0.287 | 0.821 |
| 平均值 | | 0.013 | 0.056 | 0.454 | 0.522 | 0.190 | 0.100 | 0.327 | 0.617 | 1.139 |
| 标准方差 | | 0.005 | 0.043 | 0.246 | 0.265 | 0.168 | 0.101 | 0.342 | 0.367 | 0.554 |

的研究。

2.3 降水中微小颗粒物上的汞

降水中微小颗粒物含量很少, 但它们的作用很大。表 4 是经过 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤后测定的各形态汞含量, 表 5 是它们占水相中总汞的百分数。采集的样品中微小颗粒物很少而不易测定, 但它们却吸附了水相中汞的 56.85%, 加上大颗粒吸附的汞, 颗粒态汞大约占降水

中总汞的 75% 以上。在降水微小颗粒物上和水溶液中非活性汞所占比例仍是最小, 分别为 31.68% 和 27.59%, 微小颗粒吸附的汞 Hg^0 相对较多(16.36%), Hg^{2+} 形态汞较少(8.81%), 水溶液中 Hg^0 形态汞少(3.11%), Hg^{2+} 形态汞多(12.45%), 表明 Hg^0 形态汞更易在微小颗粒物上吸附, 而 Hg^{2+} 形态汞相当部分保留在水溶液中。

表 2 降水中各形态汞的分布/%

| 采样地点 | 时间 | Hg ⁰ _(w) | Hg ²⁺ _(w) | Hg ^{re} _(w) | Hg ^T _(w) | Hg ⁰ _(p) | Hg ²⁺ _(p) | Hg ^{re} _(p) | Hg ^T _(p) |
|-------------|------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 非采暖期 | | | | | | | | | |
| 八家 | 1996-11-08 | 33.78 | 10.81 | 45.95 | 90.54 | 0.00 | 1.35 | 8.11 | 9.46 |
| 八家 | 1996-06-18 | 10.87 | 8.70 | 39.13 | 58.70 | 2.17 | 10.87 | 28.26 | 41.30 |
| 八家 | 1996-06-28 | 3.60 | 0.00 | 7.21 | 10.81 | 5.41 | 6.31 | 77.48 | 89.19 |
| 八家 | 1996-07-02 | 7.29 | 14.58 | 25.00 | 46.88 | 1.04 | 25.00 | 27.08 | 53.13 |
| 八家 | 1996-07-27 | 11.51 | 11.51 | 11.51 | 34.53 | 1.44 | 9.35 | 54.68 | 65.47 |
| 八家 | 1996-08-10 | 2.56 | 6.41 | 8.97 | 17.95 | 38.46 | 35.90 | 7.69 | 82.05 |
| 八家 | 1996-08-05 | 26.00 | 8.00 | 2.00 | 36.00 | 24.00 | 30.00 | 10.00 | 64.00 |
| 八家 | 1996-09-08 | 5.34 | 6.87 | 0.00 | 12.21 | 11.45 | 25.95 | 50.38 | 87.79 |
| 车道沟 | 1996-06-18 | 0.00 | 11.11 | 2.47 | 13.58 | 14.81 | 29.63 | 41.98 | 86.42 |
| 复兴门 | 1996-06-27 | 10.11 | 10.11 | 29.21 | 49.44 | 2.25 | 21.35 | 26.97 | 50.56 |
| 古城 | 1996-06-27 | 0.53 | 0.00 | 9.47 | 10.00 | 3.16 | 6.84 | 80.00 | 90.00 |
| 古城 | 1996-07-10 | 2.38 | 5.56 | 73.02 | 80.95 | 2.38 | 10.32 | 6.35 | 19.05 |
| 古城 | 1996-08-13 | 0.00 | 8.47 | 25.42 | 33.90 | 1.69 | 6.78 | 57.63 | 66.10 |
| 公主坟 | 1996-06-27 | 0.00 | 0.00 | 24.53 | 24.53 | 6.60 | 14.15 | 54.72 | 75.47 |
| 公主坟 | 1996-06-27 | 4.84 | 7.26 | 9.68 | 21.77 | 7.26 | 6.45 | 64.52 | 78.23 |
| 老山 | 1996-06-27 | 6.20 | 6.98 | 72.87 | 86.05 | 6.20 | 1.55 | 6.20 | 13.95 |
| 老山 | 1996-07-10 | 1.20 | 10.84 | 6.02 | 18.07 | 9.64 | 12.05 | 60.24 | 81.93 |
| 首钢 | 1996-06-27 | 0.67 | 4.70 | 8.05 | 13.42 | 10.74 | 51.68 | 24.16 | 86.58 |
| 首钢 | 1996-08-13 | 0.00 | 0.00 | 38.36 | 38.36 | 10.96 | 17.81 | 32.88 | 61.64 |
| 天安门 | 1996-06-27 | 0.00 | 4.95 | 0.00 | 4.95 | 1.98 | 3.96 | 89.11 | 95.05 |
| 玉泉路 | 1996-06-27 | 0.77 | 0.00 | 1.54 | 2.31 | 7.69 | 28.46 | 61.54 | 97.69 |
| 玉泉路 | 1996-07-10 | 5.26 | 0.00 | 0.00 | 5.26 | 23.68 | 18.42 | 52.63 | 94.74 |
| 玉泉路 | 1996-08-13 | 0.00 | 41.38 | 13.79 | 55.17 | 37.93 | 6.90 | 0.00 | 44.83 |
| 平均值 | | 5.78 | 7.75 | 19.75 | 33.28 | 10.04 | 16.57 | 40.11 | 66.72 |
| 标准方差 | | 8.53 | 8.57 | 21.60 | 26.49 | 11.02 | 12.69 | 26.56 | 26.49 |
| 采暖期 | | | | | | | | | |
| 首钢 | 1995-12-23 | 2.35 | 19.92 | 65.77 | 88.05 | 2.11 | 3.60 | 6.24 | 11.95 |
| 老古城 | 1995-12-23 | 0.76 | 1.36 | 29.84 | 31.96 | 14.95 | 16.31 | 36.77 | 68.04 |
| 老山 | 1995-12-23 | 1.31 | 4.39 | 33.97 | 39.67 | 8.20 | 22.84 | 29.28 | 60.33 |
| 玉泉路 | 1995-12-23 | 1.04 | 4.97 | 48.12 | 54.14 | 9.95 | 3.73 | 32.18 | 45.86 |
| 公主坟 | 1995-12-23 | 0.81 | 3.49 | 20.46 | 24.76 | 6.97 | 0.77 | 67.49 | 75.24 |
| 复兴门 | 1995-12-23 | 1.62 | 1.80 | 32.79 | 36.20 | 1.21 | 1.87 | 60.72 | 63.80 |
| 天安门 | 1995-12-23 | 2.26 | 11.82 | 26.96 | 41.03 | 14.50 | 5.91 | 38.56 | 58.97 |
| 前八家 | 1996-03-24 | 2.11 | 0.00 | 37.65 | 39.76 | 0.00 | 0.00 | 60.24 | 60.24 |
| 中关村(雨) | 1996-04-15 | 0.43 | 2.41 | 47.54 | 50.39 | 19.98 | 8.27 | 21.36 | 49.61 |
| 中关村(雪) | 1996-04-15 | 0.98 | 4.00 | 45.01 | 49.99 | 31.01 | 18.00 | 1.00 | 50.01 |
| 左家庄 | 1996-04-15 | 1.53 | 10.94 | 44.92 | 57.39 | 21.88 | 6.33 | 14.40 | 42.61 |
| 长安大街 | 1996-04-15 | 1.09 | 8.21 | 42.33 | 51.62 | 29.37 | 11.66 | 7.34 | 48.38 |
| 南湖渠 | 1996-04-15 | 1.46 | 0.00 | 63.52 | 64.98 | 28.17 | 1.96 | 4.35 | 35.02 |
| 平均值 | | 1.37 | 5.64 | 41.45 | 48.46 | 14.53 | 7.79 | 29.23 | 51.54 |
| 标准方差 | | 0.60 | 5.72 | 13.28 | 16.23 | 10.95 | 7.29 | 22.87 | 16.23 |

表 3 降水中各形态汞之间的相关系数($n=36$)

| Hg ⁰ _(w) | Hg ²⁺ _(w) | Hg ^{re} _(w) | Hg ⁰ _(p) | Hg ²⁺ _(p) | Hg ^{re} _(p) |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Hg ⁰ _(w) | | | | | |
| Hg ²⁺ _(w) | 0.15 | 1 | | | |
| Hg ^{re} _(w) | 0.01 | 0.59($p < 0.01$) | 1 | | |
| Hg ⁰ _(p) | 0.01 | 0.63($p < 0.01$) | 0.85($p < 0.01$) | 1 | |
| Hg ²⁺ _(p) | -0.03 | 0.35($p < 0.05$) | 0.48($p < 0.05$) | 0.64($p < 0.01$) | 1 |
| Hg ^{re} _(p) | -0.08 | 0.18 | 0.31($p < 0.10$) | 0.10 | 0.00 |

表 4 经 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤后水相中各形态汞含量/ng $\cdot\text{m}^{-3}$

| 地点 | 时间 | $\text{Hg}_{(w)}^T$ | $\text{Hg}_{(0.45w)}^0$ | $\text{Hg}_{(0.45w)}^{2+}$ | $\text{Hg}_{(0.45w)}^{\text{re}}$ | $\text{Hg}_{(0.45w)}^T$ | $\text{Hg}_{(0.45p)}^0$ | $\text{Hg}_{(0.45p)}^{2+}$ | $\text{Hg}_{(0.45p)}^{\text{re}}$ | $\text{Hg}_{(0.45p)}^T$ |
|-----|------------|---------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| 八家 | 1996-11-08 | 0.168 | 0.000 | 0.000 | 0.080 | 0.080 | 0.063 | 0.020 | 0.005 | 0.088 |
| 八家 | 1996-06-18 | 0.135 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.025 | 0.020 | 0.090 | 0.135 |
| 八家 | 1996-07-02 | 0.113 | 0.005 | 0.033 | 0.008 | 0.045 | 0.013 | 0.003 | 0.053 | 0.068 |
| 八家 | 1996-07-27 | 0.120 | 0.000 | 0.038 | 0.020 | 0.058 | 0.040 | 0.003 | 0.020 | 0.063 |
| 八家 | 1996-08-10 | 0.090 | 0.013 | 0.008 | 0.000 | 0.020 | 0.053 | 0.013 | 0.005 | 0.070 |
| 复兴门 | 1996-06-27 | 0.110 | 0.018 | 0.005 | 0.030 | 0.053 | 0.005 | 0.018 | 0.035 | 0.058 |
| 古城 | 1996-07-10 | 0.255 | 0.000 | 0.010 | 0.150 | 0.160 | 0.008 | 0.008 | 0.080 | 0.095 |
| 古城 | 1996-08-13 | 0.100 | 0.000 | 0.000 | 0.040 | 0.040 | 0.000 | 0.025 | 0.035 | 0.060 |
| 老山 | 1996-06-27 | 0.278 | 0.000 | 0.000 | 0.180 | 0.180 | 0.020 | 0.023 | 0.055 | 0.098 |
| 老山 | 1996-07-10 | 0.075 | 0.000 | 0.045 | 0.015 | 0.060 | 0.005 | 0.000 | 0.010 | 0.015 |
| 首钢 | 1996-08-13 | 0.070 | 0.000 | 0.000 | 0.015 | 0.015 | 0.000 | 0.000 | 0.055 | 0.055 |
| 均值 | | 0.138 | 0.003 | 0.013 | 0.049 | 0.065 | 0.021 | 0.012 | 0.040 | 0.073 |
| 方差 | | 0.069 | 0.006 | 0.017 | 0.062 | 0.057 | 0.022 | 0.010 | 0.029 | 0.031 |

表 5 经 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤后水相中各形态汞含量占水相中总汞量比/%

| 地点 | 时间 | $\text{Hg}_{(0.45w)}^0$ | $\text{Hg}_{(0.45w)}^{2+}$ | $\text{Hg}_{(0.45w)}^{\text{re}}$ | $\text{Hg}_{(0.45w)}^T$ | $\text{Hg}_{(0.45p)}^0$ | $\text{Hg}_{(0.45p)}^{2+}$ | $\text{Hg}_{(0.45p)}^{\text{re}}$ | $\text{Hg}_{(0.45p)}^T$ |
|-----|------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| 八家 | 1996-11-08 | 0.00 | 0.00 | 47.76 | 47.76 | 37.31 | 11.94 | 2.99 | 52.24 |
| 八家 | 1996-06-18 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 18.52 | 14.81 | 66.67 | 100.00 |
| 八家 | 1996-07-02 | 4.44 | 28.89 | 6.67 | 40.00 | 11.11 | 2.22 | 46.67 | 60.00 |
| 八家 | 1996-07-27 | 0.00 | 31.25 | 16.67 | 47.92 | 33.33 | 2.08 | 16.67 | 52.08 |
| 八家 | 1996-08-10 | 13.89 | 8.33 | 0.00 | 22.22 | 58.33 | 13.89 | 5.56 | 77.78 |
| 复兴门 | 1996-06-27 | 15.91 | 4.55 | 27.77 | 47.73 | 4.55 | 15.91 | 31.82 | 52.27 |
| 古城 | 1996-07-10 | 0.00 | 3.92 | 58.82 | 62.75 | 2.94 | 2.94 | 31.37 | 37.25 |
| 古城 | 1996-08-13 | 0.00 | 0.00 | 40.00 | 40.00 | 0.00 | 25.00 | 35.00 | 60.00 |
| 老山 | 1996-06-27 | 0.00 | 0.00 | 64.86 | 64.86 | 7.21 | 8.11 | 19.82 | 35.14 |
| 老山 | 1996-07-10 | 0.00 | 60.00 | 20.00 | 80.00 | 6.67 | 0.00 | 13.33 | 20.00 |
| 首钢 | 1996-08-13 | 0.00 | 0.00 | 21.43 | 21.43 | 0.00 | 0.00 | 78.57 | 78.57 |
| 均值 | | 3.11 | 12.45 | 27.59 | 43.15 | 16.36 | 8.81 | 31.68 | 56.85 |
| 方差 | | 5.99 | 19.52 | 22.59 | 22.52 | 18.85 | 8.14 | 24.22 | 22.52 |

3 结论

对降水中汞形态的分析结果表明, 除 $\text{Hg}_{(w)}^0$ 外, 各形态汞含量均表现为采暖期大于非采暖期, 降水中各形态汞的含量和百分比按大小排序, 经统计检验, 在非采暖期水相中为 $\text{Hg}_{(w)}^{\text{re}} > [\text{Hg}_{(w)}^0, \text{Hg}_{(w)}^{2+}]$, 颗粒态汞为 $\text{Hg}_{(p)}^{\text{re}}$ $> \text{Hg}_{(p)}^{2+} > \text{Hg}_{(p)}^0$; 在采暖期水相中均为 $\text{Hg}_{(w)}^{\text{re}} > \text{Hg}_{(w)}^{2+} > \text{Hg}_{(w)}^0$, 颗粒态汞为 $\text{Hg}_{(p)}^{\text{re}} > [\text{Hg}_{(p)}^{2+}, \text{Hg}_{(p)}^0]$ 。在降水中无论是水相中还是颗粒物上非活性汞含量最多, 所占比例最大, 表明汞易形成相对稳定的络合态汞。在非采暖期颗粒态汞含量及百分比 $\text{Hg}_{(p)}^T >$ 溶解态汞 $\text{Hg}_{(w)}^T$, 在采暖期颗粒态汞和溶解态汞没有明显差异。降水中颗粒态 $\text{Hg}_{(p)}^0$ 在降水汞的迁移转化中是非常重要的, 其上

汞的非均相氧化是大气汞形态转化的一个重要过程。

参考文献:

- 1 Brosset C. The behavior of mercury in the physical environment. Water, Air and Soil pollution, 1987, 34: 145~166.
- 2 Oliver Lindqvist. Atmospheric Mercury—a review. Tellus, 1985, 37B: 136~159.
- 3 Oliver Lindqvist et al. Mercury in the Swedish Environment: Recent Research on Causes, Consequences and Corrective Methods. Water, Air, and Soil Pollution, 1991, 55: 19~22.
- 4 联合国环境规划署和世界卫生组织编, 霍本兴译. 环境卫生基准(1). 北京: 中国环境科学出版社, 1990.