

长春市大气颗粒汞及其干沉降通量

方凤满¹, 王起超¹, 李东侠², 赵国君², 汪丽英² (1. 中国科学院长春地理研究所, 长春 130021; 2. 长春市环境监测中心站, 长春 130022)

摘要: 在 1999-07 ~ 2000-01, 监测了长春市 5 个功能区及一个对照点的大气颗粒汞浓度. 非采暖期, 市区颗粒汞浓度范围为 $0.022 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3} \sim 0.398 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均为 $0.145 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 对照点平均为 $0.084 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 采暖期, 市区颗粒汞浓度范围为 $0.148 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3} \sim 1.984 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均为 $0.461 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 对照点平均为 $0.211 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 采暖期颗粒汞浓度平均超出非采暖期 2 倍以上. 燃煤与地面扬尘是大气颗粒汞的 2 个主要来源. 地面扬尘对颗粒汞的贡献约占 8 % ~ 30 %. 应用理论模型估算汞的干沉降通量, 市区颗粒汞干沉降通量为 $43.06 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$, 对照点为 $21.28 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$.

关键词: 颗粒汞; 干沉降通量; 大气环境

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)02-04-0060

Atmospheric Particulate Mercury Concentration in Changchun City and Its Dry Deposition Flux

Fang Fengman¹, Wang Qichao¹, Li Dongxia², Zhao Guojun², Wang Liying² (1. Changchun Institute of Geography, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China; 2. Changchun Environment Monitoring Center, Changchun 130022, China)

Abstract: From July 1999 to January 2000, the particulate mercury ($\text{Hg}_{(\text{p})}$) concentration of five function sites and one contrast site were determined. In non-heating time, the particulate mercury concentration in urban atmosphere ranged from 0.022 to $0.398 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ with an average of $0.145 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ and the contrast site with an average of $0.084 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. In heating time, the $\text{Hg}_{(\text{p})}$ concentration in urban was in the range of $0.148 \sim 1.984 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ with an average of $0.461 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ and with an average of $0.211 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ in the contrast site. The $\text{Hg}_{(\text{p})}$ concentration in heating time was two times higher than that of non-heating time. Coal fire and wind-blown soil material were the two important sources of $\text{Hg}_{(\text{p})}$. Wind-blown soil material contributed 7.9 % ~ 38.5 % of the $\text{Hg}_{(\text{p})}$ with an average of 24.1 % in urban. Use theory model to estimate the dry deposition flux with the results of $43.06 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ in urban and $21.28 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ in the contrast site.

Key words: particulate mercury; dry deposition flux; atmosphere environment

汞的大气过程受到学术界关注, 汞作为大气污染物的迁移、转化尤其受到重视^[1,2]. 大气汞包括气相汞与颗粒汞, 气相汞占大气总汞 90 % 以上, 颗粒汞虽然只占大气总汞百分之几, 但它在汞的环境行为中却起着相当重要的作用, 尤其对汞在陆地与水生生态系统中的沉降起关键作用^[3]. 国外近年对颗粒汞及其干沉降通量的研究较多^[4,5]. 本文研究了以煤烟型大气污染为主的长春市的大气颗粒汞浓度, 分析其分布规律及其影响因子, 在此基础上应用理

论模型计算了汞的干沉降通量. 这对了解城市汞污染及进一步探讨汞在环境中的循环有重要意义.

1 材料和方法

1.1 采样点

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(96-911-05-05); 中国科学院长春地理所所长基金资助项目

作者简介: 方凤满(1974~), 女, 博士研究生, 主要从事污染物环境行为及其控制研究.

收稿日期: 2000-06-25

在长春市根据不同的功能区布设 5 个监测点位,分别为游览区——邮电学院;一般工业区——客车厂;分散采暖区——劳动公园、儿童公园;燃煤油为主工业区——食品厂;以近郊的净月潭作为对照点.

1.2 样品采集与测定

由于颗粒汞的低浓度,需采集大量体积的大气才能准确测定其浓度. 本文通过长时间、大流量采样收集大气颗粒物. 采样所用滤膜为玻璃纤维滤膜,它由于价廉、易操作及低空白值而长期用于颗粒汞的采样^[3,6]. 测定样品的同时,多次测定滤膜空白,虽然滤膜有一定空白,但对于 24 h 大流量采样所收集的颗粒汞是可以忽略的,在长春市进行了非采暖期与采暖期的采样. 隔日采样 1 次,每次连续采样 24h. 共采集 484 个样品.

样品采集后密封回实验室. 取一定量的滤膜,剪碎置于 150 ml 三角瓶中,在沙浴上用 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 法消解,用冷原子吸收法测定汞含量.

2 结果与讨论

2.1 大气颗粒汞的浓度

测定了市区 5 个监测点位与对照点从 1999-07 ~ 2000-01 的大气颗粒汞浓度.

市区 5 个点位颗粒汞浓度范围为 0.022 ~ 1.984 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,非采暖期的浓度范围为 0.022 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ~ 0.398 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,全市平均值为 0.145 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$;采暖期的浓度范围为 0.161 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ~ 1.984 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,全市平均值为 0.461 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.与文献[7]用同一方法在底特律测定的范围 0.12 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ~ 0.55 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 相接近. 但已远远高出大气颗粒汞的背景浓度 1 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ~ 86 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ [3]. 说明长春市大气已受到一定的汞污染.

2.1.1 时间分布

以 1999-07 ~ 09 为非采暖期,1999-11 ~ 2000-01 为采暖期. 各采样点采暖期与非采暖期测定结果列于表 1 及表 2. 各点颗粒汞浓度的月均值变化趋势见图 1.

表 1 非采暖期各点颗粒汞浓度统计结果

Table 1 Particulate mercury concentration of sites during non heating time				
地点	浓度范围 / $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	均值 / $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	标准差	样品数
净月	0.026 ~ 0.144	0.084	0.029	36
邮电学院	0.051 ~ 0.271	0.125	0.050	35
客车厂	0.041 ~ 0.254	0.146	0.043	36
劳动公园	0.022 ~ 0.334	0.143	0.062	36
儿童公园	0.030 ~ 0.274	0.139	0.044	36
食品厂	0.026 ~ 0.298	0.162	0.066	36

表 2 采暖期各点颗粒汞浓度统计结果

Table 2 Particulate mercury concentration of sites during heating time				
地点	浓度范围 / $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	均值 / $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	标准差	样品数
净月	0.059 ~ 0.569	0.211	0.123	28
邮电学院	0.231 ~ 1.391	0.435	0.208	38
客车厂	0.148 ~ 1.447	0.533	0.252	37
劳动公园	0.204 ~ 1.984	0.437	0.298	37
儿童公园	0.198 ~ 1.470	0.496	0.262	36
食品厂	0.161 ~ 1.367	0.430	0.259	38

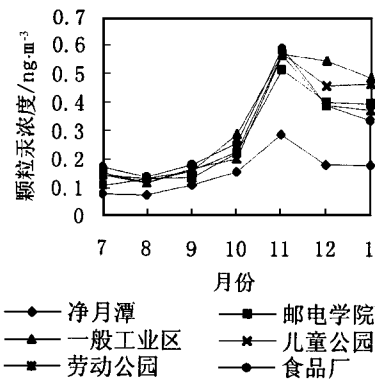


图 1 各点颗粒汞浓度月变化

Fig.1 Mouth variation of particulate mercury of sites

从图 1 可看出,各点随季节变化趋势基本一致,冬季高于夏季. 说明颗粒汞浓度与气象条件(气温、风速、相对湿度等)相关. 从 7 月 ~ 11 月呈现上升趋势,8 月份由于降水次数较多,

雨量较大,雨水淋洗颗粒物作用除去一部分颗粒汞,而使其平均值略低于7月。9月雨量减少,颗粒汞浓度逐渐增大,10月底11月初正式进入采暖期,颗粒汞浓度迅速上升。11月份各点的颗粒汞浓度达最大。这是由于煤炭燃烧过程中大部分汞随飞灰颗粒排入大气造成的。12月采暖期处于相对稳定阶段,颗粒汞理应与11月相近或略高。但是,11月24日的1次暴雪地面全被覆盖,地面扬尘几乎为0,与其相关的颗粒汞也几乎为0。随后又有多次较大降雪,大雪覆盖地面情况一直持续到2000年2月份。因此1999-12~2000-01汞浓度持续偏低。各点下降幅度见表3。

表3 地面大雪覆盖后各点颗粒汞浓度下降幅度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 3 Decline degree of particulate mercury of sites covered by snow

地点	$c_{11\text{月}}$	$c_{12\text{月}}$	$c_{1\text{月}}$	$\Delta c^{1)}$	$D\%^{2)}$
净月	0.287	0.180	0.182	0.106	36.9
邮电学院	0.514	0.40	0.398	0.115	22.4
客车厂	0.569	0.543	0.485	0.045	7.9
儿童公园	0.569	0.457	0.465	0.108	19.3
劳动公园	0.565	0.389	0.374	0.183	32.4
食品厂	0.590	0.388	0.337	0.227	38.5

1) $\Delta c = c_{11\text{月}} - c_{(12\text{月}+1\text{月})/2}$ 2) $D\% = \Delta c / c_{11\text{月}} \times 100\%$

从表3可看出,食品厂处下降幅度最大,说明该处地面扬尘对颗粒汞的贡献最大,因附近的热电一厂燃煤作用,含汞烟尘沉降造成地面高含汞尘的增加,这些尘土可通过风及人类活动再次扬起。对照表3及表1可知,各点下降的幅度与非采暖期的均值较接近。市区下降幅度范围为7.8%~38.5%,平均下降24.1%。净月下降了36.9%。粗略估计,这一比例可看作采暖期扬尘对大气颗粒汞的贡献。而1999-12和2000-01的大气汞实测值则基本是燃煤和机动车辆燃油的贡献。

各点采暖期与非采暖期颗粒汞浓度的比值见表4。净月潭由于受燃煤影响小,其采暖期与非采暖期的比值最小,为2.5。除食品厂外,其余各点采暖期颗粒汞浓度较非采暖期增加2倍以上。

表4 各点采暖期与非采暖期颗粒汞浓度的比值

Table 4 Particulate mercury ratios of sites during heating time and non-heating time

地点	净月	邮电	客车厂	劳动公园	儿童公园	食品厂
比例	2.5	3.47	3.66	3.06	3.56	2.65

2.1.2 空间分布

从表1可知,非采暖期各点颗粒汞浓度顺序为:食品厂>客车厂>劳动公园>儿童公园>邮电学院>净月潭。食品厂处颗粒汞平均浓度最高为 $0.162\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,其次客车厂较高。这2处为工业区,即使在非采暖期,仍有工业燃煤及工业废气的影响。采暖期各点颗粒汞浓度顺序为:客车厂>儿童公园>劳动公园>邮电学院>食品厂>净月潭。客车厂处浓度最高,是由于工业燃煤及供暖燃煤造成。食品厂周围地区大部分为集中采暖,污染物为高空排放,易扩散,使得颗粒汞浓度较低。而儿童公园由于小锅炉分散采暖颗粒汞浓度位居第2。这反映采暖期民用燃煤对颗粒汞贡献较大。分散采暖,多采用小锅炉,污染物低空排放,不利于污染物的扩散,是造成长春市颗粒汞浓度高的一个重要原因。可见,颗粒汞的浓度不仅与污染源有关,还与源的排放方式有关。采暖期,受燃煤影响较小的净月潭颗粒汞浓度的增加,反映城区汞经大气传输产生的影响。

2.2 干沉降通量

大气中颗粒汞除被降水淋洗下来以外,还可经重力沉降、湍流扩散等过程干沉降于陆地与水生态系统中。北方地区降水量较少,汞的干沉降是它的一种重要物理过程。干沉降通常可以通过直接测定,也可以用模型估算^[7,8]。国外更多地采用模型估算。通常采用如下的干沉降模型:

$$F_d = v_d \times c_a;$$

式中, F_d :干沉降通量($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$);

v_d :干沉降速率($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$);

c_a :单位空气体积中颗粒物相上污染物的质量($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)。

干沉降速率(v_d)受气象条件(如风速、相对湿度、温度等)、颗粒物粒径等多种因素制约。因此,目前很难精确估算干沉降速率。粗粒径的颗粒物的干沉降速率一般大于细粒径颗粒物的干沉降速率^[9]。长春市是以煤烟型大气污染为主的,因此选用文献[10][11]提出的颗粒汞干沉降速率的经验值 $0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。经计算市区及对照点的颗粒汞干沉降通量见表5。

表5 市区及净月潭颗粒汞干沉降通量

时间	市区	净月潭
非采暖期/ $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{月})^{-1}$	1.88	1.09
采暖期/ $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{月})^{-1}$	5.98	2.73
全年/ $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$	43.06	21.28

净月潭全年汞干沉降通量为 $21.28\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$,与 Petersen 等^[5]用模型估算中欧、北欧部分地区大气颗粒汞的干沉降通量 $17.5\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$ 相接近。

3 结论

(1)非采暖期,长春市市区大气颗粒汞平均浓度为 $0.145\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,对照点为 $0.084\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$;采暖期,市区为 $0.461\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,对照点为 $0.211\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。采暖期污染严重,除食品厂外,其余各点均超出非采暖期2倍以上。民用燃煤及地面扬尘是颗粒汞的2个主要来源。但采暖期燃煤对汞的贡献明显高于扬尘,非采暖期工业区颗粒汞污染严重,燃煤油为主工业区尤其突出。采暖期以分散采暖居民区较重。

(2)降水对颗粒汞有一定的去除作用。

(3)市区汞的干沉降通量为 $43.06\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$,净月潭为 $21.18\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$ 。

致谢 在采样过程中得到了长春市环境监测中心站张秀英副站长的大力支持及本室刘汝

海、麻壮伟同志的帮助,在此表示感谢。

参考文献:

1 Lamborg C H, Hoyer M E, Keeler G J et al. Particulate-Phase Mercury in the Atmosphere: Collection/ Analysis Method Development and Applications. in: Watras C J (eds.). Mercury as a Pollution Towards Integration and Synthesis. Florida: CRC Press Inc.,1994.251 ~ 259.

2 刘俊华等.降水中汞及其它元素来源的识别分析.环境科学,2000,21(2):77 ~ 80.

3 Keeler G J, Glinsorn G, Pirrone N. Particulate Mercury in the Atmosphere: Its Significance, Transport, Transformation and Sources. Water, Air, and Soil Pollut., 1995, 80(1/4):159 ~ 168.

4 Lu J Y, Schroeder W H, Berg T et al. A Device for Sampling and Determination of Total Particulate Mercury in Ambient Air. Anal. Chem., 1998, 70:2403 ~ 2408.

5 Petersen G, Iverfeldt A, Muthne J. Atmospheric Mercury Species over Central and Northern Europe. Model Calculations and Comparison with Observations from the Nordic Air and Precipitation Network for 1987 and 1988, Atmos. Environ., 1995, 29(1):47 ~ 67.

6 Lu J Y, Schroeder W H. Sampling and Determination of Particulate Mercury in Ambient Air: A Review. Water, Air, and Soil Pollut., 1999, 112(3/4):279 ~ 295.

7 Pirrone N, Keeler G J, Warner P O. Trends of ambient concentrations and deposition fluxes of particulate trace metals in Detroit from 1982 to 1992. Sci. Tot. Environ., 1995, 162:43 ~ 61.

8 Fitzgerald W F, Manson R P, Vandal G M. Atmosphere cycling and Air- Water exchange of Hg over Mid-continental Lacustrine regions. Water, air, and Soil Pollut., 1991, 56:745 ~ 767.

9 Davidson C I, Linberg S E, Schmidt J et al. Dry deposition of Sulfate onto surrogate surface. J. Geophys. Res., 1985, 90,2121.

10 Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Pollution. Working Group 14. The atmospheric input of trace species to the world ocean. Rep Stud 38, Geneva: World Meteorol Organ, 1989, 106.

11 Lamborg C H, Fitzgerald W F, Vandal G M. Atmosphere mercury in Northern Wisconsin: sources and species. Water, Air, and Soil Pollut., 1995, 80(1/4):189 ~ 198.