

长白山地区大气气态总汞含量的季节性特征研究

万奇^{1,2}, 冯新斌^{1*}, 郑伟^{1,2}, Lu Y-Julia³, 韩士杰⁴, 徐浩⁴

(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; 3. Department of Chemistry and Biology, Ryerson University, Toronto, Canada M5B 2K3; 4. 中国科学院长白山森林生态系统开放研究站, 延边 133613)

摘要: 利用高时间分辨率自动大气测汞仪(Tekran[®] 2537A), 于 2005-08~2006-07 对长白山地区大气气态总汞进行了连续 1a 的野外观测。结果表明, 长白山地区气态总汞的年平均含量为 $(3.22 \pm 1.78) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 按季节表现为: 冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季。长白山地区气态总汞含量高于北半球大气汞含量的背景值 $(1.5 \sim 2.0 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3})$, 表明该地区已受到一定程度的大气汞污染。在对长白山地区气态总汞来源的解析中, 该区频率最高的指示风向西南(SW)、西北(NW)和非主导风向东北(NE)方位上, 城镇人为采暖、燃煤以及对生物燃料的使用成为该地区的气态总汞的主要来源, 而土壤释放或其他来源的大气汞经中长距离的迁移也是造成该区域大气汞含量升高的原因。

关键词: 长白山; 气态总汞; 季节变化; 来源

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0296-04

Seasonal Variation of Total Gaseous Mercury in Changbai Mountain Area

WAN Qi^{1,2}, FENG Xin-bin¹, ZHENG Wei^{1,2}, LU Y-Julia³, HAN Shi-jie⁴, XU Hao⁴

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Department of Chemistry and Biology, Ryerson University, Toronto, Canada M5B 2K3; 4. Open Research Station of Changbai Mountain Forest Ecosystems, Chinese Academy of Sciences, Yanbian 133613, China)

Abstract: An intensive field campaign monitoring was conducted from August 2005 to July 2006 using the automatic atmospheric mercury analyzers for one year's measurement of total gaseous mercury (TGM) in Changbai Mountain area. Results show the mean concentration of TGM is $(3.22 \pm 1.78) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ and it presents seasonal variation as followings: winter > spring > autumn > summer. Given the background concentration of atmospheric mercury in the Northern Hemisphere, mercury concentrations are totally elevated in Changbai Mountain area. The regional source of mercury in the atmosphere seems to be anthropogenic Hg emissions mainly due to local biofuel use and coal combustion from industry and domestic uses. The potential mercury source may be regional mercury emissions from soil and the long distance transportation of mercury in the atmosphere.

Key words: Changbai Mountain; total gaseous mercury; seasonal variation; source

汞是通过大气进行跨越国界传输的全球性污染物。为了正确认识汞的全球大气循环演化规律, 必须对全球不同区域的大气汞的分布规律进行详细的观测。中国目前已成为全球最大的大气汞排放国之一^[1], 国内学者已经开始了我国诸多污染较为严重的城市区域大气汞分布规律的研究^[2~7], 国外有关大气汞的研究工作开展得相对全面, 有城市地区以及污染相对较少的背景区的长期监测和研究^[8~11], 这些研究对认识世界范围内大气汞污染的现状提供了重要的基础数据。但是, 迄今为止在我国还鲜见各区域大气汞背景值分布规律的报道, 从而制约了我国学者对全球大气汞循环演化规律的认识。本研究选择中国科学院沈阳生态所长白山森林生态系统开放研究站为观测点, 开展了大气气态总汞长期的高时间分辨率观测, 探讨了不同季节大气

汞的分布特征, 并简单分析其来源。本研究不仅可以提供我国区域大气汞背景水平的基础资料, 同时为建立可靠的全球大气汞循环演化模型提供极其重要的基础数据。

1 研究地概况

本研究地点(图 1)位于吉林省延边州安图县二道白河镇南 5 km 处的中国科学院长白山森林生态系统开放研究站内, 北纬 $42^{\circ}24'$, 东经 $128^{\circ}28'$, 平均海拔 736 m, 距长白山天池主峰 37 km。研究站位于长白山森林生态保护区内, 受东南面日本海季风影响,

收稿日期: 2007-03-20; 修订日期: 2007-05-16

基金项目: 中国科学院重要方向项目(KZCX3-SW-443); 国家自然科学基金重点项目(405320514)

作者简介: 万奇(1981~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为汞的环境地球化学, E-mail: wanqi@mails.gyig.ac.cn
通讯联系人: E-mail: fengxinbin@vip.sjkg.cn

该地区为温带大陆性气候, 冬季寒冷干燥, 夏季湿润. 最高气温 30.8°C (8月), 最低气温 -33.3°C (2月初), 年均气温 2.1°C . 采暖期较长, 可达5个月, 年均降水量为 $600\sim 900\text{ mm}$. 二道白河镇为当地较为集中的居民区, 周围无明显的工业污染源, 居民主要以农林业和旅游业为生.

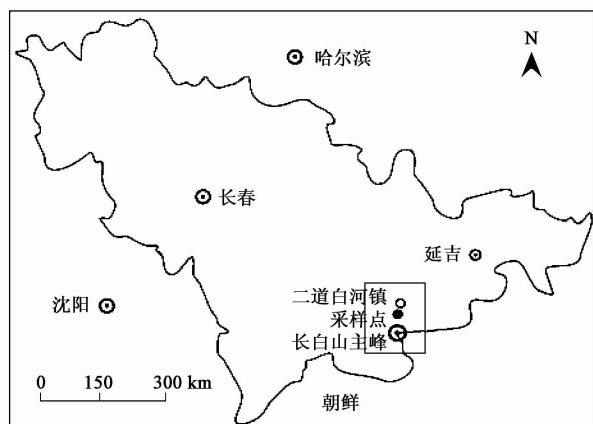


图1 研究区地理位置示意

Fig. 1 Sampling Location in sketch map of study area

2 研究方法

2.1 采样时间及方法

大气气态总汞含量采用高时间分辨率自动测汞仪 Tekran[®] 2537A 现场测定, 24 h 不间断采样, 仪器每 5 min 测定 1 组大气汞数据, 由 A、B 2 金管采样, 所有原始数据按小时平均后匹配同步气象数据. 采样工作于 2005-08-05 ~ 2006-07-05 完成, 露天采样, 采样点距离地面垂直高度 6 m 左右, 周围除房屋建筑及公路外, 无明显汞污染源. 长白山森林生态系统开放研究站气象观测站, 提供同步的温度和风向等气象数据.

2.2 数据的质量控制

仪器分别经过自动校正和人工注射校正以控制气态总汞测定的数据质量. 自动校正由 Tekran[®] 2537A 内部进行, 仪器每 25 h 自动校正 1 次; 人工校正利用 Tekran[®] 2505 标准汞蒸气源, 在与外界相同温度下, 吸取原子汞蒸气注射到仅通有零气的 2537A 中进行测定. 测汞仪 2537A 的 A、B 2 金管测定结果之间误差 $< 5\%$, 3 次校正之间误差 $< 5\%$.

3 结果与讨论

3.1 气态总汞的季节变化

表 1 给出观测期间长白山地区大气气态总汞含

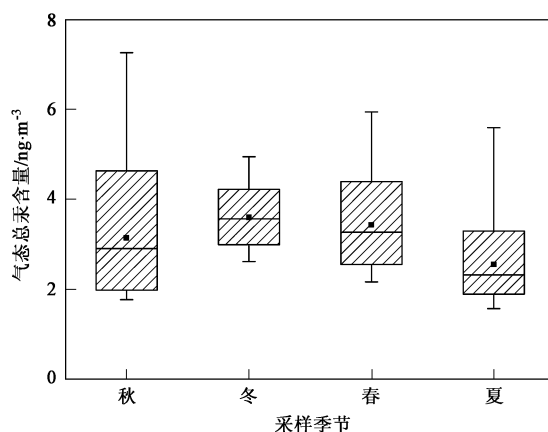
量的统计数据. 该区大气气态总汞的年平均值是 $(3.22 \pm 1.78)\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 其含量高于北半球大气气态总汞含量的背景值 $(1.5\sim 2.0\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3})$ ^[12~14], 表明该地区受到一定程度的大气汞污染.

表 1 长白山地区大气气态总汞含量统计/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Statistical summary of TGM concentration in Changbai Mountain area/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$

采样时间	气态总汞含量				
	样品数	最小值	最大值	平均值	标准偏差
秋	1 857	0.10	16.90	3.15	2.20
冬	1 768	0.94	19.93	3.61	1.22
春	1 882	0.19	10.17	3.44	1.59
夏	1 241	0.08	25.84	2.56	1.87
采样期间	6 748	0.08	25.84	3.22	1.78

从季节分布(图 2)中看出, 长白山地区大气气态总汞含量的平均值按季节表现为: 冬季 $>$ 春季 $>$ 秋季 $>$ 夏季. 图 2 表明, 冬季和春季大气汞含量相对稳定, 波动较小 ($\text{SD} = 1.22; 1.59$), 夏秋 2 季含量变化明显, 波动较大 ($\text{SD} = 1.87; 2.20$), 这与夏秋 2 季人为活动状况较多相一致. 由于监测地点处于长白山森林生态保护区, 无工矿企业, 没有明显的工业污染源, 而且除二道白河镇外, 居民密度小, 所以各季节气态总汞含量的差别, 多与二道白河镇居民的人为释汞活动相关.



箱状图上横线从上到下分别代表代表 90%、75%、50%、25% 和 10% 的数值区间, 下同; 黑点为大气汞含量的季节平均值

图 2 长白山地区大气气态总汞含量的季节分布

Fig. 2 Seasonal variation of TGM observed at the sampling site in Changbai Mountain area

监测期间, 仅 9 月气态总汞的平均含量较其他月份高, 为 $5.25\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 且波动范围大 ($\text{SD} = 2.39$). 由于夏秋季节是长白山的旅游旺季, 人车活动多, 因此影响该季节气态总汞含量分布. 11 月底进入长白

山地区长达5个月的采暖期,因此12~4月的气态总汞含量较高,平均为 $3.82 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,但是变化范围不大,说明这期间的大气汞来源稳定而单一.在我国东北,主要的大气汞排放源包括燃煤电厂,冶金化工和居民取暖对煤和生物燃料的使用.以1995年例,在对燃煤的使用中,有26.2 t汞被排放到大气中,10.9 t的汞残留在煤渣中^[15].因此,长白山地区冬季较高的大气汞含量很可能是燃煤和居民采暖的排放造成.有研究表明,土壤表面温度升高能增强土壤汞的释放^[16~18].因此,由干湿沉降在地表的汞可能在春季的时候再释放到大气中,造成长白山地区春季气态总汞的含量较高.夏季的6月最低(平均值 $2.17 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$;SD=1.26)以及秋季10、11月,长白山地区大气汞含量低,平均值在 $2.50 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右,是长白山地区大气气态总汞的区域背景值.

3.2 气态总汞的日变化

长白山地区处于特殊的地理位置,温度日差异大,是该地区最明显的环境变化要素.从日变化图3可以看出,大气气态总汞含量的平均值出现日波动趋势,平均含量最高值出现在18时,最低值出现在5时.

有报道^[19]气态总汞的日变化关系与气温呈显著负相关关系($r = -0.21$),而研究区气态总汞含量与气温的负相关性不明显($r = -0.010$; $p = 0.433$, $n = 6477$),说明气态总汞含量受到外源影响.观测期间9、10时的光照相对异常强烈,气温变化明显,此时大气汞的含量也明显升高.有研究表明地面温度不仅对近地面气态总汞含量有影响,还对土壤中汞的释放有增强作用^[20].研究区气态总汞含量与光照强度正相

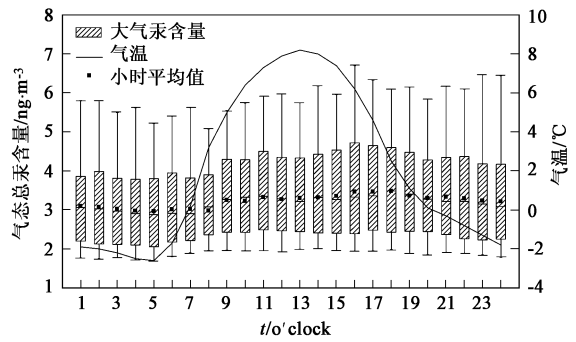


图3 长白山地区大气气态总汞含量及气温的日变化

Fig. 3 Hourly median concentrations of TGM with air temperature in Changbai Mountain area

关($r = 0.074$; $p < 0.001$, $n = 6477$)说明该区域的土壤释汞对气态总汞含量有一定的贡献.

在18时左右监测到的气态总汞的异常高值,研究区气态总汞含量与风速的正相关关系($r = 0.064$; $p < 0.001$, $n = 6477$)说明气态总汞含量受气流迁移影响.且研究证实该区傍晚时刻气态总汞的高值按季节表现不同,春夏秋冬依次表现为18、19、18和17时,与当地居民对煤和生物燃料的使用相一致.说明在工业释放速率恒定的情况下,居民对燃煤和生物燃料的使用会排放大量的气态汞.而夜间气态总汞含量的降低则和夜间大气汞的沉降有关^[21].

3.3 大气汞的来源

季风是影响大气汞长距离迁移和传输的主要因素之一,特定的风向和风速能携带高含量的点污染源扩散迁移,引起大气中汞含量的不均匀分布.图4给出了长白山地区全年的风向频率分布图和汞含量

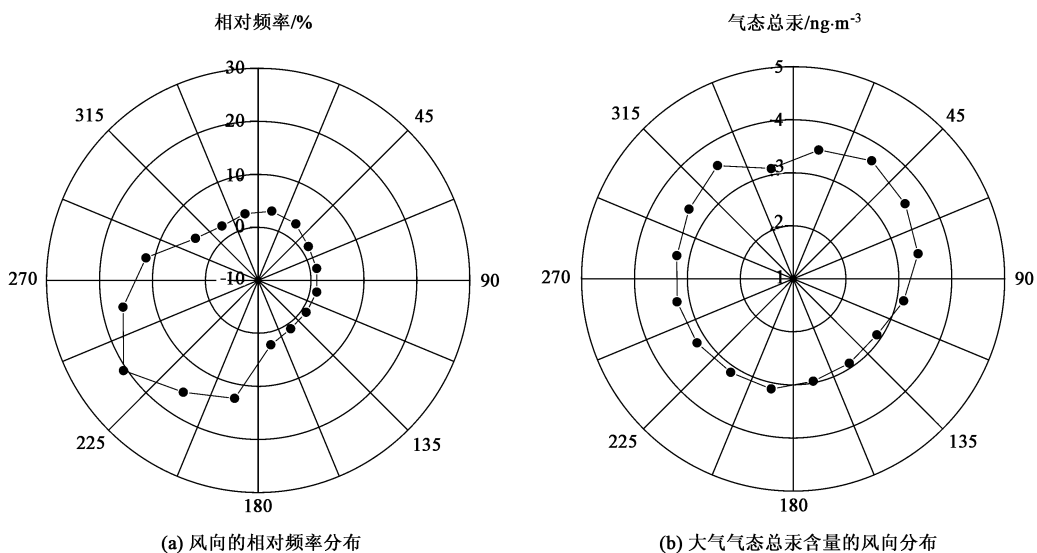


图4 长白山地区全年风向的相对频率分布和大气气态总汞含量的风向分布

Fig. 4 Frequency distribution of wind directions and mean distribution of TGM at wind directions in Changbai Mountain area

的风向分布图. 该地区的全年主导风向是西南风, 其次是西北风, 包括 SWW、SSW 和 NWW3 个方位, 所占频率分别为 38.6%、28.1%和 15.8%.

图 4(b) 表明长白山地区来自任何方向的季风都携带了高含量的大气汞, 导致该区较为明显的大气汞污染. 西南风(SW) 是该地区全年的主导风向, 但其携带的大气汞含量相对其它风向低; 东北风(NE) 携带了较高的大气汞含量, 然而并非主导风向, 因此对大气汞含量的贡献不明显. 西北(NW) 方向, 既是该区主要季风方向, 又携带了高含量汞的信息.

监测点位于白河镇南 5 km、天池以北 37 km, 因此西北风携带了大气汞的人为污染源信息, 这可以解释短距离的人为影响. 明显地, 东北(NE) 方位的大气汞含量始终很高, 超过平均值 $3.22 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 该方向正是城镇所处的方位, 尤其在冬季, 其平均含量超过 $4.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 因此城镇的人工采暖和燃煤成为该地区的主要和直接的大气汞来源. 另一个潜在的汞污染源来自炼金过程中对汞的需求, 据报道^[21] 在 1995 年, 我国每年由于炼金损失的汞大约 400 t, 其中大约 107 t 被直接排放到环境中. 作为吉林省最大的金矿公司之一, 夹皮沟金矿位于吉林省桦甸市, 位于二道白河镇西北方向, 直线距离约 150 km, 因此该矿区的炼金活动不可避免对区域内的大气汞含量有一定的影响.

4 结论

(1) 长白山地区大气汞含量较高, 年平均值为 $(3.22 \pm 1.78) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 明显高于北半球大气汞含量的背景值, 表明这一地区已受到一定程度的大气汞污染.

(2) 大气气态总汞表现季节变化特征, 按含量高低表现为: 冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季; 该区域气态总汞含量的平均值出现日波动趋势, 最高值出现在 18 时, 最低值出现在 5 时.

(3) 长白山地区主导风向西南(SW)、西北(NW) 和非主导风向东北(NE) 方位上, 城镇人为采暖、燃煤以及对生物燃料的使用成为该地区的大气汞的主要来源, 而土壤释放或其他来源的大气汞经中长距离的迁移也是造成该区域大气汞含量升高的原因.

参考文献:

[1] Streets D G, Hao J M, Wu Y, *et al.* Anthropogenic mercury emissions in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(40): 7789-7806.
 [2] 段秀琴, 杨泓. 兰州城区大气粒子态汞的污染状况[J]. *环境监测管理*与技术, 1995, 7(3): 19-20.
 [3] 王定勇, 李孝华, 吴成. 重庆大气汞初步调查[J]. *重庆环境科学*, 1996, **18**(4): 58-61.

[4] Fang F M, Wang Q C, Li J F. Urban environmental mercury in Changchun, a metropolitan city in Northeastern China: source, cycle, and fate [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **330**(1-3): 159-170.
 [5] Feng X B, Tang S L, Shang L H, *et al.* Total gaseous mercury in the atmosphere of Guiyang, PR China [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **304**(1/3): 61-72.
 [6] Liu S L, Nadim F, Perkins C, *et al.* Atmospheric mercury monitoring survey in Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(1): 97-107.
 [7] Xiu G L, Jin Q X, Zhang D N, *et al.* Characterization of size-fractionated particulate mercury in Shanghai ambient air [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(3): 419-427.
 [8] Denis S M, Song X J, Lu Y J. Atmospheric gaseous elemental mercury in downtown Toronto [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(21): 4016-4024.
 [9] Poissant L, Pilote M, Beauvais C, *et al.* A year of continuous measurements of three atmospheric mercury species (GEM, RGM and Hgp) in southern Quebec, Canada [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(7): 1275-1287.
 [10] Lynam M, Keeler G. Automated speciated mercury measurements in Michigan [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(23): 9253-9262.
 [11] Wangberg I, Munthe J, Pirrone N, *et al.* Atmospheric mercury distribution in Northern Europe and in the Mediterranean region [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(17): 3019-3025.
 [12] Schroeder W H, Steffen A, Lawson G, *et al.* Mercury measurements at Alert [A]. In: Kalhok S (ed.). *Synopsis of Research Conducted under the 2000/2001 Northern Contaminants Program* [C]. Ottawa ON: Indian and Northern Affairs Canada, 2001. 130-135.
 [13] Ebinghaus R, Kock H H, Coggins A M, *et al.* Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast, between 1995 and 2001 [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(34): 5267-5276.
 [14] Lamborg C H, Fitzgerald W F, Donnell J O, *et al.* A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, **66**(7): 1105-1118.
 [15] Wang Q C, Shen W G, Ma Z W. Estimation of mercury emission from coal combustion in China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**(13): 2711-2713.
 [16] Schroeder W H, Munthe J, Linqvist O. Cycling of mercury between water, air and soil compartments of the environment [J]. *Water, Soil and Air Pollution*, 1989, **48**(3-4): 337-347.
 [17] Poissant L, Casimir A. Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**(5): 883-893.
 [18] 冯新斌, 陈业材, 朱卫国. 土壤挥发性汞释放通量的研究[J]. *环境科学*, 1996, **17**(2): 20-22.
 [19] Blanchard P, Froude F A, Martin J B, *et al.* Four years of continuous total gaseous mercury (TGM) measurements at sites in Ontario, Canada [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(23): 3735-3743.
 [20] Wang S F, Feng X B, Qiu G L, *et al.* Mercury emission to atmosphere from Lanmuchang Hg-Tl mining area, southwestern Guizhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(39): 7459-7473.
 [21] Lee D S, Dollard G J, Pepler S. Gas-phase mercury in the atmosphere of the United Kingdom [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**(5): 855-864.
 [22] Feng X B, Dai Q J, Qiu G L, *et al.* Gold mining related mercury contamination in Tongguan, Shaanxi Province, PR China [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, **21**(11): 1955-1968.