

文章编号: 1672-9250(2007) 02-0154-05

贵阳市一居民区大气颗粒态汞的污染状况

郑伟^{1,2}, 冯新斌¹, 闫海鱼¹

(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, 贵州 贵阳 550002;

2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 2004年4、7、8、11、12月采用微型捕集管-冷原子荧光光谱法对贵阳市一个居民区大气中的痕量颗粒态总汞(TPM)进行了测定。结果表明: TPM日均浓度范围是 $0.149 \sim 4.853 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均值是 $1.091 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 显著高于背景参考值 $1 \sim 86 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$; TPM浓度采暖期大于非采暖期, 夜间通常大于白天; TPM与大气气态总汞(TGM)可能具有同源性; 燃煤、垃圾焚烧以及周边工厂排放的含尘烟气可能是居民区大气颗粒态汞的主要人为来源。

关键词: 颗粒态总汞; 大气; 贵阳市; 居民区

中图分类号: X142

文献标识码: A

作为全球污染物之一, 汞的生物地球化学循环演化规律的研究日益受到各国的高度重视^[1-2]。汞在大气中的化学过程对它的全球生物地球化学循环起着极其重要的控制作用^[3]。大气中除气态汞以外, 还有 $<5\%$ 的汞赋存于大气颗粒物中^[4]。颗粒态汞虽然占大气总汞的份额较少, 但它是大气汞干、湿沉降的主要贡献者之一^[5-6], 在大气汞的循环中意义重大。

贵阳市位于贵州省中部(东经 $106^{\circ}07' - 107^{\circ}17'$, 北纬 $26^{\circ}11' - 27^{\circ}22'$), 属于亚热带潮湿季风气候, 年平均气温 15°C , 年降雨量 $1100 \sim 1400 \text{ mm}$, 能源消耗主要以煤炭为主, SO_2 与颗粒物是贵阳市大气环境中的主要污染物质。近年来, 冯新斌等^[7,8]对贵阳市居民区大气环境中的TGM进行了研究, 结果显示该区域大气已受到一定的汞污染, 工业与生活的煤炭燃烧是大气汞的主要来源。本文研究了该区域大气环境中TPM的分布特征, 这对完整地理解贵阳市居民区大气汞污染状况有着重要的意义。

1 样品的采集与测定

1.1 采样点

采样点设在中国科学院地球化学研究所内一幢

二层建筑物的顶部平台, 研究所位于贵阳市老城区东南部, 属典型的居住密集区, 贵阳钢铁厂和有机化工厂分别坐落在其东南、东面约 2 km 处, 在它的西南方向 20 km 范围内还存在一个工业密集区(包括贵阳火电厂和贵州水泥厂等)。采样期间各采样管都始终保持垂直竖立状态, 进样口距平台约 1.5 m , 远离任何障碍物。

1.2 TPM的测定

利用微型捕集管-冷原子荧光光谱法测定TPM^[9], 在2004年4、7、8、11、12月进行了测量($n=105$)。

1.3 TGM的测定

利用两次金汞齐-冷原子荧光光谱法测定TGM^[10], 与TPM同步采集($n=95$)。

2 结果与讨论

2.1 TPM的浓度

整个采样期间研究点TPM测定结果见表1。TPM日均浓度范围是 $0.149 \sim 4.853 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均值是 $1.091 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 小于我国环境空气质量标准中居住区大气中汞的最高容许浓度 $0.0003 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[11], 但较北京市^[12]、长春市^[13]、兰州市^[14]的居民区大气颗粒态汞浓度 0.44 、 0.293 、 $0.25 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 高, 并且更显著高于大气颗粒态汞背景参考值 $1 \sim 86 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[15], 表明贵阳市居民区大气环境中存在

收稿日期: 2006-11-20; 修回日期: 2007-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(40273041)

第一作者简介: 郑伟(1978-), 女, 博士生, 主要从事汞的环境地球化学研究。

着一定的 TPM 污染。煤炭燃烧是大气汞的主要来源。贵阳市绝大部分的居民燃用含汞较高^[16-17] 的原煤,加之燃煤技术的普遍落后,燃煤释汞引起的环境污染问题更为严重。另外,颗粒态汞主要富集在

细粒子中^[15-18],由于粒径小,有部分粒子能被人直接吸入呼吸道内,危害居民健康。因此随着贵阳市经济的快速发展,城市规模的逐步扩大,城市大气汞污染问题值得关注与研究。

表 1 TPM 浓度统计结果
Table 1 TPM concentrations

采样日期	测量值					日平均值				
	最大值	最小值	平均值	标准偏差	样品数	最大值	最小值	平均值	标准偏差	天数
4 月 11 日—21 日	30.413	0.016	2.314	5.939	47	4.853	0.200	1.934	0.155	11
7 月 8 日—28 日	2.049	0.081	0.474	0.529	14	2.048	0.176	0.640	0.646	7
8 月 4 日—31 日	2.735	0.021	0.607	0.723	15	1.388	0.149	0.612	0.399	9
11 月 15 日—26 日	3.286	0.310	1.346	0.879	15	2.204	0.325	1.322	0.658	11
12 月 15 日—29 日	2.676	0.184	0.779	0.693	14	2.676	0.184	0.779	0.693	14

2.1.1 TPM 的季节变化

由表 1 知,整个测量期间采样点 4 月的 TPM 浓度最高。通过对采样期间的 TPM 日变化的观察、风向监测(Global Water III 多功能气象仪记录)以及 2004、2005 年 4 月 TPM 浓度的对比,得出高

浓度的 TPM 可能来自贵阳钢铁厂的工艺尾气以及居民区浴池小型锅炉的燃煤释放。在 2004 年 4 月 20、21 日监测 TPM 日变化时发现(见图 1),18:00—20:00 这个时间段的主导风向为东南风,此时时间段的 TPM 含量可高达 19.900、34.413 ng·m⁻³,

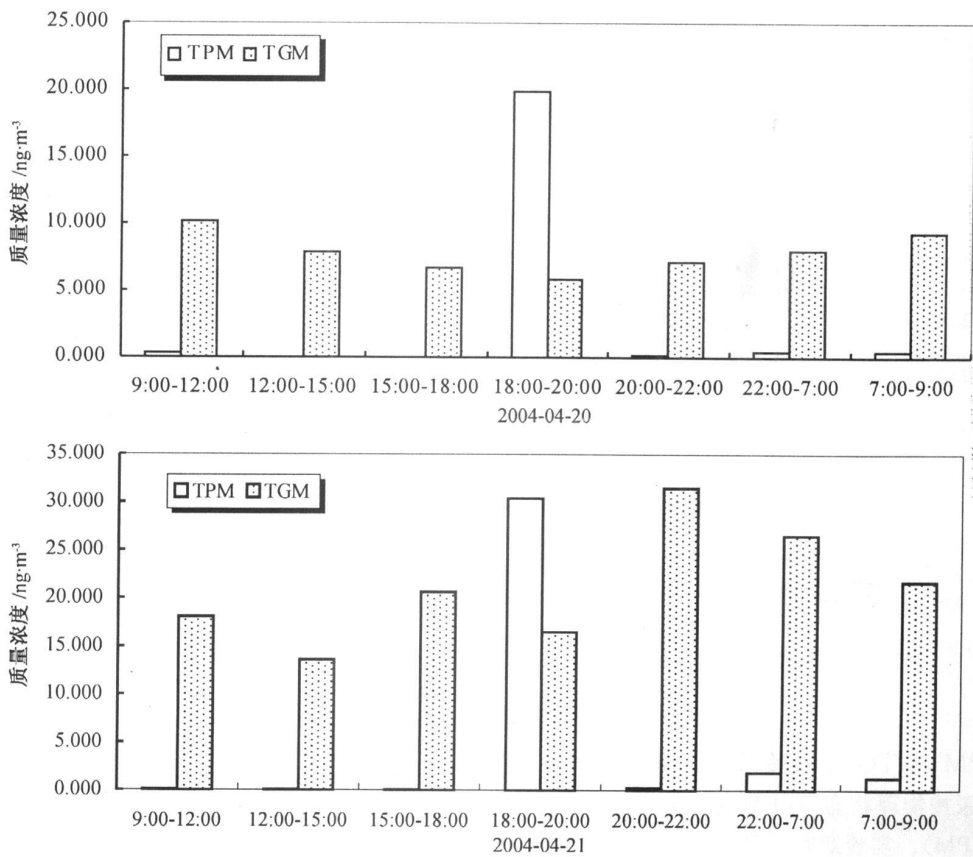


图 1 TPM 与 TGM 浓度的日变化

Fig. 1. The daily variation of TPM and TGM concentrations.

是当天其他时间段的几十倍,而据观察这一时段正好是坐落在采样点东南方向约 2 km 的贵阳钢铁厂工艺尾气释放的时间。随着城市清洁能源建设工程的实施,贵阳市 2001—2004 年取缔、改造 4 蒸吨以下燃煤供热装置,贵阳钢铁厂烟气治理工程也于 2004 年 7 月 1 日完成。采样点 2005 年 4 月 11 日 - 5 月 2 日的 TPM 日平均浓度为 $(0.633 \pm 0.468) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ($n=7$),与 2004 年同时期比较居民区空气中 TPM 减少了 67.3%,空气质量已有明显好转。

由表 1 还可知,TPM 浓度在采暖期(11 月 15 日—12 月 29 日)高于非采暖期(7 月 8 日—8 月 31 日)。其主要原因:①采暖期间居民的取暖行为使燃煤量增加。贵阳市生活供暖以分散燃煤方式为主,生活用煤燃烧温度和排放高度较低,且无任何处理,煤炭燃烧过程中相当部分汞随飞灰颗粒排放并很快沉降在释放源附近。②进入 11 月中下旬采样点周边较频繁的植被垃圾露天燃烧行为加重了 TPM 的污染。植物燃烧过程中,体内的一部分汞会以颗粒态形式释放到大气中^[19]。③采暖季节边界层空气稳定度较大,阻碍污染物扩散使 TPM 浓度上升。④非采暖期雨水量较多,湿沉降过程使大气中的 TPM 含量降低。

非采暖期间 TPM 浓度有时也可达到 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$

含量水平,这是因为贵阳市夏季以南、东南风为主^[7],采样点会受工业燃煤及工业废气的影响。

2.1.2 TPM 的日变化

除在 2004 年 4 月 20、21 日对 TPM 进行了日变化监测外,也在 2004 年 8 月 8 日—11 日、11 月 15 日—18 日,每日分成第一时间段 7:30—20:00(8 月)或 18:30(11 月)与第二时间段 20:30(8 月)或 19:00(11 月)—7:00 对 TPM 进行了连续观测,其中第一时间段近乎每日的白昼时间,第二时间段近乎每日的夜间时间。通过 4 月 20、21 日 TPM 浓度日变化的观测(见图 1),除每日 18:00—20:00 受贵阳钢铁厂工艺尾气释放影响 TPM 浓度异常高以外,居民区 TPM 高浓度值出现在 22:00—7:00 与 7:00—9:00 时;由图 2 可知,8、11 月 2 季 TPM 浓度均是夜大于昼。主要原因是与当天污染排放和气象因素有关:①较高浓度在 7:00—9:00,与此时段家庭做饭及交通频繁相吻合。清晨过后随着大气边界层抬升,TPM 地面浓度降低。②TPM 的昼夜变化则与近地面有大气逆温层的生消有关:夜间贵阳市边界层空气中常有逆温层存在,污染物得以积聚,TPM 浓度维持上升。

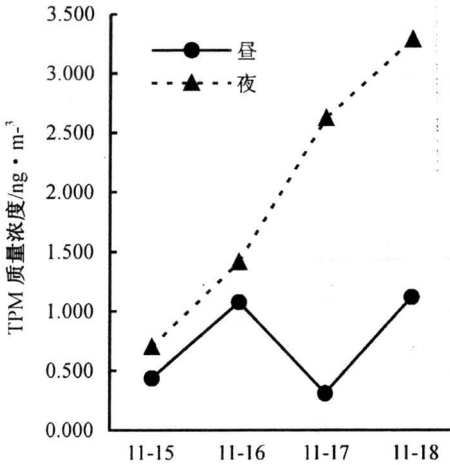
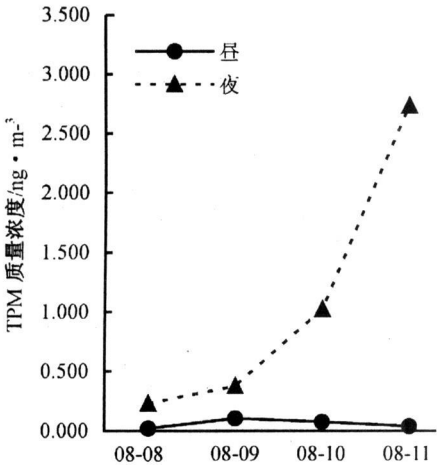


图 2 TPM 的昼夜变化

Fig. 2. The diurnal distribution of TPM concentrations.

2.2 TPM 与 TGM 的关系

大气汞按物理状态可分为气态汞(TGM)与颗粒态汞(TPM)。实验期间 TPM 与 TGM 日均浓度的 Pearson 系数是 0.683 ($n=52$, 双尾, $p<0.01$) (图 3),表现为显著正相关性,说明它们可能为同源

释放。另外,TPM 占大气总汞的份额为 10%,显著高于背景参考值,这与贵阳市大气颗粒物污染严重的大气污染特征相符,据报道^[5] TPM 会随着大气总颗粒物数量的增加而增加。由图 1 还可见,贵阳钢铁厂工艺尾气排放对 TPM 的浓度影响较 TGM

显著,这说明被排放出来的部分 TPM 很快就在释放源周围发生了沉降。

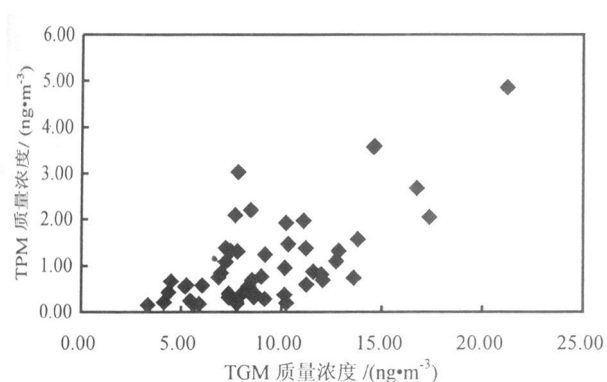


图 3 TPM 与 TGM 之间的相关性

Fig. 3. The correlation of TPM and TGM concentrations.

2.3 TPM 污染的防治

大气颗粒态汞的人为来源主要包括:煤、油类产品的燃烧;水泥、铅、锌、铁钢、苛性钠、汞、金的生产;垃圾焚烧及其他(例如,火葬焚烧)。汞的毒性是积累的,当人们长期吸入一定浓度的汞的尘粒,可引起某些慢性中毒及病变。为保护城市居民健康、提高

生活环境质量,必须采取防治措施:(1)以电力、天然气等清洁能源逐步代替目前燃煤为主的污染型能源。(2)实行垃圾分类、正确处理各类垃圾。(3)开发工矿企业除汞设施,建立全面的汞环境标准。(4)加强汞污染与危害的知识宣传、提高居民的防汞意识。

3 结 论

(1)所测定的居民区大气环境中存在着一定的 TPM 污染。采暖期的 TPM 浓度高出非采暖期的近 1 倍,采暖期取暖用煤加重了居民区大气中颗粒态汞的负荷。

(2)TPM 的干沉降主要发生在夜间。

(3)TGM 与 TPM 可能具有同源性。燃煤、垃圾焚烧以及周边工厂排放的含尘烟气可能是居民区大气颗粒态汞的主要人为来源。

本文只是对贵阳市一居民区大气颗粒态汞的一个初步探讨,对于贵阳市不同环境空气质量功能区大气颗粒态汞的分布特征及主要来源还需做进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] Olmez I, Ames M R. Atmospheric mercury: how much do we really know? [J]. Pure and Applied Chemistry, 1997, 69 (1): 35—40
- [2] Fitzgerald W F, Engstrom D R, Manson R P, et al. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32 (1): 1—7
- [3] Lin C, Pehkonen S O. The chemistry of atmospheric mercury: a review [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33: 2067—2079
- [4] Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, et al. Mercury in the Swedish environment [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 55: 1—261
- [5] Bloxam R. The CIRAC/ AWMA-OS joint international conference on atmospheric chemistry: atmospheric pathways for toxic substances [M]. Toronto, Ontario, Canada, 1994
- [6] Lu J Y, Schroeder W H. Sampling and determination of particulate mercury in ambient air: a review [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1999, 112: 279—295
- [7] Feng X, S Tang, L Shang, H Yan, Sommar J, Lindqvist O. Total gaseous mercury in the atmosphere of Guiyang, PR China [J]. The Science of the Total Environment, 2003, 304: 61—295
- [8] Feng X, L Shang, S Wang, S Tang, W Zheng. Temporal variation of total gaseous mercury in the air of Guiyang, China [J]. Geophys. Res., 2004, 109, D03303, doi: 10.1029/2003JD004159
- [9] 郑伟,冯新斌,李仲根. 大气中颗粒态总汞的测定 [J]. 矿物岩石化学通报, 2005, 24(4): 333—336
- [10] 郑伟,冯新斌,朱泳煌,等. 两次金汞齐—冷原子荧光光谱法测定大气中的痕量气态总汞 [J]. 地球与环境, 2005, 33 (1): 84—88
- [11] 国家环境保护局《空气和废气监测分析方法》编写组. 空气和废气监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 495

- [12] 王 文 华, 刘 俊 华, 杨 淑 兰, 等. 汞在北京大气中细颗粒物上的分布[J]. 上海交通大学学报, 2002, 36 (1): 134—137
- [13] Fang F, Wang Q, Li J. Atmospheric particulate mercury concentration and its dry deposition flux in Changchun City, China[J]. The Science of the Total Environment, 2001, 281: 229—236
- [14] Duan X, Yang H. Characteristics of particulate mercury in Lanzhou urban ambient air[J]. Huanjing Jiance Guangli and Jishu, 1995, 7 (6): 19—20
- [15] Keeler G J, Glinsorn G, Pirrone N. Particulate mercury in the atmosphere: its significance on transport, transformation and source[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1995, 80: 159—168
- [16] Feng X, Hong Y. Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou, People's Republic of China[J]. Fuel, 1990, 78: 1181—1188
- [17] Feng X, Sommar J, Lindqvist O, et al. Occurrence, emission and deposition of mercury from coal combustion in the Province Guizhou, China[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2002, 139: 311—324
- [18] Xiu G, Jin Q, Zhang D, et al. Characterization of size-fractionated particulate mercury in Shanghai ambient air[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39: 419—427
- [19] Friedli H R, Radke L F. Mercury emission from burning of biomass from temperate North American forest: Laboratory and airborne measurements[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37: 253—267

CHARACTERISTICS OF TOTAL PARTICULATE MERCURY POLLUTION IN THE ATMOSPHERE OF A RESIDENTIAL AREA IN THE CITY OF GUIYANG, PR CHINA

ZHENG Wei^{1,2}, FENG Xin-bin¹, YAN Hai-yu¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

Some measurement campaigns were carried out to determine trace total particulate mercury (TPM) in the atmosphere using a new miniaturized trap in April, July, August, November and December, 2004. The TPM concentrations in the whole sampling period ranged from 0.149 to 4.853 ng · m⁻³ with an average of 1.091 ng · m⁻³, which is significantly compared to the background of 1 - 86 pg · m⁻³. TPM in heating time was higher than that in non-heating time. The nighttime TPM concentrations were generally larger than those at daytime. It was possible that the major TPM emission source was the same as TGM. Coal combustion, waste incineration and industrial ash-laden gas were regarded as major anthropogenic sources of TPM in a residential area.

Key words: total particulate mercury; atmosphere; Guiyang; residential area