

北京市典型地区大气可吸入颗粒物中汞的 浓度水平和粒径分布^{*}

陈作帅 王章玮 张晓山
(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要 在北京市近郊和远郊区采集大气中可吸入颗粒物样品, 分析其汞的浓度水平. 结果表明, 近郊大气可吸入颗粒物中汞的浓度高于远郊区, 分别为 $1.28 \pm 1.30 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.79 \pm 0.68 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 而且冬、春两季的浓度明显高于夏、秋两季. 可吸入颗粒物中的汞主要分布在细粒子中, 且细粒子富集汞的能力较粗粒子强.
关键词 大气, 可吸入颗粒物, 汞, 分布.

大气环境中存在不同形式的汞, 颗粒物汞虽只占大气总汞的很少部分^[1], 但大气颗粒物是汞吸附和化学转化的重要场所, 在汞的循环过程中占有重要地位. 由于颗粒物汞在大气中停留时间短, 易通过干、湿沉降的方式从大气中清除, 从而对陆地和水生生态系统产生危害, 因此, 大气颗粒物汞的研究引起人们的广泛关注. 但工作依然显得零碎, 且主要集中在总悬浮颗粒物上.

本文在中国科学院生态环境研究中心和中国石油大学(北京)对大气可吸入颗粒物中的汞进行全年观测, 分析其浓度水平、季节变化以及在不同粒径颗粒物中的分布特征.

1 样品的采集和分析

于 2003 年 1 月至 12 月在北京市近郊的中国科学院生态环境研究中心和远郊区的中国石油大学(北京)同步采集大气可吸入颗粒物样品. 每月上旬和下旬分别在两地用 KB-80 型带有可吸入颗粒物切割头的中流量大气颗粒物采集装置采集大气可吸入颗粒物样品, 采样高度离地约 15 m, 采样时气体流量为 $80 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 持续采集 24 h 为一个日均值样.

另外, 于 2003 年春季在中国科学院生态环境研究中心用双通道采样器 (Sierra-Anderson Model 1241) 采集大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ (细粒子) 和 $\text{PM}_{2.5-10}$ (粗粒子) 样品, 两者之和为可吸入颗粒物 (PM_{10}), 在样品采集前后, 将采样滤膜在恒温恒湿条件下平衡 24 h, 用十万分之一的精密天平称重, 由采样滤膜采集前、后的质量差和大气采样体积求出大气颗粒物的质量浓度. 并于 2003 年的冬季利用安德森大气颗粒物分级采样器采集了按空气动力学粒径分 9 级 ($> 10 \text{ }\mu\text{m}$, $10.0-7.2 \text{ }\mu\text{m}$, $7.2-5.5 \text{ }\mu\text{m}$, $5.5-3.3 \text{ }\mu\text{m}$, $3.3-2.2 \text{ }\mu\text{m}$, $2.2-1.1 \text{ }\mu\text{m}$, $1.1-0.7 \text{ }\mu\text{m}$, $0.7-0.4 \text{ }\mu\text{m}$, $< 0.4 \text{ }\mu\text{m}$) 的大气颗粒物样品.

所有采样使用的 QMA (Whatman International Ltd) 石英滤膜在采样前经马弗炉 450°C 灼烧 5 h, 以降低其空白对测定的影响. 为避免样品中汞的损失, 样品采集后, 置于冰箱 -20°C 内保存, 并在一个月內进行分析.

取一定面积的采样滤膜, 加入高锰酸钾、硫酸、过硫酸钾混合氧化剂溶液, 超声萃取 30 min, 放置过夜, 使附着在颗粒物上的各种形态汞均被氧化为高价态, 再用盐酸羟胺还原过量的氧化剂, 以 0.05% 的 KBH_4 和 2.5% 的 HNO_3 为载流, 冷蒸汽原子荧光测定样品中的汞. 对空白滤膜的处理采用同样的提取和分析步骤. 每次分析之前配制合适浓度范围的标准曲线对仪器进行校正, 采用三倍空白标准偏差的方法, 得到方法的检测限为 $3 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$. 样品的提取和分析均在 100 级的洁净实验室中进行, 实验中采用的化学试剂均为优级或超纯级.

2 大气可吸入颗粒物中汞的年度变化特征

将每月两次样品的分析结果取平均作为该月可吸入颗粒物中汞浓度的月平均, 其结果示于图 1.

2006 年 6 月 14 日收稿.

^{*} 国家自然科学基金 (40473055), 中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (No. KZCX3-SW-443) 资助项目.

由图 1 可以看出，两地可吸入颗粒物中汞的年度变化特征相似。两地 1—5 月和 12 月大气可吸入颗粒物中汞的浓度均明显高于 6—11 月，且 1 月 PM_{10} 中汞浓度最高，10 月浓度最低，可见两地大气可吸入颗粒物中汞的高浓度值均出现在冬、春两季，这与 Poissant 等人^[2]在加拿大魁北克对大气总悬浮颗粒汞的研究结果一致。

表 1 为各地区大气可吸入颗粒物中汞的浓度比较，两地大气可吸入颗粒物中汞的季节变化一致，冬季>春季>秋季>夏季，这与不同季节污染源的排放和天气条件密切相关。冬季大气可吸入颗粒物中汞浓度最高，这与北京市冬季取暖燃烧大量的化石燃料有关。研究表明，化石燃料燃烧是大气汞的重要来源^[3]；春季大气可吸入颗粒物中汞浓度较高，这与周边仍存在分散取暖现象和北京春季易受沙尘天气的影响有关；夏季浓度最低，这与夏季排放源减少和较强的降雨有助于大气颗粒物的清除有关。

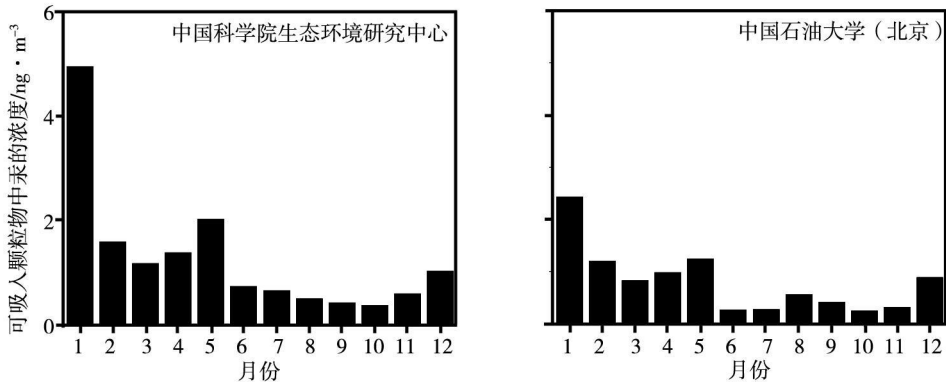


图 1 可吸入颗粒物中汞的年度变化

Fig 1 Monthly average concentration of mercury in inhalable particles

3 大气可吸入颗粒物中汞的浓度水平

观测期间，两地大气可吸入颗粒物中汞的浓度变化较大，中国科学院生态环境研究中心为 $0.21\text{--}5.76\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ，平均为 $1.28\pm1.30\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ，中国石油大学（北京）为 $0.11\text{--}3.12\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ，平均值为 $0.79\pm0.68\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ，中国科学院生态环境研究中心大气可吸入颗粒物中汞的浓度高于中国石油大学（北京）。从表 1 可以看出，两地大气可吸入颗粒物中汞的浓度均低于中国台湾省台南市^[4]，但高于美国卡莱斯考^[5]、墨西哥墨西哥卡利^[5]和西班牙塞维利亚^[6]的结果，也高于大气总悬浮颗粒物全球背景值（ $0.001\text{--}0.086\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ）^[7]，说明两地大气可吸入颗粒物中汞受到了人为源的影响。

表 1 大气可吸入颗粒物中汞的浓度比较（ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ）

Table 1 Comparison of mercury concentration on inhalable particles from different sites ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)							
地点	年份	春季	夏季	秋季	冬季	平均	参考文献
中国科学院生态环境研究中心	2003	1.47	0.64	1.28	2.54	1.28	本文
中国石油大学（北京）	2003	1.02	0.37	0.79	1.51	0.79	本文
中国台湾省台南市	2000	—	0.39—2.81	—	1.86—8.44	2.63	[4]
美国卡莱斯考	1992—1993	—	—	—	—	0.3	[5]
墨西哥墨西哥卡利	1992—1993	—	—	—	—	0.5	[5]
西班牙塞维利亚	2000—2001	—	—	—	—	0.07	[6]

4 汞在不同粒径大气可吸入颗粒物中的分布

表 2 为春季大气可吸入颗粒物汞在粗、细粒子上的分布，由表 2 可以看出，细粒子的体积浓度均高于粗粒子，细粒子中的汞占可吸入颗粒物中汞的百分比均在 60% 以上，平均为 76.3%，由此可见，可吸入颗粒物中的汞主要以细粒子为主，这与王文华等^[8]人的报道一致；从表中还可以看出，细粒子的质量浓度也高于粗粒子，细、粗粒子的质量浓度之比在 1.74—5.18 间变化，平均为 3.31，说明细

粒子富集汞的能力比粗粒子强，这与 Keeler^[7]等的研究结果一致。

表 2 大气可吸入颗粒物中汞在粗 (PM_{2.5-10})、细 (PM_{2.5}) 粒子上的分布

Table 2 Size distribution of mercury in PM _{2.5} and PM _{2.5-10}								
粒径		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	平均值
体积浓度	PM _{2.5} /ng• m ⁻³	2.23	1.93	1.38	1.13	1.18	1.4	1.54
	PM _{2.5-10} /ng• m ⁻³	0.79	0.29	0.43	0.52	0.43	0.84	0.55
	PM _{2.5} /PM ₁₀ /%	73.8	87	76.1	68.4	73.6	62.5	73.6
质量浓度	PM _{2.5} /μg• g ⁻¹	21.33	12.75	14.26	17.44	9.41	19.34	15.75
	PM _{2.5-10} /μg• g ⁻¹	11.09	2.76	3.48	3.36	4.08	11.12	5.98
	PM _{2.5} /PM _{2.5-10}	1.92	4.62	4.09	5.18	2.3	1.74	3.31

图 2 为不同粒径大气可吸入颗粒物中汞的浓度。可以看出可吸入颗粒物中汞在粒径为 10.0—7.2 μm 颗粒物中汞浓度最低，随着粒径的减小汞浓度逐渐增加，到粒径为 2.2—1.1 μm 的颗粒物，汞浓度出现一个峰值，而后逐渐降低，到粒径为 0.7—0.4 μm 的颗粒物，汞浓度出现一个谷值，但此粒径范围的颗粒物中汞浓度仍然高于粒径为 3.3—2.2 μm 的颗粒物中汞浓度，粒径小于 0.4 μm 的颗粒物中汞浓度最高，为第二个峰值。粒径小于 2.2 μm 的颗粒物中汞占可吸入颗粒物中汞的 87.4%，这进一步表明可吸入颗粒物中汞主要集中在细粒子上。

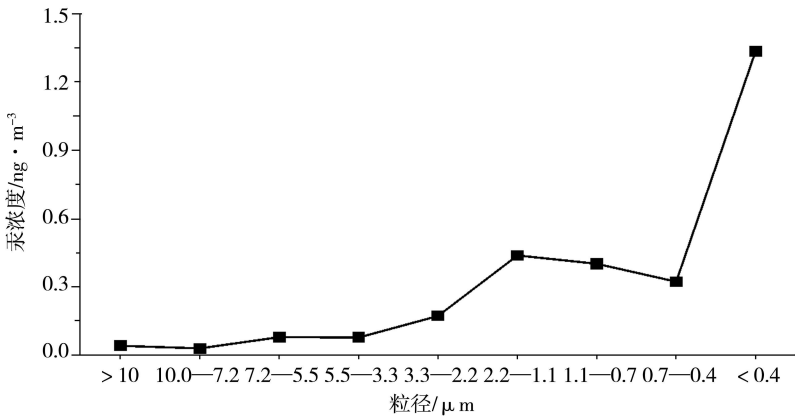


图 2 不同粒径大气可吸入颗粒物中汞的浓度
Fig 2 Concentration of mercury in size-fractionated inhalable particles

综上所述，中国科学院生态环境研究中心和中国石油大学(北京)两地大气可吸入颗粒物中汞的年度变化特征一致，冬、春两季的浓度明显高于夏、秋两季，不同季节污染源的排放和天气条件对其年度变化特征影响较大。两地大气可吸入颗粒物中汞的浓度均较高，中国科学院生态环境研究中心是 0.21—5.76ng•m⁻³，平均为 1.28±1.30 ng•m⁻³，中国石油大学(北京)是 0.11—3.12ng•m⁻³，平均为 0.79±0.68ng•m⁻³，两地大气可吸入颗粒物中的汞受到了当地人人为源的影响。通过分析不同粒径大气可吸入颗粒物中的汞表明，大气细颗粒物结合汞的能力比粗粒子强，且大气可吸入颗粒物中的汞以细粒子为主。

参 考 文 献

[1] Poissant L, Pihle M, Beauvais C et al., Total Gaseous Mercury in Quebec (Canada) in 1998 [J] . *Sci. Total Environ.*, 2000 **259** (1—3) : 191—201

[2] Poissant L, Pihle 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** 1275—1287

[3] Meijer, The Fate of Mercury in Coal-Fired Power Plants and the Influence of Wet Flue-Gas Desulphurization [J] . *Water Air and Soil Pollution*, 1991 **56**: 21—23

[4] Ying IT sai, Sur Ching Ku, Yi Hsuan Lin Temporal Characteristics of Inhalable Mercury and Arsenic Aerosols in the Urban Atmos

phere in Southern Taiwan [J] . *Atmospheric Environment* , 2003, **37** (10) : 3401—3411

[5] Chow J Watson J Zones of Representation for PM₁₀ Measurements along the US/Mexico Border [J] . *Sci.Total Environ.* , 2001, **276** : 49—68

[6] Álvarez F, Rodríguez M, Espinosa A et al, Physical Speciation of Arsenic, Mercury, Lead, Cadmium And Nickel in Inhalable Atmospheric Particles [J] . *Analytica Chimica Acta*, 2004, **524**: 33—40

[7] Keeler G, G linsom G, Piron N, Particulate Mercury in the Atmosphere: Its Significance, Transport, Transformation and Sources[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1995, **80** (1/4) : 159—168

[8] 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

MERCURY CONCENTRATION AND THE SIZE DISTRIBUTION IN AIRBORNE INHALABLE PARTICLES IN BEIJING AREA

CHEN Zuo-shuai WANG Zhangwei ZHANG Xiao-shan

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

ABSTRACT

Mercury concentrations in airborne inhalable particulate matters were measured at the urban and suburban sites in Beijing. The average concentrations of mercury in inhalable particles were $1.28 \pm 1.30 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ with a range of $0.21\text{—}5.76 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ at the suburban site and $0.79 \pm 0.68 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ with a range of $0.11\text{—}3.12 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ at the urban site. The variations of mercury concentration at two sites were comparable, and the concentrations in winter and spring were higher than those in summer and autumn seasons. Mercury in fine particles was the main part of the total in PM₁₀.

Keywords airborne, inhalable particles, mercury, distribution