

## 南京市郊区雾天大气污染及雾水中 Hg 的特征\*

汤莉莉<sup>1,2</sup> 牛生杰<sup>1</sup> 樊曙先<sup>1</sup> 许潇锋<sup>1</sup> 金赛花<sup>2</sup> 徐杰<sup>1</sup>

(1 南京信息工程大学, 江苏省气象灾害重点实验室; 2 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京, 210044)

**摘 要** 根据南京市郊区雾的外场实验观测资料及采集的雾水样品分析, 探讨南京市郊区雾水中 Hg 和雾天大气污染特征. 郊区出现雾天时, 不利于大气污染物的扩散, 造成  $PM_{10}$ , CO 和总烃浓度先增加后降低, 污染物浓度的变化与雾的生消基本同步; 雾消散后  $SO_2$ ,  $PM_{10}$  和  $NO_x$  的浓度比雾前高 2.5—10 倍. 雾水中汞浓度在  $2.956\text{—}7.205\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  范围内, 平均为  $5.471\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , 浓度高值出现在雾的维持阶段; 对 Hg 与大气污染物之间的关系作相关分析, 其中汞与大气中 CO 的相关系数为 0.939, 说明其具有同源性.

**关键词** 雾水, 汞, 大气污染, 南京市.

雾的研究受到世界范围的关注, 雾水更能反映一个地区的局地大气环境质量<sup>[1-8]</sup>. 大气中的  $Hg^0$  能够通过各种化学反应转化为  $Hg^{2+}$ . 与单质汞不同,  $Hg^{2+}$  具有较强的水溶性, 很容易通过干湿沉降进入地表生态系统<sup>[9]</sup>. 大气中的汞大部分是各种气态化合物, 只有一部分存在于颗粒态中, 这部分约占大气总汞的 4%<sup>[10]</sup>. 但由于它的停留时间比气态汞短, 可参与汞的区域循环而沉降返回地面<sup>[11]</sup>. 雾水的清除作用主要可以清除颗粒态汞和气态活性汞.

本文通过对南京市 2006 年 12 月爆发的近十年来最大一场雾的监测研究, 收集雾水样品, 进行 Hg 分析, 同时进行大气污染监测, 研究大气与雾水中 Hg 污染特征的相关性, 为雾水形成和消散的凝结-蒸发循环过程中, 气溶胶和气体环境行为的研究提供帮助.

### 1 样品的采集和分析

雾水采样点设在南京市郊区的南京信息工程大学气象观测场. 大气中的雾滴和环境温度处在一个极不稳定的热力学平衡中, 微小的扰动对取样都很敏感, 对细颗粒更难于有效收集, 因此, 在外场观测中使用主动抽提式碰撞联级采集器. 即使用一引风电机将雾滴抽入一个嵌有三层尼龙丝的平面网格的聚四氟乙烯斜槽收集器上, 雾在尼龙丝上不断碰并长大变成水雾, 水雾沿斜槽通过引水嘴流入聚乙烯收集瓶中. 于 2006 年 12 月 25 日 0 00 开始采集雾水, 12 月 27 日 0 50 雾水样品采集结束. 根据样品量分时间段收集雾水, 共收集雾水样本 11 瓶.

采集的雾水样品, 在现场立即进行 pH 值和电导率测定.

样品经  $0.45\ \mu\text{m}$  缩甲基纤维素水系膜过滤, 加入浓硝酸数滴, 放于冰箱保存, 24h 内进行 Hg 离子组分测定.

利用氢化物发生-原子吸收法 (GBC-HG3000 原子吸收分光光度仪, 澳大利亚) 测定雾水中 Hg 浓度. 灯电流: 4mA; 分析波长: 253.7nm; 光谱通带: 0.5nm; 积分方式: 峰高; 读数时间: 20s; 基线漂移时间: 20s. 氢化物发生器条件: 进样量 10ml, 还原剂为  $30\ \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  NaBH<sub>4</sub> 溶液, 加入量 2ml.

分别移取  $100\ \text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$  汞标准溶液 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 和 20.0ml 置于 100ml 容量瓶中, 用 10% 的 HNO<sub>3</sub> 溶液稀释至刻度, 摇匀, 得 0, 0.5, 1, 2, 4 和  $20\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  的系列汞标准工作溶液. 对试剂空白连续进行 10 次测定, 汞的检出限为  $10\ \text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ; 样品测定重复 3 次, 相对偏差在 0.67%—3.05%,  $Hg^{2+}$  的加标回收率均在 91%—105%.

2007 年 5 月 9 日收稿.

\*江苏省气象灾害重点实验室项目 (KLME060208); 江苏省教育厅自然科学基金重大项目 (06KJA17021); 江苏省自然科学基金项目 (BK2007226); 国家自然科学基金项目 (40775012).

## 2 雾的生消过程

暖湿气流伴随系统性下沉运动引起了强度较大的下沉逆温及平流逆温, 并且提供充足的水汽, 促成了雾的发生发展; 而偏北气流的产生、加强以及厚度的增大, 使得冷平流发展, 最终导致雾消散. 下面以相对湿度 97% 作为雾顶的界定标准, 来分析雾的生消过程 (图 1).

**雾的生成发展阶段** (12月 24日 07 00—25日 07 00), 24日白天出现轻雾和雾. 24日 20 00时, 地面水平能见度 416m, 浓雾形成. 在此后的数小时内, 能见度在 160—530m 之间变化. 25日 00 42 之后, 能见度陡降至 50m 以下, 形成强浓雾. 25日 07 00时, 雾顶达到 595m.

**雾的维持阶段** (12月 25日 07 00—26日 20 45). **雾顶大幅下降期** (25日 07 00—22 45), 25 日日出之后, 太阳辐射加强, 湍流发展, 14 15 空中雾完全消散, 同时实际雾顶降至 250m 左右; **雾爆发性生长期** (25日 22 45—24 00), 在该阶段, 雾顶爆发性升高, 在一个多小时里, 从 188m 升至 583m, 平均升高率为  $316\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ . 雾体内湍流发展旺盛, 主逆温强中心抬升, 雾爆发性发展. **雾稳定振荡期** (26日 00 00—20 45), 在该时间段内, 发生 5 次震荡, 振荡周期为 3—5h. 日出之前, 雾顶震荡升高, 在日出时分 (07 00) 升至 631m; 随后, 雾顶震荡下降, 13 10 雾顶仅 421m; 14 00 之后, 气温开始回落, 雾顶再次震荡上升, 26日 20 45 达到 653m.

**雾的消散阶段** (12月 26日 20 45—27日 14 14), 26日 22 00—27日 08 00, 浓雾维持, 并出现间歇性轻毛毛雨. 在该阶段, 雾中同时存在着核化、凝结、碰并和沉降等微物理过程. 27日 08 00 之后, 偏北风气层大幅增厚, 冷平流发展充分. 27日 11 40 之后, 能见度陡升, 14 14 能见度达到 1018m, 雾消散, 形成轻雾.

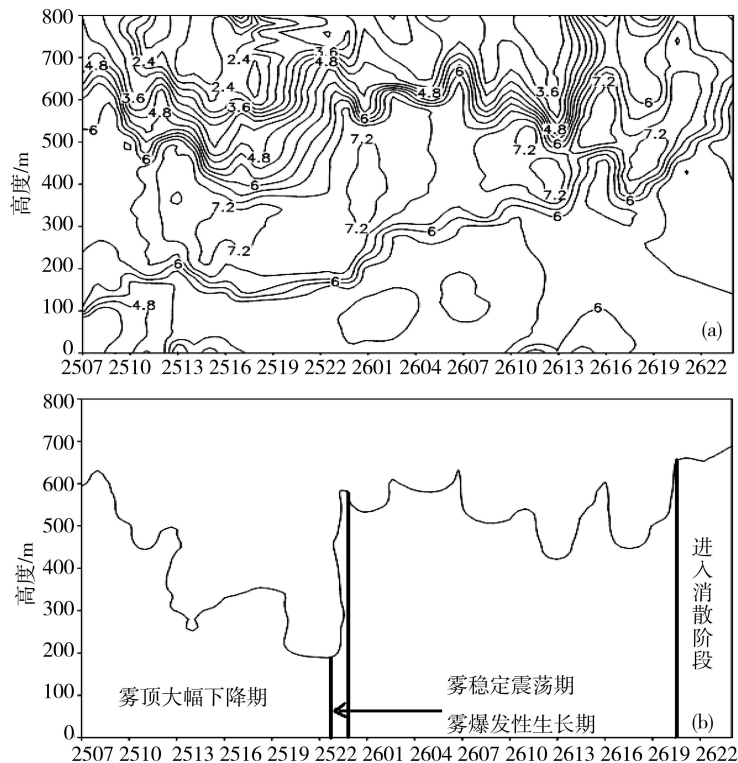


图 1 比湿 (a) 和雾区 (b) 的时空剖面图

“2507”表示 25 日 7 00, 以此类推 (下同); 比湿单位  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$

Fig. 1 The spatial and temporal cross-section diagram of (a) specific humidity and (b) fog area

## 3 雾水的化学特征

表 1 为雾水常数和大雾期间  $\text{PM}_{10}$  特征分布. 外场观测期间采样点雾水 pH 值为 4.05—7.64, 变化范围较大, 大部分呈酸性, 一部分尚未酸化, 均值为 5.71, 为弱酸性, 与酸雨的标准 (pH5.6) 相

当. 可以认为雾开始 pH值偏碱性是由于其致酸成分低于致碱成分, 也可能是受到过饱和水汽作用, 颗粒物上携带的大量碱性粒子溶解所致<sup>[12]</sup>. 雾水电导率变化范围为 220—1260 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 均值 810 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; 2006年全年收集到观测点的雨水电导率值为 11—425 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 均值 168 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 雾水电导率是雨水的 4.8倍, 说明雾水中含有大量离子.

表 1 南京市郊区雾日 (2006年 12月 25—26日)  $\text{PM}_{10}$ 与雾水<sup>a</sup>化学组分特征

Table 1 The  $\text{PM}_{10}$  and chemical composition of fog water on fog day on 25<sup>th</sup> to 26<sup>th</sup> in December 2006 in Nanjing suburb

编号	采样时间 (2006年 12月)	Hg浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	pH	EC/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\text{PM}_{10}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
2503	0 00—3 00 (25日)	3.750	7.50	410	122.94
2506	3 00—6 00 (25日)	2.956	7.64	220	104.06
2509	6 00—9 00 (25日)	3.398	7.55	320	273.26
2514	9 00—14 30 (25日)	4.130	7.12	640	762.35
2520	14 30—19 55 (25日)	5.816	6.06	1260	830.81
2523	19 55—23 00 (25日)	6.571	4.54	1000	411.95
2601	23 00—01 15 (25/26日)	7.205	4.05	690	266.09
2604	01 15—3 34 (26日)	7.065	4.37	740	101.31
2606	3 35—5 37 (26日)	6.489	4.39	880	82.66
2614	5 37—14 10 (26日)	6.785	4.37	1030	170.57
2701	14 10—00 50 (26/27日) <sup>a</sup>	6.012	5.23	1720	113.65

注 <sup>a</sup>为雨水和雾水混合样.

由表 1可见, 大雾期间雾水电导率与大气中  $\text{PM}_{10}$ 的变化趋势基本一致, 先略有降低, 然后逐渐增大, 最大值均出现在 12月 25日 14 30—19 55和 14 10—00 50 (26/27日) 时间段收集为雾水和雨水混合样), 此时段为雾维持阶段雾顶大幅下降期. 在 25日 14 15—18 30, 上层逆温的存在使水汽积累, 出现 7.20 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上的高湿区 (见图 1), 并且在 15 15—16 45, 290—330m 气层比湿高达 7.5 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 说明受到雾水湿沉降作用, 颗粒物上携带的大量离子被溶解, 导致雾水离子浓度增大, 电导率相应增加. 雾水在 23 00—01 15 (25/26日) 电导率数值开始缓慢回升, 此时段为雾的爆发性生长期, 24 00 400m左右气层开始形成 7.2 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上的比湿极大值区.

#### 4 雾水中 Hg的含量特征

从表 1可见, 雾水中 Hg离子浓度较高, 变化范围为 2.956—7.205 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , 平均为 5.471 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , 远高于其它城市湿沉降中 Hg浓度<sup>[13]</sup>. 大气  $\text{PM}_{10}$ 表现出与汞相同的变化趋势, 均为先增高后降低, 在雾的稳定振荡后期和消散阶段浓度值均有小幅振荡变化.  $\text{PM}_{10}$ 浓度极大值出现在 14 30—19 55 (25日), 3 35—5 37 (26日) 达到大雾期间的最低值, 然后缓慢回升; 汞浓度最大值出现在 23 00—01 15 (25/26日). 汞的浓度变化滞后于  $\text{PM}_{10}$ , 这可能是由于颗粒物上离子的溶解转化不是瞬时完成.

采样点处于南京市江北化学工业园的下风向, 大雾期间, 逆温层厚, 污染物不易扩散, 有部分污染物附着在颗粒物上. 大气和颗粒物上存在一些氧化性物质, 经过化学氧化作用使部分  $\text{Hg}^0$ 以  $\text{Hg}^{2+}$ 形式进入雾水中<sup>[14]</sup>. 在大雾的生消过程中, Hg与总烃浓度的变化趋势一致 (图 2a), 随着雾的生消两者浓度值均先增高后降低. 最大值均出现在 12月 25日—26日 23 00—01 15, 分别为 Hg 7.205 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , 总烃是 5.067 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 初步说明 Hg和总烃具有同源性.

从图 2a可以看到,  $\text{PM}_{10}$ 浓度的时间演变与人类活动具有较好的对应性. 入夜之后, 人类活动减小, 大气中气溶胶逐渐被转化或沉降, 故极小值大多在凌晨取得; 日出之后, 人类生产生活使气溶胶浓度增大并逐渐累积, 结果于午后取得极大值. 25日  $\text{PM}_{10}$ 极大值达到 830.81 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 为本次雾过程中的最大值. 这是因为该日逆温层高度低, 厚度和中心强度很大, 湍流不易发展, 气溶胶大量累积. 逆温层的抬升和雾对气溶胶的清洁作用使得 26日和 27日  $\text{PM}_{10}$ 的极大值迅速减小. 雾过程中 CO浓度波动相对较小, 浓度平均值为 1.252 $\times 10^{-2}\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 大部分在每天中午前后取得极大值, 这可能与白天汽车尾气排放有关. 在雾的消散阶段, CO浓度缓慢增大,  $\text{PM}_{10}$ 浓度变化无规律性, 总烃浓

度缓慢降低, 消亡阶段后期大气污染物浓度的变化有待于进一步研究.

由图 2b 可见, 雾前 (12月 18日至 24日) 大气中  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  浓度的均值分别为 116, 66 和  $55 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 雾后 (12月 27日至 1月 3日) 大气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  浓度的均值分别为 30, 7 和  $14 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 雾前  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  浓度分别为雾后的 3.9, 10.2 和 4.0 倍. 大气中  $\text{PM}_{10}$  浓度变化更为明显, 雾前日平均浓度为  $187 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 超过国家规定的可吸入颗粒物  $\text{PM}_{10}$  质量浓度二级标准 ( $150 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ), 雾后为  $75 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 雾前为雾后浓度的 2.5 倍, 在大雾维持阶段爆发性生长期达到了 12 月份的最大质量浓度为  $485.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 是国家二级标准的 3.24 倍.

雾漂浮在近地面大气中, 沉降缓慢, 可与环境空气充分接触, 加上雾滴极微小, 极易吸附、吸收各种大气污染物, 因此雾水中 Hg 的组分浓度与大气环境质量密切相关. 统计分析表明, 雾水 Hg 与大气中 CO, 总烃和  $\text{PM}_{10}$  均呈正相关 (相关系数分别为 0.939, 0.610 和 0.077, 其中  $n = 11$ ), 说明 Hg 与总烃和 CO 的排放具有同源性; 同时 CO 和总烃的相关系数为 0.556, 总烃与  $\text{PM}_{10}$  的相关系数为 0.500, 进一步说明 CO, 总烃和  $\text{PM}_{10}$  的排放存在一定数量相同的污染源. 说明采样点大气环境受到南京市化学工业园释放的污染物输送影响较严重.

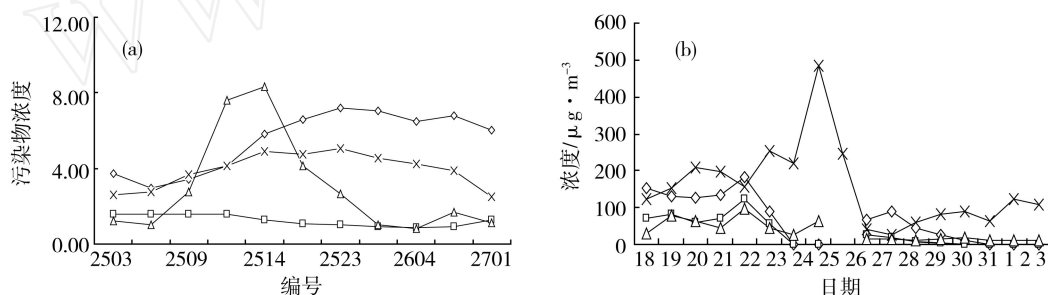


图 2 南京市郊区雾日大气污染状况

(a) —◇— Hg 浓度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) —□— CO ( $\times 10^{-2} \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) —△—  $\text{PM}_{10}$  ( $\times 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) —×— 总烃 ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ); (b) —◇—  $\text{SO}_2$  —□—  $\text{NO}_2$  —△—  $\text{NO}$  —×—  $\text{PM}_{10}$

Fig. 2 Air pollution status on fog day at Nanjing suburban

综上所述, 南京市郊区冬季雾水 pH 值较低, 呈弱酸性 (均值 5.71); 雾水电导率变化较大, 均值为  $810 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 远高于观测点 2006 年全年雨水电导率值, 雾水电导率是雨水的 4.8 倍, 说明雾水中含有大量离子. 污染物浓度的变化与雾的生消基本同步.  $\text{PM}_{10}$ , CO 和总烃浓度变化趋势是先升高后降低, 均值分别为  $294.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $1.252 \times 10^{-2} \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $3.920 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 浓度高值均出现在雾的维持阶段. 雾前  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  浓度分别为雾后的 3.9, 10.2 和 4.0 倍. 雾水中 Hg 离子浓度较高, 变化范围为  $2.956\text{—}7.205 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , 平均为  $5.471 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . 大气  $\text{PM}_{10}$ , 总烃与汞浓度具有相同的变化趋势, 先增高后降低. Hg 与总烃最大值均出现在 12 月 25 日—26 日 23 00—01 15, 分别为 Hg 是  $7.205 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , 总烃是  $5.067 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 汞的浓度变化稍滞后于  $\text{PM}_{10}$ , 这与雾的形成机制与环境因子有关. 统计分析表明, 雾水 Hg 与大气中 CO, 总烃和  $\text{PM}_{10}$  均呈正相关 (相关系数分别为 0.939, 0.610 和 0.077,  $n = 11$ ), 说明 Hg 与总烃和 CO 的排放具有同源性.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Collett Jr J L, Sheman D E, Moore K F et al., Aerosol Particle Processing and Removal by Fogs Observations in Chemically Heterogeneous Central California Radiation Fogs. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 2001, **1** (5—6) 303—312
- [ 2 ] Igawa M, Tsutsumi Y, Mori T et al., Fogwater Chemistry at a Mountainside Forest and the Estimation of the Air Pollutant Deposition via Fog Droplets Based on the Atmospheric Quality at the Mountain Base. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32** 1566—1572
- [ 3 ] Jacob D J, Shair F H, Waldman J M et al., Transport and Oxidation of  $\text{SO}_2$  in a Stagnant Foggy Valley. *Atmospheric Environment*, 1987, **21** 1305—1314
- [ 4 ] Winkler P, Wobrock W, Colville R N et al., The Influence of Meteorology on Clouds at Kleiner Feldberg. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1994, **19** 37—58
- [ 5 ] 王保安, 张远航, 张铮等, 庐山春季降水与云雾水化学组分的比较. *环境化学*, 1996, **15** (3) 260—266
- [ 6 ] Masahide A, Takatoshi H, Motoharu S et al., Separate Chemical Characterizations of Fog Water, Aerosol, and Gas before, during, and

- after Fog Events near an Industrialized Area in Japan. *Atmospheric Environment*, 2007, **41** 1950—1959
- [ 7 ] Schroeder W H, Munthe J, Atmospheric Mercury—an Overview. *Atmospheric Environment*, 1998, **32** 809—822
- [ 8 ] 陈乐恬, 张晓山, 林玉环等, 大气环境中汞的形态及其分析方法. *环境化学*, 1999, **18** (6) 584—589
- [ 9 ] Lindqvist O, Special Issue of First International on Mercury as a Global Pollutant. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, **56** 1—8
- [ 10 ] Airey D, Jones P, Mercury in the River Mersey, Its Estuary and Its Tributaries. *Water Res.*, 1982, **16** 565—577
- [ 11 ] Oliver Lindqvist, Kieu Johansson, Lage Bringmark et al., Mercury in the Swedish Environment Recent Research on Causes, Consequences and Corrective Methods. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1991, **55** 19—22
- [ 12 ] 朱彬, 李子华, 黄建平等, 西双版纳城、郊雾水化学组成分析. *环境科学学报*, 2000, **20** (3) 316—321
- [ 13 ] 刘俊华, 陈乐恬, 王文华等, 北京市区及郊区大气中的汞沉降的估算. *环境科学学报*, 2001, **21** (5) 643—645
- [ 14 ] Brosset C, The Behavior of Mercury in the Physical Environment. *Water Air and Soil Pollution*, 1987, **34** 145—166

## AIR POLLUTION AND MERCURY CHARACTERISTIC OF FOG WATER ON FOG DAY IN NANJING SUBURBAN

TANG Li-li<sup>1, 2</sup> NU Sheng-jie<sup>1</sup> FAN Shu-xian<sup>1</sup> XU Xiao-feng<sup>1</sup> JIN Sai-hua<sup>2</sup> XU Jie<sup>1</sup>

(1 Jiangsu Key Laboratory of Meteorological Disaster, Nanjing University of Information Science & Technology;

2 College of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, 210044, China)

### ABSTRACT

In this study, deposition fluxes of mercury due to fog have been calculated during December 2006 at Nanjing suburban. Systematic monitoring of atmospheric pollution on fog day have been conducted. Experiment results showed that air pollution diffused badly in fog days. The concentrations of  $PM_{10}$ , CO and total hydrocarbon were lower after increasing first synchronized with fog formation and disappearance. The concentration of air pollution was 2.5 to 10 fold higher than fog appearance. The concentration of mercury in fog water was  $2.956—7.205 \mu g \cdot l^{-1}$  and average value was  $5.471 \mu g \cdot l^{-1}$ , the highest value falls on the maintenance stage of fog. The highly significant correlation with 0.939 between concentration of CO and mercury indicates that they have same sources. It is speculated that high concentration of mercury in fog water was caused by the integration of long-distance transport and scavenging of local pollutants.

**Keywords:** fog water, mercury, air pollution, Nanjing