

10.13358/j.issn.1008-813x.2017.01.16

大连市大气中气态总汞的时间分布特征研究

李铭巾

(大连市环境监测中心, 辽宁 大连 116023)

摘要: 为研究大连市大气中气态总汞的时间分布特征, 采用 Lumex RA-915AM 型测汞仪对大连市气态总汞进行了长达一年 (2015 年) 的连续监测。结果表明: 2015 年大连市气态总汞年平均值为 3.72 ng/m^3 ; 季节浓度高低顺序为春季>夏季>冬季>秋季; 月均值最大值出现在夏季, 日均值最大值出现在春季; 春季气态总汞浓度白天明显高于夜间, 而夏季则白天明显低于夜间, 秋季、冬季白天与夜间气态总汞浓度没有明显差别。

关键词: 大连; 大气; 气态总汞; 时间分布特征; 研究

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1008-813X(2017)01-0061-05

A Research on Time Distribution Characteristics of Total Gaseous Mercury in The Atmosphere of Dalian City

Li Mingjin

(Dalian Environmental Monitoring Center, Dalian Liaoning 116023, China)

Abstract: In order to research the time distribution characteristics of total gaseous mercury in the atmosphere of Dalian city, Lumex RA-915AM mercury analyzer were used to monitor the total gaseous mercury of Dalian city for one year (2015). The results showed that the annual average value of the total gaseous mercury of Dalian city was 3.72 ng/m^3 in 2015. The descending order on the total gaseous mercury concentration of different season was spring, summer, winter, autumn. The monthly mean maximum value appeared in summer and the daily mean maximum value appeared in spring. The total gaseous mercury concentration in the spring day was significantly higher than that at night, but the summer day was significantly lower than the summer night, and there was no obvious difference between the day and the night in the autumn and winter.

Key words: Dalian, atmosphere, total gaseous mercury, time distribution characteristics, research

1 研究背景

自20世纪50年代末期, 日本汞污染引起“水俣病”, 之后各国便开始逐渐重视汞的生物地球化学演化规律的研究^[1]。随着化石燃料燃烧、金属冶炼等人为活动不断向大气释放大量的汞, 全球大气汞浓度逐年增加, 环境汞污染不断加剧,

汞已被公认为“全球性污染物”。

目前北美、欧洲等发达国家和地区对大气汞的研究相对比较系统, 国内一些城市和地区也开展过零星的研究, 如长春、北京、兰州、重庆、贵阳、上海、青岛等地, 但国内对大气中汞的研究还比较薄弱。其重要原因之一是样品的采集和

收稿日期: 2016-11-16

作者简介: 李铭巾(1983-), 女, 辽宁锦州人, 毕业于沈阳化工学院环境工程专业, 工程师, 主要从事环境质量监测工作。

分析技术的局限性,由于大气中汞的浓度一般为 pg/m^3 或 ng/m^3 级,对采样富集技术要求比较高。先前的研究主要涉及汞在大气中的化学演化、自然水体和土壤表面向大气释放汞通量以及人为活动向大气排放汞的研究,而对于近地面大气汞的分布研究则薄弱得多^[2]。了解污染物的分布是环境规划和污染治理的前提,而大气汞又具有扩散范围广、时空差异大的特点,这使得大气汞的时空分布成为近期研究的重点和难点。本研究采用汞自动连续监测仪对大连市区1个监测点位进行了近一年的监测,研究汞的时间分布特征,为大连市环境保护和治理提供参考依据,同时也为国内大气汞的研究提供基础数据。

2 调查研究方法

2.1 监测区域概况

大连市地处欧亚大陆东岸,辽东半岛最南端,位于东经 $120^{\circ}58' \sim 123^{\circ}31'$ 、北纬 $38^{\circ}43' \sim 40^{\circ}10'$ 之间,东濒黄海,与朝鲜对望,西临渤海,与华北为邻,南与山东半岛隔海相望,北依东北平原。

大连市属沿海低山丘陵地貌区,是辽东丘陵山地的一部分,地貌包括山地、丘陵、海岩阶地和岛屿4种基本类型。半岛呈东北—西南走向,北宽南窄,地势由半岛中部轴线向东南侧黄海及西北侧渤海倾斜,构成中央高东西两侧低、北高南低尾翘起的脊状地貌轮廓。大连市位于北半球的暖温带地区,大气环流以西风带和副热带系统为主,属海洋性特点的暖温带大陆性季风气候,冬无严寒,夏无酷暑,四季分明,季风盛行。大连市多年年平均气温在 $8.8 \sim 10.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,夏季平均气温在 $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,春秋两季平均气温分别在 $8 \sim 9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $11 \sim 13 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间。

2.2 监测项目、时间及频次

大气汞包括气态总汞和颗粒态汞。气态总汞是按照操作程序定义的,一般指能通过 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径滤膜或其他简单的过滤装置如石英棉的气态汞。气态总汞主要由 Hg^0 组成($>90\%$),另外还有少量的其他挥发性汞化合物,如 HgCl_2 、 HgBr_2 、 CH_3HgCl 或 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ 等,除 Hg^0 (ng/m^3 级),其他形态的气态汞一般都在 pg/m^3 水平上。颗粒态汞也是按操作程序定义的组分,指与大气颗粒物(或气溶胶)相结合的汞,既包括吸附于颗粒物表面的挥发性汞(如 HgO 和 HgCl_2),也包括与颗粒物结合的 HgO 、 HgS 等^[3]。

大连市环境监测中心在“十二运”期间购置了“超级站”,位于市监测中心顶楼(即“星海三站”测点)。该“超级站”可同时连续监测多项污染物及气象参数,使用的大气汞监测设备为Lumex RA-915AM型测汞仪,其测汞原理为塞曼效应背景校正原子吸收光谱法。根据其原理,应用该仪器监测大气中的气态总汞。该点位处于大连市中心市区沙河口区,周围分布有医院、住宅及交通干道,监测结果能较好地代表该城市的污染水平。

为了能够找出气态总汞在一年中的变化规律,根据仪器的运行情况,2015年度是仪器故障最少、数据最多的一年,因此笔者将2015年1月1日至2015年12月30日的数据作为研究对象。在该年度中,1月1日至13日、1月15日、6月7日、10月22日仪器故障没有气态总汞数据。

该仪器气态总汞的采样频次为1个数据/min,然后根据不同的需要取用不同时间段的数据均值进行分析,比如取用小时均值、日均值等。

3 结果与分析

3.1 监测结果

后续的分析中取用最小时间单位数值为小时均值,因小时均值数据太多不便一一列出,表1列出了气态总汞监测结果日均值及月均值的汇总,表中有少量仪器故障导致的数据缺失,以“/”表示。

3.2 结果分析

3.2.1 气态总汞年均值

根据表1,2015年气态总汞年平均值为 $3.72 \text{ ng}/\text{m}^3$,和大连自然、人文环境十分接近的青岛相比较,青岛气态元素汞(GEM)的平均浓度为 $(5.75 \pm 4.25) \text{ ng}/\text{m}^3$ ^[4-5],可看出结果较为接近,略优于青岛。查阅国内外其他城市和地区的气态总汞数据^[6-11],明显高于全球背景值 $1.5 \sim 2.0 \text{ ng}/\text{m}^3$,比国外部分报导城市的气态总汞水平略高,但整体上要优于国内北京、长春、重庆、贵阳、桂林等已报导的一些城市的气态总汞水平,明显优于国内长白山、四川贡嘎山等空气质量较好地区。

3.2.2 气态总汞季节分布特征

以季节作为研究时间段,1月、2月、12月为冬季,3月、4月、5月为春季,6月、7月、8月为夏季,9月、10月、11月为秋季。由表1数据分别做出2015年气态总汞日均值变化趋势图,如图1;2015年气态总汞月均值柱状图,如图2;2015年

气态总汞季度均值柱状图，如图3。

表1 气态总汞监测结果日均值及月均值 ng/m^3

时间	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
1日	/	2.10	2.60	4.98	4.70	3.76	4.38	3.27	4.42	0.90	3.62	1.69
2日	/	3.77	4.28	6.10	4.10	4.51	4.70	3.31	3.47	1.14	3.60	2.83
3日	/	3.14	3.60	5.76	3.49	4.75	5.04	2.87	2.80	1.14	2.57	1.76
4日	/	2.11	3.25	4.87	3.17	6.83	4.69	3.08	2.22	1.14	2.06	1.30
5日	/	2.61	2.75	5.15	6.38	6.43	5.39	2.64	4.23	1.14	2.27	1.93
6日	/	2.60	2.74	3.52	5.13	5.33	3.94	2.91	2.75	1.14	2.51	1.51
7日	/	1.74	4.48	3.53	4.54	/	4.90	3.77	2.96	1.14	1.53	1.87
8日	/	2.29	3.05	3.84	3.09	8.31	4.88	2.51	3.02	1.14	1.53	2.01
9日	/	2.73	2.25	4.09	2.37	5.73	4.84	3.25	2.88	0.70	1.53	0.75
10日	/	4.30	2.29	4.55	2.24	3.32	5.24	3.49	3.09	0.36	1.53	0.84
11日	/	3.83	3.03	4.08	2.13	4.24	4.45	3.56	4.21	0.76	1.53	0.84
12日	/	3.63	3.98	4.40	2.57	5.61	3.98	2.98	4.21	1.10	1.53	4.20
13日	/	3.31	4.42	7.57	3.81	6.18	3.79	2.59	4.21	1.57	1.53	3.94
14日	0.17	4.62	3.67	6.16	5.37	4.41	4.82	4.20	4.21	3.40	1.53	2.50
15日	/	4.20	4.27	8.28	4.36	6.05	2.48	1.77	4.20	4.93	1.53	0.84
16日	5.28	5.39	4.45	4.16	4.37	5.75	4.89	3.71	2.62	5.79	1.53	1.14
17日	4.79	3.19	5.06	5.36	4.48	5.95	4.66	3.05	2.39	6.29	1.30	2.13
18日	5.39	2.87	5.04	4.48	5.85	6.73	4.82	2.76	2.87	6.29	1.55	1.91
19日	5.55	2.99	5.21	3.65	5.50	6.83	4.20	2.23	3.36	6.29	1.44	2.88
20日	5.47	2.28	5.85	3.05	3.32	6.95	3.70	3.89	1.84	6.29	2.66	1.86
21日	6.45	2.47	4.69	6.51	2.95	6.88	3.48	2.83	1.37	6.29	1.93	4.37
22日	5.51	2.21	3.63	8.60	7.29	6.44	3.40	4.73	0.83	/	1.99	4.97
23日	6.31	2.85	3.83	5.79	3.27	6.44	3.75	4.57	2.31	3.78	3.13	5.69
24日	6.01	2.20	3.90	4.94	2.93	6.44	4.45	3.98	4.17	2.49	2.88	2.59
25日	5.77	2.62	4.35	6.91	4.38	6.74	3.68	3.32	3.62	1.51	3.04	3.85
26日	4.94	2.38	4.91	7.07	4.77	6.46	4.89	1.78	2.79	1.78	2.61	1.94
27日	3.89	2.73	4.57	6.01	3.28	4.61	4.73	1.15	2.81	1.41	3.43	1.88
28日	4.48	2.40	4.30	6.09	3.02	5.06	3.83	2.17	2.36	1.41	5.68	3.35
29日	3.36	/	4.53	5.75	1.87	3.99	4.28	2.71	2.70	1.41	4.46	3.88
30日	2.71	/	5.52	5.73	3.19	4.67	3.94	2.82	3.03	2.37	3.32	3.90
31日	2.01	/	6.84	/	4.13	/	4.79	3.51	/	3.03	/	/
月平均	4.59	2.98	4.11	5.37	3.94	5.70	4.36	3.08	3.07	2.60	2.38	2.51

由图1、图2及图3可以看出，气态总汞日均值、月均值、季度均值变化趋势基本一致。春季、夏季气态总汞浓度最高，分别为 $4.47 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $4.38 \text{ ng}/\text{m}^3$ ，明显高于秋季、冬季的 $2.68 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $3.36 \text{ ng}/\text{m}^3$ 。因此大连市气态总汞季节浓度高低

顺序为春季>夏季>冬季>秋季，与文献报道的康涅狄格州^[12]情况相近，但与青岛^[4]和三峡库区^[8]的监测结果不同。通常来说，人为干扰小的地区冬季大气汞浓度最高，夏季最低，而有人为排放源的地区则往往有相反的结果，例如青岛的排序为夏季>春季>冬季>秋季，即夏季最高。再加上其他因素的影响，所以不同地区大气中气态总汞的季节浓度均值往往呈现出不同的排序。从大连市气态总汞季节浓度高低顺序来看，并没有像青岛那样明显受到人为源的影响，分析原因是测点虽然处在市区，周围有医院、居民区、锅炉房及交通干道，但距离海边也只有1 000多米，且处于海的北边，夏季受到南海风的稀释作用较大，所以春季反而大于夏季。由于大连与青岛地形地貌、气候环境等都十分相似，因此其他季节的排序相同，也就是说气候、地理位置及人为源等多重影响导致大连这样的排序结果。

3.2.3 气态总汞最大值分布特征

根据图1及图2，2015年大连市气态总汞月均值最大的三个月分别是6月 $5.70 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、4月 $5.37 \text{ ng}/\text{m}^3$ 及1月 $4.59 \text{ ng}/\text{m}^3$ ，月均值最大值出现在夏季。2015年大连市气态总汞日均值最大的三天分别是4月22日 $8.60 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、6月8日 $8.31 \text{ ng}/\text{m}^3$ 及4月15日 $8.28 \text{ ng}/\text{m}^3$ ，日均值最大值出现在春季。相对于气态总汞的季节浓度均值，月均值与日均值时间跨度较小，受气候、人为源、自然源等影响的偶然因素明显增多，某个月份或某日均值出现较大值均有可能，但基本也是分布在春、夏、冬三个季节。

3.2.4 气态总汞不同季度小时分布特征

将每个季节的每天同一时间点的气态总汞小时均值再平均，得到不同季节每天不同时间点的

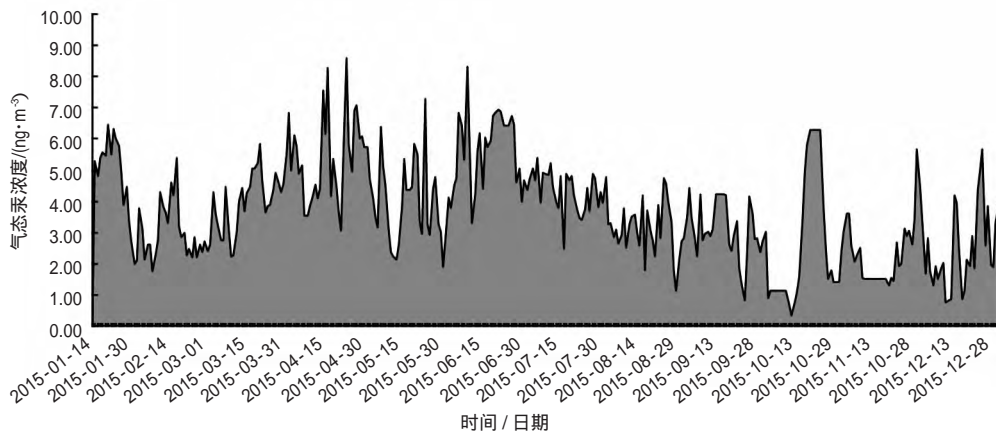


图1 2015年气态总汞日均值变化

气态总汞浓度,以这些浓度以及对应的时间作图,得到2015年气态总汞不同季度小时均值折线图,如图4。

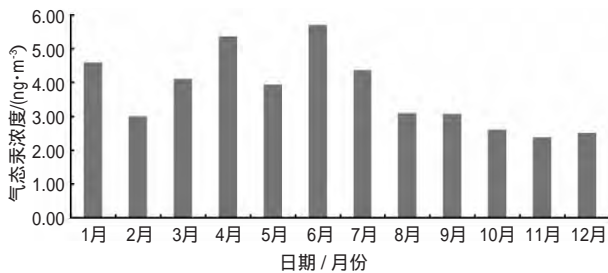


图2 2015年气态总汞月均值

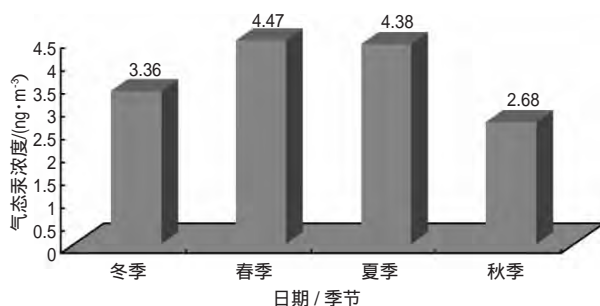


图3 2015年气态总汞季度均值

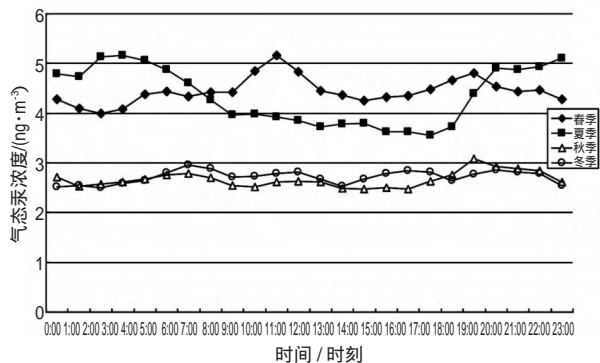


图4 2015年气态总汞不同季度小时均值

从图4中可以看出,大连市春季气态总汞浓度白天明显高于夜间,而夏季则白天明显低于夜间,秋季、冬季白天与夜间气态总汞浓度没有明显差别。夏季气态总汞浓度白天明显低于夜间,目前比较公认的解释是夜间出现的大气边界层能捕获大气汞,使气态总汞浓度升高,日出后大气热混合加剧,使边界层厚度增大,从而稀释了气态总汞浓度^[13]。大气中气态总汞日变化的影响因素很多,诸如气温、日照、人为因素等,所以根据目前查阅的文献看,不同地区不同季节几乎都呈现出不同的变化情况。

4 结论

大连市环境监测中心采用“超级站”中的大

气汞监测设备Lumex RA-915AM型测汞仪,对能较好的代表该城市污染水平的“星海三站”测点大气中的气态总汞进行了长达一年的连续监测,监测时间为2015年1月1日至2015年12月30日。

对监测数据进行汇总分析后,得到了大连市气态总汞年均值、气态总汞季节分布特征、气态总汞最大值分布特征、气态总汞不同季度小时分布特征等时间分布特征。概括如下:2015年大连市气态总汞年平均值为 3.72 ng/m^3 ,明显高于全球背景值 $1.5\sim 2.0 \text{ ng/m}^3$,比国外部分报导城市的气态总汞水平略高,但整体上要优于国内北京、长春、重庆、贵阳、桂林、青岛等已报导的一些城市的气态总汞水平;大连市气态总汞日均值、月均值、季度均值变化趋势基本一致,气态总汞季节浓度高低顺序为春季>夏季>冬季>秋季,与康涅狄格州情况相同,但与青岛和三峡库区的监测结果不同,气候、地理位置及人为源等多重影响导致大连这样的排序结果;2015年大连市气态总汞月均值最大值出现在夏季,日均值最大值出现在春季,相对于气态总汞的季节浓度均值,月均值与日均值时间跨度较小,受气候、人为源、自然源等影响的偶然因素明显增多;大连市春季气态总汞浓度白天明显高于夜间,而夏季则白天明显低于夜间,秋季、冬季白天与夜间气态总汞浓度没有明显差别。研究过程中对部分特征可能的原因进行了分析,对目前国内该方面的研究具有一定参考意义。

参考文献

- [1] 王少锋,冯新斌,仇广乐,等.大气汞的自然来源研究进展[J].地球与环境,2006,34(2):1-11.
- [2] 杨永奎,王定勇.大气汞的时空分布研究进展[J].四川环境,2006,25(6):91-95.
- [3] 靳永卿.汞的形态分析及汞环境污染的评价[D].西安:陕西师范大学,2007.
- [4] 张玉卿.青岛大气汞的分布特征及来源研究[D].青岛:中国海洋大学,2014.
- [5] 张玉卿,刘汝海,崔雪晴,等.青岛霾天气下大气汞的污染特征分析[J].中国环境科学,2014,34(8):1905-1911.
- [6] HUANG J, LIU CK, HUANG CS, et al. Atmospheric mercury pollution at an urban site in central Taiwan: mercury emission sources at ground level[J]. Chemosphere, 2012, 87(5): 579-585.
- [7] JIANG Y, CIZDZIEL JV, LU D. Temporal patterns of atmospheric mercury species in northern Mississippi during 2011-2012: Influence of sudden population swings[J]. Chemosphere, 2013, 93(9): 1694-1700.

(下转第84页)

CuO/CuFe₂O₄纳米复合材料对MB的降解循环图。催化剂一次使用后通过磁铁的作用进行回收,洗涤干燥后进行下一次使用。从图6a中可以观察到,随着Ag₃PO₄/CuO/CuFe₂O₄重复利用次数的增多,复合材料对MB的降解速率没有明显地降低,三次利用之后,催化降解MB的效率仍可达到85%左右。表明磁性回收的Ag₃PO₄/CuO/CuFe₂O₄纳米复合材料稳定性良好,可以重复用于水体中MB的降解。

4 结论

通过沉积法将Ag₃PO₄与水热法制备而得的CuFe₂O₄颗粒进行复合,成功制备并表征了Ag₃PO₄/CuO/CuFe₂O₄纳米复合材料,并利用该材料在可见光照射下降解水体中MB,得到结论如下:

(1) 实验所制备的Ag₃PO₄/CuO/CuFe₂O₄纳米复合材料形貌均一,颗粒直径为50~100 nm,相比于纯Ag₃PO₄,纳米复合材料具有更强的可见光响应,是一种更具潜力的可见光催化剂。

(2) Ag₃PO₄/CuO/CuFe₂O₄纳米复合材料在可见光照射下降解MB的催化反应过程中,最为重要的活性物种是O₂⁻, h⁺次之, OH·的作用可忽略。

(3) Ag₃PO₄/CuO/CuFe₂O₄纳米复合材料具备良好的磁性性能,降解完成后的催化剂可通过外加磁场的方法进行回收再利用,洗涤干燥后的催化剂循环利用三次之后仍然具有很高的催化活性。

参考文献

- [1] XIAO Y H, SONG X H, LIU Z, et al. Photocatalytic removal of ce-fazolin using Ag₃PO₄/BiOBr under visible light and optimization of parameters by response surface methodology[J]. *J Ind Eng Chem* 2017, 45: 248-256.
- [2] ZHAO Y, LIU J, LI J R, et al. Efficient removal of dye MB: Through the combined action of adsorption and photodegradation from NiFe₂O₄/Ag₃PO₄[J]. *J Alloys Compd* 2016, 664: 169-174.
- [3] GE M, CHEN Y Y, LIU M L, et al. Synthesis of magnetically separable Ag₃PO₄/ZnFe₂O₄ composite photocatalysts for dye degradation under visible LED light irradiation[J]. *J Environ Chem Eng* 2015, 3(4, Part A): 2809-2815.
- [4] WEI T, LI Y M, GAO S M, et al. Synthesis of Fe(III)-grafted Ag₃PO₄/Ag₃PO₄ nanoporous composites through redox reaction[J]. *Mater Lett* 2016, 18: 104-108.
- [5] BOTELHOG, SZCZANCOSKI J C, ANDRES J, et al. Experimental and Theoretical Study on the Structure, Optical Properties and Growth of Metallic Silver Nanostructures in Ag₃PO₄[J]. *J Phys Chem C* 2015, 119(11): 6293-6306.
- [6] BI Y P, OUYANG S X, JUMEZAWAN, et al. Facet Effect of Single-Crystalline Ag₃PO₄ Sub-microcrystals on Photocatalytic Properties[J]. *J Am Chem Soc* 2011, 133(17): 6490-6492.
- [7] TENG F, LIU Z L, ZHANG A, et al. Photocatalytic Performances of Ag₃PO₄ Poly-pods for Degradation of Dye Pollutant under Natural Indoor Weak Light Irradiation[J]. *Environ Sci Technol* 2015, 49(16): 9489-9494.
- [8] HUANG T F, WU J, ZHAO Z, et al. Synthesis and photocatalytic performance of CuO-CeO₂/Graphene Oxide[J]. *Mater Lett* 2016, 185: 503-506.
- [9] MENDOZA-MEDRANO M G, KOWALSKA E, LEHOUX A, et al. Surface Modification of TiO₂ with Ag Nanoparticles and CuO Nanoclusters for Application in Photocatalysis[J]. *J Phys Chem C* 2016, 120(9): 5143-5154.
- [10] 葛明. 可见光驱动Ag₃PO₄催化降解罗丹明B和甲基橙[J]. *催化学报* 2014, 35(8): 1410-1417.

(编辑 程俊)

[1] XIAO Y H, SONG X H, LIU Z, et al. Photocatalytic removal of ce-

(上接第 64 页)

- [8] 王永敏, 赵铮, 孙涛, 等. 三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量[J]. *环境科学* 2016(9): 3300-3307.
- [9] 徐玲玲, 赵金平, 徐亚, 等. 大气汞的来源及其浓度分布特征研究进展[J]. *环境污染与防治* 2011, 33(11): 82-88.
- [10] 严春梅, 梁英, 黄力, 等. 桂林市区大气汞的分布特征[J]. *桂林电子科技大学学报* 2015(2): 170-172.
- [11] 张刚, 王宁, 盛连喜, 等. 吉林省自东向西城乡连续空间大气汞分布特征研究[J]. *东北师大学报: 自然科学版* 2012, 44(3): 130-135.
- [12] MUNTHE J, WÄNGBERG I, JVERFELDT Å, et al. Distribution of atmospheric mercury species in Northern Europe: final results from the MOE project[J]. *Atmospheric Environment* 2003, 37(3): 9-20.
- [13] 李哲民. 大气汞污染的研究进展与监测方法[J]. *环境与可持续发展* 2012, 37(5): 24-30.

(编辑 程俊)