

上海崇明地区大气分形态汞污染特征

李舒^{1,2}, 高伟³, 王书肖^{1,2*}, 张磊¹, 李智坚¹, 王龙¹, 郝吉明^{1,2}

(1. 清华大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 2. 清华大学环境学院, 国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室, 北京 100084; 3. 上海市浦东新区气象局, 上海 200135)

摘要: 2014 年 3 月 ~ 2015 年 2 月对上海崇明东滩湿地公园的气态零价汞 (GEM)、活性气态汞 (RGM) 和颗粒态汞 (PBM) 分别进行了为期 1 a 的连续监测。GEM、RGM 和 PBM 的年平均浓度分别为 $(2.75 \pm 1.13) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(13.39 \pm 15.95) \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(21.89 \pm 40.42) \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 明显高于对应北半球背景值浓度。GEM 浓度在夏季最高 ($3.65 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 受自然源排放影响较大, 秋冬季较低, 受人为源排放影响较大; RGM 浓度在春季最高, 冬季最低, 主要受风速风向的影响; PBM 浓度在秋冬季节明显高于其他季节, 受秋冬季节较多的细颗粒物重污染过程的影响。GEM 和 PBM 浓度均夜间较高, 白天较低, 主要受空气气团混合作用影响。RGM 浓度在下午较高, 主要是由于 GEM 在下午的光氧化作用加强, 利于 RGM 的生成。GEM 和 PBM 浓度在偏西风向上浓度较高, 受上海、江苏等地人为源排放影响较大。RGM 浓度在东南风向上浓度明显高于其他方向, 这是因为 RGM 主要来源为人为排放, 其浓度受风速影响较大, 东南风向上平均风速较小, 持续的弱风及停滞的空气不利于 RGM 的扩散。

关键词: 大气分形态汞; 上海崇明; 季节变化; 日变化; 风向

中图分类号: X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2016)09-3290-10 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.2016.09.006

Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai

LI Shu^{1,2}, GAO Wei³, WANG Shu-xiao^{1,2*}, ZHANG Lei¹, LI Zhi-jian¹, WANG Long¹, HAO Ji-ming^{1,2}

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Sources and Control of Air Pollution Complex, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Pudong's Meteorological Bureau, Shanghai 200135, China)

Abstract: Continuous monitoring of gaseous elemental mercury (GEM), reactive gaseous mercury (RGM) and particulate mercury (PBM) was conducted in the Dongtan wetland park in Chongming Island, Shanghai from March 2014 to February 2015. The average concentrations of GEM, RGM, and PBM were $(2.75 \pm 1.13) \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, $(13.39 \pm 15.95) \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, and $(21.89 \pm 40.42) \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, higher than the background concentrations of Northern Hemisphere. The atmospheric mercury showed obvious seasonal variations, with the highest seasonal average GEM concentration in summer ($3.65 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), which was mainly influenced by natural sources, while lower GEM concentrations appeared in autumn and winter influenced mainly by anthropogenic sources. The concentration of RGM was highest in spring and lowest in winter, mainly influenced by the wind direction, while PBM showed higher concentrations in autumn and winter, when heavy fine particulate pollution episodes occurred frequently. The concentrations of GEM and PBM were generally elevated in nighttime and lower in daytime caused by the mixing condition of the air masses. Most of the high RGM concentration values occurred in the afternoon of all seasons due to the higher atmospheric oxidation. The concentrations of GEM and PBM were higher in the west wind due to the emission from anthropogenic sources in Shanghai, Jiangsu, etc. The RGM concentration in southeast wind was obviously higher than those in other wind directions. The RGM was mainly from the anthropogenic sources, and the smaller wind in the southeast direction was against the dispersion of RGM.

Key words: speciated atmospheric mercury; Chongming Island of Shanghai; seasonal variation; daily variation; wind direction

汞是一种高毒性的重金属,能进行长距离传输,是一种全球性污染物^[1]。汞能通过一些复杂的生物化学反应转化为甲基汞,并经食物链富集,危害人类的身体健康。汞的来源包括自然源和人为源,自然源包括火山、森林火灾、地热喷发、以及土壤和水表面的排放;人为源包括燃煤、有色金属冶炼、水泥生产和垃圾焚化等^[2,3]。大气汞的形态主要为 3 种:气态零价汞 (GEM)、活性气态汞 (RGM) 和颗粒态汞 (PBM)。GEM 占大气总汞的比例高于 90%,其在大气中停留的时间为 0.5 ~ 2 a, GEM 能进行长距

离的传输,进入全球性的循环过程^[4]。RGM 和 PBM 具有较高的反应活性和水溶解性,在大气中停留的时间通常为几个小时到几个星期,不具有长距离传输的特征。现有研究表明全球人为源排放的汞为每年 1 960 t^[5],东亚地区是全球人为源排放量最大的地区,占全球汞排放量的 54%^[6]。中国在 2010 年

收稿日期: 2016-03-18; 修订日期: 2016-04-25

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2013CB430003)

作者简介: 李舒 (1993 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气汞的监测, E-mail: lishu933@163.com

* 通讯联系人, E-mail: shxwang@tsinghua.edu.cn

向大气中排放汞量为 576 t, 占全球人为源排放的 39%^[6,7]. 大气汞的监测能有助于更好地认识环境中汞的特征, 评价汞污染状况. 然而目前在中国, 大气汞的监测, 尤其是分形态汞的监测, 相对缺乏. 以往研究对国内大气汞的监测主要集中在城市或者城郊地区, 在乡村或背景地区的监测较少且持续时间较短. 长江三角洲地区是中国人为源排放汞的三大区域之一^[8], 而以往的研究主要在城市地区, 缺乏沿海乡村地区大气分形态汞浓度的监测.

本研究的监测地点位于上海崇明地区的东滩湿地公园内, 属于沿海乡村地区. 本研究对崇明地区分形态的汞 (GEM、RGM 和 PBM)、其它污染物 (如 CO、PM_{2.5}) 以及部分气象参数进行了一年的连续在线监测, 以评价长江三角洲背景地区汞污染状况, 分析汞与其它污染物及气象条件的关系.

1 材料与方法

1.1 观测站点

本实验观测站点 (31°32′13″N, 121°58′04″E) 位于上海崇明岛最东端 (图 1). 崇明岛在上海市区的东北方向, 位于长江入海口, 是世界上最大的河口冲积岛, 全岛地势平坦. 崇明岛地处亚热带, 气候温和湿润, 夏季湿热, 盛行偏南风, 冬季干冷, 盛行偏北风, 属于典型的亚热带季风气候. 崇明岛年平均气温为 15.3℃, 月平均温度最低在 1 月 (2.8℃), 最高在 7 月 (27.5℃). 本研究站点位于上海崇明岛东滩湿地公园内, 采样点周围 1 km 内为湿地生态系统, 该湿地生态系统年均降水量为 1 100 mm 左右, 降水主要集中在 4~9 月, 湿地内植物主要为芦苇. 监测仪器放置于监测站的房屋内, 有良好的防潮防雨措施, 采样进气口位于房顶, 距离房顶的高度约为 1.4 m, 距离地面的高度约为 8 m, 有设置防雨罩. 一年中, 植物与水面距离地面高度不超过 2 m, 对监测没有影响. 本站点利用东滩湿地公园架设的电缆为仪器供电, 监测过程中未出现过断电现象. 实验人员每两周对监测系统进行一次维护.

本研究观测站点周围无居民居住点, 岛上无明显人为排放源, 站点到上海市中心的距离约为 50 km, 观测点所处的湿地是岛上最大的生态系统. 因此, 该站点对大气汞的观测结果反映了长江三角洲地区汞浓度的背景值, 这对于构建中国的大气汞监测网络具有重要意义. 同时, 由于崇明岛位于长江入海口的最北端, 长期连续的大气汞观测结果能反映出中国大陆东部向东海的汞输出量.

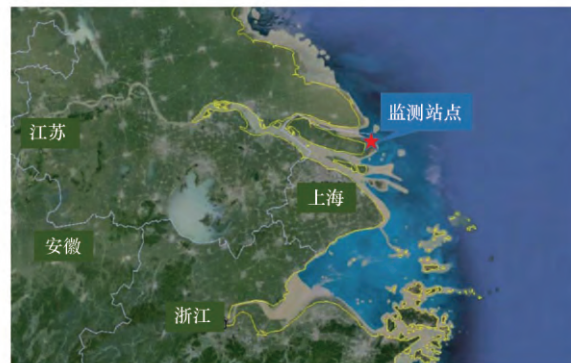


图 1 上海崇明监测站点位置示意

Fig. 1 Location of the Chongming monitoring station in Shanghai, China

1.2 大气汞观测方法和质量控制

观测实验的时间为 2014 年 3 月~2015 年 2 月, 观测设备为加拿大 Tekran 公司的 Tekran 2537X/1130/1135 分形态汞监测仪, 该系统能连续采样并分析 GEM、RGM 以及 PBM 的浓度. 仪器系统运行时, 开始以 10 L·min⁻¹ 的流量从大气中采样, 此时采样仪器整个内部的温度保持在 50℃, 气流依次经过 Tekran 1130、1135 及 2537X, 其中, 2537X 为汞浓度检测器, 1130 为 RGM 采样器, 1135 为 PBM 采样器. 在该过程中, RGM 吸附在 1130 仪器内部镀有氯化钾的环形石英扩散管上, PBM 由 1135 仪器内的石英膜采集. GEM 则以 1 L·min⁻¹ 的流量进入 2537X 进行浓度分析, 每 5 min 得到 1 次 GEM 浓度结果, 1 h 内得到 12 个浓度值. 1 h 后, 整套系统停止采样并进行热解析过程, 开始向仪器传输零气, 持续时间为 15 min. 接下来, 经过 5 min 的预热后, 1135 的石英膜和 1130 的石英扩散管分别加热到 800℃ 和 500℃, 并各自保持 15 min, 在这个过程中 PBM 及 RGM 转化为零价汞, 然后分别进入 2537X 进行浓度分析. 在加热过程结束后, 经过 10 min 左右, 整个装置通过仪器内部风扇转动冷却到 50℃, 与此同时, 系统产生零气对整个系统吹洗, 结束整个热解析过程. 整个采样及分析过程结束后, 再进行下一个过程, 如此循环往复. 整个采样及分析过程总时长为 2 h, 前 1 h 进行 GEM 的浓度测定以及 RGM 和 PBM 的采样, 后 1 h 进行 RGM 和 PBM 的浓度测定. 因此, 通过 1 个采样、分析流程, 可以得到 12 组 GEM 的 5 min 均值和 1 组 RGM 和 PBM 的小时均值, 所得数据均为前 1 h 的浓度值. 仪器每 25 h 自动校正一次, 需要大约 40 min, 因此, 1 d 中, 整个监测系统可以得到 11~12 组分形态汞的小时均值.

为保证实验数据的可靠性, 需定期对仪器进行

检查、维护和校准. Tekran 1130 的进气口玻璃器材、镀 KCl 扩散管和 Tekran 1135 的石英纤维过滤膜均每两周更换一次. Tekran 2537X 的校准包括仪器内部自动校准和外部注入汞源的手动校准. Tekran 2537X 仪器内部的自动校准为 25 h 一次,通过仪器内部汞源进行校准. 手动校准利用 Tekran 2505 生成含一定量汞的气体,再将该气体注射进 2537X 中测定和校准,每半年进行一次. Tekran 2505 利用特定温度(误差在 $\pm 0.001\text{ }^{\circ}\text{C}$)下汞的饱和蒸气压,得到高精度的含汞气体. 在该系统中, GEM 的最低检测下限为 $0.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,检测分辨率为 $0.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,RGM 和 PBM 的最低检测下限为 $0.5\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$,检测分辨率为 $0.1\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$.

1.3 气象参数和其它污染物的观测

在监测时段内,对崇明站点的 CO 、 O_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度进行了连续的监测,所用仪器分别为美国 Thermo 公司的 48i TEL 型 CO 分析仪和 49i 型 O_3 分析仪,以及德国 Grimm 公司的 180 型环境颗粒物分析仪. 对风向和风速的连续观测,所用仪器为芬兰 Vaisala 公司的 MAWS301 型多要素自动气象观测仪.

2 结果与讨论

2.1 崇明分形态汞浓度的总体特征

图 2(a) 为 GEM 浓度的时间序列分布,图 2(b) 为 RGM 和 PBM 浓度的时间序列分布,从中可以看出,从 2014 年 3 月持续到 2015 年 2 月,监测过程没有出现长时间的中断,3 种形态汞的浓度值具有长期连续分布的特征. 表 1 为 3 种形态汞浓度在各个季节的各项统计值, GEM、RGM 和 PBM 的年均浓度分别为 $(2.75 \pm 1.13)\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $(13.39 \pm 15.95)\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(21.89 \pm 40.42)\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$,最大浓度值分别为 $8.63\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $515.59\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $615.67\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, GEM 最低浓度为 $0.59\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,RGM 和 PBM 最低浓度值均低于检测限. 从各形态汞浓度的标准差可看出, GEM 浓度值的变化浮动较小,相对稳定,而 RGM 和 PBM 浓度值的浮动较大,较为不稳定. 上海崇明地区大气分形态汞的浓度值均高于北半球背景值浓度,尤其是 RGM 和 PBM 更为明显(北半球 GEM 背景值浓度: $1.5 \sim 1.7\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$; 北半球 RGM 和 PBM 背景值浓度: $1 \sim 5\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)^[9-11],表明上海崇明地区受到了一定程度的人为排放源污染.

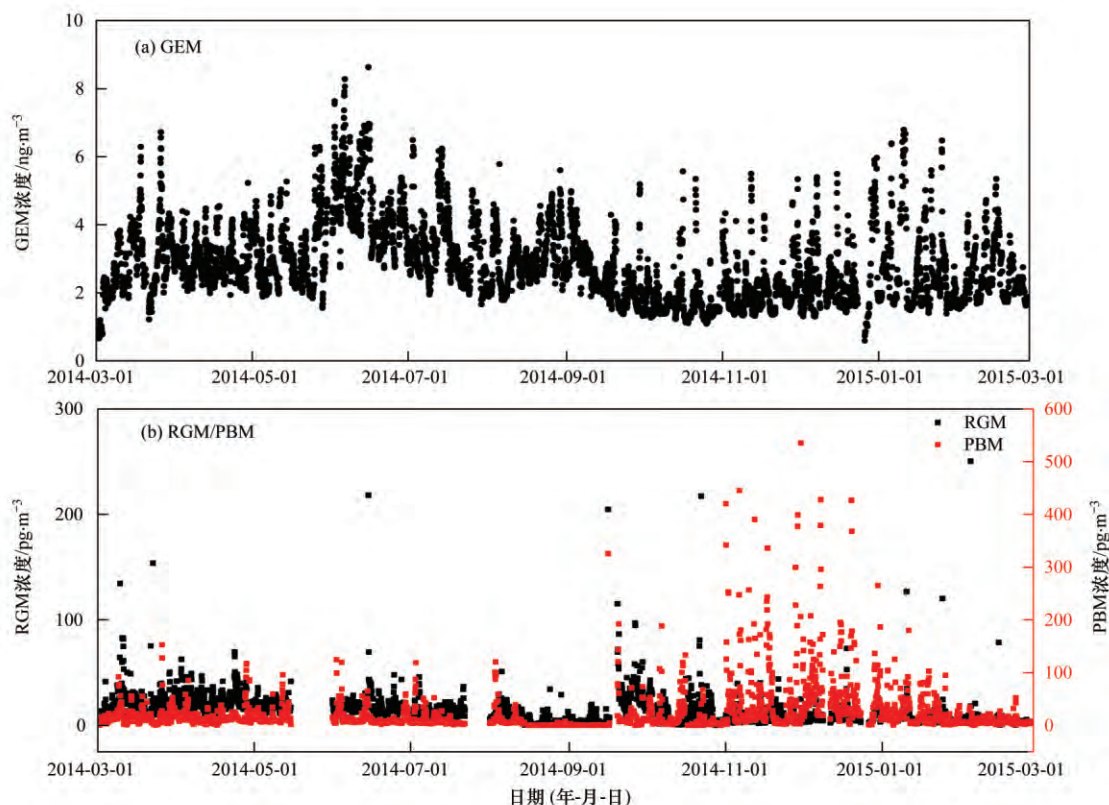


图 2 分形态汞小时均值时间序列

Fig. 2 Time series of hourly speciated atmospheric mercury averages throughout the measurement period

表 1 崇明分形态汞浓度汇总数据统计

Table 1 Statistics of the overall monitoring data for the GEM, RGM and PBM at Chongming in all seasons						
季节	项目	平均值	最小值	最大值	中值	标准偏差
春	GEM/ng•m ⁻³	2.95	0.66	6.72	2.82	0.89
	RGM/pg•m ⁻³	21.94	3.44	153.8	20.13	11.89
	PBM/pg•m ⁻³	15.73	0.5	152.68	11.77	15.31
夏	GEM/pg•m ⁻³	3.65	1.66	8.63	3.44	1.18
	RGM/pg•m ⁻³	12.46	0.06	218.11	11.79	10.45
	PBM/pg•m ⁻³	11.76	< MDL	124.52	6.83	15.64
秋	GEM/ng•m ⁻³	2.05	1.09	5.57	1.87	0.74
	RGM/pg•m ⁻³	12.17	< MDL	515.6	5.97	23.13
	PBM/pg•m ⁻³	30	< MDL	615.67	9.31	61.83
冬	GEM/ng•m ⁻³	2.48	0.59	6.79	2.18	1
	RGM/pg•m ⁻³	7.69	0.2	250.44	6.09	11.05
	PBM/pg•m ⁻³	29.27	0.29	427.92	12.29	44.65
总	GEM/ng•m ⁻³	2.75	0.59	8.63	2.5	1.13
	RGM/pg•m ⁻³	13.39	< MDL	515.6	10.14	15.95
	PBM/pg•m ⁻³	21.89	< MDL	615.67	9.49	40.42

表 2 为国内外部分监测站点的分形态汞浓度。跟国内偏远地区站点相比,崇明地区的总汞浓度低于贡嘎山和鼎湖山地区,与广东南岭相当,高于长白山和瓦里关地区。贡嘎山较高的 TGM 浓度(总汞浓度)主要由于其受当地炼锌和燃煤活动的影响较大,而长白山和瓦里关受长距离传输和区域传输的影响较大,崇明地区的 RGM 和 PBM 浓度与瓦里关相当。崇明地区的 GEM 浓度略高于同为沿海乡村站点的成山头 and 五指山,成山头较低的 GEM 浓度受中国东海及东亚大陆地区较清洁气流影响较大,而

五指山地区未受到明显的汞污染,其 TGM 含量与全球大气汞背景值相当。另一国内沿海乡村站点万顷沙地区冬季 TGM 的浓度明显高于崇明地区,主要由于其其在冬季受中国西南地区和本地人为源排放的影响。崇明地区 TGM 浓度明显低于国内部分城市(厦门、贵阳、重庆、广州、南京等)等站点。城市站点汞浓度受本地燃煤电厂和水泥厂等人为源排放的影响占主导,而崇明地区的汞浓度受人为源排放、自然源排放和气象条件共同的影响。跟东亚其他国家部分站点相比,崇明地区各形态汞浓度在春季较日

表 2 国内外部分监测站点各形态汞浓度比较¹⁾

Table 2 Comparison of speciated atmospheric mercury concentrations in Chongming and other monitoring sites							
地点	地区类型	气候类型	时间(年-月)	TGM/GEM /ng•m ⁻³	RGM /pg•m ⁻³	PBM /pg•m ⁻³	文献
崇明	乡村(沿海)	亚热带季风气候	2014-03 ~ 2015-02	2.75 ± 1.13	13.39 ± 15.95	21.89 ± 40.42	本研究
长白山	偏远地区	温带大陆性山地气候	2008-10 ~ 2010-10	1.60 ± 0.52			[12]
贡嘎山	偏远地区	亚热带高原气候	2005-05 ~ 2006-06	3.98			[13]
瓦里关	偏远地区	高原大陆性气候	2007-09 ~ 2008-09	1.98 ± 0.98	7.40 ± 4.80	19.40 ± 18.10	[14]
成山头	乡村(沿海)	温带季风气候	2007-07、2007-10	2.31 ± 0.74			[15]
万顷沙	乡村(沿海)	南亚热带季风性气候	2008-11 ~ 2008-12	2.94 ± 2.02			[16]
五指山	乡村(沿海)	热带季风气候	2011-05 ~ 2012-05	1.58 ± 0.71			[17]
广东南岭	乡村(内陆)	亚热带季风气候	2012-06 ~ 2013-05	2.56 ± 0.93			[18]
鼎湖山	乡村(内陆)	南亚热带季风湿润性气候	2009-10 ~ 2010-04	5.54 ± 2.89			[19]
厦门	城市	亚热带季风性气候	2012-03 ~ 2013-02	3.5	61.05	174.41	[20]
贵阳	城市	亚热带季风性湿润气候	2009-08 ~ 2009-12	9.72 ± 10.2	35.7 ± 43.9	368 ± 676	[21]
重庆	城市	亚热带季风性湿润气候	2006-08 ~ 2007-09	6.74 ± 0.37			[22]
上海浦东	城市	亚热带季风气候	2009-08 ~ 2009-09	2.7 ± 1.7			[23]
广州	城市	南亚热带季风气候	2010-11 ~ 2011-10	4.6 ± 1.36			[24]
南京	城市	亚热带季风气候	2011-01 ~ 2011-12	7.9 ± 7			[25]
日本边户岬	偏远地区	亚热带海洋性气候	2004-03 ~ 2004-05	2.04 ± 0.38	4.50 ± 5.40	3.00 ± 2.50	[26]
韩国济州岛	偏远地区	亚热带季风气候	2006-05 ~ 2007-05	3.85 ± 1.68			[27]

1) 按受人为活动影响强度及地理位置依次划分为各站点地区类型:城市、乡村、偏远地区

本边户岬地区高,而 TGM 浓度明显低于韩国济州岛地区,该地区较高的汞浓度主要受中国、韩国工业及日本火山活动的影响.

2.2 崇明分形态汞浓度的月变化特征

图 3 为崇明地区在监测时段内 GEM、RGM、PBM 浓度的月均值变化,各形态汞浓度表现出了明显的季节特征. GEM 的浓度在秋季最低,而在春、冬季浓度稍高,这与中国其他部分地区的结果类似^[13,14]. 不同的是,崇明 GEM 浓度在夏季高于其他

3 个季节,这与南京城市的监测结果相似^[23]. 从图 4 可看出,崇明站春季、夏季、秋季、冬季 GEM 和 CO 的相关系数分别为 0.71、0.43、0.77 和 0.82,相关系数大意味着同源汞排放源的贡献率大(如工业燃煤,民用煤燃烧,水泥生产和钢铁生产等). 春、秋、冬季 GEM 和 CO 的相关系数均较高,夏季的相关性明显低于其他季节,表明夏季崇明 GEM 受人为排放源影响最小. 趋势线的斜率代表 GEM/CO 比值,研究表明燃煤电厂、工业锅炉和民用锅炉的

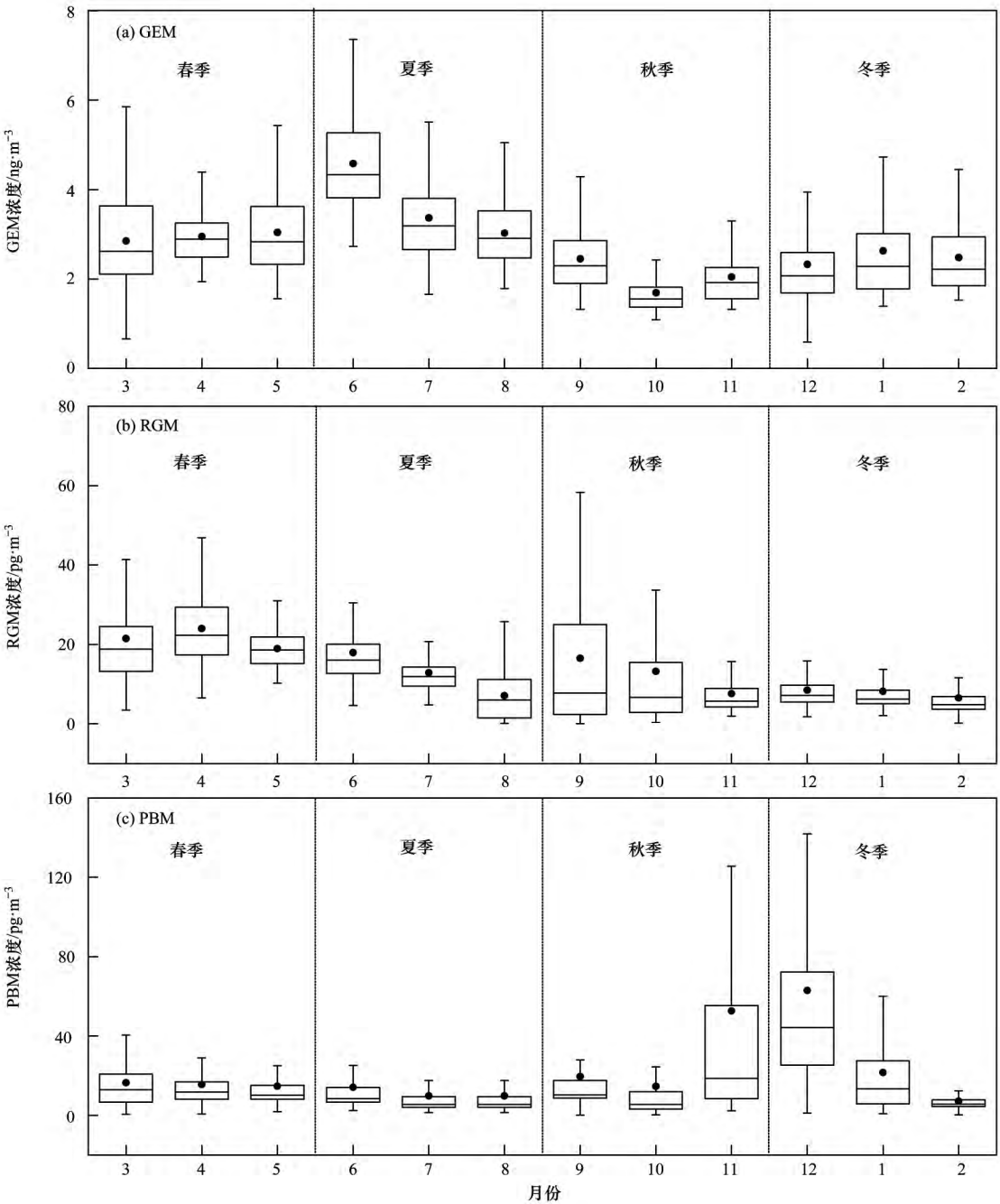


图 3 监测时段内 GEM、RGM 和 PBM 月均值浓度

Fig. 3 Monthly mean concentrations of GEM, RGM and PBM throughout the measurement period

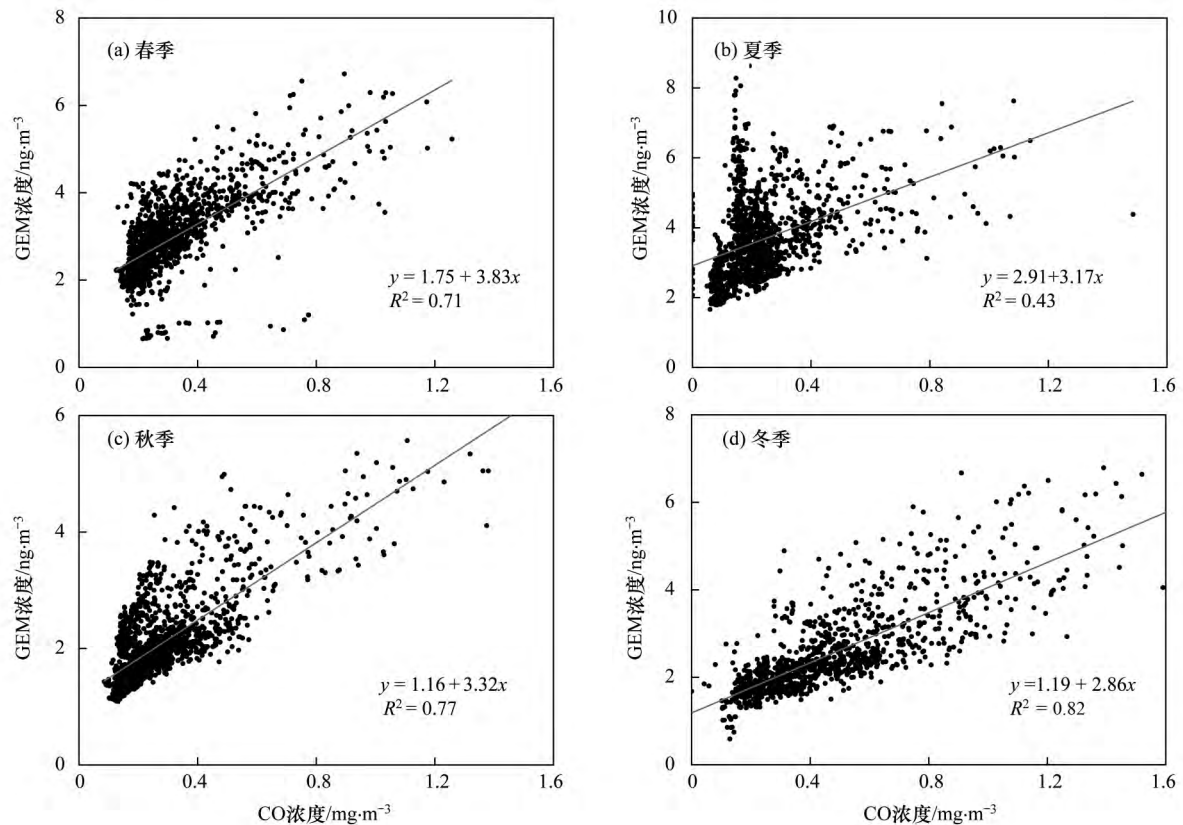


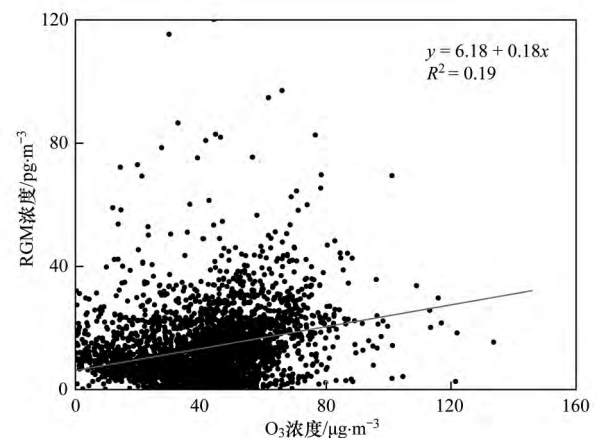
图4 不同季节 GEM 和 CO 的相关性

Fig. 4 Correlation between CO concentration and GEM concentration during the four seasons

Hg/CO 比值分别为 25.2、2.9 和 0.4^[6,28], 民用锅炉和生物质燃烧等不完全燃烧过程会导致较低的 Hg/CO 比值, 而崇明春、夏、秋、冬季 GEM/CO 比值分别为 3.87、3.17、3.32 和 2.86。由此可见, 崇明 GEM 浓度主要受工业锅炉排放的影响, 冬季较低的 GEM/CO 比值可能是因为崇明在冬季盛行偏北风, 苏北方向因采暖使用较多的民用燃煤锅炉, 对崇明造成了一定影响。同时, 趋势线的截距能反映背景自然源排放的 GEM 量, 夏季的截距明显高于其他季节, 甚至为秋季的 2 倍多, 表明崇明站夏季受自然源排放影响较大。Shetty 等^[29]的研究表明在东亚, 夏季的自然源排放量比人为源排放量大 1.8 倍, 同时, 夏季的自然源排放量为冬季的 10 倍以上。崇明观测站地处海边的湿地生态系统中, 受海洋及湿地两类自然源排放的影响较大。以往研究表明, 海洋与湿地生态系统在夏季由于较强的光照和较高的温度, 使得 GEM 的排放量较高^[30,31]。在冬季, GEM 浓度相对秋季开始有所回升, 主要考虑为冬季崇明地区盛行偏北风, 苏北方向因采暖, 对崇明造成了一定影响。由此可见, 崇明地区 GEM 浓度在夏季受自然源排放影响较大, 而在秋冬季节主要受人为源排放

影响控制。

崇明地区 RGM 的浓度在春季最高, 秋季和夏季稍低, 最低在冬季, 这与国内厦门、贡嘎山等地的结果相似^[13,20]。由于 RGM 在大气中停留的时间较短, 区域污染源及长距离传输对 RGM 浓度的影响较小, 受本地源影响较大。从图 5 可以看出, 崇明 RGM 和 O₃ 相关性较弱, 表明二次生成过程对 RGM 的贡献较小, 结合后面 RGM 的风向风速浓度图分析表明, 崇明

图5 RGM 和 O₃ 的相关性Fig. 5 Correlation between RGM concentration and O₃ concentration

RGM 浓度主要受风速的影响. 崇明站在春夏季以东南风为主, 导致上海本地源对崇明的贡献增大, 且东南方向上风速较小, 本地源排放的 RGM 来不及扩散, 从而提高了 RGM 的浓度. 此外, 在温度较低时, RGM 更易附着转变为颗粒态汞, 因而 RGM 浓度在冬季下降较多^[1], 在冬季达到最低值.

崇明地区 PBM 浓度的月均值变化跟 GEM 和 RGM 均有不同, PBM 浓度在秋冬季节明显高于其他月份, 而在夏季最低. 12 月 PBM 浓度的月均值最高 ($62.93 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$), 7 月浓度最低 ($9.82 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$). 崇明地区 PBM 浓度的月均值在 11 月和 12 月急剧升高, 且出现了较多高浓度值, 如 11 月 11 日 ~ 11 月 12 日的重污染过程, PBM 浓度从 $25.23 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 上升到 $615.67 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$; 12 月 7 日 ~ 12 月 8 日的重污染过程, PBM 浓度从 $60.67 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 上升到

$427.92 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ [图 2(b)]. 图 6 为 PBM 与 $\text{PM}_{2.5}$ 相关性分析, 从中可知, 在整个监测时段内, PBM 与 $\text{PM}_{2.5}$ 相关系数为 0.65, PBM/ $\text{PM}_{2.5}$ 比值为 0.85×10^{-6} , 而在 11 月和 12 月, PBM 与 $\text{PM}_{2.5}$ 相关系数为 0.80, PBM/ $\text{PM}_{2.5}$ 比值为 1.83×10^{-6} , 显著高于整年的平均水平. 重污染过程中, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度急剧上升, 为挥发及半挥发气态汞提供更多的附着空间, 从而显著增加 PBM 的浓度^[32]. 同时, 重污染天气频繁出现逆温气象条件, 不利于污染扩散, 也会导致 PBM 不断累积, 浓度升高. 此外, 秋冬季节中 PBM 的平均浓度以及重污染天气时 PBM 浓度的升高程度均高于春夏季, 这可能是因为温度的升高不仅能加速汞的干、湿沉降, 减少汞在颗粒物表面的附着, 还能提升大气混合层高度, 使得 PBM 浓度降低^[33].

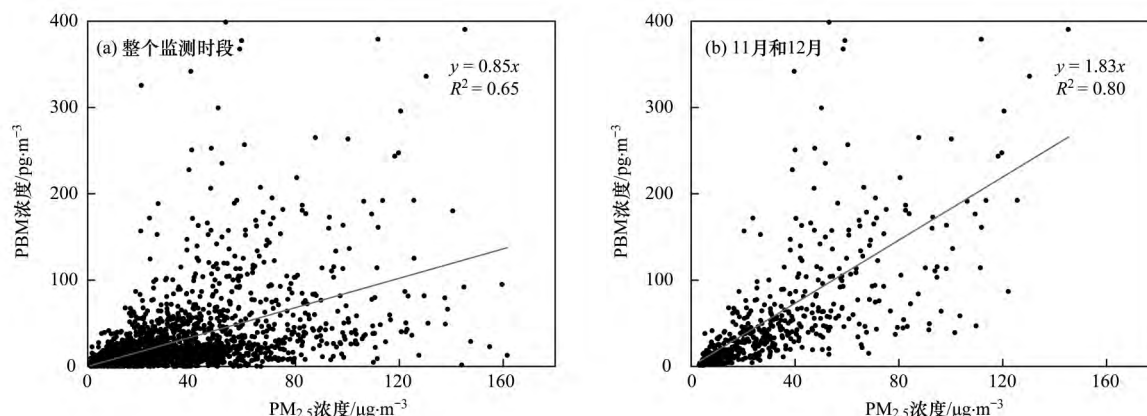


图 6 PBM 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的相关性

Fig. 6 Correlations between PBM concentration and $\text{PM}_{2.5}$ concentration

2.3 崇明分形态汞浓度的日变化特征

图 7 为崇明地区分季节的 GEM、RGM 和 PBM 浓度的日变化特征. GEM 在 4 个季节均呈现相同的特征, 即 GEM 浓度在下午 (14:00 ~ 16:00) 最低, 之后开始上升, 在早上达到最高值, 随后开始下降. 由于夜间逆温层的作用, 高空 GEM 在夜间向下混合, 从而使得 GEM 浓度在夜间持续上升^[34], 而在白天太阳的辐射作用能减弱沉降汞向 GEM 转化的过程^[1], 同时促进 GEM 的氧化作用, 降低白天 GEM 浓度. 夏、秋季的 GEM 浓度在 05:00 ~ 06:00 达到最高值, 而春、冬季 GEM 浓度在 08:00 ~ 09:00 达到最高值, 这主要与日出时间和太阳辐射强度的差异有关 [图 7(a)]. 崇明的 GEM 浓度日变化特征与同为沿海乡村的成山头相近^[35], 在日出时间在早上达到最高值, 而在下午达到最低值. RGM 在 4 个季节的日变化特征表现一致, 均在 14:00 ~ 16:00 达到

最高值, 主要原因在于此时太阳辐射强度高, 利于 GEM 转化为 RGM 的光氧化作用. PBM 的日变化特征跟 GEM 类似, 日落后开始上升, 在凌晨 03:00 ~ 05:00 达到最高值, 随后开始下降. 有研究表明, 大气边界层高度在夜间较低, 而在白天, 由于太阳辐射的增强, 地表温度逐渐升高, 边界层高度将逐渐抬升到最大值, 而后随着日落, 边界层高度缓慢降低到夜间水平^[35,36]. 在夜间, 高度降低的边界层导致了 PBM 的富集, 而在白天, 较强的热混合作用会促使 PBM 浓度的降低^[37]. 在秋冬季节, PBM 受区域污染源的影响更大, 从而使得 PBM 在夜间的富集作用更为显著, 达到较高的浓度.

2.4 崇明大气汞浓度与风向风速关系分析

图 8 为崇明地区的风向风速以及大气各形态汞的风向浓度图. 从图 8(a) 可以看出, 崇明地区全年的主导风向为西北风及南风, 高风速 (大于 4

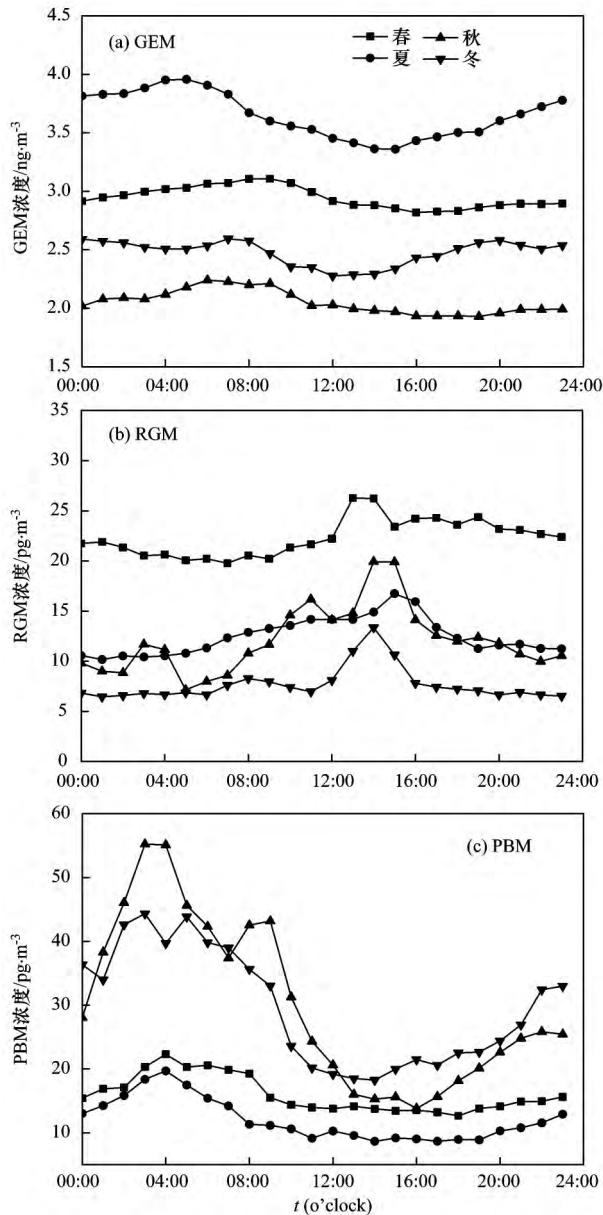


图7 监测时段内 GEM、RGM 和 PBM 浓度的日变化趋势

Fig. 7 Daily variation of GEM, RGM and PBM concentration during the sampling periods

$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) 所占频率为 57%。从 GEM 的风向浓度可以看出, GEM 浓度在不同风向的浓度特征具有显著差异。GEM 浓度在偏西及西南风向上浓度偏高, 分别达到 $4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $3.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 该风向上的江苏、浙江和上海等地区具有较多的人为汞排放源, 高浓度的汞污染气团增加了崇明地区 GEM 的浓度。RGM 在偏东及东南风向上的浓度高于其他地区, 主要原因是该方向上平均风速较小, 持续的弱风及停滞的空气不利于 RGM 的扩散及沉降, 从而导致 RGM 浓度偏高。从 RGM 浓度与 O_3 浓度关系可以看出, RGM 来源主要为一次排放作用, 浓度受风速的影响

较大。PBM 风向浓度图表现出了跟 GEM 相似的特征, 即在偏西方向上浓度显著高于其他方向, 主要受来自上海、江苏等地区人为源排放的影响。

3 结论

(1) 上海崇明地区 GEM、RGM 和 PBM 的年均浓度分别为 $2.75 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $13.39 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $21.89 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 明显高于对应的北半球背景值浓度, 表明崇明受到一定程度的区域人为排放源的影响。

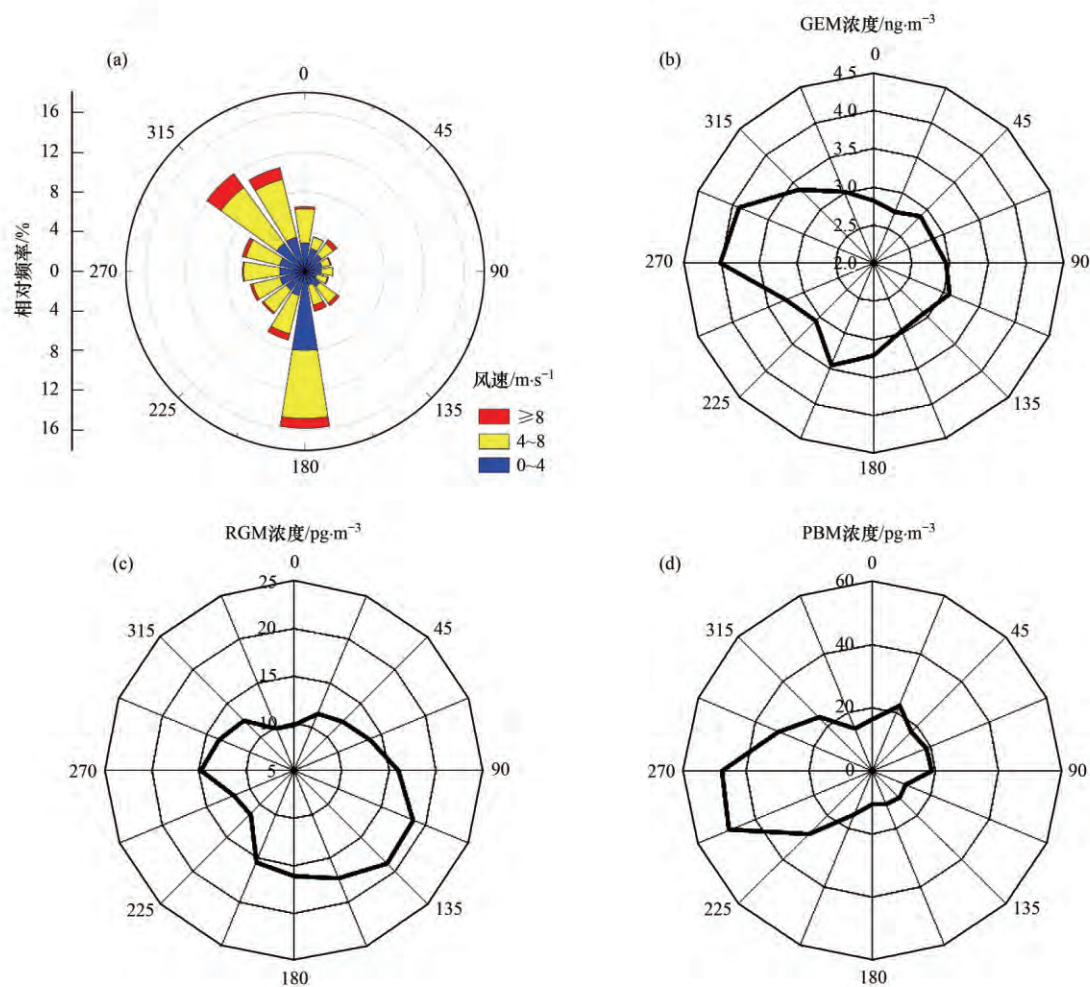
(2) GEM 浓度在夏季最高, 其次是春季和冬季, 最低在秋季; RGM 浓度在春季最高, 秋季和夏季稍低, 最低在冬季; PBM 浓度在秋冬季节明显高于其他季节。

(3) GEM 和 PBM 浓度的日变化特征相似, 各季节主要表现在下午 14:00 ~ 16:00 最低, 而在早上 03:00 ~ 06:00 达到最高值。RGM 在各个季节的日变化特征相似, 均在 14:00 ~ 16:00 达到最高值。

(4) GEM 和 PBM 浓度在偏西风向上浓度偏高, RGM 在东南风向的浓度明显高于其他风向。

参考文献:

- [1] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury—an overview [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 809–822.
- [2] Kim S H, Han Y J, Holsen T M, *et al.* Characteristics of atmospheric speciated mercury concentrations (TGM, Hg(II) and Hg(p)) in Seoul, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(20): 3267–3274.
- [3] Pacyna E G, Pacyna J M, Sundseth K, *et al.* Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020 [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(20): 2487–2499.
- [4] Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), United Nations Environment Programme (UNEP). Technical background report for the global mercury assessment, 2013 [R]. Geneva, Switzerland: AMAP/UNEP, 2013.
- [5] Pacyna E G, Pacyna J M, Sundseth K, *et al.* Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020 [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(20): 2487–2499.
- [6] Wu Y, Wang S X, Streets D G, *et al.* Trends in anthropogenic mercury emissions in China from 1995 to 2003 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5312–5318.
- [7] Wang L, Wang S X, Zhang L, *et al.* Source apportionment of atmospheric mercury pollution in China using the GEOS-Chem model [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 190: 166–175.
- [8] Streets D G, Hao J M, Wu Y, *et al.* Anthropogenic mercury emissions in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(40): 7789–7806.
- [9] Kim K H, Ebinghaus R, Schroeder W H, *et al.* Atmospheric mercury concentrations from several observatory sites in the Northern Hemisphere [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*,



(a) 风向风速频率; (b) GEM 风向浓度; (c) RGM 风向浓度; (d) PBM 风向浓度
图 8 风向风速频率和大气分形态汞风向浓度

Fig. 8 Roses of wind direction frequency and average Hg concentrations

- 2005, 50(1): 1-24.
- [10] Lynam M M, Keeler G J. Automated speciated mercury measurements in Michigan [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(23): 9253-9262.
 - [11] Poissant L, Pilote M, Beauvais C, et al. A year of continuous measurements of three atmospheric mercury species (GEM, RGM and Hg_p) in southern Québec, Canada [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(7): 1275-1287.
 - [12] Fu X W, Feng X, Shang L H, et al. Two years of measurements of atmospheric total gaseous mercury (TGM) at a remote site in Mt. Changbai area, Northeastern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(9): 4215-4226.
 - [13] Fu X W, Feng X B, Zhu W Z, et al. Total gaseous mercury concentrations in ambient air in the eastern slope of Mt. Gongga, South-Eastern fringe of the Tibetan plateau, China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(5): 970-979.
 - [14] Fu X W, Feng X, Liang P, et al. Temporal trend and sources of speciated atmospheric mercury at Waliguan GAW station, Northwestern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(4): 1951-1964.
 - [15] Ci Z J, Zhang X S, Wang Z W, et al. Atmospheric gaseous elemental mercury (GEM) over a coastal/rural site downwind of East China: temporal variation and long-range transport [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(15): 2480-2487.
 - [16] Li Z, Xia C H, Wang X M, et al. Total gaseous mercury in Pearl River Delta region, China during 2008 winter period [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(4): 834-838.
 - [17] 雷育涛, 刘明, 陈来国, 等. 海南五指山大气气态总汞含量变化特征 [J]. 环境科学, 2015, 36(3): 817-823.
 - [18] 高志强, 刘明, 陈来国, 等. 广东南岭大气背景点气态元素汞含量变化特征 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(2): 342-348.
 - [19] 刘明, 陈来国, 范瑞芳, 等. 鼎湖山大气气态总汞含量和变化特征的初步研究 [J]. 环境科学学报, 2012, 32(4): 932-939.
 - [20] Xu L L, Chen J S, Yang L M, et al. Characteristics and sources of atmospheric mercury speciation in a coastal city, Xiamen, China [J]. Chemosphere, 2015, 119: 530-539.
 - [21] Fu X W, Feng X B, Qiu G L, et al. Speciated atmospheric mercury and its potential source in Guiyang, China [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(25): 4205-4212.
 - [22] Yang Y K, Chen H, Wang D Y. Spatial and temporal

- distribution of gaseous elemental mercury in Chongqing, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, **156**(1-4): 479-489.
- [23] Friedli H R, Arellano Jr A F, Geng F, *et al.* Measurements of atmospheric mercury in Shanghai during September 2009 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, **11**(8): 3781-3788.
- [24] Chen L G, Liu M, Xu Z C, *et al.* Variation trends and influencing factors of total gaseous mercury in the Pearl River Delta—A highly industrialised region in South China influenced by seasonal monsoons [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 757-766.
- [25] Zhu J, Wang T, Talbot R, *et al.* Characteristics of atmospheric Total Gaseous Mercury (TGM) observed in urban Nanjing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, **12**(24): 12103-12118.
- [26] Chand D, Jaffe D, Prestbo E, *et al.* Reactive and particulate mercury in the Asian marine boundary layer [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(34): 7988-7996.
- [27] Nguyen H T, Kim M Y, Kim K H. The influence of long-range transport on atmospheric mercury on Jeju Island, Korea [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(6): 1295-1307.
- [28] 王丽涛, 张强, 郝吉明, 等. 中国大陆 CO 人为源排放清单 [J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(12): 1580-1585.
- [29] Shetty S K, Lin C J, Streets D G, *et al.* Model estimate of mercury emission from natural sources in East Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(37): 8674-8685.
- [30] 慈志佳. 黄海区域大气汞及其海气交换研究. [D]. 北京: 中国科学院生态研究中心, 2011.
- [31] Lindberg S E, Dong W J, Meyers T. Transpiration of gaseous elemental mercury through vegetation in a subtropical wetland in Florida [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(33): 5207-5219.
- [32] Zhang L, Wang S X, Wang L, *et al.* Atmospheric mercury concentration and chemical speciation at a rural site in Beijing, China: implications of mercury emission sources [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, **13**(20): 10505-10516.
- [33] 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.
- [34] Stamenkovic J, Lyman S, Gustin M S. Seasonal and diel variation of atmospheric mercury concentrations in the Reno (Nevada, USA) airshed [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(31): 6662-6672.
- [35] 姜杰. 南京上空大气边界层以及气溶胶的激光雷达遥感研究 [D]. 南京: 南京信息工程大学, 2013.
- [36] 涂静, 张苏平, 程相坤, 等. 黄东海大气边界层高度时空变化特征 [J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2012, **42**(4): 7-18.
- [37] 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.