

# 郑州市大气中气态元素汞的浓度及分布特征研究

马永鹏<sup>1</sup>, 母佰龙<sup>1</sup>, 袁东丽<sup>1</sup>, 田娟娟<sup>1</sup>, 张宏忠<sup>1</sup>, 何争光<sup>2</sup>

(1. 郑州轻工业学院, 材料与化学工程学院, 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学, 水利与环境学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**2015—2016年在郑州市8个行政区布设80个采样点, 监测分析气态元素汞(GEM)浓度分布特征。结果表明, 郑州市GEM小时平均质量浓度范围为 $2.50 \text{ ng/m}^3 \sim 17.4 \text{ ng/m}^3$ , 平均值为 $(8.91 \pm 1.68) \text{ ng/m}^3$ ; 日间GEM浓度高于夜间, 12:00—15:00达到最高值, 早晨降至最低值; 四季GEM平均浓度由高到低为冬季>春季>秋季>夏季; 8个行政区的GEM平均浓度由高到低为金水区>郑东新区>经开区>高新区>管城回族区>惠济区>中原区>二七区; 不同功能区GEM平均浓度由高到低为工业区>交通区>商业区>高教区>行政区>住宅区。

**关键词:**气态元素汞; 季节变化; 日变化; 空间分布; 郑州

中图分类号: X511

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2019)02-0026-04

## Distribution Characteristics of Gaseous Elemental Mercury in Zhengzhou

MA Yong-peng<sup>1</sup>, MU Bai-long<sup>1</sup>, YUAN Dong-li<sup>1</sup>, TIAN Juan-juan<sup>1</sup>, ZHANG Hong-zhong<sup>1</sup>, HE Zheng-guang<sup>2</sup>

(1. Henan Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450001, China; 2. School of Water Conservancy & Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450001, China)

**Abstract:** 80 sampling sites were set in eight districts of Zhengzhou for analyzing the distribution of gaseous elemental mercury (GEM) concentration from 2015 to 2016. Results showed that the hourly average of GEM concentrations in Zhengzhou were between  $2.50 \text{ ng/m}^3$  and  $17.4 \text{ ng/m}^3$ , the mean concentration was  $(8.91 \pm 1.68) \text{ ng/m}^3$ . The GEM concentration in daytime was higher than that at night, the peak hours were through 12:00 to 15:00, the minimum appeared in the morning. The GEM mean concentration in the four seasons was sorted from highest to lowest as winter > spring > fall > summer, while in the 8 districts, it was sorted as Jinshui district > Zhengdong new district > national economic and technological development zone > national hi-tech industrial development zone > Guancheng district > Huiji district > Zhongyuan district > Erqi district. In different functional zone, the mean concentration was sorted as industrial area > traffic area > commercial area > higher education area > administrative area > residential area.

**Key words:** Gaseous elemental mercury; Seasonal variation; Diurnal variation; Spatial distribution; Zhengzhou

自日本水俣病事件以来, 气态元素汞(GEM)的高生物累积性和高毒性引起了全球的关注<sup>[1-2]</sup>。2013年10月10日, 在日本熊本市签署了“水俣公约”, 这意味着控制汞排放愈发重要和紧迫<sup>[3]</sup>。排放到大气中的汞(Hg)有多种形态, 其中GEM是主要形式。由于GEM的高挥发性和化学稳定性, 其大气寿命周期为 $0.5 \text{ a} \sim 2 \text{ a}$ <sup>[4]</sup>。GEM浓度监测虽然已在亚洲、欧洲和北美等城市、农村和偏远地区

甚至大西洋地区的不同地点进行<sup>[5-8]</sup>, 但是全球各地监测站点分布不均匀<sup>[9]</sup>。

收稿日期: 2018-03-16; 修订日期: 2019-01-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51508525); 河南省科技开发合作基金资助项目(16210616616); 郑州轻工业学院博士科研启动基金资助项目(2015BSJJ001); 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心开放基金资助项目(XTCX-003)

作者简介: 马永鹏(1984—), 男, 河南新密人, 讲师, 博士研究生, 从事大气污染控制方向的研究。

目前,中国是世界上汞排放量最高的国家之一<sup>[10-11]</sup>。有色金属冶炼和燃煤电厂导致城市GEM增加<sup>[12]</sup>。然而,在中国中部平原地区城市环境中GEM的分布状况依然未知。研究大气中汞现状的地区和全球模型包括酸沉降和氧化剂模型(ADOM)、社区多尺度空气质量(CMAQ)-Hg模型及硫运输和沉积模型(STEM)-Hg,被用于评估东亚汞的现状和迁移。然而,使用这些模型计算的GEM浓度值略低于现场监测数据<sup>[13-14]</sup>。因此,现场监测城市GEM浓度可以更好地反映其污染程度。已有研究报道了中国城市的GEM浓度,如北京冬季GEM质量浓度为 $6\text{ ng/m}^3 \sim 12\text{ ng/m}^3$ <sup>[15]</sup>。重庆为 $7.4\text{ ng/m}^3 \sim 29.6\text{ ng/m}^3$ <sup>[16]</sup>,贵阳为 $5\text{ ng/m}^3 \sim 15\text{ ng/m}^3$ <sup>[5]</sup>。今于2015—2016年对郑州市8个行政区开展GEM监测,了解其浓度及分布特征,为该地区汞污染控制提供技术支持。

## 1 研究方法

### 1.1 采样点布设

郑州坐落在中国腹地,是中国中部平原地区最大的城市和重要交通枢纽。在郑州市的8个行政区:高新区、中原区、惠济区、二七区、金水区、郑东新区、经开区和管城回族区各布设10个采样点,共80个。采样点覆盖工业区、交通干道、学校或高教区、商业区和行政区,点位分布见图1。2015年8月22日—2016年8月21日在上述采样点同时进行GEM监测,采样口距离地面1.5 m。

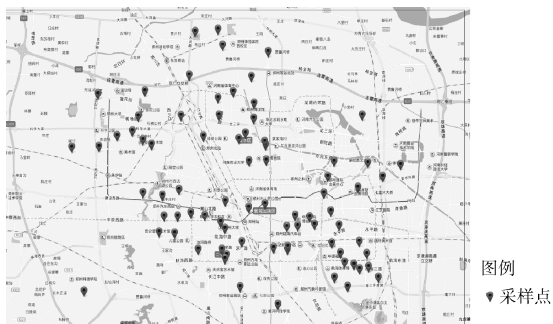


图1 采样点分布

Fig.1 Distribution of sampling site

### 1.2 样品采集

将整个采样期分为4个季节:2015年8月22日—11月21日为秋季,2015年11月22日—2016年2月21日为冬季,2016年2月22日—5月21

日为春季,2016年5月22日—8月21日为夏季。每月上中下旬各采样1次,每次使用2台Lumex RA-915M型测汞仪(鲁美科思分析仪器公司)对80个采样点位监测1次。日变化特征采样点,连续采样24 h,其他采样条件按照《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194—2005)执行。

### 1.3 分析方法

Lumex RA-915M型仪器的质量和性能在美国环保署(USEPA)监控系统中心进行了验证。该仪器分析程序是基于具有高频调制光偏振的塞曼原子光谱法,由于塞曼背景校正和多径分析单元的应用,使得该仪器具有高选择性和高灵敏度。因此,该仪器可以实时监测超低的检测限,直接测定GEM浓度。GEM浓度是以1 h的时间间隔平均得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GEM浓度水平

采样期间监测了所有采样点的GEM小时平均质量浓度。结果表明,郑州市GEM小时平均质量浓度范围为 $2.50\text{ ng/m}^3 \sim 17.4\text{ ng/m}^3$ ,平均值为 $(8.91 \pm 1.68)\text{ ng/m}^3$ 。

相比之下,中国城市GEM质量浓度相对较高,是全球背景值( $1.8\text{ ng/m}^3$ )的数倍,而欧美地区(多伦多除外)的GEM质量浓度较低,接近全球背景值<sup>[17]</sup>。中国不同城市GEM质量浓度差异也较大,如兰州 $28.6\text{ ng/m}^3$ ,贵阳 $9.7\text{ ng/m}^3$ ,广州 $4.6\text{ ng/m}^3$ 。而欧美地区等发达国家,由于过去几十年发展中采取了严格的环境标准、汞排放政策和控制措施,GEM质量浓度较低,纽约为 $1.8\text{ ng/m}^3$ ,北欧平均为 $2.4\text{ ng/m}^3$ ,东京为 $2.9\text{ ng/m}^3$ <sup>[18-19]</sup>。尤其在�本水俣病事件发生后,日本政府对汞污染开展了一系列研究,提出了限制和控制汞排放的政策。而在亚洲发展中国家,经济高速发展过度依赖燃煤,采矿和冶炼方式广泛,进而加剧了人为大气汞的排放,导致高的GEM浓度。郑州市GEM质量浓度虽然远低于《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)规定的环境空气中汞的年均参考限值( $50\text{ ng/m}^3$ ),但高于国内外多数城市。

### 2.2 GEM季节变化

对于不同地区,由于不同的地理位置、气象条件和GEM来源,GEM的季节变化规律出现多样性。图2(a)—(d)为郑州市四季GEM质量浓

度及相对频率分布。由图2可见,郑州市GEM四季算术平均值由高到低为冬季( $12.46 \text{ ng/m}^3$ ) > 春季( $9.71 \text{ ng/m}^3$ ) > 秋季( $6.84 \text{ ng/m}^3$ ) > 夏季( $6.62 \text{ ng/m}^3$ )。春季GEM质量浓度频率变化幅度相对较小,其中 $5 \text{ ng/m}^3 \sim 11 \text{ ng/m}^3$ 的频率占67.1%;夏季GEM质量浓度普遍较低,其中 $3 \text{ ng/m}^3 \sim 9 \text{ ng/m}^3$ 的频率占81.3%,且最低值( $2.50 \text{ ng/m}^3$ )出现在夏季;秋季GEM质量浓度频率变化趋势与夏季相似;冬季GEM质量浓度主要集中在 $9 \text{ ng/m}^3 \sim 15 \text{ ng/m}^3$ ,频率约占89.7%,且最高值( $17.4 \text{ ng/m}^3$ )出现在冬季。

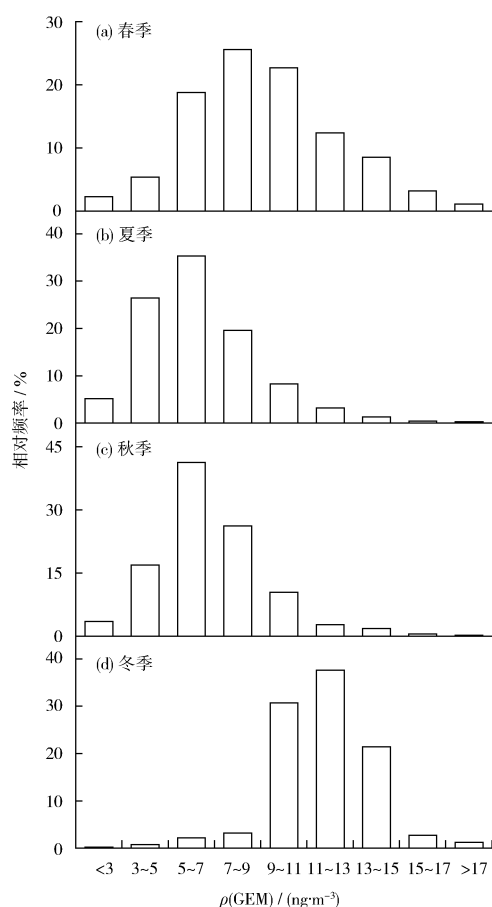


图2 郑州市四季GEM质量浓度及相对频率分布

Fig. 2 Seasonal variation and relative frequency of GEM concentration in Zhengzhou

郑州市冬季GEM浓度高的原因与该地区的采暖和气象条件有关。根据2015年郑州市热力总公司数据,该市冬季供暖燃煤锅炉占70%多,燃气锅炉只占20%,燃煤的大量消耗使GEM排放量明显增加。冬季GEM浓度与二氧化硫和氮氧化物排放量之间存在显著的相关性。在郑州冬季,雾霾频繁

发生与大气稳定性有关,而稳定的大气层是局部GEM不能快速扩散和稀释的一个重要因素<sup>[20]</sup>。此外,冬季研究区域干燥寒冷,植物叶片死亡,GEM的干沉降和湿沉降通量会减少。

夏季GEM浓度低的主要原因是气温较高、太阳辐射较强、大气中强氧化剂臭氧浓度较高。尤其是近年来郑州市大气臭氧浓度明显增加<sup>[21]</sup>,GEM被氧化成氧化汞( $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ),其浓度在夏季大幅下降。此外,夏季高温下大气边界层比其他季节高,也有利于GEM的扩散和稀释。

春季平均气温比秋季高,波动幅度高于其他季节。在冬季通过干湿沉降过程沉降的汞和表面土壤中积累的汞在温度升高期间再次回到空气中,这导致春季GEM浓度相对较高。监测表明,人类活动对季节性汞分布有显著影响,这在中国其他地区如贵阳和北京也存在此现象<sup>[5,15]</sup>。

### 2.3 GEM日变化

GEM浓度的日变化是一个复杂的物理和化学过程,各种因素如光强、温度、表面沉积、挥发、混合层高度、含汞的空气质量等都能影响GEM浓度在空气中的变化,因此,不同地区GEM浓度的日变化差异较大。今选取郑州市中心交通枢纽附近的监测点(金水区文化路与北三环交叉口)进行GEM浓度的日变化特征分析。该点周围的环境敏感点综合性较强,能够代表整个郑州主城区的人居环境。

图3为郑州市四季GEM质量浓度日变化。由图3可见,郑州市冬季GEM最高值( $14.6 \text{ ng/m}^3$ )出现在13:00,最低值( $11.5 \text{ ng/m}^3$ )出现在1:00,在22:00—5:00之间相对稳定;春季GEM最高值( $12.7 \text{ ng/m}^3$ )出现在12:00,最低值( $7.20 \text{ ng/m}^3$ )出现在2:00;秋季GEM的日变化范围很小,最高值( $8.20 \text{ ng/m}^3$ )出现在15:00,最低值( $5.60 \text{ ng/m}^3$ )出现在6:00;夏季GEM最高值( $8.00 \text{ ng/m}^3$ )出现在10:00,最低值( $5.50 \text{ ng/m}^3$ )出现在23:00,在23:00—3:00之间相对稳定。

总体而言,郑州市四季的GEM浓度白天高于夜间,12:00—15:00达到最高值,早上降至最低值,之后稳定持续三五小时。该变化趋势与贡嘎山的研究结果一致<sup>[22]</sup>。原因主要是白天光照强度大,土壤温度升高引起汞释放量增加,同时,白天交通及工业使汞排放量增加,而在夜间汞排放的情况恰恰相反。

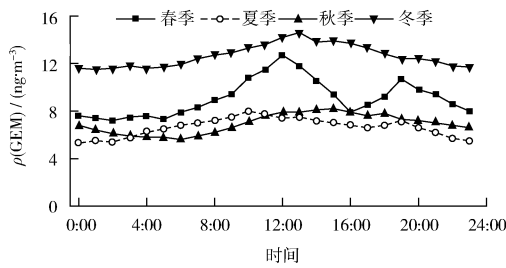


图 3 郑州市 GEM 质量浓度日变化

Fig. 3 Diurnal variation of GEM concentration in Zhengzhou

#### 2.4 GEM 空间分布

监测结果表明郑州市各区平均 GEM 质量浓度范围为  $4.70 \text{ ng/m}^3 \sim 13.4 \text{ ng/m}^3$ , 是背景参考点(黄河湿地公园  $3.3 \text{ ng/m}^3$ )的 1.5~4 倍。8 个行政区 GEM 质量浓度由高到低为金水区 ( $13.4 \text{ ng/m}^3$ ) > 郑东新区 ( $10.5 \text{ ng/m}^3$ ) > 经开区 ( $10.0 \text{ ng/m}^3$ ) > 高新区 ( $9.76 \text{ ng/m}^3$ ) > 管城回族区 ( $8.81 \text{ ng/m}^3$ ) > 惠济区 ( $6.83 \text{ ng/m}^3$ ) > 中原区 ( $6.20 \text{ ng/m}^3$ ) > 二七区 ( $4.72 \text{ ng/m}^3$ )。金水区平均 GEM 质量浓度最高, 在该区的 10 个监测点中, 东风路和文化路口交汇处、曼哈顿商业区、郑州轻工业学院和惠丰饲料厂等 GEM 质量浓度较高, 均在  $15 \text{ ng/m}^3$  以上。

由于有许多人为排放源没有专门的除汞措施, 导致汞排放量增加, 如在餐饮领域燃烧天然气、移动源燃烧汽油和柴油, 以及工业领域工业锅炉煤的燃烧。另外, 高层建筑物的阻挡也不利于大气汞的扩散, 均造成区域性的 GEM 高浓度。

高新区、郑东新区、经开区和管城回族区的 GEM 质量浓度处于  $9 \text{ ng/m}^3 \sim 10 \text{ ng/m}^3$  之间。8 个区中管城回族区每个采样点的 GEM 浓度最接近郑州市的平均值。郑东新区由于商业区密集, 交通繁忙, 如中央商务区、高铁站、物流区, 从而使得 GEM 浓度较高。高新区由于 2 个发电厂及电子废物的运输和收集场所使得汞浓度较高。

#### 2.5 不同功能区 GEM 浓度分布

研究表明, 郑州市主城区 6 个功能区 GEM 质量浓度由高到低为工业区 ( $12.3 \text{ ng/m}^3$ ) > 交通区 ( $11.4 \text{ ng/m}^3$ ) > 商业区 ( $9.30 \text{ ng/m}^3$ ) > 高教区 ( $8.70 \text{ ng/m}^3$ ) > 行政区 ( $6.60 \text{ ng/m}^3$ ) > 住宅区 ( $5.20 \text{ ng/m}^3$ )。工业区和交通区的 GEM 浓度明显高于其他功能区。在工业领域, 大气汞排放主要来自燃料燃烧和工业产生的烟气。文中工业区涉及一般工业园区(如马寨食品工业园区、陈寨工业

园区等)主要排放源(如燃煤电厂和电石生产 PVC)。Pirrone 等<sup>[23]</sup>研究表明, 汽车尾气也是城市大气汞的重要排放源。虽然汽车尾气汞排放量低于燃煤电厂等工业企业, 但汽车尾气排放高度低, 使人们特别是儿童直接接触, 对身体造成严重危害。

高教区的 GEM 浓度高于行政区和居民区, 主要是由于郑州轻工业学院、华北水利电力大学等多所高等院校在交通通道旁边进行建筑施工。汞可以附在灰尘和细颗粒上, 随扬尘进入空气中, 再释放后可增加 GEM 浓度。另外值得注意的是, 大学实验室的实验研究经常使用大量的汞化合物, 通过废气、废液和固体废物直接排放到环境中。这是高教区 GEM 浓度增加的潜在来源。行政区和住宅区的 GEM 浓度比其他功能区低。

### 3 结论

(1) 郑州市 GEM 小时平均质量浓度范围为  $2.50 \text{ ng/m}^3 \sim 17.4 \text{ ng/m}^3$ , 平均值为  $(8.91 \pm 1.68) \text{ ng/m}^3$ 。主要是由于工业、交通行业和工业生产中燃烧煤和石油排放汞导致 GEM 浓度增大。

(2) 郑州市四季 GEM 平均质量浓度由高到低为冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季; 日间 GEM 浓度高于夜间, 12:00—15:00 达到最高值, 早晨降至最低值, 之后三五小时内维持稳定。

(3) 8 个行政区的平均 GEM 浓度由高到低为金水区 > 郑东新区 > 经开区 > 高新区 > 管城回族区 > 惠济区 > 中原区 > 二七区; 不同功能区的平均 GEM 浓度由高到低为工业区 > 交通区 > 商业区 > 高教区 > 行政区 > 住宅区。显然, 需要更详细的 GEM 浓度监测数据来进一步阐明郑州市 GEM 分布特征并客观评价生态相关性。

#### [参考文献]

- [1] 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.
- [2] HIGUERAS P, OYARZUN R, KOTNIK J, et al. A compilation of field surveys on gaseous elemental mercury (GEM) from contrasting environmental settings in Europe, South America, South Africa and China; separating fads from facts[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2014, 36(4): 713-734.
- [3] MA Y P, XU H M, QU Z, et al. Removal of mercury from flue gas from nonferrous metal smelting, by use of mercury chloride solution, and mechanisms of inhibition by sulfur dioxide[J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41: 5889-5905.

(下转第 39 页)