

# 青藏高原东南缘贡嘎山地区大气总汞 时间序列分析及其影响因子

朱万泽<sup>1</sup> ,付学吾<sup>2</sup> ,冯新斌<sup>2</sup> ,Julia Y. Lu<sup>3</sup>

(1. 中国科学院成都山地灾害与环境研究所 ,成都 610041 2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 ,贵阳 550002

3. Department of Chemistry and Biology , Ryerson University , Toronto Ontario , Canada )

**摘要** 使用 Tekran 2537A 大气汞自动分析仪对中国科学院贡嘎山高山生态系统观测试验站磨西基地站 (102°72'E 29°92'N) 进行了为期 1a 的大气总汞 (TGM) 高时间分辨率观测。研究区域的平均 TGM 浓度为  $(4 \pm 1.38) \text{ ng m}^{-3}$  ( $N = 57310$ ) ,高于全球大气总汞背景值  $1.5 \sim 2.0 \text{ ng m}^{-3}$ 。不同季节表现出相似的日变化模式 ,即白天相对夜晚具有较高的 TGM 浓度 ,最大 TGM 浓度出现在中午 ,最小值出现在日出前 ,春季和夏季日变化高峰值出现时间比秋季和冬季早  $1 \sim 2\text{h}$ 。以冬季 TGM 浓度最高 ,为  $(6.13 \pm 1.78) \text{ ng m}^{-3}$  ,夏季最低 ,为  $(3.17 \pm 0.67) \text{ ng m}^{-3}$ 。观测期间不同风向间 TGM 浓度无显著差异。相关分析表明 ,TGM 浓度与温度、饱和水汽压、降水量、紫外辐射、大气压有显著相关性 ,这种相关性随季节而变化。贡嘎山地区大气汞浓度主要受局地源的影响和调节。

**关键词** 大气总汞 ;日变化 ;季节变化 ;气象因子 ;贡嘎山

文章编号 :1000-0933 (2007)09-3727-11 中图分类号 :Q142 ;X131.1 ;X171 文献标识码 :A

## Annual time-series analyses of total gaseous mercury measurement and its influence factors in the Gongga Mountain on the south-eastern fringe of the Tibetan Plateau , China

ZHU Wan-Ze<sup>1</sup> , FU Xue-Wu<sup>2</sup> , FENG Xin-Bin<sup>2</sup> , Julia Y. Lu<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Mountain Hazard and Environment , Chinese Academy of Sciences , Chengdu 610041 , China

<sup>2</sup> State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550002 , China

<sup>3</sup> Department of Chemistry and Biology , Ryerson University , Toronto Ontario , Canada

*Acta Ecologica Sinica* 2007 27 (9) : 3727 ~ 3737.

**Abstract** : Long-term monitoring programs of atmospheric mercury concentrations are presently recognized as powerful tools for local , regional and global studies of atmospheric long-range transport processes , and they could also provide valuable information about the impact of emission controls on the global budget of atmospheric mercury , their observance and an insight into the global mercury cycle. Several highly-time resolved mercury monitoring stations have been constructed in the North America and Europe with the aid of fast advancement in automatization techniques of Hg determination since the mid-1990s. China is believed to be an increasing atmospheric mercury emission source ; however , only a few measurements of mercury , to our knowledge , have been done in ambient air of China. Measurement of highly-time resolved atmospheric mercury concentrations have been measured at Moxi Base Station (102°72'E 29°92'N , 1640m a. s. l. ) of the Gongga

基金项目 中国科学院野外台站基金资助项目

收稿日期 2006-07-28 ; 修订日期 2007-04-03

作者简介 朱万泽 (1965 ~ ) , 男 , 四川大竹人 , 博士 , 主要从事森林生态学和环 境生态学研究. E-mail : wzzhu@imde. ac. cn

**Foundation item** The project was financially supported by the Field Station Foundation of CAS

**Received date** 2006-07-28 ; **Accepted date** 2007-04-03

**Biography** ZHU Wan-Ze , Ph. D. , mainly engaged in forestry ecology and environmental ecology. E-mail : wzzhu@imde. ac. cn

Alpine Ecosystem Observation and Experiment Station of Chinese Academy of Sciences (CAS) during the period of May 2005 – June 2006 by using a set of Automatic Atmospheric Mercury Speciation Analyzers (Tekran 2537A). Measurements were carried out with a time resolution of every 5 or 15 minutes. The overall average TGM covering the measurement periods was  $(4 \pm 1.38) \text{ ng m}^{-3}$  ( $N = 57310$ ), which is higher than the global background level of approximately  $1.5 - 2.0 \text{ ng m}^{-3}$ . The measurements in all seasons showed a similar diurnal change pattern with a high concentration during daytime relative to nighttime and maximum concentration near solar noon and minimum concentration immediately before sunrise. The presence of diurnal TGM peaks during spring and summer is found earlier than during fall and winter. When divided seasonally, it was found that the concentrations of TGM were highest in winter with  $(6.13 \pm 1.78) \text{ ng m}^{-3}$  and lowest during summer with  $(3.17 \pm 0.67) \text{ ng m}^{-3}$ . There are not significantly TGM differences between each wind sectors during each season. Whereas Hg generally exhibited significant correlations with such parameters as temperature, saturated vapor pressure, precipitation, ultraviolet radiation (UV) and atmospheric pressure during the whole measurement stage, its relationship varied seasonally. Our results suggest that the local or regional sources (the abundant geothermal activity such as thermal spring, anthropogenic source processes and changes in meteorological conditions) regulate and affect Hg behavior in the study area.

**Key Words:** total gaseous mercury (TGM); diurnal variability; seasonal variability; meteorological factors; Gongga Mountain

普遍认为,大气汞是一种有害的空气污染物,具有潜在的毒性作用<sup>[1]</sup>。与其它重金属不同,空气中的汞主要以元素汞( $\text{Hg}^0$ )的形式存在, $\text{Hg}^0$ 在大气中的停留时间大约为 1a,能进行长距离运移<sup>[2]</sup>,甚至运移到北极和南极<sup>[3]</sup>,全球汞循环受大气汞长距离运移机制的影响<sup>[4]</sup>。汞是一种全球性污染物,越来越多的环境科学家、立法者、政治家和公众关注全球环境中的汞污染,尤其是 20 世纪的后 10a<sup>[5]</sup>。

对欧洲和美洲大陆以及大西洋的研究表明,由于大气汞具有较强的化学稳定性和较长的停留时间,因而在大的空间尺度分布上表现出较强的均匀性,具有相对恒定的浓度范围<sup>[6]</sup>。然而,由于汞源的多样性、化石燃料的使用,以及气象条件的不同,不同陆地大气总汞浓度差异较大<sup>[7]</sup>,且在一定的时间尺度范围内,大气汞的时间分布模式也是不同的,呈现出不同的时间变化特征<sup>[8]</sup>。欧洲大陆不同区域大气汞浓度变化的长期观测研究认为,自 20 世纪 90 年代以来,大气汞水平以相对稳定的速度下降<sup>[9,10]</sup>。在欧洲和北美一些发达国家,由于对其它污染物的控制,汞的发射呈下降趋势<sup>[11,12]</sup>。但在更大的区域或全球尺度,如东亚,由于经济的快速扩张和大量燃煤的使用,汞的发射和  $\text{Hg}^0$  的浓度呈增加趋势<sup>[13-15]</sup>,人为汞发射和土壤汞的增加导致东亚地区地表空气汞的浓度高于欧洲和美国<sup>[16-19]</sup>。全球汞模拟研究表明,亚洲汞发射对全球汞沉积的贡献达 5% ~ 36%<sup>[20]</sup>。在过去几十年里,由于制碱工业和燃煤的增加,中国、韩国和印度人为汞的发射仍在增加<sup>[12,21-23]</sup>。近年来,由于燃煤加工和燃烧技术的改进,人为汞发射的增加趋势得到了有效地缓和<sup>[24]</sup>。

大气汞浓度的长期监测是研究区域和全球大气汞长期运移过程的重要手段,可有效地评估全球大气汞调控措施,确定大气汞的自然背景水平,估测大气汞的时间和空间趋势,建立大气汞的预警体系。大气汞时空的微小变化可能是潜在的环境剧烈变化的初始信号<sup>[25]</sup>。此外,大气汞的长期监测可反映汞源控制对全球大气汞的影响,以及全球大气汞循环模式<sup>[25]</sup>。20 世纪 90 年代中期以来,随着汞自动分析技术的快速发展,北美和欧洲相继建立许多高时间分辨率的环境汞监测站<sup>[10,26-28]</sup>,并揭示了一些先前未知的大气汞变化规律,如大气汞浓度年变化的损耗现象,以及大气总汞的时间分布模式等<sup>[3,26,29]</sup>。中国被认为拥有日益增多的汞发射源<sup>[12]</sup>,目前对全国大气汞的研究十分有限,仅开展了少数地区的大气汞测定<sup>[15,19,30]</sup>,且这些测定大多是在城市地区进行的,观测时间也较短,难以揭示全国大气汞时空尺度上的变化特征,尤其对人为影响较小的乡村区域大气汞观测研究还十分缺乏。本研究应用 Tekran2537A 大气汞自动观测仪,在位于青藏高原东南缘、几乎没有工业活动的贡嘎山地区开展了一年的大气汞高时间分辨率观测,目的在于揭示研究区域大气总汞浓度的

时间分布模式,分析大气汞浓度与气象因子的关系。

1 研究方法

1.1 研究区域概况

贡嘎山 (29.30 ~ 30.30° N , 101.50 ~ 102.25° E )位于青藏高原的东南缘、四川盆地向青藏高原过渡带大雪山的中段,面积约 10000km<sup>2</sup>。区内山脉呈南北延伸,山体高大雄伟,最高峰海拔 7556m,为横断山脉大雪山主峰。区内为典型的高山峡谷地貌类型,拥有从亚热带到寒带完整的垂直气候带,贡嘎山垂直分带是青藏高原东南缘的典型代表,表现为明显的过渡气候性质、丰富的生物多样性、复杂的植物区系组成、植被垂直分带明显、原始的生态环境,以及分布广泛的低海拔现代冰川和第四纪冰川遗迹。在气候上介于亚热带暖湿季风气候区向青藏高原高寒气候区的过渡带上,山地东西两测气候差异明显。山地东坡表现冬暖夏湿,云雾多,日照少,潮湿多雨,属亚热带山地湿润季风气候,年均温 -1 ~ 10℃,年均降雨量 1300 ~ 3000mm,而山地西坡气温低,日照差小,日照强,降雨多,属亚热带高原型气候。

大气汞监测位于中国科学院贡嘎山高山生态系统观测试验站磨西基地站 (102°72'E 29°92'N),属于贡嘎山东坡,监测地海拔 1640m。磨西基地站装备有温度、相对湿度、降雨量、水汽压、大气压、风向、风速、紫外辐射等标准气象设施。整个磨西无工业活动,附近以农林种植业、畜牧养殖业为主,磨西镇距最近的城镇康定县城约 80km。

1.2 大气总汞自动观测

近 10 多年来大气汞高时间分辨率的自动观测推动了大气对流层汞空间分布和短期变异的研究<sup>[25]</sup>。大气环境中汞高时间分辨率测定的主要技术有自动原子荧光分析仪<sup>[31]</sup>和自动原子吸收分析仪<sup>[32]</sup>。本研究采用冷蒸汽自动荧光分析系统 Tekran 2537A 大气自动测汞仪测定气态总汞, Tekran 2537 有两个镀金细砂填充的石英管,当一个管采样吸收汞时,另一个进行管热解作用并采用冷原子荧光方法分析大气总汞,采样和分析交替进行,采样时间为 5 min 或 15min,采样流速为 1.5 L/min,仪器每隔 24h 进行自动标定。大气总汞测定时间为 2005 年 5 月 23 日至 2006 年 6 月 12 日。

2 结果与讨论

2.1 大气总汞浓度

本研究试图连续测定磨西基地站的大气总汞浓度,但在测定过程中,由于仪器发生了故障而出现了中断现象,最长的两个中断时期是 2005 年 9 月 30 日至 10 月 11 日,2006 年 3 月 6 日至 4 月 6 日。整个监测期间,共收集了 57310 个大气总汞 (TGM)浓度测定数据,图 1 为整个观测期磨西基地站每隔 5min 或 15min 大气总汞浓度变化的时间序列分布图。

图 1 代表了我国少有的几个 TGM 高时间分辨率测定结果之一,试验期磨西基地站 TGM 浓度为 0.53 ~ 21.03 ng m<sup>-3</sup>,平均值为 (4 ± 1.38) ng m<sup>-3</sup>,高于全球大气汞背景值 1.5 ~ 2.0 ng m<sup>-3</sup><sup>[33]</sup>。Kim 等 2005 年分析了位于美洲、亚洲、北极和欧洲的 6 个监测地 4 ~ 6a 大气总汞的空间和时间分布特点,表明除韩国汉城监测站 (年均 TGM 为 (5.06 ± 2.46) ng m<sup>-3</sup>)外,其余监测站的年均 TGM 浓度为 1.58 ~ 1.93 ng m<sup>-3</sup>,该 TGM 浓度值反映了乡村地区、背景区或相对清洁的空气水平<sup>[34]</sup>。1995 年 6 月至 1996 年 4 月在英国中南部乡村地 Harwell 测定的平均 TGM 浓度为 1.68 ng m<sup>-3</sup><sup>[35]</sup>。Burke 等 1995 年<sup>[36]</sup>测定了北美 Great Lakes 地区许多乡村地的大气总汞,平均 TGM 浓度为 1.59 ~ 1.93 ng m<sup>-3</sup>。2000 年夏季至 2001 年夏季对纽约洲乡村 3 个试验点测定的年均 TGM 浓度在 1.83 ~ 3.02 ng m<sup>-3</sup>之间<sup>[37]</sup>。在韩国 Gang Hwa 岛稻谷种植区的研究表明,未干扰环境的 TGM 浓度明显低于城市区域<sup>[38,39]</sup>。显然,同北半球其它乡村地区比,贡嘎山地区具有较高的 TGM 背景值,但比我国其它许多区域低,重庆市为 34.4ng m<sup>-3</sup><sup>[40]</sup>,北京市郊为 6.2 ~ 10.7ng m<sup>-3</sup><sup>[9]</sup>、贵阳市为 7.39 ng m<sup>-3</sup><sup>[30]</sup>,比西藏南迦巴瓦峰地区 (2.0 ~ 4.3 ng m<sup>-3</sup>)略低<sup>[36]</sup>。

观测期 TGM 数据的频率分布结果见图 2,表现为典型的正态分布模式,其中以 TGM 2 ~ 4 ng m<sup>-3</sup>和 4 ~ 6 ng m<sup>-3</sup>分布最为广泛,分布频率分别为 55.53% 和 24.76%,二者占总分布频率的 80.3%。然而,图 2 也表明

TGM 浓度的时间分布模式具有较大的变异性,异常高的 TGM 浓度亦较为丰富,超过  $10\text{ ng m}^{-3}$  的 TGM 浓度分布频率为 1.55%,超过  $20\text{ ng m}^{-3}$  的 TGM 浓度有 4 个,均出现在 2006 年 1 月 3 日 12:35~12:55 之间,大多数高浓度 TGM 出现在 11 月至翌年 1 月之间。

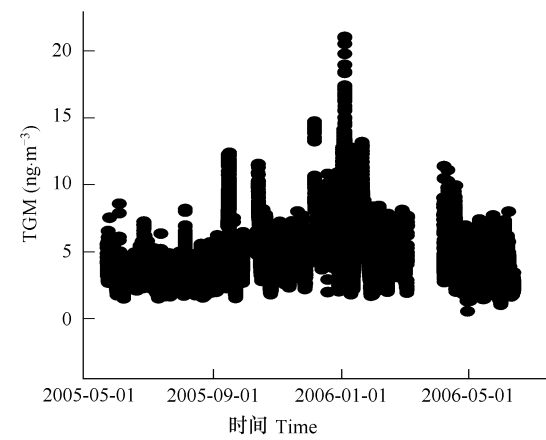


图 1 观测期 TGM 浓度的时间序列图

Fig.1 Annual time-series scatter plots of TGM at Moxi base station during the whole measurement period

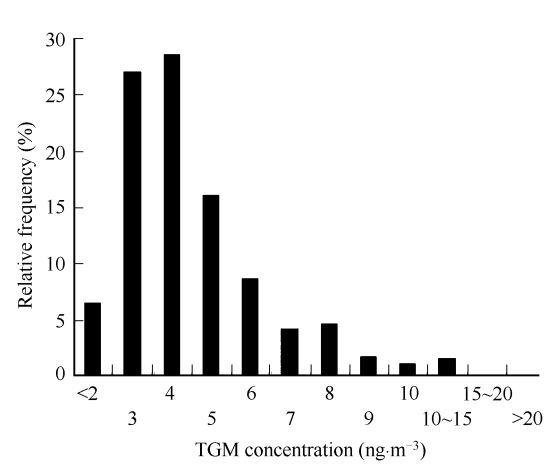


图 2 大气总汞浓度观测值的相对频率分布图

Fig.2 Relative frequency plot of 5 and 15 minute TGM distribution data measured from the Moxi site during May 2005 – June 2006

2.2 大气总汞的日变化

评价不同时间尺度的大气汞浓度变化对于探索汞地球化学行为的时间控制是十分有用的<sup>[8]</sup>。测定大气汞 24h 的浓度变化可以分析汞源或汞沉降对汞动态变化的影响。图 3 为观测地不同季节和整个观测期 TGM 的日变化图,整个观测期日变化小时平均值为  $4.06 \sim 4.85\text{ ng m}^{-3}$ ,标准差为  $1.38 \sim 1.58\text{ ng m}^{-3}$ ,白天相对夜晚具有较高的 TGM 浓度(图 3a)。TGM 浓度随着日出而逐渐增加,至正午时达到最大值,然后逐渐下降,这与 Tienho 等 2005 年在台湾北部的研究报道是一致的<sup>[41]</sup>。Markus 等 2003 也报道了加拿大大气汞监测网络(CAMNET)10 个观测点大气总汞日变化最大值出现在中午左右(当地时间 10:00~14:00),最小值出现在清晨(当地时间 03:00~07:00)<sup>[29]</sup>。这种 TGM 浓度日变化可能与随着太阳辐射和温度的增加而引起 TGM 发射增加有关<sup>[42]</sup>。但测定的与 Lee 等 1998<sup>[35]</sup>的测定结果相反,他们测定的英国一乡村地区 TGM 浓度日变化表现为夜晚控制型。

图 3b 反映了观测期不同季节 TGM 日变化,四个季节划分为:冬季(12 月~翌年 2 月份)、春季(3~5 月份)、夏季(6~8 月份)、秋季(9~11 月份)。同春季(日变化小时平均 TGM 为  $(3.51 \pm 0.17)\text{ ng m}^{-3}$ )和秋季

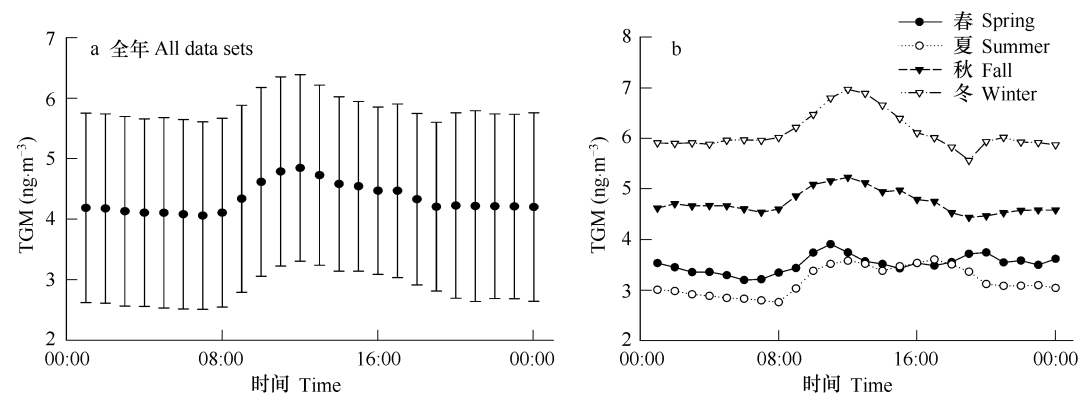


图 3 不同季节 TGM 日变化图

Fig.3 Diurnal distribution patterns of TGM concentration from Gongga Mountain during May 2005 – June 2006

( $4.73\text{ ng m}^{-3} \pm 0.23\text{ ng m}^{-3}$ )相比,冬季( $6.13\text{ ng m}^{-3} \pm 0.37\text{ ng m}^{-3}$ )和夏季( $3.18\text{ ng m}^{-3} \pm 0.30\text{ ng m}^{-3}$ )具有较大的 TGM 日变化幅度。图 3b 表明 4 个季节 TGM 日变化均表现出白天控制型,春季和夏季 TGM 日变化峰值分别出现在 10 00 和 12 00,而夏季和冬季峰值分别出现在 11 00 和 13 00。

图 4a 是基于不同季节小时 TGM 浓度平均值的昼夜变化,4 个季节均表现出白天 TGM 浓度较夜晚高,尤其是夏季白天 TGM 浓度比夜晚高达 13.88%,表明大气总汞的白天控制型在研究区十分普遍。图 4b 表明,9 月至翌年 2 月份期间 TGM 浓度较 5 月至 8 月份期间高,且该两个时段白天和夜晚 TGM 浓度相差较大,这可能与当地居民冬季燃煤使用和夏秋季秸秆燃烧有关。

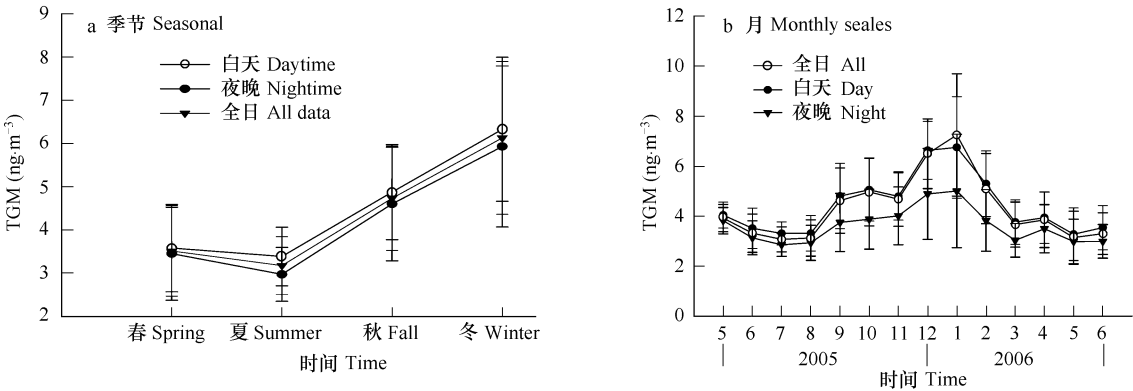


图 4 TGM 浓度时间分布模式比较

Fig. 4 Comparison of temporal distribution patterns of TGM

2.3 大气总汞的季节变化

图 4a 表明研究区 TGM 浓度表现较大的季节变异,不同季节平均 TGM 浓度大小依次为:冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季,以冬季 TGM 浓度为最高,夏季为最低,分别为  $6.13\text{ ng m}^{-3} \pm 1.78\text{ ng m}^{-3}$  和  $3.17\text{ ng m}^{-3} \pm 0.67\text{ ng m}^{-3}$ ,这种冬高夏低的 TGM 季节变化被认为是北半球地区大气总汞最普遍的季节变化模式<sup>[34]</sup>。许多研究也报道了夏季最低、冬季最高的 TGM 浓度季节变化<sup>[3, 29, 43, 44]</sup>。一方面,冬季 TGM 浓度最高可能是由于当地居民燃煤的大量使用导致人为汞源发生过程的加强,以及空气对流层等气象条件的影响;另一方面,夏季由于受干湿沉降去除机制和季节性氧化循环的影响,导致夏季大气汞的损耗。大气对流层的主要氧化剂是 OH 活性分子,OH 氧化剂具有明显的季节循环,以夏季浓度较高。大气中元素汞  $\text{Hg}^0$  氧化为二价汞  $\text{Hg}^{2+}$  和单价汞  $\text{Hg}^+$  是大气汞干湿沉降的关键步骤,因此,夏季水热同步,导致较多的元素汞氧化为吸湿性的和可溶性的  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Hg}^+$ ,使夏季大气汞冲失为最大<sup>[45]</sup>。然而,观测的季节变化模式与一些学者对美洲和欧洲大陆的研究结果相反<sup>[46, 47]</sup>,TGM 浓度在春季或夏季达到最高,而在冬季为最低<sup>[10]</sup>。尽管光照强度、大气压、温度和湿度等因子可能引起 TGM 日变化和季节变化的波动<sup>[48, 49]</sup>,但我们推测贡嘎山地区 TGM 变化受当地和地区汞源的强烈影响,因为贡嘎山地区具有丰富的地热活动(如温泉),而地热活动常常影响大气汞通量<sup>[50]</sup>。

图 4b 反映了观测期不同月份 TGM 浓度变化,最大月 TGM 浓度出现在冬季的 1 月,为  $(7.24 \pm 2.44)\text{ ng m}^{-3}$ ,最小月出现在夏季的 6 月份,为  $(3.07 \pm 0.5)\text{ ng m}^{-3}$ 。夏季月均 TGM 浓度比全年平均 TGM 浓度低  $0.83\text{ ng m}^{-3}$ ,而冬季月均 TGM 浓度比全年平均值高  $2.56\text{ ng m}^{-3}$ 。有趣的是,尽管冬季 3 个月均保持较高的 TGM 浓度水平,但月与月之间 TGM 浓度仍表现出较大的差异。全年以及同一季节内较大的月变异表明大气汞源和汞汇在不同时间尺度上的动态性。

2.4 影响大气总汞时间变化的气象因子分析

2.4.1 大气总汞浓度与风向的关系

不同风向的大气总汞浓度分析是检测研究区域大气汞可能来源的重要手段<sup>[51]</sup>。为此,与大气 TGM 浓度同步监测了风向变化,图 5 为基于小时观测数据的大气总汞监测期间和不同季节风向频率分布图。图 5 所

示 4 个季节研究区域盛行的风向均为为东南风和西北风 ,二者占整个观测期风向频率的 70% 以上。图 6 为不同时期每个风向的 TGM 浓度分布图 ,结果表明 ,无论是整个观测期还是不同季节 ,每个风向间 TGM 浓度无显著性差异。TGM 浓度最大值除春季出现在东北风向外 ,其余季节均为东南风向 ,TGM 浓度最小值春季出现在西风向 ,秋季为东北风向 ,夏季和冬季为西北风向。观测点的东南方向为磨西镇所在地 ,因此东南方向人为汞源相对较丰富。整个研究期间以北风向和西北风向 TGM 浓度较低 ,为  $3.86\text{ ng m}^{-3}$  ,小于观测地 TGM 平均值 ,表明就大气汞而言 ,研究区域北方向和西北方向空气最为清洁。总体来讲 ,贡嘎山大气汞浓度更受当地和区域尺度汞发射的影响。

2.4.2 大气汞浓度与其它气象因子的关系

大气汞对环境因子的变化十分敏感。为了评价不同时间尺度大气总汞浓度分布的基本特征 ,对不同时期 TGM 浓度与温度、相对湿度、饱和水汽压、大气压、风速、降水量和紫外辐射进行了相关分析 (表 1 )。结果表明 ,TGM 浓度与气象因子的相关性取决于时间尺度。首先 ,在整个观测期 ,TGM 浓度与大多数气象因子 (温度、饱和水汽压、降水量、紫外辐射 )呈显著负相关 ,与大气压呈显著正相关 ,这一定程度上可解释夏季 TGM 浓度低、冬季 TGM 浓度高的现象。许多对清洁背景下的研究也证实了大气汞浓度与温度之间的显著相关性<sup>[51, 52]</sup>。一方面 ,气温的增加可促进土壤表面汞的发射<sup>[55]</sup> ;另一方面 ,温度增加有利于夏季大气汞的干湿沉降<sup>[53]</sup> ;另外 ,季节变化影响大气中的氧化剂浓度 (如臭氧 )<sup>[55]</sup> ,夏季具有较高的氧化剂浓度 ,有利于元素汞 ( $\text{Hg}^0$ )氧化为二价汞 ( $\text{Hg}^{2+}$ )。地球表面日益增加的 UV-B 辐射对大气汞循环有着显著和复杂的影响 ,UV-B 辐射影响汞的发散 (光还原 )、溶解 (光氧化 )、甲基汞化等<sup>[54]</sup> ,研究区地处青藏高原东南缘 ,紫外辐射较强。显然 ,研究区域有比较强烈的汞沉积作用。TGM 浓度与饱和水汽压和降水量之间的显著正相关暗示大气汞的湿沉降促进了夏季 TGM 浓度的减少 ,第二 ,夏季和春季 TGM 浓度与气象因子的相关性与秋季和冬季有所不同。在夏季和春季 ,TGM 浓度与温度和紫外辐射表现出显著的正相关 ,而与饱和水汽压呈显著负相关 ,表明气温的增加促进了土壤表面汞的发射 ,然而由于温度增加引起的大气汞沉积作用要大于这种促进作用 ,从而导致春季和夏季 TGM 浓度较低 ;第三 ,表 1 所示 ,尽管在冬季 TGM 浓度与气温、风速呈负极显著相关 ,但由于冬季低温下的汞沉积作用太小 ,不足以影响 TGM 浓度 ,暗示除了当地和地区尺度的汞源外 ,冬季高的 TGM 浓度还有较强的人为汞源的贡献 ,如冬季燃煤的使用。

表 1 大气总汞浓度与气象因子的相关分析

Table 1 Results of correlation analysis between TGM concentration and meteorological parameters					
项目 Item	春季 Spring	夏季 Summer	秋季 Fall	冬季 Winter	全年 All data
<i>n</i>	1285	1470	1208	1610	5573
温度 Temperature (℃ )	0.0716 *	0.3497 **	-0.0555	-0.2114 **	-0.4877 **
相对湿度 Relative humidity	0.1061 **	-0.0998 **	0.1363 **	0.3007 **	0.0094
饱和水汽压 Saturated vapor pressure	0.2980 **	0.4121 **	0.0053	0.2046 **	-0.4297 **
大气压 Atmospheric pressure	-0.2870 **	-0.4434 **	0.1569 **	0.1013 **	0.2298 **
风速 Wind speed	0.0063	0.0710 **	-0.0114	-0.1332 **	0.0024
降水量 Precipitation	-0.0031	0.0075	-0.0630 *	-0.0075	-0.0979 **
紫外辐射 Ultraviolet radiation	0.0145	0.1719 **	0.0569 *	0.0250	-0.0767 **

\* 和 \*\* 分别代表 0.05 和 0.01 水平上的相关显著性 \* and \*\* represent correlation is significant at the 0.05 level and at the 0.01 level respectively

3 结论

本研究使用位于青藏高原东南缘贡嘎山连续 1a 多自动高时间分辨率的 TGM 观测数据 ,分析和比较了 TGM 浓度的季节变化和日变化特征 ,以及与气象因子的关系。观测期间研究区域的平均 TGM 浓度为  $(4 \pm 1.38)\text{ ng m}^{-3}$  ,明显高于全球大气总汞背景值  $1.5 \sim 2.0\text{ ng m}^{-3}$ 。研究区域具有 TGM 的昼夜循环 ,表现为白天

接图 5

接图 6



相对夜晚具有较高的 TGM 浓度 ,最大 TGM 浓度出现在中午左右 ,最小值出现在日出前。4 个季节中以冬季日均 TGM 浓度和 TGM 日变异为最大 ,且冬季 TGM 浓度为最大 ,夏季为最小 ,冬季 TGM 浓度比观测期平均 TGM 浓度高  $2.56\text{ ng m}^{-3}$  ,而夏季低  $0.83\text{ ng m}^{-3}$ 。4 个季节不同风向间 TGM 浓度无显著差异。相关分析表明 ,TGM 浓度与温度、饱和水汽压、降水量、紫外辐射呈显著负相关 ,与大气压呈显著正相关。大气汞观测浓度受局地源和外来源的影响 ,研究地位于青藏高原东南缘 ,无任何工业活动 ,植被保存良好 ,且远离城市 ,因此认为 ,贡嘎山区域大气汞浓度主要受局地源 (丰富的地热活动如温泉 ;气象条件 ;人类活动 )的影响 ,且不同时间尺度汞源过程是不同的、动态的 ,观测的 TGM 背景值具有代表性。

本文仅开展了一年时间的贡嘎山地区磨西基地站大气总汞观测研究 ,为了进一步了解和掌握乡村地区大气汞的来源及运移机制 ,需要开展更多试验点、更长时间和各种类型汞 (大气总汞、活性汞、颗粒物汞 )的观测 ,以及不同气象条件和不同地球物理条件下不同界面间汞通量形成机制、大气汞的时空分布模式、干湿沉降、中尺度和区域尺度汞源和汞汇关系等方面的研究。

References :

[1 ] Pai P ,Karamchandani P ,Seigneur C. Simulation of the regional atmospheric transport and fate of mercury using a comprehensive Eulerian model. *Atmospheric Environment* ,1997 ,31 :2717 — 2732.

[2 ] Schroeder W H ,Munthe J. Atmospheric mercury-an overview. *Atmospheric Environment* ,1998 ,32 ( 5 ) 809 — 822.

[3 ] Ebinghaus R ,Kock H H ,Coggins A M ,Spain T G ,Jennings S G ,Temme C. Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head ,Irish west coast ,between 1995 and 2001. *Atmospheric Environment* ,2002 ,36 :5267 — 5276.

[4 ] Lamborg C H ,Fitzgerald W F ,O 'Donnell J ,Torgersen T. A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,2002 ,66 ( 7 ) :1105 — 1118.

[5 ] Horvat M. Mercury as a global pollutant. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* ,2002 ,274 :981 — 982.

[6 ] Slemr F ,Langer E. Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean. *Nature* ,1992 ,355 :434 — 436.

[7 ] Pirrone N ,Keeler G J ,Nriagu J O. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. *Atmospheric Environment* ,1996 ,30 :2981 — 2987.

[8 ] Kim K H ,Kim M Y. Some insights into short-term variability of total gaseous mercury in urban air. *Atmospheric Environment* ,2001 ,35 ( 1 ) :49 — 59.

[9 ] Iverfeldt A ,Munthe J ,Brosset C ,Pacyna J. Long term changes in concentration and deposition of atmospheric mercury over Scandinavia. *Water , Air and Soil Pollution* ,1995 ,80 :227 — 233.

[10 ] Slemr F ,Scheel H E. Trends in atmospheric mercury concentrations at the summit of the Wank Mountain ,Southern Germany. *Atmospheric Environment* ,1998 ,32 :845 — 853.

[11 ] Mukherjee A B ,Melanen M ,Ekqvist M ,Verta M. Assessment of atmospheric mercury emissions in Finland. *Science of the Total Environment* ,2000 ,259 :73 — 83.

[12 ] Hylander L D. Global mercury pollution and its expected decrease after a mercury trade ban. *Water , Air and Soil Pollution* ,2001 ,125 :331 — 344.

[13 ] Fitzgerald W F. Is mercury increasing in the atmosphere ?The need for an atmospheric mercury network ( AMNET ). *Water , Air and Soil Pollution* ,1995 ,80 :245 — 254.

[14 ] Kim K H ,Kim M Y. The effects of anthropogenic sources on temporal distribution characteristics of total gaseous mercury in Korea. *Atmospheric Environment* ,2000 ,34 :3337 — 3347.

[15 ] Tan H ,He J L ,Liang L ,Lazoff S ,Sommer J ,Xiao Z F ,Lindqvist O. Atmospheric mercury deposition in Guizhou ,China. *Science of the Total Environment* ,2000 ,259 :223 — 230.

[16 ] Nakagawa R ,Hiromoto M. Geographical distribution and background levels of total mercury in the air in Japan and in neighboring countries. *Chemosphere* ,1997 ,34 ( 4 ) :801 — 806.

[17 ] Kim K H ,Kim M Y. The exchange of gaseous mercury across soil-air interface in a residential area of Seoul ,Korea. *Atmospheric Environment* ,1999 ,33 :3153 — 3165.

[18 ] Kim K H ,Kim M Y. A decadal shift in total gaseous mercury concentration levels in Seoul ,Korea :Changes between the late 80s and the late 90s.

Atmospheric Environment ,2002 ,36 (4) :663 — 675.

[19] Liu S L , Nadim F , Perkins C , Carley R J , Hoag G E , Lin Y. Atmospheric mercury monitoring survey in Beijing , China. Chemosphere ,2002 ,48 :97 — 107.

[20] Seigneur C , Vijayaraghavan K , Lohman K , Karamchandani P , Scott C. Global source attribution for mercury deposition in the United States. Environmental Science and Technology ,2004 ,38 :555 — 569.

[21] Feng X , Sommar J , Lindqvist O , Hong Y. Occurrence , emission and deposition of mercury from coal combustion in Guizhou Province , China. Water , Air and Soil Pollution ,2002 ,139 :311 — 324.

[22] Pacyna E G , Pacyna J M. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. Water , Air and Soil Pollution ,2002 ,137 :149 — 165.

[23] Wang Q , Shen W G , Ma Z W. Estimation of mercury emission from coal combustion in China. Environmental Science and Technology ,2000 ,34 :2711 — 2713.

[24] Carmichael G R , Tang Y , Kurata G , Uno I , Streets D , Woo J H , Huang H , Yienger J , Lefer B , Shetter R , Blake D , Atlas E , Fried A , Apel E , Eisele F , Cantrell C , Avery M , Barrick J , Sachse G , Brune W , Sandholm S , Kondo Y , Singh H , Talbot R , Bandy A , Thornton D , Clarke A , Heikes B. Regional-scale chemical transport modeling in support of the analysis of observations obtained during the TRACE-P Experiment. Journal of Geophysical Research ,2003 ,108 (d21) :8823 , doi :10.1029/2002jd003117.

[25] Ebinghaus R , Kock H H , Schmolke S R. Measurements of atmospheric mercury with high time resolution : recent applications in environmental research and monitoring. Fresenius Journal of Analytical Chemistry ,2001 ,371 :806 — 815.

[26] Schroeder W H , Anlauf K G , Barrie L A , Lu J Y , Steffen A , Schneeberger D R , Berg T. Arctic springtime depletion of mercury. Nature ,1998 ,394 :331 — 332.

[27] Baker P G L , Brunke E G , Slemr F , Crouch A M. Atmospheric mercury measurements at Cape Point , South Africa. Atmospheric Environment ,2002 ,36 :2459 — 2465.

[28] Ebinghaus R , Kock H H , Temme C , Einax J W , Loewe A G , Richter A , Burrows J P , Schroeder W H. Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury. Environmental Science and Technology ,2002 ,36 (6) :1238 — 1244.

[29] Markus K , Stephen B , Wayne B , Pierrette B , Frank F , Bruno H , Karen M D , Martin P , Laurier P , Keith P , Bill S , Alexandra S , Rob T. Temporal and spatial variability of total gaseous mercury in Canada : results from the Canadian Atmospheric Mercury Measurement Network (CAMNet). Atmospheric Environment ,2003 ,37 :1003 — 1011.

[30] Xinbin F , Shunlin T , Lihai S H , Haiyu Y , Jonas S , Oliver L. Total gaseous mercury in the atmosphere of Guiyang , PR China. The Science of the Total Environment ,2003 ,304 :61 — 72.

[31] Schroeder W H , Keeler G , Kock H , Roussel P , Schneeberger D , Schaedlich F. International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods. Water , Air and Soil Pollution ,1995 ,80 :611 — 620.

[32] Urba A , Kviatkus K , Sakalys J , Xiao Z , Lindqvist O. A new sensitive and portable mercury vapor analyzer Gardis-1A. Water , Air and Soil Pollution ,1995 ,80 :1305 — 1309.

[33] Lindqvist O , Johansson K , Aastrup M , Anderson A , Bringmark L , Hovsenius G. Mercury in Swedish environment : recent research on causes , consequences and corrective methods. Water , Air and Soil Pollution ,1991 ,55 :23 — 32.

[34] Kim K H , Ebinghaus R , Schroeder W H , Blanchard P , Kock H H , Steffen A , Froude F A , Kim M Y , Sungmin H , Kim J H. Atmospheric mercury concentrations from several observatory sites in the northern hemisphere. Journal of Atmospheric Chemistry ,2005 ,50 :1 — 24.

[35] Lee D S , Dollard G J , Pepler S. Gas phase mercury in the atmosphere of the United Kingdom. Atmospheric Environment ,1998 ,32 :855 — 864.

[36] Burke J , Hoyer M , Keeler G , Scherbatskoy T. Wet deposition of mercury and ambient mercury concentration at a site in the lake Champlain basin. Water , Air and Soil Pollution ,1995 ,80 :353 — 362.

[37] Youngji H , Thomas M H , Soononn L , Philip K H , SeungmukY , Wei L , James P , Lauren F , Michael M , Chris A. Atmospheric gaseous mercury concentrations in New York State : relationships with meteorological data and other pollutants. Atmospheric Environment ,2004 ,38 :6431 — 6446.

[38] Kim K H , Kim M Y , Kim J , Lee G. The concentration and fluxes of total gaseous mercury in a western coastal area of Korea late March 2001. Atmospheric Environment ,2002 ,36 :3413 — 3427.

[39] Kim K H , Kim M Y , Kim J , Lee G. Effects of changes in environmental conditions on atmospheric mercury exchange : Comparative analysis from a rice paddy field during the two spring periods of 2001 and 2002 , Journal of Geophysical Research ,2003 ,108 (D19) :4607.

[40] Dang D Y , Li X H , Wu C. Preliminary investigation on the atmospheric mercury in Chongqing. Chongqing Environment Science ,1996 ,18 (4) :58 — 61.

[41] Tienho K , Chengfen C H , Andrius U , Kestutis K. Atmospheric gaseous mercury in Northern Taiwan. Science of Total Environment ,2005 ,11.

[42] Poissant L , Casimir A. Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. Atmospheric Environment ,1998 ,32 :883 — 893.

[43] Kock H H , Bieber E , Ebinghaus R , Spain T G , Thees B. Comparison of long-term trends and seasonal variations of atmospheric mercury concentrations at the two European coastal monitoring stations Mace Head , Ireland , and Zingst , Germany. *Atmospheric Environment* ,2005 ,39 : 7549 — 7556.

[44] Laurier P , Martin P , Conrad B , Philippe C , Hong H , Zhang. A year of continuous measurements of three atmospheric mercury species (GEM , RGM and Hgp ) in southern Québec , Canada. *Atmospheric Environment* ,2005 ,39 :1275 — 1287.

[45] Jensen A , Iverfeldt A. Atmospheric bulk deposition of mercury to the southern Baltic sea area. In : Watras , C. J. , Huckabee , J. W. eds. , *Mercury Pollution : Integration and Synthesis*. Lewis Publishers , Ann Arbor , Michigan ,1994. 221 — 229.

[46] Lindberg S E , Meyers T P , Taylor G E , Turner R R , Schroeder W H. Atmospheric/surface exchange of mercury in a forest : results of modeling and gradient approaches. *Journal of Geophysical Research* ,1992 ,97 :2519 — 2528.

[47] Hao C H , XiuSheng Y , Christopher P. Trend and variation of total gaseous mercury (TGM ) in the state of Connecticut , U. S. A. during 1997 — 1999. *Water , Air , and Soil Pollution* ,2004 ,151 :103 — 116.

[48] Gustin M S , Taylor G E , Maxey R A. Effect of temperature and air movement on the flux of elemental mercury from substrate to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research* ,1997 ,102 :3891 — 3898.

[49] Wallschlager D , Turner R R , London J , Ebinghaus R , Kock H H , Sommar J , Xiao Z. Factors affecting the measurement of mercury emissions from soils with flux chambers. *Journal of Geophysical Research* ,1999 ,104 :21859 — 21871.

[50] Mark A E , Mae S G. Scaling of atmospheric mercury emissions from three naturally enriched areas : Flowery Peak , Nevada ; Peavine Peak , Nevada ; and Long Valley Caldera , California. *The Science of the Total Environment* ,2002 ,290 :91 — 104.

[51] Kim K H , Kim M Y. The temporal distribution characteristics of total gaseous mercury at an urban monitoring site in Seoul during 1999 — 2000. *Atmospheric Environment* ,2001 ,35 :4253 — 4263.

[52] Kim K H , Lindberg S E , Meyers T P. Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee. *Atmospheric Environment* ,1995 ,29 ( 2 ) :267 — 282.

[53] Blanchard P , Froude F A , Martin J B , Dryfhout-Clark H , Woods J T. Four years of continuous total gaseous mercury (TGM ) measurements at sites in Ontario , Canada. *Atmospheric Environment* ,2002 ,36 ( 23 ) :3735 — 3743.

[54] Jean C J B , Augustine K D. Increasing UV-B radiation at the earth 's surface and potential effects on aqueous mercury cycling and toxicity. *Chemosphere* ,2003 ,52 :1263 — 1273.

[55] Xiao Z F , Munthe J , Schroeder W H , Lindqvist O. Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden. *Tellus* ,1991 , 43B :267 — 270.

[56] Liu Q Y , Xu L C , Pang S W. Environmental natural background value of gaseous mercury in Nanjiabawafeng. *Environmental Chemistry* ,1984 ,7 ( 6 ) :62 — 65.

参考文献 :

[40] 王定勇 , 李孝华 , 吴成. 重庆大气汞初步调查. *重庆环境科学* ,1996 ,18 ( 4 ) :58 ~ 61.

[56] 刘全友 , 徐良才 , 庞淑薇. 南迦巴瓦峰地区大气汞的环境自然背景值. *环境化学* ,1984 ,7 ( 6 ) :62 ~ 65.

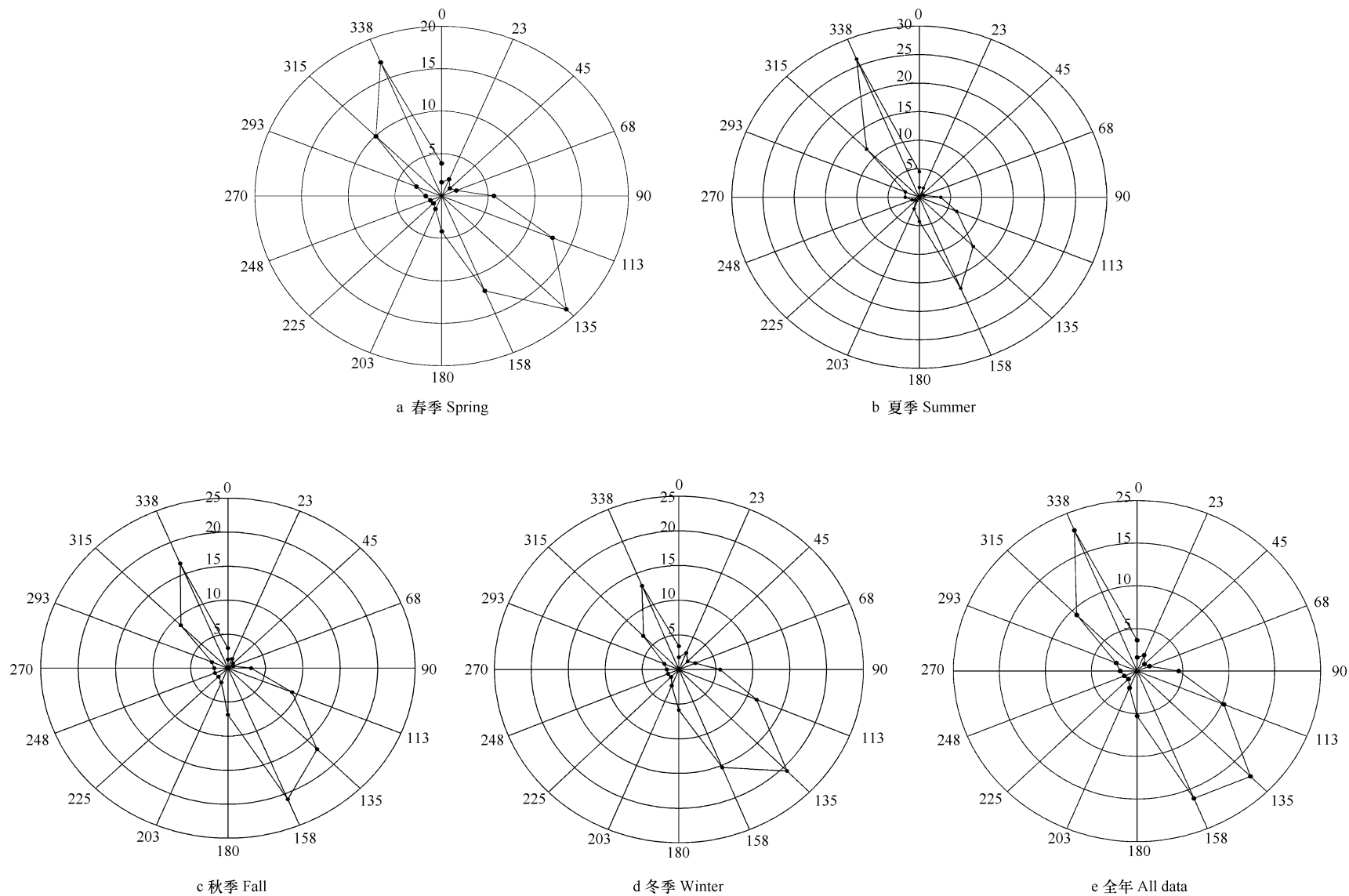


图5 不同时期观测地风向相对频率分布 (%)

Fig. 5 Comparison of the windrose patterns of study area using relative frequency of wind direction (%)

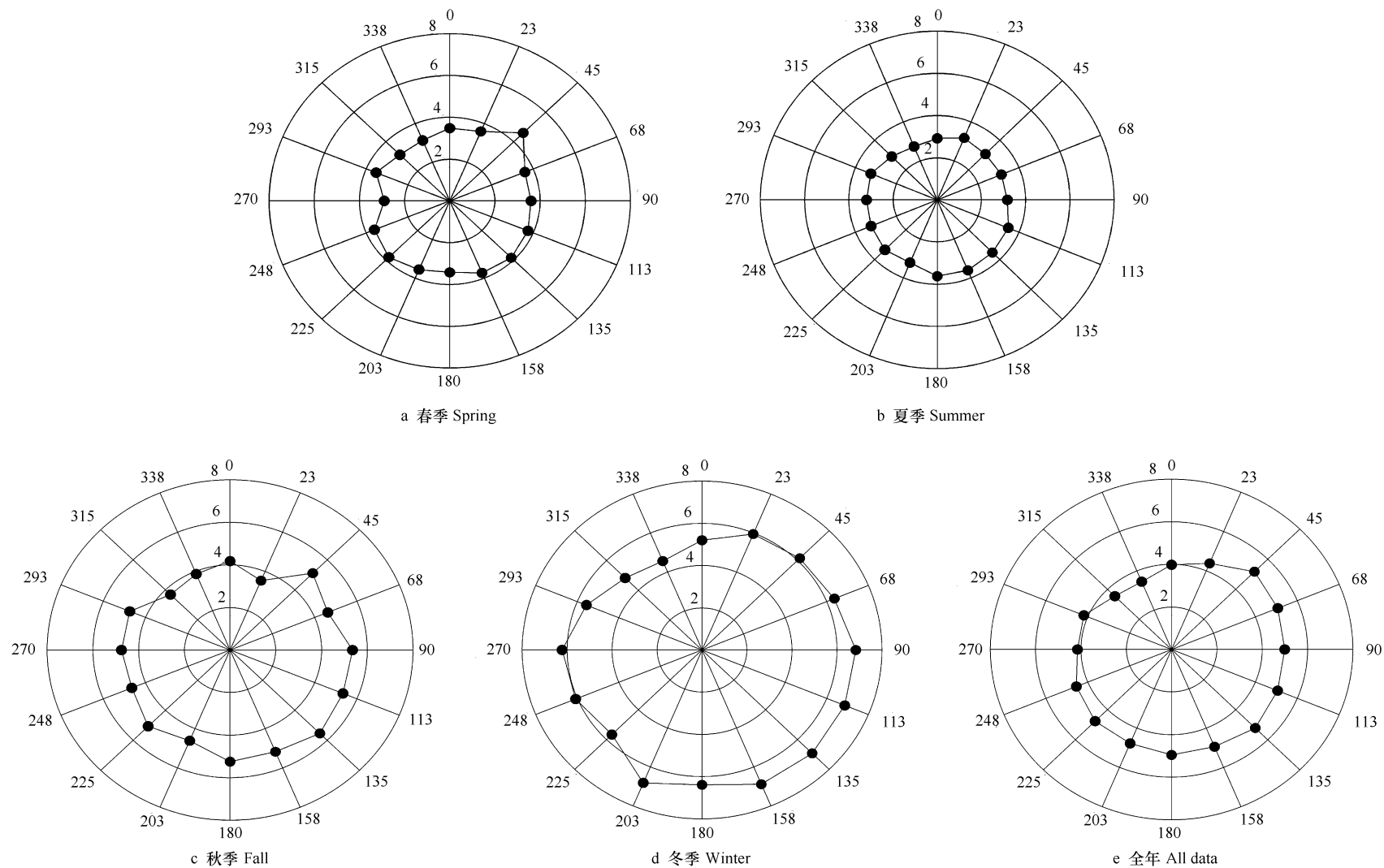


图 6 不同时期各风向平均 TGM 浓度分布 ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ )

Fig. 6 The mean concentration of TGM for each respective wind sector