

大气环境中汞污染的研究进展

黄永健, 周蓉生, 张成江, 汪云亮

(成都理工大学 三系, 四川 成都 610059)

摘要: 总结了大气环境中汞污染的研究进展, 包括大气环境中汞的来源、汞在大气环境中的化学演化和环境效应; 介绍运用环境地球物理方法在成都市大气颗粒汞研究的初步结果; 并就我国汞污染研究提出有关建议。

关键词: 汞污染; 大气环境; 环境地球物理

中图分类号: P632 文献标识码: A 文章编号: 1000-8918(2002)04-0296-03

汞污染问题已经引起国际环境、卫生界的极大关注, 不同领域的科学家对汞及其化合物的环境地球物理、环境地球化学研究给予高度的重视^[1,2]。笔者在文中系统回顾了近年来大气环境中汞污染的研究概况, 介绍了成都地区大气颗粒汞的初步研究结果, 并对我国所应开展的下一步工作提出建议。

1 大气环境中汞的来源

大体上说来, 汞主要通过自然和人为因素的排放而进入大气^[3], 人为排放的约占 3/4, 其中燃煤释放的汞占全球人为排放总量的 60%^[4]。

我国是世界第一产煤大国, 能源结构中煤的比例高达 75%, 而且由于我国燃煤技术普遍落后, 燃煤释放的汞对环境生态系统的污染更为严重。据估算^[5], 全国煤炭的平均汞含量为 0.22×10^{-6} , 主要燃煤行业中大气汞的排放因子为 64.0%~78.2%, 1995 年全国燃煤排放汞 302.9 t, 其中向大气排汞量为 213.8 t, 1978~1995 年全国燃煤大气排汞量的年平均增长速度为 4.8%, 累计排汞量为 2 493.8 t, 包括汞排放在内的燃煤所引起的污染是我国面临的重要环境问题。

我国南方地区(如贵州、湖南、四川)分布着世界级的汞矿群, 层控型矿床的含矿层及其相邻地层(厚达数千米)汞含量远高于地壳克拉克值^[6], 技术落后的资源开发型乡镇企业的迅猛发展也加重了环境汞的负荷。其它的如采金、金属冶炼、制碱工业、燃油等也是重要的汞污染源^[7]。

2 汞在大气环境中的演化

2.1 气态汞的大气物理、化学过程

汞有 3 种价态: Hg^0 、 Hg_2^{2+} 和 Hg^{2+} , 在大气环境中存在的主要化学形式有: 几乎不溶解的气态形式的元素 Hg^0 、可溶性的二价无机汞化合物、甲基汞和二甲基汞, 以及与大气颗粒物相联系的颗粒汞。其中 Hg^0 是最主要的存在形式, 占总量的 90% 以上^[8], 颗粒汞一般不足 10%。

以上所有的汞元素种类都经历着进入大气、转化并最终移出大气的循环过程。人为或自然来源而进入大气环境的 Hg^0 , 在水、气和固相中都有可能与大气中的氧化剂如 O_3 、 H_2O_2 和卤族元素等发生化学反应, 形成二价汞, 同时二价汞又会还原成为 Hg^0 , 目前研究较为完善的是 Hg^0 在大气水相中的化学变化过程^[8~10]。Lindqvist^[9]建立了汞在云层中的化学变化的模型, 概括了 Hg^0 和 Hg^{2+} 在云层水中的化学转变过程; Hall^[10]通过实验研究, 计算出在 200 °C 条件下大气中的 Hg^0 与 O_3 反应生成 Hg^{2+} 的反应速率; Selgneur^[8]在现有的动力学、热力学的数据库之上, 对汞的大气化学过程进行了有效的模拟, 结果表明:

1. Hg^0 在大气中的停留时间约为 0.5~1.5 a;
2. 自工业时代以来, 汞的沉降速度至少增加了 50% 以上, 如考虑到沉降颗粒的再发射, 则沉降速率至少为原来的 3 倍。

大气环境中汞含量的增加将导致汞的干湿沉降

速率加快。大气汞的沉降就是各种形态的汞从大气中的去除过程,这是一个十分复杂的物理、化学过程^[11~13]。湿沉降是大气环境中汞沉降的主要类型, Hg^0 可以由于在雨水和云层中被氧化成可以溶解的形态而除去,并可以解释在雨水中所观察到的汞的含量^[14]。另外针叶类树木的树叶可以吸附大量的气态汞,如 *Pinus nigra* 针叶中的汞含量与空气中汞的浓度密切相关, Hg^0 在作物上积累之后会逐渐被 O_3 氧化成可以溶解的 Hg^{2+} 而除去^[15]。酸沉降与汞的沉降之间也有着某种程度的同源性和协同性^[16],酸沉降的增加可以增加湖泊系统中总汞的输入量,即使大气中汞的浓度维持不变,由于酸沉降也将造成大气汞干湿沉降的增加。

2.2 大气环境中的颗粒汞的研究

颗粒汞虽然只占有较小的份额,但是大气颗粒可能是气态汞的吸附和化学转化的重要场所,在汞的循环链条中占有重要的地位,是研究汞的沉降的必不可少的组成部分^[17~19]。Fitzgerald 在 Wisconsin 所收集到的雨水样品中^[20],颗粒汞占据了很大一部分。Keeler 发现^[19]降水中的颗粒大小为 $0.68 \sim 3.78 \mu m$,汞的存在形态有的为吸附的蒸气,有的为靠近源区的气溶胶颗粒,这些颗粒可以是一次颗粒(源区发射),也可以是二次颗粒(在云层的反应中产生)。源区发射物的湿沉降往往只影响到周边地区,而二次颗粒往往更具有全球意义,因为其在湿沉降以前,经过对流层的运移,可以达到很远的距离^[19]。

国内的刘俊华等人通过对北京地区颗粒汞的研究^[21],得到的颗粒汞的浓度范围与 Lee 等人 1994 所得到的结果大体类似,介于几十至数百个 pg/m^3 ,并指出因为燃烧更为完全,所以燃煤排放的颗粒物中的颗粒汞比内燃机排放的颗粒物中的颗粒汞的含量低。

近 2a 来,在国家自然科学基金委的支持下,我们运用环境地球物理方法研究了成都平原大气环境中的颗粒汞。资料初步表明成都平原面临着较为严峻的汞污染态势, Hg 异常分布与城市密切相关,表明由于人类活动所引起的汞污染异常已经远远掩盖了该元素的自然分布和自然异常^①。对成都市的颗粒汞进行了为期 1 a 的跟踪采样,发现干燥的冬季的颗粒汞水平远远高于多雨的夏季,甚至有时达到气态汞的含量水平(ng/m^3),这可能与空气中颗粒物的含量有关。我们还测定了 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 两个粒级各自的颗粒汞的水平,发现 $PM_{2.5}$ 的颗粒汞

约占 PM_{10} 的颗粒汞含量的 30% 左右。本项研究还关注了颗粒汞与其他重金属污染元素的关系,对于追踪污染源有重要意义。

3 大气汞污染的环境效应

大气环境中汞含量的增加最为直接的效应就是促使汞从无机界(岩石圈)向有机的生物圈转移,从而带来了持久而复杂的环境效应,影响的因素极其繁多。不仅与排放的总量有关,而且还由其运移的模式、大气化学过程、化学形态,以及特定的生态系统的特性等因素共同决定^[22~24]。

从生物对于甲基汞的积累速率来看^[23],随着湖水 pH 值的降低,生物积累量将加大,特别是通过食物链的生物放大作用,使得处于高级营养级的食肉鱼类体内的甲基汞含量达到很高的浓度。但是酸沉降与汞在鱼体内的积累远非如此简单,当考虑鱼的生物放大作用时,应该不仅仅局限于水体,而应该考虑较多的因素。如在对酸雨有缓冲作用的富碳地区,因为甲基汞的产率低,所以鱼体中的甲基汞含量较低, Ca^{2+} 含量的提高使得鱼对 Hg 的摄入减少;又如自然背景下风化 Hg 富集的地区,鱼体中的汞含量不一定与降水中的汞含量呈典型的相关关系。

对于陆地和水生生态系统,由于其生物种类、地球化学环境等的差异,环境效应有着显著的不同^[24]。在水生生态系统中,食物链较长,汞的活动性较强,汞的生物放大作用比较显著,生态后果严重而突出,长期以来汞在环境中的迁移富集研究也着重在河流、湖泊等水生生态系统进行,并且已经达到很高的研究水平;相比之下,在陆地生态系统当中,食物链相对简单,汞的活动性较差,其污染后果尚未充分显露,但是陆地生态系统中的某些植物对大气汞具有明显的吸收作用^[15]。对于温带和热带生态系统,汞的环境效应也是极不相同的,热带生态系统的复杂性增加了评价其环境效应的难度。

4 讨论与建议

大气汞污染所带来的后果是极其严重的,工业活动造成汞向大气的大量迁移,并以大气活动为主要媒介,使汞污染成为全球性的问题。近年来的研

① 刘应平,杨志荣,肖秀芳,等. 成都平原土壤中的 Hg 异常分布特征及环境意义. 地、物、化、遥在四川省资源与环境领域的应用——地、物、化、遥 21 世纪第一次学术研讨会暨纪念中国地质学会 80 周年论文集. 2001,122-125.

究显示,在北半球高纬度森林地区,远离汞污染源的湖泊中的鱼类的汞含量超过国际卫生组织规定的 1.0×10^{-6} 的卫生标准^[25];欧洲和北美地区,19 世纪以来,大气汞的沉降通量增长了一倍^[26];南极冰芯汞浓度 900 a 以来增长了 200 倍以上^[27]。

国际环境科学界对汞作为全球性污染物一直倍加关注,分别于 1990、1992、1994、1996 和 1998 年在瑞典、美国等地召开了数次“汞作为全球性污染物(Mercury As a Global Pollutant)”的国际会议,共有数百篇论文涉及到汞污染源、汞污染环境过程,大大促进了该领域的研究^[28]。但是该研究也存在明显的不足。限于各方面的原因,汞污染的研究目前主要局限于欧美等发达国家^[29],研究资料也主要集中在工业和燃烧设施的汞排放上^[13],造成依据现有资料进行的全球汞的平衡计算模式非常不严格。我国面临尤为严峻的汞污染形势,结合我国的实际情况,特提出如下建议。

1. 对我国汞污染严重的地区,特别是西南地区,进行较为综合的汞的环境地球物理、地球化学研究,全面研究其在环境中的化学演化,为我国的汞污染研究摸索出一条新的思路。我国至今尚缺乏类似的至关重要的研究。

2. 加强与燃煤有关的环境汞污染的研究。目前燃煤已经成为大气汞的最为主要的来源^[30],而汞一旦进入大气将难以治理^[31],现在摆在我们面前的问题是如何有效的脱除烟气中的气态汞。

3. 展开对大气环境中与大气颗粒相联系的颗粒汞的研究。颗粒汞的含量虽然比较低,但是在汞的地球化学循环中扮演着重要的角色,而我国在这方面的研究基本上属于空白,国外的研究也才刚刚起步。

参考文献:

[1] Olmez I, Ames M R. Atmospheric mercury: how much do we really know?[J]. Pure and Applied Chemistry, 1997, 69(1): 35-40.

[2] Fitzgerald W F, Engstrom D R, Manson R P, et al. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(1):1-7.

[3] Mason R P, Fitzgerald W F, Moral M M. The biogeochemical cycling of element mercury: anthropogenic influences [J]. Geochimic & Cosmochimica Acta, 58:3191-3198.

[4] Lindqvist O. Atmospheric mercury—a review[J]. Tellus, 1985, 37B:136-159.

[5] 王启超,沈文国,麻壮伟. 中国燃煤汞排放量估算[J]. 中国环境科学,1999,19(4):318-321.

[6] 花永丰. 完善地区风化环境中汞的行为探讨[J]. 地球化学, 1985,19(1):1-5.

[7] Porcella D B, Ramel C, Jernelov A. Global mercury and the role of gold mining: an overview[J]. Water, Air and Soil Pollut, 1997, 97:205-207.

[8] Selgneur C, Wreol J, Constantinou E. A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury[J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28:1589-1597.

[9] Lindqvist O K, Johansson M, Astrup A, et al. Mercury in the Swedish environment-recent research on causes, consequences and corrective methods[J]. Water, Air and Soil Pollut, 1991, 55:1-261.

[10] Hall B. The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone [J]. Water, Air and Sol Pollut, 1995, 80:301-315.

[11] 何锦林,谭红,赵亚民,等. 贵州梵净山自然保护区大气汞的沉降[J]. 环境科学学报,1999,19(2):34-38.

[12] 谭红,何锦林,花金兰,等. 汞矿区大气汞的流通量与汞的干湿沉降研究[J]. 环境化学, 1999, 18 (1):34-38.

[13] Anthony Carpi. Mercury from combustion sources: a review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere[J]. Water, air and Soil Pollut. 1994, 98:241-254.

[14] Schroeder W H, Yarwood G, Niki H. Atmospheric mercury measurement at rural site in southern Ontario[J]. Water, Air and Soil Pollut, 1991, 56:231-234.

[15] Ivrefeldt A. Occurrence and turnover of atmospheric mercury over the Nordic countries[J]. Water, Air and Soil Pollut, 1991, 56:251-265.

[16] 冯新斌,洪业汤. 酸沉降对人类的威胁之一:引起湖泊体系水体汞污染[J]. 地质地球化学, 1996(5):50-53.

[17] Lu J Y, Schroeder W H. Sampling and determination of particulate mercury in the ambient air: a review[J]. Water, Air and Sol Pollut, 1997, 98:279-295.

[18] Xiao Z, Munthe J, Lindqvist O. Sampling and determination of gaseous a gaseous and particulate mercury in atmosphere using a gold-coated denuders[J]. Water, Air and Sol Pollut, 1991, 56:141-151.

[19] Keeler G J, Glinson G, Pirrone N. Particulate mercury in the atmosphere: its significance, transportation and source[J]. Water, Air and Sol Pollut, 1995, 80:159-168.

[20] Fitzgerald W F, Mason R P, Vandal G M. Atmospheric cycling and water exchange of mercury over mid-continental lacustrine regions[J]. Water, Air and Soil Pollut, 1991, 56:746-767.

[21] 刘俊华. 北京市汞污染情况初步调查[D]. 中国科学院生态中心, 1996.

[22] Richmen L A. Facts and fallacies concerning uptake by fish in acid stressed lakes (review article)[J]. Water, Air and Soil Pollut, 1988, 37:465-473.

