

黄浦江上游周边农田土壤、蔬菜及道路灰尘中汞的累积^{*}

史贵涛 陈振楼^{**} 张 翠 程 晨 李丽娜
毕春娟 沈 军 许世远

(华东师范大学, 地理信息科学教育部重点实验室, 上海, 200062)

摘 要 对黄浦江上游周边环境介质中总汞的含量进行了研究, 并对环境介质中 Hg 的空间分布、累积特征及环境效应进行了分析. 结果表明: 黄浦江上游周边土壤及道路灰尘中 Hg 的平均含量分别为 $332.06 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $226.62 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别是国家土壤质量标准 (GB 15618-1995) 中所规定的集中式生活饮用水源地土壤质量标准的 2.21 倍和 1.51 倍; 蔬菜 (豇豆) 中 Hg 的平均含量为 $15.98 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 超出国家标准 (GB 2762-2005) 中规定的限量值; 黄浦江北岸环境介质中 Hg 的平均含量均大于黄浦江南岸; 环境介质中 Hg 的累积主要源于工业污染和生活垃圾的输入, 交通污染对 Hg 的累积无明显的贡献作用; 土壤中的 Hg 是黄浦江饮用水源地水环境中 Hg 的直接来源之一.

关键词 黄浦江, 土壤, 灰尘, 豇豆, 汞.

黄浦江上游周边环境介质的质量状况对水源地水环境具有重要的潜在影响, 如土壤和道路灰尘中的污染物在一定的的外力条件下 (如径流和扬尘) 可以随颗粒物进入水环境^[1, 2], 进而影响水体质量. 因此, 开展黄浦江上游周边环境介质中汞的累积研究, 对于保障上海市饮用水安全具有重要意义.

本文对黄浦江上游周边农田土壤、蔬菜及道路灰尘中汞的累积进行研究. 研究水体中汞的来源和污染趋势.

1 样品的采集和分析

于 2006 年 8 月在黄浦江饮用水源保护区范围内, 分别采集农田土壤、蔬菜和道路灰尘三种类型样品. 采样点设置在主要支流及其入江口附近, 1—13 号采样点依次为盐铁塘—亭联路、北泖泾—塔闵路、洞泾港—塔闵路、米市渡、中桥、大港、泖新、练塘、淀峰、新浜、松江现代农业园、泖港和叶榭, 采集道路灰尘 13 个, 同时采集土壤样品 11 个 (1—8, 11, 12, 13 号), 豇豆样品 9 个 (1—8, 13 号). 为避免交通所产生的影响, 土壤样点主要设置在离道路 150m 以外的农田中^[3].

土壤和灰尘样品在室温下风干后, 去除杂物, 取出一部分样品用于测定粒度. 剩余部分用玛瑙碾钵研磨成粉末后, 过 65 目 ($<250\mu\text{m}$) 尼龙网筛用于测定有机质含量, 过 120 目 ($<125\mu\text{m}$) 尼龙网筛用于测定重金属 Hg 的含量. 豇豆用自来水清洗除去表面的泥土后, 用去离子水冲洗 3 次, 晾干, 用不锈钢打磨机磨碎备用.

土壤及道路灰尘的粒度测定采用 LS13320 激光粒度分析仪 (美国 Beckman Coulter 公司), 有机质的测定采用重铬酸钾氧化-外加热法. 豇豆样品经烘干后, 采用燃烧失重法测定有机质含量. 土壤、灰尘和豇豆样品经 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解后, 采用 AFS-930 型原子荧光光谱仪 (北京吉天仪器有限公司) 测定总 Hg 的含量.

在分析测定过程中, 同步分析空白样品、国家标准土壤样品 (GSS-6) 和国家标准植物样品 (GSV-3), 以进行全过程的分析质量控制. 为检测实验分析的可靠性, 随机抽取一个样品作 5 次重复实验, 其相对标准偏差小于 10%.

2 样品的基本理化性质

黄浦江上游周围环境介质中有机质含量和粒度如表 1 所示, 从表 1 可以看出, 土壤有机质含量的

2007 年 2 月 10 日收稿.

^{*}国家自然科学基金重点项目 (40730526); 国家自然科学基金项目 (40701164); 上海市海洋局 908 专项 (HAD1, HAD2); 上海市环保局招标项目. ^{**}通讯联系人, E-mail: zlchen@geo.ecnu.edu.cn

平均值为 2.59%，道路灰尘有机质含量与土壤相近，为 2.57%。从平均粒径来看，土壤介于 25.71 μm —61.54 μm 之间，而灰尘则大于土壤，其平均粒径介于 137.56 μm —242.59 μm 。从粒径分布上来看，土壤粒径为双峰分布，而灰尘粒径则为非正态单峰分布特征，这可能是由其本身的组成及特性所决定的。对于豇豆样品，其含水率均在 80%以上，有机质含量占其干重的 90%以上。

表 1 黄浦江上游周边环境介质的理化性质及 Hg 的含量

Table 1 Physical and chemical properties and concentrations of Hg in soil, road dust and vegetable

环境介质	参数	最小值	最大值	平均值	变异系数
土壤	有机质含量 / %	1.35	3.61	2.59	26.66%
	平均粒径 / μm	25.71	61.54	39.29	36.74%
	Hg 的含量 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	83.51	1018.54	332.06	78.41%
道路灰尘	有机质含量 / %	1.12	4.58	2.57	36.0%
	平均粒径 / μm	137.56	242.59	193.13	14.79%
	Hg 的含量 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	66.78	770.18	226.62	96.28%
蔬菜 (豇豆)*	有机质含量 / %	93.68	94.76	94.21	0.42%
	含水率 / %	79.65	86.28	83.67	2.50%
	Hg 的含量 / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	0.61	51.22	15.98	89.15%

*豇豆中 Hg 的含量均以干重含量计，下同。

3 环境介质中 Hg 的含量

从表 1 还可以看出，三种环境介质中，以土壤 Hg 的平均含量最高，为 332.06 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ；道路灰尘中 Hg 的平均含量为 226.62 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，约为土壤平均含量的 68%；豇豆中 Hg 的含量最低，不足土壤平均含量的 1/20。从最高含量来看，土壤中 Hg 的最高含量达 1018.54 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，均高于道路灰尘 (770.18 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 和豇豆 (51.22 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 中含量的最大值。从 Hg 含量的空间分布差异上来看，Hg 含量在土壤、道路灰尘和豇豆中的空间分布差异均较大，均属高变异强度，其最大值分别为最小值的 12.20 倍，11.53 倍和 83.97 倍。

图 1 为黄浦江水源保护区土壤和道路灰尘中 Hg 的含量。从图 1 可以看出，在 11 个农田土壤样品中，有 9 个超标，超标率超过 80%，土壤的最高含量 (1018.54 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 达到了标准的 6 倍之多。13 个道路灰尘样品中有 5 个超标，超标率超过 38%。参照国家食品污染物限量标准 (GB 2762-2005)，Hg 在蔬菜中的限量值为 10 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ，黄浦江上游周边豇豆样品中 Hg 含量已普遍超出这一限量值，其平均含量达到限量值的 1.6 倍，长期食用这种超标蔬菜，人体健康可能受到危害。

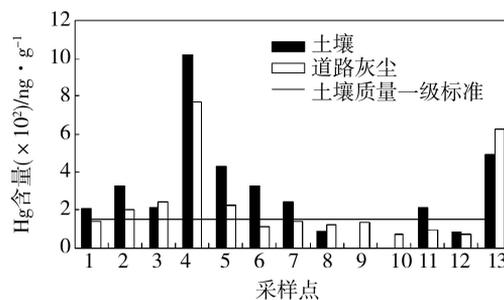


图 1 土壤和道路灰尘中 Hg 的含量

Fig. 1 Concentration of Hg in soil and road dust

4 环境介质中 Hg 的空间分布与累积

根据采样点的相对位置，将采样点分为两个区域，1—6 号样点位于黄浦江以北 (A 区)，7—13 号样点位于黄浦江以南 (B 区)，对两个区域样点 Hg 含量的统计 (表 2) 表明：A 区三种环境介质中 Hg 的平均含量均明显高于 B 区，其 Hg 平均含量的比值分别为 1.87、1.57 和 1.41。Hg 含量上的空间

差异与工业的生产活动有直接关系, 1—6号样点靠近松江工业区、松江出口加工区及闵行经济技术开发区等工业区, 7—13号样点则离工业区相对较远, 因此, 推断工业生产活动是 A 区环境介质中 Hg 累积较严重的最主要原因.

表 2 不同区域环境介质中 Hg 的含量 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 2 Concentration of Hg in soil, road dust and vegetable in different zones ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

介质	区域	最小值	最大值	平均值	变异系数
土壤	A 区	208.60	1018.54	421.29	72.12%
	B 区	83.51	494.69	224.99	74.17%
道路灰尘	A 区	114.38	770.18	281.86	86.68%
	B 区	66.78	626.98	179.25	111.30%
豇豆	A 区	0.61	51.22	17.71	99.05%
	B 区	29.73	17.05	12.52	31.57%

重金属在土壤和道路灰尘中的累积程度可以定义为: $k = C_i / C_0$, 其中: k 为重金属的累积系数, C_i 为重金属的实测浓度, C_0 为重金属累积程度的对比标准. 本研究中以上海市土壤背景值为对比标准, Hg 在土壤和道路灰尘中的累积程度如图 2 所示, 从图 2 可以看出: (1) 土壤和道路灰尘中 Hg 的累积具有明显的相似性, 通过相关性计算可知, 土壤和道路灰尘中 Hg 的含量存在显著性相关 ($p = 0.01$, $r = 0.881$), 从而说明二者在接收 Hg 污染时, 存在着一致性; (2) 土壤和道路灰尘中 Hg 均出现明显的累积 ($k > 1$), 土壤和道路灰尘 k 的最大值分别为 10.06 和 7.61, 且均出现在 4 号采样点. 从总体上看, 土壤中 Hg 的累积程度普遍大于道路灰尘, 说明交通污染不是造成土壤和道路灰尘 Hg 累积的主要原因.

已有研究表明, 道路灰尘中 Pb, Zn, Cu, Cr, Cd 和 Ni 的累积程度普遍高于土壤^[4, 5], 而本研究中 Hg 的累积状况则相反, 说明 Hg 的环境行为与来源不同于其它重金属元素: (1) Hg 的含量与有机质含量 ($r = 0.400$) 和平均粒径 ($r = -0.441$) 均不存在显著性相关; (2) 从来源看, Hg 一方面来源于工业污染, 另一方面可能源于生活垃圾的输入, 已有研究表明, 煤灰等生活垃圾中含有 Hg^[6, 7], 采样过程中观测到上海市郊区生活垃圾往往不进行任何处理直接作为肥料施入农田, 其中所含的 Hg 也随之进入农田, 这可能是土壤中 Hg 累积的一个原因.

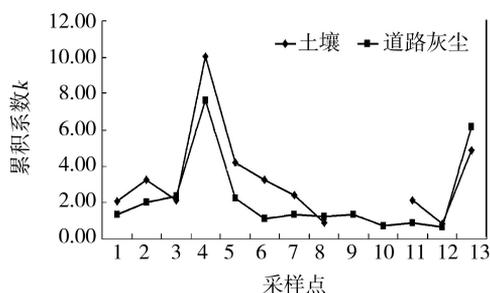


图 2 土壤和道路灰尘中 Hg 的累积程度

Fig. 2 Accumulation of Hg in soil and road dust in upper reach of Huangpu river basin

豇豆对土壤中 Hg 的富集系数介于 0.002—0.12 之间, 平均值为 0.056, 豇豆对土壤中 Hg 无明显的富集作用. 国内外的研究表明, 植物体内的 Hg 有两个主要来源, 一个是通过根吸收土壤中的 Hg, 二是通过气孔直接吸收大气和气溶胶中的 Hg, 但主要是以吸收大气中的 Hg 为主^[8-11]. 从相关性分析来看, 豇豆和土壤中 Hg 的含量亦无显著的相关性 ($r = 0.084$). 由于本研究未对大气样品中 Hg 含量进行研究, 由此间接推断黄浦江上游豇豆中积累的 Hg 主要不是源于植物根部对土壤 Hg 的吸收, 而工业活动所产生的大气 Hg 是豇豆中 Hg 累积的最主要原因.

5 环境介质中 Hg 的环境效应

为探讨周边土壤对黄浦江水质的影响, 同步采集了土壤样点周围黄浦江水样, 对水体中 Hg 的含量进行了分析 (图 3), 从图 3 可以看出, 除 4 号采样点外, 土壤和水中 Hg 的含量相关性较为明显, 从而可以说明土壤可能是水体中 Hg 的重要来源. 对于 4 号样点, 土壤采样区域可能遭到特殊污染, 从而导致土壤和水中 Hg 的含量存在较大偏差.

另外, 对土壤及道路灰尘的平均粒径进行了比较. 为减小颗粒物粒径空间分布的异质性差异便于观察, 对平均粒径值进行了对数标准化转换 (图 4). 从图 4 可以看出, 除个别样点外, 土壤和道路灰尘的平均粒径变换值在空间变化上有较好的一致性, 同时再借助于野外和实验室内的定性观测, 可以证明土壤颗粒物是道路灰尘的重要来源, 而且二者 Hg 的含量存在着极显著的相关性 ($p=0.01$, $r=0.881$), 因此, 推断土壤风化颗粒物是道路灰尘 Hg 的重要来源之一. 由于人体较易通过呼吸作用吸入灰尘, 其中的有毒物质也随之进入人体, 因此, 土壤和道路灰尘中较严重的 Hg 累积对人体健康存在潜在威胁.

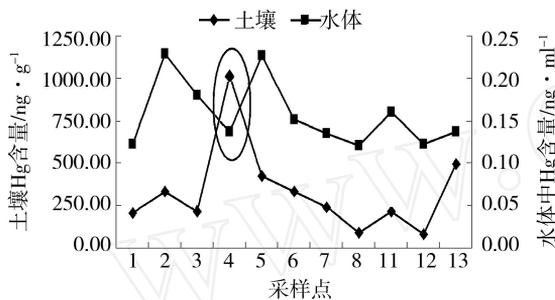


图 3 土壤和黄浦江水体中 Hg 的含量

Fig. 3 Concentration of Hg in soil and water in upper reach of Huangpu river

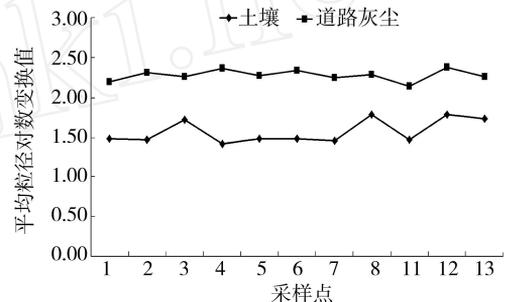


图 4 土壤和道路灰尘的平均粒径

Fig. 4 Average granularity of soil and road dust in upper reach

综上所述, 黄浦江上游周边土壤、道路灰尘、蔬菜 (豇豆) 中 Hg 的平均含量分别为 $332.06 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, $226.62 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $15.98 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 82% 的土壤样点和 38% 的道路灰尘样点超出国家土壤质量标准中所规定的集中式生活饮用水源地土壤质量标准. 豇豆中 Hg 的平均含量达到了国家标准中所规定限量的 1.60 倍. 另外, 黄浦江以北各采样点环境介质中 Hg 的平均含量均大于黄浦江以南区域, 工业污染和生活垃圾的输入是黄浦江上游周边环境介质中 Hg 累积的最主要原因, 而交通污染对 Hg 的累积无明显的贡献作用. 土壤中的 Hg 是黄浦江上游水体中 Hg 的最主要来源之一, 同时也是道路灰尘中 Hg 的直接来源.

参 考 文 献

- [1] Davis A P, Bums M, Evaluation of Lead Concentration in Runoff from Painted Structures [J]. *Water Research*, 1999, **33** (13) 2949—2958
- [2] Legret M, Pagotto C, Evaluation of Pollutant Loadings in the Runoff Waters from a Major Rural Highway [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, **235** 143—150
- [3] 张辉, 马东升, 公路重金属污染的形态特征及其解吸持能力探讨 [J]. *环境化学*, 1998, **17** (6) 564—568
- [4] Li Xiangdong, Chi-sun Poon, Pui Sum Liu, Heavy Metal Contamination of Urban Soils and Street Dusts in Hong Kong [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, **16** 1361—1368
- [5] 史贵涛, 陈振楼, 许世远等, 上海城市公园土壤及灰尘中重金属污染特征 [J]. *环境科学*, 2007, **28** (2) 14—18
- [6] 蒋靖坤, 郝吉明, 吴焯等, 中国燃煤汞排放清单的初步建立 [J]. *环境科学*, 2005, **26** (2) 34—39
- [7] 冯新斌, 汤顺林, 李仲根等, 生活垃圾填埋场是大气汞的重要来源 [J]. *科学通报*, 2004, **49** (23) 2475—2479
- [8] 刘德绍, 郭莉萍, 青长乐, 蔬菜对大气汞和土壤吸收的研究 [J]. *重庆环境科学*, 2002, **24** (6) 23—25
- [9] Egler S G, Rodrigues-Filho S, Villas-Bôas R C et al., Evaluation of Mercury Pollution in Cultivated and Wild Plants from Two Small Communities of the Tapajô Gold Mining Reserve, Pará State, Brazil [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **368** 424—433

- [10] Ericksen J A, Gustin M S, Schorran D E et al., Accumulation of Atmospheric Mercury in Forest Foliage [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37** 1613—1622
- [11] Moore T R, Bubier J L, Heyes A, Methyl and Total Mercury in Boreal Wetland Plants, Experimental Lakes Area, Northwest Ontario [J]. *Journal of Environment Quality*, 1995, **24** 845—850

MERCURY ACCUMULATION IN SOIL, VEGETABLE AND ROAD DUST IN UPPER REACH OF HUANGPU RIVER BASIN

SHI Gui-tao CHEN Zhen-lou ZHANG Cui CHENG Chen LILi-na
BI Chun-juan SHEN Jun XU Shi-yuan

(Key Laboratory of Geographic Information Science of Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai, 200062, China)

ABSTRACT

This study examined the total mercury concentrations in soil, vegetable and road dust, and the spatial distribution of the total mercury in the water sources area in upper reach of Huangpu river basin. The environmental effect of mercury accumulation in soil was also studied. The average total mercury Concentration for soil and road dust samples were $332.06 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, $226.62 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively, which were higher than the maximum value ($150 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) of environmental quality for soils in water sources area. The average content of mercury in *V. sesquiped. tis* was $15.98 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, which was 1.6 times of the maximum level of mercury ($10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) in foods. The average contents of mercury in soil, road dust and *V. sesquiped. tis* in north part of Huangpu river basin were higher than those from the southern part. Mercury accumulation in the environmental media was induced by the pollution of industry and domestic garbage, and the pollution caused by traffic did not contribute to the accumulation of mercury significantly. Mercury in water in upper reach of Huangpu river basin was probably from soil

Keywords: Huangpu river, soil, road dust, *V. sesquiped. tis*, mercury