

上海市大气湿沉降汞及其生态危害评价*

张国玉 郑祥民** 周立旻 黄文丹 钱 鹏 王永杰
(华东师范大学地理信息科学教育部重点实验室, 上海, 200062)

Hg⁰蒸气压高、水溶性低, 主要以蒸气态存在于空气中, 在大气中滞留时间长达 1 年, 能随大气环流进行远距离传输, 在传输过程中可被大气中的强氧化剂氧化成活性二价汞(Hg²⁺). Hg²⁺水溶性高, 能够随大气沉降进入生态系统, 并通过食物链逐级富集, 对人类的健康构成严重威胁. 大气沉降是水体和陆地表面汞的一个主要来源, 其中湿沉降在大气汞沉降中占主体地位.

本研究依托 2008 年 2 月—2009 年 1 月逐月连续采集的上海市区和郊区湿沉降样品, 分析上海市、郊湿沉降中各形态汞的季节分布特征, 探讨影响汞湿沉降的相关因素及大气汞对城市生态系统的潜在生态危害.

1 样品的采集与处理

选择华东师范大学为上海市市区采样点, 陈行海星村为郊区采样点, 逐月收集湿沉降样品. 湿沉降样品使用酸雨自动采集器采集并用无色聚乙烯桶收集, 每月采样的同时记录降雨量并现场测量 pH 值, 样品带回实验室后, 部分直接装入聚乙烯采样瓶保留用以测试总汞浓度, 部分用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤再装入采样瓶, 用以测试溶解态汞浓度, 总汞与溶解态汞浓度的差值即为颗粒态汞的浓度, 所有样品均保存在 3℃—5℃ 的冰箱中.

样品采用王水-氯化溴水浴法消解、SnCl₂还原, 以 QM 201 型冷原子荧光测汞仪进行汞浓度测定. 在消解样品的同时, 进行标样和空白样品的同步操作. 标样采用华东国家计量测试中心汞标准溶液 GBW 08609, 加标回收率在 94%—103% 之间. 文中计算的平均值均为体积加权平均值.

2 汞浓度的季节变化

不同季节各形态汞的平均浓度变化较大(表 1), 市区颗粒态汞、溶解态汞浓度与总汞的季节变化趋势较为一致, 郊区具有一定差别. 市区采样点一年中总汞浓度变化范围在 0.11—0.36 μg·l⁻¹, 平均值为 0.30 μg·l⁻¹, 总汞沉降通量为 304.74 μg·m⁻²·y⁻¹, 其中颗粒态汞占总汞沉降量的 50%. 郊区采样点一年中总汞浓度变化范围在 0.18—0.28 μg·l⁻¹, 平均值为 0.22 μg·l⁻¹, 比市区低 0.08 μg·l⁻¹; 总汞沉降通量为 205.50 μg·m⁻²·y⁻¹, 比市区低 99.24 μg·m⁻²·y⁻¹, 其中颗粒态汞占总汞沉降量的 64%, 比市区高 14%.

表 1 市区与郊区四季汞浓度

	市区						郊区					
	pH	汞浓度 / μg·l ⁻¹			降水量 (mm)	总汞沉降量 (μg·m ⁻²)	pH	汞浓度 / μg·l ⁻¹			降水量 (mm)	总汞沉降量 (μg·m ⁻²)
		溶解态	颗粒态	总汞				溶解态	颗粒态	总汞		
春季	4.17	0.02	0.09	0.11	167.1	18.38	4.69	0.03	0.15	0.18	136	24.48
夏季	4.86	0.17	0.18	0.35	465.8	163.03	4.43	0.09	0.11	0.20	463	92.60
秋季	4.79	0.20	0.16	0.36	238.5	85.86	5.06	0.08	0.19	0.28	233	65.24
冬季	4.21	0.18	0.11	0.29	129.2	37.47	5.83	0.14	0.09	0.23	61	14.03

市区汞浓度的季节变化特征为: 总汞浓度秋季 > 夏季 > 冬季 > 春季, 秋季总汞、颗粒态汞和溶解态汞浓度的平均值分别是春季的 3.3、1.8 和 10.0 倍. 颗粒态汞占总汞浓度比例为春季 (82%) > 夏季 (51%) > 秋季 (44%) > 冬季 (38%). 总汞沉降通量与降水量成明显的正相关关系 (R² = 0.93). 郊区汞浓度的季节变化特征为: 总汞浓度总体上变化不大, 秋季 > 冬季 > 夏季 > 春季; 秋季总汞、颗粒态汞和溶解态汞浓度的平均值分别是春季的 1.6、1.3 和 2.7 倍. 颗粒态汞占总汞浓度比例为春季 (83%) > 秋季 (68%) > 夏季 (53%) > 冬季 (39%). 总汞沉降通量与降水量成明显的正相关关系 (R² = 0.92).

有研究发现大气湿沉降中汞浓度和湿沉降通量都是夏天高而冬天低. 天气炎热的夏季太阳辐射强, 对流层中·OH 自由基浓度明显高于其它季节, 而且大气中 O₃ 浓度是其它季节的 3 倍多, Hg⁰ 能够被·OH 自由基、O₃ 等氧化成大气汞干湿沉降的主要形态——Hg⁺ 和 Hg²⁺, 所以夏季湿沉降中汞的浓度较高, 最大的冲刷沉降也发生在夏季. 上海

2009 年 7 月 2 日收稿.

* 国家自然科学基金 (40701195), 上海市优秀学科带头人项目 (07XD14010), 中国博士后基金项目和中国博士后基金特别资助项目 (200801192) 资助. ** 通讯作者: zhengm8@yahoo.com.cn

市区和郊区湿沉降汞的浓度和湿沉降通量都是夏、秋季高而春、冬季低,与上述研究结果相似。市区与郊区湿沉降汞浓度的主要差别体现在春、秋两季上,春季:郊区总汞浓度高于市区,主要体现在郊区颗粒态汞的浓度高于市区;秋季:郊区颗粒态汞浓度大于溶解态汞,市区相反。这可能是因为郊区采样点距宝钢工业园区核心区不足 10km,受到来自工业园区释放颗粒物的影响较为明显。

降水量对湿沉降汞浓度影响的研究表明,由于在湿沉降初期就清除了空气中的水溶性气态汞和颗粒态汞,导致湿沉降汞的浓度与降水量具有负相关性。上海市区和郊区湿沉降中汞的浓度与降水量均不具相关性,可能是因为湿沉降汞既有区域性污染又有大气汞库(或全球对流层汞库)的来源。

上海市与日本、佛罗里达等地类似,总汞湿沉降通量与降水量具有很好的正相关性。由于汞在降水水中以颗粒汞和活性二价汞的形式去除,人为活动释放出大量的汞,增大了大气汞的浓度,一般市区的汞浓度高于郊区,大气汞浓度的变化对湿沉降中汞的浓度具有影响。上海市区总汞的湿沉降通量是郊区的 1.48 倍,与其它地区市区通量高于郊区的研究结果一致,说明上海市汞的湿沉降已经受到人为因素的干扰。

3 汞浓度及湿沉降通量与其它地区的比较

上海市市区与郊区大气湿沉降中的总汞浓度与其它地区进行对比(表 2),发现该地区湿沉降中总汞的平均浓度较高,汞沉降通量远高于其它地区,说明上海市的大气已经受到一定程度的汞污染。

Hg^0 在大气中有 O_3 和 OH 自由基等氧化剂存在的情况下可以被氧化成 Hg^{2+} , 随雨水降到地面,结束大气循环。上海地处中国东部,位于东亚典型季风气候区域,三面依水,处于海-陆风交互作用的海岸带,同时也是高臭氧地带,这种特殊的区位对汞的湿沉降具有重要的促进作用,导致该地区湿沉降汞的浓度与沉降通量都较高。

表 2 上海市市、郊大气湿沉降汞浓度和沉降量与其它地区的比较

地点	时间	汞浓度值 $(\mu g \cdot l^{-1})$	汞沉降量 $(\mu g \cdot m^{-2} \cdot y^{-1})$	参考资料
上海市	2008	0.22	205.50 (郊区)	本文
		0.30	304.74 (市区)	
北京市	1995—1996	0.277—1.139	128.14	刘俊华等 (2001)
乌江流域	2006	0.0075—0.149	—	郭艳娜等 (2008)
Isshiki Japan	2003	0.008	13.1	Sakata等 (2007)
Ohio USA	2003—2004	0.014	13.5	Keefer等 (2006)
Lake Balaton Hungary	2000—2001	0.0052—0.191	—	Nguyen等 (2005)

4 对生态系统的潜在危害

以我国地表水质标准 (GB3838-2002) 对上海市湿沉降中汞污染特征进行评估,市区和郊区各季度湿沉降总汞平均浓度均未达到 III 类标准 (标准极限 $0.1 \mu g \cdot l^{-1}$)。由于汞是具有生物累积性的重金属元素,其生物放大作用显著,所以高汞浓度湿沉降的生态后果严重而突出。利用对重金属潜在生物危害指数法对湿沉降汞进行分析评价,污染系数 $C_r^i = C_{\text{实测}}^i / C_n^i$, 式中 C_r^i 为污染系数, $C_{\text{实测}}^i$ 为实测含量, C_n^i 为该元素评价标准;潜在生态危害系数 $E_r^i = T_r^i \times C_r^i$, 其中 T_r^i 为毒性系数,本文取 Hakanson 给定值 40。以地表水 III 类标准为评价标准,市区和郊区各季度汞的潜在生态危害系数及污染程度见表 3。除春季为中等生态危害,其它季节均属于强生态危害范围,全年平均值的潜在生态危害系数分别为 120 和 88,属于强生态危害范围。

表 3 湿沉降汞的潜在生态危害系数及污染程度

季度	市区					郊区				
	春季	夏季	秋季	冬季	全年	春季	夏季	秋季	冬季	全年
危害系数 (E_r^i)	44	140	144	116	120	72	80	112	92	88
污染程度	中等	强	强	强	强	中等	强	强	强	强

综上所述,上海市区一年中总汞浓度变化范围在 $0.11—0.36 \mu g \cdot l^{-1}$, 平均值 $0.30 \mu g \cdot l^{-1}$, 总汞沉降通量为 $304.74 \mu g \cdot m^{-2} \cdot y^{-1}$, 其中颗粒态汞占总汞的 50%。郊区总汞浓度变化范围在 $0.18—0.28 \mu g \cdot l^{-1}$, 平均值 $0.22 \mu g \cdot l^{-1}$; 与市区相比,郊区总汞浓度低 $0.08 \mu g \cdot l^{-1}$, 总汞沉降通量低 $99.24 \mu g \cdot m^{-2} \cdot y^{-1}$, 颗粒态汞占总汞比例高 14%。

各形态汞的浓度具有明显的季节性变化,市区和郊区湿沉降汞的浓度和湿沉降通量都是夏、秋季高而春、冬季低,春季郊区总汞浓度高于市区,秋季郊区颗粒态汞浓度大于溶解态汞,市区相反。

上海市湿沉降总汞的浓度较高,该区域大气已经受到一定程度的汞污染;湿沉降汞浓度与降水量没有负相关性,总汞沉降通量与降水量呈明显的正相关关系。