

上海市公园湖泊表层沉积物中汞的特征及其污染评价

崔鑫 靳雯佳 王永杰 周立旻 郑祥民¹

(华东师范大学 地理科学学院, 上海 200241)

【摘要】: 以上海市中心城区和郊区合计 24 座水景公园湖泊表层沉积物为研究对象, 测定其中的总汞 (THg) 和甲基汞 (MeHg) 等参数, 并结合地统计学方法, 研究城市尺度汞的空间分布特征及其潜在风险。结果表明: 中心城区公园湖泊表层沉积物中 THg (平均值 $222.6 \pm 138.4 \mu\text{g}/\text{kg}$) 与 MeHg 含量 (平均值 $0.52 \pm 0.51 \mu\text{g}/\text{kg}$) 均明显大于郊区 ($p < 0.01$) 表层沉积物中 THg (平均值 $91.8 \pm 87.1 \mu\text{g}/\text{kg}$) 与 MeHg 含量 (平均值 $0.29 \pm 0.26 \mu\text{g}/\text{kg}$), 这种空间分布的差异可能是城市小气候效应及人为汞排放两者共同长期作用下的结果; 沉积物中 THg、MeHg 含量与烧失量呈显著正相关 ($p < 0.05$), 而甲基汞/总汞比值 (MeHg/THg) 与烧失量呈弱负相关关系, 表明了公园沉积物中有机质可能是控制汞转化的主要因素。沉积物中 MeHg 含量普遍较低, 反映了沉积物中汞的活性相对较低。地累积指数评价进一步表明, 上海市公园湖泊表层沉积物中汞的生态危害风险较低。

【关键词】: 上海市 公园湖泊 沉积物 汞 风险评估

【中图分类号】: X524 **【文献标识码】:** A **【文章编号】:** 1004-8227(2019)03-0661-07

汞 (Hg) 作为一种具有较高神经毒性的全球性污染物, 近半个多世纪以来一直受到世界各国政府的广泛重视^[1,2]。人类活动导致大气中汞含量增高, 甚至影响到了北极地区^[3], 大气中汞主要存在形式为气态元素汞 (GEM)、活性气态汞 (RGM) 和颗粒态汞 (PBM), GEM 占大气总汞的比例高于 90%, 能进行较长距离的传输, 在大气中滞留的时间长达 0.5~2 年^[4], 最终通过 RGM 和 PBM 干湿沉降进入地表^[5]。研究表明沉积物一般可以看作水体环境中汞的汇^[6], 因此湖泊沉积物可以较好记录区域汞的干湿沉降, 同时也是评价湖泊生态系统汞潜在生态风险良好载体^[7]。

城市是人类各种活动的高度集中区域, 由此导致汞的人为排放增加, 如火电厂和垃圾填埋场对区域环境带来一定程度的影响已有报道^[1,8,9]。研究表明, 中国城市大气汞浓度的增高, 受区域人为活动排放和自然排放共同影响^[10]。公园是城市生态系统重要的组成部分, 公园中的湖泊是接纳大气中汞干湿沉积的理想天然场所, 研究其沉积物中汞的特征有助于揭示城市空间尺度汞循环特征。同时, 公园中的植被为公园湖泊提供了大量有机质。在淹水条件下, 落叶等有机质的腐解可能会促进湖泊沉积物中汞的甲基化^[11,12], 进而可能增加湖泊中汞的生态风险。然而, 有关城市湖泊沉积物中汞的研究少有报道, 而且大多研究集中于总汞含量分析^[13~15], 对于甲基汞含量及其分布特征研究相对较少。本研究以超大城市——上海市为例, 对中心城区与郊区 24 座公园湖泊表层沉积物中总汞 (THg) 和甲基汞 (MeHg) 含量进行了测定, 探讨了影响汞空间分布的主要因素, 并利用地累积指数方法对沉积物中汞污染进行了初步潜在汞危害生态风险评估, 旨在深入理解城市尺度汞沉降空间分布特征及其潜在生态风险。

作者简介: 崔鑫 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事城市环境地球化学方面研究. E-mail: xinchoi@126.com; 郑祥民, E-mail: xmzheng@re.ecnu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41771508)。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本研究按照城市化发展水平将上海市划分为中心城区(内环线以内区域)和郊区(内环线以外区域)两个研究区域,共选择 24 座水景公园,公园修建时间均大于 15 年。其中人民公园(PP)、桂林公园(GL)、鲁迅公园(LX)、和平公园(HP)、大宁公园(DN)、长风公园(CF)、普陀公园(PT)、蓬莱公园(PL)与天山公园(TS)9 座公园位于中心城区(图 1 中虚线框内区域)。周浦公园(ZP)、华东师范大学闵行校区(HS)、华东理工大学奉贤校区(HL)、古漪园(GY)、古钟园(GZ)、醉白池(ZB)、川沙公园(CS)、朱家角古镇(ZJ)、南菁园(NJ)、黄兴公园(HX)、金山公园(JS)、滨海公园(BH)、泗泾公园(SJ)、古华园(GH)与月浦公园(YP)15 座公园位于郊区,采样点分布如图 1 所示。

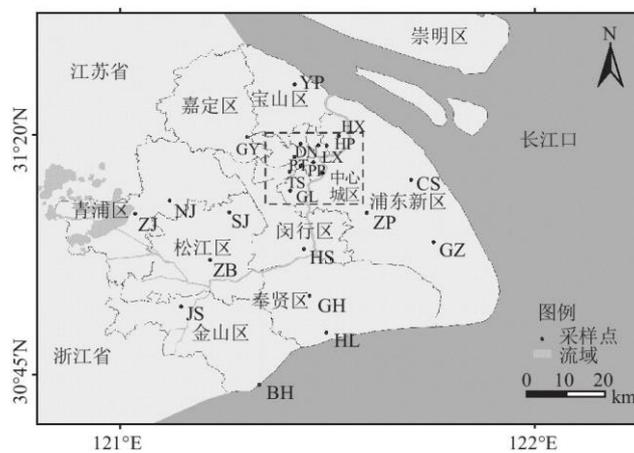


图 1 采样点分布示意图

1.2 样品采集

于 2017 年 11 月,采集公园中湖泊表层沉积物。所选取的公园湖泊多为封闭集水湖塘(其中,HS、ZJ 和 SJ 与河流连通),其水量来源主要为大气降水和公园区域内地表径流。依据公园湖泊大小与数量,每个公园选取 3~4 个采样点,每个点采集 1~2 个约 5cm 深度的表层沉积物样品。

在离岸 1~2m 处利用自制的沉积物柱状采样器(内径 80mm、长 20cm)采集原位沉积物样品柱。现场将表层 0~5cm 沉积物样品装入自封袋,放入冰盒运回实验室。将同一采样点多个样品混合均匀后冷冻干燥,再经过研磨,过 100 目筛(0.15mm)后在-20℃冷冻保存。

1.3 样品测定

总汞含量测定:称取沉积物样品 0.02~0.04g,采用 DMA-80 型汞分析仪(Milestone, Italy)测定,每个样品测定 3 次。同时选用黄红壤(GBW07405)作为标准参考物质,并且每测定 30 个样品测定 3 个标准样品,总汞回收率为 90%~110%。

甲基汞测定:称取沉积物样品约 0.7g,采用 25%KOH-CH₃OH 方法消解,每个样品做 3 个平行样,利用 ModelIII 自动甲基汞仪(Brooks, USA)测定甲基汞^[16],选用河口沉积物(ERM-CC580, Belgium)作为标准参考物质,甲基汞回收率在 94%~102%。

其他参数测定:取 0.2~0.5g 样品,在 550℃条件下烘烤 2.5h,测定沉积物烧失量,用烧失量表征沉积物中有机质含量。称取沉积物样品约 0.1g,经 10%的 H₂O₂ 和 10%的 HCl 处理后,使用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪(Malvem, UK)测试沉积物粒度。

1.4 污染评价方法

本研究采用了地累积指数(geo-accumulation index, I_{geo})对公园湖泊表层沉积物中的汞污染程度进行了评价^[17]。该方法是一种研究沉积物中各种重金属污染程度的定量指标。其计算公式为:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (k \cdot B_n)] \quad (1)$$

式中: C_n 为实测某种重金属元素的含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$); B_n 为该种重金属元素在标准中的背景值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$),本文所选取的为上海市背景值^[18];k 是为了消除沉积物地区差异可能引起背景值变动的转换系数(一般取值 1.5)。 I_{geo} 值与某种重金属污染程度分级的关系见表 1。

表 1 地累积指数评价指标

污染分级	0	I	II	III	IV	V
I_{geo} 值	$I_{geo} \leq 0$	$0 < I_{geo} \leq 1$	$1 < I_{geo} \leq 2$	$2 < I_{geo} \leq 3$	$3 < I_{geo} \leq 4$	$4 < I_{geo} \leq 5$
污染程度	无污染	轻度污染	偏中污染	中度污染	偏重污染	重度污染

2 结果与讨论

2.1 公园湖泊表层沉积物总汞含量空间分布特征

公园湖泊表层沉积物中 THg 含量均值为 $135.2 \pm 120.2 \mu\text{g}/\text{kg}$, 范围为 $19.0 \sim 510.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。对所有样点沉积物的汞含量数据进行正态分布检验,检验方法为单样本 K-S 检验^[19],检验结果表明中心城区和郊区公园湖泊沉积物汞含量服从正态分布($\text{sig.} = 0.1 > 0.05$)。从整体上看,50%的公园湖泊沉积物 THg 含量大于上海土壤汞含量背景值($95 \mu\text{g}/\text{kg}$)。其中,中心城区公园湖泊表层沉积物中 THg 含量均值为 $222.6 \pm 138.4 \mu\text{g}/\text{kg}$, 范围为 $107.0 \sim 510.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ (图 2a);郊区公园湖泊表层沉积物 THg 含量均值为 $91.8 \pm 87.1 \mu\text{g}/\text{kg}$, 范围为 $19.0 \sim 308.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ (图 2b), t 检验结果表明,湖泊表层沉积物中 THg 含量,中心城区明显大于郊区($p < 0.01$),这与先前的研究结果较为一致^[20]。

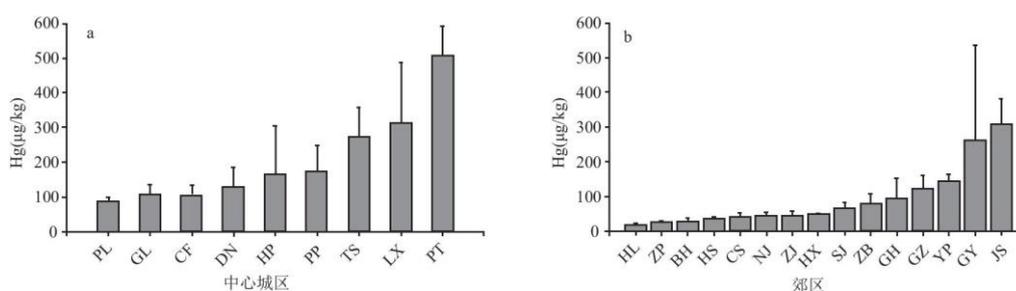


图 2 上海市公园湖泊表层沉积物总汞含量(其中图中点线为平均值线)

中心城区和郊区总汞空间分布差异的可能是汞干湿沉降空间差异导致的,其可能与城市小气候特征密切相关:①上海市早在20世纪80年代末前就出现了明显的雨岛和混浊岛效应^[21,22]。“混浊岛效应”的影响下更多的活性气态汞(RGM)和颗粒态汞(PBM)物质汇聚于中心城区,同时在“雨岛效应”影响下,中心城区更为频繁的降雨将大气中活性汞冲刷进入地表,进入城市湖泊;②中心城区较大的机动车流量,增加了空气中的颗粒物含量,同时尾气中的氮氧化物(NO_x)可能氧化 GEM^[23],导致 RGM 和 PBM 增加;③有研究表明上海市市区臭氧含量高于郊区,尤其在夏季^[24],臭氧可以氧化 GEM^[23],同样导致 REM 增加。在上述几种效应的长期作用下市区汞的干湿沉降可能远大于郊区,最终导致公园湖泊表层沉积物汞的空间分布出现差异。

已有研究表明城市中汞的重要来源之一为工厂的燃煤排放^[8],可以发现本研究郊区中的3座公园(JS、GY、YP)沉积物总汞含量较高,这与周边环境的工业布局存在一定程度的吻合,这说明城市公园湖泊沉积物中的汞含量一定程度上受人为活动影响。同时,即使是同为分布在中心城区或郊区的公园,其中湖泊表层沉积物中 THg 含量也存在较大差异,如中心城区绝大多数公园(PP、GL、CF、DN、HP、PP)THg 含量小于市区平均值,而仅有 PT、LX、TS 大于平均值。同样,郊区绝大多数公园(10座)THg 含量小于郊区平均值,而仅有5座公园(GH、GZ、YP、GY 和 JS)THg 含量大于郊区平均值。汞的干湿沉降无法解释同一区域不同湖泊表层沉积物汞含量的较大差异现象,因此造成差异的原因很可能与沉积物本身性质有密切关系。本研究表明,沉积物中 THg 含量与烧失量存在较好正相关性(表2),表明了沉积物中有机质含量高低可能是影响 THg 含量变化的主要因素^[26]。

表2 湖泊沉积物中不同参数相关性分析

	THg	MeHg	烧失量	MeHg/THg
THg	1			
MeHg	0.631*	1		
烧失量	0.602**	0.597*	1	
MeHg/THg	-0.209	0.489	-0.037	1

2.2 公园湖泊表层沉积物甲基汞含量特征

为了全面评估汞的潜在生态风险,对中心城区与郊区沉积物 THg 含量较高的15座公园湖泊表层沉积物中 MeHg 含量进行了测定(图3)。表层沉积物甲基汞平均值 $0.41 \pm 0.41 \mu\text{g}/\text{kg}$, 范围 $0.08 \sim 1.47 \mu\text{g}/\text{kg}$, 中心城区与郊区平均值分别为 $0.52 \pm 0.51 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.29 \pm 0.26 \mu\text{g}/\text{kg}$, 甲基汞/总汞比值(MeHg/THg)的平均值为 $0.23 \pm 0.12\%$, 范围 $0.07\% \sim 0.43\%$ 。t 检验结果表明,中心城区湖泊表层沉积物 MeHg 含量要明显高于郊区($p < 0.01$),这与 THg 的空间分布规律一致,表明 THg 空间分布一定程度上决定着 MeHg 空间分布。

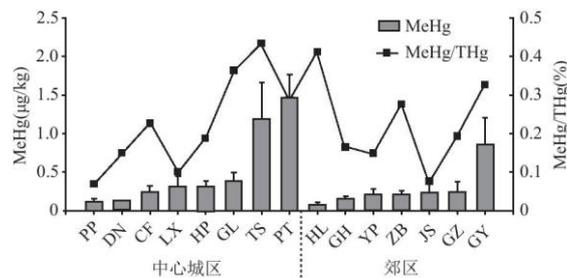


图3 上海市公园湖泊表层沉积物甲基汞(MeHg)含量及其与总汞的比值(MeHg/THg)

已有研究表明,腐殖质的络合作用能够限制甲基化细菌对 Hg^{2+} 可利用程度,导致沉积物中 MeHg 含量的降低^[26]。本研究相关性分析表明,沉积物中 THg 含量与烧失量呈显著正相关,而 MeHg/THg 比值与烧失量呈弱负相关,据此推测公园植物凋落物质输入所形成的腐殖质可能降低了公园湖泊沉积物中 Hg^{2+} 的活性,最终导致沉积物中的 MeHg/THg 比值普遍较低。

与国内外类似研究比较(表 3),中心城区湖泊 THg 含量要远高于 Spring Lake 和 Salmon Falls creek Reservoir,略高于阿哈水库,与红枫湖水库沉积物 THg 含量基本相同;然而其 MeHg ($0.52 \pm 0.51 \mu g/kg$) 含量却远低于红枫湖水库、阿哈水库、Salmon Falls creek Reservoir 与 Spring Lake。这表明了上海市中心城区公园湖泊表层沉降 THg 含量虽然大多高于背景值,但汞的活性相对较低。总体而言,上海市公园湖泊表层沉积物甲基汞污染生态风险较低。

2.3 公园湖泊表层沉积物汞的地累积指数评价

中心城区与郊区合计 24 座公园湖泊沉积物汞含量地累积指数计算结果如表 4 所示,分别对两个研究区相同污染水平的公园进行了分类,中心城区与郊区公园湖泊沉积物污染水平均呈现无污染、轻度污染与偏中污染 3 类,但 3 类比例存在较大差异。

表 3 国内外城市湖泊和水库沉积物总汞及甲基汞含量比较

湖泊名称	城市, 国家	沉积物总汞 ($\mu g/kg$)	沉积物甲基汞 ($\mu g/kg$)	
上海市区公园湖泊	上海, 中国	86.56~510.46	0.12~1.47	此研究
上海市郊区公园湖泊	上海, 中国	19~308.36	0.08~0.86	此研究
红枫湖水库	贵阳, 中国	212~603	0.2~8.4	[27]
阿哈水库	贵阳, 中国	160~252	0.2~7.0	[28]
Salmon Falls creek Reservoir	Idaho, USA	23~83	0.24~2.5	[29]
Spring Lake	Minnesota, USA	30~230	0~4.5	[30]

表 4 湖泊沉积物总汞含量与地累积指数评价特征值

	公园名称	I_{geo} 值	污染程度
中心城区	PL, GL, CF, DN	-0.14~-0.72	$I_{geo} \leq 0$ 无污染
	HP, PP, TS	0.20~0.95	$0 < I_{geo} \leq 1$ 轻度污染
	LX, PT	1.13~1.84	$1 < I_{geo} \leq 2$ 偏中污染
郊区	HL, ZP, BH, HS, CS, NJ, ZJ, HX, SJ, ZB, GH, GZ	-2.91~-0.19	$I_{geo} \leq 0$ 无污染
	YP, GY	0.01~0.89	$0 < I_{geo} \leq 1$ 轻度污染
	JS	1.11	$1 < I_{geo} \leq 2$ 偏中污染

基于 I_{geo} 值(表 4)及空间插值图(图 4)分析,所选取的 24 座公园中 8 座公园存在不同程度的汞污染,污染率达到 33%,其中,中心城区公园湖泊沉积物中汞污染率为 56%,而郊区公园污染率仅为 20%;中心城区中 TS、PP 和 HP 处于轻度污染,PT 与 LX 可能处于偏中度的污染水平,而郊区 YP 与 GY 为轻度污染,仅有 JS 一处达到偏中度的污染水平。 I_{geo} 值空间分布特征与人口密集区及工业分布区存在较好的吻合。值得注意的是,即使较高 I_{geo} 值的公园湖泊沉积物,但由于城市公园湖泊沉积物中汞的活性较低,MeHg 含量依然较低。总体来说,基于 I_{geo} 值和甲基汞含量综合评价,中心城区公园受汞污染 I_{geo} 值略大于郊区公园,但中心城区与郊区公园湖泊表层沉积物汞的活性均较低,造成的生态风险较低。

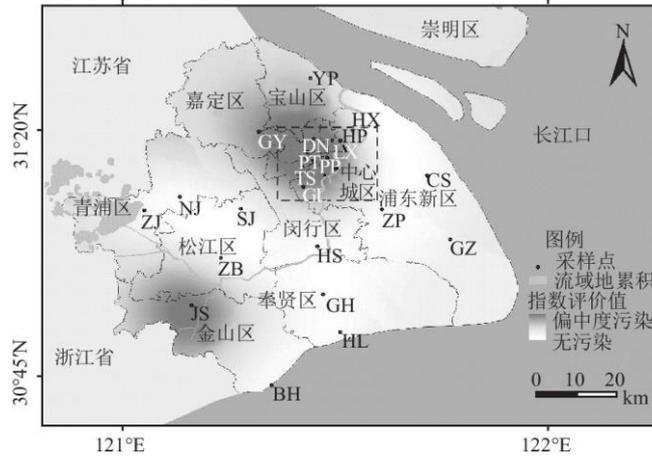


图 4 上海市公园湖泊表层沉积物地累积指数评价分布

3 结论

(1)上海市公园湖泊表层沉积物中 THg 和 MeHg 含量的空间分布上表现为中心城区明显大于郊区。这种空间分布差异可能是在城市小气候(“雨岛”、“混浊岛”)多种效应和人为活动汞排放共同长期作用下所形成的。其主要控制因素及其机理仍有待于进一步研究。

(2)上海市公园湖泊表层沉积物中 THg 和 MeHg 含量与烧失量呈显著正相关关系,但 MeHg/THg 与烧失量呈弱负相关关系,表明了沉积物中有机质(腐殖质)可能是降低汞活性主要控制因素之一。地累积指数表明,沉积物中汞污染率中心城区(56%)略大于郊区(20%),但均未出现中度及其以上的汞污染情况,这表明了上海市公园湖泊表层沉积物中汞污染潜在生态危害风险较低。

参考文献:

[1]PACZYNA J M, TRAVNIKOV O, DE SIMONE F, et al. Current and future levels of mercury atmospheric pollution on a global scale[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2016, 16:1-35.

[2]COULTER M A. Minamata Convention on Mercury[J]. International Legal Materials, 2016, 55 (3) :582-616.

[3]OBRIST D, AGNAN Y, JISKRA M, et al. Tundra uptake of atmospheric elemental mercury drives Arctic mercury pollution. [J]. Nature, 2017, 547 (7662) :201.

[4]WANG X, BAO Z, LIN C J, et al. Assessment of global mercury deposition through litterfall. [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50 (16) :8548.

-
- [5]童银栋,张巍,邓春燕,等.大气汞均相和非均相化学反应过程研究进展[J].环境科学学报,2016,36(5):1515-1523.
- [6]BAILON M X, DAVID A S, PARK Y, et al. Total mercury, methyl mercury, and heavy metal concentrations in Hyeongsan River and its tributaries in Pohang city, South Korea[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2018, 190 (5) :274.
- [7]KOROSI J B, GRIFFITHS K, SMOL J P, et al. Trends in historical mercury deposition inferred from lake sediment cores across a climate gradient in the Canadian High Arctic[J]. Environmental Pollution, 2018 (241) :459-467.
- [8]ZHAO S, DUAN Y, YAO T, et al. Study on the mercury emission and transformation in an ultra-low emission coal-fired power plant[J]. Fuel, 2017 (199) :653-661.
- [9]李仲根,冯新斌,李平,等.垃圾填埋场大气汞的浓度和形态[J].环境科学研究,2009,22(4):450-455.
- [10]FU X W, ZHANG H, WANG X, et al. Observations of atmospheric mercury in China: a critical review[J]. Atmospheric Chemistry & Physics Discussions, 2015, 15 (16) :11925-11983.
- [11]冯新斌,仇广乐,付学吾,等.环境汞污染[J].化学进展,2009,21(2):436-457.
- [12]MITCHELL C, GILMOUR C. Methylmercury production in a Chesapeake Bay salt marsh[J]. Journal of Geophysical Research Biogeosciences, 2010, 115 (2) :4-14.
- [13]刘婷,郑祥民,刘飞,等.上海市香樟树叶总汞含量时空分布及影响因素[J].环境化学,2017,36(3):486-495.
- [14]王馨慧,单保庆,唐文忠,等.典型城市河流表层沉积物中汞污染特征与生态风险[J].环境科学学报,2016,36(4):1153-1159.
- [15]王乃姗,张曼胤,崔丽娟,等.河北衡水湖湿地汞污染现状及生态风险评价[J].环境科学,2016,37(5):1754-1762.
- [16]WANG Y J, DANG F, EVANS R D, et al. Mechanistic understanding of MeHg-Se antagonism in soil-rice systems: the key role of antagonism in soil[J]. Scientific Reports, 2016, 6 (6) :19477-19487.
- [17]吴婷婷,王明猛,陈旭锋,等.唐山陡河水库沉积物汞的分布、来源及污染评价[J].环境科学,2017,38(3):979-986.
- [18]国家环境保护局.中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990:354-357.
- [19]曹宏杰,王立民,罗春雨,等.三江平原地区农田土壤中几种重金属空间分布状况[J].生态与农村环境学报,2014,30(2):155-161.
- [20]YANG J, CHEN L, SHI W L, et al. Mercury distribution in sediment along urban-rural gradient around Shanghai (China) : Implication for pollution history[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22 (3) :1697-1704.
- [21]周淑贞,郑景春,邵建民.上海城市气候中的混浊岛效应[J].地理科学,1988,8(4):305-312.

-
- [22]AGARWAL M, TANDON A. Modeling of the urban heat island in the form of mesoscale wind and of its effect on air pollution dispersal[J]. Applied Mathematical Modelling, 2010, 34 (9) :2520-2530
- [23]LIN C J, PEHKONEN S O. Two-phase model of mercury chemistry in the atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32 (14) :2543-2558.
- [24]段玉森, 张懿华, 王东方, 等. 我国部分城市臭氧污染时空分布特征分析[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(z1):34-39.
- [25]DUONG C N, SCHLENK D, CHANG N I, et al. The effect of particle size on the bioavailability of estrogenic chemicals from sediments[J]. Chemosphere, 2009, 76 (3) :395-401.
- [26]BARKAY T, GILLMAN M, TURNER R R. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury[J]. Applied & Environmental Microbiology, 1997, 63 (11) :4267-4271.
- [27]何天容, 冯新斌, 郭艳娜, 等. 红枫湖沉积物中汞的环境地球化学循环[J]. 环境科学, 2008, 29(7):1768-1774.
- [28]白薇扬, 冯新斌, 何天容, 等. 阿哈水库沉积物总汞及甲基汞分布特征[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5):976-980.
- [29]GRAY J E, HINES M E. Biogeochemical mercury methylation influenced by reservoir eutrophication, Salmon Falls Creek Reservoir, Idaho, USA[J]. Chemical Geology, 2009, 258 (3) :157-167.
- [30]HINES N A, BREZONIK P L, ENGSTROM D R. Sediment and porewater profiles and fluxes of mercury and methylmercury in a small seepage lake in northern Minnesota[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (24) :6610-6617.