

北京市城区大气环境中汞的污染状况分析

高 小 玲

(北京市环境监测中心)

北京是我国著名的文化古都,市内遗留大量古建筑物。1981年,我们曾对北京古建筑物环境中的汞污染进行了研究,发现在历代古建筑物的彩绘、鎏金过程中使用了大量金属汞、硫化汞以及其它汞的化合物,近500年时间内,仅硫化汞颜料就用了100t以上,岁月流失、颜料被风化、剥落,它们在古建筑周围的土壤、河流、底泥、植物中,已造成汞污染。这些环境中残留汞对其周围大气的影

响,本应同时进行研究,由于当时大气中汞的采样手段和分析方法难以解决,致使该项工作一直拖到1984年才开始进行,不过在开展这项工作时,我们的着眼点已经不仅仅限于古建筑物,而是对整个城区内大气环境中汞的污染状况进行分析。

研 究 方 法

大气中汞浓度远远低于土壤和植物中汞浓度,但它的危害性很大,大气中的汞分气相汞和微粒汞,后者汞的形态与土壤中汞的形态相似,气相汞主要形态是元素汞蒸气,它大约占大气总汞量的50%以上,其次是氯化汞蒸气及其它无机汞化合物,它大约占总汞量的百分之十几,再其次是甲基汞,它只占百分之一左右。对大气中汞的监测,实际上可以看成是对极端分散的、排放量小的、多个污染源组成的面源进行污染浓度监测。

首先将北京市四个城区(东城、西城、宣武、崇文)以2km×2km的间隔划出一系列方格,由于各类污染源分布交错,城市下垫面粗糙度变化大,再加之热岛效应,使同一城市不

同地点,局地背景浓度差异显著,因此不可能在各类污染浓度均匀区都设立监测点,只能选择达到一定置信度的监测点数,根据以往汞的零散监测数据和汞源的初步调查,用下列公式

$$n = \left[\frac{c_v t_{\alpha/2}(\%) }{p(\%)} \right]$$

- n: 所设置的网点数。
- t: 根据确定的置信水平,当所测数据为 $n'-1$ 时,查 t 表所得的 t 值。
- c_v : 浓度的空间变异系数。
- p: 总体均值与 n' 个测点均值之间的误差。

计算出,在95%的置信度下,需要设53个点,由于实际人力、物力的限制,只设了50个点,其中在古建筑物区共设了15个监测点,占总监测点数的30%,公园清洁区共设了8个点,占总监测点数的16%,剩下的点设在居民区,这些居民区包括了一些商业区,某些汞源和一些交通要道口,它们占总监测点数的一半以上。这50个监测点全部采取渗透法同步采样,采样时间从1984年2月开始至8月结束,每个月连续采样时间在25—30天之间,共获得约300个月平均值,这个采样周期既包括了冬季采暖期,又包括了春、夏两季非采暖期,这样可以观察到气象诸因素对污染程度的影响。

监测结果表明,市内城区大气中存在着一定程度的汞污染,与预先估计相反的是,这种污染的主要来源并不是由古建筑物区的残留汞造成,而是由汞的工业污染源所造成的,

其次是由采暖期燃煤过程所造成的, 古建筑物的影响仅仅占第三位。

下面详细介绍一下对全部监测数据所进行的各类数学分析。

讨 论

为直观了解城区内大气中汞的分布状况, 画了一个浓度等值线图, 事先将全部数据

分四大类, 即汞工业污染源类、古建筑物类、历年 SO_2 浓度值偏高区(即集中燃煤区)、以及汞浓度值高于某临界值 ($0.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 大气中汞的排放标准为 $0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 类, 分别作这四类的等值曲线, 汞浓度值高类的曲线与那一类曲线重迭的多, 就说明该类对大气中汞的污染影响最大, 在此基础上, 再对数据进一步做方差分析。

表 1 方差分析数据表 (浓度单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

月平均值 空间 (B)		时间 (A)		3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月
古建筑区 (B ₁)	1#	0.527	0.479	0.231	0.505	0.408	0.437		
	2#	0.113	0.188	0.371	0.320	0.369	0.369		
	3#	0.020	0.281	0.271	0.408	0.311	0.291		
	4#	0.312	0.282	0.150	0.398	0.263	0.388		
	5#	0.433	0.131	0.343	0.145	0.498	0.669		
	6#	0.150	0.135	0.058	0.252	0.291	0.223		
	7#	0.323	0.177	0.344	0.404	1.012	0.564		
	8#	0.479	0.272	0.495	0.832	0.338	0.582		
	9#	0.375	0.165	0.171	0.410	0.178	0.431		
	10#	0.385	0.422	0.374	0.757	0.752	0.445		
汞污染源区 (B ₂)	1#	0.395	0.131	0.350	0.330	0.359	0.252		
	2#	0.323	0.177	0.344	0.404	0.012	0.564		
	3#	0.0753	0.131	0.512	0.265	0.302	0.429		
	4#	0.406	0.261	0.907	0.657	0.522	0.183		
	5#	0.333	0.241	0.685	0.146	0.356	0.524		
	6#	0.322	0.188	0.256	0.315	0.388	0.498		
	7#	0.375	0.191	0.256	0.281	0.601	0.531		
	8#	0.469	0.366	0.399	0.177	0.832	0.411		
	9#	0.379	0.282	0.548	0.337	1.147	0.482		
	10#	0.379	0.282	0.516	0.446	0.673	0.518		
燃煤区 SO ₂ 浓度 值高区 (B ₃)	1#	0.0376	0.322	0.403	0.199	0.507	0.302		
	2#	0.260	0.432	0.291	0.687	0.526	0.448		
	3#	0.414	0.131	0.514	0.137	0.069	0.388		
	4#	0.150	0.135	0.058	0.252	0.291	0.223		
	5#	0.312	0.175	0.319	0.474	0.426	0.417		
	6#	0.0206	0.027	0.073	0.083	0.206	0.669		
	7#	0.312	0.160	0.256	0.187	0.748	0.607		
	8#	0.479	0.503	0.458	0.349	1.127	0.531		
	9#	0.469	0.366	0.399	0.171	0.832	0.411		
	10#	0.364	0.181	0.380	0.281	0.470	0.582		
		F _A = 13.8 f = 5 >F = 3.11 α = 0.01 F _B = 8.7 f = 3 >F = 3.88 α = 0.01 F _{A×B} = 1.16 f = 15 <F = 1.74 α = 0.05							

方差分析一般为两种类型,一是两因素不考虑交互效应无重复实验的情况,另一是两因素考虑交互效应有重复实验的情况,方差分析是通过计算机进行的,在方差分析中,应该注意:必须对样品做重复实验,求出整个数据的精密度,否则偶然误差会与各因素之间交互效应混杂在一起,得不到正确分析结果。表 1 列出了所分析的数据和最后结果,以时间效应为因素 A,空间效应为因素 B,任取一样品,做 10 次平行测定,其变异系数为 16.9%,分析结果表明时间效应具有显著性差异,它对数据的影响大于空间效应,时间效应是指诸种气象因素,至于这些气象因素中谁对数据的影响更显著,还要在下一步所进行的多元逐步回归分析中做比较。分析结果还表明两因素的交互效应并不显著,所以将其并入偶然误差效应平方和中。

空间效应也具有显著性差异,只不过它小于时间效应,在空间效应的三因子中,汞污染源区数值最大,其次是燃煤区,最后是古建筑物区,这正好就是它们三者对污染的贡献大小顺序。根据这个结果,我们做了实地调查,调查结果和上述分析结果吻合。下面简略谈一下这个调查。

首先,我们查阅了北京市汞污染源的档案,据记载,1978 年全市曾做过调查,当时全年汞的流失量约为 9.26t,其中 8 t 都是由东

郊化工厂所造成的,目前这些工厂,有的已经停止这方面的生产,有的迁到远郊区,到了 1980 年,基本上杜绝了汞的流失,那么现在污染大气的汞源是哪些工厂呢?在一个完全偶然的情况下,我们发现印刷厂在熔铅铸字过程中,排放了一定量的汞,我们在某印刷厂附近居民区,测得大气中汞浓度的月平均值,最高可达 $0.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$,抽查该地区居民的尿汞含量为 $0.6 \mu\text{g}/\text{l}$ (标准为 $1.0 \mu\text{g}/\text{l}$),该印刷厂生铅锭中汞的含量为 $4.1 \text{ g}/\text{kg}$ 。象印刷厂这类源,虽然它们规模小(指每日熔铅量)、排放量低,但它们数量多(根据粗略统计,仅市内四个城区,大小印刷厂就近 90 多个)、分布广,长年排放对环境所造成的污染就不容忽视了,看来对这些分散的小排放源,必须采取措施,减少污染。

在数据对比分析的过程中,我们发现,凡是 SO_2 浓度高的地区,都存在着不同程度的汞污染,为了验证这个结论正确与否,我们选了一些烟筒,对烟道等速采样后,将采样头上所装滤筒做化学分析,证明煤中含有微量汞,燃煤区汞污染具有较强的季节性,采暖期间浓度值高,非采暖期值就低。

古建筑物环境中残留汞通过各种不同渠道对大气中汞有一定的影响,这种影响主要是借助气象因素来实现,以故宫内三个监测点数据为例,见表 2。

表 2 故宫内三个监测点测定结果 (浓度单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

月平 均值 地点	时间	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月
南三所		0.150	0.272	0.159	0.482	0.498	0.488
北坤宁宫		0.323	0.131	0.344	0.404	0.526	0.564
西宫殿		0.104	0.177	0.326	0.494	0.878	0.669

数据表明,随着气温和湿度的增加,大气中所测定的汞的含量也有所增高,这个结果和下面进行的多元逐步回归分析结果相一致。

多元逐步回归是将数据按气象因素(包括风速、气温、湿度)分组,加上同步所测得的汞浓度值。选了六个监测点,它们分别是前门大栅栏、北京市环境监测中心、东四、天坛、

农展馆,亚洲气象中心,因为这六个点有逐日气象观测值,将这些数据输入计算机,经过筛选,在 95% 的置信度下,只有气温与汞浓度值具有十分显著的相关性,其它因素均无显著性相关,气温与汞浓度的回归方程如下:

$$y = 0.245 + 8.66 \times 10^{-3}x$$

x : 表示气温($^{\circ}\text{C}$).

y : 表示汞的浓度值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

小 结

以上所做的各项工作,仅仅是对北京市

城区内大气中汞的污染状况初步分析,做为环境治理和规化的一份参考资料,它显得并不十分完全和具体,既然大气中存在着一定程度的汞污染,就有必要对大气中的汞进一步进行监测.

该项工作曾得到本室朱学群、吴石婴等同志以及故宫博物院古建筑部王仲杰同志的大力协助,特此表示衷心感谢.

农药杀虫单对土壤微生物功能的影响

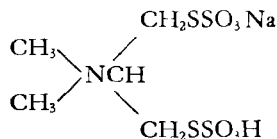
——对土壤呼吸的影响

陈 祖 义 米 春 云

(南京农业大学)

农业生态系统中,土壤是主要的生态结构之一,也是陆生生态系统的重要基础. 农药的生态学问题,主要是对土壤的影响,它反映在对土壤微生物功能的影响,通常是用土壤呼吸作用强度来表示土壤生物群的总的活性的影响指标^[1].“土壤呼吸”即一定时间内、一定土壤表面放出的 CO_2 量,它取决于土壤微生物生命活动对氧的吸收和 CO_2 的释放,以及它们的扩散速度. 土壤呼吸不仅关系到土壤有机物的分解,而且土壤呼吸所释放的 CO_2 同样是植物同化 CO_2 的重要来源,它与植物生长有着密切的关系. 因此,土壤呼吸强度也作为土壤肥力的重要指标之一. 当农药分解缓慢而又频繁使用的结果,相当量的农药在一定期间残留于土壤之中会对土壤微生物功能产生不良的影响. 国外在农药注册时要求在实验室条件下测得土壤呼吸速率,如有明显的抑制,则需要进一步在田间条件下用“落叶层袋法”(leaf-litter bag test)进行试验^[2,3].

农药杀虫单是我国开发的沙蚕毒系农药新品种双钠盐水剂称“杀虫双”,单钠盐结晶体称杀虫单,商品名又称“杀虫丹”,化学名称: 2-N,N-二甲氨基-1-硫代磺酸钠基, 3-硫代磺基丙烷;结构式为:



它杀虫谱广,已为取代六六六的农药品种之一,目前在我国南方诸省稻区已广为应用,为查明其对土壤微生物功能的影响,借以全面评价其对生态系的影响,我们于 1984 年进行了该药对土壤呼吸作用强度影响的研究,报告如下:

一、试验材料和方法

供试农药: 系由江苏溧阳化工厂提供的杀虫丹(结晶体,有效成分含量为 90%); 并以杀菌剂多菌灵(原粉,有效成分含量为 80%)