中国北方某城市近郊土壤中重金属污染现状及潜在危害

赵传冬[1],成杭新[1],庄广民[1],刘应汉[1],王晓丽[2]
(1. 中国地质科学院 地球物理地球化学勘查研究所,河北 廊坊　065000;2. 中国地质大学,北京　100083)

摘 要: 通过中国北方某城市近郊土壤环境质量的系统调查发现,本区土壤中重金属污染物的化学组成主要为 Hg、Cu、Pb、Zn、Se、Cd 等;该城近郊土壤的重金属污染是一种典型的大面积、低含量的散漫型污染,局部存在着一些高含量的热点污染。污染物存在形式的研究显示,本区土壤中很有可能存在着潜在的重金属"化学定时炸弹"。

关键词: 土壤;重金属污染;潜在危害;化学定时炸弹
中图分类号: P632　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000 - 8918(2006)04 - 0344 - 04

1999 年以来,全国先后有 20 个省、自治区和直辖市在第四系平原发育区大规模开展 1∶ 25 万多目标区域地球化学调查工作。随着调查工作的广泛开展,陆续在调查范围内发现了大片区域受到重金属污染;2002 年,国家环保总局对全国 52 个"菜篮子"基地进行调查的结果显示:近 40% 生产基地土壤中总镉的含量已接近警戒线水平或已受到不同程度的污染。在污染严重的地区,农作物超标现象普遍。

上述这些情况表明,我国土壤生态系统的安全已经受到了重金属污染的威胁,为保证土壤生态系统健康稳定的运行,查明土壤中重金属污染的现状并对其危害性进行评价具有重要的理论和现实意义。笔者以实际调查数据为基础,探讨中国北方某城市近郊土壤中重金属污染的现状及潜在危害。

1　概况

本次研究中所涉及到的"中国北方某城市近郊"是指:该市主城区以外,向北约 7 km、向西约 6 km、向南约 14 km、向东约 5 km 的一个长方形区域,面积约 817 km^2。

研究区出露的土壤从质地上讲可以分为 2 个大类——砂土类和壤土类。进一步又可细分为 5 个亚类:砂土类可分为砂土和壤质砂土 2 个亚类;壤土类可分为砂质壤土、壤土、粉砂壤土 3 个亚类。本区土壤有 97.06% 为壤土类,而壤土类中又以砂质壤土和粉砂壤土为主,分别占到 42.84% 和 41%。粉砂壤土主要分布在研究区的东部,砂质壤土主要分布在研究区的西部,壤土、砂土和壤质砂土零星分布在两者之中。研究区土壤的有机质含量为 0.31% ~ 5.59%,平均值为 1.71%,pH 为 7.35 ~ 9.06,平均值为 8.37, 阳离子交换量(CEC)为(2.84 ~ 16.02) cmol/kg,平均值为 9.42 cmol/kg。其中,CEC 小于 5 cmol/kg 的面积有 68 km^2,均分布在研究区西南部的砂质壤土、砂土中,CEC 小于 10 cmol/kg 的土壤的分布与砂质壤土的分布范围大体一致。土壤的 CEC 随着土壤粒级的变细,逐渐升高[1]。

受多年人类活动的影响,区内的表层土壤比较松散,无层状构造,多生物根系残骸呈灰、褐等较深色调,与深部较少受人类活动影响的土壤有一明显的界线。

2　样品采集与分析测试

采集了表层和深层 2 个土壤环境层位的样品。表层环境的采样密度为 1 点/km^2,采样深度为 0 ~ 20 cm;深层环境的采样密度为 1 点/16 km^2,采样深度为 120 ~ 150 cm。为增加样品的代表性,在每个采样单元内采集 3 ~ 4 处土壤组成 1 件样品。

样品经自然风干后,用木棒敲碎,过 20 目尼龙筛,采用无污染玛瑙罐加工研磨至 200 目,送无机分析;过 20 目不锈纲筛,送有机分析。

样品的重金属全量分析由地科院物化探所中心实验室完成。采用原子荧光法分析 As、Hg、Se 等元素;等离子体光谱法分析 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 等元素。在分析测试样品的重金属全量的同时,还设计

收稿日期:2005 - 05 - 06
基金项目:国家重点基础研究项目(G1999045707)、科技部社会公益研究项目(2001DIA10021)资助

了专门的循序提取分析流程测试了水溶相、吸附相、有机相、铁锰氧化物相中 As、Hg、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 等重金属元素的含量。在分析过程中按样品总数 8% 插入国家一级标准物质,按样品总数 6% 插入重复样,以监控分析质量。监控结果表明,分析质量完全合格。

样品的有机污染物分析测试由中国科学院生态环境研究中心完成;样品理化性质的测试由中国科学院南京土壤研究所完成。

3　污染现状

3.1　污染物化学组成

表 1 所示为研究区表层土壤与深层土壤中重金属元素含量及其变化范围。从表中可以看出这些重金属元素的变化大致分成下列 4 种情况。

表 1　表层与深层土壤重金属元素含量对比　μg/g

元素	深层土壤		表层土壤	
	含量范围	平均值	含量范围	平均值
As	4.50 ~ 14.9	8.05	3.2 ~ 16.0	7.63
Ni	14.60 ~ 40.4	25.62	14.8 ~ 43.6	23.67
Cr	46.70 ~ 95.2	69.54	50.7 ~ 114.5	68.6
Cd	0.08 ~ 0.109	0.14	0.083 ~ 1.06	0.158
Cu	7.60 ~ 46.7	23.85	7.9 ~ 92.1	31.57
Zn	36.10 ~ 122.0	59.70	40.5 ~ 485.5	79.5
Pb	14.90 ~ 41.6	22.10	20.0 ~ 435.0	35.8
Se	0.048 ~ 0.443	0.1	0.089 ~ 1.414	0.263
Hg	0.007 ~ 0.148	0.055	0.012 ~ 2.71	0.328

(1)As、Ni、Cr 等在表层土壤中元素的平均含量与深层土壤中接近,元素含量的变化范围也大致相同,只是在表层土壤中元素的最高含量略有增加。与国家颁布的《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)中土壤环境质量标准值相对比,这些元素的平均含量及其变化范围均处在一级环境标准范围内(国家一级土壤环境质量标准值,As 为 15 μg/g、Ni 为 40 μg/g、Cr 为 90 μg/g),这表明这些元素受人类活动和工业污染的影响较小,环境质量较好。

(2)Cd 在表层土壤与深层土壤中平均含量接近,低于国家一级土壤环境质量标准值(0.2 μg/g),但是元素含量的变化范围有较大不同,在表层土壤中最大含量为 1.06 μg/g,超过了环境质量标准的三级水平(1.0 μg/g),说明 Cd 的环境质量在总体上是较好的,但存在着严重的局部污染。

(3)表层土壤中 Cu、Pb、Zn、Se 等平均含量与深层土壤相比有了明显的升高。含量变化范围也存在较大差异,主要表现在元素含量的最大值有了较大的提高。与土壤环境质量标准相对比,虽然元素含量的平均值仍处在一级环境标准范围内,但都接近了一级环境标准的上限(国家一级土壤环境质量标准值,Cu 为 35 μg/g、Pb 为 35 μg/g、Zn 为 100 μg/g),Pb 的平均值实际上已经超出了一级环境标准值;而从元素含量的变化范围来看,元素的最高含量都接近了环境标准的三级水平。这表明:这些元素明显地受到了人类活动和工业污染的影响。虽然整体上来说这些元素的环境质量还是较好的,但存在着较严重局部污染,并且这些元素的局部污染有进一步加剧,发展成全局性污染的趋势。

(4)表层土壤中 Hg 的平均含量比深层土壤中升高了近 6 倍。元素含量的平均值超过了一级环境标准值(0.15 μg/g),元素含量的最大值远远超过环境标准的三级水平(1.5 μg/g)。这表明:本区土壤存在着严重的 Hg 污染。

以上讨论表明:研究区土壤中重金属污染物的化学组成主要为 Hg、Cu、Pb、Zn、Se、Cd 等。

3.2　污染程度

土壤环境质量评价工作的关键在于制定土壤环境质量标准,而制定一部合理可行的土壤环境质量标准是极其不易的[2],至今全世界都没有一部完善的土壤环境质量标准。正因为如此,土壤环境质量标准的研究一直是土壤环境质量评价研究的热点。

不同的学者采用不同的思路和方法来进行土壤环境质量评价,归纳起来大体上有 2 种技术路线:地球化学法和生态环境效应法[3]。但这些方法都存在着一个致命的缺陷:对土壤本身物理化学性质对土壤环境质量评价的影响重视不够。

污染物质在土壤中迁移、转化以及进入食物链的数量和速度虽然受多种因素的制约,但土壤的吸附性能是其中最为重要的环节[4]。土壤的吸附性能是由土壤的理化性质所决定的,其中土壤中黏粒矿物和有机质的含量、组成及其性质是其主要控制因素。因此,要科学合理地评价土壤环境质量,需详细研究土壤质地、有机质含量、酸碱性、阳离子交换量等土壤的理化性质。也就是说,对于不同类型的土壤,应制定出不同的土壤环境质量标准进行评价。

基于上述思路,在详细研究区土壤理化性质的基础上,对区内土壤进行了分区评价[1]。具体评价方法如下。

(1)按 CEC 小于 5、5 ~ 10、大于 10 cmol/kg 将研究区的土壤划分为 3 级。对 CEC 小于 5 cmol/kg 的土壤,土壤重金属的一、二、三级标准值为相应标准值的一半(《土壤环境质量标准》的规定);对 CEC 介于 5 ~ 10 cmol/kg 的土壤,土壤重金属的一、二、三级标准值为相应标准值的 75%;对阳离子交换量

大于 10 cmol/kg 的土壤,执行国家标准值。也就是说,其比例为 1∶ 1.5∶ 2。

(2)严格执行《土壤环境质量标准》的有关 pH 值的规定。

(3)土壤中重金属元素含量大于土壤环境质量标准所规定的一级标准值、小于二级标准值的地区,应为轻—中度污染区;大于二级、小于三级的地区为重污染区;超过三级标准值的地区为严重污染区。

利用上述方法对研究区土壤环境质量状况进行统计,结果示于表 2。

表 2 研究区表层土壤中重金属污染状况

元素	无污染区		中—轻度污染区		重污染区		严重污染区	
	S / km^2	比例 / %	S / km^2	比例 / %	S / km^2	比例 / %	S / km^2	比例 / %
Hg	247	30.23	517	63.28	42	5.14	14	1.71
Pb	247	30.23	566	69.28	4	0.5		
Zn	440	53.86	365	44.77	8	0.98	4	0.5
Cd	515	63.04	297	36.35			6	0.73
Cu	449	54.96	368	45.04				

从表 2 中可以看出:①本区表层土壤中存在着大面积的 Hg、Pb、Cd、Cu、Zn 的污染;②Hg 无疑是本区污染最严重的重金属元素,Hg 污染不仅面积大,而且污染的程度十分严重;③Cd 和 Zn 存在着较严重的局部污染;④Cu 和 Pb 的污染基本上都控制在中—轻度污染范围内。

图 1 为根据单元素污染程度绘制的研究区表层土壤中重金属综合污染程度图。结果显示,在整个调查区约 817 km^2 的区域中,受到重金属污染的地区有701 km^2,占全区的85.8%。中—轻度污染的地区 627 km^2,占全区的 76.74%;重度污染的地区 50 km^2,占全区的 6.12%。严重污染的地区 24 km^2,占全区的 2.94%。研究区土壤中重金属污染的程度是相当严重的,污染程度总体上呈北高南低、西高东低的分布特点。

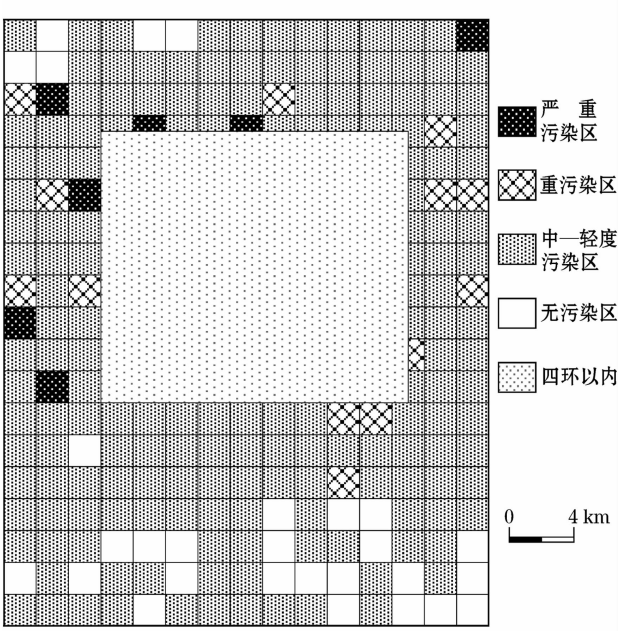


图 1 中国北方某城市近郊土壤重金属污染状况

研究区表层土壤中重金属污染总体上讲是一种大面积、低含量的散漫型污染,局部存在着一些高含量的热点污染。在这种散漫型污染的初期,人们往往对它的认识不足,重视不够,从而丧失了监测和治理这种污染的最佳时机,而一旦由于某些环境因素的改变引发了重金属元素的化学定时炸弹,就将出现无法控制的局面[5-6]。

4 重金属污染物存在形式及潜在危害

重金属污染物在土壤中的赋存形式是多种多样的,其中一部分以稳定或相对稳定形式存在的重金属是人和植物难以吸收利用的;而另一部分以活动或相对活动形式存在的重金属元素是可以被植物并且通过植物最终被人吸收的。存在形式是控制重金属元素的活动性、毒性和生物有效性的重要因素[7]。因此,研究重金属污染物的赋存形式对于环境评价和治理是非常重要和有益的。

以不同形式存在于土壤中的重金属具有不同的生态环境意义。研究表明:虽然土壤中水溶相重金属含量一般很低,但它是土壤中最活跃的组分,很容易被植物吸收,因而对生态环境系统具有重要影响;吸附相重金属是土壤中活动性很强的组分,对环境条件的变化非常敏感,也容易被植物吸收,在被污染的土壤中,吸附相组分的增加会对环境产生很显著的危害;有机相和铁锰氧化物相的重金属被束缚得较紧,但是当土壤的物理化学条件改变时,重金属也可能被释放,因而对环境具有潜在的危害。

图 2 示出的是研究区土壤中重金属污染物的存在形式。由图中可以看出,本区土壤中重金属元素以水溶相和吸附相形式存在的组分含量较低,即易于进入食物链的强活动组分含量并不高,特别是 Hg,在表层土壤中其水溶相和吸附相组分占全量的比例不足 1%。但是,值得高度注意的是,几乎所有重金属元素的有机相和铁锰氧化物相的含量均较高。以 Cd 为例,全量分析结果显示其含量并不高,然而,在表层土壤中其有机相和铁锰氧化物相的含量在全量中所占的比例高达 38.54%,而其吸附相的比例也达到了 12.71%。以这种有机相和铁锰氧化物相形式存在的重金属组分极易因短期内环境条件激变或土壤物化性质的渐变跨越了化学临界点,

而大量得到活化,从而对生态环境产生灾难性的影响。也就是说,研究区土壤中有可能存在着潜在的重金属“化学定时炸弹”。

表 3　不同相态含量占全量的比例　　%

元素	水溶相	吸附相	有机相	铁锰氧化物相	合计
Hg	0.78	0.18	3.42	0.25	4.63
Cu	1.69	0.97	10.90	10.74	24.30
Pb	1.58	0.74	11.33	21.48	35.13
Zn	2.04	1.13	8.16	19.83	31.16
Cd	2.28	12.71	13.72	24.79	53.50
As	2.62	1.82	15.86	16.64	36.94
Ni	1.51	1.66	3.42	17.32	23.91

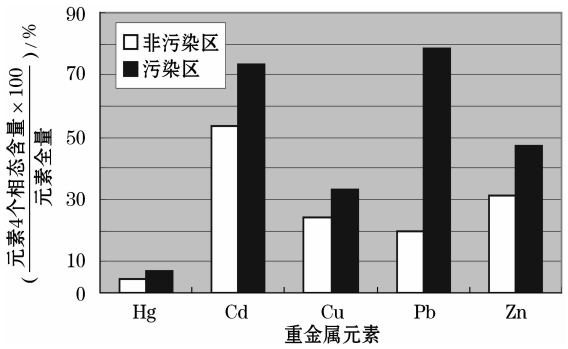


图 2　污染区与非污染区对比

图 2 为污染区与非污染区重金属元素不同相态在全量中所占比例的对比。不难看出,在污染区以这 4 种相态存在的重金属元素与非污染区相比均有显著的增高,Cd 增高了 20% 多,Pb 增高了 58.28%,也就是说,在污染区有 78.38% 的 Pb 是以活动或相对活动形式存在的。这表明,在污染区不仅重金属污染物的总量增加,更为严重的是以活动和相对活动形式存在的重金属污染物的量有了更大的增加。这进一步加深了我们对研究区土壤中存在着潜在的重金属“化学定时炸弹”的担忧。

5　结论

(1)研究区土壤中重金属污染物的化学组成主要为 Hg、Cu、Pb、Zn、Se、Cd 等。

(2)研究区表层土壤中重金属污染总体上讲是一种大面积、低含量的散漫型污染,局部存在着一些高含量的热点污染。

(3)重金属污染物在土壤中赋存形式的研究显示,研究区土壤中可能存在着潜在的重金属“化学定时炸弹”。

正如谢学锦院士在“化学定时炸弹与可持续发展”一文中所指出的那样,真正可怕的并不是这种重金属“化学定时炸弹”的存在,而是公众社会,尤其是决策者们对于这种警报充耳不闻,任其发展。人口众多,相对贫穷的中国走不起欧美国家先发展后治理的老路。如果从现在起就能够对我们的环境进行持续的监控,对“化学定时炸弹”各方面的问题进行深入的研究,在控制污染物排放的基础上,利用地球化学工程学等新方法技术,对被污染土壤进行修复,就可以避免未来出现无可挽救的灾难[8]。

参考文献:

[1] 赵传冬,成杭新,庄广民,等. 多目标地球化学填图中土壤环境质量评价方法的探讨[J]. 地质与勘探,2003,39(4):78.

[2] 吴燕玉. 制定我国土壤环境标准(汞、镉、铅和砷)的探讨[M]. 应用生态学报,1991,2(4):344.

[3] 夏家淇. 土壤环境质量标准详解[M]. 北京:中国环境科学出版社,1996.

[4] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京:高等教育出版社,2002.

[5] Stigliani W M, Doelman P, Salomons W, et al. Chemical time bombs: Predicting the unpredictable [J]. Environment, 1991, (33):4.

[6] NRC. Solid-Earth sciences and society : summary and global overview[M]. Washington:The National Academy Press,1993.

[7] 朱立新,马生明,王之峰. 城市环境地球化学研究新进展[J]. 物探与化探,2004,28(2):95.

[8] 谢学锦. 化学定时炸弹与可持续发展[A]. 共同走向科学——百名院士科技系列报告集(中卷)[C]. 北京:新华出版社,1997,360.

THE SITUATION OF SOIL HEAVY METAL POLLUTION ON THE OUTSKIRTS OF A CITY IN THE NORTHEM CHINA AND ITS POTENTIAL HARMFULNESS

ZHAO Chuan-dong[1], CHENG Hang-xin[1], ZHUANG Guang-min[1], LIU Ying-han[1], WANG Xiao-li[2]

(1. *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, CAGS, Langfang* 065000, *China*; 2. *China University of Geosciences, Beijing* 100083, *China*)

下转 353 页