

重庆市主城区土壤重金属的污染特征^{*}

汪嘉利¹, 李章平³, 杨志敏^{1,2}, 陈玉成^{1,2}

(1. 西南大学 资源环境学院; 2. 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 3. 西南大学 图书馆, 重庆 400716)

摘要:以重庆市主城区6大功能区即工业区、商业区、交通区、文教区、居民区和旅游区的土壤为对象,根据抽样统计原则,分别采集了48个城市土壤样品,按照国家测量标准方法分析研究了土壤样品的基本性质及重金属(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn等)的全量、模拟酸雨(pH值为4.5)浸出量。结果表明,各功能区土壤的自然组成均无太大的差别,大于0.25 mm的颗粒占有绝对主导地位,各粒径的土壤颗粒对重金属的贡献率与土壤颗粒的自然组成相吻合;重庆市主城区土壤呈碱性,全氮含量远远低于农业土壤,在不同功能区,土壤的全钾含量差异不大,全磷水平不同,有机质含量差异较大;重庆市主城区土壤重金属元素含量有较大的差异,受人为活动干扰严重的重金属为Hg、Cd、Cu和As。内梅罗指数评价结果显示除Cr、Ni外,其他元素均对环境有不同程度的污染,各功能区均受到重金属的严重污染。

关键词:重庆市主城区;城市土壤;重金属;污染

中图分类号:X520

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2012)05-0031-05

土壤系统处于大气圈、水圈、岩石圈和生物圈之间的交接地带,是联系无机界和有机界的中心环节。城市土壤是城市环境的一个重要组成部分,是人类赖以生存和发展的重要资源^[1-2]。随着城市化和工业发展进程的加剧,城市环境受到的压力越来越大,人类活动的多样性将大量的重金属带入城市土壤中,造成土壤中重金属元素的积累,最终经大气、水体、食物链等威胁人类的健康^[3-5]。因此,研究城市表层土壤中重金属污染现状具有重要的环境化学意义。由于土壤的地域性特别明显,本文对重庆市主城区土壤中重金属的污染特性进行了实验探索,以期改善重庆城市环境质量、促进城镇居民健康提供科学依据。

1 研究方法

1.1 研究区域概况

重庆市位于东经105°11′~110°11′,北纬28°10′~32°13′,东西宽470 km,南北长450 km。地处青藏高原与长江中下游平原的过渡地带。东邻湖北、湖南,南靠贵州,西接四川,北连陕西。地势由南北向长江河谷逐级降低,西北部和中部以丘陵、低山为

主,东南部沿大巴山和武陵山两座大山脉。重庆气候温和,属亚热带季风性湿润气候,是宜居城市,年平均气候在18℃左右,冬季最低气温平均在6~8℃,夏季较热。日照总时数1 000~1 200 h,冬暖夏热,无霜期长、雨量充沛、常年降雨量1 000~1 450 mm,年平均雾日是104 d。土壤类型有紫色土、新积土、水稻土、石灰土、黄壤、黄棕壤和少量黄褐土、粗骨土。主城9区截止2011年常住人口约772万。

1.2 样本布点及样品采集

按工业、商业、交通、文教、居民、旅游等6个功能区共布设48个采样点,一般在采样点的花坛、街道边0.5 m及5 m处采集3个土样,当场混合为本采样点的土壤样品。土壤样点分布如封三彩图1所示。样品经自然风干后,一部分均匀过筛,将样品分为粗(大于0.25 mm)、中(0.15~0.25 mm)、细(小于0.15 mm)等3种不同的粒径;另外一部分则用来进行样品的重金属全量分析、模拟酸雨溶出分析及其它性质的分析。各样品均用陶瓷研钵磨细过100目尼龙网筛,以备分析用。

^{*} 收稿日期:2012-03-05 修回日期:2012-03-30 网络出版时间:2012-9-15 23:19

资助项目:西南大学博士基金项目(No. 100112)

作者简介:汪嘉利,女,硕士研究生,研究方向为水污染控制;通讯作者:杨志敏,E-mail:yzm_swu@sina.com

网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20120915.2319.201205.31_008.html

1.3 模拟酸雨对重金属的溶出

重庆地区酸雨为硫酸型,采用物质的量浓度比为 5 : 1 的分析纯 H_2SO_4 和 HNO_3 调节 pH 值为 2.50、3.50、4.50 和 5.60^[6]。模拟酸雨和风干样品按 2 : 1 的水土比加入塑料离心管中,间歇振荡 4 h,以 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度离心 5 min,取上清液进行重金属的测定。

1.4 分析方法

重金属全量分析采用国标标准方法^[7-9],具体操作过程如下:Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr 等 6 种重金属元素,用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 法消解,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定;Hg 采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-K}_2\text{CrO}_7$ 法消解,原子荧光法测定;As 采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ 法消解,原子荧光法测定;pH 值采用电位法;有机质采用重铬酸钾容量法;全氮采用半微量凯氏法;全磷采用钼锑抗比色法;全钾采用火焰光度法。

2 结果与讨论

2.1 土壤基本性质

重庆市主城区土壤基本性质见表 1。总体来看,重庆市城区土壤的粒径组成特征为:不同功能区土壤之间的各粒径颗粒的自然组成无太大的差别,大于 0.25 mm 的颗粒占有绝对主导地位,除居民区(63.07%)和旅游区(70.11%)稍低外,其余均为 80.0%左右,而小于 0.25 mm 的颗粒不到 20%。pH 值偏高是城市土壤的共性^[10-13],重庆市主城区土壤也偏碱性,pH 在 7.53~8.33 之间,平均值为 8.00,变化幅度较小,仅有 3.11%,说明人类活动对城市土壤的 pH 值影响很小。对于全氮,除了商业区土壤全氮水平相对较高外,其它各功能区差异并不明显,平均全氮含量 $0.112\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,远远低于农业土壤;在不同功能区,全钾含量差异不大;各功能区在全磷水平方面有一定差异,商业区最高,然后依次为居民区、工业区、文教区、交通区和旅游区;有机质含量差异比较大,工业区最高,然后依次为商业区、居民区、旅游区、文教区和交通区,平均有机质含量为 $13.55\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,这与杭州市($15.1\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)基本相当。

表 1 重庆市主城区土壤基本性质

Tab.1 The basic properties of urban soils of Chongqing

	各粒径自然组成/%			pH 值	有机质含量/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	全氮含量/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	全磷含量/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	全钾含量/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	粗粒径	中粒径	细粒径					
工业区	77.48	13.36	9.17	8.28	36.15	0.14	0.26	9.12
商业区	94.37	3.36	2.28	7.61	27.21	0.36	0.40	9.64
交通区	87.76	7.81	4.43	7.89	10.70	0.13	0.15	7.86
居民区	63.07	26.71	10.23	7.95	18.89	0.10	0.34	6.46
文教区	84.83	10.36	4.81	8.13	11.10	0.08	0.18	6.27
旅游区	70.11	16.35	13.54	8.05	13.52	0.10	0.15	5.00
平均值	79.60	12.99	7.41	8.00	13.55	0.11	0.20	6.40

2.2 土壤重金属差异分析

2.2.1 土壤重金属全量分布 从表 2 可知,重庆市城区土壤重金属含量有较大的差异。变异系数越大,表明人为活动的干扰作用越强烈,污染程度越严重。除了 Cr、Ni、Zn 等变异系数较低外,其余重金属元素的变化幅度均高于 30%。变异系数最大的是 Hg(84.65%),其次为 Cd(51.72%)、Cu(48.28%)和 As(43.56%)。重庆市主城区土壤 Hg 含量受人类活动影响强烈,这是因为重庆的能源构成以燃煤为主;而有研究表明,燃煤为大气汞的最主要来源,且调查发现大气汞浓度与土壤汞含量呈显著的正相关^[14-16]。Cd 通常与 Zn、Cu 等元素一起进入环境,

环境中约有 70% 的 Cd 积累于土壤中。Cd 的污染源主要有冶炼、电池、电镀、颜料、涂料、塑料稳定剂等工业排放,而重庆是一个历史悠久的工业城市,因而这也是重庆市主城区土壤 Cd 含量平均值高达 $0.98\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的一个主要原因。

比较重庆市和国内其他城市土壤重金属含量的差异^[17-22],发现重庆市城区土壤除了 Cd、Hg 较高外,其余重金属均远远低于其他城市平均水平。重庆土壤 Hg 含量仅低于成都;Cd 含量几乎是其他城市的 2 倍,仅低于杭州。这表明重庆城市土壤受 Hg、Cd 的污染较为严重。

表 2 重庆市与国内部分城市土壤重金属的含量差异

Tab. 2 The comparison of urban soil heavy mental contents between Chongqing and other cities $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
杭州	—	1.35	47.00	48.80	—	26.30	137.30	186.20
南京	—	—	87.19	75.72	—	42.48	123.20	183.61
南宁	23.20	0.77	20.94	45.56	—	37.04	65.56	105.41
成都	13.22	0.21	79.45	46.57	0.48	37.82	50.77	128.62
贵阳	18.09	0.30	75.30	43.10	0.22	38.30	43.20	84.70
东莞	12.65	0.12	37.29	21.37	0.26	21.10	64.74	76.00
深圳	8.96	0.07	27.80	10.80	0.10	10.60	38.90	59.00
香港	16.50	0.94	—	16.10	—	—	89.90	58.8
重庆	8.02	0.98	26.58	24.63	0.31	25.64	32.61	96.77
平均	15.44	0.49	53.57	38.55	0.27	30.52	81.19	128.40
含量变化/%*	—48.06	98.87	—50.39	—36.12	15.41	—15.98	—59.83	—24.63
最大值	18.93	1.93	35.67	54.28	0.89	38.35	53.90	147.95
最小值	4.12	0.24	18.41	4.26	0.04	9.62	13.47	40.44
变异系数/%	43.56	51.72	20.49	48.28	84.65	29.96	36.45	30.16
土壤背景值	6.99	0.14	49.08	22.87	0.04	37.38	23.52	78.22

注：* 处指重庆市城区土壤重金属含量与平均值的变化百分率

2.2.2 土壤重金属区域分布差异 对各样点进行功能归类,并计算相应的土壤重金属含量(表 3),发现工业区内除了 Zn 出现最高值外,其余元素均接近全市的平均水平;商业区内 Hg 的含量相对较高,因为商业区多为繁华区,其历史悠久,富集时间长;交通区内 Cd 含量较高,其他元素则较低,这是因为所选样点均为新近修建的立交桥枢纽,其原有的表层土壤被挖走,而裸露出的深层土壤富集时间短;居民区内 Cu、Hg、Ni 含量均出

现了高值,并且其它元素含量也相对较高,这需要引起足够的重视;文教区内 As 的含量较高,其它元素则普遍低于全市平均水平;旅游区内只有 Hg 高于全市水平,其它各元素的含量均相对较低;农业区内除了 Cd、Hg 外,其余元素含量都显示了较高值^[23],这可能与农业区各重金属含量以全市 40 个区(县、市)农田土壤的平均值作为判定依据有关。造成各元素含量的功能区分布差异的原因仍有待于进一步系统研究。

表 3 各功能区的土壤重金属含量差异

Tab. 3 The difference of soil heavy metals in different functional zones $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
工业区	8.72	1.15	30.82	22.96	0.37	26.17	37.02	116.17
商业区	7.99	0.87	21.07	19.49	0.50	21.39	35.06	94.65
交通区	4.58	1.41	23.13	20.31	0.06	19.49	22.67	80.64
居民区	9.63	1.20	23.81	38.92	0.52	33.70	39.33	113.24
文教区	9.96	0.55	31.50	26.54	0.23	30.23	35.78	98.12
旅游区	6.99	0.77	23.94	20.10	0.38	21.67	26.13	79.85
农业区	8.28	0.40	52.55	20.98	0.08	32.86	52.14	95.73

2.2.3 土壤重金属粒径分布 城市土壤重金属污染可造成大气灰尘中重金属含量增高,且重金属元素也随径流进入地表水体。无论通过大气环流还是随水漂流途径,不同粒径的土壤颗粒对重金属的赋存量贡献不同。因此,本研究测定了各样点土壤中不同粒径颗粒的重金属含量,按公式“分配比例=(某

粒径的质量比 $\times$ 该粒径的重金属含量) $\div \sum$ (某粒径的质量比 $\times$ 该粒径的重金属含量) $\times 100$ ”计算不同粒径土壤重金属赋存量分配比例。

通过计算发现,就元素种类而言,重金属赋存量贡献率差异不大,基本上都集中在粒径大于 0.25 mm 的土壤颗粒中,而粒径小于 0.25 mm 的土壤颗粒中

重金属的贡献率仅占20%左右,与土壤颗粒的自然组成相吻合。0.25 mm以上的颗粒重金属的贡献率最高,其次依次为0.15~0.25 mm的颗粒、0.15 mm以下的颗粒,这在各功能区均是如此;但从贡献率的绝对量来看,在0.25 mm以上的颗粒中,商业区最高(95.23%),然后依次为交通区(86.76%)、文教区(85.56%)、工业区(76.93%)、旅游区(72.84%)和居民区(63.88%)。从土壤污染与水、气污染的关联程度来看,颗粒越小,其中的污染物越容易随着细小颗粒进入水、气环境中。因此,若遇大风暴雨或强的大气环流,水、气等环境要素中的重金属污染程度大小则刚好与上述结果相反,而居民区、旅游区环境与人们的健康息息相关,因此必须加以重视。

2.2.4 土壤重金属含量溶出分析 随着相关研究的深入,人们逐渐认识到评估重金属元素对水、气环境以及人体健康的潜在毒害,必须注重重金属元素溶出量的研究,而不是只对它们的总量进行测定。由于重庆多年降雨的pH值平均水平为4.1~4.8^[24],因此按多年降水成分配制pH4.5的模拟酸雨,对各样点样品进行溶出测定,发现As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn等元素的平均提取量分别为0.051、0.054、0.386、0.085、0、0.128、0.206、0.203 mg·kg⁻¹,溶出率(溶出量与全量相比所占比例)均较低,除Cd(5.21%)和Cr(1.46%)的溶出率超过1%外,其它均不到1%,重庆市主城区土壤重金属的平均溶出率只有1.15%,低于杭州市水平。重庆市城区土壤中重金属具有较低的释放潜力可能与以下因素有关:1)土壤酸可提取态重金属含量(比例)低;2)土壤具有较高的粘粒含量,可通过吸附和再吸附使酸溶释放的重金属重新被吸持固定;3)土壤pH值较高。

2.3 土壤重金属污染的内梅罗指数评价

通过计算重庆市主城区土壤重金属的内梅罗指数,对重金属污染状况进行综合评价,有关公式为

$$I_i = C_i / C_{0i}$$

$$I = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i \right)^2 + \left(\frac{C_i}{C_{0i}} \right)_{\max}^2 \right]}$$

其中, I_i 为土壤中第*i*种污染物的富集系数即单项污染指数, C_i 、 C_{0i} 分别为第*i*种污染物的测定值和土壤背景值, I 为综合污染指数即内梅罗指数, $(C_i/C_{0i})_{\max}$ 为各单项污染指数的最大值。

通过计算并参照污染指数分级标准可知^[25],对元素而言,Cr(0.64)为安全级,Ni(0.87)为警

戒级,其它元素都表现出受到不同程度的污染:Pb(1.89)、Cu(1.84)和Zn(1.60)为轻污染级别,As(2.08)为中污染级别,而Hg(16.64)和Cd(10.94)则为重污染级别。各功能区的综合评价结果显示,它们的内梅罗指数均大于3,表明都受到重金属的严重污染,其中商业区的内梅罗指数最高(8.29),然后依次为旅游区(7.48)、交通区(7.24)、居民区(7.09)、工业区(5.90)和文教区(4.24)。

3 结论

重庆市不同功能区土壤中各粒径颗粒的自然组成并无太大的差别,粒径大于0.25 mm的颗粒占有绝对主导地位,各粒径的土壤颗粒对重金属的贡献率与土壤颗粒的自然组成相吻合。

重庆市主城区土壤呈碱性,pH值在7.53~8.33之间,变化幅度较小;全氮含量远远低于农业土壤,在不同功能区,土壤的全钾含量差异不大,全磷水平不同,有机质含量差异较大。

重庆市主城区土壤重金属元素含量有较大的差异,受人为活动干扰强烈的重金属元素是Hg、Cd、Cu和As。内梅罗指数评价结果显示除Cr、Ni外,其他元素均对环境有不同程度的污染,各功能区均受到重金属的严重污染。不过,重庆市主城区土壤中重金属具有较低的释放潜力。

参考文献:

- [1] Loska K, Wiechulab D, Korusa I. Metal contamination of farming soils affected by industry[J]. Environment International, 2004, 30(2): 159-165.
- [2] 魏世强. 环境化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- [3] 余菲, 肖玲, 康苗苗, 等. 贵阳市中心城区土壤重金属污染现状及其评价[J]. 城市环境与城市生态, 2011, 24(3): 5-8.
- [4] 陈丽莎, 陈志良, 肖举强, 等. 株洲市公园土壤重金属污染现状及评价[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(8): 92-94.
- [5] 管东升, 陈玉娟, 阮国际. 广州城市及近郊土壤重金属含量特征及人类活动的影响[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2001, 40(4): 93-96.
- [6] 刘莉, 周志明, 林勇, 等. 模拟酸雨对三峡库区土壤中铝溶出及不同土壤缓冲性能的影响[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2010, 33(3): 92-98.
- [7] 中国环境监测总站. 土壤元素近代分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [8] 但德忠, 袁东. 环境样品分析[J]. 分析实验室, 2000, 19(3): 89-108.

- [9] 吴健生,宋静,郑茂坤,等. 土壤重金属全量检测方法研究进展[J]. 东北农业大学学报,2011,42(5):133-139.
- [10] 卢瑛,龚子同,张甘霖. 南京城市土壤 Pb 的含量及其化学形态[J]. 环境科学学报,2002,22(2):156-160.
- [11] 王美青,章明奎. 杭州市城市和郊区土壤重金属含量与形态的研究[J]. 环境科学学报,2002,22(5):603-608.
- [12] 符娟林. 杭州市居民区土壤环境质量的时空分异及其与土地利用历史的关系[D]. 杭州:浙江大学,2004.
- [13] Manta D S, Angelone M, Bellanca A, et al. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy [J]. The Science of the Total Environment, 2002, 300(1/2/3): 229-243.
- [14] Madrid L, Diaz-Barrientos E and Madrid F. Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville [J]. Chemosphere, 2002, 49(10): 1301-1308.
- [15] Imperato M, Adamo P, Naimo D, et al. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy) [J]. Environmental Pollution, 2003, 124 (2): 247-256.
- [16] 王定勇,石孝洪. 大气汞在土壤中的转化及其与土壤汞富集的相关性[J]. 重庆环境科学,1998,20(5):22-25.
- [17] 陶澍,曹军,李本纲,等. 深圳市土壤微量元素含量成因分析[J]. 土壤学报,2001,38(2):248-255.
- [18] 吴新民,李恋卿,潘根兴,等. 南京市不同功能城区土壤中重金属 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的污染特征[J]. 环境科学,2003,24(3):105-111.
- [19] 马瑾. 珠江三角洲典型区域(东莞市)土壤重金属污染探查研究[D]. 南京:南京农业大学,2003.
- [20] 刘宝庆. 南宁市城区土壤重金属污染状况研究[D]. 南宁:广西大学,2004.
- [21] 施泽民. 成都市生态环境地球化学评价[D]. 成都:成都理工大学,2004.
- [22] 王济. 贵阳市表层土壤重金属污染元素环境地球化学基线研究[D]. 贵阳:中国科学院贵阳地化所,2004.
- [23] 何峰. 重庆市农田土壤-粮食作物重金属关联特征与污染评价[D]. 重庆:西南大学,2004.
- [24] 张卫东,张大元,陈军,等. 重庆地区降水污染分析[J]. 重庆环境科学,2003,25(8):10-11,14.
- [25] 李其林,黄昀,骆东奇,等. 重庆市蔬菜基地土壤中重金属含量及其污染特征[J]. 土壤与环境,2000,9(4):270-273.

Resources, Environment and Ecology in Three Gorges Area

Specificity of Heavy Metal Soils in Core Zone of Chongqing

WANG Jia-li¹, LI Zhang-ping², YANG Zhi-min¹, CHEN Yu-cheng¹

(1. College of Resources and Environment; 2. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir

Region (Ministry of Education), Chongqing 400715; 3. Library of Southwest University, Chongqing, 400716, China)

Abstract: The six functional areas in Chongqing, namely, industrial, commercial, administrative, cultural and educational, residential as well as tourist areas, according to the principles of statistical sampling, separately collected 48 city soil samples. To study the heavy metals contamination of urban soils in core zone of Chongqing, the total contents and extracted heavy metal content by simulated acid rain of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn were analyzed, meanwhile, corresponding properties including pH, organic matter (OM), total nitrogen (TN), total phosphorus (TP) and total potassium (TK) were also analyzed. The results showed that: in different functional zone, the particles larger than 0.25mm were an overwhelming majority of the total soils. The contribution of different size particle to heavy metal content consisted with the natural composing. The urban soils were alkaline, TN were lower than that of agricultural soils. The total heavy metal contents of urban soils in Chongqing had great difference and the elements seriously influenced by people were Cr, Cd, Hg and Cu. The Nemerow comprehensive index indicated that the urban soils were contaminated by six kinds of heavy metals except for Cr and Ni, while all functional zones were polluted seriously. The total heavy metal contents of urban soils in Chongqing had remarkably positive correlation with OM and TP, but had little correlation with pH, TN and TK.

Key words: core zone of Chongqing; urban soil; heavy metal; contamination

(责任编辑 方 兴)