

文章编号: 0254-5357(2015)03-0340-06

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.03.014

郑州市土壤重金属污染状况和质量评价

余广学, 张金震, 王 焱, 丁 莉, 付志辉
(河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012)

摘要: 本文采用电感耦合等离子体质谱、原子荧光光谱法对郑州市及周边地区化探扫面(1:10 万)采集的 1014 个表层土壤样品进行分析, 结合单因子污染指数法、内梅罗指数法评价了土壤中重金属含量水平、形态特征和污染分布状况。结果表明, 8 种重金属的平均含量都低于《土壤环境质量标准》I 类土壤的临界值; 从地表到深部重金属元素含量逐步降低; 在测区 1000 km² 范围内, 一级、二级、三级土壤面积分别占 89.6%、9.4%、1.0%, 土壤质量总体良好。在极个别中、重度污染区, 重金属主要以难以迁移和被植物利用的残渣态、铁锰氧化态形式存在, 目前对人及环境的实际危害很小。

关键词: 土壤质量; 重金属污染评价; 电感耦合等离子体质谱法; 原子荧光光谱法

中图分类号: X825; O657.63; O657.31 **文献标识码:** A

土壤重金属调查与评价的规范很多, 例如《土壤地球化学测量规范》(DZ/T 0145—1994)、《多目标区域地球化学勘查规范》(DD2005-01)、《城市环境地质调查评价规范》(DD2008-03)、《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004) 等, 但由于行业及研究目的不同而各有侧重。马逸麟等^[1] 依据《多目标区域地球化学勘查规范》研究了江西省鄱阳湖及周边经济区土壤有机碳储量分布特征, 计算出各土壤层的有机碳密度和储量。李玲等^[2] 对郑州市郊区土壤重金属元素 Pb、Cr、Cd、Hg、As 污染情况进行了评价分析, 各种重金属均有超过背景值现象, 其中 Cr 为重度污染, Pb 为轻污染, 其他重金属处于警戒线等级。河南省地质调查院在 1991~1992 年开展的“1:50 万郑州—漯河一带土壤地球化学调查”和 2004 年~2008 年完成的“河南省黄淮平原经济区农业地质调查”, 结果都显示区内有 Hg、Cr、Cd 高背景区。

城市土壤重金属调查与评价是建设生态城市的前提和基础之一, 理想的调查评价结果应该包括测区土壤中重金属的分布状况、在水平和垂向上的迁移规律、赋存形态及准确的污染评价。本文以郑州市及周边地区为研究区域, 采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、原子荧光光谱(AFS)等技术对郑

州市及周边地区化探扫面(1:10 万)采集的 1014 个表层土壤样品进行分析, 结合单因子污染指数法、内梅罗指数法评价土壤中 8 种重金属(As、Hg、Cd、Cr、Pb、Cu、Zn、Ni)的含量水平、形态特征和污染分布状况, 为生态环境综合治理提供了实用价值的基础资料。

1 样品采集与研究方法

1.1 样品采集

样品采集主要以《土壤地球化学测量规范》为依据, 参考《土壤环境监测技术规范》内容, 采用网格法采集样品。1:10 万土壤化探按 1 km×1 km 的网度采样, 每个样品由相距约 300 m 的 3 个子样组成, 采样深度为 20 cm, 采样密度平均为 1 个/km², 共采集样品 1014 个。1:5 万土壤化探在 500 m×250 m 的矩形网格的节点上取样, 采样深度为 20 cm, 采样密度平均为 8 个/km², 共采集样品 1006 个。T 型化探剖面测量的水平点距为 20 m, 垂直剖面的点距按 0~30 cm、30~100 cm、100~150 cm、150~200 cm 间隔连续取样, 共采集样品 120 个。形态、价态分析样品共采集样品 29 个。

1.2 样品加工、分析方法及质量监控

8 种重金属全量分析样品的加工流程: 将原始

样品在自然通风的环境下晾干,捡掉砾石、木屑等,用木棒压碎,过 60 目筛,然后缩分,取 120 g 装袋。用氢氟酸-盐酸-高氯酸-硫酸溶解样品,稀逆王水复溶残渣,3% 硝酸定容,ICP-MS 测定镉、铬、铅、铜、锌、镍。用氢氟酸-硝酸-高氯酸溶解样品,20% 盐酸定容,氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)测定砷、汞。

重金属形态、价态分析样品的加工流程:将原始样品在自然通风环境下晾干,捡掉砾石、木屑等,用木棒压碎,过 20 目筛,经室温风干混匀后缩分取土壤试样 200 g,采用玛瑙无污染样品制备机具将样品粉碎至 100 目装袋。取定量样品,分别以水、氯化镁、醋酸钠、焦磷酸钠、盐酸羟胺、过氧化氢为提取剂提取水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐植酸结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态,制备各形态分析液。上述提取各形态后的残渣用盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸处理后制备残留态分析液。用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)分析各相态中的铜、铅、锌、镍、镉、铬,用 HG-AFS 法分析砷、汞。

分析过程中,按每 50 个样品为 1 批,每一个分析批次中各均匀插入 4 个国家一级或省级标准物质,对分析准确度进行控制,合格率均为 100%;按送样总数的 5% 抽取检查样品,编成密码作为检查样进行分析,控制结果精密度,8 个元素的内检合格率全部大于 95%;8 个元素中除 Cd 的报出率最低为 99.7% 之外,其余 7 个元素的报出率均为 100%。

1.3 土壤质量评价方法

土壤重金属污染评价方法^[3-4]有多种,本次采用单因子污染指数法、内梅罗指数法,对郑州市土壤环境质量进行评价。

1.3.1 单因子污染指数法计算方法及分级标准

单因子污染指数法是以土壤元素背景值为评价标准来评价重金属元素的累积污染程度,表达式为:

$$P_i = C_i / S_i$$

式中: P_i —土壤中重金属元素 i 的环境质量指数; C_i —重金属元素 i 的实测浓度; S_i —重金属元素 i 的土壤环境质量标准(GB15618—1995)中 II 类土壤(pH 值为 6.5~7.5)中重金属元素 i 的临界值(mg/kg):Cd 0.6, Hg 0.5, As 25, Cu 100, Pb 300, Zn 250, Cr 120, Ni 50。

根据土壤单因子污染指数值,把土壤质量分为 5 个级别: I 级(无污染), $P_i \leq 1$; II 级(轻微污染), $1 < P_i \leq 2$; III 级(轻度污染), $2 < P_i \leq 3$; IV 级(中度污染), $3 < P_i \leq 5$; V 级(重度污染), $P_i > 5$ 。

1.3.2 内梅罗指数法计算方法及分级标准

内梅罗指数反映了各污染物对土壤的作用,同时突出了高含量污染物对土壤质量的影响。土壤综合污染指数($P_{综合}$)计算公式为:

$$P_{综合} = \sqrt{\frac{P_{i均}^2 + P_{i最大}^2}{2}}$$

式中: $P_{i均}$ —土壤中各污染物的指数平均值; $P_{i最大}$ —土壤中单项污染物的最大污染指数。

根据内梅罗指数值,把土壤质量分为 5 个级别: I 级(清洁), $P_{综合} \leq 0.7$; II 级(尚清洁), $0.7 < P_{综合} \leq 1.0$; III 级(轻度污染), $1 < P_{综合} \leq 2.0$; IV 级(中度污染), $2 < P_{综合} \leq 3.0$; V 级(重度污染), $P_{综合} > 3$ 。

2 郑州土壤重金属分布特征和污染状况

2.1 重金属区域分布特征

用 1:10 万土壤化探采集的 1014 个土壤样品,统计出全区地球化学元素特征值。As、Hg、Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 的含量范围(mg/kg)依次为:5.10~20.14、14~821.30($\mu\text{g/kg}$)、28.73~205.67、9.46~28.52、9.01~28.11、29.94~113.23、0.05~1.14、15~206.78,均值(mg/kg)依次为:8.97、56.13($\mu\text{g/kg}$)、52.11、52.11、17.64、63.43、0.14、24.51,变异系数依次为:17%、110%、22%、18%、17%、18%、42%、38%,异常样品的个数依次为 38、52、49、68、51、53、56、51 个。

就均值而言,8 种重金属含量都低于《土壤环境质量标准》中 I 类土壤的临界值,说明研究区内土壤质量总体良好,从异常个数看,存在点或面的浓集现象。郑州市土壤中重金属的高背景值主要沿京广铁路两侧展布,并且显示多种重金属叠加。尤其是老城区,数值高,分布面积大。由于工作区地层为第四系的洪积物、冲积物、风积物,所以不可能是成矿作用形成,推断主要为生活和火车废物、废气、废水所致。

在 1:10 万土壤地球化学测量的基础上,选择 5 个异常区进行 1:5 万土壤化探异常查证,地球化学元素特征值见表 1。与 1:10 万土壤统计的地球化学元素特征值相比,在异常区内重金属含量范围明显变大,变异系数最低的也有 1636%,省科委段 Hg 的变异系数高达 63715%。在省科委段,7 种重金属(As、Hg、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni)最高值为 II 类土壤临界值的 1~60 倍,尤其是 Hg 达 60 多倍,Hg、Cd、Cr、As 是污染的主要因子,面积大、强度高,本区位于郑州市城区中心地带,密集分布着行政、商业、居民区等,

推断城市人类活动所致。在化工厂段,Cu、Cd 最高值分别为Ⅱ类土壤临界值的 2.6 倍和 1.6 倍,Hg、Ni、Zn 为 1~1.5 倍,本区为化工厂旧址,推断为原化工厂生产所致。黄岗寺段的 Hg、Cr、Cu、Cd、Pb 大于Ⅱ类土壤临界值,东赵的 Cd、十八里河段的 Cd、Hg 大于Ⅱ类土壤临界值,这些区段主要分布着农田及居民区,推断为人类生活、农耕所致。

2.2 重金属垂向分布特征

一般认为重金属不易随水淋滤,土壤微生物不能分解^[5],常被土壤强烈吸附和固定,大多数在土壤表面残留、累积,不易向下层迁移,但是土壤受到重金属污染后,含重金属浓度较高的污染表土可以通过淋滤方式向地下迁移^[6]。本研究在典型异常段布设 T 型剖面,采集深层土壤样品进行分析,用各层次元素平均值绘制折线图见图 1。可以发现,从地表到深层重金属含量有下降趋势,说明污染源主要来自表层。As 在城区内表层土壤中的含量普遍低于深层土壤,郊区则表现为表层高于深层,由此

推测 As 与其他重金属相比更易在水中溶解,在城区随雨水和生活、工业用水的集中排放而下渗到深层土壤。其他重金属一般不易随水淋滤^[7]而聚集在土壤表层。

2.3 重金属元素形态特征

重金属在土壤中的环境行为不完全取决于其总量,在一定程度更取决于其化学形态^[7]。不同形态重金属,其活性、毒性及生态效应有较大差异^[8],一般认为活性态在土壤中易被迁移和被生物吸收。

本次工作在 1:5 万及土壤剖面工作的基础上,采集了 29 件样品进行 Cu、Zn、Ni、Pb、Cd 的形态分析,结果显示各形态分量占全量的比例从大到小依次为:残渣态、铁锰氧化态、腐植酸结合态、碳酸盐结合态、强有机结合态、离子交换态、水溶态,前 5 种形态占比达 95% 以上,后 2 种形态占比不到 5%,其中残渣态和铁锰氧化态占比达 70% 以上。残渣态重金属一般存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中,是自然地质风化过程的结果,铁锰氧化物结合

表 1 异常区地球化学元素特征值

Table 1 The contents of soil pollutants in anomaly area

采样 区段	样品 个数	项目	As	Hg	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
省科委	577	范围(mg/kg)	4.71~40.31	14.65~32885.79	28.31~197.37	10.46~88.5	10.02~153.55	33.04~449.82	0.016~1.186	15.97~219
		均值(mg/kg)	8.75	218.20	56.44	19.87	24.10	89.55	0.18	29.87
		标准偏差 (mg/kg)	2.22	1390.24	15.09	4.77	11.34	40.88	0.14	17.14
		变异系数	25.42	637.15	26.74	24.01	47.06	45.65	73.99	57.38
化工厂	71	范围(mg/kg)	5.77~13.09	15.15~759.6	32.65~94.5	14.63~79.27	11.09~262.7	38.65~387.5	0.06~0.964	15.83~140.7
		均值(mg/kg)	9.67	65.16	61.22	22.26	23.54	73.63	0.17	27.83
		标准偏差 (mg/kg)	1.39	106.69	15.02	7.55	29.58	46.08	0.14	17.11
		变异系数	14.40	163.73	24.53	33.90	125.70	62.58	84.61	61.47
东赵	150	范围(mg/kg)	3.49~19.02	14.73~21.83	37.17~2.47	15.2~163.07	13.04~67.42	38.12~240	0.035~0.754	14.63~34.2
		均值(mg/kg)	9.62	56.62	59.44	24.13	23.65	76.56	0.14	21.65
		标准偏差 (mg/kg)	2.55	44.81	16.35	12.25	7.86	30.16	0.09	3.77
		变异系数	26.48	79.13	27.50	50.76	33.22	39.39	66.12	17.40
黄岗寺	205	范围(mg/kg)	4.87~12.86	5.32~1233.12	27.2~148.8	10.74~43.54	11.44~133.02	39.1~180.72	0.047~1.798	15.35~364.9
		均值(mg/kg)	8.73	72.87	51.54	19.23	19.68	66.34	0.14	28.82
		标准偏差 (mg/kg)	1.43	114.25	12.39	2.86	9.27	18.60	0.15	38.64
		变异系数	16.36	156.80	24.05	14.88	47.11	28.03	103.43	134.09
十八里河	102	范围(mg/kg)	2.72~13.76	15.4~462.22	32.4~91.3	11.6~28.87	10.38~62.46	40.71~180.86	0.026~0.612	15.67~70.31
		均值(mg/kg)	7.40	57.69	50.09	17.74	17.58	74.01	0.10	24.67
		标准偏差 (mg/kg)	1.30	55.45	9.87	3.17	5.60	25.54	0.07	6.94
		变异系数	17.61	96.12	19.71	17.88	31.84	34.51	68.37	28.15

注:Hg 的数据单位为 μg/kg。

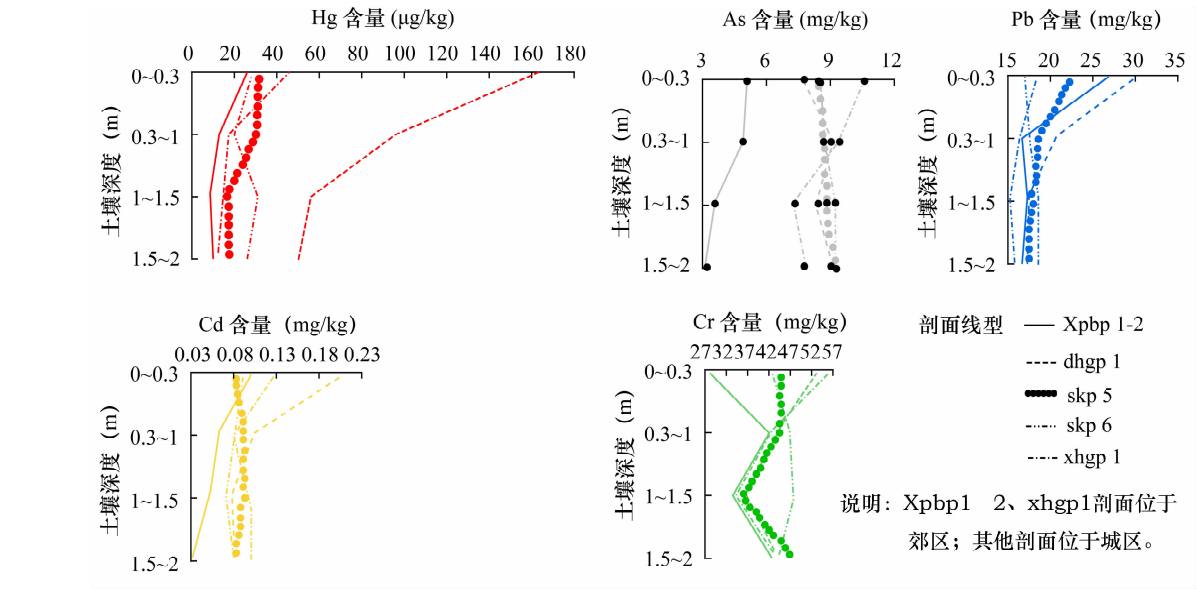


图 1 剖面各层次中主要重金属元素含量平均值折线图
Fig. 1 Vertical profile curves of main heavy metals at all levels

态重金属一般是被铁锰氧化物吸附或共沉淀阴离子而成,在自然界正常条件下,这两种结合态重金属不易释放,能长期稳定在沉积物中,难以迁移并不易被植物吸收,说明工作区土壤中重金属的生物活性较

差,对环境污染较低。
2.4 土壤重金属污染评价
利用 5 个异常查证区数据计算单因子污染指数、内梅罗综合污染指数,绘制内梅罗综合指数图(图 2)。

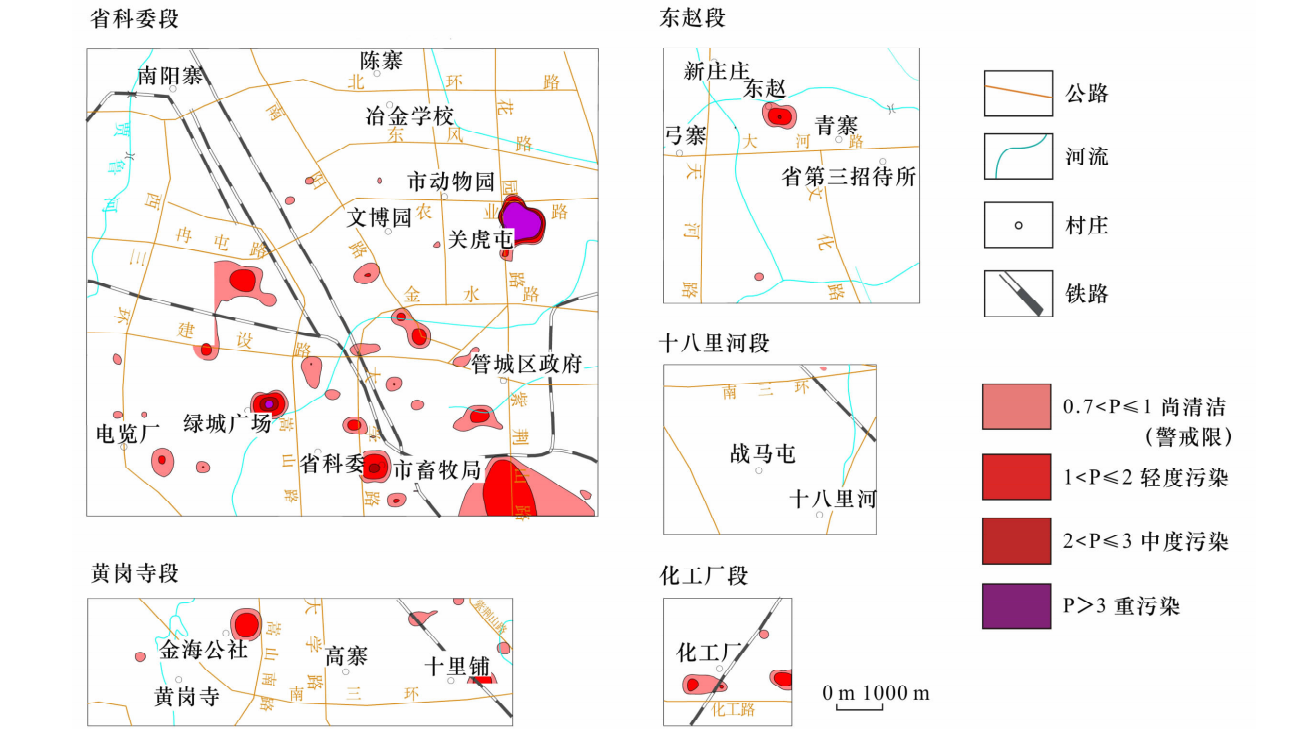


图 2 河南省及周边地区土壤内梅罗指数图
Fig. 2 Nemerow index map of soil environmental quality in Henan province and its surrounding areas

省科委段的污染点多、面大,有连片的趋势,个别地段达中度、重度污染,污染元素以 Hg、Cd、Zn、As 为主。化工厂段为轻度污染,污染元素以 Hg、Cd 为主。黄岗寺段为轻度污染,污染元素以 Cu、Cd、Hg 为主。东赵段为轻度污染,污染元素以 Ni、Cd 为主。十八里河段无污染现象。

3 土壤环境质量评价

根据《土壤环境质量标准》各类土壤临界值,以 1:10 万、1:5 万土壤地球化学测量数据为基础,绘制郑州市及周边地区土壤质量分级图,用 Mapgis 软件计算各级土壤面积。结果显示在工作区 1000 km²范围内,896 km²都是一级土壤,占比 89.6%;94 km²为二级土壤,占比 9.4%;10 km²为三级土壤,占比 1.0%,表明土壤质量总体良好。

4 结论

通过对郑州市及周边地区土壤中的重金属调查研究,结果显示工作区内土壤质量总体良好,在极个别中度、重度污染区,重金属集中分布在地表 30 cm 之内,且主要以难以迁移和被植物利用的残渣态和铁锰氧化态形式存在,目前对人体及环境的实际危害很小。

本次研究一方面对污染区进行了层层浓缩、立体解剖,定位了污染层的空间分布;另一方面引入了形态分析,确定了污染物的赋存形态,评估了对环境危害的有效程度。该研究成果可为郑州城市发展规划提供详实的地化环境资料,对于后续的进一步研究及修复治理具有较强的实用意义。

5 参考文献

[1] 马逸麟,鄯海满,彭晓玫,等. 江西省鄱阳湖及周边经济区土壤有机碳储量分布特征[J]. 岩矿测试,2014,33(2):245-255.
Ma Y L, Qie H M, Peng X M, et al. The Reserve Distribution Characteristics of Organic Carbon in Soil from Poyang Lake and the Surrounding Economic Region [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33 (2): 245 - 255.

[2] 李玲,吴克宁,张雷,等. 郑州市郊区土壤重金属污染评价分析[J]. 土壤通报,2008,39(5):1164-1168.
Li L, Wu K N, Zhang L, et al. Soil Heavy Metals Pollution Assessment in the Suburb of Zhengzhou City [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2008, 39 (5): 1164 - 1168.
[3] 范拴喜,甘卓亭,李美娟,等. 土壤重金属污染评价方法进展[J]. 中国农学通报,2010,26(17):310-315.
Fan S X, Gan Z T, Li M J, et al. Progress of Assessment Methods of Heavy Metal Pollution in Soil [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2010, 26 (17): 310 - 315.
[4] 郭笑笑,刘丛强,朱兆洲,等. 土壤重金属污染评价方法[J]. 生物学杂志,2011,30(5):889-896.
Guo X X, Liu C Q, Zhu Z Z, et al. Evaluation methods for Soil Heavy Metals Contamination [J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30 (5): 889 - 896.
[5] 房存金. 土壤中主要重金属污染物的迁移转化及治理[J]. 当代化工,2010,39(4):458-460.
Fang C J. Transport and Transformation of Main Heavy Metal Pollutants in Soil and Treatment Methods [J]. Contemporary Chemical Industry, 2010, 39 (4): 458 - 460.
[6] 刘剑锋,谷宁,张可慧. 土壤重金属空间分异及迁移研究进展与展望[J]. 地理与地理信息科学,2012,28(2):99-102.
Liu J F, Gu N, Zhang K H. Progress and Prospect of Soil Heavy Metal Spatial Differentiation and Migration [J]. 2012, 28 (2): 99 - 102.
[7] 钟晓兰,周生路,黄明丽,等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报,2009,18(4):1266-1273.
Zhong X L, Zhou S L, Huang M L, et al. Chemical form Distribution Characteristic of Soil Heavy Metals and Its Influencing Factors [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, 18 (4): 1266 - 1273.
[8] 韩春梅,王林山,巩宗强,等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志,2005,24(12):1499-1502.
Han C M, Wang L S, Gong Z Q, et al. Chemical Forms of Soil Heavy Metals and Their Environmental Significance [J]. Chinese Journal of Ecology, 2005, 24 (12): 1499 - 1502.

Investigation and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Soil from Zhengzhou City

YU Guang-xue, ZHANG Jin-zhen, WANG Ye, DING Li, FU Zhi-hui

(Henan Province Rock and Mineral Testing Center, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: The heavy metal contents of 1014 surface soil samples from a geochemical survey (1 : 100000) in Zhengzhou city and its surrounding areas has been determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) and Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS). The single-factor index method and Nemerow index method were also used to evaluate the content level and morphological characteristics of heavy metals, and the distribution of their pollution. Analytical results show that the average contents of eight types of heavy metals are below the critical value of soil category I in the environmental quality standard for soils and the content of heavy metals decreases from the surface to the deep soil. In the 1000 km² testing area, first-class, second-class and third-class soils account for 89.6% , 9.4% , and 1.0% , respectively, indicating good soil quality. In a few moderately and strongly polluted areas, heavy metals exist in the forms of a residual, ferri-manganese oxidation state, which were hard to migrate or use by plants and thus are not harmful to people and the environment.

Key words: soil quality; evaluation of heavy metal pollution; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; Atomic Fluorescence Spectrometry