

山东省乐陵—河口地区重金属污染现状与分布迁移规律

王存龙, 赵西强, 蒋文惠, 喻超, 王红晋, 刘华峰

(山东省地质调查院, 山东 济南 250013)

摘要: 对山东省乐陵—河口地区重金属元素的分布迁移规律进行研究, 结果表明, 研究区土壤以清洁型为主; 污染区土壤轻度污染所占比例最大, 中度及重度污染占研究区的 0.57%, 污染因子主要为 Cd、Hg、Pb, 工业废水是土壤污染的主要来源。Cd、Hg 在污染区小麦秸秆中明显富集, 接近或超过其根系土中的含量, 在籽实中含量最低, 小麦籽实中 Se、Zn 明显富集。土壤根系土中 Cd、Hg 等以稳定态分布为主, 活动态的含量很低, 活化迁移量少, 这与区内碱性环境密切相关。

关键词: 生态地球化学; 重金属元素; 元素迁移; 土壤—水环境—植物; 乐陵—河口

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2012)03-0435-06

土壤、气候、水文、光照、地貌等都是重要的农业生态环境要素。除各种人为因素外, 土壤化学成分是影响农产品品质的重要因素。土壤的主要成分约 90% 来自基岩风化物或成土母质, 营养元素与基岩、成土母质的关系尤为密切。对农作物产区进行生态地球化学调查, 可以充分利用土壤的潜在资源, 改造和调整不良土壤的地球化学环境, 优化种植结构, 选择并培育新的优良品种, 发展现代化农业。目前, 国内已对土壤中化学元素的含量与分布进行了大量研究, 其成果在农作物种植的应用中取得了突出的成效^[1-3]。乐陵—河口地区是山东省北部重要的粮棉产区和乐陵小枣生产基地, 位于山东半岛蓝色经济区和黄河三角洲高效生态经济区。随着工业化、城市化的快速发展, 地质与地球化学环境变化对当地影响较大, 导致生态环境问题不断出现^[4-5]。笔者通过开展山东省乐陵—河口地区多目标区域地球化学调查, 根据“全国土壤现状调查及污染防治”项目取得的地球化学数据, 研究重金属元素分布、分配特征, 进行国土资源环境评价与基础地质研究, 为山东半岛蓝色经济区和黄河三角洲高效生态经济区等国家战略性规划和发展提供依据。

1 研究区概况

乐陵—河口位于华北地块南部, 受断裂活动的影响和控制, 形成了众多凹凸相间的构造格局, 地表

全部为第四系地层, 以黄河冲积沉积物为主。区内断裂发育, 第四纪火山活动强烈, 在无棣大山镇形成一座中心喷发式火山锥, 海拔 63.4 m, 是华北平原唯一露头的火山。

2 重金属元素分布特征

土壤是元素在地理环境中循环的一个重要介质, 土壤中重金属元素的含量直接控制着研究区的土壤质量和污染程度^[6]。多目标区域地球化学调查采用双层网格化土壤测量方法, 按照代表性、均匀性与合理性原则系统采集土壤表层样品(0~0.2 m)和深层样品(厚覆盖区 1.5 m 以下)。表层样品采样密度为 1 个点/km²(滩涂区 1 个点/4 km²), 按 1 个点/4 km² 组合分析, 深层样品采样密度为 1 个点/4 km², 按 1 个点/16 km² 组合分析, 主要测试 54 项元素指标^[7]。所有测试严格按照国家行业标准进行检验分析, 分析质量和精度均符合要求。

根据 1: 25 万多目标区域地球化学调查结果, 研究区土壤中重金属元素的背景值均高于基准值, 说明重金属元素在表生条件下有相对富集的趋势, 尤其是 Cd、Hg、Pb 的表生富集趋势较明显, 受人类活动影响最大, 是区内土壤污染的主要因子。通过全国土壤基准值和背景值对比发现, 研究区内 Cd、Cr、F 的基准值相对富集, Cd、Cr、F、Ni、As 的背景值相对较高(表 1)。

表 1 乐陵—河口地区土壤元素地球化学基准值和背景值

10⁻⁶

元素	研究区		全国基准值	区内基准值/ 全国基准值	研究区		全国背景值	区内背景值/ 全国背景值	背景值/ 基准值
	基准值	样本数			背景值	样本数			
As	10.6	418	11.5	0.92	10.8	1643	10	1.08	1.02
Cd	0.106	420	0.084	1.26	0.152	1719	0.09	1.69	1.43
Cr	65.6	430	60.8	1.08	67.7	1703	65	1.04	1.03
Cu	20.6	431	23.1	0.89	22.2	1683	24	0.93	1.08
Zn	60.8	433	71.7	0.85	66.5	1672	68	0.98	1.09
Hg	0.016	430	0.044	0.36	0.021	1572	0.04	0.53	1.31
Ni	27.8	435	28.6	0.97	28.4	1648	26	1.09	1.02
Pb	18.2	428	24.7	0.74	21.1	1701	23	0.92	1.16
F	536	431	507	1.06	573	1692	480	1.19	1.07
pH	8.2	444			8.3	1768			1.01

3 重金属元素分布与地球化学环境的关系

3.1 深层土壤中重金属元素的相关性

利用 SPSS 软件对土壤重金属元素进行相关性分析(表 2),结果表明, Cd 与 As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn

等的相关性显著, As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的区域分布也基本一致。Hg 与其他元素相关性不显著,其空间分布特征明显不同于其他重金属元素。Hg 的高背景区主要分布在德州城区北部的二屯、长庄、东辛店—尚堂一带及无棣县城、信阳、水湾等乡镇。

表 2 乐陵—河口地区深层土壤中重金属元素相关系数

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1.00							
Cd	0.88	1.00						
Cr	0.87	0.81	1.00					
Cu	0.95	0.90	0.88	1.00				
Hg	0.52	0.54	0.53	0.54	1.00			
Ni	0.94	0.90	0.87	0.98	0.53	1.00		
Pb	0.86	0.84	0.84	0.91	0.54	0.91	1.00	
Zn	0.90	0.87	0.84	0.95	0.54	0.95	0.89	1.00

3.2 土壤重金属污染评价

3.2.1 土壤元素污染等级划分

土壤元素污染等级划分是多目标区域地球化学调查工作的一部分,是以土壤元素基准值为基础,对土壤含量进行等级划分,确定外来污染物对土壤元素含量的影响程度,为土地质量等级评定、生态地球

化学预警、土壤污染治理提供基础资料。

土壤重金属污染引用原始地质地球化学背景基础上叠加的人为污染的概念,评价标准采用区域土壤元素基准上限值(即基准值加上 2 倍标准差),以基准上限值的 1、2、3 等整数倍进行分级,具体取值见表 3。

表 3 乐陵—河口地区土壤重金属污染等级划分

10⁻⁶

元素	基准值	标准差	清洁	轻污染	中度污染	严重污染
As	10.6	2.3	<15.1	15.1~30.2	30.2~45.3	>45.3
Cd	0.106	0.021	<0.148	0.148~0.296	0.296~0.444	>0.444
Cr	65.6	5.8	<77.3	77.3~154.6	154.6~231.9	>231.9
Cu	20.6	4.2	<29.0	29.0~58.0	58.1~87.0	>87.0
Hg	0.016	0.004	<0.023	0.023~0.046	0.046~0.069	>0.069
Ni	27.8	4.6	<36.9	36.9~73.8	73.8~110.7	>110.7
Pb	18.2	2.6	<23.5	23.5~47.0	23.5~70.5	>70.5
Zn	60.8	10.2	<81.2	81.2~162.4	81.2~243.6	>243.6

3.2.2 评价方法

通过计算污染指数来确定土壤重金属的污染程度,其中,单因子评价通常采用分指数法,多因子评价一般采用污染综合指数。

(1)分指数法。分指数法是逐一计算土壤中各主要污染物的污染分指数,以确定污染程度,公式为

$$P_i = C_i/C_{0i},$$

式中 P_i 为土壤中 i 污染物的污染分指数; C_i 为土壤

中*i* 污染物的实测含量;*C*_{0*i*} 为*i* 污染物的评价标准。

(2)内梅罗综合污染指数。内梅罗综合污染指数是计算土壤中各主要污染物的综合污染指数,以确定土壤环境综合污染程度,公式为

$$P = \sqrt{\frac{(I_{imax})^2 + (\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i^2)}{2}}$$

式中,*P* 为土壤污染综合指数;*I_i* 为土壤中*i* 污染物的污染指数;*n* 为土壤中参与评价的污染物种类。*P* < 1 为未污染,*P* > 1 为已污染,*P* 值越大,土壤污染程度越严重。根据*P* 值变化幅度,结合作物受害程度和污染物累积状况,进一步划分为轻度污染(1 < *P* ≤ 2)、中度污染(2 < *P* ≤ 4)和重度污染(*P* > 4)。

3.2.3 单元素污染评价

研究区土壤中 As、Hg、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 分指数评价结果见表 4。从表 4 可见,区内土壤以清洁型为主,As、Cr、Cu、Ni 的土壤清洁率在 90% 以上,只有稍微的轻度污染;Zn 的土壤清洁率在 88% 以上,有少量的轻度污染;Pb 的土壤清洁率接近 80%,除少量轻度污染外,在河口城区东部的采油区有点状中度污染区和严重污染区;Cd、Hg 是区内污染较重的两个指标,土壤清洁率大于 55%,接近 60%,在德州市德城区、乐陵市、无棣县、河口区的城区及近郊有轻度污染区,在河口城区、孤岛油田、乐陵市城区、无棣县城、信阳县城区等有中度污染区,严重污染区主要在德州城区、无棣县城、信阳县城等地。

表 4 乐陵—河口地区土壤重金属元素污染评价统计结果

指标	清洁区		轻污染区		中污染区		重污染区	
	面积/km ²	比例/%	面积/km ²	比例/%	面积/km ²	比例/%	面积/km ²	比例/%
As	9527.6	95.52	446.9	4.48				
Cd	5537.2	55.51	4412.6	44.24	24.4	0.24	0.2	0.01
Cr	9312.5	93.36	662.0	6.64				
Cu	9204.6	92.28	765.6	7.68	4.3	0.04		
Hg	5966.2	59.81	3708.0	37.17	268.9	2.70	31.4	0.31
Ni	9436.7	94.61	537.8	5.39				
Pb	7882.8	79.03	2074.5	20.80	5.5	0.06	11.6	0.12
Zn	8874.0	88.97	1100.5	11.03				

3.2.4 综合指数评价

研究区内土壤重金属综合污染评价见图 1。土壤重金属综合污染区分布特征表明,轻污染区分布广泛,面积达 4 476.3 km²(表 5),主要分布在德州市德城区、宁津县、乐陵市、庆云县、无棣县等地,在河口区、孤岛油田也有少量分布;中度污染区主要分布在德州市德城区、乐陵市、无棣县、信阳、河口区等

城区,面积达 53.8 km²;严重污染区在河口区有零星分布,面积仅 3.0 km²;其余均为清洁区土壤,面

表 5 乐陵—河口地区土壤重金属综合污染评价统计

污染类型	面积/km ²	百分比/%
清洁区	5441.4	54.55
轻污染区	4476.3	44.88
中度污染区	53.8	0.54
严重污染区	3.0	0.03

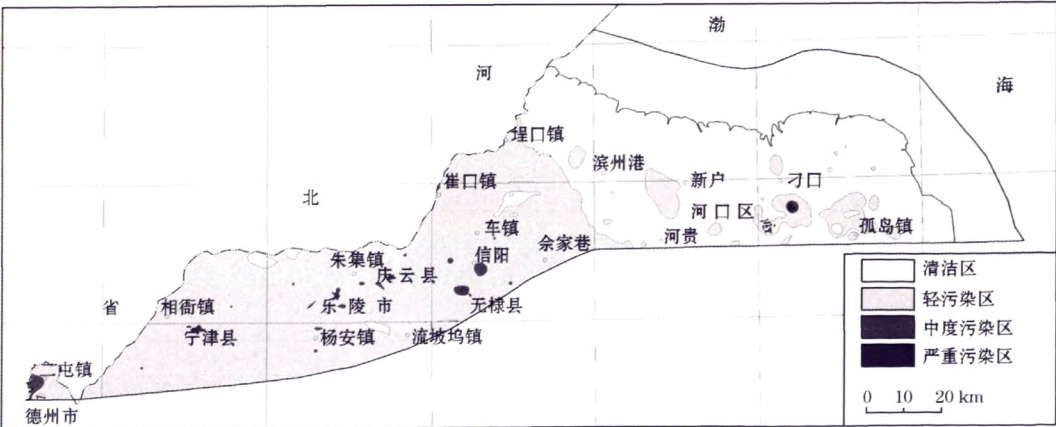


图 1 乐陵—河口地区土壤重金属综合污染区分布

积达 5 441.4 km²,主要分布在不棣县、沾化县、河口区的滨海区,位于山东半岛蓝色经济区和黄河三角洲高效生态经济区之中。

4 土壤重金属元素来源

土壤中的重金属污染主要有 Hg、Cd、Pb、Cr 及类金属 As 等生物毒性显著的元素,以及有一定毒性的 Zn、Cu、Ni 等。农田中过量的重金属是作物生长和人类健康的严重威胁。土壤中的重金属含量除受成土母质影响外,主要受人类活动的影响,如化肥、农药的施用,工业、交通和矿业污染等,造成土壤重

金属元素的表层富集。为追踪乐陵—河口地区污染土壤中 Cd、Hg、Pb 等的来源,采集分析了土壤剖面、植物根系土和水等介质,其中水样部分分析结果见表 6。参照灌溉水质量标准值(GB5084-2005)^[8]和地表水环境质量标准(GB3838-2002)^[9]的基本项目标准限值,可以看出,污染区地表水体污浊、腥臭,富营养化严重,有毒有害元素 F 等严重超标,为劣 V 类水质。F 含量最大为 52.47 mg/L,是灌溉水限量标准(2 mg/L)的 26 倍多,最小为Ⅲ类水标准(1 mg/L)的 1.34 倍,平均值为灌溉水标准的 10 倍。总 N 含量除 2 个水样中低于灌溉水标准外,其余水

表 6 德州市德城区土壤污染区地表水环境评价

分析项目	S-D1	S-D 2	S-D 3	S-D 4	S-D 5	S-D 6	灌溉水限值	地表水质量标准
As	0.012	0.011	0.013	<0.010	0.018	0.013	0.1	0.1
Hg	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	—	0.001
B	1.093	1.152	1.116	0.935	0.339	0.444	—	—
Mn	0.145	0.145	0.13	0.105	1.273	0.501	—	15
Ni	5.6	6.5	5.5	6.7	10.6	8.7	—	—
Cu	3.2	5.9	2.9	6.8	7.6	4.2	1	1
Zn	10.8	17.6	8.8	8.9	12.5	13.2	2	2
Cd	0.21	0.24	0.22	0.12	0.07	0.06	—	0.01
Pb	0.53	2.1	0.04	1.52	4.18	1.39	0.1	0.1
酚	0.0024	0.002	0.0028	<0.002	0.002	0.0024	1	0.1
COD	26.29	18.84	19.93	12.11	23.2	14.11	300	40
PO ₄ ³⁻	4.5	3.5	3.6	0.68	0.75	3.8	10	0.4
总 N	121.53	136.82	102.1	20.35	15.5	41.81	30	2
CN ⁻	0.0097	0.0026	0.0042	0.001	0.017	0.0024	0.5	0.2
F	2.52	52.47	2.38	1.45	1.76	1.34	2	1.5
pH	7.34	7.38	7.41	7.29	7.11	7.3	5.5~8.5	6~9
水体特征	黄褐色,有臭味,附近有造纸厂	暗黄色,为灌溉水源	暗黄色,有臭味,附近有皮革厂	暗黄色,有腥臭味	黄褐色,富营养化	暗黄色,有恶臭味		
总体评价	劣 V 类	劣 V 类	劣 V 类	劣 V 类	劣 V 类	劣 V 类		V 类

注: Cd、Pb、Ni、Zn、Cu 的含量单位为 10⁻⁹,其余指标含量单位为 10⁻⁶; COD 为化学需氧量。

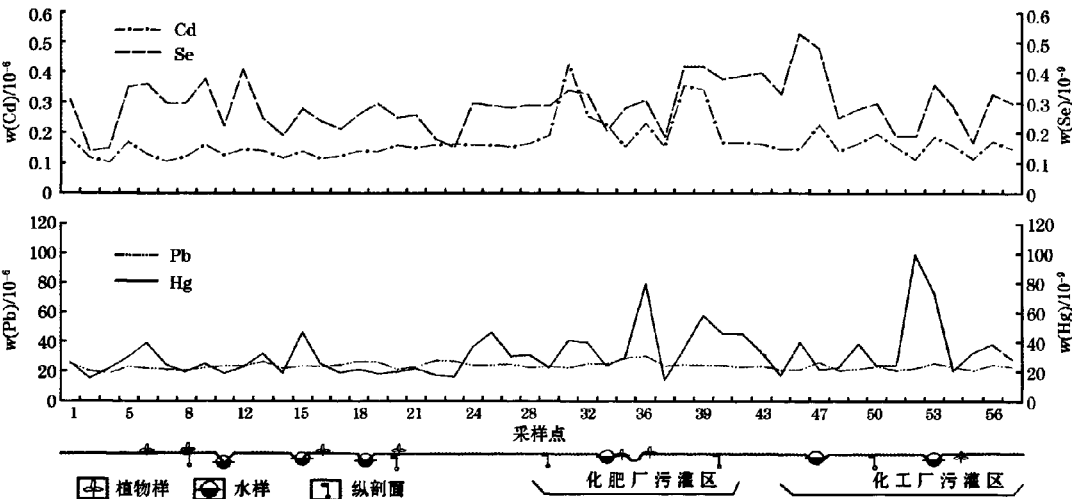


图 2 乐陵—河口污染区土壤横剖面重金属元素分布

样均超标,最小值为灌溉水标准的 1.4 倍,最大为 4.6 倍。同时,总 N 含量全部超过 V 类水标准限值 (2 mg/L),最大值为 V 类水标准限值的 68.4 倍,最小值为 7.8 倍,平均值为 36.5 倍。由此可见,异常区内地表水体污染严重,尤其是有毒有害元素污染程度严重,是区内元素异常的主要来源。横跨土壤重金属污染区进行土壤横剖面采样,可以看出,土壤横剖面中 Cd、Hg、Se、Pb 的异常峰值处与污染严重的污灌区吻合度高(图 2),验证了地表污染水体是土壤污染的主要供源体。

5 农产品重金属元素富集特征

研究区污染土壤中 Cd、Hg、Pb 等在根系土、小麦秸秆和籽实中的含量分布见表 7。小麦秸秆、小麦籽实与土壤根系土中重金属含量呈正相关关系,且有部分小麦秸秆中 Cd、Hg 含量相对接近根系土中的含量,D8、D20、D54 样品秸秆中 Hg 含量接近甚至超过了其根系土中的含量,D8 样品秸秆中 Cd 含量超过了其根系土中的含量。Cd、Hg 在秸秆中具有明显的生物富集作用和生物放大作用。Zn 表现

表 7 德州市土壤污染区根系土、小麦秸秆和籽实中的元素含量

分析编号	采样介质	Se	Hg	As	F	Cu	Cr	Zn	Ni	Cd	Pb
D5	土壤	0.35	30	10	476	24	66	68	27	0.17	23
	秸秆	0.09	15.6	0.35	14.5	5.086	5.22	13.75	2.95	0.09	0.69
	麦粒	0.07	1.48	0.04	0.89	6.65	0.31	45.17	0.29	0.04	0.071
D8	土壤	0.30	19	10	743	20	61	63	26	0.12	20
	秸秆	0.1	17.39	0.74	13.42	8.269	5.45	8.8	2.87	0.15	0.833
	麦粒	0.09	2.95	0.07	0.52	6.169	0.24	27.32	0.24	0.04	0.179
D16	土壤	0.24	25	14	777	26	74	73	32	0.12	23
	秸秆	0.05	18.01	0.28	13.42	4.318	3.72	10.18	2.59	0.05	0.768
	麦粒	0.03	1.16	0.02	0.59	6.164	0.21	30.7	0.28	0.00	0.022
D20	土壤	0.25	19	16	777	27	76	75	33	0.16	21
	秸秆	0.08	20.1	0.55	14.45	6.163	14.28	8.31	3.48	0.06	1.023
	麦粒	0.07	4.6	0.07	0.67	6.887	0.26	25.37	0.28	0.01	0.193
D34	土壤	0.28	30	14	621	26	71	78	31	0.16	29
	秸秆	0.06	18.91	0.31	12.3	5.059	4.48	19.03	2.5	0.08	0.635
	麦粒	0.05	4.16	0.04	0.85	7.075	0.24	48.03	0.26	0.02	0.032
D36	土壤	0.31	78	12	743	26	73	80	28	0.23	30
	麦粒	0.02	4.64	0.03	1.53	0.927	0.18	1.88	0.27	0.02	0.074
D54	土壤	0.29	20	10	649	21	63	67	27	0.16	23
	秸秆	0.07	18.49	0.57	41.75	4.122	5.82	11.09	1.91	0.05	0.841
	麦粒	0.05	5.23	0.06	0.39	5.301	0.24	33.43	0.22	0.01	0.034

注:Hg 的含量单位为 10^{-9} ,其余元素含量单位为 10^{-6} 。

出与其他重金属元素不同的特征,在小麦籽实中 Zn 含量明显大于秸秆,相对接近其在根系土中的含量。

水体和土壤中有毒、有害的重金属,通过迁移、转化、富集或食物链循环,危及生物及人体健康。在自然界中,一种污染物质的毒性能够被另一种物质所抑制,称为拮抗作用。例如,Se 能够抑制 Hg 的毒性,Zn 能够抑制 Cd 的毒性。从污染区小麦体中元素富集特征可见,Se、Zn 在小麦籽实中的含量普遍较高,人们食用这些小麦及其加工的食品时,因拮

抗作用可以降低 Cd、Hg 等的毒性,进而缓解这些物质对生物及人体健康的危害。

6 土壤根系土重金属元素相态分布特征

重金属污染物相态分布特征决定了它的活性程度和毒性大小。为研究乐陵一河口地区污染土壤中 Cd、Hg、Pb 等在根系土中的相态分布特征,对土壤污染区的根系土重金属元素进行相态分析,结果见图 3。从图中可以看出,Pb 主要以铁锰结合态和残

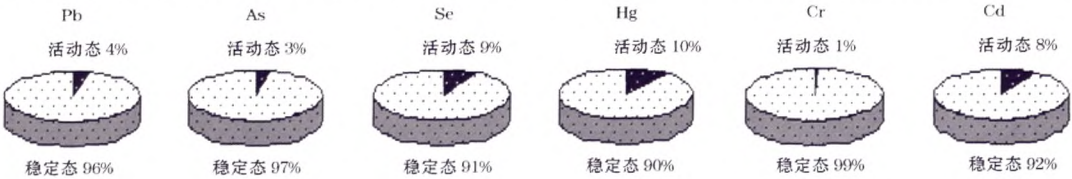


图 3 德州市土壤污染区小麦根系土重金属元素相态分布

渣态等稳定态形式存在, 占其总量的 96%, 水溶态、离子交换态和碳酸结合态占 4%。As、Cr 多以稳定态为主, 活动态平均含量小于 3%。Pb、As、Cr 相对稳定, 对环境危害程度相对较小。Cd、Hg 相态分布相似, 其活动态含量分别达到 8% 和 10%。Cd、Hg 进入土壤溶液后通常以可溶态或悬浮态存在, 它们在溶液中的迁移转化及生物可利用性均直接与污染物的存在形态相关。例如, 水俣病就是食用了含有甲基汞的鱼所致。重金属对鱼类和其他水生生物的毒性, 不是与溶液中重金属总浓度相关, 而主要取决于游离(水合)的金属离子, 对于 Cd 则主要取决于游离的 Cd^{2+} 浓度, 对于 Cu 则取决于游离的 Cu^{2+} 及其氢氧化物浓度, 大部分稳定配合物及其与胶体颗粒结合的形态都是低毒的。有益元素 Se 的水溶态、离子交换态和碳酸结合态最高达 16%, 平均达 9%, 可见在表生环境中 Se 的活化迁移能力较强, 不仅对富硒农产品生产的贡献巨大, 也通过拮抗作用有效抑制了 Hg 的毒性。

7 结论

研究区 Cd、Hg、Pb 污染严重, 工业废水是土壤污染的主要来源。城镇及近郊由于工业废水的排放造成地表水体污染严重, 全部为劣 V 类水质, 为区内

土壤环境污染的主要污染源。

大宗农作物小麦的不同部位对重金属元素具有选择性吸收, 小麦秸秆中 Cd、Hg 含量明显富集, 接近或超过其土壤中的含量。小麦籽实中 Se、Zn 含量明显富集。从元素相态分析结果看, Cd、Hg 等重金属元素主要以稳定态形式为主, 活动态含量很低, 活化迁移量少, 这与区内碱性环境密切相关。

参考文献:

- [1] 朱立新, 任天祥, 周国华, 等. 区域化探资料在提高农作物产量上的应用成果[J]. 物探与化探, 1994, 18(4): 241-250.
- [2] 周国华, 朱立新, 马生明, 等. 区域化探资料用于作物增产的开发技术[J]. 地质与勘探, 1998, 34(1): 45-49.
- [3] 朱立新, 任天祥, 周国华, 等. 微量元素在提高烟草产量和质量上的试验应用成果[J]. 物探与化探, 1993, 17(5): 374-379.
- [4] 山东省地质调查院. 中华人民共和国多目标地球化学调查报告(乐陵—河口地区, 1: 250 000)[R]. 山东省地质调查院, 2008.
- [5] 奚小环. 土壤污染地球化学标准及等级划分问题讨论[J]. 物探与化探, 2006, 30(6): 471-474.
- [6] 杨忠芳, 朱立新, 陈岳龙. 现代环境地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1999: 12-14.
- [7] 奚小环. 生态地球化学: 从调查实践到应用理论的系统工程[J]. 地学前缘, 2008, 15(5): 1-8.
- [8] GB5084-2005 灌溉水质量标准值[S].
- [9] GB3838-2002 地表水环境质量标准[S].

POLLUTION SITUATION AND DISTRIBUTION MIGRATION OF HEAVY METALS IN SOIL OF LELING-ESTUARY AREA, SHANDONG PROVINCE

WANG Cun-long, ZHAO Xi-qiang, JIANG Wen-hui, YU Chao, WANG Hong-jin, LIU Hua-feng

(Shandong Geological Survey Institute, Jinan 250013, China)

Abstract: A study of the distribution and migration regularity of heavy metals in Leling-estuary area of Shandong Province shows that the soil of the study area belongs mainly to the clean area, that the mild pollution possesses the largest proportion in the polluted area, and that medium and heavy pollution possesses 0.57% of the whole study area. Pollution factors are mainly Cd, Hg and Pb. Industrial waste water is the main source of soil pollution. The wheat straw in the polluted area is obviously enriched with Cd and Hg, whose values are close to or exceed the Cd and Hg content of the root system soil and are lowest in seeds. The wheat seeds are evidently enriched with Se and Zn. Cd and Hg are distributed mainly in stable state in root system soil, and the content of active state Cd and Hg is very low. The insignificant activation migration quantity is closely related to the alkaline environment of the study area.

Key words: ecological geochemical characteristics; heavy metal elements; element migration; soil-water environment-plants; Leling-estuary

作者简介: 王存龙(1962-), 男, 山东省滕州人, 高级工程师, 主要从事地球化学勘查及生态地球化学调查与评价工作。