

葫芦岛市连山区·龙港区土壤重金属垂直分布与迁移特征

李亮亮, 张大庚, 依艳丽*, 王延松, 李天来

(1. 沈阳农业大学, 辽宁沈阳110161; 2. 辽宁省环境科学研究院, 辽宁沈阳110116)

摘要 用土壤地理信息系统中套合采样方法布置剖面点5个, 对葫芦岛市连山区、龙港区地区各层土壤中Zn、Cd、Cu、Pb、Cr、Ni 的重金属含量进行了分析, 探讨并改进了计算重金属迁移率的公式。结果表明, 表土层的重金属含量明显高于20 cm以下土层的重金属含量, 体现强烈的表聚性。不同的重金属元素在不同的土层深度形态分布是不同的, 随着土层深度的增加交换态Cd、Pb含量明显下降, 残渣态Cu、Cd和Pb的比例则明显提高。同一剖面点Cd的迁移率明显高于其他元素, 而Pb在土壤中的迁移性较差。所有元素迁移的深度均未达到60~80 cm。

关键词 重金属; 污染; 分布; 迁移率

中图分类号 S153.6+1 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)13-03916-03

Vertical Distribution and Immigrant Character of Heavy Metals in Soil in Lianshan and Longgang Districts of Huludao City

LI Liangliang et al (Shenyang Agricultural University, Shenyang, Liaoning 110161)

Abstract By using overlay sampling method in GIS system to dispose 5 sites of soil profiles, the contents of heavy metals of Zn, Cd, Cu, Pb, Cr and Ni in different layers of soil in Lianshan and Longgang districts of Huludao city were analyzed to discuss and improve the formula of computing the immigrant ratio of heavy metal. The results indicated that content of heavy metal in topsoil was higher than that in the soil below 20 cm, showing strong surface aggregation. The different elements of heavy metal were different in morphological distribution of different soil depth. With the increase of soil depth the content of Cd and Pb as the exchange form obviously descend and the content of Cu, Cd and Pb as the residue forms obviously increased. The immigrant ratio of Cd in same profile was evidently higher than other heavy metal and that of Pb was lower. The immigrant depth of all the elements didn't reach to 60~80 cm.

Key words Heavy metal; Contamination; Distribution; Ratio of immigrant

土壤中重金属的不断积累直接导致植物中重金属含量的升高。随着地下水水位的不断下降, 土壤剖面中重金属的垂直分布状况也发生变化; 随着土地使用功能的变化, 原土壤中重金属也会因环境的改变而重新分布。重金属可以通过多种途径进入土壤, 并且可以在土壤中富集, 从而造成土壤污染。由于土壤重金属污染具有隐蔽性, 所以不易为人们所察觉。重金属在土壤剖面中的垂直分布具有一定的规律性。一般重金属污染主要是对表层土壤造成影响, 而对下层土壤的影响较小。这就是重金属污染的表聚性。但随着时间的推移, 重金属污染物的增加, 在耕作活动和淋溶作用下污染物会不断下移, 从而对下层土壤环境造成污染。

据葫芦岛地区地表土壤中重金属元素分布调查, 土壤中Cu、Cd、Zn、Pb等重金属元素的局域性不均匀污染。为了进一步探讨葫芦岛地区重金属分布的空间变异性和重金属在土壤剖面中的迁移状况, 了解重金属元素在土壤中的累积层位、赋存状态, 笔者采集了葫芦岛地区表层及亚表层土壤和典型剖面点, 对土壤中重金属含量进行了室内分析, 以期探讨重金属对环境的潜在危害提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集 供试土样采自葫芦岛市连山区、龙港区, 采集时间为2003年4月中旬和2003年9月。表层及亚表层土壤样品各54个。利用土壤地理信息系统中的套合采样方法, 在污染较重地区布置典型剖面点5个, 分别是独树沟(15号)、大白马石(59号)、稻池南(62号)、下喂牛厂(136号)、上边子南(170号)。土层深度为0~20 cm、20~40 cm、40~60 cm、60~80 cm。59号点因位于锌厂旁边, 重金属污染极为严重, 所以为了更加详细地了解污染土壤中重金属在剖面

中的分布, 将土层深度分为0~10 cm、10~20 cm、20~30 cm、30~40 cm、40~60 cm、60~80 cm、80~100 cm、100~140 cm。

1.2 测定指标及方法 土壤镉、铅、铜、锌全量的测定采用硝酸—盐酸—高氯酸消解, 原子吸收分光光度法。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属垂直分布状况 图1表明, 59号点和62号点土壤Cu含量较高, 变化最大, 且这2点的表层Cu含量都已达到了污染的程度。这主要由于这2点均位于锌厂附近。这2个剖面点的20~40 cm土层Cu含量在正常范围内, 而且与40 cm以下土层Cu含量相近, 说明Cu还未影响到亚表层土壤。136号和170号点土壤Cu含量虽未达到污染的程度, 但都已表现出明显的积聚趋势, 可能是由人类活动引起的。15号点剖面中Cu含量的变化不大, 说明独树沟还未受到Cu的污染。

土壤Cd具有表聚性, 尤其以大白马石剖面点最为明显。为了更为详细地了解Cd在该剖面上的分布迁移情况, 将表层土壤细分为0~10 cm、10~20 cm、20~30 cm和30~40 cm。结果表明, 在锌厂附近, 剖面0~10 cm、10~20 cm、20~30 cm土层均处于Cd污染状态, 接近于40 cm的土层土壤Cd含量基本与下层土壤一致。这说明即使是化学性质活泼的Cd在污染程度很高的土壤上向下迁移的距离也很有限, 原因可能是由于当地气候较为干旱, 降水较少, 导致Cd在土壤表层积聚。

土壤Pb也具有强烈的表聚性。Pb进入土壤时多以卤化物的形式存在, 然后在土壤中很快转化为难溶性化合物, 从而使Pb的移动性和生物可利用性都大大降低。由于15号点、62号点、136号点、170号点表层土壤Pb含量不是很高, 因此表层土壤Pb含量比下层土壤稍高。59号点大白马石剖面点最为明显, 在10 cm处的土壤Pb含量就已经与下层土壤Pb含量基本一致。15号点与62号点也表现出一定的表聚性, 表明独树沟和稻池南也受到了外源Pb的污染。

基金项目 国家自然科学基金(40271057)。

作者简介 李亮亮(1971-), 男, 北京人, 副教授, 从事土壤重金属污染方面的研究。* 通讯作者。

收稿日期 2007-02-01

土壤 Zn 含量总体上随着土层的深度而缓慢下降,其中大白马石、稻池南 0~10 cm 及 10~20 cm 的土样 Zn 含量明显高于 40 cm 以下土样,在 30 cm 土层深度 Zn 含量与下层土壤相近。由于这 2 处样点位于锌厂的附近位置,该处土壤受到严重的 Zn 污染。独树沟、下喂牛厂、上边子南 3 处的剖面中 Zn 含量分布较均匀,而且随着深度的增加而缓慢下降。

土壤重金属元素 Cu、Pb、Cd、Zn 在剖面分布上显示出同样的规律。0~20 cm 土层重金属含量明显高于 20 cm 以下土层,而且从表层土壤到亚表层土壤的重金属含量急剧下降,

说明该处的土壤受到了较强烈的重金属污染,外源性重金属集中在 0~20 cm 土层。而土壤表层与下层土壤 N 和 Cr 含量差异不明显,但是个别剖面点(15 号)的表层含量高于下层,说明在该点处土壤受到一定程度的 N 外来干扰。所以,在各类企业、厂矿较多的地方土壤的污染程度明显高于其他企业、厂矿较少的地方,且随着时间的延长污染程度不断加剧。在 30 cm 深处土壤 Cd、Zn 含量才与下层土壤相近,30 cm 以上的土壤已经处于污染的状态,所以在受到长期污染的情况下,重金属的向下迁移现象是不可忽视的。

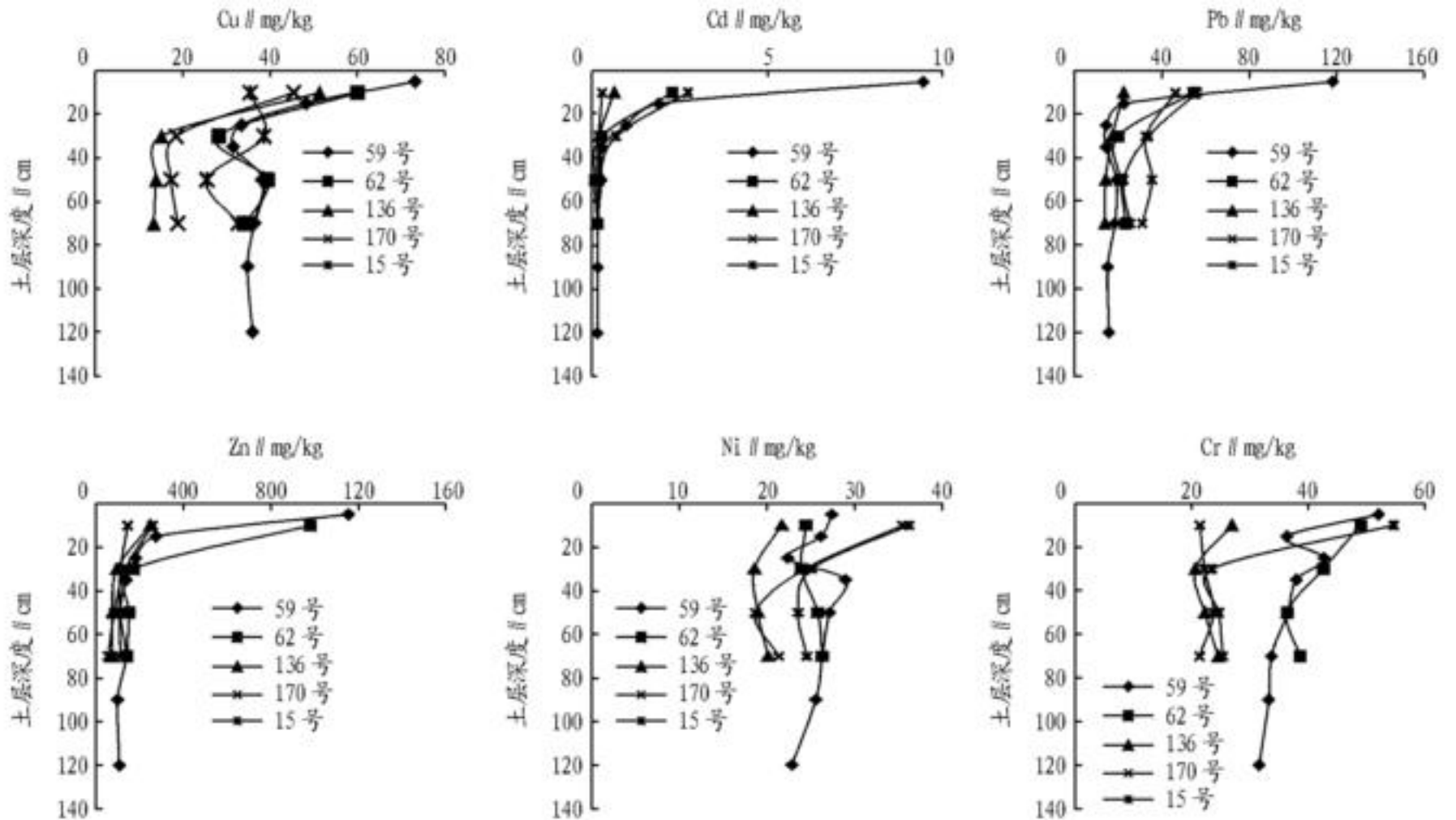


图1 重金属在土壤剖面中的分布

2.2 土壤重金属各形态在剖面中的分布 土壤中重金属的形态主要受土壤 pH、有机质、氧化还原电位及其他化合物种类的影响。不同形态的重金属在适当的土壤环境条件下可以互相转化。在分析土壤重金属形态分组时,常采用不同的浸提剂连续萃取。Tessier 五步连续提取法是目前最常用的方法。

表1 表明,除了残渣态 Cu 以外,有机结合态 Cu 的含量明显高于其他 3 种形态。这与重金属 Cu 的化学性质相关。与其他金属元素相比,Cu 具有较强的形成络合物的倾向,而且形成的螯合物具有较强的稳定性。有关研究表明,与具有分子量小于 1 000 的化合物络合的 Cu,对作物是有效的;但是与分子量约等于或大于 5 000 的有机化合物络合的铜,其有效性便小得多。因此可以推断,凡是腐殖质含量较高的土壤,一般不易出现 Cu 污染的危害;相反,如果土壤中腐殖质含量较少,则 Cu 危害的可能性增大。所以,对于土壤中 Cu 污染的控制,应以改变土壤中有机物的种类和数量为首要考虑因素。Cu 的各个形态在剖面上的分布规律性不太明显。随着土层的厚度增加,残渣态 Cu 呈逐渐增加的趋势,交换态 Cu 和铁锰氧化物结合态 Cu 比例也有逐渐增加的趋势。

土壤 Cd 残渣态含量虽然最高,但相比之下,Cd 残渣态含量在所研究的重金属中比例最低,其他 Cd 形态的比例顺序依次是交换态>有机结合态>铁锰氧化物结合态>碳酸

盐结合态,交换态 Cd 的比例占 20%~30%。这与 Cd 的化学性质有关。此外,交换态 Cd 不仅含量高,而且随着土层深度的增加而明显下降,同时残渣态 Cd 比例明显提高。

Pb 是一种性质不活泼的重金属元素。Pb 主要以残渣态为主,其次是铁锰氧化物结合态和有机结合态,含量最少的是碳酸盐结合态和交换态。剖面土壤中 Pb 与 Cd 有着相似的规律。Pb 不仅具有较强的表聚性,而且随着土层深度的增加交换态 Pb 明显下降,残渣态 Pb 比例明显提高。土壤中铁和锰的氢氧化物特别是锰的氢氧化物对 Pb 有很强的专性吸附能力。因此,Pb 在土壤中的铁锰氧化物态含量一般较大。另外,Pb 也能与配位基结合形成稳定的金属络合物和螯合物。因此,土壤中 Pb 的有机态和铁锰态的含量相差不大,而可交换态的含量较低。

土壤 Zn 是葫芦岛地区污染极为严重,绝对含量最高的重金属。80% 以上的 Zn 是以残渣态存在的,其他 4 种化学形态所占的比例都较小,而且在剖面分布上较明显的规律是表层土壤的交换态 Zn、碳酸盐结合态 Zn、铁锰氧化物结合态 Zn 和有机结合态 Zn 含量均大于下层土壤,但 20 cm 以下的剖面土壤中 Zn 的各种化学形态比例则没有明显变化,说明重金属 Zn 在 20 cm 土层以下的活性态 Zn 的比例与向下的迁移能力均大大下降。

土壤重金属 Cr、N 在化学形态上有着极为相似分布规

律,均以残渣态为主要的存在形式,其他4种化学形态分布顺序依次为有机结合态>铁锰结合态>交换态>碳酸盐结合态。土壤重金属Cr、N在剖面分布上没有明显的规律性。

研究表明,在土壤剖面点上,除Cu外,表层土壤的其他重金属元素的交换态含量所占比例均高于底层;除Cd外,表层土壤其他元素的碳酸盐结合态占总量的比例均高于底层;残渣态所占比例均为表层低,向下逐渐增高。残渣态是各重金属含量最高的化学形态,尤其是N、Zn。

表1 土壤重金属各形态分布 %

重金属	土层深度 cm	EX-	CARB-	OX-	OM-	RES-
Cu	0~20	1.552	1.248	0.874	19.106	77.220
	20~40	1.532	1.127	1.619	16.146	79.576
	40~60	1.964	0.972	1.500	11.149	84.415
	60~80	1.724	0.838	1.898	11.321	84.220
Cd	0~20	28.521	6.676	11.426	17.339	36.038
	20~40	23.412	8.079	9.291	15.956	43.262
	40~60	19.719	7.909	12.548	10.971	48.853
	60~80	12.294	6.459	11.210	15.448	54.589
Pb	0~20	3.725	1.356	12.068	13.575	69.276
	20~40	1.521	1.390	12.132	13.565	71.392
	40~60	0.761	1.197	11.355	7.890	78.797
	60~80	0.932	0.923	11.209	4.770	82.166
Zn	0~20	1.545	3.400	4.748	5.913	84.394
	20~40	0.916	2.994	3.962	3.988	88.140
	40~60	0.717	2.237	3.058	3.728	92.260
	60~80	0.929	2.423	2.990	2.162	91.496
Cr	0~20	3.903	2.740	4.675	18.975	69.708
	20~40	2.930	2.347	3.409	14.964	76.351
	40~60	3.658	3.595	7.802	15.273	69.672
	60~80	3.008	2.518	4.030	15.005	75.439
N	0~20	7.354	1.006	7.480	10.539	73.621
	20~40	4.500	1.049	6.263	7.375	80.813
	40~60	3.764	1.459	6.722	7.650	80.464
	60~80	3.738	0.964	6.194	5.146	83.958

注:EX-, CARB-, OX-, OM-, RES- 分别代表交换态,碳酸盐结合态,铁锰氧化物结合态,有机结合态,残渣态。

2.3 土壤重金属的迁移率 土壤重金属在土壤中的迁移率也称为淋失比率,可以用来比较重金属在土壤剖面中的迁移特征。

$$\text{淋失比率} = \frac{\text{亚表层重金属含量}}{\text{表层重金属含量}} \quad (1)$$

南忠仁分析了干旱区耕作土壤大田状态下重金属元素淋失迁移的规律,认为扣除母质层元素含量后,可视为剖面中重金属元素的淋溶下移量。土层元素淋失比率为下层土壤淋失下移量与上层土壤淋失下移量之比。南忠仁的方法似乎更合理一些,但是土壤重金属在土壤中的淋失比率在计算上应先用各土层重金属含量扣除当地土壤背景值,然后以扣除背景值的下层土壤重金属量与扣除背景值的总量之比。

$$WMC = \frac{M_{i-1} - C}{(M_i - C) + (M_{i-1} - C)} \quad (2)$$

式中, WMC 为 i 层中某元素的迁移率; M_{i-1} 为 i-1 层中某元素的含量; M_i 为 i 层中某元素的含量。

为了进一步研究土壤重金属在土壤纵向的迁移特征,计算了5个剖面点的20~40 cm、40~60 cm和60~80 cm土层的迁移率。

表2表明,下喂牛厂和上边子南2点的各元素迁移率相对较小,而重金属元素含量较高的大白马石、稻池南和独树沟的各元素迁移率却相对较大。南忠仁研究表明,重金属含量高的灌区耕作层各元素迁移率相对较小。该研究与南忠仁的研究结果不一致,可能的原因是大白马石、稻池南和独树沟3个点的土壤酸度较低,pH值分别为5.64、5.71和5.01,而下喂牛厂和上边子南2点的pH值分别为7.14和7.28,土壤酸性较低会造成土壤重金属元素的溶解性增加。Cd、Zn的迁移率明显高于其他元素,而Pb的迁移率则明显较低。从各元素迁移率的平均值来看,其顺序依次为Cd>Zn>Cr>Cu>N>Pb。Cd的迁移率明显高于其他元素,说明Cd的移动性相对较高。这主要是由于Cd的有机络合螯合物最不稳定,从而造成Cd的溶解度可能高于其他离子。土壤有机胶体对金属离子的吸附顺序依次为 $Hg^{2+} > Pb^{2+} > N^{2+}、Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ 。土壤重金属离子与各种无机有机配位体发生络合-螯合作用,形成的胡敏酸盐沉淀于土壤,络合-螯合物的稳定性顺序依次为 $Hg > Pb > Cu、N > Zn > Cd、Fe$ 胶体对金属离子相对吸收力为 $Pb > N > Zn > Cd、Al$ 胶体对金属离子相对吸收力为 $Pb > Cu > N > Cd$ 。Zn、Cr的迁移率也相对较高。Zn也是溶解性较强、移动性较大的元素。Cr元素在土壤中以阴离子的形式存在,不易受到土壤粘粒吸附作用的影响。

表2 土壤剖面各土层重金属的迁移率

地点	土层 cm	Cu	Pb	Cd	Zn	N	Cr
大白马石	20~40	0.32	0.18	0.56	0.31	0.21	0.41
	40~60	0.25	0	0.32	0.25	0	0.31
	60~80	0	0	0	0	0	0
稻池南	20~40	0.25	0.13	0.55	0.69	0.39	0.47
	40~60	0	0	0.21	0.26	0	0
	60~80	0	0	0	0	0	0
独树沟	20~40	0.49	0.11	0.46	0.27	0.05	0.26
	40~60	0	0	0.03	0.27	0	0
	60~80	0	0	0	0	0	0
下喂牛厂	20~40	0.04	0.07	0.17	0.10	0	0.12
	40~60	0.23	0	0	0	0	0
	60~80	0	0	0	0	0	0
上边子南	20~40	0	0.09	0.21	0.04	0.18	0.10
	40~60	0	0	0.13	0	0	0
	60~80	0	0	0	0	0	0

研究表明,所有元素迁移的深度均未达到60~80 cm,其原因除了土壤对重金属元素有较强的保留能力外,葫芦岛地区水量较少也是导致重金属迁移深度较浅的重要因素。因此,重金属元素对当地的地下水污染的威胁较小。当土层中重金属含量较高时,其下移淋洗均较为活跃。Cd、Zn元素表现最为明显,而N、Pb无此规律性。这可能与土壤重金属元素含量有关,同时也受元素地球化学性质的影响。楼根林等研究表明,Cd在土壤中可随水渗漏迁移到40 cm的犁底层。土壤酸度、有机质含量、重金属络合及无机有机胶体吸附作用对重金属元素的水溶性也有影响。

3 结论

(1) 在土壤重金属的垂直剖面分布上,0~20 cm土层的重金属含量明显高于20 cm以下土层,表明各类企业、厂矿对

(下转第3978页)

(上接第3918页)

土壤的污染程度比较明显,且随着时间的延长污染程度不断加剧。

(2) 不同的重金属元素以及不同土层剖面土壤重金属的形态分布不同。相比较而言,土壤残渣态重金属含量最高,其次是有机结合态。随着土层深度的增加,交换态 Cd、Pb 含量明显下降,残渣态 Cu、Cd 和 Pb 的比例则明显提高。

(3) Cd、Zn 和 Cr 的迁移率明显高于其他元素,Pb 的迁移率比较低。从剖面点各元素淋洗迁移程度看,所有元素迁移的深度均未达到60~80 cm,在重金属元素含量较高的地点 Cd、Zn 的迁移较活跃,而 Pb 的迁移深度较浅,说明 Cd、Zn 和 Cr 的移动性要相对高一些,Pb 在土壤中的迁移性较差。

参考文献

[1] 关共凑,徐颂,黄金国. 重金属在土壤—水稻体系中的分布、变化及迁

- 移规律分析[J]. 生态环境,2006,15(2):315-318.
- [2] 楼银林,张中俊,伍钢,等. 镉在不同土壤和蔬菜中残留规律研究[J]. 环境科学学报,1990,10(2):153-159.
- [3] 李惕川. 环境化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社,1990.
- [4] 南忠仁,李吉均. 干旱区耕作土壤中重金属镉铅镍剖面分布及行为研究[J]. 干旱区研究,2000,17(4):39-45.
- [5] 王亚平,裴韬,成杭新,等. B城近郊土壤柱状剖面中重金属元素分布特征研究[J]. 应用生态学报,2003,22(2):144-148.
- [6] 赵中秋,朱永官,蔡运龙. 镉在土壤—植物系统中的迁移转化及其影响因素[J]. 生态环境,2005,14(2):282-286.
- [7] BINAYAK P D M. Spatial variability of hydraulic properties in a multi-layered soil profile[J]. Soil Science,1996,161(3):167-181.
- [8] GUPTA I E, GUPTA S K, ATEN C, et al. Concentration of ionic copper in soil solution[J]. Intern Environ Anal Chem, 1988,34:45-50.
- [9] KINNIBURGH D G, JACKSON M L, SYERES J K. Adsorption of alkali metal cation by hydrous oxides of goethite and aluminum[J]. Soil Sci Soc Am,1976,40:769-799.
- [10] SINGH B, NARWAL R. Part availability of heavy metals in a sludge-treated soil II[J]. J Environ Qual, 1984,13:344-349.