

聊城市城区水岸带土壤 Hg,As 含量分布特征及污染评价

鲁长娟, 张菊, 董杰, 郭娜, 邓焕广, 张梦月, 王爱静

(聊城大学 环境与规划学院, 山东 聊城 252059)

摘要:为了解山东省聊城市城区水岸带土壤中 Hg,As 含量特征和污染状况,于 2015 年 3 月至 4 月采集了 35 个水岸带土壤样品,采用王水消解-原子荧光光度计法测定了土壤中 Hg,As 的含量,并对水岸带土壤 Hg,As 的污染状况进行了评价.结果表明:聊城市城区水岸带土壤 pH 值的范围为 8.62~9.96,呈碱性;有机质的平均质量分数为 32.57 g·kg⁻¹;Hg 和 As 的质量分数平均值分别为 0.139 mg·kg⁻¹和 9.56 mg·kg⁻¹,各点位 As 含量均符合国家土壤环境质量一级标准,Hg 的超标率为 45.7%.As 与土壤有机质呈显著正相关($p < 0.05$).以山东省土壤元素背景值为评价标准,水岸带土壤 As 总体表现为轻度污染和轻微生态风险,Hg 表现为重度污染和较高生态风险.

关键词:汞;砷;土壤;水岸带;污染评价

中图分类号:X503

文献标志码:A

水岸带是指介于陆地生态系统和水体生态系统间的过渡地带,是典型的生态交错区.水岸带具有特殊的生境条件,在涵养水源、维持生物多样性和生态平衡、调节微气候等方面均具有非常重要的价值,是水体的天然保护屏障^[1].在城区区域内,由于受到人类活动的强烈影响,水岸带质量、功能和价值受到了极大的影响.已有研究表明^[2],重金属是水岸带环境中存在的重要污染物,不仅会使水岸带环境质量降低,而且在一定条件下可重新进入水体导致“二次污染”.其中砷(As)是典型的持久性有毒污染物和致癌物,是当前环境中最为普遍、危害最大的物质之一^[3];汞(Hg)是环境内分泌干扰物的重要组成部分,会影响人体生殖功能和甲状腺体的发育及分泌功能^[4].但目前对城市水岸带土壤 Hg 和 As 的研究较少.本文对聊城城区水岸带土壤中 Hg 和 As 含量进行采样分析,并对其污染水平进行了评价,以期对聊城市城区水岸带生态环境保护及其合理开发利用提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集和预处理

聊城市位于山东省西部,具有“江北水城”之称;城区河湖水系发达,其中东昌湖、徒骇河和小运河水体的环境和社会功能最为明显.于 2015 年 3 月至 4 月,在城区徒骇河、小运河和东昌湖的近岸带(距离水体 0~3 m),按基本等距离原则(河流)和均匀布点原则(湖泊)分别设置 15、10、10 个采样点,具体采样点分布见图 1.采样时,在各样点用有机玻璃铲取 0~20 cm 表层土壤样品 5 个,采用四分法混合成一个样品.每个采样点均用 GPS 进行定位,并记录采样点周围的环境信息.所有样品均装入聚乙烯密封塑料袋中,放入便携式冷藏箱带回实验室冷冻保存.土壤样品经自然风干后,剔除样品中植物根系,用木棍碾碎并用玛瑙研钵研磨成粉末,取出一部分样品用以测定 pH 值,剩余部分过 100 目尼龙网筛测定土壤 Hg,As 和有机质的含量.

1.2 分析方法

水岸带土壤的 pH 值采用 DENVER UB-7 pH 计测定(水土质量比为 5:1)^[5],有机质采用重铬酸钾一

收稿日期:2016-11-09;修回日期:2017-02-19.

基金项目:国家自然科学基金(41401563;31272383);山东省自然科学基金(ZR2014JL028);聊城大学创业创新项目(CX-CY2016070);聊城大学科技创新项目(CXCXY2016066).

作者简介:鲁长娟(1993-),女,山东济南人,聊城大学硕士研究生,研究方向为土壤环境污染与评价.

通信作者:张菊(1980-),女,四川自贡人,聊城大学副教授,研究方向为城市环境过程,E-mail: mickyjuzi@luc.edu.cn.

外加热法测定^[6]。过筛后的土壤样品经过王水(HCl 体积:HNO₃ 体积=3:1)消解后,加入硫脲和抗坏血酸还原,采用 AFS-933 型原子荧光光谱仪(北京吉天有限公司)测定 Hg 和 As 的含量^[7-8]。实验所用试剂均为优级纯,在分析过程中均做相应的试剂空白,并采用国家土壤标准物质 GBW07406(GSS-6)进行 5 个平行分析,回收率在 92.5%~98.7%之间;随机抽取了 4 个样品做 5 次重复试验,Hg 和 As 含量的相对标准偏差均小于 8.0%。

采用 SPSS 18.0 软件进行数据的统计分析,数据图采用 Origin 8.0 进行绘制。



图1 采样点示意图

2 结果与讨论

2.1 水岸带汞、砷的含量水平及其理化性质

聊城水岸带 Hg、As、有机质和 pH 的频数分布如图 2 所示,应用 Shapiro-Wilk 检验法对数据进行正态检验^[8],As、有机质和 pH 属于正态分布,Hg 的偏度系数大于 0,数据呈正偏态分布。

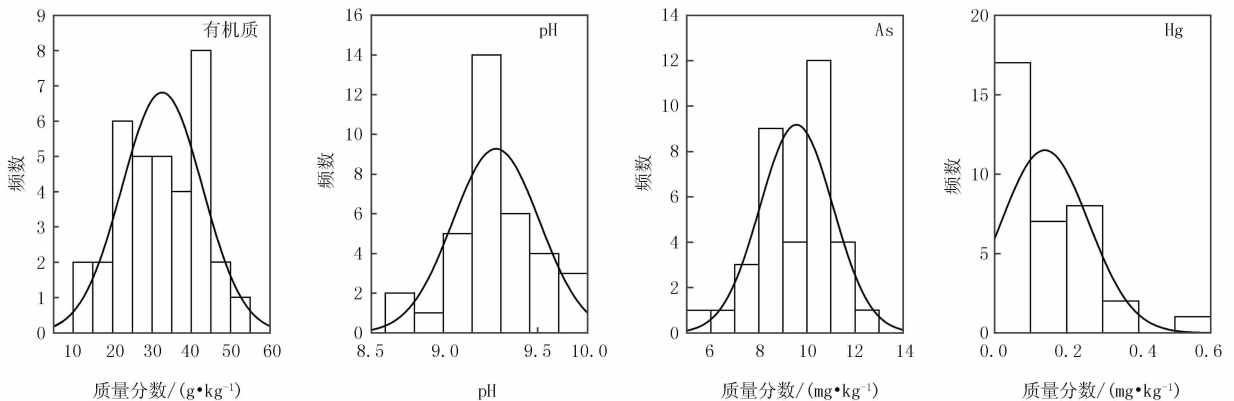


图2 水岸带土壤有机质、Hg、As 的质量分数和 pH 的频数分布

聊城市城区水岸带土壤 Hg、As 的含量水平及其基本理化性质如表 1 所示。聊城市水岸带土壤 As 均符合《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)一级标准,但有 68.9%的采样点土壤中 As 的含量超过山东省背景值;有 45.7%的采样点土壤 Hg 含量超过国家土壤环境质量一级标准,但均符合土壤环境质量二级标准。

与铜陵市惠溪河河岸带、图们江流域河岸带和苏南河网区河岸带相比,聊城市水岸带土壤中 As 的含量相对较低;但与上海黄浦江中上游河岸带相比,As 含量相对较高.与苏南河网区河岸带和黄浦江中上游河岸带相比,聊城市水岸带土壤 Hg 含量相对较低,但比山东省部分河岸带土壤中 Hg 含量的平均值高. pH 值范围为 8.62~9.96,各采样点的 pH 值均高于山东省土壤环境背景值,这是由于城市土壤中常常混有建筑废弃物、石灰或者其他碱性物质,导致水岸带土壤趋于碱性.而城区水岸带土壤中有机质含量高且变异系数相对较大,说明其空间分布差异较大,这可能由于城区内水岸带受人为施工影响较大,部分水岸带土壤为水岸带景观建设时施工所带来的客土,有机质含量较高.而且部分采样点上有生活垃圾的倾倒,也导致土壤有机质含量较高,使其平均含量值高于背景值.

表 1 水岸带土壤中 Hg、As 的质量分数及理化性质的参数统计

统计参数	Hg 的质量分数/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	As 的质量分数/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	有机质的质量分数/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	pH
平均值	0.139	9.56	32.57	9.37
最小值	0.003	5.41	13.83	8.62
最大值	0.504	12.53	51.85	9.96
标准差	0.125	1.52	10.25	0.30
山东省土壤背景值 ^[9]	0.019	9.3	11.6	7.7
土壤一级标准(GB15618—1995) ^[10]	0.15	15	—	—
土壤二级标准(GB15618—1995) ^[10]	1.00	20	—	—
铜陵市惠溪河岸带 ^[2]	—	679.17	—	—
图们江流域河岸带 ^[1]	—	18.05	—	—
苏南河网地区河岸带 ^[11]	0.35	102.64	—	—
山东省河岸带 ^[8]	0.02	—	—	—
黄浦江中上游地区 ^[12]	0.144	7.54	—	—
变异系数	89.9%	15.9%	31.5%	3.2%
偏度系数	0.89	-0.51	-0.03	-0.47
峰度系数	0.69	0.33	-0.96	0.60

2.2 水岸带土壤 Hg 和 As 的空间分布特征

分别对各水岸带土壤中 Hg 和 As 的含量差异进行方差分析(ANOVA),结果表明各水岸带土壤中 Hg 和 As 的含量均无显著性差异($p > 0.05$).各河岸带土壤 Hg 和 As 的含量分布如图 3 所示,聊城市城区徒骇河、小运河和东昌湖水岸带分别有 46.7%、70.0%和 60.0%的采样点土壤中 As 含量超过山东省土壤背景值.其中,As 在徒骇河下游河段含量相对较高,这可能与徒骇河下游农田耕作过程中农药和化肥的使用有关.小运河水岸带土壤中 As 含量高的采样点主要靠近交通干线,交通流量大,尾气中含有大量重金属包括砷,可经大气沉降进入土壤^[13].东昌湖水岸带 As 含量较高的采样点主要分布在古城的东部,可能与该区域为主要旅游景点,人类活动强度较大有关.徒骇河、东昌湖和小运河均有 80.0%的采样点 Hg 含量超过了山东省土壤环境背景值.聊城市各水岸带土壤中 Hg 含量普遍较高,可能主要有以下原因:一是冬季燃煤向大气释放的烟气中含有汞元素,经沉降后可造成土壤污染,随雨水冲刷进入水岸带土壤^[14];二是水岸带周边居民倾倒生活垃圾^[8],造成聊城市水岸带土壤中 Hg 的含量偏高,但其具体原因还有待进一步探讨.

土壤中重金属和理化性质之间的相关分析可反映污染物来源^[15].聊城市水岸带土壤中 Hg、As 浓度以及 pH 和有机质之间 Pearson 相关性分析的结果表明:As 与有机质呈显著正相关($p < 0.05$),相关系数为 0.405.聊城市水岸带土壤有机质含量较高(表 1),As 与有机质之间的显著正相关性表明土壤有机肥料,如城市有机废弃物和城市污泥,可能是城市水岸带中砷的来源,另外土壤有机质对 As 有束缚能力,使其在土壤中积累^[16];As、Hg 和 pH 之间以及 Hg 和有机质之间无显著性相关关系.

2.3 水岸带土壤 Hg 和 As 的污染评价

以山东省土壤环境背景值为评价标准,采用单因子指数(Pi)、内梅罗指数法(P内)和潜在生态指数

(E_i)^[17]对聊城市城区水岸带土壤 Hg, As 含量进行评价. 聊城市城区各水岸带土壤 Hg, As 单因子污染指数分布如图 4 所示. 水岸带土壤 Hg 的范围分别为 0.01~26.5, 62.9% 的采样点 Hg 表现为重度污染 ($P_i > 3$), 其余表现为中度污染水平以下; As 的单因子指数的范围为 0.58~1.35, 有 57.1% 的采样点 As 表现为轻度污染 ($1 < P_i \leq 2$), 其余表现为尚清洁 ($P_i \leq 1$). 从综合污染指数来看, Hg 和 As 的内梅罗污染指数分别为 19.73 和 1.20, 分别表现为重度污染 ($P_n > 3$) 和轻度污染 ($1 < P_n \leq 2$). 徒骇河、东昌湖、小运河水岸带土壤 Hg 的内梅罗指数分别为 13.39、13.07、19.60, 均为重度污染; 徒骇河、东昌湖、小运河水岸带土壤 As 的内梅罗指数分别为 1.09、1.17、1.23, 均为轻度污染.

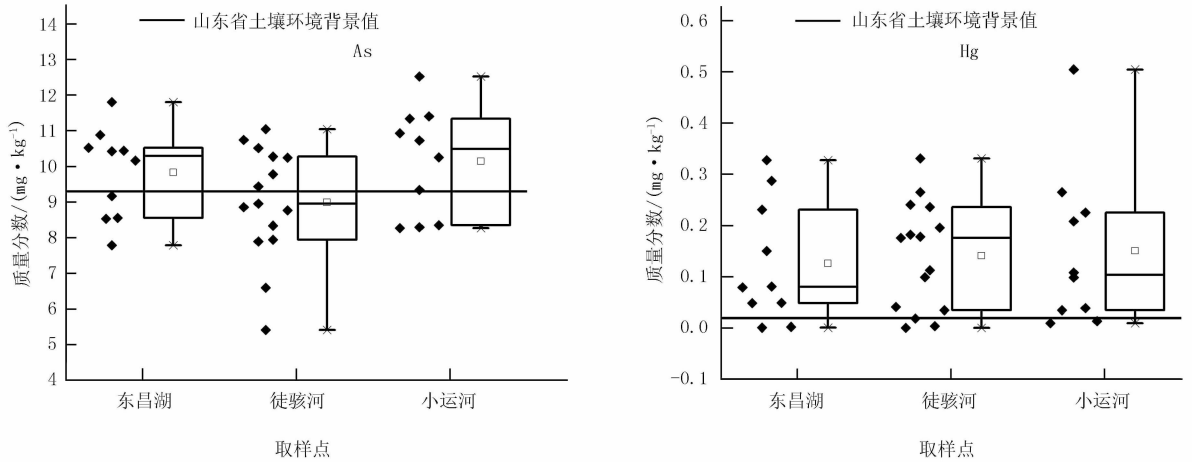


图3 各水岸带土壤Hg, As的质量分数分布

聊城市城区水岸带土壤 Hg 和 As 的潜在生态危害系数的平均值分别为 293.62 和 10.28. As 的潜在生态危害系数均小于 40, 生态危害轻微; Hg 的潜在生态危害系数中有 42.9% 的采样点表现为生态危害很高 ($E_i > 320$). 单因子指数法、综合指数法和潜在生态危害指数法的评价结果具有较好的一致性, 聊城市城区水岸带 As 的污染为轻度污染且仅具有轻微潜在生态危害; Hg 的污染较严重, 应该加强管理, 提高环保意识, 杜绝生活垃圾在河边倾倒现象.

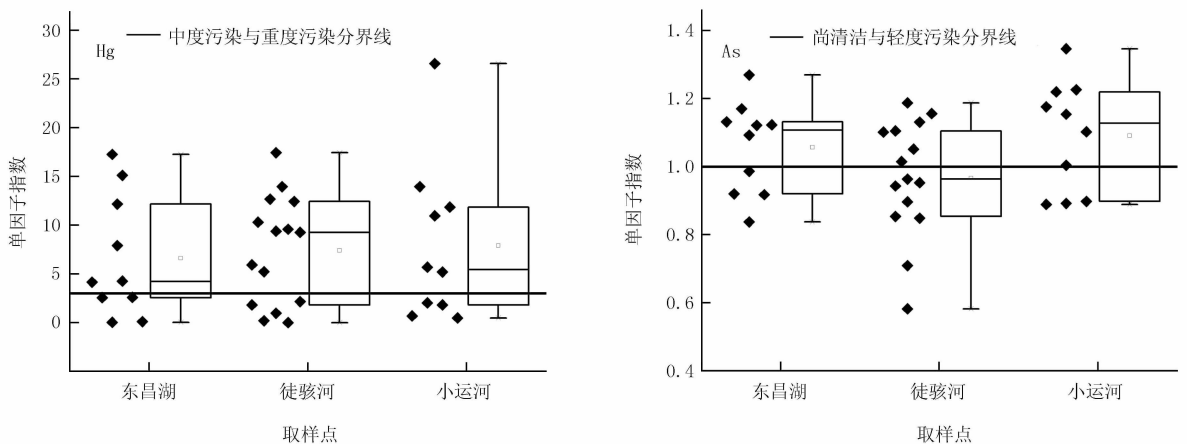


图4 各水岸带土壤Hg和As的单因子指数

3 结论

(1) 聊城市水岸带 Hg 和 As 的质量分数平均值分别为 $0.139 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $9.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 各点位 As 含量均符合土壤环境质量一级标准; Hg 的超标率为 45.7%, 但均符合二级标准.

(2)各水岸带之间 As 和 Hg 含量均无显著性差异。As 与土壤有机质呈显著正相关,As、Hg 和 pH 之间以及 Hg 和有机质之间均无显著性相关关系。

(3)聊城市城区水岸带土壤 As 主要表现为轻度污染,生态危害较低;Hg 主要表现为重度污染和较高生态危险。

参 考 文 献

- [1] 秦雷,解东昊,朱卫红,等. 图们江流域河岸带土壤重金属污染特征研究[J]. 干旱区资源与环境,2015,29(8):120-125.
- [2] 李如忠,徐晶晶,姜艳敏,等. 铜陵市惠溪河滨岸带土壤重金属形态分布及风险评估[J]. 环境科学研究,2013,26(1):88-96.
- [3] 张菊,邓焕广,孙镇,等. 聊城市城区河湖水中 Hg、As 浓度分布特征及健康风险评估[J]. 环境污染与防治,2012,34(3):4-8.
- [4] 张楠,梁夏天,符颖,等. 野鸭湖湿地土壤中砷汞分布特征及潜在风险评估[J]. 环境科学与技术,2015,38(1):147-152.
- [5] 中国林业科学研究所森林土壤研究室. LY/T1239-1999 森林土壤 pH 值的测定[M]. 北京:中国标准出版社,1999.
- [6] 中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室. LY/T1237-1999 森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算[M]. 北京:中国标准出版社,1999.
- [7] 彭浩,尹冬勇,周艳红. 水浴消解-原子荧光光谱法同时测定土壤中的砷和汞[J]. 湖南人文科技学院学报,2010(2):10-13.
- [8] 张菊,陈诗越,邓焕广,等. 山东省部分水岸带土壤重金属含量及污染评价[J]. 生态学报,2012,32(10):3144-3153.
- [9] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990:329-493.
- [10] 环境保护部. 土壤环境质量标准:GB15618-1995[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [11] 钱鑫丰,沈国清. 苏南河网地区河岸带土壤重金属污染生态风险评估[J]. 南京师大学报(自然科学版),2012,35(4):78-83.
- [12] 谢小进,康建成,闫国东,等. 黄浦江中上游地区农用土壤重金属含量特征分析[J]. 中国环境科学,2010,30(8):1110-1117.
- [13] 许宇慧,唐亚,张朝生,等. 四川省九寨沟景区道路灰尘及土壤重金属含量评价[J]. 山地学报,2010,28(3):288-293.
- [14] 黄界颖,单平,伍震威,等. 典型燃煤电厂周边土壤汞的形态分布及污染源解析[J]. 环境科学与技术,2016,39(7):10-17.
- [15] 谢小进,康建成,李卫江,等. 上海宝山区农用土壤重金属分布与来源解析[J]. 环境科学,2010,31(3):768-774.
- [16] 卢瑛,尹伟,张波,等. 广州城市土壤砷的含量及其污染评价[J]. 安全与环境学报,2010,10(1):110-113.
- [17] 柳云龙,章立佳,韩晓非,等. 上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价[J]. 环境科学,2012,33(2):599-605.

Distribution Character and Pollution Assessment of Mercury and Arsenic Concentrations in Riparian Soils of Liaocheng Urban Area

Lu Changjuan, Zhang Ju, Dong Jie, Guo Na, Deng Huanguang, Zhang Mengyue, Wang Aijing

(School of Environment and Planning, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract: In order to understand the distribution character and pollution status of the arsenic (As) and mercury (Hg) concentrations in the riparian soil of Liaocheng urban area, a total of 35 riparian soil samples were collected from Tuhai River, Xiaoyun River and Dongchang Lake in March and April 2015. Soil samples were digested using aqua regia, and then concentrations of As and Hg were measured by atomic fluorescence spectrometry method. The pollution level and ecological risk of Hg and As in riparian soil were evaluated. The results showed that the riparian soil was alkaline, with a pH range of 8.62–9.96, and the average content of organic matter was $32.57 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. The average concentrations of Hg and As were $0.139 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $9.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. As concentrations were all lower than the class I limit value of the environmental quality standard for soils (GB15618–1995), while Hg concentrations in 45.7% of the samples exceeded its class I limit value. There were significantly positive correlations between the concentrations of As and soil organic matter content ($p < 0.05$). Taking the soil environmental background values of Shandong Province as the standards, the As concentrations in riparian soils were generally at low pollution level and posed light ecological risk, while the pollution of Hg concentrations were heavy and posed high ecological risk to the water environment.

Keywords: mercury; arsenic; soil; riparian zone; pollution assessment