

潘琼,潘峰.湖南省冶矿城市土壤重金属污染现状及评估[J].江苏农业科学,2015,43(10):405-410.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.10.128

湖南省冶矿城市土壤重金属污染现状及评估

潘琼^{1,2},潘峰³

(1.长沙环境保护职业技术学院,湖南长沙 410004;2.中南林业科技大学环境科学与工程研究中心,湖南长沙 410004;

3.湖南长沙县水务局,湖南长沙 410007)

摘要:调查分析了湖南省的郴州、衡阳市和株洲几个主要冶矿城市的耕地、城市绿地及矿区土壤理化性质,重金属 Pb、Cu、Ni、Zn、Cd 含量,土壤酶活和土壤微生物群落特征,以期揭示该地区土壤重金属污染现状,并对重金属污染土壤做出合理的评估和修复治理建议。结果表明:土壤理化性质中 pH 值、有机质含量、微生物数量、土壤酶活性等指标与重金属含量密切相关;各个城市土壤中重金属含量大小依次是矿区周边土壤>城市绿地>耕地,土壤中微生物多样性指数大小依次是耕地>城市绿地>矿区周边;其中,矿区土壤中脲酶含量最高,耕地土壤中过氧化物酶和淀粉酶含量最高;矿区土壤对重金属的吸附能力最强。对各功能区土壤进行评估发现,耕地及城市绿地土壤较为清洁,重金属污染较少,而矿区周边及矿区土壤为重金属中度和重度污染,矿区周边土壤生态风险最大,需要采取有效的治理措施来降低重金属污染的风险。

关键词:湖南;冶矿城市;土壤;重金属污染;评估;生态风险

中图分类号: X753;X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)10-0405-06

城市是地球表层物质、能量和信息高度集中的场所,是人类大量集中居住和活动的主要地域空间^[1]。土壤是环境要素的重要组成部分,它承担环境中约 90% 的污染物^[2],而重金属是严重危害生态安全的土壤环境污染物之一,土壤中重金属元素的含量常用来作为土壤污染的评价标准^[3-4]。土壤的重金属污染问题已经成为全球最为严重的环境问题之一。有关重金属污染的研究因其潜伏性、长期性和后果的严重性,而受到了人们极大的关注^[5]。造成土壤重金属污染的原因有很多,如矿产开采及冶炼、污灌、污泥施用、大气沉降等。不像有机物那样可以被降解,重金属元素一般可以在土壤中稳定存在,易于积累,甚至会有一些环境中发生甲基化作用,形成毒性更强的甲基化合物,通过食物链途径,最终将影响人体的健康^[6-12]。有毒重金属在土壤污染过程中具有隐蔽性、长期性、不可降解性和不可逆转性的特点^[13],它不仅对植物生长造成影响,还可以导致土壤肥力与作物产量品质下降,甚至造成二次污染,引起大气和水污染,通过食物链途径在动植物体内及人体内积累^[14-16]。

湖南是我国重要的重金属矿区之一,分布着大量优质铅锌矿和铜锌矿等重金属矿,被称为“有色金属之乡”,矿区在开采过程中为国民经济发展作出了巨大贡献的同时,也给环境造成了极为严重的污染^[17-18]。土壤重金属污染不仅限于采矿,还有交通排放(汽车尾气排放、轮胎磨损颗粒、制动衬面磨损颗粒)、工业排放(金属冶炼、化工、煤燃烧、汽车维修)

理)、生活排放(生活废水、市政污泥、废弃物处理)、污水灌溉、农药和化肥施用、建筑和路面风化、大气沉降等^[19-24]。重金属是严重危害生态安全的土壤环境污染物之一,土壤中重金属元素的含量常用来作为土壤污染的评价标准^[25-26]。近年来关于土壤及水体重金属污染修复的研究逐渐成为热点,而土壤重金属污染的生态环境风险评价还处在百家争鸣阶段,并没有很统一的标准。本研究针对湖南省土壤重金属污染日益加剧这一严峻问题,对省内主要冶矿城市重金属污染进行系统调查,以期进一步优化重金属对生态环境污染的评价标准,并探讨湖南省土壤重金属污染防治对策,这也对湘江地区进行生态环境规划和污染防治具有十分重要的意义。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

郴州市位于湖南省东南部,地处 112°13′~114°14′E、24°53′~26°50′N,南岭山脉与罗霄山脉交错、长江水系与珠江水系分流的地带;“北瞻衡岳之秀,南峙五岭之冲”,自古以来为中原通往华南沿海的“咽喉”,既是“兵家必争之地”,又是“人文毓秀之所”;东界江西赣州,南邻广东韶关,西接湖南永州,北连湖南衡阳、株洲,素称湖南的“南大门”。郴州市四季分明,平地丘陵区冬夏季长而春秋季短,山区则冬季长而春、夏、秋季短。郴州全市分属长江和珠江两大流域,三大水系,即赣江、湘江和北江,属长江流域面积为 15 718.8 km²,属珠江流域面积为 3 674.5 km²。郴州是全球有名的有色金属之乡,现已发现的矿物达 110 种,探明储量的 7 类 70 多种,预计价值超万亿元。其冶矿过程中产生的污染(尤其是重金属)不可忽视。

衡阳位于湖南省中南部,湘江中游,衡山之南,地处 110°32′16″~113°16′32″E,26°07′05″~27°28′24″N;东邻株洲市攸县,南接郴州市安仁县、永兴县、桂阳县,西毗永州市冷水滩

收稿日期:2015-05-25

基金项目:国家环保部公益性项目(编号:201109052-3);湖南省教育厅项目(编号:14C0017)。

作者简介:潘琼(1978—),女,湖南宁乡人,硕士,副教授、高级工程师,研究方向为水污染治理技术、重金属污染治理技术、环境污染治理设施运营等。E-mail:pannqiong@163.com。

区、祁阳县以及邵阳市邵东县,北靠娄底市双峰县和湘潭市湘潭县;南北长 150 km、东西宽 173 km,总面积 15 310 km²。衡阳处于中南地区凹形面轴带部分,周围环绕着古老岩层形成的断续环带的岭脊山地,内镶大面积白垩系和下第三系红层的红色丘陵台地,构成典型的盆地形势。衡阳属亚热带季风气候,四季分明,降水充足,春秋季较为凉爽舒适,春季更加湿润,冬季冷凉微潮,偶有低温雨雪天气,夏季极为炎热,较为潮湿,年平均气温 18 ℃ 左右,年均降水量约 1 352 mm。衡阳已发现各类矿产 68 种,发现各类矿床、矿点 876 处,其中已探明储量的 51 种,探明矿产地 131 处,已探明资源储量居全省首位的有铁、锡、金、铜、岩盐、芒硝、高岭土、钠长石等 10 种,铅、锌、钨、银居全省第二,煤炭储量居全省第三,累计探明各种矿产资源总量约 130 亿 t,占全省的28.85%。

株洲,古称建宁,湖南省辖地级市,112°17′~114°07′E、26°03′~28°01′N,位于湖南省东部偏北,湘江下游,东接江西省萍乡市、莲花县、永新县及井冈山市,南连省内衡阳、郴州 2 市,西接湘潭市,北与长沙市毗邻。株洲市境位于罗霄山脉西麓,南岭山脉至江汉平原的倾斜地段上,市域总体地势东南高、西北低;北中部地形岭谷相间,盆地呈带状展布。株洲属亚热带季风气候,四季分明,雨量充沛、光热充足,风向冬季多西北风,夏季多正南风,无霜期在 286 d 以上,年平均气温 16~18 ℃。株洲是新中国成立后首批重点建设的 8 个工业城市之一,是中国老工业基地。株洲市工业密集,是全国有名的工业污染区,主要有株洲冶炼厂、化工厂、水泥厂、氮肥厂、塑料厂等 210 家排污企业。

1.2 样品采集

在 2014 年 9—11 月期间,选取湖南郴州(CZ)、衡阳市(HY)、株洲市(ZZ)3 个市的矿区和金属冶炼区,按照《土壤环境监测技术规范》要求,在每个市随机选择 3~4 块有代表性的区域作为采样单元,土壤采样按多点混合法。在每个采样区布设 3 个采样点(间隔适宜),每个采样点随机抽取 5 个 20 cm 土层土壤样品(取样质量不小于 500 g),5 个样品混合成 1 个测试样品,混合均匀后分别装入无菌和普通样品袋里,并做好记录。在实验室中,一部分土壤样品放在 -20 ℃ 冰箱保存,一部分采用自然风干方式干燥样品,将风干样品用研磨棒压碎,拣去瓦砾残茬等杂物,以四分法留下土样 100 g(其余保存于样品袋中),用研磨机研磨,过 100 目尼龙筛,再充分混匀,装入小牛皮纸袋中待测。

1.3 试验设计

1.3.1 土壤理化性质测定 土壤理化性质参考中国科学院南京土壤研究所方法^[27]测定;土壤颗粒组成采用比重法测定;土壤 pH 值测定采用 1:2.5 水土比浸提 pH 玻璃电极法;有机质(M)含量采用重铬酸钾法测定;阳离子交换量(CEC)采用 NH₄Ac 交换法测定;氧化还原电位(Eh)采用铂电极直接测定;利用烘干法测定土壤含水量;用电导率仪(水土比=1:5)测定土壤电导率(EC);用原子吸收分光光度法测定 Ca²⁺ 含量;

1.3.2 土壤中重金属含量测定 土壤样品消解:准确称取 0.500 0 g(准确到 0.000 1 g,以下都与此相同)风干土样于聚四氟乙烯坩埚中,用几滴水润湿后加入 20 mL 浓 HNO₃,在电热板上加热至近粘稠状,加入 20 mL HF 并继续加热,为了达

到良好的硅砷效果,经常摇动坩埚。最后加入 20 mL HClO₄ 并加热至白烟冒尽。对于含有机质较多的土样再加入 HClO₄ 之后加盖消解,土壤分解物应呈白色或淡黄色(含铁较高的土壤),倾斜坩埚时呈不流动的黏稠状。用水冲洗内壁及坩埚盖,温热溶解残渣,冷却后,定容至 100 mL 或 50 mL,最终体积依待测成分的含量而定。

重金属标准储备液的配制:(1)铜标准储备液(1.000 0 g/L):准确称取 1.000 g(准确至 0.000 2 g)光谱纯金属铜于 50 mL 烧杯中,加入 1.42 g/mL 硝酸溶液 20 mL,温热,待溶解完全,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至标线,摇匀。(2)铅标准储备液(1.000 0 g/L):准确称取 1.000 0 g(精确至 0.000 2 g)优级纯金属铅于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸溶液,微热溶解。冷却后转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至标线,摇匀。(3)锌标准储备液(1.000 0 g/L):准确称取 1.000 g(准确至 0.000 2 g)优级纯金属锌粒于 50 mL 烧杯中,加入硝酸溶液 20 mL 溶解完全后,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至标线,摇匀。(4)镉标准储备液(1.000 g/L):准确称取 1.000 0 g(精确至 0.000 2 g)优级纯金属镉于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸溶液,微热溶解。冷却后转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至标线,摇匀。(5)镍标准贮备溶液(1.000 g/L):称取预先在 150 ℃ 烘 2 h 置于干燥器中冷却至室温的基准重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)2.8289 g,置于 250 mL 烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

标准曲线绘制:按表 1 设定工作条件,待原子吸收分光光度计稳定后,分别测定上述各重金属标准液吸光度,并绘制标准曲线。土样中重金属含量测定:分别测定土样消解液中吸光度,参照标准曲线分别计算土壤中铜、铅、锌、铬、镉含量。

表 1 标准液浓度

元素	标准液浓度 (mg/L)
Zn	0、0.05、0.10、0.20、0.40
Cu	0、0.25、0.50、1.00、2.00
Pb	0、0.50、1.00、2.00、4.00
Cd	0、0.025、0.05、0.10、0.20
Ni	0、0.50、1.00、2.00、4.00

1.3.3 微生物群落多样性分析 参照平板稀释法^[28]进行土壤微生物群落数量分析。配制牛肉膏蛋白胨琼脂培养基、马丁氏培养基、高氏培养基,分别采用平板表面涂布法培养细菌、真菌以及放线菌,然后计算菌落数量。微生物多样性指数采用的是辛普森多样性指数(Simpson diversity index),计算公式^[29]如下:

$$D = 1 - \sum (P_i)^2。$$

式中:D 为辛普森多样性指数,P_i 为群落中物种 i 的个体占总个体的比例。

1.3.4 土壤酶活测定 脲酶采用奈氏比色法、过氧化氢酶采用比色法、过氧化物酶采用比色法、蛋白酶采用铜盐比色法、多酚氧化酶采用碘量滴定法、蔗糖酶采用 3,5-二硝基水杨酸比色法、淀粉酶采用碘量滴定法等测定。

1.3.5 土壤吸附试验 为研究城市土壤对重金属的吸附特征,采用单元素吸附法检测:准确称取 1.00 g 一系列土壤样品分别放于 100 mL 离心管中。在每一离心管中分别加入离

子强度为 0.01 mol/L NaNO₃, 质量浓度为 32 mg/L 的 Pb、Cu、Ni、Zn、Cd 的标准溶液 25.00 mL。在 25 ℃ 条件下, 往返连续振荡, 依次在 1、10、20、40、60、80、120、180 min 时离心, 过滤, 分别测定上清液中重金属浓度, 重复 2 次。

1.3.6 土壤重金属污染状况评价标准与评价方法

1.3.6.1 评价标准 根据 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》^[30], 将土壤质量分为 3 个等级, 如表 2 所示。一级标准: 为保护区域自然生态、维持自然背景的土壤环境质量的限制值, 以评价区域土壤诸元素背景值为基准。二级标准: 为保障农业生产、维护人体健康的土壤限制值。鉴于多数重金属元素即使在不影响植物生长的浓度下, 也易被植物富集, 进入食物链危及人类健康, 二级主要针对几种毒性较大的元素(如汞、镉、铅等)制定诸元素土壤限制值, 保证土壤质量基本上对植物和环境不造成危害和污染, 常被用于环境质量评价, 以判别评价区域是否受污染。三级标准: 为保障农林生产和植物正常生长的土壤临界值。第三级标准依据生态与环境效应应试结果, 制定出不至于明显产生毒害症状的土壤污染物限制浓度。

表 2 土壤环境质量标准值

级别	标准值					
	pH 值	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)
一级	自然背景	35	35	40	100	0.2
二级	<6.5	250	50	40	200	0.3
	6.5~7.5	300	100	50	250	0.3
	>7.5	350	100	60	300	0.6
三级	>6.5	500	400	200	500	1.0

1.3.6.2 评价方法 评价方法采用指数法, 首先分别求出各因子的单项指数, 然后计算各类土壤重金属污染综合指数, 以这些指标来表示土壤中重金属污染现状。公式如下^[31]:

$$P_i = C_i / S_i。$$

式中: P_i 为第 i 种污染物的污染单项指数; C_i 为实测浓度; S_i

为评价标准值。土壤单项污染指数分级标准如表 3 所示。

表 3 土壤单项污染指数分级标准

污染指数	分级	污染状况
$P_i \leq 0.7$	1	清洁
$0.7 < P_i \leq 1$	2	较清洁
$1 < P_i \leq 2$	3	轻度污染
$2 < P_i \leq 3$	4	中度污染
$P_i \geq 3$	5	重度污染

1.4 数据分析与处理

试验所测数据用 Microsoft Excel 2010 进行整理, 用 SPSS 18.0 进行显著差异分析、方差及相关性分析(平均数间的多重比较采用 Duncan 的检验方法, $P < 0.05$ 差异显著), 并用 Origin 7.5 绘图。

2 结果与分析

2.1 土壤理化性质

表 4 所示的是湖南省郴州、衡阳和株洲 3 个城市不同功能区域的土壤理化性质。其中 3 个城市矿区土壤都呈酸性, 城市绿地和耕地土壤呈弱碱性; 不同区域土壤有机质含量差异显著 ($P < 0.05$), 郴州、衡阳和株洲平均范围分别为 53.2~84.6、47.3~78.4、56.3~81.3 g/kg; 各城市绿地的土壤容重显著高于耕地和矿区土壤容重, 这可能与人类活动频繁程度有关; 各城市不同区域土壤阳离子交换量(CEC)之间差异显著 ($P < 0.05$), 都是耕地 > 城市绿地 > 矿区; 土壤中透气性是否良好通常用氧化还原电位强弱(Eh)来表示, 表 4 中城市绿地土壤 Eh 值显著低于耕地和矿区土壤的 Eh 值, 说明城市绿地通气较差, 这也可能是人类频繁活动所致; 土壤的电导率(EC)能及时反映土壤中可溶性盐含量的高低, 表 4 表明矿区土壤中可溶性盐含量显著高于城市绿地和耕地; 土壤中含水量显著低于城市绿地和耕地, 这将不利于植物的正常生长。

表 4 冶矿城市土壤理化性质

城市	样地	pH 值	有机质含量 (g/kg)	容重 (g/cm ³)	CEC (mmol/kg)	Eh (mV)	EC (mS/cm)	含水量 (%)
郴州	耕地	8.2 ± 0.31a	84.6 ± 8.42a	3.5 ± 0.54c	681.4 ± 29.9a	400.1 ± 14.23a	0.32 ± 0.05c	44.4 ± 3.45a
	城区绿地	7.5 ± 0.22b	79.2 ± 5.33b	6.5 ± 0.31a	497.7 ± 31.4b	237.4 ± 10.89c	0.45 ± 0.04b	24.9 ± 2.01b
	矿区周边	6.2 ± 0.14c	53.2 ± 5.10c	4.2 ± 0.18b	282.1 ± 21.8c	301.1 ± 12.09b	0.76 ± 0.06a	21.3 ± 1.98c
衡阳	耕地	7.6 ± 0.24a	78.4 ± 7.52a	2.8 ± 0.49c	543.1 ± 42.5a	389.3 ± 9.55a	0.22 ± 0.02c	47.2 ± 4.01a
	城区绿地	7.2 ± 0.18a	63.2 ± 4.03b	5.4 ± 0.23a	330.1 ± 18.9b	201.73 ± 13.22c	0.42 ± 0.04b	21.3 ± 2.22b
	矿区周边	6.4 ± 0.23b	47.3 ± 5.83c	3.9 ± 0.19b	247.9 ± 20.3c	289.4 ± 11.69b	0.84 ± 0.03a	19.2 ± 1.08c
株洲	耕地	8.0 ± 0.29a	81.3 ± 7.22a	2.7 ± 0.23c	621.1 ± 73.3a	412.4 ± 15.29a	0.41 ± 0.02c	39.3 ± 3.04a
	城区绿地	7.4 ± 0.27b	67.1 ± 6.24b	6.4 ± 0.61a	502.3 ± 61.4b	248.2 ± 9.14c	0.56 ± 0.05b	27.4 ± 2.14b
	矿区周边	6.5 ± 0.11c	56.3 ± 6.19c	4.1 ± 0.51b	324.4 ± 40.1c	287.3 ± 10.23b	0.83 ± 0.07a	18.2 ± 1.15c

注: 同列数据后不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。表 5 同。

2.2 土壤中重金属含量

如表 5 所示, 3 个城市的矿区土壤中 Pb、Cu、Ni、Zn、Cd 等重金属含量要显著高于耕地和城市绿地。郴州土壤 Pb、Cu、Ni、Zn、Cd 含量变化范围为 82.3~378.4、32.6~69.9、19.2~58.2、124.5~243.3、0.46~3.44 mg/kg, 其中耕地和城市绿地土壤 Cu 含量差异不显著 ($P > 0.05$); 衡阳市土壤 Pb、Cu、Ni、Zn、Cd 含量变化范围为 145.3~579.6、104.7~344.5、20.4~89.7、206.4~567.2、2.34~8.76 mg/kg, 各功能区域

土壤中重金属含量差异显著; 株洲市土壤的 Pb、Cu、Ni、Zn、Cd 含量变化范围是 112.4~456.5、78.4~201.4、18.3~76.2、215.4~701.7、1.79~6.78 mg/kg, 其中耕地和城市绿地土壤 Pb、Cu 含量差异不显著 ($P > 0.05$)。3 个城市土壤重金属含量大小基本上呈现矿区 > 城市绿地 > 耕地。

2.3 土壤中微生物群落多样性

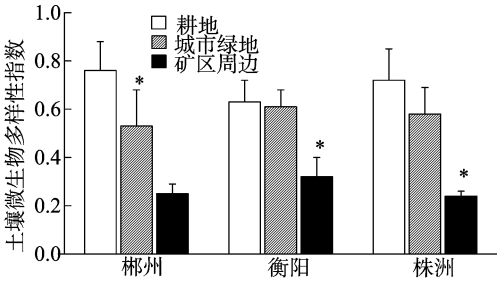
随着城市化进程的加快、自然资源的无限度开采, 大量重金属污染物的引入改变了土壤环境及土壤中微生物的构成和

表 5 土壤中重金属含量

mg/kg

城市	样地	Pb 含量	Cu 含量	Ni 含量	Zn 含量	Cd 含量
郴州	耕地	82.3 ± 9.6c	32.6 ± 7.5b	19.2 ± 2.3c	124.5 ± 12.1c	0.46 ± 0.05c
	城区绿地	134.2 ± 11.2b	37.3 ± 6.9b	26.4 ± 3.4b	156.7 ± 14.3b	0.78 ± 0.07b
	矿区周边	378.4 ± 23.5a	69.9 ± 10.3a	58.2 ± 8.2a	243.3 ± 10.9a	3.44 ± 0.52a
衡阳	耕地	145.3 ± 12.2c	104.7 ± 11.9c	20.4 ± 1.9c	206.4 ± 18.2c	2.34 ± 0.12c
	城区绿地	187.9 ± 15.8b	156.24 ± 13.2b	36.6 ± 4.8b	243.1 ± 20.1b	4.56 ± 0.34b
	矿区周边	579.6 ± 24.8a	344.5 ± 27.4a	89.7 ± 7.4a	567.2 ± 24.7a	8.76 ± 1.01a
株洲	耕地	112.4 ± 8.9b	78.4 ± 8.8b	18.3 ± 2.5c	215.4 ± 25.3c	1.79 ± 0.34c
	城区绿地	123.2 ± 10.1b	74.5 ± 5.2b	38.4 ± 6.1b	304.8 ± 30.2b	2.67 ± 0.37b
	矿区周边	456.5 ± 27.6a	201.4 ± 19.7a	76.2 ± 7.1a	701.7 ± 34.1a	6.78 ± 1.22a

功能。分别研究了不同城市不同功能区土壤中微生物群落多样性(图 1),发现所调查的三大城市土壤中微生物主要由细菌、放线菌和真菌组成,其中细菌占所有微生物数量的 70% 以上,其次是放线菌和真菌。由于环境的不同,各区域土壤中微生物构成也不尽相同,图 1 中各城市不同功能区土壤中微生物数量差异明显,耕地中微生物数量要明显高于绿地和矿区,且矿区土壤中微生物数量最低。再对各城市不同功能区区域土壤中微生物群落多样性进行分析(图 2),发现郴州土壤中微生物群落多样性大小依次是耕地 > 城市绿地 > 矿区;衡阳耕地和绿地土壤中微生物群落多样性比较相似,差异不显著,矿区土壤微生物群落多样性最低;株洲土壤中微生物群落多样性差异与郴州类似。



“*”表示在0.05 水平上差异显著
图2 土壤中微生物多样性指数

合性特点,活性大小可较敏感地反映土壤中生化反应的方向和强度^[32-33],另外,土壤酶活也在一定程度上反映土壤中重金属污染。图 3 表示的是各城市不同功能区土壤中脲酶、过氧化物酶和淀粉酶的含量,即酶活性,测定发现,郴州、衡阳和株洲矿区土壤中脲酶含量要显著高于城市绿地和耕地,郴州不同功能区土壤脲酶含量差异显著,衡阳和株洲耕地和绿地土壤脲酶含量都差异不显著;而各城市土壤中过氧化物酶的含量则表现出耕地过氧化物酶含量显著高于城市绿地,城市绿地显著高于矿区;郴州和衡阳市耕地、绿地和矿区 3 者土壤中淀粉酶含量差异显著,株洲耕地中淀粉酶含量与绿地差异不显著,且矿区中淀粉酶含量要显著低于耕地和绿地中淀粉酶含量。

2.5 土壤中重金属吸附

在温度为 25 ℃、初始 pH 值为 6.2 的条件下,研究了各城市不同功能区域土壤对主要重金属 Pb 的吸附特征(图 4)。随着重金属平衡浓度的递增,耕地、城市绿地和矿区土壤对重金属 Pb 的吸附逐渐增强,在初始浓度为 0 的情况下,各土壤对重金属 Pb 的吸附量差异不显著,随着平衡液浓度增大,各城市土壤对 Pb 的吸附量差异逐渐增大,其中郴州和株洲吸附特征类似,城市绿地对 Pb 的吸附量最低,再次是耕地,最高的是矿区土壤,而衡阳市耕地土壤对 Pb 的吸附量最低,矿区土壤对 Pb 的吸附量最高。在测试过程中,要充分考虑到土壤 pH 值这一最主要因素。

2.6 土壤重金属污染评价

根据表 3 的分级标准,对各城市不同功能区域土壤重金属 Pb、Cu、Ni、Zn 和 Cd 污染进行评价。如图 5 所示,郴州耕地土壤中各重金属污染指数 P_i 在 0.7 ~ 1.0 之间,土壤为较清洁;衡阳耕地土壤中 Cu 和 Cd 的污染指数 P_i 在 1 ~ 2 之间,为轻度污染,Pb、Ni、Zn 污染指数 P_i 在 0.7 ~ 1.0 之间,土壤较清洁;株洲耕地土壤各重金属污染指数 P_i 在 0.7 ~ 1.0 之间,土壤为较清洁。郴州城市绿地土壤中 Pb、Cd 的污染指数 P_i

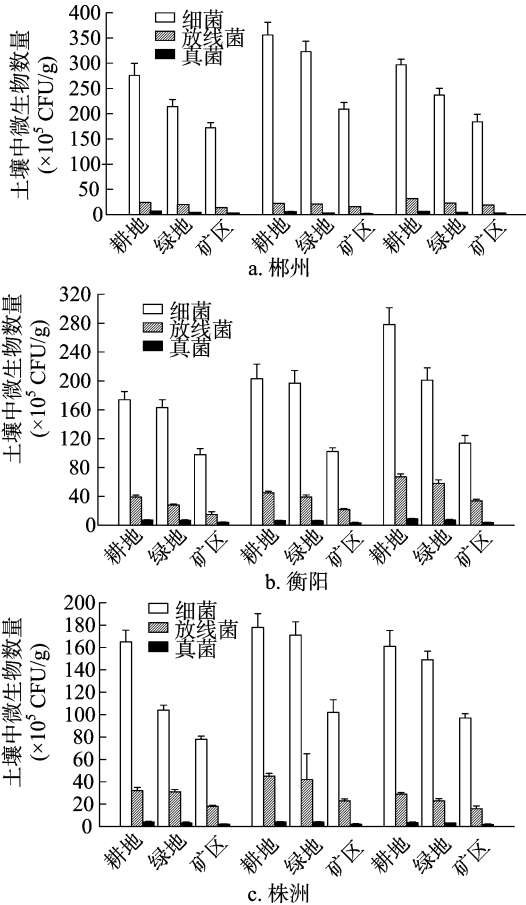


图1 土壤中微生物数量

2.4 土壤酶活性

土壤酶催化土壤内各种生物化学反应,具有专一性和综

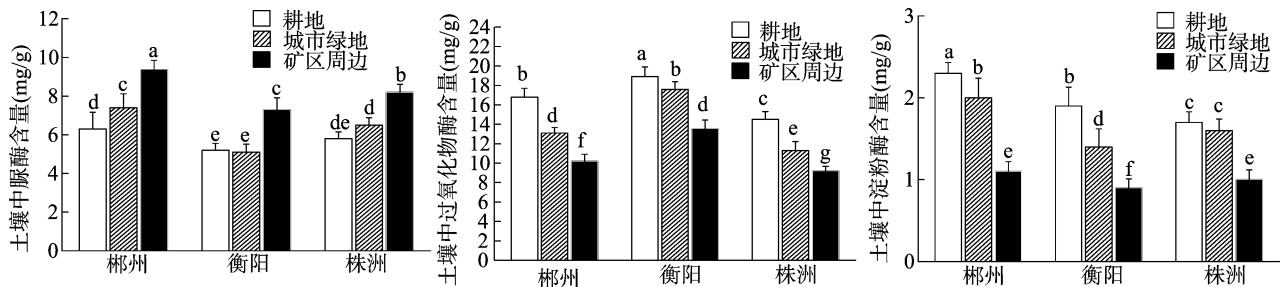


图3 土壤中脲酶、过氧化物酶和淀粉酶含量

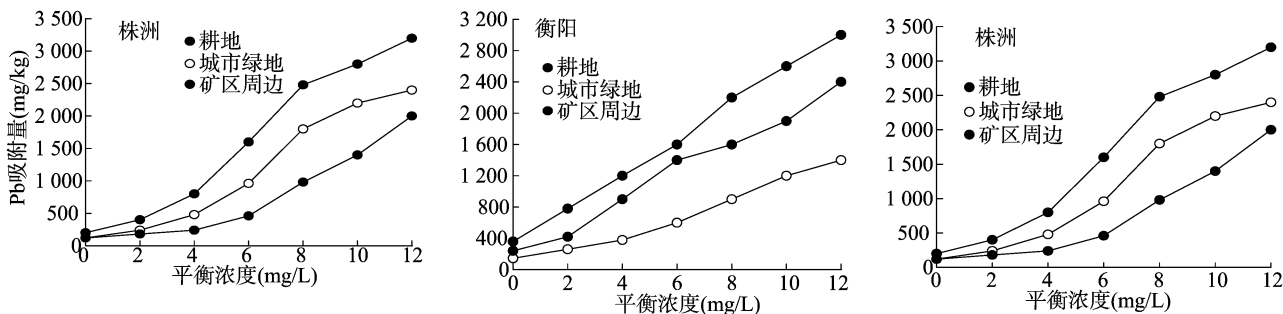


图4 土壤中重金属 Pb 吸附量

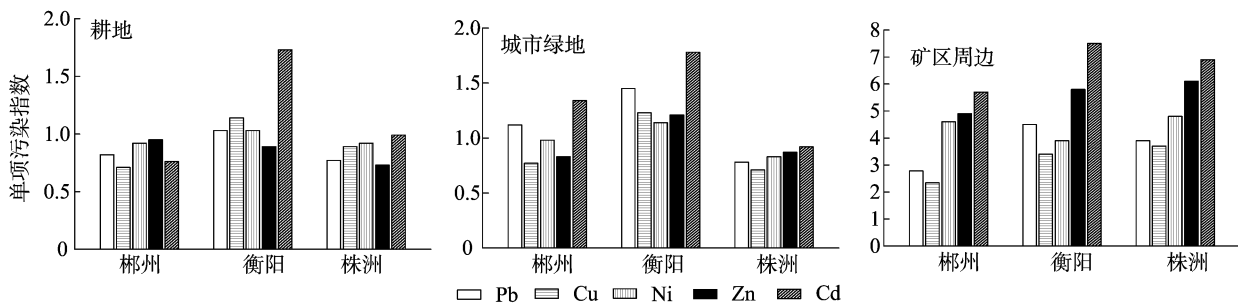


图5 郴州、衡阳、株洲 3 市重金属污染评价

在 1~2 之间,土壤为轻度污染,其他为较清洁;衡阳城市绿地土壤中各重金属污染指数 P_i 都处在 1~2 之间,土壤为轻度污染;株洲城市绿地土壤中各重金属污染指数 P_i 在 0.7~1.0 之间,土壤为较清洁。株洲矿区土壤中 Pb、Cu 污染指数 P_i 在 2~3 之间,土壤为中度污染,矿区土壤中 Ni、Zn 和 Cd 的污染指数 $P_i > 3$,土壤为重度污染;衡阳和株洲矿区土壤各重金属污染指数都大于 3,说明矿区及周边土壤为重金属重度污染。

3 讨论与结论

土壤重金属含量不仅依赖于物质来源(自然和人为的),而且与金属类型、土壤理化性质、土壤微生物活动、土壤酶活性等因素有关。其中,土壤理化性质中的 pH 值、有机质含量、阳离子交换量(CEC)、氧化还原电位(Eh)、可溶性盐含量(EC)等是影响土壤重金属含量的主要因素^[33]。它们通过影响重金属在土壤中的吸附-解吸、沉淀-溶解、氧化还原等物理化学过程影响重金属在土壤中的再分配和分异,进而影响重金属在土壤中的富集和含量^[27]。由于人类活动的影响,矿区开采人为影响大,城市绿地人类活动频繁,其土壤理化性质发生了变化,尤其是土壤 pH 值和有机质发生显著变化,耕地和绿地 pH 值接近于中性或是偏碱性,而矿区 pH 值呈酸性,这能促进土壤中可降解的重金属的分解,使含量增高。

土壤污染是由多种重金属元素形成的复合污染,且微生物群落能反映土壤重金属污染的整体特征,这主要是因为微生物作为土壤生态系统的重要成员,参与土壤中物质循环和能量流动的各种生物化学过程,如氨化作用、硝化作用、固氮作用、纤维分解作用等,这些生物化学过程受土壤重金属胁迫影响,且能很快、准确地反映土壤重金属污染状况。本研究测定各城市不同功能区域土壤中微生物多样性,也能很好地反映重金属污染的情况,其中在人类活动频繁的城市绿地和矿区土壤中微生物数量要显著小于耕地中微生物数量,反过来微生物的活动能促进重金属的分解,从而提高了土壤中重金属含量,增加了土壤重金属污染概率。

土壤酶种类很多,本研究从酶参与土壤物质循环和能量流动专一性考虑,选择参与碳素循环的淀粉酶、氮素循环的脲酶和氧化还原作用的过氧化物酶,研究了它们在各功能区域土壤中的活性,结果表明土壤酶活与土壤重金属污染有显著相关性,同一种酶活性在不同功能区域土壤中不同,各城市土壤中脲酶、过氧化物酶和淀粉酶空间分布变异性较大,对土壤环境反应较为敏感,都可以作为土壤环境质量变化的衡量指标^[29]。利用 Henry 模型来研究城市土壤对重金属吸附热力学过程,并且比较单元素吸附和竞争吸附过程的热力学特征,能够很好地反映影响土壤吸附重金属的主要环境因子,吸附

等温线能够反映吸附过程化学反应机制。本研究利用吸附模式探讨不同功能区土壤对重金属 Pb 的吸附能力,从一定程度上反映出人类活动频繁,重金属背景值较高的土壤对重金属的吸附能力相对较强,这也可能与土壤 pH 值大小有关联;另一方面来说,虽然土壤本身 pH 值会影响其对重金属的吸附,但是在吸附体系中溶液 pH 值会掩盖土壤自身 pH 值对吸附规律的影响,土壤对重金属的吸附强弱是与土壤本身特征、重金属类型及吸附条件有关的。

目前,国内外学者采用了各种方法评价土壤重金属污染状况,例如最早的化学评价法(针对大气和水体)被推广到土壤污染评价中。化学评价的优点是可以提供土壤污染物浓度的绝对值,通过与土壤背景值的比较可以直观地表现土壤重金属污染程度。本研究中也对各城市不同功能区土壤重金属污染物含量进行测量并与土壤背景值比较,来对土壤污染进行评价。近年来的研究也表明,土壤微生物对重金属的胁迫要比同一环境中的动物和植物敏感得多,其被认为是最具潜力的评价土壤环境质量的指标^[34]。本研究测定土壤中微生物群落构成、多样性以及微生物数量来作为评价指标,表明微生物活动弱,其所在土壤环境中重金属污染较为严重。

土壤中重金属污染状况的评定固然重要,但最终还是要归结到重金属污染的治理。重金属污染土壤的治理已受到世界各国的广泛重视,国内外关于重金属治理的措施很多,总结起来大体分为工程治理、生物治理和农业化学治理 3 类。结合本研究对冶矿城市不同功能区土壤重金属污染状况的调查和评价,建议采取生物修复,即植物结合微生物的治理方法为宜。在城市化日益繁盛的时期,更需要人们的自律来逐步改善我们身边的环境。

参考文献:

- [1] 张甘霖. 城市土壤的生态服务功能演变与城市生态环境保护[J]. 科技导报, 2005, 23(3): 16–19.
- [2] 周建利, 陈同斌. 我国城郊菜地土壤和蔬菜重金属污染研究现状与展望[J]. 湖北农学院学报, 2002, 22(5): 476–480.
- [3] 孙铁珩, 周启星, 李培军, 等. 污染生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 15–16.
- [4] Zhou Q X, Rainbow P S, Smith B D. Comparative study of the tolerance and accumulation of the trace metals zinc, copper and cadmium in three populations of the polychaete *Nereis diversicolor*[J]. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 2003, 83(1): 65–72.
- [5] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [6] 陈艳. 湖南省土壤污染现状与修复[J]. 湖南农业科学, 2002(6): 31–34.
- [7] 雷丹. 湖南重金属污染现状分析及其修复对策[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(1): 57–60.
- [8] 韩玲玲, 曹惠昌, 代淑娟, 等. 重金属污染现状及治理技术研究进展[J]. 有色矿冶, 2011, 27(3): 94–97.
- [9] Chirenje T, Ma L Q. Effects of acidification on metal mobility in a papermill-ash amended soil[J]. J Environ Qual, 1999, 28: 760–766.
- [10] 郭朝晖, 肖细元, 陈同斌, 等. 湘江中下游农田土壤和蔬菜的重金属污染[J]. 地理学报, 2008, 63(1): 3–11.
- [11] 周建民, 党志, 司徒粤, 等. 大宝山矿区周围土壤重金属污染分布特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6): 1172–1176.
- [12] 崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报, 2004, 35(3): 366–370.
- [13] 龙新宪, 杨肖娥, 倪吾钟, 等. 重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J]. 应用生态学报, 2002, 13(6): 757–762.
- [14] Burt R, Wilson M A, Mays M D, et al. Major and trace elements of selected pedons in the USA[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32(6): 2109–2121.
- [15] 刘红樱, 谢志仁, 陈德友, 等. 成都地区土壤环境质量初步评价[J]. 环境科学学报, 2004, 24(2): 297–303.
- [16] Wong C, Wu S C, Duzgoren-Aydin N S, et al. Trace metal contamination of sediments in an e-waste processing village in China[J]. Environmental Pollution, 2007, 145(2): 434–442.
- [17] 黄道友, 彭廷柏, 陈惠萍, 等. 关于湖南省生态环境建设的思考[J]. 生态农业研究, 2000, 8(4): 85–88.
- [18] 黄道友, 唐昆, 刘钦云, 等. 湖南省生态环境建设的重点与目标[J]. 农业环境与发展, 2003(4): 32–35.
- [19] Madrid L, Diaz-Barrientos E, Madrid F. Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville[J]. Chemosphere, 2002, 49(10): 1301–1308.
- [20] Cheng S. Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2003, 10(3): 192–198.
- [21] 高晓宁. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 现代农业科技, 2013(9): 229–231.
- [22] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [23] Wei B, Yang L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China[J]. Microchemical Journal, 2010, 94: 99–107.
- [24] 王秋衡, 王淑云, 刘美英, 等. 湖南湘江流域污染的安全评价[J]. 中国给水排水, 2004, 20(8): 104–106.
- [25] 王宏征, 束文圣, 蓝崇钰. 重金属污染生态学研究现状与展望[J]. 生态学报, 2005, 25(3): 596–605.
- [26] 孙铁珩, 周启星. 污染生态学的研究前沿与展望[J]. 农村生态环境, 2000, 16(3): 42–45.
- [27] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.
- [28] 许光辉, 郑洪园, 李凤珍, 等. 土壤微生物分析方法手册[M]. 北京: 农业出版社, 1986.
- [29] 孙儒泳. 基础生态学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 143.
- [30] 夏家淇. 土壤环境质量标准详解[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996: 64–69.
- [31] 李天杰. 土壤环境学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996: 304–390.
- [32] Vance E D, Brookes P C, Jenkinson D C. An extraction method for measuring soil microbial biomass[J]. Soil Biology & Biochemistry, 1987, 19: 703–707.
- [33] Doran J W, Parkin T B. Defining soil quality for sustainable environment[M]. Madison, Wisconsin: Soil Science Society of America Special Publication, 1994: 3–324.
- [34] 孙波, 赵其国, 张桃林, 等. 土壤质量与持续环境——Ⅲ. 土壤质量评价的生物学指标[J]. 土壤, 1997, 29(5): 225–234.