

东北典型黑土区土壤重金属污染现状评价与分析

王粟¹, 孙彬¹, 汪潮柱¹, 裴占江¹, 李淑琴², 左辛¹, 张欣³, 刘杰^{1*} (1. 黑龙江省农业科学院农村能源研究所, 黑龙江哈尔滨 150086; 2. 东北农业大学资源与环境学院, 黑龙江哈尔滨 150030; 3. 黑龙江省科学院微生物研究所, 黑龙江哈尔滨 150001)

摘要 针对东北典型黑土区域, 以黑龙江省黑土重金属为研究对象, 通过布点采样、检测分析, 研究其污染现状, 进行污染评价。结果表明: 黑土土壤中砷(As)、镉(Cd)、钴(Co)、铬(Cr)、汞(Hg)、镍(Ni)、铅(Pb) 7项土壤重金属元素平均含量均低于全国背景值。其相对高值区主要分布于双鸭山、鸡西、佳木斯所属的三江平原地区, 其他地区仅有个别元素重金属含量相对稍高。各元素平均单因子污染指数均<1, 属于未污染。采用内梅罗综合污染评价方法对个样点污染情况进行评价, 发现超标样点为6个, 超标率为0.9%。超标样点主要受Ni、Hg、Cd 3种元素污染的影响。对典型黑土区矿产资源的开采可能是影响黑土土壤重金属污染的最主要因素之一。另外, 农药和化肥的不合理施用, 生产中产生的固体废弃物和工业生产产生的污水等, 也是影响黑土土壤质量的重要因素。

关键词 黑土; 重金属; 污染; 评价

中图分类号 S155.2⁺7 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)10-04350-03

Appraisal and Analysis of Soil Heavy Metal Pollution of Typical Black Soil Region in the Northeast of China

WANG Su et al (Rural Energy Institute of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin, Heilongjiang 150086)

Abstract According to the typical black soil region in the northeast of China, with the heavy metal of black soil in Heilongjiang Province as the research object, through the stationing sampling, testing analysis, the pollution status was studied and pollution evaluation was conducted. The results showed that: the average content of As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb in black soil are all below the national soil background value. The relatively higher values mainly in Shuangyashan, Jixi, Jamusi belong to Songnen Plain region, other areas only individual element of heavy metal content was relatively higher. The average single factor pollution index was less than 1, indicating no pollution. Nemerow comprehensive pollution evaluation method was adopted for evaluating sample pollution. It was found that 6 samples exceeding the standard, with exceeding rate 0.9%. The exceeding samples were mainly affected by Ni, Hg, Cd. For the typical black soil region, exploitation resources of mineral is the primary cause of soil environment pollution, in addition, improper use of pesticide and fertilizer, solid waste and sewage of industrial production, also are important factors for affecting black soil environmental quality.

Key words Black soil; Heavy metal; Pollution; Appraisal

随着经济社会发展、城市化建设进程加快、采矿活动频繁以及农业生产中农药残留的增加等, 重金属对土壤环境的污染、危害日趋严重^[1-2]。同时, 土壤重金属可通过径流和淋洗等作用进入地表水和地下水^[3], 还会通过焚烧过程进入大气, 从而引起水和大气环境质量的二次污染。这些都直接威胁人类的健康^[4]。

土壤重金属污染具有多源性, 隐蔽性, 在一定程度上可长距离传输, 污染后果严重, 同时对农作物的生长、产量及品质都有较大的影响^[5-7]。Taylor^[8]研究表明, 由于向农田施用磷肥, 多年后 Cd 含量提高了 0.46 mg/kg。Teixeira 等^[9]对煤矿区中河流底部沉积物中重金属含量的研究表明, 煤矿开采引起该区 Cu、Fe、Ni、Pb 和 Zn 的污染。我国一些学者对东北部分地区土壤进行研究, 结果表明沈阳市土壤污染中 Cd、Hg 较严重^[10], 而长春市 0~20 cm 土层受 Pb 和 Ni 污染较重^[11]。土壤重金属污染已成为环境科学与土壤科学等研究领域的热点。

黑土理化性状好, 有机质含量高, 颗粒结构好, 养分含量丰富, 自然肥力高^[12]。地处世界三大黑土区之一的黑龙江省位于我国的东北部, 是全国重要的商品粮生产基地。耕地土壤中黑土达到全省总耕地面积的 31.23%, 其土壤环境的

安全也倍受重视。近年来, 学者们针对黑土有机质含量、土壤孔隙度、颗粒的分形特征、污染状况等展开了卓有成效的研究^[13-16]。笔者针对东北典型黑土区域, 以黑龙江省黑土重金属为研究对象, 通过布点采样、检测分析, 研究其污染现状, 进行污染评价, 以期日后相关土壤监测和污染治理提供参考和科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集 黑龙江省黑土区域主要分布在松嫩平原、三江平原等地区。在地图上选定典型黑土采样区域, 布设点位 450 个。布点采用简单随机、分块随机、系统随机相结合的方法, 并采用 GPS 定位。采集样点表层土, 采样深度一般为 0~20 cm。尽量避免在路边和沟边等特殊地形的部位上取样, 去除土壤中较大的沙粒。对于农田和林地土壤等, 还要注意去除夹带的根系, 放入通气的塑料袋中, 置于 4℃ 保存。采样时, 还要在第一时间对样品进行逐件登记, 做好标签和记录(包括土壤类型、土地利用类型等), 以便日后对样品进行检索。

1.2 样品制备与分析 在风干室将土样放置于风干盘中, 摊成 2~3 cm 薄层。将风干后的样品倒在有机玻璃板上碾碎、翻动, 同时拣出碎石、砂砾及植物残体。把样品混匀, 并用四分法取压碎样 100、50、10 g 样品, 过孔径 20、60 和 200 μm 尼龙筛, 装入密封袋, 待测。

参照《土壤环境质量标准》(GB 15618) 土壤监测分析方法, 对 As、Cd、Co、Cr、Hg、Ni、Pb 7 种典型重金属污染物进行检测分析。配制不同比例标准溶液组, 每批样品至少制备 2 个以上空白溶液。分析方法及仪器见表 1。

作者简介 王粟(1984-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 实习研究员, 硕士, 从事可再生能源、土壤及肥料方面的研究, * 通讯作者, 副研究员, 博士, 从事可再生能源方面的研究, E-mail: liujie1677@126.com。

收稿日期 2013-03-10

表 1 土壤重金属元素检测方法

检测项目	处理方法	检测仪器	检测方法
As	HNO ₃ - H ₂ SO ₄ - HCl - NaBH ₄	分光光度计	氢化物发生原子吸收光谱法
Cd	王水 - H ₂ O ₂	原子吸收光谱仪	石墨炉原子吸收分光光度法
Co	王水 - HClO ₄	原子吸收光谱仪	火焰原子吸收分光光度法
Cr	HF - HClO ₄ - HNO ₃	原子吸收光谱仪	火焰原子吸收分光光度法
Hg	V ₂ O ₅ - HNO ₃ - H ₂ SO ₄ - SnCl ₄ · H ₂ O	测汞仪	冷原子吸收法
Ni	王水 - HClO ₄	原子吸收光谱仪	火焰原子吸收分光光度法
Pb	王水 - H ₂ O ₂ - H ₃ PO ₄	原子吸收光谱仪	石墨炉原子吸收分光光度法

1.3 评价方法与标准 经过样品处理、分析后,利用 SPSS19.0, Excle2003 等软件对数据进行计算。土壤污染评价方法采用单因子污染指数法和内梅罗 (Nemerow) 综合污染指数法。土壤环境质量单项污染指数计算公式为:

$$P_{ip} = \frac{C_i}{S_{ip}}$$

式中, P_{ip} 为土壤中某污染物的单项污染指数; C_i 为调查点位土壤中某污染物的测值; S_{ip} 为某污染物的评价标准。

根据单项指数的大小,将土壤中污染物的污染程度分为 4 级,即 $P_{ip} \leq 1$ 为未污染; $1 < P_{ip} \leq 2$ 为轻度污染; $2 < P_{ip} \leq 5$ 为中度污染, $P_{ip} > 5$ 为重度污染; P_{ip} 越大,则受到的污染越严重。

土壤重金属污染一般非单一重金属所致,而是多种重金属共同作用的结果^[17]。采用内梅罗 (Nemerow) 综合污染指数法,计算土壤污染指数,并进行分级(表 2)。它在反映污染程度的同时还可以突出污染指数最大的污染物对环境质量的影响。内梅罗污染指数法计算公式为:

$$PN = \sqrt{\frac{(\max P_i)^2 + (P_i)^2}{2}}$$

式中, PN 为内梅罗污染指数; P_i 为各污染物污染指数的算术平均值; $\max P_i$ 为各污染物中最大的污染指数。

表 2 土壤内梅罗综合污染评价分级标准

等级	内梅罗污染指数	污染等级
I	$PN \leq 0.7$	清洁(安全)
II	$0.7 < PN \leq 1.0$	尚清洁(警戒限)
III	$1.0 < PN \leq 2.0$	轻度污染(污染物超过起始污染值,作物开始污染)
IV	$2.0 < PN \leq 3.0$	中度污染(土壤和作物污染明显)
V	$PN > 3.0$	重度污染(土壤和作物污染)

2 结果与分析

2.1 土壤重金属含量 经过样品处理和分析后得到 As、Cd、Co、Cr、Hg、Ni、Pb 7 种重金属元素在黑土中的含量及相关数据(表 3)。

在“七五”期间,土壤背景值是土壤很少受人类活动影响,基本上保持自然土壤的属性。它是评价土壤是否受污染的重要依据。研究样点黑土中 7 项土壤重金属元素平均含

量均低于全国背景值。

表 3 黑土土壤重金属元素含量

元素	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数	偏度系数	峰态系数
	mg/kg	mg/kg	mg/kg				
As	3.50	29.00	8.53	2.36	0.28	1.79	12.88
Cd	0.02	4.10	0.10	0.19	1.85	20.37	426.45
Co	5.10	36.00	11.77	3.11	0.26	2.30	10.95
Cr	31.10	353.10	59.45	17.91	0.30	10.00	160.91
Hg	0.00	5.34	0.05	0.25	4.86	20.55	431.22
Ni	12.10	88.60	26.04	5.38	0.21	3.80	40.33
Pb	14.30	30.90	21.29	2.45	0.12	0.80	1.45

变异系数可反映总体样本中各采样点的平均变异程度。变异系数越大,说明受到外界的影响越大。研究中各元素变异系数大小依次为 Hg > Cd > Cr > As > Co > Ni > Pb,其中, Hg 的变异系数最大为 4.49,其次为 Cd,达 1.85,说明这 2 种元素的含量在各地区变异性很大;而 Cd、Hg 的偏度系数相对较大,分别为 20.37 和 20.55,反映出这 2 种元素由于数值较大样品造成的总体正态分布密度曲线的对称性呈分布式右偏,样品中该元素含量普遍偏低;Cd、Hg 和 Cr 的峰度系数相对较大,分别为 426.45、431.22 和 160.91,反映这 3 种元素分布的密度曲线会呈现出尖顶型,峰值附近的陡峭程度较大,3 种元素含量高值、低值相对较多。

典型黑土区样点按行政区域划分后,可以看出各重金属元素平均含量。由表 4 可知,各重金属元素含量的相对高值区多分布在地处三江平原的鸡西、双鸭山、佳木斯等地区,其中双鸭山的 Co、Hg、Ni 和 Pb 4 种元素的平均含量均最高。除了农业生产之外,这些城市矿产资源丰富,采矿活动较频繁。这可能是影响该地区重金属元素平均含量相对较高的主要原因。地处松嫩平原的齐齐哈尔、绥化、鹤岗等地区只有个别元素处于相对高值区。

表 4 黑土土壤重金属元素不同行政区域含量

地点	数量	含量/mg/kg						
		As	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb
哈尔滨	86	7.56	0.11	10.07	54.50	0.03	22.69	19.78
齐齐哈尔	140	7.94	0.08	12.16	50.36	0.02	25.42	20.35
绥化	68	9.48	0.10	12.38	67.09	0.06	28.23	22.18
黑河	42	9.75	0.08	12.10	64.48	0.04	26.43	22.17
鹤岗	14	9.47	0.10	14.01	80.43	0.04	28.34	23.23
双鸭山	28	9.68	0.10	14.13	70.63	0.25	31.24	24.46
佳木斯	46	8.36	0.19	10.65	60.25	0.09	25.84	22.00
七台河	13	8.67	0.08	9.76	60.22	0.04	25.41	21.68
鸡西	13	8.69	0.11	12.78	75.84	0.04	28.95	22.41

利用 SPSS 19.0 软件对 7 种黑土区土壤重金属元素进行相关性分析。除 Cd 和 Hg 2 种元素以外,其他元素之间均在 0.01 水平上显著相关。由此可知,在土壤中各元素之间有着密切的关系。而 Cd 和 Hg 2 种元素在土壤中含量极少,且受该元素的农药、污水灌溉及矿产开采的影响样点较少,与其他元素的相关性未达到显著。

2.2 土壤重金属污染评价

2.2.1 单因子污染评价。单因子评价是对土壤中某一种污

染物的污染程度进行评价。由图1可知,黑土土壤各元素平均单因子污染指数从大到小依次为 $Ni > Cr > Cd > Co > Pb > As > Hg$ 。其中,Hg的单因子污染指数最低,为0.12,超标样点1个,超标率为0.20%;Ni的单因子污染指数最高,达到0.59,超标样点2个,超标率为0.45%;另外,Cd的单因子污染指数为0.32,超标样点1个,超标率为0.20%;其余4种元素Cr、Co、Pb、As均未出现超标样点,其平均单因子污染指数分别为0.35、0.29、0.27、0.24。黑土中7种重金属元素的平均污染指数均小于1.00,属于未污染。

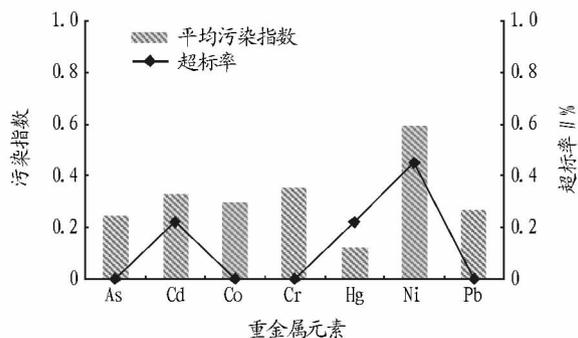


图1 黑土土壤重金属元素单因子污染评价

2.2.2 内梅罗综合污染评价。利用内梅罗综合污染评价方法对个样点污染情况进行评价。研究表明,污染指数在 $PN \leq 0.7$ 的样点共466个,属清洁未污染;污染指数在 $0.7 < PN \leq 1.0$ 的样点共4个,属于尚清洁,应予以重视;污染指数在 $1.0 < PN \leq 2.0$ 和 $2.0 < PN \leq 3.0$ 的样点为0;污染指数在 $PN > 3.0$ 的样点共2个,属重度污染。

通过样品信息检测,可以发现6个超标样点主要受Ni、Hg、Cd3种元素污染的影响,其中受Cd元素污染影响的样点为1个,综合污染指数为9.80,属重度污染,分布在佳木斯市桦川县,地处三江平原,土地利用类型为旱田,其受污染的主要原因可能是受周边采矿活动的影响,含镉矿渣或采矿废水进入到该区域农田土壤;受Hg元素污染影响的样点为1个,综合污染指数为3.86,属轻度污染,分布在双鸭山市,土地利用类型为旱田,其污染可能由含汞农药的不当使用或用受选矿含汞废水污染的水源灌溉所致;受Ni元素污染影响的样点为4个,其综合污染指数分别达到0.89、0.80、0.74和0.73,均在 $0.7 < PN \leq 1.0$ 区间,属于尚清洁,分布在双鸭山宝清县,土地利用类型为旱田;佳木斯富锦县土地利用类型为草地;鸡西密山市2个样点,土地利用类型分别为旱田、草地。由于镍多存在于矿石岩层中,这4处样点污染原因可能是受含镍矿渣或选矿废水的污染。

3 结论

研究表明,样点黑土中As、Cd、Co、Cr、Hg、Ni、Pb7项土壤重金属元素平均含量均低于全国背景值。Cr、Co、Pb、As平均单因子污染指数分别为0.35、0.29、0.27、0.24,各元素平均单因子污染指数均 < 1.00 ,属于未污染。这说明东北典型黑土区土壤环境质量总体良好,但有部分地区污染应予以进行污染监察和治理。通过内梅罗综合污染指数评价,发现

各元素污染指数最大的污染物对环境的影响较大,超标样点为6个,超标率为0.90%。超标样点主要受Ni、Hg、Cd3种元素污染的影响。

从典型区域黑土各元素含量、超标样点的分布可以看出,各地区重金属元素含量分布不均匀,存在一定的差异性,其相对高值区主要分布于双鸭山、鸡西、佳木斯所属的三江平原地区,其他地区仅有个别元素重金属含量相对稍高。另外,典型黑土区土壤重金属污染超标样点的污染来源除去自然地球化学异常的影响,各污染样点多出现于矿产资源开采活动较频繁的区域周围。所以,矿产资源开采可能是影响黑土重金属污染的最主要因素之一。农药和化肥的不合理施用、生产中产生的固体废弃物和工业生产产生的污水等也是影响黑土土壤质量的重要因素。

所以,应针对重金属污染来源加以控制。加强矿区管理,减少并规范采矿活动产生的废水、废渣的排放;严格管理工业“三废”的排放;控制化肥、农药的不合理施用,尽量施用有机肥和生物肥。同时,应注重并加强对土壤污染的治理和修复。因地制宜,采取物理、化学及生物等有效方法予以修复,保证土壤环境实现持续有效的科学发展。

参考文献

- [1] ABDERAHMAN N, ABU-RUKAH Y H. An assessment study of heavy metal distribution within soil in upper course of Zarqa River Basin[J]. *Jordan Environmental Geology*, 2006, 49(8): 1116-1124.
- [2] HUANG S S, LIAO Q L, HUA M, et al. Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(11): 2148-2155.
- [3] 肖鹏飞, 李法云, 付宝荣, 等. 土壤重金属污染及其植物修复研究[J]. *辽宁大学学报*, 2004, 31(3): 279-283.
- [4] MORTON-BERMEA O, HERNANDEZ-ALVAREZ E, GONZALEZ-HERNANDEZ G, et al. Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2009, 101(3): 218-224.
- [5] 郑鲁坤, 鲁安怀, 高翔, 等. 土壤中重金属污染现状与防治对策[J]. *土壤与环境*, 2002, 11(1): 79-84.
- [6] 周泽义. 中国蔬菜重金属污染及控制[J]. *资源生态环境网络研究动态*, 1999, 10(3): 21-27.
- [7] 陈怀满, 郑春荣, 涂从, 等. 中国土壤重金属污染现状与防治对策[J]. *人类环境杂志*, 1999, 3(2): 130-134.
- [8] TAYLOR M D. Accumulation of cadmium derived from fertilisers in new zealand soils[J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 208(1/2): 123-126.
- [9] TEIXEIRA E C, ORTIZ L S, ALVCS M F C C, et al. Distribution of selected heavy metals in fluvial sediments of the coal mining region of Bai xou Jaui, RS, Brazil[J]. *Environmental Geology*, 2001, 41: 145-154.
- [10] 张勇. 沈阳郊区土壤及农产品重金属污染的现状评价[J]. *土壤通报*, 2001, 32(4): 182-186.
- [11] 郭平, 谢忠雷, 李军, 等. 长春市土壤重金属污染特征及其潜在生态风险评价[J]. *地理科学*, 2005, 25(1): 108-112.
- [12] 隋跃宇, 张兴义, 张少良, 等. 黑龙江典型县域农田黑土有机质现状分析[J]. *土壤通报*, 2008, 39(1): 186-188.
- [13] 刘焕军, 张柏, 赵军, 等. 黑土有机质含量高光谱模型研究[J]. *土壤通报*, 2007, 44(1): 27-32.
- [14] 缪驰远, 汪亚峰, 魏欣, 等. 黑土表层土壤颗粒的分形特征[J]. *应用生态学报*, 2007, 9(18): 1987-1993.
- [15] 陈玉东, 王火焰, 周健民, 等. 黑龙江省海伦市农田土壤重金属分布特征及污染评价[J]. *土壤*, 2012, 44(4): 613-620.
- [16] 于博, 赵兰坡, 高聚林, 等. 松辽平原高产农田土壤孔隙对冻结的响应及机理研究[J]. *中国农学通报*, 2012, 28(24): 80-85.
- [17] 李天杰. *土壤环境学*[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995: 304-309.