

保护地下水安全的土壤重金属元素基准值 初步研究

王 莹

中化地质矿山总局化工地质调查总院, 北京, 100013

1 引 言

污染土壤的重金属主要包括汞、镉、铅和类金属砷等元素, 其主要来自成土母质、农药、废水、污泥和大气沉降等。土壤中的重金属可通过下渗作用污染地下水, 对水质安全产生严重威胁。制定土壤重金属元素的基准值对控制土壤重金属污染、保护人体健康以及经济的可持续发展都有着重要意义。

从生态安全的角度来讲, 土壤元素基准值就是指土壤中污染物对特定对象(人、动植物或其它非生物因素)不产生不良或有害影响的最大剂量或浓度。成都地区地处四川盆地西部, 交通便利, 是我国重要的经济区。同时, 四川省地质调查院在成都经济区开展的多目标区域地球化学调查发现表层土壤存在较严重的重金属超标现象, 而从生态安全的角度, 本地区土壤重金属元素基准值还没有形成一套清晰的、统一的标准。本文参照我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006), 尝试性地计算了研究区以保护地下水安全为目的的土壤重金属元素基准值。

2 结果与讨论

通过室内模拟采集土壤溶液。称取一定量(500g) 200 目自然风干的原土样品放置在广口烧杯中, 加入一定比例的超纯水, 密封后静置放置一段时间, 待水土反应平衡后, 用 0.02m 的陶土头、真空泵、导管和采样瓶抽取溶液, 即为土壤溶液, 剩下的土壤样品为土壤残渣, 分别测试土壤溶液和土壤残渣中的重金属元素含量。

2.1 土壤溶液中元素的含量特征

不同类型土壤的溶液中, 重金属含量差异较大。As 在紫色土中最高, 达 $4.77 \mu\text{g/L}$, 在棕壤中最低, 为 $2.97 \mu\text{g/L}$ 。Pb 在黄壤中最高, 达 $2.12 \mu\text{g/L}$, 而在水稻土中最低, 仅为 $0.66 \mu\text{g/L}$, 两者相差 3 倍多。Cd 在黄壤中也略微偏高, 为 $0.11 \mu\text{g/L}$ 。相比之下, Hg 在黄壤中最低, 为 $0.11 \mu\text{g/L}$, 在其它土壤中相差不大, 维持为 $0.14 \mu\text{g/L}$ 左右。总体来说, 在各类型

土壤溶液中, Cd 和 Hg 相差较小。

2.2 土壤残渣中元素的含量特征

不同类型土壤的残渣中, 重金属含量差异显著。其中 Pb、Hg 在棕壤中的含量大大高于其它土壤, 在紫色土中均最低。Hg 的最高含量(棕壤)是最低含量(紫色土)的 47 倍, 可以推测土壤类型对 Pb 和 Hg 有相似的影响机制。As 在黄壤中最高, 达 $12.93 \mu\text{g/g}$, 这可能是因为土壤粘土矿物类型对 As 的分配有较大影响。黄壤含有较多的 Fe、Mn、Al 等无定型氧化物, 表面能大, 所以对 As 的吸附能力较强。Cd 在各类型土壤中含量差异不大。

对比土壤溶液和土壤残渣中元素的含量特征, 我们可以发现不同的元素在不同类型的土壤中含量的差异显著。一般情况下, 土壤溶液中含量较高(低)的元素在残渣中含量也相应的较高(低)。例如 As 在黄壤和紫色土溶液中含量的较高, 相应的在黄壤和紫色土残渣中也偏高; 在棕壤溶液中的最低, 在棕壤残渣中也相应最低。棕壤残渣中 Hg 的含量明显高于其它土壤, 而溶液中几种土壤类型含量相当, 说明棕壤中 Hg 主要存在于土壤固体中, 不易进入淋溶液。

2.3 土壤基准值的计算

根据土壤残渣中的重金属含量和土壤溶液中的重金属含量，我们可计算元素的分配系数 K_d ：

$$K_d = \frac{[C]_R}{[C]_W} \times 1000 \quad (1)$$

其中 $[C]_R$ 为土壤残渣中重金属含量 ($\mu\text{g/g}$)， $[C]_W$ 为土壤溶液中重金属含量 ($\mu\text{g/L}$)。计算结果见表 1。

表 1 不同类型土壤重金属元素分配系数 K_d (ml/g)

土壤类型 (样品数)	As	Cd	Hg	Pb
水稻土 (n=27)	4628	1910	358	66221
黄壤 (n=18)	4948	1420	325	35720
紫色土 (n=20)	3895	1608	339	34806
棕壤 (n=5)	3702	2682	401	59749

结合以上分配系数，我们推导出基准值的计算公式，如下：

$$C_s = K_d [(C_w - C_g)R] + \frac{0.4(C_w - C_g)}{1\text{g/ml}} \quad (2)$$

其中，由于室内模拟平衡实验时水土质量比为 0.4:1，因此如果原土的质量为 M ，则水的质量为 $0.4M$ ； C_s 为原土中重金属元素的含量； C_w 为饮用水标准； C_g 为成都地区地下水中元素的平均含量； ρ 为实验所用纯水的密度，假定为 1g/ml 。 R 为成都地区土壤溶液中不同元素在土壤中的平均释放比例 ($R = C_{\text{下渗水}}/C_{\text{天降水}}$)，其中 $C_{\text{下渗水}}$ 为下渗水中的重金属含量， $C_{\text{天降水}}$ 为天降水中的重金属含量，根据同一时期研究的成都经济区天降水与下渗水元素含量特征，我们计算出 R 见表 3。据此，可计算出土壤中不同元素的基准值 (表 4)。

《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006) 给出的饮用水重金属最高检出限 C_w 如下：

表 2 饮用水重金属最高检出限 (mg/L)

项目	As	Cd	Hg	Pb
限值	0.01	0.005	0.001	0.01

表 3 研究区不同元素在土壤中的平均释放比例

元素	As	Cd	Hg	Pb
R	0.800	0.086	0.581	0.877

表 4 不同土壤类型重金属元素的基准值 ($\mu\text{g/g}$)

土壤类型	As	Cd	Hg	Pb
水稻土	22.01	0.39	0.30	40.93
黄壤	23.54	0.29	0.27	28.63
紫色土	18.53	0.32	0.28	24.48
棕壤	17.61	0.54	0.34	37.05

3 结 论

(1) 通过室内模拟淋溶实验，以保护地下水安全为目的，以《生活饮用水卫生标准》为参考，本文尝试性地计算了研究区不同类型土壤的重金属元素基准值。不同类型土壤 Hg 和 Cd 基准值差异不大；As 和 Pb 基准值差异较大，前者的变化范围为 $17.61\mu\text{g/g}$ (棕壤)~ $23.54\mu\text{g/g}$ (黄壤)；后者的变化范围为 $24.48\mu\text{g/g}$ (紫色土)~ $40.93\mu\text{g/g}$ (水稻土)。

(2) 本文研究结果表明：总体上，成都平原农田区土壤基本处于保护饮用水的安全范围之内，但棕壤中的 Cd 和 Hg 具有潜在的影响地下水安全的生态风险。虽然计算结果存在一定的不确定性，但对研究区进行风险评估具有重要的参考价值。

参 考 文 献 / References

- [1] Mico, C., et al..2007, Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region [J]. Science of the Total Environment, 378(1-2): 13 -17.
- [2] Suen-Zone Lee, Lizone Chang, et al..1998, Development of soil metal criteria to preserve groundwater quality [J]. Water Science and Technology, 38(11): 131 -139.
- [3] Allen. H. E., Chen. Y. T., Li. Y., Huang. C. P. and Sanders. 1995, P. Soil partition coefficients of Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements [J]. Environ. Sci. Technol., 29: 1877 -1891.
- [4] 朱立新, 马生明, 王之峰. 2006, 中国东部平原土壤生态地球化学基准值 [J]. 中国地质, 33(6), 1400 -1405.
- [5] 胡树起等. 2006, 土壤生态地球化学基准值及其确定方法 [J]. 物探与化探, 30(02): 95 -99.
- [6] 周启星, 罗义, 祝凌燕. 2007, 环境基准值的科学研究与我国环境标准的修订 [J]. 农业环境科学学报, 26(1): 1 -5.
- [7] 刘东盛等. 2008, 成都经济区天降水与下渗水元素地球化学特征及土壤元素输入输出通量 [J]. 地学前缘, 15(5): 74 -81.
- [8] 夏增禄等. 1992. 中国土壤环境容量. 地震出版社,
- [9] 罗金发, 孟维奇, 夏增禄. 1998, 土壤重金属(镉、铅、铜)化学形态的地理分异研究 [J]. 地理研究, 17(3): 265 -272.
- [10] 夏增禄. 1993, 中国主要类型土壤若干重金属临界含量和环境容量的区域分异 [J]. 地理研究, 48(4): 297 -303.
- [11] Wu. Y., Zhou. Q. and Adriano. D. C.. 1991, Interim environmental guidelines for cadmium and mercury in soils of China [J]. Water. Air. Soil Poll., 57: 733 -743.