

杭州市城市土壤重金属的潜在可淋洗性研究*

章明奎 王美青

(浙江大学环境与资源学院资源科学系, 杭州 310029)

摘要 研究了杭州市城市土壤 8 个重金属元素 (Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mn) 的含量、形态和潜在可淋洗性。结果表明, 该城市土壤中 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Mn 均有明显的积累, 其中 Cd、Co、Cr 和 Ni 主要以稳定的残余态为主, 而 Cu、Pb、Zn 和 Mn 则以可提取态为主, 因此在强还原、强酸性或有利于有机质分解条件下 Cu、Pb、Zn、Mn 的释放潜力较高。用荷兰能源研究中心的淋洗方法 (pH4.0) 测试表明, 该市城市土壤的重金属可淋洗性较低, 在一般条件下该城市土壤重金属不会有较大的释放, 这与该城市土壤中酸可提取态重金属比例较低并含有较高的有机质及粘粒含量有关。

关键词 城市土壤, 重金属, 分级, 可淋洗性, 杭州市
中图分类号 S153

污染土壤中重金属的长期淋洗和迁移可导致地表水或地下水的污染^[1]。土壤重金属的淋洗是一个复杂的过程, 许多因素, 包括土壤 pH、氧化还原电位、无机组分、有机质含量和生物活性等, 均可影响重金属的释放^[2~4]。土壤中重金属以多种形态存在, 包括胶体交换位上的松结合态, 与土壤其它组分的共沉淀态, 被有机质固定的形态及存在于铝硅酸盐等矿物结构体内的残余态^[5~7]。了解重金属元素的种类是预测土壤重金属长期淋洗行为所必需的^[5, 8, 9]。土壤或沉积物中重金属的潜在释放可用不同的单一或化学连续提取方法评价^[2, 6, 9]。然而, 这些测试方法有时尚不能反映重金属在实际条件下释放强度和动力学。为了预测微量元素的生态作用, 评估粉煤灰等环境物质中重金属的潜在可淋洗性, 荷兰能源研究中心(The Netherlands Energy Research Center)提出了在恒定 pH(4.0)和固液比(1:100)下, 重金属释放的测试方法^[1]。该测试方法被认为是工业废弃物、建筑垃圾、土壤和沉积物等物质中微量元素淋洗行为测试的可行方法^[10], 其溶出的重金属量被认为是正常(Normal)环境条件下土壤或沉积物中重金属的潜在可淋洗量, 可代表正常环境下可被淋出的重金属组分, 主要包括水可溶性的和最活跃的重金属组分。该方法是在固体物质重金属溶解控制因素和时间动力学研究的基础上提出的^[10], 适用于非强酸性和非还原性矿质土壤重金属淋洗性评定。

城市土壤由于受人为严重干扰, 常具有明显的重金属等污染物积累^[11]。城市土壤中重金属的大量积累将对城市生态环境产生潜在危害。但目前有关城市土壤中重金属种类及可淋洗性方面的信息十分有限。杭州市建城历史悠久, 受人为影响明显, 但该市重金属积累状况及潜在可淋洗性无详细报道。为此, 本文应用连续分级方法和淋洗测试方法评估了该市土壤重金属的潜在可淋洗性, 并与郊区农业土壤进行了比较。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤

供试的城市土壤共 20 个, 采自杭州市的上城区、下城区、江干区、拱墅区和西湖区。采样区景观(土地利用类别)有: 文教和居民生活区(包括浙江大学四个校区、浙江省农业科学院、朝晖五区共 8 个

* 国家自然科学基金(49601013)资助

(1) Van der Sbot H A. Systematic leaching behavior of trace elements from construction materials and waste materials. Technical Rep. ECN RX 94-088. Netherlands Energy Research Foundation, Petten, the Netherlands, 1991

收稿日期: 2002-04-05; 收到修改稿日期: 2002-09-02

样点)、风景旅游区(包括西湖周边的花港观鱼、太子湾、白堤、苏堤和曲院风荷等5个样点)、市内商业区(包括解放路、延安路和武林广场等3个样点)和工业区(包括半山、杭玻、杭氧等4个样点)。对比的12个郊区农业土壤采自下沙、笕桥、丁桥、乔司和石桥等地。采样深度为0~10 cm。对比的郊区农业区是选取距离村庄、公路100 m以上的地方随机采集土样,文教和居民区选择校区的草地或绿化用地、且历史较长的地块随机采集,商业区则在路边的绿化带下随机采集,工业区也选择路边和厂房周围的绿化用地上随机采集。风景旅游区在草地或树下随机采集土样,土壤分析样由多点采集混合而成。供试的32个土样成土母质为河口海相沉积物。

1.2 研究方法

土样经风干后,过2 mm塑料土筛。部分土样进一步用玛瑙研钵研磨,过0.125 mm塑料土筛,供元素全量分析。土壤的颗粒组成用比重计法测定^[12];土壤有机质采用重铬酸钾容量法测定^[12];土壤pH采用酸度计测定^[12]。矿质元素和重金属元素全量分析采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 三酸消化^[13],用等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定。

重金属元素(Cd、Cr、Co、Cu、Ni、Pb、Zn和Mn)分级采用欧共体参比司(European Community Bureau of Reference)的三步连续提取程序^[14],共分为酸可提取态(Acid extractable)、氧化物结合态(Oxide-bound)、有机结合态(Organic-bound)和残余态4种组分。提取步骤简述如下:第一步,称土样1.00 g,用40 ml 0.1 mol L⁻¹ HOAC在20℃下振荡16 h提取酸可提取态元素;第二步,酸可提取态元素提取后的残物用40 ml 0.5 mol L⁻¹盐酸羟胺+0.05 mol L⁻¹ HNO₃在20℃下振荡16 h,提取氧化物结合态元素;第三步,在第二步提取后的残物中,加10 ml H₂O₂(pH2~3)在20℃下放置1 h后,加热至85℃(1 h),再加10 ml H₂O₂,继续在85℃下加热1 h,之后用50 ml pH为2的1 mol L⁻¹醋酸铵振荡16 h提取有机结合态元素。残余态元素含量用全量与以上3种可提取态总和的差值计算。提取物中Cd、Cr、Co、Cu、Ni、Pb、Zn和Mn浓度均用ICP-AES测定。在用ICP-AES测定以上元素时,每10个测定样品间用标准样检测结果,以确保测定精度。以上分析均设2次重复。

土壤重金属的潜在可淋溶性采用荷兰能源研究中心提出的淋洗方法^[10]。称1.00g土于200 ml酸洗的玻璃烧杯中,加100 ml去离子水。置于磁搅器上搅拌,小心滴加0.5 mol L⁻¹ HNO₃,保持悬液恒定pH(4.0)。4 h后,离心分离并用Whatman 42滤纸过滤悬液(预备试验表明,在土壤与溶液作用2.5~3.5 h后已达到平衡)。滤液用浓HNO₃进一步酸化后用ICP-AES测定重金属元素含量。另外,为了解较低pH(3.0)下的潜在可淋洗性,用该方法进行了在恒定pH为3的条件下的可淋洗性试验。

重金属含量平均和标准差的计算、土壤重金属的潜在释放量与各形态重金属含量及土壤性质的相关分析均在SAS软件(Version 6.1)上进行。

2 结果与讨论

2.1 土壤理化性质和重金属元素含量

杭州市城市土壤平均pH、有机质及粘粒含量均高于郊区农业土壤。这与城市土壤受建筑垃圾影响增加CaCO₃类物质使pH增加,部分城市土壤受河道及西湖底泥覆盖使有机质和粘粒增加,郊区农业土壤中长期施用化肥导致土壤酸化等有关。城市土壤中Fe、Ca及磷的平均含量也高于郊区土壤(表1)。除Co外,城市土壤中重金属平均含量高于郊区农业土壤(表2)。城市土壤中Cd、Cu、Ni、Pb、Zn和Mn平均浓度分别为郊区农业土壤的2.1、1.43、2.63、1.25、8.86、3.37和2.37倍,这表明杭州市城市土壤中Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn和Mn均有明显的富集,其中以Pb和Zn的富集最为明显。

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the studied soils

土壤 Soil	pH	有机质 Organic matter (g kg ⁻¹)	粘粒 Clay (g kg ⁻¹)	全 Fe Total Fe (g kg ⁻¹)	全 Ca Total Ca (g kg ⁻¹)	全 Mg Total Mg (g kg ⁻¹)	全 P Total P (g kg ⁻¹)
城市土壤 (n= 20)	7.68 a ¹⁾ (0.78) ²⁾	39.4 a (16.9)	171 a (77)	30.1 a (14.0)	18.0 a (8.5)	7.70 b (4.1)	1.41 (0.60)
郊区土壤 (n= 12)	6.74 a (1.71)	14.9 b (9.1)	101 a (48)	21.3 a (3.1)	13.6 a (5.2)	13.7 a (1.1)	1.21 (0.33)

1) 同一列内字母相同者差异不显著($p < 0.05$); 2) 括号内数据为标准差

表 2 供试土壤重金属总量

Table 2 Total concentrations of heavy metals in the studied soils(mg kg⁻¹)

土壤 Soil	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
城市土壤 (n= 20)	1.68 a ¹⁾ (0.72) ²⁾	16.98 a (3.49)	52.93 a (17.20)	63.58 a (32.21)	28.44 a (4.51)	205.7 a (113.1)	252.9 a (164.7)	1.02 a (0.64)
郊区土壤 (n= 12)	0.80 b (0.19)	16.46 a (1.97)	37.01 b (7.01)	24.17 b (10.57)	22.67 b (3.47)	23.22 b (18.37)	74.96 b (25.19)	0.43 b (0.06)

1) 同一列内字母相同者差异不显著($p < 0.05$); 2) 括号内数据为标准差

2.2 重金属的分级

由表 3 可知, 城市土壤与郊区农业土壤的重金属组分有明显的差异。城市土壤中氧化物结合态的 Cd 和酸可提取态 Cd 及残余态 Cd, 有机结合态 Cr 和残余态 Cr, 酸可提取态 Cu、氧化物结合态 Cu 和有机结合态 Cu, 氧化物结合态 Pb、有机质结合态 Pb, 四种形态的 Zn 及酸可提取态 Mn 和氧化物结合态 Mn 的浓度均明显高于郊区农业土壤。这表明在强酸性或强还原或有利于有机质迅速分解的条件下, 城市土壤将明显比农业土壤释放较多的重金属。

无论是城市土壤还是郊区农业土壤, Cd、Co、Cr 和 Ni 均主要以稳定的残余态为主, 而 Cu、Pb、Zn 和 Mn 则主要以酸可提取态、氧化物结合态、有机结合态为主, 这表明这些土壤中 Cu、Pb、Zn 和 Mn 有相对较高的释放潜力。随着重金属积累, 城市土壤的重金属形态组成也发生了较大的变化。与郊区农业土壤相比, 城市土壤中氧化物结合态 Cd、Co、Cu、Pb、Mn、酸可提取态 Zn 的比例明显增加, 而有机质结合态 Cd、Pb 和 Zn 的比例明显下降。同时, 残余态 Co、Cu、Pb 和 Mn 的比例均呈下降的趋势。

在可提取重金属的三种形态中, Cd 主要以有机质结合态存在, 在有机质分解过程中, 其会逐渐释放。Zn 主要以酸可提取态和氧化物结合态形式存在, 在强酸或强还原条件下, 均可导致 Zn 的释放。Pb、Cu 主要以氧化物结合态和有机质结合态存在, 其在强还原或有利于有机质分解的条件下, 均可导致 Cu、Pb 的大量释放, 而 Co 和 Mn 主要以氧化物结合态形式存在, 它们在强还原条件下将会大量释放。但除 Zn、Mn 外其它重金属的酸可提取态的比例一般均较低。

2.3 重金属的潜在可淋洗性

本研究测得的杭州市城市土壤 Mn、Zn、Cd、Co、Cr、Cu、Ni 和 Pb 可淋洗量均较低, 分别为 0.50~ 30.8、0.18~ 5.32、0.00~ 0.03、0.00~ 0.15、0.02~ 0.16、0.33~ 1.59、0.06~ 0.41 和 0.00~ 1.28mg kg⁻¹, 淋洗量平均分别占总量的 0.74%、0.54%、0.68%、0.16%、0.15%、2.17%、0.64% 和 0.30%。

表 3 用连续分级方法测得的各形态重金属浓度

Table 3 Heavy metal concentrations in various fractions determined by the sequential extraction procedure (mg kg^{-1})

元素 Element	土壤 Soil	酸可提取态 Acid extractable	氧化物结合态 Oxide-bound	有机结合态 Organic-bound	残余态 Residual
Cd	城市土壤	0.06 a ¹⁾ (0.02) ²⁾	0.05 a (0.04)	0.12 a (0.06)	1.44 a (0.68)
	郊区土壤	0.03 b (0.01)	0.01 b (0.01)	0.15 a (0.08)	0.61 b (0.21)
Co	城市土壤	1.08 a (0.53)	4.08 a (1.83)	1.90 a (0.38)	9.93 a (3.50)
	郊区土壤	0.76 a (0.15)	1.81 b (0.50)	2.37 a (0.61)	11.52 a (1.69)
Cr	城市土壤	0.23 a (0.24)	2.66 a (1.73)	6.53 a (1.78)	43.50 a (11.41)
	郊区土壤	0.09 a (0.05)	1.46 a (0.58)	4.82 b (1.30)	30.65 b (5.63)
Cu	城市土壤	5.12 a (3.34)	23.93 a (18.89)	18.90 a (11.91)	15.63 a (13.23)
	郊区土壤	1.78 b (1.04)	6.00 b (2.76)	7.79 b (3.97)	8.60 a (3.85)
Ni	城市土壤	1.45 a (0.40)	3.63 a (1.21)	3.56 a (0.66)	19.80 a (3.91)
	郊区土壤	1.01 a (0.23)	2.36 a (0.91)	4.17 a (1.26)	15.13 a (2.99)
Pb	城市土壤	4.55 a (4.76)	162.7 a (135.1)	19.22 a (15.29)	19.19 a (25.56)
	郊区土壤	0.63 a (0.36)	14.81 b (14.41)	3.95 b (2.32)	3.84 a (2.41)
Zn	城市土壤	75.56 a (60.37)	76.26 a (48.80)	28.79 a (9.65)	72.33 a (56.28)
	郊区土壤	8.95 b (6.25)	22.94 b (5.62)	17.89 b (6.01)	25.18 b (8.47)
Mn	城市土壤	238.8 a (169.7)	470.1 a (287.0)	56.34 a (24.56)	250.1 a (205.4)
	郊区土壤	100.8 b (28.9)	104.1 b (46.8)	33.49 a (5.26)	191.0 a (9.0)

1) 同一列内同一元素字母相同者差异不显著($p < 0.05$); 2) 括号内数据为标准差。城市土壤 $n = 20$; 郊区土壤 $n = 12$

除 Mn、Zn 外, 供试的 20 个城市土壤 Cd、Co、Cr、Cu、Ni 和 Pb 的平均潜在释放量均在 1 mg kg^{-1} 以下(表 4)。进一步下降 pH 至 3.0 时, 大部分重金属的释放量仅微小增加(除 Zn、Mn 外), 这表明在正常环境条件下, 这些城市土壤中重金属的释放潜力很小。除 Pb 外, 城市土壤与郊区农业土壤之间重金属的潜在释放无明显的差异。农业土壤的相应重金属释放比例一般比城市土壤略高。

表 4 土壤重金属的潜在释放量

Table 4 Potential leachable heavy metal contents in the soils (mg kg^{-1})

元 素 Element	pH 4.0		pH 3.0	
	城市土壤	郊区土壤	城市土壤	郊区土壤
	Urban soil	Suburban soil	Urban soil	Suburban soil
Cd	0.01 (0.01) a ¹⁾	0.01 (0.01) a	0.03 (0.04) a	0.05 (0.05) a
Co	0.03 (0.02) a	0.10 (0.11) a	0.21 (0.29) a	0.32 (0.28) a
Cr	0.07 (0.03) a	0.06 (0.02) a	0.06 (0.02) a	0.07 (0.02) a
Cu	0.92 (0.32) a	0.72 (0.28) a	1.96 (0.49) a	1.61 (1.33) a
Ni	0.18 (0.07) a	0.25 (0.16) a	0.49 (0.33) a	0.75 (0.53) a
Pb	0.30 (0.21) a	0.05 (0.06) b	0.49 (0.19) a	0.25 (0.21) b
Zn	0.99 (0.71) a	1.46 (1.35) a	14.66 (20.16) a	7.25 (7.42) a
Mn	4.57 (4.74) a	11.92 (11.01) a	38.47 (37.34) a	51.25 (30.03) a

1) 字母相同者表示城市土壤与郊区土壤差异不显著($p < 0.05$); 括号内数据为标准差。城市土壤 $n = 20$; 郊区土壤 $n = 12$

杭州市城市土壤重金属的潜在可淋洗性明显低于文献中的有关报道, Singh 等^[15]报道的用于土地处理沉积物的潜在可淋洗性(可淋洗比例)平均为: Zn (61%), Cd (60%), Mn (53%), Co (27%), Ni (26%), Cu (4%), Pb (2%) 和 Cr (2%)。由此可知,在正常条件下杭州市城市土壤的重金属不会有较强的释放。

杭州市城市土壤中重金属具较低的释放潜力可能与以下因素有关:(1) 该城市土壤较低酸可提取的重金属(除 Zn 外);(2) 该城市土壤具较高的有机质、粘粒和氧化铁含量,可通过吸附和再吸附使酸溶释放的重金属重新被吸持固定。据 Kinniburgh 等报道^[16],在 pH 3~4 条件下,氧化铁仍可对重金属元素有较强的吸附能力。

参考文献

1. Purves D. Trace Element contamination of the Environment. New York: Elsevier, 1985
2. Brunner G W. Heavy metal species, mobility and availability in soils. In: Bernhard M, *et al.* ed. The Importance of Chemical "Speciation" in Chemical Processes. New York: Springer Verlag, 1986. 69~ 192
3. Tack F W G, Callwaert O W J J, Verloo M G. Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. Environ. Pollut., 1996, 91: 199~ 206
4. Jørgensen S S. Mobility of metals in soils. Folia Geogr. Dani ca., 1991, 19: 104~ 114
5. Lee P K, Touray J C. Characteristics of a polluted soils located along a roadway and effects of acidification on the leaching behavior of heavy metals (Pb, Zn, Cd). Water Res., 1998, 32: 3 425~ 3 435
6. Kersten M, Forstner U. Speciation of trace elements in sediments. In: Batley G E. ed. Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989. 245~ 317
7. Cezary K, Singh B R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. J. Environ. Qual., 2001, 30: 485~ 492
8. Bridle T R, Cote P L, Constable T W, *et al.* Evaluation of heavy metal leachability from solid wastes. Water Sci. Technol., 1987, 19: 1 029~ 1 036
9. Payne G G, Martens D C, Winarko C, *et al.* Availability and form of copper in three soils following eight annual applications of copper-enriched swine manure. J. Environ. Qual., 1988, 17: 740~ 746
10. Van der Sloot H A, Comans R N J, Hjelmer O. Similarities in the leaching behavior of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. Sci. Total Environ., 1996, 178: 111~ 126

11. Thomson I, Gilbard E, Moorcroft S, *et al.* Metals in urban dusts and soils. *J. Environ. Technol. Lett.*, 1985, 6: 137~ 144
12. 中国科学院南京土壤研究所主编. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 132~ 502
13. Hossner L R. Dissolution for total elemental analysis. *In: Sparks D L. ed. Methods of Soil Analysis, part 3: Chemical Methods.* Wisconsin, USA: SSSA and ASA, Madison, 1996. 49~ 64
14. Rauré G, Lopez-Sanchez J F, Sahuquillo A U, *et al.* Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.*, 1999, 1: 57~ 61
15. Singh S P L Q Ma, Tack F M G, Verloo M G. Trace metal leachability of land-disposed dredged sediments. *J. Environ. Qual.*, 2000, 29: 1 124~ 1 132
16. Kinniburgh D G, Jackson M L, Syres J K. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1976, 40: 796~ 799

POTENTIAL LEACHABILITY OF HEAVY METALS IN URBAN SOILS FROM HANGZHOU CITY

Zhang Ming-kui Wang Mei-qing

(College of Environmental and Natural Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Summary

The potential risk of surface and ground water contamination by heavy metals leached from contaminated soils have caused considerable concern. Understanding the accumulation and chemical forms of the elements in soils is necessary to predict long term leaching behavior of the heavy metals in the soils. The objective of this study was to evaluate heavy metal leachability of urban soils in Hangzhou City, Zhejiang Province, China. A total of twenty urban soils and twelve suburban agricultural soils were collected from the urban and suburban areas in the Hangzhou city for fractionation and leaching test of heavy metals. An optimized European Community Bureau of Reference three-step sequential extraction procedure was applied to heavy metal fractionation of the soils. Four operationally defined fractions were identified: acid extractable, reducible, oxidizable and residual. The soils were also subjected to determination of potential leachability of heavy metals using a method developed by the Netherlands Energy Research Center. The results showed that the urban soils in the Hangzhou City had been anthropogenically contaminated by heavy metals to a great extent, and heavy metals in the urban soils, including Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, and Mn, were higher than those in the suburban agricultural soils. About 70% of Cd, Co, Cr, and Ni were associated with residual fraction indicating relative low mobility of the metals in the soils. Of the four remaining heavy metals, Cu and Pb were dominantly associated with oxidizable and reducible fractions with low acid extraction fraction. Zinc and Mn had only one-third of their total concentrations in the residual fraction, but one-fourth in the acid extractable, which is susceptible to release. Potential leachability of all the measured eight heavy metals, defined as the maximum metal pool that may become available for leaching at a constant pH 4, was low and decreased in the following order: Cu > Mn > Cd > Ni > Zn > Pb > Co, Cr. Low potential leachability of the heavy metals in the urban soils was due to their low percentage of acid-extractable fraction of the heavy metals, and relatively high organic matter, iron oxides as well as clay contents that could adsorb heavy metals released from dissolution processes. Measured data indicated a low risk for surface and ground water contamination from the urban soils in the Hangzhou City.

Key words Urban soil, Heavy metal, Fractionation, Leachability, Hangzhou City