

城郊农田土壤 复合污染与修复研究

骆永明 等 著



MIXED POLLUTION
SUBURBAN FARM

城郊农田土壤复合污染 与修复研究

骆永明 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统反映我国城郊农田土壤污染与修复科学技术前沿研究的成果。全书共9章,突出城郊农田土壤复合污染与联合修复的主题,综合介绍城郊农田土壤污染特征、钝化修复、氧化修复、植物修复、微生物修复、化学-植物联合修复以及植物-微生物联合修复等方面的新认识、新方法和新技术,提出解决我国城郊农田土壤环境的关键科学问题与修复技术,具有重要的学术价值和现实指导意义。

本书可作为土壤学、环境科学、生态学、农学、植物营养学领域的科研工作者、研究生以及技术人员的参考书,也可作为高等院校、研究所相关专业的研究生课程的参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

城郊农田土壤复合污染与修复研究/骆永明等著. —北京:科学出版社, 2012

ISBN 978-7-03-034569-1

I. ①城… II. ①骆… III. ①城郊农业-农田污染-土壤污染-复合污染-研究 IV. ①X53

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第114243号

责任编辑:罗 静 景艳霞/责任校对:朱光兰

责任印制:钱玉芬/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年6月第一版 开本:B5(720×1000)

2012年6月第一次印刷 印张:11 1/2

字数:210 000

定价:58.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

城郊农田土壤是介于城市与乡村的交错、过渡地带，具有农业生产程度高，土地利用结构复杂，受城市化、工业化发展和乡村生活多重影响等特点，尤其是受到人类高强度活动的干扰和利用，是区域响应最为敏感的环境介质。城郊农田土壤是城市蔬菜瓜果等农产品的重要生产基地，其环境质量的好坏直接关系着农产品质量安全、生态安全和人体健康，是土壤环境科学与技术研究领域关注的焦点和热点。

《城郊农田土壤复合污染与修复研究》一书认为，城郊农田土壤是地球陆地表层深受人类活动高强度影响的环境系统，具有明显的复杂性、复合性及混沌性等特点，充分认识城郊农田土壤环境污染过程及其修复原理与技术，是现代土壤环境学和土壤修复学研究的重点。这是富有实践特色、现实视野、引领前沿的学术观点。全书突出城郊农田土壤-污染特征-联合修复的主题，综合介绍城郊农田土壤污染特征、物理钝化修复、化学活化与氧化修复、化学-植物联合修复、微生物修复及植物-微生物联合修复等方面的新知识、新方法、新技术，具有重要的学术意义和应用价值。

该书是在中国科学院知识创新工程重要方向项目（No. KZCX2-YW-404）、江苏省自然科学基金创新学者攀登项目（No. SBK200910169）和环保公益性行业科研专项项目（No. 2010467016）的资助下，项目组成员多年学术研究成果的系统总结。该书内容系统、结构完整、图文并茂，具有前沿性、前瞻性和引领性，是一本非常难得的土壤环境和土壤修复领域的著作。我相信，该书的出版，将有益于土壤学、环境科学、生态学、农学、植物营养学等研究领域的广大科技工作者和研究生，及时了解国内外前沿和相关研究工作，也必将有力地引领和带动我国土壤环境科学和土壤修复技术的发展。



2011年4月10日

前 言

城郊农田土壤是地球陆地表层受人类活动影响最为强烈的环境单元，是由多物质、多界面、多途径组成的复合体，是保障城市食品安全与生存发展的支撑环境。因此，城郊农田土壤环境质量直接关系到农产品质量、生态安全和人体健康，以及区域经济社会的可持续发展，是土壤环境科学与技术研究领域关注的焦点和热点。在“十一五”期间，中国科学院南京土壤研究所承担了中国科学院知识创新工程重要方向项目(No. KZCX2-YW-404)、江苏省自然科学基金创新学者攀登项目(No. SBK200910169)和环保公益性行业科研专项项目(No. 2010467016)，组建了一支由中青年研究人员组合的创新团队，开展了多年的土壤环境学、环境化学、环境科学、土壤修复学、微生物学、植物生理学等学科的综合交叉合作研究。项目主要依托于中国科学院南京土壤研究所的土壤与农业可持续发展国家重点实验室和中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室等。

本书是项目组对城郊农田土壤科学技术多年研究工作的总结。围绕城郊农田土壤复合污染特征与联合修复的主题，本书综合介绍了我国城郊农田土壤污染特征、钝化修复、氧化修复、植物修复、微生物修复、化学-植物联合修复以及植物-微生物联合修复等研究方面的新进展。全书共分9章。第1章典型城郊农田土壤的复合污染特征，在系统分析我国城郊农田土壤污染状况的基础上，重点介绍典型城郊农田土壤的重金属复合污染特征和持久性有毒物复合污染特征；第2章农田土壤中重金属有效性及其有机-黏土矿物的钝化作用，主要包括作物不同基因型对土壤中重金属的吸收特性与低积累品种筛选，凹凸棒土-腐殖酸复合体对重金属铅的吸附特性及机理，有机物料、黏土矿物对土壤中重金属有效性的影响及有机物料、黏土矿物对豆科植物生长生理特性及重金属吸收的影响等；第3章有机络合物对农田土壤中重金属的强化植物修复作用，主要包括土壤中重金属活化的表面活性剂筛选，(S, S)-乙二胺二琥珀酸(EDDS)、柠檬酸、味精对重金属复合污染土壤植物修复的强化作用，以及EDDS、鼠李糖脂对黑麦草修复重金属复合污染土壤的影响等；第4章重金属污染农田土壤的电动-植物联合修复效应与机制，主要包括不同电场施加方式与植物的联合修复效应，固定直流电场对植物吸收重金属的影响机制，以及电动-植物修复技术对土壤基本性质的影响等；第5章农田土壤中有机氯农药的解吸动力学及生物有效性，主要包括土壤中有机污染物解吸动力学方法，土壤中有机氯农药的解吸特征及生物有效性，以及土壤中有机氯农药的温和提取及其生物有效性等；第6章农田土壤-大气-蔬菜

系统中有机氯农药污染界面过程与机制,主要包括土壤-蔬菜界面有机氯农药的富集过程与机制,大气-蔬菜界面有机氯农药的吸收过程与机制,以及土壤-根系界面有机氯农药的迁移过程与机制等;第7章农田土壤中有机氯农药的降解及其影响因素,主要包括小分子质量有机酸对有机氯农药降解的影响,不同氮肥对有机氯农药降解的影响,长期不同施肥对有机氯农药降解的影响,纳米铁对有机氯农药降解与调控机制,以及纳米矿物对有机氯农药降解与调控机制等;第8章多环芳烃和多氯联苯污染农田土壤的生物修复,主要包括多环芳烃污染城郊农田土壤的微生物修复,多氯联苯污染城郊农田土壤的微生物修复,以及多氯联苯污染农田土壤的植物-微生物联合修复等;第9章多氯联苯和多环芳烃污染农田土壤的化学和低温等离子体氧化修复,主要包括多氯联苯污染城郊农田土壤的芬顿试剂化学氧化修复作用,多氯联苯污染土壤的低温等离子体氧化修复作用,以及多环芳烃污染土壤的低温等离子体氧化修复作用等。

本书是上述项目研究团队的集体成果,其内容框架是在项目首席科学家骆永明研究员的主持下拟定和完成的。全书9章,具体的撰写分工如下:前言:骆永明;第1章:滕应、骆永明;第2~4章:周东美,郝秀珍;第5章:蒋新、杨兴伦;第6章:杨兴伦、蒋新;第7章:蒋新、杨兴伦;第8、第9章:骆永明、滕应;第9章:骆永明、滕应。全书由骆永明统稿、定稿。在本书出版过程中,得到了赵其国院士的悉心指导和滕应、吴龙华、李振高、刘五星、宋静、章海波、吴春发等同志的大力协助,在此一并表示诚挚的谢意!

由于作者水平有限,书中不足之处在所难免,敬请各位同仁批评指正。

骆永明

2011年4月于南京

目 录

序

前言

第 1 章 典型城郊农田土壤的复合污染特征	1
1.1 我国城郊农田土壤污染总体状况	1
1.1.1 土壤重金属污染	1
1.1.2 土壤农药及持久性有机污染物	1
1.1.3 土壤聚烯烃类农膜及酞酸酯类污染	2
1.1.4 土壤新兴污染物污染	3
1.2 典型城郊农田土壤的重金属复合污染特征	3
1.2.1 冶炼厂周边城郊农田土壤的重金属复合污染特征	3
1.2.2 废旧电子垃圾拆解场地周边城郊农田土壤重金属污染特征	7
1.3 典型城郊农田土壤的持久性有毒物复合污染特征	10
1.3.1 冶炼厂周边城郊农田土壤中多环芳烃污染特征	10
1.3.2 冶炼厂周边城郊农田土壤中多氯联苯和有机氯农药污染特征	11
1.3.3 废旧电子垃圾拆解场地周边城郊农田土壤中多氯联苯污染特征	12
参考文献	15
第 2 章 农田土壤重金属有效性及其有机-黏土矿物的钝化作用	20
2.1 作物不同基因型对土壤重金属的吸收特性与低积累品种筛选	21
2.1.1 作物不同基因型对重金属的吸收特性差异	22
2.1.2 同一作物品种不同可食部分的重金属含量	23
2.1.3 作物体内重金属吸收特性之间的相关性分析	24
2.2 凹凸棒土-腐殖酸复合体对重金属铅的吸附特性及机理	24
2.3 有机物料、黏土矿物对土壤重金属有效性的影响	27
2.4 有机物料、黏土矿物对豆科植物生长生理特性及重金属吸收的影响	29
2.4.1 土壤溶液性质	29
2.4.2 生物量	32
2.4.3 豆科作物植物生理性质	33
2.4.4 作物重金属含量	35
参考文献	36

第3章 有机络合物对农田土壤重金属的强化植物修复作用	39
3.1 土壤中重金属活化的表面活性剂筛选	40
3.2 EDDS、柠檬酸、味精对重金属复合污染土壤植物修复的强化作用	41
3.2.1 施加化学强化剂对植物地上部生物量的影响	42
3.2.2 施加化学强化剂对植物吸收土壤重金属的影响	42
3.3 EDDS、鼠李糖脂对黑麦草修复重金属复合污染土壤的影响	43
3.3.1 鼠李糖脂/EDDS对黑麦草地上部生物量的影响	43
3.3.2 鼠李糖脂/EDDS对黑麦草叶片酶活性的影响	43
3.3.3 鼠李糖脂/EDDS对土壤酶活性的影响	45
3.3.4 鼠李糖脂/EDDS对黑麦草吸收重金属的影响	45
参考文献	46
第4章 重金属污染农田土壤的电动-植物联合修复效应与机制	48
4.1 不同电场施加方式与植物的联合修复效应	49
4.1.1 不同电场处理对植物生物量的影响	49
4.1.2 不同电场处理对不同植物吸收重金属的影响	50
4.2 固定直流电场对植物吸收重金属的影响机制	51
4.2.1 各处理植物地上部重金属含量变化	52
4.2.2 土壤中重金属有效态含量与印度芥菜体内重金属含量的关系	53
4.3 电动-植物修复技术对土壤基本性质的影响	54
4.3.1 土壤速效养分的变化	54
4.3.2 土壤酶活性的变化	56
4.3.3 土壤基础呼吸的变化	57
参考文献	58
第5章 农田土壤中有机氯农药的解吸动力学及生物有效性	60
5.1 土壤有机污染物解吸动力学方法	60
5.1.1 吸附于 Tenax TA 的有机氯农药的回收率	60
5.1.2 Tenax TA 吸附容量	61
5.1.3 人工污染土壤中有机氯农药解吸动力学	61
5.1.4 自然老化污染土壤中有机氯农药解吸动力学	62
5.2 土壤中有机氯农药的解吸特征及生物有效性	68
5.3 土壤中有机氯农药的温和提取及其生物有效性	70
参考文献	73
第6章 农田土壤-大气-蔬菜系统中有机氯农药污染界面过程与机制	75
6.1 土壤-蔬菜界面有机氯农药的富集过程与机制	75

6.1.1 叶菜中污染物的富集特征	75
6.1.2 叶菜中污染物富集的影响因素	77
6.2 大气-蔬菜界面有机氯农药的吸收过程与机制	79
6.2.1 吸收动力学特征	79
6.2.2 消解动力学特征	84
6.2.3 残留特征以及影响因素	87
6.3 土壤-根系界面有机氯农药的迁移过程与机制	90
6.3.1 胡萝卜对土壤中有机氯农药的富集	90
6.3.2 影响胡萝卜富集土壤有机氯农药的因素	91
参考文献	94
第7章 农田土壤中有有机氯农药的降解及其影响因素	97
7.1 小分子质量有机酸对有机氯农药降解的影响	97
7.1.1 有机碳处理后的土壤体系 pH 变化	97
7.1.2 外加不同碳源对六氯苯厌氧降解的影响	98
7.1.3 甲烷和二氧化碳释放与六氯苯厌氧降解的关系	99
7.1.4 六氯苯的挥发作用	101
7.1.5 小分子碳源对六氯苯脱氯及挥发的影响	102
7.2 不同氮肥对有机氯农药降解的影响	103
7.2.1 不同氮源处理中六氯苯脱氯降解动态	103
7.2.2 不同氮源处理土壤中六氯苯脱氯产物含量动态变化	104
7.2.3 甲烷产生量与六氯苯厌氧降解的关系	106
7.3 长期不同施肥对有机氯农药降解的影响	108
7.4 纳米铁对有机氯农药降解与调控机制	109
7.4.1 纳米零价铁的表征以及对有机氯农药的吸附能力	109
7.4.2 纳米铁对氯苯的降解特性	111
7.4.3 纳米铁对滴滴涕的降解特性	113
7.5 纳米矿物对有机氯农药降解与调控机制	117
7.5.1 纳米有机二氧化硅对土壤-水稻根系中六氯苯迁移的影响	117
7.5.2 纳米有机蒙脱土对土壤-水稻根系中六氯苯迁移的影响	118
参考文献	119
第8章 多环芳烃和多氯联苯污染农田土壤的生物修复	121
8.1 多环芳烃污染城郊农田土壤的微生物修复	121
8.1.1 噬氨副球菌 HPD-2 对不同初始浓度苯并[a]芘的降解作用	121
8.1.2 噬氨副球菌 HPD-2 对苯并[a]芘降解的中间产物	122
8.1.3 噬氨副球菌 HPD-2 降解苯并[a]芘的可能代谢途径推断	125

8.1.4	噬氨副球菌 HPD-2 对土壤多环芳烃的降解作用	126
8.1.5	不同碳、氮、水分条件对多环芳烃污染土壤的强化调控修复作用 ...	128
8.2	多氯联苯污染城郊农田土壤的微生物修复	132
8.2.1	苜蓿根瘤菌对溶液体系单体 2,4,4'-TCB 的降解转化效率	132
8.2.2	苜蓿根瘤菌对单体 2,4,4'-TCB 的降解中间产物	133
8.2.3	苜蓿根瘤菌对 PCB 混合物的降解作用	134
8.2.4	根瘤菌及制剂对土壤中多氯联苯的降解作用	136
8.2.5	不同调控因子对多氯联苯污染土壤的强化修复作用	137
8.3	多氯联苯污染城郊农田土壤的植物-微生物联合修复	139
8.3.1	根瘤菌和菌根真菌双接种对多氯联苯污染土壤的修复作用	139
8.3.2	多氯联苯污染农田土壤的豆科-禾本科植物联合修复效应	145
	参考文献	149
第 9 章	多氯联苯和多环芳烃污染农田土壤的化学和低温等离子体氧化修复 ...	152
9.1	多氯联苯污染城郊农田土壤的芬顿试剂化学氧化修复作用	153
9.1.1	土壤中多氯联苯总量的变化	153
9.1.2	土壤中多氯联苯各同系物含量的变化	154
9.1.3	土壤 pH 和有机质的变化	155
9.2	多氯联苯污染城郊农田土壤的低温等离子体氧化修复作用	156
9.2.1	低温等离子体氧化处理后土壤中多氯联苯含量变化	156
9.2.2	低温等离子体处理后土壤中多氯联苯同系物含量变化	158
9.2.3	低温等离子体处理后土壤中多氯联苯中间产物状况	158
9.2.4	多氯联苯污染土壤的低温等离子体氧化修复技术的条件优化	160
9.3	多环芳烃污染城郊农田土壤的低温等离子体氧化修复作用	162
9.3.1	低温等离子体氧化修复技术处理后土壤中多环芳烃含量的变化	162
9.3.2	低温等离子体氧化修复技术处理后土壤中各种多环芳烃的去除率 ...	165
	参考文献	167

第 1 章 典型城郊农田土壤的复合污染特征

城郊农田是供给城市农产品的重要菜篮子基地，也是受人类活动影响最为强烈的陆地生态系统之一。近 30 年来，随着我国工业化、城市化、农业高度集约化的快速发展，大面积城郊农田土壤成为重金属、农药、持久性有机污染物等的汇集场所，城郊土壤污染日趋严重。因此，城郊农田土壤的环境安全、农产品安全与健康风险令人担忧，已成为保障国家民生所需解决的重要现实问题之一。本章系统分析我国城郊农田土壤污染总体状况，并以典型城郊为例，揭示经济发达地区农田土壤的重金属和持久性有机污染物复合污染特征，为我国城郊农田土壤的持续安全利用、保障人体健康提供重要科学指导。

1.1 我国城郊农田土壤污染总体状况

1.1.1 土壤重金属污染

重金属是城郊农田土壤的主要污染物之一，其污染来源主要有工业“三废”排放、污水灌溉、污泥粪肥施用、农用化学品以及汽车尾气排放等。近 30 多年来，我国大部分城郊农田土壤已经受到严重的重金属污染，而且以 Cd、Pb 和 Hg 3 种污染物为主（周建利和陈同斌，2002；丁爱芳与潘根兴，2003；肖小平等，2008；田秀红，2009）。调查研究发现缺水城市污染重于丰水城市，重工业发达城市重于欠发达城市（梅惠，2004），其中蔬菜地重金属污染问题比较突出（王亮等，2000；郭淑文，2002）。通常情况下，城郊土壤重金属污染程度多呈辐射状分布，靠近主城区土壤污染较重，而远离城市中心的重金属浓度较低，且呈现出表层聚集现象（南忠仁和李吉均，2001；梅惠，2004）。

1.1.2 土壤农药及持久性有机污染物

目前，土壤中残留的主要农药包括有机氯类、有机磷类、氨基甲酸酯类及拟除虫菊酯类农药等。大量研究表明，有机氯农药仍是土壤中主要化学污染物之一，在全国大部分城郊农田地区仍有一定程度的残留（安琼等，2005；邱黎敏和张建英，2005；史双昕等，2007），其中，滴滴涕（DDT）是土壤中有机氯农药的主要成分，而且一些地区很可能有新的 DDT 或含 DDT 杂质的其他农药的输入，如三氯杀螨醇（王伟等，2008；陈向红等，2009；杨国义等，2007；申剑等，2006；史双昕等，2008；陈建军等，2004；杨冬雪等，2009；张慧等，

2008)。有机磷类农药也是当前土壤中主要农药残留物之一。有研究表明,江苏省苏中地区土壤有机磷农药检出率为 100%,普遍存在毒死蜱和乐果的残留(沈燕等,2004)。张劲强等(2006)发现苏南某市传统菜地、露天蔬菜基地、大棚蔬菜基地和水稻田土壤中氨基甲酸酯类农药,如 3-羟基克百威和灭虫威全部被检出,其最高检测浓度分别为 $10\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $1.64\ \mu\text{g}/\text{kg}$,其带来的环境问题也日益受到人们关注。同时还发现拟除虫菊酯类农药使用量仅次于有机磷类农药。郭子武等(2008)对浙江省某城郊竹林土壤有机农药残留分析发现,拟除虫菊酯农药残留种类为氯氰菊酯和顺氯氰菊酯,后者的残留量高达 $1227.14\ \mu\text{g}/\text{kg}$,势必会对生物造成一定的危害。尽管目前对我国城郊土壤中拟除虫菊酯类农药残留研究较少,但在土壤中的残留也不可忽视。

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)是土壤环境中的重要有机污染物之一。近年来,我国经济发达地区城郊农田土壤受到 PAH 的严重污染。长江三角洲苏南地区和珠江三角洲的广州市周边菜地土壤 16 种 PAH 含量为 $42\sim 3881\ \mu\text{g}/\text{kg}$,以菲、荧蒹、芘、苯并[b]荧蒹为主,绝大部分农田土壤中的 PAH 含量为 $200\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 以上,已达中度污染程度(Ping et al., 2006; 杨国义等, 2007c; 丁爱芳, 2007; 蒋煜峰, 2009)。在京津地区天津污灌菜地土壤中 PAH 浓度达 $6248\ \mu\text{g}/\text{kg}$,部分土壤中强致癌物苯并[a]芘也已严重超标(陈静等, 2004; 段永红等, 2005)。在长江三角洲地区电子垃圾影响的城郊农田土壤中存在典型持久性有机污染物,其中 16 种多氯联苯总量变化范围为 $0.01\sim 484.5\ \mu\text{g}/\text{kg}$,平均值是 $35.52\ \mu\text{g}/\text{kg}$,而且以三氯联苯和四氯联苯为主(占 55.7%),同时也含有一定比例的五氯联苯和六氯联苯(占 44.3%)(滕应等, 2008)。同时,还发现该地区局部农田土壤中 PCDD/F 含量及毒性当量平均达 $556\ \text{pg}/\text{g}$ (干重)和 $20.2\ \text{pg TEQ}/\text{g}$,已在不同农产品中明显积累(骆永明等, 2006)。在珠江三角洲某典型电子垃圾拆解地区土壤中还检出了 31 种多溴二苯醚(PBDE),其 PBDE 污染尤为突出(Yu et al., 2006; Luo et al., 2007; Deng et al., 2007; Bi et al., 2007)。

1.1.3 土壤聚烯烃类农膜及酞酸酯类污染

近年来,塑料地膜的使用量不断增加,农膜和酞酸酯污染已成为城郊农田土壤的重要环境问题之一(马辉等, 2008; 何文清等, 2009)。城郊土壤中邻苯二甲酸酯(PAE)的污染主要来源于农膜的降解、塑料废品、垃圾和污水灌溉(杨国义等, 2007)。大量研究表明,全国一些城郊蔬菜基地土壤的 PAE 的含量较高,已受到不同程度的污染(孟平蕊和王西奎, 1996; 蔡全英等, 2005; 方志青等, 2009)。而且土壤中酞酸酯含量及其种类呈现地区差异,在珠江三角洲城市中东莞土壤的 PAE 含量最高,各地土壤中 PAE 均值表现为东莞>深圳(珠

海) > 中山(惠州), 土壤中 PAE 的主要种类为邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸正二丁酯 (DnBP)、邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP), 故存在较大的潜在健康风险(赵胜利等, 2009)。

1.1.4 土壤新兴污染物污染

随着我国工农业集约化生产发展和大量畜禽有机肥的施用, 抗生素、人工合成麝香等多种新兴污染物不断进入土壤介质, 给土壤带来了新的环境问题。有研究发现, 珠江三角洲不同地区蔬菜基地土壤中存在抗生素污染, 其含量分布与基地类型有关, 主要表现为养殖场菜地 > 无公害蔬菜基地 > 普通蔬菜基地 > 绿色蔬菜基地(李彦文等, 2009; 赵娜, 2009; 国彬, 2009)。张慧敏等(2008)调查了长江三角洲浙北地区施用畜禽粪肥的农田土壤中四环素类抗生素残留状况, 施用畜禽粪肥农田表层土壤土霉素、四环素和金霉素的平均残留量分别为未施畜禽粪肥农田的 38 倍、13 倍和 12 倍, 而且发现抗生素高残留的畜禽粪主要采自规模化养殖场, 说明畜禽粪肥是农田土壤抗生素的重要来源。也有研究表明, 抗生素在土壤剖面的垂直迁移与抗生素种类和土壤性质有关, 在砂质土壤中的移动性明显高于黏壤土(普锦成和章明奎, 2009)。另外, 人工合成麝香作为一种替代型香料被广泛应用于日用化工行业, 该行业污泥中普遍存在此类新兴污染物, 随着污泥农用途径, 如加乐麝香和吐纳麝香等已持续进入土壤环境, 其浓度日益升高, 城郊农田土壤的环境风险应引起关注(周启星等, 2008)。

1.2 典型城郊农田土壤的重金属复合污染特征

1.2.1 冶炼厂周边城郊农田土壤的重金属复合污染特征

1. 土壤重金属含量与形态

近年来, 我们对长江三角洲地区典型城郊冶炼厂影响周边农田土壤的重金属污染状况进行了较为系统的研究。表 1.1 中显示了调查区农田土壤的重金属总量, 可以看出由于冶炼活动带来的污染, 农田土壤重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 的含量已经远远超过了长江三角洲地区典型类型土壤中重金属含量(夏家祺, 1996)。该地区农田土壤重金属含量均高于自然土壤含量, 其 Cu、Zn 和 Cd 平均值均超过农田土壤环境质量标准数倍, 部分样品中 Pb 含量也超过了土壤环境质量标准。土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 最高值分别达 8171 mg/kg、25 613 mg/kg、7656 mg/kg 和 23.7 mg/kg, 表明部分地点土壤污染较为严重且表现为复合污染类型。土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 的含量具有较大的变异, 服从对数正态分布。

表 1.1 冶炼厂周边城郊农田土壤重金属总量 (单位: mg/kg)

元素	范围	均值±标准差	中值	土壤环境质量标准			
				二级标准			一级标准
				pH<6.5	6.5<pH<7.5	pH>7.5	
Cu	13.2~8 171	290±862	102	50	100	100	35
Zn	64.1~25 613	794±2114	964	200	250	300	100
Pb	20.0~7 656	205±621	97.5	250	300	350	35
Cd	0.08~23.7	2.1±3.5	0.72	0.3	0.3	0.6	0.2

0.43 mol/L HNO₃ 提取态重金属可以反映土壤组分表面吸附重金属的量,被认为是土壤总可吸附态重金属含量 (Houba et al., 1995)。CaCl₂ 是土壤背景电解质的主要组成部分,主要通过 Ca²⁺ 交换释放靠静电作用弱吸附的重金属,以及以 Cl⁻ 络合的重金属,可用于估计土壤中易移动态重金属。0.01 mol/L CaCl₂ 提取态重金属被认为是植物可直接吸收的部分 (Pueyo et al., 2004)。表 1.2 显示了土壤 0.43 mol/L HNO₃ 与 0.01 mol/L CaCl₂ 提取态重金属浓度。HNO₃提取态 Cu、Zn、Pb 和 Cd 浓度范围分别为 3.8~5744 mg/kg、12.9~22 331 mg/kg、11.9~6219 mg/kg 和 0.05~18.3 mg/kg。除 Pb 以外,HNO₃提取态 Cu、Zn 和 Cd 的平均含量均超过了我国农田土壤环境质量二级标准,其中 Cd 最为严重,HNO₃提取态 Cd 接近于二级土壤标准的 3 倍 (以 0.6 mg/kg 计算)。尽管 HNO₃提取态 Pb 的平均含量未超过土壤环境质量二级标准,但是仍有许多采样点的土壤超过土壤环境质量标准,其中有 7% 的样品超过 350 mg/kg。这表明调查区土壤重金属 Cu、Zn、Pb 和 Cd 污染严重,许多采样点仅 HNO₃提取态重金属的含量就已超出了土壤环境质量标准。作为植物可直接吸收的 0.01 mol/L CaCl₂ 提取态重金属也具有较高的浓度,CaCl₂提取态 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的平均值分别为 0.56 mg/kg、14.4 mg/kg、0.19 mg/kg 和 0.069 mg/kg。特别是 0.01 mol/L CaCl₂提取态 Cd,其最大值为 0.91 mg/kg,已经超出 pH>7.5 时的土壤 Cd 环境质量标准,表明部分点位土壤 Cd 污染严重。Cd 具有高移动性与植物易吸收性,并可以通过食物链传递导致健康风险。

表 1.2 冶炼厂周边城郊农田土壤重金属可提取态的含量 (单位: mg/kg)

	样品数/个	最小值	最大值	均值	中值	标准差
HNO ₃ -Cu	170	3.8	5 744	186.6	63.1	527.6
HNO ₃ -Zn	170	12.9	22 331	503.6	129.5	1 885.6
HNO ₃ -Pb	170	11.9	6 219	166.0	76.5	513.9

续表

	样品数/个	最小值	最大值	均值	中值	标准差
HNO ₃ -Cd	170	0.05	18.3	1.7	0.68	2.8
CaCl ₂ -Cu	161	0.004	7.36	0.56	0.27	0.88
CaCl ₂ -Zn	165	0.006	437.4	14.4	2.8	43.3
CaCl ₂ -Pb	102	0.001	4.55	0.19	0.05	0.50
CaCl ₂ -Cd	143	0.001	0.91	0.069	0.024	0.129

2. 土壤重金属空间分布特征

从重金属总量和硝酸提取态重金属的空间分布格局来看,均体现出受冶炼厂影响显著,农田土壤 Cu、Zn、Pb、Cd 的总量与其相对应的硝酸提取态含量有比较一致的空间分布规律(图 1.1)。重金属的总量和硝酸提取态重金属均受 6 号、7 号、8 号冶炼厂的显著影响。其中 Cu 和 Cd 分布特征最为相似,以 6 号、7 号、8 号冶炼厂附近含量最高,然后向外围递减。而总 Zn 和硝酸提取态 Zn 有 4 个高含量的区域,其中两个面积最大的污染区受 3 号到 8 号冶炼厂影响。与土壤总 Zn 相似,土壤总 Pb 也具有 4 个高含量的区域,但其斑块相对要小。硝酸提取态 Pb 两个高含量的区域受 3 号、4 号以及 6 号、7 号、8 号冶炼厂影响显著。与土壤性质空间分布比较来看,在土壤 pH 和土壤有机质水平高的地点,重金属的总量及其硝酸提取态含量也相对较高,呈现出相似的分布规律。其原因是在高的土壤 pH 以及土壤有机质的情况下,土壤对重金属的吸附容量升高,而高的土壤 pH 又减少了土壤重金属的移动性,故具有较高的土壤硝酸提取态重金属含量。

从图 1.1 土壤重金属总量以及可提取态重金属含量空间分布可以看出, CaCl₂ 提取态 Cu 和硝酸提取态 Cu 具有较一致的空间分布规律,6 号、7 号、8 号冶炼厂附近含量最高。然而,对于 CaCl₂ 提取态 Zn、Pb、Cd 则与其总量和硝酸提取态的空间对应关系较差。在调查区东部边缘其土壤 pH 较低, CaCl₂ 提取态 Zn 具有较高浓度并有向西递减的趋势,而在西南部具有较高的土壤 pH 和土壤有机质, CaCl₂ 提取态 Zn 具有较低浓度。CaCl₂ 提取态 Zn 受土壤 pH 影响明显,同时还发现部分地区 CaCl₂ 提取态 Zn 与无定型氧化 Fe 具有相似的分布规律。CaCl₂ 提取态 Pb 和 Cd 的分布较为相近,均在几个冶炼厂附近具有高的浓度,因此需引起重视。

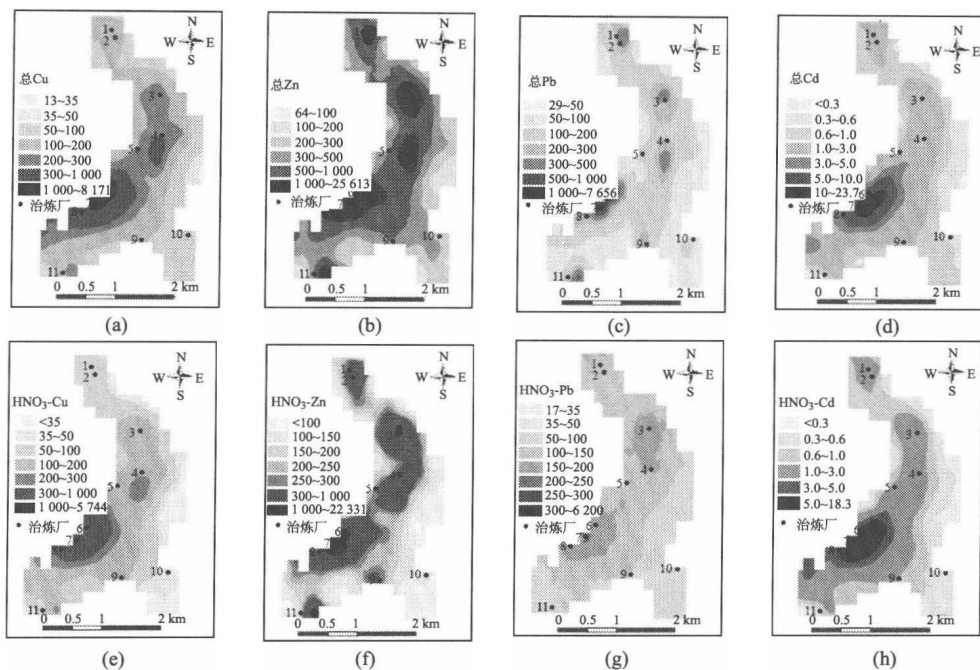
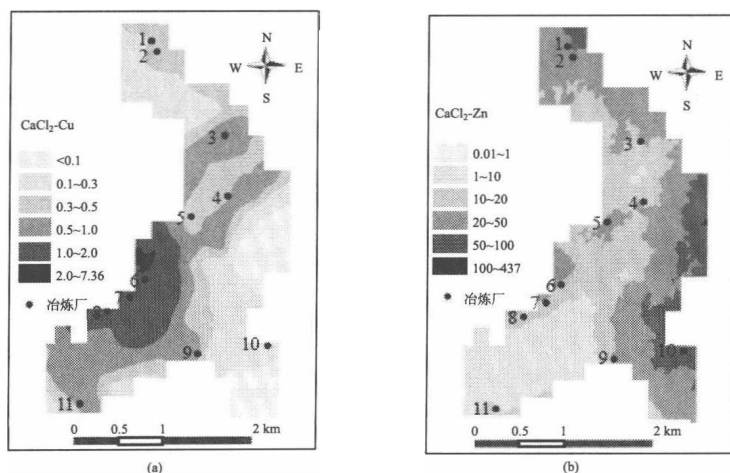


图 1.1 冶炼厂周边城郊农田土壤重金属总量和硝酸提取态重金属的空间分布 (mg/kg)

调查区土壤 CaCl_2 提取态重金属空间分布如图 1.2 所示。该地区农田土壤重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 污染较为严重，远远超过土壤环境质量标准二级标准。 CaCl_2 提取态重金属可以反映重金属生物有效性，其中 CaCl_2 提取态 Cd 具有较高浓度，原因在于其易移动且易被植物吸收，需要特别引起关注。



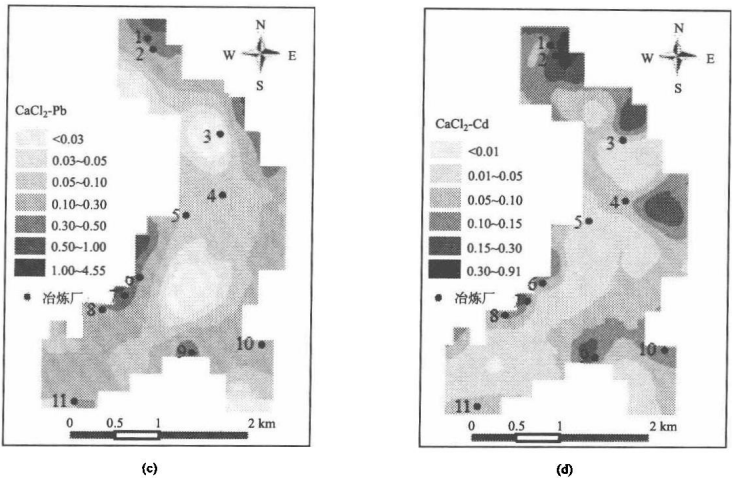


图 1.2 冶炼厂周边城郊农田土壤 CaCl_2 提取态重金属的空间变异 (mg/kg)

1.2.2 废旧电子垃圾拆解场地周边城郊农田土壤重金属污染特征

1. 土壤主要污染物含量的统计特征值

长江三角洲典型城郊电子垃圾污染地区农田土壤重金属含量的统计结果如表 1.3 所示。从表 1.3 偏度系数可知，土壤中 Ni 服从正态分布，Cu、Cr 和 Hg 经对数转化后服从正态分布，而 Zn、Pb、Cd 和 As 虽然经对数转化后仍不能呈正态分布，但偏度系数的绝对值最大仅为 1.28，可以近似做正态分布处理。

表 1.3 研究区土壤重金属含量的描述性统计

污染物	样品数 /个	最小值 /(mg/kg)	最大值 /(mg/kg)	平均值 /(mg/kg)	变异系数	偏度系数	峰度系数
Cu*	377	10.7	721.22	106.2	1.03	0.611	0.082
Zn*	377	53.5	840.23	177.4	0.54	1.02	2.32
Pb	377	4.97	145.70	45.42	0.38	1.18	4.09
Cd*	377	0.02	11.39	0.71	2.60	1.28	1.56
Ni	120	2.82	79.510	35.83	0.40	-0.23	0.25
Cr*	119	16.3	949.11	73.32	1.16	0.29	4.82
Hg*	350	0.004	7.09	0.27	2.80	-0.07	2.29
As	116	3.32	15.85	7.11	0.27	1.15	3.13

* 表示该物质含量的偏度系数和峰度系数是求对数后的结果。