

采样位置与时间选择对土壤重金属风险评估工作的影响

何昭颖^{1,2}, 哈雪姣³, 刘 静^{1,2}, 李冰茹^{1,2}, 王北洪^{1,2*}

(1. 北京农业质量标准与检测技术研究中心, 北京 100097; 2. 农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100097; 3. 北京市大兴区土肥工作站, 北京 102600)

摘 要: **目的** 建立一种具有代表性且能够综合、准确反映多种重金属元素在土壤中污染状况的样品采集方法, 为土壤重金属风险评估工作的顺利展开提供有力的保障。**方法** 模拟铜、铅 2 种元素在土壤中的迁移条件, 结合试验田铜元素、铅元素的背景值, 分别添加 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 使试验田中心污染源铜元素和铅元素的分别达到 $2.6 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ 和 $4.0 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ 。设置 3 组不同的灌溉量, 每组设 2 个平行试验, 分别于 d 7、14、31、49 进行采样, 之后利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、原子吸收分光光度计检测这 2 种重金属元素含量, 研究铜、铅在土壤中的迁移规律。**结果** 检测结果显示铜、铅 2 种元素在土壤中的横向迁移速度差异较大。铜元素横向扩散速度较快, 在 d 49 时监测位点的铜元素浓度趋于稳定, 接近最大值; 而铅元素较慢, 监测位点的铅元素浓度基本没有发生变化。**结论** 单一的取样点难以同时满足铜、铅 2 种重金属元素的风险评估工作需要, 建议对这 2 种重金属元素的取样检测工作应尽量区别开展。

关键词: 风险评估; 铜; 铅; 土壤; 横向迁移

Influence of sampling location and time selection on risk assessment of heavy metals in soil

HE Zhao-Ying^{1,2}, HA Xue-Jiao³, LIU Jing^{1,2}, LI Bing-Ru^{1,2}, WANG Bei-Hong^{1,2*}

(1. Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China; 2. Risk Assessment Lab for Agro-Products (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing 100097, China; 3. Soil and Fertilizer Extension Service Station of Daxing District, Beijing, Beijing 102600, China)

ABSTRACT: Objective To establish a kind of representative, comprehensive and accurate sampling method which can reflect the diversity of heavy metals pollution in soil and provide an effective protection for the well proceed of risk assessments of heavy metals in soil. **Methods** The migration of Cu and Pb in soil were simulated. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ were added into the testing field according to the background values of Cu and Pb, to make the concentration of Cu and Pb in the center of testing field reach $2.6 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ and $4.0 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ respectively. Three groups were set with different irrigation amounts, two parallel tests were included in each set, and the soil samples were collected at d 7, 14, 31 and 49. The content of the two heavy metals were detected by inductively coupled plasma atomic emission

基金项目: 国家农产品质量安全风险评估重大专项(GJFP20160601)、北京市农林科学院创新建设项目(KJ CX20140422)

Fund: Supported by National Agricultural Products Quality and Safety Risk Assessment of Major Projects (GJFP20160601) and Innovation Foundation of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Science (KJ CX20140422)

*通讯作者: 王北洪, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: wangbh@nrcita.org.cn

*Corresponding author: WANG Bei-Hong, Associate Researcher, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China. E-mail: wangbh@nrcita.org.cn

spectroscopy (ICP-OES) and atomic absorption spectrophotometer. **Results** The results showed that the lateral migration speed of these two elements in soil were quite different. The lateral diffusion speed of Cu was fast, but its concentration was stabilized and get close to the maximum at d 49 at monitoring sites; whereas the lateral diffusion speed of Pb was very slow, and its concentration did not change significantly at monitoring sites. **Conclusion** It is difficult to meet the risk assessment requirements of Cu and Pb with a single sampling point, so this paper recommends the sampling inspection of these two heavy metals should be carried out respectively.

KEY WORDS: risk assessment; Cu; Pb; soil; lateral migration

1 引言

近年来,随着农民对化肥、农药依赖性日渐增强,化肥、农药使用量的越来越大,因化肥、农药使用不当等原因所引起的重金属对土壤的污染问题已变得日益突出,及时准确的对土壤污染情况进行监测变得尤为重要^[1-4]。目前国内外关于重金属在土壤中的迁移规律方面已做出大量研究,提出了多种计算模型^[5-7],对于重金属在土壤中的纵向迁移规律较为成熟,而对于横向迁移规律的研究相对较少,并且由于土壤结构的复杂性,重金属在土壤中横向迁移的预测结果往往与实际数值有一定误差^[8],难以满足监测预警需要。本研究在参考前人研究的基础上,通过大田试验,主要研究了Cu、Pb 2种重金属在土壤中的横向迁移规律,希望确立更为科学合理的土壤取样方法,提高土壤污染监测的预警能力。

2 材料与方法

2.1 仪器与设备

iCAP6300 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); PinAAcle 900T 型配石墨炉及自动进样器原子吸收分光光度计(美国 PerkinElmer 公司); XS20 型电子分析天平(瑞士梅特勒公司); ETHOS A 型微波消解仪(Milestone 公司); EH20A 型电热板(北京莱伯泰科仪器股份有限公司)。

2.2 试剂

硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 分析纯, 天津光复科技发展有限公司, 纯度>99%); 硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 分析纯, 天津光复科技发展有限公司, 纯度>99%); 硝酸(BV-III级, 北京化学试剂研究所, 纯度>99.9%); 过氧化氢(优级纯, 西陇化工股份有限公司, 纯度>99.8%); 铜标准溶液(GBW 08615, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 中国计量科学研究院); 铅标准溶液(GBW 08619, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 中国计量科学研究院)。

2.3 试验设计

2.3.1 试验用地

试验共设计2元素、3水平、2平行,共12个小区,每

个小区用防水材料隔成1.5 m长,1.2 m宽,2 m深的试验田块。实验用土取自北京市农林科学院内试验田,由机械挖取拌匀后,填入实验小区,踏实,搭建挡雨棚,自然状态下晾晒15 d,定期除草,备用。经检测,实验土壤为砂壤土, $\text{pH}=8.1$, 土壤密度为 2.65 g/cm^3 , 铜元素本底值 24.2 mg/kg , 铅元素本底值为 30.0 mg/kg 。

2.3.2 试剂用量

由于本试验污染源设置于0~20 cm土层,取样主要集中在离污染源半径40 cm,深20~40 cm的圆柱土体,假设铜、铅元素能均匀扩散至该范围,依据GB 15618-1995土壤环境质量标准, pH 为8.1的二级土壤中,铜元素的浓度限量为 200 mg/kg , 铅元素的浓度限量为 350 mg/kg ,结合试验田铜元素、铅元素的背景值,每小区添加 $314.4 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2$ 或 $297.9 \text{ g Pb}(\text{NO}_3)_2$,使实验区域铜元素或铅元素的浓度高于二级土壤范围。

2.3.3 污染源处理

于每块实验小区中心点挖取半径5 cm,高20 cm土柱,加入 $314.4 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2$,或 $297.9 \text{ g Pb}(\text{NO}_3)_2$ 用适量的土柱拌匀,回填到试验田中心位置,记录所加入污染物中Cu或Pb的质量 m_c ,土柱原始质量 m_1 以及剩余土柱质量 m_2 。

$$c = \frac{m_c}{m_1 - m_2 + m_c} \quad (1)$$

利用公式(1)进行计算,得出土柱中Cu和Pb浓度分别为 $2.6 \times 10^4 \text{ mg/kg}$ 和 $4.0 \times 10^4 \text{ mg/kg}$ 。

2.3.4 小区设计及取样

根据北京市2005~2014年平均降雨量以及北京地区桃园、苹果园灌溉量,设置A(18 L)、B(25 L)、C(40 L),3个灌溉水平处理,用喷壶喷洒于试验小区中心位置,小区示意图见表1。第1次灌溉后7 d开始取样,每次取样后仍按表1每7天进行灌溉,实验共进行7次灌溉,分别于d 7、14、31、49时采集样品,样品采集距离中心点20、30、40 cm,测定其20~40 cm深度土层中铜、铅2种重金属元素浓度。

2.4 检测方法

土壤中铜元素测定采用GB/T 17138-1997;土壤中铅元素测定采用GB/T 17141-1997;土壤中水分测定采用GB/T 7172-1987。

表 1 试验小区设计及分布情况
Table 1 Design and distribution of test plots

	处理 A 灌溉 18 L 水	处理 B 灌溉 25 L 水	处理 C 灌溉 40 L 水
铜元素污染区 (2 平行)	Cu _A Cu _A	Cu _B Cu _B	Cu _C Cu _C
铅元素污染区 (2 平行)	Pb _A Pb _A	Pb _B Pb _B	Pb _C Pb _C

3 结果与分析

3.1 土壤中铜元素扩散情况

3.1.1 铜元素的横向扩散速度随土壤含水量上升而增加
如图 1~3 所示, 灌溉后 d 7, 相同采样距离下, 铜元素浓度随灌溉量的上升, 扩散量明显增加。其主要原因是因为土壤水分增加, 导致土壤表面水膜变厚, 离子、分子扩散距离变短^[9,10], 从而使得重金属元素扩散速度加快。随着时间的推移, 铜元素横向迁移速率逐渐减小, 说明不同灌溉水平在前期对铜元素水平迁移影响大, 这也符合高浓度向低浓度扩散的原理。

3.1.2 优势流在重金属元素横向迁移过程中的起重要作用
如表 2 所示, A、B、C 3 组处理之间灌溉量的差异较大, 但 B、C 处理灌溉后水分含量差距不大, 主要原因是 B、C 处理每次灌溉后, 土壤含水量已达到饱和, 其余水分主要通过下渗作用流到深层土壤。

由于铜元素的横向扩散速度随土壤含水量上升而增加, 因此 B、C 两组处理之间铜元素扩散速度应该几乎一致。但试验数据表明, 自第 1 次灌溉后 7 d, A、B、C 处理的铜元素横向扩散速度差异较大; 而 14~31 d, 各处理铜元素的水平迁移速度明显降低, B、C 处理间差异不明显。上述现象的产生主要是因为实验小区土壤翻耕踏实之后, 土壤之间仍有大量空隙, 当进行第 1 次灌溉时产生了优势流^[11]。通过 A、B、C 3 组不同处理, 以及铜元素横向扩散速度在第 1 次灌溉前后的变化, 表明优势流在重金属元素横向迁移过程中起到了重要作用。

3.1.3 在 49 d 时铜元素的横向浓度趋于稳定
铜元素横向迁移速率随时间推移逐渐下降, 当试验进行到 d 49 时, 铜元素浓度趋于稳定, 并且在 A、B、C 3 组不同灌溉水平, 不同横向距离的土壤中铜元素含量也较为接近, 达到 50 mg/kg 左右, 与实验初期设计的在 40 cm 半径内铜元素浓度达到 200 mg/kg 相差接近 4 倍, 表明铜元素除水平扩散, 也向纵向扩散到更大的范围。此时在离中心点横向距离 40 cm 土壤中的铜元素含量已趋于稳定, 可以反应当前实验土块的污染情况。

3.2 土壤中铅元素扩散情况

如图 4 所示, 铅元素横向浓度基本没有发生变化, 在

实验土壤铅元素本底值上下波动, 其主要原因是铅元素在进入土壤后很容易与土壤中的有机质发生络合, 同时由于土壤中的粘土矿物的吸附作用导致铅元素被固定在土壤中^[12,13], 很难发生横向迁移。

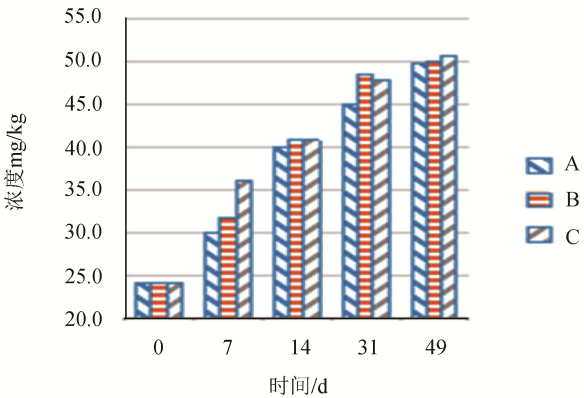


图 1 水平距离 20 cm 处铜元素浓度变化情况
Fig. 1 Changes of copper concentration in the horizontal distance of 20 cm

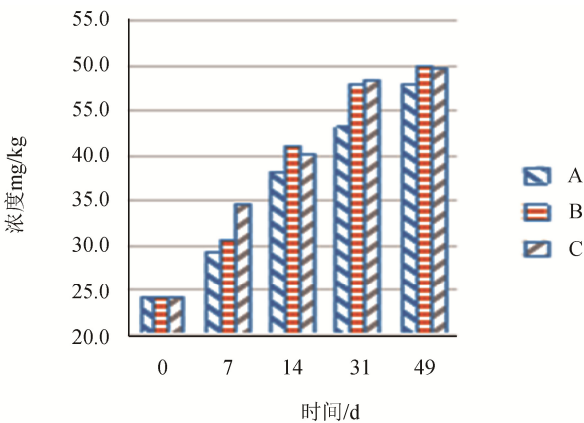


图 2 水平距离 30 cm 处铜元素浓度变化情况
Fig. 2 Changes of copper concentration in the horizontal distance of 30 cm

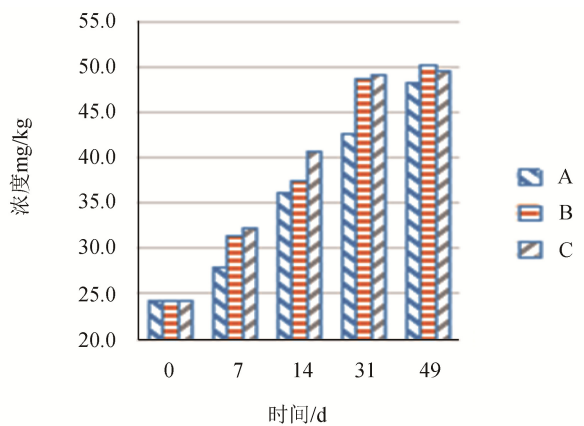


图 3 水平距离 40 cm 处铜元素浓度变化情况
Fig. 3 Changes of copper concentration in the horizontal distance of 40 cm

表 2 横向距离 20 cm 土层铜元素浓度与含水量变化情况
Table 2 Changes of copper concentration and water content in the horizontal distance of 20 cm

参数\处理	横向距离 20 cm 土层 0~7 d			横向距离 20 cm 土层 14~31 d		
	铜元素浓度变化速度 mg/(kg·d)	含水量%	相关系数 <i>r</i>	铜元素浓度变化速度 mg/(kg·d)	含水量%	相关系数 <i>r</i>
处理 A	0.84	16.0	0.79	0.29	15.7	0.97
处理 B	1.09	17.8		0.44	16.5	
处理 C	1.69	18.0		0.42	16.6	

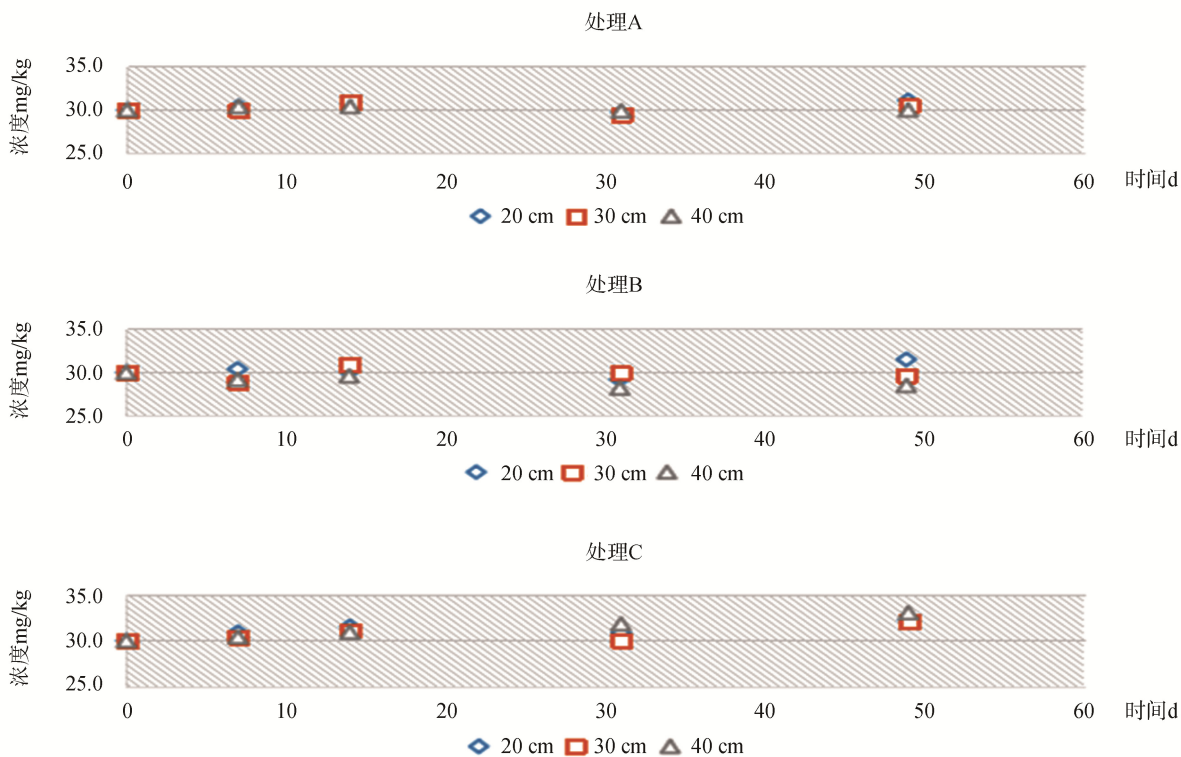


图 4 不同处理铅元素浓度随时间变化情况
Fig. 4 Changes of lead concentration with time in different treatments

如表 3 所示, 试验进行到 d 49 时, 采集中心点土壤进行测试, 发现铅元素在垂直方向上存在一定迁移, 并且在 0~40 cm 土层的纵向迁移速度, 并不随灌溉量的改变而发生明显的变化。其迁移速度主要取决于土壤对铅元素的吸附能力。

表 3 中心点铅元素在垂直方向上的变化
Table 3 Changes of lead concentration in the vertical direction

参数\处理(灌溉量)	初始浓度 (mg/kg)	0~20 cm 层 浓度(mg/kg)	20~40 cm 层 浓度(mg/kg)
处理 A(18 L)	40000	22930	5979
处理 B(25 L)	40000	22276	5870
处理 C(40 L)	40000	20366	5600

4 结 论

铜元素的横向迁移速度短时间内随土壤含水量上升而增加, 因此在监测土壤中铜元素污染风险时, 需要考虑土壤灌溉时间及含水量的差异。而铅元素由于进入土壤后, 容易被土壤固定^[12,13], 其横向迁移速度较小, 并不随土壤水分含量改变而发生明显的变化。因此在监测土壤中铅元素污染风险时, 应适当增加样品采集位点, 避免误判错判的情况发生。

本次实验中添加了大量的铜元素, 3 种不同处理分别模拟了正常降雨、桃园灌溉、苹果园灌溉情况, 土壤中铜元素的含量均在 49 d 后接近平衡。正常农业生产所可能带来的污染远小于实验施用量, 理论上能更快达到平衡。因此在监测铜元素污染情况时, 在引入外来污染物 49 d 后,

在污染点横向距离 40 cm 内取样即可满足取样要求。

本试验发现优势流对铜元素在土壤中的横向迁移起一定的促进作用, 与 Frink、Camobreco 以及章明奎等^[14-16]推测优势流对重金属元素在土壤中的纵向迁移起重要作用, 结论相似。

为了排除其他因素对重金属元素在土壤迁移的影响, 本试验仅设置了不同灌溉量作为变量, 并且把土壤看作均一介质, 没有考虑作物蒸腾作用, 根系富集等因素对重金属迁移速度的影响。但是在实际风险评估工作中, 土壤的情况更为复杂, 因此在下一步的试验中, 应该进一步增加变量因素, 以及不同的重金属元素, 以求找出能综合反映土壤真实受污染情况的采样位置, 建立更为科学的采样方法。

参考文献

- [1] 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(2): 130-134.
- Chen HM, Zheng CR, Tu C, *et al.* Current situation and control strategies of heavy metal pollution in soil of China [J]. J Human Environ, 1999, 28(2): 130-134.
- [2] 钱龙霞, 张晓岚, 刘明国, 等. 关于重大环境污染事件风险管理的讨论[J]. 广州环境科学, 2008, (3): 21-24.
- Qian LX, Zhang XL, Liu MG, *et al.* Discussion on the risk management of major environmental pollution events [J]. Guangzhou Environ Sci, 2008, (3): 21-24.
- [3] 王静, 张杨珠. 土壤中重金属的形态区分法与环境风险评价方法研究进展[J]. 湖南农业科学, 2010, (1): 46-48.
- Wang J, Zhang Y. Research progress on speciation and environmental risk assessment of heavy metals in soils [J]. Hunan Agric Sci, 2010, (1): 46-48.
- [4] 王彬武, 孙丹峰. 区域土壤重金属风险综合管理框架研究[J]. 中国农业大学学报, 2016, 21(4): 65-76.
- Wang BW, Sun DF. Study on the framework of comprehensive risk management of soil heavy metals in the regional soil [J]. J China Agric Univ, 2016, 21(4): 65-76.
- [5] 李广辉, 魏世强. 土壤溶质运移特性研究进展[J]. 土壤通报, 2003, 34(6): 576-580.
- Li GH, Wei SQ. Research progress on soil solute transport characteristics [J]. Soil Bull, 2003, 34(6): 576-580.
- [6] 李韵珠, 李保国. 土壤溶质运转[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- Li YZ, Li BG. Soil solute transport [M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [7] 许燕. 基于扩散模型的重金属污染问题的研究[J]. 计算机光盘软件与应用, 2013, (15): 23-24.
- Xu Y. Study on the heavy metal pollution based on diffusion model [J]. Computer CD Software Appl, 2013, (15): 23-24.
- [8] 丁武泉, 李航. 土壤中离子扩散研究进展[J]. 土壤通报, 2009, (6): 1467-1472.
- Ding WQ, Li H. Progress of research on ion diffusion in soil [J]. Soil Bull, 2009, (6): 1467-1472.
- [9] 徐明岗, 张一平, 王锐群. 土壤磷扩散规律及其能量特征的研究—I. 水分、质地、温度及其相互作用对磷扩散的影响[J]. 土壤学报, 1996(2): 148-157.
- Xu MG, Zhang YP, Wang RQ. Study on the law of soil phosphorus diffusion and its energy characteristics -- Part I: effects of moisture, texture, temperature and its interaction on the diffusion of phosphorus [J]. J Soil Sci, 1996 (2): 148-157.
- [10] 徐明岗, 张一平, 孙本华. 土壤磷扩散规律及其能量特征的研究III. 土壤磷扩散的动力学及能量特征[J]. 土壤学报, 1998, (2): 202-209.
- Xu MG, Zhang YP, Sun BH. Study on the law of soil phosphorus diffusion and its energy characteristics III. The Dynamics and energy characteristics of soil phosphorus diffusion [J]. J Soil Sci, 1998, (2): 202-209.
- [11] Brusseau ML, Rao PSC. Modeling solute transport in structured soils: a review [J]. Geoderma, 1990, 46(1-3): 169-192.
- [12] 杨崇洁. 几种金属元素进入土壤后的迁移转化规律及吸附机理的研究[J]. 环境科学, 1989, (3): 2-8.
- Yang CJ. Study on the law of migration and transformation of several metal elements into the soil and its adsorption mechanism [J]. Environ Sci, 1989, (3): 2-8.
- [13] 张学询. 天津污灌区土壤、作物重金属污染状况的研究[J]. 中国环境科学, 1988, 8(2): 20-24.
- Zhang XX. Research on heavy metal pollution of soil and crop in Tianjin sewage irrigation area [J]. China Environ Sci, 1988, 8 (2): 20-24.
- [14] Frink CR, Sawhney BL. Leaching of metals and nitrate from composted sewage sludge [J]. Bull (Connect Agric Exp Stat) (USA), 1994: 1-25.
- [15] Camobreco VJ, Richards BK, Steenhuis TS, *et al.* Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns [J]. Soil Sci, 1996, 161(11): 740-750.
- [16] 章明奎. 污染土壤中重金属的优势流迁移[J]. 环境科学学报, 2005, 25(2): 192-197.
- Zhang MK. Preferential transfer of the heavy metals in the polluted soils [J]. J Environ Sci, 2005, 25(2): 192-197.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



何昭颖, 研究实习员, 主要研究方向农产品质量安全。
E-mail: hezy@brcast.org.cn



王北洪, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。
E-mail: wangbh@nercita.org.cn