

土壤消解方法研究及对上海浦东 环境汞背景值初步调查

丁振华 王文华

(上海交通大学环境科学与工程学院 上海 200240)

摘 要 利用欧洲标准样作控制, 对比研究了土壤总 Hg 测定的 3 种消解方法, 并对浦东垃圾焚烧发电厂周围土壤总 Hg 的背景值进行了初步研究, 结果发现浦东土壤 Hg 背景值达到 192.68 ng/g, 明显高于其它城市, 这与上海的工业历史、农业施肥习惯有关, 值得注意的是浦东地区土壤中的气态 Hg (一个样品除外) 含量都很高。

关键词 消解; Hg; 土壤; 上海; 背景值

中图分类号 S151.9⁺ 5; X820.1

汞的应用历史悠久, 大量用在工农业生产、冶金、化工、制药等方面, 目前 Hg 的人为释放总量已超过其自然通量^[1], 20 世纪 50 年代日本因环境 Hg 污染而爆发了震惊世界的水俣病事件, Hg 对人类和高等生物具有极大危害性, 低分子量的有机 Hg 能引起神经系统的严重缺陷, 表现出强烈的致畸、致癌和致突变活性^[2]。Hg 是国家环保局和 USEPA 的重点监控元素之一, 对环境及人体健康极具危害。

1 区域环境概况及样品

浦东新区是上海最年轻和最有活力的区域, 上海第一座垃圾焚烧发电厂就在浦东, 并于 2001 年 12 月投入使用。由于垃圾分类实行时间短, 分类不彻底, 一些含 Hg 废物可能进入垃圾焚烧厂, 对周边地区造成一定程度的 Hg 污染。为了认识垃圾焚烧的影响, 对浦东垃圾焚烧厂周围土壤和水体中 Hg 背景值进行了初步调查, 由于浦东的开发较晚, 工业历史短, 人为影响低, 它们基本上可以代表本地区 Hg 的环境背景值。

以浦东垃圾发电厂为中心, 尽可能均匀采集土壤和地表水样品, 采样容器用强酸浸泡 24 h 后清洗, 低温烘干, 采样地点和样品特征见表 1, 在焚烧炉运行约 1 周之际采样。样品采集后, 土壤样品在阴凉处风干, 研磨后过 200 目筛, 装袋保存并测定。回实验室后立即测定水样 pH 值, 酸化保存并尽快

测定水样 Hg 含量。

表 1 浦东环境样品的采样位置和特征
Table 1 Characteristics of soil samples gathered from Pudong, Shanghai

样号	采样位置	特征
S1	垃圾发电厂内表层土	表土
S2	垃圾发电厂外西 200m 草地表层	表土
S3	垃圾发电厂西 300m	表土
S4	垃圾发电厂南 300m 菜地	表土
S5	垃圾发电厂东南 350m 农宅旁	表土
S6	垃圾发电厂东 300m 大棚内	表土
S7	垃圾发电厂东 300m 卷心菜地	表土
S8	垃圾发电厂东 500m 大寨河桥边菜地	表土
W1	垃圾发电厂北 250m	水样
W2	垃圾发电厂西 250m	水样
W3	垃圾发电厂南小河 250m	水样
W4	垃圾发电厂东 500m 大寨河桥	水样

2 测定方法

测定土壤中 Hg 时使用的消解方法有湿法和干法两种^[3]。湿法是应用最广泛的方法, 其中又可分为多种方法, 但不同的消解方法对样品的消解程度不完全一致, 进而影响最后的测定值。为了了解何种方法最适合土壤中总 Hg 的测定, 对比研究了几种常见消解方法: (1) 王水水浴加热消解法^[4]; (2) 浓硝酸、浓硫酸及高锰酸钾水浴加热预消解法^[3, 5]; (3) 硫酸(1:1)与高锰酸钾水浴加热消解法^[6, 7]。并

对上海浦东环境 Hg 背景值进行了初步研究。

2.1 消解方法比较

本文利用上述 3 种消解方法对同一土壤样品 (S4) 进行测定, 每种消解方法进行 5 个平行样本测定, 每种方法同时测定标准样和空白。标准样是由德国海德堡大学 Muller 教授提供的标准煤样, 其中 Hg 含量为 290 ng/g, 标准偏差为 15.254, 变异系数为 5.26 %。3 种消解方法具体如下:

方法 1: 称取 1 克样品放入 50 ml 烧杯中, 分别加入 2 ml 浓硝酸及 6 ml 浓盐酸, 加盖表面皿, 将烧杯放于电热炉上使之微沸 45 min, 冷却后转移至 50 ml 容量瓶中定容。取 5 ml 放入圆形反应瓶中, 迅速加入 1 ml 10 % 氯化亚锡测定。

方法 2: 称取 1 g 样品放入 50 ml 烧杯中, 分别加入 3 ml 浓硫酸、3 ml 浓硝酸及 2 ml 5 % 高锰酸钾溶液, 加盖表面皿, 放于水浴加热 30 min, 如高锰酸钾褪色则补充滴加, 冷却后滴加 20 % 盐酸羟胺至高锰酸钾褪色, 移至 50 ml 容量瓶中定容。取 5 ml 溶液在圆形反应瓶中, 加入 1 ml 10 % 氯化亚锡, 测定。

方法 3: 称取 1 克样品放入 50 ml 烧杯, 加入去离子水 15 ml, 然后加入 7 ml 硫酸 (1:1), 10 ml 5 % 高锰酸钾, 加盖表面皿, 水浴加热 (80) 1 h, 如高锰酸钾褪色应补充滴加, 冷却后滴加 20 % 盐酸羟胺至高锰酸钾褪色, 移至 50 ml 容量瓶中定容。取 5 ml 溶液在圆形反应瓶中, 加入 1 ml 10 % 氯化亚锡, 测定。

测定结果见表 2, 方法 1、方法 2 测得标准样的 Hg 含量与实际值很接近, 方法 3 的测定值偏低, 可能是因为: (1) 标准样含有大量的还原性物质, 容易使 Hg 被还原逸出; (2) 所用试剂氧化能力不足。综合考虑, 本文利用方法 2 对浦东的表层土壤进行测定。

表 2 3 种不同消解方法对同一土壤样品的测定结果 (ng/g)

Table 2 Results of the soil digestion with three different methods

	方法 1	方法 2	方法 3
范围	14.69~32.37	38.46~62.08	29.52~41.12
均值	24.79	49.81	34.18
标准样	260.6	286.3	未检出
标准偏差	6.7764	8.8334	4.8369
变异系数	27.35%	17.73%	14.15%

2.2 气态 Hg 和水样 Hg 的测定

气态 Hg 的测定: 准确称取 10.0 g 样于 250 ml 烧杯中, 于烘箱中 180 干燥 48 h 后, 取出冷却后测总 Hg, 方法与前同, 前面所测得总 Hg 与其差值即为气态 Hg 含量。气态 Hg 的化学活性较强易于对环境造成二次污染^[8]。

水样 Hg 的测定: 分别取出 30 ml 水样于烧杯中, 依次加入浓硫酸 2 ml, 5 % 高锰酸钾溶液 4 ml, 于 80 水浴中加热 30 min, 在加热过程中, 若溶液红色消失, 应继续加高锰酸钾溶液, 然后放置冷却, 滴加 20 % 盐酸羟胺溶液还原过量的高锰酸钾, 移至 50 ml 容量瓶, 定容, 测定。同时作空白试验, 然后计算水样 Hg 含量。

3 结果与讨论

测定土壤中总 Hg 与气态 Hg 含量, 地表水样中 Hg 含量见表 3。由表 3 可以看出, 样品中总 Hg 含量为 49.81 ~ 360.15 ng/g, 平均值为 192.68 ng/g; 气态 Hg 含量为 5.33 ~ 282.28 ng/g, 平均值为 111.30 ng/g。两个 Hg 含量最高的样品距垃圾焚烧炉也都比较近, 同时这些土壤样品中的气态 Hg 含量 (S4 除外) 都比较高, 而目前对土壤中气态 Hg 的环境毒性还不清楚。值得重视的是样品 S6 与 S7 采自同一

表 3 垃圾焚烧场周边土壤 Hg 分布 (ng/g, 风干基)

Table 3 Mercury content in topsoil and groundwater in the neighborhood of the garbage incinerator

样品	总浓度	气态 Hg 浓度	气态 Hg 与总 Hg 浓度比值	样号	浓度 (ng/ml)
s1	259.37	238.76	0.92	W1	0.19
s2	360.15	282.28	0.78	W2	0.10
s3	189.23	55.22	0.29	W3	未检出
S4	49.81	5.33	0.11	W4	0.29
s5	147.44	64.63	0.44	W5 (自来水)	0.19
s6	169.08	52.18	0.32		
s7	180.09	96.28	0.53		
s8	186.28	95.75	0.51		
均值	192.68	111.30	0.49		

地点, S6 采自蔬菜大棚内而 S7 采自棚外, 它们的总 Hg 含量比较接近 (169.08 ng/g 和 180.09 ng/g), 但其中气态 Hg 的差别很大 (52.18 ng/g 和 96.28 ng/g), 这与 Hg 的光化学反应条件有关, 并可能加剧农作物对 Hg 的吸收。

垃圾焚烧场周围没有大的工业污染源, 所测得的水样 Hg 含量较低, 基本与日用自来水中 Hg 浓度相同。

Hg 在进入土壤后, 主要集中于表层 0~10 cm, 愈往下层愈少, 大部分分布在 40 cm 以上, 这样就有可能被植物根系所吸收, 进入食物链, 对人及动物产生危害^[9]。发达地区土壤中 Hg 含量明显偏高, 如北京地区土壤为 81 ng/g, 南京地区为 120 ng/g, 广州高达 156 ng/g, 全国 11 种土壤的平均值为 71 ng/g^[10]。从目前的情况看上海浦东地区土壤中的 Hg 最高达到 192.68 ng/g, 亦即本地区土壤中 Hg 的背景值较高。造成这种情况的原因主要有: 虽然垃圾焚烧场周围地区工业历史较短, 但整个上海地区工业历史长, 土壤中沉积了部分 Hg; 周围农民在农业生产中普遍使用农家肥和河肥, 煤灰和柴灰是农家肥的重要组成部分, 都含有一定量的 Hg; 而河肥主要就是河流底部的淤泥 (沉积物), 特别是近年来城市污泥在农业中的应用和污水灌溉更使土壤中的重金属快速累积, 造成土壤质量的退化^[11, 12]。

4 结论

通过上述研究可以得出如下几点认识:

(1) 利用浓硝酸、浓硫酸与高锰酸钾的消解方法进行土壤总 Hg 的测定是适宜的。

(2) 浦东土壤 Hg 背景值达到 192.68 ng/g, 明显高于其它城市, 这与上海的工业历史、农业生产习惯有关。值得重视的是浦东地区土壤中的气态 Hg 很高, 而目前对土壤中气态 Hg 的环境毒性还不清楚。

参考文献

- 1 Scheuhammer AM, Acidification-related changes in the biogeochemistry and ecotoxicology of mercury, cadmium, lead and aluminum: overviews. *Eviron. Pollut.*, 1991, 71: 87 ~ 90
- 2 Wheatly B, Wheatley MA. Methylmercury and the health of indigenous peoples: a risk management challenge for physical and social sciences and for public health policy. *The science of the Total Environment*, 2000, 259: 23 ~ 29
- 3 国家环境保护局. 环境监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- 4 钱建平, 张力, 刘辉利等. 桂林市及近郊土壤汞的分布和污染研究. *地球化学*, 2000, 19(1): 94 ~ 99
- 5 陈剑侠, 柯毅龙. 冷原子吸收法测定土壤中总汞. *光谱实验室*, 1997, 14 (4): 20 ~ 23
- 6 王国朝, 王鲁海, 周春华等. 底质中汞快速消解方法. *中国环境监测*, 1994, 10(4): 10 ~ 11
- 7 马永华, 周淑芹, 廖辉. 土壤汞测定干扰因素的控制方法. *现代化农业*, 1997, (5): 9 ~ 10
- 8 Lechler PJ, Miller JR, Hsu LC, Desilets MO. Mercury mobility at the Carson River Superfund Site, west-central Nevada, USA: interpretation of mercury speciation data in mill tailings, soils, and sediments. *J. Geochemical Exploration*, 1997, 58: 259 ~ 267
- 9 刘永懋, 翟阳平. 灌溉用水中总汞和甲基汞基准研究. *东北水利水电*, 1997, (5): 3 ~ 8
- 10 夏增禄, 穆从如, 李森照等. 我国若干土壤类型剖面中汞的自然含量及其分异的初步研究. *科学通报*, 1984, 29(10): 620 ~ 622
- 11 曹慧, 杨浩, 赵其国. 长江三角洲地区土壤质量退化的类型、驱动力与对策. *中国人口、资源与环境*, 2001, 11: 47 ~ 48
- 12 张乃明, 陈建军, 常晓冰. 污灌区土壤重金属累积影响因素研究. *土壤*, 2002, 34 (2): 90~93

SOIL DIGESTION METHODS AND BACKGROUND VALUES OF MERCURY IN ENVIRONMENT OF PUDONG, SHANGHAI

DING Zhen-hua WANG Wen-hua

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract With the European standard samples as benchmark, three soil digestion methods for measuring total

(下转第 80 页)

about soil fertility of the cultivated land obtained from field-survey and lab analysis, and with the aid of the techniques of GIS and SPSS as well as various mathematical models, the assessment was carried out automatically and quantitatively. The distribution characteristics, present land use, existing problems and countermeasures for cultivated land of different fertility grade were also discussed in this paper, in the hope that the results of the study may serve as scientific basis for efficient and sustainable use of the cultivated land in Qingzhou.

Keywords Fertility of cultivated land, Assessment, Distribution characteristics, Countermeasures, Qingzhou

(上接第 64 页)

SPATIAL VARIABILITY OF EXCHANGEABLE MANGANESE CONTENT IN CULTIVATED SOILS OF SHENYANG SUBURBS

JIANG Yong¹ ZHANG Yu-ge² LIANG Wen-ju¹ WEN Da-zhong¹

(1 Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016 ;

2 Shenyang Agro-technique Extension and Service Center, Shenyang 110034)

Abstract The spatial variability of exchangeable manganese content in cultivated soils was investigated based on 1994 samples gathered from the 0~20cm surface horizon of farmland in Shenyang suburbs, Liaoning, China, and a spatial exchangeable manganese content distribution map was plotted by making use of the method of geostatistics in combination with the geographic information system. Results show that contents of exchangeable manganese fitted normal distribution, and its semivariogram a spherical model. The spatial dependence of exchangeable manganese content was moderate ranging around 12.42km with a fractal dimension D being 1.69. Random factors contributed to 36.6% of the spatial variability, while structural factors did 63.4%. The spatial heterogeneity of exchangeable manganese, showed by a Kriging interpolated map, was fundamentally influenced by structural factors such as parent materials and soil types.

Key words Exchangeable manganese, Soil, Spatial variability, Geostatistics, GIS

(上接第 67 页)

mercury in topsoil were compared and studied. They are: (1) concentrate HNO₃ and concentrate HCl (1:3), and (2) concentrate HNO₃, concentrate H₂SO₄, and KMnO₄, (3) H₂SO₄ (1:1) and KMnO₄. They are all applicable. The soil in the surroundings of the garbage-fueled power plant was investigated for mercury background value in the top soil. Results show that it reached 192.68 ng/g, in Pudong, significantly higher than that in any other cities, which may be related with the histories of the local industry and the fertilization in agriculture. What should be noted is that the content of gaseous mercury in the soil was also very high ranging from 10.69 % ~ 92.06 %, with a mean value of 48.73 %.

Key words Digestion, Mercury, Topsoil, Shanghai, Baseline