

城市土壤污染的磁学监测研究^①

李晓庆^{1,2}, 胡雪峰^{1,2}, 孙为民², 张甘霖¹

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室 (中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008;

2 上海大学环境科学与工程系, 上海 200072)

摘要: 对上海市典型工业区 (宝山区淞南镇) 与农业区 (宝山区罗泾镇) 土壤磁性特征和重金属含量进行研究, 结果表明: 工业区土壤磁化率 (χ_{ir}) 平均为 $271 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 最高达 $1660 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 频率磁化率 (χ_{fd}) 平均 $< 2\%$; 农业区土壤 χ_{ir} 平均为 $32.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, 变化范围为: $(15 \sim 58.6) \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。工业区土壤磁性异常增值, 与工业活动与交通运输中含 Fe 磁性颗粒的排放有关; 工业区土壤 χ_{ir} 与土壤 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Mn、Fe 的含量存在极显著正相关性, 表明土壤磁性可作为监测城市/工业土壤污染的有效手段。农业区土壤 χ_{ir} 接近土壤背景值, 与土壤重金属的相关性不显著。

关键词: 城市土壤; 磁化率; 重金属

中图分类号: X53

在过去 20 多年里, 环境磁学的理论与方法被逐步用于古气候与古环境变化、土壤发生过程、河流沉积物来源, 以及流域侵蚀历史等领域的研究^[1]。如今, 国内外专家学者更加注重环境磁学在环境污染研究中的应用。一些研究表明在城市中心和工业周围地区土壤磁化率与重金属存在密切的关系。例如, Thompson 和 Oldfield^[2] 研究指出靠近城市和工业中心地区的土壤磁化率要高于其他地区。Beckwith^[3] 研究表明城市地区和高速公路附近的土壤中, 磁化率与 Fe、Pb、Zn、Cu 含量存在线性关系。Strzyszez^[4] 和 Heller 等^[5] 研究了波兰不同地区土壤磁化率的分布, 结果表明土壤磁化率的分布方式与地区性大气尘降有关, 说明磁性测量能被用于监测不同地区土壤重金属的状况。Bityukova^[6] 的研究表明, 受钢铁工业与交通污染的土壤, 其磁化率与重金属 Cr、Pb、Zn、Cu 存在极显著的相关性。Hay 等^[7] 指出在英国, 表层土壤磁化率可用来指示污染土壤的空间分布, 并提出污染土壤的磁化率标准是 $\chi_{ir} > 38 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 和频磁化率 (χ_{fd}) $< 3\%$ 。最近, Lecoanet 等^[8] 的研究又认为, 利用磁学方法研究受钢铁工业污染的土壤, 不仅能够反映亚铁磁性矿物的含量, 而且还可以反映其粒径大小, 以此鉴别磁性颗粒的污染成因或成土作用成因。

由于磁性监测简便、快速、灵敏度高, 不易损坏样品, 它为城市地表污染研究提供了一项非常实用有效的方法, 因此有关磁学方法在土壤污染研究中的应用正成为当前环境磁学研究的一个热点。本文以上海市宝山区工业区 (淞南镇) 和农业区 (罗泾镇) 为研究对象, 对其土壤磁化率与重金属含量进行比较研究, 探讨磁学手段用于城市土壤污染监测的可行性。

1 材料与方法

1.1 研究区简介

上海市位于长江三角洲冲积平原, 其陆域多由长江为主的河流所带的泥沙, 在江流海潮共同的作用下, 不断淤积而成。宝山区位于上海市的北部, 北濒长江, 东临黄浦江, 西北与江苏省太仓市为邻, 面积约 415.85 km^2 , 总人口 82.96 万, 人口密度为 1998 人/ km^2 。宝山区既是上海的重要工业基地, 又是主要蔬菜基地。

淞南镇 (以 SN 标记) 位于宝山区东南部, 面积 13.65 km^2 , 总人口为 58527 人。该镇地处吴淞工业区的南部, 是上海市老工业基地, 也是宝山区的污染大户, 现有上海第一钢铁厂、上海铁合金厂、上海吴淞煤气厂、吴淞化工厂、水泥厂、金属冶炼

①基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (40235054) 和面上项目 (40101013), 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室基金项目、上海市高等学校青年科学基金项目联合资助。

作者简介: 李晓庆 (1977—), 女, 内蒙古包头市人, 工学硕士, 主要从事土壤环境污染的研究。E-mail: lixiaqing021128@126.com

厂等 10 家大中型企业。

罗泾镇（以 LJ 标记）位于宝山区的西北部，面积 30.54 km²，总人口为 21365 人。该镇西北与江苏省为邻，北濒长江，以农业生产为主，受工业化和城市化的影响较小，是宝山区的重要蔬菜基地。

1.2 样品采集

根据空间分布的均匀性和典型性，分别在淞南

镇（SN）、罗泾镇（LJ）选取 17 和 10 个样点（图 1）。淞南镇（工业区）采样，按 0~5、5~10、10~20、20~30 cm 层次采集；罗泾镇（农业区）按 0~10、10~20、20~30 cm 层次采集。样品去除石块和植物的根、叶等，放在通风处自然风干。土壤风干后磨碎，过 10 目的尼龙筛保存备用；用四分法取部分土样进一步研磨，使其完全通过 100 目筛，供重金属全量分析用。

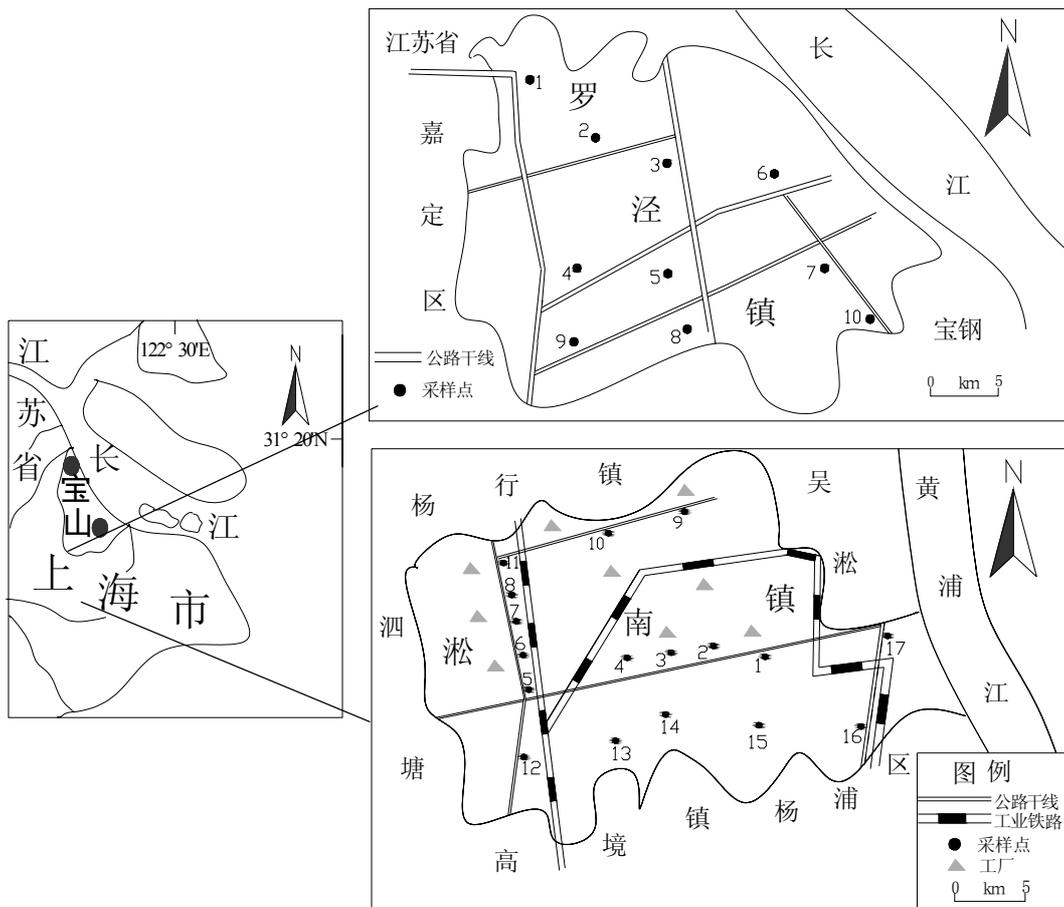


图 1 上海市宝山区工业区（淞南镇）和农业区（罗泾镇）样点分布图

Fig. 1 Spatial distribution of soil sampling sites in Songnan and Luoqing Towns of Baoshan District, Shanghai

1.3 分析测定方法

(1) 土壤重金属全量测定^[9]：称取通过 100 目筛的土壤样品 0.2 g 左右（精确到 0.0001 g），用氢氟酸-高氯酸消化，在 50 ml 容量瓶中定容，成为重金属总量的待测液。样品待测液中的 Pb、Cd 采用石墨炉原子吸收分光光度法测定，其他重金属元素用火焰原子吸收分光光度法测定。为确保测定结果数

据的准确性，测定过程中每隔 5~6 个试样插入一次监控标样（标样编号：ESS-1，中国环境监测总站制）。在全过程中各监控标样测定结果的总标准偏差 < 4.6%。

(2) 土壤磁化率测定^[10]：称取 10 g 左右自然风干且通过 10 目塑料筛的土壤样品，置于 10 ml 的圆柱状聚乙烯样品盒中，采用英国 Bartington MS-2 型

双频磁化率仪测定低频(0.47 kHz)和低频(4.7 kHz)磁化率。频率磁化率的计算式为： $\chi_{fd}\% = (\chi_{lf} - \chi_{hf}) \times 100 / \chi_{lf}$ 。式中 χ_{lf} 为低频磁化率， χ_{hf} 为高频磁化率，磁化率的测量相对误差 $< 0.3\%$ 。

(3) 土壤基本性质测定^[9]：土壤 pH 值测定采用水浸提法（土液比 1:2.5），有机质含量测定采用重铬酸钾-硫酸亚铁消化法。

1.4 评价标准与评价方法

1.4.1 评价标准 采用《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)^[11]。

1.4.2 评价方法 采用单因子指数评价法和内梅罗指数综合评价法^[12]对研究区域土壤进行现状评价。

(1) 单因子指数评价法：计算公式为： $P_i = C_i/S_i$ ，式中： P_i 为第 i 种污染物的污染指数； C_i 为第 i 种污染物的实测值； S_i 为第 i 种污染物评价标准值。

(2) 内梅罗指数综合评价法：计算公式为： $P_{j\text{综合}} = [(P_{ij\text{max}}^2 + P_{ij\text{ave}}^2)/2]^{1/2}$ 。式中： $P_{j\text{综合}}$ 为第 j 个监测点

的质量综合指数； $P_{ij\text{max}}$ 为第 j 个监测点 i 污染物所有单项污染指数中的最大值； $P_{ij\text{ave}}$ 为第 j 个监测点 i 污染物所有单项污染指数的平均值。

当 $P_{j\text{综合}} > 3$ 时，表示土壤受到重度污染； $2 < P_{j\text{综合}} \leq 3$ ，表示土壤受到中度污染； $1 < P_{j\text{综合}} \leq 2$ ，表示土壤受到轻度污染； $0.7 < P_{j\text{综合}} \leq 1$ ，表示警戒值； $P_{j\text{综合}} < 0.7$ ，表示土壤清洁。 $P_{j\text{综合}}$ 值越大土壤污染程度越重。

2 结果与讨论

2.1 土壤磁学特征

土壤磁化率是土壤在外磁场中受感应产生的磁化强度与外加磁场强度的比值，是环境磁学的常用参数。磁化率能够反映土壤中铁磁性矿物（主要为磁铁矿、磁赤铁矿）的含量。本研究测量了土壤样品的低频磁化率、高频磁化率和频率磁化率，统计结果见表 1。

表 1 工业区 (SN) 与农业区 (LJ) 土壤磁化率

Table 1 Magnetic susceptibility of the soils in the industrial and agricultural areas of Baoshan District, Shanghai

功能区	χ_{lf} ($10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$)				χ_{fd} (%)			
	最大值	最小值	平均值	标准偏差	最大值	最小值	平均值	标准偏差
工业区 (n=68)	1660	11.9	271	433	5.8	0.1	1.6	0.66
农业区 (n=30)	58.6	15	32.5	11.7	5.6	0.3	2.1	1.6

注：n 代表样品数。

由表 1 可见，工业区土壤 χ_{lf} 远远大于农业区土壤 χ_{lf} ，而 χ_{fd} 的平均值小于农业区土壤，反映了工业污染土壤的磁性增强且磁性颗粒较粗。这与旺罗等^[13]研究的结果一致。工业区土壤 χ_{lf} 的最大值出现在海光金属冶炼厂附近表层土壤中 (SN-10, 见表 2)， χ_{lf} 高达 $1660 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。在钢铁厂附近和立交桥下的表层土壤中磁化率也很高， $\chi_{lf} > 600 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ (SN-3, SN-16, 见表 2)。工业区土壤 χ_{lf} 的异常增值与这里的各种工业生产有密切的关系。例如，在工业生产过程中产生的冶金尘粒、燃料飞灰、水泥尘粒等，都含有强磁性物质，可使土壤磁化率出现异常。

χ_{fd} 可反映磁性矿物的粒径大小，表明超顺磁颗粒 (SP, $d < 0.03 \mu\text{m}$) 的相对含量，因此它能够鉴别土壤颗粒物的不同来源。一些研究表明人类活动释放出来的磁性颗粒粒径主要在单畴 (SD, $d = 0.03 \sim 0.10 \mu\text{m}$) 和多畴 (MD, $d \geq 1-2 \mu\text{m}$) 范围内^[7]。SD 和 MD 存在相似的 χ_{fd} ，它们共同的特征是 $\chi_{fd} < 2\%$ ^[14]。但成土作用产生的次生铁磁性矿物主要为

SP 与 SD^[15]。本研究表明，工业区大部分土壤的 χ_{fd} 均值均 $< 2\%$ ，尤其在钢铁厂和冶炼厂附近的表层土壤中， $\chi_{fd} < 1\%$ (表 2)，说明工业区土壤中的磁性颗粒多为 MD，而 SP 很少。同时也说明了工业区土壤磁性颗粒物主要来源于人为活动，而非成土作用。

2.2 土壤重金属含量

本研究还对工业区和农业区土壤重金属元素 (Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Mn、Fe) 的含量进行了分析，并采用单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法对土壤环境质量进行评价，结果见表 3 和表 4。工业区土壤 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr 的平均含量分别是上海市土壤背景值和国家背景值的 2.0、3.7、3.5、10.4、3.1 倍和 1.4、2.8、2.1、18.1、2.6 倍；农业区土壤 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr 的平均含量分别是上海市土壤背景值和国家背景值的 2.0、2.4、0.3、12.1、1.6 倍和 1.3、1.8、0.2、8.1、1.3 倍。由内梅罗综合污染指数计算表明，工业区属重度污染，农业区属中度污染。

表2 典型样点土壤重金属含量和磁化率

Table 2 Heavy metal contents and magnetic susceptibility of the soils at the typical sites in Baoshan District, Shanghai

样点	样点描述	深度 (cm)	pH	有机质 (g/kg)	χ_{fr} ($10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$)	χ_{fd} (%)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (g/kg)
SN-2	吴淞煤气 厂附近	0~5	8.22	24.3	145	0.7	35.3	125	82	2.97	353	966	46.5
		5~10	8.29	10.2	55.1	2.0	36.7	133	84.0	3.56	344	976	49.1
		10~20	8.26	10.3	33.5	0.5	23.5	120	58	2.9	276	671	33.3
		20~30	8.28	14.5	155	1.1	26.3	114	58.0	2.33	202	789	30.7
SN-3	上钢一 厂外	0~5	8.09	45.5	935	0.8	44.7	281	87	1.49	676	1120	41
		5~10	8.11	21.3	202	1.5	38.4	177	83.0	2.09	643	991	42.5
		10~20	8.14	5.97	237	2.5	25.9	109	51	2.15	690	759	38.7
		20~30	8.16	37.5	703	3.3	89.8	525	169	4.04	695	2708	37.4
SN-4	铁合金 厂外	0~5	8.19	36.9	596	2.5	80.7	383	158	3.76	619	1588	49.8
		5~10	8.16	13.8	90	1.4	79.1	338	69.0	1.82	360	874	37.1
		10~20	8.22	7.20	150	0.7	22.0	89.5	33.0	1.58	247	795	34.2
		20~30	8.25	40.1	688	1.5	66.6	688	283	3.60	644	3524	51.9
SN-5	工业铁路 和公路路 口附近	0~5	8.05	10.8	39.6	0.9	16.8	111.6	52.5	4.16	5.24	674	24.5
		5~10	8.12	14.2	155	0.5	17.0	85.7	52.5	5.03	5.50	667	14.9
		10~20	8.26	7.48	95.3	1.5	21.3	137.1	57.5	5.95	77.5	612	26.0
		20~30	8.06	10.5	88.9	5.8	36.3	164.1	70.0	7.43	105	883	35.6
SN-8	吴淞化工 厂对面树 林内	0~5	8.05	13.1	141	0.7	26.0	925	57.5	3.15	10.0	928	35.6
		5~10	8.26	6.81	21.2	2.9	19.8	918	45.0	3.68	6.10	1007	30.0
		10~20	8.22	5.85	11.9	1.3	14.5	304	20.0	0.60	5.37	522	26.8
		20~30	8.35	6.40	14.1	1.3	20.8	88.2	20.0	0.45	3.51	1240	34.8
SN-9	上海硫 酸厂外 花坛内	0~5	8.06	44.2	925	1.9	203	1385	218	5.75	375	2280	67.3
		5~10	8.02	39.8	1453	0.4	227	1854	203	7.60	483	2522	76.0
		10~20	8.28	18.2	495	3.4	48.0	332	47.5	2.68	80.5	757	31.6
		20~30	8.35	9.33	223	0.4	52.8	169	42.5	3.30	87.5	1168	44.3
SN-10	金属冶 炼厂外	0~5	8.40	44.6	1660	0.1	83.8	507	218	6.13	513	4266	71.3
		5~10	8.64	45.5	1152	0.7	98.8	832	248	6.08	1193	4226	76.0
		10~20	8.38	45.5	1200	4.2	102	927	208	7.18	1123	3707	69.7
		20~30	8.39	45.5	1182	1.4	224	1217	358	8.20	913	5166	83.2
SN-15	远离工业 区的居 民土壤	0~5	8.28	21.3	205	1.5	62.8	177	17.5	1.95	55.0	837	40.3
		5~10	8.34	15.0	74.5	3.0	31.0	103	8.26	1.40	57.2	577	37.5
		10~20	8.37	9.80	189	0.4	35.5	122	6.38	0.95	40.0	678	36.4
		20~30	8.40	20.3	123	0.8	57.3	174	4.16	2.00	32.5	1256	33.2
SN-16	逸仙路 立交桥下	0~5	8.07	45.5	716	1.4	224	611	85.0	3.35	393	1523	57.8
		5~10	8.10	37.1	228	3.1	56.8	207	66.2	2.00	378	978	42.7
		10~20	8.04	13.8	64.8	1.9	13.8	33.5	102	7.25	2.15	370	976
		20~30	8.09	16.2	39.8	2.8	16.2	24.8	71.4	6.39	0.90	360	649
LJ-1	受污水和 交通影响 的农田	0~10	7.90	37.7	52.9	0.4	37.5	117	13.8	3.16	82.5	603	29.4
		10~20	8.06	27.4	25.4	3.9	31.5	121	11.2	2.37	72.5	595	28.6
		20~30	8.09	14.9	22.1	1.4	27.0	143	10.4	2.37	82.5	529	26.1
LJ-2	受污水影 响的农田	0~10	7.51	24.7	32.9	4.3	34.3	128	9.73	4.74	100	663	31.9
		10~20	7.81	16.4	29.1	1.7	32.5	113	8.32	3.95	92.5	670	30.3
		20~30	8.22	9.95	24.8	3.2	30.0	152	8.45	3.85	82.5	660	31.1

续表 2

LJ-5	无明显污	0~10	8.07	25.1	44.9	3.6	34.5	105	8.52	0.32	57.5	680	28.6
	染的农田	10~20	8.13	13.1	42.5	1.2	46.5	142	5.42	0.27	52.5	741	23.5
		20~30	8.36	6.75	32.4	0.3	29.5	83.8	8.22	0.16	52.5	666	27.7
LJ-7	受建筑垃	0~10	8.21	9.36	18.2	4.9	37.8	89.3	5.03	1.58	82.5	722	23.5
	圾影响的	10~20	8.12	7.15	17.7	4.0	28.8	89.8	4.20	1.58	62.5	733	25.2
		农田	20~30	8.07	8.35	15.0	3.3	33.8	88.7	3.90	1.58	97.5	667
LJ-9	受污水和	0~10	6.24	29.8	58.6	0.7	158	976	9.27	3.16	633	629	50.4
	垃圾影响	10~20	5.88	31.1	55.4	1.1	163	929	9.99	2.16	725	620	50.1
		的农田	20~30	7.61	17.6	36.2	0.3	40.0	136	4.83	0.18	87.5	627
LJ-10	受工厂和	0~10	7.79	21.5	44.1	1.8	36.3	127	6.17	3.95	62.5	619	23.5
	交通影响	10~20	7.78	20.4	35.6	5.6	30.3	110	4.91	1.58	67.5	647	24.4
		的农田	20~30	7.98	13.2	31.4	1.6	31.8	94.2	3.79	0.95	62.5	645

表 3 工业区与农业区土壤重金属含量 (mg/kg, Fe 为 g/kg)

Table 3 Contents of heavy metals in the industrial and agricultural areas of Baoshan District, Shanghai (mg/kg, Fe in g/kg)

元素	工业区 (n = 68)				农业区 (n = 30)				上海市 背景值 ^[21]	国家 背景值 ^[22]
	最大值	最小值	平均值	标准偏差	最大值	最小值	平均值	标准偏差		
Cu	227	10.2	48.1	48.7	163	27	47.1	35.8	23.5	35.0
Zn	1854	42.5	282	342	929	83.8	181	212	75.8	100
Pb	358	4.16	74.2	69.5	13.8	3.79	6.89	2.54	21.3	35.0
Cd	9.25	0.45	3.63	2.20	4.74	0.16	1.62	1.36	0.349	0.200
Cr	1193	2.5	238	271	725	52.5	120	153	75.8	90.0
Mn	5166	316	1187	955	741	508	633	70.0	818	-
Fe	83.2	14.2	37.5	14.3	50.4	21.8	28.2	6.79	-	-

注: n 代表样品数。

表 4 工业区与农业区土壤单因子与综合污染评价

Table 4 Single factor pollution evaluation and synthetic pollution evaluation of the soils in the industrial and agricultural areas of Baoshan District, Shanghai

功能区	单因子污染指数均值					内梅罗 综合指数
	P _{Cu}	P _{Zn}	P _{Pb}	P _{Cd}	P _{Cr}	
工业区	0.48	0.94	0.21	6.04	0.93	4.44
农业区	0.58	0.72	0.02	3.41	0.61	2.52

通过计算单因子污染指数可以清楚看出土壤中各重金属的污染程度。表 4 表明了工业区土壤的主要污染元素是 Cd、Zn、Cr; 农业区土壤为 Cd。在本研究调查的土壤中, Cd 的污染是相当普遍的, 在工业区有 100% 的土壤样品都受到 Cd 不同程度的污染, 其中有 78% 的土壤样品达到 Cd 的重度污染水平; 在农业区有 70% 的土壤样品受到 Cd 的污染, 其中达到重度污染占 37%。农民常年施用大量的化肥(如磷肥), 是农业土壤 Cd 超标的主要原因^[16-19]。工业区土壤中, 除 Cd 外, Zn、Cr 污染的土壤样品

比例也达 27% 和 38%。淞南镇分布有钢铁厂、煤气厂、合金厂、冶炼厂等等, 土壤受重金属污染显然与工业活动(如金属冶炼、钢铁制造、燃料燃烧等^[20]) 排放的污染物有关。

2.3 磁化率与重金属累积的关系

对土壤磁化率与重金属的相关性分析(表 5, 图 2) 表明: 工业区表土 χ_{lf} 与 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Mn、Fe 都存在极显著的正相关关系 ($P < 0.01$), 说明了工业区土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Mn、Fe 来源与磁性矿物颗粒有关。而农业土壤 χ_{lf} 与重金

表 5 表层土壤磁化率与重金属的相关性分析

Table 5 Correlation between contents of heavy metals and magnetic susceptibility of the topsoils

项目	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Mn	Fe
工业区 χ_{If}	0.708**	0.693**	0.841**	0.444**	0.649**	0.883**	0.840**
农业区 χ_{If}	0.400	0.566	0.496	0.242	0.540	-0.062	0.661

注：**表示显著水平 $P < 0.01$ 。

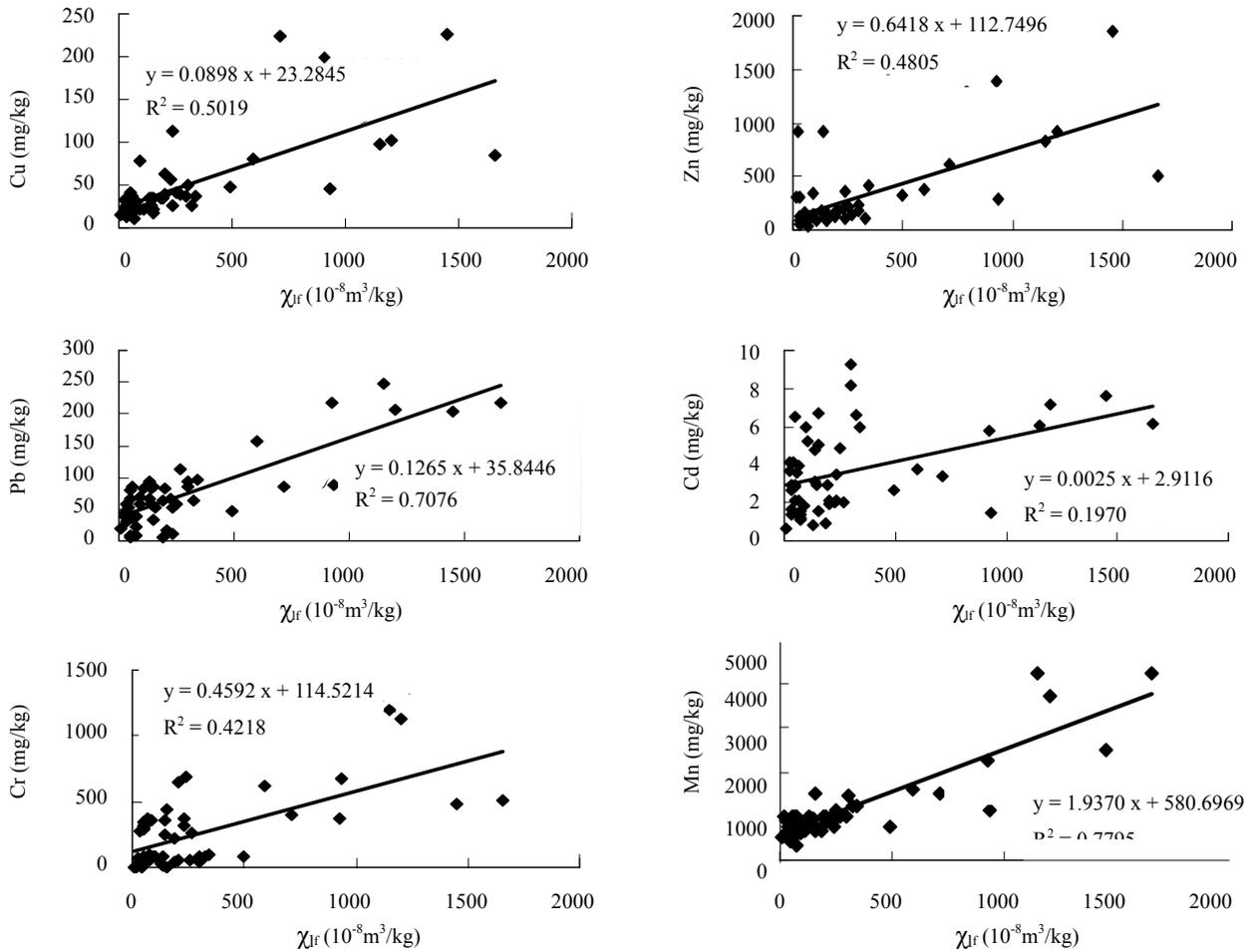


图2 工业区表层土壤磁化率与重金属的关系

Fig. 2 Correlation between contents of heavy metals and magnetic susceptibility of the industrial topsoils

属之间不存在显著的相关性。

对工业区土壤磁化率进一步分析，我们发现 χ_{If} 偏高处，重金属的含量都很高。如，SN-10 样点表层土壤 χ_{If} 高达 $1660 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ，重金属Mn、Cr、Pb、Zn 的含量分别为 4266、1123、218、507 mg/kg；SN-3样点表层土壤 χ_{If} 达 $935 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ，重金属Mn、Cr、Pb、Zn 的含量分别为 1120、676、87.0、281 mg/kg；SN-16 样点表层土壤 χ_{If} 达 $716 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ ，重金属Mn、Cr、Pb、Zn、Cu 的含量分别1523、

393、85、611、224 mg/kg。

工业区工厂的燃料以煤为主，煤中黄铁矿（Pyrite）、白铁矿（Marcasite）、菱铁矿（Siderite）经燃烧形成磁铁矿（Magnetite）和赤铁矿（Hematite）。黄铁矿是煤中最重要的矿物质之一。当燃烧温度达到1000℃或更高时，黄铁矿分离形成磁黄铁矿（Pyrrhotite）和硫磺气体；当温度继续升高时，磁黄铁矿分解成 Fe 离子和 S 离子，Fe 离子被氧化形成球状磁性颗粒物。根据燃烧类型和燃烧

温度,球形颗粒物包含了各种数量和粒径大小的磁铁矿(Fe_3O_4)或赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)。钢铁生产和冶炼加工过程中会释放出大量重金属(如Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Mn),由于吸附作用使球状磁性颗粒物与重金属结合在一起,沉降在土壤中,造成工业区表层土壤磁性与重金属含量同时增加。Hansen等^[23]已指出燃煤释放的飘尘中含有不少磁性成分,Cr、Mn、Co、Cu、Zn、Ni、Be等重金属元素明显富集于飘尘中的磁性组分。Stzyszez^[24-25]也指出冶金尘埃与飞灰是强磁性物质,它们易与重金属共存,并研究出土壤磁性参数与重金属存在一定的关系,这与本研究的结果一致。可见工业生产释放出的飞灰与冶金尘埃是引起工业土壤磁化率随重金属含量增加而增加的主要原因。

除了上述原因外,交通污染也是引起土壤磁化率随重金属含量增加而增加的原因之一。交通污染主要来源于含Pb汽油的燃烧和汽车轮胎磨损产生的粉尘^[26]。Olsen和Skogerboe^[27]已阐明有些与燃烧有关的非球状颗粒物,经汽车尾气排放或发动机的磨损或汽车本身材料的磨损而产生。Linton等^[28]研究出汽车尾气颗粒物Pb的来源与磁性Fe有关。Hunt^[29]的研究也表明汽车尾气是磁性污染物的主要来源。Hoffmann^[30]认为在高速公路沿线表层土壤磁化率的增加与交通污染有关。最近Muxworthy等^[31]指出来源于汽车和有轨电车燃烧产物是磁性矿物质,包括磁赤铁(Maghemite)和金属Fe,粒径是 $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$,而这种磁性矿物质易结合其他重金属如Pb、Zn、Cr等。在本研究中工业区土壤 χ_{lf} 与Pb的相关系数 $R^2 = 0.71$,证明了表层土壤磁化率的增加与交通污染有关。并且我们看到SN-16样点位于立交桥附近,SN-3、SN-4样点位于交通路口附近,土壤中重金属含量与磁化率都很高,说明一方面受工业污染的影响,另一方面也受交通污染的影响。

有关城市土壤磁化率与重金属的密切关系,国内外也有相关的报道。卢瑛等^[32]在研究南京城市土壤时,发现土壤 χ_{lf} 与重金属Cu、Zn、Pb、Cr存在极显著的正相关性。Bityukova等^[6]研究表明,塔林市(爱沙尼亚首都)工业中心土壤 χ_{lf} 与重金属Cr、Cu、Zn、Pb、Ni存在极显著的相关性,说明钢铁生产、机械加工和交通污染是引起磁化率与重金属密切联系的主要原因。然而,我们也看到环境中磁性矿物质与重金属存在复杂的联系。工业区表层土壤磁化率 χ_{lf} 与重金属Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Mn、

Fe都存在极显著的正相关;但农业区表层土壤磁化率与重金属之间不存在显著的相关性。这种复杂性与城市不同环境受人为活动影响的差异有关。

目前大多数研究利用磁学手段监测的城市土壤环境,主要局限于城市中心与工业中心受工业污染和交通污染的土壤环境;而受农业活动污染的土壤,利用磁学监测重金属污染现状其结果不够理想。这一方面由于农业土壤受工业污染与交通污染较少,所以土壤中含有人为释放的磁性颗粒物较少;另一方面由于农业耕作方式会“稀释”人类活动释放的磁性颗粒物,特别在耕作层(大约20 cm)这种现象较为突出^[33]。另外,在农业地区,大部分土壤重金属的污染(如Cd)主要由于来源于施加农药、化肥等化学物质,这些物质中不含有磁性物质,因此也就无法用磁学的方法来解释重金属污染状况。

笔者认为磁学监测的方法在一定程度上可以用来追踪工业土壤重金属污染状况。尽管如此,选定合适的磁学参数和阈值来指示污染土壤,仍需作很多研究。

3 结论

(1)通过对上海市宝山区工业区与农业区土壤磁性特征的研究表明,工业区土壤 χ_{lf} 的平均含量为 $271 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$,最高达 $1660 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, χ_{fd} 平均 $< 2\%$;农业区土壤 χ_{lf} 平均为 $32.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$,变化范围为: $(15 \sim 58.6) \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。工业区土壤磁性异常增值,与工业活动与交通运输中含Fe磁性颗粒的排放有关;

(2)工业区属重度污染,农业区属中度污染。工业区以Cd、Zn、Cr为主要污染元素,农业区以Cd为主要污染元素,Cd污染的普遍性应该引起高度的重视;

(3)工业区表层土壤 χ_{lf} 与Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Mn、Fe存在极显著的正相关($P < 0.01$),而农业区土壤 χ_{lf} 接近土壤背景值,与土壤重金属的相关性不显著;

(4)土壤磁性可作为监测城市/工业土壤污染的有效方法。

参考文献:

- [1] Hanesch M, Scholger R, Rey D. Mapping dust distribution around an industrial site by magnetic parameters of tree leaves. Atmospheric Environment,

- 2003, 37: 5125-5133
- [2] Thompson R, Oldfield F. *Environmental Magnetism*. London: Allen and Unwin, 1986: 227
- [3] Beckwith PR, Ellis JB, Revitt DM, Oldfield F. Heavy metal and magnetic relationships for urban source sediment. *Phys. Earth Planet. Int.*, 1986, 42: 6775
- [4] Strzyszc Z, Magiera T, Heller F. The influence of industrial emissions on the magnetic susceptibility of soils in Upper Silesia. *Stud. Geophys. Geod.*, 1996, 40: 276-286
- [5] Heller F, Strzyszc Z, Magiera T, Magnetic record of industrial pollution in forest soils of Upper Silesia, Poland. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103: 17767-17774
- [6] Bitukoa L, Scholger R, Birke M. Magnetic susceptibility as indicator of environment pollution of soils in Tallinn. *Phys. Chem. Earch(A)*, 1999, 24: 829-835
- [7] Hay KL, Dearing JA, Baban SM, Loveland P. A preliminary attempt to indentify atmospherically-derived pollution particles in English topsoils from magnetic susceptibility measurements. *Phys. Chem. Earch*, 1997, 22: 207-210
- [8] Lecoanet H, Leveque F, Ambrosi JP. Magnetic properties of salt-marsh soils contaminated by iron industry emissions (southeast France). *Journal of Applied Geophysics*, 2001, 48: 67-81
- [9] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业出版社, 2000: 474-489
- [10] 张卫国, 俞立中, Hutchinson SM. 长江口南岸边滩沉积物重金属污染记录的磁诊断方法. *海洋与湖沼*, 2000, 31: 616-623
- [11] 夏家祺主编. 土壤环境质量标准详解. 北京: 中国环境科学出版社, 1996: 84-86
- [12] 中国绿色食品发展中心编. 绿色食品产地环境质量现状评价纲要 (试行), 1994
- [13] 旺罗, 刘东生, 吕厚远. 污染土壤的磁化率特征. *科学通报*, 2000, 45: 1091-1094
- [14] Dearing JA, Dann RJJ, Hay KL, Lees JA, Loveland PJ, Maher BA, O'Grady K. Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials. *Geophys. J. Int.*, 1996, 124: 228-240
- [15] Mullins CE, Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science—A review. *J. Soil Sci.*, 1977, 28: 223-246
- [16] Mortvent JJ. Cadmium levels in soils and plants from some long-term soil fertility experiment in the United States of America. *J. Environ. Qual.*, 1987, 16 (2): 137-142
- [17] 陈华勇, 欧阳建平, 马振东. 大冶有色冶炼厂附近农田镉污染的现状与治理对策. *土壤*, 2003, 35 (1): 76-79
- [18] 李德成, 李忠佩, 张桃林. 不同利用年限的红壤水稻土中重金属元素含量研究. *土壤通报*, 2004, 35 (3): 336-338
- [19] 曹志洪. 施肥与土壤健康质量—论施肥对环境的影响 (3). *土壤*, 2004, 36 (6): 450-455
- [20] Zhang MK, Wang MQ, Liu XG, Jiang H, Xu JM. Characterization of soil quality under vegetable production along an urban-rural gradient. *Pedosphere*, 2003, 13 (2): 173-180
- [21] 庞金华. 上海郊县土壤和农作物中金属元素的污染评价. *植物资源与环境*, 1994, 8 (1): 20-26
- [22] 夏家祺主编. 土壤环境质量标准详解. 北京: 中国环境科学出版社, 1996: 84-86
- [23] Hansen LD, Silberman D, Fisher GL. Crystalline components of stack-collected, size-fractionated coal fly-ash. *Environ. Sci. Technol.*, 1981, 15: 1057-1062
- [24] Strzyszc Z. Ferromagnetism of soil in some Polish national parks. *Mitt. Dtsch. Bodenkund. Ges.*, 1991, 66: 1119-1122
- [25] Strzyszc Z. Magnetic susceptibility of soils in the areas influenced by industrial emissions. *Soil Monitoring, Monte Verita*. Birkhauser, Basel, 1993:255-269
- [26] 崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展. *土壤通报*, 2004, 35 (3): 366-370
- [27] Olson KW, Skogerboe RK. Identification of soil lead compounds from automotive sources. *J. Environ. Sci. Technol.*, 1975, 9: 227-230
- [28] Linton RW, Natusch DF, Salomon RC, Evans JrCA. Physicochemical characterisation of lead in urban dusts, A microanalytical approach to lead tracing. *Environ. Sci. Technol.*, 1980, 14: 159-164
- [29] Hunt A. Airborne magnetic particles, Unpublished (Ph. D thesis). University of Liverpool, 1988: 507
- [30] Hoffmann V, Knab M, Appel E. Magnetic susceptibility mapping of roadside pollution. *Journal of Geochemical Exploration*, 1999, 66: 313-326

- [31] Muxworthy A, Schmidbauer E, Petersen N. Magnetic properties and Mossbauer spectra of urban atmospheric particulate matter, a case study from Munich, Germany. *Geophys. J. Int.*, 2002, 150: 558–570
- [32] 卢瑛, 龚子同, 张甘霖. 城市土壤磁化率特征及其环境意义. *华南农业大学学报*, 2001, 22: 26–28
- [33] Strzyszc Z, Magiera T. Record of industrial pollution in polish ombrotrophic peat bogs. *Phys. Chem. Earch*, 2001, 26: 859–866

Magnetic Techniques Used for Monitoring Urban Soil Pollution

LI Xiao-qing², HU Xue-feng^{1,2}, SUN Wei-min², ZHANG Gan-lin¹

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;*

2 *Department of Environmental Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

Abstract: Magnetic susceptibility and heavy metal contents of the soils in typical industrial (Songnan Town) and agricultural (Luoqing Town) areas in Baoshan District, Shanghai, were analyzed. The results show that the average value of magnetic susceptibility (χ_{if}) of the industrial soils is $271 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, with the highest reaching $1660 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, and the average value of χ_{fd} being less than 2%. The average value of χ_{if} of the agricultural soils is $32.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, varying in the range of $(15 \sim 58.6) \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$. The extreme enhancement of χ_{if} in the industrial soils is mainly attributed to the accumulation of ferrimagnetic particles emitted from industrial activities and automobiles. The χ_{if} values in the industrial soils are significantly correlated with contents of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Mn and Fe, which implies that the magnetic technique can be used for monitoring industrial/urban soil pollution. The χ_{if} values in the agricultural soils are close to the background value, showing no significant correlation with contents of heavy metals.

Key words: Urban soil, Magnetic susceptibility, Heavy metals