

文章编号:1000-0550(2004)增刊-0135-05

北京五环线两个土壤包气带中 Hg 和 As 累积层位的研究与分析^①

——警惕北京地下的“化学定时炸弹”

王亚平¹ 裴 韬² 许春雪¹ 陈德兴³

1(国家地质实验测试中心 北京 100037) 2(中国科学院地理研究所 北京) 3(中国地质大学 北京 100083)

摘 要 通过对不同深度土壤中 Hg 和 As 含量的测试、污染状况的分析与调查,了解 Hg 和 As 元素在不同深度土壤中的累积层位、垂直迁移过程,进而探索 Hg 和 As 元素的转移可能对环境造成的潜在危害(即形成“化学定时炸弹”的可能性)。对北京东南郊南苑土壤钻孔剖面研究发现,在深度为 13.66~16.00 m 之间的土壤层,pH 剧烈变化,As 元素含量明显增高,初步判断该层位是污染物的主要累积层位。

关键词 化学定时炸弹 土壤 汞和砷

第一作者简介 王亚平 男 1956 年出生 研究员 博士 环境地球化学和分析测试

中图分类号 X142 **文献标识码** A

什么是“化学定时炸弹”?中国科学院谢学锦院士曾形象地告诉我们:大地给我们食物,并且让万物栖居其上。它不是垃圾箱,今天扔些农药,它容纳了,残留在土壤中,明天再扔些工业污染物,再残留在土壤中,总得有个限度!就像一个老实巴交的人,今天你欺负他一下,他忍了,明天你再欺负他一下,他又忍了,总有一天突破了忍耐的极限,报复开始了,这就是“化学定时炸弹”。“化学定时炸弹”是指“在一系列因素的影响下,使长期储存于土壤中的化学物质活化,而导致突然爆发的灾害性效应”。化学定时炸弹的爆发,首先是化学物质在土壤中积聚,然后在外在条件的影响下,导致化学物质活化^[1,2]。施入土壤中的化肥除被作物吸收一部分进入生物圈循环外,不可避免地经过淋溶、挥发等途径进入水圈和大气圈^[3]。例如,过去多年农药及工业污染使瑞典的大片森林土壤中 Hg 及更具毒性的甲基汞含量甚高。由于采取有力措施,1970 年以后进入土壤中的 Hg 量已大大减少。而原已储存在土壤中的甲基汞绝大部分被森林土中富含的有机物质所固定,只有 0.2%~2% 进入瑞典的约 1 万个湖中。但如果今后瑞典的气候变暖,加速有机物的降解,则大量甲基汞有可能进入湖中,造成比日本熊本县更加严重的水俣病事件。

“化学定时炸弹”的概念是 1978 年由荷兰 Ir. F. A. M. De Hann 首先提出的,他用这一概念描述荷兰施肥过度的砂质土中磷酸盐过度聚集给未来造成的危

害。1988 年奥地利的 W. M. Stagniani 重新使用这个术语,以促使公众社会警觉,并给它以明确的定义:化学定时炸弹(Cheical Time Bombs,简称 CTB)的概念涉及一连串事件,导致在土壤及沉积物中储存的化学物质由于环境的缓慢改变而活动化,从而发生延缓而突发的有害效应。“化学定时炸弹”(CTB)这一概念提出后,欧洲很多国家的环境科学家开展了这方面的研究工作。我国自谢学锦院士将此概念引入中国后,也正积极开展这方面的研究工作,在 1995 年 11 月,由谢学锦、刘东生院士在北京香山组织的“化学定时炸弹”学术座谈会,显然这将大大促进该领域的研究前进的步伐。

1 研究目的

选择北京东南郊南苑和西郊四季青两地有污灌历史的农用土壤为研究地点,现在为北京五环线上的位置,具体采样地点见图 1。这里农用土壤地表 Hg 和 As 可能有污染,采集北京五环线上这两点的两个钻孔不同深度的土壤作为分析样品,通过对不同深度土壤中 Hg 和 As 含量的测试、污染状况的分析与调查,了解 Hg 和 As 元素在不同深度土壤中的累积层位、垂直迁移过程,进而探索这些 Hg 和 As 元素的转移可能对环境造成的潜在危害(即形成“化学定时炸弹”的可能

①国家重点基础研究发展规划项目(TG1999045700);中央级科研院所社会公益研究项目(2001DIA10021)

收稿日期:2003-12-17

性)。

2 研究方法

2.1 采样地点

选定北京五环线上的两个钻孔的土壤作为分析样品,用以探索不同深度土壤中 Hg 和 As 的累积层位,具体采样地点见图 1。

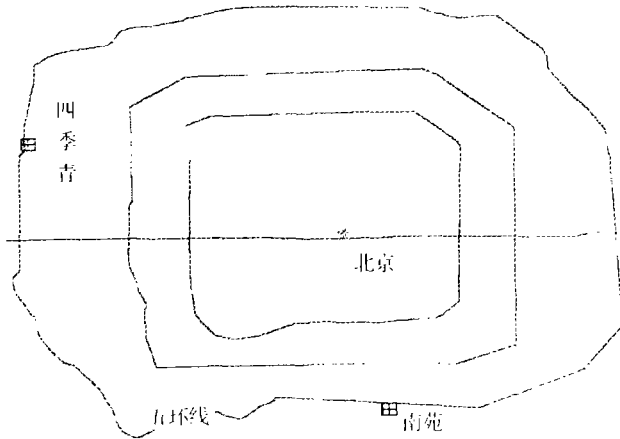


图 1 采样点的位置

Fig. 1 The sampling location

资料记载,对北京地区土壤开展比较系统的研究,可以追溯到上世纪 70 年代。30 多年过去了,北京的经济有了巨大的发展,市容面貌也发生了巨变,昔日的城郊出现了经济技术开发区、居民住宅区等,大片的农田土地改变了用途。进入新世纪,北京城作为国际大都市建设目标以及举办国际运动会提出绿色运动会的目标,北京城郊的面貌还将继续发生深刻的变化。30 多年来,北京城郊土壤的 Hg 和 As 元素污染仍在发展,由于污灌,农田土壤的 Hg 和 As 仍在增加,随着地下水水位的不断下降,土壤剖面中元素垂直分布状况也在改变,随着土地使用功能的转换,原土壤中的 Hg 和 As 元素也将会因其“生存”环境条件的改变而重新分布,进而影响新环境。

目前一共采集了两条钻孔不同深度的土壤样品,一条钻孔是在北京东南郊南苑以南(代号为 NY);另一条钻孔是在北京西郊四季青(代号为 ZX)。两处历史上均为大片农用地,两个采样点具体情况见表 1。两条土壤钻孔土壤的地质特征和结构构造各自控制着两地的 Hg 和 As 元素的空间分布规律。

2.2 样品的采集与制备

2.2.1 样品采集

柱状土壤样品的采样长度间隔是依据钻孔附近的水文地质观测井的资料来确定的,地下水的主要控制因素垂向补给,一是年降雨量,二是人工灌溉程度。

表 1 两个采样点的基本情况

Table 1 The basic characterization for sampling location

地点	东南郊南苑	西郊四季青
代号	NY	ZX
土地类型	曾为农用地,过去种植粮食作物、蔬菜和果树;现为公路五环用地。	曾为农用地,过去种植粮食作物和蔬菜;现为公路五环用地。
污灌历史	曾有过城市生活污水灌溉、使用城市垃圾做肥料以及施用农药的历史。	曾有过工业污水灌溉、使用城市垃圾做肥料以及施用农药的历史。
使用化肥历史	有	有
城市垃圾填埋	无	附近有城市垃圾填埋
钻孔深度/m	19.50	27.70
地下水位/m	17.50	25.80
地下水 pH	7.77	7.33
地质构造	它们的沉积环境不同:黏土与砂及砾石互层,深部沉积物反映沉积相对较静的水动力学环境条件下。	它们的沉积环境不同:砂及砾石为主,地表 250 cm 以下为巨厚层砂砾层,它反映一种动力学条件较强烈的环境中生成的河床沉积物。

ZX 剖面钻孔的地下水位基本上是持续下降的,而 NY 剖面钻孔 20 多年来,地下水位变化的总趋势是下降,在某些年份又有回升,1981~1986 年间,地下水位持续下降(由埋深 8.03 m 降至 13.98 m),在 1986~2000 年的 15 年间,地下水位有升有降,上下波动在 13.60~16.72 m 深度间。平均年降深 0.4 m 左右,考虑到地下水位对 Hg 和 As 元素迁移—沉淀的影响这一动力学因素,确定每 50 cm 长的钻孔的土壤样品长度为采样单元。样品经均匀化后,随机取 500 g,剔除砾石和植物根等。

2.1.2 样品制备

土壤样品经阴干、无污染处理后进行理化分析。将采集的土壤样品全部倒在塑料板上,压碎土块,除去植物根、茎、叶等杂物,铺成薄层,在室温下风干(此过程需要防止阳光直射和尘土落入)。将风干的土样用木棒碾碎后,通过 2 mm 孔径尼龙筛,以除去砂砾和生物残体,留 10 克样品测定 pH 值,其它筛下样品用玛瑙研钵磨细,通过 160 目尼龙筛,混匀、装瓶,以备 Hg 和 As 元素测定用。

2.1.3 土壤样品实验测定方法

(1) 仪器材料

①双道原子荧光光度计,AFS-230 型

②pHS-3C 型酸度计

③盐酸、硝酸、硫脲、抗坏血酸、氢氧化钾和硼氢化钾等分析纯试剂

(2) 分析方法

Hg 和 As 测定:将 0.5 g 土壤样品用盐酸和硝酸溶解成溶液,用氢化物发生—原子荧光光度法(简称

HG-AFS 法)测定 Hg 和 As 的含量。氢化物发生——原子荧光光度法是基于在室温下将分析元素 Hg 和 As 转化为气态氢化物,反应所生成的 Hg 和 As 的氢化物被引入原子荧光光度计的石英炉中,并在此成为原子态,受特殊光源的照射而发出原子荧光,在一定范围内,荧光强度与溶液中被测元素 Hg 和 As 的浓度成正比,从而检测出土壤中 Hg 和 As 的含量^[4,5]。

PH 的测定:称取通过 2 mm 孔径尼龙筛的风干样品 10 g 于 50 ml 烧杯中,加入 25 ml 蒸馏水,用玻璃棒搅动 2 min,放置 30 min 后在 pHS-3C 型酸度计上测定。

3 结果与讨论

3.1 北京土壤中 Hg 和 As 元素分布

根据文献显示,北京农业土壤中 Hg 和 As 元素分布的研究也已获成果,土壤表层(0~50 cm)样品的分析结果列于表 2 中。前人研究成果表明,直到上世纪 90 年代,由于污灌和施污泥导致了北京城东近郊,城东南近郊的农用土壤表层受到了 Hg 和 As 的污染,就整个北京城市而言,据已有资料,北京城市污水灌溉及

受污水影响的耕地面积已占北京城市耕地总面积的 23%,其中 70%~80%为轻度污染,5%~10%为中度污染。并且均已波及到种植作物。从 NY、ZX 剖面土壤中 Hg 和 As 元素分布可以明显看到 Hg 和 As 元素的累积层位(见图 2)。

3.2 NY 和 ZX 两点土壤不同深度 Hg 和 As 元素的分布规律

两条剖面各具自然特征,在物质成分的不同,因而在 Hg 和 As 元素的空间分布上既有着共同之处(尤其是在近地表地段),又存在着差异(尤其是在深部)。NY 剖面上近地表有近 4 m 的粘土层,其下还在不同深度出现含砂粘土层(厚度达 3.75 m)或粘土;而 ZX 剖面近地表仅有 2.30 m 的粘土层,其下为巨厚层的砂砾层。不同元素出现的分布特征:

(1) Hg, As 等元素表现为在地表及近地表土层中累积富集特征,其中地表土壤中 Hg 的含量达 265.9 ng/g(NY 剖面)和 251.0 ng/g(ZX 剖面),属轻污染型。

(2) 近地表的累积富集层位的深度,两剖面之间有差别,ZX 剖面中为 2.30m,即在 2.30m 上下土

表 2 北京城近郊表层土壤中 Hg 和 As 元素含量 $\mu\text{g/g}$
Table 2 Concentration of Hg and As in the surface soils of Beijing

元素	本次工作			北京城地区土壤 背景值*	北京城东南郊污灌土壤			
	地表 背景值	NY 孔 0~50 cm	ZX 孔 0~50 cm		菜地 (污泥)	大田 (污泥)	菜地 (污水)	大田 (污水)
Hg	0.055	0.266	0.251	0.018	2.736	1.090	0.583	0.302
As	8.05	7.6	8.5	8.7	9.4	9.6	7.5	7.8
pH		8.67	7.75	碱性土壤			碱性土壤	

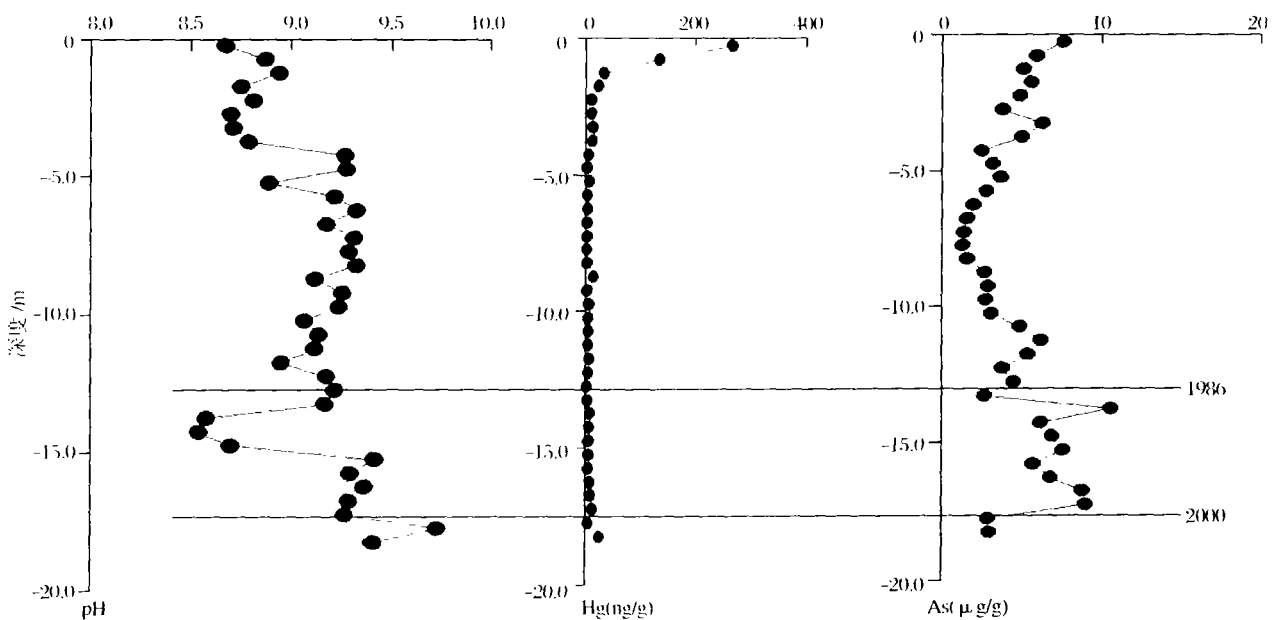


图 2 南苑钻孔剖面中 pH 值和 Hg 和 As 元素分布及二者的关系

Fig. 2 The distribution and relation of pH, Hg and As in the profile of drilling well in Nanyuan

壤层之间的元素有明显的差异;在NY剖面,Hg元素为4 m,亦在4 m上下土壤层之间Hg,As元素含量上有显著变化。

(3)再往深处,NY剖面,在14 m深度处和17.5 m深度处其上下土壤层之间也有一个很明显的元素含量上的变化。在14 m深度;以上土壤层中上列元素含量均明显低于其下层位,而17.5 m深度(地下水位深度)以下土壤层又明显地低于其上层位。但在ZX剖面则不然,在2.30 m以下的土壤层中,所测元素的含量变化不大,Hg元素在个别层位出现相对累积富集层位,地下水位上下土壤层之间元素含量变化也不十分显著。从地质和地球化学特征看,ZX剖面中2.30 m以下为巨厚层砂砾层,孔隙度大,有利于水气运移,从而带动元素迁移;而NY剖面4 m以下为含砾砂层,其间出现数层粘土夹层。由于粘土对Hg和As等有明显的吸附作用,因此Hg和As元素的含量就明显增高,且有变化。

(4)NY剖面深度13.66~16.00 m之间土壤层,为历史上地下水位年度上升下降波及的范围(1986~2000年),此层位出现砷元素含量普遍增高,甚至高于地表砷含量。显然是与在15年间地下水位的波动、重叠影响有关,说明地下水的活动可以影响土壤层中元素的含量。

前人研究成果表明,到上世纪90年代,由于污灌和施污泥导致了北京东南郊的农用土壤表层受到了Hg和As的污染。因两条剖面间地质和地球化学特征的差异,在Hg和As元素的垂向分布上也出现明显差异。另外,由于地下水位振荡,诱发土壤pH等参数的变化,汞和迁移能力也发生相应变化,造成不同层位Hg和As含量差异。

3.3 关于汞和砷污染的危害

汞,俗称水银,是惟一的液体金属,汞在36℃就开始蒸发,温度越高,蒸发越快。汞蒸气可以随着大气环流迁移到很远的地方,甚至人迹罕见的北极。环境中任何形式的汞均可在一定条件下转化为剧毒的甲基汞。甲基汞进入人体后主要侵害神经系统,尤其是中枢神经系统。甲基汞还可通过胎盘屏障侵害胎儿,使新生儿发生先天性疾病。报告显示,在美国,十二分之一或将近5百万名妇女体内的汞含量高于安全标准,每年可能有高达30万名新生儿因为汞污染其智力和神经系统受到影响,而在全球,这一数据可能高达千百万。最新科研成果表明,汞污染还可导致心脏病和高血压等心血管疾病,并可影响人类的肝、甲状腺和皮肤的功能。持久性、易迁移性和高度的生物富集性,使得汞成为目前全球最引人关注的环境污染物之一。

砷在环境化学污染物中是最常见、危害居民健康最严重的污染物之一。特别是随着现代工农业生产的发展,砷对环境的污染日趋严重。砷化物的致癌作用已为IARC(国际癌症研究中心)所肯定,具有潜伏期较长的远期效应。在我国调查的公害危害中,环境砷污染引起的慢性中毒病例最多。1987~1989年曾对某地冶炼企业及乡镇企业砷污染区4848例居民检查,结果慢性砷中毒440例,患病率9.1%;1994年湖南雄黄矿对附近居民的调查表明,慢性砷中毒167例,其患病率为25.77%;广东连南在土法炼砷停止多年仍存在环境污染,据1993年调查显示,慢性砷中毒168例,患病率达21.65%。从上述事例可看出,环境砷污染及其所造成的公众危害已成为严重的问题。

4 结论

通过对土壤剖面中不同深度Hg和As含量分析实验和对Hg和As在土壤不同深度中的分布特征的研究,特别是对南苑(NY)土壤钻孔剖面研究发现在深度为13.66~16.00 m之间的土壤层,pH剧烈变化,Hg和As元素含量明显增高,初步判断该层位是污染物的主要累积层位。如果环境条件的激变或土壤物化性质的渐变,使其存在的临界条件发生变化,而大量得到活化,从而对生态环境产生灾难性的影响。也就是说,北京城近郊土壤中存在着潜在的重金属“化学定时炸弹”。

仔细分析本次研究和我国土壤中化学物质的分布状况及土壤环境变化的趋势可看出,由于自然过程及人为作用等因素影响,在我国土壤中存着某些化学物质的积聚,有些已超出了土壤的承受能力,对农作物生长及人畜健康产生了危害,有些虽目前尚未表现出危害,但当气候、土壤条件及人为活动等发生改变时,也可能会导致某些化学物质的活化,对环境造成危害。如果我们对化学定时炸弹的概念及其对未来构成的潜在危险缺乏认识,听任有害物质在土壤中逐步大面积大量累积,总有一天残留在土壤中的有害物质愈来愈多,就像一颗定时炸弹,到达一定时间,突然爆炸,结局是寸草不生,生物灭绝,形成了一个寂静的“春天”。因此,从宏观上来讲,首先要进行可能造成化学定时炸弹的有害物质的土壤调查,并以此制定出相应的防治措施和对策。

参考文献(References)

- 1 谢学锦,傅家骥,赵其国,等.土壤中的化学污染及其防治对策—环境化学定时炸弹.奋斗的人生光辉的事业.北京:地质出版社,2003.334~340
- 2 谢学锦.化学定时炸弹研究.中国地质,1993,(4):18~19

- 3 中国土壤学会编. 中国土壤科学的现状与展望. 南京:江苏科学技术出版社,1991. 22~28
- 4 中国环境监测总站. 环境监测分析方法指南. 北京:中国环境科学出版社,1997
- 5 郭小伟,郭旭明. 氢化物发生-无色散原子荧光分析方法进展及其在环境分析中的应用. 上海环境科学,1995,14(7):28~21

Research on the Accumulative Layers of As and Hg Elements in Columnar Profile of Soil in Beijing City

WANG Ya-ping¹ PEI Tao² XU Chun-xue¹ CHEN De-xing³

¹(National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037)

²(Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101)

³(China University of Geosciences, Beijing 100083)

Abstract Based on the contents and distribution of Hg and As elements in the columnar profile of soil in Beijing area, this paper discusses the migration characters, mechanism of accumulation and dissipation in lengthways, and probes the potential danger that the migration of Hg and As elements may cause to the environment, i. e. forming the possibility of "chemical time bomb". After surveying the soil borehole in Nanyuan, we found that pH value changed acutely and contents of heavy metals increased drastically in the soil stratum from 13.66 to 16.00 meters depth, which is deduced as the major accumulation stratum of contamination.

Key words chemical time bomb, soil, mercury and arsenic