

从表 1 看出,混合酸中只要含有 0.5M 氢溴酸,就可将巯基棉吸附汞全部洗脱。因氢溴酸易光解,采用 1M HBr-3M HCl 混合酸较为合适。

采用上述混合酸洗脱汞流速试验如图 1。

从图 1 看出,用 1M HBr-3M HCl 混酸 3.5 毫升,以每分 1 毫升流速,可将巯基棉管吸附的 25 微克汞全部洗脱。实际操作选用 5 毫升混酸,流速每分 1 毫升。

五、合成水样分析

将干扰限量低的一些金属离子和不同量

汞加于含汞量不大于 0.001ppb 的自来水中作为人工含汞水样,按分析方法测定,结果如表 2。

由表 2 看出,测定结果和理论值非常一致。

参 考 文 献

- [1] Thabet, S. K., et al., *Anal. Chim. Acta*, **49**, 575, (1970).
- [2] 耿信笃,刘树仁,西北大学学报(自然科学版), **2**, 62, (1974).
- [3] Feigl, F. and Caldas, A., *Anal. Chim. Acta*, **13**, 526, (1955).
- [4] 俞穆清,刘桂芹,王书海,环境科学, **5**, 46, (1979).

用土砖研究土壤重金属背景值及污染历史

喻保能 丁中元 陈厚民*

(湖北省黄石市环境保护研究所、监测站)

在缺乏环境历史资料的情况下,调查污染地区土壤重金属背景值、研究其污染历史及演变规律是较复杂和困难的。我们对某铜冶炼厂引起的环境污染状况调查中,对不同年代修建的土砖房的土砖作了初步分析研究。结果表明,它是确定土壤重金属背景值、研究土壤污染历史状况的一种途径。对土壤环境标准制定、土壤环境质量评价及远景环境质量控制的研究也颇有帮助。

一、土砖样品的代表性和真实性

我国农村至今仍沿用土壤制土砖建房,这些土砖保持着当时土壤的重金属元素组成,基本上不再受以后的环境地球化学、环境生物地球化学及人类活动的影响,不再与环境发生重金属物质的交换。因此,土砖中重金属含量甚为稳定,可看作曾记录了当地过去土壤环境的一些特点并被保存下来,有一定的代表性。在保存过程中,虽也可受雨淋

烟熏的影响,但只是发生在土砖表层,而不会波及土砖内部。为求证实,在重污染区内分别采集了 1949 年前建土砖房土砖表(距墙壁 0—2 毫米)、中(距壁 2—5 毫米)及内(距壁 5 毫米以上)层样品,测定重金属含量并作差异显著性检验。结果(表 1)表明,室内土砖虽距今 80 余年,但各层土砖金属含量无显著差异($P > 0.05$)。而室外土砖由于长年风化和剥蚀,使外壁土砖凸凹不平,容易承接冶炼厂排出的含金属的尘粒,因此表层金属含量均比中、内层高,具有显著性差异,但中、内层金属含量无显著性差异,这证明内层金属含量是稳定的。

此外,在重污染区及对照区各选一地,采集相同时期的水田土及土砖样品,分析金属含量并作差异显著性检验,结果见表 2。

结果表明,水田土与土砖中金属含量无

* 本文承中国科学院地理研究所章申、王明远同志审阅并提出宝贵意见,特此致谢。

表 1 各层土砖金属含量 (ppm) 及检验

建 房 年 代	土 砖 层 次	样品 数	Pb		Cu		Cd		As	
			含量	p	含量	p	含量	p	含量	p
1900 年 (室内)	表	5	19.76±1.48		23.63±4.37		0.312±0.130		3.98±0.44	
	中	5	17.50±3.87		16.97±0.86		0.188±0.028		3.80±0.19	
	内	5	18.76±1.07		18.18±4.28		0.233±0.141		3.30±0.15	
	表—内			>0.3		>0.1		>0.2		—
	中—内			>0.6		>0.6		>0.6		—
1940 年 (室内)	表	5	39.29±5.06		71.20±14.99		0.365±0.044		17.55±5.01	
	中	5	27.85±1.44		35.34±5.04		0.222±0.024		9.31±1.29	
	内	5	20.88±1.30		27.87±5.13		0.242±0.079		8.69±0.04	
	表—内			<0.01				>0.05		<0.05
	中—内			<0.01				>0.6		>0.4
1949 年 (室外)	表	5	32.93±2.48		98.88±20.47		0.250±0.072		15.88±1.40	
	中	5	26.82±6.74		32.28±9.12		0.216±0.053		7.70±4.01	
	内	5	19.19±2.14		33.33±4.14		0.219±0.064		8.77±3.31	
	表—内			<0.01		<0.01		>0.2		<0.05
	中—内			>0.1		>0.2		>0.9		>0.9

表 2 1979 年—1980 年土砖与水田土壤中重金属含量比较 (ppm)

地 区	样品及检验	数量	元 素 含 量			
			Cu	Pb	Cd	As
重 污 染 区	水田土	5	370.38	38.42	1.232	44.93
	土 砖	5	381.24	33.88	1.286	42.41
	p		>0.7	>0.2	>0.6	>0.4
对 照 区	水田土	5	23.46	18.77	0.178	5.18
	土 砖	5	29.23	13.68	0.193	5.89
	p		>0.4	>0.1	>0.3	>0.3

显著性差异。这说明制砖过程中无外来金属引入。

二、分析土砖,确定土壤重金属背景值

由于各地制砖和取材方法不一,其土砖能否代表所要调查的土壤类型,需经调查后方能确定。在我们的调查区内,均系取水田耕层土,就地压结,切制成砖。

在调查某铜冶炼厂周围农田土壤重金属背景值时,系用当地被污染之前(1960年前)建造的房屋的土砖内层作为样品,分析其重金属含量。因各元素浓度分布呈对数正态分布,故以几何均值作为当地土壤重金属背景值(见表3)。同时用土壤剖面法、土壤一粮

食相关法和对照区法调查该地土壤重金属背景值,并分别与土砖法结果作差异的显著性检验(见表4)。由表4可知,土砖法与剖面法和相关法的结果有较好的一致性,而与对照区法结果比较,除铅无意义外,其它元素均有显著性差异。区域均值法结果高于其它方法的结果。可见,根据调查区的不同情况,选择合适的方法,或同时用几种方法进行背景值调查,相互比较,综合分析,便可得到更为切合实际的背景值。

三、用土砖研究重金属在土壤中的积累规律

要剖析重金属在土壤中的积累规律,往往需要对重金属的输入和输出之间的动态平

表 3 土壤重金属背景值 (ppm)

背景值 土砖年代	元素 名称	Pb		Cd		Cu		As	
		$\bar{X}_G$	S_G	$\bar{X}_G$	S_G	$\bar{X}_G$	S_G	$\bar{X}_G$	S_G
1934—1959 年		18.77	1.71	0.246	1.178	28.67	1.53	13.67	1.24

表 4 各种方法所得背景值比较

结果 方法	元素	Cd				Pb				Cu				As			
		n	$\bar{X}_G$	S_G	p	n	$\bar{X}_G$	S_G	p	n	$\bar{X}_G$	S_G	p	n	$\bar{X}_G$	S_G	p
土 砖		21	0.246	1.178		21	18.77	1.71		21	28.67	1.53		21	13.67	1.24	
剖 面		6	0.208	1.452	>0.2	6	25.48	1.26	>0.05	6	26.58	1.51	>0.4	6	16.91	2.21	>0.5
相 关*		6	0.198	0.143	>0.05	6	28.03	2.99	<0.01	6	25.37	7.90	>0.4	6	12.52	1.69	>0.5
对 照		20	0.211	1.217	<0.01	20	22.03	1.27	>0.2	20	21.42	1.31	<0.05	18	8.31	1.52	<0.01
区域均值		85	0.474	2.28		85	39.37	1.37		85	79.71	2.61		85	18.77	1.62	

* 相关法结果为算术均值

衡做较长时间的观测研究,方能得到重金属在土壤中的残留率,而各年代的土砖正是可资得到此种资料的样品,土砖中重金属含量即为动态平衡状态下各年代的残留浓度(c_i),因此, c_i 的变化可客观地反映出重金属的积累规律,从中可求出重金属在土壤中的积累速率(V_i)。

我们在重污染区采集了 1934 年至 1981 年间建造的土砖房的土砖样品(见表 5)。表中数据表明,冶炼厂投产之前(1960 年前),土壤未受污染,所以土砖中重金属含量均处在背景值水平。而 1960 年后,因受到冶炼厂烟尘污染,土砖中金属元素含量随之增高,并与污染年限呈明显的正相关。通过回归分析,可建立污染年代-土壤重金属含量关系的数学模式(见图 1)。图中方程中自变量系数即该元素在土壤中的积累速率 V_i (ppm/年),重污染区的 V_i 为: Cu10.43, Pb1.63, Cd0.035, As1.23。

同理,可通过调查研究和统计处理,求出距烟源不等距离的土壤中金属元素的积累速率。 V_i 是重金属在土壤中动态变化速率,它为研究重金属在土壤环境中的分布积累规

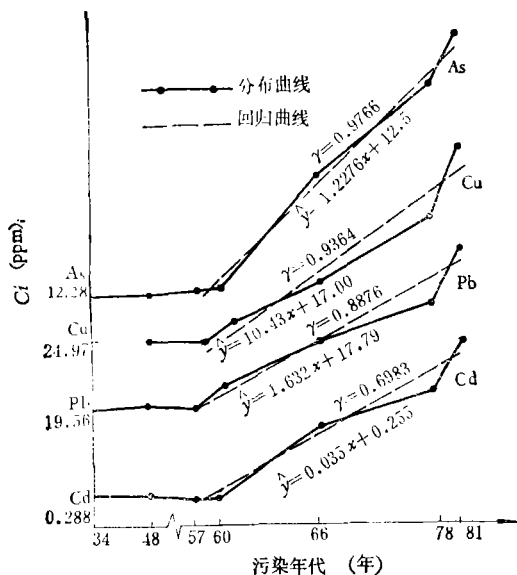


图 1 污染年代-残留浓度相关图

律,为环境质量预测及控制提供了依据。

四、分析土砖,预测土壤环境质量

本实验所调查地区是以铜冶炼厂为污染源、以气型污染为主的土壤污染类型。该地主导风向为东南风,在下风方,大气降尘中金属含量随距烟源距离增长而呈负指数递减。

表 5 不同年代土砖中重金属含量 (ppm)

时间 (年)	样本数 (n)	Pb		Cu		Cd		As	
		$\bar{X}$	S	$\bar{X}$	S	$\bar{X}$	S	$\bar{X}$	S
1944	5	19.56	1.23	—	—	0.288	0.036	12.28	2.15
1948	4	20.01	4.30	24.97	3.12	0.270	0.045	12.36	1.76
1957	5	16.52	1.11	24.66	4.83	0.276	0.042	14.90	0.60
1960	13	24.94	7.03	52.63	15.00	0.264	0.049	15.04	1.84
1966	12	31.25	3.47	83.67	13.94	0.549	0.093	23.04	2.95
1978	6	40.18	4.16	180.38	6.31	0.790	0.140	34.42	2.20
1981	4	66.05	4.95	350.00	11.20	1.280	0.190	44.00	5.20

而土壤与降尘重金属含量间有正相关关系。

经研究,得到土壤重金属含量与距烟源距离(公里)之间的数学模式:

$$\hat{y}_{Cu} = 736.0 - 653.0lg(z - 0.87)$$

$$S\hat{y} = 56.33(\text{ppm})$$

$$\hat{y}_{As} = 62.88 - 45.78lg(z - 0.87)$$

$$S\hat{y} = 2.06(\text{ppm})$$

$$\hat{y}_{Cd} = 1.55 - 1.27lg(z - 0.87)$$

$$S\hat{y} = 0.163(\text{ppm})$$

$$\hat{y}_{Pb} = 86.31 - 53.84lg(z - 0.87)$$

$$S\hat{y} = 6.71(\text{ppm})$$

式中 z 为距烟源距离 (公里); $\hat{y}_i$ 为土壤中 i 金属元素含量 (ppm); $S\hat{y}$ 为残余标准差 (ppm)。

若将图 1 中方程式与上述方程式合并,便可得到以污染年代(年)和距烟源距离(公里,主风向轴上)为条件因子的综合数学模式:土壤重金属含量-污染年代-距烟源距离间关系的基本方程:

$$\hat{y}_{Cu} = (10.43x + 17.00)[1 - 0.8628lg(z - 0.87)]$$

$$\hat{y}_{As} = (1.2276x + 12.50)[1 - 0.7280lg(z - 0.87)]$$

$$\hat{y}_{Cd} = (0.03x + 0.255)[1 - 0.8194lg(z - 0.87)]$$

$$\hat{y}_{Pb} = (1.6320x + 17.79)[1 - 0.6240lg(z - 0.87)]$$

当其它影响因素不变时,可依此方程估算出若干年后,在主风轴下风方任一点土壤重金属含量。这有助于对环境质量的回顾性评价,又可用来预测土壤环境质量。同理,若能得到不同方位上的此种数学模式,则可作更大范围的土壤环境质量预测。

通过对土砖的研究,得到以下初步结论:

1. 土砖取材于土壤,砖中重金属含量稳定,它记录了过去土壤环境中重金属的含量。
2. 用被污染之前的土壤制成的土砖中重金属含量作为污染地区土壤背景值,具有较好的真实性和代表性。

3. 通过研究土砖中重金属的含量,可较简单地求出土壤中重金属的积累速率 (V_i),因而对土壤环境质量评价、预断评价和远景环境质量控制的研究均有帮助。

鉴于本文只对一个特定的污染环境进行研究,所得公式可能不具有普遍性。但是,其方法原理可能有一定的参考价值。

参 考 文 献

- [1] 铃木哲,日本林学会志, 57, 45—52 (1975).
- [2] 曹洪法等,环境科学, 4, 32 (1979).
- [3] 夏增禄,中国环境科学, 2, 46—51 (1981).

(上接第80页) 学实验室,还参观了水污染和大气污染研究所以及环保局所属研究所,考察了瑞典的水污染方面的问题和科研情况。

该考察组还于 9 月 21 日至 25 日在瑞士进行了考察,参观了瑞士联邦水资源及水污染研究所、伯尔尼大学及湖泊研究所等单位。

(夏堃堡 供稿)