

表 3 河北省温泉水中铀浓度

采样地点	铀浓度($\mu\text{g/L}$) $\pm\delta$
平山温塘	0.17 ± 0.02
阳源三马坊	2.45 ± 0.06
青龙县	0.30 ± 0.08
束鹿县	0.47 ± 0

从表 3 中可以看出,这四个温泉中的铀浓度除阳源县三马坊的为 $2.45 \mu\text{g/L}$ 和一般井水相似外,其他三个均比一般井水中铀浓度为低。因只做了四个温泉水样,样品数量较少,还不能得出多数温泉中铀浓度较一般井水为低的结论,还需要做更多温泉水样方能看出是否有此规律。

秦皇岛、滦河口、陡河口和李家堡四处海水中铀浓度测定结果列于表 4。从表 4 数据来看,本省东临渤海未受到铀污染,因为这些铀浓度与 P. G. Barbano 等人^[3]测得的海水铀浓度是一致的。

表 4 海水中铀浓度

采样地点	铀浓度($\mu\text{g/L}$) $\pm\delta$
秦皇岛	3.08 ± 0.47
滦河口	3.32 ± 0.22
陡河口	2.59 ± 0.27
李家堡	3.80 ± 0.54

三、小 结

目前本省没有大型铀矿开采,没有核电站和铀矿水冶厂,所以尚未受到铀污染。现在测定的井水、河水、水库水、温泉水和海水的铀浓度就是我省天然水中铀的本底值。

参 考 文 献

- [1] 刘建英,分析化学, **12**(6),557(1984).
- [2] Richard, C. et al., *Health. Physics*, **45**(1),89—90(1983).
- [3] Barbano, P. G. and L. Rigali, *Anal. Chem. Acta*, **96**, 199(1978).
- [4] 中华人民共和国国家标准 GB 4792—84, 放射卫生防护基本标准(1985年).

天津市南排污河灌区土壤的重金属容量*

杜庆民 沈伟然

(天津市环境保护监测中心站)

天津市南排污河灌区为平均污灌 20 年的老灌区,污灌面积 34.9×10^4 亩。在灌区重金属污染现状评价的基础上,为了便于对上游污染源进行总量控制,并为建设合理的土地处理利用系统提供依据,我们采用动态平衡模式对本灌区排放量大、等标排放负荷高的五种重金属 Pb、Zn、Cr、Cd、Cu 分别计算了土壤环境容量,并依此提出对上游污染源的总量控制意见,得到了满意的结果。

一、污灌区概况

本区属暖温带季风型大陆性气候,水资

源匮乏。年降雨量平均为 557 mm,而且年际变化大,季节分配不均。年蒸发量平均为降雨量的 3.5 倍,农业用水严重短缺。

本区位于海河下游冲积平原,主要土壤类型为潮土,浅层地下水位在 1 m 左右。一般耕层有机质含量为 1.3—2.4%, pH 值 7.8—8.6,属微硷性土壤。土壤 CEC 值为 15—30 me/100g 土。重金属元素背景值: Pb 为 19.50 ppm; Zn 为 65.60 ppm; Cr 为 76.80

* 参加本研究化学分析及计算机绘图同志有薛亚珍、沈宝玲、王金英、殷红、王增瑜、张洪滨、刘云秀、刘文清、郭欣。

ppm; Cd 为 0.14 ppm; Cu 为 27.00 ppm.

南排污河开挖于 1958 年,原设计功能为排咸泄污,主要接纳天津市咸阳路、纪庄子、双林三大泵站系统工业及生活污水、流域农田沥水,由东大沽泵站入渤海。由于引污灌溉,沿途在西郊和南郊区形成污灌区域。

按照农田对污水的利用情况,本区分作常年污灌区、清污混灌区、间歇污灌区三种类型,其中常年污灌区面积占全部污灌面积的 3%,清污混灌区占 64%,其余为间歇污灌区。作物种类以大田作物为主,余为水田和园田。

二、土壤重金属临界值的确定

确定重金属在土壤中的临界值(或称环境标准值)是计算土壤环境容量的前提。重金属在污灌土壤中以多种形式存在,但只有有效态重金属对作物的生态效应明显。本研究根据区域土壤呈微硷性的特征,用 DTPA 为浸提剂对不同类型农田土壤中的重金属进行有效态分析,发现在重金属全量和有效态之间存在较好的相关关系,其 r 值在 0.8598—0.9922 之间, $P < 0.001$ (个别 $P < 0.01$)。

为了便于进行总量控制,本研究以重金属全量为研究对象并分别对稻田土、麦田土、菜田土与相应的作物中重金属含量进行相关分析。根据它们不同的相关情况,主要考虑土壤重金属对农作物的影响,对于易在作物籽实产生残留的金属如 Cd,通过回归运算由作物籽实残留的食品卫生标准值推及土壤临界含量。其它重金属系将籽实残留达标和生育受阻减产二个指标结合起来,并参考国内、外土壤环境标准值确定了本区域土壤重金属临界值(表 1)。

表 1 南排污河灌区土壤重金属临界值(ppm)

	Pb	Zn	Cr	Cd	Cu
粮田	500	1000	500	3.0	400
菜田	500	1000	500	2.0	400

三、土壤重金属容量模型及计算

在确定了土壤重金属临界值之后,可以通过数学运算求得污灌区一定时限内重金属允许承纳量即土壤容量。

土壤耕层(0—20 cm)为一个有输入和输出的开放系统。污染物在此系统中经过一系列复杂的物理、化学、生物的变化,发生各种形式的迁移、转化、循环、降解,这些过程制约着土壤污染物浓度的动态变化*。

污灌区重金属污染物输入途径有:随污水、污泥、固体废弃物、化肥和有机肥施用、大气干、湿沉降的输入等。其输出途径有:随径流、地下渗透、作物收获输出等。污灌区土壤耕层系统输入输出途径如图 1 所示。

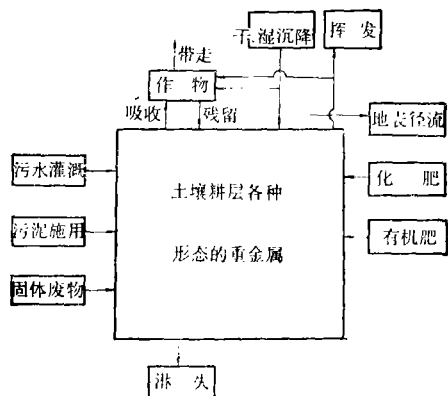


图 1 污灌区土壤耕层系统重金属输入输出

根据质量平衡,采用以下模式^[4]确定一定时限内每年每亩耕层土壤重金属环境容量。

$$Q \frac{dcs}{dT} = K_1 + K_2 + K_3 C_w + K_4 C_N - QK_5 C_s - QK_6 C_s - K_7 C_s \quad (1)$$

式中, C_s 为土壤中重金属含量 (mg/kg); Q 为每亩耕层土重 (按 0—20 cm 计, 约 1.5×10^5 kg); T 为时间 (年); C_w 为污水中重金属浓度 (mg/L); C_N 为污泥中重金属浓度

* 张学询等, 辽河下游草甸棕壤重金属和矿物油环境容量研究, 63 页。

(干重 mg/kg); K_1 为每年因施肥(化肥+有机肥)带入的重金属($\text{mg/年} \cdot \text{亩}$); K_2 为每年由大气降尘带入的重金属($\text{mg/年} \cdot \text{亩}$); K_3 : 每年灌溉用污水量($\text{m}^3/\text{年} \cdot \text{亩}$); K_4 : 每年施用干污泥量($\text{kg/年} \cdot \text{亩}$); K_5 : 土壤重

金属年渗透率(%); K_6 : 作物富集系数(%); K_7 : 径流模数($\text{kg/年} \cdot \text{亩}$).

各 K 值系根据实验及天津市污灌区历年调查及监测数据确定. 现以污染较重的菜田兼施污泥区为例, 将 K 值列于表 2.

表 2 南排污河常年污灌区菜田兼施污泥地块土壤容量计算参数

K 值	元素	Pb	Zn	Cr	Cd	Cu
K_1 施肥带人量 ($\text{mg/亩} \cdot \text{年}$)		5797.64	210330	19673	228.85	58155
K_2 大气降尘带人量 ($\text{mg/亩} \cdot \text{年}$)		37.44	60.60	8.99	0	3.02
K_3 灌污水量 ($\text{m}^3/\text{亩} \cdot \text{年}$)		1000	1000	1000	1000	1000
K_4 干污泥用量 ($\text{kg/亩} \cdot \text{年}$)		1500	1500	1500	1500	1500
K_5 重金属年渗透率 (%)		0.0057	0.0156	0	0.0137	0
K_6 作物富集系数		1.9×10^{-5}	7.45×10^{-4}	1.3×10^{-5}	8.19×10^{-4}	1.29×10^{-3}
K_7 径流模数 ($\text{kg/亩} \cdot \text{年}$)		0	0	0	0	0

由 (1) 式解得:

$$\begin{aligned}
 C_t &= e^{-\int_0^t A dt} \left[C_0 + \int_0^t B \cdot e^{\int_0^t A dt} dt \right] \\
 &= e^{-At} \left[C_0 + \frac{B}{A} (e^{At} - 1) \right] \\
 &= C_0 \cdot e^{-At} + \frac{B}{A} (1 - e^{-At}) \quad (2)
 \end{aligned}$$

式中, C_0 为土壤重金属起始浓度 (mg/kg)

$$A = K_5 + K_6 + \frac{K_7}{Q} \quad (3)$$

$$B = \frac{K_1 + K_2 + K_3 C_w + K_4 C_N}{Q} \quad (4)$$

令 C_s 为土壤重金属临界值, C_0 为不同类型农田目前重金属浓度值, 可根据 (2) 式求得最大允许灌溉年限. 由 (2) 式解得:

$$K_1 + K_2 + K_3 C_w = \frac{A(C_s - C_0 e^{-At}) Q}{1 - e^{-At}} \quad (5)$$

该式即为浓度为 C_0 的农田在一定时限内(达到 C_s 值)每年每亩耕层土壤可承纳的污染物质, 即为土壤重金属控制容量. 根据 (5) 式求得常年污灌区现有控制容量, 15 年控制容

量, 50 年、100 年控制容量(表 3). 借助计算机绘制的不同类型农田, 重金属年控制容量随污灌年限的变化曲线(图 2) 表明, 重金属的年控制容量随土地污灌年限的延长而减少, 一般在 20 年后年容量变化趋于平缓, 到 100 年以后变化甚微.

由表 3 可见南排污河常年污灌区土壤中 Cr 容量最大, 其次为 Cu 和 Pb, 各类型农田均可灌溉 300 年以上. 土壤中 Cd, 在旱田、水田可灌溉 100 年以上, 菜田和菜田施污泥区可灌溉 70 年左右. 土壤 Zn, 在旱田可灌溉 90 年, 水田 80 年, 菜田及菜田施污泥区可灌溉 50 年. 因此, 本灌区应将 Cd 和 Zn 列为控制重点. 容量计算结果与该区土壤重金属污染现状评价是一致的. 年控制容量随污灌年限的变化而变化, 由于土壤本身的净化作用, 总容量也是变化的, 体现了土壤重金属动态平衡的过程.

重金属 Zn 为微量营养元素, 但土壤含量过高时, 也会影响作物的生长. 本区土壤 Zn 背景值比较低, 本底容量大, 但因土壤中已有一定程度的 Zn 污染, 占据了部分土壤

表 3 南排污河常年污灌区土壤

项目	元素 农田类型	Pb				Zn			
		旱田	水田	菜田	菜田 兼用泥	旱田	水田	菜田	菜田 兼用泥
土壤重金属含量 (ppm)		77	63.4	68	82	220	268.4	439	456
面积(亩)		4800	4727	500	530	4800	4727	500	530
最大允许灌溉年限 (年)		302	333	350	317	90	80	50	48
现有控制容量 (kg/亩·年)		63.52	65.55	64.86	62.77	118.96	109.09	86.27	83.73
15 年控制容量 (kg/亩·年)		4.52	4.65	4.58	4.44	9.39	8.92	7.41	7.26
50 年控制容量 (kg/亩·年)		1.55	1.59	1.55	1.51	4.02	3.89	3.85	3.51
100 年控制容量 (kg/亩·年)		0.92	0.94	0.91	0.89	2.98	2.91	2.79	2.78

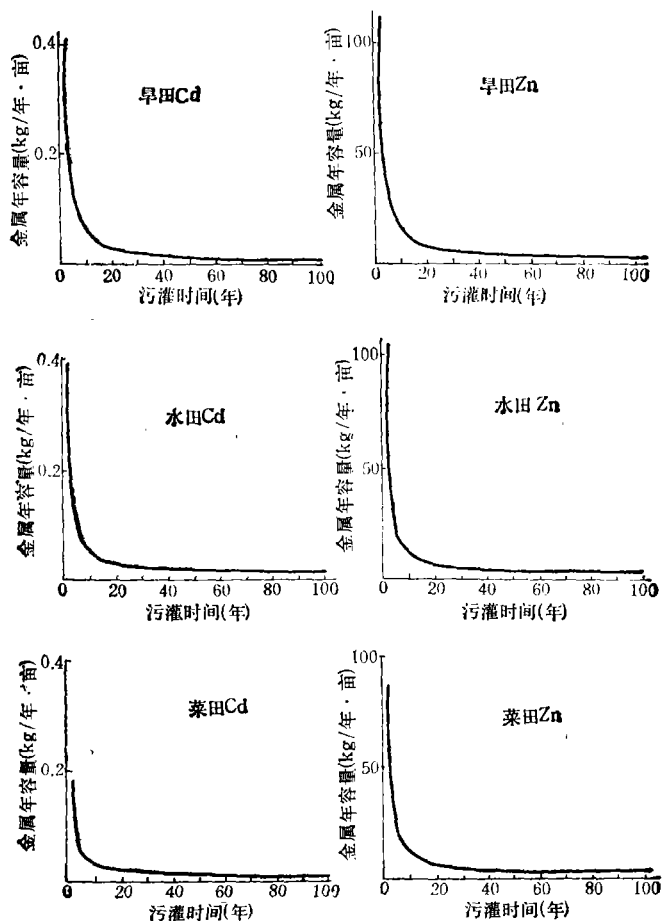


图 2 重金属年容量随污灌年限变化曲线

容量,故剩余容量就比较小了,需从污染来源加以控制。

占污灌区总面积 97% 的清污混灌和间歇污灌区其从污水中带入的重金属量比常年

重金属控制容量及可灌溉年限

Cr				Cd				Cu			
旱田	水田	菜田	菜田兼用泥	旱田	水田	菜田	菜田兼用泥	旱田	水田	菜田	菜田兼用泥
78	79.6	87	94	0.285	0.44	0.67	0.714	40	50.8	102	116
4800	4727	500	530	4800	4727	500	530	4800	4727	500	530
142965	114967	116695	129220	154	132	76	71	2738	1243	930	960
63.3	63.06	61.95	60.9	0.41	0.39	0.20	0.196	54.07	52.39	44.72	42.62
4.22	4.20	4.13	4.06	0.031	0.029	0.017	0.016	3.64	3.55	3.04	
1.27	1.26	1.24	1.22	0.012	0.0118	0.007	0.007	1.107	1.1	0.95	0.90
0.63	0.63	0.62	0.61	0.0086	0.0082	0.0052	0.0052	0.57	0.58	0.50	0.48

污灌区少,土壤中重金属浓度又低于常年污灌区,故它们的允许灌溉年限应比常年污灌区长,不同时限内土壤控制容量也比常年污灌区大,因而以常年污灌区土壤容量对其进行控制是安全的。

四、重金属总量控制意见

污灌区的重金属污染物输入部分大于输出部分,因而其总量控制主要是通过控制输入将污染物限制在允许限度内^[2]。

由(5)式又可推导出:

$$C_w = \frac{\text{控制容量} - K_1 - K_2}{K_3} \quad (6)$$

C_w 值为污灌水质中重金属建议标准。该模式只考虑污水的影响,不考虑施用污泥。由此推算出常年污灌区灌溉 50 年和 100 年允

许水质重金属浓度(表 4)。根据污灌区建议水质标准和南排污河各排污系统水量,可计算重金属年允许排放量。将其和各排污系统重金属排放现状对比,即可求得削减指标(表 5)。允许负荷较大的 Pb、Cr,各泵站系统无需削减。纪庄子系统水量大,允许负荷高,也无需削减。因此,重金属 Zn、Cd、Cu 削减的重点在咸阳路和双林收水区域内。南排污河灌区重金属污染源调查提供了重点排污单位,根据这些污染源的重金属污染分担率和削减的可能性,制订削减分担定额,由此可达到对重金属总量控制的目的^[3]。

由于土壤环境容量的研究涉及到土壤环境多方面的效应,因此用之进行污染物总量控制更加切合实际,节省了不必要的治理投资,有助于实现环境效益和经济效益的统一。

表 4 南排污河灌区污水中重金属建议标准 (ppm)

建议水质标准 重金属元素	按污灌 50 年计算					按污灌 100 年计算					目前国家标准
	旱田	水田	菜田	菜田兼用泥	确定	旱田	水田	菜田	菜田兼用泥	确定	
Pb	3.87	1.59	1.54	1.504	1.57	2.29	0.94	0.904	0.88	0.92	0.5
Zn	9.79	3.78	3.34	3.30	3.56	7.19	2.80	2.58	2.57	2.70	3.0
Cr	3.15	1.25	1.22	1.20	1.23	1.55	0.62	0.60	0.59	0.61	—
Cd	0.0297	0.0117	0.0068	0.0068	0.009	0.021	0.0081	0.005	0.005	0.0065	0.002
Cu	2.69	1.07	0.8918	0.8418	1.0	1.35	0.55	0.4418	0.4218	0.5	1.0

表 5 南排污河各排污系统削减量指标 (t/a)

排污系统 \ 削减量	Zn		Cd		Cu	
	污灌 50 年	污灌 100 年	污灌 50 年	污灌 100 年	污灌 50 年	污灌 100 年
咸阳路	不需削减	2.18	1.973	2.136	不需削减	11
纪庄子	不需削减	不需削减	不需削减	不需削减	不需削减	不需削减
双 林	220.97	248.15	0.434	0.513	不需削减	不需削减
合 计	不需削减	69.42	1.573	2.080	不需削减	不需削减

参 考 文 献

[1] 薛纪俞等,环境容量初探,环境地球化学进展,夏增

禄主编,97—102页,海洋出版社,1986.

[2] 杨居荣等,环境科学学报,4(2),142(1984).

[3] 夏增禄,环境科学,6(1),56(1985).

• 环境信息 •

利用溶剂提取和阳极解吸伏安法快速测定自然水样中的超微量镉

本方法建立在二次溶剂提取和阳极解吸伏安测量基础上。把待测元素(镉)以二硫代氨基甲酸酯的形式收集到氟利昂中,然后用酸性液体介质反向提取,最后用阳极解吸伏安法测定。对于自然水样中超微量镉的测定,预浓集可大大缩短阳极解吸伏安法测定过程中的电镀时间,与常规伏安法相比,整个分析过程至少缩短2小时。采用添加法和直接校准可测定自然水样中 $\geq 0.1 \mu\text{g/L}$ 的镉,其可靠检测下

限为 $0.025 \mu\text{g/L}$ 。就 $\geq 0.1 \mu\text{g/L}$ 镉的测定而言,该方法能显示出相对标准差为2—4%的重现性。经国家标准局标准参考水(NBSSRW)和地方海水检验评价,该方法适合于天然咸水和非咸水中超微量镉的测定。

吴元喜 张根寿摘译自 *Analyst*,

112(3), (1987).

(上接第29页)

的污染排放源。据统计该厂1980年 SO_2 排放量占全市总排放量40%左右,1983年已降为28%左右。又根据受该厂废气排放影响的八个样点(23, 28, 10, 1, 4, 25, 29, 38)两次测定的植物叶片总硫和水溶性硫含量差异显著性检验结果,总硫的 t 值为3.49,水溶性硫的 t 值为7.74, p 值都小于0.01,1985年较1980年有明显的降低。这与大气 SO_2 监测结果相符,厂周围的四个点的大气 SO_2 浓度1985年较1980年有显著的降低(见表2)。

综上所述,该市自从污染物排放标准制

定后, SO_2 污染状况已有了明显的改善,特别是炼油厂周围,从植物受害症状表现及叶片含硫量降低证明, SO_2 已不是该市主要的大气污染物。这与该市大气 SO_2 浓度自1980年以来有显著降低是一致的。

参 考 文 献

- [1] 郁梦德,植物生理学通讯,(3)49—51,(1980).
- [2] Ferry, B.W., et al., *Air pollution and plants*, pp. 192—223, Athlone Press, London, 1973.
- [3] 放惠修等,生态科学,(1),72—77(1981).
- [4] L.de Cormis, 姜惠译,植物生态学译丛,第二集,20—32,科学出版社,1975.
- [5] 郁梦德,中国环境科学,2(4),42—46,(1981).