

杜英秋. 哈大高速公路路旁土壤重金属分布特性研究[J]. 黑龙江农业科学, 2020(8):44-48.

哈大高速公路路旁土壤重金属分布特性研究

杜英秋

(黑龙江省农业科学院 农产品质量安全研究所, 黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要:为有效防治或改善土壤污染,通过选取哈大高速公路距路面中心点距离分别为 5,20,50,100 和 200 m 的采样点,分析土壤中重金属 Zn、Cu、Ni、Cr、As 和 Pb 的分布特征,探索公路两侧土壤中重金属分布规律,并对土壤重金属污染状况进行测试及评价。结果表明:公路汽车尾气的不断排放、车辆磨损、表面径流等公路活动会使得公路两侧土壤和灰尘中重金属出现不同程度的积累。在无其他因素影响的一般情况下,公路两侧土壤中重金属含量随着距公路中心点距离的增加而呈下降趋势,在距离公路中心点足够距离后重金属含量变化趋于平缓。

关键词:土壤重金属;分布;高速公路

近年来,由于社会经济的发展,重金属在自然界的流通量不断增加,破坏了原有的生物地球化学平衡,甚至危害到人们的健康^[1]。韩东昱等^[2]研究表明,重金属离子在土壤理化性质的恶化问题上起着主导作用,尤其是机动车辆直接排放的颗粒物及车辆行驶引起的二次扬尘,是大气粉尘中 Pb、Zn、Cu 和 Cd 含量升高的重要影响因素,公路汽车尾气的不断排放、车辆磨损、表面径流和人为活动(拆除、建设及工业活动)等排放的有害重金属气体及物质的沉积和积聚,导致土壤不断受到侵害与污染^[3-4]。因此,研究和评价高速公路路旁土壤重金属污染状况对保护路域周边生态环境和生物健康具有重要意义^[5-6]。本文选取哈大高速公路两侧的土壤为研究对象,研究高速公路不同距离分布的土壤重金属的分布特征,探索高速公路汽车尾气及人为活动产生的所有类型污染物对公路两侧的土壤重金属含量影响,从而有效防治或改善土壤污染,为我国公路的规划建设、公路沿线的农业生产布局及公路交通导致的重金属污染的防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 公路两侧土壤样品采集与土壤样品的制备 2018 年 6-8 月,在哈尔滨至大庆高速路段,设置公路采样点,采样点距高速公路路面中心点距离分别为 5,20,50,100 和 200 m 处,采用网格

布点法采集 0~20 cm 表层土。将野外采集的土样置室温下自然风干,除去石子及植物叶片、残根等杂物,磨碎并过 100 目的尼龙网筛。

1.1.2 主要仪器 供试主要仪器及规格型号、性能状况见表 1。

1.1.3 主要试剂 除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂,实验用水为新制备的去离子水。浓硝酸(HNO₃) 1.42 g·mL⁻¹,优级纯或高纯。浓盐酸(HClO₄) 1.66 g·mL⁻¹,优级纯或高纯。氢氟酸(HF) 1.49 g·mL⁻¹。双氧水(H₂O₂) 30%。2%硝酸溶液。5%硝酸溶液。

无机元素混合溶液标准物质 GBW(E) 081531:直接购买有证的国家标准物质,Cd、Zn、Cu、Ni、Ba、Cr、Mn、Fe、Mg、As 的使用浓度为 50 μg·mL⁻¹;Pb、Se、Al、Ba、Ca、K、Na 的使用浓度为 100 μg·mL⁻¹。

1.2 方法

1.2.1 试液的制备 石墨消解法:准确称取 0.1 g(精确至 0.1 mg)经风干、研磨至粒径小于 0.149 mm(100 目)的土壤样品,置于消解罐中,加入 5 mL 浓硝酸和 1 mL 高氯酸,2 mL 氢氟酸和 1 mL 双氧水,将消解罐放入石墨消解仪上,设定样品消解程序(表 2)消解程序降温到 150 ℃时,取下消解罐的盖子,进行敞口赶酸,直到消化液小于 1 mL 内容物近干,冷却至室温后,用去离子水溶解内容物,然后将溶液转移至 50 mL 容量瓶中,用去离子水定容至 50 mL。取上清液进行测定。由于土壤种类较多,所含有机质差异较大,在消解时,要注意观察,各种酸的用量可视消解情

收稿日期:2020-04-07

基金项目:黑龙江省农业科技创新工程(2014QN016)。

作者简介:杜英秋(1981-),女,硕士,助理研究员,从事农产品安全研究。E-mail:xunzhao1981@163.com。

况酌情增减。土壤消解液应呈白色或淡黄色(含铁量高的土壤),没有明显沉淀物存在。

表 1 试验仪器

Table 1 Experiment instruments

仪器名称 Instrument name	规格型号 Specification and model	仪器出厂编号 Instrument factory number	性能状况(计量/校准 状态、量程、灵敏度等) Performance status	备注 Remarks
分析天平	MettlerToledo ML204	B150537071	已校准	称量
石墨消解仪	Polytech	IDS12120002-5	正常	加热消解试样
电感耦合等离子体质谱仪	ICAPQ	SN 03008R	已校准	测定
酸纯化器	BSB-939	001234	正常	试剂提纯
高纯氩气	99.999%	卿华	正常	
瓶口移液器	1~25 mL	eppendorf	正常	加酸
定量加液器	0.1~5.0 mL	eppendorf	已校准	配制标准曲线
聚四氟乙烯消化管	50 mL	CEM	正常	消解试样
样品瓶	50 mL	南方包装	正常	盛样液

表 2 石墨消解仪消解试样升温程序

Table 2 Digestion-heating program in Graphite digestion instrument

升温步骤 Heating steps	设置温度 Temperature/°C	控温时间 Time/min
1	120	30
2	120	20
3	180	180
4	180	10
5	150	90
6	150	0

1.2.2 ICP-MS 上机分析校准曲线的绘制 准确吸取 1.0 mL 无机元素混合溶液标准物质 GBW(E)081531 标准溶液至 100 mL 容量瓶中,用 1% 的硝酸溶液定容并摇匀。此标准工作溶液 Zn、Cu、Ni、Cr、As、Pb 的使用浓度为 500 ng·mL⁻¹。

分别准确吸取上述标准工作混合溶液 0, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 5.00, 10.0, 20.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 2% 的硝酸溶液定容并摇匀。得到 Zn、Cu、Ni、Cr、As、Pb 浓度分别为 0, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100.0 ng·mL⁻¹ 的标准溶液。

每个试样测定前,用 5% 硝酸溶液冲洗系统直到信号降至最低,待分析信号稳定后才可开始测定。将制备好的试样加入与校准曲线相同量的内标标准溶液。在相同的仪器分析条件下进行测定。若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围,

需经稀释后重新测定,稀释液使用 2% 硝酸溶液。

1.2.3 数据分析 土壤样品中各金属元素的含量 $\omega(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$,按下式进行计算:

$$\omega_1 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{\text{dm}}} \times 10^{-2}$$

式中: ω 为土壤样品中金属元素的含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; ρ 为由校准曲线计算所得试样中金属元素的质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; ρ_0 为实验室空白试样中对应金属元素的质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为消解后试样的定容体积, mL; m 为称取土壤样品的质量, g; W_{dm} 为土壤样品干物质的含量, %; f 为稀释因子。

2 结果与分析

2.1 方法检出限、测定下限测试数据

用样品分解方法进行空白试验,上机。计算 7 个空白的标准偏差 SD 根据检出限计算公式 $\text{MDL} = 3.143 \times S$ 计算检出限,测定下限为 4 倍的检出限,数据详见表 3。

其中,各元素的检出限是用 7 次空白值计算,检出限均符合要求。

2.2 方法准确度与精密度测试数据

准确称取 0.10 g 有证土壤标准物质 GSS-9、GSS-10、GSS-23 各 7 份根据上述条件进行溶解,上机测定计算 3 个样品的准确度、相对标准偏差 RSD。由表 4 可知,试验方法测试的样品准确度、精密度基本落于 4%~7%,验证了方法的可行性与可靠性。对有证国家标准物质试样的测定值也均在允许值范围内,证明了本试验方法数据的科学有效性。

表3 样品测定检出限与定量限

Table 3 Detection limit and quantitation limit in sample determination

样品编号 Sample	测定结果 Determination results/(ng·mL ⁻¹)					
	⁵² Cr	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	¹¹⁴ Cd	²⁰⁸ Pb
1	3.18	0.26	2.11	5.28	0.010	1.02
2	3.57	0.29	2.28	5.68	0.007	1.05
3	3.91	0.31	2.50	6.00	0.011	1.19
4	3.63	0.57	1.30	7.04	0.009	1.06
5	3.47	0.50	1.19	6.62	0.013	1.01
6	3.47	0.54	1.30	6.97	0.012	1.03
7	3.46	0.50	1.27	6.77	0.013	1.00
平均值 \bar{X} /(ng·mL ⁻¹)	3.53	0.42	1.71	6.34	0.010	1.05
标准偏差 S/(ng·mL ⁻¹)	0.220	0.132	0.564	0.686	0.002	0.065
<i>t</i>	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 Detection limit/(ng·mL ⁻¹)	0.7	0.4	1.8	2.2	0.007	0.2
测定下线 Quantitation limit / (ng·mL ⁻¹)	2.8	1.7	7.1	8.6	0.03	0.8

表4 国家土壤标准物质测试数据

Table 4 The determination data of national soil reference materials

项目 Items	测定结果 Determination results/(mg·kg ⁻¹)									标准值 Standard value/ (mg·kg ⁻¹)	精密度 RSD/%	准确度 Accuracy/%
	1	2	3	4	5	6	7	\bar{X}				
Cr	GSS-9	78.87	80.87	81.14	80.82	72.18	82.46	83.89	80.00	75	4.74	6.70
	GSS-10	57.53	54.12	57.14	58.32	57.87	57.49	64.08	58.08	58	5.13	0.14
	GSS-23	77.69	78.34	78.08	81.59	77.67	83.68	83.56	80.09	82	3.46	2.40
Ni	GSS-9	37.26	36.96	37.16	37.35	34.31	38.50	38.37	37.13	33	3.72	12.50
	GSS-10	26.19	24.72	26.33	27.18	26.85	26.86	29.31	26.78	33	5.13	18.80
	GSS-23	39.89	40.75	41.05	45.22	41.35	44.69	44.42	42.48	38	5.19	11.80
Cu	GSS-9	23.57	23.92	24.01	23.79	21.85	24.90	25.18	23.89	25	4.52	4.40
	GSS-10	16.98	16.38	16.36	17.38	17.60	17.36	19.25	17.33	19	5.63	8.80
	GSS-23	29.23	29.27	29.53	30.89	29.35	31.75	31.19	30.17	32	3.53	5.70
Zn	GSS-9	60.78	62.12	61.64	62.23	57.57	63.79	64.41	61.79	61	3.62	1.30
	GSS-10	58.51	56.58	58.17	61.12	60.78	60.13	66.14	60.20	60	5.10	0.30
	GSS-23	96.50	97.00	98.90	105.80	98.00	105.70	103.90	100.80	97	4.10	3.90
Cd	GSS-9	0.091	0.087	0.085	0.083	0.079	0.081	0.091	0.085	0.100	5.30	15.00
	GSS-10	0.094	0.088	0.091	0.102	0.104	0.098	0.101	0.097	0.105	6.26	7.60
	GSS-23	0.154	0.152	0.147	0.158	0.142	0.168	0.188	0.158	0.150	9.73	5.30
Pb	GSS-9	23.77	23.79	23.49	23.97	21.61	24.13	24.51	23.61	25	3.97	5.60
	GSS-10	21.21	20.51	21.17	22.18	22.55	21.97	24.12	21.96	22	5.37	0.18
	GSS-23	28.08	28.75	28.29	30.10	28.00	30.42	30.71	29.20	28	4.03	4.30

2.3 距离路面中心点同一距离土壤重金属含量的分布情况

分别选取同样距离路面中心点 200 m 的 6 处不同采样点的土壤进行重金属含量分析,结果见图 1。从图 1 可以看出,哈大高速公路上距离路

面中心点 200 m 处土壤重金属含量平均值大小为 Zn>Cr >Ni>Pb>Cu>As,土壤中重金属 Zn 含量最高,最低为 As,这表明高速公路路旁各土壤重金属含量之间具有较大的差异。

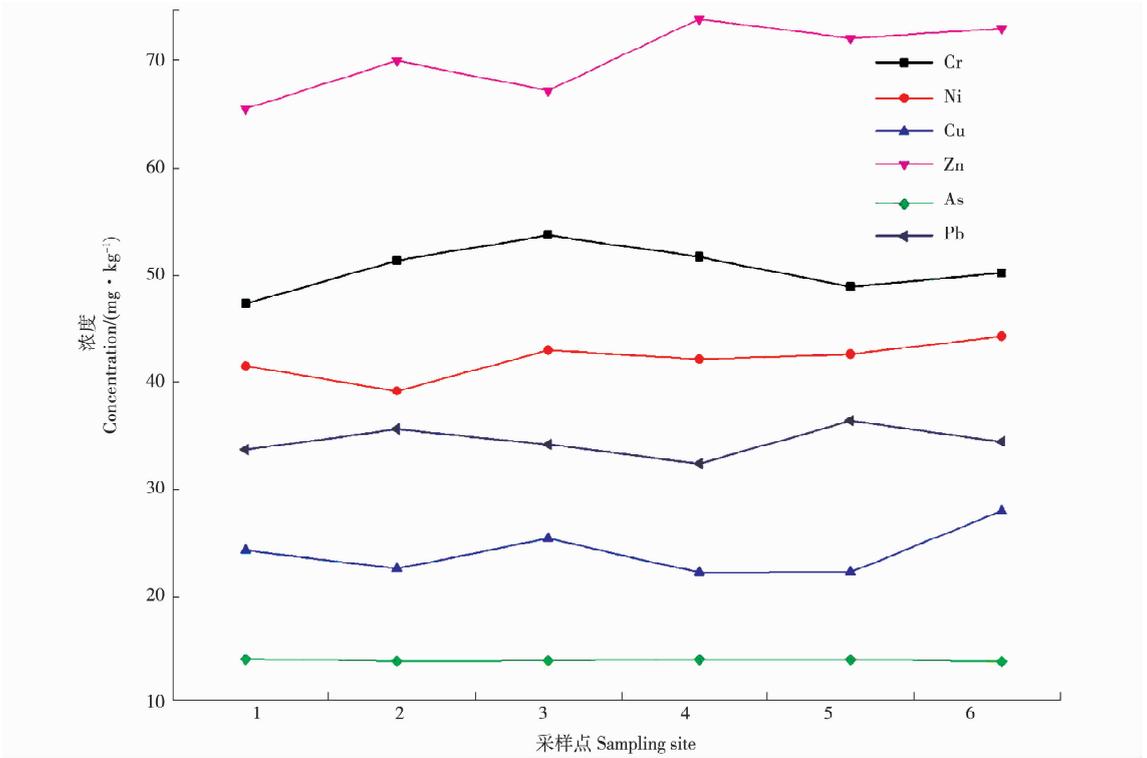


图1 距离路面中心点 200 m 处土壤中各类重金属分布

Fig. 1 Distribution of various heavy metals in the soil at distance of 200 m from road center

2.4 土壤重金属含量随距离的变化情况

在哈大高速公路上距离路面中心点 5, 20,

50, 100 和 200 m 处分别设置采样点, 采集 0~20 cm 表层土, 土壤中重金属含量见图 2。

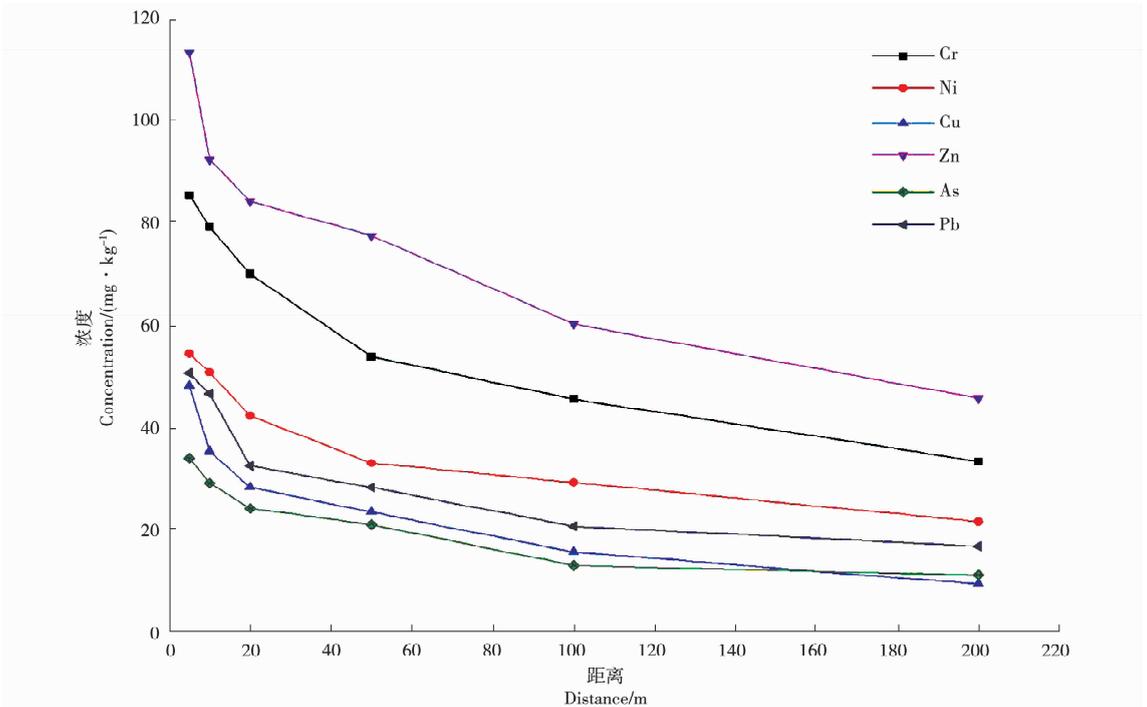


图2 距离路面中心点不同距离处土壤中各类重金属分布

Fig. 2 Distribution of various heavy metals in the soil at different distances from road center

图2中随着采样点距路面中心点逐渐变远,采样点位置土壤中重金属含量总体均呈降低趋势,其中距路面中心点最近的5m采样处土壤中重金属含量最高。随着距路面中心点距离的不断加大,重金属含量的下降趋势有所减缓,在采样点距离路面中心大于100m后,重金属的下降趋势明显减弱,最后几近平缓。

3 结论与讨论

随着采样点距路面中心点距离逐渐变远,各采样点位置土壤中的重金属Zn、Cu、Ni、Cr、As、Pb含量分布总体呈现下降趋势。公路两侧土壤中重金属含量随距路面中心点距离的增加逐渐降低,越靠近公路中心点位置的取样点土壤重金属含量越高。但也有其他研究表明,道路两侧土壤中一些重金属的含量随距路面中心点距离增加先升高后才逐渐降低,重金属含量并不是距路面中心点距离越近而越高,而是在距路面中心点一定距离范围内最高^[7-10],这可能是受气候、气象条件、绿化带建设和地理位置等差异所影响的。总体来讲,公路两侧土壤中重金属的含量大体是随着距路面中心点距离的增加而呈下降趋势,不同距离分布是土壤中重金属含量改变的主要原因。因此,改善汽车的尾气排放,尽量避免车辆磨损、减少人为破坏活动等,才能有效保护与防治高速

路两侧土壤重金属污染。

参考文献:

- [1] Ran Y, Fu J M, Gilkes R J, et al. Adsorption of Au(O) and Au(N) complexes on D- MnO₂ [J]. Science in China (Series D), 1999, 42(2): 62-71.
- [2] 韩东昱, 岑况, 龚庆杰. 北京市公园道路粉尘 Cu、Pb、Zn 含量及其污染评价 [J]. 环境科学研究, 2004, 17(2): 10-13, 21.
- [3] Fernandes L L, Nayak G N. Geochemical assessment in a Creek environment in Mumbai, West Coast of India [J]. Environmental Forensics, 2012, 13(1): 45-54.
- [4] 付迪, 罗诗峰, 樊昊. 河南省农业面源污染现状与防控措施 [J]. 河南农业, 2019, 489(1): 19-37.
- [5] 郭广慧, 雷梅, 陈同斌, 等. 交通活动对公路两侧土壤和灰尘中重金属含量的影响 [J]. 环境科学学报, 2008, 28(10): 1937-1945.
- [6] 黄玉洁, 朱锦茹, 焦洁洁, 等. 高速公路路旁土壤重金属分布及污染评价研究 [J]. 华东森林经理, 2018, 4(32): 25-29.
- [7] Garcia R, Milln E. A assessment of Cd, Pb and Zn contamination in roadside soils and grasses from Gipuzkoa (Spain) [J]. Chemosphere, 1998, 37(8): 1615-1625.
- [8] 秦莹, 姜翼来, 姜勇, 等. 沈哈高速公路两侧土壤重金属污染特征及评价 [J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(4): 663-667.
- [9] 王初, 陈振楼, 王京, 等. 上海市崇明岛公路两侧土壤重金属污染研究 [J]. 长江流域资源与环境, 2008, 17(1): 105-108.
- [10] 朱建军, 崔保山, 杨志峰, 等. 纵向岭谷区公路沿线土壤表层重金属空间分异特征 [J]. 生态学报, 2006, 28(10): 146-153.

Analysis of Heavy Metal Distribution and Pollution in Soils Alongside the Harbin-Daqing Highways

DU Ying-qiu

(Primary Products Quality and Safety Institution of Heilongjiang Academy of Agriculture Sciences, Harbin 150086, China)

Abstract: In order to effectively prevent or improve soil pollution, by selecting the sampling points on both side of Harbin-Daqing highways at distance of 5, 20, 50, 100 and 200 m from road center, the distribution characteristics of heavy metals (Zn, Cu, Ni, Cr, As and Pb) in the soil on both sides of the road were analyzed. Heavy metal pollution status was tested and evaluated simultaneously. The results showed that activities such as continuous vehicle emissions, vehicle wear-out and overland flow will cause different levels of accumulation of heavy metals in soil and dust on both sides of the road. In the general case without other factors, the heavy metal content in the roadside soil decreases with the distance from the center point of the road. The heavy metal content tends to be flat after a sufficient distance from the center point of the road.

Keywords: soil heavy metal; distribution; highway