

土壤重金属污染的生态风险评估分析：个案研究^①

李志博^{1,2,3}, 骆永明^{1,2,3*}, 宋 静^{1,2}, 吴龙华^{1,2}, 张长波^{1,2,3}, 赵其国^{1,2,3},

(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心, 南京 210008; 2 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; 3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 研究了浙江富阳某乡土壤重金属污染, 并应用概率方法评估了土壤重金属的生态风险。结果表明, 研究区土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 污染严重, 平均值分别为 290、794、205、2.1 mg/kg。生态风险评估表明, 土壤重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 对生物种类的风险概率分别为 30%、53%、15% 和 5%, 而对生态过程的风险概率分别为 44%、70%、13% 和 0.6%。空间分析表明, 研究区有一半以上地区土壤 Zn 污染对生物种类的影响达 75% 以上。从保护生态受体来说, 对研究区重金属污染的土壤进行修复和风险管理时需要优先针对土壤 Zn 的污染。

关键词: 土壤; 重金属; 生态风险; 概率风险评估

中国分类号: S153

土壤重金属污染给生态系统带来负效应, 影响土壤微生物区系、生态物种和微生物过程, 进而影响生态系统的结构与功能^[1]。生态风险评估是定量研究有毒污染物生态危害的重要手段, 可应用于土壤标准的制定, 因而受到各国环境研究者和决策者的高度重视。如应用生态风险方法, 荷兰住房、空间规划和环境部发布保护清洁土壤的目标值 (target value) 和服务于污染土壤修复及管理的干涉值 (intervention value)^[2]。目前用于生态风险评估的方法很多, 既有简单的阈值比较, 也有具有概率意义的风险分析。尽管前者在风险管理中应用方便, 但由于忽视了污染物在环境中浓度的变异以及不同生物种耐受能力的差别, 很难对污染的生态风险做出合理判断, 被推荐在生态风险评估筛选阶段使用。概率风险评估的目标是估计暴露于污染物的生物负效应的可能或程度, 同时考虑生物耐受性和污染物浓度两方面的变异, 可以对污染的生态风险做出整体评估。

浙江富阳某乡有许多小型冶炼厂, 由于常年排放富含重金属的废气废水, 使得土壤受到不同程度的重金属污染。本文旨在根据研究区土壤重金属含量和文献中报道的生态毒性资料, 用概率方法表征

生态风险, 并结合空间分析筛选优先点位, 提供生态风险评估实例。

1 材料和方法

1.1 样品采集与分析

2003 年在浙江富阳某乡整个乡内采集土壤样品 170 个, 采样均采用多点混匀法采集, 每个采样田块取至少 5 点, 采集耕作层 (0~15 cm) 土壤, 将土样混合均匀, 四分法取 1 kg 混合土样。样品带回实验室, 土样风干后拣去植物残体与石头颗粒, 磨细过 2 mm 尼龙筛, 装瓶备用。再取部分土样, 用玛瑙球磨机研磨过 100 目尼龙筛, 装瓶备用。

取过 100 目筛土样采用王水消煮后原子吸收火焰法测定 Cu、Zn、Pb、Cd (Varian SpectraAA 220 FS), 低于检出限的样品采用原子吸收石墨炉法测定 (Varian 220 Z), 分析过程中设置空白、重复与标准物质。

1.2 生态毒理参数筛选

对陆地土壤生态毒理数据的筛选旨在获取可靠数据, 确定特定土壤污染物对特定物种的毒理效应, 为污染土壤生态风险评估确定毒理学数据。在本次生态风险评估中, 收集和筛选重金属 Cu、Zn、Pb、

^①基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (40432005)、国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410810) 和中国科学院知识创新项目 (KZCX3-SW-429, CXTD-Z2005-4) 共同资助。

* 通讯作者 (ymluo@issas.ac.cn)

作者简介: 李志博 (1978—), 山东淄博人, 博士研究生, 主要从事土壤污染的风险评估与管理研究。E-mail: zhiboll@yahoo.com.cn

Cd 对土壤生物的无效应浓度 (NOEC) 作为陆地土壤生态毒理数据^[1, 3-5]。其毒性效应参数分为两类, 生物种类和生态过程的毒性参数。其中, 生物种类的 NOEC 主要包括重金属对作物的生长效应、土壤动物繁殖与生长效应参数, 而生物过程的 NOEC 包括了土壤基础呼吸、酶活性等相关参数。尽管所收集的毒性参数不可能包括全部土壤生物与生物过程, 而且采用相应生物并非来自本研究地区, 但这些资料涉及到多数代表性物种, 且一般而言不同区域同一物种的耐毒差异远低于不同物种间差异^[6], 因此可以用于本研究中。

1.3 生态风险评估方法

生态风险可以表示为环境浓度 (EC) 超过生物敏感浓度 (SS) 的概率。这里的生物敏感浓度即为土壤生态毒理学数据, 如无效应浓度 (NOEC)。因此, 风险可以表示为:

$$Risk = P(EC > SS)$$

这里, $Risk$ 为风险, P 为概率。另外 EC/SS 值可以表示为风险商 RQ (risk quotient)。

从概率角度来说, EC 与 SS 可以看作是具有概率分布的随机变量而不是一个值, 因此 RQ 也是具有概率分布的变量。 EC 超过 SS 的概率可认为是污染物给土壤生态物种或土壤生态过程带来的负效应概率, 即 $EC/SS > 1$ 的概率, 表示如下:

$$Risk = P(EC > SS) = P(EC/SS = RQ > 1) \quad (1)$$

分别对土壤污染浓度和生物敏感浓度取对数。即,

$$Risk = P[\lg(EC/SS) > 0] = P[\lg(EC) - \lg(SS) > 0] \quad (2)$$

当 EC 与 SS 为对数正态分布时, 其分布的均值

分别为 $\mu_{\lg(EC)}$ 、 $\mu_{\lg(SS)}$, 其正态分布的标准差分别为 $\sigma_{\lg(EC)}$ 、 $\sigma_{\lg(SS)}$ 。两个独立正态分布的变量之差仍然为正态分布^[7], 因此 $\lg(EC/SS)$ 为正态分布, 其分布参数为:

$$\mu_{\lg(EC/SS)} = \mu_{[\lg(EC) - \lg(SS)]} = \mu_{\lg(EC)} - \mu_{\lg(SS)} \quad (3)$$

$$\sigma_{\lg(EC/SS)} = \sigma_{[\lg(EC) - \lg(SS)]} = (\sigma_{\lg(EC)}^2 + \sigma_{\lg(SS)}^2)^{1/2} \quad (4)$$

即, $\mu_{\lg(EC/SS)}$ 与 $\sigma_{\lg(EC/SS)}$ 为 $\lg(RQ)$ 的均值与标准差。因此, 概率风险为:

$$P_{[\lg(EC) - \lg(SS) > 0]} = 1 - \Phi_{\mu_{\lg(EC/SS)}, \sigma_{\lg(EC/SS)}} \quad (5)$$

式中 $\Phi_{m,s}(x)$ 表示均值为 m 、标准差为 s 的变量 x 的累积正态分布函数, 因此当 $\lg(EC/SS) = 0$ 或 $EC/SS = 1$ 时就可以通过公式 (5) 得到生态概率风险。根据所收集到的毒性资料以及研究区土壤重金属含量, 应用 Matlab 6.5 计算研究区的生态风险。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量与生态毒理参数

表 1 中列出了研究区土壤重金属总量, 可以看出冶炼活动已经使得研究区土壤重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 的含量远远超过了中国土壤环境质量一级和二级标准^[8]。从平均值来看, Cu、Zn 和 Cd 均超过农田土壤环境质量标准数倍, 部分样品中 Pb 含量也超过了土壤环境质量标准。土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 最高值分别可达 8181、25613、7656 和 23.7 mg/kg, 表明部分地点土壤污染非常严重, 且许多采样点为复合污染类型。土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 的含量具有较大变异, 服从对数正态分布, 因此得到其概率密度函数。

表 1 土壤重金属总量 (mg/kg)
Table 1 The contents of heavy metals in soils

元素	范围	均值±标准差	中值	土壤环境质量标准 ^[8]			
				二级标准			一级标准
				pH<6.5	6.5<pH<7.5	pH>7.5	
Cu	13.2 ~ 8171	290 ± 862	102	50	100	100	35
Zn	64.1 ~ 25613	794 ± 2114	964	200	250	300	100
Pb	20.0 ~ 7656	205 ± 621	97.5	250	300	350	35
Cd	0.08 ~ 23.7	2.1 ± 3.5	0.72	0.3	0.3	0.6	0.2

$$f(EC_{Cu}) = 0.85e^{\frac{-(\lg EC_{Cu} - 2.07)^2}{0.44}}$$

$$f(EC_{Zn}) = 0.97e^{\frac{-(\lg EC_{Zn} - 2.62)^2}{0.34}}$$

$$f(EC_{Pb}) = 1.14e^{\frac{-(\lg EC_{Pb} - 2.05)^2}{0.25}}$$

$$f(EC_{Cd}) = 0.74e^{\frac{-(\lg EC_{Cd} + 0.032)^2}{0.58}}$$

式中, EC_{Cu} 、 EC_{Zn} 、 EC_{Pb} 、 EC_{Cd} 分别表示土壤重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 的含量 (mg/kg)。

对于所筛选出的土壤重金属 Cu、Zn、Pb、Cd

生态毒理参数均作对数正态分布假设，得到土壤重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 的生态毒理参数的概率密度函数如下所示：

$$f(Cus) = 0.61e^{-\frac{(\lg Cus - 2.48)^2}{0.85}}$$

$$f(Cup) = 0.63e^{-\frac{(\lg Cup - 2.19)^2}{0.79}}$$

$$f(Zns) = 1.43e^{-\frac{(\lg Zns - 2.58)^2}{0.16}}$$

$$f(Znp) = 0.73e^{-\frac{(\lg Znp - 2.22)^2}{0.58}}$$

$$f(Pbs) = 0.87e^{-\frac{(\lg Pbs - 2.64)^2}{0.42}}$$

$$f(Pbp) = 0.74e^{-\frac{(\lg Pbp - 2.76)^2}{0.58}}$$

$$f(Cds) = 0.61e^{-\frac{(\lg Cds - 2.48)^2}{0.85}}$$

$$f(Cdp) = 0.63e^{-\frac{(\lg Cdp - 2.19)^2}{0.79}}$$

式中，*Cus*、*Cup*、*Zns*、*Znp*、*Pbs*、*Pbp*、*Cds*、*Cdp* 分别表示土壤重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 对生物种类（s）和生态过程（p）的 NOEC。

2.2 生态风险水平

土壤重金属浓度与其所对应的生态毒理参数的比值可以认为是风险商，因此通过土壤重金属和其对应的生态毒理参数可以得到风险商的概率密度函数：

$$f(RCus) = 0.50e^{-\frac{(\lg(EC_{Cu}/Cus) + 0.41)^2}{1.28}}$$

$$f(RCup) = 0.51e^{-\frac{(\lg(EC_{Cu}/Cup) + 0.41)^2}{1.25}}$$

$$f(RZns) = 0.80e^{-\frac{(\lg(EC_{Zn}/Zns) - 0.04)^2}{0.5}}$$

$$f(RZnp) = 0.51e^{-\frac{(\lg(EC_{Zn}/Znp) - 0.4)^2}{1.22}}$$

$$f(RPbs) = 0.69e^{-\frac{(\lg(EC_{Pb}/Pbs) + 0.59)^2}{0.67}}$$

$$f(RPbp) = 0.62e^{-\frac{(\lg(EC_{Pb}/Pbp) + 0.71)^2}{0.82}}$$

$$f(RCds) = 0.57e^{-\frac{(\lg(EC_{Cd}/Cds) + 1.15)^2}{0.98}}$$

$$f(RCdp) = 0.48e^{-\frac{(\lg(EC_{Cd}/Cdp) + 2.10)^2}{1.38}}$$

式中，*RCus* 表示 Cu 对生物种类影响的风险商；*Rcup* 表示 Cu 对生态过程的风险商；*RZns* 表示 Zn 对生物种类影响的风险商；*RZnp* 表示 Zn 对生态过程的风险商；*RPbs* 表示 Pb 对生物种类影响的风险商；*RPbp* 表示 Pb 对生态过程的风险商；*RCds* 表示 Cd 对生物种类影响的风险商；*RCdp* 表示 Pb 对生态过程的风险商；*EC_{Cu}*、*EC_{Zn}*、*EC_{Pb}*、*EC_{Cd}*、*Cus*、*Cup*、*Zns*、*Znp*、*Pbs*、*Pbp*、*Cds*、*Cdp* 意义同前。

因此，可以得到风险商的累计概率函数曲线（图 1），当风险商超过 1（或其对数为 0）时得到

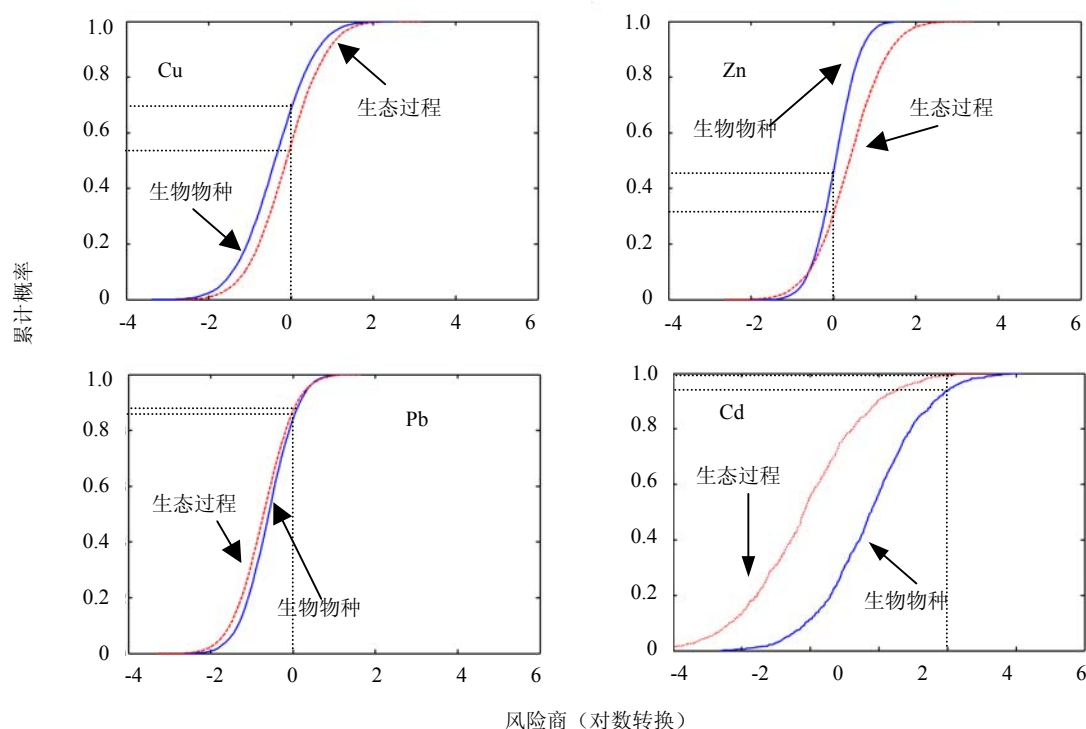


图 1 风险商的累计概率曲线

Fig. 1 The curve of accumulative probability of risk quotient

相应概率就为风险概率。通过计算得到土壤重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 对于生物种类影响的风险概率分别为 30%、53%、15% 和 5%，而对生态过程的风险概率分别为 44%、70%、13% 和 0.6%。可以看出不管对于生物种类还是对生态过程，Zn 所带来的风险最高，而 Cu 次之，Cd 的风险最小。因此，从保护生态受体的角度出发，在对研究区重金属污染土壤进行修复和风险管理时需要优先考虑 Zn 的污染。

相对于简单的商值法，应用概率的方法可以给出重金属污染土壤的总体风险，具有确切的概率意义。概率密度函数是累积概率函数的导数，反映了累积概率增加或反累积概率下降的速率，随浓度升高，生物耐受水平的累积概率增加，而暴露浓度的反累积概率则减小。杨宇等^[6]尝试了 3 种方法评估土壤中萘的生态风险，认为重叠面积计算适用于简单定量评价，可直接反映不同污染风险的大小关系，联合概率曲线虽然不能给出简单的可比量，却反映了不同浓度区间生物物种的响应关系，应用二重积分计算概率数学意义明确，适于精确比较。本文所采用的方法介于联合概率曲线和直接计算这两种方法之间，首先将土壤重金属含量的概率密度函数和土壤毒理参数的概率密度函数联合得到风险商的概率密度函数，从理论上说是对整个浓度-响应分布区间风险商的概率密度函数，因此是比较合理的概率风险分析方法。尽管可以确切地表示生态风险的概率意义，但本方法并不能明确地区分哪类生物物种具有较大的风险。如果必要可以针对特定生物物种进行风险评估。

尽管本研究设法合理地选取毒理参数，然而所收集的参数并不能完全代表研究区真实生物物种和生态过程，因此可以认为是一种初步定量评估。如果需要更加合理的精确定量风险评估，需要应用场地调查的毒性数据来提供更加真实的毒性估计^[9]。但由于研究区存在严重的重金属复合污染，应用场地土壤进行毒性测试计算各重金属的毒性阈值时，很难准确确定单一污染物的毒性水平，并且建立场地特性的毒性阈值也非经济有效的方法。另外，Suter 等^[10]认为应用土壤重金属总量进行生态风险评估可能会过高地估计风险，但这在风险筛选为目

的阶段是合适有效的，在需要更准确评估风险时可采用土壤溶液中的重金属浓度。

2.3 风险的空间变异

生态风险评估可以为污染土壤修复和管理提供决策基础^[11-12]，为了保护生态受体需要确定优先修复点位。因此，对重金属污染给生物种类带来的影响进行了空间分析。图 2 是空间分析结果，分别表明重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 影响到的生物种类的百分数。根据风险可以划分 5 个优先等级（其中 Cd 为 4 个级别），分别对应图例中从高到低的 5 个水平。一般认为，当土壤重金属污染对生物种类影响在 10% 以下时是可以接受的，而当影响到 50% 的生物种类时认为土壤已经受到了严重污染，需要实施相应措施。从图 2 可以看出，Zn 所带来的影响最高，有一半以上地区土壤 Zn 污染对生物种类影响达 75% 以上。土壤 Cu 的影响范围主要集中在 25% ~ 50% 之间，Pb 主要集中在 10% ~ 25% 之间。研究区有一半以上地区受土壤 Cd 的影响在 10% 以下，表明 Cd 对生物种类影响较小。对于 Cu、Pb、Cd 污染来说，6、7 号冶炼厂周围地区具有较高风险，因此可以作为优先点位来实施风险管理。整体上来看，Zn 的风险最高，是需要优先考虑的污染物。由于上述提到的毒性资料问题，本次评估仅仅是初步探索的结果，但还是可以为场地风险管理提供依据和支持。

3 结论

由于冶炼活动，研究区农田土壤受到重金属污染。应用概率方法分析了土壤重金属污染的生态风险，土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 对生物种类的风险概率分别为 30%、53%、15% 和 5%，而对生态过程的风险概率分别为 44%、70%、13% 和 0.6%。土壤 Zn 污染所带来的风险最高，土壤 Cd 污染的风险最小。空间分析表明有半数以上地区土壤 Zn 污染对生物种类的影响达 75% 以上。因此从保护生态受体来说，对研究区重金属污染土壤进行修复和风险管理时需要优先考虑土壤 Zn 污染。对于土壤 Cu、Pb、Cd 污染来说，6、7 号冶炼厂周围地区具有较高生态风险，需要优先关注。

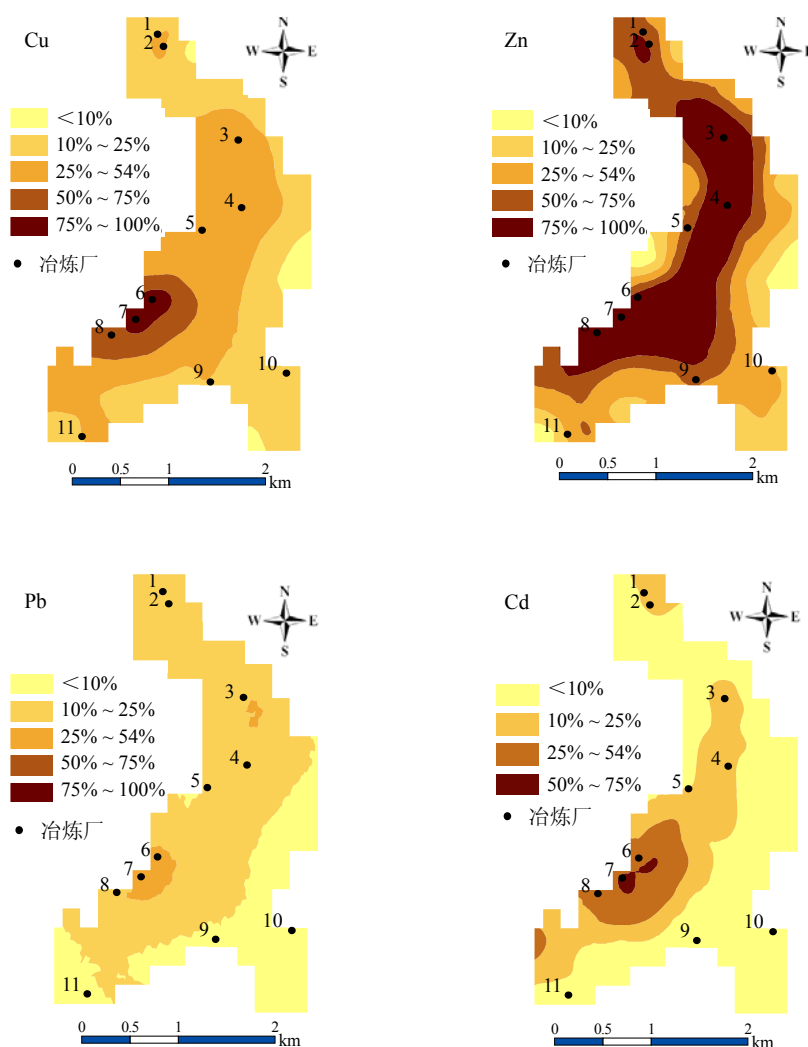


图 2 生态风险的空间变异

Fig. 2 Spatial variation for ecological risk

参考文献:

- [1] Bradley ES, Suter GW, Efroymson RA. A guide to the ORNL ecotoxicological screening benchmarks: Background, development, and application. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, technical manuscripts, 1998
- [2] Lijzen JPA, Baars AJ, Otte PF. Technical evaluation of the intervention values for soil/sediment and groundwater. RIVM Report 711701023. The Netherlands, 2001
- [3] Crommentuijn T, Polder MD, Van de Plassche EJ. Maximum permissible concentrations and negligible Concentrations for metals: Taking background concentrations into account. Report no. 601501 001. Bilthoven, The Netherlands: National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), 1997
- [4] Janus JA, Van Beelen P, Vaal MA. A further look at zinc; A response to the industry (addendum to the integrated criteria document zinc). Report no. 601014012. Bilthoven, The Netherlands: National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), 1996
- [5] Janus JA. Ecotoxicity of lead: Aquatic and terrestrial data. RIVM report 6010140 003, 2000

- [6] 杨宇, 石璇, 徐福留, 陶澍. 天津地区土壤中苯的生态风险分析. 环境科学, 2004, 25 (2): 115-118
- [7] Burmaster DE, Bloomfield LR. Mathematical properties of the risk equation when variability is present. Human Ecological Risk Assessment, 1996, 2: 348-355
- [8] 夏家淇. 土壤环境质量标准详解. 北京: 中国环境科学出版社, 1996
- [9] Hanson ML, Solomon KR. New technique for estimating thresholds of toxicity in ecological risk assessment. Environmental Science Technology, 2002, 36: 3257-3264
- [10] Suter GW, Efromson RA, Sample BE. Ecological Risk assessment for contaminated sites. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA, 2000
- [11] 骆永明, 滕应, 过园. 土壤修复—新兴的土壤科学分支学科. 土壤, 2005, 37 (3): 230-235
- [12] 王国庆, 骆永明, 宋静, 夏家淇. 土壤环境质量指导值与标准研究 I. 国际动态及中国的修订考虑. 土壤学报, 2005, 42 (4): 666-673

Ecological Risk Assessment of Heavy Metal Polluted Soil: A Case Study

LI Zhi-bo^{1,2,3}, LUO Yong-ming^{1,2,3}, SONG Jing^{1,2}, WU Long-hua^{1,2},
ZHANG Chang-bo^{1,2,3}, ZHAO Qi-guo^{1,2,3}

(1 Soil and Environment Bioremediation Research Center, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

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

3 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Heavy metal pollution of soil was studied in Fuyang Valley, Zhejiang Province, to carry out ecological risk assessment using probability methodology. The results showed there was serious mixed pollution of Cu, Zn, Pb and Cd in study area. The average concentrations of heavy metals were 290, 794, 205 and 2.1 mg/kg for Cu, Zn, Pb and Cd, respectively. According to the ecological risk assessment of metal polluted soil, the risk probability of Cu, Zn, Pb and Cd were 30%, 53%, 15% and 5%, respectively to terrestrial biota species, and the risk probability of Cu, Zn, Pb and Cd were 44%, 70%, 13% and 0.6%, respectively to terrestrial ecological processes. Spatial analysis indicated that more than half of area had high risk probability exceeding 75% to terrestrial biota species due to Zn pollution. Therefore, Zn was identified as the most priority pollutant in term of protection ecological receptor.

Key words: Soil, Heavy metals, Ecological risk, Probability risk assessment