

珠江三角洲污灌区土壤中重金属含量特征

梁国玲, 黄冠星, 孙继朝, 刘景涛, 荆继红, 张玉玺, 陈 壶, 王金翠, 向小平

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061)

摘要:通过现场采样及室内测试方法,分析了珠江三角洲污灌区土壤中9种重金属Cd、Cu、Zn、Pb、Mn、Ni、As、Cr、Se的含量分布特征。结果表明,污灌区土壤9种重金属的全量平均含量均已超出广东省土壤背景值,其中Cd的污染程度最重,Se的污染程度最轻;污灌区土壤以Cd元素的有效系数最高,Ni元素的有效系数最低。Zn、Pb、Cu以及Cd元素随采样深度的增加其全量逐渐减少,Cr、Ni、As以及Se元素随采样深度的增加其全量呈上下波动状态或几乎不变,而Mn元素则是随采样深度的增加其全量先略有减少而后骤升。Cu、Cd、Zn等3种元素全量与有效态含量以及这3种元素全量间均呈显著或极显著的正相关关系。

关键词:珠江三角洲;污灌区;土壤;重金属;全量

中图分类号:X833 **文献标志码:**A **文章编号:**1672–2043(2009)11–2307–06

Heavy Metal Content Characteristics of Soil in Sewage Irrigation Area of Pearl River Delta

LIANG Guo-ling, HUANG Guan-xing, SUN Ji-chao, LIU Jing-tao, JING Ji-hong, ZHANG Yu-xi, CHEN Xi, WANG Jin-cui, XIANG Xiao-ping
(Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract: With the rapid industrialization development in recent years, there are many sewage irrigation phenomena in the Pearl River Delta. It is important to understand the distribution of heavy metals in soil in sewage irrigation area for soil pollution prevention and control planning in Pearl River Delta. The total content and available content of heavy metals (Cd, Cu, Zn, Pb, Mn, Ni, As, Cr and Se) in soil from sewage irrigation area in the Pearl River Delta were analyzed with 32 soil samples. The average content of total content of the nine heavy metals in soil from sewage irrigation area exceeded soil background value of Guangdong Province. Among of the nine heavy metals, Cd had the highest pollution degree, Se had the lowest pollution degree, Cd had the highest valid coefficient, and Ni had the lowest valid coefficient. The total contents of Cd, Cu, Zn and Pb decreased with the sampling depth increasing. The total contents of Ni, As, Cr and Se fluctuated or kept stable with the sampling depth increasing. The total content of Mn decreased firstly, and then rose remarkably with the sampling depth increasing. There was a remarkable or most remarkable positive correlation between total content and available content of Cd, Cu and Zn, and there was a remarkable positive correlation among of the total content of Cd, Cu and Zn, which indicated that the distribution of Cd, Cu, Zn and Pb in soil mainly affected by sewage irrigation.

Keywords: Pearl River Delta; sewage irrigation area; soil; heavy metals; total content

随着工业化发展以及城市化进程的加剧,地表水环境污染已成为一个世界性环境污染问题。目前,不少地方存在地表污水,这些污水被用于农业灌溉,导致越来越严重的土壤污染问题,其中重金属污染问题较为突出^[1-3]。珠江三角洲地区作为我国改革开放的前

沿阵地,其工业化发展及城市化进程更为迅速,已有研究表明珠江三角洲地区部分土壤和蔬菜均已受到重金属污染^[4-5]。本文选择珠江三角洲典型污灌区作为研究区,在实地取样分析基础上,探讨污灌条件下重金属在土壤中的含量分布特征,为该区水土资源的防治规划提供基础的科学依据。

1 研究区概况

研究区位于广东省中南部工业发达区,地形为河网发育的平原区,面积约4 hm²,年平均气温22.1℃,

收稿日期:2009-05-04

基金项目:中国地质科学院水文地质环境地质研究所项目(SK200801)

作者简介:梁国玲(1958—),女,副研究员,数学、水文地质专业,主要从事信息技术研究。

通讯作者:黄冠星 E-mail:huangguanxing2004@126.com

降雨量1600~2000 mm,属亚热带季风性湿润气候。研究区土地利用类型主要为农业区、生活区以及工业区,工业区以金属粉末处理厂为主,并包括一些五金厂、电子厂、铝制品厂以及印染厂等(图1),这些工厂的部分废水未经处理就地排入农业区的地表水,农业区主要种植花卉和蔬菜,长期用周围地表污水灌溉。研究区属于珠江三角洲西北江河流冲积平原,区内土壤介质以粉质粘土为主。

2 样品的采集与分析

2.1 样品的采集

于2008年8月共采集地表水样5组、土壤样32组。土壤样采自14个点,13个点分别为两组土样(0~10 cm,30~40 cm),1个点采包气带垂向剖面样(0~60 cm,每10 cm一个样)。布样原则:对污灌场地进行对角划分,土壤样主要沿对角线布设(图1)。土壤样的采集方法为对角线法取土,每个土样1 kg,装于塑料袋中。

2.2 样品的分析

每组水样包括一个原水样(2.5 L的塑料桶)和一

个加HNO₃(1:1)酸化的水样(1 L的塑料瓶),样品均送至国土资源部广东省物料实验检测中心,水样的检测指标包括铅、砷、铜等9项,执行标准为GB/T 8538—1995。土壤样重金属有效态和全量测试参照LY/T 1210~1275—1999系列《森林土壤分析方法》^[6]。

3 结果与讨论

3.1 土壤重金属全量

3.1.1 表层土壤(0~10 cm)重金属全量特征

从表1可以看出,污灌区表层土壤(0~10 cm)Cu等9种重金属的全量最小含量均已超出广东省土壤背景值^[7],且平均含量均超出背景值50%以上,其中以Cd的污染指数最大,表明污灌区表层土壤受人为污染明显。表层土壤重金属的污染程度依次为Cd>Cu>Zn>Pb>Mn>Ni>As>Cr>Se。从各元素的变异系数来看,污灌区表层土壤重金属全量的波动程度以Cu最为强烈,然后依次为Zn>Mn>Pb>Cr>Cd>As>Se>Ni。从表2可以看出,污灌区地表水Cu等9种重金属含量明显高于珠江三角洲经济区河水的背景含量,尤其是污灌区工业废水中各重金属的含量更是远高于背

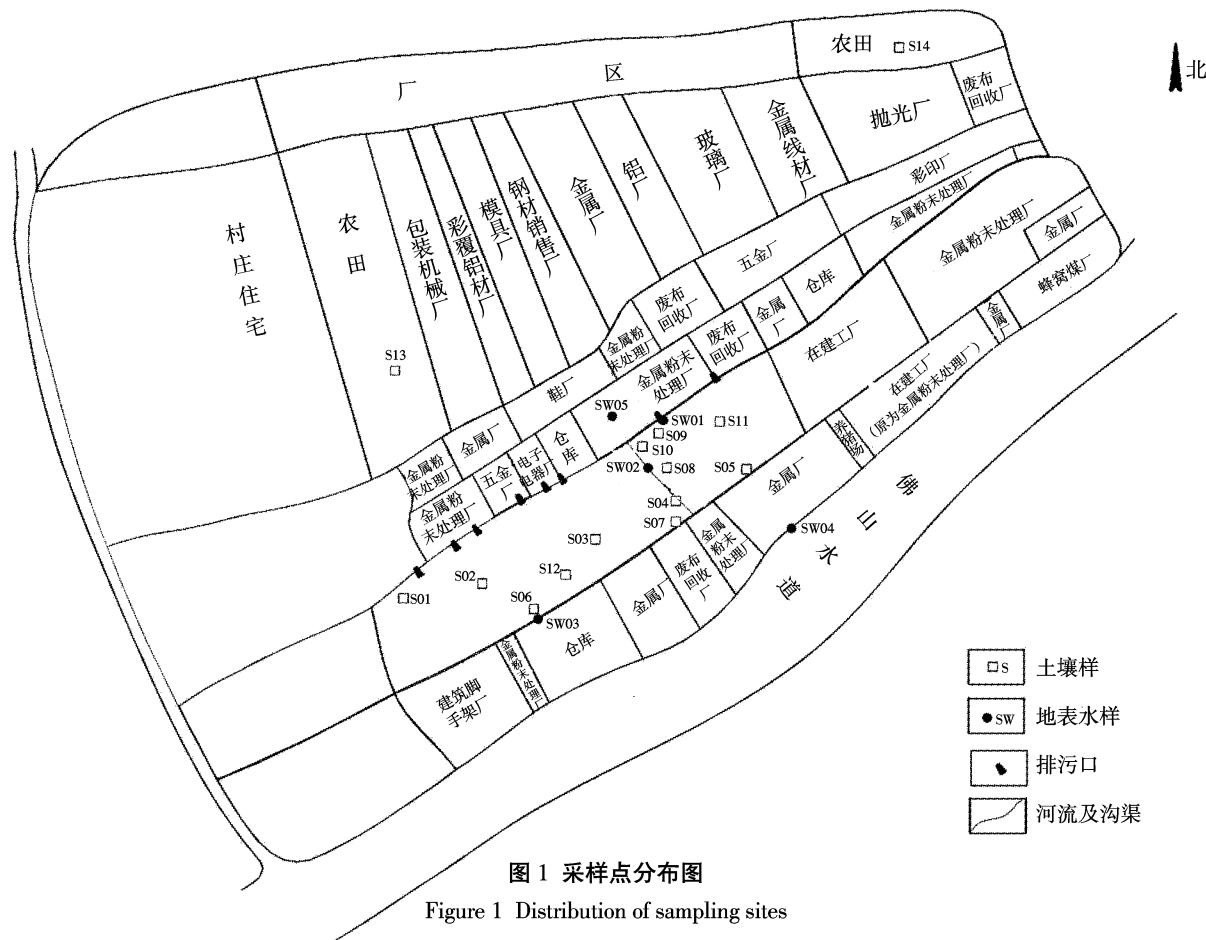


图1 采样点分布图

Figure 1 Distribution of sampling sites

景值,这些地表污水长期灌溉是导致污灌区表层土壤重金属污染的主要原因。

3.1.2 底层土壤(30~40 cm)重金属全量特征

污灌区底层土壤样(30~40 cm)与表层(0~10 cm)一一对应。从表3可以看出,污灌区底层土壤Cu等9种重金属的全量平均含量均已超出广东省土壤背景值^[7],其中也以Cd的污染指数最大,表明污灌区底层土壤受污水灌溉作用明显。底层土壤重金属的污染程度依次为Cd>Zn>Cu>Pb>Mn>Ni>As>Cr>Se。对比表层土壤重金属全量的平均含量可以看出,底层土壤各重金属元素全量的平均含量均低于表层土壤,

表明污水中的重金属滞留在表层土壤的量要明显多于底层土壤。从各元素的变异系数来看,污灌区底层土壤重金属全量的波动程度以As最为强烈,然后依次为Se>Zn>Mn>Cd>Pb>Cu>Ni>Cr,表层土壤各重金属全量的波动程度显示,表、底层土壤重金属分布差异显著。

3.2 土壤重金属有效态含量

土壤中重金属元素的总量称为全量,根据能否被植物所吸收可以把重金属全量分为可给态和不可给态,可给态指能被植物所吸收的部分,又名“有效态”,不可给态是指不能被植物所吸收的部分,又名“固定

表1 污灌区表层土壤重金属全量

Table 1 Heavy metal total content of topsoil in sewage irrigation area

参数	Cu	Zn	Ni	Se	Cr	Mn	Cd	As	Pb
平均值/mg·kg ⁻¹	123.4	293.0	36.8	0.43	91.3	666.0	0.76	23.7	128.6
中位值/mg·kg ⁻¹	92.3	262.1	37.4	0.44	84.1	621.5	0.67	24.1	113.9
最大值/mg·kg ⁻¹	374.9	585.1	39.0	0.52	177.3	1 367.8	1.23	27.4	241.4
最小值/mg·kg ⁻¹	70.8	202.1	31.4	0.37	76.1	512.2	0.55	19.8	95.6
标准差/mg·kg ⁻¹	82.8	96.5	2.4	0.04	25.1	212.3	0.20	2.3	39.9
变异系数/%	67.1	32.9	6.5	9.3	27.5	31.9	26.3	9.7	31.0
背景值/mg·kg ⁻¹	17.7	49.7	17.8	0.29	56.5	279	0.094	13.5	35.9
污染指数	7.0	5.9	2.1	1.5	1.6	2.4	8.1	1.8	3.6

注:变异系数=(标准差/平均值)×100%;背景值为广东省土壤背景值^[7];污染指数=平均值/背景值。

表2 污灌区地表水重金属含量(μg·L⁻¹)

Table 2 Heavy metal content of surface water in sewage irrigation area(μg·L⁻¹)

样品编号	Cu	Zn	Ni	Se	Cr	Mn	Cd	As	Pb
SW01	10.7	98	5.5	4.1	12.9	359	0.2	8.6	4.5
SW02	16.1	377	12.9	0.4	20.4	179	1.2	3.9	91.2
SW03	108	180	8.2	6.1	24.9	548	0.7	7.6	34.5
SW04	5.5	38	10.1	0.7	13.4	116	0.1	3.5	2.9
SW05(工业废水)	1 040	612	79.3	10.6	36.2	612	12.1	18	2 250
背景值	5.82	7.73	7.62	0.02	11.5	44.7	0.05	0.16	0.4

注:背景值为珠江三角洲经济区河水中各元素的背景值^[8]。

表3 污灌区底层土壤重金属全量

Table 3 Heavy metal total content of subsoil in sewage irrigation area

参数	Cu	Zn	Ni	Se	Cr	Mn	Cd	As	Pb
平均值/mg·kg ⁻¹	60.6	185.0	36.0	0.41	82.5	607	0.56	21.2	96.9
中位值/mg·kg ⁻¹	61.4	192.2	36.8	0.40	82.8	603	0.55	22.3	100.4
最大值/mg·kg ⁻¹	77.4	228.0	38.6	0.66	92.2	881	0.75	28.1	119.8
最小值/mg·kg ⁻¹	46.0	137.9	31.0	0.28	72.2	410	0.42	11.5	77.0
标准差/mg·kg ⁻¹	8.3	31.3	2.3	0.08	5.1	102	0.09	4.6	13.7
变异系数/%	13.7	16.9	6.4	19.5	6.2	16.8	16.1	21.7	14.1
背景值/mg·kg ⁻¹	17.7	49.7	17.8	0.29	56.5	279	0.094	13.5	35.9
污染指数	3.4	3.7	2.0	1.4	1.5	2.2	6.0	1.6	2.7

注:变异系数=(标准差/平均值)×100%;背景值为广东省土壤背景值^[7];污染指数=平均值/背景值。

态”或“残留态”。土壤中重金属元素的有效态易于迁移、转化,易被植物所吸收进入食物链,易对人体健康造成潜在危害。因此,了解土壤重金属元素的有效态含量及其占全量的比率对于深入了解土壤重金属污染意义重大。

3.2.1 表层土壤(0~10 cm)重金属有效态含量特征

从表4可以看出,本次所调查的9种重金属元素中,污灌区表层土壤以Cd元素的有效态所占全量的比率最高,Mn元素次之,然后依次为Cu>Pb>Zn>Se>As>Cr>Ni。表明表层土壤Cd元素活性较强,易于被植物所吸收,而Ni元素活性相对较弱,不易于被植物所吸收。另外,对比表4和表1的变异系数可以看出,污灌区表层土壤重金属全量的波动程度明显小于有效态含量的波动程度(Mn除外)。

3.2.2 底层土壤(30~40 cm)重金属有效态含量特征

本次所调查的9种重金属元素中,污灌区底层土壤也以Cd元素的有效态所占全量的比率最高,Pb元素次之,然后依次为Cu>Mn>Se>Zn>As>Cr>Ni(表4),排列顺序与表层略有不同,结果也显示底层土壤Cd元素活性相对最强,而Ni元素活性相对最弱。对比表、底层各重金属元素的有效系数可以看出,表层土壤重金属元素的有效系数基本上都大于底层土壤各重金属元素的有效系数,仅Se和Pb元素呈相反规律(Cr元素持平)。另外,从变异系数来看,污灌区底层土壤重金属全量的波动程度明显小于有效态含量的波动程度(Se除外),与表层土壤基本一致(Se、Mn

除外)。

3.3 重金属的包气带垂向分布

本次仅选择一个代表性点采集包气带垂向系列样(6组,每10 cm一个土样)。结果显示Zn、Pb、Cu以及Cd元素的分布规律为随包气带深度的增加其全量逐渐减少,Cr、Ni、As以及Se元素的分布规律为随包气带深度的增加其全量呈上下波动状态或几乎不变,而Mn元素的分布规律则是随包气带深度的增加其全量先略有减少而后骤升(图2)。Zn、Pb、Cu以及Cd元素的全量分布规律表明,这4种元素受污灌作用明显,污灌通常导致重金属大多滞留表层且随深度增加逐渐减少^[9]。Cr、Ni、As以及Se等4种元素可能受污灌和成土母岩自然成分共同作用所致。而Mn元素全量的分布规律可能揭示出Mn元素的分布主要受制于成土母岩,即成土母岩含Mn量大于污水的Mn含量,而0~40 cm为耕作层土常受扰动并淋滤,最终导致0~40 cm土壤中Mn的流失量大于40 cm以下土壤中Mn的流失量。

对比图2和图3可以看出,Zn和Cu元素的有效态含量分布与其全量分布规律相似,均为随包气带深度的增加而减少。Cr元素和Se元素的有效态含量分布也与其全量分布规律相似,随包气带深度的增加呈上下波动或几乎不变。而Mn、As、Pb、Ni、Cd等5种元素的有效态含量分布却与其全量分布规律差异较大,尤其是As元素的有效态含量随包气带的分布基本与其全量呈相反的分布。

表4 污灌区表、底层土壤重金属有效态含量

Table 4 Available content of heavy metal of topsoil and subsoil in sewage irrigation area

参数	Cu	Zn	Ni	Se	Cr	Mn	Cd	As	Pb
表层 平均值/mg·kg ⁻¹	13.5	11.6	0.175	0.011	0.60	109.4	0.19	0.39	7.94
中位值/mg·kg ⁻¹	8.7	9.6	0.120	0.010	0.61	104.4	0.18	0.39	5.67
最大值/mg·kg ⁻¹	47.0	41.8	0.480	0.017	1.10	176.4	0.30	0.59	20.73
最小值/mg·kg ⁻¹	7.0	4.6	0.096	0.005	0.20	59.5	0.07	0.13	3.84
标准差/mg·kg ⁻¹	10.7	9.5	0.112	0.004	0.28	29.3	0.06	0.14	5.48
变异系数/%	79.3	81.9	64.0	36.4	46.7	26.8	31.6	35.9	69.0
有效系数/%	10.9	4.0	0.5	2.6	0.7	16.4	25.0	1.6	6.2
底层 平均值/mg·kg ⁻¹	6.20	3.63	0.116	0.013	0.59	57.8	0.13	0.16	11.64
中位值/mg·kg ⁻¹	6.22	3.60	0.100	0.013	0.61	53.5	0.14	0.12	11.90
最大值/mg·kg ⁻¹	11.1	7.20	0.250	0.015	1.22	136	0.18	0.44	18.17
最小值/mg·kg ⁻¹	2.64	1.08	0.060	0.010	0.20	18.5	0.08	0.08	3.75
标准差/mg·kg ⁻¹	1.99	1.63	0.056	0.001	0.34	30.5	0.03	0.10	4.79
变异系数/%	32.1	44.9	48.3	7.7	57.6	52.8	23.1	62.5	41.2
有效系数/%	10.2	2.0	0.3	3.2	0.7	9.5	23.2	0.8	12.0

注:变异系数=(标准差/平均值)×100%;有效系数=(有效态平均含量/全量平均含量)×100%。

3.4 重金属各元素间的关系

3.4.1 重金属元素全量与有效态含量的关系

从表5可以看出,污灌区土壤中各重金属元素的全量与有效态含量的关系差异显著。其中,Cu和Cd这2种重金属元素全量与有效态含量均呈极显著的正相关关系,其次为Zn元素,它在土壤中的全量与其有效态含量呈显著的正相关关系,这可能与上述3种重金属元素在土壤中的分布主要受制于污灌作用有关(3.3节)。其余5种重金属元素的全量与其有效态含量的相关关系均不明显,即这5种重金属元素全量的增加不一定伴随着有效态含量的增加。

3.4.2 重金属各元素间的相关关系

重金属元素间存在显著的相关性或极显著的相关性,表明这些元素可能是复合污染关系或同源关

系。从表6可以看出,Cu、Zn、Cd、Pb4种元素的全量之间存在显著或极显著的正相关关系,表明这4种元素为复合污染且可能来源相同,结合3.3节和3.4.1节的推测结果——Cu、Zn、Cd、Pb这4种重金属元素在土壤中的分布主要受制于污灌作用,进一步表明污灌区土壤中Cu、Zn、Cd、Pb这4种重金属元素主要来自污水灌溉,具有明显的同源关系。此外,Mn元素与Cr元素的全量呈极显著的正相关关系,可能是由于Mn元素和Cr元素受成土母岩作用的体现。其余重金属元素全量间的相关性均不明显。

4 结论

(1)污灌区表层土壤重金属的全量平均含量均已超出广东省土壤背景值50%以上,其污染程度依次为

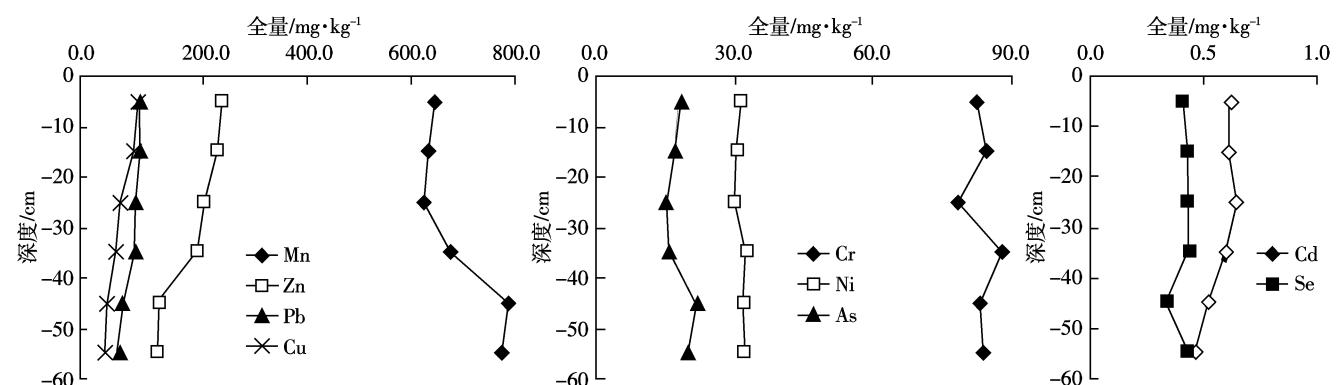


图2 重金属在污灌区包气带垂向上的全量分布

Figure 2 Total content distribution of heavy metals in unsaturated zone of sewage irrigation area

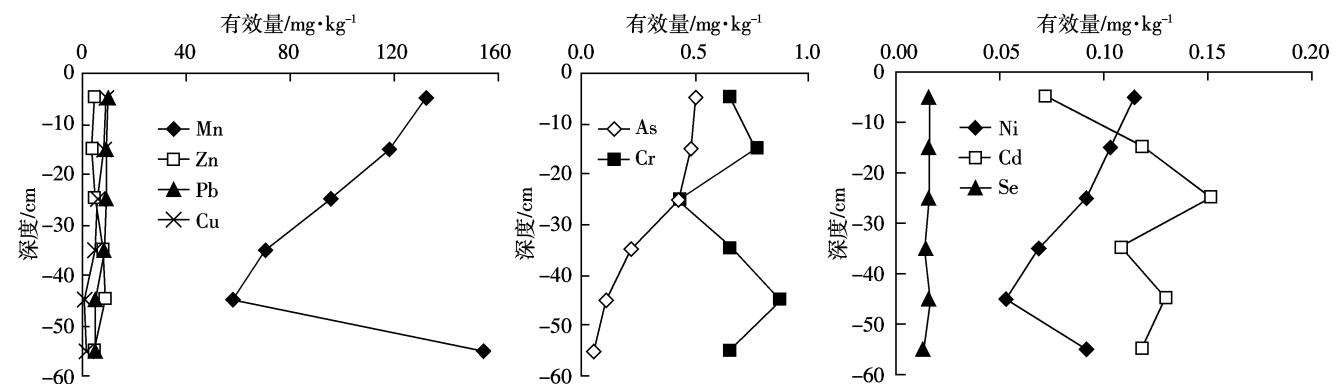


图3 重金属在污灌区包气带垂向上的有效态含量分布

Figure 3 Available content distribution of heavy metals in unsaturated zone of sewage irrigation area

表5 重金属各元素的全量及其有效态含量的关系

Table 5 Relationship between total content and available content of heavy metals

参数	Cu	Zn	Ni	Se	Cr	Mn	Cd	As	Pb
R	0.984 ^{▲▲}	0.648 [▲]	0.233	-0.181	-0.147	0.253	0.813 ^{▲▲}	0.419	0.332

注:R为全量与有效态含量的相关系数;▲▲表示显著性水平为0.01(极显著),▲表示显著性水平为0.05(显著)。

表6 重金属各元素全量间的相关系数

Table 6 Correlation coefficients among the total content of heavy metals

元素	Cu	Zn	Ni	Se	Cr	Mn	Cd	As	Pb
Cu	1								
Zn	0.648▲	1							
Ni	0.007	-0.186	1						
Se	0.019	0.300	0.306	1					
Cr	0.059	0.183	0.193	0.172	1				
Mn	-0.029	-0.027	0.281	0.063	0.897▲▲	1			
Cd	0.551▲	0.661▲▲	0.191	0.377	0.118	0.061	1		
As	0.044	0.305	0.206	0.306	0.172	0.313	0.481	1	
Pb	0.609▲	0.877▲▲	-0.152	0.239	0.146	-0.027	0.719▲▲	0.365	1

注:▲表示显著性水平为0.01(极显著),▲表示显著性水平为0.05(显著)。

$\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cr} > \text{Se}$ 。底层土壤重金属的全量平均含量也均已超出广东省土壤背景值,污染程度依次为 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cr} > \text{Se}$ 。

(2) 污灌区表层土壤以 Cd 元素的有效态所占全量的比率最高,Mn 元素次之,然后依次为 Cu>Pb>Zn>Se>As>Cr>Ni。底层土壤与表层土壤相似,也以 Cd 元素的有效系数最高,Pb 元素次之,然后依次为 Cu>Mn>Se>Zn>As>Cr>Ni。

(3) Zn、Pb、Cu 以及 Cd 元素的全量随包气带深度的增加而减少,Cr、Ni、As 以及 Se 元素的全量随包气带深度的增加而呈上下波动状态或几乎不变,Mn 元素的全量随包气带深度的增加先略有减少而后骤升。Zn、Cr、Se 以及 Cu 元素的有效态含量分布与其全量分布相似,而 Mn、As、Pb、Ni 以及 Cd 元素的有效态含量分布却与其全量分布差异较大。

(4) Cu、Cd、Zn 元素全量与有效态含量以及这 3 种元素全量间均呈显著或极显著的正相关关系,表明污灌区土壤中 Cu、Cd、Zn 的分布均主要受制于污灌作用。

参考文献:

- [1] Abbas S T, Sarfraz M, Mehdi S M, et al. Trace elements accumulation in soil and rice plants irrigated with the contaminated water[J]. *Soil and Tillage Research*, 2007, 94(2): 503–509.
- [2] Kizilonglu F M, Turan M, Sahin U, et al. Effects of untreated and treated wastewater irrigation on some chemical properties of cauliflower and red cabbage grown on calcareous soil in Turkey [J]. *Agricultural Water Management*, 2008, 95(6): 716–724.
- [3] ZHANG YL, DAI JL, WANG RQ, et al. Effects of long-term sewage irrigation on agricultural soil microbial structural and functional characteri-
- [4] 柴世伟,温琰茂,韦献革,等.珠江三角洲主要城市郊区农业土壤的重金属含量特征[J].中山大学学报(自然科学版),2004,43(4):90-94.
- [5] CHAI Shi-wei, WEN Yan-mao, WEI Xian-ge, et al. Heavy metal Content characteristics of agricultural soils in the Pearl River Delta[J]. *Acta Scientia Rum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2004, 43 (4):90-94.
- [6] 黄勇,郭庆荣,任海,等.珠江三角洲典型地区蔬菜重金属污染现状研究——以中山市和东莞市为例[J].生态环境,2005,14(4):559-561.
- [7] HUANG Yong, GUO Qing-rong, REN Hai, et al. Investigation of heavy metal pollution in vegetables in the Pearl River Delta:A case study of Zhongshan and Dongguan[J]. *Ecology and Environment*, 2005, 14(4): 559–561.
- [8] 张万儒.森林土壤分析方法(国家标准)[M].北京:中国标准出版社,1999.
- [9] 中国环境监测总站.中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990.
- [10] Terminal of Environmental Monitoring of China. Background value of soil element in China[M]. Beijing:China Environmental Science Press, 1990.
- [11] 欧阳婷萍,匡耀求,谭建军,等.珠江三角洲经济区河水中微量元素的空间分布[J].水文地质工程地质,2004 (4):66-69.
- [12] OUYANG Ting-ping, KUANG Yao-qiu, TAN Jian-ju, et al. Spatial distribution of trace element in rivers in the Pearl River Delta Economic Zone[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2004 (4):66-69.
- [13] 杨军,郑袁明,陈同斌,等.中水灌溉下重金属在土壤中的垂直迁移及其对地下水的污染风险[J].地理研究,2006,25(3):449-456.
- [14] YANG Jun, ZHENG Yuan-ming, CHEN Tong-bin, et al. Leaching of heavy metals in soil column under irrigation reclaimed water:a simulation experiment[J]. *Geographical Research*, 2006, 25(3):449-456.