

我国污灌污水中重金属含量特征及年代变化规律

辛术贞, 李花粉, 苏德纯*

(中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘要:通过查阅文献数据库,统计发表的我国各地污灌污水中的重金属含量,并对数据进行统计分析,总结近30年来我国污灌污水中重金属的含量特征及年代变化规律。文献数据统计结果表明,近30年来我国污灌污水中重金属Pb、Cr、Zn、Ni的含量均值或中位数随年代逐步降低,Hg、As平均含量呈先上升后下降的趋势,Cu、Cd平均含量则是呈现先下降后上升的趋势;近30年来污灌污水中8种重金属浓度的平均值或中位数均低于农田灌溉水质标准(GB 5084—2005),但污灌污水中重金属浓度的90%分位数均超过该农田灌溉水质标准,污灌污水中重金属浓度75%分位数20世纪80年代Hg、Pb、Cd超标,90年代Hg、Cr、As超标,近10a Cd、As超标。对污灌污水中Hg、Cd、As在污染源头控制中需要优先控制。

关键词:污灌污水;重金属;含量特征;年代变化

中图分类号:X832 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2011)11-2271-08

Concentration Characteristics and Historical Changes of Heavy Metals in Irrigation Sewage in China

XIN Shu-zhen, LI Hua-fen, SU De-chun*

(College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: Sewage irrigation is one of the main factors which could cause contamination of heavy metals in the farmland. In this study, we collected the published data concerning the concentrations of heavy metals in irrigation sewage all over the country from literature databases, then analyzed all the data and summarized the concentration characteristic of heavy metals and their historical changes in the past 30 years. The results showed that the mean or median values of Pb, Cr, Zn, Ni concentrations in the irrigation sewage decreased gradually with the age in the last three decades. The mean concentrations of Hg and As increased firstly and decreased then, however, the mean concentrations of Cu and Cd decreased at the beginning and increased afterwards. The mean concentrations of the eight heavy metals were all lower than the standards prescribed in “Standards for irrigation water quality” (GB 5084—2005) in nearly three decades, but about 10% of heavy metals concentrations were higher than this standard. About 25% of Hg, Pb, Cd concentrations in 1980—1989 were higher than the standard, 25% of Hg, Cr, As concentrations in 1990—1999 also higher than the standard and the same as 25% of Cd and As concentrations in 2000—2009. In summary, Hg, Cd and As should be considered as a priority in pollution source control of heavy metals in irrigation sewage.

Keywords: irrigation sewage; heavy metal; concentration characteristic; historical changes

水资源是人类生存和经济社会发展的物质基础,是不可替代的重要自然资源^[1]。随着城镇化进程的加快和工农业的发展,水资源供给日趋紧张,我国是一个农业大国,2008年农业用水量占总用水量的62%,目前全国每年农作物受旱面积2 666万hm²左右,因干旱缺水减少粮食约300亿kg^[2]。早在1992年已有

专家指出,到21世纪在水、粮食和能源这3种资源中最重要的是水,缺水已成为当今世界面临的一大难题^[3]。我国的水资源总量有限,而且时空分布极不均衡,随着国民经济的快速发展和人民生活水平的提高,农业灌溉用水不断被工业和城市生活用水所挤占,农业缺水日趋严重,特别是北方地区,农业灌溉用水的不足只能通过节水灌溉解决,而在节水灌溉技术尚不能普及的情况下,又只能通过污水灌溉甚至超采地下水来弥补^[4]。

我国污水灌溉大致可划分为自发灌溉(1957年以前)、初步发展(1957—1972年)、迅速发展^[5](1972

收稿日期:2011-04-14

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(200903015);09科研院所项目(Z09040900930903)

作者简介:辛术贞(1983—),女,硕士,主要从事养分资源管理方向研究。E-mail:xinshuzhen1920@163.com

* 通讯作者:苏德纯 E-mail:dcsu@cau.edu.cn

年至20世纪末)和理性发展(21世纪初至今)4个阶段。近年来,污水灌溉已成为农业灌溉用水的重要组成部分,中国自20世纪60年代至今,污灌面积迅速扩大,特别是20世纪70年代末至90年代中期,污水灌溉面积由33.33万hm²猛增到333.33万hm²^[5],进入21世纪后由于对灌溉水质要求的提高,许多污灌区开始停止污灌,如沈阳张土污灌区、辽宁沈抚污灌区等。近年来我国每年排放的污水量约400~500亿t^[6],由于我国的水资源分布不均匀,污灌面积虽大,但也相对集中,从地域分布上,污灌农田主要集中在北方水资源严重短缺的海、辽、黄、淮4大流域^[7],从污水农业利用特点考虑,可分为北方水肥并重污灌区、南方重肥污灌区和西北重水源污灌类型区3类^[8]。随着污灌面积的不断增大,污水灌溉已成为我国缓解水资源短缺的一种有效措施和发展趋势,夏增禄等^[9]指出,污水是宝贵的水肥资源,污水灌溉普遍收到了增加农业产量和净化污水的双重效果,这也正是污水灌溉迅速发展的主要原因。

研究表明,大多数污水中含有较丰富有机物质,在一定条件下分解,释放可为作物吸收利用的多种营养元素,并且在一定范围内可以使作物增产,还能显著改善土壤质量,提高土壤有机质、全氮、速效氮、速效磷的含量,增加阳离子代换量^[10]。Feigin等^[11]发现,利用二级处理的污水进行灌溉,灌水量为350、440mm和515mm时棉花的产量与相应数量的淡水再分别加N150、180kg·hm⁻²和230kg·hm⁻²的效果相当。但污水中含有大量的有毒有害物质,长期过量利用污水灌溉会导致土壤中有害物质的累积(如Co^[12]及Zn、Pb、Cu、Cr等^[13]元素累积)、土壤盐渍化、地下水污染,进而造成作物减产,影响农产品品质^[14~15]。据全国污水灌区农业环境质量普查协作组20世纪80年代的调查^[16],我国86%的污灌区水质不符合灌溉要求,重金属污染面积占到了污灌总面积的65%,其中以Hg、Cd的污染最为严重,而污灌水中重金属Hg、Cd、Pb含量的高低与相对应的灌区土壤中重金属累积量的多少基本一致,对土壤Cd累积影响最大的是污水灌溉^[17],重金属还通过植物体吸收进入子实中,进而通过食物链传递,对人体健康造成潜在危害^[18],因此农产品的质量安全问题是迫切需要解决或控制的任务。我国发表文献中关于污水灌溉的研究较多集中在化学需氧量(COD)、总氮(TN)、总磷(TP)、挥发酚及有机毒物和重金属^[19~22]方面,且大多是针对某特定污灌区的研究,从全国范围内进行的污灌污水中重金属总

体特征及变化规律的研究报道较少,本文利用文献数据库统计发表的我国各地灌溉污水中的重金属含量,分析30a来重金属的含量特征及年代变化规律,为污水灌溉中重金属污染控制提供相关依据。

1 材料和方法

1.1 数据来源^[23]

本研究数据来源于“中国知网数据库”和“维普中文科技期刊全文数据库”,收集从1980—2010年发表的关于污灌污水中Cd、Pb、Cr、As、Hg、Cu、Ni、Zn8种重金属含量的数据,然后对数据进行分析,总结近30a来我国污灌污水中8种重金属的含量变化特征。统计数据主要涉及辽宁、河北、北京、山西、陕西、天津、河南、湖北、山东、福建、安徽、广州、内蒙古、新疆、甘肃、湖南、四川、黑龙江等污灌较多的地区,以北京、辽宁、河北、山西、天津等地区的数据较多。

1.2 数据处理

数据统计过程中,以文献中的一个取样点为一个样本,在文献中为统计结果且未列出样本数的均按一个样本数进行统计;总体统计数据(表1)统计该组数据的最大值、最小值。对各阶段的数据进行统计分析(表2~表7)时,统计包括算术平均值、几何平均值及其标准差,数据的分布类型,变异系数,置信度为5%、10%、25%、50%、75%、90%、95%的分位值。如果数据服从正态分布,则其均值用算术平均值±标准差表示,如果数据服从对数正态分布,则其均值用几何平均值±标准差表示,如果数据统计结果既不服从正态分布也不服从对数正态分布(即偏态分布),则其均值用中位值±标准差来表示(表3~表8)。

应用SASV8软件、SigmaPlot 10.0软件进行数据处理及图表分析。

2 结果与分析

2.1 我国不同年代污灌污水中重金属含量特点

由于污水中重金属种类较多,在数据分析时只考虑几种比较重要且对土壤、环境、作物影响比较大的重金属进行分析,主要包括Cd、Pb、Cr、As、Hg、Cu、Ni、Zn8种。表1为近30a我国灌溉污水中重金属含量的基本情况,范围是各地区的最小值和最大值。

从1980年至2010年污灌污水中重金属的含量发生了较大变化,Cd、Pb、Cr、Hg、Cu、Ni、Zn7种重金属的最小值表现为逐年降低,最大值则表现为先上升后下降的趋势,90年代达到最大值,以80年代为最

小,这可能是90年代我国经济社会加快发展,从而产生相当数量的工业污水、生活废水等,导致90年代比80年代污染加剧,到21世纪意识到环境污染问题的严重性,便有意识地开始控制污水的排放所致,但此阶段重金属污染仍比80年代严重。陈咏淑等^[20]分析了近20 a来湘江水质,也发现湘江总体水质在20世纪90年代呈恶化趋势,主要是受工业污染和生活废水污染,工业污染中重金属污染明显。

污灌污水中Hg、As最大值表现为逐年增加,Ni在80年代测定比较少,1990—2010年期间其最小值有所增加,最大值则有下降的趋势。总体来看,近年来污水中仍然存在着一定的重金属污染问题,由这些污水灌溉产出的农产品也必然存在着一定的污染,不当食用后可造成慢性中毒,也可能有致畸、致癌、致突变等^[24]严重损害作用,因此对污水中As污染加重的态势必须引起高度重视,及时采取应对措施。

表2、表3为1980—1989年污灌污水中重金属含量的统计分析结果,可以看出1980—1989年统计数据的标准差和变异系数比较大,说明所取得的数据分布比较离散,这可能与数据总量少有关。

表3中的均值是根据数据分布类型采用相应的值表示的(表5、表7与此相同),Pb、Cr、Zn统计数据服从对数正态分布,均值为几何平均值±标准差,其他的为中位值±标准差,置信度为50%的值即为该组数据的中位值。因此可以得到,1980—1989年Hg、Pb、Cr、As、Cu、Zn、Cd的平均含量分别为0.000 80±0.030 10、0.089 ±1.869、0.028 ±0.878 8、0.015 ±0.302 9、0.080 ±5.130、0.40±0.938 9、0.006 8±0.110 9 mg·L⁻¹,污灌污水中8种重金属含量均值或中位值均符合农田灌溉水质标准(表8),但污水中Cd、Pb、Cr、As、Hg、Ni含量90%分位值超过该标准,Hg、Pb、Cd含量75%分位值超过该标准,Cr、Zn、Cu、As含量75%的分位值则符合标准,表明20世纪80年代全国污灌污水中超过75%的污水Cr、Zn、Cu、As含量符合农田灌溉水质要求,约25%的污水中Hg、Pb、Cd含量超标,利用这些污水进行农田灌溉势必会引起土壤和作物的重金属污染,尤以Hg、Pb、Cd3种重金属超标比率较高,即使超过3/4的污灌污水中重金属含量并不超标,但长期进行污灌也必然会造成重金属的累积。

表4、表5为1990—1999年污灌污水中重金属

表1 近30 a来污灌污水中重金属含量基本情况统计表

Table 1 Basic data of irrigation sewage heavy metals concentration in last 30 years

重金属	1980—1989		1990—1999		2000—2010	
	范围/mg·L ⁻¹	样本数	范围/mg·L ⁻¹	样本数	范围/mg·L ⁻¹	样本数
Hg	0.000 096 0~0.150	93	0.000 020 0~0.810	70	0.000 001 00~1.00	157
Pb	0.002 00~8.80	387	0.001 00~42.5	171	0.000 050 0~6.86	303
Cr	0.000 300~4.46	409	0.002 00~87.5	133	0.000 880~28.1	181
As	0.001 00~1.70	408	0.001 82~4.80	63	0.000 400~28.5	208
Cu	0.005 00~25.2	358	0.001 00~48.0	170	0.000 100~37.9	184
Zn	0.047 0~2.50	373	0.016 0~90.0	177	0.001 19~90.0	227
Cd	0.000 500~0.450	419	0.000 030 0~46.2	106	0.000 006 00~3.45	295
Ni		17	0.000 530~18.6	131	0.002 00~9.73	71

表2 1980—1989年污灌污水中重金属含量的统计分析(I)

Table 2 Analysis data of irrigation sewage heavy metals concentration from 1980 to 1989(I)

重金属	算术平均值/mg·L ⁻¹		分布类型	几何平均值/mg·L ⁻¹		最大值/mg·L ⁻¹	最小值/mg·L ⁻¹	变异系数/%	样本数
	均值	标准差		均值	标准差				
Hg	0.012	0.027 84	偏态分布	0.001 4	0.029 87	0.150	0.000 096 0	229.89	93
Pb	0.76	1.743	对数正态分布	0.089	1.869	8.80	0.002 00	230.74	387
Cr	0.31	0.833 0	对数正态分布	0.028	0.878 8	4.46	0.000 300	273.06	409
As	0.092	0.292 6	偏态分布	0.018	0.302 1	1.70	0.001 00	316.35	408
Cu	1.1	5.019	偏态分布	0.072	5.132	25.2	0.005 00	447.00	358
Zn	0.81	0.840 1	对数正态分布	0.40	0.938 9	2.50	0.047 0	104.11	373
Cd	0.052	0.103 9	偏态分布	0.009 2	0.112 4	0.450	0.000 500	201.11	419
Ni		—						17	

表3 1980—1989年污灌污水中重金属含量的统计分析(Ⅱ)

Table 3 Analysis data of irrigation sewage heavy metals concentration from 1980 to 1989(Ⅱ)

元素	样本数	分布类型	均值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	标准差/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	5%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	10%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	25%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	50%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	75%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	90%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	95%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	变异系数/%
Hg	93	偏态分布	0.000 80	0.030 10	0.000 10	0.000 20	0.000 20	0.000 80	0.007 2	0.046	0.067	229.89
Pb	387	对数正态分布	0.089	1.869	0.003 0	0.004 0	0.015	0.059	0.45	2.4	4.4	230.74
Cr	409	对数正态分布	0.028	0.878 8	0.001 0	0.002 5	0.006 0	0.023	0.070	0.81	1.6	273.06
As	408	偏态分布	0.015	0.302 9	0.002 7	0.003 5	0.008 0	0.015	0.033	1.7	0.37	316.35
Cu	358	偏态分布	0.080	5.130	0.005 9	0.012	0.021	0.080	0.19	0.29	0.79	447.00
Zn	373	对数正态分布	0.40	0.938 9	0.055	0.087	0.14	0.38	1.6	2.0	2.2	104.11
Cd	419	偏态分布	0.006 8	0.110 9	0.000 50	0.001 0	0.002 0	0.006 8	0.043	0.17	0.37	201.11
Ni	17	—										

注:重金属含量均值中 Pb、Cr、Zn 为几何平均值,其余为中位值。

含量的统计分析结果,该组数据标准差和变异系数也较大,数据分布比较离散。Hg、Pb 两重金属统计数据服从对数正态分布,平均含量分别为 0.0028 ± 0.1537 、 $0.060 \pm 7.192 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cr、As、Cu、Zn、Cd、Ni 等为偏态分布,10 年均值分别为 0.027 ± 18.78 、 0.020 ± 1.275 、 0.020 ± 7.929 、 0.28 ± 18.74 、 0.0029 ± 6.228 、 $0.014 \pm 3.727 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。20 世纪 90 年代污灌污水中重金属含量均值

或中位值也均符合农田灌溉水质标准(表 8),但污水中重金属含量 90% 分位值(除 Zn 外)仍严重超标,污灌污水中 Hg、Cr、As 75% 分位值也超过该标准,而 Pb、Cd、Cu、Zn 75% 分位值符合农田灌溉水质标准,表明全国超过 3/4 的污灌污水中 Pb、Cd、Cu、Zn 达到农田灌溉水质标准,约 1/4 的污灌污水中 Hg、Cr、As 含量仍然超标;与 80 年代相比,1990—1999 年间,Pb 和

表4 1990—1999年污灌污水中重金属含量的统计分析(I)

Table 4 Analysis data of irrigation sewage heavy metals concentration from 1990 to 1999(I)

重金属	算术平均值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		分布类型	几何平均值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		最大值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	最小值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	变异系数/%	样本数
	均值	标准差		均值	标准差				
Hg	0.050	0.145 9	对数正态分布	0.002 8	0.153 7	0.810	0.000 020 0	289.95	70
Pb	1.6	7.012	对数正态分布	0.060	7.192	42.5	0.001 00	427.76	171
Cr	4.5	18.22	偏态分布	0.077	3.815	87.5	0.002 00	406.00	133
As	0.47	1.192	偏态分布	0.032	1.271	4.80	0.001 82	255.88	63
Cu	1.8	7.711	偏态分布	0.039	7.925	48.0	0.001 00	417.86	170
Zn	5.2	18.07	偏态分布	0.44	18.69	90.0	0.016 0	350.53	177
Cd	1.0	6.138	偏态分布	0.004 4	6.227	46.2	0.000 030 0	587.57	106
Ni	0.90	3.615	偏态分布	0.020	3.725	18.6	0.000 530	400.52	131

表5 1990—1999年污灌污水中重金属含量的统计分析(Ⅱ)

Table 5 Analysis data of irrigation sewage heavy metals concentration from 1990 to 1999(Ⅱ)

元素	样本数	分布类型	均值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	标准差/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	5%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	10%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	25%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	50%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	75%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	90%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	95%/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	变异系数/%
Hg	70	对数正态分布	0.002 8	0.153 7	0.000 020	0.000 030	0.000 35	0.004 6	0.041	0.09	0.31	289.95
Pb	171	对数正态分布	0.060	7.192	0.003 6	0.003 8	0.010	0.042	0.21	1.2	1.9	427.76
Cr	133	偏态分布	0.027	18.78	0.010	0.010	0.014	0.027	0.33	2.2	9.9	406.00
As	63	偏态分布	0.020	1.275	0.002 0	0.002 8	0.005 7	0.020	0.080	2.7	4.0	255.88
Cu	170	偏态分布	0.020	7.929	0.002 0	0.002 0	0.007 3	0.020	0.13	2.2	4.3	417.86
Zn	177	偏态分布	0.28	18.74	0.038	0.066	0.12	0.28	1.3	8.5	14.5	350.53
Cd	106	偏态分布	0.002 9	6.228	0.000 25	0.000 30	0.000 81	0.002 9	0.011	0.50	3.0	587.57
Ni	131	偏态分布	0.014	3.727	0.002 0	0.003 2	0.007 7	0.014	0.023	0.28	7.5	400.52

注:重金属含量均值中 Hg、Pb 为几何平均值,其余为中位值。

Cd得到了有效控制,而Cr、As出现污染加剧的情况,导致由80年代3/4的污水中Cr、As不超标到90年代大于1/4的部分超标,说明90年代污水中重金属污染问题并未得到有效控制,尤其是Cr和As两种重金属超标比例增加。

表6、表7为2000—2010年污灌污水中重金属含量的统计分析结果,该组数据的标准差和变异系数也较大,数据比较离散。Pb、Zn、Cd3种重金属统计数

据服从对数正态分布,10 a内的平均含量为 0.049 ± 1.378 、 0.20 ± 12.69 、 0.0073 ± 0.646 mg·L⁻¹,Hg、Cr、As、Cu、Ni等为偏态分布,2000—2010年的均值分别为 0.00014 ± 0.2243 、 0.0091 ± 4.256 、 0.012 ± 5.275 、 0.031 ± 6.716 、 0.0065 ± 2.002 mg·L⁻¹。

从以上数据可以看出,近10 a来我国污灌污水中重金属含量的均值或中位值也均符合我国农田灌溉水质标准(表8),但也可以看出,近10 a污灌污水

表6 2000—2010年污灌污水中重金属含量的统计分析(I)

Table 6 Analysis data of irrigation sewage heavy metals concentration from 2000 to 2010(I)

重金属	算术平均值/mg·L ⁻¹		分布类型	几何平均值/mg·L ⁻¹		最大值/mg·L ⁻¹	最小值/mg·L ⁻¹	变异系数/%	样本数
	均值	标准差		均值	标准差				
Hg	0.066	0.2142	偏态分布	0.00021	0.2242	1.00	0.00000100	325.02	157
Pb	0.51	1.297	对数正态分布	0.049	1.378	6.86	0.0000500	253.70	303
Cr	0.80	4.181	偏态分布	0.017	4.255	28.1	0.000880	524.76	181
As	1.6	5.021	偏态分布	0.032	5.269	28.5	0.000400	310.41	208
Cu	2.0	6.414	偏态分布	0.047	6.711	37.9	0.000100	319.62	184
Zn	3.8	12.17	对数正态分布	0.20	12.69	90.0	0.00119	321.77	227
Cd	0.20	0.6156	对数正态分布	0.0073	0.6461	3.45	0.00000600	304.89	295
Ni	0.68	1.883	偏态分布	0.019	1.998	9.73	0.00200	278.40	71

表7 2000—2010年污灌污水中重金属含量的统计分析(II)

Table 7 Analysis data of irrigation sewage heavy metals concentration from 2000 to 2010(II)

元素	样本数	分布类型	均值/mg·L ⁻¹	标准差/mg·L ⁻¹	5%/mg·L ⁻¹	10%/mg·L ⁻¹	25%/mg·L ⁻¹	50%/mg·L ⁻¹	75%/mg·L ⁻¹	90%/mg·L ⁻¹	95%/mg·L ⁻¹	变异系数/%
Hg	157	偏态分布	0.00014	0.2243	0.0000010	0.0000020	0.0000050	0.000014	0.0011	0.092	0.54	325.02
Pb	303	对数正态分布	0.049	1.378	0.00098	0.0040	0.014	0.045	0.14	1.5	4.1	253.70
Cr	181	偏态分布	0.0091	4.256	0.0016	0.0020	0.0040	0.0091	0.052	0.24	0.58	524.76
As	208	偏态分布	0.012	5.275	0.0016	0.0019	0.0031	0.012	0.12	3.0	8.1	310.41
Cu	184	偏态分布	0.031	6.716	0.0011	0.0020	0.0049	0.031	0.19	4.1	15.2	319.62
Zn	227	对数正态分布	0.20	12.69	0.0060	0.011	0.024	0.13	1.5	10.6	25.4	321.77
Cd	295	对数正态分布	0.0073	0.6461	0.00010	0.00010	0.0020	0.0060	0.040	0.40	1.6	304.89
Ni	71	偏态分布	0.0065	2.002	0.0021	0.0030	0.0034	0.0065	0.032	2.6	3.3	278.40

注:重金属含量均值中Pb、Zn、Cd为几何平均值,其余为中位值。

表8 2000—2010年污灌污水中重金属含量特征

Table 8 Heavy metals concentration characteristic of irrigation sewage from 2000 to 2010

元素	2000—2010重金属含量/mg·L ⁻¹					GB 5084—2005农田灌溉水质标准/mg·L ⁻¹		
	50%分位值或均值	75%分位值	75%分位值超标倍数	90%分位值	90%分位值超标倍数	项目类别	水作	旱作
Hg	0.00014	0.0011	1.1	0.092	92	总汞		≤ 0.001
Pb	0.049	0.14	0.7	1.5	7.5	铅		≤ 0.2
Cr	0.0091	0.052	0.52	0.24	2.4	铬(六价)		≤ 0.1
As	0.012	0.12	2.4~1.2~2.4	3.0	60~30~60	总砷	≤ 0.05	≤ 0.1
Cu	0.031	0.19	0.38~0.19	4.1	8.2~4.1	铜	≤ 0.5	≤ 1
Zn	0.20	1.5	0.75	10.6	5.3	锌		≤ 2
Cd	0.0073	0.040	4	0.40	40	镉		≤ 0.01
Ni	0.0065	0.032	—	2.6	—		—	—

注:重金属含量50%分位值或均值中Pb、Zn、Cd为几何平均值,其余为中位值。

中重金属含量90%分位值仍均超过该标准,其中以Hg、As、Cd超标最严重,分别超标92、30~60、40倍;Hg、Pb、Cr、Zn、Cu含量75%分位值符合农田灌溉水质标准,其中Hg处在超标边缘,约为农田水质灌溉标准(GB 5084—2005)的1.1倍,Cu相对安全,为标准的0.38倍;Cd和As含量75%分位值超标,分别为农田水质灌溉标准的1.2~2.4倍和4倍,说明全国超过3/4的污灌污水中Hg、Pb、Cr、Zn、Cu符合农田灌溉水质标准,可以应用于农田灌溉。与前20 a相比,污灌污水中Hg含量得到有效控制,而Cd和As超标问题一直没有得到有效控制,因此在今后农田污染重金属灌溉水质控制中应优先治理Cd和As的污染问题,与此同时关注污灌污水中其他重金属的含量。

2.2 我国污灌污水中重金属含量年代变化特征

从30 a来我国污灌污水中重金属含量平均值或中位值的年代变化(图1)可以看出,Hg、As的10年平均含量呈先上升后下降的趋势,Hg、As在灌溉污水中的平均含量从20世纪80年代的0.000 80、0.015 mg·L⁻¹上升到90年代的0.002 8、0.020 mg·L⁻¹,表明这段时间污水中Hg、As的污染加剧,然后下降到2000—2010年的0.000 14、0.012 mg·L⁻¹,表明Hg、As污染已引起重视,其污染得到一定程度的缓解,但污灌污水中As含量仍然有1/4超过农田水质灌溉标准。Pb、Cr、Zn、Ni在灌溉污水中的含量则是逐年下降的,说明这4种重金属的污染已引起高度重视并通过

采取一定的措施逐渐控制其排放量。Cu、Cd在灌溉污水中的平均含量则呈现先下降后上升的趋势,Cu含量从0.080 mg·L⁻¹下降到0.020 mg·L⁻¹,下降幅度比较大,然后上升至0.031 mg·L⁻¹,虽然Cu浓度有所增加,但增加幅度不大,其含量明显低于农田灌溉水质标准,是相对安全的重金属;Cd从0.006 8 mg·L⁻¹下降到0.002 9 mg·L⁻¹,然后再增加到0.007 3 mg·L⁻¹,增加幅度比较大,说明污灌污水中Cd污染有加重的趋势。因此,在污水源头控制中应着重从Cd和As入手,优先控制这两种重金属在土壤中的累积,同时控制并治理其他重金属的污染。

3 讨论

农田土壤是农产品安全生产的基础,一旦受到污染,必定会影响农作物的产量、品质和安全质量^[25~30],尤其当土壤中重金属累积到一定程度就会对土壤-植物系统产生毒害,不仅导致土壤退化,而且通过径流和淋洗作用污染地表水和地下水,恶化水文环境,还可能通过直接接触、食物链等途径危害人类的生命与健康^[31]。在农田污染的众多因素中,污水灌溉是造成农田污染的主要原因之一^[32],控制污灌污水中重金属含量显得极为重要。

本研究文献数据的统计结果表明,污灌污水中重金属含量均值或中位值符合我国农田灌溉水质标准,但数据分散,仍有相当比例的污灌污水存在重金属严

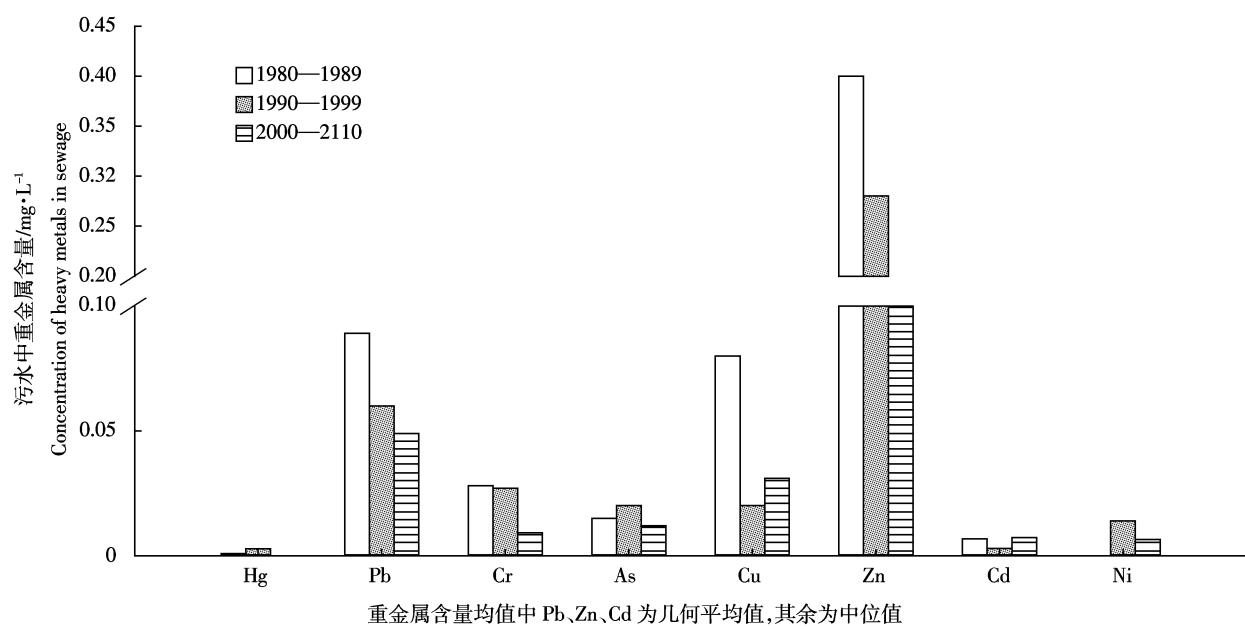


Figure 1 Average concentration changes of heavy metals in the past three decades

重超标问题,用这些污水灌溉势必会造成土壤重金属污染和农产品质量安全问题,应引起重视。即使污水中重金属含量不超标,长期灌溉也会造成土壤和作物中重金属的累积和污染,以 Cd 为例,在 pH>7.5 的土壤上进行旱作,以我国土壤环境质量标准一级自然背景值($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)为当前土壤重金属含量,以二级 pH>7.5 时的标准($0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)为土壤重金属超标限值,根据旱作灌水量为 $4\ 500 \text{ m}^3 \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[33] 及近 10 a 污灌污水中 Cd 平均含量为 $0.007\ 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (农田灌溉水质标准 GB 5084—2005 不超标),在不考虑其他影响因素的投入、作物吸收带走和流失的条件下,计算得到利用污水进行灌溉仅可以保证 27 a 内土壤 Cd 不超标,但若以污灌污水中镉 90% 分位值计算,则其安全灌溉年限仅为 0.5 a, 污染问题极为严重。

农业生产中应加强土壤重金属的污染防治工作,可以从以下几个方面进行:一是加强环保意识宣传,增加人们保护水资源的自觉意识;二是加强污水源头控制,提高工业和生活污水处理技术,使污水资源利用实用化,还可以增加湿地面积^[31],以便对土壤中的有害重金属进行截留,降低农田污染;三是采用节约农业用水^[34]和发展微灌、喷灌等^[35]节水灌溉技术等措施,既可以节约水资源又可以减少污水中重金属的带入量。从我国污灌污水中重金属元素含量的文献数据统计结果来看,污水中 Hg、Cd、As 的含量相对农田水质灌溉标准超标概率最大,因此在污水重金属污染源头控制中需要优先控制。

4 结论

(1) 我国近 30 a 污灌污水中重金属 Pb、Cr、Zn、Ni 含量的均值或中位值随年代逐步降低,Hg、As 平均含量呈先上升后下降的趋势,Cu、Cd 的平均含量则是呈现先下降后上升的趋势。

(2) 我国近 30 a 污灌污水中 8 种重金属含量的平均值或中位值均符合我国农田灌溉水质标准(GB 5084—2005),但污灌污水中重金属含量的 90% 分位值均超过了该水质标准,部分元素超标严重。污灌污水中重金属含量 75% 分位值 20 世纪 80 年代 Hg、Pb、Cd 超标,90 年代 Hg、Cr、As 超标,近 10 a Cd、As 超标。

(3) 近 10 a 污灌污水中 Hg、Cd、As 的含量相对农田水质灌溉标准超标率最高,因而在污灌污水重金属污染源头控制中需要优先控制。

参考文献:

- [1] 吴泽宁,索丽生. 水资源优化配置研究进展[J]. 灌溉排水学报, 2004, 23(2): 1–5.
WU Ze-ning, SUO Li-sheng. Advance about study of water resources optimal distribution[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2004, 23(2): 1–5.
- [2] 姜文来. 应对我国水资源问题适应性战略研究[J]. 科学对社会的影响, 2010, 2: 24–29.
JIANG Wen-lai. Adaptability strategic study of answering the water resources problem in China[J]. *Impact of Science on Society*, 2010, 2: 24–29.
- [3] 何爱玲,马兴冠,傅金祥,等. 中国水资源安全忧患及对策[J]. 辽宁化工, 2009, 38(12): 932–934.
HE Ai-ling, MA Xing-guan, FU Jin-xiang, et al. Security suffering of water resources in China and countermeasures [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2009, 38(12): 932–934.
- [4] 杨继富. 污水灌溉农业问题与对策[J]. 水资源保护, 2000, 2: 4–8.
YANG Ji-fu. The problem on agricultural sewage irrigation and countermeasures[J]. *Water Resources Protection*, 2000, 2: 4–8.
- [5] 刘润堂,许建中. 中国水利杂志专家委员会会议暨水资源管理与可持续发展高层研讨会论文: 我国污水灌溉现状、问题及其对策[J]. 中国水利, 2002: 123–125.
LIU Run-tang, XU Jian-zhong. Sewage water irrigation problems and solutions in China[J]. *China Water Resources*, 2002: 123–125.
- [6] 卢芳. 浅谈西宁地区城市污水资源的再利用[J]. 青海师范大学学报(自然科学版), 2007(3): 70–72.
LU Fang. On Xining City wastewater reuse[J]. *Journal of Qinghai Normal University(Natural Science)*, 2007(3): 70–72.
- [7] 廖林仙,邵孝侯,钟华. 污水灌溉对土壤环境的影响及其防治对策[J]. 江苏农业科学, 2006(3): 188–190.
LIAO Lin-xian, SHAO Xiao-hou, ZHONG Hua. Influences of sewage irrigation on soil and its preventing countermeasures[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2006(3): 188–190.
- [8] 李森照,夏增禄. 全国污水灌溉区划[J]. 环境科学学报, 1984, 4(2): 111–116.
LI Sen-zhao, XIA Zeng-lu. Regionalization of sewage irrigation in China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1984, 4(2): 111–116.
- [9] 夏增禄,李森照. 我国污水灌溉的分布特征及其成因[J]. 地理研究, 1985, 4(3): 40–45.
XIA Zeng-lu, LI Sen-zhao. Characteristic of the distribution of sewage irrigation in China and analysis of its cause of formation[J]. *Geographical Research*, 1985, 4(3): 40–45.
- [10] 孟春香,郭建华,韩宝文. 污水灌溉对作物产量及土壤质量的影响[J]. 河北农业科学, 1999, 3(2): 15–17.
MENG Chun-xiang, GUO Jian-hua, HAN Bao-wen. Effect of sewage irrigation on crop yield and soil quality[J]. *Journal of Hebei Agricultural Sciences*, 1999, 3(2): 15–17.
- [11] Feigin A, Vaisman I, Bielorai H. Drip irrigation of cotton with municipal effluents: II. Nutrient availability in soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1984, 13(2): 234–238.
- [12] Abdel Sabour M F. Impact of wastewater reuse on cobalt status in Egyptian environment[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2003, 15(3):

- 388–395.
- [13] Dere C, Lamy I, Jaulin A, et al. Long-term fate of exogenous metals in a sandy Luvisol subjected to intensive irrigation with raw wastewater[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(1):31–40.
- [14] 何俊瑜,任艳芳.镉胁迫对水稻种子萌发、幼苗生长和淀粉酶活性的影响[J].华北农学报,2008,23(增刊):131–134.
HE Jun-yu, REN Yan-fang. Effect of cadmium on seed germination, seedling growth and amylolytic activity of rice[J]. *Acta Agriculturae Bo-reali Sinica*, 2008, 23(Suppl):131–134.
- [15] Al-Lahham O, El Assi N M, Fayyad M. Impact of treated wastewater irrigation on quality attributes and contamination of tomato fruit [J]. *Agricultural Water Management*, 2003, 61:51–62.
- [16] 王凯荣,张玉烛.25年引灌含Cd污水对酸性农田土壤的污染及其危害评价[J].农业环境科学学报,2007,26(2):658–661.
WANG Kai-rong, ZHANG Yu-zhu. Investigation and evalution on Cd pollution of the acidic farmland soils irrigated with Cd -polluted wastewater for 25 years[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):658–661.
- [17] 张乃明,陈建军,常晓冰.污灌区土壤重金属累积影响因素研究[J].土壤,2002(2):90–93.
ZHANG Nai-ming, CHEN Jian-jun, CHANG Xiao-bing. Research on factors of soil heavy metals cumulation in sewage irrigation area[J]. *Soil*, 2002(2):90–93.
- [18] 高永华,王金,赵莉,等.污灌区土壤-植物系统中重金属分布与迁移转化特征研究[J].河北农业大学学报,2006,29(5):52–56.
GAO Yong-hua, WANG Jin, ZHAO Li, et al. Study on the distribution of heavy metals and its transfer and transform in soil-plant system of sewage irrigation area[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 2006, 29(5):52–56.
- [19] 梁涛,王浩,丁士明,等.官厅水库近三十年的水质演变时序特征[J].地理科学进展,2003,22(1):38–44.
LIANG Tao, WANG Hao, DING Shi-ming, et al. An evolution of water quality in Guanting Reservoir during the past three decades [J]. *Progress in Geography*, 2003, 22(1):38–44.
- [20] 陈咏淑,吴甫成,吕焕哲,等.近20年来湘江水质变化分析[J].长江流域资源与环境,2004,13(5):508–512.
CHEN Yong-shu, WU Fu-cheng, LÜ Huan-zhe, et al. Analysis on the water quality changes in the Xiangjiang River from 1981 to 2000[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2004, 13(5):508–512.
- [21] 武周虎,慕金波,谢刚.南四湖及入出湖河流水环境质量变化趋势分析[J].环境科学研究,2010,23(9):1167–1173.
WU Zhou-hu, MU Jin-bo, XIE Gang. Analysis of water environmental quality variation trends in Nansi Lake and its joined rivers[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(9):1167–1173.
- [22] 杨永春,刘治国.近30年来中国西部河谷型城市水体污染变化趋势与机制[J].山地学报,2006,24(1):33–53.
YANG Yong-chun, LIU Zhi-guo. The changing trend and mechanism of water pollution of valleycity in the west of China during recent 30 years[J]. *Journal of Mountain Science*, 2006, 24(1):33–53.
- [23] 中国知网数据库,“维普中文科技期刊”全文数据库.1980年—2010年发表的相关文献.
Data resources:www.cnki.net and vip information database. The related literature published from 1980 to 2010.
- [24] 仲维科,樊耀波,王敏健.我国农作物的重金属污染及其防止对策[J].农业环境保护,2001,20(4):270–272.
ZHONG Wei-ke, FAN Yao-bo, WANG Min-jian. Pollution of heavy metals on crops and its countermeasures in China[J]. *Agro-Environmental Protection*, 2001, 20(4):270–272.
- [25] 周启星.土壤健康质量与农产品安全[M].北京:科学出版社,2005:344–349.
ZHOU Qi-xing. Soil health quality and agricultural products safety[M]. Beijing: Science Press, 2005:344–349.
- [26] 邢光熹,朱建国.土壤微量元素和稀土元素化学[M].北京:科学出版社,2003:1–50.
XING Guang-xi, ZHU Jian-guo. Chemistry of soil microelements and rare earth elements[M]. Beijing: Science Press, 2003:1–50.
- [27] 潘根兴,Andrew C Chang,Albert L Page.土壤-作物污染物迁移分配与食物安全的评价模型及其应用[J].应用生态学报,2002,13(7):854–858.
PAN Gen-xing, Andrew C Chang, Albert L Page. Modeling transfer and partitioning of potentially toxic pollutants in soil-crop system for human food security[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(7):854–858.
- [28] 刘凤枝,师荣光,徐亚平,等.农产品产地土壤环境质量适宜性评价研究[J].农业环境科学学报,2007,26(1):6–14.
LIU Feng-zhi, SHI Rong-guang, XU Ya-ping, et al. Study on soil environmental suitability assessment for agricultural producing area [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1):6–14.
- [29] 谢正苗,李静,陈建军,等.中国蔬菜地土壤重金属健康风险基准的研究[J].生态毒理学报,2006,1(2):172–179.
XIE Zheng-miao, LI Jing, CHEN Jian-jun, et al. Study on guidelines for health risk to heavy metals in vegetable plantation soils in China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2006, 1(2):172–179.
- [30] 陈怀满,等.土壤中化学物质的行为与环境质量[M].北京:科学出版社,2002:2–13.
CHEN Huai-man, et al. Soil chemicals behavior and environmental quality[M]. Beijing: Science Press, 2002:2–13.
- [31] 吕晓男,孟赐福,麻万诸.重金属与土壤环境质量及食物安全问题研究[J].中国生态农业学报,2007,15(2):197–200.
LÜ Xiao-nan, MENG Ci-fu, MA Wan-zhu. Review on heavy metals, soil environment quality and food safety[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2007, 15(2):197–200.
- [32] 孔簪铎,陈阜.我国农田污染现状与防治对策[J].农业工程技术:新能源产业,2010,4:23–26.
KONG Jing-xin, CHEN Fu. Agricultural pollution present status and counter measures[J]. *Agriculture Engineering Technology (New Energy Industry)*, 2010, 4:23–26.
- [33] GB 5084—2005.农田灌溉水质标准[S].
GB 5084—2005. Quality standard for irrigation water in China[S].
- [34] 高琪.发展农业节水灌溉势在必然[J].东北水利水电,2006,11:65.
GAO Qi. Inevitable of developing agricultural saving water irrigation[J]. *Water Resources and Hydropower of Northeast China*, 2006, 11:65.
- [35] 徐冠华.我国节水灌溉技术的现状、问题与发展对策[J].中国农业科技导报,1999(4):3–5.
XU Guan-hua. Current status, problems and countermeasure of water-saving irrigation technique in PR China[J]. *Review of China Agricultural Science and Technology*, 1999(4):3–5.