

佛山市某工业区周边蔬菜地土壤重金属含量与评价

尹 伟¹, 卢 瑛¹, 甘海华¹, 李军辉¹, 吴大付², 陈春霞¹, 张 朝¹

(1.华南农业大学资源环境学院, 广东 广州 510642; 2.河南科技学院环境科学系, 河南 新乡 453003)

摘 要:采集并分析测试佛山市某工业区周边蔬菜地土壤,研究土壤 Zn、Cu、Pb 和 Cd 的含量和分布特征,按照国家土壤环境质量二级标准对其现状进行评价;并采用连续提取的方法分析了表层土壤 Zn、Cu、Pb 和 Cd 的化学形态分布。结果表明,研究区域 20% 的土壤样品受到重金属轻度污染,污染因子主要为 Cd。土壤中 Zn 和 Cu 以残渣态所占比例最高,Pb 和 Cd 分别以铁锰氧化物结合态和酸可提取态所占的比例最高,Zn、Cu、Pb 和 Cd 非残渣态所占比例随着全量的增加而增加,Zn、Cu、Pb 和 Cd 迁移能力依次为 Cd>Zn>Cu>Pb。人类活动已导致该工业区周边农业土壤中 Zn、Cu、Pb 和 Cd 的明显积累,且土壤重金属明显向深层迁移。

关键词:重金属;评价;剖面分布;化学形态;工业区;佛山

中图分类号:X825 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)03-0508-05

Heavy Metals Concentrations and Evaluation in Soils Around an Industrial Area in Foshan

YIN Wei¹, LU Ying¹, GAN Hai-hua¹, LI Jun-hui¹, WU Da-fu², CHEN Chun-xia¹, ZHANG Chao¹

(1.College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2.Department of Resources and Environment Science, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: Soil samples were collected from vegetable fields around an industrial area in Foshan, located in the Pearl River Delta in south China. The concentration of Zn, Cu, Pb and Cd and their distribution in soil profiles were studied. Their pollution status were evaluated according to class II of soil environment quality standard of China, and chemical speciation of Zn, Cu, Pb and Cd in surface soils were analyzed by using modified BCR sequential extraction procedure. The results indicated that 20% of soil samples were slightly polluted and Cd was the main contributor. The greatest proportion of Zn and Cu in soils was the residual fraction, Pb was the Fe-Mn oxide fraction, and Cd was the HOAc extractable fraction. The percentage of non-residual fractions for Zn, Cu, Pb and Cd increased with their total concentrations respectively. The order of mobility for Zn, Cu, Pb and Cd in soils was Cd>Zn>Cu>Pb. Anthropogenic activities had led to the accumulation of Zn, Cu, Pb and Cd in agricultural soils, and these heavy metals significantly moved to the deep horizons. It is imperative to monitor and evaluate the effect of heavy metals in soils around industrial areas on agricultural product and water quality, and take measures to remediate polluted soils.

Keywords: heavy metals; evaluation; profile distribution; chemical speciation; industrial area; Foshan

随着经济的发展,工业化进程的加快,工业活动对周边生态环境的影响日益明显。由于工业活动所产生的废弃物的排放,会导致周边土壤重金属的积累,土壤积累的重金属又可通过食物链进入人体影响人类健康,因此有关工业区周边土壤污染及其风险评价的研究受到广泛关注^[1-10]。研究表明,重金属的生物有

效性和环境效应并不完全决定于土壤全量,与在土壤中存在的结合形态密切相关,土壤连续提取的方法是区分重金属在土壤中结合形态的常用方法之一,广泛应用于土壤重金属及其环境效应的研究^[11-13]。珠江三角洲是我国工业发展最快的地区之一,工业活动对周边生态环境产生了显著影响,开展该区域典型工业区周边土壤重金属积累状况研究,弄清重金属在土壤中分布迁移规律,了解重金属的环境化学行为,对工业区周边土壤资源的管理和利用,增进人类健康具有重要意义。本研究以佛山市以铝型材生产为主的某工业区周边蔬菜地土壤为对象,研究 Zn、Cu、Pb 和 Cd 在土壤中含量和化学形态分布特征,评价土壤污染现

收稿日期:2008-05-27

基金项目:广东省科技计划项目(2007A020100002-7、2004B33301012);
土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放基金项目
(0551000019)

作者简介:尹 伟(1981—),男,湖南邵阳人,硕士研究生,主要从事土壤质量与环境研究。E-mail:yinwei1981@yeah.net

通讯作者:卢 瑛 E-mail:luying@scau.edu.cn

状,为合理进行农作物的生产布局,生产无公害农产品提供基础资料和科学依据。

1 材料和方法

1.1 样品的采集

采集佛山市某工业区(以铝型材生产为主)周边蔬菜地 20 个样点的表层(0~15 cm)土壤,并采集其中 4 个样点 15~30 cm、30~45 cm、45~60 cm 深度的土壤,样点的分布如图 1 所示。研究区土壤为珠江三角洲冲积物发育的肥熟旱耕人为土^[14]。土样在室内自然风干、磨碎,过 2 mm 和 0.15 mm 尼龙网筛备用。

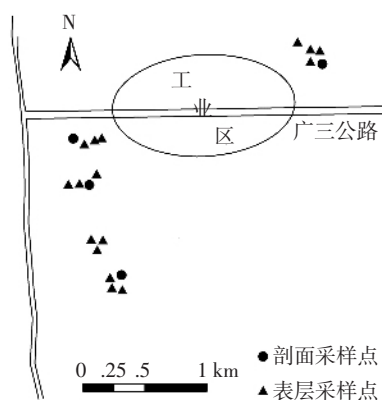


图 1 采样点分布示意图

Figure 1 Distribution of soil sampling sites

1.2 测定方法

土壤有机质采用重铬酸钾容量法测定;土壤 pH 值采用 2.5:1 水土比,pH 计电位法测定^[15]。土壤 Zn、Cu、Pb、Cd 全量分析,用 HNO₃-HClO₄-HF 三酸消化^[15];重金属形态采用 Rauret 等^[16]提出的连续提取方法,将重金属结合形态分为酸可提取态、铁锰氧化物结合态(还原态)、有机结合态(氧化态)和残渣态。所有待测液中 Zn、Cu、Pb、Cd 元素含量用原子吸收分光光谱仪测定(HITACHI Z-5300)。

1.3 土壤重金属污染评价标准及方法

以国家土壤环境质量评价标准(GB15618—1995)中的二级标准值作为评价标准,当土壤 pH<6.5 时,Zn、Cu、Pb 和 Cd 评价标准分别为 200、50、250 mg·kg⁻¹ 和 0.30 mg·kg⁻¹。

采用单因子污染指数法和综合污染指数法对土壤现状进行评价。

单因子污染指数法: $P_i=C_i/S_i$,式中 P_i 为土壤重金属元素 i 的污染指数; C_i 为土壤重金属元素 i 的实测值; S_i 为重金属元素 i 的评价标准; $P_i>1$,表示污染;

$P_i\leq 1$,表示未污染。

综合污染指数法:采用内梅罗综合污染指数法, $P_{\text{综}}=[\{(C_i/S_i)_{\text{max}}^2+(C_i/S_i)_{\text{ave}}^2\}/2]^{1/2}$,式中 $(C_i/S_i)_{\text{max}}$ 为土壤重金属元素中污染指数最大值; $(C_i/S_i)_{\text{ave}}$ 为各污染指数的平均值。土壤评价分级标准为: $P_{\text{综}}\leq 0.7$ 为安全, $0.7<P_{\text{综}}\leq 1.0$ 为警戒级, $1.0<P_{\text{综}}\leq 2.0$ 为轻污染, $2.0<P_{\text{综}}\leq 3.0$ 为中污染, $P_{\text{综}}>3.0$ 为重污染。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属含量

从表 1 可知,表层土壤 Zn、Cu、Pb 和 Cd 含量变异较大,最高含量均是最低含量的 2 倍以上,中值与平均值都比较接近。与珠江三角洲农业土壤相比较^[13],除了 Cd 含量低外,Pb、Cu 和 Zn 平均值和中值显著偏高,这表明土壤中 Zn、Cu 和 Pb 出现了明显的富集特征。土壤重金属含量与离工业区远近没有呈现出随距离增加而递减的规律,这可能是由于受周边复杂的污染源的综合影响,另外提供整个区域灌溉水源受到工业区排放的废弃物的影响。

表 1 表层土壤 Zn、Cu、Pb 和 Cd 含量(mg·kg⁻¹)

Table 1 Concentrations of Zn, Cu, Pb and Cd in surface soils(mg·kg⁻¹)

项目	Zn	Cu	Pb	Cd
变幅	84.9~198.3	22.7~59.9	36.4~69.5	0.13~0.56
平均值±标准差	126.9±31.9	34.3±11.3	51.9±9.7	0.28±0.11
中值	122.5	30.0	50.2	0.25

相关分析表明,土壤中 Zn、Cu、Pb 和 Cd 元素含量之间,均呈现显著或极显著的正相关性,见表 2。这表明研究区域菜地土壤中这几种重金属元素具有相同的来源,或呈现出复合污染的趋势^[1,3,8]。

相关分析结果还表明,土壤有机质与 Zn、Cu、Pb 和 Cd 含量之间具有极显著的相关性,这一方面表明施用有机肥可能是导致这些重金属元素在土壤中积累的原因之一,另外土壤有机质对这些元素具有很强的结合能力,使进入土壤的这些元素在土壤中积累^[2,4-5]。

2.2 土壤重金属污染评价

评价结果表明(表 3),表层土壤单因子污染指数平均值以 Cd 最高,依次为 Cd>Cu>Zn>Pb。有 8 个土壤 Cd 污染指数>1,土壤受到轻度的 Cd 污染;2 个土壤 Cu 污染指数>1,土壤受到轻度的 Cu 污染,它们也同时受到了 Cd 污染;所有土壤 Pb 和 Zn 的含量均没有超过标准值。土壤综合污染指数在 0.43~1.46 之间,

表 2 土壤重金属含量与土壤性质之间的相关系数

Table 2 Correlation coefficients between heavy metals concentrations and soil properties

指标	pH	有机质	Zn	Cu	Pb	Cd
pH	1					
有机质	-0.376*	1				
Zn	-0.272	0.649**	1			
Cu	-0.322	0.568**	0.805**	1		
Pb	-0.244	0.782**	0.488**	0.358*	1	
Cd	-0.230	0.557**	0.710**	0.731**	0.488**	1

注:*,** 分别表示达到 0.05 和 0.01 的显著水平。

表 3 表层土壤 Zn、Cu、Pb 和 Cd 的污染指数

Table 3 Pollution index of Zn、Cu、Pb and Cd in surface soils

	单因子污染指数(P_i)				综合污染指数($P_{\text{综}}$)
	Zn	Cu	Pb	Cd	
范 围	0.45~0.99	0.26~1.20	0.15~0.28	0.42~1.86	0.43~1.46
平均值 ±标准差	0.60±0.15	0.60±0.27	0.20±0.04	0.95±0.36	0.80±0.28

有 4 个(20%)的土壤 $P_{\text{综}} > 1$, 土壤受到轻度污染, 这包括同时受到 Cu 和 Cd 轻度污染的 2 个土壤和 Cd 污染指数最大的 2 个土壤; 有 6 个(30%)的土壤 $0.7 < P_{\text{综}} < 1$, 属污染警戒级, 土壤为尚清洁水平; 其他 50% 的土壤 $P_{\text{综}} < 0.7$, 为安全级(清洁水平)。

将土壤综合污染指数($P_{\text{综}}$)与土壤有机质、pH、Zn、Cu、Pb、Cd 含量及样点到工业区的距离等参数进行逐步回归分析, 结果表明, 只有 Cu 和 Cd 的含量对综合污染指数的影响达到显著水平($P < 0.05$), 其回归模型为 $P_{\text{综}} = 0.015\ 01 + 0.004\ 56\text{Cu} + 2.214\text{Cd}$ 。

2.3 土壤重金属元素化学形态分布

结果表明(图 2), Zn 以残渣态所占比例最高, 平均为 52.3%, 酸可提取态次之, 占 18.5%, 各形态所占比例顺序为残渣态>酸可提取态>有机结合态>铁锰结合态。Cu 以残渣态所占比例最高, 为 44.5%, 而酸可提取态所占比例最低, 只有 5.4%。与其他几种元素不同的是, 有机结合态 Cu 所占比例明显较高, 这也证实了 Cu 与土壤有机质有较强的络合能力, 其他研究者也得到相同结果^[12-13]。各形态 Cu 所占比例顺序为残渣态>有机结合态>铁锰结合态>酸可提取态。Pb 以铁锰氧化物结合态所占比例最高, 平均为 58.0%, 酸可提取态和有机结合态所占比例都非常低, 分别仅为 1.4%和 5.2%, 各形态 Pb 所占比例顺序为铁锰结合态>残渣态>有机结合态>酸可提取态。Cd 以酸可提取态所占的比例最高, 平均为 42.5%; 其次为铁锰结

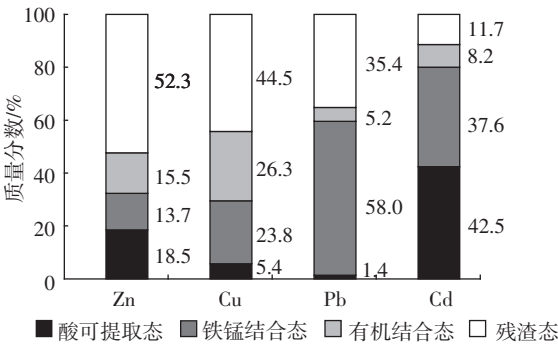


图 2 表层土壤 Zn、Cu、Pb 和 Cd 化学形态分布

Figure 2 Chemical fractionation of Zn、Cu、Pb and Cd in surface soils

合态, 占 37.6%; 有机结合态所占比例最低, 为 8.2%。各形态所占比例顺序为酸可提取态>铁锰结合态>残渣态>有机结合态。

一般认为, 水溶态、交换态和碳酸盐结合态的重金属活性最高、最易于迁移, 铁锰结合态和有机结合态在正常土壤条件下是相对稳定的, 而残渣态是存在于矿物晶格结构内部, 是最稳定的形态。因此, 土壤中重金属的迁移能力可以根据其在土壤中结合形态的含量来评价, 迁移系数(mibility factor), 即水溶态、交换态和碳酸盐结合态所占全部结合形态的比例, 可以用来评价重金属元素的迁移性^[11]。BCR 连续提取方法中第一步用 $0.11\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HOAc}$ 提取的是水溶态、交换态和碳酸盐结合态的总量^[16], 因此酸可提取态重金属的相对含量可评价元素的迁移性。结果表明(图 2), Cd 的迁移能力最强, Pb 最弱, 迁移能力依次为 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ 。

通过施用有机肥来提高土壤有机质是常用的土壤改良措施。土壤有机质不仅与土壤中重金属含量密切相关(表 2), 也会影响到土壤中重金属的形态分布和迁移性。研究表明, 当土壤中施用污泥后, 土壤中残渣态的重金属含量降低, 酸可提取态(包括交换态和碳酸盐结合态)、铁锰结合态或有机结合态含量增加, 有机物促进了土壤重金属由残渣态向非残渣态的转化, 改变了土壤重金属的迁移性^[17]。尽管有研究表明当土壤中有有机质分解后, 与有机质结合的铅可转变成矿物结合态铅^[18], 但土壤有机结合态铅所占比例低, 其他几种非残渣态铅决定土壤铅的活性和生物有效性。

相关分析表明, 非残渣态 Zn、Cu、Pb 和 Cd 所占比例与其相应的土壤全量之间的相关系数分别为 0.864、0.910、0.826、0.968, 均达到了极显著的正相关水平($P < 0.01$), 这表明随着土壤 Zn、Cu、Pb 和 Cd 含

量的增加,非残渣态所占比例增加,它们的生物有效性和在土壤中的迁移能力增加,对农产品质量和环境的影响增大。

2.4 土壤重金属剖面分布特征

土壤重金属在土壤剖面中的分布状况,可以判断土壤重金属的来源及其迁移特征^[6-7]。从图3可以看出,土壤Zn、Cu、Pb和Cd含量在45~60 cm深度土层中最低,这表明表层土壤中重金属的积累是由于人类活动的影响所致,这包括有机肥的施用、工业区排放的污染物通过灌溉水、大气沉降等进入土壤。土壤Zn、Cu、Pb和Cd含量在0~15、15~30 cm和30~45 cm的土层中,变化不大,这表明这些元素出现了明显的向下迁移,且Cd表现最明显,这与土壤Cd的迁移最强相吻合。随着土壤中Zn、Cu、Pb和Cd含量的增加(剖面4),45~60 cm土层中含量也显著增加,这也表明土壤重金属含量增加,向深层迁移的风险增加。因此有必要开展监测和评价工业区周边土壤重金属含量的积累对水环境质量的影响。

3 结论

(1)研究区域50%的土壤样品没有受到Zn、Cu、Pb和Cd的污染,30%的土壤属警戒级,20%的土壤已受到轻度污染,主要的污染因子为Cd。

(2)表层土壤Zn和Cu以残渣态所占比例最高,Pb和Cd分别以铁锰氧化物结合态和酸可提取态所

占的比例最高;Cd的迁移能力最强,Pb最弱,迁移能力依次为Cd>Zn>Cu>Pb;Zn、Cu、Pb和Cd元素非残渣态所占比例随着全量的增加而显著增加。

(3)人类活动已导致工业区周边土壤中Zn、Cu、Pb和Cd的明显积累;表层土壤中的Zn、Cu、Pb和Cd出现明显向深层迁移,且随着土壤含量的增加,迁移特征更明显。有必要开展监测和评价工业区周边土壤重金属含量的积累对水环境质量的影响。

参考文献:

- [1] Bi X Y, Feng X B, Yang Y G, et al. Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China[J]. *Environment International*, 2006, 32: 883-890.
- [2] Kachenko A G, Singh B. Heavy metals contamination in vegetables grown in urban and metal smelter contaminated sites in Australia[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2006, 169: 101-123.
- [3] Li Y, Wang Y B, Gou X, et al. Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18: 1124-1134.
- [4] Martley E, Gulson B L, Pfeiffer H R. Metal concentrations in soils around the copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla, NSW, Australia[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 325: 113-127.
- [5] Schulin R, Curchod F, Mondeshka M, et al. Heavy metal contamination along a soil transect in the vicinity of the iron smelter of Kremikovitzi (Bulgaria)[J]. *Geoderma*, 2007, 140: 52-61.
- [6] Svendsen M L, Steinnes E, Blom H A. Vertical and horizontal distribu-

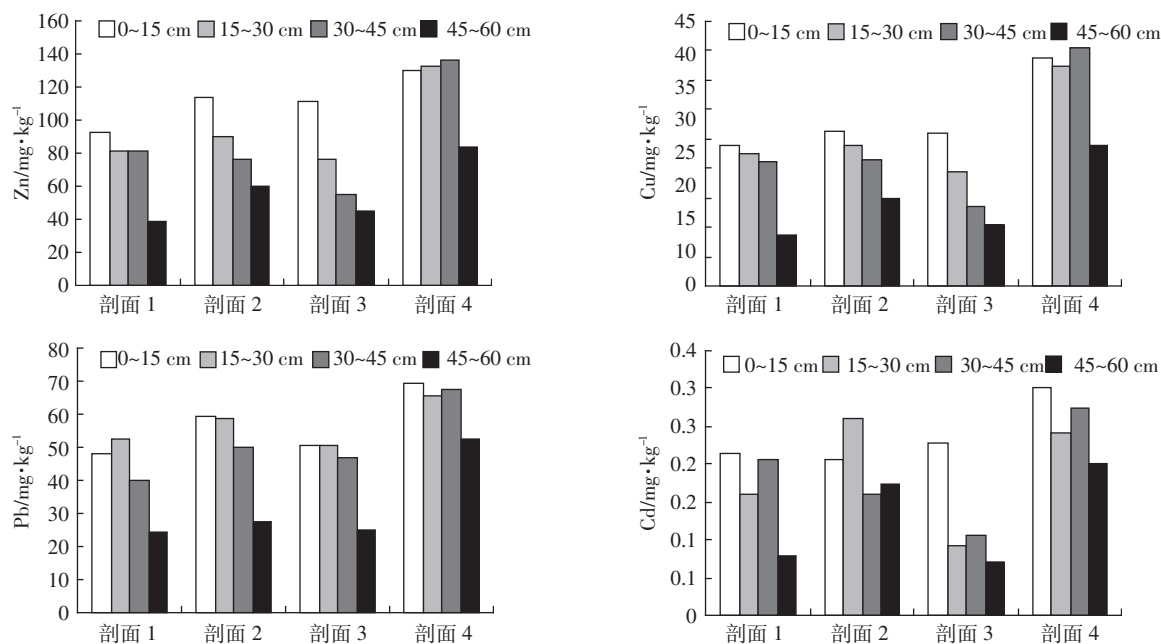


图3 Zn、Cu、Pb和Cd的剖面分布图

Figure 3 Distribution of Zn, Cu, Pb and Cd in soil profiles

- tions of Zn, Cd, Pb, Cu, and Hg in uncultivated soil in the vicinity of a zinc smelter at Odda, Norway[J]. *Soil & Sediment Contamination*, 2007, 16:585-603.
- [7] Sterckeman T, Douay F, Proix N, et al. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the north of France[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107:377-389.
- [8] Zheng N, Wang Q C, Zheng D M. Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the inhabitants around Huludao zinc plant in China via consumption of vegetables[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 383:81-89.
- [9] 孙 华, 孙 波, 张桃林. 江西省贵溪冶炼厂周围蔬菜地重金属污染状况评价研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(1):70-72.
SUN Hua, SUN Bo, ZHANG Tao-lin. Assessment of pollution of heavy metals on vegetable field around Guixi smeltery, Jiangxi Province [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(1):70-72.
- [10] 邵学新, 黄 标, 孙维侠, 等. 长江三角洲典型地区工业企业的分布对土壤重金属污染的影响[J]. 土壤学报, 2006, 143(3):397-404.
SHAO Xue-xin, HUANG Biao, SUN Wei-xia, et al. Effect of industrial distribution on soil heavy metal accumulation in a typical area of the Yangtze River delta[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 143(3):397-404.
- [11] Pueyo M, Sastre J, Hernández E, et al. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32:2054-2066.
- [12] Kabala C, Singh B R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30:485-492.
- [13] Wong S C, Li X D, Zhang G, et al. Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River delta, South China[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 119:33-44.
- [14] 中国科学院南京土壤研究所土壤系统分类课题组, 中国土壤系统分类课题研究协作组. 中国土壤系统分类检索 [M]. 第三版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001.
Chinese Soil Taxonomy Research Group of Institute of Soil Science, Academia Sinica, Cooperative Research Group of Chinese Soil Taxonomy. Keys to Chinese soil taxonomy (3rd edition) [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001.
- [15] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社. 1999: 147-211.
LU Ru-kun. Analytical methods of soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press. 1999: 147-211.
- [16] Rauret G J, Lopez-Sanchez F, Sabarwal A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999(1):57-61.
- [17] Sánchez-Martín M J, García-Delgado M, Lorenzo L F, et al. Heavy metals in sewage sludge amended soils determined by sequential extractions as a function of incubation time of soils[J]. *Geoderma*, 2007, 42:262-273.
- [18] Schroth A W, Bostick B C, Kaste J M, et al. Lead sequestration and species redistribution during soil organic matter decomposition[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42:3627-3633.