

广州市城区土壤重金属空间分布特征及其污染评价*

卓文珊¹, 唐建锋², 管东生³

- (1. 中山大学地理科学与规划学院, 广东 广州 501275;
2. 中山大学珠海校区基础教学实验中心, 广东 珠海 519082;
3. 中山大学环境科学系, 广东 广州 510275)

摘要: 研究了广州市不同土地利用背景下的7个功能区的5种重金属元素(Ni、Cr、Pb、Zn、Cu)的含量和存在形态, 对重金属与土壤性质的关系进行了初步的研究, 并对重金属污染状况进行了总体评价, 结果表明: 重金属在土壤中已有一定程度的积累, 在工业区和新居住区的积累程度比较高, Pb的污染最为严重, 已经达到了警戒水平。重金属在存在形态上亦存在差异, Ni、Cu、Cr以残渣态所占的比例最高, Zn、Pb则以铁锰氧化态含量最高。

关键词: 重金属; 城市土壤; 污染评价; 广州市

中图分类号: X173 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2009)04-0047-05

The Distributive Character and Pollution Assessment of Heavy Metals in Urban Soil of Guangzhou

ZHUO Wenshan¹, TANG Jianfeng², GUAN Dongsheng³

- (1. School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Laboratory Center, Sun Yatsen University, Zhuhai 519082, China;
3. Department of Environmental Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The concentrations of and forms Ni, Cr, Pb, Zn and Cu in different functional zones are studied, the relationship between heavy metals and soil characteristics is analyzed. The results indicated that the surface soil was contaminated by heavy metals, especially in old industry and new residence zones. The concentration of Pb is high and should be paid more attention. Residual form were the major fraction of Ni, Cu and Cr, but the major form of Zn and Pb is Fe-Mn oxide form.

Key words: heavy metals; urban soil; pollution assessment; Guangzhou city

由于重金属化学性质和生态效应的复杂性, 土壤重金属污染一直是环境科学的重点研究课题。但我国对土壤重金属的研究大多数集中于农业土壤的重金属污染与农作物的相互影响的研究上。随着城市化进程的加快, 作为受人为活动剧烈影响的城市土壤也成为研究的热点领域。国内研究者对城市环境中土壤的重金属的来源、空间分布、化学形态等开展了初步的研究, 特别对香港地区和南京城市土壤的研究工作已经取得了一些有意义的结果^[1-4]。

本文以广州市城区土壤为研究对象, 对不同土地利用背景下的重金属元素含量和形态以及重金属与土壤性质的关系进行了初步的研究, 并对重金属污染状况进行了总体评价, 期望为广州城市土壤重金属污染的认识积累科学依据。

1 材料和方法

1.1 城市功能分区与土样采集

根据土地利用性状和人类活动强度, 将广州市

* 收稿日期: 2008-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49571064); “985工程”和广东省自然科学基金资助项目(021740)

作者简介: 卓文珊(1977年生), 女, 工程师; 通讯作者: 管东生; E-mail: zadeozws@mail.sysu.edu.cn

划分为交通区, 商业区, 老工业区, 新开发区, 老居住区, 新居住区和公园 7 个功能区, 在各功能区的绿化带进行布点和采样。共设 36 个采样点, 样点选择在代表性地段, 回避人工填充物。采样深度为 0-10 cm, 多点混合法采样。

1.2 样品分析^[5]

重金属元素 (Ni、Cr Pb、Zn、Cu) 全量分析: 土样风干, 用四分法取土样进一步用研钵研

磨, 过 100 目尼龙筛, 采用王水-高氯酸消化, 原子吸收光谱法测定。

表 1 广州城区表层土壤重金属全量概况 (mg/kg)

Table 1 The concentrations of heavy metals in surface soil of Guangzhou

项目	Ni	Cr	Pb	Zn	Cu
商业区	14.42	56.24	109.72	174.83	34.33
交通区	19.72	74.91	210.00	181.24	39.81
老工业区	35.98	268.14	624.77	160.29	78.71
新开发区	16.60	37.30	130.34	170.33	30.34
老居住区	13.63	44.05	97.46	135.38	28.00
新居住区	32.23	68.16	112.00	173.81	42.16
公园	16.85	44.11	82.06	133.23	33.58
平均值	20.04	76.63	187.01	163.15	39.02
广州土壤背景值	18.12	60.38	47.08	62.04	21.81
全国土壤背景值	26.9	61.0	26.0	74.2	22
广州郊区表层土壤 ^[7]	12.35	64.65	58.02	162.6	24.02

重金属元素化学形态含量测定: 参照 Tessier^[6] 的分级提取法, 依次提取重金属的可交换态 (EX)、碳酸盐结合态 (CAB)、铁锰氧化态 (OX)、有机结合态 (OM) 和残渣态 (RES)。提取步骤简述如下: ①称土样 1.000 0 g, 用 1 mol/L MgCl₂ 溶液 8 mL 在 18 ℃ 下振荡 1 h 提取可交换态元素; ②在残留物加入 1.0 mol/L NaAC 8 mL, 在 20 ℃ 恒温箱中以 200 次/min 的速度振荡 1.5 h, 然后改变振荡速度至 100 次/min 振荡 16 h, 提取碳酸盐结合态; ③加入 0.04 mol/L NH₂OH · HCl 的 HAC (4.5 mol/L) 溶液 20 mL, 在 96 ℃ 的恒温水浴中保持 3 h, 离心分离提取铁锰氧化态。④在残留物中加入 0.02 mol/L HNO₃ 3 mL 和 30% 的 H₂O₂ 5 mL, 在 83 ℃ 恒温水浴下保持 1.5 h, 再加入 30% 的 H₂O₂ 3 mL, 继续保持 1.1 h; 冷却到室温后加入 5 mL 3.2 mol/L NH₄AC, 稀释到 20 mL, 在

20 ℃ 恒温水浴静置 10 h, 离心分离得到有机结合态。⑤用王水 - HClO₄ 消解剩余的沉淀, 得到残渣态含量。

1.3 数据处理方法

用 EXCELL 软件和 SPSS 统计软件处理数据, 数据有效的土样共有 36 个。

2 结果与讨论

2.1 重金属含量及分布特征

从表 1 可见, 广州城区土壤的重金属含量相对于背景值是比较高的, 除了部分功能区的 Ni、Cr 比广州市土壤背景值低, 其他元素含量均已超过了广州市土壤背景值和全国土壤背景值, Pb、Zn 元素的平均含量约是广州市土壤背景值的 4 倍和 2.6 倍。与柴世伟等^[7]对广州市郊区农业土壤重金属含量所做的研究结果相比较, 城区土壤的重金属含量也比郊区高, 其中 Pb 是郊区土壤的 3 倍以上, Cu 和 Ni 的含量也比郊区超出一半多, Zn 和 Cr 的含量则比郊区略高。城市土壤重金属污染在不同功能区差异显著, 其分布呈现一定的规律, 表现为人类工业活动密集的老工业区和交通繁忙的交通区较为严重, 而受人为活动影响较少的公园, 污染则较轻。

2.2 重金属形态分布

同一种重金属因其存在形态不同, 其生物化学、环境化学行为以及在环境中的迁移转化规律等也不相同^[11], 所以重金属的形态分级是确定土壤重金属污染水平、临界含量及环境容量、衡量重金属有效性的的重要依据。本文采用在 Tessier 方法的基础上发展起来的五步萃取法, 将土壤中的重金属分成可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态 5 个形态。前四种形态称为非残渣态, 具有潜在的化学活性、迁移性和毒性。残渣态主要来源于土壤矿物, 性质稳定, 在自然界正常条件下不易释放, 能长期稳定在沉积物中, 不易为植物吸收, 故在整个土壤生态系统中对食物链的影响最小^[8]。

重金属形态分析结果 (表 2) 表明, Ni、Cr 皆以残渣态为主, 所占比例分别为 58.48% 和 55.75%, 可交换态和碳酸盐态之和仅为 2.07% 和 0.39%, 表现出较稳定的特性。Ni 和 Cr 各形态分布排序为可交换态 < 碳酸盐态 < 有机态 < 铁锰氧化态 < 残渣态。

Pb 和 Zn 元素的各形态比例由低到高依次为可交换态、碳酸盐态、有机结合态、残渣态和铁锰氧化态。非残渣态所占的比例比残渣态高, 达到

58.97% 和 68.99%，表现出较大的潜在迁移性。Zn 的碳酸盐态所占比例为 12.47%，明显高于其他重金属，若土壤 pH 值降低，该态将会大量释放进入环境中，对土壤生物造成危害。

与其他重金属元素相比，Cu 元素的有机结合态显著增大，可交换态是最高的，残渣态则明显要低，有 33% 土样的有机结合态甚至超过了残渣态，这个结果与 Cu 和有机质之间有较强的结合能力有关。铜元素对有机质具有极强的亲和力，能与其紧密结合而不被植物吸收。有机质土壤中植物缺铜的现象，土壤表层铜的富集等都与有机态铜的形成有关^[12]。

人为输入的重金属不仅使城市土壤中重金属的含量增加，也改变了其化学形态的分布^[4]。南京城区与非城区土壤相比，土壤中 Zn、Cu、Pb 元素残渣态所占的比例明显减少。本研究结果也体现了这一趋势，人类活动影响的时间越长、强度越大，土壤重金属的残渣态比例也就越低。老工业区中重金属的残渣态比新开发区要低。新开发区开发建设的时间不长，比较接近自然土壤，残渣态的比例都较高。非残渣态的升高必然会对生态系统带来潜在影响，必须引起足够的重视。

表2 重金属各形态平均分配系数 /%

Table 2 The distributive coefficient of different forms

重金属	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化态	有机结合态	残渣态
Ni	0.02	2.05	26.40	13.05	58.48
Cr	0.01	0.38	29.66	14.20	55.75
Pb	0.04	2.99	48.03	7.92	41.02
Zn	2.55	12.47	41.01	12.63	31.34
Cu	5.59	4.79	17.76	33.46	38.40

2.3 重金属含量与土壤性质的相关性分析

有研究表明，土壤颗粒组成及其化学性质也能影响土壤中重金属元素含量及其富集特性^[9]。对土壤重金属含量与土壤性质进行相关分析（表3），除了 Ni 与粘粒、粉粒含量呈显著正相关性，Cr、Pb、Cu、Zn 元素与土壤的粘粒、粉粒、砂粒含量的相关性均不显著。Ni、Cr、Pb、Cu 含量与有机质含量呈极显著正相关，这可能与土壤有机质对重金属的络合作用有关，一般来说，土壤有机质对重金属的络合作用随着有机质的含量增加而增加。土壤 pH 值与 Zn 呈极显著正相关，与其他元素呈不显著的正相关性或负相关性。

表3 土壤重金属元素含量与土壤性质的相关系数¹⁾

Table 3 The correlation coefficient between concentrations of heavy metals and soil properties

土壤指标	Ni	Cr	Pb	Zn	Cu
粘粒含量	0.298 *	-0.057	-0.099	0.032	0.075
粉粒含量	0.377 *	-0.003	-0.033	0.097	0.130
砂粒含量	-0.372 *	0.010	0.043	-0.090	-0.125
有机质	0.618 **	0.814 **	0.767 **	0.006	0.719 **
pH	-0.061	-0.103	-0.079	0.419 **	-0.046

1) 显著性水平：* 表示 $P < 0.05$ ，** 表示 $P < 0.01$

Wileke 等^[10]认为，含量在正常范围以内，并与土壤粘粒含量呈显著正相关的重金属元素，主要来源于母质；若不相关则可能来源于人为排放。也有研究表明^[11]，我国自然土壤中 Zn、Pb、Cr 含量与粘粒含量呈显著正相关，土壤中 Ni、Cu 等元素富集在土壤粘粒中^[9]。由表3可知 Ni 含量与土壤粘粒含量呈显著正相关，而且除了在老工业区和新居住区的含量超出土壤背景值较多外，在其他功能区的含量均是低于或略高于背景值，因此可以认为除了上述两个功能区，广州土壤中的镍主要来源于成土母质。Zn、Pb、Cr、Cu 元素含量绝大多数超出了土壤背景值，它们与土壤粘粒含量之间的正相关性也不明显，这几种重金属主要来源于人为因素的输入。

3 土壤重金属污染评价

采用我国国家环境保护局科技标准司在 1995 年发布的土壤环境质量标准值即 GB15618 - 1995（表4）。土壤背景值统一使用 1990 年广东省环境监测中心站公布的广州市土壤重金属背景值。

评价模式分为土壤单因子污染评价和多因子污染综合评价。单项污染指数式为： $I_i = (C_i - B) / (S_i - B)$ ，式中： I_i 为某样品中污染元素 i 的分指数， C_i 为某样品中 i 元素的实测浓度， S_i 为 i 元素的评价标准， B 为土壤中 i 元素的背景值。单项污染综合指数式为： $I = 1/n \sum I_i$ 式中 I 为 i 元素 n 个样品中的综合污染指数， n 为功能区区内参与计算的样品数量。多项污染综合指数式为：

$$P = [0.5 * [(I_{\text{平均值}})^2 + (I_{\text{最大值}})^2]]^{0.5}$$

式中： P 为综合指数， $I_{\text{平均值}}$ 为各元素污染指数平均值， $I_{\text{最大值}}$ 为各元素污染指数中的最大值。根据公式分别计算出广州市各功能区的污染指数值（表5）。根据广州目前污染土壤重金属的含量水平，

特拟定供评价用的污染物污染等级划分的标准(表6)。

表 4 重金属元素土壤环境标准值 $/(mg \cdot kg^{-1})$

Table 4 The standard indexes of heavy metals in soil

重金属	评价标准	广州市土壤背景值
Ni	60	18.12
Cr	250	60.38
Pb	350	47.08
Zn	300	62.04
Cu	100	21.81

表 5 表明,各功能区的 P 值均大于 0.2,表明重金属在广州市已有一定程度的积累。全市的平均 P 值为 0.41,总体来说仍处于清洁级水平,但是若不加以重视,重金属不断积累, P 值将很快突破 0.5,达到警戒级别。

不同的土地利用方式,对土壤中的重金属含量有着显著影响。各功能区 P 值排序为老工业区 > 交通区 > 新居住区 > 新开发区 > 商业区 > 老居住区 > 公园。老工业区的 P 值达 1.50,属于轻度污染级,其次是交通区, P 值为 0.43,属于清洁级,显著低于老工业区。公园的 P 值最小,仅为 0.22。功能区差异的主要原因在于人为干扰性质的差异。老工业区由于靠近工业“三废”排放点,所以受到的污染最为严重,交通区的污染则与广州城市化进程中交通流量急速增大以及工业物质运输有关;新居住区的绿地取用被重金属污染的河涌污泥作为肥料,所以污染程度也比较严重。公园主要分布在生活区里,受工业和交通污染的影响都较小,污染程度也是最小的,但由于公园是重要的休闲娱乐场所,每年接待数量众多的游客,与人们日常生活联系紧密。其表土环境质量显得尤为重要,尤其是对儿童的健康更是有重大的影响。新开发区虽然也有工业活动,但工业区成立的时间较短,而且建设时表土损失后客土回填,对土壤重金属积累的影响尚不明显,综合污染指数也比较小。

从全部土壤来看,Pb 元素的单项综合指数 I 值最大,达 0.49,非常接近警戒级别,其次是 Zn,指数为 0.42,比较接近警戒级别,Ni 的 I 值最小,仅为 0.08。从单一功能区的 I 值来看,Zn 在交通区的 I 值为 0.50,属于警戒级别,除 Zn 的最高 I 值是在交通区外,其他元素均以老工业区为最高。汽车轮胎的添加剂中含有 Zn,轮胎磨损产生的粉尘是路边土壤 Zn 的主要污染源^[13]。在老工业区

表 5 广州城区表层土壤重金属污染指数

Table 5 The heavy metals pollution indexes of urban soil in Guangzhou

功能区	单项污染综合指数(I)					综合指数(P)
	Ni	Cr	Pb	Zn	Cu	
商业区	-0.09	-0.02	0.21	0.47	0.16	0.35
交通区	0.04	0.08	0.54	0.50	0.23	0.43
老工业区	0.43	1.10	1.91	0.41	0.73	1.50
新开发区	-0.04	-0.12	0.27	0.46	0.11	0.34
老居住区	-0.11	-0.09	0.17	0.31	0.08	0.23
新居住区	0.34	0.04	0.21	0.47	0.26	0.38
公园	-0.03	-0.09	0.12	0.3	0.15	0.22
全部土壤	0.08	0.13	0.49	0.42	0.25	0.41

表 6 污染等级划分标准

Table 6 Criteria of pollution rank

指数范围	污染等级	指数范围	污染等级
<0	背景级	1.5-2.0	中度污染
0-0.5	清洁级	2.0-2.5	重度污染
0.5-1.0	警戒级	2.5-3.0	严重污染
1.0-1.5	轻度污染	>3.0	极严重污染

中,Pb 的 I 值高达 1.91,属于中度污染,Cr 的 I 值为 1.10,属于轻度污染。

4 结 论

(1) 广州市城区表层土壤重金属已有一定程度的积累。除了 Ni 和 Cr 在部分功能区没有超过背景值外,Pb、Zn、Cu 元素含量在所有功能区都超过了广州市的土壤背景值。其中 Pb 元素的污染最为严重,接近警戒级别,重金属污染综合指数排序为 Pb > Zn > Cu > Cr > Ni。

(2) 重金属与土壤性质存在一定的相关性。Ni、Cr、Pb、Cu 含量与有机质含量呈极显著正相关,土壤 pH 值与 Zn 呈极显著正相关。

(3) 重金属的形态分布存在差异。Ni 和 Cr 以残渣态所占的比例最高,其次为铁锰氧化态。Zn 和 Pb 则以铁锰氧化态含量最高,其次为残渣态。Cu 元素的有机态结合态所占比例仅次于残渣态,有 33% 土样的有机结合态含量超过了残渣态。

(4) 重金属在各功能区土壤的分布不均匀。污染综合指数以老工业区最高,属于轻度污染级别。新居住区土壤由于取用被重金属污染的河涌污泥作为肥料,重金属积累程度也比较严重。老工业区以 Pb 和 Cr 的积累为特征,新居住区、新开发区、商业区、老居住区、公园土壤则以 Pb、Zn、

Cu 的积累为特征。

参考文献:

- [1] 吴新民,潘根兴,姜海洋,等. 南京城市土壤的特性和重金属污染的研究[J]. 生态环境,2003,12(1):29-23.
WU Xinmin, PAN Genxing, JIANG Haiyang, et al. The basic properties and heavy metal pollution of urban soils in Nanjing[J]. Ecology and Environment, 2003, 12(1): 29-23.
- [2] 张甘霖,卢瑛,龚子同,等. 南京城市土壤某些元素的富集特征及其对浅层地下水的影响[J]. 第四纪研究, 2003,23(4):446-455.
ZHANG Ganlin, LU Ying, GONG Zitong, et al. Enrichment of some elements in urban soils of Nanjing and its impact on groundwater[J]. Quaternary Sciences, 2003, 23(4): 446-455.
- [3] LI Xiangdong, POON Chisun, LIU Puisum, et al. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(11/12):1361-1368.
- [4] 卢瑛,龚子同,张甘霖,等. 南京城市土壤中重金属的化学形态分布[J]. 环境化学,2003,22(2):131-136.
LU Ying, GONG Zitong, ZHANG Ganlin. The chemical speciation of heavy metals of urban soil in Nanjing[J]. Environmental Chemistry, 2003, 22(2): 131-136.
- [5] 鲍士旦主编. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京:中国农业出版社,2000:178.
- [6] TESSIER A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analysis Chemistry. 1979,51:844.
- [7] 柴世伟,温琰茂,张云霓,等. 广州市郊区农业土壤重金属含量特征[J]. 中国环境科学,2003,23(6):592-596.
CHAI Shiwei, WEN Yanmao, ZHANG Yunni, et al. The heavy metal content character of agriculture soil in Guangzhou suburb[J]. China Environmental Science, 2003, 23(6): 592-596.
- [8] 李宇庆,陈玲,仇雁翎,等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境,2004,13(2):154-155.
LI Yuqing, CHEN Ling, QIU Yanling, et al. Speciation of heavy metals in soil from Shanghai chemical industry park[J]. Ecology and Environment, 2004, 13(2): 154-155.
- [9] 卢瑛,龚子同,张甘霖,等. 南京城市土壤重金属含量及其影响因素[J]. 应用生态学报,2004,15(1):123-126.
LU Ying, GONG Zitong, ZHANG Ganlin, et al. Heavy metal concentration in Nanjing urban soils and their affecting factors[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2004, 15(1): 123-126.
- [10] WILEKE W, MULLER S, KANCHANAKOOL N, et al. Urban soil contamination in Bangkok; heavy metal and aluminum partitioning in topsoils[J]. Geoderma, 1998, 86:211-228.
- [11] 高连存,冯素萍,何桂华,等. 不同粒径降尘中痕量金属元素 Cu、Pb、Zn、Cr 的形态分析[J]. 环境科学研究, 1995,8(4):35-39.
GAO Liancun, FENG Suping, HE Guihua, et al. Specification of Cu, Pb, Zn, Cr in dust of different diameters[J]. Research of Environmental Sciences, 1995, 8(4): 35-39.
- [12] 王亚平,鲍征宇,候书恩. 尾矿库周围土壤中重金属存在形态特征研究[J]. 岩矿测试,2000,19(1):7-8.
WANG Yaping, BAO Zhengyu, HOU Shuen. Study on characteristics of heavy metal species in the soils near the tailings[J]. Rock and Mineral Analysis, 2000, 19(1): 7-8.
- [13] 管东生,陈玉娟,阮国标. 广州城市及近郊土壤重金属含量特征及人类活动的影响[J]. 中山大学学报:自然科学版,2001,40(4):93-97.
GUAN Dongsheng, CHEN Yujuan, YUAN Guobiao. Study on heavy metal concentrations and the impact of human activity on them in urban and suburb soils of Guangzhou[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2001, 40(4): 93-97.