

珠江三角洲主要城市郊区农业土壤的重金属含量特征^{*}

柴世伟, 温琰茂, 韦献革, 张云霓, 董汉英, 陈玉娟

(中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 分析了珠江三角洲主要城市郊区农业土壤的 8 种重金属 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Cd、As 和 Hg 的全量和有效态含量。结果表明, 珠江三角洲主要城市郊区土壤中以 Hg 的污染指数最大, Cd 和 Zn 次之, Hg、Cd 和 Zn 的污染指数分别为 8.18、3.44 和 3.36, 并以 Cd 元素的有效性系数最高, Hg 元素的有效性系数最低; 重金属元素的全量和有效态含量在该地区的分布为表层土壤高于底层土壤; 8 种重金属元素的有效态含量都与其全量含量呈正相关关系。

关键词: 珠江三角洲; 土壤; 重金属; 全量; 有效态含量

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 04-0090-05

农业环境中的重金属污染主要有 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Cd、As、Hg 等元素。重金属经各种途径一般先进入土壤并积累, 农作物主要通过根系从土壤中吸收富集重金属, 也可通过叶片从大气中吸收气态或生态铅和汞等重金属元素。作物中积累的重金属可通过食物链进入人体而给人们健康带来潜在危害。因此, 关注并研究土壤中重金属的污染状况和治理技术研究, 对受污染地区生产优质、安全的食品就显得非常重要。关于土壤重金属污染及其治理技术, 国内外已经做了大量的研究^[1-10]。

珠江三角洲主要城市郊区是珠江三角洲重要的蔬菜、粮食生产基地, 这些土壤的环境质量与当地居民的健康有密切的联系。为了查清该地区郊区农业土壤重金属污染状况, 对重金属污染土壤提出切实可行的治理技术, 使城乡居民的食品质量和健康得到保障, 从 1997 年 11 月起, 我们对广州、深圳、珠海、佛山和中山五城市的农业土壤重金属污染状况及其治理技术进行了系统的研究。

1 样品的采集与处理

1.1 样品的采集

采样点的选择主要考虑 3 个因素: 土壤类型、污染因素和蔬菜种类。为了避免偶然性, 土壤采样皆采取多点采样混合法, 即在一定面积(约 0.5 hm²)的土壤中采集 3~5 个点的土壤形成一个土壤

混合样, 土壤样品采耕作层(0~20 cm)和部分底层土壤(20~40 cm)。

1.2 样品的处理

土壤样品用聚乙烯薄膜袋包装, 在实验室中用牛皮纸自然风干, 磨碎, 分别过 20、60 和 100 目筛, 贮于聚乙烯薄膜袋中, 以备分析使用。分别测定土壤中重金属 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Cd、As 和 Hg 的全量和有效态, 测定方法参考文献^[11]。

1.3 数据处理

本调查中的数据采用 EXCEL 软件和 SPSS 数据统计软件进行处理。有些土壤样品数据的异常值虽然比较显著, 但因为是采自特殊污染区, 所以未对其进行剔除, 主要是剔除重金属元素中有效态含量与全量的比值大于 1 的元素。根据分析结果, 表层土壤共有有效数据土样 212 个, 其中广州 119 个、中山 21 个、珠海 16 个、深圳 23 个、佛山 33 个; 底层土壤共有有效数据土样 128 个, 其中广州 37 个、中山 21 个、珠海 14 个、深圳 23 个、佛山 33 个。

2 结果与分析

2.1 农业土壤重金属全量分析

2.1.1 表层土壤重金属全量含量 由表 1 可以看出, 就是珠江三角洲 5 市郊区表层土壤重金属全量, 除 As 元素之外, 其余元素的平均含量都已分

* 收稿日期: 2003-09-03

基金项目: 广东省重点科技资助项目(2KM06505S); 广东省环保局科技攻关资助项目(026-423009)

作者简介: 柴世伟(1974年生), 男, 博士; 现在同济大学环境科学与工程学院博士后;

通讯联系人: 温琰茂; E-mail: eeswym@zsu.edu.cn

别超过了广东省土壤背景值和全国土壤背景值，说明这些土壤均已受到人为因素污染的影响。其中以 Hg、Cd 和 Zn 的污染指数最大。

2.1.2 底层土壤重金属全量含量 该研究中的底层土壤指的是表土层下 20~40cm 的土壤，在采集表层土壤时，则在该点同时采集底层样。由于后来

采集的广州的部分土壤样品没有底层样，故而分析时以采集有底层土壤的数据来分析珠江三角洲地区底层土壤重金属含量的情况。由表 2 可以看出，除 Cr 元素外，其余元素的含量都分别超过了广东省土壤背景值和国家土壤背景值，也是以 Hg 元素的超出倍数最大，其次为 Cd 和 Zn。

表 1 珠江三角洲地区 5 市郊区表层土壤重金属全量含量¹⁾
Tab. 1 Heavy metal content of topsoils in main cities' suburbs of the Pearl River delta mg/kg

项目	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	As	Hg
平均值	29.92	56.59	166.9	62.20	26.20	0.323	11.06	0.695
中位数	19.80	47.12	102.5	51.97	15.85	0.254	8.35	0.351
标准差	27.42	40.04	199.3	63.25	32.24	0.282	9.05	0.927
最小值	2.98	11.50	15.30	4.400	2.250	0.021	0.50	0.007
最大值	167.8	374.0	1343	656.2	251.4	2.120	48.00	5.337
背景值 1	17.65	35.87	49.71	56.53	17.80	0.094	13.52	0.085
背景值 2	22.0	26.0	74.2	61.0	26.9	0.097	11.2	0.065
污染指数 1	1.70	1.58	3.36	1.10	1.47	3.44	0.82	8.18
污染指数 2	1.36	2.18	2.25	1.02	0.97	3.33	0.99	10.7

1) 背景值 1: 广东省土壤背景值^[12]；背景值 2: 全国土壤背景值^[12]；污染指数 1: 平均值/背景值 1；污染指数 2: 平均值/背景值 2。

表 2 珠江三角洲地区五市郊区底层土壤重金属全量含量¹⁾
Tab. 2 Heavy metal content of subsoils in main cities' suburbs of the Pearl River delta mg/kg

项目	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	As	Hg
平均值	33.49	58.01	176.85	46.65	33.31	0.366	13.88	1.019
中位数	30.03	47.33	124.65	36.67	21.88	0.326	11.86	0.602
标准差	25.58	36.31	188.63	59.39	40.79	0.220	9.84	1.383
最小值	2.96	1.92	26.7	5.92	2.25	0.072	0.88	0.01
最大值	113.10	216.7	963.0	658.7	229.4	1.116	57.97	7.58
背景值 1	17.65	35.87	49.71	56.53	17.80	0.094	13.52	0.085
背景值 2	22	26.0	74.2	61.0	26.9	0.097	11.2	0.065
污染指数 1	1.90	1.62	3.56	0.83	1.87	3.89	1.03	11.99
污染指数 2	1.52	2.23	2.38	0.76	1.24	3.77	1.24	15.68

1) 背景值 1: 广东省土壤背景值^[12]；背景值 2: 全国土壤背景值^[12]；污染指数 1: 平均值/背景值 1；污染指数 2: 平均值/背景值 2。

2.2 农业土壤重金属有效态含量分析

土壤中重金属元素的有效态易于转化和迁移，其数量的多少受人类生产活动和土壤条件因子所制约，有效态易被农作物吸收而进入食物链，易对环境和人畜造成危害。因此，了解重金属有效态的含量及其所占全量的含量，对于更深层次的了解土壤重金属污染就显得非常重要。

2.2.1 表层土壤重金属有效态含量 在所有重金属元素中，以 Cd 元素的有效态所占全量的比率最高，具有最强的活性，最易于被蔬菜吸收；而 Hg

元素的活性最弱（表 3）。

2.2.2 底层土壤重金属有效态含量 表 3 表明，底层土壤重金属有效态含量的情况和表层土壤有相似之处，有效态和全量的比率也是 Cd 元素最高，具有最强的活性，最易于被蔬菜吸收；而 Hg 元素的活性最弱。

2.3 表层土壤和底层土壤重金属含量的关系

表征珠江三角洲地区表层土壤和底层土壤重金属含量的关系时，采用同时有表层和底层土壤的 128 个样品进行分析，分析结果如表 4。

表 3 珠江三角洲主要城市郊区土壤层重金属元素有效态含量¹⁾

Tab 3 Available content of heavy metals of soils in main cities' suburbs of the Pearl River delta		mg/kg							
项目		Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	As	Hg
表层土壤	平均值	7.75	15.19	22.76	1.93	1.86	0.1473	0.5422	0.0029
	中位数	5.13	11.10	15.42	0.45	0.76	0.1000	0.3955	0.0026
	标准差	8.69	12.20	22.73	5.17	3.25	0.2109	0.5615	0.0030
	最小值	0.99	1.43	0.49	0.087	0.078	0.004	0.003	0.0010
	最大值	82.18	67.62	173.0	53.3	28.3	2.110	3.323	0.0216
	有效性系数	25.90	26.84	13.63	3.10	7.10	45.58	4.90	0.41
表层土壤	平均值	8.65	17.13	17.31	1.149	1.142	0.123	0.2936	0.0035
	中位数	5.99	14.77	10.14	0.40	0.772	0.094	0.1280	0.0034
	标准差	7.96	13.71	37.35	4.321	1.093	0.0998	0.4235	0.0014
	最小值	0.254	0.31	0.13	0.165	0.149	0.004	0.004	0.0004
	最大值	45.69	65.67	391.8	49.09	4.522	0.477	2.762	0.0066
	有效性系数	25.83	29.53	9.79	2.46	3.43	33.64	2.12	0.34

1) 有效性系数= $\frac{\text{有效态含量平均值}}{\text{全量含量平均值}} \times 100\%$

表 4 珠江三角洲表层土壤和底层土壤中重金属全量、有效态含量关系

Tab 4 The relationship of heavy metal content and available content between topsoils and subsoils									
项目		Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	As	Hg
全量平均值	表层	37.43	61.69	216.09	50.91	33.67	0.40	12.90	0.93
	底层	33.48	58.01	176.85	46.65	33.31	0.37	13.88	1.02
	表层/底层	1.12	1.06	1.22	1.09	1.01	1.08	0.93	0.92
有效态平均值	表层	9.69	18.60	23.04	1.22	1.41	0.14	0.53	0.0040
	底层	8.65	17.13	17.31	1.15	1.14	0.12	0.29	0.0035
	表层/底层	1.12	1.09	1.33	1.06	1.24	1.14	1.81	1.12

从表 4 可以看出，重金属元素全量在土壤剖面中基本上是表层高于底层，只有 As、Hg 是例外。这是因为重金属一般都难溶于水，在土壤中向下迁移的能力很弱，重金属污染表土后会长期保留，使表土重金属含量明显高于底土。Hg 是污染较严重的元素，但在土壤剖面中的分布则有底土高于表土的倾向，可能是因为 Hg 是比重很大的重金属，并常呈单质液态 Hg，很容易产生由上至下的重力迁移，导致底土土壤 Hg 含量比表层高；而 As 的化合物是比较容易溶解于水的，在珠江三角洲水热条件都很好的土壤中容易向下迁移而导致底层土壤含量稍高。至于有效态含量，都是表层土壤的含量高于底层土壤，可能是表层土壤性质活性强、微生物活性较高、蔬菜根系作用发达所致。

2.4 农业土壤重金属各元素之间的关系

2.4.1 土壤重金属全量与有效态含量之间的关系

从表 5 中的相关系数 R 和回归方程可以看出，重金属元素的有效态含量都与其全量呈正相关关系。但是，Ni 和 Hg 有效态含量与全量含量的相关性不显著，说明这两种元素的有效态虽然与其全量含量有

关，但并不是随着全量含量的增加而无限制的增加，可能与其它的因素还有很大的关系；其余 6 种元素的有效态含量与全量之间呈极显著相关关系，即随着元素全量含量的增加，这 6 种元素的有效态含量也随之增加。

表 5 土壤重金属全量与有效态含量间的回归关系¹⁾

Tab 5 The regression relationship between total content and available content of soil heavy metals

项目	R	回归方程
Cu	0.755 **	$Y = 0.583 + 0.239Q$
Pb	0.671 **	$Y = 3.606 + 0.205Q$
Zn	0.328 **	$Y = 16.51 + 0.037Q$
Cr	0.512 **	$Y = -0.672 + 0.042Q$
Ni	0.046	相关性不显著
Cd	0.770 **	$Y = -0.039 + 0.576Q$
As	0.336 **	$Y = 0.312 + 0.021Q$
Hg	0.029	相关性不显著

1) Y 表示土壤重金属有效态含量；Q 表示土壤重金属全量含量；** 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)。

2.4.2 土壤重金属各元素间相关关系分析 元素间相关性显著和极显著,说明元素间一般具有同源关系或是复合污染。由表 6 可以看出,Cu 除与 Cr 的相关性不显著外,与其他 6 种元素都呈极显著相关关系,即 Cu 与这 6 种元素常常是复合型污染存在的;Pb 与 Cr、Ni 的相关性不显著,与其它元素呈极显著相关性;Zn 也与 Cr、Ni 的相关性不显著,与其它元素呈极显著相关性;Cr 除与 Ni 呈显著相关外,与其它元素的相关性都不显著,且与 Hg 是不显著的负相关关系;Ni 与 Cu 极显著,与 Cr 显著相关外,与其

它元素都不相关,与 Hg 也是不显著的负相关关系;Cd 与 Cr、Ni 的相关性不显著,与其它元素呈极显著相关性;As 与 Cr、Ni 的相关性不显著,与其它元素呈极显著相关性;Hg 除与 Cr、Ni 的负相关性不显著外,与其它元素呈极显著相关性。重金属有效态含量间的相关分析,除可以研究重金属间的复合污染及伴生情况外,还可以了解环境因素对不同重金属影响的差别和共性。可以看出,各元素有效态含量间的相关性与全量间的相关性有明显的不同(表 7)。

表 6 土壤重金属各元素全量含量间的相关系数矩阵¹⁾
Tab 6 The matrix of correlation coefficients among the total content of heavy metals

元素	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	As	Hg
Cu	1.000							
Pb	0.617 **	1.000						
Zn	0.372 **	0.390 **	1.000					
Cr	0.100	0.003	0.086	1.000				
Ni	0.620 **	0.023	0.038	0.163 *	1.000			
Cd	0.500 **	0.442 **	0.449 **	0.041	0.092	1.000		
As	0.424 **	0.364 **	0.341 **	0.131	0.119	0.539 **	1.000	
Hg	0.398 **	0.672 **	0.305 **	-0.126	-0.072	0.309 **	0.291 **	1.000

1) **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 7 土壤重金属各元素有效态含量间的相关系数矩阵¹⁾
Tab 7 The matrix of correlation coefficients among the available content of heavy metals

元素	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Cd	As	Hg
Cu	1.000							
Pb	0.716 **	1.000						
Zn	0.618 **	0.467 **	1.000					
Cr	0.105	0.107	0.143 *	1.000				
Ni	0.330 **	0.174 *	0.399 **	0.648 **	1.000			
Cd	0.492 **	0.265 **	0.628 **	0.226 **	0.451 **	1.000		
As	0.216 **	0.191 **	0.348 **	0.060	0.189 **	0.173 *	1.000	
Hg	0.103	0.131	-0.058	0.147 *	0.076	-0.054	-0.175 *	1.000

1) **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)。

3 小 结

(1) 在珠江三角洲主要城市郊区农业土壤中,表层土壤除 As 元素之外,Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 和 Hg 元素的平均含量都已分别超过了广东省土壤背景值和全国土壤背景值,而底层土壤仅 Cr 元素没有超出背景值,这说明该地区土壤均已受到人为因素污染的影响。其中,该区土壤中以 Hg 的污染指数最大,Cd 和 Zn 次之。

(2) 在所测定 8 种重金属元素中,以 Cd 元素

的有效性系数最高,具有最强的活性,最易于被植物吸收;而 Hg 元素的有效性系数最低。

(3) 重金属元素全量在土壤剖面中基本上是表层高于底层,只有 As、Hg 是例外。至于有效态含量,都是表层土壤的含量高于底层土壤。

(4) 所测定 8 种重金属元素的有效态含量都与其全量含量呈正相关关系。但是,Ni 和 Hg 元素有效态含量与全量含量的相关性不显著,其余 6 种元素的有效态含量与全量含量之间呈极显著相关关系。

参考文献:

[1] TAM N F Y, LIU W K, WONG M H, et al. Heavy metal pollution in roadside urban parks and gardens in Hong Kong [J]. The Science of the Total Environment, 1986, 59: : 325—328.

[2] PICHTEL J, SAWYERR H T, CZARNOWSKA K. Spatial and temporal distribution of metals in soils in Warsaw, Poland [J]. Environmental Pollution, 1997, 98: 169—174.

[3] VEEKEN A H M, HAMELERS H V M. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids [J]. Wat Sci Tech, 1999, 40(1): 129—136.

[4] ANTHONY CARPI. Methyl mercury contamination and emission to the atmosphere from soil amended with municipal sewage sludge[J]. J Environ Qual, 1997, 26 (6): 1650—1654.

[5] 杨居荣, 任燕, 刘虹, 等. 砷对土壤微生物及土壤生化活性的影响[J]. 土壤, 1996(2): 101—105.

[6] 李书鼎. 土壤植物系统重金属长期行为的研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(1): 76—80.

[7] 陈同斌, 黄铭洪, 黄焕忠, 等. 香港土壤中的重金属含量及其污染现状[J]. 地理学报, 1997, 52(3): 228—236.

[8] 陈怀满. 土壤—植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996.

[9] 王庆仁, 刘秀梅, 崔岩山, 等. 我国几个工矿与污灌区土壤重金属污染状况及原因探讨[J]. 环境科学学报, 2002(3): 354—358.

[10] 夏增禄. 中国土壤环境容量[M]. 北京: 地震出版社, 1992.

[11] 《环境污染分析方法》科研协作组. 环境污染分析方法[M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1987.

[12] 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

Heavy Metal Content Characteristics of Agricultural Soils in the Pearl River Delta

CHAI Shi wei, WEN Yan mao, WEI Xian ge, ZHANG Yun ni, DONG Han ying, CHEN Yu juan

(School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The total content and the available content of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Cd, As and Hg) in soils from main cities' suburbs of the Pearl River delta were analyzed. Hg has the highest pollution index (8.18) with the lowest valid coefficient. Cd and Zn are higher in pollution index (3.44 and 3.36, respectively) and Cd has the highest valid coefficient. Topsoils show higher heavy metal content than subsoils. There is a good positive correlation between available content and total content.

Key words: the Pearl River delta; heavy metal; soil; total content; available content