

污灌对潮土重金属含量及分布的影响

——以开封市化肥河污灌区为例

韩晋仙¹, 马建华², 魏林衡²

(1 山西财经大学环境经济系, 太原 030006; 2 河南大学环境与规划学院, 河南开封 475001)

摘要: 以开封市化肥河污灌区为例, 研究了污水灌溉对潮土中重金属 (Cd、Pb、Cr、Cu、Zn、Ni 和 As) 含量及分布的影响。结果表明, 污水灌溉已经导致了该区潮土较明显的重金属累积, 其中 Cd 和 As 平均含量分别达 1.70 mg/kg 和 26.28 mg/kg, 远远超出了土壤环境二级标准值。进入潮土的重金属主要累积在潮土的耕作层, 随着土壤深度的增加, 重金属含量逐渐减少; 相对其他重金属而言, As 更易于在潮土表层滞留。污灌区潮土 Cu、As 与 Cd 含量与距污染源距离呈线性相关。相关分析表明, 污灌区土壤 Cu、Zn、Pb、Ni 和 As 含量与土壤理化性质及其他重金属含量有关, 而土壤 Cd 和 Cr 含量则与其他重金属含量及土壤性质的相关性不明显。

关键词: 开封市化肥河污灌区; 污灌; 潮土; 重金属污染

中图分类号: X53

我国利用污水灌溉历史悠久。近年来, 随着经济的发展, 水资源缺乏已经成为影响区域经济和人们生活的重要限制因素, 因此污水灌溉有其存在与发展的必要。现在, 污水已经成为中国城镇近郊灌溉用水的重要水源, 尤其是在干旱缺水季节, 污水灌溉仍然是解决燃眉之急的重要途径。在污灌面积迅速扩大的同时, 由于污水灌溉而导致的农业环境问题亦日趋严重, 其中重金属污染问题更为突出^[1-4]。由于重金属在土壤中的污染过程具有长期性、隐蔽性和难降解性的特点, 并且长期累积会通过食物链危害人类健康, 因此土壤重金属污染问题已经成为人们关注的焦点之一^[5]。为了解污灌诱发的土壤重金属污染, 国内外学者进行了广泛而深入的研究, 为土壤重金属污染防治提供了有力的依据^[6-8]。然而, 目前关于污水灌溉对潮土中重金属分布及迁移规律的研究还有待继续深入。本文以开封市化肥河污灌区 (以下简称污灌区) 为例, 应用土壤地球化学的方法, 揭示污灌对潮土中重金属含量、分布及其迁移规律的影响, 旨在为潮土区合理利用污水进行灌溉、减少或控制土壤重金属污染提供理论依据。

1 案例区土壤环境与污染源概况

开封市地处黄淮平原, 属于暖温带大陆性季风

气候, 年降水量约 675 mm, 年均温度约 14 °C, 水资源较为丰富。土壤可分为潮土、盐土、风沙土和新积土 4 大类型^[9], 其中以潮土面积最大且分布最广, 其面积占市郊土壤总面积的 97.91%。土壤质地层次非常明显, 石灰反映强烈, 呈碱性, pH 多在 8.4 左右, 土壤 K 含量丰富, 有机质、N 和 P 均比较缺乏。有机质平均含量为 12.40 g/kg, 水解 N 平均含量为 72.00 mg/kg, 速效 P 平均含量为 17.00 mg/kg, 速效 K 平均含量 145.00 mg/kg, 阳离子交换量平均 20.00 cmol/kg。表土层颜色 (干) 以浊黄橙 (10YR6/4) 为主。土壤质地较粗, 黏粒含量多 < 100.00 g/kg, 以沙土和粉土为主。近年来, 市郊土壤还呈现出一定程度的重金属污染^[10]。

化肥河是开封市东郊工业区排污、泄洪及农灌河道, 大致由北向南流动, 在开封市东南方向汇入淮河支流—惠济河。化肥河全长约 15 km, 平均流量为 27.70 m³/s, 平均水深 0.67 m, 河宽 3.98 m, 平均流速 0.40 m/s, 河床纵比降 1/4000, 流域面积约 30 km²^[4]。目前, 化肥河年均接纳工业废水 2233 万 t。向化肥河排放工业废水的企业主要有化肥厂、抗菌素药业有限公司、炼锌厂、磷肥厂、高压阀门厂等 5 家。这些废水虽经过初步处理, 但排入化肥河的废水中仍富含大量重金属。开封市环保局 2000 年监测资料显示, 近 3 年皮屯桥断面 As 含量达 0.41

mg/L, 明显超出国家规定的农田灌溉水质标准 (≤ 0.1 mg/L), Zn (0.046 mg/L)、Pb (0.046 mg/L)、Cd (0.002 mg/L) 等均未超出国家规定的农田灌溉水质标准 (总 Zn ≤ 2.0 mg/L, 总 Pb ≤ 0.1 mg/L, 总 Cd ≤ 0.005 mg/L)。

2 样品采集与实验方法

在调查该区域污灌渠系和污水利用方式的基础上, 于 2002 年 4 月下旬沿化肥河流向从灌渠源头到入河口以及垂直于化肥河的灌渠两侧分别布置采样点, 采样点土壤类型均为潮土, 共采集土壤样品 13 个。土壤采样深度为 0~20 cm, 土壤样品为混合样品。每个土壤混合样品由 10 个分样品组成。同时, 挖掘 2 个土壤剖面, 分层采集土壤样品, 共采集剖面样品 9 个。土壤风干后, 去除侵入体, 磨碎, 过 100 目塑料筛备用。

采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 方法消解土壤样品, 用于测定土壤总 Cr (GB/T17137-1997)、土壤 Cu、Zn (GB/T17138-1997)、土壤 Ni (GB/T17139-1997) 和土壤 Pb、Cd (GB/T17141-1997)。采用 HSO₄-HF-HClO₄ 方法消解土壤样品, 用于测定土壤总 As (GB/T17136-1997)。

土壤 Cu、Zn、Ni 和总 Cr 含量的测定采用火焰原子吸收分光光度法, 土壤 Pb、Cd 含量的测定采

用石墨炉原子吸收分光光度法, 所用仪器为岛津产 AA-6601F 型原子吸收分光光度仪。土壤总 As 含量的测定采用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法, 所用仪器是上海分析仪器总厂生产的 UV-754 型分光光度计。

3 结果与讨论

3.1 污灌区土壤重金属含量特征

污灌区土壤 7 种重金属含量见表 1。与中国土壤潮土类各元素背景值比较, 污灌区土壤中 Cd 和 As 的重金属含量普遍偏高, 如土壤 Cd 含量为 0.43~3.62 mg/kg, 平均值为 1.70 mg/kg, 总 As 含量某些样点达 50.70 mg/kg, 不仅高于潮土背景值, 而且亦远远超出了国家土壤环境质量二级标准 (Cd ≤ 0.6 mg/kg, As ≤ 25 mg/kg); 虽然少数样点 Cr 和 Pb 的含量高于土壤背景值, 但是其含量都低于国家土壤环境质量二级标准 (Cr ≤ 250 mg/kg, Pb ≤ 350 mg/kg); 而所有样点土壤 Cu、Zn 和 Ni 含量都低于背景值, 亦都低于国家土壤环境质量二级标准 (Cu ≤ 100 mg/kg, Zn ≤ 300 mg/kg, Ni ≤ 60 mg/kg)。重金属含量在各土样之间存在着较大的差异, 这反映了污灌区灌溉水质、灌溉时间以及采样点离污染源的距离对土壤重金属污染状况具有重要影响。

表 1 开封市化肥河污灌区土壤重金属含量

Table 1 Contents of heavy metals in the soil of the Huafei River sewage irrigation region in Kaifeng

项 目	Cu	Zn	Cr	Pb	Cd	Ni	As
均值 (mg/kg)	44.62	200.99	58.83	22.69	1.70	7.01	26.28
范围 (mg/kg)	27.46 ~ 68.53	175.52 ~ 236.62	46.40 ~ 69.29	4.55 ~ 89.46	0.43 ~ 3.62	0.21 ~ 12.66	13.00 ~ 50.70
变异系数 (%)	24.87	8.19	11.40	77.17	49.22	55.00	53.31
背景值* (mg/kg)	24.10	71.10	66.60	21.90	0.10	29.60	9.70

*背景值引自《中国土壤元素背景值》, 中国环境监测总站主编, 中国环境科学出版社, 1990。

3.2 重金属在土壤剖面中的分布

进入土壤中的重金属大部分被土壤颗粒所吸附, 杨居荣等人^[11]曾做过土壤柱淋溶试验, 发现淋溶溶液中 95% 以上的 Hg、Cd、As 和 Pb 均被土壤吸附。在土壤剖面中, 重金属无论是其总量还是存在形态, 均表现出明显的垂直分布规律, 大部分重金属累积在土壤表层, 很少向下迁移, 即使在长期污灌条件下, 也很少向下迁移, 从而使耕层成为重金属的富集层^[12]。污灌区各土层重金属的相对富集状况如表 2、图 1 和图 2。进入污灌区土壤的重金属主要累积在土壤的表层, 随着土层深度的增加, 土壤

的重金属含量呈逐渐减少的趋势。

从表 2 可以看出, 重金属在剖面 1 表土层中的累积率大小顺序为: As>Pb>Ni>Cd>Cu>Zn>Cr; 在剖面 2 表土层中的累积率大小顺序为: As>Pb>Ni>Cd>Cu>Cr>Zn。除 Zn 和 Cr 外, 两剖面土壤表层重金属累积序列基本上是一致的, 这反映了该区土壤污染的本质特性。相对其他进入土壤的重金属而言, As 的活动范围较小, 更易在土壤表层累积, 大约 40%~50% 积累在土壤表层, 比第 2 层高 1 倍以上。据研究, 土壤中的 As 主要以砷酸盐的形式存在, 并易被活性 Al、Fe 和 Ca 吸附, 活性较

表 2 重金属在土壤剖面的相对富集状况 (%)

Table 2 Relative accumulations of heavy metals in soil profiles

剖面	土层深度(cm)	Cu	Zn	Cr	Pb	Cd	Ni	As
P.1	0 ~ 25	29.06	28.95	27.12	35.12	32.08	33.55	49.66
	25 ~ 61	22.97	23.93	25.44	23.68	30.22	28.36	15.22
	61 ~ 102	25.73	22.59	26.12	21.14	9.44	33.53	20.08
	> 102	22.24	24.53	21.32	20.06	28.26	4.56	15.04
	0 ~ 21	25.93	21.71	23.98	39.60	31.93	35.23	42.23
P.2	21.5 ~ 35	21.95	20.15	20.46	13.91	25.46	35.14	22.18
	35 ~ 57	18.13	18.84	18.37	18.02	8.35	3.03	14.19
	57 ~ 74	11.07	20.49	20.17	20.10	19.11	24.48	13.98
	> 74	22.92	18.81	17.02	8.37	15.15	2.12	7.42

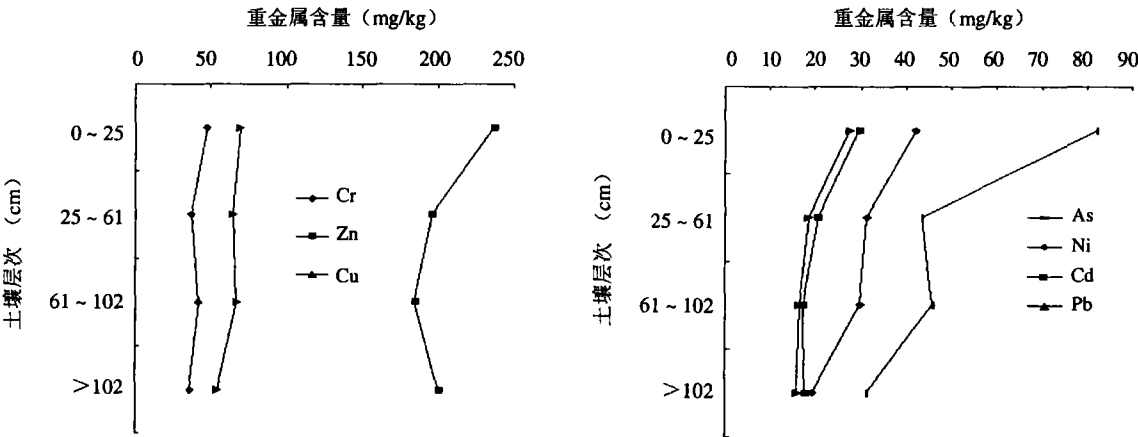


图 1 重金属在土壤剖面 1 中的垂直分布

Fig. 1 Vertical distribution of heavy metals in soil profile 1

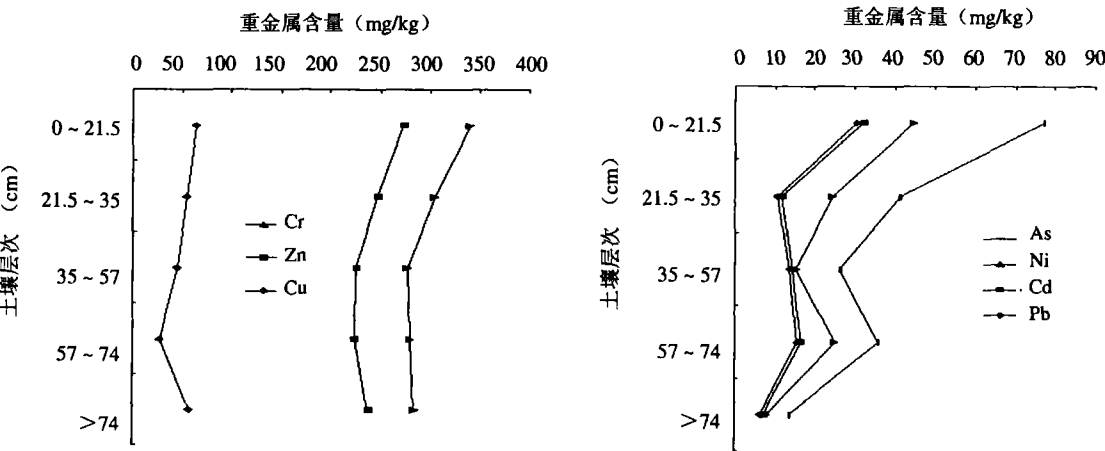


图 2 重金属在土壤剖面 2 中的垂直分布

Fig. 2 Vertical distribution of heavy metals in soil profile 2

弱，迁移十分困难，大部分积累在土壤表层^[13]。由于不同重金属元素具有不同的化学行为以及各剖面点土壤理化性质的不同，因而污灌区不同重金属污染物在土壤中的累积率也表现出了一定的差异。

3.3 重金属在污灌区的水平分布与迁移

以往研究表明，污灌区土壤重金属的含量与距污染源的距表现明显的规律性变化，距污染源越近，土壤重金属含量越高^[3, 14]。污灌区土壤重金

属含量与距污染源距离 (x) 的关系见图 3。从图 3 可以看出, 污灌区土壤 Cu、As 与 Cd 含量与距污染源距离呈线性相关: $Cu = 5.2271x + 27.99$, $As = 5.7982x + 7.527$, $Cd = 0.391x + 0.3616$, 决定系数 (R^2) 分别为 0.9041, 0.8134 和 0.6221; 污灌区土壤 Zn 和 Cr 的含量从化肥河源头到入河口虽然变化不大, 但是土壤 Zn 含量表现出逐渐减少的趋势, 土壤 Cr 含量则有增加的趋势; 污灌区土壤 Pb 和 Ni 含量随着距化肥河源头距离的增加表现出较大的起伏, 土壤 Pb 含量表现出先增加后减少的趋势, 土壤 Ni 含量则有先减少后增加的趋势, 但是二者的总体

趋势是减少。据开封市环保局近年来监测, 从化肥河源头到入河口, 化肥河污水中 Cd 和 As 等含量有逐渐增加的趋势, 因此导致了土壤中相应元素从源头到入河口逐渐增加的现象。赵建忠^[15]对选矿直排废水汇入红河水体前及汇入水体后下游 13 km 处底泥和水质中的 As、Pb、Cd 和 Cu 等的迁移、转化和沉降的研究表明, 重金属被悬浮物吸附随水迁移, 使下游水质下降。但是, 这只是影响重金属迁移的一个因素, 还不足以解释污灌区上述现象出现的原因, 因为重金属在大田条件下的迁移要比在试验条件下复杂的多, 因此, 有待进一步研究。

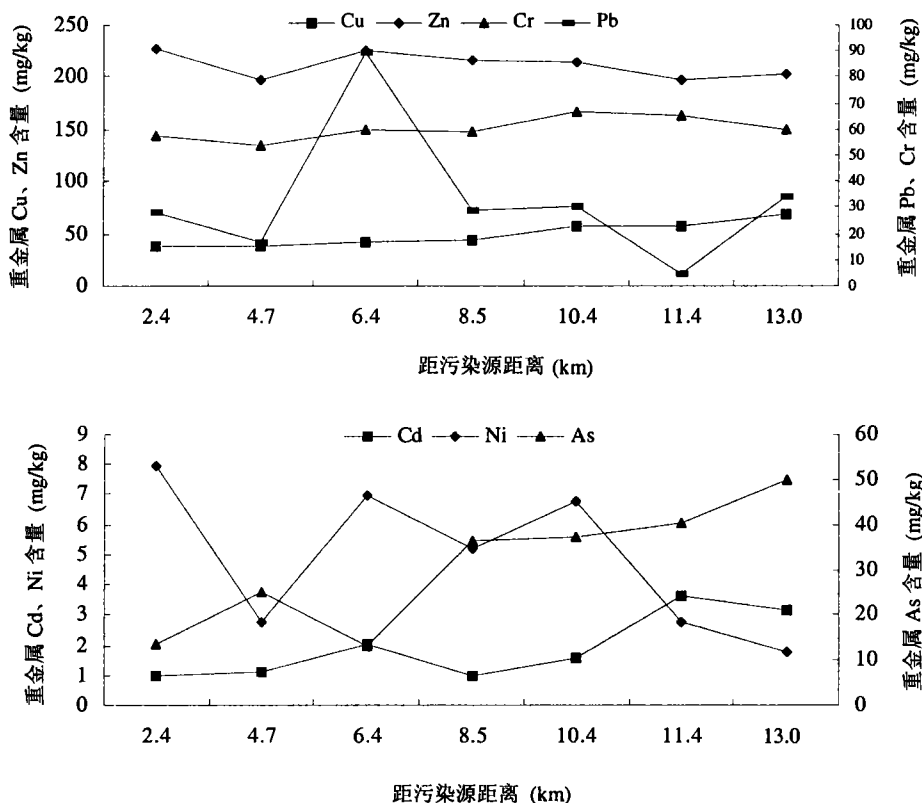


图3 土壤重金属含量与距污染源距离的关系

Fig. 3 Relationship between contents of heavy metals in the soil and distance from the pollution source

3.4 土壤重金属含量与共存元素及土壤性质间的关系

影响污灌区土壤重金属含量与空间分布的因素主要有两大类: ①母质及土壤自身的性质, 如 pH 值、有机质含量、黏粒含量等影响土壤对重金属的吸附, 从而造成不同区域重金属含量发生变化; ②不同重金属在土壤中的化学行为不同, 从而造成了同一区域重金属含量的差异。

从污灌区不同重金属含量间的相关性分析 (表 3) 可以判断几种重金属的伴生关系, 如 Cu 与 Ni、As, Zn 与 Pb 间存在显著的相关关系。说明 Cu 与 Ni、As, Zn 与 Pb 间存在着一定的伴生关系。这对于污灌区重金属复合污染研究中, 了解元素间的协同、拮抗行为机理至关重要。

从表 3 亦可以看出, 污灌区土壤 Cu 含量与土壤 pH 呈极显著负相关, 与土壤 As 含量呈极显著正

表 3 污灌区土壤重金属含量与共存元素及土壤性质间的相关性系数

Table 3 Correlative coefficients of heavy metal contents with coexisting elements and soil properties in the sewage irrigation region

	Cu	Zn	Cr	Pb	Cd	Ni	As	pH	有机质	黏粒
Cu	1.0000									
Zn	0.0362	1.0000								
Cr	0.4267	0.0042	1.0000							
Pb	0.0276	0.6006*	-0.1450	1.0000						
Cd	0.4597	-0.0607	0.2274	-0.0604	1.0000					
Ni	-0.5933*	0.0821	-0.1810	0.0991	-0.3005	1.0000				
As	0.6656**	-0.4101	-0.0359	-0.3161	0.3636	-0.2631	1.0000			
pH	-0.6568**	0.0037	-0.4344	0.0433	-0.1706	0.3178	-0.5979*	1.0000		
有机质	0.0491	0.6546**	0.2760	0.3934	-0.2483	0.1902	-0.3695	-0.00833	1.0000	
黏粒	-0.4626	-0.3203	-0.4372	-0.4234	0.4684	-0.5171*	-0.0129	0.1480	-0.6875**	1.0000

注：*在 P<0.05 水平显著；**在 P<0.01 水平显著（ $r_{0.05}=0.5139$ ， $r_{0.01}=0.6411$ ）；黏粒为粒径<0.002 mm 黏粒含量。

相关，与土壤 Ni 含量呈显著负相关；土壤 Zn 含量与土壤 Pb 含量呈显著的正相关，与有机质含量呈极显著正相关；土壤 Pb 含量与土壤 Zn 含量呈显著的正相关；土壤 Ni 含量与土壤 Cu 含量和土壤<0.002 mm 黏粒含量呈显著的负相关；土壤 As 含量与土壤 Cu 含量呈显著的正相关，与土壤 pH 值呈显著的负相关；而土壤 Cd 和 Cr 含量则与其他重金属含量及土壤性质的相关性不明显。这与其他学者的研究结论相比既有一致性^[16-18]又有差异性^[19-21]。这说明在大田条件下，影响污灌区土壤重金属迁移的因素是非常复杂的，潮土中重金属的含量不仅受土壤性质的影响，而且土壤共存元素也影响着重金属在土壤中的迁移^[22]。因此，在拟定土壤重金属污染标准和农业灌溉水质标准时应该对土壤共存元素的影响予以考虑，才能更符合实际情况。

4 结论

污灌区由于长期利用化肥河污水灌溉，土壤已经发生较明显的重金属累积，其中以 Cd 和 As 的累积较为严重。进入土壤的重金属主要累积在土壤的耕作层，随着土壤深度的增加，重金属含量逐渐减少；相对其他重金属而言，As 更易于在土壤表层滞留。污灌区土壤 Cu、As 与 Cd 含量与距污染源距离呈线性相关；土壤 Zn 和 Cr 的含量从化肥河源头到入河口变化不大；土壤 Pb 和 Ni 含量则随着距化肥河源头距离的增加表现出较大的起伏。污灌区土壤 Cu、Zn、Pb、Ni 和 As 含量与土壤理化性质及其他重金属含量有关，而土壤 Cd 和 Cr 含量则与其他重金属含量及土壤性质的相关性不明显。

由于重金属在土壤中的累积和迁移将最终通过

土壤-水体和土壤-作物等食物链危害人类健康。因此，重金属在污灌区土壤中的迁移和累积是不容忽视的，有关部门应加强管理。建议在利用污水进行灌溉时，要控制灌溉量，有条件的区域应实行清污混灌或清灌。同时，对已经污染的土壤可以采用农业措施（如施肥、种植不同作物和将农田改为良种繁育基地等）、工程措施、生物措施和施用改良剂等方法开展重金属污染的治理。

参考文献：

[1] 闫伍玖, 吕成文, 陈飞星. 芜湖城市郊区土壤重金属污染危害及其对策研究. 土壤学报, 2000, 37 (1): 136-141

[2] 刘树庆. 保定市污灌区土壤的 Pb、Cd 污染与土壤酶活性关系研究. 土壤学报, 1996, 33 (2): 175-182

[3] 张乃明, 邢承玉, 贾润山. 太原污灌区土壤重金属污染研究. 农业环境保护, 1996, 15 (1): 21-23

[4] 秦明周, 成金环, 董庆超, 郑明国, 胡巍巍, 赵峰, 袁顺全. 化学工业污水灌溉对土壤中砷分布的影响——以开封市化肥河为例. 土壤学报, 2002, 39 (3): 436-440

[5] 赵其国. 土壤与环境问题国际研究概况及其发展趋势. 土壤, 1998, 30 (6): 281-290, 310

[6] Kahle H. Response of roots of trees to heavy metals. Environ. Experi. Bot., 1993, 33: 99-119

[7] Bernal MP. Effects of pH and heavy metals concentrations in solution culture on the proton release, growth and elemental composition of *Alyssum murale* and *Raphanus sativus*. Plant Soil, 1994, 16 (6): 83-92

[8] Chen HM, Zhang CR, Wang SQ, Tu C. Combined pllution and pollution index of heavy metals in red soil.

- Pedosphere, 2000, 10 (2): 117~124
- [9] 开封市地方志编纂委员会编. 开封市志 (第一册). 中州古籍出版社, 1996
- [10] 马建华, 张丽, 李亚丽. 开封市城区土壤性质与污染的初步研究. 土壤通报, 1999, 30 (2): 93-96
- [11] 杨居荣, 王素芬, 金玉华. 污泥中重金属对土壤的污染及控制途径. 环境科学, 1982, 3 (3): 33-36
- [12] 夏增禄. 北京地区重金属在土壤中的纵向分布和迁移. 环境科学学报, 1985, 5 (1): 105-112
- [13] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996, 45-47
- [14] 王庆仁, 刘秀梅, 董艺婷, 崔岩山. 典型重工业区与污灌区植物的重金属污染状况及特征. 农业环境保护, 2002, 21 (2): 115-118, 149
- [15] 赵建忠. 红河流域红河州段微量重金属污染及其防治. 云南环境科学, 2001, (3): 47-50
- [16] Wallace A, et al. Low levels, but excesses, of five different trace elements, singly and in combination, on interactions in bush beans grown in solution culture. Soil Science, 1989, 147 (5): 439-441
- [17] 贺建群, 杨居荣, 许嘉琳, 陈燕丰. 重金属及其交互作用对小麦幼苗中重金属含量的影响. 生态学杂志, 1992, 11 (4): 5-10
- [18] 徐红宁, 许嘉琳. 土壤环境中重金属复合污染对小麦的影响. 中国环境科学, 1993, 13 (5): 367-371
- [19] 吴燕玉, 王新, 马越强, 吴铁铮. 土壤砷复合污染及其防治研究. 农业环境保护, 1994, 13 (3): 109-114, 141
- [20] 章明奎, 符娟林, 黄昌勇. 杭州市居民区土壤重金属的化学特性及其与酸缓冲性的关系. 土壤学报, 2005, 42 (1): 44-51
- [21] 曹尧东, 孙波, 宗良纲, 汤勇辉. 丘陵红壤重金属复合污染的空间变异分析. 土壤, 2005, 37 (2): 140-146

Effect of Sewage Irrigation on Content and Distribution of Heavy Metals in Alluvial Meadow Soil

——A Case Study of the Huafei River Sewage Irrigation Region in Kaifeng City

HAN Jin-xian¹, MA Jian-hua², WEI Lin-heng²

(1 Department of Environmental Economics, Shanxi University of Financial Economics, Taiyuan 030006, China;

2 College of Environment and Planning, Henan University, Kaifeng, Henan 475001, China)

Abstracts: Samples of fluvo-aquic soils in the Huafei River sewage irrigation region of Kaifeng City were collected for determination of contents of Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Ni and As. The results indicated that sewage irrigation has led to obvious accumulation of heavy metal in the fluvo-aquic soil; the average contents of Cd and As reached 1.70 mg/kg and 26.28 mg/kg, respectively, far beyond the second grade criteria of the national standard for soil quality. Heavy metals entered into the fluvo-aquic soil from sewage and accumulated mainly in cultivated layer of the soil, showing a decreasing trend in concentration with the depth of the soil profile; among the seven heavy metals, As accumulated most easily in the cultivated layer. The contents of Cu, As and Cd in the soil were in linear correlation with distance from the source of pollution. Correlative analysis indicated that the contents of Cu, Zn, Pb, Ni and As in the soil were related to physical and chemical properties of the soil and contents of other heavy metals while the contents of Cd and Cr in the soil were not.

Key words: Huafei River sewage irrigation region in Kaifeng, Sewage irrigation, Fluvo-aquic soil, Heavy metal pollution