

石家庄污灌区表层土壤中重金属环境地球化学研究

栾文楼¹ 温小亚² 崔邢涛¹ 陈媛媛¹
宋泽峰¹ 刘洪微¹ 杜俊¹ 李振宁¹

(1.石家庄经济学院资源与环境工程研究所,河北石家庄 050031;2.中钢集团工程设计研究院,河北石家庄 050021)

摘要:对石家庄市污灌区上、中、下游 3 条剖面中的农田表层土壤重金属元素 Pb、Hg、Cr、Cd、As、Cu、Zn 的含量、污染状况、形态等进行了调查与研究。结果发现,研究区表层土壤中的重金属(除 As 外)在污灌区上、中、下游均有不同程度的富集,其中 Hg、Cd 含量较高,下游表层土壤中重金属平均含量均高于上、中游。运用 Muller 的地积累指数法进行了污染评价,结果表明,以河北省土壤背景值计算,As 未对研究区表层土壤造成污染,研究区上、中、下游表层土壤受到了 Hg、Cd 的污染,主要为轻度—中等的污染程度。研究区表层土壤中 Pb、Hg、Cr、As、Cu、Zn 的形态主要为残渣态,Cd 的形态主要为离子交换态和碳酸盐态,Cd 具有一定的生物有效性和潜在生态危害性。

关键词:污灌区;农田土壤;重金属;污染评价;形态

中图分类号:X142 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2009)02-0465-09

环境地球化学与环境污染研究是 20 世纪 90 年代以来发展最快的研究领域之一,已经成为环境污染与防治研究领域的主要方面之一。在今后相当长的一段时期内农业环境污染与生态环境破坏仍将是农业发展面临的突出问题。对此,通过地球化学填图及岩石、土壤、植物元素分布与有效态分析,能够为治理农业环境污染、发展合理种植与布局提供科学依据^[1]。

污水灌溉就是人们有意识、有目的地利用土壤环境自净功能,解决水资源缺乏和污水资源化的重要应用工程措施。据全国第二次污水灌区环境质量状况普查统计(基准年为 1995 年),目前中国利用污水灌溉的农田面积为 361.84 万 hm^2 ,占中国总灌溉面积的 7.33%,占地表水灌溉面积的约 10%,该面积比 20 世纪 80 年代初第一次污灌普查时的 140 万 hm^2 增加了 1.6 倍。污灌面积中,直接引用工业及城市地下水进行污水灌溉的面积为 51.2 万 hm^2 ,使用超过农灌水质标准水体灌溉的面积为 310.7 万 hm^2 ^[2]。

污水灌溉的发展,在一定程度上缓解了水资源的短缺,污水灌溉中的水肥资源得到了充分利用,但长期污灌容易引起污染物的累积,尤其是重金属,当其积累量超过土壤的环境容量时,可通过食物链对人类健康造成潜在威胁^[3-5]。国内外已有研究表明,如果长期使用未经处理的污水进行农田灌溉,使污水中的重金属元素在土壤中持续积累,可能会导致土壤重金属污染^[6-11]。土壤污染进而造成农作物中重金属累积污染,长期食用受污染的农作物则会对人体的健康造成威胁,农田土壤重金属污染已经成为社会热点之一^[12]。

石家庄污灌区是中国污灌历史较长的污灌区之一,长期污灌已使土壤的性质发生了较大变化。因此,开展石家庄污灌区土壤环境质量的生态地球化学评价,对污灌区土壤重金属的污染进行评价与研究具有重要意义。在石家庄地区多目标地球化学调查的基础上,以石家庄污灌区为研究对象,以环境地球化学理论、方法为基础,对污灌区上、中、下游 3 个

收稿日期:2008-10-03;改回日期:2008-10-21

基金项目:河北省政府与中国地质调查局合作项目:河北省农业地质调查项目(200414200007)资助。

作者简介:栾文楼,男,1958 年生,教授,硕士生导师,现从事环境地球化学和农业地质的研究;E-mail:wen111982.good@163.com。

剖面中表层土壤中的重金属元素 Pb、Hg、Cr、Cd、As、Cu、Zn 的含量、分布富集、污染状况、形态等特征进行了研究,目的是希望能够为当地土壤环境质量评价以及农业规划、环境治理等提供科学的地球化学资料和依据。

1 研究区概况

石家庄污灌区地处河北省中南部,位于东经 $113^{\circ}30' \sim 115^{\circ}20'$,北纬 $37^{\circ}27' \sim 38^{\circ}47'$ 。研究区属于太行山东麓山前平原的滹沱河冲积扇,区内年平均气温 13°C ,为温带半干旱半湿润大陆性季风气候。年平均降水量为 493 mm,最大降水量为 1182.7 mm,最小降水量为 226.1 mm,年平均蒸发量为 1972 mm。研究区太阳辐射的季节性变化显著,地面的高低气压活动频繁,四季分明,寒暑悬殊,雨量集中,干湿期明显,夏冬季长,春秋短。区内土壤类型主要为潮褐土和石灰性褐土。其中,主要为壤质冲洪积潮褐土,栾城间或分布有粘层粘壤质冲洪积潮褐土,赵县间或有砂壤质洪冲积潮褐土、粘层粘壤质冲洪积潮褐土分布。潮褐土的 pH 为 7.9,有机质含量为 0.9%~1.98%,石灰性褐土的 pH 为 7.5~8.5。区内土壤的有机质和氮素含量中等偏缺,磷素含量相当缺乏,钾元素含量比较丰富。

石家庄地区利用污水进行农田灌溉始于 1950 年,起初仅在郊区灌溉,1956 年栾城县近郊开始灌溉,到 1972 年已发展到正定、栾城和郊区等地,1978 年赵县开始引进洺河污水进行农田灌溉。担负着排污及农田污灌的水系为东明渠和洺河,其污水主要来源于石家庄市、栾城县、赵县城镇生活工业混合污水、栾城县窰姬工业区污水、县城医药基地污水以及石家庄市炼油厂污水等,污水类型为城市工业和生活混合污水。石家庄地区进行污水灌溉面积较大,1982 年第一次全国灌溉普查时,石家庄地区污灌面积为 1.70 万 hm^2 ,随着人们对污灌危害的认识,从 1981 年起,石家庄市郊开始改污灌为井灌,近几年来,随着城市规模不断扩大,郊区一些老污灌区已改为城建用地,石家庄地区污灌区在北部逐渐缩小,同时在南部又开辟出新的污灌区。

目前,石家庄市污水总排放量为 25620 t/a,工业废水所占比例为 50%,整个污灌区属城市混合污水型。污灌方式分为两种,纯污灌面积为 9922 hm^2 ,占总面积 92%;污清混灌面积为 800 hm^2 ,占总面积

的 7.5%。全年总污灌水量为 6692 万 t,灌溉用污水量占总灌溉用水量的 97.2%,污水利用率为 25.4%。

2 样品采集与分析测试

本次研究以石家庄污水灌溉区为研究区域,在东明渠、洺河段选取上、中、下游 3 个剖面,在 3 个剖面的东西两岸每隔 500 m 设置一个土壤采样点,土壤样品采集深度为 0~20 cm。其中在上游剖面(I)采集 11 个土壤样品、中游剖面(II)采集 13 个土壤样品、下游剖面(III)采集 6 个土壤样品。采样示意图见图 1。

土壤样品采集 1 kg 左右,装在干净的布袋中贴好标签,进行自然风干。样品过筛前用木槌轻轻敲打,以便使土壤样品保持自然粒级状态。样品用尼龙筛,截取小于 0.8 mm(20 目)粒级组分 500 g,装瓶。

土壤样品中重金属全量和形态的具体分析由国土资源部保定矿产资源监督检测中心承担,严格按照多目标地球化学规程和生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)进行。

全量分析方法为:采用离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定 Cr、Cu、Pb、Zn 等 4 种重金属全量,

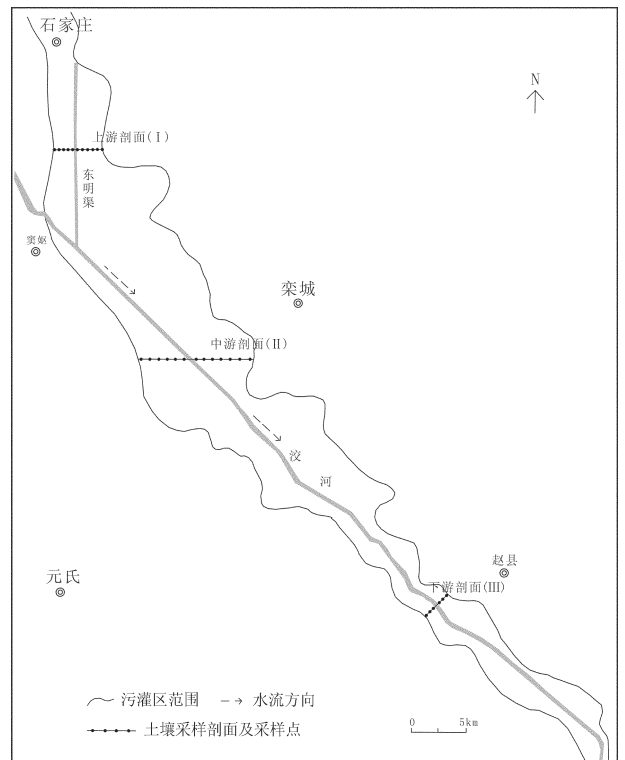


图 1 石家庄市污灌区样点分布图

Fig.1 Distribution of soil samples in sewage irrigation areas of Shijiazhuang City

Cd 采用石墨炉火焰法测定, Hg 采用王水消解, 冷原子吸收法测定, As 采用硫酸-硝酸消解, 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定。所有测定均由空白样和加标回收样进行质量控制。

土壤中重金属形态分析: 称取定量样品, 分别以水、氯化镁、醋酸钠、焦磷酸钠、盐酸羟胺、过氧化氢为提取剂提取水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐殖酸结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态, 制备各形态分析液。取适量提取上述各形态后的残渣, 用盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸处理后制备残留态分析液。用全谱直读电感耦合等离子发射光谱法分析各形态中的铜、铅、锌、镉、铬。用氢化物发生原子荧光光谱法分析砷、汞。

3 结果与讨论

3.1 表层土壤中重金属元素含量特征

研究区表层土壤中重金属含量特征以及河北省、全国土壤中重金属元素背景值^[13]见表 1。K1=表层土壤平均值/河北省土壤背景值, K2=表层土壤平均值/全国土壤背景值, CV=标准偏差/表层土壤平均值。

由表 1 可以看出, 研究区上、中、下游表层土壤中 As 的平均含量都较低, 低于河北省和全国土壤背景值; 研究区上、中游表层土壤中 Hg、Cr、Cd 的平均含量都较高, 其中上游表层土壤中 Hg 平均含量为河北省土壤背景值的 1.94 倍, Cr 平均含量为河北省土壤背景值的 1.35 倍, 为全国土壤背景值的 1.51 倍, Cd 平均含量为河北省土壤背景值的 2.77 倍, 为全国土壤背景值的 2.68 倍; 中游表层土壤中 Hg 平均含量为河北省土壤背景值的 1.67 倍, Cr 平均含量为河北省土壤背景值的 1.6 倍, 为全国土壤背景值的 1.79 倍, Cd 平均含量为河北省土壤背景值的 2.66 倍, 为全国土壤背景值的 2.58 倍。研究区下游表层土壤中重金属元素(除 As 外)均有不同程度的富集, 其中以 Hg、Cr、Cd、Zn 富集程度较高。Hg 平均含量为河北省土壤背景值的 3.61 倍, 为全国土壤背景值的 2 倍; Cr 平均含量为河北省土壤背景值的 2.34 倍, 为全国土壤背景值的 2.62 倍; Cd 平均含量为河北省土壤背景值的 8.51 倍, 为全国土壤背景值的 8.25 倍; Zn 平均含量为河北省土壤背景值的 2.3 倍, 为全国土壤背景值的 2.49 倍。从变异系数来看, 研究区上、中游表层土壤中 Hg、Cd 的变异系数都较

大, 表明 Hg、Cd 在上、中游表层土壤中的空间分布差异较大; 下游表层土壤中 Pb、Hg、Cd、Cr、Cu、Zn 均较大, 表明这些重金属元素在表层土壤中的空间分布差异较大。

研究区表层土壤中的重金属(除 As 外)在污灌区上、中、下游均有不同程度的富集。下游表层土壤中重金属元素平均含量均高于上、中游, 其中, 表层土壤中 Cr、Cu、Zn 在上、中、下 3 个剖面中分布规律较为明显, 含量有逐渐增高的趋势。农田土壤中重金属的来源除受成土母质的影响外, 主要受化肥农药施用、大气沉降和污水灌溉等人类活动的影响^[14,15]。石家庄污灌区有多年利用污水灌溉的历史, 再加上随着工农业的发展, 工厂排污量增大, 农业中大量的农药、化肥的使用等因素, 可能导致了研究区表层土壤中重金属的高含量。

3.2 表层土壤中重金属污染评价

重金属元素相对较难在土壤中发生迁移, 因为土壤条件对它的固定具有普遍性。因此, 当重金属输入土壤后, 总是停留在表土或亚表土, 很少迁入底层, 这一现象成为土壤是否受到重金属污染的一种鉴定特征^[16]。

土壤中重金属元素长期积聚, 有可能达到污染程度。目前, 重金属污染的评价方法有很多种, 常用的方法有综合评价法、污染指数法、因子分析法等。以上方法均能对研究区土壤重金属污染程度进行较为全面的评价, 但无法从自然异常中分离人为异常, 判断表生过程中重金属元素的人为污染情况^[17]。

笔者采用 Muller^[18]提出的地积累指数法定量评价研究区表层土壤重金属污染程度。其污染程度级别划分标准见表 2^[19,20]。

笔者采用河北省土壤重金属元素背景值作为地积累指数评价方法的元素背景含量(Bn), 对研究区表层土壤重金属污染程度进行了研究(表 3)。

由表 3 可以看出, 研究区上、中、下游表层土壤受到 Hg、Cd 的污染比较严重, 其他重金属元素污染较小, As 未对研究区表层土壤造成污染。Hg 在研究区内的地积累指数分级以 1 级为主, 50% 的样品污染级别为 1 级, 表现出轻度—中等的污染程度。Cd 在研究区内的地积累指数分级也以 1 级为主, 43% 的样品污染级别为 1 级, 表现出轻度—中等的污染程度, 而 20% 的样品污染级别为 2 级, 表现出中等的污染程度。研究区下游剖面中 EⅢ1 号样品污染较

表 1 污灌区表层土壤中重金属元素的基本统计特征 (N=30, 单位: mg/kg)
Table 1 Statistics of heavy metal concentrations in surface soils of sewage irrigation areas

元素	含量范围			平均值			标准差			CV%			河北省		全国		K1			K2		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
Pb	18.4~26.5	15.4~28.1	19.5~69.3	23.81	21.68	29.03	2.15	3.44	19.8	9	16	68	21.5	26	1.11	1.01	1.35	0.92	0.83	1.12		
Hg	0.035~0.119	0.014~0.119	0.053~0.48	0.07	0.06	0.13	0.024	0.03	0.17	34	58	130	0.036	0.065	1.94	1.67	3.61	1.08	0.92	2		
Cr	70~116	66.6~178	71.2~563	91.96	109.32	159.97	11.84	37.4	197.61	13	34	124	68.3	61	1.35	1.6	2.34	1.51	1.79	2.62		
Cd	0.12~0.55	0.093~0.66	0.11~3.72	0.26	0.25	0.8	0.13	0.17	1.44	50	66	180	0.094	0.097	2.77	2.66	8.51	2.68	2.58	8.25		
As	7.97~11.6	6.13~11.5	8.04~13.3	9.56	9.52	9.76	0.99	1.46	1.85	10	15	19	13.6	11.2	0.7	0.7	0.72	0.85	0.85	0.87		
Cu	22~26.3	17~29.6	22.3~64.2	24.1	24.6	30.07	1.3	3.43	16.74	5	14	56	21.8	22.6	1.11	1.13	1.38	1.07	1.09	1.33		
Zn	65~123	54.3~146	63.7~714	84.29	86.4	179.98	18.11	24.99	261.71	21	29	145	78.4	72.4	1.08	1.1	2.3	1.16	1.19	2.49		

表 2 Muller 地积累指数分级

Table 2 Grading of geoaccumulation indexes

地积累指数(Igeo)	分级	污染程度
$5 < I_{geo} \leq 10$	6	极严重污染
$4 < I_{geo} \leq 5$	5	强-极严重污染
$3 < I_{geo} \leq 4$	4	强污染
$2 < I_{geo} \leq 3$	3	中等-强污染
$1 < I_{geo} \leq 2$	2	中等污染
$0 < I_{geo} \leq 1$	1	轻度-中等污染
$I_{geo} \leq 0$	0	无污染

注: $I_{geo} = \log_2(C_n/1.5B_n)$;式中, C_n 为元素实测值含量; B_n 为该元素背景值含量,单位:mg/kg。

大,除 As 元素外,其他重金属元素均对它有不同程度的污染,该号样品为研究区的超标样品。

3.3 表层土壤中重金属元素形态组成特征

一般来讲,重金属总量可以作为环境污染程度的重要标志,但不能真正反映其潜在的生态危害性,因为重金属有不同的存在形态,不同形态重金属环境行为和生态效应不同^[21]。

孙敬亮等^[22]研究认为,水溶态易被植物吸收,具有很大的迁移性和毒性。吴新民等^[23]研究表明,碳酸盐结合态重金属与土壤结合较弱,最易被释放,有较大的可移动性。离子交换态在土壤中活性最高,易被植物吸收、利用、淋失和迁移。腐殖酸结合态,当土壤发生氧化时重金属容易被释放出来。强有机态和铁锰氧化态较为稳定,当外界条件发生变化时才可以释放出来^[24]。残渣态重金属在自然界正常条件下不易释放,不易为植物吸收,在整个土壤生态系统中对食物链影

表 3 表层土壤中重金属元素的地积累指数和级别(N=30)

Table 3 Geological accumulation indexes (Igeo) and grades of heavy metal elements in surface soils

剖面	样号	Pb		Hg		Cr		Cd		As		Cu		Zn	
		I geo	分级	I geo	分级	I geo	分级	I geo	分级	I geo	分级	I geo	分级	I geo	分级
I	WI1	-0.34	0	1.14	2	-0.32	0	1.96	2	-1.12	0	-0.42	0	0.06	1
	WI2	-0.51	0	0.25	1	-0.10	0	0.77	1	-1.19	0	-0.57	0	-0.52	0
	WI3	-0.42	0	0.69	1	-0.07	0	0.77	1	-0.94	0	-0.38	0	-0.42	0
	WI4	-0.35	0	0.10	1	-0.13	0	0.18	1	-0.81	0	-0.42	0	-0.64	0
	WI5	-0.51	0	0.15	1	-0.07	0	0.18	1	-1.03	0	-0.39	0	-0.64	0
	EI1	-0.38	0	0.74	1	-0.07	0	1.09	2	-1.10	0	-0.52	0	-0.51	0
	EI2	-0.28	0	0.74	1	0.18	1	1.64	2	-1.10	0	-0.31	0	-0.04	0
	EI3	-0.42	0	-0.14	0	-0.31	0	0.43	1	-1.26	0	-0.40	0	-0.73	0
	EI4	-0.47	0	-0.20	0	-0.16	0	0.83	1	-1.36	0	-0.41	0	-0.59	0
	EI5	-0.38	0	0.47	1	-0.24	0	0.27	1	-1.16	0	-0.55	0	-0.69	0
EI6	-0.81	0	-0.63	0	-0.55	0	-0.23	0	-1.03	0	-0.48	0	-0.86	0	
II	WII1	-0.20	0	0.97	1	0.28	1	2.23	3	-1.19	0	-0.14	0	-0.18	0
	WII2	-0.65	0	-0.51	0	-0.03	0	0.64	1	-1.07	0	-0.35	0	-0.49	0
	WII3	-0.41	0	0.00	0	-0.28	0	1.74	2	-1.22	0	-0.35	0	-0.50	0
	WII4	-0.63	0	-0.71	0	-0.16	0	0.09	1	-1.01	0	-0.20	0	-0.50	0
	WII5	-0.70	0	-0.43	0	-0.43	0	-0.12	0	-1.24	0	-0.53	0	-0.82	0
	WII6	-1.07	0	-1.95	0	-0.62	0	-0.60	0	-1.73	0	-0.94	0	-1.11	0
	EII1	-0.57	0	0.05	1	0.60	1	0.99	1	-1.08	0	-0.25	0	-0.25	0
	EII2	-0.28	0	0.57	1	0.80	1	1.31	2	-0.83	0	-0.33	0	0.31	1
	EII3	-0.48	0	0.42	1	0.29	1	0.99	1	-1.23	0	-0.31	0	-0.21	0
	EII4	-0.43	0	0.62	1	0.71	1	1.09	2	-0.83	0	-0.40	0	-0.15	0
EII5	-0.70	0	-0.80	0	-0.31	0	-0.36	0	-0.92	0	-0.45	0	-0.79	0	
EII6	-0.78	0	-1.51	0	-0.10	0	0.09	1	-0.94	0	-0.65	0	-0.83	0	
EII7	-0.76	0	1.14	2	-0.46	0	-0.57	0	-1.21	0	-0.60	0	-0.95	0	
III	WI11	-0.67	0	-0.03	0	-0.52	0	-0.12	0	-1.34	0	-0.55	0	-0.88	0
	WI12	-0.73	0	0.03	1	-0.48	0	-0.36	0	-1.08	0	-0.51	0	-0.79	0
	WI13	-0.58	0	0.31	1	-0.22	0	1.71	2	-1.12	0	-0.46	0	-0.55	0
	EI11	1.10	2	3.15	4	2.46	3	4.72	5	-0.62	0	0.97	1	2.60	3
	EI12	-0.42	0	0.57	1	-0.18	0	0.83	1	-1.09	0	-0.43	0	-0.51	0
	EI13	-0.73	0	0.00	0	-0.47	0	-0.12	0	-1.26	0	-0.51	0	-0.72	0

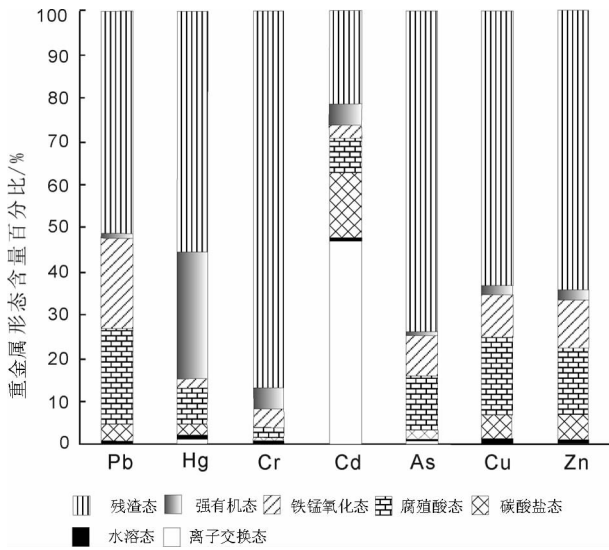


图 2 污灌区上游表层土壤中重金属形态分布图(剖面 I)
Fig.2 Speciation distribution of heavy metals in surface soils of upriver sewage irrigation areas(Section I)

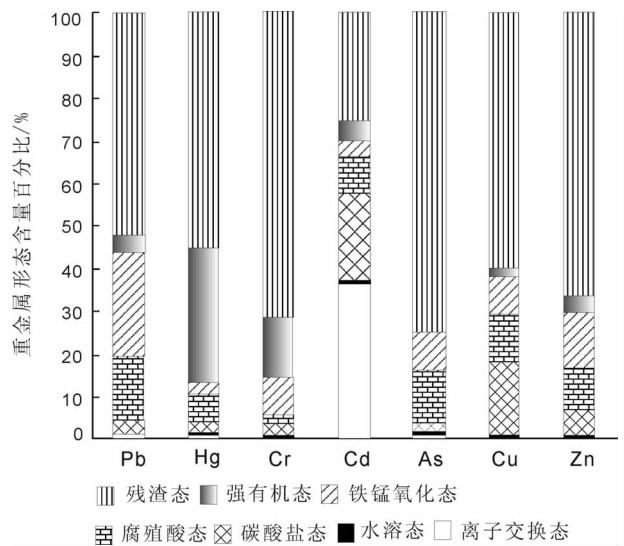


图 3 污灌区中游表层土壤中重金属形态分布图(剖面 II)
Fig.3 Speciation distribution of heavy metals in surface soils of middle reach sewage irrigation areas(Section II)

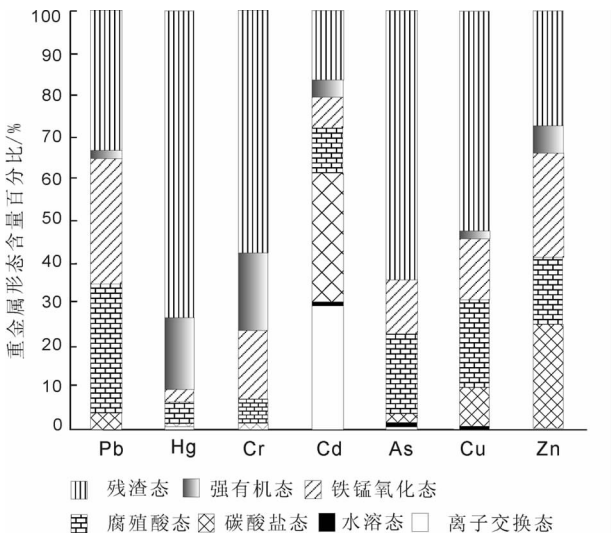


图 4 污灌区下游表层土壤中重金属形态分布图(剖面 III)
Fig.4 Speciation distribution of heavy metals in surface soils of downriver sewage irrigation areas(Section III)

研究表明, 土壤中 Pb 进入儿童体内的危害程度与 Pb 的存在形态有关^[20], 特别是下游表层土壤中重金属腐殖酸态含量较高, 随着土壤酸碱度降低可活化土壤中大部分 Pb, 应当引起重视。

区内表层土壤中 Hg 的富集程度较高, 但对土壤生态系统的影响主要取决于其形态组成^[24]。研究区上、中、下游表层土壤中 Hg 的形态主要为残渣态和强有机态, 两者合占比例分别为 85.67%、86.93%、90.52%; 水溶态所占比例均低于 0.9%, 离子交换态所占比例均低于 1.2%。可见, 表层土壤中 Hg 的总量虽然较大, 表现出富集程度较高, 但是有效态含量较低, 因而没有太大的生物有效性和潜在生态危害性。表层土壤中 Cr 与 Hg 具有相似的特点, 表现为表层土壤中的含量较高, 但有效态所占比例较低。Cr 的形态主要为残渣态、强有机态、铁锰氧化态, 三者合占比例分别为 96.62%、94.32%、92.53%, 表现出生物有效性和潜在生态危害性较小。

表层土壤中 Cd 的离子交换态所占比例都较高, 分别为 46.81%、36.41%、29.74%; 残渣态、强有机态、铁锰氧化态三者合占比例都不是太高, 分别为 28.90%、33.91%、27.86%; 碳酸盐态也占有一定的比例, 分别为 15.42%、20.62%、31.0%。Cd 是环境中的分散元素^[27], 各形态含量均较低, 但研究区上、中、下游表层土壤中 Cd 的富集程度较高, 离子交换态和碳

响较小^[25]。土壤中重金属形态分布见图 2~4。

研究区上、中、下游表层土壤中 Pb 以残渣态为主, 所占比例分别为 51.21%、52.33%、33.3%; 铁锰氧化态和腐殖酸态所占比例也较大, 下游表层土壤中腐殖酸态 Pb 占 31.07%, 铁锰氧化态 Pb 占 29.82%, 其中下游所占比例高于中、上游; 水溶态所占比例均低于 0.1%, 离子交换态所占比例均低于 0.6%。已有

酸盐态所占比例较高,在酸性氧化条件下有效成分释放增多,容易随水流迁移和被植物吸收利用,因此对生态环境危害较大。

表层土壤中 As 主要为残渣态,所占比例分别为 74.42%、74.94%、63.97%;腐殖酸态所占的比例分别为 12.43%、12.94%、19.11%;而有效态所占比例均小于 1%,研究区表层土壤中 As 的富集程度较低,因此,研究区表层土壤中 As 对环境及生态系统基本上没有危害。

表层土壤中 Cu 主要为残渣态和铁锰氧化态,二者合占比例分别为 72.87%、68.67%、66.53%,表现出研究区表层土壤中有有机质和粘土矿物对 Cu 的吸附固定作用;而水溶态和离子交换态二者合占比例均不到 1.1%,表明生物有效性和潜在危害性较小。

表层土壤中 Zn 与 Cu 具有相似的特点,残渣态、强有机态、铁锰氧化态三者合占比例分别为 75.61%、79.51%、51.73%;而水溶态和离子交换态二者合占比例均不到 0.8%。可见,研究区上、中游表层土壤中 Zn 的生物有效性和潜在危害性较小,而下游 Zn 的腐殖酸态和碳酸盐态所占比例较大,分别为 16.33%、24.52%,表现出一定的危害性,应该有所重视。

综上所述,研究区上、中、下游表层土壤中重金属 Hg、Cr、As、Cu 主要以残渣态、铁锰氧化态为主,其有效化学形态含量较小,对环境及生态系统危害较小;Pb、Zn 的残渣态所占比例也较高,同时也存在一定比例的腐殖酸态,并且下游高于上、中游,表现出一定的危害性;Cd 主要以离子交换态为主,同时碳酸盐态所占比例也较大,其生物有效性和潜在危害性较大,是研究区最具有生态危害的重金属。

4 结 论

(1)研究区表层土壤中的重金属(除 As 外)在污灌区上、中、下游均有不同程度的富集,重金属元素 Hg、Cr、Cd 的平均含量都较高,高于河北省土壤背景值或全国土壤背景值。下游表层土壤中重金属元素平均含量均高于上游和中游,其中,表层土壤中 Cr、Cu、Zn 在 3 个剖面中分布规律较为明显,在上、中、下游 3 个剖面中的含量逐渐增高趋势。

(2)应用地积累指数法对研究区表层土壤重金属污染进行定量的评价,结果表明:研究区上、中、下游表层土壤受到 Hg、Cd 的污染比较严重,其他重金

属元素污染较小,As 元素未对研究区表层土壤造成污染。

(3)表层土壤重金属形态分析结果表明:研究区表层土壤中重金属 Pb、Hg、Cr、As、Cu、Zn 形态均以残渣态、铁锰氧化态为主,有效态所占比例非常小,表明这些重金属对研究区土壤生态系统影响较小。研究区表层土壤中 Cd 的形态以离子交换态和碳酸盐态为主,生物毒性较大,易被植物所吸收,需要引起重视。

总体来说,研究区上、中、下游表层土壤中重金属的地球化学特征已经发生了较大改变,部分重金属元素对表层土壤造成了一定的污染与危害。污水灌溉在节约农业生产成本的同时,也对当地表层土壤环境造成了一定的危害与潜在的污染,因此,有关部门应该重视污水灌溉带来的各种环境问题。

参考文献(References):

- [1] 邹建军,李双林,程新民.环境地球化学在农业环境污染方面的应用[J].海洋地质动态,2004,20(1):30-31.
Zou Jianjun, Li Shuanglin, Cheng Xinmin. The application of environmental geochemistry to the study of agriculture environmental contamination [J]. Marine Geology Letters, 2004, 20 (1):30-31 (in Chinese with English abstract).
- [2] 王贵玲,蔺文静.污水灌溉对土壤的污染及其整治[J].农业环境科学学报,2003,22(2):163-166.
Wang Guiling, Lin Wenjing. Contamination of soil from sewage irrigation and its remediation [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2003, 22(2):163-166 (in Chinese with English abstract).
- [3] 张秀梅,唐以剑,章申.白洋淀地区土壤-植物系统污染物含量与变化规律研究[J].地理科学进展,1997,16(2):61-69.
Zhang Xiumei, Tang Yijian, Zhang Shen. Study on the content and distribution of contamination in soil plant system in Baiyangdian region [J]. Progress in Geography, 1997, 16 (2):61-69 (in Chinese with English abstract).
- [4] 庞奖励,黄春长,孙根年.西安污灌土壤重金属含量及对西红柿影响[J].土壤与环境,2001,10(2):94-97.
Pang Jiangli, Huang Chunchang, Sun Gennian. Heavy metal content of sewage irrigated soil in Xi'an and its influence to tomato [J]. Soil and Environmental Sciences, 2001, 10 (2):94-97 (in Chinese with English abstract).
- [5] 丁中元.重金属在土壤-作物中分布规律研究[J].环境科学,1989,10(5):78-84.
Ding Zhongyuan. Study on distribution of heavy metal in soil plant system [J]. Environmental Science, 1989, 10(5):78-84 (in Chinese with English abstract).
- [6] Liu Wh, Zhao J Z, Ouyang Z Y. Impacts of sewage irrigation on

- heavy metal distribution and contamination in Beijing, China [J]. *Environment International*, 2005, 31(6):805-812.
- [7] Soll S C, Andradee, Mirelesa. Distribution of heavymetals in plants cultivated with wastewater irrigated soils during different periods of time [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2005, 241:351-355.
- [8] Marcel van der P. Soil and Water Contamination from Molecular to Catchment Scale [M]. London:Taylor&FrancisGroup Plc, 2006: 125-128.
- [9] Ahmad I, Hayats, Pichtel J. Heavy Metal Contamination of Soil Problems and Remedies[M]. Enfield (NH):Science Publishers, Inc., 2005: 212-226.
- [10] 孙雷, 赵焯, 李强, 等. 北京东郊污水与清水灌区土壤中重金属含量的比较研究[J]. *安全与环境学报*, 2008, 8(3):29-32.
Sun Lei, Zhao Ye, Li Qiang, et al. Comparative study of heavy metal contents in soil from irrigated areas of east suburb, Beijing[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2008, 8(3):29-32(in Chinese with English abstract).
- [11] 易秀. 西安市污灌区土壤中重金属潜在生态危害评价[J]. *干旱区资源与环境*, 2007, 21(3):118-120.
Yi Xiu. Evaluation on potential ecological risk of Heavy metals in soils of Xi'an sewage irrigation area [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2007, 21 (3):118-120 (in Chinese with English abstract).
- [12] 徐友宁, 张江华, 刘瑞平, 等. 金矿区农田土壤重金属污染的环境效应分析[J]. *中国地质*, 2007, 34(4):716-717.
Xu Youning, Zhang Jianghua, Liu Ruiping, et al. Environmental effects of heavy metal pollution of farmland soils in gold mining areas[J].*Geology in China*, 2007, 34(4):716-717(in Chinese with English abstract).
- [13] 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, 1990:87-496.
China Environmental Monitoring General Station. Elemental Background Values of Soils in China [M]. Beijing:China Environmental Science Press, 1990:87-496 (in Chinese with English abstract).
- [14] Kaasalainen M, Yli-Halla M. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 126 (2): 225-233.
- [15] MicóC, RecatalóL, PerisM, et al. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area bymultivariate analysis [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5):863-872.
- [16] 李德胜, 杨忠芳, 靳职斌. 太原盆地土壤微量元素的地球化学特征[J]. *地质与勘探*, 2004, 40(3):87-88.
Li Desheng, Yang Zhongfang, Jin Zhibin. Geochemical characters of trace elements of soil from the Taiyuan basin [J]. *Geology and Prospecting*, 2004, 40(3):87-88(in Chinese with English abstract).
- [17] 李娟娟, 马金涛, 楚秀娟, 等. 应用地积累指数法和富集因子法对铜矿区土壤重金属污染的安全评价 [J]. *中国安全科学学报*, 2006, 16(12):136-137.
Li Juanjuan, Ma Jintao, Chu Xiujian, et al. Application of index of geo-accumulation and enrichment factor in safety assessment of Heavy-metal contamination in soil of copper refining [J]. *China Safety Science Journal*, 2006, 16 (12):136-137 (in Chinese with English abstract).
- [18] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river[J]. *Geojournal*, 1969, 2(3):108.
- [19] 卢瑛, 龚子同, 张甘霖. 南京城市土壤 Pb 的含量及其化学形态 [J]. *环境科学学报*, 2002, (2):156-157.
Lu Ying, Gong Zitong, Zhang Ganlin. The concentration and chemical speciation of Pb in Nanjing urban soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, (2):156-157 (in Chinese with English abstract).
- [20] 贾振邦, 周华, 赵智杰, 等. 应用地积累指数法评价太子河沉积物中重金属污染 [J]. *北京大学学报 (自然科学版)*, 2000, 36(4): 525.
Jia Zhenbang, Zhou Hua, Zhao Zhijie, et al. The application of the index of geoaccumulation to evaluate heavy metal pollution in sediments in the Benxi section of the Taizi River [J].*Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2000, 36 (4):525 (in Chinese with English abstract).
- [21] 范文宏, 陈静生, 红松, 等. 沉积物中重金属生物毒性评价的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2002, 25(1):36-39.
Fan Wenhong, Chen Jingsheng, Hong Song, et al. Recent development in bio-toxicological assessment of heavy metal in aquatic sediments[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 25(1):36-39(in Chinese with English abstract).
- [22] 孙敬亮, 武文钧, 赵瑞雪, 等. 重金属土壤污染及植物修复技术 [J]. *长春理工大学学报*, 2003, 26(4):46-48.
Sun Jingliang, Wu Wenjun, Zhao Ruixue, et al. Studies on pollution of heavy metals in soils and Technology of plant remediation [J]. *Journal of Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics*, 2003, 26(4):46-48(in Chinese with English abstract).
- [23] 吴新民, 潘根兴. 影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析 [J]. *土壤学报*, 2003, 40(6):921-929.
Wu Xinmin, Pan Genxing. The correlation analysis between the content of heavy metals and the factors influencing the pollution of heavy metals in urban soil in Nanjing City [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(6):921-929(in Chinese with English abstract).
- [24] 宋明义, 刘军保, 周涛发, 等. 杭州城市土壤重金属的化学形态及环境效应[J]. *生态环境*, 2008, 17(2):667-669.
Song Mingyi, Liu Junbao, Zhou Taofa, et al. Chemical speciation of some heavy metals in urban soil in Hangzhou City and environmental effects [J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(2): 667-669(in Chinese with English abstract).
- [25] 武永锋, 刘丛强, 涂成龙. 贵阳城市土壤重金属元素形态分析[J]. *矿物学报*, 2008, 28(2):177-179.
Wu Yongfeng, Liu Congqiang, Tu Chenglong. Speciation of heavy metals in urban soil on Guiyang[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2008, 28(2):177-179(in Chinese with English abstract).

[26] 吴新民, 李恋卿, 潘根兴, 等. 南京市不同功能城区土壤中重金属 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的污染特征[J]. 环境科学, 2003, 24(3):105-111.
Wu Xinmin, Li Lianqing, Pan Genxing, et al. Soil pollution of Cu, Zn, Pb and Cd in different city zones of Nanjing[J]. Environmental Science, 2003, 24(3):105-111(in Chinese with English abstract).

[27] 卢瑛, 龚子同, 张甘霖. 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(in Chinese with English abstract).

Environmental geochemistry of heavy metals in surface soils within sewage irrigation areas of Shijiazhuang City

LUAN Wen-lou¹, WEN Xiao-ya², CUI Xing-tao¹, CHEN Yuan-yuan¹,
SONG Ze-feng¹, LIU Hong-wei¹, DU Jun¹, LI Zhen-ning¹

(1. Institute of Natural Resources and Environmental Engineering, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, Hebei, China;
2. Sinosteel Engineering Design & Research Institute, Shijiazhuang 050021, Hebei, China)

Abstract: In this paper, the contents and chemical speciation of Pb, Hg, Cr, Cd, As, Cu and Zn in farmland surface soils along three sections in sewage irrigation areas of Shijiazhuang City were investigated, and the heavy metal pollution was evaluated. The results show that heavy metals (with the exception of As) of surface soils along three sections in sewage irrigation areas of Shijiazhuang City have been concentrated in varying degrees: the contents of Hg and Cd are high, and the average contents of heavy metals in the downriver surface soils exceed their contents in the upriver and middle reach areas. Geoaccumulation indexes indicate that As in the surface soils has not caused pollution, and Hg and Cd in the surface soils have caused mild-moderate degrees of pollution in the surface soils, as evidenced by the arithmetic means of natural soils of Hebei Province. Chemical speciation of Pb, Hg, Cr, As, Cu and Zn in surface soils is mainly in the residual form, and Cd is mainly existent in exchangeable fractions and carbonate state. Cd has a certain degree of bioavailability and potential ecological harmfulness.

Key words: sewage irrigation area; farmland soil; heavy metals; pollution evaluation; chemical speciation

About the first author: LUAN Wen-lou, male, born in 1958, professor, engages in the study of agogeology and environmental geochemistry; E-mail: wen111982.good@163.com.