

深圳市城市绿地土壤中重金属的含量及化学形态分布*

卢 瑛^{1*} 甘海华¹ 张 波² 史正军³

(1 华南农业大学资源环境学院, 广州, 510642; 2 华南农业大学园林公司, 广州, 510642

3 深圳市园林科学研究所, 深圳, 518003)

摘 要 对深圳市中心区城市绿地表层土壤(0—20cm)中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的含量、化学形态分布和迁移性进行研究. 结果表明, 土壤中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的含量分别为 6.4—188.2 (26.3) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 34.9—284.8 (69.1) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 15.2—245.5 (47.2) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 0.01—3.48 (0.47) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 道路绿化带土壤中 Cu、Zn 和 Pb 的平均含量最高, 在公园绿地土壤中 Cd 的平均含量最高. 分别有 75.6%、87.0%、98.8% 和 98.8% 的土壤中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的含量超过广东省赤红壤的背景值, 重金属在土壤中呈现明显的富集特征. 土壤中 Cu、Zn 和 Cd 以残渣态所占比例最高, Pb 以铁锰氧化物结合态最高. 随着土壤中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 含量的增加其残渣态所占比例降低, 铁锰氧化物结合态或交换态所占比例增加, 重金属活性增大. 土壤中 Cd 迁移能力最强, 迁移能力依次为 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$ 和 Cu .

关键词 重金属, 化学形态, 土壤, 深圳市.

城市绿地土壤是城市土壤主要的存在形式, 土壤中重金属的污染不仅促使土壤生态功能的退化和丧失, 影响城市绿化植物的生长和自身的净化功能, 导致城市生态环境的恶化, 而且对人体健康产生危害. 由于土壤中不同化学形态的重金属具有不同的环境行为和生物效应, 因此, 了解城市绿地土壤中重金属的含量和化学形态分布, 是城市生态环境保护工作的重要内容.

本文通过研究深圳市城市绿地土壤中重金属的特征, 了解城市化过程中土壤环境质量演变, 为保护城区的土壤环境、保障城市居民健康提供基础资料和依据.

1 样品的采集和分析

采集深圳市城区主要公园绿地(东湖、儿童、人民、洪湖、荔枝、中心、笔架山、莲花山和皇岗公园)、道路绿化带(深南路、笋岗路、滨河路、上步路、北环路、侨城路和皇岗路)、单位附属绿地(市政府、市委党校、园林所、人民医院、深圳中学和世界之窗)和住宅区绿地(南天花园、梅林新村、益田村、香蜜湖和华侨城)0—20cm 土壤混合样品 78 个, 土壤样品在室内自然风干后, 分别通过 2mm 和 0.15mm 尼龙筛备用.

根据城市绿地的类型和土壤中重金属含量的差异, 选择其中的 20 个代表性土壤进行重金属形态分析. 供试土壤的基本性质列于表 1.

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of studied soils

	有机质 / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	pH	CEC / $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	黏粒 % ($< 0.002\text{mm}$)	粉粒 % ($0.002-0.05\text{mm}$)	砂粒 % ($0.05-2\text{mm}$)
范围	2.5—40.8	5.5—7.5	4.6—8.9	11.4—40.5	12.3—44.6	36.3—70.5
平均值 \pm 标准差	15.9 \pm 6.3	6.8 \pm 0.5	6.6 \pm 1.3	21.9 \pm 5.6	27.8 \pm 7.7	50.3 \pm 7.6
中值	14.4	6.9	6.5	22.0	27.0	49.0

土壤中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 含量的测定采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消煮, 原子吸收光谱法; 所有待测液中 Cu、Zn 和 Pb 的浓度采用火焰原子吸收光谱仪测定(HITACHI Z-5300), Cd 浓度采用石墨炉原子吸

2008 年 5 月 12 日收稿.

* 广东省科技计划项目 (2004B33301012). ** 通信作者: luying@scau.edu.cn

收光谱仪测定。

在土壤 Cu、Zn、Pb和 Cd的分析过程中, 通过土壤标准物质(ESS-3)重复测定(样品数 10%)和试剂空白来进行质量控制。土壤标准物质中重金属测定的回收率在 91%—107% 之间, 样品重复之间的相对标准偏差介于 5%—10% 之间。

2 土壤中 Zn、Cu、Pb和 Cd的含量

分析结果表明(表 2), 深圳城市绿地表层土壤中 Zn、Cu、Pb和 Cd的含量变幅较大。Zn的平均含量和中值均高于广东省赤红壤的背景值, 低于中国土壤背景值和世界土壤的中值, 有 87% 的土壤超过广东省赤红壤的背景值。Cu的平均含量和中值均高于广东省赤红壤的背景值, 低于世界土壤的中值, 与中国土壤背景值相近, 有 75.6% 的土壤超过广东省赤红壤的背景值。Pb平均含量和中值均高于广东省赤红壤的背景值、中国土壤背景值和世界土壤的中值, 几乎全部(98.8%)土壤超过广东省赤红壤的背景值。Cd平均含量和中值均高于广东省赤红壤的背景值和中国土壤背景值, 几乎全部(98.8%)土壤超过广东省赤红壤的背景值。因此, 深圳城市绿地土壤中 Zn、Cu、Pb和 Cd的富集比较明显。相关分析表明, 土壤中 Cu与 Zn、Pb含量之间的相关性达到极显著的水平($p < 0.01$), 土壤中 Cd与 Zn、Cu含量之间具有显著的相关性($p < 0.05$), 这表明它们可能具有相同的来源。

表 2 深圳市城市绿地土壤重金属含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 2 Heavy metal concentrations in soils for urban green space in Shenzhen ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

	Zn	Cu	Pb	Cd
范围	34.9—284.8	6.4—188.2	15.2—245.5	0.01—3.48
平均值 ±标准差	69.1 ±36.0	26.3 ±25.7	47.2 ±29.7	0.47 ±0.57
中值	59.4	19.7	43.1	0.28
广东赤红壤背景值 ^[1]	44.3	12.8	17.0	0.02
中国土壤背景值 ^[2]	74.2	22.6	26.0	0.097
世界土壤中值 ^[2]	90	30	35	0.35
加拿大住宅区/公园土壤质量标准 ^[3]	200	63	140	10

表 3表明, 不同功能区绿地土壤之间, Cu、Zn、Pb和 Cd的含量有一定差异, Cu、Zn和 Pb的平均含量以道路绿化带土壤最高, 这表明机动车尾气的排放影响土壤中重金属的积累。而 Cd的平均含量以公园绿地土壤最高, 这可能与部分公园建园之前的垃圾填埋和城市污泥作为肥料的施用有关。

表 3 不同功能区绿地土壤重金属含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 3 Concentrations of heavy metals in soils for different types of green space ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

	单位附属绿地 (n=14)	住宅区绿地 (n=12)	公园绿地 (n=25)	道路绿化带 (n=27)	
Zn	范围	41.7—92.4	41.8—108.2	34.9—152.7	37.6—284.8
	平均值 ±标准差	59.5 ±14.8	69.1 ±18.2	66.9 ±27.7	76.2 ±52.7
Cu	范围	10.0—47.8	9.9—50.4	7.8—56.2	6.4—188.2
	平均值 ±标准差	25.5 ±12.0	20.6 ±11.5	21.3 ±12.0	34.0 ±40.0
Pb	范围	15.2—119.8	19.0—84.4	25.7—85.3	19.6—245.5
	平均值 ±标准差	42.6 ±27.7	48.7 ±19.7	42.6 ±11.4	53.1 ±43.4
Cd	范围	0.16—1.78	0.15—1.27	0.01—3.48	0.04—2.50
	平均值 ±标准差	0.47 ±0.43	0.45 ±0.40	0.56 ±0.72	0.39 ±0.56

与我国其它部分城市土壤相比较, 深圳城市绿地土壤中 Cu、Zn、Pb和 Cd的平均含量显著低于广州城市公园土壤和南京城市土壤^[4-6]; 土壤中 Cu和 Pb的含量也低于北京和上海城市公园土壤^[7-8]。这可能与深圳市建市时间短, 土壤受到人为活动影响不如其它城市大有关。

由于我国没有公园、住宅区等土壤环境质量标准, 采用加拿大土壤环境质量标准中住宅区/公园

土壤质量标准对土壤重金属风险进行评价. 结果表明, 全部的土壤 Cd, 98.8% 的土壤 Cu 和 Pb 含量没有超标, 仅有 6.1% 的土壤 Zn 含量超标, 且超标的土壤均属于道路绿化带土壤. 这表明深圳城市绿地土壤的重金属富集还没有达到对环境对人体健康产生显著影响的程度, 应加强监测和保护, 尤其是道路绿化带土壤.

3 土壤中 Cu, Zn, Pb 和 Cd 的化学形态分布

分析结果表明(图 1), 土壤中 Cu 的化学形态以残渣晶格态最高, 所占比例为 25.7%—61.1%, 平均 46.7%, 交换态所占比例最低, 为 1.2%—4.8%, 平均 2.2%. 各结合形态所占比例的平均值为残渣态(46.7%) > 有机结合态(24.8%) > 铁锰氧化物结合态(22.5%) > 碳酸盐结合态(3.8%) > 可交换态(2.2%). 不同功能区绿地土壤之间 Cu 的化学形态分布没有明显差异.

土壤中 Zn 的化学形态以残渣晶格态最高, 所占比例为 20.2%—59.5%, 平均 41.7%, 有机结合态所占比例最低, 为 2.6%—10.8%, 平均 4.2%. 各结合形态所占比例的平均值为残渣晶格态(41.7%) > 铁锰氧化物结合态(39.3%) > 碳酸盐结合态(9.9%) > 交换态(5.0%) > 有机结合态(4.2%). 不同功能区绿地土壤之间 Zn 的化学形态分布没有明显差异.

土壤中 Pb 的化学形态以铁锰氧化物结合态最高, 所占比例为 28.3%—60.9%, 平均 42.4%, 交换态所占比例最低, 为 1.2%—7.0%, 平均 2.8%. 各结合形态所占比例的平均值为铁锰氧化物结合态(42.4%) > 残渣晶格态(38.1%) > 有机结合态(12.9%) > 碳酸盐结合态(3.8%) > 交换态(2.8%). 不同功能区绿地土壤之间 Pb 的化学形态分布没有明显差异.

土壤中 Cd 的化学形态以残渣晶格态最高, 所占比例为 10.1%—49.1%, 平均 33.3%, 交换态所占比例次之, 为 12.5%—37.1%, 平均 23.4%. 各结合形态所占比例的平均值为残渣态(33.3%) > 可交换态(23.4%) > 铁锰氧化物结合态(18.8%) > 碳酸盐结合态(14.4%) > 有机结合态(10.1%). 不同功能区绿地土壤之间 Cd 的化学形态分布没有明显差异.

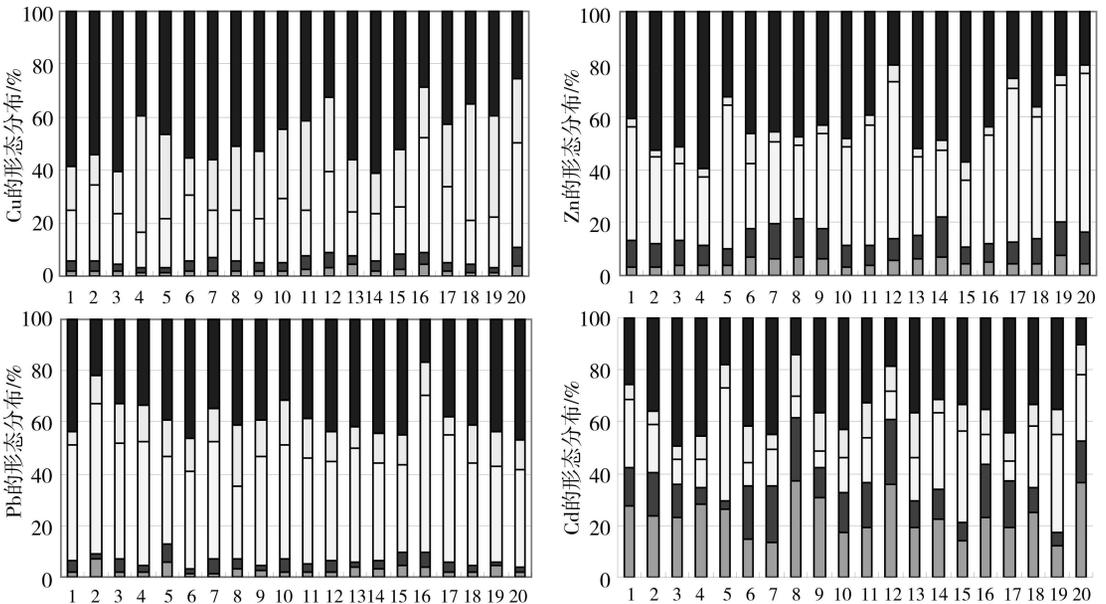


图 1 土壤中 Cu, Zn, Pb 和 Cd 的形态分布

□ 交换态 ■ 碳酸盐结合态 □ 铁锰氧化物结合态 □ 有机结合态 ■ 残渣态

1—4 为单位绿地土壤, 5—8 为住宅区绿地土壤, 9—13 为公园绿地土壤, 14—20 为道路绿化带土壤

Fig 1 Distribution of Cu, Zn, Pb, and Cd speciation in soils

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和所占比例来评价. 元素迁移系数即水溶态、可交换态和碳酸盐结合态占全部结合形态的比例, 可以用来评价土壤中重金属元素的迁移性. Cu, Zn, Pb 和 Cd 的迁移系数分别为 6.0%, 14.8%, 6.6% 和 37.9%. Cd 迁移系数最高, 迁移

能力最强, 迁移能力依次为 $Cd > Zn > Pb$ 和 Cu 与广州城市土壤和污染黑土研究结果相似, 但广州城市土壤中 Cd 的迁移系数更高^[4-9].

相关性分析结果表明(表 4), 残渣态 Cu 、 Zn 、 Pb 和 Cd 所占比例与全量呈显著负相关; 铁锰氧化物结合态 Cu 、 Zn 和 Pb 所占比例与全量呈显著正相关; 交换态 Cd 与全 Cd 呈显著正相关. 这说明随着土壤中 Cu 、 Zn 、 Pb 和 Cd 含量的增加, 残渣态所占比例降低, 铁锰氧化物结合态或交换态所占比例增加, 重金属元素活性增大, 对环境的不利影响增强. 有机结合态 Cu 、 Pb 和 Cd 所占比例与土壤有机质呈显著正相关, 这表明土壤有机质与土壤中 Cu 、 Pb 和 Cd 有较强的亲合能力.

表 4 不同形态重金属所占比例与土壤理化性质的相关分析

Table 4 Correlation coefficients between percentage of metal fractions and soil properties ($n=20$)

元素	化学形态	全量	有机质	pH	CEC	黏粒	粉粒	砂粒
Cu	交换态	0.425	-0.061	-0.449*	0.455*	-0.438	0.064	0.286
	碳酸盐结合态	0.399	-0.051	-0.103	-0.035	-0.243	0.266	-0.069
	铁锰氧化物结合态	0.690**	-0.338	-0.118	-0.416	-0.625**	0.507*	-0.002
	有机结合态	0.089	0.524*	-0.141	0.309	0.326	-0.227	-0.006
	残渣态	-0.682**	-0.196	0.266	0.085	0.250	-0.218	0.015
Zn	交换态	0.318	0.246	0.061	0.042	0.030	-0.053	0.028
	碳酸盐结合态	0.143	0.188	0.463	0.282	0.158	0.128	-0.251
	铁锰氧化物结合态	0.639**	-0.111	0.110	-0.314	-0.241	-0.129	0.319
	有机结合态	-0.060	-0.194	0.016	-0.088	-0.174	-0.002	0.140
	残渣态	-0.737**	0.077	-0.229	0.278	0.244	0.115	-0.308
Pb	交换态	0.233	-0.148	-0.143	0.017	0.216	-0.189	0.015
	碳酸盐结合态	0.075	-0.077	-0.088	-0.075	0.104	0.049	-0.130
	铁锰氧化物结合态	0.722**	-0.462*	-0.250	-0.218	-0.280	0.254	-0.027
	有机结合态	-0.082	0.630**	0.142	0.601**	0.458*	0.099	-0.463*
	残渣态	-0.742**	0.199	0.226	-0.063	-0.006	-0.273	0.274
Cd	交换态	0.615**	0.1230	0.1248	-0.1180	-0.1245	-0.1055	0.1249
	碳酸盐结合态	0.008	0.1182	0.1065	-0.1064	-0.1149	0.1214	-0.1092
	铁锰氧化物结合态	0.363	-0.1167	0.1000	0.1081	0.1022	-0.1002	-0.1015
	有机结合态	0.131	0.1618**	-0.1277	0.1036	0.1018	-0.1123	0.1107
	残渣态	-0.1837**	-0.1309	-0.1114	0.1069	0.1229	-0.1042	-0.1141

注: * 和 ** 分别表示相关性达到 0.05 和 0.01 的显著水平

综上所述, 深圳城市绿地土壤中 Cu 、 Zn 、 Pb 和 Cd 的含量分别为 $614) 18812(2613) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $3419) 28418(6911) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $1512) 24515(4712) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0101) 3148(0147) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 道路绿化带土壤中 Cu 、 Zn 和 Pb 的平均含量最高, 公园土壤中 Cd 的平均含量最高. 土壤中 Cu 、 Zn 和 Cd 以残渣态所占比例最高, Pb 以铁锰氧化物结合态最高; 交换态 Cd 和有机结合态 Cu 所占比例较高. 残渣态中 Cu 、 Zn 、 Pb 和 Cd 所占比例与全量呈显著负相关; 铁锰氧化物结合态中 Cu 、 Zn 和 Pb 所占比例与全量呈显著正相关; 交换态 Cd 与全 Cd 呈显著正相关; 有机结合态 Cu 、 Pb 和 Cd 所占比例与土壤有机质呈显著正相关. 土壤中 Cu 、 Zn 、 Pb 和 Cd 的迁移系数分别为 610%、1418%、616% 和 3719%. Cd 迁移系数最高, 迁移能力最强, 迁移能力依次为 $Cd > Zn > Pb$ 和 Cu .

参 考 文 献

- [1] 广东省土壤普查办公室, 广东土壤 1 北京: 科学出版社, 1993
- [2] 中国环境监测总站, 中国土壤元素背景值 1 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- [3] CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) 1 Canadian Environmental Quality Guidelines 2007
- [4] Lu Y, Zhu F, Chen J et al., Chemical Fractionation of Heavy Metals in Urban Soils of Guangzhou. *China Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, **134B** 429-439
- [5] 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 1 应用生态学报, 2004 **15** (1) B 123-126

- [6] 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 1 环境化学, 2003 22 (2) B 131) 136
 [7] 郑表明, 余轲, 吴泓涛等, 北京城市公园土壤铅含量及其污染评价 1 地理研究, 2002 21 (4) B 418) 424
 [8] 史贵涛, 陈振楼, 许世远等, 上海市区公园表层土壤铅含量及其污染评价 1 土壤, 2006 38 (3) B 287) 291
 [9] 郭观林, 周启星, 污染黑土中重金属的形态分布与生物活性研究 1 环境化学, 2005 24 (4) B 383) 388

CONCENTRATION AND CHEMICAL FRACTIONATION OF HEAVY METALS IN SOILS OF URBAN GREEN SPACE IN SHENZHEN CITY

LU Ying¹ GAN Haizhua¹ ZHANG Bo² SHI Zhengjun³

(1 College of Natural Resources and Environment South China Agricultural University, Guangzhou, 510642, China)

2 Landscape Gardening Corporation, South China Agricultural University, Guangzhou, 510642, China

3 Shenzhen Institute of Landscape Gardening Shenzhen, 518003, China)

ABSTRACT

Soil samples with 0) 20cm depth for urban green space were collected at central districts in Shenzhen city and the concentration, chemical fractionation and mobility of Cu, Zn, Pb and Cd in soils were studied. The results indicated that the concentrations of Cu, Zn, Pb and Cd were 61.4) 188.12 (261.3) mg# kg⁻¹, 341.9) 2841.8 (6911) mg# kg⁻¹, 151.2) 2451.5 (4712) mg# kg⁻¹ and 0.101) 31.48 (0.147) mg# kg⁻¹ respectively. The mean concentrations of Cu, Zn and Pb in soils for road green belt and Cd for park green space were the highest. 75.1%, 87.1%, 98.18% and 98.18% of studied soils for Cu, Zn, Pb and Cd concentrations were higher than background values in Latosolic red earth of Guangdong province respectively, which reflected significant enrichment of heavy metals in soils. The Cu, Zn and Cd in soils were predominantly located in residual fraction, Pb in Fe-Mn oxide fraction. With the increase of soil Cu, Zn, Pb and Cd concentrations, the percentage of their residual fraction decreased, Fe-Mn oxide or exchangeable fraction increased and their activities increased. Cadmium was identified as the most mobile element and the order of mobility was Cd > Zn > Pb > Cu.

Keywords heavy metals, chemical fractionation, soil, Shenzhen.