

# 东莞石马河沿岸土壤重金属污染及生态毒性研究\*

高磊<sup>1</sup> 陈建耀<sup>1†</sup> 王江<sup>1</sup> 柯志庭<sup>1</sup> 杨雪韵<sup>1</sup> 清水裕太<sup>2</sup> 朱爱萍<sup>1</sup>

(1 中山大学地理科学与规划学院, 广州 510275)

(2 农研机构近畿中国四国农业研究中心, 日本广岛 7218514)

**摘要** 为研究河水-地下水交互作用对河流沿岸土壤环境质量的影响, 以东莞石马河沿岸土壤为研究对象, 采集沿岸距离河道不等的 6 个土壤剖面共 31 个土样, 测定土壤重金属 (As、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb 和 Zn) 含量和土壤水提取液对发光菌的抑制率。结果表明, Cd、Cu、Ni 和 Zn 的含量分别为 2.80 ~ 11.2 mg kg<sup>-1</sup>、9.70 ~ 298 mg kg<sup>-1</sup>、11.4 ~ 69.7 mg kg<sup>-1</sup> 和 40.4 ~ 465 mg kg<sup>-1</sup>; Cd 的地累积系数为 6.06, 达到极度污染水平; 土壤重金属污染的地累积系数排序为 Cd > Zn > Cu > Ni > Cr > Mn > As > Pb > Fe; 重金属含量差异与土壤有机质 (SOM) 含量和土壤微粒组分 (< 63 μm) 有关, Cr、Cu、Ni、Zn、Mn 和 Cr、Ni 与 SOM 含量和微粒组分分别呈显著正相关 ( $p < 0.05$  或  $p < 0.01$ ); 土壤剖面毒性单位 ( $\Sigma$  TU) 评价结果为剖面 S3 > S2 > Sb > S1 > S4 > Sa, 其中剖面 S3 的值最大, 为 5.51, 属于中毒; 土壤水提取液对发光菌的抑制率为 2.45% ~ 16.5%, 为无毒或低毒。

**关键词** 石马河; 土壤; 重金属; 生态毒性; 发光菌

**中图分类号** X53 **文献标识码** A

随着城市化和工业化的加快、城市人口高度集中, 人类通过工业、农业、交通等方式向城市土壤环境输入了大量的重金属<sup>[1-2]</sup>。重金属污染对生态系统的影响巨大, 不但能直接影响生态环境, 还能通过皮肤接触、呼吸吸入和进食转移到人体中; 由于重金属的非生物降解性和蓄积性使其长期残留在人体内而产生毒性效应<sup>[3-5]</sup>。

重金属的生态毒性以及对环境的影响不仅与其总量有关, 同时也受其形态分布影响, 不同形态的重金属产生的生物毒性效应、在自然界的迁移转化过程存在差异<sup>[6]</sup>。国内外学者对土壤重金属不同形态和其生态风险评价的研究报道较多<sup>[7-9]</sup>, 该类研究以化学试验方法为基础, 分析和评价重金属各形态浓度和污染水平, 采用污染物浓度基准模型评价土壤重金属的潜在生态风险; 但是有研究报道仅以重金属全量为评价指标并不能准确评估和预测土壤重金属的环境风险、生物有效性和毒性<sup>[10]</sup>,

而生物毒性方法测试结果能充分反映土壤液相被生物所利用的土壤重金属组分所产生的生态毒性效应, 有效弥补了在有限的分析元素条件下导致的评价结果缺失<sup>[11]</sup>。土壤重金属存在的主要形态可分为可交换态、碳酸盐态、可还原态、有机结合态和残渣态, 但只有前三者能被生物有效利用, 且其组分在土壤中的比重较小<sup>[12]</sup>, 所以采用土壤重金属全量法会导致随分析元素数量的增加而高估生态毒性。

采用生物毒性方法研究土壤重金属生态毒性的研究鲜有报道。因此, 本文选择东莞市石马河流域为研究区域, 以石马河沿岸土壤为研究对象, 尝试采用发光菌测试土壤纯水提取液的毒性效应, 通过对比化学和生物方法分析土壤重金属生态风险结果, 为系统研究土壤重金属的生态效应提供生物毒性数据, 旨在为流域内土壤重金属的污染治理提供科学依据。

\* 国家自然科学基金项目 (41371055)、中央高校基本科研业务费专项资金 (13lgjc08)、中山大学滨海小流域自然地理综合过程观测与试验平台建设 (2012 年度)、广东水利科技创新与推广项目 (2012 年度) 和中山大学博士研究生国外访学与国际合作研究项目共同资助

† 通讯作者, E-mail: chenjianyao@hotmail.com

作者简介: 高磊 (1986—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为城市化过程的水环境效应。E-mail: nvtoo@sina.com

收稿日期: 2013-04-23; 收到修改稿日期: 2013-12-11

# 1 材料与方法

## 1.1 研究区概况

东莞市位于广东省东江下游的珠江三角洲,地理坐标为 E113°31' ~ 114°15', N22°39' ~ 23°09', 境内 96% 的河流属东江流域。其中,石马河的集水面积最大,为 1 249 km<sup>2</sup>, 河长 88 km, 在东莞境内的集水面积为 673 km<sup>2</sup>, 长 64 km, 为东江的一级支流。石马河源于深圳市宝安区龙华镇大帽山, 上接宝安区观澜河, 该区工业企业分布密集, 工业废水排放已经导致观澜河—石马河河水受到重金属污染; 旱季(2012 年 2 月), 河水 Zn、Cu、Ni、Fe 和 Mn 的浓度分别为 0.054 ~ 0.494、0 ~ 0.093、0.03 ~ 0.151、0.922 ~ 9.861 和 0.236 ~ 0.749 mg L<sup>-1</sup>, 同时地下

水中检测出了较高浓度的 Mn (1.549 mg L<sup>-1</sup>)<sup>[13]</sup>。为改善河水水质, 已有大量生态修复、治理工程投入运营<sup>[14]</sup>。污染治理工程可以在短期内显著改善水质, 但由于污染河水-地下水的长期交互作用导致河道旁的土壤重金属污染很难治理。被污染的土壤可能会对河流水质造成二次污染并且对农业生产安全、人体健康、河流和土壤生态系统产生威胁。

## 1.2 土壤样品采集

从东莞市境内的石马河上游至下游, 在与河道距离不等处选择 6 个土壤剖面, 采样点信息见表 1。其中, 剖面 S1 和 Sa 为荒地; 剖面 S2、Sb 和 S3 为临近河道的农业用地, 以种植蔬菜为主; 剖面 S4 为河道旁的香蕉地。采用土钻采集不同深度的土壤, 具体采样深度见表 1, 共采集 31 个土样。所有土样用聚乙烯袋封装后带回实验室。

表 1 土壤采样点信息

Table 1 Information of soil sampling sites

剖面编号 No.	河段 Reach	点位位置 Sampling site	坐标 Coordinate	与河道距离 Distance from river course(m)	样品数 Number of samples	采样深度 Sampling depth (cm)	地下水位 Groundwater table(cm)
S1	上游 <sup>①</sup>	郊区 <sup>④</sup>	N22°45'59.1", E114°03'57.1"	1.5	5	30, 60, 90, 120, 150	130
Sa	上游 <sup>①</sup>	郊区 <sup>④</sup>	N22°45'59.1", E114°03'57.1"	6	6	30, 50, 70, 90, 120, 150	142
S2	中游 <sup>②</sup>	塘厦镇 <sup>⑤</sup>	N22°49'1.5", E114°06'25.8"	1.5	5	30, 60, 90, 120, 150	130
Sb	中游 <sup>②</sup>	樟木头镇 <sup>⑥</sup>	N22°49'1.5", E114°06'25.8"	10	5	30, 60, 90, 120, 150	138
S4	下游 <sup>③</sup>	桥头镇 <sup>⑦</sup>	N23°02'39.5", E114°06'14.9"	1.5	5	30, 60, 90, 120, 150	120

注: - 表示无数据 Note: - indicates no data ① Upstream, ② Midstream, ③ Downstream, ④ Suburb, ⑤ Tangxia town, ⑥ Zhangmutou town, ⑦ Qiaotou town

## 1.3 样品处理与分析

土壤样品经风干、除去杂物后研磨过 20 目尼龙筛, 待测。采用 Malvern 2000 激光粒度仪测定土壤颗粒组成, 粒径小于 63 μm 的组分为微粒。土壤质地的划分采用中国制分类标准。pH 和电导率(EC)的测定采用电位法(水:土 = 2.5:1), 土壤有机质含量的测定方法参见文献[16]。土壤理化性质见表 2。称取待测土样 0.5 g 于锥形瓶中, 加入 10 ml 王水(HCl:HNO<sub>3</sub> = 3:1)<sup>[15]</sup>, 进行电热板消解, 消解完成后用 2% HNO<sub>3</sub> 定溶至 50 ml, 采用等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定重金属 As、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb 和 Zn 的含量, 检测下限分别为 0.05、0.005、0.01、0.01、0.005、0.005、0.01、0.05 和

0.005 mg L<sup>-1</sup>。

## 1.4 发光菌毒性测定方法

称取待测土样 20 g, 量取 50 ml 去离子水于锥形瓶中, 在室温条件下振荡 2 h, 取上清液过 0.45 μm 滤膜测定重金属浓度并制备发光菌毒性测试液。土壤纯水提取液的生物毒性采用 LUMISTox 300 测量仪和 LUMIStherm 恒温仪联用测定, 测定方法参照 BS EN ISO 11348 (1999)<sup>[17]</sup>。每个水样调节至 2% 的盐度, 进行 4 个平行试验。根据水样 30 min 时的发光抑制率(Z)将水样的毒性分为 6 级<sup>[18]</sup>: 无毒(I ≤ 10%)、低毒(10% < I ≤ 30%)、中毒(30% < I ≤ 50%)、重毒(50% < I ≤ 70%)、高毒(70 < I ≤ 90%) 和剧毒(I > 90%)。

表 2 土壤剖面基本理化性状

Table 2 Range and average of physical-chemical properties of soil samples

剖面编号 No.	pH	电导率 EC (mS cm <sup>-1</sup> )	有机质 OM (g kg <sup>-1</sup> )	黏粒 Clay (%)	粉粒 Loam (%)	砂粒 Sand (%)	<63 μm (%)	土壤质地 Soil texture	土壤类型 Soil type
S1	6.84	17.9	12.4bc	1.24	29.6	46.3	58.0	砂壤 <sup>①</sup>	赤红壤 <sup>③</sup> 赤红壤 <sup>③</sup>
Sa	7.09	22.3	3.5a	1.05	30.4	41.4	60.83	砂壤 <sup>①</sup>	赤红壤 <sup>③</sup>
S2	6.96	34.0	26.9d	1.72	25.1	50.3	52.0	轻砂土 <sup>②</sup>	赤红壤 <sup>③</sup>
Sb	7.02	61.3	18.8c	3.08	33.7	31.0	69.8	砂壤 <sup>①</sup>	赤红壤 <sup>③</sup>
S3	6.35	20.3	17.7c	3.60	29.3	37.8	63.2	砂壤 <sup>①</sup>	赤红壤 <sup>③</sup>
S4	6.59	9.14	8.6ab	2.40	35.4	35.7	67.8	砂壤 <sup>①</sup>	赤红壤 <sup>③</sup>

注:同列不同字母表示差异显著性( $p < 0.05$ ) Note: Different letters in the same column indicate significant differences at 0.05 level ① Sandy loam; ② Light sand; ③ Lateritic red soil

## 1.5 地累积指数法

地累积指数 (Index of geo-accumulation,  $I_{geo}$ ) 计算公式<sup>[1]</sup>如下:

$$I_{geo} = \log_2 C_n / (K \times B) \quad (1)$$

式中,  $C_n$  为实测土壤重金属含量,  $\text{mg kg}^{-1}$ ;  $B$  为当地沉积物重金属含量背景值,  $\text{mg kg}^{-1}$ ;  $K$  为考虑成岩作用可能引起背景值波动而设定的常数,  $K = 1.5$ 。地累积指数的分级与污染程度的划分标准: 无污染 ( $I_{geo} \leq 0$ )、轻-中度污染 ( $0 < I_{geo} \leq 1$ )、中度污染 ( $1 < I_{geo} \leq 2$ )、中-强度污染 ( $2 < I_{geo} \leq 3$ )、强度污染 ( $3 < I_{geo} \leq 4$ )、强-极度污染 ( $4 < I_{geo} \leq 5$ ) 和极度污染 ( $5 < I_{geo} \leq 10$ )。

## 1.6 重金属毒性单位评价法

重金属毒性单位 (Toxic Units, TUs) 评价法是采用各重金属含量与其产生严重效应的含量 (Severe Effect Level, SEL) 比值之和描述沉积物或土壤中污染物对生态系统产生的潜在毒性大小<sup>[19-20]</sup>, 计算公式如下:

$$\sum_{i=1}^m \text{TU} = C^i / C_{SEL}^i \quad (2)$$

式中,  $C^i$  为第  $i$  种重金属含量,  $\text{mg kg}^{-1}$ ;  $C_{SEL}^i$  为第  $i$  种重金属产生严重效应的含量,  $\text{mg kg}^{-1}$ 。

## 1.7 数据分析

数据统计分析采用 SPSS 16.0 软件完成, 其中差异分析采用 Duncan 多重比较, 不同指标间的关系采用 Pearson 相关性分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤重金属污染水平

土壤重金属含量如表 3 所示, 重金属 As、Cr 和 Mn 含量与广东省土壤背景值相当, Fe 含量显著低于背景值; Pb 含量与背景值水平相当或略高, 均未超过 II 类标准; 而个别土样中的 Cu、Ni 和 Zn 含量存在超标现象。Cd 的污染最严重, 所有土样的 Cd 含量均超过了国家土壤质量标准 (II 类), 各土壤剖面的平均值是 II 类标准的 15.3 倍 ~ 23 倍, 远高于土壤背景值, 说明人类活动对区域内的土壤环境产生了一定影响。

地累积系数可以反映土壤的污染状况, 正值表示土壤受到污染, 负值则表示土壤未受到污染。由图 1 可知, 各重金属在土壤介质中的累积状况差异明显。其中, Cd 的地累积系数平均值最高, 为 6.06, 属于极度污染; Ni、Cu 和 Zn 的污染程度次之, 为轻-中度污染; As、Cr、Pb、Fe 和 Mn 的地累积系数平均值小于 0, 为无污染。土壤重金属污染的地累积系数排序为  $\text{Cd}(6.06) > \text{Zn}(1.16) > \text{Cu}(1.12) > \text{Ni}(0.52) > \text{Cr}(-0.55) > \text{Mn}(-0.77) > \text{As}(-0.89) > \text{Pb}(-1.03) > \text{Fe}(-1.32)$ , 由此可知该地区土壤重金属 Cd、Zn、Cu 和 Ni 含量异常是由外源污染所致, 而部分点位的土壤亦受到 Pb、Cr、Mn 和 As 的污染。

表 3 石马河沿岸土壤剖面平均重金属全量含量及各类标准含量

Table 3 Total heavy metals in soil profiles along the Shima River and all kinds of standard content ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

剖面编号 No.	全砷 Total As	全镉 Total Cd	全铬 Total Cr	全铜 Total Cu	全镍 Total Ni	全铅 Total Pb	全锌 Total Zn	全铁 Total Fe ( $\times 10^3$ )	全锰 Total Mn
S1	7.30ab	5.60a	65.0a	76.0ab	31.3ab	15.2a	197.8ab	14.5a	223ab
Sa	4.90a	6.70a	48.4a	17.6a	23.4a	35.7ab	93.1a	15.3a	157a
S2	8.00ab	5.40a	56.9a	114.8b	37.5ab	36.8ab	279bc	14.4a	296bc
Sb	6.80ab	5.80a	53.0a	77.3ab	30.7ab	60.0b	206ab	15.1a	318bc
S3	8.80b	6.90a	71.3a	212c	47.8b	60.8b	331c	15.6a	343c
S4	12.8c	4.60a	45.9a	42.9a	36.0ab	16.8a	101a	13.3a	292bc
Ⅱ类标准 <sup>1)</sup> [21]	30.0	0.30	250	50.0	40.0	250	200	—	—
背景值 <sup>2)</sup> [22]	8.90	0.056	50.5	17.0	14.4	36.0	47.3	24.2	279
LEL <sup>3)</sup> [23]	6.00	0.60	26.0	16.0	16.0	31.0	120	20.0	460
SEL <sup>4)</sup> [23]	33.0	10.0	110	110	75.0	250	820	40.0	1100

注:同列不同字母表示差异显著性( $p < 0.05$ ) Note: Different letters in the same column indicate significant differences at 0.05 level 1) 土壤质量标准(Ⅱ类、 $\text{pH} < 6.5$ ) Soil quality standard (Class II at  $\text{pH} < 6.5$ ); 2) 广东省土壤背景值(A层) Soil background value of Guangdong Province (Layer A); 3) 最低效应水平 The lowest effect level (LEL); 4) 严重效应水平 The severe effect level (SEL)

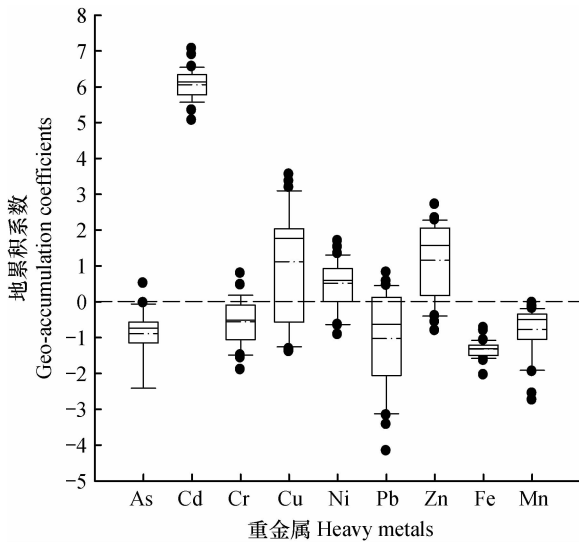


图 1 土壤剖面重金属地累积系数

Fig. 1 Geo-accumulation coefficients of heavy metals in the soil profiles

## 2.2 不同土壤重金属含量差异的原因

各剖面土壤重金属(As、Cu、Ni、Pb、Zn和Mn)平均含量均存在一定差异(表3),但Cd含量无显著性差异。蔡立梅等<sup>[5]</sup>报道了东莞农业土壤由于长期施用化肥使得Cd在土壤中积累,所以河道旁的土壤的Cd可能来源于农业活动。剖面S1~S4为距离河道较近的土壤剖面(表1),从上游(S1)至中下游(S3)的土壤重金属含量总体呈上升趋势,然后

至下游(S4)显著下降。其中,剖面S3的As、Cu、Ni、Zn和Mn含量显著高于剖面S1( $p < 0.05$ ),主要原因是由于土壤微粒( $< 63 \mu\text{m}$ )组分和有机质含量较高。微粒组分具有较大的比表面积,能使重金属大量富集<sup>[24-25]</sup>,而SOM对重金属具有很强的络合能力,是Cd、Cr、Cu、Ni、Pb和Zn的汇<sup>[26]</sup>。下游土壤剖面S4的微粒组分较剖面S1~S3高(表2),但剖面S4的重金属含量(As除外)均较低,这是由于剖面S4较低SOM含量所致。由表4可知,重金属含量与微粒组分呈正相关,且Cr和Ni含量与其呈显著正相关( $p < 0.05$ );而Cr、Cu、Ni、Zn和Mn含量与SOM含量呈显著或极显著正相关( $p < 0.05$ 或 $p < 0.01$ ),说明研究区内SOM含量较微粒组分对重金属的富集影响大。从石马河上游至下游的土壤重金属含量来看,河流作为同一污染源,导致其含量差异的主要因素为土壤理化性质。

高磊等<sup>[13]</sup>的研究发现,早季石马河河水受重金属(Cu、Zn、Fe、Mn和Ni)污染,重金属通过河水-地下水交互作用在含水层中迁移、富集并衰减。而土壤剖面Sa和Sb距离河道较远,受河水中污染物的影响较小,且土壤重金属(Cr、Cu、Ni和Zn)含量较剖面S1和S2低,但Pb含量略高于剖面S1和S2且超过了土壤背景值。由于研究区内剖面S3和Sb与公路毗邻,Pb的含量( $60.8$ 和 $60.0 \text{mg kg}^{-1}$ )显著高于其他点位,而Bai等<sup>[20]</sup>的研究结果表明土壤重金

属 Pb 的主要来源为交通污染,所以两个点位的 Pb 可能来自河道旁的公路污染源。通过对比距离河道较远处(剖面 Sa 和 Sb)和较近处(剖面 S1 和 S2)

部分重金属含量,可进一步说明垂直河道方向的土壤重金属含量随距离的增加、河水-地下水交互作用的减弱而降低。

表 4 重金属含量与土壤理化性质的相关性

Table 4 Correlations relationship between heavy metals and soil properties

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
土壤微粒 <63 $\mu\text{m}$	0.311	0.134	0.398 *	0.241	0.368 *	0.033	0.274	0.121	0.302
有机质 OM	0.094	0.050	0.427 *	0.638 **	0.602 **	0.235	0.805 **	0.066	0.681 **
pH	-0.393 *	-0.194	-0.302	-0.485 **	-0.550 **	-0.127	-0.335	-0.148	-0.452 *
EC	-0.264	0.080	0.118	0.115	0.084	0.366 *	0.300	0.115	0.338

注: \* 和 \*\* 表示  $p < 0.05$  和  $p < 0.01$  显著性相关 Note: \* and \*\* represent significant correlation at 0.05 and 0.01 level, respectively

土壤剖面重金属含量变化如图 2 所示。从土壤剖面与河道距离看,由于剖面 Sa 和 Sb 受河水污染影响较弱,重金属含量(剖面 Sa 的 Cd 除外)在剖面中的变化幅度不大。剖面 S1 ~ S3 中地表以下 120 或 150cm 处的 Cr、Ni、Cu 和 Zn 含量显著较高,这是由于地表以下 120 ~ 150cm 处为河水-地下水交互

用最强烈的区域以及较高的 SOM 含量和微粒组分所致;剖面 S4 的 Cd、Cr、Ni、Cu 和 Zn 含量随剖面深度的增加而降低,主要是因为 SOM 含量和微粒组分垂向分布呈下降趋势所引起的;其中, Ni 含量变化趋势较其他重金属显著,主要原因是 Ni 对土壤的吸附亲和力较差,不易于被土壤颗粒所吸附<sup>[27]</sup>。

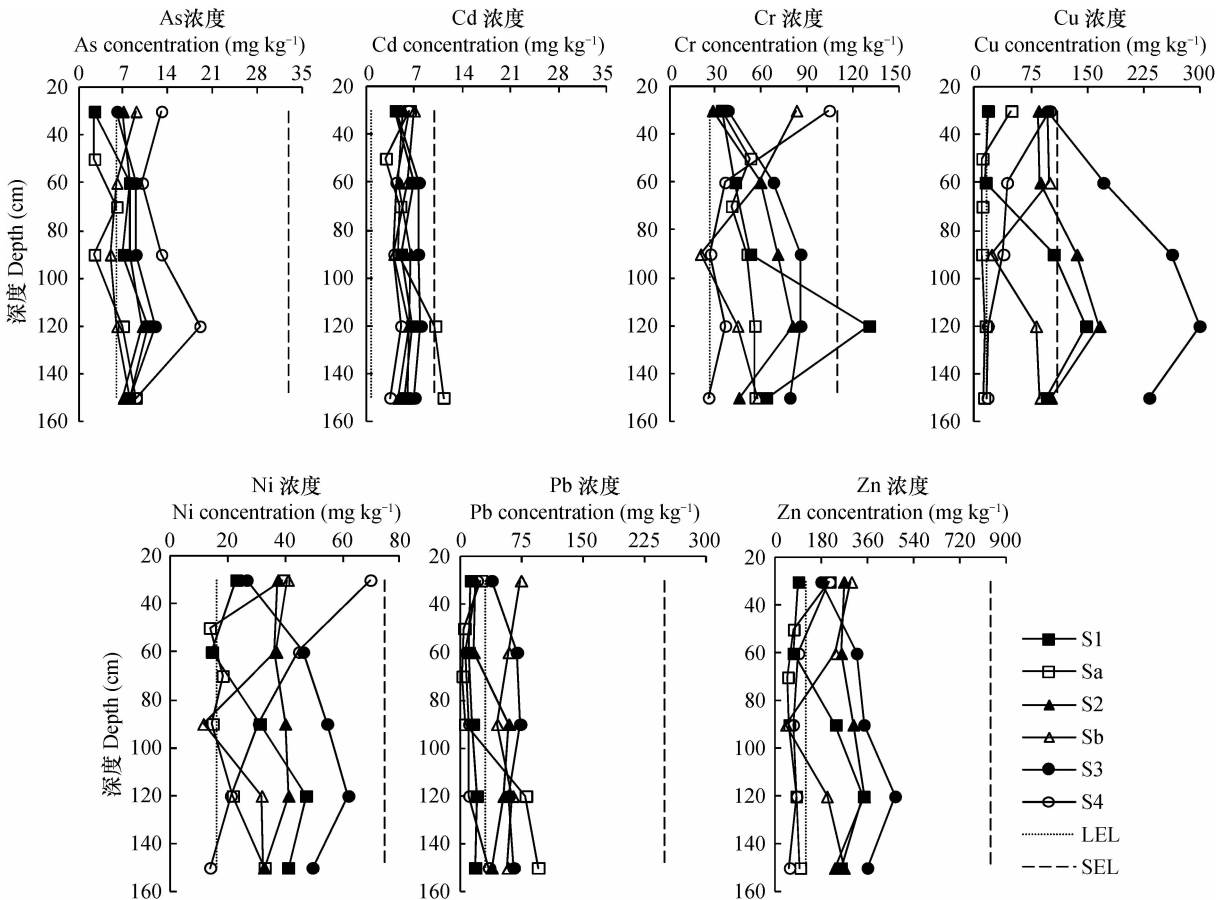


图 2 土壤剖面重金属含量分布

Fig. 2 Distribution patterns of heavy metals content along the soil profiles

### 2.3 土壤重金属的生态毒性

土壤重金属含量超过最低效应 (lowest effect level, LEL) 或严重效应 (severe effect level, SEL) 阈值 (表 3) 时会对生态系统产生不同程度的环境风险和毒性效应。通过与土壤重金属产生的生态效应阈值对比发现剖面 Sa 的 Cd、剖面 S1 的 Cr 和剖面 S1 ~ S3 的 Cu 均超过了 SEL, 其余重金属含量均未超过 SEL, 但大部分重金属 (Mn 和 Fe 除外, 图中未给出) 均超过 LEL。因此, 沿岸土壤重金属含量会对土壤-水体生态系统持续产生影响。根据各剖面不同层次土壤重金属含量与 SEL 的比值累加计算得到土壤重金属毒性单位 ( $\Sigma$ TU) (图 3); 根据  $\Sigma$ TU 得到土壤剖面毒性排序: S3 (5.51) > S2 (3.96) > Sb (3.54) > S1 (3.35) > S4 (2.92) > Sa (2.51); 其中, 29.03% 的土壤  $\Sigma$ TU 超过了 4, 属于中毒性<sup>[19]</sup>; 对土壤  $\Sigma$ TU 贡献百分比比较高的重金属为 Cu (19.23%)、

Cd (17.35%) 和 Cr (14.58%), 最低的为 Pb (4.05%)。从采样点位来看, 剖面 S2 和 S3 为种植蔬菜的农业用地, 土壤  $\Sigma$ TU 较高, Cu 对土壤  $\Sigma$ TU 的贡献百分比最高, 分别为 25.96% 和 33.99%。宋玉芳等<sup>[28]</sup>的研究结果表明, 蔬菜对 Cu 的毒性响应最敏感, 而对 Zn、Pb 和 Cd 的单一毒性效应不敏感, 在吸收大量 Cd 的情况下仍能保持良好的生长; 而在重金属含量较低的条件 (Cu: Zn: Pb: Cd = 30: 50: 50: 5 mg kg<sup>-1</sup>) 对白菜生长产生了 11.6% 的抑制率, 表现为协同毒性效应<sup>[29]</sup>, 由此看来剖面 S2 和 S3 的土壤重金属含量 (表 2) 可能会对植物生长产生毒性效应。Notten 等<sup>[30]</sup>报道了土壤重金属通过食物链使得植物和蜗牛体内富集了大量重金属。考虑到近石马河道两侧的土壤重金属含量可能对人体产生潜在风险, 其不宜再作为农业用地。

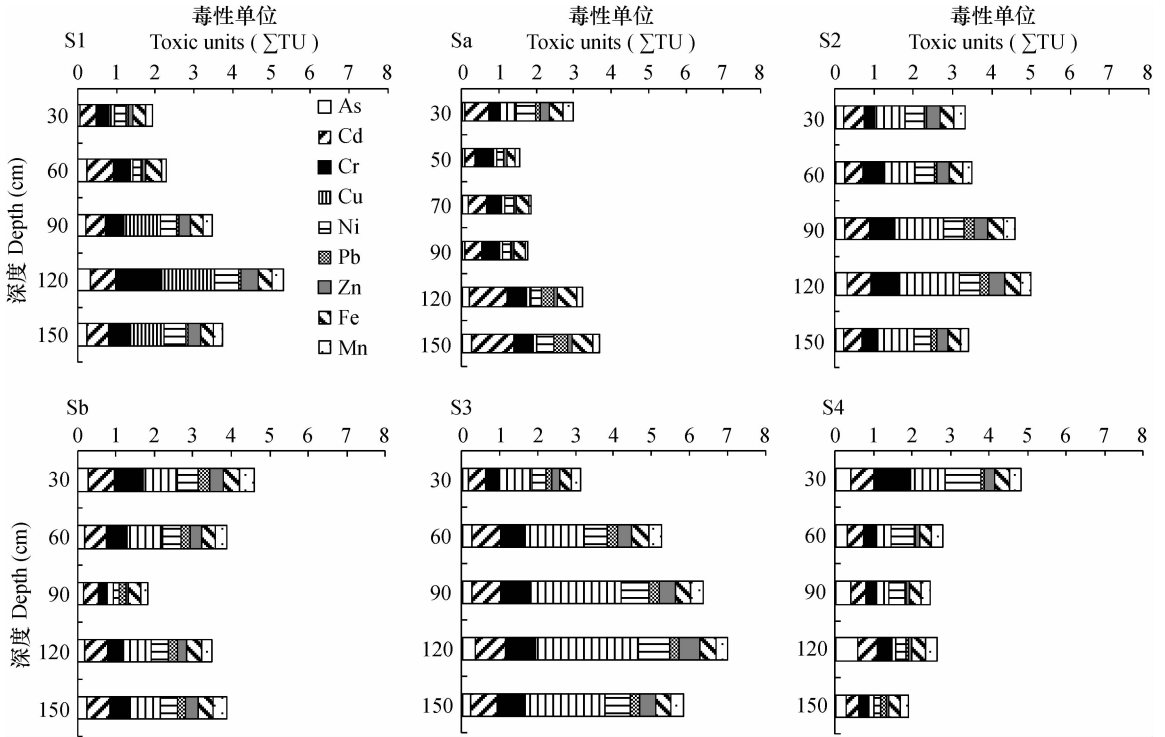


图 3 土壤剖面毒性单位分布

Fig. 3 Distribution patterns of toxic units along the soil profiles

土壤水提取液的重金属浓度和对发光菌的生物毒性效应结果如表 5 所示, 提取液对发光菌产生的抑制率均低于 20%, 为无毒或低毒。但由于剖面 Sb、S3 和 S4 的提取液中检测出了较高浓度的 Zn, 个别样品的 Zn 浓度甚至超过了发光菌的半数有效浓度 ( $EC_{50} = 0.70 \text{ mg L}^{-1}$ )<sup>[31]</sup>, 而较低的

抑制率说明提取液中的大部分 Zn 不能被生物有效利用, 主要是因为提取液中解吸附的重金属的形态分为离子交换态 ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ) 和有机物结合态 ( $0.1 \sim 0.45 \mu\text{m}$ )<sup>[32]</sup>, 后者所占比重较大且不能被生物有效利用从而对发光菌未产生显著的毒性效应。

表 5 土壤水提取液的重金属浓度和抑制率

Table 5 Heavy metal concentration and luminescent bacterium inhibition rate of extract relative to soil profiles

剖面编号 No.	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	抑制率 Inhibition rate(%)
	(mg L <sup>-1</sup> )								
S1	n. d	n. d	n. d ~ 0.05	n. d ~ 0.08	n. d ~ 0.04	n. d ~ 0.02	n. d	0.04 ~ 0.14	7.42 ~ 13.2
Sa	n. d	n. d	n. d ~ 0.02	n. d	n. d ~ 0.01	n. d	n. d	0.02 ~ 0.07	6.43 ~ 12.1
S2	n. d	n. d	0.03 ~ 0.07	n. d ~ 0.13	0.01 ~ 0.09	0.01 ~ 0.02	n. d	0.04 ~ 0.09	2.45 ~ 13.1
Sb	n. d	n. d	n. d ~ 0.09	n. d ~ 0.09	0.02 ~ 1.00	n. d ~ 0.16	n. d	0.02 ~ 0.71	6.15 ~ 16.5
S3	n. d	n. d	0.05 ~ 0.09	n. d ~ 0.17	0.02 ~ 0.08	0.02 ~ 0.13	n. d	0.07 ~ 1.11	9.99 ~ 12.8
S4	n. d ~ 0.01	n. d ~ 0.16	n. d ~ 0.19	n. d ~ 13.2	n. d ~ 0.47	n. d ~ 0.23	n. d ~ 0.06	0.01 ~ 0.37	2.63 ~ 13.3

注: n. d 表示低于检测限 Note: n. d indicates undetected

采用化学和生物指标评价土壤的生态毒性,两种方法评价结果一致表明被重金属污染的土壤具有一定毒性。石马河沿岸的土壤经  $\Sigma$ TU 评价的生态毒性结果为低毒或中毒,而土壤纯水提取液对发光菌的抑制效应仅为低毒或无毒, $\Sigma$ TU 评价的毒性效应较水提取液的严重。土壤水提取液的毒性测试结果更接近自然条件下重金属(可交换态)从土壤固相迁移至液相后产生的毒性效应,其生态效应评价结果更为真实,而采用重金属浓度基准的评价结果高估了土壤生物毒性效应。

### 3 结 论

石马河沿岸的部分土壤重金属(Cd、Cu、Ni 和 Zn)含量超过了土壤环境质量标准(II类),Cd 的地累积系数最高,达到极度污染水平,As、Fe 和 Mn 含量则未达到污染水平;土壤剖面重金属  $\Sigma$ TU 的排序为 S3 > S2 > Sb > S1 > S4 > Sa,剖面 S3 达到中毒水平,而土壤水提取液未对发光菌产生显著的毒性效应,为无毒或低毒。尽管受污染的土壤均存在一定的生态风险,但以重金属全量作为基准的  $\Sigma$ TU 法在一定程度上高估了生态毒性评价结果。

### 参 考 文 献

- [1] 于云江,胡林凯,杨彦,等. 典型流域农田土壤重金属污染特征及生态风险评价. 环境科学研究, 2010, 23(12): 1523—1527. Yu Y J, Hu L K, Yang Y, et al. Pollution characteristic and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils of a typical basin (In Chinese). Environmental Science Research, 2010, 23(12): 1523—1527
- [2] 贾琳,杨林生,欧阳竹,等. 典型农业区农田土壤重金属潜在生态风险评价. 农业环境科学学报, 2009, 28(11): 2270—2276. Jia L, Yang L S, Ouyang Z, et al. Assessment of the potential ecological risk of heavy metals in the farmland soils in

- Yucheng City, Shandong Province (In Chinese). Journal of Agro-Environmental Science, 2009, 28(11): 2270—2276
- [3] Lee C S, Li X, Shi W, et al. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. Science of the Total Environment, 2006, 356(123): 45—61
- [4] Chabkdhara M, Nema A K. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: A chemometric and geochemical approach. Chemosphere, 2012, 87(8): 945—953
- [5] 蔡立梅,马瑾,周永章,等. 东莞市农业土壤重金属的空间分布特征及来源解析. 环境科学, 2008, 29(12): 3496—3502. Cai L M, Ma J, Zhou Y Z, et al. Multivariate Geostatistics and GIS-based approach to study the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in the Pearl River Delta, China (In Chinese). Environmental Science, 2008, 29(12): 3496—3502
- [6] 高彦鑫,冯金国,唐磊,等. 密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价. 环境科学, 2012, 33(5): 1707—1717. Gao Y X, Feng J G, Tang L, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in iron and gold mine soil of Miyun Reservoir upstream (In Chinese). Environmental Science, 2012, 33(5): 1707—1717
- [7] 夏增禄,穆从如,李森照,等. 北京东郊作物对重金属吸收及其与重金属在土壤中的含量和存在形态的关系. 生态学报, 1983, 3(3): 277—287. Xia Z L, Mu C R, Li S Z, et al. Uptake rate of heavy metals by plant with respect to their content and form in soil in the east suburbs Beijing (In Chinese). Acta Ecological Sinica, 1983, 3(3): 277—287
- [8] Wong S C, Li X D, Zhang G, et al. Heavy metal in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. Environmental Pollution, 2002, 119: 33—44
- [9] Gowd S S, Reddy M R, Govil P K. Assessment of heavy metal concentration in soils at Jajmou (Kanpur) and Unnao industrial areas of the Ganga Plain, Uttar Pradesh, India. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1/3): 113—121
- [10] Sauvé S, Hendershot W, Alien H E. Solidsolution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. Environmental Science and Technology,

- 2000,34(7):1125—1131
- [11] 马梅,王毅,王自健. 城市污水生物处理过程中有毒有机物污染物浓度及毒性变化的规律. 工业水处理,1999,19(6):9—12. Ma M, Wang Y, Wang Z J. Assessing the toxicity variation of effluents treated by bio-treatment processes in sewage treatment (In Chinese). *Industrial Water Treatment*, 1999, 19(6):9—12
- [12] Kwon Y T, Lee C W. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation. *Microchemical Journal*, 2001, 70(3):255—264
- [13] 高磊,陈建耀,柯志庭,等. 东莞石马河流域重金属污染及生态毒性的时空差异. 环境科学, 2013, 34(8):3079—3087. Gao L, Chen J Y, Ke Z T, et al. Temporal-spatial difference of ecotoxicity and heavy metals pollution in Shima catchment, Dongguan(In Chinese). *Environmental Science*, 2013, 34(8):3079—3087
- [14] 付贵萍,朱闻博,李朝方,等. 深圳观澜河清湖段生态修复工程研究. 中国农村水利水电,2008(5):57—61. Fu G P, Zhu W B, Li C F, et al. Research on the ecological restoration project of the Qinhu channel, the Guanlan River in Shenzhen(In Chinese). *China Rural Water and Hydropower*, 2008(5):57—61
- [15] International Organization for Standardization (ISO 11466—1995). Soil quality—Extraction of trace elements soluble in *aqua regia*. 1995
- [16] 中华人民共和国农业部. 土壤检测—第6部分:土壤有机质的测定(NY/T 1121.6). 2006. Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Soil Testing—Part 6: Method for determination of soil organic matter (In Chinese). 2006
- [17] International Organization for Standardization. Water quality-determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri*(ISO 11348—1999). 1999
- [18] 马运宏,范少强,胡永定,等. 用  $T_3$  发光菌测定底泥生物毒性研究. 农业环境保护,1996,15(6):241—245. Ma Y H, Fan S Q, Hu Y D, et al. Determination of mud biotoxicity with  $T_3$  *Photobacterium phosphoreum*(In Chinese). *Agro-Environmental Protection*, 1996, 15(6):241—245
- [19] Pedersen F, Bjornestad E, Andersen H V, et al. Characterization of sediments from Copenhagen harbour by use of biotests. *Water Science and Technology*, 1998, 37(6/7):233—240
- [20] Bai J H, Xiao R, Cui B S, et al. Assessment of heavy metal pollution in wetland soils from the young and old reclaimed regions in the Pearl River Estuary, South China. *Environmental Pollution*, 2011, 159(3):817—824
- [21] 国家环境保护总局. 中华人民共和国土壤环境质量标准(GB 15618-1995). 北京:中国标准出版社,1995. The State Environmental Protection Administration of China. Quality standard for soil, GB 15618 (In Chinese). Beijing: Standard Press of China, 1995
- [22] 国家环境保护局. 中国土壤元素背景值. 北京:中国环境科学出版社,1990. The State Environmental Protection Administration. Background value of soil elements in China (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 1990
- [23] Ontario Ministry of the Environment (MOE). Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Queen's Printer for Ontario, Ontario, 1993
- [24] Wang X S, Qin Y, Chen Y K. Heavy metals in urban roadside soils, part 1: Effect of particle size fractions on heavy metals partitioning. *Environmental Geology*, 2006, 50(7):1061—1066
- [25] Karlsson K, Viklander M, Scholes L, et al. Heavy metal concentrations and toxicity in water and sediment from stormwater ponds and sedimentation tanks. *Journal of Hazardous Material*, 2010, 178(1/3):612—618
- [26] Gonzalez Z I, Krachler M, Cheburkin A K, et al. Spatial distribution of natural enrichments of arsenic, selenium, and uranium in a minerotrophic peatland, Gola di Lago, Canton Ticino, Switzerland. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(21):6568—6574
- [27] Gomes P C, Ontes M P F, da Silva A G, et al. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65(4):1115—1121
- [28] 宋玉芳,许华夏,任丽萍,等. 土壤重金属污染对蔬菜生长的抑制作用及其生态毒性. 农业环境科学学报,2003,22(1):13—15. Song Y F, Xu H X, Ren L P, et al. Inhibition and ecotoxicity of heavy metals pollution on vegetable growth in soils(In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(1):13—15
- [29] 宋玉芳,许华夏,任丽萍,等. 土壤重金属对白菜种子发芽与根伸长抑制的生态毒性效应. 环境科学,2002,23(1):103—107. Song Y F, Xu H X, Ren L P, et al. Eco-toxicological effects of heavy metals on the inhibition of seed germination and root elongation of Chinese cabbages in soils(In Chinese). *Environmental Science*, 2002, 23(1):103—107
- [30] Notten M J, Oosthoek A J, Rozema J, et al. Heavy metal concentration in a soil—plant—snail food chain along a terrestrial soil pollution gradient. *Environmental Pollution*, 2005, 138(1):178—190
- [31] Choi K, Merier P G. Toxicity evaluation of metal plating wastewater employing the Microtox Assay: A comparison with cladocerans and fish. *Environmental Toxicology*, 2001, 16(2):136—141
- [32] Singhal R K, Preetha J, Karpe R. The use of ultra filtration in trace metal speciation studies in sea water. *Environment International*, 2006, 32(2):224—228



## HEAVY METAL POLLUTION OF SOILS ALONGSIDE SHIMA RIVER, DONGGUAN AND ITS ECOTOXICITY

Gao Lei<sup>1</sup> Chen Jianyao<sup>1†</sup> Wang Jiang<sup>1</sup> Ke Zhiting<sup>1</sup> Yang Xueyun<sup>1</sup> Shimizu Yuta<sup>2</sup> Zhu Aiping<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Geography and Planning School, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

(<sup>2</sup> National Agricultural Research Center for Western Region, National Agriculture and Food Research Organization, Hiroshima 7218514, Japan)

**Abstract** To investigate effects of the interactions between river water and groundwater on soil environment along river banks, thirty-one soil samples were collected from 6 soil profiles, different in distance from the river, located along the Shima River in Dongguan City in China and analyzed for heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) by ICP-AES, and luminescent bacterium (*Vibrio fischeri*, LUMISTox 300) inhibition rate of soil extracted with deionized water. Results show that the concentration of Cd, Cu, Ni, and Zn was 2.8 ~ 11.2 mg kg<sup>-1</sup>, 9.7 ~ 298 mg kg<sup>-1</sup>, 11.4 ~ 69.7 mg kg<sup>-1</sup> and 40.4 ~ 465 mg kg<sup>-1</sup>, respectively. Cd reached 6.06 in geo-accumulation ( $I_{geo}$ ), and the level of extremely severe pollution. In terms of  $I_{geo}$ , the heavy metals followed the sequence of Cd > Zn > Cu > Ni > Cr > Mn > As > Pb > Fe. Differences between the soils in concentrations of the heavy metals were related to their soil organic matter (SOM) content and fraction of micro particles (< 63 μm, CSP). Cr, Cu, Ni, Zn and Mn concentration was significantly and positively related ( $p < 0.05$  or  $p < 0.01$ ) to SOM content and Cr and Ni concentration was to the fraction of micro particles. In terms of toxic unit ( $\sum TU$ , mean of the whole profile), the six soil profiles followed an order of S3 > S2 > Sb > S1 > S4 > Sa. Profile S3 was the highest in  $\sum TU$  (5.51), belonging to the moderate toxic level. And the luminescent bacterium inhibition rates of their soil extracts varied in the range from 2.45% to 16.5%, indicating that the heavy metal pollutions in these soils could be sorted into the category of low or non toxicity. Bio-toxicity test could be used to better represent and characterize the eco-toxicity of polluted soils as some speciation of heavy metals in soil may be not bio-available.

**Key words** Shima River; Soil; Heavy metals; Eco-toxicity; Luminescent bacteria

(责任编辑: 檀满枝)