

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

秦明周¹ 成金环² 董庆超¹ 郑明国¹
胡巍巍¹ 赵峰¹ 袁顺全¹

(1 河南大学环境与规划学院, 开封, 475001; 2 河南大学数学系, 开封 475001)

摘要 对开封市郊区化肥河沿岸及全郊区土壤进行典型采样调查, 研究了化肥厂含砷废水灌溉对土壤中砷含量的影响。结果表明: (1) 不同灌溉方式下砷在土壤中的含量变化规律是重污灌区水浇地和菜地高于污灌混灌区耕地和菜地; (2) 土壤中砷含量沿化肥河以排污口为界向下游逐渐增加, 垂直于河流流向因距河远近、不同土地利用方式也表现出明显的规律性变化特征。

关键词 砷含量, 污水, 灌溉, 土壤

中图分类号 F962

污水灌溉是我国近郊农业用水的主要方式。随着环境保护思想的深入, 这种方式已经逐渐减少, 但在缺水季节, 污水灌溉仍然是解决燃眉之急的途径。然而, 长期的污灌可能已形成污灌区土壤的局部重(类)金属污染。为了解土壤污灌诱发的重金属污染, 我国“七五”期间完成了全国土壤环境背景值调查, 涉及 40 多种元素^[1]; 90 年代后中国科学院等一些学者也对沈阳、北京、西安、太原等大城市局部地区进行了初步研究, 揭示了多数污水中镉、酚等的分布及其随植物生长的富积变化规律^[2-4]; 1995 年国家颁布了土壤环境质量标准 GB15618—1995^[1,5]。同时, 国外的土壤重(类)金属污染研究及其治理的植物提取修复技术、化学工程、生物治理等相继引入我国^[6,7]。对污水砷在土壤中的扩散研究主要集中在部分城市郊区菜地土壤砷分布, 以及土壤砷含量对个别蔬菜品种生长影响的实验研究, 但土壤外砷源没有严格界定, 以城市污水笼统概括; 而对化工废水灌溉中砷在土壤中的分布及其迁移规律则较少研究^[8-10]。本研究中我们选取开封市化肥河为例, 应用地球化学的方法, 试图揭示砷在土壤中的分布与污水灌溉的关系, 初步揭示土壤砷污染的生态变化规律, 提示人们合理地利用污水灌溉, 减轻或控制土壤污染。

1 案例区环境与污染源

开封市地处华北平原中部, 属暖温带大陆季风区, 年降水量 600mm, 年均温度 14℃, 化肥河又名东郊

* 国家自然科学基金项目成果(49771041)

收稿日期: 2001- 01- 19; 收到修改稿日期: 2001- 12- 29

沟,是开封市东郊工业区排污、排涝泻洪及农灌河道,大致由北向南流,全长约 10km,平均流量为 $27.7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$,河宽平均 6m,河床纵比降为 1/4000,在开封市东南方向汇入淮河支流——惠济河。80 年代前在皮屯村西沿护城堤向南经屠夫坟村直接流入惠济河,后因屠夫坟村种菜利用地下水等原因,改由现流路。两侧土地利用方式多种多样,主要有菜地、水浇地、园地等。因此,两侧污水灌溉历史最长时间约有 40 年,但随着井灌和引黄河水灌溉,污灌面积逐渐减少,大部分村庄已经属于污水和清水混灌,即间歇式污灌。

目前,年均接纳工业废水 2233 万吨,其中化肥厂废水 2110 万吨,占总废水量的 94.5%,其它还有炼锌厂、磷肥厂、开封药业公司、开封高压阀门厂等,主要污染源是排泄化肥厂废水。虽然经过初步处理,但排入化肥河的废水仍呈明显的富砷特征,据开封市环保局 2000 年汇总近 3 年皮屯断面监测数据,As 含量达 0.41 mg L^{-1} ,明显超出国家规定的灌溉污水砷含量 0.1 mg L^{-1} [5]。其它成分还有锌(Zn) 0.046 mg L^{-1} 、铅(Pb) 0.046 mg L^{-1} 、镉(Cd) 0.002 mg L^{-1} 、悬浮颗粒(SS)等。

2 样品采集与分析

2.1 样品采集

土壤样品采集于 2000 年雨季开始前的 5 月,按照利用污水灌溉特点及其分布,为反映污水灌溉、污水侧渗对土壤的影响从上游到入河口沿途及向两侧延伸分别布置样点,共采集土壤样品 54 组。同时,为了便于同开封市郊区其他地区土壤中砷含量的比较,又全部对照开封市土壤普查典型代表剖面,采集效区其他地区 62 组土壤样品,以求得调查区域非污灌区土壤(沙壤土)中砷含量作为本区土壤中砷含量之背景值。

2.2 样品的处理与分析

样品采集后先在通风干燥室内风干,然后采用四分法,取样品 40g 研磨,过 60 目筛。样品分析采用 AF610A 原子荧光光谱法分析,是与中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放实验室合作完成的。此法分析测定限可达到砷含量 0.2 mg kg^{-1} [11]。

3 结果与讨论

参照发达国家有关环境中砷的毒性界限标准,英国环境部称之为有毒元素的污染上限 10 mg kg^{-1} ,前苏联、德国则规定为最大允许浓度卫生标准分别为 15 mg kg^{-1} , 20 mg kg^{-1} [1,5],对照我国规定的土壤污染界限和国内其他地区的研究结果[7~10,12],根据分析数据,采用平均值、相关分析、对照比较等方法,讨论开封市土壤砷背景值、砷富积与污灌时间关系。

3.1 不同灌溉方式对土壤砷含量的影响

根据测得的土壤样品中砷含量计算调查区域非污灌区的土壤砷含量的算术平均值 B,作为本次研究的背景值。

$$B = \sum(A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_i) / n \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

式中: A 为样品中砷含量分析值, n 为样品数目

据本次样品分析,开封市土壤总体平均砷含量在 7.71 mg kg^{-1} ,小于国家环保局规定土壤环境质量标准(GB15618-1995)的一级限制值标准[1,5],即保护区域自然生态,维持自然背景的土壤环境质量标准。这说明开封市土壤在没有外部污染源的条件土壤未受污

染。但是长期污灌的土壤已经遭到明显污染,并且超过国家规定的弱碱土壤砷含量指标 20mg kg^{-1} (见表 1)^[4,5]。这些土壤主要分布在下游无井灌的皮屯、吴娘庄、白塔等村,大致沿河的农田。其他沿河分布的村庄由于在 1980 年后陆续采用井水清灌、污水灌溉相结合的模式,土壤表层中砷含量逐渐减少,尚未达到国家规定标准。但与其他国家标准比较,开封市污水灌溉区砷含量已经超过英国标准 10mg kg^{-1} ,局部超出前苏联标准 15mg kg^{-1} ^[1,5]。也远远超过我国长期污染灌溉区沈阳市郊区菜地土壤的砷含量 5.67mg kg^{-1} ^[12]。

表 1 开封市长期污灌土壤类型与砷含量分布特征

Table 1 Arsenic content in soils irrigated with sewage water in Kaifeng

	背景值 (荒地) Background value	污灌区 Sewage Irrigation	河流底泥 (皮屯桥) Bottom sediment	混灌区 (满洲庄菜地) Mixed irrigation	重污灌区 (皮屯菜地)(皮屯水浇地) High rate sewage irrigation
As(mg kg^{-1})	8.24	17.09	133	11.95	24.22 25.81
灌溉年限(a)	0	30~40	40	25s+ 15c	25s+ 15c 40

注: 1) 荒地为污灌区内长期保护的古护城堤表面土

2) “25s+ 15c”表示混灌即近 15 年为清水(井水)灌溉,前 25 年为污水灌溉

根据土壤中的积累规律,土壤中砷含量与污染灌溉时间直接相关(表 2),利用 SPSS for Windows,在假设显著水平为 95% 条件下,二者相关分析关系式及分析结果如下:

$$y = 0.817 2x - 7.3 \quad (2)$$

$$R^2 = 0.952 7, F = 95.214 37, S. E = 1.324 18$$

式中, Y 为土壤含砷量,单位 mg kg^{-1} ; x 为污灌时间,单位为 a; 相关系数 $r = 0.979 4$ 。根据分析结果判定二者显著相关;按贯常的查表法检验, $F > F_{\alpha}(5.05)$ 也说明二者显著相关。

表 2 砷含量与污染灌溉时间的相关分析

Table 2 Soil arsenic content and irrigation time

地点 Sample site	污灌时间(a) Sewage irrigation duration	土壤砷含量 As in soil (mg kg^{-1})
皮屯水浇地	20	9.48
皮屯水浇地	25	11.95
边村南小麦	30	18.69
满洲庄菜地	35	20.15
满洲庄菜地	40	25.81

因此,若依国家现行土壤砷污染界限 20mg kg^{-1} 为准^[1,5],则污水灌溉时间以 30~35 年为宜。否则,砷污染将会加剧,并诱发其他污染,影响蔬菜、粮食、水果品质,威胁居民健康。事实上,近几年,皮屯一带作物减产、局部枯黄、死亡就是最好的说明。然而,采用清水灌溉如井水可以降低表层中砷含量(表 1, 2)。

3.2 砷含量与土地利用方式的关系

用污水量大的菜地,土壤表层砷明显污染,5 厘米以上砷含量在 23mg kg^{-1} 以上,超过国家规定的土壤健康标准($15\sim 20\text{mg kg}^{-1}$)。表层土壤中砷含量与土壤母质关系密切,但在开封化肥河灌溉区内,土壤表层砷含量与使用含砷废水灌溉时间、用水量、用水方式密切相关。由于不同利用方式对灌溉用水的用量差异,砷在土壤中的滞留量明显不同。砷含量基本规律是:菜地 > 水浇地 > 园地。常年使用污水灌溉的菜地砷含量一般在 $23\sim 26\text{mg kg}^{-1}$,水浇地 $13\sim 19\text{mg kg}^{-1}$,园地 $9\sim 14\text{mg kg}^{-1}$ 。

清水即地下水(井水)灌溉减轻了表层污染,改变了砷在土壤剖面中的垂直分布。在土壤的垂直剖面中,砷含量的纵向分布特征明显(图 1)。常年污灌土壤,表层已经污染,但中下层砷含量自上而下逐渐降低;用清水灌溉,因清水对表土中的砷有明显的冲洗作用,因此,表土中砷含量下降,土壤砷尚未达到国家规定污染标准,但砷在中层富积明显,下层有减少趋势。

3.3 砷的沿河分布特征突出

化肥河上游源于地下水出露的灌溉水田,加上汛期的引黄灌溉,经常有少量田间余水排入,上游水质较好,但水量太少,对化肥厂污水砷含量稀释作用不明显。所以,化肥河水自排污口到尾段入惠济河口砷含量基本稳定。据沿河各断面监测,化肥厂排污口以远 1000m 以上河段河水砷含量为 0.007mg L^{-1} ,但在排污入河口至上游 500m 壅水区间河水砷含量略有变化;排污入河口下游 500m 附近河水砷含量为 0.040mg L^{-1} ,以下 400m 左右砷含量为 0.038mg L^{-1} ,至入惠济河后砷含量冲淡为 0.007mg L^{-1} (1)。沿岸引水灌溉的农田,也以排污口为界土壤中砷含量表现出明显的沿河变化规律,即自上游到下游砷含量逐渐增加(表 3)。

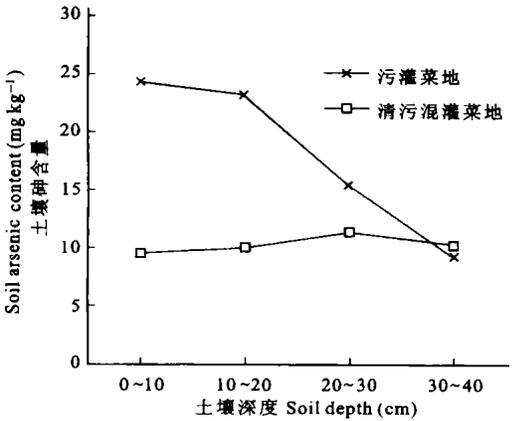


图 1 不同灌溉方式对砷在土壤中的分布的影响

Fig. 1 Impact of different irrigation patterns on arsenic distribution in soil profile

表 3 土壤中砷含量沿河分布特征

Table 3 Distribution feature of arsenic content in surface soil along the Huafei River

采样地点 Sample site	土地利用 Land use	距排污口距离(m) Distance from sewage entry	土壤中 As 含量 Arsenic content in soil (mg kg^{-1})
鲁屯东	菜地	- 500	11.45
鲁屯东	菜地	- 200	11.64
郭屯东	菜地	+ 150	12.69
边村北	水浇地	+ 250	13.10
边村南	水浇地	+ 500	18.69
皮屯南	菜地	+ 1000	24.22

注:“-”表示在排污口上游 “+”表示在排污口下游

此外,调查发现随着距河岸的距离变化,接受污水影响方式、数量不同,土壤中砷含量随距离远近成正相关的变化规律。以常年灌溉区为例,靠河近岸地块土壤表层主要受清淤污泥及常年灌溉影响,0~50cm 土壤表层砷含量与底泥含量接近达 120mg kg^{-1} ,超过国

(1) 据开封市环保局连续检测结果分析

家规定标准 7 倍多, 已属严重污染; 但向下渐减, 该类土壤面积极少, 不足 1hm^2 , 多为边角开荒小片地。距河 100~ 200m 范围内, 水浇地、菜地、园地等表层土壤砷含量一般在 20mg kg^{-1} 以上, 均高于国家规定标准^[1, 5]。300m 以外污水灌溉减少, 土壤砷含量降低为 15mg kg^{-1} 以下, 并符合我国安全标准^[1, 5]。

参 考 文 献

1. 孟凡乔, 史雅娟, 吴文良. 我国无污染农产品重(类)金属元素土壤环境标准的制定与研究进展. 农业环境保护, 2000, 19(6): 356~ 359
2. 周启星著. 复合污染生态学. 北京: 中国环境科学出版社, 1995, 52~ 62
3. 李森照, 罗金发, 孟维奇等编著. 中国污水灌溉与环境质量控制. 北京: 气象出版社, 1995 7~ 49
4. 陆雍森编著. 环境评价. 上海: 同济大学出版社, 1999. 666
5. 孙锦龄. 砷的环境卫生标准. 环境保护, 1994, (4): 45~ 46
6. 蒋先军, 骆永明, 赵其国. 土壤重金属污染的植物提取修复技术及其应用前景. 农业环境保护, 2000, 19(3): 179~ 183
7. 吴燕玉, 王新, 马越强等. 土壤砷复合污染及其防治. 农业环境保护, 1994, 13(3): 109~ 114
8. 庞金华. 上海郊县土壤和农作物中重金属元素的污染评价. 植物资源与环境, 1994, 3(1): 20~ 26
9. 张红, 郭翠花. 太原市土壤—植物系统中 As 行为研究. 农业环境保护, 2000, 19(3): 169~ 170
10. 李道林, 何方, 马成泽等. 砷对土壤生物学活性及蔬菜毒性的影响. 农业环境保护, 2000, 19(3): 148~ 151
11. 张锦茂, 范凡, 郭小伟等. 双道氢化物原子荧光法同时测定地球化学样品中的微量砷和锑. 物探与化探, 1984, 8(3): 150~ 161
12. 付玉化, 李艳金. 沈阳市郊区蔬菜污染调查. 农业环境保护, 1999, 18(1): 36~ 37

IMPACT OF CHEMICAL SEWAGE IRRIGATION ON ARSENIC CONTENT IN SOILS: A CASE STUDY ON HUAFEI RIVER, KAIFENG

Qin Ming zhou¹ Cheng Jir huan² Dong Qing-chao¹ Zheng Ming guo¹
Hu Weiwei¹ Zhao Feng¹ Yuan Shun quan¹

(1 College of Environment and Planning, Henan University, Kaifeng 475001; 2 Department of Mathematics, Henan University, Kaifeng 475001)

Summary

Impact of irrigation with arsenic-containing sewage from chemical fertilizer factory on soil arsenic content was evaluated based on sampling of representative soils along Huafei River and in the suburbs of Kaifeng city. The results showed that soil arsenic content varied among different irrigation patterns with higher soil arsenic content in high-rate sewage irrigation area than in sewage irrigation and mixed irrigation areas. Soil arsenic content steadily increased along Huafei River from drainage outlet downstream and showed a clear regularity as a function of the distance perpendicular to the direction of main stream and soil utilization patterns. The safe sewage irrigation duration obtained by correlation analysis was 30~ 35 years. Irrigation with clear water was an effective way to lower soil arsenic content.

Key words Arsenic content, Sewage irrigation, Soil