

大沽排污河污灌区土壤重金属富集特征和来源分析

吴光红^{1,2}, 苏睿先², 李万庆³, 郑洪起³

(1. 天津师范大学天津市水资源与水环境重点实验室, 天津 300387; 2. 天津师范大学城市与环境科学学院, 天津 300387; 3. 天津市环境保护局, 天津 300191)

摘要:测定了天津大沽排污河污灌区耕作层(0~25 cm)和底层(25~50 cm)土壤中重金属、As、Fe 及 TN、TP 和有机质等的含量, 采用污染指数、相对富集系数和聚类分析等方法研究了重金属的富集特征和可能来源。结果表明, Hg、Cd、Pb 和 Zn 达到土壤环境质量二级标准, As、Ni 和 Cr 达到一级标准。耕作层 Hg 的含量为 0.323 mg/kg, 污染指数(CF)和相对富集系数(REF)分别为 10.8 和 7.2, 属于严重污染和重度富集, Cd 的含量为 0.341 mg/kg, CF 和 REF 分别为 3.8 和 4.5, 属于重度污染和中度富集, Pb、Zn 和 As 的含量分别为 44.7、108.29 和 11.2 mg/kg, CF 和 REF 均小于 3, 呈现中度污染和低度富集, Ni 和 Cr 的含量分别为 29.86 和 66.6 mg/kg, 基本没有富集。Hg、Pb 和 Zn 在耕作层土壤中富集较严重, As 在底层土壤富集较严重, Cd、Ni 和 Cr 在两层的含量接近。与 1985 年的调查结果相比, Cd 和 As 的含量有所增加, Hg、Pb 和 Zn 的含量有所下降, Cr 和 Ni 的含量略低于土壤环境背景值。通过聚类分析并结合大沽排污河污染源调查, 表明 Hg 除受污水灌溉的影响外, 燃煤释放的 Hg 可能是重要来源之一, 也是 As 含量增加的主要原因, Cd、Pb 和 Zn 可能来自污水灌溉和大气沉降, 以污水灌溉的贡献为主, Ni 和 Cr 以自然来源为主。

关键词: 重金属; 土壤; 污灌区; 来源; 相对富集系数; 聚类分析

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1693-06

Source and Enrichment of Heavy Metals in Sewage-irrigated Area Soil of Dagu Sewage Discharge Channel

WU Guang-hong^{1,2}, SU Rui-xian², LI Wan-qing³, ZHENG Hong-qi³

(1. Tianjin Key Laboratory of Water Environment and Water Resource, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; 2. College of Urban and Environmental Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; 3. Tianjin Environmental Protection Bureau, Tianjin 300191, China)

Abstract: Concentrations of metals, total nitrogen, total phosphorus and organic matter were determined in topsoil (0-25 cm) and subsoil (25-50 cm) samples collected from 16 selected blocks in the sewage-irrigated area of Dagu Sewage Discharge Channel in Tianjin, China. Contamination factors (CF), relative enrichment factors (REF) and cluster analysis (CA) were taken to analyze the source and enrichment of heavy metals. The results show that the concentrations of Hg, Cd, Pb and Zn are above the 1st limit value of Environmental Quality Standard for Soils (China), while those of As, Ni and Cr are below the 1st limit value of the standard. The concentrations of Hg, Cd, Pb, Zn, As, Ni and Cr in topsoil are 0.323, 0.341, 44.7, 108.29, 11.2, 29.86 and 66.6 mg/kg, respectively. CF and REF of Hg in topsoil are 10.8 and 7.2, respectively, which indicates very high contamination and moderately severe enrichment. Both factors of Cd are 3.8 and 4.5, and indicate considerable contamination and moderate enrichment. Those of Pb, Zn and As are all less than three, which indicates moderate contamination and minor enrichment. As for Ni and Cr, their contamination is low and no enrichment occurs. REF for Hg, Pb and Zn in topsoil is relatively higher than that in subsoil while As in subsoil is higher. When compared with data measured in 1985, the concentrations of Cd and As increase while those of Hg, Pb and Zn decrease. Furthermore, measures, including CA and in situ investigation, are taken to identify the main sources of heavy metal contamination, and it shows that Hg and As contamination result from anthropogenic effect as well as deposition of coal combustion. Cd, Zn and Pb contamination are mainly from sewage irrigation, and atmosphere deposition also makes certain contribution. Ni and Cr contamination are attributed to natural sources.

Key words: heavy metals; soil; sewage-irrigated area; source; relative enrichment factors; cluster analysis

重金属在环境中具有不可降解和生物累积的特性, 并且能够通过食物链富集对食品安全构成严重威胁, 直接危害人体健康^[1-3]。因此重金属的迁移、转化和富集一直是环境科学研究的热点领域^[4-6]。污灌区作为一个复杂的区域污染环境系统^[7], 问题涉及污水灌溉以及当地的气候、土壤、农业和工业化水平等, 目前有关污灌区的研究主要集中在土壤的 PAHs^[8]、苯并(a)芘^[9]和重金属的含量、分布^[10]及其

通过食物链引起的人体健康风险评价^[2]等, 而有关污灌区土壤中重金属的富集特征、来源分析以及变化趋势的研究鲜见报道。本研究在大沽排污河污灌区

收稿日期: 2007-06-01; 修订日期: 2007-08-09

基金项目: 天津市科技发展计划项目(06YFSZSF05100); 天津师范大学青年基金项目(RL039); 天津师范大学滨海新区研究项目(52LE27)

作者简介: 吴光红(1971~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水资源与水环境保护, E-mail: wuguanghong@hotmail.com

共布设了 16 个采样网格,同时采集耕作层(0~25 cm)和底层(25~50 cm)土壤样品测定重金属 Hg、Cd、Pb、Cr、Ni 及 As、Fe、TN、TP 和有机质(OM)等含量,采用污染指数、相对富集系数和聚类分析等方法,探讨了重金属的富集水平和污染变化特点,并分析其可能来源,以期为科学指导该地区污水农业利用及土壤污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域

大沽排污河位于海河南部,长期作为天津市城市污水和工业废水的排水通道,是一条重要的城市排污河道,排污河水及沉积物中重金属污染对灌区具有潜在的污染危害^[11],沉积物中的重金属含量明显高于天津市其它河流,Hg、Cd、Zn 和 Pb 的富集最

为严重^[12],其污灌范围包括西青、津南 16 个乡镇和 4 个国营农场,历史长达 32 a,污灌作物主要是水稻和蔬菜。

1.2 样品采集与分析

土壤样品的采集时间为 2005-10,共设置 16 个采样网格(图 1),每 100 m×100 m 为 1 个网格,每个网格分 5 点取样.使用自制采样器采集耕作层(0~25 cm)和底层(25~50 cm)土壤混合样品各 1 个,装入聚乙烯袋,带回实验室.样品在常温下自然风干后,用玛瑙研钵研磨后过 100 目筛,备用.Cd、Zn、Ni、Pb、Cr 和 Fe 元素含量的测定采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, profile, LEEMAN LABS, INC, USA),As 和 Hg 用原子荧光分析仪进行测定,Ca 和 Mg 用离子色谱仪进行测定,而样品中 OM、TN、TP 和 pH 的分析方法见文献[13].

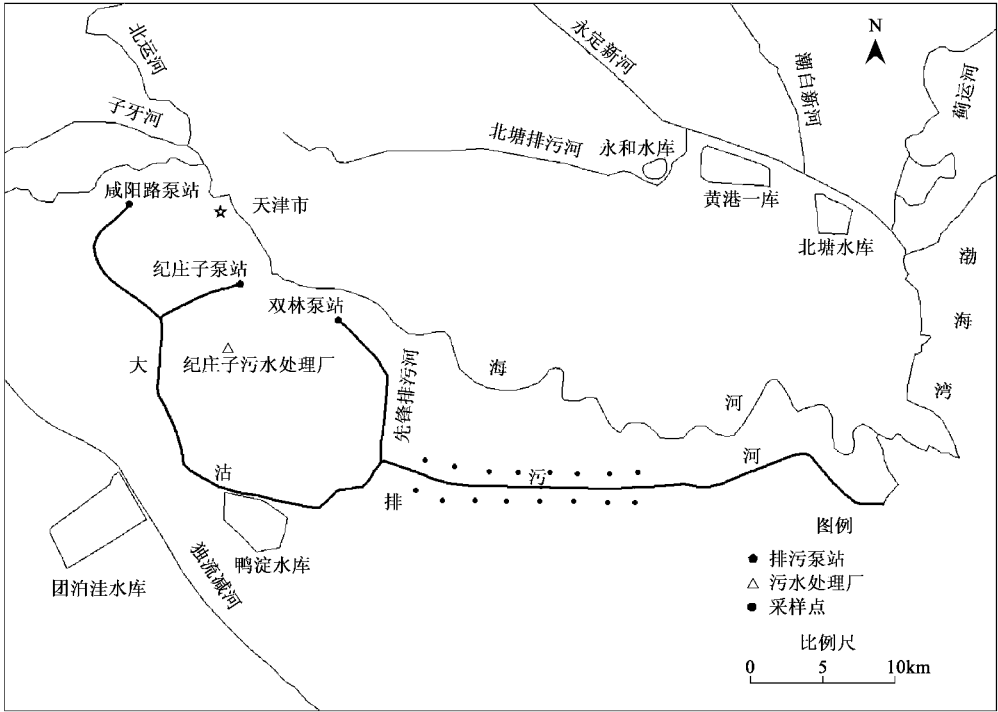


图 1 研究区域地理位置及采样点示意

Fig.1 Location of sites for this study and sampling stations

1.3 数据分析

数据的统计分析(均值和标准差计算及聚类分析等)由 SPSS 软件完成.土壤环境质量评价采用监测值与相应标准值直接对比的方法,执行《土壤环境质量标准》二级标准限值(见表 1).污染指数(contamination factor, CF)的计算公式^[14,15]: $CF = c_i / c_i^0$; 相对富集系数(relative enrichment factors,

REF)的计算公式^[16,17]: $REF = [c_i / c_{Fe}] / [c_i^0 / c_{Fe}^0]$,式中,CF 为被测重金属的污染指数,CF 值相对应的污染程度见表 2; c_i 为土壤中被测重金属的含量; c_i^0 为被测重金属的土壤环境背景值(见表 1); c_{Fe} 为土壤中 Fe 的含量; c_{Fe}^0 为 Fe 的土壤环境背景值; REF 为被测重金属的相对富集系数,REF 值相对应的富集水平见表 3.

表 1 土壤环境质量和环境背景值/mg•kg⁻¹

Table 1 Environmental quality standard for soils and background concentrations/mg•kg⁻¹

项目	Hg	As	Ni	Cd	Zn	Pb	Cr	Fe/%	
《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995) ^[18]	一级标准限值(自然背景) ¹⁾	0.15	15	40	0.2	100	35	90	—
	二级标准限值(pH>7.5) ²⁾	1	25 ³⁾	60	0.6	300	350	250 ³⁾	—
大沽排污河污灌区土壤环境背景值 ^[19]	环境背景值	0.030	10.84	32.39 ⁴⁾	0.093	79.37	21.88	82.65 ⁴⁾	3.49 ⁴⁾

1)为保护区域自然生态,维持自然背景的土壤环境质量的限制值; 2)为保障农业生产,维护人体健康的土壤限制值; 3)旱地标准值; 4)天津市土壤环境背景值

表 2 不同 CF 所对应的污染程度^[20]

Table 2 Contamination of heavy metals with different CF value

序号	CF	污染程度
1	CF<1	低度污染
2	1≤CF<3	中度污染
3	3≤CF<6	重度污染
4	CF≥6	严重污染

表 3 不同 REF 所对应的富集水平^[21]

Table 3 Enrichment of heavy metals with different REF valve

序号	REF	富集水平
1	REF<1	没有富集
2	1≤REF<3	低度富集
3	3≤REF<5	中度富集
4	5≤REF<10	重度富集
5	10≤REF<25	严重富集
6	25≤REF<50	特重富集
7	REF≥50	极重富集

2 结果与讨论

2.1 污染特征

大沽排污河灌区土壤重金属含量的统计结果见表 4,同时为了分析污灌区土壤重金属的污染特点和变化趋势,将其与《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)、土壤环境背景值及 1985 年大沽排污河灌区的重金属调查结果^[19]进行比较.从表 3 可以看出:①Hg 的含量达到二级标准,耕作层的含量是一级标准限值的 2 倍,与 1985 年的调查结果相比有一定的下降,但仍远高于天津市土壤环境背景值,耕作层和底层土壤中 CF 分别为 10.8 和 8.1,呈现严重污染.进入土壤的 Hg 由于有机质络合等作用,导致表层土壤中 Hg 含量较高^[22],但大沽排污河灌区底层土壤 Hg 含量也比较高,主要是由于污灌区土壤以砂土、氯化物盐化土为主,OM 含量较低,土壤溶液中含有大量的 Cl⁻,Hg 生成 HgCl₂⁻,向底层迁移^[23]; ②Cd 达到二级标准,耕作层的含量是一级标准限值

的 1.7 倍,与 1985 年调查值相比增加了 19%.两层土壤中 Cd 的含量非常接近,CF 均为 3.8,呈现重度污染.Kaasalainen 等^[24-26]在对土壤中重金属的迁移规律研究中发现,在砂质土壤中 Cd 比 Cu、Ni、Pb、Zn 和 Cr 的迁移能力强,容易进入底层土壤中.这是造成大沽排污河污灌区耕作层和底层土壤中 Cd 含量非常接近的主要原因;③Pb 达到二级标准,耕作层的含量是一级标准的 1.3 倍,与 1985 年调查值相比有所下降,耕作层和底层土壤中 CF 分别为 2.0 和 1.6,呈现中度污染,这可能与禁用含 Pb 汽油,大气沉降来源的减少有关,同时与其它重金属相比,Pb 在碱性的条件下易于流失^[27];④Zn 达到二级标准,底层的含量已接近一级标准,与 1985 年调查值相比下降了 41%,耕作层和底层土壤中 CF 分别为 1.4 和 1.2,呈现中度污染,主要与大沽排污河汇水区內乡镇企业搬迁以及电镀行业废水治理力度加大有关;⑤两层的 As 含量均达到一级标准,但耕作层的含量与 1985 年调查结果相比增加 37%,其 CF 分别为 1.0 和 1.5,呈现中度污染,底层 As 含量大于耕作层.研究者^[23,28]对土壤中砷的吸附与 pH 值的关系进行了研究,认为土壤 pH 值升高时,土壤中砷的吸附减少,溶解度增大.郭华明等^[29]的研究认为碱性条件有利于砷的解吸,As 易向下迁移富集于地下水.大沽排污河灌区的土壤属于碱性(pH>8),耕作层 As 向下迁移,造成底层土壤中 As 含量高于耕作层,Huang 等^[30]在江苏扬州农田土壤 As 含量分布的研究中也得到相似的结论;⑥Ni 和 Cr 均达到一级标准,其含量均小于土壤环境背景值,且耕作层和底层土壤中 Cr 和 Ni 的含量非常接近,说明还未受到 Cr 和 Ni 的污染,这与 1985 年的调查结果^[19]非常吻合.大沽排污河灌区耕作层 Hg、Cd、Pb 和 Zn 及底层 Hg、Cd 和 Pb 达到二级标准,其它达到了一级标准,Hg 和 Cd 的污染比较突出,As 含量有所增加,污染程度从大到小依次为: Hg>Cd>Pb>Zn>As>Ni>Cr,与大沽排污河沉积物中重金属污染程度排序相似^[12].

表 4 大沽排污河灌区土壤重金属含量统计结果¹⁾

项目	耕作层							底层				
	均值	标准差	达标等级	CF	REF	1985 年 调查值	变化趋势 /%	均值	标准差	达标等级	CF	REF
Hg	0.323	0.06	二级	10.8	7.2	0.482	- 33	0.242	0.02	二级	8.1	5.6
As	11.2	1.01	一级	1.0	1.4	8.15	37	14.1	2.09	一级	1.5	1.8
Cd	0.341	0.02	二级	3.8	4.5	0.286	19	0.337	0.02	二级	3.8	4.5
Zn	108.29	18.4	二级	1.4	1.7	183.07	- 41	97.36	19.3	一级	1.2	1.5
Pb	44.7	3.34	二级	2.0	2.6	56.8	- 21	35.2	3.49	二级	1.6	2.1
Ni	29.86	1.60	一级	0.9	1.0	—	—	29.79	1.54	一级	0.9	1.1
Cr	66.6	4.73	一级	0.8	0.9	—	—	63.7	3.01	一级	0.8	0.9
Fe	3.01	0.14	—	—	—	—	—	2.89	0.10	—	—	—
TP	631	48.02	—	—	—	—	—	538	29.23	—	—	—
TN	445	176.54	—	—	—	—	—	134	56.53	—	—	—
OM	1.09	0.22	—	—	—	—	—	1.06	0.14	—	—	—
Ca	4.31	0.34	—	—	—	—	—	4.82	0.37	—	—	—
Mg	1.56	0.13	—	—	—	—	—	1.68	0.12	—	—	—
pH	8.32	0.24	—	—	—	—	—	8.55	0.28	—	—	—

1)Hg、Cd、Pb、Zn、As、Cr、Mn、TP 和 TN 均值和调查值的单位为mg•kg⁻¹，Fe、OM、Ca 和 Mg 调查值的单位为%，其它为无量纲

2.2 富集水平

分析土壤中重金属污染必须充分考虑其环境地球化学性质，REF 已广泛被应用于评价土壤、沉积物和大气颗粒物中重金属的富集水平，识别重金属的自然来源还是人为活动的影响^[16, 17, 31]，土壤中 Fe 和 Mn 的质量分数较高，一般认为它们不属于污染元素，可选择 Fe 作为参比元素分析污灌区土壤重金属的富集特征(见表 3)。从表 3 可以看出：①耕作层和底层 Hg 的 REF 分别达到了 7.2 和 5.6，属于重度富集，表明污灌区土壤中 Hg 的富集相当严重，Wang 等^[2]对天津公众通过蔬菜和鱼中重金属的摄入量引起的健康风险进行了评价，认为天津土壤 Hg 污染严重，是主要的环境风险因子，与本研究的结论相一致；②耕作层和底层 Cd 的 REF 均为 4.5，属于中度富集，在天津东郊赵沽里泵站、咸阳路泵站和程林庄泵站附近，有乡镇企业排放 Cd 进入大沽排污河^[19]，是造成污灌区 Cd 富集的重要原因之一；③耕作层和底层 Pb 的 REF 均达到 2.6，呈现低度富集，Pb 除了受大沽排污河工业废水的影响，可能与燃煤废气的

Pb 沉降等有关；④耕作层和底层 As 的 REF 分别为 1.4 和 1.8，底层土壤 As 富集较重，Zn 的 REF 分别为 1.7 和 1.5，Ni 的 REF 均 < 1.1，均呈现低度富集。Cr 的 REF 均 < 1，还未出现富集。

2.3 与北京通州污灌区比较

北京通州污灌区位于北京市东南郊，由于水资源缺乏，污水灌溉也十分普遍，灌区内农田主要用通惠河和凉水河的水经通惠北干渠、东南郊干渠等河道进行灌溉，污灌历史长达 40a^[10]。为了更好分析大沽河灌区土壤重金属污染的特点，将本研究的结果与 Liu 等^[10]在通州污灌区的研究结果进行比较(见表 5)。从表 5 可看出，所调查的 4 种重金属元素(Cd、Cr、Zn 和 Pb)在 2 个污灌区中的含量相当，均达到土壤环境质量标准中的二级标准限值。大沽排污河污灌区土壤中 Cd、Zn 和 Pb 含量较高，Cd 和 Pb 的 CF 值也较高，而通州污染灌区土壤中 Cr 含量及其 CF 值较高。北京通州与天津大沽排污河 2 个污灌区土壤中重金属含量普遍高于当地的土壤环境背景值，污灌区污水灌溉已使土壤受到一定程度的污染。

表 5 大沽排污河污灌区与北京通州污灌区土壤重金属含量比较

地点	Cd		Cr		Zn		Pb	
	含量/mg•kg ⁻¹	CF	含量/mg•kg ⁻¹	CF	含量/mg. kg ⁻¹	CF	含量/mg•kg ⁻¹	CF
北京通州污灌区 ^[10]	0.180	2.6	75.74	1.5	81.10	1.7	18.48	1.6
天津大沽排污河污灌区	0.341	3.8	66.6	0.8	108.29	1.4	44.7	2.0

3 来源分析

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^[24,32],聚类分析是对土壤重金属来源进行分类的重要方法之一^[1,32].大沽排污河灌区耕作层土壤中 10 个金属元素的聚类分析结果见图 2,由分群可看出,距离在 10~15 的水平上 10 个元素分为 4 类: Cd、Pb 和 Zn 以及 Cr、Ni 和 As 分为第 1 类; Hg 单独分为第 2 类; Ca 和 Mg 分为第 3 类; Fe 单独分为第 4 类. 同时还可看出在第 1 类里, Cd、Pb 和 Zn 及 Ni、Cr 和 As 的关系更为密切. ① Cd、Pb 和 Zn 的平均含量均超过土壤环境质量标准(GB 15618-1995)中一级标准限值,富集水平较高,土壤中 Cd、Zn 和 Pb 污染来自人类活动,除了受污水灌溉的影响,燃煤也可能是其另一来源^[33,34].天津市一次能源以煤炭为主,2000 年仅 5 大电厂燃煤量就达到 812.74 万 t, Cd、Zn 和 Pb 均属于挥发性金属元素,容易通过大气迁移后沉降^[17,35]; ② Ni、Cr 和 As 的平均含量均达到一级标准限值,富集水平较低,反应其主要受环境背景值的影响,以自然来源为主.同时 Ni 和 Cr 属于亲水元素,通过河水搬运进行迁移^[17];也可能是含量较低的另一原因. As 与 Ni 和 Cr 有所不同,底层土壤的 As 含量大于耕作层的含量,且与 1985 年调查值相比有所增加,根据大沽排污河汇水区污染源调查,As 污染已得到有效控制,因此煤粉燃烧造成大气 As 沉降可能是重要的来源^[36],燃煤 As 主要以飞灰形式排放,占到原煤 As 总量 84.6%,并且随着粒度的降低而升高.根据文献^[36,37]提供的方法估算,仅电力行业就向大气排放 1.92 t/a 的 As; ③ Hg 的平均含量是一级标准限值的 2 倍,与其它元素有较大的差别,除了受污水灌溉的影响外,燃煤造成的大气 Hg 沉降可能是其重要的来源^[38],大沽排污河汇区内 Hg 的排放量逐年减少,

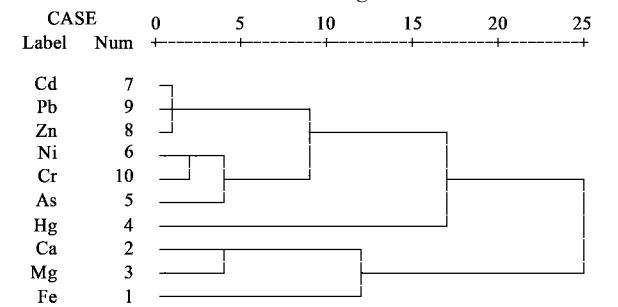


图2 耕作层土壤金属元素的聚类分析结果

Fig.2 Results of hierarchical cluster analysis for metals concentrations in topsoil

污水灌溉对土壤中的 Hg 累积受到限制.天津市是我国传统工业基地,存在火力发电、钢铁冶炼、水泥制造、垃圾焚烧及冬季采暖锅炉等大气 Hg 排放源,约 4.4 t/a 的 Hg 向大气放排^[39]; ④ Fe 的质量分数较高,不属于土壤污染元素.成土母质是土壤形成的物质基础,大沽排污河灌区的成土母质是河流冲积物, Fe 和 Ca、Mg 反映了土壤形成的成土母质的影响^[1].

4 结论

- (1)大沽排污河污灌区土壤 Hg、Cd、Zn 和 Pb 达到土壤环境质量二级标准, Cr、Ni 和 As 达到一级标准,与 1985 年调查结果相比, Hg、Pb 和 Zn 的含量有所下降,但仍高于土壤环境背景值,耕作层土壤中 Hg、Pb 和 Zn 的 CF 分别达到 10.8、2.0 和 1.4, Cd 和 As 的含量有所增加, CF 分别达到 3.8 和 1.0, Ni 和 Cr 的含量有所下降,略低于土壤环境背景值.污染程度大小排序为: Hg > Cd > Pb > Zn > As > Ni > Cr, 与大沽排污河沉积物污染程度大小排序相似.
- (2)大沽排污河灌区重金属的富集水平存在明显差别,耕作层和底层土壤中 Hg 的 REF 达到 7.2 和 5.6,属于重度富集. Cd 的 REF 均为 4.5,出现中度富集. Pb 的 REF 分别达到 2.6 和 2.1, Zn 的 REF 分别为 1.7 和 1.5, As 的 REF 分别为 1.4 和 1.8,均属于低度富集, Ni 的 REF 分别为 1.0 和 1.1, Cr 的 REF 均小于 1,基本没有富集. As 与 Hg、Cd 和 Zn 等重金属元素不同,表现在 25~50cm 的底层土壤中含量增高现象.
- (3)聚类分析显示,污灌区土壤重金属的来源存在差异, Cd、Zn 和 Pb 可能主要来源于污水灌溉,大气沉降也有一定的影响. Hg 除受污水灌溉的影响外,燃煤造成的大气沉降是重要来源之一,也是污灌区土壤中 As 含量增加的主要原因. Ni 和 Cr 以自然来源为主.
- 参考文献:
- [1] Li X D, Lee S L, Wong S C, *et al.* The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **129**(1): 113-124.
- [2] Wang X L, Satoa T, Xing B S, *et al.* Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **350**(1): 28-37.
- [3] Hogervorst J, Plusquin M, Vangronsveld J, *et al.* House dust as possible route of environmental exposure to cadmium and lead in the adult general population [J]. *Environmental Research*, 2007, **103**(1): 30-37.
- [4] 青长乐. 抑制土壤汞进入陆生食物链[J]. *环境科学学报*,

- 1995, **15**(2): 148-155.
- [5] Rogival D, Scheirs J, Blust R, *et al.* Transfer and accumulation of metals in a soil-diet-wood mouse food chain along a metal pollution gradient [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **145**(2): 516-528.
- [6] Hammerschmidt C R, Fitzgerald W F. Methyl mercury in freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(26): 7764-7770.
- [7] 宋玉芳, 周启星, 宋雪英, 等. 土壤整体质量的生态毒性评价[J]. *环境科学*, 2005, **26**(1): 130-134.
- [8] Wang X L, Tao S, Dawson R W, *et al.* Characterizing and comparing risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Tianjin wastewater-irrigated area [J]. *Environmental Research*, 2002, **90**(3): 201-206.
- [9] 王喜龙, 徐福留, 王学军, 等. 天津污灌区苯并(a)芘的分布和迁移通量模型[J]. *环境科学学报*, 2003, **23**(1): 88-92.
- [10] Liu W H, Zhao J Z, Ouyang Z Y, *et al.* Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China [J]. *Environment International*, 2005, **31**(6): 805-812.
- [11] 梁涛, 曹红英, 吴恒志, 等. 典型城市排污河不同介质中重金属的含量及分布特征[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2005, **13**(S1): 155-164.
- [12] 吴光红, 朱兆洲, 刘二保, 等. 天津城市排污河道沉积物中重金属含量及分布特征[J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 413-420.
- [13] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2002. 71-97.
- [14] Kim K H, Kim S H. Heavy metal pollution of agricultural soils in central regions of Korea [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, **111**(1): 109-122.
- [15] 黄小平, 李向东, 岳维忠, 等. 深圳湾沉积物中重金属污染累积过程[J]. *环境科学*, 2003, **24**(4): 144-149.
- [16] Oliva S R, Espinosa A J F. Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources [J]. *Microchemical Journal*, 2007, **86**(1): 131-139.
- [17] Bilos C, Colombo J C, Skorupka C N, *et al.* Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina [J]. *Environmental Pollution*, 2001, **111**(1): 149-158.
- [18] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S].
- [19] 天津市环境保护局. 天津市环境质量报告书(1986-1990年) [R]. 天津: 天津市环境保护局, 1991. 207-223.
- [20] Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [21] Chen C W, Kao C M, Chen C F, *et al.* Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(8): 1431-1440.
- [22] 李永华, 杨林生, 李海蓉, 等. 湘黔汞矿区土壤汞的化学形态及污染特征[J]. *环境科学*, 2007, **28**(3): 654-658.
- [23] 杨忠芳. 现代环境地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1999. 209.
- [24] Kaasalainen M, Yli-Halla M. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils [J]. *Environmental Pollution*, 2003, **126**(2): 225-233.
- [25] Kashem M A, Singh B R, Kawai S. Mobility and distribution of cadmium, nickel and zinc in contaminated soil profiles from Bangladesh [J]. *Nutrient Cycling in Agro-ecosystems*, 2007, **77**(2): 187-198.
- [26] 阮心玲, 张甘霖, 赵玉国, 等. 基于高密度采样的土壤重金属分布特征及迁移速率[J]. *环境科学*, 2006, **27**(5): 1020-1025.
- [27] Hall J R, Reynolds B, Sparks T, *et al.* The relationship between topsoil and stream sediment heavy metal concentration and acidification [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001, **130**(4): 1067-1072.
- [28] 陈同斌, 刘更另. 土壤中砷的吸附和砷对水稻的毒害效应与pH值的关系[J]. *中国农业科学*, 1993, **26**(1): 63-68.
- [29] 郭华明, 王焰新, 李永敏. 山阴水砷中毒区地下水砷的富集因素分析[J]. *环境科学*, 2003, **24**(4): 60-67.
- [30] Huang S S, Liao Q L, Hua M, *et al.* Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China [J]. *Chemosphere*, 2007, **22**(67): 2148-2155.
- [31] Mil-Homens M, Stevens R L, Cato I, *et al.* Regional geochemical baselines for Portuguese shelf sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **148**(2): 418-427.
- [32] Micó C, Recatalá L, Peris M, *et al.* Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis [J]. *Chemosphere*, 2006, **65**(5): 863-872.
- [33] 林治卿, 裘著革, 杨丹凤, 等. 采暖期大气中不同粒径颗粒物污染及其重金属分布状况[J]. *环境与健康杂志*, 2005, **22**(1): 33-34.
- [34] 雒昆利, 王斗虎, 谭见安, 等. 西安市燃煤中铅的排放量及其环境效应[J]. *环境科学*, 2002, **23**(1): 123-125.
- [35] Yoo J I, Kim K H, Jang H N, *et al.* Emission characteristics of particulate matter and heavy metals from small incinerators and boilers [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(32): 5057-5066.
- [36] 郭欣, 郑楚光, 陈丹. 300MW 煤粉锅炉砷排放特征的实验研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(4): 631-634.
- [37] 王明仕, 郑宝山, 刘晓静, 等. 中国煤砷含量评价[J]. *环境科学*, 2006, **27**(3): 420-423.
- [38] 王应刚, 辛晓云, 郭翠花. 太原市土壤中汞污染及成因研究[J]. *生态学杂志*, 2003, **22**(5): 40-42.
- [39] Streets D G, Hao J M, Wu Y, *et al.* Anthropogenic mercury emissions in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(48): 7789-7806.