

冶炼企业影响的土壤-水稻系统中重金属分布特性及污染评价

李 锐^{1,2}, 宗良纲¹, 丁 园^{1,3}, 王延军¹

(1.南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095; 2.宜兴市农林局, 江苏 宜兴 214206; 3.南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063)

摘 要 以苏南某冶炼厂原址场地附近土壤、水稻为对象,研究了土壤及水稻籽粒中重金属(Cu、Pb、Cd)污染状况及其迁移、累积特征。结果表明,研究区土壤重金属综合污染指数均大于3,污染等级超过5级,属重度污染且各重金属间污染程度呈现Cd>Cu>Pb的特征,水稻籽粒中重金属Pb、Cd超标严重。在迁移、累积方面,表层土壤重金属呈现出由东南向西北方向扩散的趋势,且向下迁移及在水稻籽粒中累积的趋势明显,各重金属在水稻籽粒中富集能力的大小顺序为Cu>Cd>Pb。

关键词 重金属 克里格插值 污染评价 迁移 累积

中图分类号 X171.5 **文献标志码** A **文章编号** 1672-2043(2009)03-0490-06

Pollution Assessment and Distribution Characteristic of Heavy Metals in Rice Paddy Systems Around Metal Smeltery Area

LI Rui^{1,2}, ZONG Liang-gang¹, DING Yuan¹, WANG Yan-jun¹

(1.College of Resources and Environmental Science, Nanjing 210095, China; 2.Yixing Bureau of Agriculture and Forestry, Yixing 214206, China; 3.College of Environment and Chemistry Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract The transportation and accumulation characteristics of heavy metal (Cu, Pb, Cd) in soil and paddy rice grain around Metal Smeltery in south of Jiangsu Province were investigated in this paper. The result showed that the heavy metals synthesis pollution index in research area was greater than 3 and the pollution degree was over 5 levels, characterized by the severest category. Among each heavy metals, degree of pollution was represented as a trend of Cd>Cu>Pb. The exceeding standards of Pb, Cd in paddy rice grain was more serious than those in other samples. On the spatial dynamics of heavy metal transportation in soil of studied area, heavy metal in surface layer diffused from southeast to northwest and transported to under layer. It was obvious that heavy metal tended to accumulate in paddy rice grain, with an accumulative capability of Cu>Cd>Pb. Therefore, the pollution of heavy metal in soil could eventually threat food safety seriously.

Keywords heavy metal; kriging; assessment; migration; accumulation

重金属是最常见的土壤污染物之一。重金属进入土壤后,不仅影响土壤的理化性质和土壤微生物的活性及分布,而且还影响作物品质并通过食物链威胁动物和人体的健康^[1-4]。水稻是人们日常生活中不可缺少的主要食品来源之一,有可能成为重金属进入人体的

重要途径之一。20世纪90年代以来,由于工业化和城市化所导致的土壤重金属污染问题越来越受到科学家的关注^[5-9]。在我国苏南一些地区,一些冶炼企业生产历史较长,排放的“三废”中重金属污染物浓度较高且种类繁多。因此,有必要针对该类企业周围土壤-水稻系统的重金属的迁移、累积规律进行深入研究。本文以长期受冶炼厂排放重金属污染的典型区域内的土壤-水稻为对象,通过克里格插值、相关分析及富集系数来分析其空间分布特点及可能存在的风险,以期对污染土壤的修复与安全利用提供科学依据。

收稿日期 2008-05-13

基金项目 江苏省自然科学基金重点项目(BK2006711-1) 江苏省社会发展项目(BS2003029)

作者简介 李 锐(1983—),男,硕士研究生。E-mail lirui_33@163.com

通讯作者 宗良纲 E-mail zonglg@njau.edu.cn

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区(整个项目研究区的核心区域)位于苏南某市,总面积约 2.5 km²,其中水面面积约 0.8 km²,水稻田面积约 1.7 km²,常年主导风向为东南风,该地区土地利用形式多样,104 国道由东向西横穿。冶炼厂位于研究区东部,建于 20 世纪 80 年代初,出于当地环境管理需要已于 2002 年搬迁。在冶炼厂生产期间,大量含重金属的粉尘对附近的水稻田造成了一定的污染。本课题组 2003 年对该研究区农田土壤环境质量的初步调查表明,该区域主要存在不同程度的 Cu、Pb 和 Cd 污染。

1.2 采样方法

土样采集于 2006 年 10 月,样点采用网格布点法,间距控制在 300~400 m,并根据障碍物情况进行适当的调整,在冶炼厂旧址周围进行了加密,考虑到在冶炼厂的影响下其重金属的空间变异比较大,所以离冶炼厂越近采样的密度越大(图 1)。实际采样时用 GPS 精确定位,取样深度为 40 cm(其中表层土壤样品为 0~20 cm,深层土壤样品 20~40 cm),每个采样点在直径 5 m 的范围内采集 5 个分样,混匀后采用四分

法保留 1 kg 样品。研究区共采集 40 个稻田土壤样(对应采集了水稻籽粒样品)。

1.3 样品分析

野外采集回来的土样按测定项目的需要先进行风干,然后研磨、过筛。测定项目包括土壤重金属全量(Total)称取 0.5 g 过 100 目筛的土壤样品,用体积比为 1:15:2 的 HNO₃(优级纯)+HF(优级纯)+HClO₄(优级纯)消解后定容待测;水稻籽粒中重金属含量(Rice)称取 0.5 g 糙米,采用王水+HClO₄(优级纯)的方法在电热板上消煮后,定容待测;土壤重金属有效态含量(Available)称取 10 g 过 20 目筛的土壤样品,加入 50 mL 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸浸提,在 180 r·min⁻¹ 下振荡 1.5 h,静置后定容待测。待测液中的 Cd、Cu、Pb 含量用原子吸收分析仪(Varian 220 Spectr AA)测定。用国家地球化学标准参考样土壤 GSS-1, GSS-6, 国际土壤标准样(SRM2586)内插法进行分析质量控制,分析样品重复数为 10%~15%。

1.4 数据处理

数据统计分析采用 SPSS 13.0 软件和 ArcGIS 8.3 软件中的 Explore Data 功能。克里格插值分析使用 ArcGIS 中的 Geostatistical Analyst^[10]。

2 结果与分析

2.1 典型区域土壤-水稻系统重金属污染评价

研究区土壤 Cu、Pb、Cd 3 种重金属的基本统计结果如表 1 所示。根据《中国土壤元素背景值》(中国环境监测总站主编),江苏省土壤中 Cu、Pb、Cd 元素的背景值分别为 22.3、26.2、0.126 mg·kg⁻¹。研究区表层土壤(0~20 cm)重金属含量的平均值远远超出江苏地区的土壤环境背景值,其中 Cu 含量的平均值为其背景值的 3.88 倍, Pb 为 6.28 倍, Cd 为 125.95 倍。对照我国土壤环境质量标准(GB15618—1995)的二级标准分析得出,研究区表层土壤样品重金属 Cu、Pb、Cd 的超标率(超出污染临界值的样点占总样点的百分比)分别为 55%、15%、100%,说明研究区的土壤 Cd 污染严重, Cu、Pb 呈局部污染。从各重金属的单项污染指数来看,研究区土壤中 3 种重金属的污染程度为 Cd>Cu>Pb^[11-12]。内梅罗综合污染指数法(P_N)计算结果表明,研究区域内土壤重金属综合污染指数最小值为 3.61,最大值为 194.08,平均值为 37.13,综合污染指数均大于 3,污染等级超过 5 级,属重度污染,这说明研究区及周围土壤重金属污染极为严重。

研究区水稻籽粒中 Cu、Pb、Cd 3 种重金属的基本

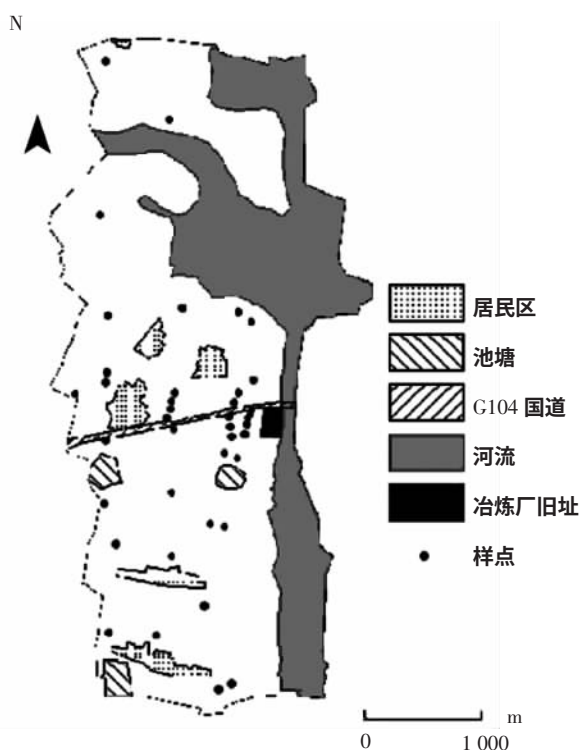


图 1 研究区采样点分布示意图

Figure 1 Sampling sites and land use pattern in the study area

表 1 典型污染区域土壤、水稻籽粒重金属 Cu、Pb、Cd 浓度和污染指数

Table 1 The heavy metal (Cu, Pb, Cd) concentrations in soil, rice grain and pollution index in typical polluted area

项目	样点数	平均值	含量范围	标准值	PI 均值	Pz 均值	Pz 范围					
表层土壤 (0~20 cm) 重金属全量	Cu/mg·kg ⁻¹	40	86.53	32.74~219.38	pH<6.5	50	0.71					
					6.5<pH<7.5	100						
					pH>7.5	100						
	Pb/mg·kg ⁻¹	40	164.43	33.03~674.5	pH<6.5	250						
					6.5<pH<7.5	300						
					pH>7.5	350						
Cd/mg·kg ⁻¹	40	15.87	1.44~78.03	pH<6.5	0.3	51.99						
				6.5<pH<7.5	0.3							
				pH>7.5	0.6							
水稻籽粒 重金属含量	Cu/mg·kg ⁻¹	40	3.30	0.42~25.55	10		0.2					
					Pb/mg·kg ⁻¹				40	3.24	0.04~18.25	0.2
					Cd/mg·kg ⁻¹				40	0.64	0.01~3.5	0.2

注: 单因子污染指数 $PI=Ci/Si$ 综合污染指数 $Pz=[(Ci/Si)^2_{\max}+(Ci/Si)^2_{\text{ave}}/2]^{1/2}$ 其中, Ci 为污染物 i 的实测浓度, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Si 为国家土壤质量标准 (GB15618—1995) 中污染物 i 的二级标准浓度。

统计结果表明 (见表 1), 研究区水稻籽粒中重金属 Pb、Cd 含量的平均值远远超出《食物中污染物限量卫生标准》(GB2762—2005), 其中 Pb 含量的平均值为其标准值的 16.2 倍, Cd 为 3.2 倍, Cu 超标情况并不明显。从水稻籽粒样中 Cu、Pb、Cd 3 种重金属的超标率情况来看有 7.5% 的水稻籽粒样品 Cu 含量超过《国家标准食品中铜限量卫生标准》(GB15199—1994), 分别有 60% 和 52.5% 的水稻籽粒样品 Pb、Cd 含量超过《食物中污染物限量卫生标准》(GB2762—2005), 这说明研究区存在着很大的食品安全风险。

2.2 典型区域土壤-水稻系统重金属迁移、累积特性

2.2.1 典型区域重金属污染的水平分布规律

土壤重金属的有效态相对于全量更具有可移动性及生物有效性。因此, 为更好的说明土壤重金属的迁移和分布特性, 对土壤重金属有效态进行普通克里格插值 (见图 2)。插值结果表明, 表层 (0~20 cm) 土壤各重金属有效态之间都表现出大致相似的迁移、扩散趋势, 及离冶炼厂越近, 土壤重金属有效态的含量就越高, 呈现出由东南向西北方向递减的趋势, 其原因与该地区常年的主导风向东南风有关。在冶炼厂附近及其下风方向, 部分地区表层土壤有效铜含量 (Avail-Cu) 超过 $15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 有效铅 (Avail-Pb) 含量超过 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 有效镉 (Avail-Cd) 含量超过 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。深层土壤 (20~40 cm) 在水平方向上的分布规律与表层土壤具有一定的相似性, 表层土壤重金属含量比较高的区域深层土壤重金属含量一般也比较高, 但是二者并不是完全吻合。如在冶炼厂南面某

些区域其表层土壤 Cu、Pb 含量相对较低, 而在深层土壤中却相对较高。就不同的重金属而言其分布特性又不完全相同, 原因可能和各重金属迁移能力的大小有关。马溪平等^[13]研究表明, 在冶炼厂各个方向上 Cu、Pb 迁移扩散能力较强, Cd 较弱。研究区水稻籽粒中 Cu、Cd 的水平分布趋势与表层土壤 Cu、Cd 有效态的水平分布趋势相似, Pb 则存在着较大的差异, 原因可能和 Pb 容易富集于根部, 而不易向水稻籽粒中迁移有关。

2.2.2 典型区域重金属污染的垂直分布规律

表层土壤重金属有效态与深层土壤各对应重金属有效态的相关关系分析结果表明, 表层土壤 Avail-Cu、Avail-Pb、Avail-Cd 与深层土壤 (20~40 cm) Avail-Cu、Avail-Pb、Avail-Cd 相关系数分别为 0.759 ($P<0.01$)、0.792 ($P<0.01$)、0.780 ($P<0.01$), 说明二者存在极显著正相关, 各重金属具有一定向下迁移的趋势, 这也与克里格插值结果的分析一致。

对照表层土壤重金属有效态克里格插值图与水稻籽粒中重金属含量插值结果图分析得出, 除 Pb 外二者都存在较好的相似性, 说明土壤重金属可能存在着向水稻籽粒迁移、累积的情况。为了更好地说明水稻籽粒中重金属含量来源于土壤重金属以及不同形态的土壤重金属对于水稻籽粒重金属的影响情况, 对土壤重金属 Cu、Pb、Cd 全量、土壤重金属 Cu、Pb、Cd 有效态以及水稻籽粒中重金属的含量进行两两相关分析 (见表 2), 结果表明水稻籽粒中重金属含量与表层土壤有效态重金属的含量存在极显著相关性 ($P<$

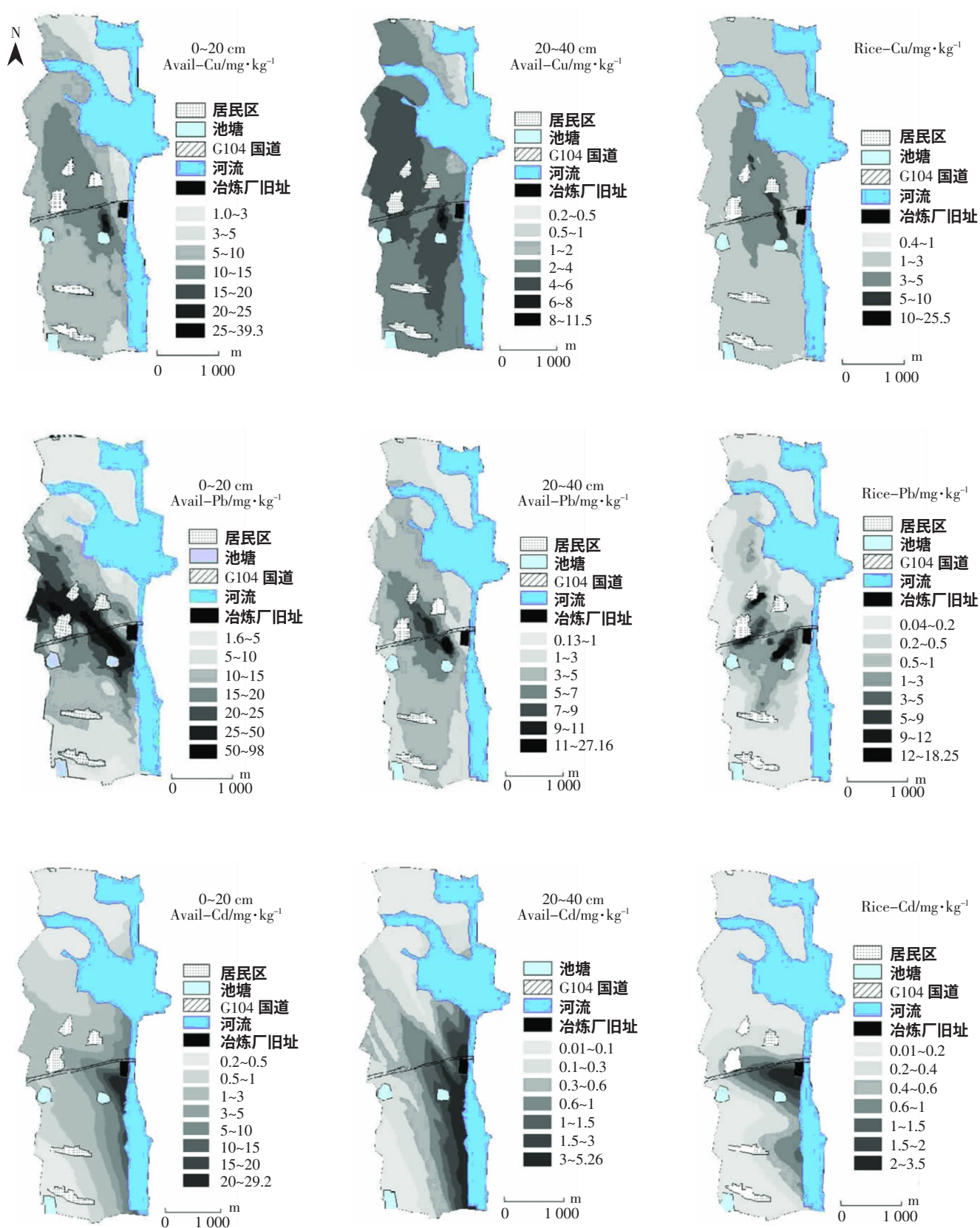


图 2 土壤-水稻籽粒重金属克里格插值图

Figure 2 Kriging maps of heavy metals in soil and rice

表 2 表层土壤-水稻籽粒重金属含量的相关性分析

Table 2 Correlation coefficients among heavy metals in soil and content of heavy metals in rice

项目	Avail-Cu	Avail-Pb	Avail-Cd	Total-Cu	Total-Pb	Total-Cd	Rice-Cu	Rice-Pb	Rice-Cd
Avail-Cu	1								
Avail-Pb	0.810**	1							
Avail-Cd	0.544**	0.552**	1						
Total-Cu	0.373*	0.324**	0.633**	1					
Total-Pb	0.749*	0.849**	0.773**	0.565**	1				
Total-Cd	0.307	0.633**	0.849**	0.817**	0.587**	1			
Rice-Cu	0.547**	0.451**	0.411**	0.177	0.598**	0.239	1		
Rice-Pb	0.718**	0.543**	0.554**	0.470**	0.799**	0.453**	0.532**	1	
Rice-Cd	0.648**	0.590**	0.940**	0.671**	0.817**	0.803**	0.468**	0.718**	1

表 3 水稻籽粒中各重金属元素的富集系数

Table 3 Enrichment coefficients of heavy metals in rice

项目	Cu	Pb	Cd
水稻籽粒测定值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	3.29 ± 4.37	3.24 ± 4.52	0.64 ± 0.90
土壤全量测定值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	86.53 ± 56.26	164.43 ± 136.08	15.87 ± 16.52
富集系数/%	4.46	1.72	3.93

0.01), 水稻籽粒中重金属含量主要来源于土壤重金属。同时,土壤重金属全量与水稻籽粒中重金属含量的相关关系结果表明,土壤全铅 (Total-Pb)、土壤全镉 (Total-Cd) 与水稻籽粒中相应重金属含量存在极显著相关性,而土壤全铜 (Total-Cu) 与水稻籽粒中 Cu 含量 (Rice-Cu) 相关关系不明显,原因可能与土壤全铜的生物有效性较低有关,这说明土壤重金属的有效态相对于全量与水稻籽粒中的重金属含量具有更好的相关性,更容易被水稻吸收并积累在籽粒中。此外,无论是全量还是有效态,各重金属元素两两之间都存在着极显著的相关性,说明各重金属存在相同的污染来源。

为了进一步说明水稻籽粒对不同重金属的吸收和累积特性的差异,在此引用富集系数,即水稻籽粒中的重金属的含量与土壤中重金属含量的分数比值,以此来衡量水稻籽粒中重金属质量分数与土壤中重金属质量分数的相关性。富集系数=水稻籽粒中含量/土壤含量 $\times 100\%$,水稻籽粒重金属含量的富集系数见表 3,从表 3 的结果看,水稻籽粒中重金属富集系数不高,原因可能是由于研究区使用了大量的石灰等碱性物质作为土壤改良剂使得土壤 pH 较高,降低了重金属的生物活性。水稻籽粒中各重金属间富集系数是 $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$,这说明在水稻籽粒中 Cu 较容易富集,Cd 次之,Pb 最小。其原因可能是由于 Cu 是营养元素,水

稻对其有一定的需求量,理应有较高的吸收量,Pb、Cd 都不是水稻的必需营养元素,但 Pb 在土壤中易与有机物结合成难以溶解的物质,使 Pb 积累在表土层,多数集中在根部难于向上迁移^[14]。另外,土壤有机质含有大量腐殖质,它能强烈地吸附土壤中的 Pb^{2+} ,使 Pb 沉积下来^[15]。由于 Cu 是作物生长的必需元素且 Cu 对人体的危害较小,而 Pb 的富集系数很低,不易在水稻籽粒中累积,Cd 的富集系数与 Cu 差别不大,因此 Cd 的食品安全风险更需要重视。

3 结论

调查研究及测定结果的分析和评价表明,研究区表层土壤 (0~20 cm) 重金属含量的平均值远远超出江苏地区的土壤环境背景值,土壤样品重金属 Cu、Pb、Cd 的超标率 (超出污染临界值的样点占总样点的百分比) 分别为 55%、15%、100%,综合污染指数均大于 3,污染等级超过 5 级,属重度污染。水稻籽粒样品中 Cu、Pb、Cd 3 种重金属的超标率分别为 7.5%、60%、52.5%,说明研究区存在很大的土壤利用风险和食品安全风险。因此,加强冶炼厂关闭后原厂址及周边土壤利用的风险评价及采取切实可行的修复措施极为必要。

克里格插值结果表明,土壤重金属有效态 (无论是表层还是深层) 其含量都呈现出由东南向西北方向递减的趋势,水稻籽粒中重金属除 Pb 外,其趋势与前者相似,表层土壤重金属向下迁移和在水稻籽粒中累积的趋势明显且各重金属富集能力的大小顺序为 $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$ 。由于 Cu 是作物生长的必需元素且对人体的危害较小,而 Pb 的富集系数很小,生物有效性较低,不易被水稻吸收而累积到籽粒中。因此,该区域 Cd 污染对食品安全的风险更需要重视。

参考文献：

- [1] 涂 从, 郑春荣, 陈怀满. 铜矿尾矿库土壤-植物体系的现状研究[J]. 土壤学报, 2000, 37 (2) : 284-287.
TU Cong, ZHENG Chun-rong, CHEN Huai-man. The current status of soil-plant system in copper mine tailings[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2000, 37 (2) : 284-287.
- [2] 龚 平, 孙铁珩, 李培军. 重金属对土壤微生物的生态效应 [J]. 应用生态学报, 1997, 8 (2) : 218-224.
GONG Ping, SUN Tie-heng, LI Pei-jun. Ecological effect of heavy metals on soil microbes[J]. *Institute of Applied Ecology*, 1997, 8 (2) : 218-224.
- [3] Zalidis G, Barbayiarinis N, Matsi T. Forms and distribution of heavy metals in soils of the Axios Delta of northern Greece[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1999, 30 (5) : 817-827.
- [4] 成杰民, 郑绍建. 近矿区农田镉污染的调查与评价[J]. 南京农业大学学报, 1997, 20 (1) : 43-47.
CHENG Jie-min, ZHENG Shao-jian. Survey and assessment of Cd pollution in the farmland near a Cu-smeltery[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 1997, 20 (1) : 43-47.
- [5] 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) : 921-928.
WU Xin-min, PAN Gen-xin. The correlation analysis between the content of heavy metals and the factors influencing the pollution of heavy metals in urban soils in Nanjing City[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40 (6) : 921-928.
- [6] 赵彦锋, 史学正, 黄 标, 等. 工业型城乡交错区农业土壤 Zn 的空间分异及其影响因子探讨——以无锡为例[J]. 土壤, 2006, 38 (1) : 29-35.
ZHAO Yan-feng, SHI Xue-zheng, HUANG Biao, et al. Spatial variability of Zn in agricultural soils and its affecting factors in industrialized peri-urban areas—a case study of Wuxi City[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 38 (1) : 29-35.
- [7] Mingkui Z, Meiqing W, Xingmei L, et al. Characterization of soil quality under vegetable production along an urban-rural gradient[J]. *Pedosphere*, 2003, 13 (2) : 173-180.
- [8] Mingkui Z, Zixia K. Heavy metals, phosphorus and some other elements in urban soils of Hangzhou City[J]. *Pedosphere*, 2004, 14 (2) : 177-185.
- [9] Xuefeng H, Hexin W, Xing H, et al. Impact of urbanization on Shanghai's soil environmental quality[J]. *Pedosphere*, 2004, 14 (2) : 151-158.
- [10] Johnston K, Jay M. Using ArcGIS geostatistical analyst[M]. New York : GIS by ESRITM, 2001. 1-300.
- [11] 罗雪梅, 陈新之, 王 侃, 等. 沈阳市蔬菜生产基地重金属污染及评价[J]. 环境保护科学, 2003, 29 : 43-45.
LUO Xue-mei, CHEN Xin-zhi, WANG Kan. Pollution status and evaluation of heavy metal in vegetable production base in Shenyang[J]. *Environmental Protection Science*, 2003, 29 : 43-45.
- [12] 国家环境保护总局环境工程评估中心. 环境影响评价技术导则与标准汇编[M]. 北京 : 中国环境科学出版社, 2005 : 716-718.
The Environment Project Appraisal Center of China Environmental Protection Bureau. Environmental effect appraisal technology leads with standard assembly[M]. Beijing : China Environmental Science Publishing House, 2005 : 716-718.
- [13] 马溪平, 李法云, 肖鹏飞, 等. 典型工业区周围土壤重金属污染评价及空间分布[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39 (2) : 326-329.
MA Xi-ping, LI Fa-yun, XIAO Peng-fei, et al. Assessment of heavy metal pollution and characteristics of its spatial distribution in soil near the typical industry area[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2007, 39 (2) : 326-329.
- [14] 李 兵. 土壤中重金属的污染与危害[J]. 金属世界, 2005 (5) : 43.
LI Bing. The pollution and harm of heavy metal in soil[J]. *Metal World*, 2005 (5) : 43.
- [15] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京 : 高等教育出版社, 2001 : 211.
XI Dan-li, SUN Yu-sheng, LIU Xiu-ying. Environment monitor[M]. Beijing : Higher Education Publishing House, 2001 : 211.