

苏南某冶炼厂周边农田土壤重金属分布及风险评价

包丹丹, 李恋卿*, 潘根兴, 崔立强, 朱大才

(南京农业大学 农业资源与生态环境研究所, 南京 210095)

摘要:选择江苏南部冶炼厂周边污染的水稻田,采集耕层 0~15 cm 的土壤,分析土壤中重金属 Cd、Pb、Hg、As、Zn、Cu 的污染程度及其空间变异特征。结果表明,土壤 Cd、Pb、Cu、Zn、Hg 的全量随着距污染源距离的增加而减少,呈现由东北向西南扩散的趋势,As 则是由西北向东南扩散。6 种重金属中 Cd、Hg 的污染范围相对较大,Zn 的污染范围最小。DTPA 浸提的 6 种重金属有效态含量都是距污染源距离越远而越少。采用内梅罗综合污染指数法对土壤中的重金属进行风险评价,土壤重金属的综合污染指数为 39.27,污染程度已超过 5 级,为重度污染,其中 Cd、Hg 污染最为严重,含量范围分别为 $3.98\sim44.58\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.36\sim2.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,As 为中度污染,Pb、Cu、Zn 则为轻度污染,说明研究区域农产品安全生产存在很大的风险。

关键词:冶炼厂;土壤重金属;变异特征;风险评价;水稻土

中图分类号:X820.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)08-1546-07

Distribution and Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around a Smelter in South Jiangsu Province, China

BAO Dan-dan, LI Lian-qing*, PAN Gen-xing, CUI Li-qiang, ZHU Da-cai

(Institute of Resources, Ecosystem and Environment of Agriculture, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Heavy metal smelting is considered as one of the most important anthropogenic metal emission sources. Heavy metal accumulated to a toxic concentration level in environment will lead to ecological damages. We assessed the characteristics of heavy metal pollution in a paddy soil surrounding smelter in southern Jiangsu. The soil was contaminated by heavy metals such as Cd, Pb, Hg, As, Zn and Cu. We collected the topsoil (0~15 cm) of the farmland. The results showed that total heavy metal contents of Cd, Pb, Cu, Zn, Hg reduced with the increasing distance from the pollution source. The concentration of Cd, Pb, Cu, Zn and Hg diminished from northeast to southwest, while As reduced from northwest to southeast. Pollution range of Cd and Hg was relatively larger than Zn. The contents of DTPA-extractable heavy metal were reduced with the increasing distance from the pollution source. The safety limits of these samples were evaluated with the standard of Nemerow pollution index. Comprehensive pollution index of heavy metal was 39.27 which exceeded 5 levels of the pollution degree. The most serious pollutants were Cd and Hg ranging from 3.98 to 44.58 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and from 0.36 to 2.01 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. This study suggested that crop production in research area was under serious risk of heavy metal contamination.

Keywords: smelter; soil heavy metals; variation characteristics; risk assessment; paddy soil

我国农田重金属污染越来越普遍,土壤环境中重金属的全量和有效态含量不断增高,食物摄取的健康风险不断加重^[1]。目前我国因重金属污染的耕地面积已达到 2 000 万 hm^2 ,约占耕地面积的 1/5,其中工业“三废”污染耕地面积 $1.0\times10^7\text{ hm}^2$,污水灌溉农田面

积达 $3.3\times10^6\text{ hm}^2$,使得我国农产品安全生产问题日益严峻。研究显示,我国每年因为土壤污染而减产粮食 1 000 多万 t,另外还有 1 200 万 t 粮食重金属含量超标^[2]。2002 年农业部对全国市场稻米抽检结果显示,稻米中超标最严重的是 Pb,其次是 Cd,而 As 和 Hg 的超标率相对较低,稻米已受到一定程度的复合污染^[3]。江苏省 15% 的蔬菜地土壤已受到不同程度重金属污染,其中 Cd、Hg、As 污染较重^[4]。土壤重金属通常呈现污染局部范围的污染特点。刘洪莲等对江苏南部工业环境和非工业环境下的农田土壤的调查结果表明,工业环境下表土中 Cu、Pb、Hg、As 含量高于非

收稿日期:2011-01-14

基金项目:国家科技支撑计划“集约化稻田污染综合防治技术集成与示范”(2006BAD17B06);江苏省农林厅“江苏省农产品质量安全产地适宜性评价研究与应用”(R200735)

作者简介:包丹丹(1986—),女,内蒙古人,在读硕士,研究方向为土壤环境质量。E-mail:baodandan15@163.com

* 通讯作者:李恋卿 E-mail:lqli@njau.edu.cn

工业环境^[5]。冶炼厂是土壤重金属的重要来源,其生产过程中排放的大量有毒有害物质可通过大气沉降、废渣渗滤和污水灌溉等途径进入土壤,致使周边农田受到不同程度的污染^[6]。有关冶炼生产引起农田土壤重金属污染的研究显示,其周边的农田土壤均已受到不同程度的 Cd、Cu、Pb、Hg、As 等重金属元素的污染^[7-9],这些区域已成为农产品安全生产的高风险区。本文以江苏南部某冶炼厂周边农田为对象,分析土壤重金属污染的空间变异特征,污染范围及风险评价的研究,旨在为重金属污染农田农产品产地环境质量安全评价提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品的采集和处理

土壤样品于 2009 年 11 月于苏南某市城乡结合部 20 世纪 60 年代兴建的冶炼厂 (N 31°24.434',E 119°41.605')周边农田,该农田(长 150 m,宽 50 m)地处冶炼厂的下风处,常年稻麦轮作。按东西、南北方向平行进行采样,采样点分布如图 1 所示。研究区共设 42 个采样点,分别采集耕层 0~15 cm 的土壤,每点在四周随机采取 3 个土样混合成一个样品。采集的土壤样品风干后,除去样品中的杂物,用木棒研碎后通过 2 mm 尼龙筛,混匀,四分法取出一部分用玛瑙研钵将其研磨至全部通过 100 目尼龙筛,混匀备用,供试土壤的基本性状见表 1。

表 1 供试土壤基本性状

Table 1 The basic properties of tested soil

项目	有机碳/g·kg ⁻¹	全 N/g·kg ⁻¹	全 P/g·kg ⁻¹	CEC/cm ^{ol} ·kg ⁻¹	pH(H ₂ O)
含量	20.71	3.19	0.05	18.16	6.07

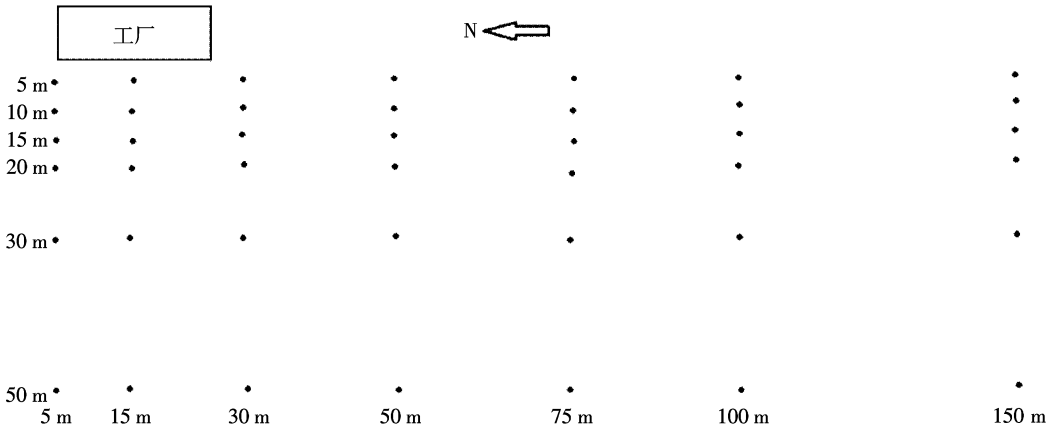


图 1 土壤采样点分布示意图

Figure 1 Distribution map of soil sampling points

1.2 土壤重金属含量测定

1.2.1 土壤重金属全量测定

土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 全量分析方法^[10]采用三酸 HF-HClO₄-HNO₃ 消煮法,消煮液冷却,定容至 25 mL,用原子吸收分光光度计测定(北京普析 TAS-986),插入国家标准物质 GSS-1 和 GSS-4 作内标控制分析质量。土壤中 Hg、As 全量分析方法^[10]采用王水消煮法,用原子荧光光谱仪测定(北京瑞利 AF-610),插入国家标准物质 GSS-1 和 GSS-4 控制分析质量。

1.2.2 土壤重金属有效态测定

土壤中重金属有效态分析方法^[10],选取液土比为 5:1,加入 0.005 mol·L⁻¹DTPA(pH7.30)做浸提剂,用原子吸收分光光度计和原子荧光光谱仪进行测定。

1.3 土壤中重金属含量的评价方法

(1)单因子污染指数法:
 $P_i = C_i / S_i$
式中: P_i —土壤中污染物 i 的污染指数
 C_i —土壤中污染物 i 的实测浓度
 S_i —土壤中污染物 i 的评价标准
 $P_i \leq 1$ 时,表示土壤未受污染; $P_i > 1$ 时,表示土壤受到污染。

(2)内梅罗综合污染指数法:
内梅罗综合污染指数(P_N)= $\sqrt{\frac{P_{ia}^2 + P_{im}^2}{2}}$
式中 P_{ia} 和 P_{im} 分别是平均单项污染指数和最大单项污染指数。内梅罗指数土壤污染评价标准^[11]见表 2。

1.4 数据处理

数据处理使用 Microsoft Excel 2003,克里格插值分析使用 ArcGIS 9.3 软件。

表 2 土壤内梅罗污染指数评价标准

Table 2 The soil evaluation standard of Nemerow pollution index

等级	内梅罗污染指数	污染等级
I	$P_N \leq 0.7$	清洁(安全)
II	$0.7 < P_N \leq 1.0$	尚清洁(警戒限)
III	$1.0 < P_N \leq 2.0$	轻度污染
IV	$2.0 < P_N \leq 3.0$	中度污染
V	$P_N > 3.0$	重污染

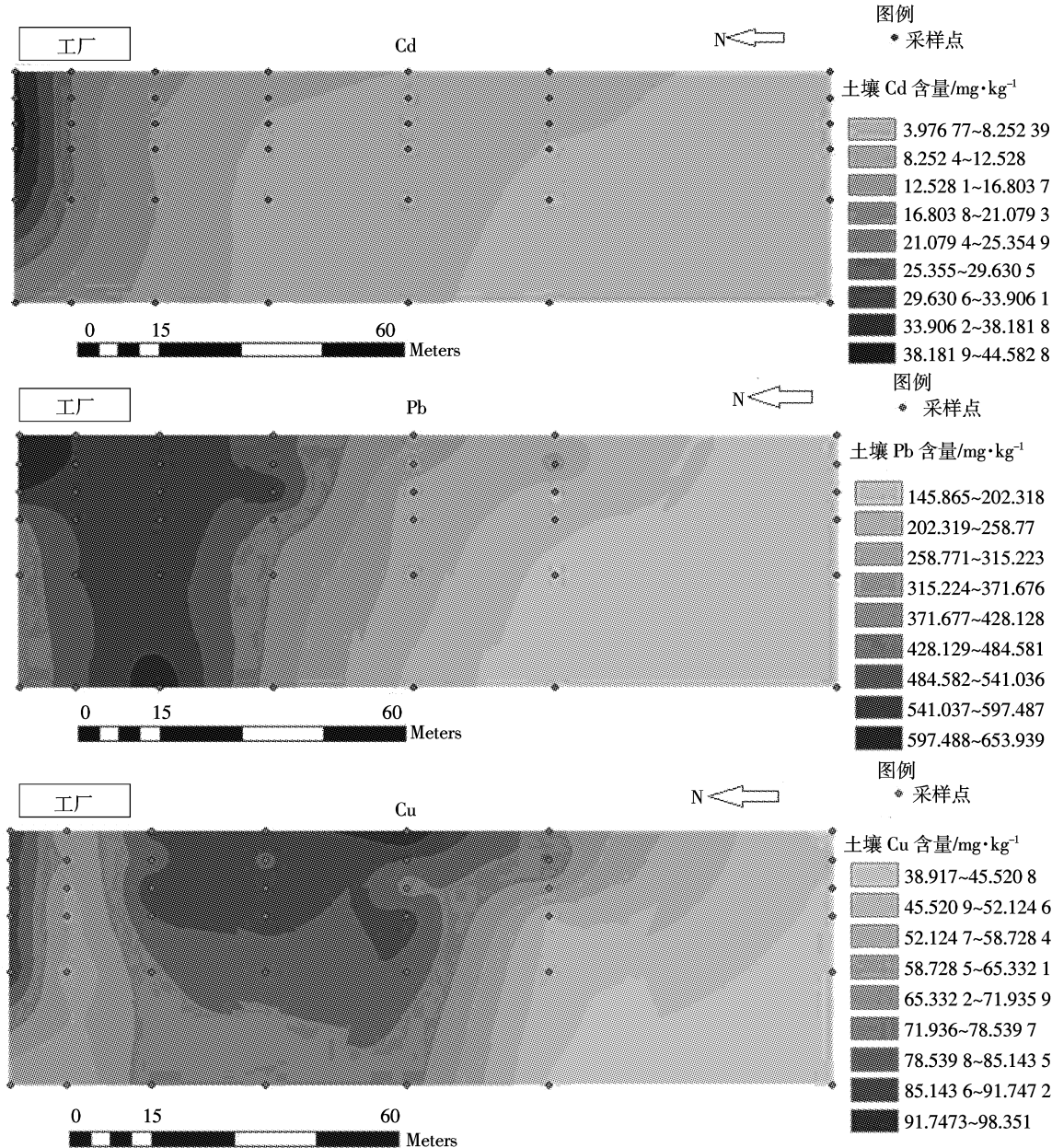
2 结果与讨论

2.1 冶炼厂周边农田土壤重金属全量的空间变异

对冶炼厂周边农田土壤重金属全量进行普通克里格插值分析(见图 2),结果表明,土壤中重金属主

要呈现由东北向西南方向扩散的趋势,即土壤 Cd、Pb、Cu、Zn、Hg 的全量均表现为随着距污染源距离的增加而逐渐降低的趋势。由于该地区主导风向是东北风,使得冶炼厂污染物颗粒随着废气的排放沉降进入土壤。只有 As 的变异趋势是由西北向东南方向扩散的,这是因为 As 在土壤中移动性相对较强^[12-13],而研究区域地势东高西低,靠近污染源土壤中的 As 有可能随水由东向西迁移。

以国家土壤环境质量二级标准^[14]为对照,从图 2 可以看出,该研究区农田土壤中 Cd 和 Hg 含量在研究控制区域内全部超过土壤环境质量二级标准;As、Cu、Pb 含量分别在南北向 100 m、东西向 50 m 内超



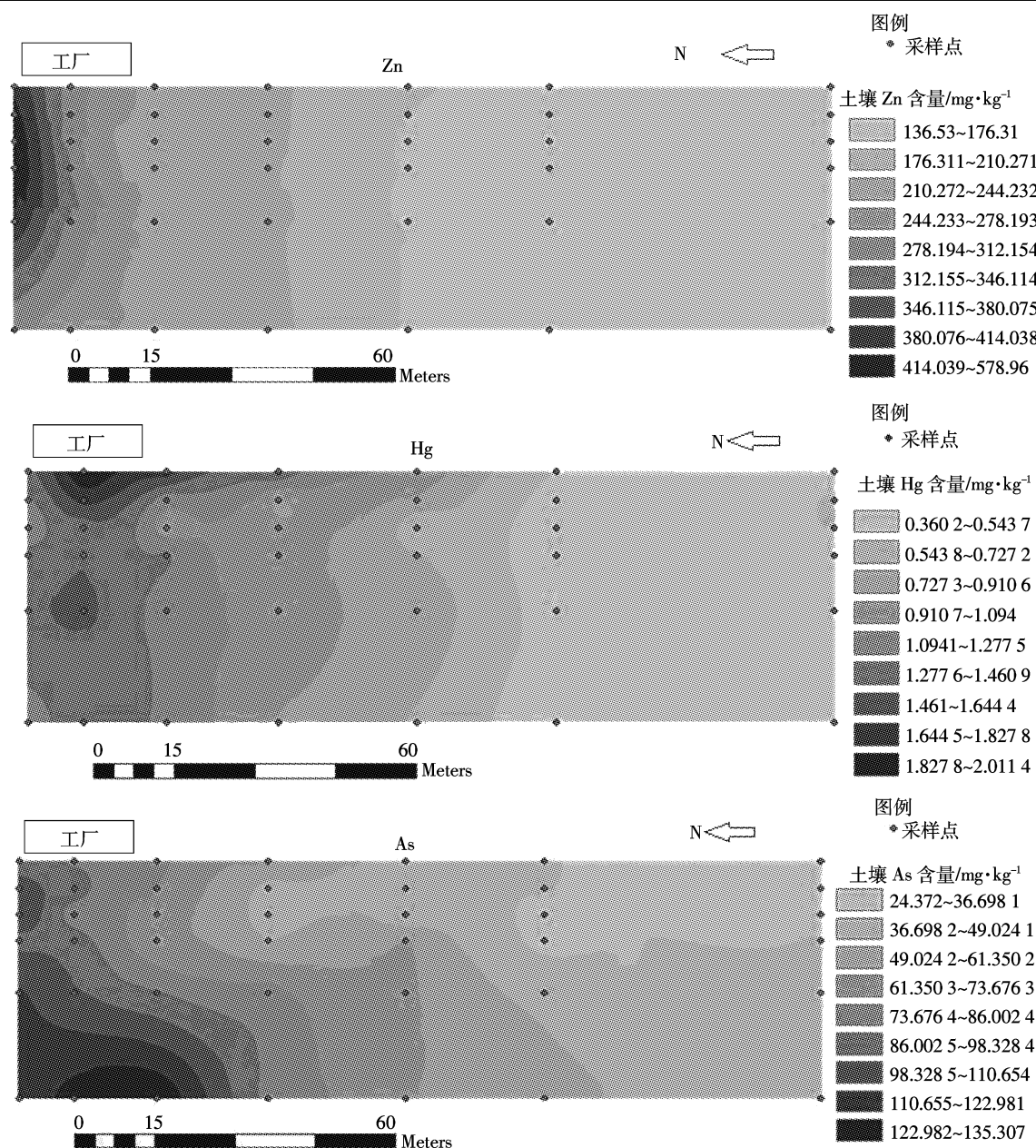


图2 农田土壤重金属克里格插值图

Figure 2 Kriging maps of heavy metals in farmland soils

标;Zn 含量在南北向 50 m、东西向 50 m 内超标。对研究区土壤 6 种重金属含量的变异系数、超标率的指标统计结果如表 3 所示。As、Cu、Pb、Zn 的超标率分别为 92.86%、80.95%、71.43%和 54.67%，说明研究区农田均受 Cd 和 Hg 严重污染,大部分农田土壤受 As、Cu、Pb 污染,Zn 呈局部污染。

2.2 冶炼厂周边土壤重金属有效态含量的空间变异

土壤重金属的有效态代表重金属的可移动性及生物有效性,比全量更能反映重金属污染物对作物的危害程度^[15]。从图 3 可以看出,Cd、Zn、Cu、Pb、Hg、

As 等元素的有效态含量均遵循随距工厂的距离增加含量越来越小的规律。这与李锐等研究的某金属冶炼企业对周边的表层土壤中重金属迁移、扩散趋势相似^[7]。就这 6 种重金属全量与有效态之间的相关分析来看(表 4),不同距离的土壤各金属全量与其有效态含量间都存在着极显著的相关性。说明土壤重金属有效态含量的空间变化直接受到污染源的影响。

为了判断土壤中重金属的来源,对 6 种重金属元素进行了因子分析^[16],KMO 值为 0.733,Bartlett 球度检验相伴概率为 0,小于显著性水平 0.05,因此本研究

表 3 农田土壤重金属含量描述性统计

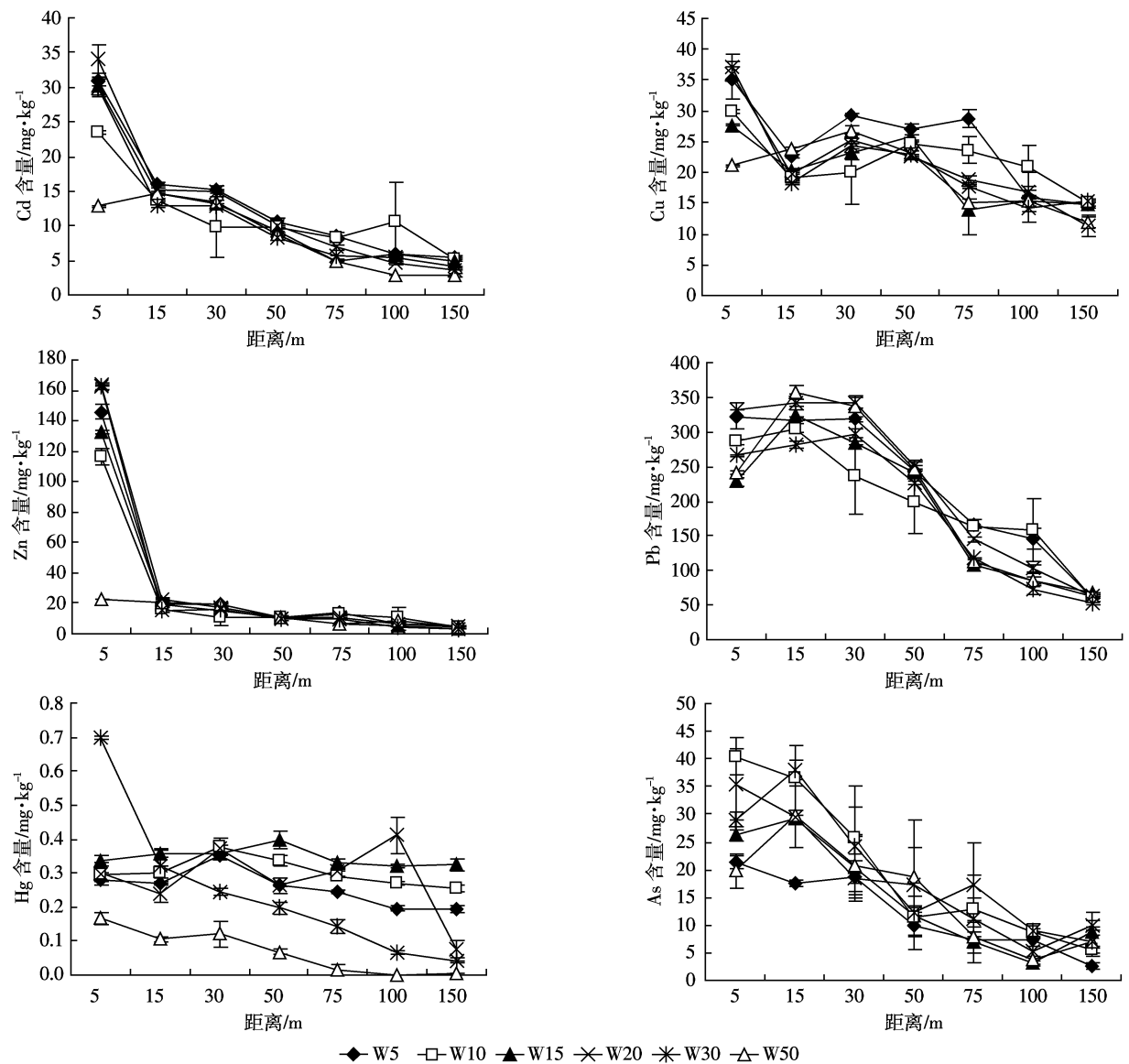
Table 3 Descriptive statistics of heavy metal concentrations in farmland soils

	Cd	Zn	Cu	Pb	Hg	As
变化范围/mg·kg ⁻¹	3.98~44.58	136.53~578.96	38.92~98.35	145.83~654.4	0.36~2.01	24.37~135.4
变异系数/%	67.84	51.40	23.90	41.98	44.70	44.60
土壤样本超标率/%	100	54.67	80.95	71.43	100	92.86
国家土壤环境质量二级标准/mg·kg ⁻¹	0.30	200	50	250	0.30	30

的数据适合作因子分析。因子分析总方差解释见表 5,特征值大于 1 的应提取相应的公因子。表 5 显示,仅有第一主成分特征值大于 1,以其解释了总变异的 68.86%,说明此区域农田土壤中的 6 种重金属为同一来源。

2.3 冶炼厂周边土壤重金属污染评价

土壤中重金属元素的有效态对于揭示土壤重金属污染来源及重金属元素污染风险评价具有更实际的意义^[17]。表 6 为研究区土壤重金属有效态含量和有效态占全量的比例,重金属有效态占全量的比例增



W5~W50 表示由东向西不同的采样距离

图 3 农田土壤中重金属有效态含量变异特征

Figure 3 Variation characteristics of effective heavy metal contents in farmland soils

加,意味着重金属在土壤中的活动性增加,将会对农产品安全产生潜在危害^[8]。本研究区土壤中 Cd、Pb、Cu、Hg、As、Zn 有效态占全量的比例分别为 70.81%、50.51%、29.87%、25.43%、25.00%、11.71%。其中 Cd 的有效态比例最大,活性最高,对农产品安全产生的潜在危险最大;Zn 的最小,活性最低,对农产品安全产生的潜在危险也最小。

以国家土壤质量二级标准^[14]作为标准,不同种类重金属元素的单项污染指标、土壤重金属综合污染指数和土壤污染物分担率(土壤某项污染指数占各项污染指数之和的百分比)见表 7。可以看出重金属 Cd、Zn、Cu、Pb、Hg、As 的单项污染指数均大于 1, 研究区内土壤均被这 6 种重金属元素污染。其中 Cd、Hg 的单项污染指数分别为 54.49、3.28,均大于 3,属重度污染;As 单项污染指数为 2.24,大于 2,属中度污染;Zn、

Cu、Pb 单项污染指数分别为 1.17、1.44、1.63, 均介于 1 和 2 之间,属轻度污染。内梅罗综合污染指数为 39.27,根据内梅罗污染等级划分标准^[11]可知,冶炼厂周围农田的污染程度超过 5 级,为重度污染,该农田不适宜种植农作物。土壤中 6 种重金属污染物分担率大小顺序为 Cd>Hg>As>Pb>Cu>Zn, 可以看出 Cd 在此农田土壤中的污染强度最大,Hg 和 As 次之。

3 结 论

冶炼厂对农田土壤的污染特征和克里格插值结果表明,重金属 Cd、Pb、Cu、Zn、Hg 的全量和有效态均呈发射状分布,即距污染源越远重金属含量越低,呈现由东北向西南方向扩散的趋势,As 则呈现由西北向东南扩散的趋势。因子分析表明,本研究土壤中 6 种重金属元素均为同一来源,主要是该区域长期的冶

表 4 农田土壤中重金属全量与有效态含量的相关性分析

Table 4 Correlation coefficients among total and effective heavy metals contents in farmland soils

	Total-Cd	Total-Pb	Total-Cu	Total-Zn	Total-Hg	Total-As
Avail-Cd	0.974**	0.688**	0.534**	0.925**	0.657**	0.682**
Avail-Pb	0.661**	0.935**	0.550**	0.491**	0.894**	0.784**
Avail-Cu	0.779**	0.721**	0.756**	0.786**	0.659**	0.580**
Avail-Zn	0.915**	0.400**	0.426**	0.960**	0.378**	0.515**
Avail-Hg	0.497**	0.440**	0.504**	0.462**	0.381**	0.105

注:**为 $P<0.01$, *为 $P<0.05$ 。

表 5 农田土壤重金属元素因子分析总方差解释

Table 5 Heavy metal total variance explanation of factor analysis in farmland soils

因子	初始特征值			提取值		
	特征值	方差	累积方差	特征值	方差	累积方差
1	4.13	68.86%	68.86%	4.13	68.86%	68.86%
2	0.78	13.04%	81.89%			
3	0.71	11.85%	93.74%			
4	0.22	3.67%	97.41%			
5	0.12	1.97%	99.38%			
6	0.04	0.62%	100%			

表 6 农田土壤重金属有效态含量

Table 6 The contents of effective heavy metals in farmland soils

元素	Cd	Pb	Cu	Zn	Hg	As
含量平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	11.58±0.57	206.31±8.60	21.55±1.10	27.31±0.97	0.25±0.01	16.78±3.06
有效态占全量百分数/%	70.81	50.51	29.87	11.71	25.43	25.00

表 7 农田土壤重金属污染指数和污染分担率

Table 7 Heavy metal pollution index and share rate of farmland soils

	Cd	Zn	Cu	Pb	Hg	As	内梅罗综合指数	等级
单项污染指数	54.49	1.17	1.44	1.63	3.28	2.24	39.27	重度污染
土壤污染物分担率/%	84.81	1.81	2.25	2.54	5.10	3.48		

炼生产向大气排放大量废气,并通过污染物颗粒沉降进入土壤。就土壤重金属的扩散范围来看,该研究区农田土壤均已被Cd、Hg污染,Cu、Pb和As在距污染源南北向100 m,东西向50 m范围内存在污染,Zn在距污染源南北向、东西向均为50 m范围内存在污染。污染程度已为重度污染,其中Cd、Hg为严重污染,As为中度污染,Zn、Cu、Pb为轻度污染,说明研究区域存在很大的农产品安全生产的风险,对食品就地消费人群的食品安全存在威胁。

参考文献:

- [1] 潘根兴, Chang A C, Age A L. 土壤-作物系统污染物迁移分配及其食物安全评价模型及其应用[J]. 应用生态学报, 2002, 13(7):854-858.
PAN Gen-xing, Chang A C, Age A L. Modeling transfer and partitioning of potentially toxic pollutants in soil crop system for human food security[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(7):854-858.
- [2] 杜平. 铅锌冶炼厂周边土壤中重金属污染的空间分布及其形态研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2007.
DU Ping. Distribution of heavy metals and their chemical speciation in soils around a Pb-Zn smelter[D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environment Sciences, 2007.
- [3] 程旺大, 姚海根, 吴伟, 等. 土壤-水稻体系中的重金属污染及其控制[J]. 中国农业科技导报, 2005, 7(4):51-54.
CHENG Wang-da, YAO Hai-gen, WU Wei, et al. Heavy metal pollution and its countermeasures in soil-rice system[J]. *Review of China Agricultural Science and Technology*, 2005, 7(4):51-54.
- [4] 许学宏, 纪从亮. 江苏蔬菜产地土壤重金属污染现状调查与评价[J]. 农村生态环境, 2005, 21(1):35-37, 43.
XU Xue-hong, JI Cong-liang. Heavy metal pollution survey of vegetable soil in Jiangsu province and the countermeasures[J]. *Rural Eco-environment*, 2005, 21(1):35-37, 43.
- [5] 刘洪莲, 李恋卿, 潘根兴. 苏南某些水稻土中Cu、Pb、Hg、As的剖面分布及其影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(5):1221-1227.
LIU Hong-lian, LI Lian-qing, PAN Gen-xing. Profile distribution of total Cu, Pb, Hg, As in some paddy soils from the southern Jiangsu, China and the influencing factors[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(5):1221-1227.
- [6] 张素娟, 肖玲, 关帅朋, 等. 蓝田冶炼厂周边农田土壤重金属复合污染分析评价[J]. 干旱地区农业研究, 2009, 27(5):265-270.
ZHANG Su-juan, XIAO Ling, GUAN Shuai-peng, et al. Analysis and evaluation of the characteristics of heavy metals contaminating farmland soil around Lantian Smelter[J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2009, 27(5):265-270.
- [7] 李锐, 宗良纲, 丁园, 等. 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[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(3):490-495.
LI Rui, ZONG Liang-gang, DING Yuan, et al. Pollution assessment and distribution characteristic of heavy metals in rice paddy systems around metal smeltery area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(3):490-495.
- [8] 施加春, 刘杏梅, 于春兰, 等. 浙江环太湖平原耕地土壤重金属的空间变异特征及其风险评价研究[J]. 土壤学报, 2007, 44(5):824-830.
SHI Jia-chun, LIU Xing-mei, YU Chun-lan, et al. Spatial variability and risk evaluation of soil heavy metals in Taihu lake region of north Zhejiang province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(5):824-830.
- [9] 杨洪英, 朱长亮, 王大文, 等. 辽宁某冶炼厂污染土壤的铜污染研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2007, 28(1):80-82.
YANG Hong-ying, ZHU Chang-liang, WANG Da-wen, et al. Study on copper pollution of soil in site area of a smeltery in Liaoning[J]. *Journal of North Asten University(Natural Science)*, 2007, 28(1):80-82.
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999:474-489.
LU Ru-kun. The chemical analysis methods for soil in agriculture[M]. Chinese Agricultural Science and Technology Press, 1999:474-489.
- [11] 国家环保总局. HJ/T 166—2004. 土壤环境监测技术规范[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
China State Environmental Protection Administration. HJ/T 166—2004. Technical specificationn for soil environmental monitoring[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2004.
- [12] 赵兴敏, 董德明, 花修艺, 等. 污染源附近农田土壤中铅镉铬砷的分布特征和生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8):1573-1577.
ZHAO Xing-min, DONG De-ming, HUA Xiu-yi, et al. Distribution characters and bioactivity of lead, cadmium, chromium and arsenic in farmland soils near pollution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(8):1573-1577.
- [13] 胡克林, 张凤荣, 吕贻忠, 等. 北京市大兴区土壤重金属含量的空间分布特征[J]. 环境科学学报, 2004, 24(3):463-468.
HU Ke-lin, ZHANG Feng-rong, LU Yi-zhong, et al. Spatial distribution of concentrations of soil heavy metals in Daxing County, Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(3):463-468.
- [14] GB15618—1995. 土壤环境质量标准[S]. 1995.
GB15618—1995. Environmental quality standard for soils[S]. 1995.
- [15] Williams D E. Trace element accumulation, movement, and distribution in the soil profile from massive application of sewage sludge[J]. *Soil Science*, 1980, 129(2):114-122.
- [16] Martín J A R, Arias M L, Corbí J M G. Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin(Spain). Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(3):1001-1021.
- [17] 张庆利, 史学正, 黄标, 等. 南京城郊蔬菜基地土壤有效态铅、铜和镉的空间分异及驱动因子研究[J]. 土壤, 2005, 37(1):41-47.
ZHANG Qing-li, SHI Xue-zheng, HUANG Biao, et al. Characteristics of spatial variability of soilavailable lead, zinc, copper and cadmium in a vegetable base in the suburbs of Nanjing[J]. *Soils*, 2005, 37(1):41-47.
- [18] 宋珍霞, 高明, 王里奥, 等. 三峡库区农业土壤重金属含量特征及污染评价: 以Cu、Pb和Zn为例[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6):2189-2194.
SONG Zhen-xia, GAO Ming, WANG Li-ao, et al. Heavy metal concentrations in agriculture soils of the Three-Gorge reservoir area and their pollution evaluation: Taking Cu, Pb, and Zn as examples[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6):2189-2194.