

广西河池大环江板力村近岸农田重金属污染分析

张新英, 刘 勇, 吴浩东, 韦金告

(广西师范学院资源与环境科学学院, 南宁 530001)

摘要:为探明大环江沿岸受有色金属矿业影响污染严重的稻田和废弃农田的重金属状况,采集了广西河池板力村沿岸稻田土样和稻谷样品,采用 ICP-AES 法分析了 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Zn 等重金属元素浓度,并采用地质累积指数判定法对稻田土污染程度进行评价,采用污染指数判定法对稻谷污染程度进行评价。结果表明:广西河池大环江板力村河岸污染农田主要超标元素为 Pb、Zn 和 As,废弃田中这几种元素的平均浓度分别为 388、275 和 29.4 mg · kg⁻¹。依据地质累积指数判定法,Pb 为强污染,Zn 为中度污染,As 为轻污染。稻米中主要超标元素为 Pb 和 Cu,其平均值分别为 1.85 和 14.7 mg · kg⁻¹。稻壳中的重金属浓度高于稻米,且瘪谷壳中的重金属浓度高于正常结粒稻壳(Cu 除外),说明稻壳比稻米更易累积重金属。

关键词:大环江沿岸;重金属污染;铅锌矿

中图分类号:X825 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2010)增刊-0080-04

Heavy Metal Contamination in Paddy Soil and Rice Along Dahuan River in Banli Village of Hechi, Guangxi

ZHANG Xin-yong, LIU Yong, WU Hao-dong, WEI Jin-gao

(Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China)

Abstract: To determine the level of heavy metal in polluted paddy soil and rice along Dahuan River, ICP-AES was used to analyze heavy metal elements including As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb and Zn of paddy soil samples and rice samples. The interpretation of geo-accumulation index(I_{geo}) was used to assess the contamination of the paddy soil and the pollution indices were used to evaluate the contamination of rice. The results showed that Pb, Zn and As in paddy soil exceeded the national standard, with the mean concentrations in abandoned paddy field being 29.4 mg · kg⁻¹, 388 mg · kg⁻¹ and 29.4 mg · kg⁻¹, respectively. According to I_{geo}, Pb was heavily contaminated, Zn was moderately contaminated, and As was lightly contaminated. The main contaminated heavy metals in rice were Pb and Cu, and their mean concentrations were 1.85 mg · kg⁻¹ and 14.7 mg · kg⁻¹, respectively. The concentrations of heavy metals in rice polishing were much higher than in the rice, and those, except for Cu, in the polishing of the poorer quality rice (i. e., shriveled rice) were much higher than higher quality rice, suggesting that heavy metals preferred to concentrate in rice polishing.

Keywords: Dahuan River coast; heavy metal contamination; lead/zinc mine

有色金属矿业污染及矿业公害历来受到世人关注,世界有名的日本痛痛病事件就是有代表性的一例^[1-2]。这类事件往往发生在地面水体(河流、海湾)

附近,重金属污染物通过水体这一环境介质发生迁移转化,通过食物链进入人体,在人体中不断累积后出现健康效应^[3-4],最终危害到人的健康和生命。

大环江是穿越广西河池大环江县的一条河流,上游在与贵州的交界地带分布着大量的铅锌矿。1999年6月发生暴雨及洪水,多家选矿厂的选矿废水尾砂被冲入河流,导致大环江受到严重重金属污染。河水漫入沿岸大面积的农田后,据当地环保部门统计,约

收稿日期:2009-08-29

基金项目:国家自然科学基金项目(40861024);广西自然科学基金项目(0640071)

作者简介:张新英(1970—),女,广西全州人,博士,主要从事矿区环境污染与人体健康研究。E-mail: zxytld@sina.com

650 hm² 农田受到污染,其中 380 hm² 农田因绝收而废弃,其他污染较轻的农田仍然在耕,其耕作的农作物安全性没有受到监控。本研究针对该地区存在的突出问题,以河岸板力村为例,分析了受该污染事故影响的河岸农田及稻谷中重金属的污染情况,旨在为地方环境管理及进一步的土地修复提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 样品采集

2005 年 10 月在大环江沿岸的板立村的板立屯(右岸)、上吴江屯(左岸)、下周屯(右岸)采集了 4 个绝收点(已板结)的稻田土样,3 个欠收点的稻田土样,1 个未受污染的对照田土样。绝收田均靠近河岸,且呈板结状态,欠收田离河岸距离稍远,当地农民种了水稻,但植株矮小,明显低产,有的全为瘪谷。采样时,在每块田随机取 3~5 个点,采集 0~20 cm 深的土混合而成一个土样,装在聚乙烯袋中带回实验室,按标准方法风干,磨碎,过筛。处理过程中避免使用金属类器具,并防止外来污染。处理后装袋备用。

同时采集 6 个欠收点的稻谷,其中有两个为瘪谷样,样品装在聚乙烯袋中带回实验室,洗净,风干,磨碎,过筛。4 个稻谷样按稻壳和大米分开处理分析。处理过程中避免使用金属类器具。处理后装袋备用。

1.2 分析方法

分析方法主要参考 Li 等^[5]的方法,并进行改进:称取 0.25 g 的土样,加入 10 mL 浓硝酸和 2.5 mL 浓高氯酸;大米和稻壳样品称取 0.2 g,加入 8 mL 浓硝酸和 2 mL 浓高氯酸。以上混合物在程序控温下(90→190 ℃)酸化消解近干,冷却后,土壤样品加入 10 mL 5% 高纯硝酸溶解残余物,稻谷样品加入 12 mL 5% 的高纯硝酸溶解残余物。每一组样品中插入一个空白和一个平行样品,同时采用国际土壤标准参考样品(NIST1515)和国际植物标准参考样品(NIST2709)进行分析质量控制和保证(QCPQA)。

分析的重金属元素包括 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb 和 Zn。采用 ICP-AES 进行分析。空白结果表示无污染现象,平行分析的偏差一般小于 10%,标准参考样品中主要元素的回收率一般在 85%~105%。

1.3 污染判定法

土壤的重金属污染可以采用地质累积指数(index of geo-accumulation, I_{geo})进行判定^[6-9]。地质累积指数的计算公式如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \frac{C_n}{1.5B_n}$$

式中: C_n 为样品中元素 n 的浓度; B_n 为元素 n 的地球化学背景浓度; 1.5 为常数,是考虑到由于成岩作用可能会引起背景值的变动。

本研究以广西河池地区的土壤环境背景值的算术平均值^[15]作为背景浓度,各元素用平均浓度来计算它们的地质累积指数。

稻谷污染采用污染指数法进行评价^[10]。污染指数:

$$P_i = C_i/S_i$$

式中: P_i 为农作物中污染物 i 的单因子污染指数; C_i 为农作物中污染物 i 的实测数据; S_i 为污染物 i 的评价标准。评价标准采用我国国家标准^[11-13]中的食品中污染物的最大限量值。

2 结果与分析

2.1 受污染稻田土重金属元素浓度和污染判定

根据国家标准^[14],农用地中重金属的标准限值(二级)为 As < 25 mg·kg⁻¹、Pb < 300 mg·kg⁻¹、Zn < 250 mg·kg⁻¹、Cu < 100 mg·kg⁻¹、Ni < 50 mg·kg⁻¹。从表 1 可以看出,废弃田中 As、Pb、Zn 均超过标准限值,而欠收田 As、Pb、Zn 均在标准限值的范围内,而 Cd、Sb 未检出。

目前对地质累积指数的研究通常采用 Müller^[6]的分级标准。Müller 将地质累积指数划分为 7 个级别,从 0 级到 6 级,污染程度从无污染到极强污染。

由表 1 可以看出,废弃田中 Pb 受到强污染,Zn 受到中度污染,As 为无-中污染;欠收田中 Pb 也受到强污染,Zn 为无-中污染,没有 As 污染。表明该地区农田主要是受到重金属元素 Pb、Zn 等元素的污染,这与其上游的铅锌矿厂造成的尾矿砂污染有关。

2.2 污染农田稻谷中重金属浓度

对 6 个稻谷样品进行检测,其中 Cr 元素因低于检测限未测出,其他元素的平均浓度值列于表 2。

我国国家标准^[11-13]对粮食中重金属 As、Cd、Cu、Pb、Zn 有限量标准规定,但对 Ni 和 Mn 还没有明确限值。从表 2 可以看出,大米中超标最严重的是 Pb(9.25 倍),其次是 Cu(1.47 倍),而 As 和 Zn 则在限值范围内。

根据污染指数分级标准^[10](表 3),由大米的污染指数可以看出,贡献最大的是 Pb(9.25),其次是 Cu(1.47),Pb 为重污染,Cu 为轻污染,其他元素(As、Cd、Zn)为清洁。

如果用大米的限量标准来计算稻壳和瘪谷壳的

表 1 大环江板力村稻田土中重金属元素浓度和污染判定结果

Table 1 Metal concentrations (mean ± SD) of paddy soil samples and their contamination determination results in Banli Village along Dahuan River

元素	废弃田			欠收田			对照田浓度/ mg · kg ⁻¹	河池土壤背 景值/mg · kg ⁻¹
	浓度/ mg · kg ⁻¹	I _{geo}	污染等级	浓度/ mg · kg ⁻¹	I _{geo}	污染等级		
As	29.4 ± 3.09	0.80	无 - 中污染	14.4 ± 0.44	-0.23	无污染	6.46	11.3
Cr	34.5 ± 3.47	-1.65	无污染	31.5 ± 0.87	-1.78	无污染	20.3	72.2
Cu	20.9 ± 5.92	-0.43	无污染	29.2 ± 1.28	0.0	无污染	20.0	18.8
Mn	62.7 ± 19.6	-1.90	无污染	41.8 ± 13.6	-2.49	无污染	32.5	156
Ni	10.4 ± 2.42	-1.22	无污染	11.4 ± 1.30	-1.09	无污染	8.70	16.2
Pb	388 ± 53.6	3.87	强污染	239 ± 65.8	3.18	强污染	22.1	17.6
Zn	275 ± 53.6	1.70	中度污染	160 ± 6.01	0.92	无 - 中污染	67.9	56.3

表 2 大环江板力村稻谷重金属元素浓度及其污染指数

Table 2 Heavy metal concentrations of rice samples and the pollution index in Banli villige along Dahuan River

元素	瘪谷壳		稻壳		大米		国家限量标准* / mg · kg ⁻¹
	平均浓度/mg · kg ⁻¹	污染指数	平均浓度/mg · kg ⁻¹	污染指数	平均浓度/mg · kg ⁻¹	污染指数	
As	1.23	8.2	0.8	5.33	0.1	0.67	0.15
Cd	1.59	7.95	1.08	5.40	0.16	0.80	0.2
Cu	25.4	2.54	38.9	3.89	14.7	1.47	10
Mn	209		158.5		27.5		
Ni	3.15		2.41		2.14		
Pb	8.75	43.8	2.16	10.80	1.85	9.25	0.2
Zn	186	3.72	61.8	1.24	37.3	0.75	50

注: * As、Cd、Pb 参考文献[13]; Cu 参考文献[12]; Zn 参考文献[11]。

表 3 污染指数分级标准

Table 3 Classification of pollution index

级别	单因子污染指数	污染等级判定
1	$P_i < 1$	清洁
2	$1 \leq P_i < 2$	轻污染
3	$2 \leq P_i < 3$	中污染
4	$P_i \geq 3$	重污染

污染指数,稻壳中所有元素的单因子污染指数都大于 1,除 Zn 为轻污染外,其他元素(As、Cd、Cu、Pb)污染指数都大于 3,属重污染。

瘪谷壳中各元素的浓度比稻壳和大米中均高。其中污染最严重的是 Pb,其污染指数达 43.8。除了 Cu 为中污染外,其他元素均为重污染。同时还可以发现一个共同的规律:稻壳比稻米中重金属含量高(Mn 除外),而瘪谷壳又比稻壳中重金属含量要高(Cu 除外)。

3 讨论

通过对广西河池大环江沿岸的板力村采集的稻田样进行分析发现,沿岸稻田主要受到了 Pb、Zn、As 污染,废弃耕地中这 3 种元素的平均浓度分别为: Pb 29.4 mg · kg⁻¹、Zn 388 mg · kg⁻¹、As 29.4 mg · kg⁻¹,均超出了我国国家标准^[14]所规定农用地土壤中重金属的标准限值(二级)。

对稻谷样的分析表明,稻壳比稻米中重金属含量高,表明稻壳比稻米更易富集重金属;而瘪谷壳又比稻壳中重金属含量高,说明重金属的累积可能影响到稻谷的结粒。

稻米主要表现为严重的铅污染,长期直接食用可能造成人体内铅的累积而带来健康风险。稻壳中的重金属污染更为严重,当地老百姓一般将稻壳用作猪或其他家禽的饲料,最终也会通过食物链而进入人体。因而在没有经过污染修复的土壤中直接种植水稻或其他农作物,对人畜均可能造成隐患。

矿业开发活动导致耕地污染是一个全球广泛存在的问题,我国的矿区污染非常突出^[16-20],由此引起的健康风险问题也越来越引起人们的重视^[21-25]。大环江沿岸属于基本农田保护区,广西河池地区本来土地资源稀缺,当地农民对污染土地的再利用欲望强烈,当地政府应该对不同污染程度的土地进行分级管理。对于受污染的欠收田(地)应改变其利用方式:根据当地农民的种养习惯,可种植桑叶养蚕,或改为种植其他非食用的经济作物,并建立经常性的监测制度,达到安全水平后再恢复种植食用农作物。沿岸绝收田约有380 hm²,都是离河岸距离最近的耕地,目前呈板结状态,没有种植任何作物,可采用物理化学改良的手段、植物修复或工程治理的方法,逐步进行修复。

参考文献:

- [1] Asami Teruo(浅见辉男). Hazard metal pollution of Japanese soil—described by data[M]. Agne Gijutsu Center(in Japanese), 2001.
- [2] Yoshika Kin-ichi(吉岡金市). Study of itai-itai disease—from mineral hazard on agriculture to mineral disease of human being(itai-itai disease)[M]. Tatara Publishing, 1970. (in Japanese)
- [3] Teruhide Ishihara, Etsuko Kobayashi, Yasushi Okubo, et al. Association between cadmium concentration in rice and mortality in the Jinzu River basin, Japan[J]. *Toxicology*, 2001, 163: 23-28.
- [4] Takeya Inaba, Etsuko Kobayashi, Yasushi Suwazono, et al. Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai-itai disease[J]. *Toxicology Letters*, 2005, 159: 192-201.
- [5] Li X D, Thornton I. Multi-element contamination in soil and plant in the old mining area U K[J]. *Applied Geochemistry*, 1993(S2): 51-56.
- [6] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *Geojournal*, 1969, 2: 108-118.
- [7] Loska K, Wiechula D, Barska B, et al. Assessment of Arsenic enrichment of cultivate soils in Southern Poland[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2003, 12(2): 187-192.
- [8] Miko S, PEH Z, Bukovec D, et al. Geochemical baseline mapping and Pb pollution assessment of soils in the karst in Western Croatia[J]. *Nat Croat*, 2000, 9(1): 41.
- [9] 滕彦国, 庾先国, 倪师军, 等. 应用地质累积指数评价攀枝花地区土壤重金属污染[J]. *重庆环境科学*, 2002, 24(4): 25-27, 31. Teng Y-G, Du X-G, Ni S-J, et al. Applying the Index of Geo-accumulation to evaluate heavy metal pollution in soil in Panzhihua region[J]. *Chongqing Environmental Science*, 2002, 24(4): 25-27, 31.
- [10] 赖燕平, 李明顺, 杨胜香. 广西锰矿恢复区食用农作物重金属污染评价[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(8): 1801-1806. Lai Y-P, Li M-S, Yang S-X, et al. Heavy metal concentrations and pollution assessment of edible crops grown on restored manganese mine lands in Guangxi, South China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(8): 1801-1806.
- [11] GB 13106—1991 Tolerance limit of zinc in food[S].
- [12] GB 15199—1994 Tolerance limit of copper in foods[S].
- [13] GB 2762—2005 Maximum levels of contaminants in food[S].
- [14] GB 15618—1995 Environmental quality standard for soils[S].
- [15] The Research Team of Guangxi Soil Background Value, Research report of Guangxi soil background value, 1990: 72.
- [16] 毛海立, 余荣龙. 铅锌矿渣堆周围农田土壤中铜和铅的分布分析[J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(25): 7884-7885, 8010. Mao H-L, Yu R-L. Distribution of copper and lead in soil around lead-zinc tailing[J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2007, 35(25): 7884-7885, 8010.
- [17] 毛竹, 张世熔, 李婷. 铅锌矿区土壤重金属空间变异及其污染风险评价——以四川汉源富泉铅锌矿为例[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2): 617-621. Mao Z, Zhang S-R, Li T. Spatial variability and environmental pollution assessment of soil heavy metal in the vicinity of a Lead/Zinc Mine—A case study from Fuquan Lead/Zinc mine in Hanyuan County[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 617-621.
- [18] 徐理超, 李艳霞, 苏秋红, 等. 阜新市农田土壤重金属含量及其分布特征[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(7): 1510-1517. Xu L-C, Li Y-X, Su Q-H, et al. Contents and spatial distribution patterns of heavy metals in farm land soils of Fuxin City[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(7): 1510-1517.
- [19] 龙安华, 刘建军, 倪才英, 等. 贵溪冶炼厂周边农田土壤重金属污染特性及评价[J]. *土壤通报*, 2006, 37(6): 1212-1217. Long A-H, Liu J-J, Ni C-Y, et al. Assessment on the characteristic of heavy metals contaminated farm land soil around Guixi Smeltery Jiangxi Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(6): 1212-1217.
- [20] Li M S, Luo Y P, Su Z Y. Heavy metal concentrations in soil and plant accumulation in a restored manganese mine land in Guangxi, South China[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147: 168-175.
- [21] Cui Y J, Zhu Y G, Huang Y Z, et al. Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China[J]. *Environment International*, 2005, 31: 784-790.
- [22] 晁雷, 周启星, 陈苏, 等. 沈阳某冶炼厂废弃厂区的人类健康风险评价[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(8): 1807-1812. Chao L, Zhou Q-X, Chen S, et al. Human health risk assessment of an abandoned metal smelter site in Shenyang, China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(8): 1807-1812.
- [23] Li J, Xie Z M, Xu J M, et al. Risk assessment for safety of soils and vegetables around a lead/zinc mine[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28: 37-41.
- [24] Li Y, Wang Y B, Gou X. Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(6): 1124-1134.
- [25] Yang Q W, Shu W S, Qiu J W, et al. Lead in Paddy soil and rice plants and its potential health risk around lechang lead/zinc mine, Guangdong, China[J]. *Environment International*, 2004, 30(7): 883-889.