

北京市农田土壤重金属年际差异分析与评价

孙 江¹, 张国光¹, 董文光¹, 韩 平², 陆安祥²

(1.北京市农业环境监测站, 北京 100029; 2.北京农产品质量检测与农田环境监测技术研究中心, 北京 100097)

摘 要:通过对 2005 年至 2009 年北京市农田土壤重金属含量的持续监测,分析了该地区农田土壤中 As、Hg、Cu、Cd、Cr 和 Pb 等重金属的统计特征和年度变化趋势,并结合国家土壤环境质量标准,对农田环境质量进行了评价。结果表明,2005 年至 2009 年间,As、Hg、Cu、Cd、Cr 和 Pb 等重金属中, Hg 和 Cr 的含量有逐年上升的趋势, Hg 的平均含量逐年为 0.053、0.066、0.070、0.072 mg·kg⁻¹ 和 0.079 mg·kg⁻¹, Cr 平均含量为 50.0、52.4、55.3、58.6 mg·kg⁻¹ 和 62.1 mg·kg⁻¹。其他重金属含量上下波动, 无上升或下降的变化趋势。结合重金属含量统计和单因子评价结果, 重金属的污染程度依次为 Cd>Hg>Cu>Pb>Cr>As。北京农田整体处于清洁状态, 但存在着个别的 Hg 和 Cd 污染。

关键词:北京; 农田土壤; 重金属; 年际变化; 综合评价

中图分类号:X833 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)05-0899-05

Annual Variability Analysis and Evaluation of Heavy Metals in Beijing Agricultural Soil, China

SUN Jiang¹, ZHANG Guo-guang¹, DONG Wen-guang¹, HAN Ping², LU An-xiang²

(1. Beijing Municipal Station of Agro-Environmental Monitoring, Beijing 100029, China; 2. Beijing Research Center for Agri-food Testing and Farmland Monitoring, Beijing 100097, China)

Abstract: The statistical characteristics and annual variability of heavy metals As, Hg, Cu, Cd, Cr, and Pb in Beijing agricultural soil were presented, on the basis of continuous yearly monitoring for the period of 2005 to 2009. Heavy metals were evaluated using the single-factor pollution index and based on the national environmental quality standard for soils. The results showed a growth of Hg and Cr in Beijing agricultural soil from 2005 to 2009, while the concentration of Hg was 0.053, 0.066, 0.070, 0.072 mg·kg⁻¹ and 0.079 mg·kg⁻¹, and Cr was 50.0, 52.4, 55.3, 58.6 mg·kg⁻¹ and 62.1 mg·kg⁻¹, respectively. There was no significant trend for other metals. Furthermore, combined statistical characteristics of metals and the evaluated results of single-factor index, Cd was found to accumulate in soil the most, followed by Hg, Cu, Pb, Cr and As. These results indicted the environmental quality of Beijing agricultural soil was mostly clean and safe, except several samples were polluted by Hg and Cd.

Keywords: Beijing; agricultural soil; heavy metals; annual variability; evaluation

城市化和工业化过程中对重金属的大量使用,农业生产中农药化肥的不当使用,造成了重金属在土壤中富集。这不仅引起土壤质量下降,而且导致水和大气污染,更重要的是,土壤中重金属通过作物吸收进入食物链,造成农产品质量安全问题,危害人类健康^[1-3]。因此,对土壤中的重金属,特别是对农田中的重金属进行监测,在此基础上分析和评价土壤环境质量,是农业环境研究中的重要工作。

城市周边的农田质量,由于受人类活动影响更为剧烈,其环境质量就更受关注^[4-6]。北京作为一个特大城市,对该地区的土壤污染物含量进行研究分析一直

是个热点^[7-8]。陈同斌等通过大规模的系统布点,在 120 个“清洁”土壤样品的基础上提出了北京市土壤重金属背景值^[9]。Zheng 等通过多元地统计和地理信息系统工具,分析了北京表土中重金属的含量,认为北京土壤中 Ni、Cr、As 和 Cd 含量接近背景值,而 Cu、Pb 和 Zn 存在一定的积累^[10]。霍霄妮等以北京市土壤背景值为标准,分析了农业土壤中 Cr、Ni、Cu 等 8 种重金属的累积情况,认为北京市农田土壤中存在着一一定的 Cr、Cu、Zn、As 和 Cd 5 种重金属的累积,整体都处于轻度污染状态^[11]。这些研究工作监测评价了北京市农田土壤的环境质量,但是由于缺乏监测工作的延续性,无法反映土壤中重金属的变化趋势。本文以 2005 年至 2009 年北京农田土壤中重金属的连续监测数据为基础,分析 As、Hg、Cu、Cd、Cr 和 Pb 等重金

收稿日期:2010-10-21

作者简介:孙 江(1963—),男,北京人,高级农艺师,主要从事农业技术推广与农田环境监测研究。E-mail:bjhjsj@126.com

属的含量变化特征,评价其污染状况,为北京市农业生产、农田环境保护和都市型现代农业建设提供数据依据和科学参考。

1 材料和方法

1.1 样品采集和分析

根据北京农田的分布情况,并考虑土地利用类型和土壤类型的代表性,同时增加优势农产品生产区域的农业土壤采样点。2005、2006、2007、2008 和 2009 年秋季作物收获后采集农田土壤样品,采样时使用 GPS 定位。采样点基本覆盖北京市农田,采样点数目为 106 个(图 1)。在 2005 年确定的 106 个采样点中,有 8 处采样点由于当地的农田改为建设和工业用地,停止了对该处的跟踪监测,因此实际列入统计的有 98 处采样点数据。

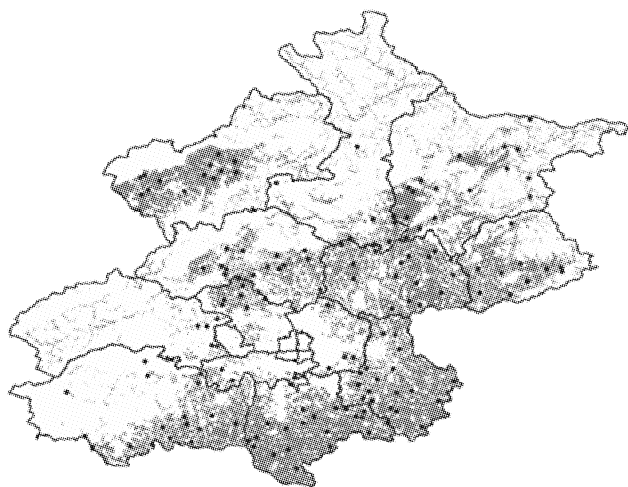


图 1 北京市农田分布与采样点位置

Figure 1 Farmland in Beijing and sampling points

每个采样点均为 10 m×10 m 的正方形,取其 4 个顶点和中心处的 0~20 cm 表层土壤,现场混匀后,采用四分法选择 1.0 kg 样品。样品在室内风干、研磨、过 100 目筛。为防止样品污染,采样、样品保存和处理过程中避免使用金属制品。根据标准方法,土壤样品中重金属 As 和 Hg 采用硝酸-盐酸消解,原子荧光法测定;重金属 Cu、Cr、Pb 和 Cd 采用盐酸-硝酸消解,火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法测定^[12-13]。实验中所用酸皆为优级纯,水的电阻率为 18.3 MΩ·cm⁻¹(25℃),分析过程中加入标准样品 ESS-1 进行质量监控。

1.2 数据处理

本研究数据处理使用 Office_Excel 完成,统计分析应用 SPSS 16.0。

1.3 土壤重金属环境质量评价方法

土壤样品中重金属的评价根据《GB 15618—1995 土壤环境质量标准》执行^[14],采用单因子环境质量指数评价方法。其计算公式如下:

$$P_i = \begin{cases} C_i/S_{i1} & C_i < S_{i1} \\ 1 + (C_i - S_{i1})/S_{i2} & S_{i2} < C_i < S_{i1} \\ 2 + (C_i - S_{i2})/S_{i3} & S_{i3} < C_i < S_{i2} \\ 3 + (C_i - S_{i3})/S_{i3} & C_i > S_{i3} \end{cases} \quad (1)$$

式中: P_i 为污染物 i 的单项污染指数; C_i 是污染物 i 在土壤中的实测含量; S_{ij} 是污染物 i 的第 j 级标准。

土壤环境质量标准定义了一到三级土壤标准,因此单因子环境质量指数的计算中也使用一到三级的判断标准。

2 结果与讨论

2.1 土壤中重金属含量的统计特征

2005 年至 2009 年的土壤重金属含量的描述性统计结果见表 1。不同的采样年度,土壤中重金属含量有着一定的差异,与平均值相比,年度样品的统计最大值和最小值差异更大,这在 Hg 和 Cd 两种重金属中表现明显。不同年度样品间最大值和最小值的差异来源于土壤采样的偶然性。在同一年度的样品中, Hg 和 Cd 的变异系数最高,分别为 62.9%~117% 和 57.6%~108%,属强变异程度。其他重金属的变异系数在 16.7%~45.4% 之间,属于中等变异程度。土壤样品重金属含量的平均值 5 a 间差异较小,都低于国家土壤环境质量标准中的一级标准。在 95% 的置信区间上, 5 a 连续监测的 As 含量都低于土壤质量一级标准,在部分检测年份, Cr 和 Pb 含量都低于土壤质量一级标准。Kolmogorov-Smirnov 正态性检验结果表明,在连续 5 a 的样品监测中, As 含量呈正态分布, Cu、Pb 和 Cr 在部分年份呈正态分布, Cd 和 Hg 都不呈正态分布。

对不同年度样品的重金属含量进行比较, As、Cu、Cd 和 Pb 未发现明显的平均含量持续上升或下降趋势, Hg 和 Cr 的平均值则逐年增加,以 2005 年农田土壤中重金属的平均含量为基准, 2006 年至 2009 年土壤中 Hg 含量分别是 2005 年的 125%、132%、136% 和 149%, Cr 含量分别是 2005 年的 105%、111%、117% 和 124%。通过对 2005 年至 2009 年的土壤中 Hg 含量进行 ANOVA 分析, 5 组数据间的 F 值为 3.674, 在小于 0.01 水平上有显著差异。对土壤中 Cr 含量进行 ANOVA 分析, 5 组数据间的 F 值为 8.901, 在小于 0.001 水平上有显著差异。对不同采样年度的

样品进行配对方差检验,其相邻年度采样的土壤样品中重金属含量差异的显著性较小,但 2005 年土壤样品中的 Hg 和 Cr 与 2008 和 2009 年土壤样品中的重金属含量,都存在着小于 0.01 水平上的显著差异。农田土壤中重金属含量的增长令人关注。

综合以上统计特征,北京农田土壤中 As 基本处于自然状态,Cu、Cr 和 Pb 受人类影响程度较轻,而 Hg 和 Cd 则受人类影响较大,在局部地区存在一定的污染风险。

2.2 土壤中重金属环境质量的评价结果

根据国家土壤环境质量的定义,本文将含量低于土壤环境质量标准要求的土壤定义为清洁、二级定义为安全,三级定义为警戒,超过三级定义为污

染。对应单因子环境质量指数的计算结果则是:<1 为清洁,<2 为安全,<3 为污染,>3 为重污染。2005 年至 2009 年监测样品的评价结果如表 2 所示。

从表 2 的分析结果来看,虽然北京农田土壤中重金属单因子评价的平均值都小于 1,整体处于清洁状态,但是样品的分级统计显示了更多的信息。2005 年至 2009 年的监测结果显示,绝大多数土壤样品中的 As 含量都低于一级标准,样品中 Cd 的污染较为严重,约有 7%~33% 的样品 Cd 含量超过了一级标准,甚至有个别样品超过了二级标准或三级标准。表 1 中 Hg 的平均含量逐年增加,与此相应的是样品中 Hg 单因子环境质量指数变大,含量超过一级标准的样品数量逐年增加,约 4%~8% 样品 Hg 含量超出一级质量

表 1 北京市农田土壤中重金属含量的统计特征

Table 1 The statistical characteristics of heavy metals contents in farmland soil of Beijing

重金属	采样年份	样品数	最小值/mg·kg ⁻¹	最大值/mg·kg ⁻¹	平均值/mg·kg ⁻¹	95%的置信区间/mg·kg ⁻¹	标准差	变异系数/%
As	2005	98	2.50	15.8	8.49	4.59~11.6	2.20	25.9
	2006	98	3.94	16.4	9.03	4.97~12.3	2.36	26.2
	2007	98	2.57	15.1	9.31	4.94~13.7	2.30	24.7
	2008	98	3.34	14.4	8.40	5.03~12.3	2.29	27.3
	2009	98	3.75	12.8	8.05	4.31~11.3	1.95	24.3
Hg	2005	98	0.009	0.296	0.053	0.012~0.157	0.045	84.9
	2006	98	0.014	0.710	0.066	0.023~0.160	0.077	117
	2007	98	0.014	0.272	0.070	0.027~0.163	0.044	62.9
	2008	98	0.019	0.570	0.072	0.029~0.187	0.079	110
	2009	98	0.009	0.107	0.079	0.029~0.257	0.080	101
Cu	2005	98	10.4	69.3	23.1	14.3~37.5	8.09	35.1
	2006	98	9.01	73.0	21.8	10.9~36.5	9.13	41.9
	2007	98	12.9	59.7	24.2	13.7~37.6	7.41	30.6
	2008	98	10.8	92.5	25.3	15.0~43.0	10.1	39.9
	2009	98	11.1	92.9	24.4	13.5~50.0	10.8	44.2
Cd	2005	98	0.011	0.746	0.162	0.025~0.575	0.175	108
	2006	98	0.013	0.873	0.187	0.034~0.431	0.137	73.3
	2007	98	0.062	0.567	0.151	0.076~0.329	0.087	57.6
	2008	98	0.019	1.22	0.137	0.062~0.248	0.121	88.3
	2009	98	0.066	1.60	0.147	0.075~0.227	0.157	107
Cr	2005	98	20.1	98.0	50.0	25.2~88.8	19.5	39.0
	2006	98	21.2	127	52.4	24.2~98.6	23.8	45.4
	2007	98	31.8	110	55.3	35.6~78.6	12.6	22.8
	2008	98	19.3	123	58.6	34.4~80.4	14.4	24.6
	2009	98	23.0	103	62.1	46.1~83.8	10.4	16.7
Pb	2005	98	10.3	65.7	24.5	14.1~40.6	8.27	33.8
	2006	98	10.2	85.3	21.6	12.7~31.0	8.46	39.2
	2007	98	8.47	38.1	18.9	11.1~27.7	5.49	29.0
	2008	98	8.80	52.3	22.6	11.6~35.8	7.43	32.9
	2009	98	12.0	42.6	25.7	15.1~37.8	6.70	26.1

标准,且2009年发现有1个样品Hg含量高于二级指标标准。Cr的单因子环境质量指数也存在着逐年增加的情况,5a监测期间,约1%~7%样品Cr含量超出一级质量标准,但未发现超标样品的数量增加,且样品中的Cr含量都不超过二级标准。这一现象可能表明,Hg和Cr在土壤中累积模式的不同。约有6%的样品中Cu含量和2%~9%样品中Pb含量超过一级标准,未发现样品中Cu和Pb超过二级标准。从单因子结合单因子环境质量指数和样品超标情况来看,土壤中重金属的污染程度为Cd>Hg>Cu>Pb>Cr>As。

Nicholason等通过收集重金属在土壤中的累积和工农业重金属的排放信息,调查分析了英格兰和威

尔士的农田土壤中重金属来源,认为土壤中的重金属Hg和Pb主要来源于大气沉降,Cr和Cd更多的来源于无机肥料^[5]。根据北京市农业局的内部调查资料,北京市每年化肥施用量13.43万t(氮磷钾纯量之和),平均超过500kg·hm⁻²,高于国际公认的225kg·hm⁻²化肥使用安全上限,过量的肥料使用增加了土壤中Cd和Cr的累积。Zheng等通过3个农业实验站的长期跟踪观察,认为肥料(包括化肥和有机肥)的使用没有给农田土壤中的Hg带来累积^[16]。Chen等研究了北京市土壤中的Hg含量,认为大气扩散是北京周边土壤中Hg含量的主要来源^[17]。祖艳群等研究了昆明市城郊蔬菜生产基地的土壤重金属,认为农田土壤重

表2 北京市农田土壤重金属环境质量评价结果
Table 2 Assessment of heavy metals environmental quality in the farmland soil of Beijing

重金属	采样年份	样品数	环境质量指数			样品分级个数			
			最小值	最大值	平均值	清洁	安全	污染	重污染
P_{As}	2005	98	0.17	1.16	0.57	97	1	0	0
	2006	98	0.26	1.29	0.60	96	2	0	0
	2007	98	0.17	1.02	0.62	97	1	0	0
	2008	98	0.22	0.96	0.56	98	0	0	0
	2009	98	0.25	0.85	0.54	98	0	0	0
P_{Hg}	2005	98	0.060	1.17	0.35	94	4	0	0
	2006	98	0.093	1.66	0.39	93	5	0	0
	2007	98	0.094	1.14	0.42	92	6	0	0
	2008	98	0.133	1.49	0.43	92	6	0	0
	2009	98	0.060	2.15	0.44	90	7	1	0
P_{Cu}	2005	98	0.29	1.53	0.65	92	6	0	0
	2006	98	0.26	1.58	0.61	92	6	0	0
	2007	98	0.37	1.38	0.68	92	6	0	0
	2008	98	0.31	1.27	0.66	92	6	0	0
	2009	98	0.32	1.39	0.64	92	6	0	0
P_{Cd}	2005	98	0.055	2.36	0.667	74	21	3	0
	2006	98	0.064	2.68	0.821	63	33	2	0
	2007	98	0.311	1.91	0.711	84	14	0	0
	2008	98	0.095	3.21	0.644	89	8	0	1
	2009	98	0.332	3.60	0.681	90	7	0	1
P_{Cr}	2005	98	0.22	1.03	0.55	94	4	0	0
	2006	98	0.24	1.14	0.58	91	7	0	0
	2007	98	0.35	1.08	0.61	96	2	0	0
	2008	98	0.21	1.13	0.65	97	1	0	0
	2009	98	0.42	1.05	0.69	95	3	0	0
P_{Pb}	2005	98	0.29	1.10	0.68	89	9	0	0
	2006	98	0.29	1.16	0.60	96	2	0	0
	2007	98	0.24	1.01	0.54	96	2	0	0
	2008	98	0.25	1.05	0.64	94	4	0	0
	2009	98	0.34	1.02	0.73	91	7	0	0

金属的变异可能与土壤结构、灌溉、耕作活动等有关^[18]。

3 结论

2005年至2009年的连续监测表明,北京农田土壤中的As、Hg、Cu、Cd、Cr和Pb等重金属中,Hg和Cr的含量有逐年上升的趋势。其他重金属含量上下波动,无上升或下降的变化趋势。结合重金属含量统计和单因子评价结果,重金属的污染程度依次为Cd>Hg>Cu>Pb>Cr>As。采用内梅罗多因子污染指数法进行农田土壤环境质量综合评价,北京农田整体处于清洁状态,但存在着个别的Hg和Cd污染。农田土壤中的Hg和Cd污染应引起重视,进一步开展研究,提出相应的防控措施,为北京市农产品生产提供一个安全的环境基础。

参考文献:

- [1] Cai Q, Long M L, Zhu M, Zhou Q, et al. Food Chain transfer of cadmium an lead to cattle in a lead-zinc smelter in Guizhou, China [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157: 3078-3082.
- [2] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 216-217.
CHEN Huai-man. Environmental soil sciences[M]. Beijing: Science Press, 2005: 216-217.
- [3] 马陶武, 朱程, 周科, 等. Cd Pb单一及复合污染沉积物对铜锈环棱螺肝胰脏SOD和MT的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(1): 30-37.
MA Tao-wu, ZHU Cheng, ZHOU Ke, et al. Effects of Cd, Pb and combined contaminated sediments on hepatopancreatic SOD and MT in *Belamya aeruginosa*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(1): 30-37.
- [4] 孟飞, 刘敏, 史同广. 上海农田土壤重金属的环境质量评价[J]. 环境科学, 2008, 29(2): 428-433.
MENG Fei, LIU Min, SHI Tong-guang. Evaluation on environmental quality of heavy metals in agricultural soils of Shanghai[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(2): 428-433.
- [5] 王春光, 张思冲, 辛蕊, 等. 哈尔滨市东郊菜地土壤重金属环境质量评价[J]. 中国农学通报, 2010, 26(2): 262-266.
WANG Chun-guang, ZHANG Si-chong, XIN Rui, et al. Heavy metal environmental assessment of soil in east suburb of Harbin[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(2): 262-266.
- [6] Chen T, Liu X, Zhu M, et al. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban-rural transitional area of Hangzhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 151: 67-78.
- [7] 胡克林, 余艳, 张凤荣, 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, YU Yan, ZHANG Feng-rong, et al. Spatial distribution of concentrations of soil heavy metals in Daxing County, Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(3): 463-468.
- [8] 王学军, 邓宝山, 张泽浦. 北京东郊灌区表层土壤微量元素的小尺度空间结构特征[J]. 环境科学学报, 1997, 17(4): 412-416.
WANG Xue-jun, DENG Bao-shan, ZHANG Ze-pu. Spatial structures of trace element contents in sewage irrigation soil at the eastern suburb of Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1997, 17(4): 412-416.
- [9] 陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. 环境科学, 2004, 25: 117-122.
CHEN Tong-bing, ZHENG Yuan-ming, CHEN Huang, et al. Background concentration of soil heavy metals in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2004, 25: 117-122.
- [10] Zheng Y M, Chen T B, He J Z. Multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils from Beijing, China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2008, 8(1): 51-58.
- [11] 霍霄妮, 李红, 张微微, 等. 北京耕作土壤重金属多尺度空间结构[J]. 农业工程学报, 2009, 25(3): 223-229.
HUO Xiao-ni, LI Hong, ZHANG Wei-wei, et al. Multi-scale spatial structure of heavy metals in Beijing cultivated soils[J]. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(3): 223-229.
- [12] 中华人民共和国标准 GB/T 22105. 1—2008. 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定原子荧光法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standard method of China GB/T 22105. 1—2008. Soil quality—Analysis of total mercury, arsenic and lead contents—Atomic fluorescence spectrometry[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [13] 中华人民共和国农业行业标准 NY/T 1613—2008. 土壤质量 重金属测定 王水回流消解原子吸收法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standard method of Chinese Department of Agriculture NY/T 1613—2008, Soil quality—Analysis of soil heavy metals—atomic absorption spectrometry with aqua regia digestion[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [14] 中华人民共和国标准 GB 15618—1995. 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
Standard method of China GB 15618—1995. Environmental quality standard for soil[S]. Beijing: Standards Press of China, 1995.
- [15] Nicholson F A, Smith S R, Alloway B J, et al. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 311: 205-219.
- [16] Zheng Y M, Liu Y R, Hu H Q, et al. Mercury in soils of three agricultural experimental stations with long-term fertilization in China [J]. *Chemosphere*, 2008, 72: 1274-1278.
- [17] Chen X, Xia X, Wu S, et al. Mercury in urban soils with various types of land use in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158: 48-54.
- [18] 祖艳群, 高红武, 范家友, 等. 云南省呈贡县蔬菜地表层土壤Pb Cu和Zn的小尺度空间分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(2): 299-307.
ZU Yan-qun, GAO Hong-wu, FAN Jia-you, et al. Spatial distribution of Pb, Cu and Zn in periurban market garden soil in Chenggong County, Yunnan Province [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(2): 299-307.