

工业污染对农业土壤重金属富集的初步研究

邓秋静^{1,2,3}, 吴丰昌⁴, 谢锋⁵

(1. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 3. 贵州大学, 贵州 贵阳 550003; 4. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 5. 贵州省理化分析测试中心, 贵州 贵阳 550002)

[摘要] 为将来无公害农业基地的优选和建设提供科学依据, 对黔南州农业土壤的重金属进行抽样调查结果表明: 瓮安县土壤中重金属含量及富集系数均较高, 三都县土壤中 Hg 和龙里县土壤中 Cd 含量及富集系数较高。蔬菜土中 Pb 和 Hg 的富集较水稻土严重, Cd 富集相对较小。在垂直剖面上, 耕作层 Cd 相对富集, 母质层 Hg 相对富集。Cd 元素是全州土壤的重点污染元素, 富集程度相对最高。初步分析说明, 土壤中重金属富集与工业污染及磷肥、复合肥施用有较大的相关关系。

[关键词] 农业土壤; 重金属; 富集; 工业污染

[中图分类号] S153.6

[文献标识码] A

Effect of Industrial Pollution on Concentration of Heavy Metals in Farmland Soils

DENG Qiu-jing^{1,2,3}, WU Feng-chang⁴, XIE Feng⁵

(1. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049; 2. National Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Geochemistry Institute, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002; 3. Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003; 4. Chinese Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012; 5. Guizhou Center for Physico-chemical Test and Analysis, Guiyang, Guizhou 550002, China)

Abstract: The sampling survey of different heavy metal contents in farmland soils was carried out to provide a scientific basis for selecting agricultural bases without pollution in Qiannan prefecture. The results showed that the contents of different heavy metals and their concentration coefficients are higher in Weng'an county, the Hg content and its concentration coefficient are higher in Sandu County and the Cd content and its concentration coefficient are higher in Longli County. The concentration coefficients of Pb and Hg in vegetable soils are higher than in rice paddy soils and the concentration coefficient of Cd in rice paddy soils is higher than in vegetable soils. Cd is relatively concentrated in the arable layer and Hg is relatively concentrated in parent material layer. Cd is a main pollution element in farmland soils of Qiannan prefecture and its concentration degree is relatively high. The paper points out that there is a correlation between heavy metal concentration in soils and industrial pollution, phosphorus and complex fertilizer application.

Key words: farmland soil; heavy metal; concentration; industrial pollution

随着工农业的迅速发展, 环境污染日益严重, 特别是重金属在环境中的释放严重污染了土壤、水体和大气, 其中土壤的重金属(Hg、Cd、As、Pb、Cr等)的污染更为严重, 重金属在植物根、茎、叶及籽粒中的大量累积, 不仅严重地影响植物的生长和发育, 而且会进入食物链, 危害人类的健康^[1]。因此, 重金属污染已成为世界性的重大环境问题。重金属的来源有多种途径, 除采矿区的尾矿、矿渣、冶炼、有毒气体的排放之外, 还有城市垃圾、金属电镀、汽车尾气排放、工业企业向环境排放的“三废”^[2]。

农业污染是不可忽视的污染, 含重金属的化学肥料, 尤其是磷肥对土壤影响也很大。化肥的连年施用会造成土壤重金属积累, 化肥中的重金属通常比土壤重金属有较大的可溶性, 容易被作物吸收, 危害更大。化肥中的重金属对土壤的影响, 尤其是 Cd 的影响, 引起了国内外学者的普遍关注^[3-6]。据西方

国家估计, 在人类活动对土壤 Cd 的贡献中, 磷肥占 54%~58%, 空气沉降占 39%~41%, 其他占 2%~5%^[7]。据估测, 目前中国受污染的耕地面积近 2000 万 hm², 约占耕地面积的 20%, 其中工业“三废”污染 1000 万 hm²。每年因土壤污染而减少的粮食产量高达 1000 万 t, 直接经济损失达 100 多亿元^[8]。黔南州是贵州省主要农业地区, 也是贵阳市重要的蔬菜基地。农业土壤质量直接影响黔南州农业发展。笔者等对黔南州大部分县(市)农业土壤重金属含量作了调查。主要考察 As、Pb、Cd、Cr、Hg 等 5 种重金属的污染富集状况, 为将来无公害农业基地的优选和建设提供科学依据。

1 材料与与方法

1.1 调查地概况及材料

贵州省黔南布依族苗族自治州(简称黔南州),

[收稿日期] 2009-08-04; 2009-08-17 修回

[基金项目] 贵州省省长基金项目“贵州省无公害农产品产地环境质量研究”[黔科教办(2003)04]

[作者简介] 邓秋静(1971—), 女, 在读博士, 研究方向: 环境化学。E-mail: gydeng@126.com

位于贵州省南部,东经 106°21′~108°19′,北纬 25°03′~27°30′;平均海拔 1000 m,地处热带和东亚季风区,属亚热带季风湿润气候,四季较分明,无霜期较长。全州总面积 2.62 万 km²,耕地面积 17.66 万 hm²,其中水田 10.47 万 hm²,旱地 6.99 万 hm²,主要农作物播种面积 42.73 万 hm²[9]。境内矿产资源丰富,工业以煤炭、炼焦、磷化工、铁合金为主。该州土壤以黄壤和石灰土类的大土泥为主。

调查地是贵州省黔南州的都匀市及独山、三都、瓮安、贵定、龙里、罗甸、平塘、惠水 8 个县。采样点主要选择集中连片的耕地地块,离工业区较远的主要农业、蔬菜基地,主要是旱作蔬菜土壤和水稻土壤,并作剖面,分别采集耕作层、心土层和母质层土壤。调查各土壤中重金属 As、Pb、Cd、Cr、Hg 的含量及分布情况。

贵州省土壤重金属背景值较高,Cd 和 Hg 较突出,分别为全国土壤背景值的 2.4 倍和 3.0 倍。黔南州土壤重金属背景值除 As 外(表 1),均低于全省背景值,与全国土壤背景值比较仍偏高。

表 1 各地土壤重金属含量背景值

Table 1 The background values of different heavy metal contents in soils of different areas

项目 Item	As/(mg/kg)	Pb/(mg/kg)	Cd/(mg/kg)	Cr/(mg/kg)	Hg/(mg/kg)
黔南州土壤	17.03	28.00	0.14	88.00	0.10
贵阳市土壤 ^[10]	20.70	24.70	0.12	81.60	0.16
贵州省土壤	14.62	33.40	0.18	91.72	0.12
中国土壤 ^[11]	9.20	23.60	0.07	53.60	0.04

1.2 设计

根据重金属分布的空间变异性采用非均匀性布点方法,全州采集耕作层土壤样本 243 个,作 5 个剖面,共采样本 15 个。每个样品在 10m×10m 正方形 4 个顶点和中心共 5 处各采集 1kg 表土(0~20 cm 深度内)组成混合样,充分混合后用四分法反复取舍,最后保留 1kg 左右土样作为该点样品。过 100 目尼龙网筛,并用玛瑙钵研细,供分析测试用。为防止人为因素影响,样品采集和处理的全过程均采用木头、塑料、玛瑙等用具。

1.3 方法

土壤样品采用美国国家环保局标准方法(USE-PA-3050B)抽提消煮后,As 用原子荧光测定,Hg 用冷原子吸收法测定,Cd、Pb、Cr 用石墨炉-原子吸收光谱仪(AAS Vario 6)测定。分析过程中加入国家标准土壤样品(GSS-2,GSS-3,GSS-5)进行分析质量控制,分析样品重复数 10%~15%,所用水为 2 次去离子水,试剂采用优级纯。测定结果精密度满足方法的允许值,准确度符合 95%置信水平下的置信水平要求。

2 结果与分析

2.1 土壤中重金属分布特征

从黔南州各县(市)土壤重金属含量(表 2)看出,土壤中重金属元素在全州分布差异较大,变异系

数均大于 60%,不同元素变异系数由大到小排序为 Hg>Cd>Pb>Cr>As。瓮安、独山、龙里、贵定土壤中重金属平均含量相对较高,三都土壤中除 Hg 含量明显高于其他县(市)外,其他重金属含量均相对较低。

蔬菜和水稻土壤重金属分布也有差异。蔬菜土 Hg 和 Pb 的平均含量明显高于水稻土,水稻土 Cd 平均含量略高于蔬菜土,其他元素含量较接近。水稻土的 As、Pb 和 Cr 的变异系数明显小于蔬菜土。说明,蔬菜土受局部污染影响较大,而水稻土各元素分布相对均匀(图 1 和图 2)。

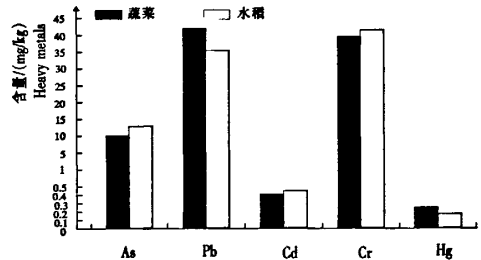


图 1 蔬菜土、水稻土重金属平均含量

Fig. 1 The average contents of different heavy metals in vegetable soils and paddy soils

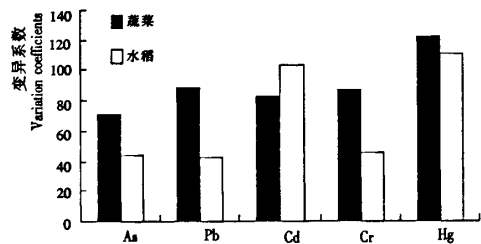


图 2 蔬菜土、水稻土重金属变异系数

Fig. 2 The variation coefficients of different heavy metals in vegetable soils and paddy soils

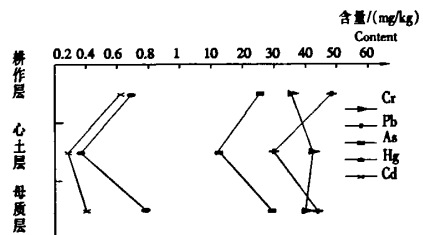


图 3 不同深度重金属含量变化

Fig. 3 The content change of different heavy metals in soils with different depths

2.2 重金属元素富集特征

重金属元素在土壤中,有可能因外污染源带入量大,累积后大于背景值而富集,也因作物、水土流失等带出量较大,累积后小于背景值而亏损,其富集程度用富集系数表示:

$$\eta = (C_i - C_{ib}) / C_{ib} \times 100\%$$

η 为富集系数(%), C_i 为土壤中 i 元素的实测值, C_{ib} 为土壤中 i 元素背景值。

不同县(市)As 和 Cr 的超背景值率和富集系数

表 2 黔南州各县(市)土壤重金属含量

Table 2 Contents of heavy metals in soils of different counties (cities) in Qiannan prefecture

mg/kg

采样地区 Sampling site	样本数/个 Sample number	项目 Item	As	Pb	Cd	Cr	Hg
都匀	20	范围值	2.33~26.10	5.30~98.05	0.07~1.17	12.90~61.40	0.05~0.28
		平均值	11.61	31.14	0.31	27.13	0.11
		标准差	8.71	28.98	0.29	14.46	0.08
		变异系数	74.97	93.05	91.73	53.30	76.25
独山	59	范围值	0.428~37	13.8~156	0.008~1.45	20.4~85.6	0.05~0.949
		平均值	12.48	43.30	0.37	40.66	0.25
		标准差	8.29	27.86	0.36	15.52	0.25
		变异系数	66.48	64.34	96.99	38.16	100.96
三都	28	范围值	1.29~23.80	6.51~65.80	0.10~2.01	21.20~47.00	0.06~2.29
		平均值	6.36	16.59	0.37	28.28	0.35
		标准差	4.99	10.73	0.35	6.71	0.44
		变异系数	78.48	64.68	93.19	23.74	125.37
瓮安	32	范围值	4.13~28.80	39.20~279.0	0.15~0.76	24.90~435.0	0.08~0.25
		平均值	13.01	79.09	0.35	55.43	0.15
		标准差	5.07	47.13	0.16	69.01	0.07
		变异系数	38.93	59.59	47.45	124.51	48.81
贵定	26	范围值	1.9~18.4	11.38~61.4	0.09~0.6	19.2~82.4	0.064~0.36
		平均值	7.86	30.84	0.30	33.18	0.15
		标准差	4.67	13.91	0.15	12.04	0.08
		变异系数	59.35	45.09	51.32	36.28	55.09
龙里	16	范围值	0.56~11.10	11.40~119.50	0.15~1.23	30.50~115.0	0.04~0.16
		平均值	4.77	32.89	0.61	53.16	0.10
		标准差	2.96	24.82	0.36	20.19	0.03
		变异系数	62.09	75.46	59.10	37.98	31.98
罗甸	16	范围值	7.45~15.90	20.10~47.90	0.16~1.16	12.20~37.10	0.01~0.18
		平均值	10.33	31.55	0.45	27.29	0.08
		标准差	2.39	7.15	0.23	6.97	0.05
		变异系数	23.08	22.66	52.38	25.55	64.24
平塘	23	范围值	4.41~19.0	13.60~41.80	0.04~2.40	15.20~84.70	0.04~0.23
		平均值	9.50	23.84	0.42	36.30	0.10
		标准差	3.50	7.03	0.60	18.89	0.05
		变异系数	36.80	29.47	142.11	52.04	54.52
惠水	23	范围值	6.40~23.10	19.40~76.60	0.07~1.39	16.20~77.40	0.04~0.18
		平均值	10.88	37.37	0.38	47.86	0.09
		标准差	3.41	15.76	0.35	20.18	0.03
		变异系数	31.37	42.17	92.16	42.16	39.69
黔南州综合	243	范围值	0.428~37	5.3~279	0.013~2.4	12.2~435	0.01~2.29
		平均值	10.13	38.76	0.38	39.48	0.20
		标准差	6.38	31.21	0.35	30.41	0.20
		变异系数	62.96	80.53	90.81	77.02	99.87

差异不大,相对背景值均为亏损。Pb、Cd、Hg 差异较大,绝大部分县(市)相对背景值为富集。三都县 Hg 超背景值率及富集系数最高,龙里县 Cd 超背景值率及富集系数最高,瓮安县 Pb、Cd、Hg 超背景值率及富集系数均较高(表 3 和表 4)。

蔬菜土和水稻土富集程度有较大差异。蔬菜土受重金属污染面较大,5 种重金属元素超背景值率均大于水稻土(表 5)。蔬菜土的 Pb 和 Hg 富集系数大于水稻土,Cd 富集系数小于水稻土(图 4)。

表 3 黔南州各县(市)重金属元素超背景率

Table 3 Rates of exceeding the background value of different heavy metal contents in soils in counties (cities) of Qiannan prefecture

地点 County	超背景值数/个 No. of exceeding background value					超背景值率/% Rate of exceeding background value				
	As	Pb	Cd	Cr	Hg	As	Pb	Cd	Cr	Hg
都匀	6	7	17	0	10	30.0	35.0	85.0	0	50.0
独山	16	38	36	0	35	27.1	64.4	61.0	0	64.8
三都	2	1	25	0	23	7.1	3.6	89.3	0	82.1
瓮安	6	32	32	1	25	18.8	100.0	100.0	3.1	78.1
贵定	0	9	0	0	11	0	34.6	0	0	42.3
龙里	0	6	16	1	10	0	37.5	100.0	6.3	62.5
罗甸	0	11	16	0	7	0	68.8	100.0	0	43.8
平塘	1	5	11	0	7	4.3	21.7	47.8	0	30.4
惠水	1	14	15	0	5	4.3	60.9	65.2	0	21.7

表 4 黔南州各县(市)重金属元素富集系数

Table 4 The concentration coefficients of different heavy metals in soils in counties (cities) of Qiannan prefecture

地点 County	样本数/个 No. of samples	As/%	Pb/%	Cd/%	Cr/%	Hg/%
都匀	20	-31.8	11.2	124.9	-69.2	7.2
独山	59	-26.7	54.7	163.6	-53.8	146.2
三都	28	-62.7	-40.8	167.2	-67.9	247.7
瓮安	32	-23.6	182.5	148.1	-37.0	45.4
贵定	26	-53.8	10.1	110.8	-62.3	46.3
龙里	16	-72.0	17.5	334.8	-39.6	4.8
罗甸	16	-39.3	12.7	219.7	-69.0	-18.8
平塘	23	-44.2	-14.9	201.6	-58.8	-2.6
惠水	23	-36.1	33.4	178.8	-45.6	-13.5

表 5 蔬菜土、水稻土重金属超背景值数、超背景值率

Table 5 The number and rates of different heavy metal contents beyond the background value in vegetable soils and rice paddy soils

项目 Item	超背景值数/个 No. of exceeding background value					超背景值率/% Rate of exceeding background value				
	As	Pb	Cd	Cr	Hg	As	Pb	Cd	Cr	Hg
蔬菜土	25	84	142	2	106	14.8	49.7	84.0	1.2	62.7
水稻土	8	42	49	0	29	108.0	56.8	66.2	0	39.2

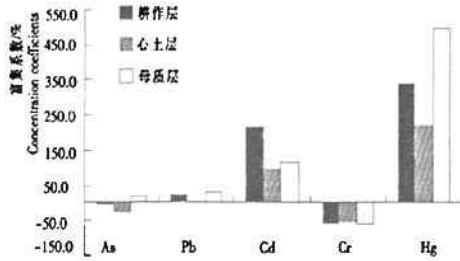


图 5 重金属垂向富集系数

Fig. 5 The concentration coefficients of different heavy metals in different soil layers

在选择的剖面上, Cr 在整个剖面上亏损; As 在耕作层和心土层亏损, 母质层略有富集; Hg 的富集度较大, 且母质层富集明显; Cd 在耕作层富集明显(图 5)。

3 小结与讨论

1) 通过调查认为, 黔南州重金属分布特征与该州工业分布有较密切关系。瓮安县以煤炭、炼焦、钙镁磷肥、黄磷、水泥工业为主, 龙里县以饲料磷酸盐、铁合金为主, 独山县以锑冶炼工业为主。由于排放的工业尾气粉尘和废水含大量重金属元素, 沉降和灌溉后对土壤有较大污染, 致使龙里、瓮安、独山的重金属平均含量相对于处于较高水平, 其富集系数也较高。三都县是典型的农业县, 除有少量的水泥生产外, 几乎没有其他工业, 而土壤中 Hg 平均含量达 0.35 mg/kg, 最高样本达 2.29 mg/kg, 富集系数高达 247.7%。分析认为, Hg 主要来源于大气沉降污染。与三都县相邻的丹寨县, 曾是主要的 Hg 生产基地之一, 丹寨县农业土壤抽样调查显示: 土壤 Hg 含量为 0.6~2.54 mg/kg, 在全省处于很高水平。由于 Hg 具有较强挥发性, 并随大气漂移, 受东南季风影响致使三都县土壤 Hg 含量升高, 而其他重金属都处于相对较低水平。黔南州化肥施用呈逐年上

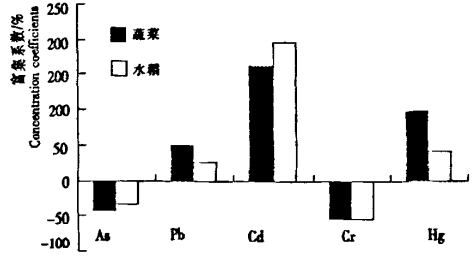


图 4 蔬菜土与水稻土富集系数

Fig. 4 The concentration coefficients of different heavy metals in vegetable soils and rice paddy soils

升趋势, 每年施用化肥 7.2 万 t (折纯), 其中磷肥 0.91 万 t、复合肥 1.15 万 t^[1]。平均施化肥 410 kg/hm², 其中, 磷肥 52.3 kg/hm²、复合肥 66.1 kg/hm²。每年由化肥带入一定数量重金属, 经过多年积累则会使土壤重金属明显升高, 尤其 Cd 的富集系数均处于 100% 以上, 耕作层土壤含镉明显高于心土层和母质层。

2) 对黔南州土壤重金属进行抽样调查, 全州大部分土壤 Cd 和 Hg 富集程度较高。各县(市)分布差异较大, 工业集中的瓮安县土壤重金属含量相对较高, 三都县土壤中 Hg 含量和龙里县土壤中 Cd 含量较高。这分别与三都县临近 Hg 生产基地, 龙里县以磷化工为主有较大相关性。

3) 蔬菜土和水稻土重金属分布有差异, 蔬菜土中 Pb 和 Hg 的平均含量和富集系数明显高于水稻土, 水稻土中 Cd 的平均含量和富集系数均大于蔬菜土。

4) 在垂直剖面上, 母质层 As 和 Hg 含量相对较高, Hg 富集明显。耕作层 Pb 和 Cd 含量相对较高, Cd 富集明显。

5) Cd 元素是全州土壤的重点污染元素, Cd 的超背景值率和富集系数最高, 值得进一步深入研究, 了解其存在形态, 采取相应防治措施。

6) 黔南州土壤受到工业废气中的粉尘、废水及农业施用化肥, 尤其是磷肥的污染, 应引起重视, 防止重金属含量和富集系数进一步升高。

【参考文献】

[1] Hart J J, Welch R M, Norvell W A, et al. Characterization of cadmium binding uptake and translocation in intact seedlings of bread and durum wheat cultivars [J]. Plant Physiol. 1998, 116: 1413-1420.
[2] 唐咏, 王萍萍, 张宁. 植物重金属毒害作用机理研

