

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.09.2015050504

张海龙,李祥平,胡国成,等.广西某矿区周边耕地土壤和蔬菜、大米重金属含量特征[J].环境化学,2015,34(9):1755-1757

广西某矿区周边耕地土壤和蔬菜、大米重金属含量特征*

张海龙¹ 李祥平² 胡国成¹ 陈永亨³ 齐剑英^{1**}

(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州, 510655; 2. 广州大学化学工程学院, 广州, 510605;

3. 广州大学环境科学与工程学院, 广州, 510605)

摘要 以广西某矿区周边耕地土壤及其上种植的蔬菜、大米为研究对象,共采集旱地土壤样23个,水田土壤样16个,并在相应点采集蔬菜样23个,大米样16个,以分析所得样Cd、Hg、As、Pb、Sb 5种重金属含量特征及土壤与农产品中重金属间的关系.结果如下:(1)研究区域(不含对照区)旱地重金属(均值)Pb:77.9±23.5—933±723 mg·kg⁻¹,Sb:27.8±15.3—398±366 mg·kg⁻¹,Cd:2.95±1.8—32.5±48.3 mg·kg⁻¹,As:64.9±58.7—837±674 mg·kg⁻¹,Hg:0.17±0.1—0.57±0.69 mg·kg⁻¹.水田重金属(均值)Pb:62.4±33.3—603±416 mg·kg⁻¹,Sb:54.8±46.2—307±205 mg·kg⁻¹,Cd:1.04±0.55—3.83±1.84 mg·kg⁻¹,As:30.2±22.6—247±118 mg·kg⁻¹,Hg:0.13±0.04—0.35±0.11 mg·kg⁻¹.(2)蔬菜大米中Cd的富集因子高于Hg、As、Pb、Sb,pH对大米蔬菜中Cd的迁移有重要影响,且较低的pH会促进其向蔬菜大米中迁移.

关键词 矿区,土壤,蔬菜,大米,重金属.

矿产资源开发在推动经济发展的过程中起到了巨大的作用,但也给当地环境造成巨大毒害.由于矿产资源开发过程中导致的重金属污染更是引起国内外学者的普遍关注.

本研究区域(南丹县)位于广西西北面,年均气温16.9℃,年平均降雨1497mm,年均日照时数1257h.矿产资源丰富,开发历史悠久(可追溯至宋代),大规模无序掠夺式开发始于20世纪80年代,多年的不合理开采行为导致该矿区周边土壤重金属污染严重,使得其上种植的农作物重金属含量超标.本文以该区域为研究对象,分析其上蔬菜大米等农产品中重金属含量及其与该区域土壤中重金属间关系.

1 材料与方

1.1 样品采集

本次采样共采集环境样78个.其中土壤样39个(旱地样23个,水田样16个).并在相应旱地土壤样采集点采集蔬菜样23个,水田采集大米样16个.图1展示了旱地土壤样采样分布图(水田样在距旱地土壤最近点采集,因此未标).S1、S2、S3和S4为4个行政村,C为对照区.

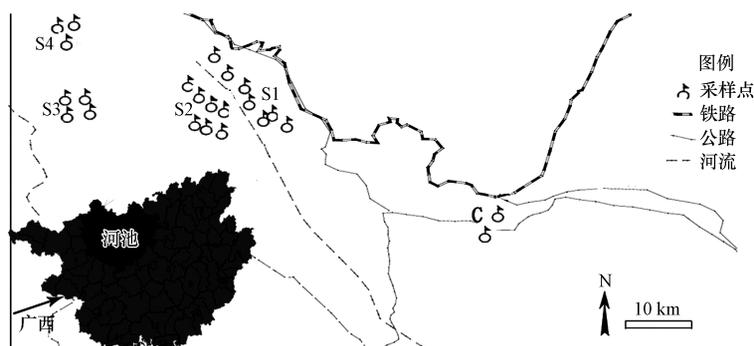


图1 采样点分布

1.2 样品处理与测量

土壤样前处理:土壤样自然风干后,除去砂砾、根系等异物,研磨,过100目筛.称取0.2g于Teflon杯中,少量水润湿,加入20mL HNO₃(优级纯),盖表面皿,放置过夜,消解至近干,1%硝酸冲洗表面皿,加入2mL HF(优级纯),消解近干,

2015年5月5日收稿.

* 公益性科研专项计划课题(201509051,201309049),国家自然科学基金(41203061)资助.

** 通信联系人,E-mail: qijianying@scies.org

冷却后加 2 mL HClO_4 (优级纯), 消解至近干, 补加 HNO_3 (5 mL) 两次至近干, 冷却后 1% 硝酸定容至 100 mL 比色管, 0.45 μm 滤膜过滤, 待测 (Pb, Sb, Cd). 汞、砷处理参照 GB-T 22105.1-2008 和 GB-T 22105.2-2008)。

蔬菜大米样前处理: 蔬菜取可食部分, 自来水冲洗干净后, 去离子水冲洗. 室温下晾干, 称其湿重, 55 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后, 计算含水率; 大米去壳, 计算含水率, 磨碎. 所得蔬菜、大米样称取 2.0 g 于 Teflon 杯, 去离子水润湿, 加 10 mL HNO_3 (优级纯), 盖表面皿, 放置过夜, 消解近干, 1% 硝酸冲洗表面皿, 冷却后加 1 mL HClO_4 (优级纯), 消解近干, 加 HNO_3 (5 mL) 两次至近干, 冷却后用 1% 硝酸定容至 25 mL 比色管, 0.45 μm 滤膜过滤后待测. 本实验所用玻璃器皿以及 Teflon 烧杯均用 15% 硝酸浸泡过夜, 用试剂水冲洗 3—5 次, 晾干后使用.

2 结果与讨论

2.1 研究区域土壤、大米和蔬菜中重金属分布特征

表 1 展示了各采样及对照区土壤重金属平均含量, 其中旱地重金属 (均值) Pb: 77.9 ± 23.5 — $933 \pm 723 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Sb: 27.8 ± 15.3 — $398 \pm 366 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd: 2.95 ± 1.8 — $32.5 \pm 48.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, As: 64.9 ± 58.7 — $837 \pm 674 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Hg: 0.17 ± 0.1 — $0.57 \pm 0.69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 水田重金属 (均值) Pb: 62.4 ± 33.3 — $603 \pm 416 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Sb: 54.8 ± 46.2 — $307 \pm 205 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd: 1.04 ± 0.55 — $3.83 \pm 1.84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, As: 30.2 ± 22.6 — $247 \pm 118 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Hg: 0.13 ± 0.04 — $0.35 \pm 0.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 研究区水田各重金属含量 (均值) 最大点均为 S3, Pb, Cd, As, Hg, Sb 分别为 603 ± 416 , 3.83 ± 1.84 , 247 ± 118 , 0.35 ± 0.11 , $307 \pm 205 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 旱地土壤 Pb 重金属含量 (均值) 最高为 S2 点 ($933 \pm 723 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超 GB-15618—1995 (以下称“土壤国标”) 二级 ($350 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 1.7 倍), Sb 最高含量 (均值) 为 S3 ($398 \pm 366 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), Cd 最高含量 (均值) 点为 S4 ($32.5 \pm 48.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 超过土壤国标二级标准 ($0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 107.3 倍. 即使对照区域, Cd 的含量也超土壤国标二级 2 倍, 可能跟该区域背景值偏高有关. 事实上, 该区域土壤背景中 Cd 含量即达到了 $0.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [1], 高于全国平均值 ($0.097 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) [2]. As 最高含量 (均值) 点为 S2 ($837 \pm 674 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 超过国标二级标准 ($25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 32.5 倍. Hg 在旱地土壤的含量比较低, 其最高值 (均值) 点为 S4 ($0.57 \pm 0.69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 表 2 展示了研究区大米、蔬菜中重金属含量, 大米中 Pb 含量最高 (均值) 点为 S3 ($0.09 \pm 0.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 低于 GB2762—2012 的安全限值 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而采集的所有大米样中, 大米中 Pb 含量最高值也仅为 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 大米中 Hg 含量最高值 (均值) 点为 S1 ($0.007 \pm 0.003 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 远低于食品标准中规定限值 ($0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), As 含量最大 (均值) 值为 S1 ($0.48 \pm 0.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 大米中 Cd 在整个研究区域中含量均高于国标中安全限值, 最大值 (均值) 为 S3 点 ($0.93 \pm 0.95 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 高于国标中的安全限值 ($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 3.65 倍. Sb 在研究区域最高值为 $0.47 \pm 0.55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 表 2 同时也展示了蔬菜中重金属含量, Pb 含量在各个采样点值均超过了食品安全限值, 最高值 (均值) 为 S4 点 ($1.96 \pm 2.38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 超过安全限值 ($0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 5.53 倍, Cd 的含量也较高, 最高值 (均值) 为 S4 点 ($1.09 \pm 0.79 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 超过安全限值 ($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 4.45 倍. 而研究区域蔬菜中 As, Hg 均比较低. Sb 最高值 (均值) 为 S4 点 ($0.71 \pm 0.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

表 1 研究区域土壤中重金属分布特征 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

点位		水田						旱地					
		pH	Pb	Sb	Cd	As	Hg	pH	Pb	Sb	Cd	As	Hg
S1	均值 \pm SD	5.37 \pm 1.26	77.4 \pm 27.7	54.8 \pm 46.2	3.02 \pm 1.72	42.2 \pm 24.6	0.13 \pm 0.04	6.52 \pm 1.15	77.9 \pm 23.5	27.8 \pm 15.3	2.95 \pm 1.8	64.9 \pm 58.7	0.17 \pm 0.1
	范围	3.7—5.97	47.4—130	13.9—126	0.38—4.87	8.04—74.8	0.08—0.19	5.08—7.99	52.4—129	10.0—58.1	1.25—6.64	29.2—205	0.08—0.34
S2	均值 \pm SD	5.21 \pm 0.30	62.4 \pm 33.3	59.1 \pm 62.0	1.04 \pm 0.55	30.2 \pm 22.6	0.17 \pm 0.03	7.62 \pm 0.24	933 \pm 723	283 \pm 179	9.84 \pm 8.60	837 \pm 674	0.46 \pm 0.26
	范围	5.00—5.42	38.9—86	15.3—103	0.65—1.44	14.2—46.3	0.14—0.19	7.28—8.04	114—1700	60.8—455	2.08—20.8	127—1475	0.19—0.91
S3	均值 \pm SD	6.60 \pm 1.30	603 \pm 416	307 \pm 205	3.83 \pm 1.84	247 \pm 118	0.35 \pm 0.11	6.96 \pm 0.97	846 \pm 894	398 \pm 366	3.89 \pm 1.95	309 \pm 174	0.31 \pm 0.13
	范围	5.4—8.06	352—1226	165—612	2.82—6.59	141—415	0.26—0.51	6.14—8.36	361—2186	154—941	1.27—6	161—560	0.22—0.51
S4	均值 \pm SD	4.95	97.3	133	2.78	39.5	0.147	6.29 \pm 1.09	323 \pm 191	235 \pm 114	32.5 \pm 48.3	97.7 \pm 62	0.57 \pm 0.69
	范围	—	—	—	—	—	—	5.13—7.28	106—464	151—366	1.29—88.2	43.6—166	0.12—1.37
C	均值 \pm SD	5.4 \pm 1.00	22.45 \pm 1.20	4.95 \pm 0.35	0.78 \pm 0.16	7.7 \pm 1.56	0.22 \pm 0.07	7.32 \pm 0.11	32 \pm 5.09	6.15 \pm 1.34	0.91 \pm 0.20	16.7 \pm 8.20	0.16 \pm 0.02
	范围	4.43—5.85	21.6—23.3	4.7—5.2	0.66—0.9	6.59—8.81	0.17—0.27	7.26—7.40	28.4—35.6	5.2—7.1	0.76—10.5	10.9—22.5	0.15—0.17

注“—”无数据.

2.2 蔬菜及大米中重金属富集系数

图 2 展示了蔬菜 (可食部分)、大米中重金属富集系数 (BAF), 蔬菜富集因子中最高为 Cd, 为 0.023—0.098 (S2 点为 0.003, 较为特殊), 跟宋波等 [3] 研究结果较接近 (0.07 ± 0.06). 可能因为镉离子跟钙离子半径较相近, 使得镉离子常被钙离子替代, 因此 Cd 主要以碳酸盐态存在, 较易迁移. 这也导致 Cd 从土壤向植物迁移明显受 pH 影响. S2 点 Cd 富集因子低可能因为: 该点 pH 值较高, 为 7.62 ± 0.24 , 高于其余各点. 方凤满等 [4] 的研究也得出类似结论. 其他元素如 Pb, Sb, As 和 Hg 的富集因子均小于 0.01 (汞有 1 个点例外). 图 2 展示了研究区域大米中各重金属元素的富集因子, Cd 的富集因子范围为 0.08—0.67, 其在 S2 跟 S4 的富集因子均较高, 原因如前所述, 这两点的 pH 值分别为 5.21 和 4.95. 而范中亮等 [5] 研究水稻

中 Cd 富集也发现偏酸性的土壤对 Cd 的富集程度高于偏碱性土壤.同时,本研究中大米 Cd 的富集因子高于其他元素,这跟其他研究者结果也比较一致^[6-7].其余元素如 As、Hg 富集因子低于 0.1,而 Pb、Sb 等其富集因子则低于 0.01.

表 2 研究区域大米和蔬菜中重金属分布特征($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

点位		大米					蔬菜				
		Pb	Sb	Cd	As	Hg	Pb	Sb	Cd	As	Hg
S1	均值+SD	0.08±0.07	0.15±0.20	0.47±0.28	0.48±0.21	0.007±0.003	0.55±0.44	0.08±0.04	0.29±0.35	0.14±0.12	0.002±0.001
	范围	0.01—0.18	0.01—0.52	0.26—1.09	0.21—0.8	0.003—0.012	0.01—1.19	0.01—0.13	0.01—1.02	0.01—0.28	0.0007—0.01
S2	均值+SD	0.05±0.04	0.06±0.08	0.69±0.79	0.43±0.04	0.002±0.0004	0.60±0.48	0.19±0.1	0.03±0.023	0.54±0.48	0.002±0.0006
	范围	0.01—0.08	0.001—0.11	0.13—1.25	0.4—0.45	0.002—0.0028	0.14—1.29	0.01—0.42	0.01—0.06	0.01—1.12	0.0009—0.003
S3	均值+SD	0.09±0.06	0.15±0.21	0.93±0.95	0.30±0.05	0.004±0.002	0.43±0.22	0.17±0.08	0.22±0.25	0.32±0.19	0.001±0.0007
	范围	0.01—0.16	0.01—0.47	0.17—2.3	0.26—0.39	0.002—0.007	0.2—0.75	0.09—0.29	0.01—0.56	0.18—0.6	0.001—0.003
S4	均值+SD	0.01	0.05	0.8	0.26	0.009	1.96±2.38	0.71±0.43	1.09±0.79	0.36±0.31	0.004±0.003
	范围	—	—	—	—	—	0.34—4.71	0.45—1.21	0.55—2	0.13—0.72	0.002—0.008
C	均值+SD	0.07±0.01	0.47±0.55	0.06±0.01	0.35±0.43	0.002±0.0001	0.001	0.001	0.021	0.001	0.0009
	范围	0.01—0.14	0.08—0.86	0.05—0.07	0.9—1.52	0.002—0.003	—	—	—	—	—

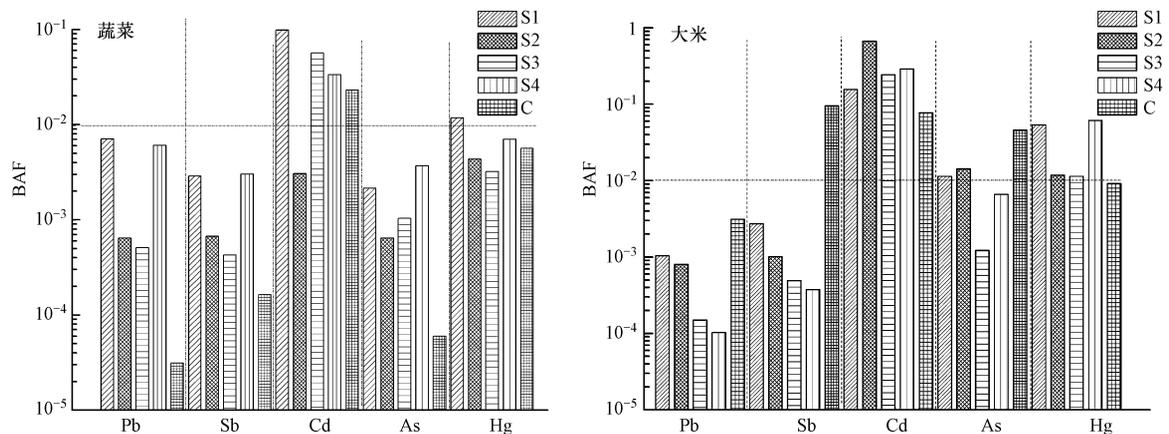


图 2 蔬菜(可食部分)、大米中重金属富集系数

3 结论

研究区域旱地水田土壤均受到重金属污染,且有的点污染比较严重,如旱地 S4 点 Cd 超国家土壤安全标准(GB15618—1995)二级标准 107.3 倍.研究区大米中 Cd 的含量均超过了食品安全标准(GB2762—2012)规定的限值.部分蔬菜样中 Cd 跟 Pb 含量亦超过了上述安全标准.

蔬菜大米中 Cd 的富集因子高于 Hg、As、Pb、Sb 元素,pH 对大米蔬菜中 Cd 的迁移有重要影响,且较低的 pH 会促进其向蔬菜大米中迁移.

参 考 文 献

- [1] 国家环境保护局:中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990
- [2] 张新英,赵才流,吴浩东,等.广西一个典型矿业镇环境中重金属污染分析[J].中国环境监测,2008,24(4):79-83
- [3] 宋波,陈同斌,郑袁明,等.北京市菜地土壤和蔬菜镉含量及其健康风险分析[J].环境科学学报,2006,26(8):1343-1353
- [4] 方凤满,汪琳琳,谢宏芳,等.芜湖市三山区蔬菜中重金属富集特征及健康风险评估[J].农业环境科学学报,2010,29(8):1471-1476
- [5] 范中亮,季辉,杨菲,等.不同土壤类型下杂交水稻地上部器官对重金属镉和铅的富集特征[J].中国水稻科学,2010,24(2):183-188
- [6] Du Y, Hu X F, Wu X H, et al. Affects of mining activities on Cd pollution to the paddy soils and rice grain in Hunan province, Central South China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185(12):9843-9856
- [7] Chaney R L, Reeves P G, Ryan J A, et al. An improved understanding of soil Cd risk to humans and low cost methods to phytoextract Cd from contaminated soils to prevent soil Cd risks[J]. Biometals, 2004, 17(5):549-553