

龙游硫铁矿区农田土壤重金属污染的空间 变异及在水稻中的积累^①

张奥博, 褚先尧, 殷汉琴, 徐明星, 黄春雷, 宋明义

(浙江省地质调查院, 杭州 311203)

摘要: 为了解浙江龙游硫铁矿区农田重金属污染状况, 采集矿区 265 件农田土壤样品, 分析 8 种重金属 Cu、As、Hg、Zn、Cd、Ni、Pb、Cr 元素全量, 利用地统计学软件 GS+9.0 对研究区土壤各元素指标进行半变异函数拟合, 并利用普通克里格法进行插值并绘制空间分布图。采集 30 件水稻籽粒样品, 分析重金属在研究区中水稻籽粒的累积特征, 并进行了健康风险评价。结果表明: 矿区土壤中 8 种重金属元素的变异系数从 0.72 到 1.76, 离散程度较高。8 种重金属的土壤空间半变异函数 Cu、As、Hg 元素符合指数模型, Zn、Cd、Ni、Pb 符合球状模型, Cr 符合高斯模型。元素 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 的块金值与基台值的比值 C_0/C_0+C 都小于 0.25, 说明空间变化主要受地质背景等因素影响; 元素 Cd、Hg 和 As 的块金值与基台值的比值 C_0/C_0+C 在 0.25 ~ 0.75 之间, 说明除了地质背景因素, 人为活动等随机因素也有影响。矿区水稻籽粒中重金属 Ni 和 Cd 的变异系数最高, 分别为 0.95 和 0.87, 说明 Ni 和 Cd 元素可能存在异常积累。矿区水稻籽粒对重金属的富集能力由大到小依次为 Cd、Zn、Cu、Ni、As、Hg、Cr、Pb。健康风险评价结果表明矿区农田水稻籽粒中元素 As、Cd 的风险商大于 1, 存在潜在健康风险; 而其他 6 种重金属 Cu、Hg、Zn、Ni、Pb 和 Cr 基本属于安全范围。

关键词: 龙游黄铁矿; 重金属污染; 空间分布; 变异函数; 健康风险

中图分类号: X82 **文献标识码:** A

浙江龙游硫铁矿区位于龙游县南部, 是浙江省重要多金属硫铁矿成矿田区, 自 20 世纪 50 年代以来, 历经数十年开采, 为当地的经济社会发展作出了巨大贡献^[1-2]。到目前为止, 学者们对龙游矿区的地质特征、成矿规律等进行了研究, 如刘道荣^[1]研究了龙游溪口硫铁矿的成矿规律, 贾锦生等^[2]研究了龙游庙下矿区的物化探特征等, 但对矿区内农田土壤重金属污染情况报道较少。由于矿山开采过程中, 矿山废弃物堆放及矿山废水的排放等会导致重金属元素进入周边土壤生态系统, 且由于重金属在土壤系统中具有隐蔽性、长期性和累积性的特点, 可能对周边土壤环境质量、粮食作物生长以及居民身体健康带来重大安全隐患, 因此矿区土壤重金属污染情况的研究具有重要意义^[3-7]。

近年来, 硫铁矿区的土壤重金属污染情况也引起了国内外学者的广泛关注, 如 Soldevilla 等^[8]研究了西班牙西南一个硫铁矿的土壤和植物中重金属的含

量, Simon 等^[9]研究了伊比利亚硫铁矿周边土壤中 As 和 Zn 的分布, 刘晓双等^[10]研究了云浮硫铁矿区土壤重金属的空间分布, 王道芳等^[11]研究了鄂西某硫铁矿尾矿库下的农田土壤重金属的形态分布等。但是这些研究大多集中在硫铁矿区土壤重金属含量及空间分布等方面, 对于重金属在研究区中水稻籽粒的累积特征及健康风险评价涉及较少; 且由于矿区农田土壤中重金属的分布很不均匀, 存在很高的异常值, 所以在克里格插值之前, 常常需要对数据做正态化处理, 这些研究均未涉及此部分。本文依托“浙江省西北部土地质量调查与应用研究”项目, 以龙游矿区农田土壤作为研究对象, 首先解决了数据的正态化问题, 并采用地统计学软件 GS+9.0 进行半变异函数分析, 利用普通克里格法插值并绘制空间分布图, 最后统计了重金属在研究区中水稻籽粒的累积特征, 并进行了健康风险评价, 以期能为龙游硫铁矿区环境综合治理及决策提供科学依据。

基金项目: 浙江省国土资源厅项目(2014002)资助。

作者简介: 张奥博(1988—), 女, 内蒙古赤峰人, 博士, 工程师, 主要从事农业地质调查、土壤污染修复等研究。E-mail: 1988aobo@163.com

1 材料与方法

1.1 研究区概况

浙江龙游硫铁矿矿区地处龙游县南部丘陵山区,行政区划属衢州市龙游县溪口镇、庙下乡及沐尘乡,119°02'~119°20'E,28°44'~28°56'N。属于亚热带季风气候区,年平均气温18℃,年平均降雨量1700mm。研究区东、西、北三面丛山重叠,海拔高度80~843.9m,矿区土地利用类型见图1,图中绿色区域为林地,境内笋竹资源丰富,区内分布有竹林2.3万hm²,年产毛竹800多万支;中部黄色区域为灵山江冲击而成的河谷平原,农田主要分布于此,以种植水稻为主,此区域为本文主要研究区;其他土地利用类型如旱地、荒草地等在区内零星分布。

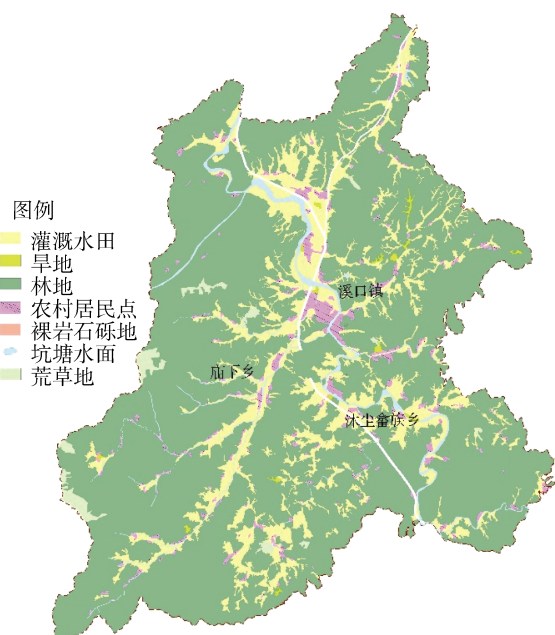


图1 龙游硫铁矿矿区的土地利用现状
Fig. 1 Land use type in Longyou Pyrite Mine

龙游硫铁矿位属华南褶皱系,位于江山-绍兴拼合带南东侧,余姚-丽水深大断裂北西侧^[1]。矿体赋存在沐尘岩体接触带中,呈脉状产出,受断裂构造控制。矿床形成于晚白垩世,属岩浆期后热液矿床^[1]。区内出露地层主要有元古界八都岩群、三叠系、白垩系、第四系,其中八都岩群堃头岩组为赋矿地层,岩性主要为变质岩^[2]。矿区自北向南包括灵山、溪口、牛角湾、庙下4个矿床。灵山、溪口、牛角湾为多金属硫铁矿矿床,庙下为铜矿矿床。灵山矿床位于溪口镇北东,矿区面积1.76km²,目前保持采矿10万吨/年,选矿20万吨/年的生产规模。溪口矿床分为溪西矿段和河东矿段,矿区面积共3.9km²,20世纪70

年代后未开采。牛角湾矿床位于溪口镇东南,矿区面积4.2km²,至2003年闭坑共采矿石量395万吨。庙下矿床位于庙下乡芝坑口村,矿区面积0.8km²,目前处于闭矿状态。

1.2 样品采集和预处理

根据矿床位置及土地利用方式进行布点,采样区域基本覆盖研究区水田,采样密度为1件/km²,灵山矿附近适当加密,具体采样位置见图2。共采集表层土壤样品265件,其中灵山矿床28件,溪口矿床8件,牛角湾矿床9件,庙下矿床5件,剩余周边区域215件。采集土壤表层深度为20cm左右的土样。采样方式为一点多坑,以布样位置为中心点,周围向外30m辐射4个坑,几个坑样品充分混合,以期达到样品能排除个例干扰、代表周边土壤环境的目的。装取充分混合后的样品2kg于干净的棉布袋中。样品经自然风干,磨碎过20目筛,送浙江省地质矿产研究所进行测试。

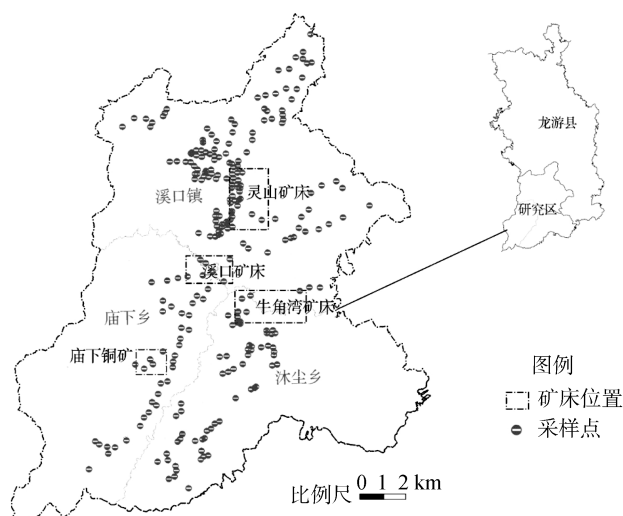


图2 龙游硫铁矿农田土壤调查采样点分布示意图
(n=265)

Fig. 2 Distribution of sampling sites of farmland soils in Longyou Pyrite Mine (n=265)

1.3 测试方法

样品全部在<60℃恒温干燥箱内烘干,经充分混匀后用四分法取80~100g样品采用可变速无污染玛瑙行星磨球磨机无污染细碎到过200目并混匀后分装3份,其中一份测As、Hg的样品约20g再次在玛瑙罐中细磨10min,装入外套聚乙烯塑料袋的牛皮纸袋中,另3份装入牛皮纸袋供其他项目检测用,多余样品留作副样。As、Hg的测定利用XDY-1011A型原子荧光仪,采用氢化物发生非色散原子荧光光谱法(HG-AFS)。Cd、Cu、Cr的测定利用X2电感耦合等离子体质谱仪,采用电感耦合等离子体质谱法

(ICP-MS)。Pb、Zn、Cr 的测定利用 ZSX100e 型 X 射线荧光光谱仪，采用 X 荧光光谱法(XRF)。分析质量控制按照《DD2005-01 多目标区域地球化学调查规范(1：250000)》的要求进行。样品的检出率均为 1，说明元素的分析方法可行；分析的精密度和准确度用国家一级标准样(GSS-2~GSS-4)进行监控，每个标准物质的实测平均值与标准值之间的对数偏差均小于 0.1，说明分析的精密度和准确度符合质量要求；按照比例，插入 10 个重复样，其相对偏差(RD)在 0.015~0.082，说明分析的重复性符合质量要求。

1.4 数据处理

利用 SPSS 进行数据统计分析。利用 Minitab 进行数据正态性检验及正态化处理，正态检验采用 Anderson-Darling(A-D)法。利用地统计学软件 GS+9.0 进行半变异函数拟合，采用普通克里格法对研究区土壤各元素指标进行插值，并绘制空间分布图。采用交

叉验证法对插值的可靠性进行验证。交叉验证法是在样点数据中每次去掉一个点，用剩余点的值预测该点的值，通过比较实际值和预测值的差异来验证插值准确度的方法。8 种重金属元素预测值与实际值的一元线性回归方程见表 1。由表 1 可知，8 种重金属元素 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的预测值与实际值的线性相关斜率为 0.87~1.05，基本接近于 1，斜率标准差在 0.03~0.09，拟合度在 0.267~0.744，表明插值结果基本可靠。

2 结果与讨论

2.1 矿区农田土壤重金属污染状况

2.1.1 矿区土壤重金属含量统计 矿区农田土壤中 Cu、As、Hg、Zn、Cd、Ni、Pb、Cr 8 种重金属元素的含量统计数据见表 2，表中标准值为土壤二级环境标准值(GB-1995)，以下简称标准值。

表 1 8 种重金属元素预测值与实际值的回归方程
Table 1 Regression equation between measured and estimated values of eight heavy metals

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
回归方程	$y=1.05x$	$y=0.96x-0.01$	$y=0.94x$	$y=0.96x-0.03$	$y=0.91x-0.02$	$y=1.03x$	$y=0.89x$	$y=0.87x-0.01$
斜率标准差	0.07	0.06	0.03	0.06	0.09	0.04	0.05	0.06
拟合度	0.438	0.524	0.744	0.492	0.267	0.687	0.518	0.484

表 2 矿区农田土壤重金属含量统计结果(mg/kg)
Table 2 Statistics of heavy metal contents of farmland soils

指标	Cu	As	Hg	Zn	Cd	Ni	Pb	Cr
样本数	265	265	265	265	265	265	265	265
均值	46.08	4.9	0.13	162.9	0.5	24.3	67.1	74.6
标准误差	4.97	0.3	0.009	8.0	0.004	1.1	5.2	3.4
中位数	32.9	3.62	0.093	132	0.35	19.1	52.9	57.7
最大值	1 222	66.4	1.53	1 346	6.12	77.4	1 258	244
最小值	6.05	1.03	0.02	46.3	0.065	3.32	20.5	8.07
变异系数	1.76	1.02	1.09	0.80	1.21	0.72	1.27	0.74
衢州均值 ^[12]	24.8	7.6	0.11	140.2	0.38	23.0	59.4	70.0
标准值 (GB-1995)	50	30	0.3	200	0.3	40	250	250

由表 2 可见，8 种重金属元素的变异系数为 0.72~1.76，其中 Cu 元素变异系数最大，Ni 元素变异系数最小，从大到小依次为 Cu、Cd、Pb、As、Hg、Zn、Cr、Ni，总体来说 8 种重金属元素的离散程度都较高，说明在矿区内，土壤中重金属元素的分布很不均匀。Cd 元素均值大于标准值，其余 7 种元素均值小于标准值，说明矿区农田土壤中 Cd 元素超标最严重。同时发现，除 Cr 外的 7 种元素的最大值都超出标准值，说明除 Cr 外的 7 种元素都在不同程度上超标。与衢州市均值对比可以发现，除 As 外的 7 种元素均值均

高于衢州市均值，高含量与成矿区地质背景有关。对比均值和中位数发现，8 种元素均值都大于中位数，说明在样本中存在高值点异常值，这些高值点样本拉高了均值，使得数据分布左偏，这些偏差很大的高值点与矿床开采活动有关。

2.1.2 不同矿床附近土壤重金属分布特征 为了解 8 种重金属在不同矿床附近农田土壤的含量，将灵山、溪口、牛角湾、庙下及周边区域的土壤重金属含量分别统计，并与标准值及衢州市均值^[12]进行对比，对比结果见图 3。

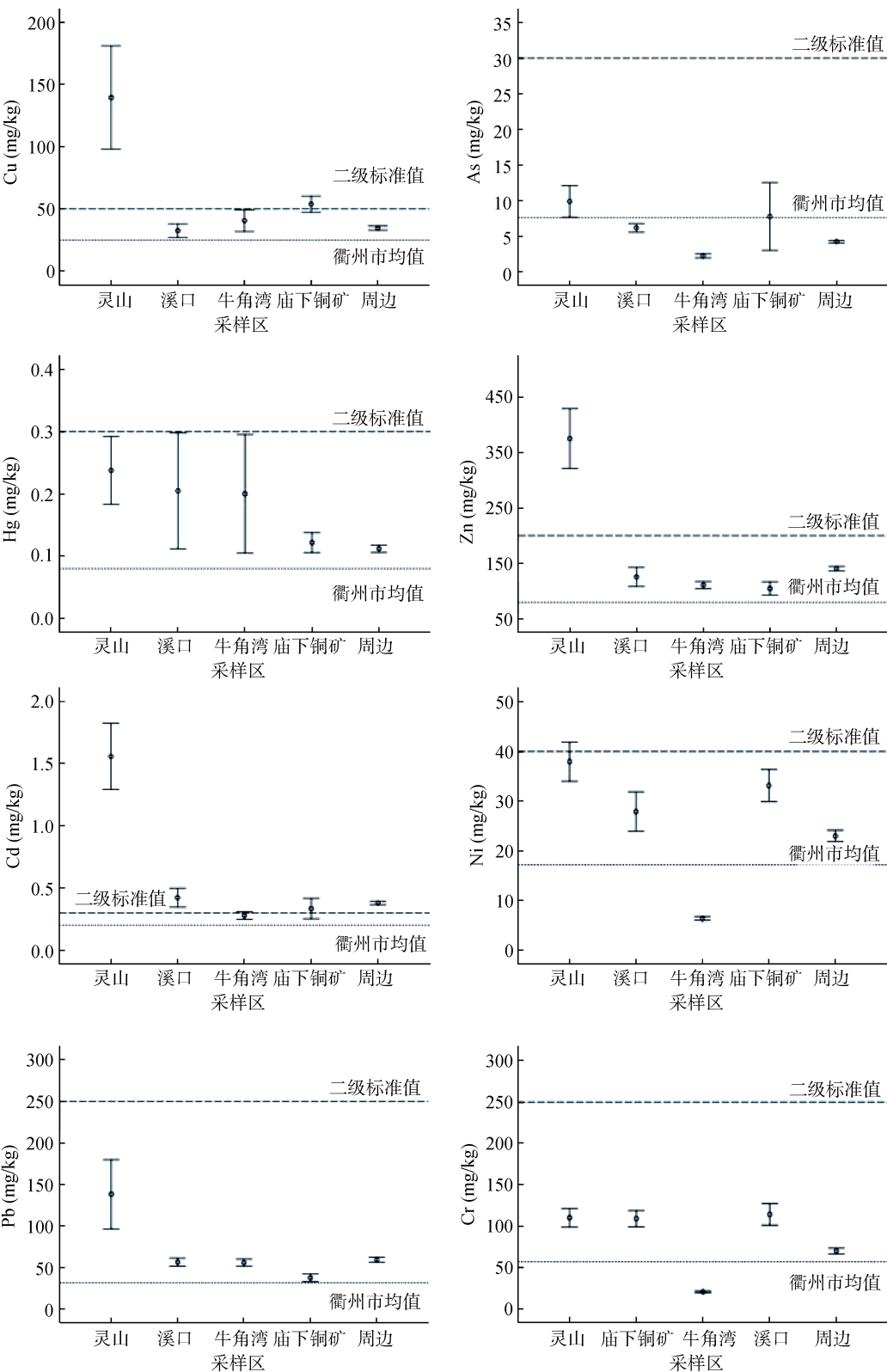


图 3 8 种重金属元素在不同矿床附近含量对比

Fig. 3 Comparison of contents of eight heavy metals between different deposit areas

分析重金属元素的分布规律可以发现，Cd、Cu、Pb、Zn 4 种元素在灵山附近的含量远高于其他区域，含量高的原因与灵山矿采矿选矿活动有关，Cu、Pb、

Zn 元素是灵山的成矿元素，Cd 元素是伴生元素，灵山矿床的采矿和选矿活动使得这些元素进入周边农田。Cr 元素在溪口含量最高，推测与溪口镇居民生

活、工业活动有关。As 元素在除灵山外的 4 个区域含量都低于衢州市均值,说明 As 元素在矿区的地质背景中含量较低,选矿采矿活动也未对 As 产生太大影响。Cr、Ni 元素在牛角湾的含量也低于衢州市均值。同时发现 As、Cr、Ni 元素在不同矿床的分布特征类似,都是牛角湾矿区最低,周边区域其次,灵山、溪口和庙下区域的含量较高。

分析重金属的污染程度可以发现,污染最重的重金属是 Cd 元素,灵山、溪口、庙下以及周边的农田土壤中 Cd 元素的含量都超出标准值,点位超标率达到 0.60 以上,其中灵山矿的 Cd 含量达到 1.56 mg/kg,比标准值 0.3 mg/kg 高了 5 倍左右。污染程度稍轻的是 Cu 元素和 Zn 元素,灵山矿 Cu 元素含量是 139.5 mg/kg,比标准值 50 mg/kg 高 2 倍左右;庙下铜矿的 Cu 元素含量是 53.7 mg/kg,略高于标准值,其他区域 Cu 含量低于标准。灵山硫铁矿和庙下铜矿都含有黄铜矿,所以自然背景中的 Cu 含量较高,灵山矿区由于近期仍在进行的采矿和选矿作用,将 Cu 元素释放,通过粉尘飘散、雨水浸泡、地下水渗透等方式迁移进入矿区农田土壤,使得灵山矿区 Cu 含量进一步提高。灵山矿农田表层土壤 Zn 元素含量为 375.1 mg/kg,超出标准值 200 mg/kg 一倍左右,其他区域 Zn 元素未超标。灵山矿 Zn 元素含量高的原因和 Cu

元素类似,一方面由于矿区出产铅锌矿,自然背景较高;另一方面采矿和选矿活动使得元素进一步释放迁移,进入农田表层土壤。Pb 元素也表现出与 Cu、Zn 元素类似的特征,在灵山矿附近含量最高。其他 4 种元素 Cr、Ni、As、Hg 元素在整个矿区内的含量也在标准值以下。

2.2 矿区农田土壤重金属的空间变异特征及分布

2.2.1 数据正态化处理

对矿区数据偏度进行统计发现,8 种重金属元素的偏度均大于 0,为正偏。意味样本中存在高值异常点,由于成矿区空间变异性强烈,高值点常与矿床位置及开采活动有关。正态检验发现 8 种元素数据的 P 值均小于 0.005,表明均不符合正态分布。

由于变异函数拟合及空间克里格插值均需要计算数据符合正态分布,要求我们对数据进行正态化处理^[13]。常用的数据处理方法包括剔除异常值以及数据正态变换。剔除异常值由于可能删掉有意义的数据,对矿区等空间变异性强烈地区的弊端非常明显;而正态变换方法则可以最大限度地保留原有数据信息。常用的正态变换方法有 \ln 变换、Box-cox 变换以及 Johnson 变换^[14-15]。我们对 Cu、As、Hg、Zn、Cd、Ni、Pb、Cr 8 种重金属数据分别进行 \ln 变换、Box-cox 变换以及 Johnson 变换,变换后进行正态检验,结果见表 3。

表 3 8 种重金属元素的正态变换结果
Table 3 Normal transformation results of eight heavy metals

元素	原数据			\ln 变换			Box-cox 变换			Johnson 变换		
	峰度	偏度	P	峰度	偏度	P	峰度	偏度	P	峰度	偏度	P
Cu	170	12.1	<0.005	4.5	1.2	<0.005	1.4	-0.2	0.056	0.8	0.4	0.45
As	87.9	7.6	<0.005	0.6	0.5	<0.005	-0.4	-0.1	0.098	0.2	0.0	0.35
Hg	41.0	5.5	<0.005	2.6	1.0	<0.005	1.7	0.4	<0.005	-0.0	0.2	0.66
Zn	40.5	5.5	<0.005	3.9	1.3	<0.005	1.2	-0.2	<0.005	-0.1	0.2	0.88
Cd	43.7	5.9	<0.005	3.5	1.2	<0.005	2.1	-0.4	<0.005	-0.1	0.2	0.44
Ni	-0.2	0.8	<0.005	-1.1	-0.1	<0.005	-1.1	-0.1	<0.005	0.4	-0.1	0.06
Pb	148	11.0	<0.005	7.1	1.8	<0.005	0.4	-0.1	0.092	0.0	0.2	0.05
Cr	-0.4	0.7	<0.005	-1.1	-0.3	<0.005	-1.2	-0.1	<0.005	1.4	0.2	0.01

如表 3 所示,8 种重金属数据进行 \ln 变换后峰度和偏度都有降低,但 P 值仍然全部小于 0.005,表明仍不符合正态分布。8 种重金属数据进行 Box-cox 变换后,峰度和偏度进一步降低,且 Cu、As、Pb 3 种元素通过正态检验,其余 5 种重金属元素未通过检验。8 种重金属数据进行 Johnson 变换后,除 Cr 和 Pb 元素外,其余 6 种元素 P 值大于 0.05,通过正态检验。在 3 种变换中,Johnson 变换具有最强的适应性,且变化后的 P 值也更高,能够更好地满足数据

正态分布的需要。8 种重金属元素中,只有 Pb 元素的 Box-cox 变换后 P 值为 0.09,比 Johnson 变换后的 P 值 0.05 高,建议选择 Box-cox 变换,其他 7 种元素选择 Johnson 变换。

2.2.2 矿区土壤重金属元素空间变异特征

由于正态变换后元素数据符合正态分布,且拟合的变异函数趋势更加平滑稳定^[15],选择正态变换后的数据进行变异函数分析。Pb 元素选择 Box-cox 变换,余下 7 种元素选择 Johnson 变换。变异函数模型及参数见表 4。

表 4 8 种重金属元素的最优变异函数模型及参数
Table 4 Optimal variation function models and parameters of eight heavy metals

元素	模型	C_0	C_0+C	C_0/C_0+C	变程(km)	R^2
Cu-Johnson 变换	指数模型	0.213	1.041	0.205	3.27	0.924
As-Johnson 变换	指数模型	0.493	0.987	0.499	13.92	0.884
Hg-Johnson 变换	指数模型	0.427	1.138	0.375	2.61	0.432
Zn-Johnson 变换	球状模型	0.079	1.006	0.079	1.73	0.595
Cd-Johnson 变换	球状模型	0.261	1.016	0.257	2.04	0.538
Ni-Johnson 变换	球状模型	0.288	1.366	0.211	7.07	0.987
Pb-Box-cox 变换	球状模型	0.00 003	0.00 038	0.087	1.88	0.690
Cr-Johnson 变换	高斯模型	0.207	1.108	0.187	5.30	0.979

由表 4 可知，Cu、As、Hg 元素的半变异函数符合指数模型，Zn、Cd、Ni、Pb 的半变异函数符合球状模型，Cr 的半变异函数符合高斯模型。8 种重金属元素拟合模型的决定系数 R^2 范围在 0.432 ~ 0.987，其中拟合程度最好的是 Ni 元素，决定系数为 0.987；其次是 Cr、Cu 和 As 元素，分别为 0.979、0.924 和 0.884，这 4 种元素的半变异函数拟合效果比较理想。8 种元素的变程范围由大到小顺序是 As、Ni、Cr、Cu、Hg、Cd、Pb、Zn。其中，As 元素变程最大，达到 13.92 km，基本上覆盖了整个矿区，表明 As 元素在整个研究区域具有空间相关性^[16]。Ni 和 Cr 元素变程也较大，分别是 7.07 km 和 5.30 km，覆盖了大部分研究区域，表明这两种元素在较大范围内拥有空间相关性^[17-18]。Cu、Hg、Cd、Pb、Zn 5 种元素的变程在 3.27 ~ 1.73 km，表明这些元素只在小距离内具有空间相关性。Zn 和 Pb 的块金值与基台值的比值 C_0/C_0+C 分别为 0.079 和 0.087，接近于 0，表明这两种元素主要受地质背景等区域性因素影响^[19]；Cu、Ni 和 Cr 的块金值与基台值的比值 C_0/C_0+C 也都小于 0.25，说明这 3 种元素受到地质背景等区域性因素影响较大，受到随机性因素影响较小。As、Hg 和 Cd 的块金值与基台值的比值 C_0/C_0+C 在 0.25 ~ 0.75，说明这 3 种元素空间变异性在地质背景等区域性因素起作用的同时，人为活动等随机性因素也起了一定作用^[20]。

2.2.3 矿区土壤重金属元素的空间分布 在空间结构分析得到的变异函数模型的基础上，进行普通克里格方法插值，得到矿区土壤 8 种重金属 Cu、As、Hg、Zn、Cd、Ni、Pb、Cr 元素的三维空间分布图(图 4)。

由图 4 可见，8 种重金属的最高值点都位于矿区的东北部，灵山矿床所在位置附近，灵山矿为多金属硫铁矿矿床，至今仍在进行开采和选矿活动，使得矿床附近农田土壤的重金属含量大大增加。

Zn、Pb、Cd 3 种元素在牛角湾东部出现一个高值平台，原因是牛角湾矿段富含铅锌矿，所以 Pb、Zn 元素含量高，Cd 元素是矿床的伴生元素，在土壤中含量也较高^[21]。8 种重金属在庙下附近也都存在次高值点，庙下铜矿采矿过程中重金属元素扩散至周边土壤。溪口矿床由于停采多年，只有 As 和 Hg 两种元素较高，原因与溪口镇居民生活及工业活动有关。

由空间分布图可见，在溪口镇附近只有 Hg 和 As 存在高值点，且 8 种重金属中也只有 Hg 和 As 的块金值与基台值的比值 C_0/C_0+C 远大于 0.25，说明溪口镇的居民生活及工业活动等随机因素也对两种元素的空间变异产生影响^[22-24]。Pb 和 Zn 元素的空间分布规律有些类似，这两种元素的变程都小于 2 km，块金值与基台值的比值 C_0/C_0+C 都接近 0，说明 Pb 和 Zn 在 2 km 内具有强的空间相关性，二者在成矿过程中的相伴而生是空间分布相似性的根本原因^[25]。Cd 的空间分布和 Pb、Zn 有些相似，只是块金值与基台值的比值 C_0/C_0+C 变大，变程也略有增加，Pb 和 Zn 元素的分布可看作是矿点的指示。Cu、Ni 及 Cr 元素的分布略有相近，都是东北最高，西南其次，东南和西北最低。

2.3 矿区水稻籽粒重金属的累积特征及健康风险评估

2.3.1 水稻籽粒重金属的累积特征 为进一步了解矿区农田土壤重金属污染状况及其对人体健康的影响，本文将土壤环境质量与农产品品质密切结合起来，在前期土壤调查的基础上，加采 30 个农田土壤样及其上所产的水稻籽粒样品，采用原子吸收分光光谱仪和原子荧光光谱仪分别测定了其中 Cu、As、Hg、Zn、Cd、Ni、Pb、Cr 8 种重金属的全量。水稻中重金属含量的统计结果及 8 种重金属限量值见表 5。

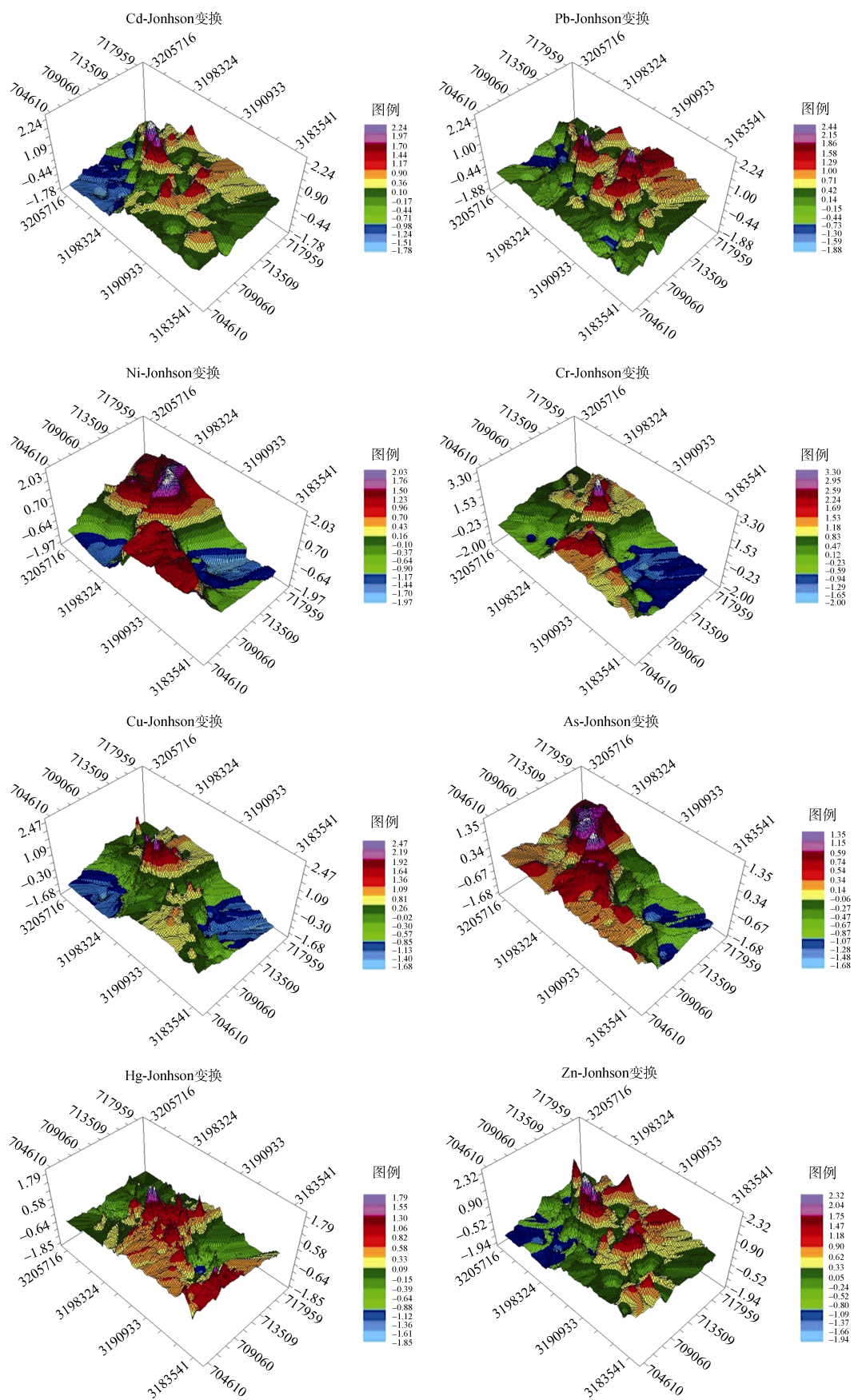


图 4 矿区土壤中 8 种重金属元素的三维空间分布图

Fig. 4 Three dimensional spatial distribution of eight heavy metals in farmland soils

表 5 矿区水稻籽粒重金属平均含量特征
Table 5 Statistics of heavy metal contents in rice grains

元素	均值	最大值	最小值	标准差	变异系数	限量值	超标率
Cu (mg/kg)	3.06	5.09	0.58	1.03	0.34	10	0
As (mg/kg)	0.08	0.18	0.03	0.03	0.40	0.15	0.03
Hg (μg/kg)	2.19	4.30	1.50	0.55	0.25	20	0
Zn (mg/kg)	18.43	31.76	12.57	4.85	0.26	50	0
Cd (mg/kg)	0.26	0.80	0.02	0.25	0.87	0.2	0.50
Ni (mg/kg)	0.60	3.38	0.15	0.57	0.95	0.4	0.57
Pb (mg/kg)	0.08	0.13	0.06	0.01	0.18	0.2	0
Cr (mg/kg)	0.29	0.48	0.17	0.10	0.34	1	0

注：限量值参考《食品中污染物限量标准》(GB2762-2012)以及《粮食(含谷物、豆类、薯类)及制品中铅、铬、镉、汞、硒、砷、铜、锌等八种元素限量》(NY861-2004)等行业标准。

由表 5 可见，龙游硫铁矿矿区水稻籽粒中 Cd 和 Ni 的平均含量分别为 0.26 mg/kg 和 0.60 mg/kg，都高于国家标准限量值，分别有 15 个和 17 个样品超标，超标率为 0.50 和 0.57。As 的平均含量为 0.08 mg/kg，低于国家标准限量值 0.15 mg/kg，却有一个样品超标，超标率为 0.03。其余 5 种重金属元素 Hg、Pb、As、Cu、Zn 的最大值都小于限量值，没有样品超标。重金属在水稻中的积累差异较大，Ni 和 Cd 的变异系数最高，分别为 0.95 和 0.87，说明 Ni 和 Cd 元素可能存在异常积累。As 元素的变异系数也较高为 0.40，Hg、Pb、As、Cu、Zn 元素的变异系数在 0.18~0.34 之间，为中低强度变异。

2.3.2 水稻籽粒对重金属的富集能力 水稻籽粒对土壤中重金属的富集能力可以用作物富集系数来表示，参照沈体忠等^[26]的研究将作物富集系数(plant uptake factor, PUF)定义为作物可食部分重金属富集量与对应土壤中同种重金属全量的比值，富集系数越大，作物对土壤重金属的富集能力就越强。经计算，龙游硫铁矿矿区农田中水稻籽粒对 8 种重金属的富集能力由大到小依次为 Cd、Zn、Cu、Ni、As、Hg、Cr、Pb，富集系数 PUF 分别为 0.63、0.12、0.07、0.04、0.022、0.021、0.007、0.001。Cd 的富集系数最高，

表明水稻籽粒最易从土壤中吸收富集该元素，Cd 污染对稻米的安全性的威胁性也最高。与之相反富集系数越低的元素，水稻抵抗其污染的能力就越强。

2.3.3 水稻摄入的健康风险评价 对于水稻籽粒的健康风险，参考文献[27-28]引入风险商(HQ)进行评价，计算公式如下：

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \tag{1}$$

$$ADD = \frac{Ci \times IR \times ED \times EF}{BW \times AT} \tag{2}$$

式中：ADD 为重金属经谷类摄入的摄取剂量(mg/(kg·d))；RfD 选择 USEPA(2000)参考剂量(mg/(kg·d)，表 6)；Ci 为稻米中重金属 i 的平均含量(mg/kg)；IR 为成年人每日的稻米摄入量(kg/(人·d))，根据我国平均食物消费结构^[27]，人均每年消费谷类粮食作物 206 kg，人均每天稻米摄入量为 0.564 kg；ED 为暴露时间，参照 USEPA 取值为 70 a；EF 为暴露频率，参照 USEPA 取值为 350 d/a；BW 为该地区的平均体重，参照文献[28]取值 62 kg；AT 为平均总暴露时间，参照 USEPA 取值为 25 550 d。

由表 6 可见，As、Cd 的风险商大于 1，而其他 6 种重金属 Cu、Hg、Zn、Ni、Pb 和 Cr 都小于 1，所

表 6 矿区稻米中重金属的 ADD 及 HQ 值
Table 6 ADD and HQ values of heavy metals in rice consumption

指标	Cu	As	Hg	Zn	Cd	Ni	Pb	Cr
ADD(μg/(kg·d))	26.7	0.7	0.02	160.8	2.2	5.3	0.7	2.5
RfD(μg/(kg·d))	40.0	0.3	0.1	300.0	1.0	20.0	3.5	3.0
HQ	0.6	2.3	0.2	0.54	2.2	0.27	0.2	0.8

注：参考文献[28]，参考 USEPA(2000)^[29]。

以只有 As、Cd 存在潜在暴露风险。Cd 的风险商为 2.2, 同时按照国家卫生标准 Cd 的超标率也达到了 0.50, 具有明显的食物暴露风险。As 的风险商为 2.3, 虽然按照国家卫生标准只有一个元素超标, 但是由于 As 及其各种化合物具有很高的毒性, 所以按照 USEPA 的参考剂量计算 As 也具有明显的食物暴露风险。按照国家卫生标准, Ni 元素虽然有 0.57 的超标率, 但是按照 USEPA 的参考剂量算, Ni 的风险商只有 0.27, 这可能是由于 1994 年全国食品卫生标准分委会通过的粮食中 Ni 的内控标准偏低的缘故。总体而言, 研究区稻米中 6 种重金属 Cu、Hg、Zn、Ni、Pb 和 Cr 都属于安全范围。

3 结论

1) 8 种重金属元素的变异系数为 0.72 ~ 1.76, 离散程度较高, 说明矿区土壤中重金属分布不均匀。数据分布全部左偏, 表明含有重金属高值点异常值。8 种重金属的空间半变异函数 Cu、As、Hg 元素符合指数模型, Zn、Cd、Ni、Pb 符合球状模型, Cr 符合高斯模型。8 种元素的变程由大到小依次为 As、Ni、Cr、Cu、Hg、Cd、Pb、Zn。除 Cd、Hg 和 As 外, 其余 5 种元素的块金值与基台值的比值 C_0/C_0+C 都小于 0.25, 说明空间变化主要受地质背景等因素影响; Cd、Hg 和 As 的块金值与基台值的比值 C_0/C_0+C 在 0.25 ~ 0.75 之间, 说明除了地质背景因素, 人为活动等随机因素也有影响。

2) 龙游硫铁矿矿区水稻籽粒中重金属超标率为 $Ni > Cd > As$, 其余 5 种重金属元素 Hg、Pb、As、Cu、Zn 没有样品超标。重金属在水稻中的积累差异较大, Ni 和 Cd 的变异系数最高, 分别为 0.95 和 0.87, 说明 Ni 和 Cd 元素可能存在异常积累。矿区农田中水稻籽粒对 8 种重金属的富集能力由大到小依次为 Cd、Zn、Cu、Ni、As、Hg、Cr、Pb, 富集系数 PUF 分别为 0.63、0.12、0.07、0.04、0.022、0.021、0.007、0.001。健康风险评价结果表明矿区农田水稻籽粒中元素 As、Cd 的风险商大于 1, 存在潜在暴露风险; 而其他 6 种重金属 Cu、Hg、Zn、Ni、Pb 和 Cr 基本安全。

参考文献:

[1] 刘道荣. 浙江龙游溪口地区硫铁矿床成矿规律与找矿潜力[J]. 资源调查与环境, 2015, 36(3): 173-178
[2] 贾锦生, 宋华颖, 马天寿, 等. 浙江龙游庙下陈村多金属矿区地质、物化探特征及其找矿远景[J]. 物探与化探, 2013, 37(1): 42-46

[3] Zhang X, Chen D, Zhong T, et al. Assessment of cadmium (Cd) concentration in arable soil in china[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 22(7): 4932-4941
[4] Li Z Y, Ma Z W, Kui J P T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. Science of Total Environment, 2014, 468-469C: 843-853
[5] 曹雪莹, 张莎娜, 谭长银, 等. 中南大型有色金属冶炼厂周边农田土壤重金属污染特征研究[J]. 土壤, 2015, 47(1): 94-99
[6] 岳荣, 史悦, 张红. 土壤中重金属累积特征及生态风险评价——以乌拉特后旗有色金属冶炼企业集中区为例[J]. 土壤, 2016, 48(2): 314-321
[7] Zhao H, Xia B, Fan C, et al. Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China[J]. Science of the Total Environment, 2012, 417: 45-54
[8] Soldevilla M, Maranon T, Cabrera F. Heavy metal content on soil and plants from a pyrite mining area in southwest Spain[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1993, 24(3-4): 365-369
[9] Simon M, Diez M, Garcia I, et al. Distribution of As and Zn in soils affected by the spill of a pyrite mine and effectiveness of the remediation measures[J]. Water Air and Soil Pollution, 2009, 198(1-4): 77-85
[10] 刘晓双, 亦如瀚, 吴锦标, 等. 云浮硫铁矿矿区土壤重金属含量的空间分布[J]. 环境工程学报, 2012, 4(12): 2843-2847
[11] 王道芳, 付善明, 常向阳, 等. 鄂西某硫铁矿尾矿库下农田土壤重金属的形态分布及生物有效性[J]. 环境化学, 2013, 32(9): 1813-1814
[12] 董岩祥, 郑文, 周建华, 等. 浙江省土壤地球化学背景值[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 129-152
[13] Wu C F, Wu J P, Luo Y M, et al. Spatial interpolation of severely skewed data with several peak values by the approach integrating Kriging and triangular irregular network interpolation[J]. Environmental Earth Sciences, 2011, 63(5): 1093-1103
[14] 李晓晖, 袁锋, 白晓宇, 等. 典型矿区非正态分布土壤元素数据的正态变换方法对比研究[J]. 地理与地理信息科学, 2010, 26(6): 102-105
[15] 王子良. 空间数据预处理及插值方法对比研究——以铜陵矿区土壤元素为例[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2010: 7-11
[16] 任伯帜, 马宏璞, 郑谐, 等. 锰矿区雨水径流中重金属含量及污染水平的空间结构特征[J]. 环境科学学报, 2014, 34(7): 1730-1737
[17] 农金花, 梁增芳, 石永莲, 等. 岩溶区植烟土壤 pH、有效铁锰和交换性钙的空间异质性——以重庆市酉阳县为例[J]. 土壤, 2016, 48(4): 769-776

- [18] 赵明松, 李德成, 张甘霖, 等. 江淮丘陵地区土壤养分空间变异特征——以安徽省定远县为例[J]. 土壤, 2016, 48(4): 762–768
- [19] 李忠义, 张超兰, 邓超冰, 等. 铅锌矿区农田土壤重金属有效态空间分布及其影响因子分析[J]. 生态环境学报, 2009, 18(5): 1772–1776
- [20] 毛竹, 张世熔, 李婷, 等. 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山为例[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 617–621
- [21] 王晓辉, 杨晨. 基于 GIS 和地统计学的淮南矿区土壤重金属含量与空间分布研究[J]. 长江流域资源与环境, 2014, 23(Z1): 60–65
- [22] 李晋昌, 张红, 石伟. 汾河水库周边土壤重金属含量与空间分布[J]. 环境科学, 2013, 24(1): 116–120
- [23] Liang J, Liu J Y, Yuan X Z, et al. Spatial and temporal variation of heavy metal risk and source in sediments of Dongting Lake wetland mid-south China[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2015, 50: 100–108
- [24] Sanyalu V T, Sanyaolu A A A, Fadele E. Spatial variation in heavy metal concentration in an arable soil along a major highway in Ikorodu Lagos Nigeria[J]. African Journal of Soil Science, 2013, 1(2): 28–32
- [25] 刘勇, 王成军, 刘华, 等. 铅锌冶炼厂周边重金属的空间分布及生态风险评价[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1): 477–483
- [26] 沈体忠. 江汉平原土壤-水稻系统重金属迁移积累及其健康风险评价——以天门市为例[C]//第四届全国农业环境科学学术研讨会论文集. 2011: 993–1000
- [27] 齐雁冰, 黄标, 杨玉峰, 等. 苏州市不同区域水稻籽粒重金属积累特征与健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(4): 659–665
- [28] 吴迪, 杨秀珍, 李存雄, 等. 贵州典型铅锌矿区水稻土壤和水稻中重金属含量及健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(10): 1992–1998
- [29] 刘发欣. 区域土壤及农产品中重金属的人体健康风险评估[D]. 雅安: 四川农业大学, 2007: 1–77

Spatial Variation of Eight Heavy Metals in Farmland Soils and Their Accumulation in Rice Grains in Longyou Pyrite Mine, Zhejiang Province

ZHANG Aobo, CHU Xianyao, YIN Hanqin, XU Mingxing, HUANG Chunlei, SONG Mingyi
(Zhejiang Institute of Geological Survey, Hangzhou 311203, China)

Abstract: To investigate the current state of heavy metal pollution in farmland soils in Longyou Pyrite Mine, Zhejiang Province, 265 farmland soils samples were collected, Cu, As, Hg, Zn, Cd, Ni, Pb and Cr contents in soils were measured and the spatial variation of the heavy metals were studied by using GS+9.0 and Kriging interpolation. 30 rice grain samples were collected, the accumulation characters and health risk of heavy metals were studied and assessment. The results showed that variation coefficient of eight heavy metals ranged from 0.72 to 1.76, indicating uneven distribution of heavy metals in the study area. The half variant function of Cu, As and Hg fit exponential model, those of Zn, Cd and Ni fit spherical model, that of Cr fit Gaussian model. The C_0/C_0+C of Cu, Pb, Zn, Cr and Ni were less than 0.25, indicating their spatial variation were influenced by geological factors, while those of Cd, Hg and As were from 0.25 to 0.75, indicating their spatial variation were influenced by geological and human activity factors. The variation coefficients of Ni and Cd in rice grains were 0.95 and 0.87, respectively, which possibly indicating abnormal accumulation of Ni and Cd. The enrichment capacity was in an order of $Cd > Zn > Cu > Ni > As > Hg > Cr > Pb$. Health risk assessment showed that HQs of As and Cd were higher than 1, suggesting potential risk, while the other six heavy metals were generally safe.

Key words: Longyou Pyrite Mine; Heavy metal pollution; Spatial distribution; Variation function; Health risk