

镀锌厂周围农田土壤-水稻中重金属污染及其风险^①

钟道旭^{1,2}, 韩存亮², 蒋金平², 林德喜¹, 吴龙华^{2*}, 黄玉娟², 骆永明^{2*}, 蒋玉根³

(1 福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002; 2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008;

3 浙江省富阳市农业局土肥站, 浙江富阳 311400)

Heavy Metal Contamination in Soil-rice Grain and Its Risk Assessment Around a Galvanizing Plant

ZHONG Dao-xu^{1,2}, HAN Chun-liang², JIANG Jin-ping², LIN De-xi¹, WU Long-hua², HUANG Yu-juan², LUO Yong-ming², JIANG Yu-gen³

(1 College of Resource and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

2 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

3 Soil and Fertiliser Division, Fuyang Agriculture Bureau of Zhejiang Province, Fuyang, Zhejiang 311400, China)

摘要: 田间调查采集土壤和水稻样品,研究了杭州郊区一镀锌厂废水对周围农田的污染情况,结果发现,研究区土壤因企业污水排放,已经受到严重的重金属污染。土壤重金属的生物有效性为 $Cd > Cu > Zn$ 。土壤 DTPA 提取态重金属与土壤全量之间达到极显著的正相关水平,且随距企业的距离增加而逐渐降低,并显示出极显著的指数相关性。水稻糙米中 Cu 和 Zn 未超标, Cd 超标率为 79.2%。以人体最大允许摄入量 RfD (reference dose) 值为参照值的暴露风险评价表明,该区糙米中 Cd 存在严重的健康风险。

关键词: 镀锌厂; 重金属; 水稻; 污染; 风险

中图分类号: X53

随着工业化的发展,工业废水对土壤环境质量的影响日益严重,尤其是重金属污染。重金属进入土壤后,其难移动性导致大量积累于土壤中,土壤中重金属不但影响土壤肥力和农产品品质^[1-2],同时会经水、气、作物等传输途径引起人体暴露,带来健康风险^[3],其中土壤-食物链迁移是影响人类健康的主要途径^[4-6],因而土壤-作物系统重金属迁移及其在食品中的含量是评价重金属污染的重要方面。水稻是我国第一大粮食作物,占我国粮食 40% 左右^[7],因此,水稻中重金属的浓度是中国粮食安全的重要问题。许多研究者对企业周围土壤中重金属浓度和水稻重金属健康风险进行了评价^[8-12],结果表明,由于不同的重金属种类、不同的土壤性质和不同的水稻品种,导致了重金属在土壤、水稻中富集程度的不同。

本文选择杭州郊区一镀锌厂周围农田为研究对象,对农田进行了土壤、作物样品采集,分析了企业

周围土壤、作物中重金属的浓度、分布及其风险,以期污染土壤的风险管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区域位于杭州郊区,属亚热带季风气候,年平均降雨量为 1460 mm,年平均气温为 16.1℃,冬夏盛行风向分别为西北风和东南风。采样区(图 1)受镀锌厂影响的面积约 10 hm²,镀锌厂位于一公路边,路南因靠近小山丘而地势略高,厂北为较为开阔的山间小平原,地势平坦,因而大部分田块种植水稻,2005 年至 2008 年间镀锌厂废水未经处理直接排放。采样区土壤主要类型是水耕人为土,因长期施用石灰,呈中性或弱碱性, pH 为 7.3~8.0。

1.2 样品采集与处理

2008 年 11 月 3 日采集土壤、水稻样品。在紧邻镀

①基金项目:国家自然科学基金项目(40821140539, 40871155)和国家高技术研究发展计划项目(2006AA10Z406)资助。

* 通讯作者(ymluo@issas.ac.cn, lhwu@issas.ac.cn)

作者简介:钟道旭(1983—),男,福建泉州人,硕士研究生,主要从事土壤重金属污染修复与修复植物处置研究。E-mail: dxzhong@issas.ac.cn

锌厂的“**A**区”，按照距离镀锌厂由近至远（即由南至北）、采样间距也由小到大的方式采集土壤及水稻样品；在“**B**”和“**C**”区，由于当时水稻已收获，仅采集土壤样品；在企业废水未影响区即镀锌厂南边（图1中的“**D**”区）采集耕层土壤样品，也因水稻已收获而未采集植物样。因此，共采集土壤样品38个，采样深度为耕层0~20 cm，水稻样品24个。

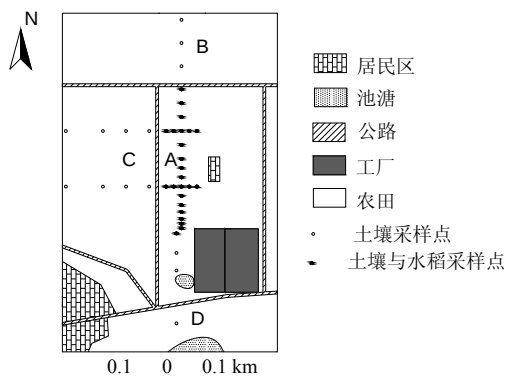


图1 企业周围环境及样点分布图

新鲜土样拣去植物残体，在室内自然风干后一部分磨细过10目尼龙筛，备测DTPA提取态重金属(Cu、Zn、Cd)之用；另一部分过100目尼龙筛备重金属(Cu、Zn、Cd)全量测定之用。采集的水稻成熟期样品分为秸秆和籽粒两部分，将秸秆样经自来水洗净后用去离子水漂洗3次，80℃烘干；籽粒样品经去离子水洗净后，在室内自然风干后，将谷壳与糙米分开，分别烘干、磨碎，备用。

1.3 样品分析与数据处理

土壤pH采用2.5:1水土比，玻璃电极法测定。土壤重金属提取态用DTPA提取，土壤重金属全量用HCl:HNO₃(4:1)消煮，糙米重金属全量用HNO₃:HClO₄(3:2)消煮，原子吸收火焰法测定(Varian

220FS)，低于检测限范围的样品采用石墨炉原子吸收法测定(Varian 220Z)。分析过程所用试剂为优级纯，实验所用的水为超纯水。数据采用SPSS13.0、OriginPro 8.0和Excel等软件处理。

1.4 风险评估方法

风险评估采用美国保护署(USEPA)的商值计算方法^[13]。评估过程假设如下：①烹饪过程对糙米重金属的含量没有影响；②糙米Cd摄入效应为非致癌效应；③居民日常食用糙米均为本地生产。因此，风险商为暴露剂量与参考剂量比值：

$$THQ = (EF \times ED \times Con \times C) / (BW \times AT \times 365 \times RfD) \quad (1)$$

式中，THQ为风险商，EF为暴露频率(d)，ED为暴露持续时间(a)，Con为糙米摄入量(kg/d)，C为糙米中重金属的浓度(mg/kg)，BW为体重(kg)，AT为平均寿命(a)，RfD为重金属的参考剂量(mg/(kg·d))。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属污染特征及其水平分布

2.1.1 土壤中重金属污染特征分析与统计 由表1可知，调查区土壤重金属全量和DTPA提取态浓度的变异系数较大，属强变异，达0.50以上，其中均以Cu最高，Zn最低。污染区土壤中全Cu、全Zn和全Cd的浓度分别是浙江省土壤背景值的12.25、35.96、104.6倍，说明调查区土壤重金属受到人为活动影响比较显著，具有较强的空间变异，可能与调查区内镀锌厂污水排放有关。根据土壤环境质量二级标准(GB15618-1995)，pH>7.5时，污染区土壤中的Cu、Zn、Cd超标样品总数分别为22、31、36个样品，分别占污染区总样品数的59.5%、83.8%、97.3%。调查发现与我国土壤环境质量标准比较，镀锌厂废水未影响的D区重金属尤其是Cd也较高，存在轻微污染现象，其污染源尚不明确。

表1 土壤中重金属浓度统计

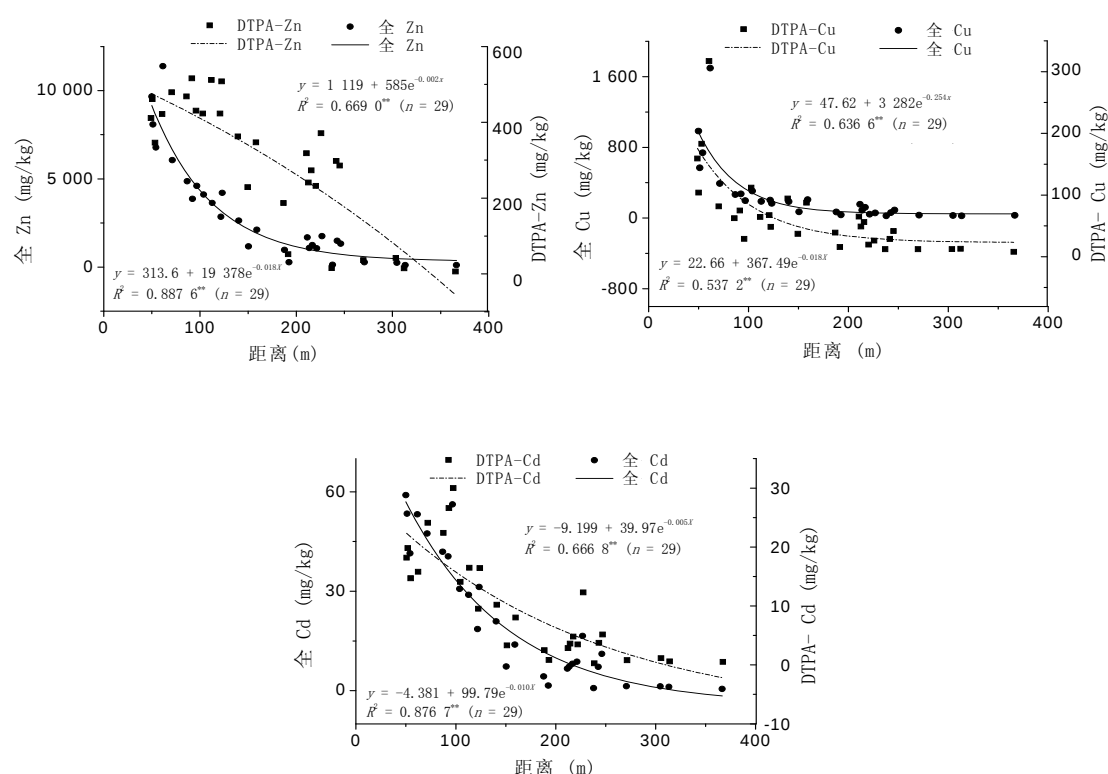
项目	污染区		变异系数	D区	浙江省土壤背景值
	中值	范围			
全Cu	166	25.4~1 697	1.32	28.0	19.77
DTPA-Cu	48.8	2.24~317	0.95	13.0	
全Zn	2 216	101~11 387	0.89	125	84.84
DTPA-Zn	347	6.07~519	0.50	9.13	
全Cd	12.4	0.52~59.6	0.92	0.84	0.21
DTPA-Cd	6.48	0.28~30.0	0.87	0.58	

土壤中的全 Cu、全 Zn、全 Cd 分别与 DTPA-Cu、DTPA-Zn、DTPA-Cd 的两者间的相关性都达到了极显著正相关 ($p < 0.01$), 其中 Cd 的相关性最好, 相关系数为 0.932, 其次是 Cu 的相关系数 0.918, 而 Zn 的相关系数最低, 为 0.671。土壤重金属与 DTPA 提取态浓度之间的极显著相关说明土壤中重金属全量是影响土壤重金属有效态的重要因素。而土壤中全量 Zn 与 DTPA-Zn 的相关性只有 0.671, 主要原因是土壤重金属的有效性还受到很多环境因素的影响, 如土壤理化性质、母质、无机物质或有机物质的络合作用等等的作用; 此外, 不同元素间全量与提取态的相关性有差别, 可能还是与元素本身的地球化学特性有关。

重金属的生物有效性系数是指重金属有效态占全量的比例, 能够较全量和有效态更清楚地指示环境污染对土壤的冲击^[14]。3 种重金属元素中 Cd 的生物有效

性系数最高, 平均有效性达到 46.6%; 其次是 Cu 的有效性为 26.6%; Zn 的有效性最低仅 10.5%。说明 Cd 的土壤化学行为有别于 Cu 和 Zn, Cd 的植物有效性较高, 易于被植物吸收, 这与外源 Cd 进入土壤后主要以交换态形式存在有关^[15-16]。

2.1.2 土壤中重金属的水平分布 土壤中 Cu、Zn 和 Cd 的全量与 DTPA 提取态浓度随着到企业的距离增加而逐渐降低, 且均显示出极显著的指数相关性 (图 2), 距离排污口 150 m 以内的土壤全 Cu 超过土壤环境质量二级标准 (GB15618-1995) 100 mg/kg 的限值; 距离排污口 250 m 以内的土壤全 Zn 超过土壤环境质量二级标准 300 mg/kg 的限值; 调查区的土壤中 Cd 大部分超过土壤环境质量二级标准 0.60 mg/kg 的限值, 这可能是由于该地区土壤中 Cd 的背景值较高, 达到 $0.21 \text{ mg/kg} \pm 0.56 \text{ mg/kg}$; 另一方面, 可能是受到镀锌厂污水排放影响之故。



(** 表示 $p < 0.01$ 水平显著相关; * 表示 $p < 0.05$ 水平显著相关)

图2 重金属浓度与距离企业距离的相关性

2.2 糙米中重金属及其与土壤重金属的相关性

2.2.1 糙米中重金属浓度统计与风险评价 根据 GB13106-91 和 GB15199-94, 糙米中的 Cu 和 Zn 分别不得超过 10.0 mg/kg 和 50.0 mg/kg, 参照这两个标准, 调

查区的糙米中的 Cu 和 Zn 皆未超标。参照 GB2715-2005 《粮食卫生标准》中 Cd 不得超过 0.20 mg/kg, 有 18 个样品糙米中的 Cd 超过了该限值, 占总数的 79.2% (表 2)。

表 2 企业周围作物重金属污染统计 (mg/kg)

项目	限量值	中值	范围	超标率 (%)
Cu	10	4.67	2.50 ~ 6.55	0
Zn	50	31.1	24.3 ~ 38.6	0
Cd	0.2	0.94	0.06 ~ 3.73	79.2

USEPA推荐的Cu、Zn和Cd的 RfD (参照摄入量) 分别为 40、300 和 1 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ [13], 设重金属污染物通过土壤-植物-人体途径的摄入量为人实际总摄入量的 50%, 根据我国平均食物消费结构, 人均每天消费稻麦等谷类粮食作物 0.238 kg, 计算得Cu、Zn和Cd的 THQ 值分别为 0.925、0.814 和 10.11, 表明该区稻米中Cd存在严重的健康风险。当 $THQ = 1$ 时计算出大米中Cu、Zn和Cd的最大允许浓度分别为 5.05、37.9 和 0.126 mg/kg, 调查区分别有 41.7%、4.17%、91.7%的糙米样品的Cu、Zn和Cd浓度超过最大允许值。

2.2.2 土壤-糙米中重金属浓度的相关性 土壤-水稻系统中的籽粒重金属积累取决于土壤中重金属浓度及其有效性。对糙米重金属浓度与土壤中重金属的浓度进行了相关性分析, 结果表明, 糙米中Zn与土壤中的DTPA-Zn有极显著的线性相关, 相关系数为 0.830, 而与土壤全Zn没有达到显著相关; 因此土壤中的Zn的有效态含量是影响糙米中Zn浓度的重要因素, 另外, 其他重金属污染也影响水稻对Zn的吸收。Simmons等 [17] 研究发现水稻在吸收Cd的同时排斥Zn的吸收。糙米中Cd与土壤中的DTPA-Cd有极显著的指数相关, 许多研究也有相同的结论 [18-20], 糙米中Cd浓度与土壤全Cd有显著的乘幂相关, 可见该区土壤Cd污染已严重影响水稻中Cd的浓度, 对于植物有效性高的Cd则随土壤污染程度的增大, 水稻籽实中Cd更易积累, 食物链风险尤为严重。然而对Cu而言, 糙米中Cu与土壤DTPA-Cu、全Cu无显著相关性。因此, 与土壤全量Zn、Cd浓度相比, DTPA-Zn和DTPA-Cd可以更好地预测糙米中Zn和Cd浓度。

2.2.3 土壤pH与糙米中重金属浓度的相关性 稻米中Cu、Zn和Cd的含量与土壤中pH值不相关, 其相关系数分别为 -0.036、-0.353 和 -0.194, 该调查区的农田的pH差异较大的主要原因是农户对每块农田的石灰石施用量不同导致的, 而并非主要由电镀厂排污造成的, 因此糙米中的重金属的含量与pH不相关。

3 结语

镀锌厂的污水排放已经对周围农田土壤中 Cu、Zn 和 Cd 的浓度与分布产生了明显的影响; 土壤重金属全

量与 DTPA 提取态都随到企业的距离增加而逐渐降低, 显示出极显著的指数相关性, 土壤中 Cd 的生物有效性系数最高。

糙米中 Cd 也明显受到镀锌厂的污水排放的影响。糙米中 Cd 浓度超标率为 79.2%, 而糙米中的 Cu、Zn 均未超标。以 RfD 值为参照值的暴露风险的评价表明, 该调查区的糙米中 Cd 存在严重的健康风险。

糙米中重金属与土壤中重金属之间的相关性分析发现, 糙米中 Zn 与土壤中 DTPA-Zn 极显著相关, 而与土壤全 Zn 没有达到极显著相关; 糙米中 Cd 与土壤 DTPA-Cd 极显著指数相关, 与土壤全 Cd 呈极显著乘幂相关。

参考文献:

- [1] Bushoven JT, Jiang ZC, Ford HJ, Sawyer CD, Hull RJ, Amador JA. Stabilization of soil nitrate by reseeding with perennial ryegrass following sudden turf death. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29: 1 657-1 661
- [2] Vulkan R, Mingel Grin U, Ben-Asher J, Frenkel H. Copper and zinc speciation in the solution of a soil-sludge mixture. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31:193-203
- [3] Hao XZ, Zhou DM, Si YB. Revegetation of copper mine tailings with ryegrass and willow. *Pedosphere*, 2004, 14(3): 283-288
- [4] Chang AC, Hyunh, Page AL. Cadmium uptake for Swiss Chard Grown on composted sewage sludge-treated field plots: Plateau or a time bomb. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26: 11-19
- [5] 刘洪莲, 李艳慧, 李恋卿, 金亮, 潘根兴. 太湖地区某地农田土壤及农产品中重金属的污染及风险评价. *安全与环境学报*, 2006, 6(5): 60-63
- [6] 李志博, 骆永明, 宋静, 吴龙华, 赵其国. 基于稻米摄入风险的稻田土壤镉临界值研究: 个案研究. *土壤学报*, 2008, 45(1): 76-81
- [7] 胡培松, 翟虎渠, 万建民. 中国水稻生产新特点与稻米品质改良. *中国农业科技导报*, 2002(4): 33-39
- [8] 姜理英, 杨肖娥, 叶海波, 石伟勇, 蒋玉根. 炼铜厂对周边土壤和作物体内重金属含量及其空间分布的影响. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2002, 28(6): 689-693
- [9] 郑娜, 王起超, 郑冬梅. 锌冶炼厂周围重金属在土壤-蔬菜系统中的迁移特征. *环境科学*, 2007, 28(6): 1 349-1 354
- [10] 杜平, 张跃进, 杜晓明, 王世杰, 徐忠厚, 国力君, 李发生. 某锌厂周围表层土壤及典型剖面镉污染特征. *环境科学研究*, 2006, 19(5): 113-117
- [11] Fu JJ, Zhou QF, Liu JM, Liu W, Wang T, Zhang QH, Jiang GB. High levels of heavy metals in rice (*Oryza sativa* L.) from a

- typical E-waste recycling area in southeast China and its potential risk to human health. *Chemosphere*, 2008, 71: 1 269-1 275
- [12] Hang XS, Wang HY, Zhou JM, Ma CL, Du CW, Chen XQ. Risk assessment of potentially toxic element pollution in soils and rice (*Oryza sativa*) in a typical area of the Yangtze River Delta. *Environmental Pollution*, 2009, 157: 2 542-2 549
- [13] EPA 822-B-00-001. Drinking Water Standards and Health Advisories
- [14] 潘根兴, 高建芹, 刘世梁, 成杰民. 活化率指示苏南土壤环境中重金属污染冲击初探. *南京农业大学学报*, 1999, 22(2): 46-49
- [15] 卢瑛, 甘海华, 张波, 史正军. 深圳市城市绿地土壤中重金属的含量及化学形态分布. *环境化学*, 2009, 28(2): 284-288
- [16] 曾清如, 周细红, 杨仁斌, 铁柏青. 不同来源重金属在土壤中的形态分布差异. *农村生态环境*, 1994, 10(3): 48-51
- [17] Simmons RW, Pongsakul P, Chaney RL, Saiyasitpanich D, Klinphoklap S, Nobuntou W. The relative exclusion of zinc and iron from rice grain in relation to rice grain cadmium as compared to soybean: Implications for human health. *Plant and Soil*, 2003, 257: 163-170
- [18] 严连香, 黄标, 邵学新, 赵永存, 孙维侠, 阮心玲. 不同工业企业周围土壤-作物系统重金属 Pb、Cd 的空间变异及其迁移规律. *土壤学报*, 2009, 46(1): 52-61
- [19] Chaudhuri D, Tripathy S, Veeresh H, Powell MA, Hart BR. Mobility and bioavailability of selected heavy metals in coal ash and sewage sludge-amended acid soil. *Environmental Geology*, 2003, 44: 419-432
- [20] Zarcinas BA, Pongsakul P, McLaughlin MJ, Cozens G. Heavy metals in soils and crops in Southeast Asia 2. Thailand. *Environmental Geochemistry and Health*, 2004, 26: 359-371