

苏南地区土壤和水稻子粒镉污染现状评价

黄德乾^{1,2}, 王全英^{1,2}, 朱浩文^{1,3}, 王玉军^{1,2}, 周东美¹

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 江苏 南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095)

摘要:为明确苏南地区 Cd 的污染状况, 于 2005 年 10 月开展了对该地区水稻土及水稻子粒样品 Cd 的污染调查研究。结果表明, 在被调查的 174 个土壤样品中, Cd 含量范围为 0.06~0.60 mg·kg⁻¹, 平均值和中间值分别为 0.18 μg·kg⁻¹ 和 0.16 μg·kg⁻¹, 有 9 个土壤样品 Cd 含量超过中国土壤环境质量 II 级标准, 占总样品数的 5.17%; 而稻米 Cd 含量范围为 0~121 μg·kg⁻¹, 平均值和中间值分别为 25 μg·kg⁻¹ 和 17 μg·kg⁻¹, 未发现超标样品。DTPA、KNO₃ 和 CaCl₂ 提取态土壤 Cd 含量与土壤 Cd 总量间均成正相关, 与土壤 pH 成负相关。但土壤 Cd 总量与水稻子粒中 Cd 含量间无显著相关性。从结果来看, 苏南地区的水稻田整体上尚未受到 Cd 的污染。

关键词:土壤; 水稻; 污染; 评价

中图分类号: X833, X835 文献标识码: A 文章编号: 1672-2043(2008)02-0560-04

Survey and Assessment of Cd Pollution of Paddy Soil and Rice Grain in Southern Jiangsu Province

HUANG De-qian^{1,2}, WANG Quan-ying^{1,2}, ZHU Hao-wen^{1,3}, WANG Yu-jun^{1,2}, ZHOU Dong-mei¹

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: In order to recognize Cd pollution in soils and rice grains in the south of Jiangsu province, a survey was conducted in Oct. 2005. The results showed that the Cd concentrations of paddy soils were in the range of 0.06~0.60 mg·kg⁻¹, and the mean and median value were 0.18 and 0.16 mg·kg⁻¹, respectively. There were nine soil samples with higher Cd than the Chinese Soil Environmental Quality Standard II (0.30 mg·kg⁻¹), up to 5.17% of the total samples. The Cd concentrations of rice grains were from 2 to 121 μg·kg⁻¹, and the mean and median values were 25 and 17 μg·kg⁻¹, respectively, and no rice grain sample had more Cd than the Chinese Food Hygiene Standard. The extracted soil Cd concentrations by DTPA, KNO₃ and CaCl₂ showed good negative correlation with soil pH and positive correlation with total soil Cd. According to these results, we can conclude that the soil in the south of Jiangsu province is not contaminated with Cd.

Keywords: soil; rice; pollution; assessment

随着工业三废排放和污水污泥农用的增多, 土壤 Cd 污染问题日益严重并受到广泛关注。Cd 对人类和动物是一种毒性极强的污染物, 不仅影响作物的生长发育、产量及品质, 而且还通过食物链危害人类和动物的健康及生命安全。Cd 可以对人体骨骼、肾、肝、免疫系统 and 生殖系统等造成毒害作用及致癌、致畸、致突变^[1]。据报道, 目前我国受 Cd、As、Cr、Pb 等重金属

污染的耕地面积近 2 000 万 m², 约占总耕地面积的 1/5^[2]。而且 Cd 为水稻生产非必需元素, 土壤中 Cd 超标将会对水稻生长和发育造成不良影响^[3]。地处长三角中心地带的苏南地区由于工业的大规模发展, 土壤和水环境已受到一定程度污染。为了解苏南地区土壤和水稻 Cd 的污染现状, 本文对苏南地区的土壤和水稻子粒样品 Cd 含量进行了分析和评价。

1 材料与方法

1.1 样品采集

土壤和水稻样品均于 2005 年 10 月采自苏南地区, 包括苏州、无锡和常州。其中, 在苏州采集土壤样

收稿日期: 2007-06-22

基金项目: 国家自然科学基金(40671095); 中国科学院创新团队国际合作伙伴计划项目(CXTD-Z2005-4-1)

作者简介: 黄德乾(1976—), 男, 博士生, 主要从事土壤环境化学方面的研究。

通讯作者: 周东美 E-mail: dmzhou@issas.ac.cn.

55个,常州 59 个,无锡 60 个,均为 0~20 cm 表层土。在采集土壤样品的同时,均采集对应的水稻子粒样品。土壤经自然风干、去杂质,过筛,其中用于土壤 Cd 全量分析的土样均过 100 目筛,而用于土壤 Cd 有效态分析的土样均过 20 目筛。各土样测定时重复两次。稻谷用不锈钢磨样机磨碎,待测。表 1 为土壤基本理化性质、土壤 Cd 总量、DTPA 提取态土壤 Cd 含量和稻米 Cd 含量等的统计结果。

1.2 分析方法

土壤 pH 值采用 pHS-3B 精密 pH 计测定土水比为 1:2.5 的土壤悬液^[4];土壤有机质含量用重铬酸钾容量法测定;土壤 Cd 全量经 HF-HClO₄-HNO₃ 湿法消化后采用 Hitachi 180-80 原子吸收分光光度法测定^[4]。为保证分析质量,采用国家地球化学标准样进行质量控制。土壤有效态 Cd 含量分析分别采用 DTPA (0.005 mol·L⁻¹DTPA + 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ + 0.1 mol·L⁻¹TEA, pH7.30)、0.01 mol·L⁻¹ KNO₃ 和 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 提取剂提取,用原子吸收分光光度法测定。稻谷 Cd 含量分析采用硝酸-双氧水消化,定容后用石墨炉法测定。

1.3 土壤 Cd 污染评价方法

采用土壤污染指数法对土壤进行 Cd 污染现状的评价,根据 $P=C/S$ 计算。式中 P 表示土壤 Cd 的污染指数, C 为该土壤 Cd 的实测值, S 表示土壤 Cd 的评价标准。 $P \leq 1$ 表示土壤未受污染; $P > 1$ 表示土壤受污染。 P 越大,土壤受污染程度越严重。该研究区域土壤 pH 的最小值为 5.17,最大值为 7.54,平均值 6.34,略偏酸性,所以评价标准 S 采用我国土壤环境质量 II 级标准(pH<6.5 和 pH 6.5~7.5, $Cd \leq 0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[5]。

2 结果与讨论

2.1 土壤和水稻子粒 Cd 污染现状

土壤和稻米中 Cd 分布频度根据公式:频度 = 含有低于某 Cd 浓度的样品数/总样品数×100 进行计

算,见图 1,其中横坐标表示样品 Cd 的浓度,纵坐标表示含有低于某 Cd 浓度的样品数占总样品数的百分比。由图可知,约 75% 的土壤 Cd 含量低于 0.20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,约 95% 的土壤 Cd 含量低于 0.30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,土壤 Cd 含量大部分均在正常允许范围以内;同时,水稻子粒样品 Cd 含量均低于国家食品卫生标准 200 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。可见在整体上来说,该地区无论是土壤还是水稻子粒的 Cd 污染均较小。

按照农田土壤环境监测技术规范^[6],采用单项污染指数法进行评价,发现其中有 165 个样品 $P < 1$,也就是无污染。8 个样品受到轻度污染,1 个样品受到了

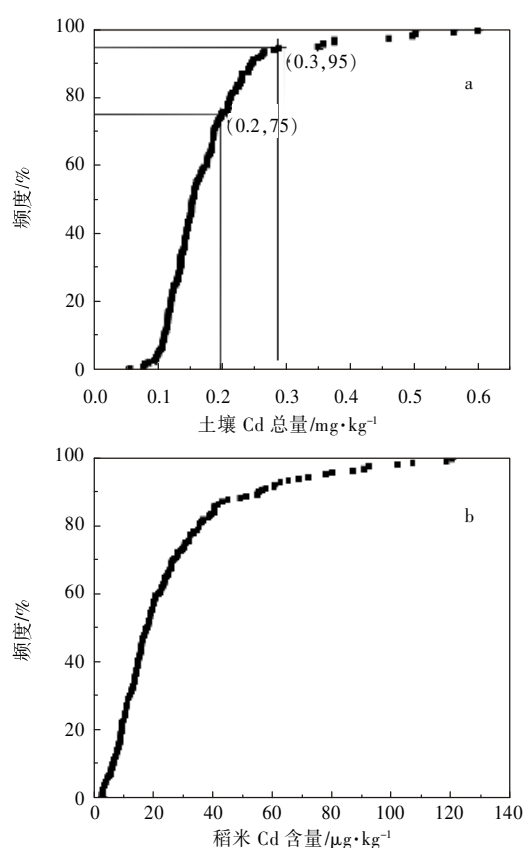


图 1 土壤(a)和水稻子粒(b)中 Cd 的频度分布

Figure 1 Frequency distribution of soil(a) and rice grain (b) Cd

表 1 土壤基本理化性质及 Cd 总量、DTPA 提取态 Cd 和稻米中 Cd 含量的统计结果($n=174$)

Table 1 Statistical results of the basic physicochemical characteristics of the soils and total soil Cd, DTPA extractable soil Cd and rice cd concentrations($n=174$)

指标	最小值	最大值	中间值	平均值	标准偏差	变异系数/%
pH	5.17	7.54	6.29	6.34	0.46	0.07
有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	2.2	52.5	28.6	28.9	7.5	0.26
Cd 总量/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.06	0.60	0.16	0.18	0.08	0.44
DTPA -Cd/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	0	492	19	31	51	1.65
稻米 Cd/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	0	121	17	25	23	0.92

中度污染。从所得的实验和评价结果来看,苏南地区水稻田的 Cd 污染较小。

2.2 lg (DTPA-Cd)与土壤 pH、lg (SOM)和 lg (Total Cd) 之间的关系

近年来,越来越多的模型被用来评价土壤重金属提取态或离子态含量与土壤 pH、粘粒含量、有机质以及重金属含量等之间的关系。常用的评价模型之一如:lg (Dissolved metal) = a + b pH + c lg (Total metal) + d lg (SOM)。

Weng等^[7]发现土壤 Ni 的离子态含量与土壤 pH 和 CaCl₂ 提取态 Ni 含量之间关系可表示为:lg (Free ion Ni) = 0.79 - 0.14 pH + 1.09 lg (CaCl₂-Ni)。

本文应用此模型评价了 DTPA、KNO₃ 和 CaCl₂ 提取态土壤 Cd 含量与土壤 pH、有机质含量和土壤 Cd 总量间的关系,采用 SPSS 11.5 逐步回归法进行统计,结果见表 2。由表可知, DTPA 提取态土壤 Cd 含量与土壤 Cd 总量之间的关系达到了极显著相关水平;当进一步考虑土壤 pH 后,其相关性增加。而 KNO₃ 和 CaCl₂ 提取态土壤 Cd 含量与土壤 pH、或与土壤 pH 和 Cd 总量之间有良好的线性关系,其中与 Cd 土壤含量间呈正相关,与土壤 pH 间呈负相关。

统计了水稻子粒 Cd 含量与土壤 pH、土壤有机质、土壤 Cd 总量以及 DTPA、KNO₃ 和 CaCl₂ 提取态土壤 Cd 含量之间的关系,未发现它们之间呈显著相

关。可能是因为在该地区,耕作制度还是以农户自主经营为主,农民施肥量有差异,水稻品种也不同,这些因素均可能对水稻对 Cd 的吸收产生影响,从而造成稻米中 Cd 含量与土壤或者提取态 Cd 含量的相关性不好。

2.3 土壤 Cd 的活化率

潘根兴等^[8]认为土壤重金属活化率可指示重金属污染对土壤的冲击,它是将土壤中有效态重金属含量除以样品重金属总量所得。本文用 DTPA 提取态土壤 Cd 除以土壤 Cd 总量作为土壤 Cd 的活化率,发现其中 27 个土壤样品的 DTPA 提取态 Cd 含量甚至超出了 Cd 的自然背景值,包括苏州 12 个点,常州 4 个点,无锡 11 个点,总超过率为 15.5%,其中 1 个土壤样品活化率高达 80%以上,所以土壤 Cd 的平均活化率为 13.6%。由于部分土壤样品 DTPA 提取态土壤 Cd 含量低于仪器检测限,其中苏州 8 个、常州 1 个、无锡 4 个,本文将低于仪器检测限的土壤样品 Cd 含量按零进行统计。

用 Origin 6.0 统计了土壤 Cd 活化率(%)与土壤有机质(g·kg⁻¹)之间的关系,如图 2 所示,其关系可表示为:y = 0.617x - 4.212 (r = 0.442, n = 174),结果表明土壤 Cd 活化率与土壤有机质之间的关系较弱。

用 SPSS 11.5 统计软件对土壤 Cd 活化率与土壤有机质之间的关系进行统计,得到土壤 Cd 活化率与

表 2 lg(Dissolved Cd)与土壤 pH, lg(SOM)和 lg(Total Cd)之间的关系(DTPA 和 CaCl₂ 提取态 n= 174, KNO₃ 提取态 n= 48)

Table 2 Linear regression equations of lg (dissolved Cd) (mg·L⁻¹) with soil solution pH, lg SOM and lg (total Cd) (for extract by DTPA and CaCl₂ n=174, for extract by KNO₃ n=48)

Log (Dissolved Cd)	常 数	参 数	R ²
DTPA -Cd	= (-0.178 ± 0.089) P=0.048	+ (1.952 ± 0.114) lg (Total Cd) P<0.001	0.653 P<0.001
DTPA -Cd	= (-1.441 ± 0.309) <0.001	+ (0.774 ± 0.182) lg(SOM) + (1.780 ± 0.115) lg (Total Cd) P<0.001 P<0.001	0.689 P<0.001
DTPA -Cd	= (-0.461 ± 0.486) P=0.344	- (0.101 ± 0.039) pH + (0.617 ± 0.189) lg (SOM) + P<0.001 P=0.002 (1.923 ± 0.126) lg (Total Cd) P=0.011	0.702 P=0.011
KNO ₃ -Cd	= (2.517 ± 0.406) P<0.001	- (0.417 ± 0.063) pH P<0.001	0.492 P<0.001
KNO ₃ -Cd	= (3.171 ± 0.419) P<0.001	- (0.451 ± 0.058) pH + (0.615 ± 0.187) lg (Total Cd) P<0.001 P=0.002	0.590 P=0.002
CaCl ₂ -Cd	= (2.962 ± 0.450) P<0.001	- (0.931 ± 0.072) pH P<0.001	0.526 P<0.001
CaCl ₂ -Cd	= (3.691 ± 0.524) P<0.001	- (0.985 ± 0.073) pH + (0.500 ± 0.194) lg (Total Cd) P<0.001 P= 0.01	0.546 P=0.01

注:n.s 表示不显著。

n.s indicates no significant differences.

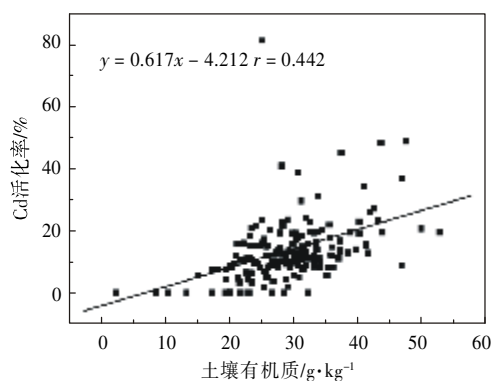


图 2 土壤 Cd 活化率与土壤有机质之间的关系

Figure 2 Relationship between Cd activity and soil organic matter

土壤有机质之间的关系如下:

$$y = (0.617 \pm 0.095)x - (4.210 \pm 2.844) \quad r = 0.442$$

$$P < 0.001 \quad P = 0.141 \quad P < 0.001$$

当综合考虑土壤 Cd 活化率与土壤有机质和土壤 pH 后,采用逐步回归法,按照所设定的 $P < 0.05$ 一定进入方程,而 $P > 0.1$ 一定不进入方程的原则进行统计分析。如未能有因子进入方程,表明各因子对土壤 Cd 活化率的影响均不显著。结果发现,土壤 Cd 活化率与土壤 pH 的关系不显著,但稍微增加了复相关系数。由表 2 可以看出,土壤 Cd 总量占 DTPA-Cd 提取态方差解释量的百分比最大,土壤有机质次之,pH 最小。据文献报道^[9],在土壤剖面上,有效态土壤 Cd 含量与土壤 pH 值间呈极显著负相关,与土壤有机质含量呈极显著正相关,与 CEC 间呈显著正相关,与小于 0.01 mm 黏粒含量无明显相关性。

$$y = (0.627 \pm 0.096)x - (4.380 \pm 2.862) \quad r = 0.449$$

$$P < 0.001 \quad P = 0.128 \quad P < 0.001$$

从以上统计结果来看,土壤 Cd 活化率与土壤有机质的关系较弱,但其复相关系数比文献报道的有所增加^[9]。文献中土壤 Cd 活化率(%)与土壤有机质含量(%)关系为: $y = 20.106x + 3.395$ ($r = 0.349$, $n = 30$)。

3 结论

本文采用单项污染指数法对所采集的 174 对土壤和水稻样品的 Cd 含量进行了分析及评价。结果发现,仅有 9 个土壤样品受到了轻度 Cd 污染,165 个样品未受 Cd 污染;未有水稻子粒样品超过国家食品卫生标准($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。DTPA、 KNO_3 和 CaCl_2 提取态土壤 Cd 含量与土壤 pH、土壤有机质和土壤总 Cd 量之间有很好的线性关系,且达到显著水平。27 个土壤样品其 DTPA 提取态 Cd 含量甚至超出了该地区土壤 Cd 的自然背景值,超过率为 15.5%。测定样品中有 1 个土壤样品活化率高达 80% 以上,土壤 Cd 的平均活化率为 13.6%。从结果来看,苏南地区的水稻田整体上尚未受到 Cd 的污染。

参考文献:

- [1] 夏运生,王凯荣,张格丽. 土壤镉生物毒性的影响因素研究进展[J]. 农业环境保护, 2002, 21(3): 272-275.
- [2] 国家环境保护总局. 中东部地区生态环境现状调查报告[R]. 环境保护, 2003, 26(8): 3-8.
- [3] 崔玉静,黄益宗,朱永官. 镉对人类健康的危害及其影响因子的研究进展[J]. 卫生研究, 2006, 35(5): 656-659.
- [4] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999.
- [5] 李录久,吴萍萍,杨自保,等. 矿区土壤重金属污染现状调查[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(13): 3136-3138.
- [6] 国家环保总局. 农田土壤环境质量监测技术规范(NY/T395-2000)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [7] Weng L P, Wolthoorn A, Lexmond T M, et al. Understanding the effects of soil characteristics on phytotoxicity and bioavailability of nickel using speciation models[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 156-162.
- [8] 潘根兴,高建芹,刘世梁,等. 活化率指示苏南土壤环境中重金属污染冲击初探[J]. 南京农业大学学报, 1999, 22(2): 46-49.
- [9] 万红友,周生路,赵其国,等. 苏南经济快速发展区土壤有效态镉含量影响因素及分布特征[J]. 长江流域资源与环境, 2006, 15(2): 213-218.