

再生铝企业周边农田土壤与农作物重金属含量特征分析

冯依涛, 阎秀兰, 佟雪娇, 李鸣凤, 梁天昊

引用本文:

冯依涛, 阎秀兰, 佟雪娇, 等. 再生铝企业周边农田土壤与农作物重金属含量特征分析[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(1): 87-96.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0897>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

湘潭县农田土壤重金属污染及生态风险评价

刘瑞雪, 乔冬云, 王萍, 安毅, 霍莉莉

农业环境科学学报. 2019, 38(7): 1523-1530 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1491>

福建省某矿区周边土壤-农作物重金属空间变异特征与健康风险评价

谢团辉, 郭京霞, 陈炎辉, 李云云, 王果

农业环境科学学报. 2019, 38(3): 544-554 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1315>

广西某铅锌矿影响区农田土壤重金属污染特征及修复策略

张云霞, 宋波, 杨子杰, 王佛鹏, 周浪, 周子阳, 宾娟

农业环境科学学报. 2018, 37(2): 239-249 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1134>

沈抚灌区农田土壤重金属污染时空变化特征及生态健康风险评价

安婧, 宫晓双, 陈宏伟, 魏树和

农业环境科学学报. 2016, 35(1): 37-44 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.01.005>

太原城区周边土壤重金属分布特征及生态风险评价

高鹏, 刘勇, 苏超

农业环境科学学报. 2015, 34(5): 866-873 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.05.008>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

冯依涛, 阎秀兰, 佟雪娇, 等. 再生铝企业周边农田土壤与农作物重金属含量特征分析[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(1): 87-96.

FENG Yi-tao, YAN Xiu-lan, TONG Xue-jiao, et al. Analysis on characteristics of heavy metals content in farmland soils and crops around recycled aluminum enterprises[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(1): 87-96.

再生铝企业周边农田土壤与农作物重金属含量特征分析

冯依涛^{1,2,3}, 阎秀兰^{1,2*}, 佟雪娇⁴, 李鸣凤⁵, 梁天昊⁶

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 中国科学院陆地表层格局与模拟重点实验室, 北京 100101; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 煜环环境科技有限公司, 石家庄 050000; 5. 武汉生物工程学院, 武汉 430070; 6. 中国人民大学附属中学, 北京 100030)

摘要:为探究再生铝企业群周边农田土壤及作物的污染状况,通过现场采样及室内测试,对企业周边土壤及农作物中7种重金属元素的含量进行分析,应用空间插值法对土壤重金属的空间分布特征进行研究。结果表明,研究区域土壤中Cd含量相对较高,含量范围为0.11~1.86 mg·kg⁻¹,其平均值超过了我国土壤污染风险筛选值标准,Cu、Cr、Zn、Pb、Cd、Ni和As 7种元素的平均值分别达到河北省背景值的1.9、1.1、1.4、1.5、4.1、0.91倍和0.39倍,Cd元素存在强生态风险。从空间分布特征来看,土壤中Cd、Pb、Cu、Zn 4种元素均表现出以企业为中心向四周逐渐递减的分布趋势,且高值分布范围相对其他金属较广。小麦籽粒中Cu、Zn、Cd、Cr和Pb 5种元素存在不同程度的超标现象,最严重的为元素Pb,其含量范围为0.02~1.06 mg·kg⁻¹,与食品安全国家标准相比,最大超标倍数达到5.3倍,其高值样品分布在研究区北部。玉米籽粒也发现Cr、Zn、Ni超标的现象,Cr超标较其他重金属严重,其含量范围为0.16~1.32 mg·kg⁻¹。研究表明,再生铝企业活动对周边农田土壤和农作物造成多种重金属污染威胁,需要引起重视。

关键词:再生铝企业;土壤;农作物;重金属

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)01-0087-10 doi:10.11654/jaes.2019-0897

Analysis on characteristics of heavy metals content in farmland soils and crops around recycled aluminum enterprises

FENG Yi-tao^{1,2,3}, YAN Xiu-lan^{1,2*}, TONG Xue-jiao⁴, LI Ming-feng⁵, LIANG Tian-hao⁶

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Key Laboratory of Land Surface Pattern and Simulation, Beijing 100101, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Yuhuan Environmental Technology Co. Ltd, Shijiazhuang 050000, China; 5. Wuhan University of Bioengineering, Wuhan 430070, China; 6. The High School Affiliated to Renmin University of China, Beijing 100030, China)

Abstract: To explore the pollution status of agricultural soils and crops around a recycled aluminum enterprise group, the concentration of seven heavy metal elements in the soils and crops around such an enterprise were analyzed through sampling and laboratory tests. Furthermore, the spatial distribution characteristics of soil heavy metals were studied by spatial interpolation. The results showed that the concentration of Cd in the soil of the study area was relatively high and the concentration ranged from 0.11 to 1.86 mg·kg⁻¹. The average concentration of Cd was higher than the screening value of soil pollution risk in China. The average concentrations of Cu, Cr, Zn, Pb, Cd, Ni, and As were 1.9, 1.1, 1.4, 1.5, 4.1, 0.91, and 0.39 times of the background values of Hebei Province, respectively; the Cd concentration presented a strong ecological risk. From the distribution characteristics, the Cd, Pb, Cu, and Zn in the soil gradually decreased from the enterprise to the periphery and the distribution range is wider than the other metals. Moreover, Cu, Zn, Cd, Cr, and Pb in wheat grains were higher than the standard values. The Pb concentration was relatively high and the concentration range was 0.02 to 1.06 mg·kg⁻¹. Compared with the Na-

收稿日期:2019-08-15 录用日期:2019-11-05

作者简介:冯依涛(1995—),陕西咸阳人,硕士研究生,主要从事土壤污染评估与修复研究。E-mail: fengyt.17s@igsrr.ac.cn

*通信作者:阎秀兰 E-mail: yanxl@igsrr.ac.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41571309)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41571309)

tional Food Safety Standards, the maximum concentration of Pb was 5.3 times of the standard value; the high concentration samples were distributed in the northern part of the study area. In corn kernels, the concentrations of Cr, Zn, and Ni were also higher than the standard values. The Cr concentration was higher than other heavy metals, ranging from 0.16 to 1.32 mg·kg⁻¹. The research results showed that the activities of recycled aluminum enterprises have caused a variety of heavy metals pollution in the surrounding agricultural soils and crops. This situation needs to be taken seriously considering the effects of this pollution.

Keywords: recycled aluminum enterprise; soil; crops; heavy metals

土壤中重金属具有易累积、毒性大等特点,易在农作物可食部位发生蓄积,再通过食物链进入人体,也可通过皮肤、呼吸道等方式直接进入人体,对人体健康造成严重威胁^[1]。因此,土壤-农作物系统中的重金属污染问题一直是国际上的难点和热点研究课题^[2-4],特别是有色金属冶炼造成的土壤重金属污染问题,大量学者进行了相关研究^[5-8]。而对于有色金属再生利用过程对周边农田土壤及农作物产生的污染研究相对较少。

再生铝的生产过程会产生一些固体废物,比如铝灰渣、除尘系统收集的细颗粒粉尘以及预处理水洗系统沉淀产生的污泥等^[9]。有研究表明再生铝废物中含有铅(Pb)、铬(Cr)、镉(Cd)、铜(Cu)、锌(Zn)等多种重金属元素^[10],Calder等^[11]发现,再生铝固体废物直接填埋产生的渗滤液中有大量重金属的浸出,且Cd、Pb、Cu等重金属浓度超标。再生铝废物若不加以妥善处置,会严重威胁周边环境安全。张连科等^[12]对包头市某铝厂周边土壤的重金属分布及来源进行调查分析,发现研究区域内土壤存在Cd、Pb、Zn、Cr 4种重金属元素的复合污染。聂兴山^[13]评估了某铝矿复垦土壤的重金属污染风险,结果表明,复垦土壤中7种重金属元素(Cd、Cr、Cu、Pb、As、Ni和Zn)均存在累积效应,主要超标重金属元素是Cd。铝生产企业周边土壤中存在明显的重金属污染,再生铝生产过程中污染物排放量相对于原生铝较低,但再生铝工业的固体废物中含有多种有毒物质,是必须引起重视的环境污染源^[10],因此,研究再生铝企业周边土壤及农作物中的重金属污染状况,对保障当地农产品安全及居民健康具有重要意义。

本研究区域周边存在一些企业,通过回收铝罐、电线、汽车零件等铝制废料,经过高温熔炼重塑,再制造成铝合金门窗,重新在市场中流通,其随意堆放的铝制废料及生产加工过程中排放的废渣、烟气、废水等可能对周边农田造成污染威胁。本文以定州市某再生铝生产企业群周边的农田土壤及农作物为研究对象,分析Cd、Pb、As、Cr、Cu、Zn和Ni 7种重金属在土

壤中的含量,以及对周边农田土壤中重金属的污染分布特征及生态风险进行分析评价,以期为该区域土壤重金属污染防治及土地合理利用提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 研究区概况、样品采集与采样点布设

研究区位于河北省定州市西南部,面积约1.6 km²,属温带-暖温带半湿润半干旱大陆性季风气候,冬季寒冷、干燥、少雪,夏季高温、高湿、降水集中,土壤类型为沙壤土和轻壤土,年均气温为12.4℃,年均降水量为503.2 mm。土壤基本理化性质:pH为7.44,阳离子交换量9.21 cmol·kg⁻¹,有机质含量20.3 g·kg⁻¹,全氮0.08%,总磷0.10%,全钾1.84%。

土壤样品采集时间为2018年6月,按照200 m×200 m网格布点法,每个网格内设置1个农田土壤表层样点(0~20 cm),共40个采样点;按照400 m×400 m网格布点法设置12个剖面采样点,采集深度分别为0~20、20~40、40~60、60~80、80~100 cm,样品采样点分布如图1,每个土壤取样点按照梅花形采样法,以5 m对角线采集5个土壤样品混匀,四分法取样约1 kg。为防止采样过程导致样品污染,采集土壤样品时剔除与金属采样器接触的部分,放入内衬聚乙烯塑料袋中带回实验室,全区域共采集土壤样品100个,按照梅花形采集表层土壤同时采集相对应的40个小麦籽粒样品。2018年9月下旬于再生铝企业周边补充采集21个玉米籽粒样品以及1个花生样品,1个黄豆样品。2019年1月—6月,采集再生铝生产区东西南北4个方向的大气沉降样品,每月采集一次,采集方法如下:将圆柱状沉降收集桶(内径15 cm,深30 cm)置于在距地面1.5 m的位置上。桶内衬一次性清洁聚乙烯塑料袋收集干、湿沉降物^[14]。

1.2 样品前处理及理化指标测定

土壤样品于室内自然风干,去除植物残渣、砾石等杂质,用玛瑙研钵研细后过100目尼龙筛,采用HNO₃-HClO-HF法(均为优级纯)消解,土壤重金属Cd有效态采用0.01 mol·L⁻¹的CaCl₂提取剂提取。农



图1 研究区域采样点布设

Figure 1 Sampling sites of the study area

作物样品采集后用自来水洗净,再用去离子水冲洗2~3遍,于烘箱80℃条件下烘干至恒质量,将烘干的样品用研钵磨碎,过20目尼龙筛,采用3:1HNO₃-H₂O₂法进行消解。土壤与农作物样品消解完成后,Cu、Zn、Ni、Cr采用火焰原子吸收分光光度法测定,Pb、Cd采用石墨炉原子吸收分光光度法测定,As采用氢化物发生原子荧光法测定。每个检测样品设置3个平行样,土壤样品利用GSS-4(GBW07404)进行质量控制,农作物籽粒样品利用GSB-24(GBW10046)进行质量控制。大气沉降样品取回实验室后,去除树叶、昆虫等异物,用200 mL蒸馏水将袋中的物质冲洗到烧杯中,以80℃温度蒸至近干,然后转移到聚四氟乙烯坩埚中于105℃烘干、称量质量。按照与土样相同的方法进行消解和测定重金属含量。

1.3 土壤重金属污染评价方法

本文使用目前国内外普遍采用的单项污染指数法、地累积指数法、潜在生态风险指数法进行综合评价^[15],以便得出更准确的结果。单项污染指数法以《土壤环境质量标准 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中的筛选值为标准(后文简称为筛选值),地累积指数法、潜在生态风险指数法以河北省土壤环境背景值为参照^[16](后文简称为背景值)。

单因子指数法:

$$P_i = C_i / S_i$$

式中: P_i 为土壤中污染物的环境质量指数; C_i 为污染

物的实测浓度,mg·kg⁻¹; S_i 为污染物评价标准,mg·kg⁻¹。

地累积指数法(I_{geo}):

又称Muller指数,其充分考虑了自然地质及人为活动对重金属污染的影响,广泛地应用到沉积物以及其他物质中重金属累积的污染评价。其表达式为:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5BE_n}$$

式中: C_n 为元素的实测浓度,mg·kg⁻¹;1.5为正指数; BE_n 为污染物评价标准,mg·kg⁻¹。

潜在生态风险指数(E_r^i):

$$E_r^i = T_i^i C_{实测}^i / C_r^i$$

式中: E_r^i 为某一点土壤第*i*种重金属潜在生态危害指数; T_i^i 为各种重金属的毒性相应系数; $C_{实测}^i$ 为表层土壤重金属实测含量,mg·kg⁻¹; C_r^i 为该元素的评价标准,mg·kg⁻¹。

1.4 数据处理

土壤重金属含量分析与统计采用软件Excel 2016、SPSS 22.0处理,研究区域样点分布图及空间插值图应用ArcGIS 10.2软件的Spatial Analyst模块制作。

2 结果与讨论

2.1 农田土壤重金属含量统计

对采集的40个表层土壤样品重金属含量进行统计分析,统计结果见表2。结果表明,Cu、Cr、Zn、Pb、Cd 5种元素的平均值均超过河北省土壤环境背景值,分别达到背景值的1.9、1.1、1.4、1.5倍和4.1倍,Cd的最大值超标倍数最高,达到背景值的19.8倍。参照《土壤环境质量标准 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),Cu、Zn、Pb、Cd 4种重金属最大值含量皆超过了筛选值标准,分别达到标准值的6.2、1.1、1.3、1.5倍,点位超标率分别为5%、2.5%、2.5%、10%。其中Cd的平均值含量超过筛选值标准。因此,研究区域周边土壤中存在Cd、Pb、Cu、Zn这4种重金属复合污染问题,其中Cd污染比较严重。

变异系数反映了总体样本中各采样点的平均变异程度,一定区域内重金属含量的变异大小,可以反映该区域内重金属元素的分布和污染程度的差异,本研究中各重金属的变异系数皆在10%~100%,属于中等变异程度,大小顺序为Cd>Pb>Cu>Zn>Cr>Ni>As。从变异系数大小上可以推断,土壤中Cd、Pb、Cu和Zn受到较多的人为活动的影响,其中Cd受到人为因素影响最为强烈,As在土壤中分布较为均匀,受外界影响小。

土壤中重金属的风险不仅与总量相关,更大程度上取决于其存在形态,有效态是总量中易被植物吸收的部分^[17],对土壤中Cd的有效态含量进行分析,结果表明,研究区域内Cd有效态含量范围为0.01~0.13 mg·kg⁻¹,平均值0.08 mg·kg⁻¹,占Cd总量的20.5%。根据张云慧等^[18]对于土壤重金属有效态含量限值的研究,Cd有效态限值为0.02 mg·kg⁻¹,本研究中有有效态Cd含量较高,对于农产品安全存在一定的威胁。

2.2 土壤重金属的空间分布特征

运用反距离权重法对元素空间分布进行研究,企业周边表层土壤重金属分布如图2所示。Cd、Pb、Cu、Zn 4种元素分布特征较为相似,表现出以企业为中心向四周逐渐递减的趋势;Cr、Ni、As 3种元素平均浓度较低,在整个研究区域中分布比较均匀。Cd在再生铝企业周边存在普遍的富集情况;从图2中可以看到,Cd、Pb、Cu、Zn 4种元素在同一处位置(圈中区域)皆出现了浓度高值。根据现场勘查结果,该区域为再生铝的主要生产区,占地面积约60 000 m²。再生铝的生产,是以废铝为原料,通过分拣、熔炼、精炼、铸锭等过程再生,期间会产生一些固体废物。在厂区及附近空地存在大量生产原料、废料胡乱堆积的现象,马英

等^[10]对再生铝固体废物的成分分析发现,在模拟酸性降水的条件下,固体废物中存在多种重金属离子浸出现象。研究区域乱堆乱放的固体废物,经过雨水淋溶会对土壤安全造成一定威胁。再生铝的熔炼过程中,需要较高的温度处理,铝料熔化温度一般在700℃左右,Cd、Pb的熔点为320℃左右,Zn为420℃,熔点较低的重金属可能会在高温下释放,进入空气或冲洗废水中,进一步通过大气沉降或污水灌溉在土壤中累积^[19]。当原料中含有较多污染物时,再生铝生产过程中释放的污染物含量也会相应提高,根据现场勘查,厂区所用原料多为铝合金产品,在铝合金生产过程中,往往向合金的表层镀Cd,以提高材料强度,这也导致了再生铝原料中重金属Cd的存在。

在现场发现,厂区中废气直接通过烟囱释放到周围环境中。分别采集再生铝生产区东西南北方向的大气沉降样品,每月采集一次,结果如图3所示,Cd沉降量为0.004~0.516 mg·m⁻²·月⁻¹,Cu为0.031~7.740 mg·m⁻²·月⁻¹,Zn为0.001~8.139 mg·m⁻²·月⁻¹,与河北省农田大气重金属干沉降通量平均值(Cd为0.015 mg·m⁻²·月⁻¹,Cu为1.000 mg·m⁻²·月⁻¹,Zn为3.167 mg·m⁻²·月⁻¹)相比^[20],本研究中3种重金属沉降量最大值

表1 重金属评价分级标准

Table 1 Grading criteria for heavy metals evaluation

单因子指数法 Single factor index	污染程度 Pollution level	地累积指数法 Index of Geoaccumulation	污染程度 Pollution level	潜在生态危害指数法 Potential ecological risk index	污染程度 Pollution level
$P_i \leq 0.7$	清洁	$I_{geo} < 0$	无污染	$E_i^p < 40$	轻微污染
$0.7 < P_i \leq 1$	较清洁	$0 \leq I_{geo} < 1$	无-中污染	$40 \leq E_i^p < 80$	中等污染
$1 < P_i \leq 2$	轻度污染	$1 \leq I_{geo} < 2$	中污染	$80 < E_i^p \leq 160$	强污染
$2 < P_i \leq 3$	中度污染	$2 \leq I_{geo} < 3$	中-重污染	$160 < E_i^p \leq 320$	很强污染
$P_i > 3$	重度污染	$3 \leq I_{geo} < 4$	重污染	$E_i^p > 320$	极强污染
—	—	$4 \leq I_{geo} < 5$	重-极重污染	—	—
—	—	$I_{geo} > 5$	极重污染	—	—

表2 再生铝企业周边农田土壤表层重金属含量统计(mg·kg⁻¹)

Table 2 Statistics of heavy metals contents in surface soils of recycled aluminum enterprises(mg·kg⁻¹)

重金属 Heavy metals	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean	标准差 Std. Deviation	变异系数 Coefficient of variation/%	背景值 Background value	筛选值 Screening value
Cd	0.11	1.86	0.39	0.31	80.42	0.09	0.3
Pb	16.85	134.16	31.22	19.61	62.81	21.5	120
Cu	15.79	130.24	41.58	22.83	54.91	21.8	100
Zn	69.51	365.76	108.5	49.2	45.35	78.4	250
Cr	37.08	110.24	73.76	17.11	23.2	68.3	200
Ni	20.26	37.95	28.00	3.6	12.84	30.8	100
As	3.8	6.95	5.27	0.61	11.49	13.6	30

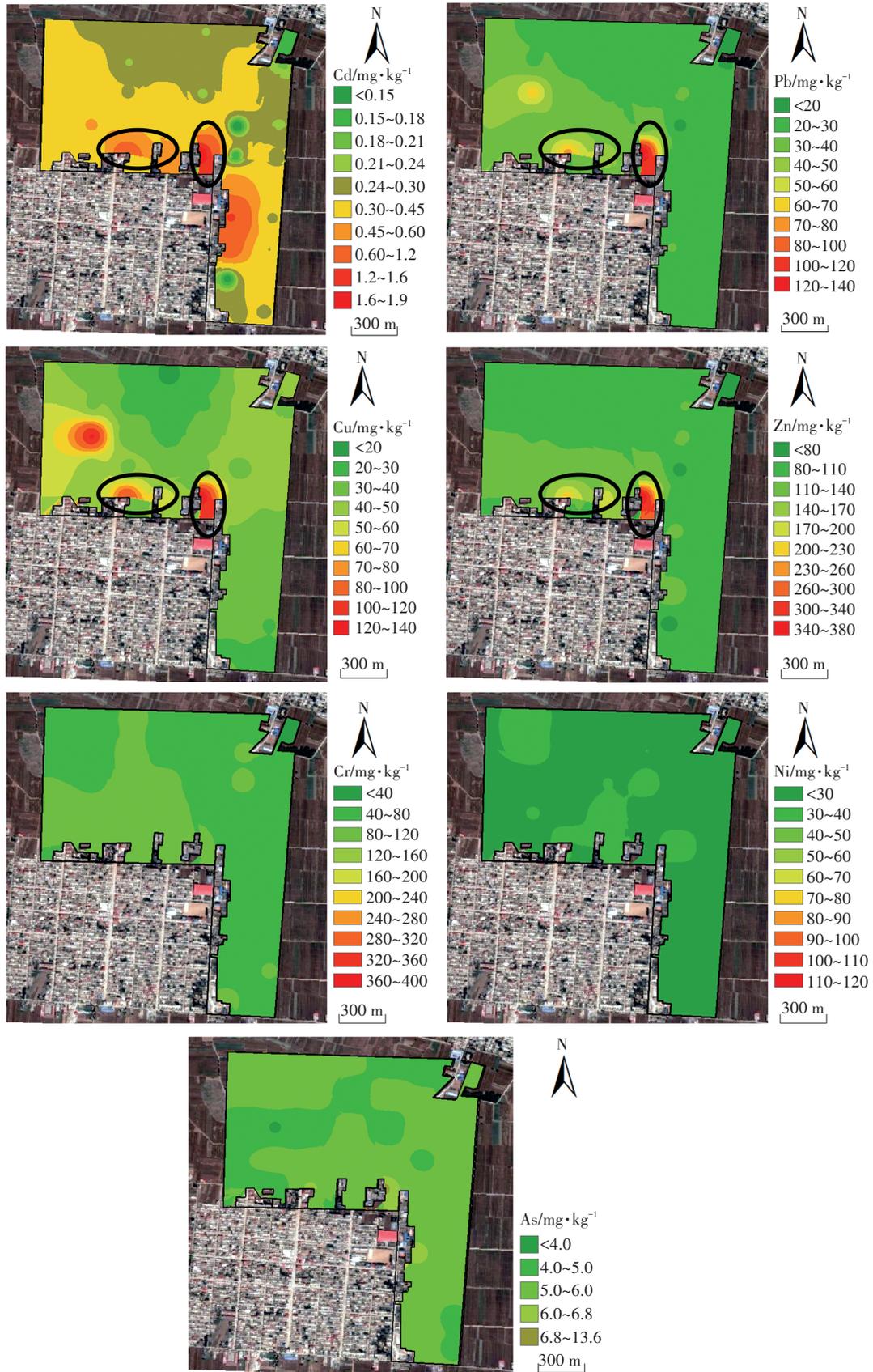


图2 再生铝企业周边土壤重金属空间分布

Figure 2 Spatial distribution of heavy metals in the soils around recycled aluminum enterprises

皆超过了河北省平均值,说明大气沉降是土壤中Cd、Cu、Zn的一个重要来源。从图中可以看到,位于再生铝生产区南部的采样点D3,Cd、Cu、Zn含量明显高于其他区域,结合气象资料,研究区域常年以东北风为主,因此再生铝生产区南部的居民生活区面临着严重的污染物沉降风险,并且该区域为季风性气候,夏季多雨,干湿沉降很容易使土壤中的重金属含量升高。

2.3 土壤重金属的垂直分布

图4给出了再生铝企业周边农田土壤中7种重金属的垂直分布结果。从图中可以看到,深度为0~20 cm的土壤重金属浓度最高,随着土壤深度的增加,各重金属含量整体呈降低趋势,Cd、Pb、Zn 3种元素20 cm处与深层土壤的浓度差距最为明显,这可能是因为企业活动对这3种金属含量影响较大。0~20 cm是农业耕层土壤,重金属更易被植物吸收,甚至直接被人体触碰,对人体健康造成威胁^[21]。在深层土壤中,仅Cd存在一个点位(点位1)超过了土壤污染风险筛选值,超标1.2倍,深度为20~40 cm,Cu有5个点位深层土壤重金属浓度超过了河北省土壤环境背景值,最大污染深度达到100 cm。土壤中As含量较低,在耕层和深层土壤的分布情况差别较小且远低于背景值,这说明土壤As浓度受企业活动影响较小,主要来源于成土母质。

2.4 土壤重金属污染环境质量评价

以重金属筛选值为参比,计算单因子指数 P_i ,以河北省重金属土壤环境背景值为参比,计算7种重金属的地累积指数 I_{geo} 、潜在生态风险指数 E_i 及多元素综合潜在生态风险 RI ,结果见表3。

单因子指数 P_i 是土壤重金属实测值与标准值的比值,直观说明某种金属的污染情况,比值越大则表明土壤重金属累积污染程度越高, P_i 值大于1就说明

存在一定程度的污染。从结果可以看到,Cd的 P_i 值范围为0.19~3.10,明显高于其余6种重金属,且最大值已达到重度污染水平,从平均值来看,7种重金属的污染程度除了Cd为轻度污染外,其余元素皆为清洁。

地累积指数法同时考虑了人为污染因素和环境地球化学背景值,给出很直观的重金属污染级别。从表3中可以看到,当地累积指数大于0时,说明土壤存在一定程度的污染,通过地累积指数的变化可以反映出采样点污染来源的变化。从结果来看,Cd和Cu的地累积指数平均值为正值,其余皆为负值,说明人为活动对Cd和Cu元素的影响较大,这与前文通过变异系数得到的结果类似。

潜在生态危害指数法引入了毒性响应系数,将重金属的环境生态效应与毒理学联系起来,使评价更侧重于毒理方面,对其潜在的生态危害进行评价,不仅可以为环境的改善提供依据,还能够为人们的健康生活提供科学参照。评价结果表明,Cd存在强生态风险,其他6种金属元素皆为轻微生态风险。计算Cd的潜在生态风险所占比例,Cd强生态风险及以上的点位占到了70%,其中5%的点位处于极强生态风险,仅有2.5%的点位为轻微生态风险,27.5%为中等生态风险。结合7种重金属的生态风险指数,计算研究区综合潜在生态风险,最小值57.8,最大值671.4,平均值152.36,表明定州市小型生产企业周边农田土壤存在很强的生态风险。

综上所述,研究区域的土壤重金属污染状况需得到关注,主要污染元素为Cd。

2.5 农作物中重金属含量及分布

本研究共取了40个小麦籽粒样品,21个玉米样品、1个花生和1个黄豆样品。采用《粮食(含谷物、豆类、薯类)及制品中Pb、Cd、Cr、Hg、Se、As、Cu、Zn等8种元素限量》(NY 861—2004)作为参考,农作物Ni含量标准以《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)中的油脂及其制品的Ni限量指标 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 作为参考。农作物可食部位超标样品点位的空间分布见图5,从图中可以看到,研究区域内农作物可食部位存在重金属超标现象,部分农作物同时出现多种重金属超标。小麦籽粒样品中,有1个样品中Cu、Zn、Cd均超标,2个样品中Cr和Pb均超标,2个样品单独Cr超标,5个样品单独Pb超标,Pb的含量范围为 $0.02 \sim 1.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Pb超标数量最多且超标倍数最高,最大超标倍数为5.3倍,Cr超标倍数最高为1.2倍。

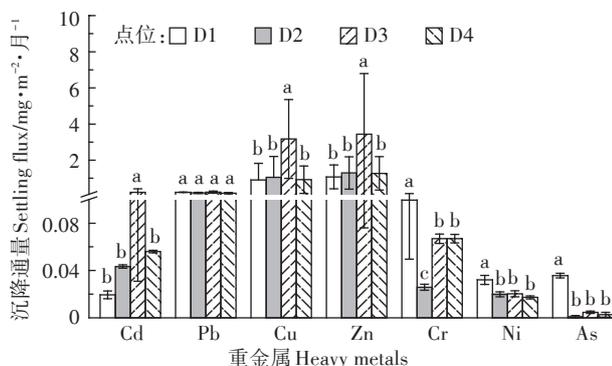


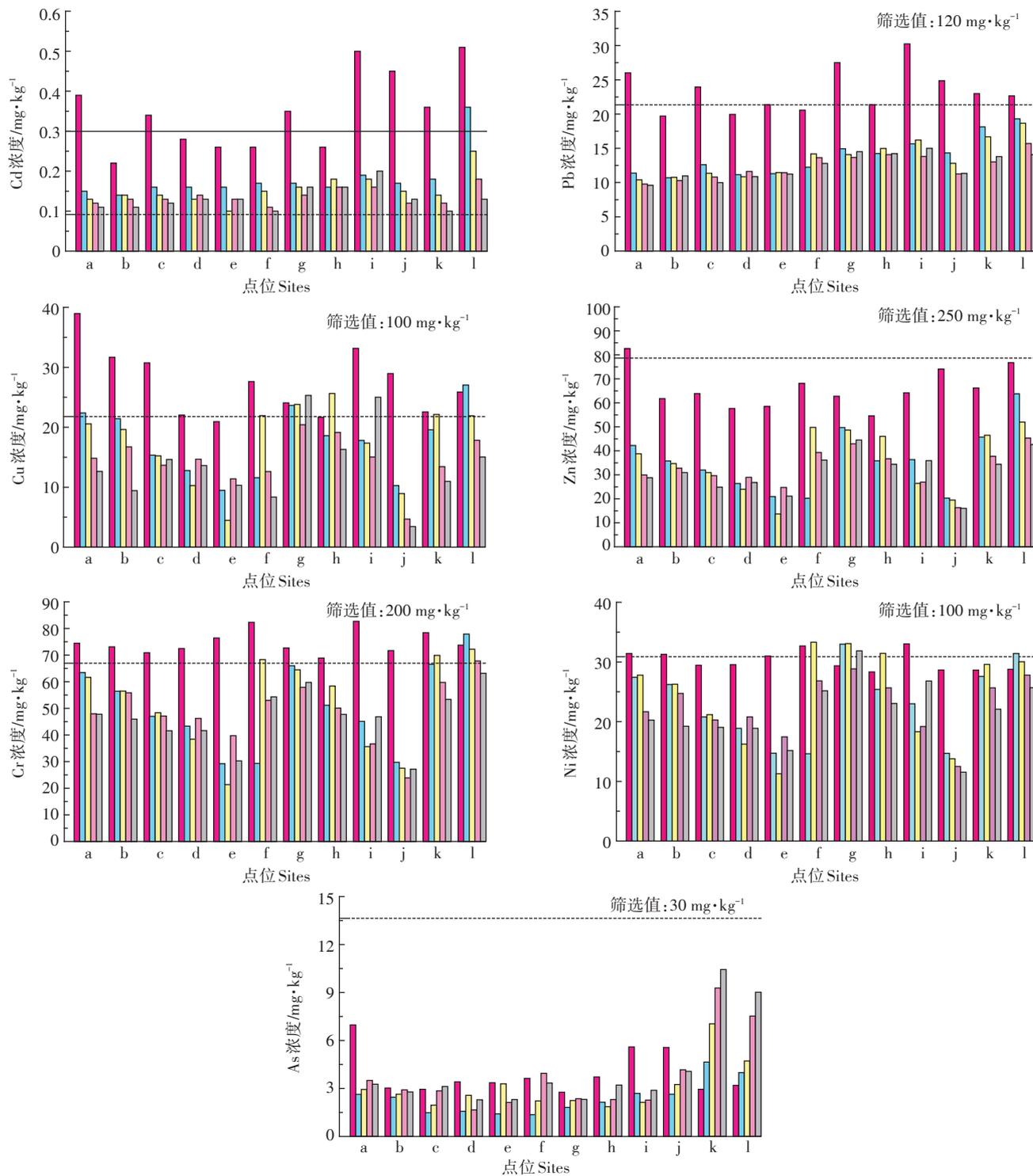
图3 研究区域大气沉降中重金属浓度

Figure 3 Heavy metals concentration in atmospheric deposition in the study area

玉米样品中,有1个样品Cr和Zn同时超标,2个样品单独Cr超标,1个样品单独Ni超标。其他农作物中有一个花生样品Cu和Ni超标,一个黄豆样品Ni超标。

有研究表明,小麦对于Cd有较好的耐受性,Cd

主要在小麦的根和茎中积累和分布,只有一小部分能进入籽粒中,说明小麦籽粒对于Cd的富集能力较弱^[22-23]。高Cd土壤条件下,玉米等谷物和豆类等果实种子类作物,可食部位Cd浓度较低^[24-26]。在本研究



土层深度: ■ 0~20 cm ■ 20~40 cm ■ 40~60 cm ■ 60~80 cm ■ 80~100 cm — 土壤污染风险筛选值 - - - - 河北省土壤环境背景值

图4 再生铝企业周边土壤重金属垂直空间分布

Figure 4 Vertical spatial distribution of heavy metals in the soils around recycled aluminum enterprises

表3 再生铝企业周边土壤重金属污染环境评价结果统计

Table 3 Statistics on evaluation results of heavy metals in soils around recycled aluminum enterprises

重金属 Heavy metals	单因子指数 Single factor index			地累积指数 Index of Geoaccumulation			潜在生态危害指数 Potential ecological risk index		
	平均值 Mean	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean	最小值 Minimum	最大值 Maximum
Cu	0.47	0.16	1.30	0.21	-1.05	1.99	9.54	3.6	29.9
Cr	0.35	0.15	0.60	-0.52	-1.47	0.11	2.16	1.1	3.2
Ni	0.23	0.11	0.49	-0.73	-1.19	-0.28	4.55	3.3	6.2
Zn	0.41	0.23	1.22	-0.20	-0.76	1.64	1.38	0.9	4.7
Pb	0.23	0.10	0.79	-0.19	-0.94	2.06	7.26	3.9	31.2
As	0.19	0.11	0.28	-1.96	-2.42	-1.55	3.88	2.8	5.1
Cd	0.89	0.19	3.10	1.20	-0.30	3.72	123.59	36.6	593.5

中,小麦的Cd含量超标倍数仅次于Pb,小麦籽粒中Cd的积累是植物体内Cd重新分配的结果,叶和茎中Cd可以重新分配运至籽粒中,而籽粒中的Cd几乎不再向其他部位运输,直到通过食物链进入人体中^[25]。因此小麦籽粒中Cd的含量取决于土壤中Cd的含量和小麦根部对Cd的蓄积能力,以及Cd在小麦体内的转运能力。在研究区域土壤中存在较严重的Cd污染,虽然小麦Cd污染程度不及Pb,但却有更强的潜在风险,需进行长期观测。

研究区内小麦籽粒中的重金属以Pb超标倍数最高,超标样品数最多,与土壤中的Pb分布比较可以发现,土壤样品中Pb污染较弱,且集中在再生铝生产区周边,这与小麦籽粒Pb超标点位置不符。有研究表明,土壤Pb污染程度较低或不存在污染,而小麦籽粒中存在较强的Pb健康风险^[27]。查阅相关文献,发现企业活动、地质活动、污水灌溉、交通运输和矿业活动等因素均可导致周边农田小麦中Pb的积累^[26,28-31],其

含量平均值皆超过了我国的标准值($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),而土壤中除了陕西小秦岭金矿区的农田Pb含量较高^[29],其余皆低于我国筛选值标准($250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),由此可以得出结论,农田土壤中的Pb含量处于安全水平,而小麦中的Pb含量范围不一定安全,这可能与小麦籽粒对Pb的富集能力有关。

3 结论

(1)定州市再生铝企业群周边农田土壤中存在Cd、Pb、Cu和Zn多种重金属复合污染,Cd污染情况最为严重,最大值为背景值的19.78倍,平均值含量超过土壤污染筛选值标准。有效态Cd含量较高,占Cd总量的20.5%,对于农作物安全存在一定的威胁。

(2)土壤中重金属的累积主要发生在浅层土壤中(0~20 cm),随着土壤深度的增加,各重金属含量整体呈降低趋势,在深层土壤中,只有Cd超过了土壤污染风险筛选值。

(3)再生铝企业周边农作物超标现象比较严重,小麦籽粒样品Pb超标倍数最高且超标数量最多;玉米籽粒样品中Cr超标数量较多。

参考文献:

- [1] Wu G, Kang H B, Zhang X Y, et al. A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/2/3): 1-8.
- [2] Luo C, Liu C, Wang Y, et al. Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 481-490.
- [3] 霍霄妮,李红,孙丹峰,等.北京市农业土壤重金属状态评价[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(1): 66-71.

HUO Xiao-ni, LI Hong, SUN Dan-feng, et al. Status assessment of



图中图标大小代表超标程度,图标越大则超标倍数越高

图5 再生铝企业周边农作物重金属空间分布

Figure 5 Spatial distribution of heavy metals in crops around recycled aluminum enterprises

- heavy metals in Beijing agricultural soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(1):66-71.
- [4] 曲 蛟, 马振宇, 丛 俏, 等. 钼矿区交通运输干线周边菜地土壤重金属污染分析与评价[J]. *农业环境科学学报*, 2008(1):178-181.
QU Jiao, MA Zhen-yu, CONG Qiao, et al. Analysis and assessment on the heavy metals pollution in vegetable soil around the transportation skeleton line in molybdenum ore areas[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008(1):178-181.
- [5] Sun Y B, Zhou Q X, Xie X K, et al. Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/2/3):455-462.
- [6] 王洋洋, 李方方, 王笑阳, 等. 铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估[J]. *环境科学*, 2019, 40(1):437-444.
WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metal contamination in surface farmland soil around a lead and zinc smelter[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(1):437-444.
- [7] 王其枫, 王富华, 孙芳芳, 等. 广东韶关主要矿区周边农田土壤铅、镉的形态分布及生物有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(6):1097-1103.
WANG Qi-feng, WANG Fu-hua, SUN Fang-fang, et al. Fractionation and bioavailability of Pb and Cd in agricultural soils around mining area in Shaoguan, Guangdong Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(6):1097-1103.
- [8] Wei Q, Xing H Y, et al. Heavy metal and metalloid concentrations in components of 25 wheat (*Triticum aestivum*) varieties in the vicinity of lead smelters in Henan Province, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(1):23.
- [9] 李家玲, 张正洁. 再生铝生产过程中二噁英成因及全过程污染控制技术[J]. *环境保护科学*, 2013(2):42-46.
LI Jia-ling, ZHANG Zheng-jie. Causes of Dioxin generation during secondary aluminum production process and the whole process pollution control technology[J]. *Environmental Protection Science*, 2013(2):42-46.
- [10] 马 英, 杜建伟, 郑 娟, 等. 再生铝工业固体废物成分组成与污染特性研究[J]. *轻金属*, 2017(10):58-62.
MA Ying, DU Jian-wei, ZHENG Juan, et al. Study on composition and pollution characteristics of solid waste in recycled aluminum industry[J]. *Light Metals*, 2017(10):58-62.
- [11] Calder G V, Stark T D. Aluminum reactions and problems in municipal solid waste landfills[J]. *Practice Periodical of Hazardous Toxic & Radioactive Waste Management*, 2015, 14(4):258-265.
- [12] 张连科, 李海鹏, 黄学敏, 等. 包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析[J]. *环境科学*, 2016, 37(3):1139-1146.
ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, et al. Soil heavy metal spatial distribution and source analysis around an aluminum plant in Baotou[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(3):1139-1146.
- [13] 聂兴山. 孝义铝矿复垦土壤重金属污染潜在生态风险评价[J]. *中国水土保持科学*, 2018, 16(1):116-122.
NIE Xing-shan. Potential ecological risk assessment of heavy metals in the reclaimed soil of Xiaoyi bauxite mine[J]. *Science of Soil and Water Conservation*, 2018, 16(1):116-122.
- [14] 程 珂, 杨新萍, 赵方杰. 大气沉降及土壤扬尘对天津城郊蔬菜重金属含量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(10):1837-1845.
CHENG Ke, YANG Xin-ping, ZHAO Fang-jie, et al. Effects of atmospheric and dust deposition on content of heavy metals in vegetables in suburbs of Tianjin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(10):1837-1845.
- [15] 范拴喜, 甘卓亭, 李美娟, 等. 土壤重金属污染评价方法进展[J]. *中国农学通报*, 2010, 26(17):310-315.
FAN Shuan-xi, GAN Zhuo-ting, LI Mei-juan, et al. Progress of assessment methods of heavy metal pollution in soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(17):310-315.
- [16] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990:330-390.
China National Environmental Monitoring Centre. Background values of soil elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990:330-390.
- [17] 周启星, 滕 涌, 展思辉, 等. 土壤环境基准/标准研究需要解决的基础性问题[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(1):1-14.
ZHOU Qi-xing, TENG Yong, ZHAN Si-hui, et al. Fundamental problems to be solved in research on soil-environmental criteria/standards [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(1):1-14.
- [18] 张云慧, 杜 平, 何 赢, 等. 基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法[J]. *环境科学*, 2019(9):1-11.
ZHANG Yun-hui, DU Ping, HE Ying, et al. Derivation of the thresholds of available concentrations of heavy metals in soil based on agricultural product safety[J]. *Environmental Science*, 2019(9):1-11.
- [19] 韩永鹏, 李会泉, 陈 波, 等. 高铝粉煤灰资源化过程重金属环境影晌研究[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(11):2013-2017.
HAN Yong-peng, LI Hui-quan, CHEN Bo, et al. Migration and emission of heavy metal elements in the multi-resource utilization of high alumina fly ash process[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(11):2013-2017.
- [20] 张国忠, 黄 威, 潘月鹏, 等. 河北典型农田大气重金属干沉降通量及来源解析[J]. *中国生态农业学报(中英文)*, 2019, 27(8):1245-1254.
ZHANG Guo-zhong, HUANG Wei, PAN Yue-peng, et al. Dry deposition flux of atmospheric heavy metals and its source apportionment in a typical farmland of Hebei Province[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2019, 27(8):1245-1254.
- [21] 马建华, 马诗院, 陈云增. 河南某污灌区土壤-作物-人发系统重金属迁移与积累[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(6):1517-1526.
MA Jian-hua, MA Shi-yuan, CHEN Yun-zeng. Migration and accumulation of heavy metals in soil-crop-hair system in a sewage irrigation area, Henan, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(6):1517-1526.
- [22] Liu W T, Liang L C, Zhang X, et al. Cultivar variations in cadmium and lead accumulation and distribution among 30 wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivars[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(11):8432-8441.

- [23] Wang Z W, Nan Z R, Wang S L, et al. Accumulation and distribution of cadmium and lead in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soils from the oasis, north-west China[J]. *J Sci Food Agric*, 2011, 91(2):377-384.
- [24] 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 等. 西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征[J]. 环境科学, 2019, 40(6):2877-2884.
LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, XIONG Yan, et al. Accumulation of heavy metals in agricultural soils and crops from an area with high geochemical background of cadmium, southwestern China[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6):2877-2884.
- [25] 刘克, 和文祥, 张红, 等. 镉在小麦各部位的富集和转运及籽粒镉含量的预测模型[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8):1441-1448.
LIU Ke, HE Wen-xiang, ZHANG Hong, et al. Cadmium accumulation and translocation in wheat and grain Cd prediction[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(8):1441-1448.
- [26] 孙亚芳, 王祖伟, 孟伟庆, 等. 天津污灌区小麦和水稻重金属的含量及健康风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2015(4):679-685.
SUN Ya-fang, WANG Zu-wei, MENG Wei-qing, et al. Contents and health risk assessment of heavy metals in wheat and rice grown in Tianjin sewage irrigation area, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015(4):679-685.
- [27] 强承魁, 秦越华, 丁永辉, 等. 徐州地区麦田土壤和小麦籽实重金属污染特征分析[J]. 生态环境学报, 2016, 25(6):1032-1038.
QIANG Cheng-kui, QIN Yue-hua, DING Yong-hui, et al. Pollution characteristics of heavy metals in soils and wheat grains in Xuzhou area[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(6):1032-1038.
- [28] 陈京都, 戴其根, 许学宏, 等. 江苏省典型区农田土壤及小麦中重金属含量与评价[J]. 生态学报, 2012, 32(11):3487-3496.
CHEN Jing-du, DAI Qi-gen, XU Xue-hong, et al. Heavy metal contents and evaluation of farmland soil and wheat in typical area of Jiangsu Province[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, 32(11):3487-3496.
- [29] 张江华, 徐友宁, 吴耀国. 小秦岭金矿区小麦和玉米重金属的健康风险评估[J]. 地质学报, 2019, 93(2):501-508.
ZHANG Jiang-hua, XU You-ning, WU Yao-guo. Health risk assessment of heavy metals in wheat and maize in the Xiaoqinling gold mining area[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2019, 93(2):501-508.
- [30] Xing W Q, Zhang H Y, Scheckel K G, et al. Heavy metal and metalloid concentrations in components of 25 wheat (*Triticum aestivum*) varieties in the vicinity of lead smelters in Henan province, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(1):23.
- [31] Bhatti S S, Sambyal V, Singh J, et al. Analysis of soil characteristics of different land uses and metal bioaccumulation in wheat grown around rivers: Possible human health risk assessment[J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2017, 19(2):571-588.