

浙江富阳金属冶炼厂周围水田土壤-水稻系统中 As、Se 含量特征^①

姚春霞^{1,2,3}, 尹雪斌^{1,2,3}, 张长波^{1,2,3}, 李志博^{1,2,3}, 宋 静^{1,2,3}, 骆永明^{1,2,3*}

(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心, 南京 210008; 2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室 (中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 本文研究了浙江富阳金属冶炼厂周围水田土壤-水稻系统中 As、Se 含量特征。所采土壤样品中, As 含量高于土壤环境质量一、二和三级标准的分别占总数的 21.15%、9.62% 和 7.69%。该金属冶炼厂周围 88.46% 的土壤属于富 Se 土壤。足 Se 土壤占总样的 5.77%, 过量 Se 土壤占 3.85%, 高 Se 土壤占 5.77%。水田土壤可能受与金属冶炼有关的点源污染影响。糙米的 As、Se 含量高于全国糙米 As、Se 背景值, 可食部分 As、Se 浓度均未超过我国规定的水稻卫生标准。

关键词: 金属冶炼厂; 水稻土; 水稻; As; Se; 风险评估

中图分类号: S153

人类活动所释放大量的 As 进入环境通常是造成 As 污染的重要原因。其中, 土壤 As 的污染主要来自矿山开采、矿石冶炼和工农业中所使用的含 As 化合物^[1-2], 受污染土壤通过食物链最终危害人类健康。已有关于 As 在土壤-植物系统中的迁移和累积的研究和报道^[3-4]。Se 是典型的分散元素, 也是潜在的风险污染元素^[5]。Lohner 等^[6]曾开展了粉煤灰 (Se 含量很高) 农用 Se 对土壤-植物系统污染的风险评估。随着工业化程度的提高以及一系列金属矿产和煤的开采, Se 已成为一个潜在的环境污染元素。Se 同时也是人和动物维持机体健康所必需的微量生命元素。人体摄入 Se 不足或过量, 对身体健康和生命安全有很大影响^[6]。大米是中国大部分地区的主食, 其含 Se 量的高低与全国大多数人口的 Se 营养状况密切相关。

对浙江某乡小型冶炼企业的周围土壤-水稻系统进行了 As、Se 含量调查, 旨在确定金属冶炼厂周围水田土壤-水稻体系中的 As、Se 污染特征及环境效应, 为 As、Se 的土壤污染提供科学数据。

1 材料与方法

1.1 研究地点概况

采样区 (29°55'1" ~ 29°58'13"N, 119°53'56" ~ 119°56'4"E) 位于浙江省富阳市某乡, 属亚热带气候, 年平均降雨量为 1441.9 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。主要的土壤类型是水耕人为土和粘化湿润富铁土。调查地区自上世纪 50 年代建立金属冶炼厂以来, 工厂周围的大片农田长期受冶炼厂废水、粉尘的污染, 土壤重金属复合污染极其严重, 绝大部分农田土壤达到重度污染^[8]。自上世纪 80 年代污染大户搬迁后, 该区出现了数十家小冶炼厂, 至今已有近 20 多年冶炼历史。污染问题不仅未能解决, 反而由于这些小规模、缺乏环保措施的小厂的粉尘排放而迅速恶化, 继续威胁该区农民的生活和生命安全。

1.2 样品采集和处理

在浙江富阳市某乡的金属冶炼厂周围 13 个自然村采集水田土壤样品 52 个。由于小冶炼厂是土壤重金属污染的主要来源, 因此采样点以小冶炼厂附近农田为主, 并兼顾距离较远的农田, 以保证样品的代表性与典型性 (图 1)。采集耕作层 (0~15 cm) 土壤 5~8 个点, 将土样均匀混合, 四分法取 1 kg 混合土样。采样的同时用 GPS 定位采样点坐标。新鲜土样采集后拣去植物残体, 在实验室内风干,

①基金项目: 中-荷战略科技联盟计划项目 (2004CB720403)、国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410810)、国家自然科学基金重点项目 (40432005)、江苏省博士后科研计划项目和王宽诚博士后工作奖励基金资助。

* 通讯作者 (ymlo@issas.ac.cn)

作者简介: 姚春霞 (1976—), 女, 安徽歙县人, 博士后, 主要研究方向为土壤重金属污染与风险评估。E-mail: chxyao@issas.ac.cn

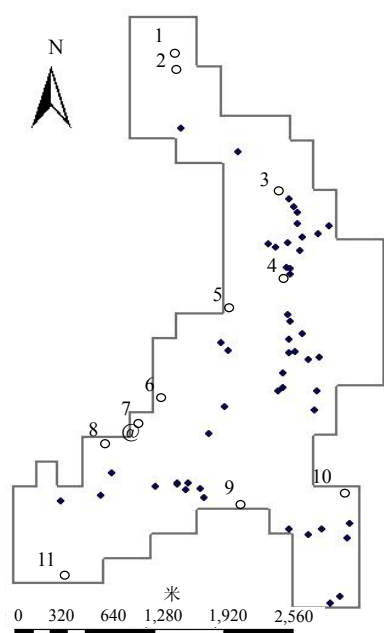


图1 土壤-水稻空间分布采样图 (○ 1~11 小高炉位置)
Fig. 1 Locations of soil and rice sampling in the present study

过 2 mm 尼龙网筛后, 自动研磨机研磨过 100 目尼龙网筛。采集的水稻品种有: 粳稻勇优 1 号、粳稻勇优 3 号、粳稻秀水 110 和杂交 2070。每个水稻样品为 5 个以上稻穗混合, 水稻样 35℃ 烘干后, 脱

壳, 糙米和米糠磨碎, 过 100 目尼龙筛, 待测。土壤基本理化性状和含量的测定方法见鲁如坤主编的《土壤农业化学分析方法》^[9]。

1.3 分析方法和数据处理

土壤、糙米、米糠样品用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HCl}$ 消化, 消解液用氢化物发生-原子荧光光谱法 (AFS-930 型原子荧光光度计) 测定 As、Se 含量浓度, 实验每批次按样品数 10% 插入国家标准参比物质进行质量监控。实验用的玻璃器皿和采水瓶均用 1:3 硝酸浸泡过夜, 再依次用纯净水、去离子水冲洗 3 次, 分析过程所用试剂为 MOS 级纯, 实验所用的水为超纯水 (18 MΩ)。土壤分析过程加入国家土壤成分分析标准物质 (GBW07401, GBW07402), 糙米和米糠分析过程加入国家标准参比物质杨树叶 (GBW-07604)。分析结果符合质量控制要求。采样点空间分布插值成图用 ArcGIS 软件完成。

2 结果与讨论

2.1 水田土壤的基本性质

对采样区 52 个土壤样品测定表明, 研究区土壤性质变幅较大 (表 1), 绝大多数的土壤呈中性或弱碱性, 土壤有机质含量较高, 土壤质地以壤土为主。

表1 土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of the soils

	样品数	范围	平均值	中值	标准差	变异系数
pH (H ₂ O)	52	5.2 ~ 7.9	7.14	7.55	0.81	0.11
有机质 (g/kg)	52	19.0 ~ 61.0	40.7	40.2	9.1	0.22
黏粒含量 (g/kg)	52	113.0 ~ 210.0	165.8	163.0	24.5	0.148
Fe _{ox} (g/kg)	52	1.1 ~ 4.6	2.56	2.42	0.89	0.35
Mn _{ox} (mg/kg)	52	11.2 ~ 656	149.9	150.5	110.8	0.74

2.2 水田土壤中 As、Se 含量特征

水田土壤 As、Se 含量频数分布如图 2 所示。所有土壤样品 As 的含量范围为 3.76 ~ 162.70 mg/kg (平均值 14.68 mg/kg $\pm$ 22.04 mg/kg, $n = 52$), 中值 10.61 mg/kg, 高于太湖流域土壤的平均值 (8.8 mg/kg $\pm$ 2.2 mg/kg)^[10], 是全国土壤 As 背景值平均水平的 1.6 倍^[11]。其中 11 个样品的土壤 As 含量高于土壤环境质量一级标准 (GB15618-1995), 占总样品数的 21.15%; 5 个样品高于土壤环境质量标准二级标准, 占总样品数的 9.62%; 4 个土壤样品高于土壤环境质量三级标准, 占总样品数的 7.69%。其余采样点的水稻土 As 含量均符合土壤环境质量一级标准。该研究区水稻土利用条件下的土壤样品

总体表现出一定程度的 As 污染。

所有土壤样品的 Se 含量范围在 0.33 ~ 4.64 mg/kg (平均值 1.05 mg/kg $\pm$ 0.81 mg/kg, $n = 52$), 中值 0.74 mg/kg, 是全国土壤 Se 背景值平均含量 (0.29 mg/kg) 的 3.6 倍, 同时也是地壳平均丰度 (0.074 mg/kg) 的 14 倍左右^[11]。谭见安等^[12]对我国克山病带和低 Se 环境的研究得出我国 Se 元素生态景观的界限值, 即土壤总 Se < 0.125 mg/kg 的为缺 Se 土壤, 0.125 ~ 0.175 mg/kg 的为少 Se 土壤, 0.175 ~ 0.450 mg/kg 的为足 Se 土壤, 0.450 ~ 2.000 mg/kg 的为富 Se 土壤, 2.000 ~ 3.000 mg/kg 的为高 Se 土壤, >3.000 mg/kg 的为过量 Se 土壤。根据这种划分, 所调查的金属冶炼厂周围绝大多数土壤

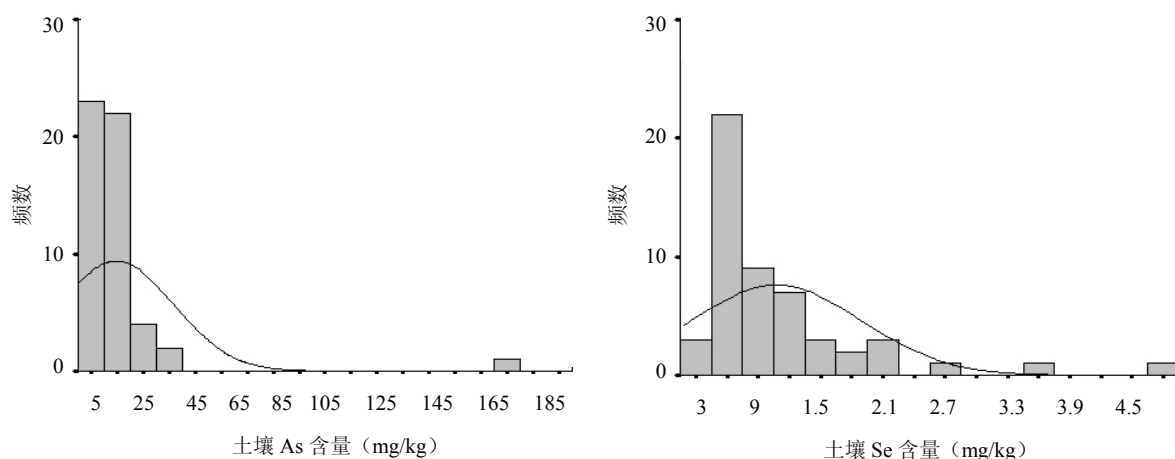


图 2 水稻土壤 As、Se 浓度频数分布图

Fig. 2 Histogram of frequency of As and Se concentrations in paddy soils

属于富 Se 土壤, 占总样品的 88.46%。其余水田土壤中, 足 Se 土壤占总样的 5.77%, 过量 Se 土壤有 2 个, 高达 3.72 mg/kg 和 4.64 mg/kg, 占总量的 3.85%; 高 Se 土壤 3 个, 占 5.77%。

2.3 水稻中 As、Se 含量

糙米的 As 浓度为 86.64 ~ 530.95 $\mu\text{g/kg}$ (平均值 280.42 $\mu\text{g/kg} \pm 107.63 \mu\text{g/kg}$), 中值为 255.34 $\mu\text{g/kg}$ (图3)。水稻稻壳的 As 浓度为 326 ~ 1981

$\mu\text{g/kg}$ (平均值 921 $\mu\text{g/kg} \pm 400.25 \mu\text{g/kg}$), 中值为 856 $\mu\text{g/kg}$ 。大部分糙米 As 含量高于全国水稻籽粒 As 含量的背景值 (0.1 mg/kg)^[10]。以我国食品卫生标准评价, 糙米 As 含量均低于国家食品中水稻 As 允许标准 (700 $\mu\text{g/kg}$, GB 2715-81)。刘建武^[13] 的研究表明郑州市糙米中 As 元素的富集量与灌溉水源中 As 的含量有密切关系, 其范围在 0.061 ~ 0.102 mg/kg 之间, 平均含量为 0.087 mg/kg^[13]。

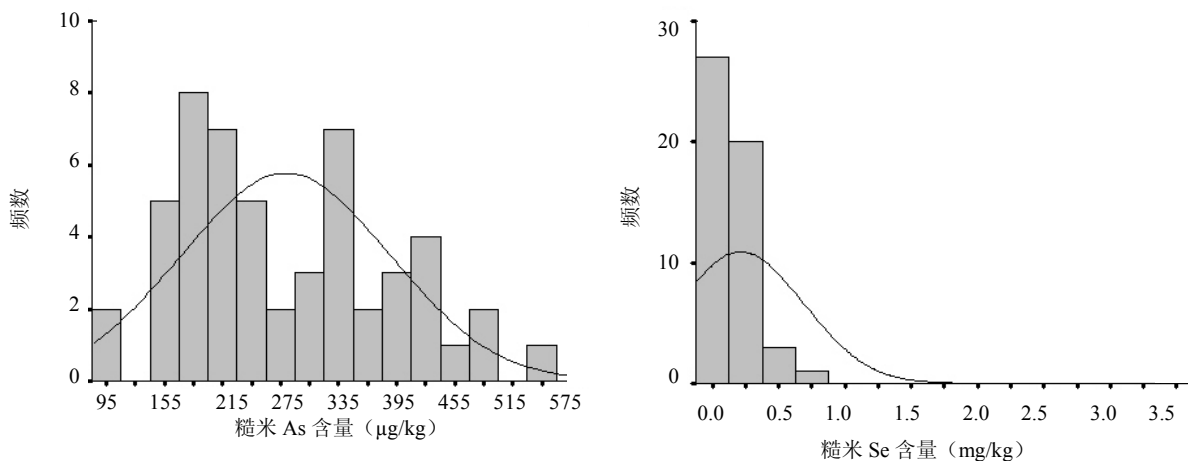


图 3 糙米的 As、Se 浓度频数分布图

Fig. 3 Histogram of frequency of As and Se concentrations in rice

糙米的 Se 浓度为 42.35 ~ 3460 $\mu\text{g/kg}$ (平均值 213.70 $\mu\text{g/kg} \pm 475.60 \mu\text{g/kg}$), 中值为 117.76 $\mu\text{g/kg}$ (图3)。稻壳 Se 浓度为 27 ~ 2091 $\mu\text{g/kg}$ (平均值 208.3 $\mu\text{g/kg} \pm 365.59 \mu\text{g/kg}$), 中值为 107 $\mu\text{g/kg}$ 。一般水稻特别是精米中含 Se 量均较低, 低 Se 稻米对人体构成不良影响, 尤其以稻米为主粮的南方地区。人类的克山病、大骨节病等都与缺 Se 密切相关; 此外, Se 还具有抗癌的作用。但是, 环境中的高 Se

又会对人体产生毒害, 例如毛发脱落, 指甲褪色、变脆等^[14]。王亚光^[15] 报道全国稻米 Se 含量在 15.60 ~ 69.00 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 平均值为 32.27 $\mu\text{g/kg}$ 。北京防疫^[16] 站曾报道北京地区稻米 Se 含量在 23.10 ~ 64.20 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 平均值为 44.30 $\mu\text{g/kg}$ 。在陈清和卢国^[17] 的划分中, 稻米临界 Se 缺乏值为 (22 $\mu\text{g/kg} \pm 9 \mu\text{g/kg}$)。至于人体对 Se 的需要量, 目前尚无统一的标准, 1976 年国际 Se 学会推荐的标准

是每日 60 μg , 美国国家科学院食品与营养委员会的日推荐量标准为 50 μg 。中国营养学会 1988 年的推荐标准是每日 50 μg 。我国 13 个省市的营养调查表明, 成人每日的摄 Se 量仅为 26.63 μg , 缺 Se 现象普遍存在^[18]。该研究区属于富 Se 大米 (50 ~ 280 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 以稻米平均含 Se 213.7 mg/kg , 每人每天进食 250 g 大米计算, 从糙米摄入的 Se 就可以基本满足人体对 Se 的需要。

相关性分析表明, 糙米中的 As 与 Se 含量显著相关 ($r=0.388$, $p < 0.01$, $n=52$), 稻壳中 As 与 Se 也存在显著相关性 ($r=0.375$, $p < 0.05$, $n=3$)。稻壳中 As 含量除 1 个样品外, 均高于糙米 1.42 ~ 4.58 倍, 平均高出 2.72 倍。稻壳可以用作饲料, 这可能会通过食物链给附近居民带来健康威胁。而 Se 含量则不同, 稻壳为糙米的 0.33 ~ 1.87 倍, 稻壳中 Se 含量有 48.5% 和糙米含量相近或稍高, 另

有 51.5% 低于糙米。表明元素在从土壤到植物的吸收、转运过程中, 从稻壳到糙米的转运 Se 比 As 更容易, 而 As 会降低很多。水稻对 As 的富集能力较弱, 其富集系数远低于蔬菜^[19], 植物富集系数与植物种类、品种、土壤有效态含量等因素有关。

2.4 水田土壤-水稻系统中 As、Se 含量关系

根据研究区稻米和水田土壤中 As、Se 含量比值计算得到水稻 As、Se 富集系数。水稻 As 富集系数范围为 0.001 ~ 0.090 (平均值 0.029 ± 0.018 , $n=52$), Se 富集系数范围为 0.041 ~ 0.746 (平均值 0.170 ± 0.114 , $n=52$)。Se 比 As 易于在水稻中富集。糙米 As 富集系数和土壤的 As 含量成幂函数关系 ($y=0.1936x^{-0.8733}$, $r=0.82$, $n=52$, $p < 0.01$) (图 4), 糙米的 Se 含量和土壤的 Se 含量呈线性正相关关系 ($y=0.4446x-0.2526$, $r=0.76$, $n=52$, $p < 0.01$) (图 5)。

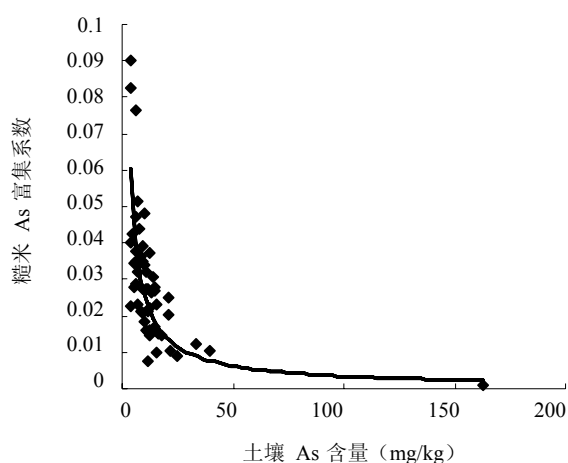


图 4 糙米 As 富集系数与土壤 As 含量关系

Fig. 4 Correlation between rice As enrichment coefficient and As content in soils

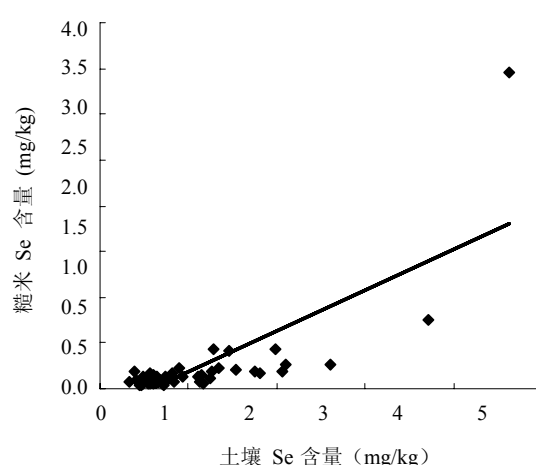


图 5 糙米 Se 含量与土壤 Se 含量关系

Fig. 5 Correlation of Se content between rice and soils

水稻中 As 含量和水田土壤 As 含量相关性不显著。水稻中 As 含量与土壤 pH 负相关 ($r=-0.30$, $p < 0.05$, $n=52$), As 富集系数和无定型铁氧化物含量负相关 ($r=-0.31$, $p < 0.05$)。水稻 Se 富集系数和 pH ($r=-0.54$, $p < 0.01$)、和有机质 ($r=-0.47$, $p < 0.01$) 以及和无定型锰氧化物含量 ($r=-0.36$, $p < 0.01$) 都显著负相关。这说明植物从土壤中吸收重金属的量可能受 pH、有机质含量和无定型锰氧化物含量等诸多因素影响。

3 结论

(1) 所调查的金属冶炼厂周围土壤已受到 As

的污染, 达 9.62%, 88.46% 的土壤属于富 Se 土壤, 过量 Se 和高 Se 土壤分别占总量的 3.85% 和 5.77%。

(2) 糙米的 As、Se 含量高于全国糙米 As、Se 背景值。糙米 As 含量低于国家食品中水稻 As 允许标准, 糙米 Se 平均含量属于富 Se 大米范围。

(3) 水稻 As、Se 含量还受 pH、有机质和无定型铁锰氧化物含量的影响。

参考文献:

- [1] Hingston JA, Collins CD, Murphy RJ. Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review.

- Environment Pollution, 2001, 111 (1): 53–66
- [2] Folkes DJ, Kuehster TE. Contributions of pesticide use to urban background concentrations of Arsenic in Denver, Colorado, U.S.A. *Environmental Forensics*, 2001, 2: 127–139
- [3] Meharg AA, Rahman MM. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: Implications for rice contribution to arsenic consumption. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (2): 229–234
- [4] Peryea FJ. Phosphate starter fertilizer temporarily enhances soil arsenic uptake by apple trees grown under field conditions. *Hort science*, 1998, 33: 826–829
- [5] Moreno DA, Villora G, Soriano MT. Sulfur, chromium, and selenium accumulated in Chinese cabbage under direct covers. *Journal of Environmental Management*, 2005, 74 (1): 89–96
- [6] Lohner TW, Robin JR, Willet VE. Assessment of tolerant sunfish populations (*Lepomis sp.*) inhabiting selenium laden coal ash effluents. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2001, 50: 203–216
- [7] Brenneisen P, Steinbrenner H, Sies H. Selenium, oxidative stress, and health aspects. *Molecular Aspects of Medicine*, 2005, 26 (4/5): 256–267
- [8] 何勇, 陆人武, 濮孙伟. 富阳市小型炼铜厂周围土壤和稻谷中铜、锌、镉含量的检测. *浙江预防医学*, 2003, 15 (12): 31–32
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [10] 邢光熹, 朱建国. 土壤微量元素和稀土元素化学. 北京: 科学出版社, 2003: 48–49
- [11] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996
- [12] 谭见安. 环境生命元素与克山病. 北京: 中国医药科技出版社, 1996
- [13] 刘建武. 郑州市郊区不同灌区土壤-作物系统有害元素富集规律研究 (硕士学位论文). 郑州: 河南农业大学, 2000
- [14] 廖金凤. 土壤环境中的硒对人和动物健康的影响. *广东微量元素科学*, 2002, 9 (3): 20–231
- [15] 王光亚. 食品成分表. 北京: 人民出版社, 1991: 2–3
- [16] 北京防疫站. 食品营养成分表. 北京: 轻工业出版社, 1990: 2–3
- [17] 陈清, 卢国. 微量元素与健康. 北京: 北京大学出版社, 1989: 166–181
- [18] 郑建仙, 李璇. 硒的天然有机化及富硒谷物食品. *食品工业*, 1997, 3: 25–27
- [19] 李海华. 郑州市郊区土壤-植物 (蔬菜) 系统有害元素富集规律研究 (硕士学位论文). 郑州: 河南农业大学, 2001

An Investigation on Arsenic and Selenium in Paddy Soil – Rice System in the Vicinity of Metal Smelters in Zhejiang Province

YAO Chun-xia^{1,2,3}, YIN Xue-bin^{1,2,3}, ZHANG Chang-bo^{1,2,3},
LI Zhi-bo^{1,2,3}, SONG Jing^{1,2,3}, LUO Yong-ming^{1,2,3}

(1 Soil and Environment Bioremediation Research Centre, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China; 3 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In this study, the characteristic of As and Se contents in paddy soil-rice system in the vicinity of a nonferrous metal smelter was investigated. The total As content in 21.2% of soil samples exceeded the first class of Chinese Soil Environmental Quality Standard, 9.62% above the second class and 7.69% above the third class. Most of soils contained enough Se content or abundant Se. The percentage of soil with rich Se content from 0.45 to 2.00 mg/kg was 88.46%. As and Se contents in crude rice was far higher than national background values, although As and Se contents in edible parts did not exceed the Chinese quality standard for rice grains. The metal smelters had led As and Se pollution in soil- rice system.

Key words: Metal smelter, Paddy soil, Rice, As, Se, Risk assessment