

冶炼厂综合堆渣场周边水质和稻米重金属污染状况评价研究

周 静¹,崔 键^{1,2},梁家妮³

(1. 中国科学院 南京土壤研究所,江苏 南京 210008;2. 南京师范大学 地理科学学院,
江苏 南京 210046;3. 安徽农业大学 资源与环境学院,安徽 合肥 230036)

摘要:通过对冶炼厂综合堆渣场周边 25 个地表水、8 个浅层地下水和 19 个稻米样品中重金属 Cu、Zn、Pb、Cd、As 含量的测定,发现该区地表水受到 Cd、As 的污染,在水作和旱作时超标率均在 40.0 % 以上;浅层地下水受到 Cd、Pb 的威胁。稻米受到重金属 Cu、Pb、Cd、As 的复合污染,其中 Cd 污染最严重,超标率达 100 %,重度污染率达 76.9 %,其最高含量为标准(0.2 mg/kg)的 37.6 倍;其次为 Cu、As、Pb,其超标率分别为 38.5 %、23.1 % 和 15.8 %。

关键词:综合堆渣厂;水环境;稻米;重金属污染;评价

中图分类号:S154.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7091(2008)增刊-0349-04

Assessment of Heavy Metals Pollution on Water Quality and Rice around the Spoil Area of the Smeltery

ZHOU Jing¹, CUI Jian^{1,2}, LIANG Jia-ni³

(1. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Science, Nanjing 210008, China;

2. College of Geography science Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China;

3. College of Resource and Environment Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Heavy metals content were detected in 25 surface water samplers, 8 shallow groundwater samples and 19 rice samples around the spoil area of the smeltery, revealing the content of Cu, Zn, Pb, Cd and As in the samples. The results showed that surface water was polluted by Cd and As, over 40.0 % of the samples exceeded the concentration of official standards when the water was used for crops in both paddy and upland. Shallow groundwater was under threat. And rice was contaminated by Cu, Pb, Cd and As. Especially, the pollution from Cd was serious for rice, all of the samples were over the standard and 76.9 % of the samples overlooked the serious pollution level. The maximum value for Cd was up to 37.6 times higher than the standard (0.2 mg/kg). There were 38.5 %, 23.1 % and 15.8 % rice samples which were polluted by Cu, As and Pb, respectively.

Key words: Spoil area; Water quality; Rice; Pollution of heavy metals; Assessment

重金属以不同形态存在于空气、水体和土壤中,对生物有机体和生态系统均有不同程度影响,其在食物链中的生物伏击极具危险性^[1,2],水稻是我国的主要农作物之一,总产量居世界首位。我国工业,特别矿物冶炼业的迅猛发展,一定程度上导致大面积水稻受到重金属污染,直接影响我国粮食安全。而矿物冶炼造成的土壤、水体等环境污染通常是不

可逆的^[3]。重金属污染不仅使作物生长、产量和品质造成较大危害,而且通过食物链,对人畜健康造成潜在威胁。国内外虽在重金属污染对水稻生理特性及富集行为等方面有一定的研究^[4-6],但有关矿渣周边稻米重金属污染与水质重金属含量的关系研究相对较少。而本研究冶炼厂周边因重金属污染而撂荒的农田达 200 多 hm^2 ,并出现“镉米”现象^[7,8],严重

收稿日期:2008-09-16

基金项目:国家“973”计划项目课题(2007CB936604);国家“863”计划项目课题(2006AA06Z356)

作者简介:周 静(1963-),男,安徽合肥人,博士,副研究员,主要从事土壤生态方面研究。

影响当地的农业经济和农民生活水平。为对现有条件下渣场改造和农田的治理方法提供科学依据,本研究于 2007 年 3 - 11 月对该冶炼厂综合渣厂周围水域和稻米中重金属污染状况进行调查和评价,并对稻米重金属污染与水中重金属的相关性进行了分析。

1 研究区概况与研究方法

1.1 研究区概况

本研究冶炼厂位于江西省贵溪市,为一个大型现代铜冶炼厂,年产废渣(包括水淬渣、中和渣和尾矿)量约 2.0×10^5 t,并就近堆放形成综合堆渣场(又称渣库),废渣中主要含有重金属元素 Cu、Cd、As 和 Pb 等。该区年降水量 1 836 mm,多集中在 4 - 6 月(占年降水量的 48.3%),致使大量的 Cu、Cd、As、Pb 等重金属元素从渣库里溢出,并随雨水形成污水流入周边的农田或水域。

1.2 样品采集

在冶炼厂综合堆渣场周边 2 km 范围内,沿水流方向,布设地表水(水库/塘、沟渠和水田中水)、浅层地下水(村内外水井)和水稻样点数分别为 25、8 和 19 个。

1.2.1 水样采集 采样前,将待盛水样的 2.5 L 聚乙烯瓶用蒸馏水充分清洗;装样前,用样品水样清洗瓶 3 ~ 5 次。取水样至采样瓶的 90%,立即加入 10 mL 硝酸溶液(硝酸和水的体积比为 1:1)摇匀,并及时送到实验室进行水质分析。

1.2.2 水稻采集 中稻成熟期,每个点均采集稻谷 1 kg 左右,去离子水清洗,于 60 ~ 80 °C 烘箱烘干,不锈钢脱粒机脱壳,制备糙米,压碎、粉碎,过 100 目尼龙筛,装瓶、密封备用。

1.3 分析方法

所有样品的分析项目均包括:Cu、Zn、Pb、Cd、As 等 5 个元素的含量。地表水采用《食用农产品产地环境评价标准》(HJ 332 - 2006)中推荐的 ICP-AES 法;浅层地下水采用《生活饮用水标准检测方法》(GB5750);稻米采用《无公害食品 大米》(NY 5115-2002)中推荐的 GB/T 5009 方法测定。

1.3 评价方法和标准

1.3.1 评价方法 采用单项污染指数和综合污染指数对稻米进行评价^[9]。

单因子污染指数(P_i),其评价模式为:

$$P_i = C_i / S_i$$

式中: C_i 为某测点作物中污染物 i 的实测值; S_i 为污染物 i 的评价标准。

P_i 越大,受污染物 i 的污染越严重。 $P_i < 1$,未受污染; $1 < P_i < 2$,轻度污染; $2 < P_i < 3$,中度污染; $P_i > 3$,重度污染。

综合污染指数(P_i)按内梅罗综合指数计算,是中国绿色食品发展中心推荐的方法之一,其计算公式为:

$$P_i = \sqrt{[P_{\max}^2 + (\overline{P_i})^2] / 2}$$

式中: P_{\max} 为污染物 i 中最大污染指数; $\overline{P_i}$ 为各污染指数均值。

P_i 越大,受污染物 i 的污染越严重。 $P_i < 1$,未受污染; $1 < P_i < 2$,轻度污染; $2 < P_i < 3$,中度污染; $P_i > 3$,重度污染。

1.3.2 评价标准 据《食用农产品产地环境评价标准》(HJ 332 - 2006)中的灌溉水标准对地表水评价,据《地下水质量标准》(GB/T 14848 - 93) Ⅲ 级标准评价地下水,据国家食品(粮食)卫生标准(GB2715 - 2005),进行稻米单项和综合污染指数评价。

表 1 评价标准

Tab.1 The accepted standards for water and food in China

标准 Standard		Cu	Zn	As	Cd	Pb
灌溉水评价指标/(mg/L) Irrigation water	水作	0.5	2.0	0.05	0.005	0.10
	旱作	1.0	2.0	0.10	0.010	0.20
	蔬菜	1.0	2.0	0.05	0.005	0.10
地下水标准/(mg/L) Ground water	Ⅲ 级	1.0	1.0	0.05	0.010	0.05
国家食品卫生标准/(mg/kg) National standards of food health	粮食	10.0	50.0	0.70	0.20	0.40

2 结果与分析

2.1 冶炼厂综合堆渣场周边水质重金属污染状况

冶炼厂综合堆渣因其露天堆放和该区雨水丰富,致使大量的 Cu、Cd、As、Pb 等重金属元素从渣库溢出,并随雨水流入周边的农田或水域,对作物和人体造成威胁。本研究中的 25 个地表水和 8 个浅层

地下水样中重金属含量见表 2 和表 3。

据《食用农产品产地环境评价标准》(HJ 332 - 2006)中的灌溉水标准,地表水样中 Cd 含量在水作、旱作和蔬菜 3 种农田灌溉用水中均有超标,超标率分别为 48.0%、16.0%和 48%;As 在水作和旱作中超标率均在 40.0%以上,其最高含量分别为标准的 7.8 和 3.9 倍;Cu、Zn、Pb 在 3 种农田灌溉中均未超

标。可见,地表水受 Cd 污染严重,As 次之。标,分别为标准的 6.9 和 1.1 倍;Cu、Zn、As 均无超标现象(表 3)。可见,浅层地下水也受到重金属潜在的威胁。

据地下水 级标准(GB/ T 14848-93),本研究 8 个浅层地下水样中,有 1 个样品中的 Cd、Pb 含量超

表 2 地表水中重金属元素含量分析

Tab.2 The analysis of the heavy metals content in ground water samples					
	Cu	Zn	As	Cd	Pb
含量范围/ (mg/L) Content range	0.007 ~ 0.862	0.003 ~ 0.625	0.000 1 ~ 0.388	0.000 4 ~ 0.148	0.002 ~ 0.07
平均值/ (mg/L) Average	0.14	0.09	0.07	0.014	0.02
超标率/ % Over rate	水作 4.0	0	48.0	48.0	0
	旱作 0	0	40.0	16.0	0
	蔬菜 0	0	0.0	48.0	0

表 3 浅层地下水中重金属元素含量分析

Tab.3 The analysis of the heavy metals content in shallow groundwater samples					
	Cu	Zn	As	Cd	Pb
含量范围/ (mg/L) Content range	0.005 ~ 0.379	0.008 ~ 0.987	0.0005 ~ 0.027	0.0005 ~ 0.069	0.001 ~ 0.056
平均值/ (mg/L) Average	0.25	0.26	0.005	0.02	0.01
超标率/ % Over rate	0	0	0	12.5	12.5

2.2 冶炼厂综合堆渣场周边稻米重金属污染状况

作物经常受污染土壤和污灌而减产及对人体造成危害^[7,10]。本研究中 25 个稻米样品中重金属含量情况见表 4。稻米中 Cu 和 Cd 含量分别为 5.10 ~ 40.73 和 0.26 ~ 7.51 mg/ kg,远高于孙华等在同地区研究的稻米中 Cu(4.87 ~ 9.90 mg/ kg)和 Cd(0.30 ~

1.75 mg/ kg)结果。对照国家食品(粮食)卫生标准(GB2715 - 2005),稻米严重受到 Cd 污染,超标率达 100 %,其最高含量为标准(0.2 mg/ kg)的 37.6 倍。同时,Cu、As、Pb 含量也有不同程度超标,超标率分别为 38.5 %,23.1 %和 15.8 %。

表 4 稻米中重金属元素含量分析

Tab.4 The analysis of the heavy metals content in rice samples					
	Cu	Zn	As	Cd	Pb
含量范围/ (mg/ kg) Content rage	5.10 ~ 40.73	20.2 ~ 34.7	0.3 ~ 4.99	0.26 ~ 7.51	0.1 ~ 0.6
平均值/ (mg/ kg) Average	13.21	26.39	1.04	2.23	0.23
超标率/ % Over rate	38.5	0	23.1	100	15.8

表 5 稻米重金属污染评价

Tab.5 The assessment on heavy metals for rice						
		P_i				
		Cu	Zn	As	Cd	Pb
指数范围 Index range		0.51 ~ 4.07	0.40 ~ 0.70	0.43 ~ 7.13	1.30 ~ 37.55	0.25 ~ 1.5
指数均值 Average index		1.32	0.53	1.49	11.17	0.58
污染程度/ %	轻度 Slight	15.4	0	3.8	23.1	5.3
Pollution	中度 Medium	11.5	0	0	0	0
degree	重度 Severe	15.4	0	19.2	76.9	0

为进一步对稻米受重金属污染程度评价,依据作物环境质量评价方法和评价标准,分别计算得到 P_i 和 P_r ,见表 5。由表 5 知,稻米中 Cu 的 P_i 范围 0.51 ~ 4.07,15.4 %,11.5 %和 15.4 %的样点分别受轻度、中度和重度污染;As 的 P_i 范围 0.43 ~ 7.13,分别有 3.8 %和 19.2 %的样点达轻度和重度污染;Cd 的 P_i 范围 1.30 ~ 37.55,所有样点均受到污染,其中 23.1 %和 76.9 %的样点分别达轻度和重度污染;Pb 的 P_i 均值 0.58,仅有 5.3 %的样点达轻度污染;Zn 的 P_i 均值 0.53,所有样点均未受到污染。综

合污染指数(P_r)表明,稻米受重金属污染严重,其中重度污染样点达 88.5 %, P_r 最大值达 27.16。可见,冶炼厂堆渣场周边稻米受重金属污染严重,其中 Cd 最严重,Cu、As、Pb 次之。

3 讨论

据统计,我国农田受 Cd 污染面积达 1.2 万 hm^2 ^[11],受 Cu、As、Pb 等其他重金属污染也相当严重。Cd 不是植物生长的必需元素,而是一种潜在有毒且能在生物体富集的重金属元素,它在比 Zn、Cu 等重金属元素更低的浓度时即可对植物生长产生毒

害作用,甚至作物未受影响或毒害,却已造成农产品中重金属含量超标^[4,12]。这与 Cd 在偏酸性土壤中的迁移性强^[13]和稻米对其的富集能力强^[14]均有关系。Cu 是农作物生长所必需的影响元素,但过量时,会造成作物减产和品质的下降,甚至威胁人体健康。据研究,Cu 是水稻减产的主要原因^[10]。As 不是作物所必需的元素,且稻米对其富集能力较弱;Pb 在环境中较稳定,主要影响作物的光合及蒸腾作用,为农产品中主要的超标元素^[15]。

本研究表明,对照《食用农产品产地环境评价标准》(HJ 332 - 2006)和地下水 Ⅲ级标准(GB/T 14848 - 93),冶炼厂渣场周边地表水用做水作和旱作时,Cd、As 的超标率均达到 40 % 以上;浅层地下水 8 个样点仅有 1 个样点 Cd、Pb 超标。对照国家食品(粮食)卫生标准(GB2715 - 2005),冶炼厂渣场周边稻米受重金属污染严重,其中 Cd 最严重,超标率达 100 %;Cu、As、Pb 次之。可见,农田周边水环境重金属含量,特别是地表水镉含量对稻米镉污染有很大作用。而水稻田土壤重金属特别是镉污染对稻米镉污染的影响,另文进行讨论。根据以上分析,特提出以下建议:

加固渣场坝体,并在坝体内侧建一层防渗层或防渗墙,防止渣场富含重金属的废水外溢或外渗。安装固定的排水通道,收集渣场的废水,经集中处理后再排放。这样,既可减少向地表水输入过量的重金属元素,也可降低因农田灌溉而带入的过量重金属污染对粮食安全及人体健康的威胁。

在现有条件下,停止种植水稻等粮食作物,改种非食用性经济作物或观赏植物,如棉花、苗木、花卉等。

参考文献:

- [1] Sanitadi Toppi L, Gabbrieli R. Response to cadmium in higher plants[J]. Environmental and Experimental Botany, 1999, 41 (2): 105 - 130.
- [2] 王俊伟,纪淑娟,王颜红,等. 水稻重金属镉含量与土壤质量关系的研究[J]. 粮食加工, 2008, 33(4): 31 - 33.
- [3] Pybicka E H. Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland[J]. Applied Geochemistry, 1996, 11: 3 - 9.
- [4] 董克虞. 镉对农作物生长发育的影响与吸收积累的关系[J]. 环境科学, 1982, 4: 33 - 34.
- [5] Liu W X, Shen L F, Liu J W, et al. Uptake of toxic heavy metals by rice (*Oryza sativa* L.) cultivated in the agricultural soil near Zhengzhou city, People's Republic of China[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2007, 79(2): 209 - 213.
- [6] Mishra M, Sahu R K, Padhy R N. Growth, yield and elemental status of rice (*Oryza sativa* L.) grown in fly ash amended soils[J]. Ecotoxicology, 2007, 16(2): 271 - 278.
- [7] 胡宁静,李泽琴,黄朋,等. 江西贵溪冶炼厂重金属环境污染特征及生态风险评价[J]. 地球科学进展, 2004, 19(增刊): 467 - 471.
- [8] 龙安华,刘建军,倪才英,等. 贵溪冶炼厂周边农田土壤重金属污染特性及评价[J]. 土壤通报, 2006, 37(6): 1212 - 1217.
- [9] 林玉锁,张孝飞,窦文倩,等. 徐州地区主要农产品生产基地土壤环境质量评价[J]. 农村生态环境, 2003, 19(1): 60 - 63.
- [10] 孙华,张桃林,孙波. 江西省贵溪市污灌水田重金属污染状况评价研究[J]. 农业环境保护, 2001, 20(6): 405 - 407.
- [11] 张超兰,白原义. 南宁市郊部分菜地土壤和蔬菜重金属污染评价[J]. 广西农业生物科学, 2001, 20(3): 186 - 190.
- [12] 吴燕玉,陈涛,孔庆新,等. 张士灌区镉污染及其改良途径[J]. 环境科学学报, 1984, 4(3): 2 - 4.
- [13] 李兵. 土壤中重金属的污染与危害[J]. 金属世界, 2005, 5: 43.
- [14] 关共凑,徐颂,黄金国. 重金属在土壤-水稻体系中的分布、变化及迁移规律分析[J]. 生态环境, 2006, 15(2): 315 - 318.
- [15] 张勇. 沈阳郊区土壤及农产品重金属污染的现状评价[J]. 土壤通报, 2001, 32(4): 182 - 186.