

# 废弃铅锌矿区复耕后土壤—作物重金属 污染特征及修复措施

沈乾杰<sup>1</sup>, 刘品桢<sup>2</sup>, 杜启露<sup>1</sup>, 刘晓媛<sup>1</sup>, 吴迪<sup>1</sup>

(1. 贵州师范大学 山地与环境国家重点实验室, 贵州 贵阳 550001; 2. 黔南民族师范学院 化学化工学院, 贵州 都匀 558000)

**摘要:** [目的] 了解废弃铅锌矿区复耕农田耕作层土壤—作物污染特征及变化情况, 探究最合理的植物修复系统。[方法] 利用基于 GIS 的 Tominson 负荷指数法对不同耕地重金属污染分布格局及来源进行分析; 采用富集系数法 (BCF), 复合质量影响指数法 (II CQ) 探究土壤—作物污染特征。[结果] 研究区耕作层土壤中 Cd, Zn, Pb, Hg 含量分别是贵州省背景值的 100, 45, 18, 18 倍, Cu, As, Cr 与背景值基本相同; 蒟蒻种植地为重度污染。茎块类作物食用部分富集重金属能力最强, 稻米次之, 瓜类作物最弱, 当地瓜类作物可做为抗富集重金属的先行植物。[结论] Cd 为主要控制因子, 蒟蒻种植地为主要控制区域; 根据研究区重金属空间分布特征, 重度污染区域建议采用超富集植物修复及活化剂共同作用; 中度污染区域种植抗富集蔬菜及阻绝污染源的方式; 轻度污染区域稻米种植区采用钝化措施, 从而达到修复耕作层土壤重金属目的。

**关键词:** 废弃矿区; 复耕土壤; 土壤—农作物系统; 修复措施; 重金属污染

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-288X(2019)05-0223-08

**中图分类号:** X53

**文献参数:** 沈乾杰, 刘品桢, 杜启露, 等. 废弃铅锌矿区复耕后土壤—作物重金属污染特征及修复措施[J]. 水土保持通报, 2019, 39(5): 223-230. DOI: 10. 13961/j. cnki. stbctb. 2019. 05. 031; Shen Qianjie, Liu Pinzhen, Du Qilu, et al. Characteristics and restoration measures for heavy-metal polluted soil-crop systems after recultivation in abandoned lead and zinc mining areas[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2019, 39(5): 223-230.

## Characteristics and Restoration Measures for Heavy-Metal Polluted Soil-Crop Systems After Recultivation in Abandoned Lead and Zinc Mining Areas

Shen Qianjie<sup>1</sup>, Liu Pinzhen<sup>2</sup>, Du Qilu<sup>1</sup>, Liu Xiaoyuan<sup>1</sup>, Wu Di<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Mountain and Environment, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 550001, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal College for Nationalities, Duyun, Guizhou 558000, China)

**Abstract:** [Objective] The soil-crop pollution characteristics and changes to the cultivated layer in a lead-zinc mining area of abandonment were analyzed, in order to explore the most reasonable phytoremediation system. [Methods] The distribution pattern and source of heavy-metal pollution in different areas of cultivated land were analyzed using the GIS-based Tominson load index method. The soil-crop pollution characteristics were studied by the enrichment factor method (BCF) and composite quality impact index method (IICQ). [Results] The contents of Cd, Zn, Pb, and Hg in the soil of the cultivated layer in the study area were 100, 45, 18, and 18 times of those of the background values of Guizhou Province, respectively. The levels of Cu, As, and Cr were basically the same as those of the background values. The planting areas of konjac were heavily polluted. The edible parts of stem-type crops had the strongest ability to enrich heavy metals, followed by rice, and the weakest melon crops. The local melon crops can be treated as the first plants to

收稿日期: 2019-03-26

修回日期: 2019-05-06

资助项目: 贵州省科技计划项目“基于碳酸钙剂量对黔产红托竹荪富集重金属及产质的机制”(黔科合 LH[2016]7204)

第一作者: 沈乾杰(1994—), 男(汉族), 贵州省遵义市人, 硕士研究生, 研究方向为环境分析学。E-mail: 18786239970@163.com。

通讯简介: 吴迪(1977—), 男(汉族), 贵州省毕节市人, 正高级实验师, 主要从事环境分析化学研究。E-mail: wudi77@126.com。

resist heavy metals. [Conclusion] Cd is the main control factor, and the konjac planting area is the main control area. According to the spatial distribution characteristics of heavy metals in the study area, it is recommended to use super-enriched plant restoration. Additional recommendations include the activators working together in heavily polluted areas, to plant anti-enrichment vegetables and block the pollution sources in the moderately polluted areas, and to use passivation measures to achieve the purpose of restoring the heavy metals in the tillage layer soil in the rice-growing areas of the light-polluted areas.

**Keywords:** abandoned mining area; re-cultivated soil; soil-crop system; restoration measures; heavy metal pollution

铅锌矿区的矿业活动会对周围土壤造成多种重金属的复合污染,成矿过程中产生的镉、砷、铜等同属亲硫元素,做为铅锌矿杂质的伴生元素也会同时向环境中排放,在周围农田中累积。土壤—农作物系统是重金属暴露人群的重要途径和关键界面<sup>[1]</sup>,土壤重金属富集于农作物可食用部分,继而通过口暴途径最终进入人体,对人们健康产生危害<sup>[2]</sup>。因此国内外针对矿区土壤重金属及食用作物健康风险评价的研究较多<sup>[3-6]</sup>。

矿区废弃地占用大量的土地资源,大量的矿业活动使矿区周围植被遭受大量破坏,导致大量农用地资源浪费,形成水土及矿质资源流失<sup>[7]</sup>,又因基质理化条件差,重金属含量高,使植物在尾矿废弃地土壤上自然生长极其困难<sup>[6]</sup>。为了遏制和改善矿产资源开采后矿区的水土流失和生态环境,人为复耕是水土保持和土地恢复的重要手段,复耕中进行植物修复从而降低土壤重金属含量<sup>[4]</sup>。尽管较多研究针对矿区稻米及菜叶类蔬菜种植地重金属污染情况,但大多研究仅仅只是对矿区农田土壤重金属现状进行评价,并没有对当地修复土壤重金属提出合理的方案。实地调查发现,矿区周围不少农户以追求最大经济效益,在缺乏科学理论指导下盲目利用矿区废弃耕地、不科学地种植作物,导致部分矿区作物重金属含量超标、土壤中重金属自然修复慢等问题,重金属富集于作物食用部分,长期食用会使人产生重金属中毒,造成环境公害病(痛痛病、水俣病)以及“毒大米”等食品污染事件。因此,分析矿区农田作物—土壤污染特征,合理规划作物种植模式,对保障矿区作物安全至关重要。本研究选取了贵州省都匀市具有代表性的 DX 废弃铅锌矿区周围耕地,探究复耕 10 a 后不同种植地自然修复的重金属变化情况,土壤中重金属分布格局及不同作物的重金属富集水平,查明不同土壤—作物系统重金属污染综合质量,重新规划研究区作物利用地。以为铅锌矿区复耕植物修复重金属工程提供理论支持,并进一步促进农业的可持续发展,保障农产品安全。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究区位于贵州省都匀市,三都县固坝村的 DX 铅锌矿区,属亚热带季风湿润气候,年平均降雨量 1 400 mm,雨热同季,年平均气温 16.1 ℃,无霜期 300 d 左右,铅锌矿探明量为  $3.60 \times 10^5$  t。DX 铅锌矿区为喀斯特山区典型富 Cd 铅锌矿区,研究区占地  $3.00 \times 10^4$  m<sup>2</sup>,地势平坦(海拔 774.09 m ± 70.32 m)。研究区距离 DX 铅锌矿区尾矿废弃地西南方向 2 km 左右,西南部有数条进入矿区的道路,东北部临近 G312 国道,土壤类型为黄壤,PH 值在 6.10~7.31 之间,为中偏酸性土壤,长期的矿业活动使得周围农田重金属超标严重,导致周围农田相继停耕,该矿区废弃 10 a 后相继对周围土壤进行复耕。如今样地类型包括草木荒地、稻米种植地、蔬菜类种植地及积水废弃地。其中稻米种植面积占据研究区一半以上,中部及东北部主要种植稻米(*Oryza sativa*),西南部耕地主要种植佛手瓜(*Sechium edule*)、西红柿(*Lycopersicon esculentum*)、黄瓜(*Cucumis sativus*)、姜(*Zingiber officinale*),西北部主要种植红薯(*Ipomoea batatas*)。西边中部地区主要种植蒟蒻(*Amorphophallus konjac*),作物主要用做当地居民膳食,部分流通于市场。

### 1.2 样品采集

在分析研究区土地利用类型、面积以及地质背景的基础上,按网格布点法布置 28 个 30 m × 30 m 样方,样方内采用对角线五点采样法,用不锈钢铲取 0—20 cm 左右的耕土层土壤,样土除去砂砾、杂草、大颗粒杂质;将 5 点样土混合均匀,采用四分法取样 1 kg 左右,转入聚乙烯自封袋,采用 GPS 定位仪记录经纬度,并对当时地理环境及气候情况进行记录,采集方法参照土壤环境监测技术规范 HJ/166-2004 进行,采样及试验过程中使用均为非有色金属材质工具,共采取 28 个土壤样品。

根据不同种植区采集对应的植物样,每个区域按土壤布点样方,根据样地面积大小实际调整采样,保

证每个采样地至少有 5 个左右植物可食用部分样进行混合,采集过程避免腐坏植物。共采集植物样水稻 5 个,西红柿 4 个,姜、萝卜各 2 个,红薯、黄瓜、佛手瓜各 1 个。蔬菜样品取可食用部分,稻米样品去壳。在实验室用去离子水洗净。

### 1.3 分析方法及质量控制

(1) 土壤前处理<sup>[6]</sup>。待样品自然风干,除去大颗粒杂质,通过玛瑙研磨,依次过 1.00 mm 和 0.125 mm 筛,采用四分法取样,装入聚乙烯自封袋待用。参照国家 GB/T 22105 标准进行土壤样品的测定,精确称量 0.2000 g 过 0.125 mm 筛土壤,Hg 和 As 采用王水浸提消解法,Pb,Cd,Zn,Cr,Cu 采用“四酸(HCL-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF)消解法”,经高压密闭消解,参照国家 GB/T 17136-17141 标准测定,检测设置 4 个空白样,2 个 GBW07408(GSS-8)、GBW07454(GSS-25)土壤成分分析标准物质,每 5 个样设置 1 个平行样。

(2) 植物前处理<sup>[6]</sup>。将植物食用部分剥离,用自来水冲洗,再用去离子水洗净,用不锈钢小刀将大块植物切小块,放入烘箱,先于 108 ℃ 杀青 1 h,再调至 50 ℃ 烘干,用玛瑙研磨。精确称量 0.500 0 g 样品,用微波消解法进行消解。测量方法参照国家标准 GB5009.123,GB5009.11-18 执行,检测设置 4 个空白样,每种植物设置 2 个平行样,采用柑橘叶 GBW10020 柑橘叶标准物质作为质控。

(3) 检测仪器。Hg,As 经双道原子荧光仪(AFS-933,北京吉天仪器有限公司)测量;Pb,Cd,Zn,Cr,Cu 经原子吸收光谱仪(ZEEnit700P,德国耶拿分析仪器股份公司)测量;高浓度重金属采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima,美国金埃默默尔股份有限公司)复测。

### 1.4 复合质量影响指数

复合质量影响指数(II CQ)是在离子冲量上发展来评价植物—土壤系统污染情况的方法<sup>[8-9]</sup>,通过结合土壤重金属污染情况与农作物污染情况,建立了土壤与农作物之间的联系,从而确定研究区土壤—农作物的综合污染情况。公式如下:

$$\text{II CQ}_s = X \times \left[ 1 + \frac{\sum (C_i / C_s)^{1/n}}{N} \right] + Y \times \left[ \frac{\sum (C_i / C_{bi})^{1/n} / N}{\sum (C_{si} / C_{Bi})} \right] \quad (1)$$

$$\text{II CQ}_v = Z \times \left[ 1 + \frac{\sum (C_{vi} / C_{Lsi})^{1/n}}{kN} \right] + \left[ \frac{\sum (C_{vi} / C_{Lsi})^{1/n} / N}{k \times \sum (C_i / C_{Si})^{1/n}} \right] \quad (2)$$

式中:II CQ<sub>s</sub>——土壤质量指数;II CQ<sub>v</sub>——作物质量指数;C<sub>i</sub>——*i* 重金属的含量;C<sub>si</sub>——*i* 重金属的《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB15618-2018)》筛选值;C<sub>Bi</sub>——研究区 *i* 的土壤背景值;*n*——测定 *i* 的氧化数;*N*——评价因子数;C<sub>vi</sub>——农作物食用部分 *i* 金属的含量;C<sub>Lsi</sub>——GB 2762-2017 食品安全国家标准中 *i* 重金属的限量标准;*X*,*Y*——土壤重金属含量超过国家筛选值和背景值的数目;*Z*——作物超过限量标准的因子个数;*k* = 5 为校正因子<sup>[10]</sup>。

土壤—蔬菜系统综合质量计算:

$$\text{II CQ} = \text{II CQ}_s + \text{II CQ}_v \quad (3)$$

当 II CQ > 5 时,表明该系统受到严重污染。

### 1.5 富集系数

富集系数(BCF)是指植物体内某种重金属含量与土壤中该元素含量的比值<sup>[11]</sup>,它反映了植物对土壤中重金属元素的积累能力,表明了植物吸收重金属的难易程度,BCF 值越大,则植物对重金属富集能力越强。计算公式为:

$$\text{BAF} = C_s / C_v \quad (4)$$

式中:C<sub>s</sub>——某区域内某种农作物的重金属含量;C<sub>v</sub>——种植作物区域内土壤重金属含量均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤重金属描述性统计

异常值出现会导致一个区域的整体分析出现误差,利用 SPSS 箱式图(图 1)排除异常值后,对重金属含量做描述性统计,结果见表 1。以土壤重金属含量比上贵州省背景值作为富集因子,各种重金属富集因子表现为:Cd(118.02) > Zn(45.02) > Pb(18.65) > Hg(17.02) > Cu(1.28) > As(1.07) > Cr(0.75),其中 Cd 高于贵州省背景值 2 个数量级,成为富集最为严重的金属;Zn,Pb,Hg 高出 1 个数量级,存在富集现象;Cu,As,Cr 与贵州省背景值基本相同,不存在重金属富集的情况。单因子指数(*P<sub>i</sub>*)为土壤重金属含量值比上国家限定值,能准确反映研究区单元素的污染情况,*P* ≤ 1 为非污染,1 < *P* ≤ 2 为轻污染,2 < *P* ≤ 3 为中度污染,*P* > 3 为重污染<sup>[12]</sup>。各个元素的 *P<sub>i</sub>* 表明 Cd,Pb,Zn 均呈现重度污染的态势,Hg,As 为警戒级,Cu,Cr 为安全级。值得一提的是,土壤中 Cd 平均值(77.89 mg/kg)已经超过管制值(3.0 mg/kg) 20 倍左右,食用农产品不符合质量安全标准等农用地土壤 Cd 污染风险极高。

表 1 表层土壤重金属含量基本参数统计描述

重金属	平均值/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$C_v$	国家筛选值/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	贵州省背景值/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$P_i$	富集因子
As	21.24	0.29	30.00	20.00	0.71	1.06
Cd	77.89	0.50	0.30	0.66	259.64	118.02
Cr	72.04	0.51	200.00	95.50	0.36	0.75
Cu	40.83	0.12	100.00	32.00	0.41	1.28
Hg	1.87	0.47	2.40	0.11	0.78	17.02
Pb	656.58	0.40	120.00	35.20	5.47	18.65
Zn	4574.88	0.26	250.00	99.50	18.30	45.98

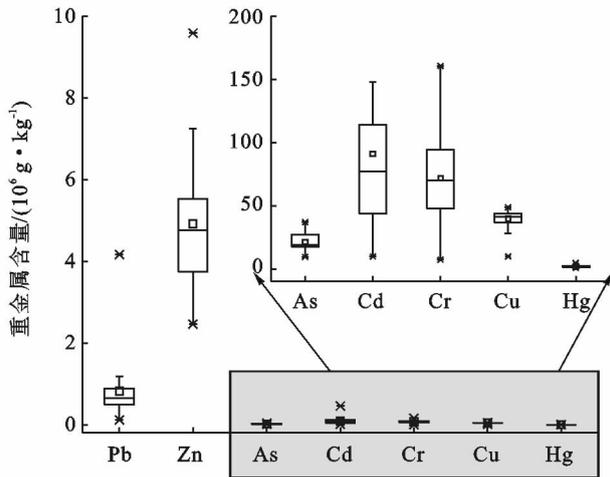


图 1 耕作层土壤重金属含量箱式图

## 2.2 复耕前地区土壤重金属累积差异

吴迪等<sup>[13]</sup>2008 年对研究区的表层土壤重金属进行了调查研究,对比复耕 10 a 后研究区的重金属含量(见表 2),考虑到试验条件不同或人为因素造成的

系统误差, $C_v$  变幅在 1 以内视为同一水平。 $C_v$  (As, Cd, Cr) 小于 1, 表明研究区土壤中 As, Cd, Cr 10 a 内含量变化不明显; 表层土壤中 Cu, Zn 含量分别降低了 51% 和 65%, 主要的原因是 Zn, Cu 是植物生必须的元素, 对植物的生命活动都具有重要功能, 植物对于 Cu, Zn 表现出高富集力, 复耕后作物通过反复种植—收割过程将土壤中的 Cu, Zn 带出研究区, 从而降低表层土壤中 Cu, Zn 含量。Pb 的含量比起 10 a 前上升了 24%, 一般条件下, 农业土壤中的 Pb 主要以铁锰氧化物结合态为主, 该形态下的铅其生物有效性极低, 导致转移能力低, 很难被植物所吸收或自己转移, 本文研究中也发现 Pb 在农作物食用部分的富集能力为最低。同时, 人们活动的介入(农业活动, 车辆进入等)会增加 Pb 在土壤中的累积; Hg 的含量小幅度(-15.00%)减小。总之, 研究区自然种植作物对土壤中 Cu, Zn, Hg 修复具有一定的效果, 由于研究区作物不是人为修复的首选植物, 所以存在修复周期长, 缺乏对高浓度重金属 Cd 针对修复等问题。

表 2 10 a 间研究区表层土壤重金属含量对比

年份	重金属含量均值/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )						
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn
2008 年	22.25	67.73	70.51	70.51	2.28	435.55	8 798.67
2017 年	21.24	77.89	72.04	40.83	1.87	656.58	4 574.88
$C_v$ 值	0.03	0.10	0.02	0.38	0.14	0.29	0.45
变化趋势/%	+3.00	+9.00	+2.00	-51.00	-15.00	+24.00	-65.00

## 2.3 农作物可食用部分重金属含量特征

表 3 为研究区农作物可食用部分重金属含量, Zn 的含量高于其他元素两个数量级。参考 GB 2762-2017 食品安全国家标准, 研究区所有作物 Cd 含量均超过国家限定值; As, Cr 除蒟蒻中超过限定值外, 其余农作物 As, Cr 含量在国家标准内; Hg 在所有作物中含量均未超过国家限定值, Pb 在红薯、姜、蒟蒻含量超标 3 倍以上, 其余作物均在限定阈值内。研究区

5 个国家限定指标中, 蒟蒻就有 4 个元素(As, Cd, Cr, Pb) 超标, 为超标最严重的作物, 稻米中仅 Cd 超标 8 倍, 其余金属均在限定范围内, 为研究区超标最轻的作物。研究区超标差异性明显, 主要因为不同蔬菜的不同食用部分富集能力不同及种植地重金属本身背景值差异较大。研究区各种作物均出现了不同重金属的超标情况, 表明食用研究区作物会对人产生健康风险, 因此要人为控制研究区作物富集重金属。

表 3 农作物食用部分重金属平均含量及国家标准

农作物种类	各元素的重金属含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )							
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	
稻谷	0.290	1.680	0.414	4.13	0.003 62	0.052	47.624	
佛手瓜	0.017	0.580	0.250	5.47	0.000 00	0.110	67.230	
红薯	0.060	14.840	0.080	2.35	0.000 07	0.730	107.12	
黄瓜	0.030	0.950	0.130	6.13	0.000 05	0.090	44.090	
姜	0.288	0.780	0.070	5.03	0.001 60	1.275	47.775	
茼蒿	1.030	39.615	0.725	5.26	0.007 90	6.215	373.71	
西红柿	0.061	3.770	0.105	6.78	0.001 55	0.028	48.205	
国家限量值	稻谷	0.50	0.20	1.00	—	0.02	0.20	—
	红薯	0.50	0.10	0.50	—	0.01	0.20	—
	其他蔬菜	0.50	0.10	0.50	—	0.01	0.10	—

## 2.4 土壤—作物污染特征

通过各个农作物富集系数法计算,得到不同作物对土壤重金属的富集能力(见表 4)。可以看出重金属迁移至作物中可食用部分能力大小,所有作物可食用部分富集系数 Cu, Zn 在 0.1~0.01 之间,富集能力均最强,比起其他重金属,植物吸收土壤中的 Cu, Zn 更加主动;Pb, Hg 的富集系数在各个农作物中均为最低,表明 Pb, Hg 从土壤向植物中的迁移效率低,吴江平等<sup>[14]</sup>的研究中也发现:Hg, Pb 在耕作层土壤中比其他重金属具有更低的生物有效性。佛手瓜各个元素的富集系数均低于其他作物,抗富集能力为研究区最强;茼蒿中的 Cd, Cr, Hg 富集系数高于其他作物一个数量级以上,表明比起其他作物, Cd, Cr, Hg

从土壤迁移至茼蒿食用部分的效率最高。茼蒿中 Cd, As, Cr, Pb 超出国家限定值的 390, 2, 1.25, 62 倍, Cd, As, Cr, Pb 富集系数高于其他农作物 1 个数量级以上,富集系数表现为最强,同时种植地土壤中重金属污染情况最为严重,成为研究区最不应该种植的食用性作物。

不同类型的作物表现的富集能力大不相同,茎块类作物(红薯、茼蒿、姜)食用部分 Cd, Zn 含量高于其他农作物 1 个数量级,富集系数远高于其他作物,极易富集土壤中的高污染金属 Cd。瓜类(佛手瓜、黄瓜)食用部分中的 Cd, Hg 富集系数低于其他作物 1 个数量级,抵抗土壤累积严重的 Cd, Hg 迁移能力表现最强。

表 4 不同作物对土壤重金属的富集能力

作物类型	不同作物对重金属元素的富集系数 BCF 值						
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn
稻谷	$1.27 \times 10^{-2}$	$3.20 \times 10^{-2}$	$5.08 \times 10^{-3}$	$9.42 \times 10^{-2}$	$2.17 \times 10^{-3}$	$8.44 \times 10^{-5}$	$1.01 \times 10^{-2}$
佛手瓜	$8.67 \times 10^{-4}$	$5.96 \times 10^{-3}$	$2.85 \times 10^{-3}$	$1.53 \times 10^{-1}$	$0.00 \times 10^{-0}$	$2.08 \times 10^{-4}$	$1.67 \times 10^{-2}$
红薯	$3.14 \times 10^{-3}$	$2.06 \times 10^{-1}$	$1.60 \times 10^{-3}$	$5.56 \times 10^{-2}$	$3.58 \times 10^{-5}$	$1.52 \times 10^{-3}$	$2.67 \times 10^{-2}$
黄瓜	$1.53 \times 10^{-3}$	$9.76 \times 10^{-3}$	$1.48 \times 10^{-3}$	$1.72 \times 10^{-1}$	$2.83 \times 10^{-5}$	$1.70 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-2}$
姜	$1.47 \times 10^{-2}$	$8.01 \times 10^{-3}$	$7.99 \times 10^{-4}$	$1.41 \times 10^{-1}$	$9.07 \times 10^{-4}$	$2.41 \times 10^{-3}$	$1.18 \times 10^{-2}$
茼蒿	$3.15 \times 10^{-2}$	$6.35 \times 10^{-1}$	$1.42 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-1}$	$1.90 \times 10^{-3}$	$6.11 \times 10^{-3}$	$6.13 \times 10^{-2}$
西红柿	$3.09 \times 10^{-3}$	$3.87 \times 10^{-2}$	$1.20 \times 10^{-3}$	$1.90 \times 10^{-1}$	$8.78 \times 10^{-4}$	$5.19 \times 10^{-5}$	$1.19 \times 10^{-2}$

将土壤重金属及植物重金属含量代入复合质量指数(II CQ)公式,结果如图 2 所示。作物—土壤系统的 II CQ 大小顺序为:茼蒿(31.17) > 姜(19.55) > 佛手瓜(19.29) > 西红柿(18.26) > 黄瓜(18.14) > 红薯(17.35) > 稻米(15.66),茼蒿—土壤系统的 II CQ 表现高于其他系统,为重金属综合质量最差的系统;姜、佛手瓜、西红柿、黄瓜、红薯—土壤系统综合质量表现相近;稻米—土壤系统的整体质量表现最好。II CQs

表现为:茼蒿种植区 > 其他蔬菜种植区 > 红薯种植区 > 水稻种植区,表明茼蒿种植区耕作层土壤重金属污染最为严重,水稻种植区最轻。II CQv 表现为:茼蒿 > 红薯 > 姜 > 佛手瓜 > 西红柿 > 稻米 > 黄瓜,茎块类作物的污染程度位列前三,茎块类作物食用部分污染最强,与富集系数法(BCF)结果相一致。II CQs 与 II CQv 显示土壤污染程度大小与作物污染程度大小并不一致,表明不同利用地中重金属的迁移能力不同。

研究区稻米—土壤系统污染尽管最轻,但糙米 Cd 含量仍然超过国家标准 8 倍,对人体产生健康风险。农作物中重金属含量值最终是由土壤背景值及重金属迁移至农作物的效率所决定的,探究不同农作物与土壤协调作用,合理分配不同作物的种植区域,能让研究区土壤重金属的治理更加合理。

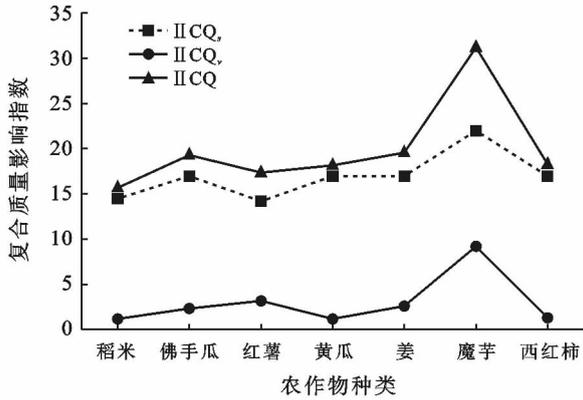


图 2 农作物—土壤系统重金属综合质量影响指数

## 2.5 基于 GIS 的 Tominson 负荷污染评价及修复措施

为对研究区种植土壤重金属整体情况进行评价,土壤重金属的空间分布特征是鉴别污染物来源和高污染热点地区非常有效的方法<sup>[12]</sup>,因此采用 Tominson 负荷污染指数法<sup>[15]</sup>以《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)为标准参数,并用 GIS 技术通过反距离加权插值法对土壤重金属含量进行插值拟合,进行符号化处理,对区域进行分级,得到综合污染空间格局(见附图 9)。从附图 9 可以看出研究区存在不同程度的污染,空间格局呈现区域分异性特征,重度污染区域分布在研究区两山之间蒟蒻种植区域及部分荒地,低污染区域分布在西南部及中部大部分区域,以重污染区为中心,形成高风险带,向外扩散呈现递减趋势。除红薯外的蔬菜种植区域,土壤污染程度较深,蒟蒻种植区域甚至出现峰值;稻米种植地土壤污染最小,东北部稻米种植区重金属污染程度小于中部地区,与 II CQ 结果表现一致。

研究区污染情况复杂,但地势相对平坦,重金属污染格局呈现块状分布,有利于修复工程的实施。结合农田土壤重金属含量分析及农产品中重金属含量分析结果可以得出: Cd 在土壤及作物食用部分超标情况严重,为主要控制因子。目前研究区复耕 10 a 后,其 Cd 耕作层土壤并没有明显下降,因此,应对研究区的种植模式进行了重新规划(见附图 10)。水稻种植地及部分荒地轻度污染区域,耕作层土壤重金属含量相对较低且占地面积较大,II CQ 表明稻米为研

究区污染最小作物,除 Cd 部分超标外,其余重金属含量均在健康范围内,为不改变当地传统种植习惯,可继续种植稻米,但种植稻米过程中要利用钝化措施,如施加钝化剂等与低积累作物或经济作物结合<sup>[16]</sup>的方式以降低作物中 Cd 的富集;对于污染区域较轻的荒地,如土壤基质好,可进行开荒复耕;对于基质较差的区域,通过覆土复垦技术<sup>[17]</sup>,待土壤基质达到种植要求后,可种植耐受性较强、抗重金属富集的经济作物。中度污染区域靠近进山的多条道路,长期种植各种蔬菜作物,其种植作物富集能力不同,导致食用部分超标情况存在差异,考虑到当地居民的经济效益,采用低累积作物阻隔技术<sup>[18]</sup>对土壤进行重金属修复,种植当地抗富集能力较强的瓜类作物,如佛手瓜、黄瓜等;蒟蒻种植地及部分荒地严重污染部分,蒟蒻 Cd 含量已经超过国家标准 360 倍,表明 Cd 含量会对人产生严重的健康危害,该地区不适合种植食用性作物。因此建议采取彻底修复的方式,种植非食用性的超富集作物,采取活化剂与植物修复相结合的方式<sup>[19]</sup>,提高土壤中的 Cd 的生物活性,加强重金属迁移效率,通过收割超富集植物,从而达到快速降低耕作层土壤重金属的目的。研究区对 Cd 富集能力最强的蒟蒻,其富集系数也仅为 0.64, Cd 含量 39.62 mg/kg,其 Cd 的吸收能力不能达到植物修复土壤重金属的要求(Cd > 100 mg/kg)<sup>[5]</sup>,研究区本身作物已经不能修复土壤中的 Cd 污染。蜈蚣草(*Eremochloa ciliaris*)中的 Cd 富集系数高达 11.14,同时能富集 Zn,也是目前研究较多的 As 超富集植物,蜈蚣草对高浓度重金属表现出较强的耐受性,维护费用低<sup>[20]</sup>,可考虑作为研究区植物修复的先行植物;龙葵(*Solanum nigrum*)其生物量大,且生长周期短,较适宜用来修复镉污染土壤,但其 Cd 地上部分镉含量(536 mg/kg)相对较低<sup>[21]</sup>,也可作为备选植物。待该地区 Cd 含量降低后,在考虑种植低富集作物,并在土壤中加入化学钝化剂。

## 3 讨论

研究区东北部稻米种植区距离废弃矿区相对较远,因此受矿业活动的直接影响较小,蔡立梅等<sup>[1]</sup>研究表明矿区土壤重金属污染程度与距离矿区距离成正相关,即使在矿区废弃 10 a 后,周围农田仍然呈现该规律性;荒地杂草区域的污染程度空间分布差异明显,实地调查发现,该区域主要生长野生草本植物和灌木种类繁多,表明不同草本植物及灌木对土壤重金属污染修复存在差异。研究区从西南向东北重金属污染程度逐渐下降,西南地区有多条进入矿山的道

路,汽车尾气,运输过程中散落废渣沉积是造成重金属偏高的主要原因<sup>[22]</sup>,同时该区域距离废弃矿区相对较近,因此长期受到矿业活动的直接影响。东北部区域距离矿区较远,且没有通往矿区的道路,长期使用山涧溪流灌溉,因此矿堆积区废水的灌溉、大气降尘可能是该地区土壤重金属污染的主要原因。先前研究多侧重于正在开采矿山周边土壤重金属研究,周围土壤主要污染源输入来自于矿业活动的直接影响,而本研究中矿业活动也停止 10 a,除了人为耕作扰动外,无其他较大干扰,主要污染源从曾经的矿业活动直接污染转变为道路运输、污染水灌溉等可人为控制的污染及大气降尘,成土母质等自然污染。研究耕地位于山区低洼地段,因此山间含尾砂雨水冲刷产生的渗透液多沉积于此,导致土壤 As, Pb, Cd 等重金属超标严重。除地理原因造成的污染源外,当地农户喷洒农药和除草剂,施肥,生活垃圾是研究区重金属主要来源之一,特别是多 Zn 肥料及代森锌、福美锌等农药的使用,是 Zn 元素的重要来源。根据研究区土壤重金属评价结果以及复耕 10 a 后土壤中重金属变化情况,其 Pb 含量的上升,表明在人为管理选矿废水和尾砂库以及自然环境的净化作用下,其 Pb 污染源并没有完全切断。若能合理规划进山道路,重新修建水渠,引入健康活水,能有效降低土壤中 Pb 的含量。

何腾兵等<sup>[23]</sup>在对贵州喀斯特山区不同母质(岩)发育的土壤研究发现,喀斯特山区的土壤 Cd, Pb 含量明显高于其他母质土壤,喀斯特山区的 Cd 具有双富集机制。独特的背景加上 Cd 易迁移的机制是造成研究区土壤中 Cd 污染贡献最大的主要原因,喀斯特山区主要以富 Cd 铅锌矿为主, Zn 含量极高, Cd 属于分散元素, Cd 作为铅锌矿废弃元素在废弃堆积地积累最多,土壤中多种重金属积累严重,多元素的协同作用,增加 Cd 活性及解率,促进了蔬菜食用部分对 Cd 的吸收,植物吸收 Cd 较其他重金属更易从土壤中转移到蔬菜的可食部分<sup>[24]</sup>,与本次研究基本一致。经 10 a 的作物耕作,耕作层 Cd( $P_i = 259.64$ )属于严重污染态势,并没有下降趋势。因此,应重新规划研究区作物种植系统,优先控制研究区 Cd,合理利用植物修复有效降低 Cd 含量。

## 4 结论

(1) 研究区耕作层土壤通过 10 a 复耕, Cu, Zn, Hg 含量分别降低了 51%, 65%, 15%, Pb 上升了 24%, 其 Cd, As, Cr 变化不明显。Cd, Pb, Zn 均呈现重度污染的态势, Hg, As 为警戒级, Cu, Cr 为安全级, 对比贵州背景值, Cd, Zn, Pb, Hg 在土壤中都存在

重金属累积,其中 Cd 累积最为严重。基于 GIS 的 Tominson 负荷污染评价表明重度污染区域集中在蒟蒻种植区及部分荒地,中度污染区域主要种植其他蔬菜,轻度污染区域包含稻米种植区及大部分荒地。

(2) 作物食用部分 Cd 富集最为严重,富集指数法(BCF)表明蒟蒻富集重金属能力最强,其次为稻米,佛手瓜的抗富集能力最强;重金属更容易富集到茎块类作物食用部分中,不易迁移到瓜类蔬菜的果实中。目前研究区种植作物中,复合质量指数法(II CQ)表明蒟蒻—土壤系统为研究区污染最为严重的系统,稻米—土壤系统的综合质量表现最优,但稻米中 Cd 仍然超过国家筛选值 8 倍,研究区作物分布很不合理。

(3) 根据“适地适树”的原则,确定了研究区合理的种植模式,对于重度污染区域采用蜈蚣草等超富集植物修复及活化剂共同作用;中度污染区域主要种植抗富集蔬菜及阻绝污染源的方式;轻度污染区域主要控制污染源灌溉农田及利用覆土复耕技术开发荒地。

## 【参 考 文 献】

- [1] 蔡立梅,王秋爽,罗杰,等. 湖北大冶铜绿山矿区蔬菜重金属污染特征及健康风险研究[J]. 长江流域资源与环境, 2018, 27(4): 873-881.
- [2] Meena R, Datta S P, Golui D, et al. Long-term impact of sewage irrigation on soil properties and assessing risk in relation to transfer of metals to human food chain [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 23(14): 14269-14283.
- [3] 于亚军,贺泽好. 三种复垦类型煤矸山土壤重金属有效态含量及其影响因素分析[J]. 环境工程, 2018, 36(5): 194-197.
- [4] 王庆仁,崔岩石,董艺婷. 植物修复:重金属污染土壤整治有效途径[J]. 生态学报, 2001, 21(2): 326-331.
- [5] 郭星,王应刚,曹霄霄,等. 晋中盆地土壤重金属分布特征及生态风险[J]. 水土保持通报, 2018, 38(2): 53-57, 64.
- [6] 张云霞,宋波,杨子杰,等. 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[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(2): 239-249.
- [7] 聂兴山. 孝义铝矿复垦土壤重金属污染潜在生态风险评估[J]. 中国水土保持科学, 2018, 16(1): 117-122.
- [8] 王玉军,刘存,周东美,等. 一种农田土壤重金属影响评价的新方法:土壤和农产品综合质量指数法[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1225-1232.
- [9] Barona A, Romero F. Relationships among metals in the solid phase of soils and in wild plants[J]. Water, Air,

- Soil Pollution, 1997, 95(1/2/3/4):59-74.
- [10] 吴迪,程志飞,刘品祯,等. 蓬莱仙界园区土壤—蔬菜系统重金属形态解析及关联特征[J]. 生态环境学报, 2018, 27(3):581-587.
- [11] 刘强,呼丽萍,鱼潮水,等. 樱桃种植区土壤及樱桃重金属富集状况研究[J]. 河南农业科学, 2017, 46(10):60-65.
- [12] 吴劲楠,龙健,刘灵飞,等. 某铅锌矿区农田重金属分布特征及其风险评价[J]. 中国环境科学, 2018, 38(3):1054-1063.
- [13] 吴迪,李存雄,邓琴,等. 典型铅锌矿区土壤—农作物体系重金属含量及污染特征分析[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(2):849-851.
- [14] 吴江平,陈小云,韩义君,等. 电子垃圾拆解地稻田土壤和稻米中重金属污染评估[J]. 环境科学学报, 2018, 38(4):1629-1634.
- [15] 王维维,麦提吐尔逊·艾则孜,艾提业古丽·热西提,等. 焉耆盆地不同耕地土壤中微量元素污染风险对比研究[J]. 地球与环境, 2018, 46(6):571-580.
- [16] 覃朝科,农泽喜,黄伟,等. 广西某废弃铅锌矿重金属污染调查及治理对策[J]. 有色金属工程, 2016, 6(3):87-92.
- [17] 张世文,周妍,罗明,等. 废弃地复垦土壤重金属空间格局及其与复垦措施的关系[J]. 农业机械学报, 2017, 48(12):237-247.
- [18] 刘淑艳,王雪丽,刘培. 植物修复土壤重金属污染研究进展[J]. 北京农业, 2009(18):74-76.
- [19] 黄雷,张时伟,赵亮,等. 农田土壤重金属修复技术探析[J]. 现代农业科技, 2016(12):225-226, 229.
- [20] 时宇,冉珊珊,黄黄,等. 黄石国家矿山公园草本植物重金属富集能力研究[J]. 生态环境学报, 2018, 27(4):769-775.
- [21] 汪伟. 植物修复土壤重金属污染及其强化措施[J]. 安徽农学通报, 2018, 24(16):79-81.
- [22] 范明毅,杨皓,黄先飞,等. 典型山区燃煤型电厂周边土壤重金属形态特征及污染评价[J]. 中国环境科学, 2016, 36(8):2425-2436.
- [23] 何腾兵,董玲玲,李广枝,等. 喀斯特山区不同母质(岩)发育的土壤主要重金属含量差异性研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1):188-193.
- [24] 周艳,陈樯,邓绍坡,等. 西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价[J]. 环境科学, 2018, 39(6):2884-2892.

(上接第 222 页)

- [5] 邓华,邵景安,王金亮,等. 多因素耦合下三峡库区土地利用未来情景模拟[J]. 地理学报, 2016, 71(11):1979-1997.
- [6] 郭燕燕. 基于 CLUE—S 模型的深圳市土地利用变化模拟[D]. 武汉:武汉大学, 2017.
- [7] 史培军,陈晋,潘耀忠. 深圳市土地利用变化机制分析[J]. 地理学报, 2000, 55(2):151-160.
- [8] 于森,吕晓,廉丽妹,等. 江苏省沿海地区土地利用变化及其生态效应[J]. 水土保持通报, 2017, 37(3):131-139.
- [9] 黄明,张学霞,张建军,等. 基于 CLUE-S 模型的罗玉沟流域多尺度土地利用变化模拟[J]. 资源科学, 2012, 34(4):769-775.
- [10] 陈铸,傅伟聪,黄雅冰,等. 基于 Logistic-CA-Markov 模型的福州市土地利用演变与模拟[J]. 安徽农业大学学报, 2018, 45(6):1-3.
- [11] 余德贵,吴群. 基于 Logistic-Markov 方法的土地利用结构变化多因素驱动预测模型研究与应用[J]. 水土保持通报, 2017, 37(1):149-154.
- [12] 王宏亮,郝晋珉,高阳,等. 基于多模型测度的内蒙古土地利用动态变化分析[J]. 中国农业大学学报, 2017, 22(4):59-66.
- [13] 周浩,雷国平,赵宇辉,等. 基于 CA-Markov 模型的挠力河流域土地利用动态模拟[J]. 生态与农村环境学报, 2016, 32(2):252-258.
- [14] 张晓娟,周启刚,王兆林,等. 基于 MCE-CA-Markov 的三峡库区土地利用演变模拟及预测[J]. 农业工程学报, 2017, 33(19):268-275.