

黔产薏苡仁及其产地土壤重金属污染的特征

岑如香¹, 张旺¹, 韦小了¹, 付天岭^{2,3}, 何腾兵^{1,2,3}

(1. 贵州大学 农学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学 新农村发展研究院, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州省山地畜禽养殖污染控制与资源化技术工程实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要: [目的] 探明黔产薏苡仁及其产地土壤重金属污染特征, 为黔产薏苡仁产业可持续发展及其产地土壤重金属防控提供科学依据。[方法] 以黔西南薏苡仁及其产地土壤为供试样品, 分析测定土壤 pH 值、有机质、阳离子交换量(CEC)和 5 种重金属元素镉(Cd)、铅(Pb)、锌(Zn)、铜(Cu)、镍(Ni)的含量, 运用 GIS 和单因子污染风险评价等方法, 探讨土壤重金属空间分布和土壤重金属污染对薏苡仁品质安全的影响。[结果] ①土壤中 5 种重金属 Cd, Pb, Zn, Cu 和 Ni 含量范围分别为 0.01~1.35, 10.09~34.70, 80.39~236.36, 22.54~131.42, 26.75~137.76 mg/kg, 其中, Cd, Cu 和 Ni 的最大值均高于国家现行标准(GB15618-2018), 表明研究区土壤中主要存在一定范围的 Cd, Cu 和 Ni 污染风险; 综合污染指数为 1.94, 污染等级为轻度污染。②薏苡仁中 Cd, Pb, Zn, Cu 和 Ni 含量范围分别为未检测到~0.027, 0.179~1.348, 42.615~58.961, 10.028~16.244, 0.552~5.045 mg/kg, Cd 未超标, 而 Pb, Zn, Cu 和 Ni 均有不同程度的超标, 超标率依次为 90%, 25%, 75% 和 30%; 薏苡仁对 Pb 具有很强的累积效应。[结论] 通过同步采集土壤样品和对应的薏苡仁样品, 分析结果能更好地评估土壤重金属污染对薏苡仁品质安全的影响。

关键词: 薏苡仁; 重金属; 空间分布; 污染评价; GIS

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2021)01-0103-09

中图分类号: X825

文献参数: 岑如香, 张旺, 韦小了, 等. 黔产薏苡仁及其产地土壤重金属污染的特征[J]. 水土保持通报, 2021, 41(1): 103-111. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2021.01.015; Cen Ruxiang, Zhang Wang, Wei Xiaolao, et al. Characteristics of heavy metal pollution of *Coix* seed and soil from its producing area in Guizhou Province [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2021, 41(1): 103-111.

Characteristics of Heavy Metal Pollution of *Coix* Seed and Soil from Its Producing Area in Guizhou Province

Cen Ruxiang¹, Zhang Wang¹, Wei Xiaolao¹, Fu Tianling^{2,3}, He Tengbing^{1,2,3}

(1. College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China;

2. Institute of New Rural Development, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025,

China; 3. Engineering Laboratory for Pollution Control and Resource Reuse Technology of

Livestock and Poultry Breeding in Plateau Mountain, Guizhou Province, Guiyang, Guizhou 550025, China)

Abstract: [Objective] The heavy metal pollution of *Coix* seed and soil in its producing area were studied to provide a scientific basis for the sustainable development of the Guizhou *Coix* seed industry and the prevention and control of heavy metals in the soil of its origin. [Methods] The *Coix* seed and the soil of its producing area were used as the test samples. The soil pH value, organic matter, cation exchange capacity, and five heavy metal elements, such as cadmium (Cd), lead (Pb), zinc (Zn), copper (Cu), and nickel (Ni) were determined using geographic information system and single-factor pollution risk assessment methods to explore the spatial distribution of soil heavy metals and the impact of soil heavy metal pollution on the quality and safety of *Coix* seeds. [Results] ① The Cd, Pb, Zn, Cu, and Ni contents in the soil ranged from 0.01 to 1.35, 10.09 to 34.70, 80.39 to 236.36, 22.54 to 131.42, and 26.75 to 137.76 mg/kg, respectively, of

收稿日期: 2020-09-04

修回日期: 2020-10-30

资助项目: 贵州省科技厅科研机构服务企业行动计划项目“养殖污染控制与废弃物无害化资源化利用技术推广”(黔科合服企[2018]4007(006)); 贵州省科技厅基础条件平台建设项目(黔科合平台人才[2019]5701); 贵州省发展和改革委员会项目(黔发改高技[2017]950)

第一作者: 岑如香(1998—), 女(布依族), 贵州省册亨县人, 硕士研究生, 研究方向为土壤资源保护与利用。Email: 2572605145@qq.com.

通讯作者: 何腾兵(1963—), 男(汉族), 贵州省松桃县人, 教授, 主要从事土壤重金属及环境科学研究工作。Email: hetengbing@163.com.

which the maximum values of Cd, Cu, and Ni were higher than the current national standard (GB15618-2018), indicating that there was a certain range of Cd, Cu, and Ni pollution risk in the soil in the study area. The comprehensive pollution index was 1.94, and the pollution level was light pollution. ② The contents of Cd, Pb, Zn, Cu, and Ni in the *Coix* seed ranged from not detected to 0.027, 0.179 to 1.348, 42.615 to 58.961, 10.028 to 16.244, and 0.552 to 5.045 mg/kg, respectively. Cd did not exceed the standard, while Pb, Zn, Cu, and Ni exceeded the standard by varying degrees, with the exceeding rates being 90%, 25%, 75%, and 30%, respectively. *Coix* seed had a strong cumulative effect of Pb. [Conclusion] By simultaneously collecting soil samples and corresponding *Coix* seed samples, the analysis results can be used to evaluate the impact of soil heavy metal pollution on the quality and safety of *Coix* seed.

Keywords: *Coix* seed; heavy metals; spatial distribution; pollution assessment; GIS

薏苡仁(*Coicis Lacryma-jobi* var. *my-yuen*), 又称薏米、苡仁和六谷子, 为禾本科植物薏仁米(*Coix lacryma-jobi*)的干燥成熟种仁, 薏苡仁作为中医的大宗用药, 是贵州重点推广的食药皆佳的“粮药”之一, 具有利水渗湿、健脾胃、清肺热等功效^[1], 广泛用于保健、美容和饮料等多种行业, 经济效益十分突出。中国是薏仁米的重要起源地之一, 种植历史悠久, 在南北各省区的栽培范围广泛, 主要分布在贵州、云南、广西等亚热带地区^[2]; 2017年发布的《中国薏仁米产业蓝皮书》显示, 黔西南州薏仁米主产区兴仁和安龙全年种植面积达 3.08×10^4 hm², 约占贵州省总种植面积的 60%^[3]。黔西南近年来致力于薏仁米产业的发展壮大, 并注重薏仁米品质的培养, 而兴仁和安龙具有丰富的矿产资源^[4], 煤矿的开发和开采必然导致重金属污染; 土壤重金属具有较强的富集性、不可逆性和隐蔽性, 累积到一定程度不仅会污染农田土壤, 影响薏仁米生长发育和品质安全, 并且通过水—土壤—农作物生态系统进入食物链^[5], 最终威胁人类健康和生态环境。

目前, 土壤重金属污染已经成为一个世界性的环境问题, 有关重金属污染的空间分布和健康风险评价备受众多国内外学者的关注, 特别是对农田、矿区等区域土壤的研究较多, 如国内学者冯依涛等^[6]对再生铝企业周边农田、罗沐欣键等^[7]对兴仁煤矿区土壤, 宋金茜等^[8]对基于 GIS 的农田土壤重金属的分布特征及风险评价进行了分析, 法国^[9]、美国等^[10]国家也对土壤重金属污染状况进行了分析, 研究结果均出现了不同程度的土壤重金属累积和超标问题。但多数研究主要集中在农田土壤污染源解析^[11], 矿区周边土壤污染特征分析^[12]和不同耕作类型土壤健康风险评价及修复技术等, 而针对喀斯特地区旱地土壤重金属综合污染情况研究较少, 尤其是对土壤重金属全量、有效态及农产品中重金属含量共同评价土壤环境质量状况的研究鲜有报道, 袁润杰等^[13]对南京城郊土壤重金属及蔬菜品质安全研究表明, 与全量相比, 土壤重金属有效态含量和蔬菜中重金属含量之间具

有更好的相关性; 罗云云等^[14]研究表明市售薏苡仁中 Cu 含量 4.09 mg/kg, Pb 含量 0.11 mg/kg, 两者含量差别较大。为此, 本研究以旱地土壤为研究对象, 在贵州省黔西南州兴仁县和安龙县共采集土壤/薏苡仁样品 82 个, 探讨黔产薏苡仁土壤中重金属的分布特征, 并运用描述性统计、单因子指数法、内梅罗污染指数法和 GIS 技术分析重金属污染来源及环境风险, 阐述旱地土壤环境和薏苡仁品质安全的关联性, 以期能够为黔西南地区高产优质薏苡仁的规范化种植以及产业发展提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本研究区包括兴仁县的屯脚镇、回龙镇、巴铃镇、下山镇 4 个乡镇和安龙县的洒雨镇和普坪镇 2 个乡镇(表 1), 其位于贵州省黔西南州中部, 东经 $105^{\circ}15' - 105^{\circ}50'$, 北纬 $25^{\circ}16' - 25^{\circ}62'$, 年平均气温为 $13.8 \sim 19.4$ °C, 年平均降水量为 1 352.8 mm, 海拔为 1 253.2~1 508.6 m; 地处云贵高原与广西平原的过度丘陵地带, 是典型的高原亚热带湿润季风气候区, 气候土壤适宜, 冬无严寒, 夏无酷暑, 非常适合薏苡的生长与栽培; 6 个乡镇的总面积为 2.48×10^4 hm², 土地利用类型主要为旱地, 常年种植薏苡仁、玉米和冬小麦等谷类作物。本研究薏苡种植区采用春播的种植方式(3 月上旬), 种植模式为单一的薏苡仁种子直播, 按行距 50 cm, 开挖 3~5 cm 深的穴, 每穴种 4~5 粒, 定苗时留 2~3 苗。

1.2 样品采集与分析

2017 年 10 月对兴仁县和安龙县薏仁米种植区进行调查和采样, 根据《贵州省土地利用现状图》预布设采样点位, 具体采样点分布见表 1。根据调查采样区的面积和土壤类型, 为确保土壤的代表性^[15], 在屯脚、回龙、巴铃、下山、洒雨和普坪 6 个乡镇共采集 62 个土壤(0—20 cm); 每个采样点 10 m×10 m 范围内

以梅花形布点采集 5 个土壤样品混合为 1 份采样点样品,其中砂岩发育的黄壤 36 份,石灰岩发育的石灰土 26 份。在采集土样的对应样点采集了该区域特色农产品薏苡仁,采自多个植株的可食用部分混合成一份样本,共采集 20 份薏苡仁(表 1)。样品采集后装

入洁净的聚乙烯塑料袋,做好标记带回实验室。采集的薏苡仁用超纯水冲洗干净后放置通风处晾干,经粉碎机粉碎,放入密封袋中保存备用;土壤样品风干后剔除杂物,用木棒敲碎,于玛瑙研钵内研磨,分别过 2.00,0.149 mm 孔径尼龙筛保存备用。

表 1 研究区基本情况

采样点	样品数量/个		东经	北纬	海拔/m	农作物	土壤类型 (样本数)
	土样	植物样					
屯脚镇	8	3	105°29'—105°35'	25°34'—25°41'	1 269~1 506	薏苡仁	黄壤(4个) 石灰土(4个)
回龙镇	8	3	105°44'—105°50'	25°48'—25°58'	1 446~1 508	薏苡仁	黄壤(2个) 石灰土(6个)
巴铃镇	8	3	105°32'—105°39'	25°43'—25°50'	1 253~1 330	薏苡仁	黄壤(4个) 石灰土(4个)
下山镇	8	3	105°15'—105°21'	25°52'—25°62'	1 403~1 427	薏苡仁	黄壤(8个)
洒雨镇	15	4	105°27'—105°37'	25°16'—25°25'	1 254~1 447	薏苡仁	黄壤(11个) 石灰土(4个)
普坪镇	15	4	105°28'—105°41'	25°23'—25°26'	1 455~1 509	薏苡仁	黄壤(7个) 石灰土(8个)
合计	62	20	105°15'—105°50'	25°16'—25°62'	1 253~1 509	薏苡仁	黄壤(36个) 石灰土(26个)

土壤 pH 值用电位法测定(水:土=2.5:1),有机质(SOM)采用重铬酸钾容量—外加热法测定,阳离子交换量(CEC)采用 1 mol/L NH₄Ac 交换法测定。土壤重金属全量采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 消解,所得消解液分别用火焰原子吸收分光光度法测定 Zn,Cu 和 Ni,石墨炉原子吸收法测定 Cd 和 Pb;土壤重金属有效态采用二乙烯三胺五乙酸—氯化钙—三乙醇胺浸提(HJ804-2016),薏苡仁样品采用 HNO₃-HClO₄ 消解,利用电感耦合等离子体发射光谱法^[16](ICP-OES)测定。每次试验添加 3 个空白对照组和 3 个标准物质〔土壤:GBW07405,植物:GBW10010(GSB-1)〕,各元素的加标回收率在 90.2%~104.8%,符合元素分析质量控制标准。

1.3 评价方法

如表 2 所示,本文土壤样品中 Cd,Pb,Zn,Cu 和 Ni 参照《土壤环境质量标准》(GB15618-2018)二级标准进行评价;植物样品中 Cd,Pb 和 Ni 根据《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB2762-2017)进行评价,Cu 和 Zn 采用农业部制定的 NY861-2004 作为评价标准。采用内梅罗综合污染指数法对土壤中的重金属污染进行评价,其中,单项污染指数评价公式为:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

式中: P_i 为土壤中污染物 i 的单项污染指数; C_i 为土

壤中污染物 i 的实测数据; S_i 为污染物 i 的筛选值,每个点位参照的筛选值根据 pH 值所在的范围确定。综合污染指数计算方法为:

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{(P_{\text{imax}})^2}{2} + \frac{(\bar{P}_t)^2}{2}} \quad (2)$$

式中: $P_{\text{综}}$ 为土壤综合污染指数; P_{imax} 和 \bar{P}_t 分别代表土壤所有的污染物中单项污染因子中的最大值和平均值。

表 2 土壤重金属单因子污染指数(P_i)和内梅罗综合污染指数($P_{\text{综}}$)分级

等级	P_i 值	P_i 污染水平	$P_{\text{综}}$ 值	$P_{\text{综}}$ 污染水平
1	≤1	非污染	≤0.7	清洁
2	>1, <2	轻度污染	>0.7, <1	尚清洁
3	>2, <3	中度污染	>1, <2	开始污染
4	>3	重度污染	>2, <3	污染明显
5			>3	污染严重

1.4 数据处理

相关性分析通过 SPSS 25.0 软件进行,箱线图利用 Origin 8.5 制图,土壤重金属含量空间分布通过 ArcGIS 10.5 制图,其中重金属含量空间分布图通过反距离权重法(IDW)插值^[8]:①通过创建训练子集和测试子集,样本数分别为 62,6,将训练子集进行反距离加权插值;②使用测试子集进行验证(Validation),统计预测值与真实值之间的平均误差(ME)和均方根误差(RMSE),ME 越接近 0, RMSE 越小,则预测误

差越小,精度就越高;③将插值结果输出(Export)为栅格图层,并用研究区的地形边界图对其进行掩模提取,进而制得研究区薏苡仁主产地土壤重金属含量分布图。其他数据处理及统计分析通过 Excel 2010 软件进行处理。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量特征

研究区土壤 pH 值平均值为 6.10,变化范围为 4.55~7.78,有机质(SOM)平均含量为 30.37 g/kg,阳离子交换量(CEC)平均含量为 19.05 cmol/kg;其中,90%的土壤 pH 值低于 7.5,表明研究区大部分土壤呈现酸性至中性。由表 3 可知,5 种重金属的平均含量从大到小依次为 Zn,Ni,Cu,Pb 和 Cd,变化范围分别为 80.39~236.36,26.75~137.76,22.54~131.42,10.09~34.70,0.01~1.35 mg/kg。与农用地土壤污染风险筛选值^[17](下文简称国家标准值)相比,研究区土壤 5 种重金属元素镉(Cd)、铅(Pb)、锌(Zn)、铜(Cu)和镍(Ni)的平均含量均低于对应限定值,其中,Cd,Cu 和 Ni 的最大值高于其限定值,表明研究区主要存在一定程度的 Cd,Cu 和 Ni 污染风险。与贵州省土壤重金属含量背景值^[18](下文简称土壤背景值)相比,表层土壤重金属 Cd 平均含量与背景值相近,而 Zn,Cu 和 Ni 平均含量均超过背景值,这可能是与该地区所处地质环境和当地采用含大量金属离子的酸性污水灌溉及化肥、农药的随意使用有关,且研究区处于特殊的低温成矿区,是金属矿产及包括

镉(Cd)在内的多种分散元素的生产基地。吕亚超等^[19]研究表明,黔西南煤矿区周边地表灰尘出现不同程度的 Cr,Cu,Zn,Cd,Pb 和 Ni 污染,其中 Cr 和 Cu 为轻度污染,Cd 和 Zn 处于警戒级;廖强等^[20]对污灌条件下重金属在土壤中的累积效应进行研究,结果表明灌溉用水中的 Zn 能促进各层土壤对 Cu 的累积,灌溉次数也在一定程度上影响重金属对土壤的污染情况。中国设施农田土壤重金属来源以肥料,尤其是畜禽粪便有机肥为主^[21],长期施用猪粪肥会导致土壤中有效重金属含量增高,提高重金属活性,最终造成土壤重金属 Cd,Hg 和 Zn 等元素的积累^[22];本研究区土壤中出现不同程度 Cd,Zn,Cu 和 Ni 污染风险来源与这些研究结果一致。

变异系数(C_v)是标准差与其平均数的比值,可直观反映出样本的空间变异程度。一般认为, $C_v \leq 10\%$,表示弱变异; $10\% < C_v < 100\%$,表示中等强度变异; $C_v \geq 100\%$,表示强变异^[23]。由表 3 可知,pH 值、有机质(SOM)和阳离子交换量(CEC)的变异系数分别为 17.37%,29.04%和 22.68%,属于中等强度变异,空间变异相对显著,易受外界活动影响。Cd,Pb,Zn,Cu 和 Ni 的变异系数分别为 89.66%,31.28%,26.64%,33.16,25.72%,Cd 变异强度大于其余 4 种元素,均属于中等强度变异,总体说明 5 种重金属受外界干扰较大。综上所述,该研究区土壤重金属含量受多方面因素综合影响,可能是所处地质环境,还可能受到轻微外来干扰,具体情况需要通过进一步分析来验证。

表 3 研究区土壤指标描述统计特征及相关标准

土壤指标	范围/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	标准差	变异系数/ %	土壤背景值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	国家标准值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
pH 值	4.55~7.78	6.10	1.06	17.37		
SOM	15.76~57.41	30.37	8.82	29.04		
CEC	12.33~27.28	19.05	4.32	22.68		
Cd	0.01~1.35	0.29	0.26	89.66	0.31	0.30
Pb	10.09~34.70	21.45	6.71	31.28	35.2	120
Zn	80.39~236.36	127.89	34.07	26.64	99.5	250
Cu	22.54~131.42	77.77	25.79	33.16	32	100
Ni	26.75~137.76	84.07	21.62	25.72	60	100

注:SOM 为有机质平均含量;CEC 为阳离子交换量。下同。

2.2 土壤重金属的相关性

研究区土壤各指标间相关性分析结果(表 4)表明,土壤 pH 值、有机质(SOM)、阳离子交换量(CEC)和重金属间存在一定的相关性。具体表现为 pH 值与 Cd 含量呈显著正相关;有机质与 CEC 呈显著正相关,与 Pb,Cu 含量呈极显著正相关;CEC 与 Cd,Pb 含量呈显著正相关,与 Ni 含量呈极显著正相关。本研

究中,有机质和 CEC 对土壤重金属含量的影响最为直观;有机质作为土壤质量评价的关键指标,是影响土壤阳离子交换量的重要因素,崔旭等^[24]研究表明有机质和 CEC 是影响土壤吸附重金属能力的重要指标,土壤中 CEC 含量越高,其重金属有效性越低,植物的 Cd 吸收量也越小。在一定范围内,随着土壤 pH 值的升高,Cd 含量升高,而 Cu 和 Ni 含量逐渐降低,

表明重金属的迁移转化行为受到土壤酸碱度的调控;因此,在作物生长过程中应注意严格把控施肥时间和施肥量。

重金属方面,Pb 与 Cu 含量呈显著正相关($p < 0.05$),Zn,Cu 和 Ni 含量均呈极显著正相关($p < 0.01$),说明研究区土壤 Pb 与 Cu,Zn,Cu 与 Ni 具有相同来源。部分重金属之间存在一定的弱相关性,如 Cd 与 Pb 在污染源上可能存在一定的相似性,这与杨之江等^[11]研究得出的小尺度稻田土壤中 Cd,Pb 这 2 种重金属来源相似的研究结果一致。为进一步确定研究区重金属污染来源,基于相关性分析结果,对上述 5 种重金属元素进行了主成分分析,结果见表 5。提取特征值大于 1 的前 2 个主成分,其累积贡献率达到 62.53%,因此对这 2 个主成分进行分析基本能够代表全部数据的分析结果。由表 6 可知,第 1 主成分的

贡献率为 38.45%,在 Zn,Cu 和 Ni 含量上有较高的正载荷,由相关性可知这 3 种重金属来源途径相似,本研究结果与黄安林等^[25]提出的黔西南一些小型铅锌冶炼厂排放的 As,Ni,Pb,Zn 和 Cu 对附近土壤环境造成污染的结果一致。由表 3 可知,Zn,Cu,Ni 含量的变异系数较大,含量平均值均超过贵州省土壤背景值,且采样区兴仁煤矿资源丰富,易受矿区开采所产生的尾矿、废水等人为因素的影响,故第 1 主成分主要表征煤矿开采、污水灌溉等人为活动。第 2 主成分的贡献率为 24.08%,在 Cd,Pb 含量的正载荷较高,主要反映 Cd,Pb 的来源,且 Cd 与 Pb 有弱相关。工业生产活动、化肥农药及畜禽粪便等投入都是 Cd 的主要污染源^[26],研究区 Cd 污染主要与煤矿开采、化肥农药施入^[27]有关,而 Pb 主要受汽车尾气排放的影响。

表 4 研究区不同土壤指标之间的相关性

指标	pH 值	有机质 SOM	阳离子交换量 CEC	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni
pH 值	1							
SOM	0.019	1						
CEC	0.058	0.271*	1					
Cd	0.280*	-0.189	-0.312*	1				
Pb	0.153	-0.420**	-0.271*	0.176	1			
Zn	0.150	0.199	0.089	0.063	-0.043	1		
Cu	-0.245	0.366**	0.195	-0.233	-0.299*	0.345**	1	
Ni	-0.001	0.233	0.385**	-0.133	-0.045	0.460**	0.408**	1

注: ** 表示在 0.01 水平上极显著相关, * 表示在 0.05 水平上显著相关。

表 5 研究区土壤重金属元素主成分分析

主成分	初始特征值			提取平方和载入		
	合计	贡献率/%	累积贡献率/%	合计	贡献率/%	累积贡献率/%
1	1.923	38.450	38.450	1.923	38.450	38.450
2	1.204	24.081	62.531	1.204	24.081	62.531
3	0.855	17.107	79.638			
4	0.523	10.467	90.105			
5	0.495	9.895	100.000			

表 6 研究区土壤重金属初始因子载荷矩阵

重金属	主成分 1(PC ₁)	主成分 2(PC ₂)
Cd	-0.340	0.660
Pb	-0.391	0.614
Zn	0.670	0.522
Cu	0.797	-0.150
Ni	0.755	0.311

2.3 土壤重金属含量的分布特征

土壤重金属超标通常是地质成因和外源长期输入共同作用的结果^[28]。通过箱线图对研究区 5 种重金属在不同成土母质下的差异性进行分析,得到如图 1 所示结果。不同成土母质下的 Cd,Pb,Zn,Cu 和 Ni

平均含量存在差异,其中 Cd,Pb 和 Zn 在石灰岩中的平均含量均高于砂岩,分别为 0.35 和 0.26 mg/kg,23.52 和 20.14 mg/kg,134.96 和 123.42 mg/kg;Cu 和 Ni 在石灰岩和砂岩中的平均含量依次为 67.45 和 84.29 mg/kg,83.60 和 84.37 mg/kg。采用 ArcGIS 10.5 软件中的反距离权重法(IDW)对研究区表层土壤重金属含量进行插值分析,基于相近相似的原理,通过计算未测量点附近各个点的测量值的加权平均来插值,最终得到薏苡仁土壤中重金属含量空间分布图结果,如图 2 所示;该方法仅考虑已知样点和未知样点之间的距离远近,而不考虑它们之间的空间分布及方位关系,适用于样本数较少的空间插值^[29]。

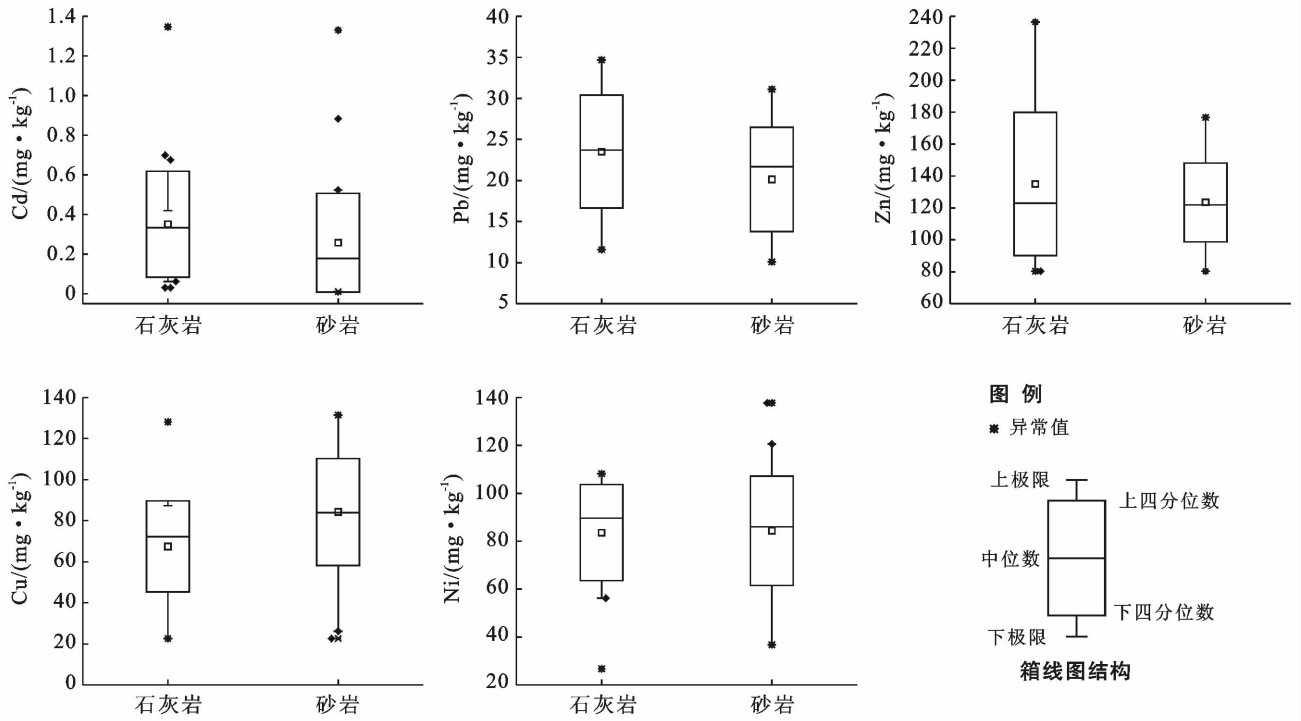


图 1 研究区不同成土母质土壤重金属含量特征

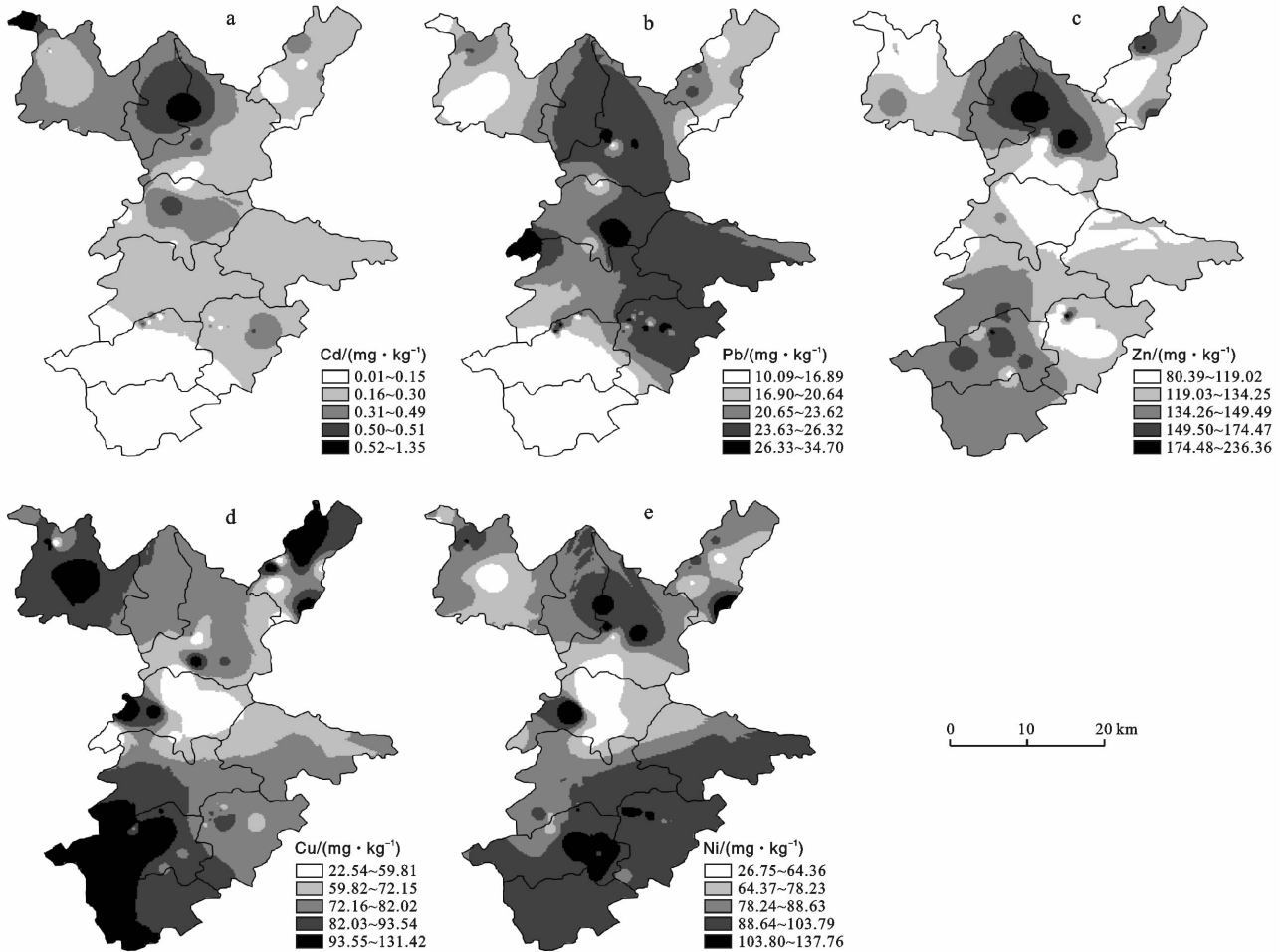


图 2 研究区土壤重金属空间分布特征

从空间上看,该研究区土壤重金属分布规律明显,5种重金属含量均存在明显的高值区,表现为多种重金属复合污染特性。其中 Cd, Pb 和 Zn 高值区集中在北部地区,可能和研究区北部兴仁煤矿资源丰富有关,而 Pb 主要受汽车尾气排放的影响^[7];土壤中 Cu 和 Ni 含量分布类似,呈现出东北部和南部高、中部低的趋势;徐夕博等^[30]对沂源县土壤重金属来源分析中指出, Cd, Pb, Zn, Cu, Mn 主要受到成土母质影响,属于自然来源, Ni 和 Cr 主要来源于成土母质;何腾兵等^[31]对喀斯特地区不同母岩发育下重金属含量差异进行研究,结果表明石灰岩、河流冲积物等发育的土壤中 Cd, Cr, Hg 等重金属含量较高,而砂岩发育的土壤中重金属元素的含量较低,这些结论在本研究中得到证实,但本研究中每种成土母质下的重金属含量存在不等量的异常值,表明不同成土母质区域内重金属污染受到成土母质与外界因素的共同影响。

2.4 重金属风险评价指数

采用单因子污染指数和综合指数分别对研究区表层土壤中重金属污染状况进行等级划分与评价。由表 7 可知,单因子污染指数 P_i 的平均值大小为 $Cu > Ni > Zn > Cd > Pb$, 其中 Cu 和 Ni 平均值大于 1, 说明研究区土壤主要表现为 Cu 和 Ni 富集, 出现轻度污染。内梅罗综合指数 P 为 1.94, $1 < P_{综} < 2$, 表明研究区土壤开始遭受重金属的污染(表 2)。

表 7 研究区土壤重金属污染程度

项目	单因子指数				
	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni
P_i 平均值	0.56	0.16	0.66	1.35	1.11
P_i 最大值	2.24	0.31	0.95	2.63	2.30
P_i 最小值	0.03	0.09	0.27	0.28	0.31
内梅罗综合指数 P	1.94				

表 8 为研究区薏苡仁中重金属含量,与国家污染物限量标准中谷物 $Cd \leq 0.1 \text{ mg/kg}$, $Pb \leq 0.2 \text{ mg/kg}$, $Ni \leq 1.0 \text{ mg/kg}$ 的限量标准和 NY861-2004 中 $Zn \leq 50 \text{ mg/kg}$, $Cu \leq 10 \text{ mg/kg}$ 相比,所检的薏苡仁中 Cd 的含量为 ND(未超标)~0.027 mg/kg, 未超标; Pb, Zn, Cu 和 Ni 均有不同程度的污染,含量范围分别为 0.179~1.348 mg/kg, 42.615~58.961 mg/kg, 10.028~16.244 mg/kg, 0.552~5.045 mg/kg, 超标率依次为 90%, 25%, 75% 和 30%。由此可见研究区薏苡仁重金属污染问题突出,以 Pb 和 Cu 污染最为严重。薏苡仁体内的重金属主要源自于其生长的土壤,但土壤中 Pb 元素全量的含量均未超出土壤环境质量标准中的限定值(表 3), 主要是因为土壤中的重金属只有具备化学有效性才可能被薏苡仁吸收表现为生物有效性,且下文研究土壤中 Pb 元素有效态与薏苡仁中含量的相关性达到极显著(表 9),进一步说明 Pb 在薏苡仁中具有很强的积累效应,这与侯晓龙等^[32]在禾本科植物金丝草中发现铅超富集的研究结果相一致。

表 8 研究区薏苡仁中重金属的含量

元素	重金属含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	标准差/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	变异系数/ %	检出率/ %	超标率/ %	谷物重金属限值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Cd	ND~0.027	0.001	0.002	200	66.67	0	0.1
Pb	0.179~1.348	0.386	0.266	68.84	100	90	0.2
Zn	42.615~58.961	48.663	4.986	10.25	100	25	50
Cu	10.028~16.244	12.869	1.559	12.12	100	75	10
Ni	0.552~5.045	1.182	1.038	87.81	100	30	1.0

注:GB2762-2017 标准中没有关于 Zn 和 Cu 的规定,因此采用农业部制定的 NY861-2004 作为 Zn 和 Cu 的评价标准;“ND”表示低于检出限。

表 9 研究区土壤重金属有效态含量

元素	范围/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	标准差/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	变异 系数/%	检出率/ %
Cd	ND~0.24	0.08	0.07	86.32	90
Pb	0.13~5.09	1.37	1.33	96.82	100
Zn	1.79~3.70	2.53	0.63	25.13	100
Cu	0.07~6.36	2.26	2.20	97.09	100
Ni	0.75~6.52	2.38	1.62	68.15	100

2.5 土壤重金属含量及其有效性对薏苡仁品质安全的影响

土壤中重金属并非全部能被植物吸收利用,主要

是有效态部分,可见土壤中重金属存在的形态能更好的反应土壤环境和薏苡仁品质安全的关联性。由表 9 可知, Cd, Pb, Zn, Cu 和 Ni 的有效态含量范围分别为 ND~0.24, 0.13~5.09, 1.79~3.70, 0.07~6.36, 0.75~6.52 mg/kg, 其平均值分别是 0.08, 1.37, 2.53, 2.26, 2.38 mg/kg。5 种重金属有效态含量的变异系数分别为 86.32%, 96.82%, 25.13%, 97.09% 和 68.15%。与全量相比,有效态含量变异程度更大,均属于中等强度变异,主要是因为有效态含量除了重金属总量的影响,还受到众多因素的综合影响,譬如土壤理化性质(pH 值、有机质和质地等)^[33]、元素成因来源和植

物根际效应^[34]。表 10 显示,土壤中 Zn 元素全量与薏苡仁中含量呈显著正相关关系,Cd,Pb,Cu 和 Ni 元素不显著,而土壤中 Pb,Zn 和 Cu 元素有效态与薏苡仁中含量的相关性达到显著,其中 Pb,Zn 达到极显著正相关。这说明在阐述研究区土壤环境和薏苡仁品质安全的关联时,与全量相比,土壤有效性与薏苡仁中的重金属含量相关性更好,这与袁润杰等^[13]、张富贵等^[35]的研究结果一致。综上,为保障黔西南地区高产优质薏苡仁,建议制定相关保护措施和施肥制度,在薏苡仁生长过程中应注意严格把控施肥时间和施肥量,同时加强管理,避免人为活动、煤矿开采和肥料随意施用等造成污染源引入;此外,应加强对该区重金属迁移转化规律的研究,避免土壤污染和降低薏苡仁对 Pb 等重金属富集程度,从而实现薏苡仁高质量、高品质的生产目标,确保薏苡仁的粮药安全。

表 10 研究区土壤重金属全量、有效态含量与薏苡仁重金属含量相关分析

相关系数	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni
r_T	-0.170	0.427	0.512*	-0.075	0.320
r_A	-0.121	0.996**	0.936**	-0.460*	0.041

注: r_T 表示全量与薏苡仁中含量相关系数; r_A 表示有效态含量与薏苡仁中含量相关系数。

3 结论

(1) 研究区表层土壤 5 种重金属含量大小顺序表现为 $Zn > Ni > Cu > Pb > Cd$, 均值分别为 127.89, 84.07, 77.77, 21.45, 0.29 mg/kg。与国家标准值相比,土壤主要存在一定程度的 Cd,Cu 和 Ni 污染风险。单因子污染指数分析结果显示,5 种重金属污染程度从大到小依次为 Cu,Ni,Zn,Cd 和 Pb,内梅罗综合污染指数 P 为 1.94, $1 < P_{综} < 2$,表明研究区土壤存在一定的轻微污染风险,在农业生产活动中需要引起重视。

(2) 研究区不同成土母质的 Cd,Pb 和 Zn 平均含量存在差异,表现为石灰岩 > 砂岩,而 Cu 和 Ni 在两种成土母质下含量无明显差别。重金属来源解析结果表明,土壤中 Cd 与 Pb,Zn,Cu 和 Ni 含量呈显著正相关关系,具有相同的来源。Cd,Pb 含量主要与土壤母质、废弃物排放有关;Zn,Cu 和 Ni 含量主要与当地煤矿开采、化肥农药及畜禽粪便等投入有关。从土壤重金属含量空间分布图看出,Cd,Pb 和 Zn 含量高值区集中在北部地区;Cu 和 Ni 含量分布类似,呈现出东北部和南部高、中部低的趋势。总体上,5 种重金属含量高值区多集中在研究区北部和南部,表现为多种

重金属复合污染特性。

(3) 土壤中 Zn 元素全量与薏苡仁中含量呈显著正相关关系,Cd,Pb,Cu 和 Ni 元素不显著,而 Pb,Zn 和 Cu 元素有效态与薏苡仁中含量的相关性达到显著,其中 Pb,Zn 达到极显著正相关。这说明在阐述旱地土壤环境和薏苡仁品质安全的关联时,与全量相比,土壤有效性与薏苡仁中的重金属含量相关性更好。研究区薏苡仁中重金属含量 Cd 未超标,Pb 远超过限量值,超标率为 90%。研究发现,土壤 Pb 含量未超过贵州土壤背景值,符合国家环境质量标准 (GB15618-2018) II 级标准要求,说明 Pb 在薏苡仁中具有很强的积累效应。

[参 考 文 献]

- [1] 屈洋,杨阳,冯佰利. 薏苡优质高效生产技术研究进展[J]. 农学学报,2019,9(4):74-78.
- [2] 周树峰,郭超,贺俊,等. 野生薏苡在我国西南地区的饲用前景、进展与存在问题[J]. 草业科学,2019,36(10):2639-2646.
- [3] 贵州省发展改革委. 贵州兴仁薏仁米走上市场化、国际化道路:《中国薏仁米产业蓝皮书》在京发布[J]. 中国经贸导刊,2017(27):47-48.
- [4] 庞文品,秦樊鑫,吕亚超,等. 贵州兴仁煤矿区农田土壤重金属化学形态及风险评估[J]. 应用生态学报,2016,27(5):1468-1478.
- [5] 王蕊,陈明,陈楠,等. 基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比:以龙岩市适中镇为例[J]. 环境科学,2017,38(10):4348-4359.
- [6] 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.
- [7] 罗沐欣键,李盼,许志东,等. 贵州兴仁煤矿开采旧址重金属 Cd,Hg 和 As 在常见蕨类及其根际土壤中的含量与积累特征研究[J]. 地球与环境,2019,47(5):629-636.
- [8] 宋金茜,朱权,姜小三,等. 基于 GIS 的农业土壤重金属风险评价研究:以南京市八卦洲为例[J]. 土壤学报,2017,54(1):81-91.
- [9] Gardes T, Debret M, Copard Y, et al. Flux estimation, temporal trends and source determination of trace metal contamination in a major tributary of the Seine estuary, France [J]. The Science of the Total Environment, 2020,724:138249.
- [10] Matthews A N, Rogus S, Jha G, et al. Heavy metal content of produce grown in San Juan County (New Mexico, USA) [J]. Journal of Environmental Science and Health (Part B): Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 2020,55(10):889-897.
- [11] 杨之江,陈效民,景峰,等. 基于 GIS 和地统计学的稻田

- 土壤养分与重金属空间变异[J]. 应用生态学报, 2018, 29(6):1893-1901.
- [12] 湛天丽, 黄阳, 何腾兵, 等. 贵州铜仁汞矿区主要农产品重金属污染及其健康风险评估[J]. 安全与环境学报, 2017, 17(4):1524-1529.
- [13] 袁润杰, 于高伟, 邱晓蕾, 等. 区域土壤重金属空间差异及对蔬菜品质安全影响的分析:以南京八卦洲、江心洲为例[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8):1498-1507.
- [14] 罗云云, 赵金凯, 应泽茜, 等. 微波消解 ICP-MS 法测定市售薏苡仁中 5 种重金属有害元素的含量[J]. 中华中医药学刊, 2020, 38(3):179-182.
- [15] 谢宝妮, 常庆瑞, 秦占飞. 县域土壤养分离群样点检测及其合理采样数研究[J]. 干旱地区农业研究, 2012, 30(2):56-61.
- [16] James Hannan. 使用赛默飞 iCAP 7600 ICP-OES 进行超快速农业土壤分析[J]. 环境化学, 2014, 33(1):169-170.
- [17] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行). GB15618-2018[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2018.
- [18] 冯济舟. 贵州省地球化学图集[M]. 北京:地质出版社, 2008:15-35.
- [19] 吕亚超, 王志康, 秦樊鑫, 等. 黔西南煤矿区村寨公路边地表灰尘有害元素风险评价[J]. 生态学杂志, 2017, 36(10):2933-2942.
- [20] 廖强, 李金鑫, 李明珠, 等. 污灌条件下重金属在土壤中的累积效应及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11):2560-2569.
- [21] 孟敏, 杨林生, 韦炳干, 等. 我国设施农田土壤重金属污染评价与空间分布特征[J]. 生态与农村环境学报, 2018, 34(11):1019-1026.
- [22] 何腾兵, 黄会前, 付天岭, 等. 施用 10 年猪粪肥的黄壤剖面重金属分布及风险评价[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(2):789-794.
- [23] 陈优良, 史琳, 王兆茹. GIS 的矿区土壤重金属污染评价及空间分布[J]. 测绘科学, 2018, 43(4):80-86.
- [24] 崔旭, 吴龙华, 王文艳. 土壤主要理化性质对湘粤污染农田镉稳定效果的影响[J]. 土壤, 2019, 51(3):530-535.
- [25] 黄安林, 傅国华, 秦松, 等. 黔西南三叠统渗育型水稻土重金属污染特征及生态风险评价[J]. 生态与农村环境学报, 2020, 36(2):193-201.
- [26] 郭朝晖, 肖细元, 陈同斌, 等. 湘江中下游农田土壤和蔬菜的重金属污染[J]. 地理学报, 2008, 63(1):3-11.
- [27] 余高, 陈芬, 谢英荷, 等. 农业有机废弃物资源化利用潜力与安全性评价[J]. 河南农业科学, 2020, 49(3):79-87.
- [28] 吴先亮, 黄先飞, 全文选, 等. 黔西煤矿区周边土壤重金属形态特征、污染评价及富集植物筛选[J]. 水土保持通报, 2018, 38(5):313-321.
- [29] 付传城, 王文勇, 潘剑君, 等. 南京市溧水区土壤重金属污染不同插值方法的对比研究[J]. 土壤通报, 2014, 45(6):1325-1333.
- [30] 徐夕博, 吕建树, 徐汝汝. 山东省沂源县土壤重金属来源分布及风险评价[J]. 农业工程学报, 2018, 34(9):216-223.
- [31] 何腾兵, 董玲玲, 刘元生, 等. 贵阳市乌当区不同母质发育的土壤理化性质和重金属含量差异研究[J]. 水土保持学报, 2006, 20(6):157-162.
- [32] 侯晓龙, 常青山, 刘国锋, 等. Pb 超富集植物金丝草 (*Pogonatherum crinitum*)、柳叶箬 (*Isache globosa*) [J]. 环境工程学报, 2012, 6(3):989-994.
- [33] 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, 40(9):4262-4269.
- [34] 周国华. 土壤重金属生物有效性研究进展[J]. 物探与化探, 2014, 38(6):1097-1106.
- [35] 张富贵, 彭敏, 王惠艳, 等. 基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价[J]. 环境科学, 2020, 41(9):4197-4209.