

典型固废拆解区土壤 Cd、Cu 含量特征及其对农产品安全的影响

黄春雷, 陈国锋, 宋金秋, 宋明义 (浙江省地质调查院, 浙江 杭州 311203)

摘要: 以浙东沿海某典型固废拆解区为研究区域,通过采集土壤、灌溉水、农作物以及大气干湿沉降样品进行分析测试,研究土壤 Cd、Cu 含量特征及其对农产品安全的影响。结果表明,研究区表层(0~20 cm)土壤已遭受较为严重的 Cd、Cu 污染,土壤 Cd、Cu 含量平均值分别为 0.34 和 65.83 mg·kg⁻¹。土壤中活性较高的水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态 Cd 占 Cd 总量的比例达 45.37%,说明其生物有效性和潜在危害性极大。大气干湿沉降、污水灌溉对土壤 Cd、Cu 的累积均有一定影响。农作物尤其是蔬菜 Cd、Cu 含量已有不同程度的累积甚至超标,食用的潜在危害性较大。相关分析表明,农作物 Cd、Cu 含量与土壤中 Cd、Cu 含量均呈显著正相关关系。

关键词: 土壤; 镉; 铜; 农作物; 形态; 固废拆解区

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2011)02-0001-05

Characteristics of Copper and Cadmium Concentrations in Soil of a Typical Solid Waste Dismantling Area and Their Impact on Agricultural Produce Safety. HUANG Chun-lei, CHEN Guo-feng, SONG Jin-qiu, SONG Ming-yi (Zhejiang Institute of Geological Survey, Hangzhou 311203, China)

Abstract: Samples of surface and subsurface soils, irrigation water, crops, dry and wet depositions were collected from a typical solid waste dismantling area on the coast of East Zhejiang for analysis and study on characteristics of Cd and Cu concentrations in the soil and their impact on agricultural product safety. It was found that the surface soil (0-20 cm) of the studied zone was seriously polluted with copper and cadmium, of which the average concentration reached to 0.34 and 65.83 mg·kg⁻¹, respectively. The content of active cadmium, including soluble, exchangeable and carbonate-bonded Cd, accounted for 45.37% of the total Cd, which means its bio-availability and potential damage are extremely high. Based on the research, it was found that dry and wet deposition and sewage irrigation were also contributors to Cd and Cu accumulation in the soil, and the former in particular. Cd and Cu in the crops were also investigated and found to be accumulated to a varying extent and especially in some vegetables even beyond the limit of the national standard for food safety. Correlation analysis indicates that Cd and Cu concentrations in vegetables are positively related to Cd and Cu contents in the soil.

Key words: soil; copper; cadmium; crop; morphology; solid waste dismantling area

浙江东部沿海某地是我国主要电子废弃物集散处理地之一,已有近 30 a 的固体废弃物拆解历史。近年来,固体废弃物拆解业的快速发展已给当地带来大量廉价的原材料和丰厚的财富^[1-3]。但同时,由于拆解的不规范,造成电子废弃物中 Cd、Cu、Pb、Zn、Ni 等多种重金属元素及多氯联苯等有机污染物侵入人们赖以生存的环境,尤其是污染了土壤,并通过农作物进入食物链,对人体健康构成严重危害^[4-7]。目前,有关固体废弃物拆解行业带来的环境危害已经引起广泛关注^[8],拆解业对环境 and 人体健康的影响也已成为国内外研究的重要课题^[3,9]。笔者选取浙江东部沿海最为典型的固废拆解区作为研究区,分析该地区土壤、水体、大气以及农作物样品中 Cd、Cu 含量,并探讨了土壤 Cd、Cu 含量的影响

因素以及土壤污染对农产品安全的影响,以期为该地区环境治理与保护提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于浙江省东部水网平原区,面积约 42 km²,主要土壤类型为水稻土,农业种植以水稻为主,蔬菜、水果、花卉苗木等均有种植。该地区是我国最大的电子电器废弃物拆解基地之一,目前研究区所在地级市每年进口固废总量超过 200 万 t,有 10 余万人从事废旧金属物资的运输、拆解、再生和

收稿日期: 2010-07-13

基金项目: 浙江省基本农田质量调查试点项目

销售,年产值超过180亿元。近年来,由于拆解业废弃物污染,研究区农村生态环境承受的污染负荷急剧增加,导致农村环境质量下降,进而影响食品安全。

1.2 样品采集

1.2.1 表层土壤样品

在研究区按网格化均匀布样(16点·km⁻²),共布设采样点619个。每个采样点由在同一田块中的3~4个样点组成,采集0~20cm耕层土壤。采样时,避开明显点状污染地段、垃圾土或新近堆积土、田埂,在主干公路100m以外用木勺或竹勺挖取样品,并去除动植物残体、石块等杂物,采集的土样质量大于2000g,并贮存于洁净的布袋中。样品经自然风干后,用尼龙筛截取粒径<0.8mm的样品300g送测试单位分析,并留足副样。

1.2.2 剖面布设与样品

按均匀性和重点性相结合的原则,共测制土壤地球化学剖面26个。其中,一般剖面24个,精细剖面2个。一般剖面使用专用工具直压式半圆槽钻(XDB-ZB100/30)测制,剖面深度>0.8m,样品按土壤剖面发生层采集,每个剖面采集3个以上样品;精细剖面采用人工开挖的方式,并适当加密采样。

1.2.3 农作物样品

于作物成熟季节,采集水稻(晚稻)籽实样品25个,根、茎、叶样品各2个,蔬菜样品5个,其中叶菜4个(小白菜1个、小油菜3个),茄子1个,并相应采集各类作物根系分布的土壤样品。

稻米存放在干燥、通风处,并避免人为污染。晒干并除去秸秆等杂物后脱壳,脱壳后的样品总质量不低于50g,置于塑料瓶内,送检。

所采蔬菜样品于当日先用自来水清洗干净,再用纯净水漂洗3次,在室温下晾干,以备送样。在运输过程中,为防止样品腐烂,将用保鲜膜封好的样品放入大木箱(或塑料箱)中,并放入若干冰块。

1.2.4 大气干湿沉降样品

在研究区内均匀布设5个观测点,收集大气干湿沉降样品。将口径40cm、高80cm的圆集尘缸(筒)放置于距地面5~10m处,用特制固定架固

定,为防异物(如鸟粪)落入,缸口用尼龙网罩盖。干、湿沉降样品收集时间为1a。

样品采集时,用虹吸法吸取沉降缸中上清液至塑料容器中,测定其总体积,并加入一定量1:1(体积比)硝酸(保护剂),用于测定重金属元素含量;将剩余的沉淀物和悬浊液转移至合适的容器中,测定其总体积。

1.3 样品分析测试

Cd、Cu 全量测定方法:采用行星球磨机玛瑙罐进行样品加工,将样品无污染细碎,截取粒径<0.074mm的样品并混匀。样品经氢氟酸、硝酸、高氯酸分解并赶尽高氯酸,再经王水溶解后定容,分取部分清液,用稀硝酸稀释1000倍,采用封闭熔矿电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定Cd含量。另取样品于105℃下烘2h后,采用粉末压片X荧光光谱法测定Cu含量。pH值采用玻璃电极法测定。分析测试过程的质量控制严格按照DD2005—01《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》执行。

Cd、Cu 形态分析测试方法:采用七步萃取法提取土壤重金属元素,其顺序为:水提取水溶态,氯化镁提取交换态,醋酸-醋酸钠提取碳酸盐态,焦磷酸钠提取腐殖酸结合态,盐酸羟胺提取铁锰氧化态,过氧化氢提取强有机质结合态,氢氟酸提取残渣态。采用全谱直读电感耦合等离子发射光谱法分析各形态Cd和Cu含量。

糙米样品和蔬菜样品检测方法参照GB/T5009—2003《食品卫生检验方法·理化部分》,利用原子荧光光谱仪AFS-230等检测。

经检验,上述各类分析方法选择正确,符合中国地质调查局DD2005—01《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》和DD2005—03《生态地球化学评价样品分析技术要求》有关规定和要求。

2 结果与讨论

2.1 土壤 Cd、Cu 含量特征

2.1.1 土壤 Cd、Cu 含量总体特征

研究区土壤Cd、Cu含量特征列于表1。

表1 研究区土壤Cd、Cu含量特征

Table 1 Content of Cd and Cu in studied soil

元素	平均值/ (mg·kg ⁻¹)	最大值/ (mg·kg ⁻¹)	最小值/ (mg·kg ⁻¹)	标准差/ (mg·kg ⁻¹)	变异系数	背景值 ¹⁾ / (mg·kg ⁻¹)	标准值 ²⁾ / (mg·kg ⁻¹)	超标率/%
Cu	65.83	7159.00	7.00	23.64	0.36	26.600	50	77.76
Cd	0.34	38.55	0.06	0.13	0.40	0.165	0.30	68.90

n=598。1)研究区所在地级市区域背景值的平均值,根据文献[10]得到;2)GB15618—1995《土壤环境质量标准》中二级标准值。

从表1可以看出,研究区土壤中 Cd、Cu 含量水平平均较高,远远高于当地区域背景值^[10],平均值均超过 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》中二级标准值,最大值分别达 38.55 和 7 159 mg · kg⁻¹,采集样本的超标率分别达到 68.90% 和 77.76%。从表1中还可以看出,土壤 Cd、Cu 含量的变异系数也较大,反映其空间变异性较大。可见,研究区土壤遭受了较为严重的 Cd、Cu 污染。结合实地调查判定,土壤污染与当地的固废拆解活动有关。

2.1.2 土壤 Cd、Cu 含量垂向变化

图1为研究区代表性土壤剖面中 Cd、Cu 含量的垂向变化特征。从图1可以看出,Cd、Cu 的垂向变化特征较为相似:在 0~20 cm 土层含量较高,随着深度增加,含量呈急剧下降趋势,至 20 cm 以下土层含量趋于稳定,且均未超出标准值。经统计,表层(0~20 cm)、深层(20 cm 以下)土壤 Cd、Cu 含量之比(富集系数)分别达 5.85~30.10 和 3.94~15.73,可见研究区 Cd、Cu 污染主要集中于土壤表层。

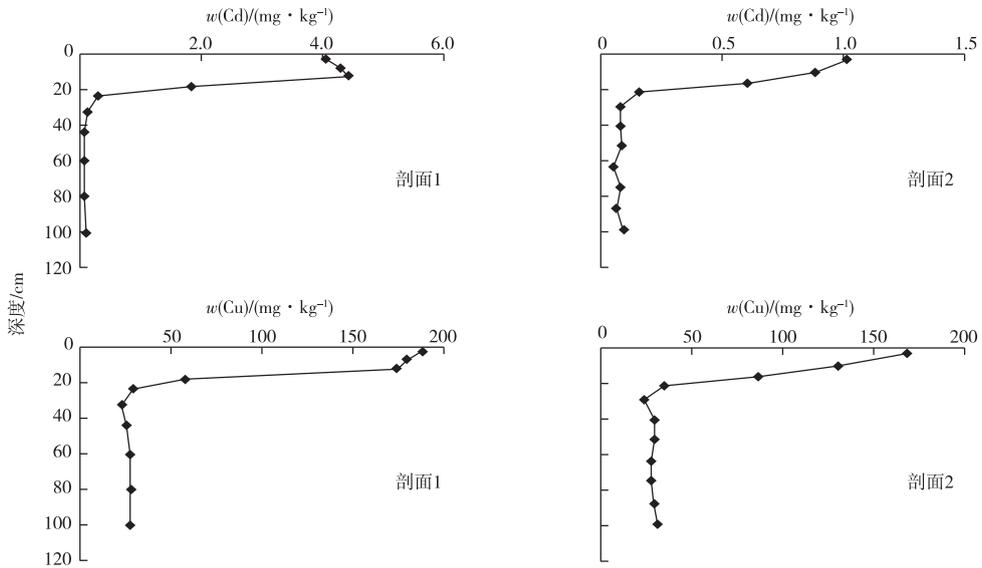


图1 土壤 Cd、Cu 含量垂向变化特征

Fig.1 Variation of Cd and Cu contents in soil profile

2.1.3 土壤 Cd、Cu 形态特征

采集作物根系土样 29 个,分析土壤 Cd、Cu 元素的形态组成,结果见图2。由图2可见,各形态 Cd 中水溶态所占比例最小,仅为 2.87%,但与浙江慈溪、嘉善等地相比(慈溪为 1.54%,嘉善为 1.85%),此值偏高。离子交换态所占比例最大,为 30.50%,说明研究区土壤 Cd 活性较高,易被植物吸收。碳酸盐结合态所占比例也较高,为 12.0%,碳酸盐结合态也属于活性相对较高的形态,在酸性条件下容易迁移。土壤 Cd 活性较高的 3 种形态——水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态所占比例达 45.37%,说明其生物有效性和潜在危害性极大。

相比较而言,Cu 的活性较低,水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态所占比例均较低,分别为 0.77%、1.00% 和 4.37%,说明 Cu 形态以铁锰氧化态、腐植酸态和残渣态为主。然而,由于土壤 Cu 全量水平较高,造成土壤有效 Cu 实际总量仍较大,因此,Cu 对农作物的潜在危害依然不可小觑。

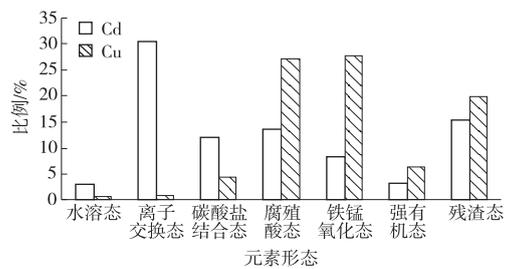


图2 Cd、Cu 元素的形态组成特征

Fig.2 Morphological composition of Cd and Cu in the soil

2.1.4 土壤 Cd、Cu 含量相关性分析

对土壤剖面样品的 Cd、Cu 含量进行相关性分析(图3),结果表明,土壤 Cd、Cu 含量呈显著线性正相关关系($P < 0.01$)。说明土壤中 Cd、Cu 为共生关系,物质来源相同。结合实地调查判定,表层土壤中 Cd、Cu 在很大程度上来源于当地固体废弃物拆解活动产生的废气、废水和废渣排放。

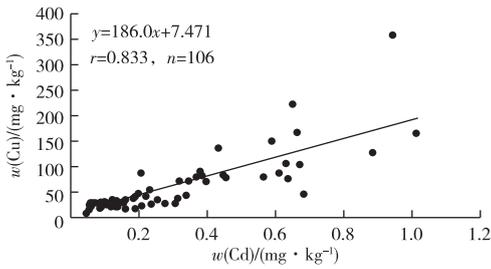


图3 土壤 Cd、Cu 含量相关性分析

Fig.3 Correlation between Cd and Cu contents in the soil

2.2 土壤 Cd、Cu 含量的影响因素

2.2.1 大气沉降

研究区露天焚烧等不规范的固体废弃物拆解行为导致大气质量恶化,从而对土壤重金属的累积产生深远影响。研究区干湿沉降中 Cd、Cu 含量均远高于浙江省干湿沉降平均值和其他相关标准值,Cd、Cu 沉降通量达 14.03 和 7 108.00 $\text{g} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,分别是浙江省平均沉降通量的 1.9 和 7.6 倍。笔者对此进行的专题研究显示,大气沉降能大大增加研究区土壤 Cd、Cu 含量水平,平均年增加量分别达 6.50 和 3 426.00 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,并且年增加率较大,达 0.5% 以上。

2.2.2 灌溉水

在研究区采集的 11 个控制性灌溉水样品中,有 3 个样品检出 Cd(检出限为 0.001 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),Cd 含量分别为 0.008、0.140 和 0.017 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据 GB

5084—2005《农田灌溉水质标准》中规定的灌溉水 Cd 限量标准值 0.01 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,有 2 个水样超标。11 个灌溉水样品全部检出 Cu;Cd 含量为 0.012 ~ 0.840 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 0.184 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,与农田灌溉水限量标准值 0.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 相比,有 1 个超标。总体而言,研究区农田灌溉水已受到一定程度的污染,其对土壤 Cd、Cu 的累积有一定程度的贡献。

2.3 土壤 Cd、Cu 污染与农产品安全

2.3.1 农作物 Cd、Cu 含量特征

研究区糙米和蔬菜样品中 Cd、Cu 含量水平见表 2。从表 2 可以看出,根据 GB 2762—2005《食品中污染物限量》中 Cd 含量标准值 0.2 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 GB 15199—94《食品中铜限量卫生标准》中 Cu 含量标准值 10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,糙米样品 Cd 含量超标率为 16%,最高含量样品超标近 3 倍,Cu 超标率为 8%;5 个蔬菜样品 Cd 含量全部超标,最高值超出标准值近 2 倍,有 3 个样品 Cu 含量超标。可见,研究区农作物尤其是蔬菜 Cd、Cu 含量已处于较高水平,食用的潜在危害性较大。

从表 2 还可以看出,水稻不同部位的 Cd、Cu 含量水平存在较大差异,不同部位重金属含量大小顺序为:根 > 茎 > 叶 > 籽实,其根部 Cd、Cu 含量远远高于籽实。鉴于水稻根、茎、叶中 Cd、Cu 的高富集性,将污染区作物(水稻)根部和秸秆及时从田间回收并妥善处置,不失为降低研究区土壤重金属含量水平的一种途径。

表 2 农作物 Cd、Cu 含量特征

Table 2 Contents of Cd and Cu in studied crops

农作物	样本数	Cd				Cu			
		$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$			超标率/%	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$			超标率/%
		最大值	最小值	平均值		最大值	最小值	平均值	
糙米	25	0.750	0.010	0.172	16	10.57	3.02	5.95	8
蔬菜	5	0.580	0.245	0.395	100	20.73	1.25	9.35	60
水稻根	2	26.094	3.720	14.907		126.77	97.71	112.24	
水稻茎	2	14.661	1.416	8.039		43.29	59.81	51.55	
水稻叶	2	5.538	0.501	3.020		34.63	56.55	45.59	

糙米以风干质量计,蔬菜以鲜质量计。

2.3.2 农作物 Cd、Cu 含量与土壤 Cd、Cu 含量相关性分析

对农作物和土壤中 Cd 含量进行相关性分析,结果见图 4~5。如图 4~5 所示,糙米中 Cd 含量与土壤 Cd 含量呈显著正相关关系,相关系数为 0.642 ($n=23, P<0.01$);叶菜中 Cd 含量与土壤 Cd 含量也呈显著正相关关系,相关系数为 0.964 ($n=4, P<0.01$)。可见,土壤重金属污染是造成研究区农产

品质量下降的重要原因,农产品品质与土壤质量息息相关。

有研究认为,与土壤 Cd 污染不同,土壤 Cu 污染不易引起籽实累积,这是因为 Cu 大部分积累在农作物根部,与蛋白质、多糖类和核酸等结合,形成稳定的化合物,进而被沉积固定^[11]。但笔者研究发现,糙米 Cu 含量和土壤 Cu 含量也呈显著正相关,相关系数为 0.577 ($n=21, P<0.01$)。可见,土壤

Cu 污染也会引发潜在的食品安全问题。除此之外, 土壤中过量的 Cu 对水稻等作物的生长发育会产生明显影响, 主要表现在返青期延迟, 株高和产量降低等^[12-13]。

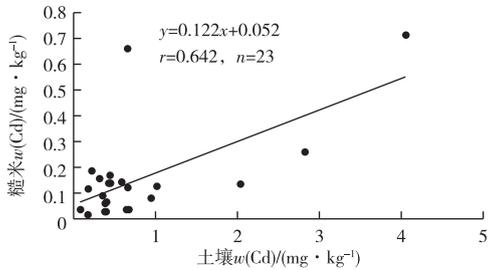


图4 糙米 Cd 含量与土壤 Cd 含量的相关性分析

Fig.4 Correlation analysis of Cd content in brown rice and Cd content in the soil

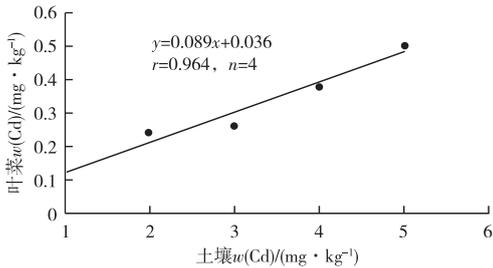


图5 叶菜 Cd 含量与土壤 Cd 含量的相关性分析

Fig.5 Correlation analysis of Cd content in leafy vegetables and Cd content in the soil

3 结论

(1) 研究区土壤遭受了较为严重的 Cd、Cu 重金属污染, 且污染主要集中于土壤表层(0~20 cm)。土壤中活性较高的水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态 Cd 占 Cd 总量的比例达 45.37%, 说明其生物有效性和潜在危害性极大。土壤中 Cu 的活性较低, 但由于其总量较大, 危害性也不容忽视。

(2) 大气干湿沉降是造成研究区土壤 Cd、Cu 累积的重要原因之一, 灌溉水对土壤重金属的累积也有一定影响。实质上, 以上 2 点影响因素也可归结为一点, 那就是研究区大量的不规范固体废物拆

解活动造成表层土壤 Cd、Cu 的累积。

(3) 研究区糙米和蔬菜中 Cd、Cu 已有不同程度的累积, 甚至超标, 尤其是蔬菜, 食用的潜在危害性较大。相关分析表明, 农作物 Cd、Cu 含量与土壤中 Cd、Cu 含量均呈显著正相关关系。

参考文献:

- [1] 姚春霞, 尹雪斌, 宋静, 等. 某电子废弃物拆卸区土壤、水和农作物中砷含量状况研究[J]. 环境科学, 2008, 39(6): 1713-1718.
- [2] 杜欢政, 王怡云. 固体废弃物拆解业对环境影响评估及整治[J]. 中国资源综合利用, 2002(6): 34-46.
- [3] 潘虹梅, 李凤全, 叶玮, 等. 电子废弃物拆解业对周边土壤环境的影响: 以台州路桥下谷岙村为例[J]. 浙江师范大学学报: 自然科学版, 2007, 30(1): 103-108.
- [4] 吴南翔, 杨寅娟, 俞苏霞, 等. 旧电器拆解业对职业人群及普通居民的健康影响[J]. 环境与健康杂志, 2001, 18(2): 97-99.
- [5] 韩关根, 徐盈, 凌波, 等. 环境多氯联苯污染状况研究[J]. 卫生研究, 2006, 35(2): 168-170.
- [6] 徐承敏, 俞苏霞, 蒋世熙, 等. 某固废拆解基地母乳中多氯联苯含量及其婴儿的暴露风险[J]. 卫生研究, 2006, 35(5): 604-607.
- [7] 李霜, 韩关根, 徐盈, 等. 南方某地妇女儿童血液中多氯联苯蓄积水平的调查[J]. 中国卫生工程学, 2005, 4(5): 278-280.
- [8] 沈东升, 王君琴, 朱荫涓, 等. 进口废电器拆解对周围土壤和作物的污染性研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(2): 352-354.
- [9] 马成玲, 周健民, 王火焰. 农田土壤重金属污染评价方法研究: 以长江三角洲典型县级常熟市为例[J]. 生态与农村环境学报, 2006, 22(1): 48-53.
- [10] 董岩翔, 郑文, 周建华, 等. 浙江省土壤地球化学背景值[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 103-152.
- [11] 王新, 周启星, 贾永锋. Cd 和 Cu 在草甸棕壤-植物系统中行为特性的研究[J]. 生态环境, 2005, 14(6): 838-842.
- [12] 苏流坤, 袁焕祥. 土壤中铜、砷对水稻生长发育影响的研究[J]. 热带亚热带土壤科学, 1997, 6(3): 194-197.
- [13] 李惠英, 陈素英, 王豁. 铜、锌对土壤-植物系统的生态效应及临界含量[J]. 农村生态环境, 1994, 10(2): 22-24.

作者简介: 黄春雷(1982—), 男, 山东临沂人, 工程师, 从事农业地质与环境地球化学研究。E-mail: hcl-0083@163.com