

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2020.03.026

# 小秦岭金矿区土壤-小麦重金属累积效应对比研究

张江华,徐友宁,陈华清,柯海玲,乔冈

(中国地质调查局西安地质调查中心,陕西 西安 710054)

**摘要:**以小秦岭金矿区农田土壤和小麦为研究对象,依据国家土壤环境质量标准、食品安全标准和邻区对照值,以单因子污染指数法和内梅罗综合指数法评价土壤、小麦重金属的累积污染现状,采用 MapGIS6.7 和地统计法研究了土壤和小麦重金属的空间分布和污染程度的差异。结果表明,金矿开发造成土壤 Hg、Pb、Cd、Cu 的明显累积和污染,累积倍数分别为 18.97、8.67、4.50、4.03,污染倍数为 4.48、3.50、3.46、3.13,而 Cr、As 和 Zn 累积不明显,也不是研究区的特征污染元素。区内小麦 Hg、Pb、Cd 受到了比较明显的人为影响,小麦中 Hg、Cu、Cd 出现了累积现象,但仅有 Pb 达到了污染水平(超标倍数 2.01);土壤 Cu、Zn 的各种形态及其总量与小麦中含量显著或极显著相关,土壤 Hg、As 的部分形态、总量与小麦中的含量显著、极显著相关,碳酸盐态 Cr 与小麦 Cr 显著负相关。土壤与小麦重金属之间的差异说明评判农田土壤重金属污染的危害需要结合作物效应进行关联分析和进一步的风险评估,并综合考虑区域土壤、植物、大气、灌水等因素的影响。

**关键词:**土壤;小麦;重金属;累积污染;小秦岭金矿区

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:1009-6248(2020)03-0284-11

## Comparative Study of the Accumulated Effect of Heavy Metals on Soil and Wheat in Xiaolinling Gold Mining Area

ZHANG Jianghua, XU Youning, CHEN Huaqing, KE Hailing, QIAO Gang

(Xi'an Center of China Geological Survey, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

**Abstract:** this paper studied the farmland soil and wheat in Xiaolinling gold mine. Based on the National Standard for Soil Environmental Quality, food safety standards and neighbor-controlling values, the authors used the single-factor-pollution-index method and the Nemero comprehensive-index method to evaluate the acumulative pollution of heavy metals in soil and wheat. By using MapGIS6.7 and the geostatistical methods the spatial distribution and pollution of heavy metals in soil and wheat were investigated. The results show that it is the development of gold deposits that caused the accumulation and pollution of Hg, Pb, Cd and Cu in soil (the cumulative multiple, 18.97、8.67、4.50、4.03; the pollution multiple, 4.48、3.50、3.46、3.13). whereas Cr, As and Zn are not obviously accumulated, and not characteristic of pollution elements of the study area. The accumulation of Hg, Pb and Cd in wheat have been obviously affected by human

收稿日期:2019-10-31;修回日期:2020-04-22

基金项目:重点研发计划“矿山开采与地质环境监测评价防治标准研究”(2017YFF0206803),中国地质调查项目“陕西安康地区地质遗迹调查”(DD20190078),自然资源部陕西潼关矿山地质环境野外科学观测研究基地

作者简介:张江华(1979-),男,教授级高工,从事矿山地质环境研究与治理工作。E-mail 53235266@qq.com

activities, with Pb on the pollution level (the multiple over standard, 2.01). Various forms and total amounts of Cu and Zn in soil were significantly correlated with the content in wheat. The partial morphology and total amount of Hg and As in soil were significantly correlated with the content in wheat. The carbonate Cr was negatively correlated with Cr in wheat. The difference of heavy metals in soil and wheat shows that the judgement of the hazards of heavy metal pollution in farmland soil needs combine the crop effects for correlation analysis and risk assessment. Other factors such as soil, plants, atmosphere and irrigation need to be taken into consideration.

**Keywords:** soil; wheat; heavy metals; acumulative pollution; Xiaoqinling gold mine

矿业活动使土壤受到不同程度的污染和影响,产生土壤重金属富集,对矿区生态系统的功能和结构产生一定的破坏(AOSTA J A, et al. 2011)。重金属在土壤中累积污染,以及由此引发的农作物安全风险一直是环境领域研究的热点(WAHSHA M, et al. 2012; YANG Yang, et al. 2015)。土壤是植物体内重金属的重要来源。重金属从根系进入小麦,经食物链进入人体,并在生物系统中累积,食用在污染土壤上种植农作物已成为重金属危害人体的重要途径(INTAWONGSE M, et al. 2006; RAI S, et al. 2015),谷类几乎是全世界日常饮食结构中最大的终身消费食物(CAUSSY D, et al. 2003)。作为中国第二大作物,小麦的质量安全问题受到各方高度关注(WANG Qingren, et al. 2011)。

小秦岭金矿区是中国主要黄金产地之一,一些学者对其重金属污染问题给予了关注。前人调查发现多年的矿业开采、选矿、冶炼活动产生了大量的污染源,造成地表水重金属污染和底泥的重金属富集(张江华等,2011;2018);徐友宁等提出污染源的随风扬尘与污水灌溉导致矿区土壤重金属的累积(徐友宁等,2009;2014);WU 等研究了重金属对农作物产生的潜在风险(WU Yaoguo, et al. 2010)。以上研究主要是针对矿业污染源重金属的探讨或者基于农田耕作层土壤总量的污染程度分析及其产生的生态风险研究,尚未从小麦对土壤重金属污染的响应角度将土壤-小麦系统作为整体进行研究,也未见土壤重金属形态与小麦重金属含量的关系分析。由于植物吸收、根系活动和微生物降解等作用,根-土界面的物理、化学和生物学性质与一般土体有明显差别,这些差异可能改变重金属在土壤-植物系统中的形态,进而影响其迁移活性和生物有效性(NOURI M, et al. 2016; GUPTA S K, et al.

2014),所以根际是复杂的微生态系统,根际环境的状况直接影响重金属在土壤-植物系统中的迁移和转化(胡鹏杰等,2014;侯明等,2008;陈有鑑等,2000),一一对应比较小麦及其根际土重金属,能进一步厘定土壤重金属累积对小麦安全风险的贡献度,为合理制定小秦岭金矿区土壤修复技术和农作物种植结构调整规划提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究区地处小秦岭北麓,地形南高北低,海拔330~900 m,地理坐标:东经  $110^{\circ}11'00''$ ~ $110^{\circ}34'00''$ ,北纬  $34^{\circ}29'00''$ ~ $34^{\circ}35'00''$ 。依据地形地貌、土壤类型以及表生地球化学条件,研究区可分为基岩山地、黄土台塬、冲积平原3个地球化学景观区。土壤以黄土、黄绵土为主,植被以果树、旱地农作物(小麦、玉米等)为主。

研究区金矿主要以石英脉的形式产出,伴生黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、磁黄铁矿等。区内金矿开发历史悠久,最早可追溯至北宋(1104年),规模开发始于1975年,形成山区开采、山外选冶的矿业布局。历史上多使用“小汞碾”、“小氰化”、“小浮选”等作坊式的选矿工艺进行提金。随着资源的枯竭,2011年小秦岭金矿区的河南灵宝市和陕西潼关县成为国家资源枯竭型城市。

### 1.2 样品采集与测试

综合考虑区内土壤类型、地球化学景观分区、污染源分布等因素,采用网格法和约每  $4\text{ km}^2$  设计1个样点的密度,在研究区布设79个取样点,采集成熟期小麦穗样品,同时采用抖落法对应采集小麦根系附着土壤,作为根际土样品。小麦穗风干、去壳,取籽粒约200g,供实验分析测试(图1)。

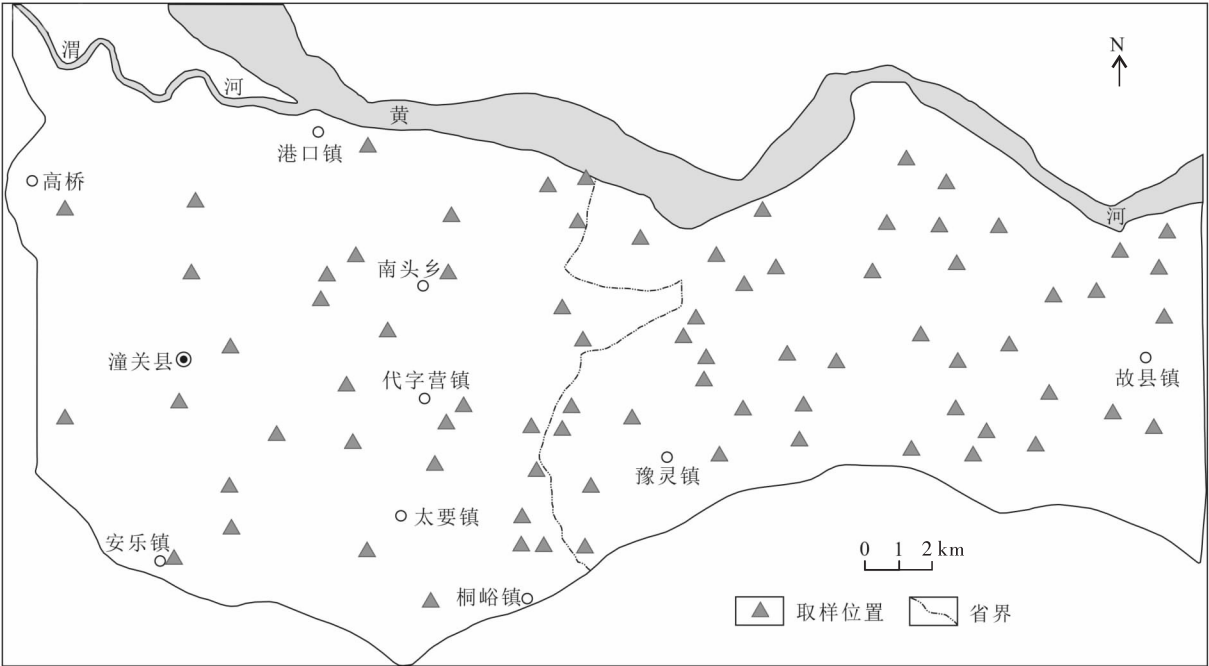


图 1 研究区样品分布图

Fig. 1 Sample distribution map

土壤样品自然风干后,在实验室采用高铝钵粉碎均匀,过 20 目筛,样品粒度达到  $d=0.097\text{ mm}$ ;小麦样用粉碎机粉碎成浆,称取 10 g 左右样品用  $\text{HNO}_3$  及  $\text{H}_2\text{O}_2$  消解。Hg、As 采用氢化物原子荧光法(型号 AFS-230E)分析,Cu、Pb、Zn、Cr 使用火焰原子吸收法(型号 ZEEMAN/5000)分析,Cd 用石墨炉原子吸收法进行分析测试。用 PHS-2 型酸度计测定土壤 pH 值。采用 Forstner 连续提取法,测定重金属的形态。

1.3 评价方法

采用单因子指数法和内梅罗综合指数法,以国家标准为依据,进行重金属的污染评价。按照环境地球化学背景相似,且相对不受工矿活动影响的原则,选择邻区(华阴市孟塬镇该地与研究区土壤环境地球化学背景相似,且相对不受工矿活动影响)采集土壤和小麦,以其重金属平均含量作为对照值(表 1),开展累积程度评价,厘定矿业活动对研究区土壤及农作物重金属水平的累积影响。

表 1 土壤和小麦籽粒重金属累积评价对照值表(mg/kg)

Tab. 1 Heavy metals in soil and wheat grain (mg/kg)

| 样号    | Hg     | Pb    | Cd    | Cr    | As    | Cu    | Zn    |
|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 土壤对照值 | 0.11   | 39.58 | 0.31  | 59.13 | 8.63  | 23    | 69.75 |
| 小麦对照值 | 0.0015 | 0.67  | 0.061 | 0.585 | 0.049 | 4.045 | 25.75 |

单因子污染(累积)指数法: $P=C_i/C_b$ 。  
污染(累积)倍数: $P_c=C_i/C_b-1$ 。  
式中: $P$  为某重金属元素的单因子污染(累积)指数, $P_c$  为某重金属元素的污染(累积)倍数, $C_i$  为某重金属元素实测含量, $C_b$  为某重金属元素标准限值(平均对照值)。  
分担率:分担率(%)=[单因子污染(累积)指

数/各单因子污染(累积)指数之和] $\times 100\%$ 。  
超标(累积)率:超标(累积)率(%)=(超标样本数/监测样本总数) $\times 100\%$ 。  
内梅罗综合指数法:

$$P_z = \sqrt{\frac{P_{\max}^2 + P_{\text{av}}^2}{2}}$$

式中: $P_z$  为某样品中 7 种重金属综合污染(累

积)指数, $P_{\max}$ 为某样品 7 种重金属单污染(累积)指数最大值, $P_{\text{av}}$ 为某样品 7 种重金属单污染(累积)指数平均值。按综合指数划定质量等级(表 2)(NY/T 395—2000)。

表 2 重金属综合污染(累积)指数分级标准表  
Tab. 2 Heavy metal comprehensive pollution (cumulative) index

| 等级划分 | $P_z$                | 污染(累积)等级 | 污染(累积)水平       |
|------|----------------------|----------|----------------|
| I    | $P_z \leq 0.7$       | 安全       | 清洁             |
| II   | $0.7 < P_z \leq 1.0$ | 警戒限      | 尚清洁            |
| III  | $1.0 < P_z \leq 2.0$ | 轻污染      | 土壤作物开始受到污染(累积) |
| IV   | $2.0 < P_z \leq 3.0$ | 中污染      | 土壤作物受中度污染(累积)  |
| V    | $P_z > 3.0$          | 重污染      | 土壤作物受严重污染(累积)  |

## 2 结果与探讨

### 2.1 土壤重金属含量与评价

#### 2.1.1 土壤重金属含量特征

经样品测试分析发现,研究区小麦根际土壤样品的 pH 值为 7.91~8.66,平均为 8.33,为碱性土壤,土壤重金属含量特征值见表 3。

研究区土壤重金属 Hg、Pb、Cd、Cu、Zn 含量普

遍较高,高出全国和关中土壤背景值,且尤以 Hg、Pb、Cd 最为突出,分别高出中国土壤背景值 28.72 倍、11.46 倍和 11.80 倍;Cu 高出 3.62 倍;Zn 高出 1.18 倍;Cr 和 As 低于全国和关中土壤背景值含量。邻区土壤对照值重金属 Hg、Pb、Cd 平均含量分别是中国土壤背景值的 1.58 倍、1.53 倍、3.10 倍;Cr 和 As 略低于中国土壤和关中壤土背景值含量,Cu 和 Zn 平均含量均介于中国土壤和关中壤土背景值之间。

表 3 小麦根际土重金属元素总量及特征值表  
Tab. 3 Total amount and characteristic parameters of heavy metal elements in wheat rhizosphere soil

| 特征参数         | Hg    | Pb    | Cd    | Cr    | As    | Cu      | Zn     |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|--------|
| 最小值          | 0.07  | 21.1  | 0.15  | 40.24 | 6.90  | 15.39   | 53.18  |
| 最大值          | 29.57 | 4 244 | 11.31 | 66.73 | 12.40 | 1 278.0 | 265.41 |
| 平均值          | 2.01  | 297.8 | 1.18  | 54.25 | 9.14  | 81.80   | 86.92  |
| 变异系数         | 2.03  | 2.04  | 1.59  | 0.07  | 0.11  | 1.99    | 0.46   |
| 关中壤土背景值 *    | 0.09  | 16.3  | 0.12  | 65.7  | 12.70 | 23.50   | 65.80  |
| 中国土壤背景值 * *  | 0.07  | 26.0  | 0.10  | 61.0  | 11.20 | 22.60   | 74.20  |
| 邻区土壤对照值      | 0.11  | 39.58 | 0.31  | 59.13 | 8.63  | 23.00   | 69.75  |
| GB15618—1995 | 1.0   | 350   | 0.60  | 250   | 25    | 100     | 300    |

注:标准离差和变异系数无量纲,其余单位为:mg/kg;( \* 引自王云等,1995; \* \* 引自中国环境监测总站,1990)。

用邻区土壤对照值来衡量研究区金矿活动叠加影响,发现研究区土壤 Hg、Pb、Cd、Cu、Zn 平均含量分别是邻区土壤对照值的 18.28 倍、7.52 倍、3.81 倍、3.56 倍和 1.25 倍;Cr 略低于邻区对照值,As 略高于邻区土壤对照值;表明研究区小麦根际土中出现了 Hg、Pb、Cd、Cu、Zn 的明显累积。根据土壤功能区和碱性土壤的特性,研究区土壤适用二级质量

标准限值,对比发现研究区小麦根际土中 Hg、Pb、Cd 和 Cu 平均含量分别高出标准值的 2.89 倍、1.20 倍 2.62 倍和 1.08 倍,是主要污染元素。

#### 2.1.2 土壤重金属污染评价

根据土壤环境质量二级标准,采用单因子污染指数法和内梅罗综合指数法评价研究区小麦根际土重金属的污染情况,评价结果见表 4。

表 4 小麦根际土重金属单因子超标特征表

Tab. 4 Parameters of over standard heavy metal in wheat rhizosphere soil

| 样品编号     | Hg    | Pb    | Cd    | Cr | As | Cu    | Zn |
|----------|-------|-------|-------|----|----|-------|----|
| 超标样数     | 31    | 13    | 38    | 0  | 0  | 13    | 0  |
| 样品超标率(%) | 38.75 | 16.73 | 47.50 | 0  | 0  | 16.73 | 0  |
| 超标倍数均值   | 4.48  | 3.50  | 3.46  | 0  | 0  | 3.13  | 0  |
| 超标倍数最大值  | 29.57 | 12.13 | 18.85 | 0  | 0  | 12.78 | 0  |
| 超标倍数最小值  | 1.01  | 1.1   | 1.05  |    |    | 1.02  |    |

表 4 显示,研究区农田土壤中 Hg、Cd、Pb、Cu 总量超过了国家环境质量限值标准,土壤存在着超标污染。其中 Cd 的超标率最大为 47.50%,其次是 Hg 为 38.75%,Pb、Cu 均为 16.73%。就超标程度而言,Hg (4.48)较 Pb(3.50)、Cd(3.46)、Cu(3.13)稍高一些。Cr、As、Zn 元素没有超标现象。Hg、Pb、Cd、Cu 是研究区土壤的特征污染物。在区域上,Hg、Pb、Cd、Cu 在研究区的中部地区双桥河流域存在着明显的复合

污染特点,Cu、Pb 污染分布形态更为相似。Hg、Cd 分布范围重合度高,这与地区河水污染、矿业污水灌溉、选冶场集中分布密切相关。

土壤重金属综合污染指数表明(表 5),35 件土壤样品受到重金属轻度以上复合污染占样品总数 44.3%,其中重度污染样本 13 件,平均综合污染指数为 8.27。研究区中部的双桥河流域是土壤重金属综合污染的严重地区。

表 5 小麦根际土重金属综合污染特征表

Tab. 5 Comprehensive pollution characteristic parameters of heavy metal elements in wheat rhizosphere soil

| 土壤质量等级 | 综合污染指数             | 土壤污染等级   | 样本数(件) | 样本百分率(%) | 平均指数 |
|--------|--------------------|----------|--------|----------|------|
| I      | $\leq 0.7$         | 清洁(安全)   | 33     | 41.77    | 0.48 |
| II     | $0.7 < P_z \leq 1$ | 尚清洁(警戒限) | 11     | 13.92    | 0.88 |
| III    | $1 < P_z \leq 2$   | 轻度污染     | 17     | 21.52    | 1.42 |
| IV     | $2 < P_z \leq 3$   | 中等污染     | 5      | 6.33     | 2.34 |
| V      | $P_z > 3$          | 重度污染     | 13     | 16.46    | 8.27 |

2.1.3 土壤重金属累积评价

以表 3 中列出的对照区土壤重金属元素的平均

值为依据,计算得到研究区土壤中重金属元素的单因子累积指数及综合累积指数(表 6)。

表 6 小麦根际土重金属单因子累积特征表

Tab. 6 Single item accumulation characteristic parameters of heavy metal elements in wheat rhizosphere soil

| 样品编号     | Hg     | Pb   | Cd    | Cr   | As   | Cu    | Zn   |
|----------|--------|------|-------|------|------|-------|------|
| 累积样数     | 78     | 76   | 66    | 7    | 57   | 68    | 45   |
| 样品累积率(%) | 97.5   | 95.0 | 82.5  | 8.75 | 71.3 | 85.0  | 56.3 |
| 累积倍数均值   | 18.97  | 8.67 | 4.50  | 1.04 | 1.11 | 4.03  | 1.51 |
| 累积倍数最大值  | 268.77 | 118  | 36.48 | 1.13 | 1.44 | 55.57 | 3.81 |
| 累积倍数最小值  | 0.6    | 0.59 | 0.48  | 0.68 | 0.80 | 0.67  | 0.76 |

表 6 表明,矿业活动导致研究区不同重金属在农田土壤均累积影响,其累积倍数从大到小分别为 Hg(18.97)>Pb(8.67)>Cd(4.50)>Cu(4.03)>

Zn(1.51)>As(1.11)>Cr(1.04),即 Hg、Pb、Cd、Cu 达到了极严重累积,Zn、As、Cd 为轻度累积。就类型的广泛性而言,Hg、Pb 的累积率高达 95%以

上,其次是 Cd、Cu 元素,Cr 的累积率最小仅为 8.75%。研究区 Hg、Pb 最大累积指数分别为 268.77 和 117.95。同一样品 7 种元素的单因子指数最大值中,Hg 元素占到样品总数 79 件中的 67 件,成为累积元素最主要元素。矿业活动导致 Hg、

Pb、Cd、Cu 在土壤中的累积影响最为严重,Cr、As、Zn 累积较轻。在区域上,Hg、Pb、Cd、Cu 的重度以上累积均分布于研究区的中部地区双桥河流域,其分布与矿业污染源分布一致(表 7)。

表 7 小麦根际土重金属综合累积特征表

| Tab. 7 Comprehensive accumulation characteristic parameters of heavy metal elements in wheat rhizosphere soil |                       |        |        |          |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------|--------|----------|-------|
| 土壤质量等级                                                                                                        | 综合累积指数                | 土壤累积等级 | 样本数(件) | 样本百分率(%) | 平均指数  |
| I                                                                                                             | ≤0.7                  | 无累积    | 0      | 0.00     | —     |
| II                                                                                                            | 0.7<P <sub>L</sub> ≤1 | 警戒限    | 4      | 5.06     | 0.93  |
| III                                                                                                           | 1<P <sub>L</sub> ≤2   | 轻度累积   | 11     | 13.92    | 1.42  |
| IV                                                                                                            | 2<P <sub>L</sub> ≤3   | 中度累积   | 8      | 10.13    | 2.62  |
| V                                                                                                             | P <sub>L</sub> >3     | 重度累积   | 56     | 70.89    | 18.57 |

研究区土壤样品中,7 种重金属的综合累积指数最小为 0.87,最大值为 194.08,区域累积程度差异显著。研究区土壤 95%的土壤样品受到了轻度以上累积,重度累积的样品数达到了 70.89%,说明金矿开发活动对土壤造成了严重的 Hg、Pb、Cd、Cu 的复合累积影响(表 7)。

2.2 小麦重金属含量与评价

2.2.1 小麦重金属含量特征

从表 8 可以看出,研究区小麦中 7 种重金属含量从数量级上可以分为 3 组,Hg、Cd、As 含量较低,基本处于 0.01~0.06 mg/kg;Pb、Cr 含量居中,含量范围为 0.4~0.6 mg/kg;Cu 和 Zn 的含量最高,

为 4 和 22 mg/kg。除 Hg 外,小麦各重金属的标准偏差均较小,各元素大部分数据落在平均值加(减)两倍标准差的范围内。

变异系数呈 Hg>Cd>Pb>As>Cr>Zn>Cu 的顺序,Hg 变异系数最大,与区内 Hg 背景值低、普遍的小汞碾选矿工艺产生的强干扰现象一致;Cu、Zn 变异系数较低则符合二者较高地球化学背景的特点,Pb 的高背景值和较大的变异系数说明矿业活动显著改变了区内 Pb 的赋存条件,在原生高背景上叠加了矿业干扰量。总体上,研究区小麦中的 Hg、Cd、Pb 受到了比较明显的人为影响。

表 8 小麦籽粒重金属含量特征值表(mg/kg)

| Tab. 8 Content characteristic parameters of heavy metal elements in wheat grain (mg/kg) |        |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 元素                                                                                      | Hg     | Pb    | Cd    | Cr    | As    | Cu    | Zn    |
| 最小值                                                                                     | 0.001  | 0.06  | 0.013 | 0.13  | 0.02  | 2.94  | 13.00 |
| 最大值                                                                                     | 0.115  | 1.69  | 0.31  | 1.06  | 0.16  | 7.88  | 30.00 |
| 平均值                                                                                     | 0.0123 | 0.601 | 0.065 | 0.435 | 0.051 | 4.197 | 22.10 |
| 标准偏差                                                                                    | 0.0192 | 0.373 | 0.044 | 0.204 | 0.028 | 0.742 | 4.27  |
| 变异系数(%)                                                                                 | 155.68 | 61.94 | 66.68 | 46.98 | 54.48 | 17.67 | 19.31 |
| 中位数                                                                                     | 0.007  | 0.5   | 0.055 | 0.38  | 0.04  | 4.19  | 22    |
| 国家标准                                                                                    | 0.02   | 0.20  | 0.10  | 1.00  | 0.50  | 10.00 | 50.00 |
| 对照值                                                                                     | 0.0015 | 0.67  | 0.061 | 0.585 | 0.049 | 4.05  | 25.75 |

2.2.2 小麦重金属污染评价

表 9 表明,Pb 是小麦的主要污染因子,最大超

标倍数 7.45,平均超标 2.01 倍,超标率 91.3%,分担率 52.98%,这与区内土壤 Pb 的高浓度一致;超

标率反映出 Hg、Cd 部分超标,平均超标倍数-0.38 和-0.35,表明 Hg、Cd 不是小麦的污染元素,可能与 Hg 被作物根系吸收后在农作物体内运转有限及碱性环境影响 Cd 的迁移能力有关(侯明等,2008;张江华等,2014;钟晓兰等,2008)。个别样品 Cr 超标;所有样品的 As、Cu、Zn 含量均符合食品安全相

关限值,说明 Cr、As 在土壤和小麦中均非特征污染元素;虽然土壤中 Cu、Zn 浓度普遍较高,但小麦籽粒中 Cu、Zn 含量符合安全限值,可能与小麦从土壤中摄取 Cu、Zn 大部分积累在根部,向地上部分输送不多的特性有关(陈有鑑等,2000;钟晓兰等,2008;CHEN HONGYAN,et al. 2014)。

表 9 小麦籽粒重金属单因子超标特征值表  
Tab.9 Characteristic parameters of over standard single item heavy metal elements in wheat grain

| 元素     | Hg    | Pb    | Cd    | Cr    | As    | Cu     | Zn    |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 最小值    | -0.95 | -0.7  | -0.87 | -0.87 | -0.96 | -0.706 | -0.74 |
| 最大值    | 4.75  | 7.45  | 2.1   | 0.06  | -0.68 | -0.212 | -0.4  |
| 平均值    | -0.38 | 2.01  | -0.35 | -0.57 | -0.89 | -0.58  | -0.56 |
| 超标率(%) | 10.14 | 91.3  | 8.70  | 1.45  | 0     | 0      | 0     |
| 分担率(%) | 10.88 | 52.98 | 11.52 | 7.65  | 1.79  | 7.39   | 7.79  |

2.2.3 小麦重金属累积评价

从表 10 可以看出,Hg 是小麦中主要累积重金属元素,累积率 94.2%,最大累积倍数 75.67,平均累积 7.23 倍,贡献率 59.32%,说明小汞碾、混汞法提金等矿业活动显著改变了研究区 Hg 的地球化学分布,小麦 Hg 累积效应明显;其次 Cu 在小麦中普遍累积,累积率 60.87%,反映矿业开发改变了 Cu

的赋存环境,增强 Cu 的迁移能力;近半数样本出现 Cd 累积,表明矿业活动对 Cd 含量水平的干扰与其他人类活动(农药、化肥等)影响相当。累积率呈现 Hg>Cu>Cd>Pb>As>Zn>Cr 的顺序,从平均累积倍数看,除 Hg 显著累积外,Cd、As、Cu 略有累积,Pb、Cr、Zn 尚未累积,6 种元素累积贡献率基本相当,为 5%~8%。

表 10 小麦籽粒重金属单因子累积特征表  
Tab.10 Single item accumulation characteristic parameters of heavy metal elements in wheat grain

| 元素         | Hg     | Pb    | Cd    | Cr    | As    | Cu    | Zn    |
|------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 最小值        | -0.33  | -0.91 | -0.79 | -0.78 | -0.59 | -0.27 | -0.50 |
| 最大值        | 75.67  | 1.52  | 4.08  | 0.81  | 2.27  | 0.95  | 0.17  |
| 平均值        | 7.23   | -0.10 | 0.07  | -0.26 | 0.04  | 0.04  | -0.14 |
| 累积率(%)     | 94.2   | 36.23 | 44.93 | 18.84 | 27.54 | 60.87 | 26.09 |
| 贡献率(%)     | 59.32  | 6.47  | 7.73  | 5.35  | 7.47  | 7.48  | 6.19  |
| 对照值(mg/kg) | 0.0015 | 0.67  | 0.061 | 0.585 | 0.049 | 4.05  | 25.75 |

3 讨论

土壤是影响农产品中重金属含量的主要因素之一。因为重金属不能通过生物降解而被消除,所以,重金属容易通过食物链的生物放大作用在生物体内积累,且毒性随形态而异。事实已经表明,重金属在环境中的迁移、转化规律并不完全取决于污染物的

总浓度,而是取决于化学形态本性(陈红燕等,2016);不同化学形态对生物的可利用性不同,不稳定态的金属化合物由于活性较高,则容易参与生物体循环,因而可被生物体有效利用(窦磊等,2007;王晓钰,2012)。

3.1 小麦与土壤重金属评价结果比较

土壤污染评价结果表明,研究区农田土壤的主要重金属污染因子为 Hg、Pb、Cd,其次为 Cu,而

Cr、As 无明显超标现象。与王爽等(2014)发现 Hg、Cd、Pb 是潼关地区小麦中的主要污染物的研究结果一致。

但农作物污染评价结果表明,小麦主要超标元素为 Pb,可见土壤污染评价与农作物污染评价结果并不完全一致,存在差异,表现为土壤中 Hg 是最主要的污染元素,但个别小麦样品超标,但从整体上看,仍不是污染元素;王定勇等(1998)研究发现,气态 Hg 作用于植物时,其地上器官含 Hg 量高于根部;土壤 Hg 作用于植物时则根部含 Hg 量高于地上器官。植物 Hg 可能来源于对大气 Hg 的吸附,也可来源于土壤 Hg 向上的输送。这说明小麦的 Hg 可能主要来源于土壤中,而土壤中的其他重金属元素可能不是小麦中的这些重金属的主要或唯一

来源,植物还可能从大气等途径吸收重金属。土壤中 Cu 超标现象普遍,但在农作物中均未超标;土壤中 Cr 的背景值较低,甚至低于国家、地方、黄土等土壤背景值,但在部分小麦中出现了超标现象。

对土壤重金属累积评价发现,主要累积元素是 Hg、Pb、Cd、Cu,平均累积在 3~18 倍,而 Zn、Cr、As 轻微累积,累积倍数最高仅 0.5;农作物重金属累积评价结果表明,小麦的主要累积为 Hg、Cd、Cu,其次 Pb 累积,部分样品 Cr、As、Zn 也出现累积,与土壤评价结果出入较大。

### 3.2 小麦与土壤重金属总量、有效态含量关系

依据  $\alpha=0.05$  和  $\alpha=0.01$  两种相关性检验水平,分析区内小麦重金属含量、土壤重金属总量以及有效态之间关系见表 11。

表 11 小麦籽粒重金属含量与土壤重金属总量、形态的相关性分析表  
Tab. 11 Correlation analysis of heavy metals in wheat grain and total with morphological of heavy metals in soil

|       | 总量      | 水溶态      | 离子交换态    | 碳酸盐态     | 腐殖酸态     | 铁锰氧化态    | 强有机态     | 残渣态      |
|-------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 小麦 Hg | 0.229 6 | 0.223 9  | 0.154 7  | 0.180 5  | 0.188 7  | 0.302 5  | 0.073 1  | 0.231 0  |
| 小麦 Pb | 0.098 2 | 0.108 9  | 0.056 6  | 0.093 2  | 0.102 8  | 0.106 5  | 0.108 1  | 0.101 8  |
| 小麦 Cd | 0.071 7 | 0.027 3  | 0.059 0  | 0.087 4  | 0.088 4  | 0.067 4  | 0.018 9  | 0.098 5  |
| 小麦 Cr | 0.112 3 | -0.087 0 | -0.140 9 | -0.271 0 | -0.085 7 | -0.055 5 | 0.141 9  | 0.108 2  |
| 小麦 As | 0.192 5 | 0.526 9  | 0.208 1  | 0.436 7  | 0.249 2  | 0.127 0  | -0.024 4 | -0.016 3 |
| 小麦 Cu | 0.298 1 | 0.329 5  | 0.325 8  | 0.362 9  | 0.346 9  | 0.336 0  | 0.306 3  | 0.255 3  |
| 小麦 Zn | 0.248 6 | 0.292 1  | 0.238 2  | 0.319 4  | 0.224 3  | 0.226 7  | 0.308 3  | 0.225 6  |

注:样本数: $n=79$ , $\alpha=0.01$ , $r_{0.01/2,77}=0.288$ , $\alpha=0.05$ , $r_{0.05/2,77}=0.221$ 。

土壤总量 Cu 与小麦 Cu 呈极显著线性相关性,土壤总量 Hg、Zn 与小麦中 Hg、Zn 含量显著正相关;水溶态 As、Cu、Zn 与小麦中的对应元素含量呈极显著正相关,水溶态 Hg 与小麦 Hg 具有显著相关性;离子交换态 Cu 与小麦 Cu 极显著线性相关,离子交换态 Zn 与小麦 Zn 显著相关;重金属的碳酸盐态在各元素中表现不同的相关性,碳酸盐态 As、Cu、Zn 与小麦对应重金属含量极显著正相关,而碳酸盐态的 Cr 与小麦 Cr 显著负相关;腐殖酸态 Cu 与小麦 Cu 极显著正相关,腐殖酸态 As、Zn 与小麦具有显著线性相关性;铁锰氧化态 Hg、Cu 与小麦对应元素极显著正相关,铁锰氧化态 Zn 与小麦 Zn 显著相关;强有机态的 Cu、Zn 与小麦 Cu、Zn 均极显著正相关;残渣态的 Hg、Cu、Zn 与小麦中对应重金属显著正相关。

总之,土壤中的 Cu、Zn 的各种形态及其总量与小麦中的对应重金属含量均具有显著或极显著相关性,尤其是 Cu,除其残渣态外,其他形态均与小麦 Cu 极显著相关。土壤 Hg、As 的部分形态或者总量与小麦中 2 元素含量具有显著、极显著相关性。对 Cr 而言,仅碳酸盐态与小麦 Cr 具有显著相关性,但是呈负相关,而小麦 Cr 含量与其他形态均不相关。土壤中 Pb、Cd 的各种形态及其总量与小麦中的这 2 种元素含量均不具显著或极显著相关性。

### 3.3 差异性分析

对比小秦岭矿区重金属在小麦、土壤的污染和累积评价结果的特征发现,存在明显差异,分析认为产生差异的原因有:①土壤环境质量标准与粮食、蔬菜等食品安全质量标准的同步性、协调性和可比性存在差别。②重金属环境质量标准是以全量为基础

制定的,而作物对于重金属的吸收不仅与土壤中重金属的绝对水平有关,而且与土壤基本理化性质(pH、有机质、CEC等)、重金属赋存形态和生物活性密切相关(张江华等,2014;钟晓兰等,2008;王晓钰,2012;MIN Xiaobo, et al. 2013;张江华等,2019)。③土壤并非植物重金属的唯一来源,植物地上部分可以吸收大气Hg、Pb等重金属,因此植物累积重金属量还受大气等环境污染状况的影响(LIU Xiaoting, et al;谭吉华等,2013;王永晓等,2017;ZHANG Jianghua, et al. 2019)。

## 4 结论

(1)研究区土壤Hg、Pb、Cd、Cu含量高于邻区对照值、国家标准、关中塬土和国家土壤背景值,表明矿业活动造成Hg、Pb、Cd、Cu在土壤中的明显累积和污染;而Cr、As和Zn累积不明显,也不是研究区的特征污染元素。

(2)研究区小麦Hg、Pb、Cd受到了比较明显的人为影响,小麦中Hg、Cu、Cd出现了累积现象,但仅有Pb达到了污染水平。

(3)土壤Cu、Zn的各种形态及其总量与小麦中含量具有显著或极显著相关性,土壤Hg、As的部分形态、总量与小麦中的含量具有显著、极显著相关性。碳酸盐态Cr与小麦Cr具有显著负相关性。

(4)土壤与小麦重金属评价结果之间的差异,说明不能只凭土壤标准评判农田土壤重金属污染的危害,需要结合作物效应进行关联分析和进一步的风险评估,并应综合考虑区域土壤、植物、大气、灌水等因素的影响。

## 参考文献(References):

张江华,王葵颖,徐友宁,等.小秦岭太峪水系沉积物重金属污染生态危害评价[J].地质通报,2018,37(12):2224-2232.

ZHANG Jianghua, WANG Kuiying, XU Youning, et al. Ecological Hazard Assessment of Heavy Metal Pollution in Sediments of Taiyu Water System in Xiaoqinling[J]. Geological Bulletin of China, 2018, 37(12):2224-2232

张江华,王葵颖,赵阿宁,等.小秦岭金矿区水系沉积物重金属特征研究[J].中国地质,2013,40(2):636-642.

ZHANG Jianghua, WANG Kuiying, ZHAO Aning, et al. Heavy Metal Characteristics of Stream Sediments in the Xiaoqinling Gold Ore District[J]. Geology in China, 2013, 40(2):636-642.

徐友宁,张江华,赵阿宁,等.小秦岭某金矿区水土环境重金属污染及其效应[J].水文地质工程地质,2009,4:131-138.

XU Youning, ZHANG Jianghua, ZHAO Aning, et al. Water and Soil Contamination and Environmental Effect in a Certain Gold Area in Xiaoqinling[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2009, 4:131-138.

徐友宁,张江华,柯海玲,等.矿业活动区农田土壤重金属累积风险的评判方法——以小秦岭金矿区为例[J].地质通报,2014,33(8):1097-1105.

XU Youning, ZHANG Jianghua, KE Hailing, et al. An Assessment Method for Heavy Metal Cumulative Risk on Farmland Soil in the Mining Area: A Case Study of the Xiaoqinling Gold Mining Area[J]. Geological Bulletin of China, 2014, 33(8):1097-1105.

胡鹏杰,李柱,钟道旭,等.我国土壤重金属污染植物吸取修复研究进展[J].植物生理学报,2014,50(5):577-584.

HU PengJie, LI Zhu, ZHONG Daoxu, et al. Research Progress on the Phytoextraction of Heavy Metal Contaminated Soil[J]. Plant Physiology Communications, 2014, 50(5):577-584.

侯明,张利香,那佳.小麦根际土壤汞的分布和形态变化[J].生态环境,2008,17(5):1843-1846.

HOU Ming, ZHANG Lixiang, NA Jia, et al. Mercury Speciation and Transformation in Wheat Rhizosphere Soil[J]. Ecology and Environment. 2008, 17(5):1843-1846.

陈有鑑,陶澎,邓宝山,等.小麦根际环境中铜和铅形态的变化[J].环境科学学报,2000,20(3):355-369.

CHEN Youjian, TAO Peng, DENG Baoshan, et al. Variation of Copper and Lead Fractions in Rhizosphere Soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2000, 20(3):355-369.

农田土壤环境质量监测技术规范(NY/T 395-2000).

张江华,王葵颖,李皓,等.陕西潼关金矿区土壤Pb和Cd生物有效性的影响因素及其意义[J].地质通报,2014,33(8):1188-1195.

- ZHANG Jianghua, WANG Kuiying, LI Hao, et al. Factors Affecting Bioavailability of Heavy Metal Elements Pb and Cd in Soil of the Tongguan Gold Ore District and Their Significance[J]. Geological Bulletin of China, 2014, 33(8):1188-1195.
- 钟晓兰,周生路,李江涛,等. 土壤有效态 Cd、Cu、Pb 的分布特征及影响因素研究[J]. 地理科学, 2010, 30(2): 254-260.
- ZHONG Xiaolan, ZHOU Shenglu, LI Jiangtao, et al. Soil Available Cd, Cu, Pb Distribution Characteristic and Its Influencing Factors[J]. Scientia Geographica Sinica, 2010, 30(2):254-260.
- 陈红燕,袁旭音,李天元,等. 不同污染源对水稻土及水稻籽粒的重金属污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2016(04):684-690.
- CHEN Hongyan, YUAN Xuyin, LI Tianyuan, et al. Heavy Metal Pollution in Paddy Soil and Rice Grains from Different Pollution Sources[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016(04):684-690.
- 窦磊,周永章,高全洲,等. 土壤环境中重金属生物有效性评价方法及其环境学意义[J]. 土壤通报, 2007, 38(3): 576-583.
- DOU Lei, ZHOU Yongzhang, GAO Quanzhou, et al. Methods and Environmental Implications of Measuring Bioavailability of Heavy Metals in Soil Environment[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2007, 38(3):576-583.
- 王晓钰. 基于重金属多形态-生物毒性权重体系的生态危害指数模型[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2012, 40(4):183-186.
- WANG Xiaoyu. Improved Potential Ecological Risk Index Model for Heavy Metal Pollution in Soil Based on the System of Multi-speciational Heavy Metal's Biology-toxicity Weighting[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science), 2012, 40(4):183-186.
- 张江华,徐友宁,吴耀国. 小秦岭金矿区小麦和玉米重金属的健康风险评价[J],地质学报, 2019, 93(2):501-508.
- ZHANG Jianghua, XU Youning, WU Yaoguo, et al. Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wheat and Maize in the Xiaoqinling Gold Mining Area[J]. Acta geologica Sinica, 2019, 93(2):501-508.
- 谭吉华,段青春. 中国大气颗粒物重金属污染、来源及控制建议[J]. 中国科学院大学学报, 2013, 30(2): 145-155.
- TAN Jihua, DUAN Jingchun. Heavy Metals in Aerosol in China: Pollution, Sources, and Control Strategies[J]. Journal of Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2013, 30(2): 145-155.
- 王永晓,曹红英,邓雅佳,等. 大气颗粒物及降尘中重金属的分布特征与人体健康风险评价[J]. 环境科学, 2017, 38(9):3575-3584.
- WANG Yongxiao, CAO Hongying, DENG Yajia, et al. Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particulate Matter and Dust[J]. Environmental Science, 2017, 38(9):3575-3584.
- 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990.
- The National Environment Monitoring Station. The Atlas of China Soil Background Values[M]. Beijing: Sciences Press, 1990.
- 王云,魏复盛,杨国治. 土壤环境元素化学[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1995.
- WANG Yun, WEI Fusheng, YANG Guozhi. Elements Chemistry of Soil Environments[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1995.
- 王爽,李荣华,张增强,等. 陕西潼关农田土壤及农作物重金属污染及潜在风险[J]. 中国环境科学, 2014, 34(9): 2313-2320.
- WANG Shuang, LI Ronghua, ZHANG Zengqiang, et al. Assessment of the Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Hazardous in Agricultural Soils and Crops of Tongguan, Shaanxi Province[J]. China Environmental Science, 2014, 34(9):2313-2320.
- 王定勇,牟树森,青长乐. 大气汞对土壤-植物系统汞累积的影响研究[J]. 环境科学学报, 1998, 18(2):194-198.
- WANG Dingyong, MOU Shusen, QING Changle. The Effect of Atmospheric Mercury on The Accumulation of Mercury in Soil Plant System[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1998, 18(2):194-198.
- AOSTA J A, FAZ A, MARTINEZ M, et al. Multivariate Statistical and GIS Based Approach to Evaluate Heavy Metals Behaviour in Minesites for Future Reclamation[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2011, 109: 8-17.
- WAHSHA M, BINI C, ARGESI E, et al. Heavy Metals Accumulation in Willows Growing on Spolic Technosols

- from the Abandoned Imperina Valley Mine in Italy[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 123:19- 24.
- YANG Yang, LI Hongliang, PENG Liang, et al. Assessment of Pb and Cd in Seed Oils and Meals and Methodology of Their Extraction[J]. Food chemistry, 2015, 197( Pt A):482- 488.
- INTAWONGSE M, DEAN J R. Uptake of Heavy Metals by Vegetable Plants Grown on Contaminated Soil and Their Bioavailability in the Human Gastrointestinal tract[J]. Food Additives & Contaminants, 2006, 23(1):36-48.
- RAI S, GUPTA S, MITTAL P C. Dietary Intakes and Health Risk of Toxic and Essential Heavy Metals Through the Food Chain in Agricultural, Industrial, and Coal mining Areas of Northern India[J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2015, 21(4):913-933.
- CAUSSY D, GOCHFELD M, GURZAU E, et al. Lessons from Case Studies of Metals: Investigating Exposure, Bioavailability, and Risk [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003, 56(1): 45-51.
- WANG Qingren, DONG Y, CUI Yanshan, et al. Instances of Soil and Crop Heavy Metal Contamination in China [J]. Soil and Sediment Contamination, 2011, 10(5): 497-510.
- WU Yaoguo, XU Youning, ZHANG Jianghua, et al. Evaluation of Ecological Risk and Primary Empirical Research on Heavy Metals in Polluted Soil over Xiaoqinling Gold Mining Region, Shaanxi, China[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 688-694.
- NOURI M, HADDIOUI A. Human and Animal Health Risk Assessment of Metal Contamination in Soil and Plants from Ait Ammar Abandoned Iron Mine, Morocco [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, 188(1):1-12.
- GUPTA S K, CHABUKDHARA M, KUMAR P, et al. Evaluation of Ecological Risk of Metal Contamination in River Gomti, India: Abiomonitring Approach[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 110: 49- 55.
- CHEN Hongyan, YUAN Xuyin, LI Tianyuan, et al. Characteristics of Heavy Metal transfer and Their Influencing Factors in Different Soil-crop Systems of the Industrialization Region, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 126:193-201.
- MIN Xiaobo, XIE Xiande, CHAI Liyuan, et al. Environmental Availability and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Zinc Leaching Residue[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 208-218.
- LIU Xiaoting, ZHAI Yunbo, ZHU Yun, et al. Mass Concentration and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Size-segregated Airborne Particulate Matter in Changsha[J]. Science of the Total Environment, 2015, 517: 215-221.
- ZHANG Jianghua, XU Youning, WU Yaoguo, et al. Dynamic Characteristics of Heavy Metal Accumulation in the Farmland Soil over Xiaoqinling Gold-mining Region, Shaanxi, China [J]. Environmental Earth Sciences, 2019, 78(1):24-34.