

南京沿江典型蔬菜生产系统土壤重金属 异常的源解析*

董騷睿^{1,2} 胡文友^{2†} 黄标² 刘刚¹

(1 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044)

(2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要 以南京沿江典型蔬菜生产系统为研究对象, 通过测定并分析表层土壤、剖面土壤、肥料及大气降尘中重金属含量, 揭示了土壤重金属异常的空间变异特征以及土壤重金属的来源。结果表明, (1) 研究区表层土壤镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、铅(Pb)、铜(Cu)、锌(Zn)和铬(Cr)平均含量均高于南京市土壤背景值, 部分样点土壤 Cd 含量超过了国家土壤环境质量的二级标准, 在土壤中呈现较高的累积; (2) 除 Cr 以外, 其他表层土壤重金属均呈现东南偏高西北偏低的空间分布特征, 与土壤有机质的空间分布规律一致; (3) 土壤重金属累积和分布状况与研究区的地形、周边工农业布局以及风向有关; (4) 除土壤重金属累积的自然背景原因以外, 农业施肥和大气沉降对土壤重金属的累积具有非常重要的贡献。

关键词 蔬菜基地; 重金属; 累积特征; 空间变异; 来源分析

中图分类号 X53 **文献标识码** A

蔬菜中含有大量的维生素和矿物质, 是人类每天日常饮食中必不可少的食物。随着工业化的不断发展, 部分工厂排放出高含量重金属的工业废水和粉尘, 通过各种途径进入土壤中, 随着时间的增加, 重金属在土壤中产生累积, 最终导致其质量不断下降。土壤重金属污染具有不可逆性, 高毒性, 持久性和生物蓄积性等危害。一旦农业用地土壤被污染, 会导致蔬菜中重金属的蓄积, 并最终转移到人体中, 严重危害人体健康^[1]。现阶段部分蔬菜基地土壤中重金属已产生了明显的累积特征, 部分金属平均含量已超过相关国家标准, 蔬菜中的重金属也出现明显累积甚至超标现象, 且含量可达土壤中的 3 倍~6 倍^[2-4]。蔬菜生产过程中肥料等农用投入品的大量施用导致土壤 pH 等性质的变化, 对蔬菜尤其是叶菜类重金属的吸收产生了较大的影响^[5-6]。

土壤中重金属的来源主要分为自然来源和人为来源。重金属自然源主要由母岩决定^[7], 不同的土壤组成造成了该区域的背景值有所差异。人为

污染主要来源于周边工厂、交通运输、降尘、肥料、农药和灌溉水等^[8-13]。之前的报道已经发现, 长江中下游地区, 包括南京沿江地区, 土壤中镉等重金属含量异常富集, 形成了沿流域的土壤镉等重金属异常区^[14-15]。由于长江流域尤其是中下游沿岸土壤农业利用强度较大, 局部地段由于土壤酸化严重, 主要农作物与蔬菜中存在重金属超标现象^[16-18], 严重制约着经济和生态的可持续发展。目前对这些重金属异常的来源还不是很清楚。因此, 本文选取南京沿江地区的八卦洲蔬菜生产基地, 系统分析了土壤重金属的累积状况和空间分布特征, 并进一步探究了其来源。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于南京沿江的八卦洲地区(北纬 30°10', 东经 118°49'), 八卦洲是长江第三大岛屿, 位于长江下游南京河段下关束窄段与西坝节点之间, 属

* 国家自然科学基金项目(41101491)和环保公益性行业科研专项项目(201409044)资助

† 通讯作者, 胡文友, Tel: 025-86881280, E-mail: wyhu@issas.ac.cn

作者简介: 董騷睿(1990-), 女, 江苏南京人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境地球化学与风险评价方面的研究。E-mail: dlr22@163.com

收稿日期: 2013-12-31; 收到修改稿日期: 2014-05-19

亚热带季风气候区,具有温暖湿润、雨量集中的特点,6—9月为多雨期,年平均降雨量为1 000~1 100 mm,春季以东南和东风为主,冬季以东北风为主,年盛行风向为东南风和东北风(图1)。研究区南与南京市主城区、北与南京六合区,东南与南京沿江经济技术开发区,西与南京大厂化工园区相邻。八卦洲现有面积55.6 km²,人口近3.3万人,以农业经济为主导,是南京市重要的蔬菜基地,拥有野生蔬菜种植面积达2 200 hm²,为全国最大的野生蔬菜生产基地,主要种植芦蒿,以其他蔬菜为辅。八卦洲为长江冲淤积作用形成的江中沙洲型平原,洲内地势低平,总体上呈现西北略高、东南略低的格局,土壤类型主要有水稻土和灰潮土。水稻土由于长期种植水稻而形成的一种具有氧化还原交替特点的耕作土壤,其成土母质主要为上更新统黄土、河流沉积物和少量玄武岩风化物。八卦洲西部主要以灰潮土为主,是在泛滥沉积物上经旱耕熟化而成的一种土壤,成土母质主要为河流现代冲积物^[19]。

1.2 样品采集与制备

本实验主要在八卦洲进行布点,布点时依据土地利用情况和采样点的分布均匀,总共布设63个采

样点,同时用GPS进行定位。研究区位置及采样点分布见图1。每个样点分别采集0~20 cm的表层土壤,其中每个采样点随机采集5个土壤,并按四分法将其均匀混合,制成2 kg左右土壤样品装入自封袋中。其中在7个采样点P1~P7,采集0~20、20~40、40~60、60~80、80~100 cm不同土层的土壤。将土样自然晾干,用筛去除碎片、砾石和植物的根等其他废料,然后用研钵磨碎,分别过10目和100目的筛,并将其干燥保存。有机肥料和化肥主要来自于研究区的农户家中和农资店里,有机肥采集时,均在5处采集新鲜样品,然后均匀混合后装入自封袋中。

在八卦洲岛内及其周边工业区布设7个大气干湿沉降采样点(图1, A1~A7),每月采集1次。采样器为内径15 cm、高度30 cm的聚乙烯开口圆桶塑料桶,在桶内衬干净一次性塑料袋,同时放入若干玻璃球。将采样器固定在高为1.6 m支架上,放置于当地居民家中平台上,使采样器距离地面10 m左右。将采集好的降水样品,去除杂物后,倒入经王水浸泡12 h的1 000 ml烧杯中,加热蒸发至50 ml以下,转入坩锅中蒸发至干,再放入烘箱中烘干5 h,放入干燥器皿中冷却至常温,称重并干燥保存。

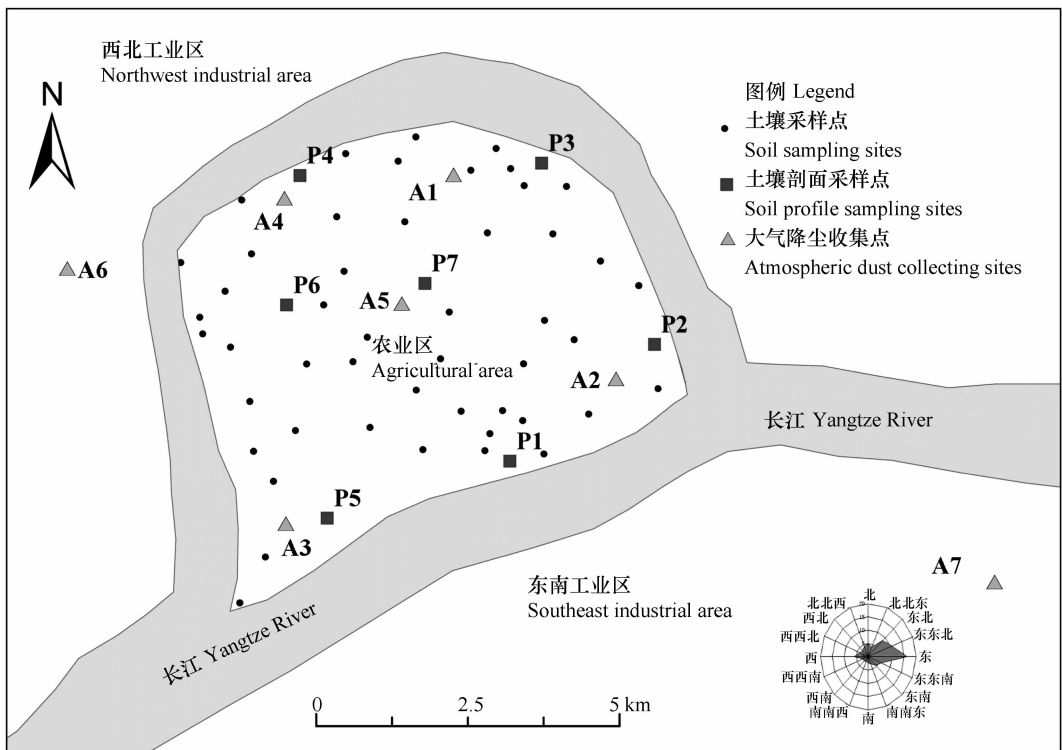


图1 研究区位置及采样点分布图

Fig. 1 Location of the study area and distribution of the sampling sites

1.3 分析方法

土壤 pH 采用玻璃电极法测定,有机质采用重铬酸钾氧化—外加加热法测定。土壤、沉降和化肥样品经硝酸-高氯酸-氢氟酸消解,有机肥样品经硝酸-双氧水微波消解,利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的含量。土壤和化肥样品经王水消解,有机肥样品经硝酸-高氯酸消解,利用原子荧光光谱法测定 As 和 Hg 的含量。

1.4 评价方法

根据研究区土壤特点,本文以南京土壤背景值和国家土壤环境质量标准为评价标准^[19-20],见表 1。

大气降尘采用各元素降尘通量的方法进行分析,计算公式如下:

$$M = \frac{W_1 - W_0}{S \times n} \times 30 \times 10^4$$

式中, M 为重金属每月降尘通量($\text{g hm}^{-2} 30\text{d}^{-1}$); W_1 为水溶液蒸发至干并在 105 ± 5 °C 烘箱中烘干至恒重后降尘和坩埚总质量(g); W_0 为 105 ± 5 °C 烘箱中坩埚烘干至恒重的质量(g); S 为降尘收集器器皿口表面积(cm^2), n 为降尘采集天数(d)。

1.5 数据处理

重金属剖面分布图和不同质地土壤重金属的累积特征图采用 Origin8.5 进行拟合作图,土壤重金属相关性和主成分分析采用 SPSS16.0 软件,研究区位置和采样点分布图采用 ArcGIS9.3 作图,土壤重

金属空间分布图在 ArcGIS9.3 的地统计模块中采用克里格插值法进行作图,其他数据处理与统计分析在 Excel2010 中完成。

2 结 果

2.1 土壤重金属的累积与迁移特征

研究区表层土壤重金属含量分析结果见表 1。从表中可知,该研究区表层土壤 pH 平均值为 6.84,最低为 3.90,表明整体偏弱酸性,个别样点呈酸性,可能与该区域长期使用化肥或者尿素有关。有机质(OM)含量平均值为 22.9 g kg^{-1} ,相对较高。重金属元素 Cd、As、Hg、Pb、Cu、Zn 和 Cr 平均含量分别为 0.33、11.2、0.09、36.2、45.4、120 和 98.7 g kg^{-1} ,均高于南京市土壤背景值,分别为背景值的 1.63 倍、1.21 倍、1.10 倍、1.16 倍、1.43 倍、1.48 倍和 1.28 倍,表明该区域重金属有不同程度的积累。参照国家土壤环境质量的二级标准(GB15618-1995)^[20],土壤 Cd 的平均含量已经超过土壤环境质量标准,超标率达 49%,说明该地区 Cd 含量普遍偏高。土壤 Cd、As、Cu、Zn 和 Cr 的变异系数较小,属于弱变异,土壤 Hg 和 Pb 的变异系数分别为 0.48 和 0.50,表现为中等变异。从峰度和偏度可以看出,Cd、As、Cu、Zn 和 Cr 基本符合正态分布规律。

表 1 典型蔬菜基地表层土壤中重金属含量的描述性统计($n=63$)

Table 1 Descriptive statistics of heavy metal concentrations in the topsoil of the typical vegetable base ($n=63$)

| 项目 Items | pH | 有机质 OM (g kg^{-1}) | Cd (mg kg^{-1}) | As (mg kg^{-1}) | Hg (mg kg^{-1}) | Pb (mg kg^{-1}) | Cu (mg kg^{-1}) | Zn (mg kg^{-1}) | Cr (mg kg^{-1}) |
|--------------------------------------|----------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 平均值 Mean | 6.84 | 22.9 | 0.33 | 11.2 | 0.09 | 36.2 | 45.4 | 120 | 98.7 |
| 最大值 Max | 7.83 | 41.7 | 0.58 | 20.6 | 0.31 | 150 | 58.1 | 181 | 120 |
| 最小值 Min | 3.9 | 10.2 | 0.19 | 6.91 | 0.04 | 21.1 | 22.4 | 75.6 | 56.5 |
| 标准差 SD | 7.29 | 22.7 | 0.07 | 2.28 | 0.04 | 17.2 | 6.51 | 20.1 | 13.5 |
| 变异系数 CV | 1.03 | 6.87 | 0.23 | 0.21 | 0.48 | 0.5 | 0.14 | 0.17 | 0.13 |
| 峰度 Kurtosis | 0.15 | 0.3 | 3.83 | 5.44 | 19.3 | 31.4 | 2.27 | 1.78 | 0.45 |
| 偏度 Skewness | 0.68 | 0.03 | 1.56 | 1.67 | 3.93 | 5.05 | -1.25 | 0.74 | -0.66 |
| 背景值 Background | — | — | 0.2 | 9.24 | 0.08 | 31.3 | 31.7 | 80.7 | 77 |
| 土壤环境质量标准 | pH < 6.5 | — | 0.3 | 40 | 0.3 | 250 | 50 | 200 | 150 |
| Soil environmental quality standards | 6.5 < pH < 7.5 | — | 0.3 | 30 | 0.5 | 300 | 100 | 250 | 200 |
| | pH > 7.5 | — | 0.6 | 25 | 1 | 350 | 100 | 300 | 250 |

注:—表示无此标准 Note:—Not available

根据美国制标准对土壤质地进行划分,从图2可以看出,不同的土壤质地,其重金属含量有所差别,粉砂质黏土中重金属含量偏高,粉砂壤土含量相对偏低。土壤的不同颗粒组成,对重金属的吸附

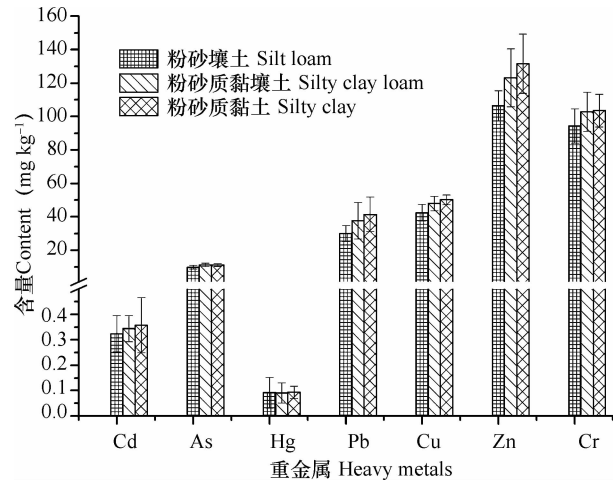


图2 不同质地土壤重金属的累积特征

Fig. 2 Heavy metal accumulation in soils different in soil texture

性不同,颗粒越小,表面积越大,其对重金属的吸附性就越好,导致重金属在土壤中的富集,与前人研究结果相同^[21]。土壤中黏粒组分比例大,可能是导致土壤 As、Pb、Cu、Zn 和 Cr 含量增大的原因之一。

研究土壤重金属的剖面分布情况,可以探究其主要来源及重金属的迁移变化过程。从图3可以看出,Cd、As、Hg、Pb、Cu、Zn 和 Cr 在不同剖面土壤的含量范围分别为 0.14 ~ 0.62、5.89 ~ 16.2、0.17 ~ 0.03、17.4 ~ 70.3、17.9 ~ 66.0、55.0 ~ 177 和 39.5 ~ 143 g kg⁻¹。在西北样点 P6 处,土壤底层 60 ~ 100 cm,各元素含量明显低于其他采样点,在中部样点土壤重金属底层含量接近中值。土壤 Pb、Cu、Zn 和 Cr 在东南位样点底层含量表明高于其他采样点,与该处地势较低有关,长期受到江水冲击,造成底层土壤重金属的积累。As 各采样点变化较大,具有较强的迁移能力,研究表明,As 的迁移能力随着 pH 的升高而加大^[22]。

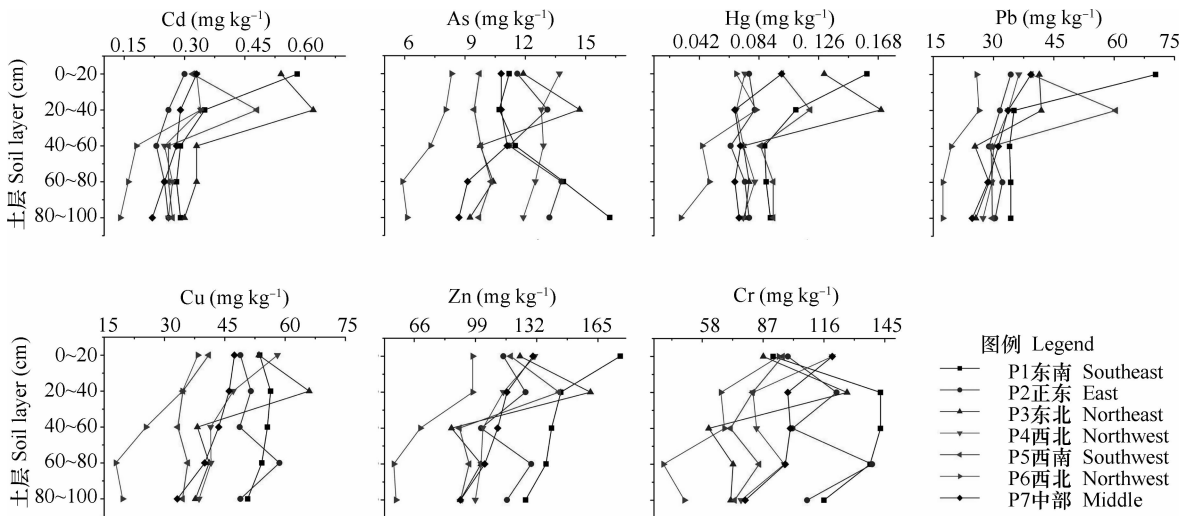


图3 土壤中重金属含量的剖面分布特征

Fig. 3 Distribution of heavy metals in soil profile

2.2 土壤重金属的空间分布特征

从图4可以看出在研究区东北部 pH 相对较高,自北向南,pH 逐渐减小。有机质的分布特点则与 pH 相反,自北向南含量逐渐增大。土壤 Cd、As、Cu 和 Zn 的分布情况与有机质相似,Cd、Cu 和 Zn 在东南部含量呈现最大值,As 在中部地区含量最大。Cr 在中北部地区含量呈上升趋势,东南部含量较低。Hg 和 Pb 变化差异较大,与其他元素分布规律有所不同,Hg 在农业密集区整体含量偏高,在东北处含量达到最大值,Pb 在西北部和东南部均出现最

大值。

2.3 土壤重金属累积的来源解析

2.3.1 大气降尘中重金属含量 由表2可知,大气降尘中各金属元素含量的波动性较大,受人为源影响较大。其中 Cr 与南京土壤背景值较接近,其他元素均远远超过其土壤背景值,Zn 的最大值高达 4 413 mg kg⁻¹,由于炼焦厂主要污染元素为 Zn,可能受到周边炼焦厂的影响^[23]。与其他南京降尘研究相比,Cu 和 Zn 的含量明显偏高,这可能与个别样点靠近周边工业区有关,受到了化工活动的影

响^[24,25]。从变异系数可以看出,Pb 高达 1.02,属于强变异,其他元素的变异系数处于 0.33~0.66 之

间,属于中等变异。从偏度和峰度可以看出,Cu、Zn 和 Cr 基本符合正态分布。

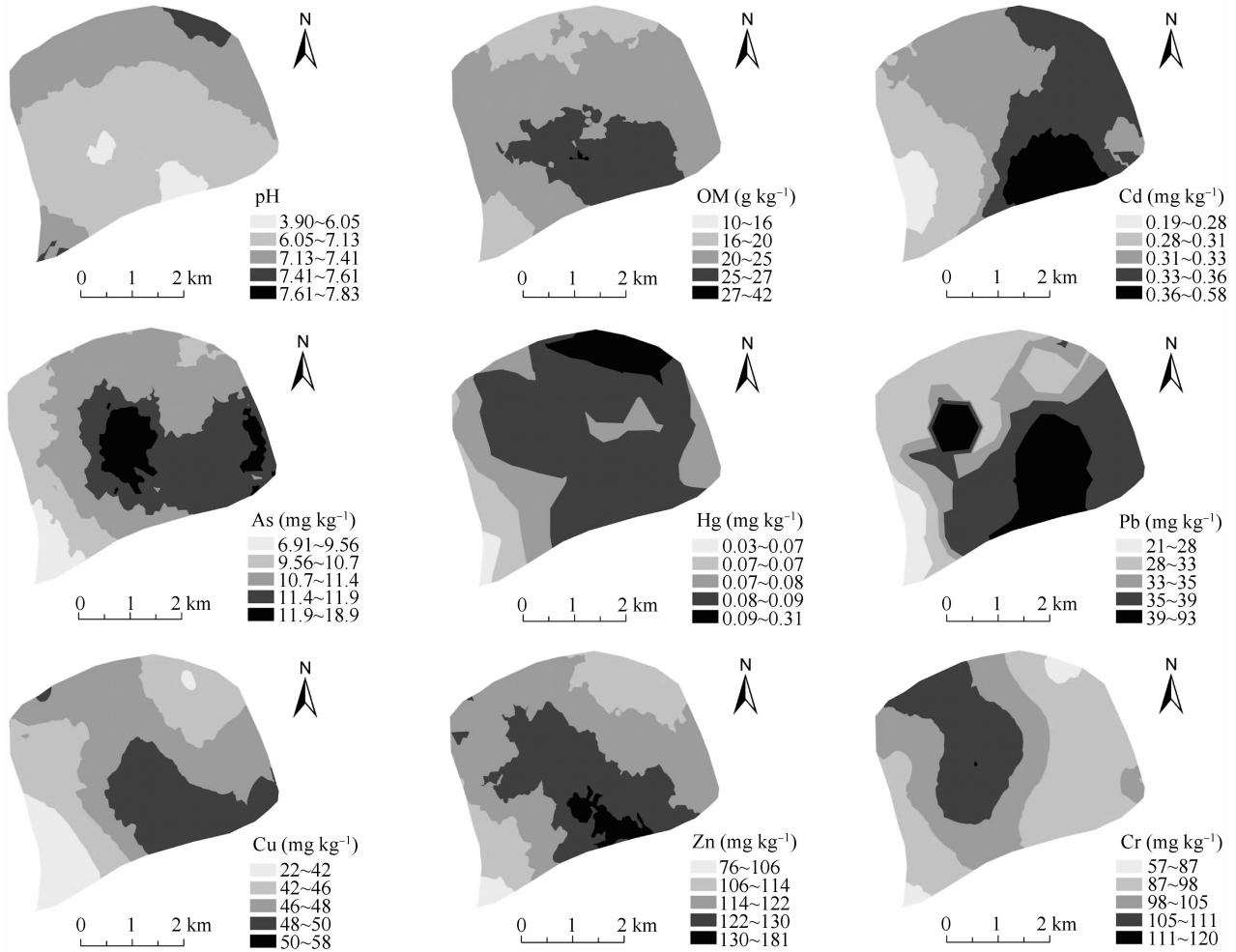


图 4 土壤基本性质和重金属含量的空间分布特征

Fig. 4 Spatial distribution of soil properties and heavy metals in the soil

表 2 大气降尘中各金属元素含量的描述性统计

Table 2 Descriptive statistics of heavy metals in the atmospheric deposition

| 项目 Items | Cd (mg kg ⁻¹) | Pb (mg kg ⁻¹) | Cu (mg kg ⁻¹) | Zn (mg kg ⁻¹) | Cr (mg kg ⁻¹) |
|-------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 平均值 Mean | 4.93 | 325 | 309 | 1 238 | 115 |
| 最大值 Max | 19.9 | 1 889 | 1 223 | 4 413 | 268 |
| 最小值 Min | 1.57 | 110 | 85.7 | 405 | 40.4 |
| 标准差 SD | 2.64 | 331 | 205 | 628 | 38.0 |
| 变异系数 CV | 0.54 | 1.02 | 0.66 | 0.51 | 0.33 |
| 峰度 Kurtosis | 18.9 | 12.7 | 7.80 | 2.40 | 6.28 |
| 偏度 Skewness | 3.54 | 3.44 | 2.47 | 1.67 | 1.81 |

从各月的降尘通量变化情况可以看出,降尘各月变化存在明显差异,冬季各金属元素含量出现明显增加的趋势,尤其在西北工业区(图 5)。Pb 和 Cu

的月变化趋势非常相似,可以推断两者的污染源相似。东南工业区的降尘通量明显高于农业区和西北工业区,除 2013 年 2 月,Cr 含量东南工业区也略

高于其他区。对于 Cu 和 Zn,三个区域内的每月变化趋势相似,Cu 在 1 月至 3 月期间含量明显增加,而 Zn 在 5 月至 7 月含量增加。Pb 和 Cr 的最大值均出现在 2 月至 3 月的西北工业区,Cd 在 2 月东南

工业区达到最大值,在 3 月至 4 月西北工业区含量呈增大趋势,其他两个区域明显减小。研究区通过大气降尘进入土壤中的 Cd、Pb、Cu、Zn 和 Cr 的年沉降通量分别为 7.00、485、460、2 477 和 169 g hm⁻²。

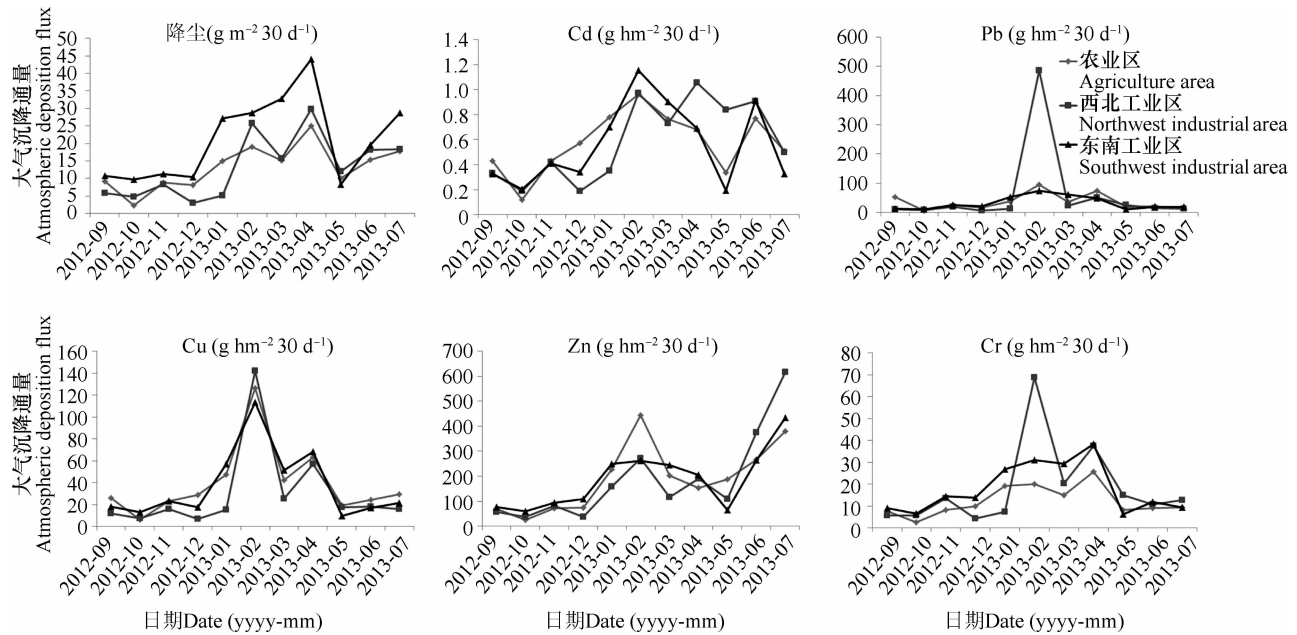


图5 研究区大气降尘通量月变化趋势图

Fig. 5 Variation of atmospheric deposition flux with month in the study area

2.3.2 肥料中重金属含量 研究区灌溉水重金属含量很低,大部分水样中重金属含量低于检测限,因此,灌水对蔬菜地土壤重金属来源的贡献很小。根据我们的调查,研究区蔬菜生产中常年大量施用重金属含量较高的有机肥和化肥,有机肥年施用量达 9 000 ~ 12 000 kg hm⁻²,复合肥和化肥年施用量达 500 ~ 1 000 kg hm⁻²。由表 3 可知,肥料中重金属含量较高,Cd 含量由大到小依次为商品无机肥 > 有机肥 > 粪肥 > 菜籽饼。化肥中 Cd、As 和 Hg 含量高于无机肥,商品有机肥中,Pb 和 Cr 的含量偏高,粪肥中 Cu 和 Zn 的含量远远超过其他种类肥料,与畜禽食用高含量 Cu 和 Zn 的饲料有关。与我国肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标 (GBT 23349-2009) [26] 相比,化肥中 Cd 和 As 的平均含量超过了国家标准;与我国有机肥中重金属含量限值 (NY525-2012) [27] 相比,各种有机肥中重金属含量均未超标。研究区通过农业施肥进入土壤中的 Cd、Pb、Cu、Zn 和 Cr 的年投入通量分别为 8.94、156、539、2 917 和 480 g hm⁻²。与大气降尘的年通量相比,通过施肥进入土壤中的 Cd 的年投入量略高于大气降尘通量,Cu、Zn 和 Cr 的年投入量均高于年

降尘通量,Pb 的年投入量远远低于年降尘通量。因此,虽然蔬菜生产中施用的部分肥料中重金属没有超过相应标准,可能不会对当季作物的质量安全产生明显的影响,但由于重金属在土壤中具有长期累积的特点,长期高强度地施用这些重金属含量较高的肥料将会导致重金属在土壤中积累,且具有逐渐超过土壤环境质量标准或环境容量的风险。

2.3.3 土壤重金属含量的多元统计分析 通过对土壤重金属各元素进行多元统计分析,可以有效判别不同重金属之间的相关性及其来源 [28]。从表 4 可知,表层土壤 pH 与 As、Pb、Cu 和 Zn 存在负相关性,与 Pb、Cu 和 Zn 的相关性达到极显著水平。土壤 Cd、As、Pb、Cu 和 Zn 与有机质存在显著正相关。Cd 与 As 和 Cr 不存在相关性,与其他元素均存在极显著正相关,其中与 Cu 和 Zn 相关系数达 0.54 和 0.58,说明可能有同一来源,均来自于有机肥粪肥。As 与 Pb、Cu 和 Zn 存在极显著正相关,相关系数分别为 0.64、0.55 和 0.57。Cu 与 Hg 不存在相关性,与其他元素存在极显著正相关。Zn 与所有元素均存在极显著正相关性,表明其来源较复杂,受多方面因素的影响,还需进一步探究。

表 3 肥料中重金属含量描述性统计

Table 3 Descriptive statistics of heavy metal contents in fertilizers

| 重金属 Heavy metals | 有机肥 Organic fertilizer (mg kg ⁻¹) | | | 化肥 Inorganic fertilizer (mg kg ⁻¹) (n = 28) | 参考标准 ¹⁾ Standard (mg kg ⁻¹) | 参考标准 ²⁾ Standard (mg kg ⁻¹) |
|---------------------|---|--|---------------------------------|--|--|--|
| | 粪肥 Manure (n = 13) | 商品有机肥 Commodity organic fertilizer (n = 5) | 菜籽饼 Rapeseed cake (n = 2) | | | |
| Cd | 0.46 | 1.05 | 0.16 | 1.35 | 1 | 3 |
| As | 5.27 | 3.7 | 0.43 | 6.51 | 5 | 15 |
| Hg | 0.05 | 0.27 | 0.02 | 0.06 | 0.5 | 2 |
| Pb | 10.3 | 18.6 | 2.20 | 5.99 | 20 | 50 |
| Cu | 61.8 | 39.7 | 9.32 | 8.52 | — | — |
| Zn | 399 | 150 | 93.8 | 51.2 | — | — |
| Cr | 27.4 | 59.7 | 11.4 | 30.2 | 50 | 150 |

注:1)肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标(GBT 23349-2009);2)有机肥料重金属限值(NY525-2012)。—表示无此标准 Note: 1) Ecological indicators of arsenic, cadmium, lead, chromium, mercury in fertilizers (GBT 23349-2009). 2) Thresholds for heavy metals in organic fertilizers (NY525-2012). — represents N/A (not available)

对该研究区表层土壤中重金属进行主成分分析,筛选出特征值大于1的3个主成分PC1、PC2和PC3,三个主成分贡献率分别为46.5%、16.2%和11.7%,累计贡献率达74.4%(表4)。从表4中可以看出,pH、OM、Cd、As、Pb、Cu和Zn在PC1具有较高的荷载,主要为人为来源,由于Cu和Zn的荷

载最高,分别为0.86和0.89,初步推断为肥料,该区域主要为蔬菜种植基地,长时间使用大量的肥料,导致该区重金属累积。Cd、Hg和Cr在PC2具较高的荷载,推断为自然和工业来源;pH、OM、As和Pb在PC3的荷载相对较高,推断为人为和交通来源。

表 4 研究区表层土壤理化性质与重金属相关系数主成分分析

Table 4 Correlation coefficients and principal component analysis of topsoil physico-chemical properties and heavy metals in the study area

| | pH | OM | Cd | As | Hg | Pb | Cu | Zn | Cr | 特征值 Eigenvalue | 累计贡献率 Accumulation contribution |
|-----|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------------------|---------------------------------------|
| pH | 1 | | | | | | | | | | |
| OM | -0.69** | 1 | | | | | | | | | |
| Cd | -0.16 | 0.32** | 1 | | | | | | | | |
| As | -0.29* | 0.46** | 0.20 | 1 | | | | | | | |
| Hg | -0.09 | 0.09 | 0.49** | 0.09 | 1 | | | | | | |
| Pb | -0.32** | 0.30* | 0.38** | 0.64** | 0.26* | 1 | | | | | |
| Cu | -0.50** | 0.66** | 0.54** | 0.55** | 0.17 | 0.34** | 1 | | | | |
| Zn | -0.47** | 0.68** | 0.58** | 0.57** | 0.35** | 0.47** | 0.73** | 1 | | | |
| Cr | -0.31* | 0.16 | -0.03 | 0.49** | -0.05 | 0.25* | 0.51** | 0.40** | 1 | | |
| PC1 | -0.65 | 0.76 | 0.59 | 0.73 | 0.34 | 0.64 | 0.86 | 0.89 | 0.50 | 4.18 | 46.5 |
| PC2 | 0.25 | -0.12 | 0.66 | -0.24 | 0.74 | 0.09 | -0.08 | 0.11 | -0.56 | 1.46 | 62.7 |
| PC3 | 0.46 | -0.50 | -0.03 | 0.44 | 0.15 | 0.48 | -0.13 | -0.05 | 0.35 | 1.05 | 74.4 |

注:*为 $p < 0.05$ 水平上的相关性,**为 $p < 0.01$ 水平上的相关性 Note: * Significant at the 0.05 level (2-tailed). ** Significant at the 0.01 level (2-tailed)

3 讨论

研究区表层土壤中 Cd、Cu 和 Zn 的含量偏高, As、Hg、Pb 和 Cr 的含量略高, 土壤 Cd、As、Hg、Pb、Cu 和 Zn 的含量呈现东南偏高西北偏低的趋势, 与该区域蔬菜种植强度、大气降尘和周边工业污染等有关。此外, 由于八卦洲整体呈现西北略高东南略低的格局, 四周围绕长江, 在江水不断冲刷之下, 导致东南地区含量偏高, 西北地区含量略低。而化肥和农药会随着灌溉水和雨水不断流向地势低的地区, 也导致该区域内土壤重金属含量偏大。

研究区肥料中 Cd 含量相对较高, 研究表明, 肥料导致 Cd 在土壤中不断累积, 是表层土壤中含量增加的原因之一^[29]。肥料中 As 和 Pb 的含量略低于表层土壤平均值, 但是随着种植年限的不断增大, 会在土壤中不断累积, 可能导致其含量不断增大。近年来, 饲养畜禽大量使用高含量 Cu 和 Zn 的饲料和添加剂, 导致有机肥粪类中 Cu 和 Zn 含量明显偏高, 最终在土壤中累积, 并对农产品产生影响, 最终危害人体健康^[30]。该研究区主要为蔬菜种植基地, 蔬菜生产中大量使用商品有机肥和化肥, 说明农业施肥对土壤重金属累积具有很大的贡献。

虽然研究区境内并无较大的工矿企业, 但东南和西北隔江相望分别为南京经济技术开发区和重新规划的南京化工园区。研究区常年盛行的东南风和东北风, 位于东南方向的南京经济技术开发区的大气污染物极易随风扩散到处于下风口的八卦洲, 致使粉尘沉降到土壤中, 造成二次污染。冬季盛行东北风, 工业区燃煤量增加, 导致扬尘量增多, 在风力的作用下, 排放到距工业区较远的下风向, 导致土壤重金属含量明显增加^[30], 而春季盛行东南风, 所以在 3 月至 4 月西北工业区重金属沉降通量有所增加。降尘中 Hg 和 Pb 的来源主要为工厂煤炭的燃烧和汽车尾气^[30, 31], 西北工业区有大型燃煤火力发电厂, 产生大量飞灰和灰渣, 其中含有 As 元素^[32], 而 As 受到 pH 和 OM 的影响, 在低 OM 和偏碱性的环境中会加速 As 的累积^[33], 因此推断 As 和 Pb 均来源于周边工厂煤炭燃烧。

4 结论

研究区土壤重金属累积特征表明, 高强度的蔬菜生产已引起土壤 Cd、Cu 和 Zn 元素明显累积, Cd

平均含量超过了国家环境质量二级标准。土壤重金属的累积和空间变异受到农业利用强度、周边工业布局、地形和风向等多种因素的综合影响。土壤中重金属主要来源为肥料, 由于长期施用导致该区域土壤有机质、Cd、As、Pb、Cu 和 Zn 含量明显偏高。大气降尘为土壤中重金属的另一个来源, 在主导风向的作用下, 使土壤中 Cd、Hg 和 Cr 产生累积。周边工业园区煤炭的燃烧, 对土壤中 As 和 Pb 产生了较大的贡献。因此, 对该区域的土壤环境质量管理应当重点严格控制肥料的使用量, 同时加大周边工业园区管理, 减少污染物排放, 最终达到减少土壤中重金属累积、保障蔬菜安全生产的目的。

参考文献

- [1] Cheng Z, Lee L, Da Y S, et al. Speciation of heavy metals in garden soils: evidences from selective and sequential chemical leaching. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(4): 628—638
- [2] 陈永, 黄标, 胡文友, 等. 设施蔬菜生产系统重金属积累特征及生态效应. *土壤学报*, 2013, 50(4): 693—702. Chen Y, Huang B, Hu W Y, et al. Heavy metals accumulation in greenhouse vegetable production systems and its ecological effects (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(4): 693—702
- [3] Maksatbek B, 任珺, 郭梅莹, 等. 兰州市蔬菜基地土壤重金属污染评价与分析. *绿色科技*, 2013(12): 137—139. Maksatbek B, Ren J, Guo M Y, et al. Evaluation and analysis of heavy metal in soil pollution in Lanzhou vegetable base (In Chinese). *Journal of Green Science and Technology*, 2013(12): 137—139
- [4] Wang G, Su M Y, Chen Y H, et al. Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China. *Environmental Pollution*, 2006, 144: 127—135
- [5] Hu W Y, Huang B, Shi X Z, et al. Accumulation and health risk of heavy metals in a plot-scale vegetable production system in a peri-urban vegetable farm near Nanjing, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 98: 303—309
- [6] Guttormsen G, Singh B R, Jeng A S. Cadmium concentration in vegetable crops grown in a sandy soil as affected by Cd levels in fertilizer and soil-pH. *Fertilizer Research*, 1995, 41: 27—32
- [7] Roca N, Pazos M S, Bech J. The relationship between WRB soil units and heavy metals content in soils of Catamarca (Argentina). *Journal of Geochemical Exploration*, 2008, 96(2): 77—85
- [8] 杭小帅, 王火焰, 周健民. 长江三角洲地区土壤重金属污染的防治与调控. *土壤通报*, 2013, 44(1): 245—251. Hang X S, Wang H Y, Zhou J M. Prevention and regulation countermeasures of soil heavy metal contamination in Yangtze River Delta (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(1): 245—251

- [9] Li X, Liu L, Wang Y, et al. Heavy metal contamination of urban soil in an old industrial city (Shenyang) in Northeast China. *Geoderma*, 2013, 192: 50—58
- [10] Liu G, Tao L, Liu X, et al. Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 132: 156—163
- [11] 吴新民, 李恋卿, 潘根兴, 等. 南京市不同功能城区土壤中重金属 Cu, Zn, Pb 和 Cd 的污染特征. *环境科学*, 2003, 24(3): 105—111. Wu X M, Li L Q, Pan G X, et al. Soil pollution of Cu, Zn, Pb and Cd in different city zones of Nanjing (In Chinese). *Environmental Science*, 2003, 24(3): 105—111
- [12] Karim Z, Qureshi B A, Mumtaz M, et al. Heavy metal content in urban soils as an indicator of anthropogenic and natural influences on landscape of Karachi—A multivariate spatio-temporal analysis. *Ecological Indicators*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.07.020>
- [13] 段雪梅, 蔡焕兴, 巢文军. 南京市表层土壤重金属污染特征及污染源. *环境科学与管理*, 2010, 35(10): 31—34, 77. Duan X M, Cai H X, Chao W J. Study on the characteristics and the origin of heavy metal pollution in different functional regions of Nanjing (In Chinese). *Environmental Science and Management*, 2010, 35(10): 31—34, 77
- [14] 陈峰, 尹春芹, 蒋新, 等. 基于 GIS 的南京市典型蔬菜基地土壤重金属污染现状与评价. *中国环境监测*, 2008, 24(2): 40—44. Chen F, Yin C Q, Jiang X, et al. Evaluation of heavy metal pollution in representative vegetable soils in Nanjing based on GIS (In Chinese). *Environmental Monitoring in China*, 2008, 24(2): 40—44
- [15] 成杭新, 杨忠芳, 奚小环, 等. 长江流域沿江镉异常源追踪与定量评估的研究框架. *地学前缘*, 2005, 12(1): 261—272. Chen H X, Yang Z F, Xi X H, et al. A research framework for source tracking and quantitative assessment of the Cd anomalies along the Yangtze River Basin (In Chinese). *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(1): 261—272
- [16] 夏凤英, 李政一, 杨阳. 南京市郊设施蔬菜重金属含量及健康风险分析. *环境科学与技术*, 2011, 34(2): 183—187. Xia F Y, Li Z Y, Yang Y. Concentration analysis and health risk assessment of heavy metals in greenhouse vegetables of Nanjing suburb (In Chinese). *Environmental Science and Technology*, 2011, 34(2): 183—187
- [17] 郑海龙, 陈杰, 邓文靖, 等. 南京城市边缘带化工园区土壤重金属污染评价. *环境科学学报*, 2005, 25(9): 1182—1188. Zheng H L, Chen J, Deng W J, et al. Assessment of soil heavy metals pollution in the chemical industrial areas of Nanjing peri-urban zone (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(9): 1182—1188
- [18] 周文麟, 李仁英, 岳海燕, 等. 南京江北地区菜地土壤重金属污染特征及评价. *大气科学学报*, 2009, 32(4): 574—581. Zhou W L, Li R Y, Yue H Y, et al. Characteristics and assessment of heavy metal pollution in vegetable soils in Jiangbei area of Nanjing City (In Chinese). *Transactions of Atmospheric Sciences*, 2009, 32(4): 574—581
- [19] 吴昭昭. 南京城郊农业土壤重金属污染的遥感地球化学基础研究. 南京: 南京大学, 2005. Wu Y Z. Heavy metal pollution in suburban soils of the Nanjing area—A feasibility study of remote-sensing geochemistry (In Chinese). Nanjing: University of Nanjing, 2005
- [20] 中华人民共和国环境保护局. 中华人民共和国土壤环境质量标准 (GB15618-1995): 土壤环境质量标准. 1995. Environment Protection Administration of the People's Republic of China. The soil environmental quality standards of the People's Republic of China (GB15618-1995): Soil environmental quality standards (In Chinese). 1995
- [21] 刘付程, 史学正, 王洪杰, 等. 苏南典型地区土壤锌的空间分布特征及其与土壤颗粒组成的关系. *土壤*, 2003, 35(4): 330—333. Liu F C, Shi X Z, Wang H J, et al. Spatial distribution of soil Zn and relationship between soil Zn and soil particle composition in typical area of southern Jiangsu Province (In Chinese). *Soils*, 2003, 35(4): 330—333
- [22] 吴燕玉, 王新, 梁仁禄. Cd, Pb, Cu, Zn, As 复合污染在农田生态系统的迁移动态研究. *环境科学学报*, 1998, 18(4): 407—414. Wu Y Y, Wang X, Liang R L. Dynamic migration of Cd, Pb, Cu, Zn and As in agricultural ecosystem (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1998, 18(4): 407—414
- [23] 张孝飞, 林玉锁, 俞飞, 等. 城市典型工业区土壤重金属污染状况研究. *长江流域资源与环境*, 2005, 14(4): 512—515. Zhang X F, Lin Y S, Yu F, et al. Pollution of heavy metals in urban soils of typical industrial and surrounding residential area in Nanjing City (In Chinese). *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2005, 14(4): 512—515
- [24] 倪刘建, 张甘霖, 周立祥. 南京市不同功能区冬季大气降尘的沉降通量和粒度分布. *城市环境与城市生态*, 2006, 19(2): 27—29. Ni L J, Zhang G L, Zhou L X. Flux and particle-size distribution of airborne dust during winter season in different functional zones of Nanjing (In Chinese). *Urban Environment & Urban Ecology*, 2006, 19(2): 27—29
- [25] 黄顺生, 华明, 金洋, 等. 南京市大气降尘重金属含量特征及来源研究. *地学前缘*, 2008, 15(5): 161—166. Huang S S, Hua M, Jin Y, et al. Concentrations and sources of heavy metal in atmospheric dust fall in the Nanjing City, East China (In Chinese). *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(5): 161—166
- [26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 中华人民共和国国家标准 (GBT 23349-2009): 肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标. 2009. Quality Supervision and Quarantine Administration of the People's Republic of China. National standards of the People's Republic of China (GBT 23349-2009): Ecological indicators of arsenic, cadmium, lead, chromium, mercury in fertilizers (In Chinese). 2009
- [27] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业行业标准 (NY525-2011): 有机肥料标准. 2012. Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Agricultural industry standards of the People's Republic of China (NY525-2011): Organic fertilizers standard (In Chinese). 2012
- [28] Galley F A, Lloyd O L. Grass and surface soils as monitors of atmospheric metal pollution in central Scotland. *Water, Air and*

- Soil Pollution, 1985, 24: 1—18
- [29] 黄霞, 李廷轩, 余海英. 典型设施栽培土壤重金属含量变化及其风险评价. 植物营养与肥料学报, 2010, 16(4): 833—839. Huang X, Li T X, Yu H Y. Risk assessments of heavy metals in typical greenhouse soils (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2010, 16(4): 833—839
- [30] 周博, 朱振国, 周建斌, 等. 杨凌地区不同畜禽有机肥养分及重金属含量研究. 土壤通报, 2013, 44(3): 714—718. Zhou B, Zhu Z G, Zhou J B, et al. Contents of nutrients and heavy metals in the different livestock and poultry manure (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 2013, 44(3): 714—718
- [31] 王琦. 合肥市近地表降尘重金属污染风险识别及风险评估研究. 南京: 南京大学, 2012. Wang Q. A study of risk identification and risk assessment in pollution of heavy metals in urban dust near the ground in Hefei City (In Chinese). Nanjing: University of Nanjing, 2012
- [32] 蒋成爱, 吴启堂, 陈杖榴. 土壤中砷污染研究进展. 土壤, 2004, 36(3): 264—270. Jiang C A, Wu Q T, Chen Z L. Arsenic contamination in the soil (In Chinese). Soils, 2004, 36(3): 264—270
- [33] 张安, 项凤武, 吕思瑶, 等. 城市交通干道绿地砷污染评价. 中国环境监测, 2012, 28(2): 101—104. Zhang A, Xiang F W, Lü S Y, et al. Evaluation of the soil arsenic pollution of greenbelt in the main road of city (In Chinese). Environmental Monitoring in China, 2012, 28(2): 101—104

SOURCES OF HEAVY METALS IN SOILS OF A TYPICAL VEGETABLE PRODUCTION SYSTEM ALONG YANGTZE RIVER IN NANJING

Dong Lurui^{1,2} Hu Wenyong^{2†} Huang Biao² Liu Gang¹

(1 School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

(2 Institute of Soil Science, Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract A vegetable production base, typical of the area along the Yangtze River in Nanjing, was selected as a case for study. Concentrations of heavy metals in topsoil, soil profiles, fertilizers and atmospheric deposition were measured for analysis of spatial variation of soil heavy metal anomaly and sources of the heavy metals in the soils. Results show that (1) the average content of cadmium (Cd), arsenic (As), mercury (Hg), lead (Pb), copper (Cu), zinc (Zn) and chromium (Cr) in topsoil was 0.33, 11.2, 0.09, 36.2, 45.4, 120 and 98.7 mg kg⁻¹, respectively, all higher than their respective soil background value in Nanjing; Concentrations of Cd in 49% of the soil samples were found to be above the criteria of Grade II of the Standard for Soil Environmental Quality of China, implying higher Cd accumulations in the soils. (2) The concentrations of heavy metals in the topsoils were closely related to soil pH, soil organic matter and soil textures of the area; Spatial distribution of the heavy metals in topsoil, except Cr, was characterized by a trend of tending to be higher in the southeast and lower in the northwest, which was consistent with the spatial distribution of soil organic matter and opposite to the spatial distribution of soil pH; Concentrations of the heavy metals were higher in silty clay soils than in silty clay loam and silty loam soils. (3) Accumulation and distribution of the heavy metals in the soils was also related to the terrain, the layout of agriculture and industry, and the perennial dominant wind direction in the study area. The maximum values of Cd, Cu and Zn contents were found in the southeast of the study area and the maximum values of As in the centre. Concentrations of Hg tended to be high in areas with intensive agriculture and peaked in the northeast of the study area, while the highest concentration of Pb was found in the northwest and southeast of the study area. (4) In addition to the natural geological background, agricultural fertilization and atmospheric deposition were also important contributors to heavy metals accumulation in the soils of the area. In terms of concentrations of Cd in fertilizers, a decreasing order was found of commodity chemical fertilizer > organic fertilizer > manure > rapeseed cake. Contents of Cd, As and Hg were higher in chemical fertilizer, while contents of Pb and Cr higher in organic fertilizer. The contents of Cu and Zn in organic fertilizer were much higher than those in the other fertilizers, which were mainly related to the higher concentrations of Cu and Zn in the feed of livestock. As heavy metals in the soil has the feature of long-term accumulation, long-term intensive application of fertilizers high in heavy metals would lead to heavy metal accumulation in the soil, with a risk of gradually exceeding the standard for soil environmental quality or environmental capacity. The content of Cr in the atmospheric deposition was approximate to the background value of the soil in Nanjing. Compared with other researches on

atmospheric deposition in Nanjing, this study found higher contents of Cu and Zn, which is probably because some of the sampling sites were quite close to industry parks in the vicinity and hence affected by chemical activities of the plants. Atmospheric deposition flux varied sharply from month to month, and contents of heavy metals increased obviously in winter, especially in the northwest industrial area. Contents of Pb and Cu in the atmospheric deposition varied in a similar way. Thus, it could be inferred that they have similar sources in the study area.

Key words Vegetable fields; Heavy metals; Accumulation characteristics; Spatial variability; Source analysis

(责任编辑:陈德明)