

宝鸡某冶炼厂周边土壤铅镉总量及形态空间分布特征

许绍娥¹, 郝军亮², 孟昭福^{1,5}, 王 瑶², 李 璐², 彭 鸽²,
白 昭³, 杨淑英⁴, 李 彬⁴, 李忠强¹

(1. 西北农林科技大学资源与环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 陕西省固体废物管理中心, 陕西 西安 710054;
3. 陕西省环境监测中心站, 陕西 西安 710054; 4. 西北农林科技大学理学院, 陕西 杨凌 712100;
5. 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 采用克里金插值法对宝鸡某冶炼厂周边农田土壤中铅镉含量及形态空间分布特征进行了研究, 并分析了土壤中铅镉总量及各形态含量与小麦中铅镉含量的相关性, 目的在于为冶炼厂周边土壤重金属污染的表征提供依据。结果表明, 土壤中 Pb 形态的高低顺序为: 残渣态 > 有机硫结合态 > 铁锰氧化态 > 可交换态, Cd 形态为: 可交换态 > 残渣态 > 有机硫结合态 > 铁锰氧化态。土壤中 Pb 总量及 Pb、Cd 铁锰氧化态在距离冶炼厂 500 m 处含量均显著高于 1 500 m 和 2 500 m 处, 后两者之间无差异; 而 Cd 总量及 Pb、Cd 可交换态、有机硫结合态和残渣态在三个采样距离并没有表现出显著性差异。克里金插值分析表明, 除 Pb 可交换态外, Pb 和 Cd 其余形态在一定程度上均显示出与风向的一致性。相关分析表明, 土壤中 Pb、Cd 可交换态、铁锰氧化态与小麦 Pb 和 Cd 含量均有显著的相关性, 表明冶炼厂周边旱地土壤中, Pb、Cd 可交换态和铁锰氧化态都可能作为土壤重金属污染空间分布和有效性表征的指标。

关键词: 土壤; 重金属; 形态; 空间分布; 小麦
中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7601(2014)04-0202-06

Spatial distribution characteristics of total concentrations and forms of lead and cadmium in farmland soil nearby a smelter in Baoji

XU Shao-e¹, HAO Jun-liang², MENG Zhao-fu^{1,5}, WANG Yao², LI Lu², PENG Ge²,
BAI Zhao³, YANG Shu-ying⁴, LI Bin⁴, LI Zhong-qiang¹

(1. College of Resource and Environmental Science, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;
2. Shaanxi Provincial Solid Waste Management Center, Xi'an, Shaanxi 710054, China;
3. Shaanxi Provincial Environmental Monitoring Center, Xi'an, Shaanxi 710054, China;
4. College of Science, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

5. Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Aimed at providing the basis for characterization of heavy metals in contaminated soils, the spatial distribution characteristics of total concentrations and forms of Pb, Cd in the farmland soil nearby a smelter in Baoji City, Shaanxi Province were investigated by using Kriging interpolation method, and the correlation between total concentrations and various forms of Pb, Cd in soil and their concentrations in wheat was analyzed. The results showed that the concentrations of various forms of Pb was sequenced as: residual form > organic-sulfide form > Fe – Mn oxide form > exchangeable form, while that of Cd was sequenced as: exchangeable form > residual form > organic-sulfide form > Fe – Mn oxide form. The concentrations of total Pb and Fe – Mn oxide form of Pb and Cd in soil samples at 500 m from the smelter were significantly higher than those at 1 500 m and 2 500 m, but there was no significant difference between the

收稿日期: 2013-10-05
基金项目: 陕西省环保厅中央重金属污染防治专项; 陕西省农业科技攻关项目(2012K02 – 15); 陕西省社会发展攻关项目(2013K13 – 01 – 05)
作者简介: 许绍娥(1989—), 女, 湖北荆州人, 硕士研究生, 研究方向为土壤污染及修复。E-mail: 814579495@qq.com。
通信作者: 孟昭福(1968—), 博士, 教授, 研究方向为土壤污染修复。E-mail: zfmeng1996@263.net。
杨淑英(1963—), 副教授, 研究方向为化学和环境保护。E-mail: yangshuying@nwsuaf.edu.cn。

later two distances. As for the concentrations of total Cd and the other three forms of Pb, Cd, there was no significant difference among the three sampling distances. The results of Kriging interpolation analysis showed that, except for exchangeable form of Pb, the spatial distribution of other forms of Pb, Cd corresponded to the characteristic of wind direction in the research area. Correlation analysis showed that the exchangeable and Fe – Mn oxide forms of Pb, Cd in soil samples were significantly correlated with concentrations of Pb, Cd in wheat samples. Therefore, the exchangeable and Fe – Mn oxide forms of Pb, Cd in soil samples could both be used as the characterization indicators of heavy metal pollution in drylands nearby a smelter.

Keywords: soil; heavy metal; form; spatial distribution; wheat

有色金属冶炼过程中产生的尾矿、废水、冶炼烟尘及污水灌溉会产生较多的重金属污染物^[1-2],这些污染物会不同程度污染周边农田,并被植物吸收和积累、污染农产品而进入食物链,进而危害人体健康。土壤中重金属的总量分析是确定土壤重金属污染水平及其环境容量的重要手段,但不同形态重金属的生物有效性或环境毒性不同。因此研究土壤重金属形态分布及其与植物吸收的关系,对于表征干旱半干旱地区土壤重金属向生物链转移具有十分重要的意义。

郭朝晖^[3]等对湖南四个有色金属冶炼矿区污染状况进行了研究,发现矿区土壤中 Pb 和 Cd 均超标。张素娟^[4]等对西安市蓝田冶炼厂周边农田土壤及小麦籽粒重金属污染状况进行了分析,发现土壤和小麦籽粒中 Pb 和 Cd 均超标。宝鸡矿产丰富,近年来矿区有色金属冶炼及加工制造业蓬勃发展,冶炼企业排放的废水、废气、废渣等使得当地生态环境受到较大的影响。徐玉霞^[5]等对该地区 Pb、Cd 等元素污染状况进行了调查,发现该地区 Pb 中等污染, Cd 重度污染。张丽慧^[6]等对该区域 Pb、Cd 等元素含量进行了分析,发现 Pb、Cd 均远远超过了陕西省土壤背景值。前人的研究只对该区域土壤重金属元素的总量进行污染评价,并没有对土壤重金属及其形态空间分布特征、形态与当地农作物体内重金属含量的相关性进行研究。

三步连续提取法,即 BCR 法是重金属形态研究的经典方法之一^[7]。李永华^[8]等利用 BCR 法对湘西某有色金属矿区土壤 Pb 等重金属形态进行研究,发现该法有很好的重现性,适合于重金属形态研究。曹会聪^[7]等利用 BCR 法研究了黑土中重金属形态的空间分布特征,发现可交换态和铁锰氧化态在 40 cm 深度范围内均随土壤深度(0 ~ 40 cm)的增加而增加,显示该法有助于确定土壤重金属污染以及重金属的迁移情况。

本文以宝鸡某冶炼厂周围农田土壤为研究对象,采用 BCR 法对重金属 Pb、Cd 进行形态分析,从

不同采样距离和不同方向分析 Pb、Cd 总量和形态的分布特征,并分析了 Pb、Cd 各形态与小麦体内含量的相关性,为了解有色金属冶炼对周围农田土壤重金属形态分布的作用及向食物链转移的规律提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

宝鸡地处关中西部,是陕西省重要工业城市。冶炼厂位于宝鸡市东北部,距离宝鸡市区 20 km,总体地势为西北高东南低。气候上属于半干旱半湿润季风气候,春冬盛行西北风,夏秋盛行东南风,年平均温度 11.5℃,年降雨量 610 mm。冶炼厂西南方向为水库和河床,西北方向为电厂。研究区域土壤 pH 值在 8.52 左右,有机质含量均值为 14.71 g·kg⁻¹,属于石灰性土壤^[6]。

1.2 样品采集及处理

采样时间为 2012 年 3—4 月,样点设置按方位和距离采用放射分层布点法(图 1)。以该厂为中心,分别以 500、1 500 m 和 2 500 m(研究表明^[9-10],在 500 m 范围内重金属含量最高,1 500 m 趋于稳定)为半径设置 3 个环形采样区域,分别定义为 R₁、R₂、R₃ 圈层(下同),均分 16 个方向与环形采样区域交叉区采集 0 ~ 20 cm 土壤样品。

采样利用 GPS(GIS 数据采集器, Qmin1 型,中海达测绘仪器有限公司)定位,为确保样品的代表性,在每一采样点设置 20 m × 20 m 的方格,在方格内按对角线取 3 个点,每个点用土壤采集器(XDB306F 型,北京新地标土壤设备有限公司)采集 1 kg 左右,3 个点等量混合后作为该样点的样品,保存于干净自封袋中。在采集土壤样品的同时,在其附近(3 m² 范围内)选择生长旺盛、数量较多的小麦麦苗(已拔节尚未抽穗),利用扇形取样的方法选定 5 个小的子样点,然后在每个子样点内随机采集一株完整植株(每次采集样品大小、重量相当),带回实验室。R₁、R₂、R₃ 圈层分别设置 16、14、13 个样点(个别计划样

点位于水库,样品无法采集),共 43 个样点,采样点分布如图 1 所示。

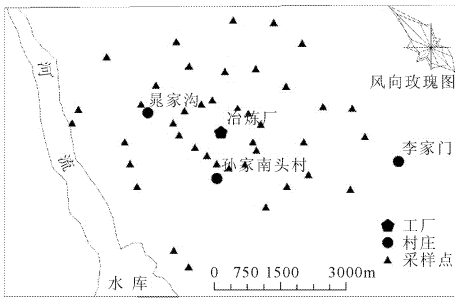


图 1 冶炼厂采样点分布示意图
Fig.1 Sampling sites around the smelter

新鲜土壤自然风干,去除异物后,四分法至约 100 g,用玛瑙球磨仪磨碎,过 1 mm 和 0.15 mm 尼龙网筛,保存于干净自封袋中备用。

麦苗样品分别用自来水、去离子水仔细清洗后, 105℃杀青 30 min,80℃烘干,粉碎后室温保存。

1.3 分析方法及分析质量控制

土壤 pH 值采用 pH 计测定;土壤有机质采用重铬酸钾容量法测定^[11]。土壤中 Pb、Cd 总量采用 HNO₃ - HCl - HF - 微波消解(上海屹尧, WX - 8000)^[12];小麦中 Pb、Cd 总量测定采用 HNO₃ - HClO₄ 微波消解^[13];Pb、Cd 形态分析采用 BCR 三步提取法^[14]。土壤、植物消解液和提取液中 Pb、Cd 含量均采用原子吸收分光光度计测定(日本产 HI-TACHI - Z2000 型),Zeeman 效应校正背景吸收。

所有样品均以空白样、平行样、每 20 个测定样品间插入标准样进行质量控制。质量控制标准物质采用 ESS - 1(土壤 Pb、Cd 总量)和 GBW07437(Pb、Cd

形态)、GBW10015(植物)标准物质,回收率为 93.3% ~ 106.4%。BCR 分析 Pb、Cd 各形态相加之和与直接测得的总量相对误差均在 10% 以内(除个别样点外)。

1.4 数据处理

数据处理及分析采用 SPSS 18.0 和 Excel 2010,空间插值制图采用 ArcGIS 9.3 软件,对数据进行单样本 K - S 检验,若 $P(K - S) > 0.05$,表示样本呈正态分布,对不服从正态分布的数据进行对数转换,使其服从正态分布。

2 结果与讨论

2.1 土壤 Pb、Cd 总量及其空间分布

Pb 和 Cd 总量结果如表 1 所示。结果表明,Pb、Cd 含量在 40.86 ~ 74.45 mg · kg⁻¹ 和 1.81 ~ 2.27 mg · kg⁻¹ 之间,分别超过了陕西省土壤背景值^[15] 的 2.5 ~ 4.9 倍和 15.1 ~ 18.9 倍,表明受到当地社会、生产活动的影响较大^[16]。

冶炼厂在进行冶金工业生产时,排放含有重金属元素的烟尘,经过大气沉降进入土壤,常年积累,导致土壤中重金属元素的含量增加。相关研究^[17-18]也证实,冶炼厂周围土壤重金属污染主要来源于冶炼厂排出的废烟废气,进入土壤的重金属含量跟当地的风向风速等气候条件,以及研究点与冶炼厂的距离有关。

对 R₁、R₂、R₃ 三个采样距离的重金属 Pb 和 Cd 含量进行方差分析(表 1),结果表明,Pb 总量在 R₁ 区域的含量高于 R₂、R₃ 区域,差异显著,而 R₂、R₃ 之间却差异不显著,表现出在距离污染源一定距离污染物含量达到最高值,随着距离增加,污染物含量减少^[10]的污染物大气沉降特点。

表 1 冶炼厂周边土壤中 Pb 和 Cd 含量

Table 1 Total concentrations of Pb and Cd in farmland soil nearby the smelter

采样位置 Sampling location	样品数 Number of samples	元素 Element/(mg·kg ⁻¹)		pH 值 pH value	有机质/(g·kg ⁻¹) Organic matter
		Pb	Cd		
R ₁	n = 16	74.45 ± 34.60a	2.27 ± 0.67a	8.50 ± 0.12a	15.37 ± 1.83a
R ₂	n = 14	50.19 ± 29.56b	1.81 ± 0.80a	8.47 ± 0.05a	13.79 ± 1.89a
R ₃	n = 13	40.88 ± 19.20b	1.90 ± 1.17a	8.58 ± 0.18a	14.28 ± 1.79a
陕西省土壤背景值 Soil background values in Shaanxi Province		16.30	0.12		

注:数字后字母相同者表示在 0.05 水平下无显著差异,字母不同者表示在 0.05 水平上具有显著差异,下表同。
Note: The same letters behind numbers represent no significant difference at 0.05 level, different letters indicate significant difference at 0.05 level.

将获取的土壤重金属含量数据和 GPS 数据导入到 ArcGIS 中,结合克里金插值分析方法,得出土壤中重金属元素的空间分布图,如图 2 所示。可以看出,Pb 含量较高区域主要在冶炼厂东南方向,呈

扇状分布,且随离厂区距离增加而下降,而其他方向 Pb 含量均较低,Pb 空间分布特征与该地区风向特征基本吻合。

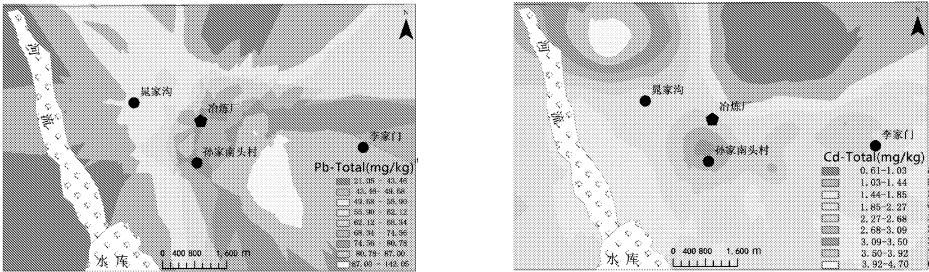


图 2 冶炼厂周边农田土壤铅镉总量空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of total concentrations of Pb and Cd in farmland soil nearby the smelter

Cd 分布与 Pb 不同,Cd 在 3 个采样距离差异不显著,除西北方向含量偏高外,其他地方分布比较平均,含量最低的区域在东北部,Cd 空间分布特征与该地区风向特征在一定程度上吻合。该结果显示,大气沉降可能不是冶炼厂周边 Cd 来源的唯一因素,而同时与当地农业活动如施肥等的影响有关。陈林华^[19]等的研究表明,磷肥的原材料磷矿石中含有大量的 Cd,农作物未吸收的肥料残留在土壤中增加了土壤中 Cd 含量。另外,由于该厂区西北方向有燃煤电厂,Cd 含量在西北部含量分布较高是否来源于不同污染源的共同污染还需要进一步研究确认;王帅杰^[20]等研究表明,燃煤电厂及其灰场中 Cd 元素对土壤环境的污染程度较大。因此,土壤中 Cd 含量可能受冶炼厂、燃煤厂及农田施肥等复合因素影响。

2.2 土壤 Pb、Cd 形态含量、所占比例及空间分布

土壤 Pb、Cd 各形态含量及所占比例结果如表 2 所示。由结果可知,土样中元素 Pb 均以残渣态为主,约占 57.77% ~ 65.49%,其次为有机硫结合态,约占 14.98% ~ 23.18%,再次为铁锰氧化态,约占

11.96% ~ 23.17%,比例最小的是可交换态,约占 4.08% ~ 6.67%。这一点和王利军^[21]等对当地土壤的 Pb 等元素研究中,Pb 主要以铁锰氧化态和残渣态存在,其次为可交换态和有机硫结合态的结果基本一致。

土样中 Cd 以可交换态(39.90% ~ 42.72%)和残渣态(30.18% ~ 39.28%)为主,其次为有机硫结合态(11.18% ~ 11.76%)和铁锰氧化态(8.21% ~ 15.48%)。研究区域土壤中 Cd 可交换态占主要优势,这说明 Cd 活动性和植物有效性高,易于向植物体内转移。Cd 是生物非必需元素,而且含量远远超过背景值,故生态危害较大,必须引起重视。

Cd 和 Pb 形态分布差异很大,显然是因为 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 与土壤中各组分的结合能力不同有关。元素 Cd 铁锰氧化态和有机硫结合态含量较低,主要是因为 Cd 一般以二价简单离子或简单配位离子的形式存在于土壤溶液中,与有机配体形成配合物的能力较弱,较难与铁锰氧化物结合^[22],而 Pb 易于和铁锰氧化态和有机硫结合态结合。

表 2 冶炼厂周边土壤中 Pb 和 Cd 各形态含量及比例

Table 2 Concentrations and proportions of various forms of Pb and Cd in farmland soil nearby the smelter

形态 Form	项目 Item	Pb			Cd		
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₁	R ₂	R ₃
可交换态 Exchangeable form	含量 Concentration/(mg·kg ⁻¹)	2.98 ± 2.75a	2.30 ± 1.96a	2.96 ± 2.56a	1.18 ± 0.64a	0.87 ± 0.40a	0.89 ± 0.31a
	比例 Proportion/%	4.08	4.54	6.67	42.72	39.90	41.34
铁锰氧化态 Fe-Mn oxide form	含量 Concentration/(mg·kg ⁻¹)	17.27 ± 15.78a	6.19 ± 3.92b	5.31 ± 3.49b	0.51 ± 0.23a	0.20 ± 0.12b	0.19 ± 0.15b
	比例 Proportion/%	23.17	12.22	11.96	15.48	9.12	8.21
有机硫结合态 Organic-sulfide form	含量 Concentration/(mg·kg ⁻¹)	12.74 ± 7.35a	10.48 ± 4.88a	10.30 ± 3.75a	0.25 ± 0.16a	0.26 ± 0.16a	0.24 ± 0.11a
	比例 Proportion/%	14.98	17.74	23.18	11.63	11.76	11.18
残渣态 Residual form	含量 Concentration/(mg·kg ⁻¹)	43.00 ± 30.89a	32.92 ± 27.00a	25.85 ± 18.57a	0.81 ± 0.50a	0.85 ± 0.59a	0.82 ± 0.37a
	比例 Proportion/%	57.77	65.49	58.19	30.18	39.22	39.28

对重金属元素同一形态不同采样距离处含量进行方差分析,结果见表 2,土壤 Pb、Cd 除铁锰氧化态

外,其它 3 个形态在距离冶炼厂 500 m、1 500 m 和 2 500 m 处差异均不显著。Pb、Cd 铁锰氧化态中距离

500 m 处含量显著高于 1 500 m 和 2 500 m 处含量,1 500 m 处含量和 2 500 m 处含量差异不显著。Buanu-am^[23]和 Li^[24]等研究发现,冶炼厂周围重金属污染土壤中,可还原态是 Pb、Cd 的主要存在形态,金属冶炼活动排出的污染物改变了土壤性质,使得土壤铁锰氧化物对 Pb、Cd 吸收增加,Pb、Cd 铁锰氧化态表现出距离冶炼厂近含量高,随距离增加含量减少的特征,这一点和 Pb 总量的分布趋势较为接近。

图 3 为以克里金插值法作出土壤中 Pb 和 Cd 形态的空间分布图。可以看出,可交换态 Pb 与 Pb 总量分布差异很大,含量较高区域主要在冶炼厂西部河流和水库附近,该区域土壤含水量较高,富含富里酸等物质,Pb 易于被活化^[25]; Pb 铁锰氧化态呈现

出明显西北 - 东南带状分布,一般来说,土壤 pH 值和氧化还原电位高,有利于铁锰氧化物的生成,反映了人类活动对于环境的影响,Pb 铁锰氧化态与研究区域主导风向特征符合,显然与前述冶炼厂对重金属铁锰氧化物形态的促进有关^[23-24]; Pb 有机硫结合态和残渣态分布主要在厂区东南方向,与总量的分布基本一致,说明起决定作用的是 Pb 总量因素,在土壤有机质相对较高(表 1)和陈化作用下综合作用的结果。李瑞萍^[26]等对云南兰坪铅锌矿区 Pb 形态空间分布特征的研究发现,Pb 铁锰结合态、有机硫结合态及残渣态与总量的分布类似,可交换态与总量分布差异较大,与本研究结果基本一致。

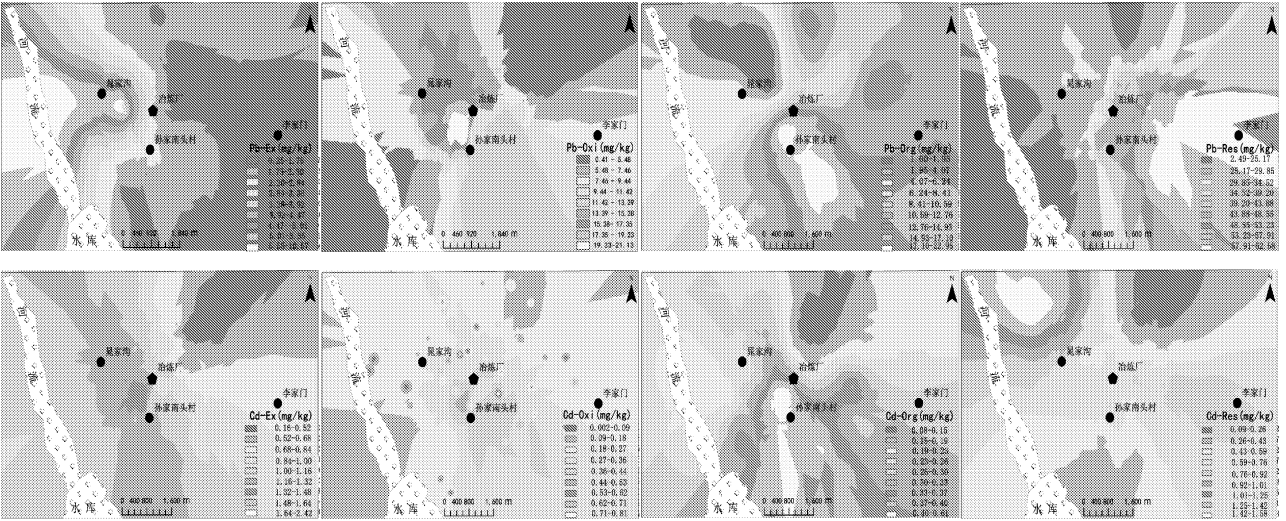


图 3 冶炼厂周边农田土壤铅镉形态空间分布

Fig.3 Spatial distribution of various forms of Pb and Cd in farmland soil nearby the smelter

从图 3 可知,Cd 可交换态和铁锰氧化态均呈现以西北 - 东南走向的带状分布,可交换态东北部含量较低,铁锰氧化态含量较低区域在东北方和西南方向,Cd 有机结合态较高区域在冶炼厂东南方向,上述结果均显示出与风向一定的一致性。Cd 残渣态与总量分布基本一致。

对比两种元素四种形态的分布特征可以看出,除 Pb 可交换态外,Pb 和 Cd 其余形态均显示出与风向的相关性,其中 Pb、Cd 铁锰氧化态和有机结合态显示出较为明显的一致性分布,显然这是与厂区所在地风向、土壤本身性质的因素所共同决定。Pb、Cd 残渣态均表现出与总量的分布一致性,进一步证实了总量的决定作用,验证了石灰性土壤中重金属残渣态含量高,有效性低的一般规律。

2.3 小麦体内 Pb、Cd 含量和富集系数

对小麦全苗样品中 Pb、Cd 总量进行测定的结

果如表 4 所示。小麦样品中 Pb 和 Cd 含量分别在 10.28 ~ 48.44 mg·kg⁻¹和 0.30 ~ 1.59 mg·kg⁻¹之间。对小麦全苗重金属同一元素不同采样距离处含量进行方差分析(表 3),小麦全苗中 Pb 和 Cd 中 R₁ 含量均显著高于 R₂ 和 R₃,R₂ 和 R₃ 之间差异不显著,小麦全苗中 Pb 与土壤中 Pb 总量在距离上差异性分布(表 1)一致。

小麦全苗对 Pb 和 Cd 富集系数分别为 0.21 ~ 0.65 和 0.15 ~ 0.71,均小于 1,富集系数不高显示土壤重金属向小麦体内转移的比例较低,小麦不是 Pb、Cd 良好的富集植物,这一点对于避免重金属向食物链转移有利。李晓晨^[27]等对南京某地小麦苗富集 Pb、Cd 的研究中,富集系数分别为 0.02 ~ 0.14 和 0.09 ~ 0.44;邵云^[28]等对河北某农田小麦植株对 Pb 富集系数研究中,富集系数均值为 0.42,二人研究结果与本文中研究结果基本一致。

表 3 小麦中 Pb 和 Cd 含量

Table 3 Total concentrations of Pb and Cd in wheat			
采样地点 Sampling location	样品数 Number of samplings	元素 Element/(mg·kg ⁻¹)	
		Pb	Cd
R ₁	n = 16	48.44 ± 40.34a	1.59 ± 1.40a
R ₂	n = 14	14.36 ± 10.69b	0.38 ± 0.25b
R ₃	n = 13	10.28 ± 7.99b	0.30 ± 0.19b

2.4 土壤重金属总量及各形态与小麦中重金属含量相关性分析

小麦中 Pb、Cd 含量与土壤 Pb、Cd 总量进行相关性分析结果显示,小麦中 Pb 与土壤 Pb 总量呈现显著相关($r = 0.334^*$),而小麦中 Cd 与土壤 Cd 未表现出相关性($r = 0.153$)。陈怀满等^[29]的研究表明,在大田情况下,特别是土壤受多种污染源同时影响时,作物吸收和土壤 Cd 全量之间很难获得良好的相关性,这种情况下,形态就成为重金属有效性的一个良好的表征。

进一步将土壤中 Pb、Cd 各形态含量与小麦全苗中重金属含量进行相关分析,结果显示,土壤 Pb、Cd 铁锰氧化态与小麦中 Pb、Cd 含量之间(Pb: $r = 0.529^{**}$;Cd: $r = 0.648^{**}$),Cd 可交换态与小麦中 Cd 含量之间呈极显著相关性($r = 0.554^{**}$),Pb 可交换态和小麦中 Pb 含量之间呈显著相关性($r = 0.378^*$),土壤 Pb、Cd 有机硫结合态、残渣态与小麦全苗中 Pb、Cd 含量之间的相关性均不显著。可见,相对于总量来说,小麦对土壤 Pb 和 Cd 的吸收与可交换态和铁锰氧化态关系最为密切,这一点 Pb 和 Cd 具有较好的一致性。

土壤重金属可交换态是土壤重金属活动性最强的部分,是可被植物吸收的直接有效态,本文研究 Pb 和 Cd 可交换态与小麦 Pb 和 Cd 总量表现出相关性证实了这一点,并与张乃明等^[30]对小麦吸收土壤 Pb、Cd、Hg 形态的研究结果相吻合。而铁锰氧化态属于植物吸收的潜在有效态,当土壤环境中环境条件变化,会使得铁锰氧化态这种具有潜在有效性的重金属重新被释放出来而被植物吸收,从地理环境上看,显然冶炼厂的排放在一定程度上会影响周边土壤重金属的铁锰氧化态的有效性。本文研究结果显示,冶炼厂周边旱地土壤中,Pb、Cd 可交换态和铁锰氧化态都可能作为土壤重金属污染和有效性表征的指标。

3 结 论

1) 研究区域 43 个土壤样品中,土壤 Pb、Cd 均

值分别为 40.88 ~ 74.45 mg·kg⁻¹ 和 1.90 ~ 2.27 mg·kg⁻¹,均超过陕西省土壤背景值。土壤 Pb 主要来自大气沉降,Cd 含量可能受冶炼厂、燃煤厂及农田施肥等复合因素影响。

2) 冶炼厂周边农田土壤中 Pb 主要以残渣态存在,其次为有机硫结合态、铁锰氧化态和可交换态;Cd 主要以可交换态和残渣态存在,其次为有机硫结合态和铁锰氧化态。

3) 土壤中 Pb 总量及 Pb、Cd 铁锰氧化态在距离冶炼厂 500 m 处含量均显著高于 1 500 m 和 2 500 m 处,后两者之间无差异;Cd 总量及 Pb、Cd 剩余三种形态在三个采样距离并没有表现出差异性。克里金插值分析表明,除 Pb 可交换态外,Pb 和 Cd 其余形态在一定程度上均显示出与风向的一致性。

4) 相关分析表明,土壤中 Pb、Cd 可交换态、铁锰氧化态与小麦 Pb 和 Cd 含量均有显著的相关性,表明冶炼厂周边旱地土壤中,Pb、Cd 可交换态和铁锰氧化态都可能作为土壤重金属污染空间分布和有效性表征的指标。

参 考 文 献:

[1] Kabala C, Singh B R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter[J]. J Environ Qual, 2001, 30(2):485-492.

[2] Stafilov T, Aliu M, Sajn R. Arsenic in surface soils affected by mining and metallurgical processing in K. Mitrovica region, Kosovo[J]. Int J Environ Res Public Health, 2010, 7(11):4050-4061.

[3] 郭朝晖,宋 杰,肖细元,等.有色矿冶区污染蔬菜土壤中重金属活性[J].中南大学学报(自然科学版),2009,(1):12-18.

[4] 张素娟,肖 玲,关帅朋,等.蓝田冶炼厂周边农田土壤重金属复合污染分析评价[J].干旱地区农业研究,2009,(5):265-270.

[5] 徐玉霞,彭围凯,汪庆华,等.应用地累积指数法和生态危害指数法对关中西部某铅锌冶炼区周边土壤重金属污染评价[J].四川环境,2013,(4):79-82.

[6] 张丽慧.宝鸡市东岭铅锌冶炼厂周边地区植物及土壤中重金属含量研究[D].西安:陕西师范大学,2011.

[7] 曹会聪,王金达,张学林.BCR 法在污染农田黑土重金属形态分布研究中的应用[J].水土保持学报,2006,(6):163-166.

[8] 李永华,杨林生,王丽珍,等.基于 BCR 和 HG-ICP-AES 的矿区土壤重金属污染特征分析[J].光谱学与光谱分析,2007,(9):1834-1836.

[9] 任春辉,卢新卫,陈灿灿,等.宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周围灰尘中重金属的空间分布及污染评价[J].环境科学学报,2012,(3):706-712.

[10] 杨 斐.东岭冶炼厂周边土壤重金属积累和重金属污染评价分析[D].西安:陕西师范大学,2011.

机设计与试验[J].农业机械学报,2013,44(11):7-13.

[14] 赵淑红,蒋恩臣,闫以勋,等.小麦播种机开沟器双向平行四杆仿形机构的设计及运动仿真[J].农业工程学报,2013,29(14):26-32.

[15] 胡鸿烈,孙福辉.单体仿形压轮式播种单组的设计与试验研究[J].农业机械学报,1996,27(增刊 10):53-57.

[16] 魏宏安,邵世禄.滚轮式小麦覆膜穴播机的分析与评价[J].甘肃农业大学学报,2000,35(4):419-423.

[17] 董丽梅,吴建民.鸭嘴式穴播器活动门凸轮-平面四杆式开启机构的研究[J].甘肃农业大学学报,2009,6(44):153-156.

[18] 于红鹏,杜瑞成,吴修远.舵轮式杠杆开启穴播器的设计分析及穴孔形状仿真模拟[J].农业科技与装备,2009,4(184):61-64.

[19] 农业部旱田作农机具质量监督检验测试中心. NY/T987—2006. 铺膜穴播机作业质量[S].北京:中国标准出版社,2006.

[20] 杨 丽,史 嵩,崔 涛,等.气吸与机械辅助间种结合式玉米精量排种器[J].农业机械学报,2012,43(增刊):48-53.

(上接第 207 页)

[11] 李 冰,王昌全,代天飞,等.水稻子实对不同形态重金属的累积差异及其影响因素分析[J]. 植物营养与肥料学报,2007,(4):602-610.

[12] 王 宣,池 靖,多克辛.微波消解-原子吸收法测定土壤中的铜铬锌铅镉[J].农业环境与发展,2006,(4):74-76.

[13] 刘 雷,杨 帆,刘足根,等.微波消解 ICP-AES 法测定土壤及植物中的重金属[J]. 环境化学,2008,(4):511-514.

[14] 杨清伟,蓝崇钰,束文圣.铅锌矿废水污染水稻土 Cd 的化学形态与生物有效性研究[J].农业环境科学学报,2007,(2):500-504.

[15] 薛澄泽,肖 玲,吴乾丰,等.陕西省主要农业土壤中十种元素背景值研究[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),1986,(3):30-53.

[16] 陈 岩,季宏兵,朱先芳,等.北京市得田沟金矿和崎峰茶金矿周边土壤重金属形态分析和潜在风险评价[J].农业环境科学学报,2012,(11):2142-2151.

[17] 刘翠华,依艳丽,张大庚,等.葫芦岛锌厂周围土壤镉污染现状研究[J].土壤通报,2003,(4):326-329.

[18] Verner J F, Ramsey M H, et al. Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland[J]. Applied Geochemistry, 1996. 11(1/2):11-16.

[19] 陈林华,倪吾钟,李雪莲,等.常用肥料重金属含量的调查分析[J].浙江理工大学学报,2009,26(2):223-227.

[20] 王帅杰,狄楠楠,王杰林,等.煤中微量元素的环境效应[J].环境科学与技术,2010,(10):179-182.

[21] 王利军,卢新卫,荆 淇,等.宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染研究[J].农业环境科学学报,2012,(2):325-330.

[22] 杜 平.铅锌冶炼厂周边土壤中重金属污染的空间分布及其形态研究[D].北京:中国环境科学研究院,2007.

[23] Buanuam J, Shiwatana J, Pongsakul P. Fractionation and elemental association of Zn, Cd and Pb in soils contaminated by Zn minings using a continuous-flow sequential extraction[J]. Environ Monit, 2005, 7:778-784.

[24] Li X, Thornton I. Multi-element contamination of soils and plants in old mining areas, U. K[J]. Applied Geochemistry, 1993, 2(Supplement):51-56.

[25] 熊田恭一.李庆荣,孙铁光,解惠男,等译.土壤有机质的化学[M].北京:科学出版社,1984:1-175.

[26] 李瑞萍,王安建,曹殿华,等.云南兰坪金顶铅锌矿区土壤中 Pb 分布特征[J].地球学报,2009,(1):72-78.

[27] 李晓晨,马海涛,冯士龙,等.污泥中重金属的形态及在小麦幼苗中的富集[J].环境科学与技术,2007,(3):1-3.

[28] 邵 云,姜丽娜,李向力,等.五种重金属在小麦植株不同器官中的分布特征[J].生态环境,2005,(2):204-207.

[29] 陈怀满.土壤中化学物质的行为与环境质量[M].北京:科学出版社,2002:108-114.

[30] 张乃明,李阳红.污水灌区土壤-作物系统对三种重金属吸收富集特征研究[C]//首届全国农业环境科学学术研讨会论文集.天津:中国农业生态环境保护协会,2005:196-199.