

连云港市典型蔬菜基地土壤中重金属和有机氯污染调查与评价

贺心然^{1,2}, 宋晓娟², 逢勇¹, 曹雷², 赵颖²

(1. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098, 2. 连云港市环境监测中心站, 江苏 连云港 222001)

摘要:对连云港市3个典型蔬菜基地土壤中汞、铅等金属元素以及六六六、DDT和BaP等20种污染因子进行了调查,采用单因子污染指数、内梅罗污染指数及综合污染指数等相结合的方法进行了评价。结果表明,部分点位Pb和DDT等含量超标,蔬菜基地土壤环境质量处于尚清洁或污染状态,已不能满足食用农产品生产的需求。大部分点位重金属含量高于江苏和全国黄棕壤土壤环境自然背景值,其中Cd、Zn比背景值高近一倍,已经达到污染警戒水平,需查明Hg、Cd、Zn、有机氯等污染来源。土壤中有机质含量较低,达到很缺乏级别。

关键词:蔬菜基地; 重金属; 有机氯; 连云港

中图分类号: X825

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2014)04-0039-04

Investigation and Assessment on Heavy Metals and Organochlorine Pesticides in Lianyungang Vegetable Bases

HE Xin-ran^{1,2}, SONG Xiao-juan², PANG Yong¹, CAO Lei², ZHAO Ying²

(1. College of Environment, Hehai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China; 2. Lianyungang Environmental Monitoring Central Station, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: Soil samples collected from three typical vegetable bases in Lianyungang were analyzed to determine concentrations of 20 kinds of pollutants, such as heavy metals, Organochlorine Pesticides and benzo(a)pyrene. Single pollution index, Nemerow index and comprehensive pollution index for different pollutants were calculated. The results showed that pollution indexes of Pb and DDT were higher than standard concentration, leading to a 'polluted' level for the vegetable bases investigated, indicating that the quality of soil could not meet the demand for vegetables. Concentrations of heavy metal at most sites were higher than background values. Cd, Zn levels were nearly twice as high as the background values, leading to an 'alarming' level. Pollution sources of Hg, Cd, Zn and organic chlorine should be identified. Organic matter content of the soil were very low, belong to 'lacking' levels.

Key words: Vegetable base; Heavy metal; Organochlorine pesticide; Lianyungang

土壤环境质量对生物及人类健康均有着十分重要的影响^[1]。随着经济的发展,蔬菜基地的环境污染问题越来越突出,其中重金属和有机氯农药等污染已受到广泛关注,由于其难以降解,通过生长环境会对蔬菜质量产生影响,进而影响人类健康。重金属可在土壤中积累并通过食物链进入人体,严重者会诱发心血管、肾、神经和骨骼等器官病变^[2]。有机氯农药虽已禁止使用,但中国局部地区土壤中有机氯的残留量仍较高,不容忽视。为全面了解连云港市的主要蔬菜基地土壤环境质量,选择3个典型蔬菜基地,对铅、汞等金属以及六六六、DDT和BaP等污染因子进行调查,以了解其污染

程度,为无公害蔬菜基地建设和重金属、有机氯污染控制提供指导依据。

1 研究方法

1.1 基地概况

选取了连云港市主要的蔬菜基地位于东郊沿

收稿日期: 2013-12-09; 2014-01-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40906054); 江苏省环境监测科研基金资助项目(1110); 连云港市科技发展计划基金资助项目(SH1113)。

作者简介: 贺心然(1974—), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事环境化学研究。

海平原地区不同镇的3个村的蔬菜基地作为研究对象,分别为:1区、2区和3区。其中1区所在镇以小麦、大米、蔬菜等为主的无公害农产品基地,蔬菜基地为8 hm²,产品有西红柿、青菜、黄瓜等;2区所在镇是有名的“瓜菜之乡”,有700 hm²菜豆和70 hm²西红柿等蔬菜基地,蔬菜基地为10 hm²,产品有韭菜、西红柿、生菜等;3区所在镇为奶牛养殖场、网箱养鱼、无公害蛋鸡和西瓜种植等基地,蔬菜基地为12 hm²,产品有茼蒿、白菜等。

1.2 样品采集

按文献[3],2013年6月对每区100 m × 100 m网格布点,并从网格布点中随机抽取5个地块的中心部位设1个采样点位,共15个点位。采集0~20 cm表层土壤,除去动植物残渣、砂砾等杂物后,放入预处理好的聚乙烯袋(预处理用1+2的硝酸溶液浸泡2~3 d,用超纯水淋洗干净、晾干备用)中密封,0~4℃运输至实验室。

1.3 样品前处理及分析方法

依据文献[3]对土壤样品进行处理及分析、质量控制和结果统计分析等。样品冷冻干燥后,研磨过60目筛后分2份,一份装袋冷藏用于有机物分析;另一份继续研磨过100目筛,装袋用于金属元素、有机质等分析。采样和分析过程中所用玻璃器皿等均用硝酸溶液浸泡,并用超纯水冲洗干净后低温烘干。分析过程中采用平行样、加标样和有证标准样品等监控精密度和准确度,相对误差分别控制在<10%、10%和5%之内。

pH值采用玻璃电极法,阳离子交换量采用EDTA-乙酸铵盐交换法,有机质采用重铬酸钾容量法,Hg和As的样品用浓盐酸、浓硝酸(3+1)混合溶液水浴消解后,采用原子荧光光谱测定^[4]。Cd、Pb等其他金属元素的样品用盐酸-硝酸-高氯酸消解,采用电感耦合等离子体质谱测定^[5]。有机氯农药和BaP的样品用正己烷-丙酮(1:1)萃取,分别采用气相色谱法^[6]和气相色谱-质谱法^[4]测定。

1.4 评价标准

文献[7]中Pb、Hg、As、Cd浓度限值均宽于美国^[8]、加拿大^[9]等国家的土壤质量标准。文献[10]中4种重金属(As、Hg、Cd、Pb)和六六六、DDT的标准限值均严于文献[7]。为更准确、全面评价土壤环境质量状况,现以文献[10]为主,对标

准中未涉及的污染因子分别采用加拿大和澳大利亚标准^[11]评价,同时与文献[12]比较。具体标准限值见表1。

表1 各污染因子的标准限值或背景值 mg/kg

因子	文献 ^[10]		江苏土壤背景值	全国黄棕壤背景值
	6.5<pH值	pH值<7.5		
pH值			7.8	6.2
Cd	0.30	0.40	0.126	0.105
Hg	0.30	0.35	0.289	0.071
As	25	20	10.0	11.8
Pb	50	50	26.2	29.2
Cr	200	250	77.8	66.9
Cu	100	100	22.3	23.4
Zn	250	300	62.6	71.8
Ni	50	60	26.7	31.5
六六六		0.10		
DDT		0.10		
Mn		1500 ^[11]	585	684
Co		40 ^[9]	12.6	16.2
V		130 ^[9]	83.4	93
Ag		20 ^[9]	0.041	0.136
Tl		1 ^[9]	0.439	0.689
Sb		20 ^[9]	1.04	1.43
BaP		0.10 ^[9]		

1.5 评价方法及污染等级划分

采用文献[3]中推荐的单项污染指数(P_i)、内梅罗污染指数(P_N)和综合污染指数(CPI)法进行评价。其中 P_i 评价等级划分见文献[10]中表6; P_N 评价的污染等级划分见文献[3]中表12-1,污染水平评价标准见文献[13]中表3。CPI评价指标体系见文献[3]中表12-2。

2 结果与分析

2.1 蔬菜基地土壤中不同污染物含量

调查表明,pH值大都为7.02~7.64,除3区有1个点位为6.87,污染因子限值分别对应表上中不同酸度下标准限值执行。阳离子交换量为14.4~19.5 cmol/kg,均>5 cmol/kg,因此Cd和As按文献[10]表1中的标准限值执行。BaP均未检出(检出限 5.0×10^{-5} mg/kg)。其他污染物分析统计数据见表2。

2.2 蔬菜基地土壤污染状况评价

连云港蔬菜基地土壤污染评价见表3;蔬菜基地土壤中单因子污染指数在各区分布见图1。

表2 连云港蔬菜种植地中重金属和有机氯的分析统计数据

mg/kg

监测因子	pH值	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	Mn	Co	V	Ag	Tl	Sb	六六六 ^①	DDT ^①	
1区	最小值	7.54	0.209	0.166	12.6	31.0	58.5	37.2	116	29.9	734	12.4	84.4	0.228	0.552	1.11	12.2	40.0
	最大值	7.64	0.330	0.188	15.1	69.8	86.9	54.9	258	44.5	1150	16.7	111	0.418	0.659	1.56	34.4	16.8
	平均值	7.58	0.283	0.177	13.5	49.5	71.7	44.1	183	37.3	1013	14.7	99.5	0.314	0.600	1.28	20.0	83.3
	标准偏差	0.04	0.05	0.01	0.99	14.96	12.66	7.36	57.78	6.41	169.94	1.79	13.16	0.08	0.04	0.17	0.01	0.05
	CV/%	0.56	17.58	5.47	7.34	30.21	17.64	16.68	31.57	17.16	16.78	12.22	13.22	25.62	6.55	12.95	49.14	63.61
富集系数		2.25	0.61	1.35	1.89	0.92	1.98	2.92	1.40	1.73	1.17	1.19	7.66	1.37	1.23			
2区	最小值	7.09	0.193	0.156	20.6	37.9	94.1	35.4	99.1	43.4	940	18.0	102	0.238	0.742	1.33	9.64	48.3
	最大值	7.29	0.270	0.185	21.7	39.0	99.2	45.2	112	45.9	1050	18.6	129	0.363	0.755	1.75	24.2	15.0
	平均值	7.21	0.235	0.172	21.3	38.4	96.3	39.9	104	44.8	985	18.4	119	0.289	0.748	1.47	16.2	79.2
	标准偏差	0.07	0.03	0.01	0.47	0.40	1.96	3.52	4.79	0.93	40.41	0.30	11.52	0.06	0.01	0.17	0.01	0.04
	CV/%	1.02	12.51	6.82	2.18	1.05	2.03	8.83	4.60	2.07	4.10	1.65	9.66	19.04	0.70	11.50	41.42	52.74
富集系数		1.87	0.60	2.13	1.47	1.24	1.79	1.66	1.68	1.68	1.46	1.43	7.05	1.70	1.41			
3区	最小值	6.87	0.245	0.159	13.3	38.8	82.7	16.8	71.1	40.7	1010	16.4	112	0.300	0.649	0.822	18.9	18.6
	最大值	7.35	0.286	0.234	18.4	85.2	105	40.6	118	46.2	1110	19.0	128	0.612	0.749	2.37	41.8	97.9
	平均值	7.14	0.271	0.193	15.8	51.1	92.2	34.5	107	44.6	1054	17.8	119	0.507	0.712	1.34	31.9	69.7
	标准偏差	0.20	0.02	0.03	2.05	19.22	9.31	10.01	20.12	2.24	43.93	1.01	6.80	0.12	0.04	0.63	0.01	0.03
	CV/%	2.84	5.84	15.45	13.00	37.63	10.10	28.99	18.84	5.02	4.17	5.64	5.70	24.24	5.30	46.99	36.50	44.65
富集系数		2.15	0.67	1.58	1.95	1.19	1.55	1.71	1.67	1.80	1.41	1.43	12.37	1.62	1.29			
平均	总均值	7.31	0.263	0.181	16.9	46.3	86.7	39.5	131	42.2	1017	17.0	113	0.370	0.686	1.36	23	77
	总CV/%	3.18	14.56	11.11	21.36	30.82	16.10	20.27	38.12	12.12	9.90	11.97	12.36	35.46	10.44	26.96	49.61	51.88
	富集系数		2.09	0.62	1.69	1.77	1.11	1.77	2.10	1.58	1.74	1.35	1.35	9.03	1.56	1.31		

①单位为 μg/kg。

表3 连云港蔬菜基地土壤污染评价^①

区位	P_i			P_N			CPI				
	最小值	最大值	平均	最小值	最大值	平均	X	Y	最小值	最大值	平均
1区	0.01	1.68	0.83	0.78	1.24	0.96	0~1	12~13	0.035	1.77	0.729
2区	0.01	1.50	0.79	0.75	1.15	0.85	0	13	0.039	0.045	0.041
3区	0.02	1.70	0.70	0.74	1.29	0.87	0~1	12~13	0.037	1.80	0.398

①X、Y分别为测量值超过标准值和背景值的数目。

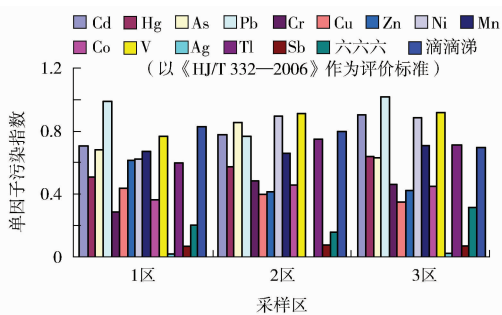


图1 蔬菜基地土壤中单因子污染指数在各区分布

由表3和图1可见,1区5个点位 P_i 为 0.01 ~ 1.68,2个点位 P_{Pb} 和2个点位 $P_{DDT} > 1$ 。 P_i 均值为 P_{Pb} ($P_{Pb} = 0.99$) $> P_{DDT} > P_V > P_{Cd} > 0.7$;2区5个点位 P_i 为 0.01 ~ 1.50,1个点位 $P_{DDT} > 1$ 。 P_i 均值为 P_V ($P_V = 0.92$) $> P_{Ni} > P_{As} > P_{DDT} > P_{Cd} > P_{Pb} > P_{Tl} > 0.7$;3区5个点位 P_i 为 0.02 ~ 1.7,2个点位 $P_{Pb} > 1$ 。 P_i 均值为 P_{Pb} ($P_{Pb} = 1.02$) $> P_V > P_{Ni} > P_{Cd} > P_{Tl}$

$> P_{Mn} > P_{DDT} > 0.7$ 。从单个污染因子来判断,虽均值均 < 1 (除3区 $P_{Pb} > 1$),表明总体处于尚清洁状态,但3个区均有部分点位土壤中 Pb 、 DDT 值超标,导致土壤质量已不能满足评价标准要求。

3个区的污染等级处于警戒级到轻度污染之间,属于尚清洁至污染之间的水平,3个区的部分点位土壤可能引起农产品污染。1区2个点位和3区1个点位的 Pb 已处于污染状态, $CPI > 1.70$,污染程度相对更为严重。

2.3 污染成因分析

3个区的土壤均为黄棕壤。1区、2区10个点位均为砂壤土,3区TR13为黏土、砂壤土混合土,其他4个点位为黏土。土壤有机质正常值为1.0% ~ 10.0% [14],15个点位土壤有机质均值0.78% (0.74% ~ 0.82%),低于正常值。和江苏土壤背景均值1.84% (0.37% ~ 4.98%) 和全国黄棕壤背景均值3.16% (0.37% ~ 12.02%) 相比,均处于背

景值的低限。对照文献[15],有机质含量均为5级,属于很缺乏级别,需增加有机肥的使用量,以提高土壤中有机的含量。

Pb、Cu、Zn、Ag、Sb、六六六、DDT等达到了中等变异程度,表明蔬菜基地土壤受到了人为排污的影响。蔬菜基地土壤中污染指数在各区分布见图2。

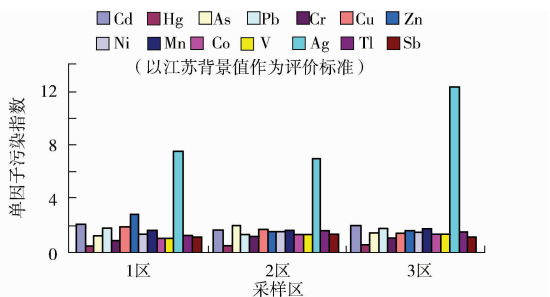


图2 蔬菜基地土壤中污染指数在各区分布

由图2可见,3个区的Ag均值为江苏土壤背景均值的7~12倍,为全国黄棕壤背景均值的2.1~3.7倍,这可能与江苏土壤背景值Ag偏低有关;3个区的Hg均值为江苏土壤背景均值的0.59~0.66倍,为全国黄棕壤背景均值的2.2~2.7倍,可能与江苏土壤背景值Hg偏高有关;As、Cr、Sb、Tl、Co和V等略高于全国黄棕壤和江苏省土壤元素背景值,同时结合CPI可以初步判断上述金属含量为区域的背景值,基本未受到污染;BaP均未检出;六六六、DDT均检出,且达到中等变异程度,需结合区域污染源调查其来源。

3 结论与建议

(1)部分点位Pb和DDT值超标,3个区的土壤环境质量均不能满足评价标准要求,结合单因子污染指数和内梅罗污染指数法评价表明蔬菜基地土壤环境质量处于尚清洁或污染状态,已不能满足食用农产品生产的要求;

(2)3个区的蔬菜基地土壤中有有机质含量均较低,达到很缺乏级别。Cd、Zn比背景值近高一倍,均表明需增加有机肥的使用量,减少磷肥和复合肥的用量,以提高土壤中有机的含量,有效控制因磷肥和复合肥带来的Cd等对土壤的污染^[16];

(3)Pb、Cu、Zn、Ag、Sb、六六六、DDT等达到了中等变异程度,Cd、Zn、Pb等高于江苏和全国黄棕壤背景值,均表明人类活动对蔬菜基地土壤环境质

量产生了一定程度的影响。需查明Hg、Cd、Zn、有机氯等污染来源,采取措施改善土壤质量,加强污染监控与防范;

(4)应建立长期监测机制,有条件的对蔬菜基地土壤环境质量进行定期检查,逐步建立完整、系统的生产基地的基本资料库。对于富集作用比较明显的元素应定期检查、调查和研究,为蔬菜基地的环境安全建设提供技术保障。

[参考文献]

- [1] 张璘,杜浩,张艳艳,等.完善省级土壤环境质量的监督管理的思考[J].环境监控与预警,2012,4(3):53-56.
- [2] OSKARSSON A, WIDELL A, OLSSON I M, et al. Cadmium in food chain and health effects in sensitive population groups[J]. BioMetals, 2004, 17: 531-534.
- [3] 国家环境保护总局. HJ/T 166—2004 土壤环境监测技术规范[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2004: 1-26.
- [4] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 四版. 北京:中国环境科学出版社, 2002: 308-311, 364, 611-617.
- [5] 中华人民共和国水利部. SL 394.2—2007 铅、镉、钒、磷等34种元素的测定-电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京:中国水利水电出版社, 2007: 1-13.
- [6] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 14550—2003 土壤中六六六和滴滴涕的测定气相色谱法[S]. 北京:中国标准出版社, 2004: 1-9.
- [7] 国家环境保护总局. GB15168—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京:中国环境科学出版社, 1995: 1-3.
- [8] State of maryland department of the environment. Cleanup standards for soil and groundwater[R]. State of Maryland, SMDM, 2008: 24-28.
- [9] Soil quality guidelines for the protection of environmental and human health (CCME 2006) [EB/OL], <http://st-ts.ccme.ca/>.
- [10] 国家环境保护总局. HJ/T 332—2006 食用农产品产地环境质量评价标准[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2006: 1-10.
- [11] National environment protection (Assessment of site contamination) measure: schedule B(1) australian guideline on the investigation levels for soil and groundwater[EB/OL]. National environment protection council. 1999. <http://sanaterre.com/guidelines/australian.html>
- [12] 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: 95-246, 330-466.
- [13] 中国农业部. NY/T 1634—2008 耕地地力调查与质量评价技术规程[S]. 北京:中国农业出版社, 2008: 8-9.
- [14] 程少敏,林桂凤,张漫龄. 土壤有机质对土壤肥力的影响与调节[J]. 辽宁农业科学, 2006(1): 13-15.
- [15] 陈翠竹. 连云港市设施土壤养分状况调查初报[J]. 江苏农业科学, 2011, 39(5): 456-458.
- [16] 林忠辉,陈同斌. 磷肥杂质对土壤生态环境的影响[J]. 生态农业研究, 2000, 8(2): 47-50.