

牟新利,郭佳,刘少达,等. 三峡库区农林土壤重金属形态分布与污染评价[J]. 江苏农业科学,2013,41(9):314-317.

三峡库区农林土壤重金属形态分布与污染评价

牟新利^{1,2}, 郭佳², 刘少达³, 刘瑞民², 祁俊生¹

(1. 重庆三峡学院化学与环境工程学院, 重庆 404100; 2. 北京师范大学环境学院水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875; 3. 新加坡国立大学地理系, 新加坡 117570)

摘要:为了探讨三峡库区农林土壤的污染状况以及不同采样点、金属种类、化学形态等3个维度之间的相关性,在重庆万州采集了6种不同类型的土壤样品,用 Tessier 法提取 Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态、残渣态,并采用 RSP 法和 Tucker3 模型进行环境风险评价。结果表明:三峡库区农林土壤重金属污染的空间变异性较强,处于消落带的土壤污染较严重,并且 Zn、Pb、Cu 以残渣态和铁锰氧化物结合态为主;Cd 普遍超标,形态上以铁锰氧化物结合态最高,并且还有 30% 的有机物结合态和可交换态,潜在生态风险最大;Cr 总量不超标,且主要以残渣态为主,潜在生态风险最小;Tucker3 模型能用于三峡库区农林土壤开展有关重金属化学形态的环境风险评价研究。

关键词:三峡库区;农林土壤;重金属;形态;Tucker3 模型

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)09-0314-04

土壤是由地壳风化层和生物及其腐烂分解产物混合组成的,其中生命和非生命成分之间的关系十分密切。与人类生产紧密相关的农田、林地中的土壤状况,尤其是土壤重金属污染,一直受到广泛关注,因为土壤环境质量最终会通过农产品的质量影响人体健康^[1-2]。过去,有关重金属污染的评价研究多集中在其总量上,虽然重金属总量可以作为环境污染程度的一项重要指标,但是在反映潜在生态危害性方面有所欠缺,这是由于重金属在环境中具有不同的化学形态,而不同化学形态的重金属生态毒理是不一样的。为了进一步评价重金属不同化学形态的环境风险,一般可以采用次生相与原生相比值法(RSP)、风险评价编组法(RAC)进行评价。Stanimiro-

va 等提出传统的二维主成分分析不如 N-way 方法中的 Tucker 模型好,Tucker 模型可以更好地解释一些污染地区土壤多维度数据组中的复杂关系,并推测 Tucker 模型将在处理三维或者更高维度的数据时显示强大的功能,其中 Tucker3 模型是化学分析领域里一种常用于多维数据处理的分析方法,可以反映不同维度间的相关性^[3-4]。近年来,Tucker3 模型在国内已经运用于重金属不同化学形态的环境评价研究,例如李进玲评价了上海滨海农业土壤^[5],高彦鑫等评价了北京密云水库上游金属矿区的土壤^[6],他们的研究表明 Tucker3 模型具有很好的效果。三峡库区作为长江上游重要的生态保护地区,有关土壤重金属的环境评价中未见 Tucker3 模型报道。因此,本试验采用 Tucker3 模型,同时利用 RSP 法进行三峡库区农林土壤重金属形态的污染评价研究,以期对三峡库区农林土壤重金属污染的防治提供依据。

收稿日期:2013-02-24

基金项目:国家自然科学基金(编号:41001352);重庆市教育委员会科学技术研究项目(编号:KJ091106);重庆高校创新团队建设计划(编号:渝教科 2010-16);重庆三峡学院青年项目(编号:11QN-22)。
作者简介:牟新利(1979—),男,土家族,湖北利川人,博士研究生,副教授,从事流域水环境过程方面的研究。E-mail: cqjxymx@163.com。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2011年7月,在三峡库区的重庆市万州区用蛇形取样法

[19] TunTunçsiper B, Ayaz S, Akça L, et al. Performance of a pilot - scale, three - stage constructed wetland system for domestic wastewater treatment [J]. Environmental Technology, 2009, 30 (11): 1187 - 1194.

[20] Seo D C, Hwang S H, Kim H J, et al. Evaluation of 2 - and 3 - Stage combinations of vertical and horizontal flow constructed wetlands for treating greenhouse wastewater [J]. Ecological Engineering, 2008, 32(2): 121 - 132.

[21] Fang R J, Tan M L. Control effect of floating plants constructed wetland to nitrogen and phosphorus pollution from rice field drainage [J]. Meteorological and Environmental Research, 2010, 1(11): 70 - 72.

[22] Guan B H, Yao X, Jiang J H, et al. Phosphorus removal ability of three inexpensive substrates: Physicochemical properties and application [J]. Ecological Engineering, 2009, 35(4): 576 - 581.

[23] 张迎颖,丁为民,陈豪,等. 人工湿地填料的静态吸附特性和动态除磷能力研究[J]. 江苏农业科学,2009(3):416-418.

[24] Comin F A, Romero J A, Astorga V, et al. Nitrogen removal and cycling in restored wetlands used as filters of nutrients for agricultural runoff [J]. Water Science and Technology, 1997, 35(5): 255 - 261.

[25] 牛晓音,樊梅英,常杰,等. 人工湿地运行过程中有机物质的积累[J]. 生态学报,2002,22(8):1240-1246.

[26] 汤显强,黄岁樑. 人工湿地去污机理及其国内外应用现状[J]. 水处理技术,2007,33(2):9-13.

[27] Rousseau D L, Vanrolleghem P A, Pauw N D. Model - based design of horizontal subsurface flow constructed wetlands: a review [J]. Water Research, 2004, 38: 1484 - 1493.

[28] Reed S C, Brown D. Subsurface flow wetlands - a performance evaluation [J]. Water Environment Research, 1995, 67(2): 244 - 248.

采集0~20 cm的表层土壤,在采集现场经过四分法得到1 kg左右的样品,冰块保存后带回实验室。采样点用全球定位系统(GPS)定位,考虑不同农田和柑橘田的状况,共采集6处,采样点具体情况如下:S1,五桥街道万家沟水库旁水稻田(30°48'15.5"N,108°28'58.8"E);S2,高峰镇朝阳三组长江消落带蔬菜田(30°41'8.9"N,108°23'2.4"E);S3,五桥街道密西沟消落带玉米田(30°49'17.2"N,108°26'14.5"E);S4,小周镇政府街道旁菜地(30°55'12.5"N,108°31'13.2"E);S5,小周镇小周溪旁柑橘田(30°55'37.5"N,108°31'39.5"E);S6,小周镇长江沿岸柑橘田(30°55'30.0"N,108°31'57.9"E)。将土壤样品自然风干,碾磨,过200目筛。

1.2 化学形态的测定

1979年 Tessier 首先提出采用化学连续提取法测定重金属不同化学形态,后不同学者提出一些修改方法,本研究采用智颖颀等提出的修改方法^[7]对样品中的重金属不同化学形态进行提取,分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态、残渣态5种形态。在北京师范大学分析测试中心采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES,ULTIMA,法国JY公司)测定Cd、Cr、Cu、Pb、Zn等5种元素浓度,其中仪器的检出限为: Cd,0.000 2 μg/mL; Cr,0.001 μg/mL; Cu,0.001 μg/mL; Pb,0.003 μg/mL; Zn,0.000 2 μg/mL。

1.3 RSP法评价环境风险

RSP法一般用于区分重金属的自然来源与人为来源,同时反映重金属对环境污染可能性大小,为次生相与原生相的比值,其中原生相为残渣态,次生相为除了残渣态之外的其他化学形态^[8]。RSP法污染程度分为4个级别: $RSP < 1$,无污染; $1 \leq RSP < 2$ 的为轻度污染; $2 \leq RSP < 3$,为中度污染; $RSP > 3$,为重度污染。

1.4 Tucker3模型评价环境风险

Tucker3模型是对N-way数据组降维处理,当n为3时,用下面的形式表示:

$$x_{ijk} = \sum_{l=1}^l \sum_{m=1}^m \sum_{n=1}^n a_{il} b_{jm} c_{kn} g_{lmn} + e_{ijk}$$

式中: x_{ijk} 为原始三维矩阵X第ijk个元素,X是有i个采样点j种重金属和k种化学形态的数据组成,其形式为 $X(i \times j \times k)$, a_{il} 、 b_{jm} 、 c_{kn} 分别是X展开后的载荷矩阵A($i \times l$)、B($j \times m$)、C($k \times n$)中的元素, g_{lmn} 为核心矩阵G($l \times m \times n$)的元素, e_{ijk} 为误差项矩阵E($i \times j \times k$)的元素。

三峡库区农林土壤采样点共6个,共测定了5种金属的5种不同化学形态,因此组成(6×5×5)的三维数组,为了使数据具有相同的权重,采用标准方差进行标准化处理,首先得到叠加后的二维数组(30×5),每列除以同一种元素的标准方差,然后将结果恢复为(6×5×5)的三维数组,代入Tucker3模型计算。先选择解释方差贡献达到80%以上的最小一个模型作为最优模型,然后将此模型展开计算3个载荷矩阵和1个核心矩阵。Tucker3模型的全部计算过程采用Matlab软件的N-way工具箱^[9]。

2 结果与分析

2.1 重金属形态分布

三峡库区农林土壤中重金属形态含量及其分布情况见图1和表1,其中Cr、Pb和Zn的碳酸盐结合态低于仪器的检出限。Cd主要以铁锰氧化物结合态为主,Cr和Cu主要以残渣态为主,Pb和Zn主要以残渣态和铁锰氧化物结合态为主,Cd、Cu和Pb中的有机物结合态在11.2%~13.0%之间,Cd的可交换态占18.2%。在总量上,通过与三峡库区土壤背景值比较^[10],Cd超标3.28倍,Cu、Pb和Zn超标1.31~1.64倍,Cr不超标。与三峡库区柑橘园土壤重金属含量相比^[11],Cd、Cu的含量是报道的1.91~1.95倍,Pb、Zn的含量是报道的1.47~1.56倍,Cr的含量是报道的1.14倍。与三峡库区农田土壤重金属含量值相比^[12],Cu是文献报道的2.18倍,Cd、Pb、Zn是文献报道的1.38~1.49倍,Cr是文献报道的1.04倍。因此,样品中的各种金属元素除了Cr外,其他4种元素均存在一定程度的污染。

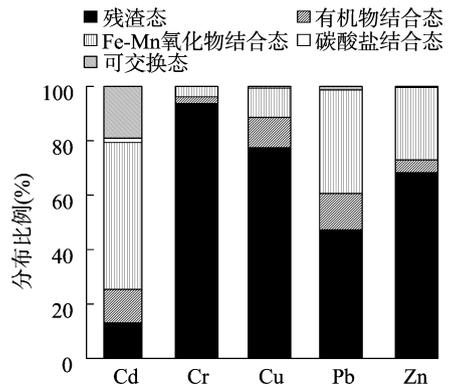


图1 三峡库区农林土壤中重金属不同形态的分布情况

表1 三峡库区农林土壤中重金属形态含量分布

重金属	各形态含量(mg/kg)					总量	三峡库区土壤背景值 ^[10]	三峡库区柑橘园土壤值 ^[11]	三峡库区农田土壤值 ^[12]
	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	有机物结合态	残渣态				
Cd	0.08 ± 0.05	0.01 ± 0.01	0.24 ± 0.22	0.05 ± 0.03	0.06 ± 0.03	0.44 ± 0.28	0.134	0.23 ± 0.04	0.32 ± 0.12
Cr	0.02 ± 0.05	<0.05	2.63 ± 1.78	1.91 ± 0.96	66.49 ± 15.45	71.04 ± 16.83	78.03	62.43 ± 8.75	68.06 ± 12.05
Cu	0.24 ± 0.32	0.09 ± 0.06	4.32 ± 5.93	4.58 ± 6.14	31.81 ± 15.34	41.04 ± 24.92	25.00	21.09 ± 6.08	18.82 ± 7.53
Pb	0.44 ± 1.08	<0.15	11.88 ± 14.61	4.07 ± 2.62	14.79 ± 3.00	31.19 ± 17.67	23.88	19.96 ± 2.13	20.87 ± 6.94
Zn	0.39 ± 0.67	<0.01	27.79 ± 25.88	5.14 ± 3.77	71.41 ± 24.03	104.73 ± 47.52	69.88	71.48 ± 9.95	70.91 ± 22.91

2.2 RSP法评价结果

表2是三峡库区农林土壤中重金属形态RSP法评价结果,Cd在所有采样点RSP都大于3,均呈现重度污染。Cr和

Cu的RSP均小于1,且主要为自然来源,无人为污染。Pb在S2和S3采样点分别呈现轻度和中度污染,其他4个采样点无污染。Zn在S2采样点为轻度污染,在其他5个采样点无

表2 三峡库区农林土壤中重金属形态 RSP 法评价结果

土样标号	RSP				
	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
S1	3.22	0.13	0.07	0.39	0.18
S2	3.98	0.05	0.46	1.60	1.03
S3	32.22	0.07	0.41	2.71	0.62
S4	4.02	0.07	0.23	0.79	0.18
S5	7.46	0.04	0.11	0.43	0.28
S6	4.95	0.04	0.14	0.60	0.38

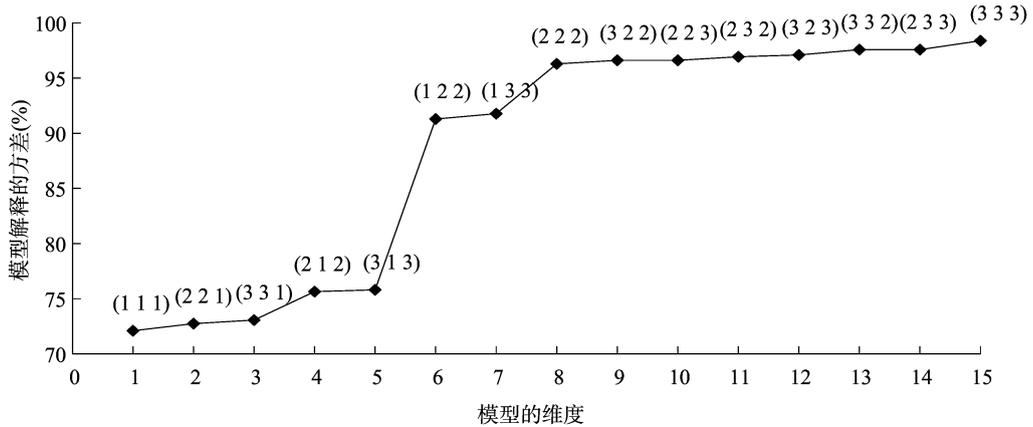


图2 三峡库区农林土壤重金属形态 Tucker3 模型解释的方差结果

其中[1 2 2]模型能解释91.35%的方差,是最简单的模型,即说明A有1个模式、B有2个模式、C有2个模式。通过进一步的N-way分析得到3个模式的载荷值,如图3所示,以及核心矩阵的核心元素,如表3所示。其中,第一核心元素 g_{111} 解释了核心方差的大部分方差。第二和第三核心元素 g_{112} 、 g_{121} 对方差没有贡献,第四核心元素 g_{122} 解释了剩下的方差,因此仅须要分析 g_{111} 和 g_{122} 这2个元素。

第一核心元素 g_{111} 代表了 A_1 、 B_1 与 C_1 等3个模式之间的相关性,由于 g_{111} 的数值小于0,要求 A_1 、 B_1 与 C_1 等3个模式相互作用后取值为负数。由图3可知, A_1 模式中各个采样点载荷值均为负, B_1 模式中各个元素以及 C_1 模式中各个化学形态载荷值均为正,它们的乘积均为负数,全部满足 g_{111} 的取值要求。同时,各个模式中的绝对值越大,表明其对核心元素的贡献也就越大。 A_1 载荷值中最大的是采样点S3,其次是采样点S2,这2个均为消落带的农林土壤,说明污染较严重;采样点S1的载荷值排在第三;而采样点S4、S5、S6由于都处于远离城市的小周镇的农林土壤,污染较小,且污染程度相当。不同的采样点之间显示了明显的空间变异性。 B_1 各重金属元素载荷值的差距较小,其中最大的是Zn。 C_1 载荷值中残渣态最大,其次为铁锰氧化物结合态。这个结果与报道的三峡库区消落带土壤中Zn主要由残渣态构成^[14]一致。因此, g_{111} 反映了三峡库区农林土壤的S2、S3采样点与Zn金属元素的残渣态和铁锰氧化物结合态具有较强的相关性。

第二核心元素 g_{122} 代表了 A_1 、 B_2 与 C_2 等3个模式之间的相关性,由于 g_{122} 的数值大于0,要求 A_1 、 B_2 与 C_2 等3个模式相互作用后取值为正数。由图3可知, A_1 模式中各个采样点载荷值均为负,而 B_2 与 C_2 等2个模式中的载荷值均有正有负,因此, B_2 与 C_2 相互作用后只能取负值,这样有2种可

污染。Pb和Zn的污染主要集中在三峡库区消落带的农林土壤中。整个三峡库区消落带出露面积达437~446 km²,该区域既是污染的汇,也是源^[13]。因此,消落带更应重视生态环境的保护,而不是片面追求经济利益,附近的居民应该提高环保意识,栽培可以对消落带起保护作用的植物。

2.3 Tucker3 模型评价结果

根据三维数组的情况可知,从[1 1 1]到[6 5 5]共有150种可能的模型,采用Matlab分析后剔除解释方差相同的模型,还有88种可能的模型,其结果如图2所示。

能的状况:第1种状况, B_2 载荷值为正数, C_2 载荷值为负数。 B_2 载荷值取正数的有Cd和Pb等2种重金属,其中Cd的绝对值较大。而 C_2 载荷值取负数的有4个形态,其中铁锰氧化物结合态的绝对值较大,同时考虑 A_1 中的绝对值较大的采样点S3和S2,说明在三峡库区农林土壤的S2、S3采样点上Cd金属元素的铁锰氧化物结合态相关性较高,而铁锰氧化物结合态的金属在外界是还原的条件下又可以将金属释放到环境中去,具有潜在的危害。类似的一项关于三峡库区消落带土壤中4种重金属不同形态的迁移转化特征的研究也指出,Cd风险最高,潜在生态风险最大^[15]。第2种状况, B_2 载荷值为负数, C_2 载荷值为正数。 B_2 载荷值取负数的有Cr、Cu和Zn等3种重金属,其中Cr的绝对值最大, C_2 载荷值只有残渣态。表明三峡库区农林土壤的S2、S3采样点上Cr金属元素的残渣态相关性较高,由于残渣态化学性质稳定,释放到环境中去的速度十分缓慢,所以其环境风险很小。有研究指出,三峡库区消落带整个研究区不受Cr污染,仅有不到30%的土样受到Pb、Cu和Zn污染,而Cd污染较为严重^[16]。

由此可见,采用Tucker3模型与上述“2.1”“2.2”节中的分析结果相似,同时能得出采样点、金属种类、化学形态等3个维度之间的相关性,由于Tucker3模型不仅可用于三维的数据组,而且N-way的维度大于3的时候一样具有良好的效果,说明在今后类似的研究中可以加入其他的维度,如从时间维度进一步分析污染状况,从而更加有效地展开防治工作。

3 结论

三峡库区农林土壤重金属污染的空间变异性较强,处于消落带的土壤污染较严重,并且Zn、Pb、Cu等元素主要以残渣态和铁锰氧化物结合态为主。三峡库区农林土壤中Cd普

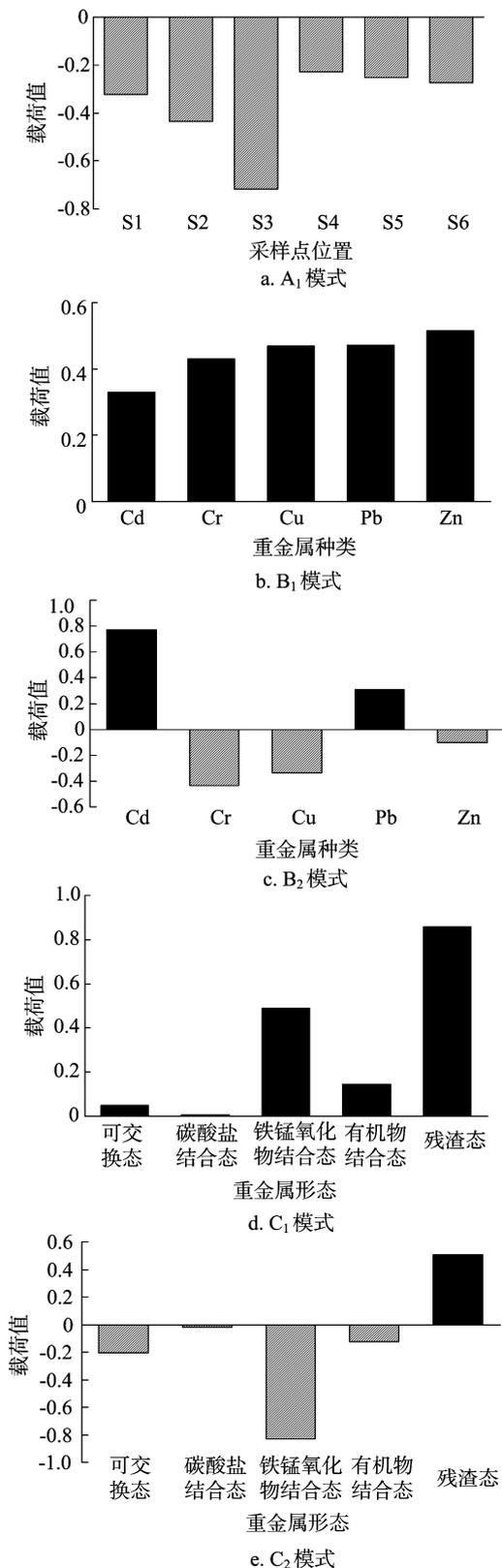


图3 三峡库区农林土壤重金属形态 Tucker3 模型载荷值

遍超标,形态上以铁锰氧化物结合态最高,并且还有 30% 的有机物结合态和可交换态,潜在生态风险最大。三峡库区农

表 3 [1 2 2]模型的核心矩阵

核心元素	数值	解释的方差	解释的方差百分比(%)
g_{111}	-12.179 62	148.343 19	78.534 73
g_{112}	0	0	0
g_{121}	0	0	0
g_{122}	6.367 53	40.545 45	21.465 27

林土壤中 Cr 总量不超标,且主要以残渣态为主,潜在生态风险最小。Tucker3 模型同时能得出采样点、金属种类、化学形态 3 个维度之间的相关性,能用于三峡库区农林土壤开展有关重金属化学形态的环境风险评估研究。

参考文献:

[1] 张永春,孙 丽,苏国峰,等. 公路两侧农田土壤及作物中重金属的累积[J]. 江苏农业学报,2005,21(4):336-340.

[2] 吴亚维,杨 华,韩秀梅,等. 贵州省威宁县苹果园土壤重金属含量水平评价[J]. 江苏农业科学,2012,40(11):336-338.

[3] Stanimirova I, Zehl K, Massart D L, et al. Chemometric analysis of soil pollution data using the Tucker N-way method[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006,385(4):771-779.

[4] Andersson C A, Munck L, Henrion R, et al. Analysis of N-dimensional data arrays from fluorescence spectroscopy of an intermediary sugar product[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1997, 359(2):138-142.

[5] 李进玲. 上海滨海农业土壤重金属分布特征的解析与评价[D]. 上海:上海交通大学,2009.

[6] 高彦鑫,冯金国,唐 磊,等. 密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评估[J]. 环境科学,2012,33(5):1707-1717.

[7] 智颖飙,王再岚,马 中,等. 鄂尔多斯地区公路沿线土壤重金属形态与生物有效性[J]. 生态学报,2007,27(5):2030-2039.

[8] 王 鹏,贾秀学,涂 明,等. 北京某道路外侧土壤重金属形态特征与污染评价[J]. 环境科学与技术,2012,35(6):165-172.

[9] Andersson C A, Bro R. The N-way toolbox for matlab[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2000,52(1):1-4.

[10] 唐 将,钟远平,王 力. 三峡库区土壤重金属背景值研究[J]. 中国生态农业学报,2008,16(4):848-852.

[11] 黄 昀,周优良,李道高,等. 三峡库区柑橘园土壤重金属行为特征研究[J]. 中国生态农业学报,2005,13(3):45-47.

[12] 李其林,黄 昀,王 萍,等. 三峡库区主要粮食作物和土壤中重金属的相关性及富集特征分析[J]. 生态环境学报,2012,21(4):764-769.

[13] 周永娟,仇江啸,王 姣,等. 三峡库区消落带生态环境脆弱性评价[J]. 生态学报,2010,30(24):6726-6733.

[14] 王晓阳,傅瓦利,张 蕾,等. 三峡库区消落带土壤重金属 Zn 的形态分布特征及其影响因素[J]. 地球与环境,2011,39(1):85-90.

[15] 王图锦. 三峡库区消落带重金属迁移转化特征研究[D]. 重庆:重庆大学,2011.

[16] 叶 琛,李思悦,张全发. 三峡库区消落区表层土壤重金属污染评价及源解析[J]. 中国生态农业学报,2011,19(1):146-149.