

尾矿库尾砂及周边农田土壤重金属形态分布及其生物有效性

许超^{1,2}, 夏北成², 吴海宁²

(1.华南农业大学资源与环境学院, 广东 广州 510642; 2.中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275)

摘要:采用BCR(communitiy bureau of reference)连续提取法对大宝山矿山槽对坑尾矿库尾砂和周边农田土壤重金属Cd、Pb、Cu和Zn的形态分布及其生物有效性进行了分析。结果表明,尾砂中Cd、Pb、Cu和Zn残渣态占绝对优势,占其总量的百分数均在85%以上。农田土壤中Cd、Cu和Zn都以残渣态为主,分别占其总量的60%、60%和90%以上,Pb以残渣态和可还原态为主,占其总量的93.44%。农田土壤重金属生物有效性较尾砂大,尾砂和农田土壤重金属生物有效性均以Pb为最高。

关键词:重金属;形态分布;生物有效性

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)11-2293-04

Speciation and Bioavailability of Heavy Metals in Tailings and Agricultural Soils

XU Chao^{1,2}, XIA Bei-cheng², WU Hai-ning²

(1. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The three-step BCR (communitiy bureau of reference) sequential extraction procedure method was used to analyse the speciation and bioavailability of heavy metals (Cd, Pb, Cu and Zn) in tailings and agricultural soils around Caoduikeng mine tailing in Dabaoshan mountain area, Guangdong Province, China. Results showed that Cd, Pb, Cu and Zn were dominated by the residual fraction. The residual fraction of each metals accounted for more than 85% of the total content in mine tailing. And the Cd, Cu and Zn in agricultural soils were predominately located in residual fraction. The residual fractions of Cd, Cu and Zn accounted for more than 60%, 60% and 90% of their total contents, respectively. However, Pb was dominantly released in the reducible and residual fractions. The both fractions accounted for 93.44% of the total contents in agricultural soils. The bioavailabilities of heavy metals in agricultural soils were higher than those in mine tailings. And Pb had the highest bioavailability among these metals in the two both of tested samples.

Keywords: heavy metal; speciation; bioavailability

重金属元素以不同的地球化学形态存在于土壤中,这些形态及其与土壤物质的结合形式是影响其迁移活动性和生物有效性的主要因素^[1-4]。连续提取形态分析法是研究土壤中重金属元素形态的主要方法,运用连续提取法研究土壤重金属存在的形态,可以了解土壤中重金属的转化和迁移,还可以预测其生物有效

性,间接地评价重金属的环境效应^[5-7]。欧共体参比司(European Community Bureau of Reference)的三步连续提取法(BCR法)能较好反映土壤中重金属元素的形态分布情况,且重现性强、易标准化,已被逐步用于环境样品中重金属Cu、Pb、Zn、Cd等形态分析^[8-10]。

尾矿是矿产开采过程中产生的一种固体废弃物。这些废弃物中通常含有较高的有毒重金属,当它们从地下搬运到地表后,由于物理、化学条件的改变,尾矿中重金属元素的释放、迁移对附近土壤等表生环境产生严重的重金属污染,因而尾矿库区土壤环境质量监测及生态恢复等问题引起了人们的关注^[11-12]。

大宝山矿区及其周围地区生态环境重金属污染

收稿日期:2009-05-09

基金项目:广东省自然科学基金团队项目(06202438);中山大学“985工程”环境污染控制与修复技术创新平台项目

作者简介:许超(1978—),男,博士,主要从事污染控制与修复技术研究。E-mail:xuchao1388@126.com

通讯作者:夏北成 E-mail:xiabch@mail.sysu.edu.cn

问题一直以来都受到广泛关注^[13-16]。目前,国内外学者对大宝山矿区土壤重金属的分布特征和化学形态进行了研究^[13-15],然而对这些重金属在土壤中的化学形态及其生物有效性还没有统一的认识,且对于尾矿库尾砂及其下农田土壤中重金属的形态分布及其生物有效性的研究尚未涉及。本研究通过野外采样调查和实验分析,对粤北大宝山矿山槽对坑尾矿库尾砂及其下农田土壤中重金属(Cd、Zn、Pb、Cu)的形态分布特征进行研究,为提出切实可行的尾矿库区及其周边污染土壤的治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 调查区概况及采样

大宝山矿地处广东翁源与曲江交界处,流域范围为东经 113°40′~113°43′,北纬 24°30′~24°36′。矿区地处亚热带季风气候区,年平均气温 20.3℃,年均降水量 1 782.7 mm。大宝山矿是一座大型铁多金属伴生矿床,矿区主体上部为褐铁矿体、中部为铜硫矿体,下部为铅锌矿体,并伴生有钨、铋、钼、金和银等有色金属矿和多种微量元素。20 世纪 60 年代末开始兴建的大量国有和个体露天采矿场的开采已造成矿区周围土壤的严重污染。在大宝山槽对坑尾矿库采集 3 个尾砂样品,在尾矿坝下采集 3 个农田土壤样品。每点均在 5 m² 范围内采用“S”型采集 0~20 cm 表层尾砂或土壤组成混合代表样,样品用聚乙烯薄膜封口袋包装。样品室温风干,粉碎,过 20 目筛,用以分析 pH,另取少量样品磨细全部过 100 目筛,用于测定 Cd、Cu、Pb 和 Zn 总量及重金属形态分析。

1.2 样品分析方法

样品 pH 值(水土比 2.5:1)用 pH 计测定;重金属总量采用 HF-HClO₄-HNO₃ 消煮^[17]。

样品中重金属元素(Cd、Cu、Pb 和 Zn)分级采用欧共体参比司(European Community Bureau of Reference, BCR)的三步连续提取程序^[8],共分为酸提取态(可交换态和碳酸盐结合态)、可还原态(铁锰氧化物结合态)、可氧化态(有机物及硫化物结合态)和残渣

态 4 种组分。提取步骤简述如下:称样品 1.00 g,用 40 mL 0.1 mol·L⁻¹ 醋酸在 20℃ 下振荡 16 h 提取酸可提取态元素;酸可提取态元素提取后的残物用 40 mL 0.5 mol·L⁻¹ 盐酸羟胺+0.05 mol·L⁻¹ HNO₃ 在 20℃ 下振荡 16 h 提取可还原态元素;可还原态元素提取后的残物中,加 10 mL H₂O₂ 在 20℃ 下放置 1 h 后,加热至 85℃ (1 h),再加 10 mL H₂O₂ 继续在 85℃ 下加热 1 h,之后用 50 mL pH 为 2 的 1 mol·L⁻¹ 醋酸铵振荡 16 h 提取可氧化态元素。残渣态元素含量用总量与以上 3 种可提取态总和的差值计算^[18-19]。

用 ICP-OES (Optima 5300DV, Perkin-Elmer Instruments, USA)测定土壤 Cd、Zn、Pb 和 Cu 全量。

1.3 数据分析

数据采用 SPSS 13.0 进行统计分析,新复极差法作多重比较。

2 结果与分析

2.1 尾砂及农田土壤重金属含量特征

尾砂中重金属 Cd、Pb、Cu 和 Zn 平均含量分别高达 8.90、954.49、2 131.56 和 1 854.99 mg·kg⁻¹ (表 1),它们和其他元素被释放出来,随着废水排入河流之中,成为危害环境的直接根源。农田土壤重金属 Cd、Pb、Cu 和 Zn 平均含量分别为 4.82、864.79、1 007.34 和 1 507.50 mg·kg⁻¹,是国家土壤环境质量二级标准 (GB15618—1995, pH<6.5, Cd≤0.30 mg·kg⁻¹, Zn≤200 mg·kg⁻¹, Pb≤250 mg·kg⁻¹, Cu≤50 mg·kg⁻¹) 的 16.07、3.46、20.15 和 7.54 倍,可见尾矿库下农田土壤受到重金属 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的严重污染 (表 1)。

样品 pH 值与 Cd、Pb、Cu、Zn 总量呈负相关,相关系数分别为 -0.840、-0.172、-0.912、-0.983,其中 pH 值与 Cd、Cu、Zn 总量呈显著负相关 ($P<0.05$)。Cd 与 Cu、Zn 之间以及 Cu 与 Zn 呈显著正相关 ($P<0.05$) (表 2)。

2.2 Cd、Pb、Cu 和 Zn 形态分布

尾砂中 Cd 各形态含量的分配顺序为残渣态 (86.34%)>可氧化态 (6.08%)>酸提取态 (4.51%)>可还原态 (3.07%); Pb 各形态含量的分配顺序为残渣态

表 1 供试样品重金属含量及 pH 值

Table 1 pH and heavy metal contents of tested samples

样品	样本数/个	pH	重金属元素含量/mg·kg ⁻¹			
			Cd	Pb	Cu	Zn
尾砂	3	3.38±0.54 a	8.90±0.39 a	954.49±123.97 a	2 131.56±143.61 a	1 854.99±128.87 a
农田土壤	3	5.23±0.41 b	4.82±0.84 b	864.79±73.88 a	1 007.34±51.43 b	1 507.50±43.35 b

注:不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

表 2 样品 pH 及重金属元素间的相关性

Table 2 Relationships among pH and heavy metals in

tested samples					
	pH	Cd	Pb	Cu	Zn
pH	1.000	-0.840*	-0.172	-0.912*	-0.983**
Cd		1.000	0.575	0.966**	0.896*
Pb			1.000	0.441	0.271
Cu				1.000	0.967**

注: * 和 ** 分别代表 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 显著水平。

(91.38%)>可还原态(5.57%)>酸提取态(2.88%)>可氧化态(0.17%);Cu 各形态含量的分配顺序为残渣态(88.87%)>可氧化态(5.44%)>酸提取态(3.26%)>可还原态(2.43%);Zn 各形态含量的分配顺序为残渣态(98.02%)>可氧化态(0.85%)>酸提取态(0.80%)>可还原态(0.33%)(图 1)。尾砂中重金属元素残渣态占绝对优势,Cd、Pb、Cu 和 Zn 的残渣态占其总量的百分数均在 85%以上,以 Zn 最高,达到 98%。4 种重金属的酸提取态所占总量的比例大小依次为 Cd>Cu>Pb>Zn,这说明 Cd 的可移动形态在其总量中的比例较高;4 种重金属的可还原态含量所占其总量的顺序为 Pb>Cd>Cu>Zn;4 种重金属的可氧化态所占其总量的比例大小依次为 Cd>Cu>Zn>Pb;4 种重金属的残渣态含量所占其总量的顺序为 Zn>Pb>Cu>Cd(图 1)。

农田土壤中 Cd 各形态含量的分配顺序为残渣态(63.68%)>酸提取态(17.46%)>可还原态(9.46%)>可氧化态(9.40%);Pb 各形态含量的分配顺序为残渣态(62.37%)>可还原态(31.07%)>酸提取态(6.39%)>可氧化态(0.16%);Cu 各形态含量的分配顺序为残渣态(60.91%)>可还原态(19.82%)>酸提取态(14.66%)>可氧化态(4.61%);Zn 各形态含量的分配顺序为残渣态(91.03%)>酸提取态(4.78%)>可还

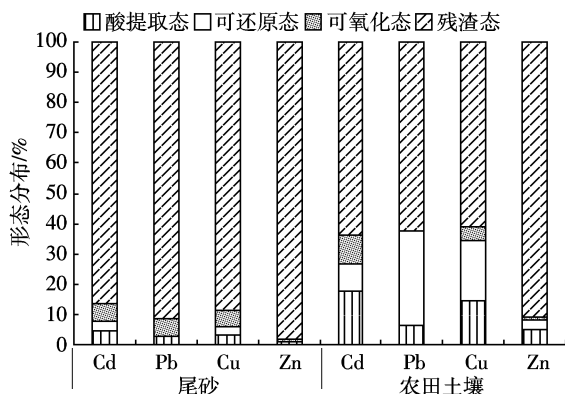


图 1 样品中 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的形态分布

Figure 1 Fraction distributions of Cd, Pb, Cu and Zn in tested samples

原态(3.59%)>可氧化态(0.60%)(图 1)。Pb 在土壤中主要以残渣态和可还原态(铁锰氧化物结合态)为主,说明 Pb 与土壤形成了稳定的晶格结构或与粘土矿物牢固结合,表明其在土壤中的迁移能力较弱,尤其酸提取态的含量比较低,表明土壤中的 Pb 随雨水淋失的可能性较小;但 Pb 具有较高的氧化物结合态,在还原条件下,这些 Pb 易释放出来,具有较大的潜在危害。

农田土壤中重金属元素以残渣态为主,Cd、Pb、Cu 和 Zn 的残渣态占其总量的百分数均在 60%以上,所占总量的比例大小依次为 Zn>Cd>Pb>Cu,以 Zn 最高、达到 90%以上(图 1);4 种重金属的酸提取态所占总量的比例大小依次为 Cd>Cu>Pb>Zn,这说明 Cd 的可移动形态在总量中的比例较高;4 种重金属的可还原态含量所占其总量的顺序为 Pb>Cu>Cd>Zn,其中,所占比例最大的是可还原态 Pb, 占其总量的 31.07%,这是由于土壤中 Fe 和 Mn 的氢氧化物特别是 Mn 的氢氧化物对 Pb^{2+} 有很强的专性吸附能力^[20-21];4 种重金属的可氧化态所占总量的比例大小依次为 Cd>Cu>Zn>Pb。

2.3 Cd、Pb、Cu 和 Zn 有效性分析

酸提取态(可交换态和碳酸盐结合态)是植物最容易吸收的形态,可还原态(铁锰氧化物结合态)是植物较易利用的形态,可氧化态(有机物及硫化物结合态)是植物较难利用的形态,残渣态是植物几乎不能利用的形态,对植物而言几乎是无效的^[22]。重金属的酸提取态和可还原态为有效态,其生物有效性高;可氧化态和残渣态为稳定态,生物有效性低。

尾砂中 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的有效态分别占 7.58%、8.45%、5.69%和 1.13%,Pb 的有效性最高,Zn 的有效性最低(表 3)。农田土壤中 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的有效态分别占 26.92%、37.46%、34.48%和 8.37%,Pb 的有效性最高,Zn 的有效性最低(表 3)。由于农田土壤中 Cd、Pb、Cu 污染均很严重且其有效态也较高,Cd、Pb、Cu 就会很容易发生迁移并被作物吸收富集,最终通过食物链进入人体影响人体的健康,Cd、Pb、Cu 生态污染风险大,应引起足够重视,并对该区域水稻、蔬菜等农作物进行监测,以保证人们的食品安全。Zn 稳定态含量最高,其生物有效性最低,污染风险最低。

3 结论

尾砂中 Cd、Pb、Cu 和 Zn 残渣态占绝对优势,占其总量的百分数均在 85%以上;农田土壤中 Cd 以残

表3 样品中重金属生物有效性

Table 3 Bioavailability of heavy metals in tested samples

样品	有效态/%				稳定态/%			
	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn
尾砂	7.58	8.45	5.69	1.13	92.42	91.55	94.31	98.87
农田土壤	26.92	37.46	34.48	8.37	73.08	62.54	65.52	91.63

渣态和酸提取态为主,Pb以残渣态和可还原态为主,Cu以残渣态、可还原态和可氧化态为主,Zn以残渣态为主;尾砂和农田土壤中重金属生物有效性均以Pb为最高,Zn为最低。

参考文献:

- [1] Adamo P, Denaix I, Terribile F, et al. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (southern Italy)[J]. *Geoderma*, 2003, 117:347-366.
- [2] Han F X, Hu A T, Qi Y H. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China[J]. *Geoderma*, 1995, 66:121-135.
- [3] Qian J, Wang Z, Shan X, et al. Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis[J]. *Environmental Pollution*, 1996, 91:309-315.
- [4] Inaba S, Takenaka C. Effects of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper for lettuce sprouts[J]. *Environment International*, 2005, 31:603-608.
- [5] Janssen C R, Hejierck G G, Schamphelaere K A C D, et al. Environmental risk assessment of metal:Tools for incorporating bioavailability[J]. *Environmental International*, 2003, 28:793-800.
- [6] 陈俊, 范文宏, 孙如梦, 等. 新河污灌区土壤中重金属的形态分布和生物有效性研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(5):831-837.
CHEN Jun, FAN Wen-hong, SUN Ru-meng, et al. Bioavailability and species distribution of heavy metals in sewage-irrigated soil from Xin-he[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(5):831-837.
- [7] 李永华, 杨林生, 姬艳芳, 等. 铅锌矿区土壤-植物系统中植物吸收铅的研究[J]. 环境科学, 2008, 29(1):196-201.
LI Yong-hua, YANG Lin-sheng, JI Yan-fang, et al. Lead uptake by plant in soil-plant system at lead-zinc deposit area of western Hunan Province[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(1):196-201.
- [8] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A U, et al. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1:57-61.
- [9] Shan X Q, Wang Z W, Wang W S, et al. Labile rhizosphere soil solution fraction for prediction of bioavailability of heavy metals and rare earth elements to plants[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2003, 375:400-407.
- [10] 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, 20(6):163-166.
CAO Hui-cong, WANG Jin-da, ZHANG Xue-lin. Application of sequential extraction of BCR to forms distribution of heavy metals in polluted black soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2006, 20(6):163-166.
- [11] Jung M C, Thomson I. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea[J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11:53-59.
- [12] Marguí E, Queralt I, Carvalho M L, et al. Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145:179-184.
- [13] Zhou J M, Dang Z, Cai M F, et al. Soil heavy metal pollution around the Dabaoshan Mine, Guangdong Province, China[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(5):588-594.
- [14] 周建民, 党志, 司徒粤, 等. 大宝山矿区周围土壤重金属污染分布特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6):1172-1176.
ZHOU Jian-min, DANG Zhi, SITU Yue, et al. Distribution and characteristics of heavy metals contaminations in soils from Dabaoshan Mine Area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(6):1172-1176.
- [15] 蔡美芳, 党志, 文震, 等. 矿区周围土壤中重金属危害性评估研究[J]. 生态环境, 2004, 13(1):6-8.
CAI Mei-fang, DANG Zhi, WEN Zhen, et al. Risk assessment of heavy metals contamination of soil around mining area[J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(1):6-8.
- [16] 邹晓锦, 仇荣亮, 周小勇, 等. 大宝山矿区重金属污染对人体健康风险的研究[J]. 环境科学学报, 2008, 28(7):1406-1412.
ZOU Xiao-jin, QIU Rong-liang, ZHOU Xiao-yong, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in Dabao Mountain, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(7):1406-1412.
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科学技术出版社, 2000.
LU Ru-kun. Assay on agro-chemical properties of soil[M]. Beijing:China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [18] 章明奎, 王美青. 杭州市城市土壤重金属的潜在可淋洗性研究[J]. 土壤学报, 2003, 40(6):915-920.
ZHANG Ming-kui, WANG Mei-qing. Potential leachability of heavy metals in urban soils from Hangzhou city[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(6):915-920.
- [19] 刘恩峰, 沈吉, 朱育新. 重金属元素 BCR 提取法及在太湖沉积物研究中的应用[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2):57-60.
LIU En-feng, SHEN Ji, ZHU Yu-xin. Determination of heavy metal chemical forms by BCR method for Taihu lake sediments[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, 18(2):57-60.
- [20] Li X D, Shen Z G, Wai-Onyx W H, et al. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42(3):215-223.
- [21] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰, 等. 矿区污染土壤 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的形态分布及其生物有效性的研究[J]. 生态环境, 2007, 16(3):807-811.
LEI Ming, LIAO Bo-han, QIN Pu-feng, et al. Fraction distributions and availability of Pb, Cd, Cu, and Zn in contaminated soil around mine[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(3):807-811.
- [22] 林淑芬, 李辉信, 胡锋. 蚓粪对黑麦草吸收污染土壤重金属铜的影响[J]. 土壤学报, 2006, 43(6):911-918.
LIN Shu-fen, LI Hui-xin, HU Feng. Effect of earthworm casts on copper uptake by ryegrass in copper polluted soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(6):911-918.