

矿区土壤重金属元素的形态分布及生物活性

高芳蕾, 董岩翔, 王世纪 (1. 广东省工程勘察院, 广东广州510510; 2. 浙江省地质调查院, 浙江杭州311203)

摘要 [目的] 研究矿区土壤铜、铅和锌的形态分布及生物活性。[方法] 选取广东某金属硫化物矿区外围2个代表性的农田深层土壤样品, 运用 Tessier 连续提取法分析其铜、铅和锌的总量和5种化学形态。[结果] 结果表明, 土壤中铜、铅和锌主要以残渣态形式存在, 铁锰氧化物结合态和有机物结合态次之, 碳酸盐结合态很少, 可交换态最低。不同元素在不同土壤类型和不同土壤层位的形态分布有很大差别。以生物活性系数来评价重金属的危害性, 这3种元素的生物活性均偏低, 其中铅> 锌> 铜, 生物可利用性不高, 对生态环境的潜在危害性不大。[结论] 该研究结果对土壤铜、铅和锌的环境生物效应及其迁移转化规律具有重要意义。

关键词 形态分布; 生物活性; 重金属; 土壤; 矿区; Tessier 连续提取法

中图分类号 X53 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)12-05614-03

Study on Chemical Fractionation Distributions and Bioactivity of Heavy Metal Elements in Cropland Soils around Mount Lotus Mine

GAO Fanglei et al (Guangdong Institute of Engineering Investigation, Guangzhou, Guangdong 510510)

Abstract [Objective] The purpose of this research was to study the fractionation distribution and bioactivity of metal elements in cropland soils around Mount Lotus mine. [Method] Total contents and five chemical fractions of copper, lead and zinc in two representational cropland deep soils collected from Mount Lotus mine area in eastern Guangdong were analyzed using Tessier sequential extraction procedure. [Result] The results showed that Cu, Pb and Zn were present mainly in the residual fraction, the Fe-Mn oxides bounds and organic bounds were in the second place, carbonate-bound fractions were very small, the proportions of exchangeable were the lowest. There were significant differences in fractionation distributions of heavy metals in different soils with different layers. Bioactivity coefficient could be used to evaluate risk assessment of heavy metals. The bioactivity of Cu, Pb and Zn in soils were low with a sequence of Pb > Zn > Cu, so it was hardly useful for biology, which did not do serious harm to environment. [Conclusion] This research has important meanings for environment bioactivity effect and migration transformation law of heavy metals.

Key words Fractionation distribution; Bioactivity; Heavy metal; Soil; Mine area; Tessier sequential extraction procedure

金属矿山开采所产生的废水和尾矿堆的风化、淋滤过程中流失的有毒有害重金属元素是矿区及其周围地区生态环境污染的主要问题。重金属进入土壤环境后, 通过溶解、沉淀、凝聚、络合和吸附等各种反应, 形成不同的化学形态。土壤中重金属的迁移性和植物毒性主要取决于重金属的形态分布, 而不仅仅是其总量^[1-5]。因此, 笔者研究了矿区土壤中重金属的分布特征和化学形态, 对于弄清其环境生物效应及其迁移转化规律具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集 在矿区附近和水库下游分别取尾矿砂堆积土和矿山废水灌溉土2组样品, 编号为S1和S2, 位置见图1。采样深度0~2.0 m, 按0~0.2、0.5~1.0、1.0~1.5和1.5~2.0 m的间隔从上到下各取样1件, 每组编号从-1至-4(表1), 即每组包含4件垂向分析样, 共8件。土壤自然风干, 过2 mm 尼龙筛, 保存待测。

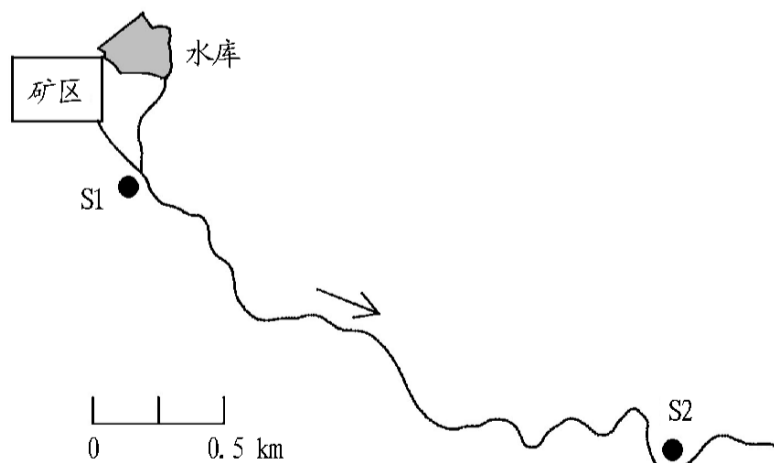


图1 采样位置示意

Fig.1 Schematic diagram of sampling sites

1.2 方法

1.2.1 全量分析。 准确称取样品0.5 g 在聚四氟乙烯消解

罐中用 HNO₃-HClO₄-HF 混酸消化, 用5% 硝酸转移至50 ml 容量瓶中, 稀释定容后用等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定铜、铅和锌的总含量。所有测定均由空白样和加标回收样进行质量控制。土壤pH 值采用土液质量比1.0:2.5, PHS-3C 型精密pH 计测定。

1.2.2 形态分析。 分别准确称取供试土壤(2.00 ± 0.01) g, 按照 Tessier 连续提取法程序(表2) 进行提取。每一种形态的提取液均以4 000 r/min 离心15 min, 过0.45 μm 滤膜, 加1 滴浓HNO₃, 4℃ 保存待测。每一步提取过程完成后, 用10 ml 去离子水洗涤残余物, 离心, 弃去上清液, 连续洗涤2 次, 然后将经洗涤后的残余物用于下一步的形态分析。同时设一组平行。各形态含量测定采用等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)。

2 结果与分析

2.1 重金属全量 由表1 可知, 采集土壤呈碱性, pH 值均大于7, 2组样品的最大值都在深层1.5~2.0 m 处。上游土壤重金属总量明显高于下游, 由于污染源的不同, 导致2组样品的重金属含量有显著差别。上游土壤是尾矿砂的直接堆放, 但其表层受人为扰动因素较大, 所以重金属富集在土壤的中层部位, 即S1组的最小值出现在表层0~0.2 m, 最大值集中在0.5~1.5 m。下游土壤的潜在污染源是矿山废水, 由

表1 供试土壤的重金属全量

Table 1 The total contents of heavy metals in tested soils

编号	土壤深度 m	pH 值	铜 ng/kg	铅 ng/kg	锌 ng/kg
Number	Soil depth	pH value	Cu	Pb	Zn
S1-1	0~0.2	7.12	59.67	74.3	94.39
S1-2	0.5~1.0	7.10	118.80	166.0	231.97
S1-3	1.0~1.5	7.08	127.71	209.0	249.97
S1-4	1.5~2.0	8.14	105.93	131.0	197.93
S2-1	0~0.2	7.90	42.16	127.0	141.80
S2-2	0.5~1.0	7.29	22.97	85.5	91.27
S2-3	1.0~1.5	7.58	12.80	51.9	92.07
S2-4	1.5~2.0	8.16	16.71	61.2	82.55

作者简介 高芳蕾(1981-), 女, 海南海口人, 硕士, 助理工程师, 从事农业地质调查与研究。

收稿日期 2009-02-06

于搬运距离增大,其重金属含量降低,S2 组表层则出现最大值,由浅至深,重金属含量呈递减趋势,说明矿山废水对土壤的影响程度在表层最为严重。铅和锌略高于国家土壤环境

质量自然背景,S1 组的铜值达国家土壤环境质量(GB15618-1995) 二级标准^[6]。就铜、铅和锌3 种元素而言,金属矿山的开采活动尚未对外围农田耕地造成污染。

表2 Tessier 连续提取法

Table 2 Tessier's sequential extraction procedures

步骤 Steps	形态 Morphology	提取试剂 Extraction reagent	反应条件 Reaction conditions
	可交换态 Proportion of exchangeable	16 ml 1 mol/L MgCl ₂ , pH 值7.0	(25 ±1) 恒温连续振荡1 h
	碳酸盐结合态 Carbonate bounds	16 ml 1 mol/L NaOAc, pH 值5.0 (HOAc 调节)	(25 ±1) 恒温连续振荡5 h
	铁锰氧化物结合态 Fe-Mn oxides bounds	40 ml 0.04 mol/L NH ₂ OH·HCl (25% HOAc)	(96 ±3) 恒温断续振荡6 h
	有机物结合态 Organic bounds	0.02 mol/L HNO ₃ 6 ml, 10 ml 30% H ₂ O ₂ 6 ml 30% H ₂ O ₂	(85 ±2) 恒温断续震荡2 h (85 ±2) 恒温断续震荡3 h
	残渣态 Residual fraction	10 ml 3.2 mol/L NH ₄ OAc [(HNO ₃) = 20%] HF + HCl ₄ + HCl 消化	(25 ±1) 恒温连续震荡30 min

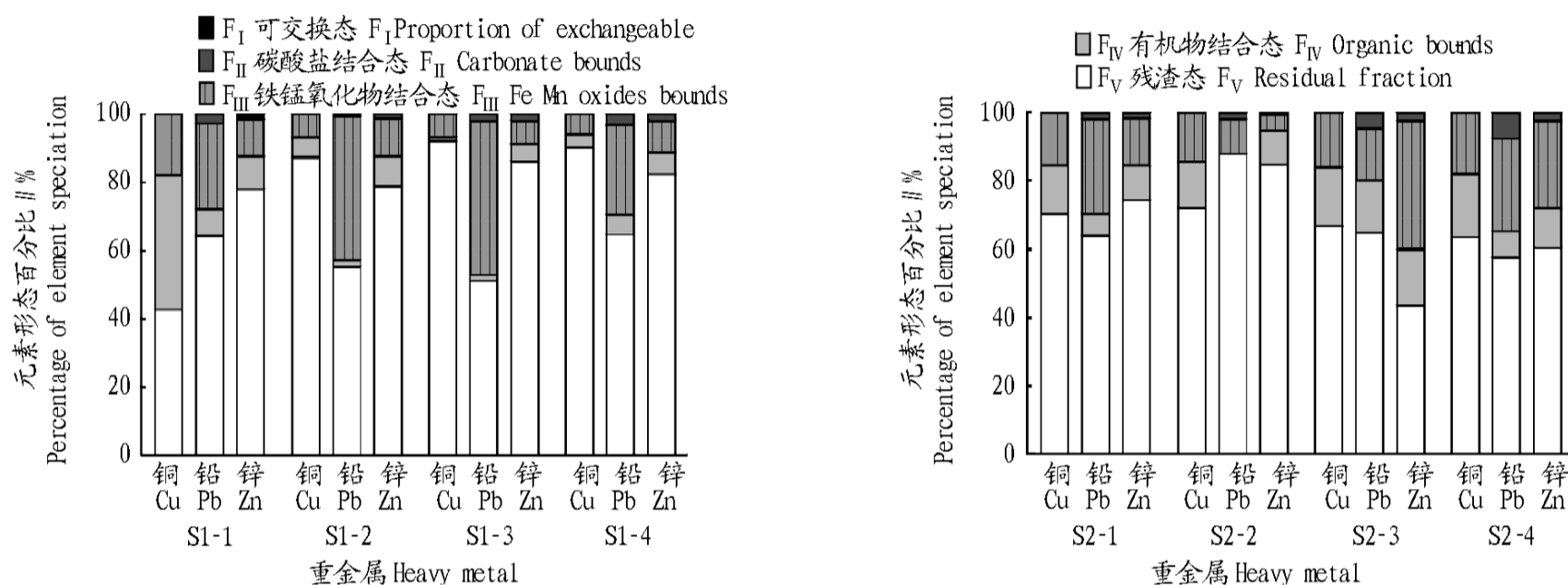


图2 土壤重金属形态

Fig 2 Morphology of heavy metals in soils

2.2 重金属元素的形态分布 由图2 可见,2 组土壤中的重金属元素形态分布有很大差别;同组土壤中元素的形态分布有差别;元素在土壤各个层位的形态分布也有差别。残渣态是主要形态,其次是铁锰氧化物结合态和有机物结合态,碳酸盐结合态很少,可交换态非常少。

残渣态重金属主要存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中,它们来源于土壤矿物,性质稳定。在自然界正常条件下不易释放,能长期稳定在沉积物中,不易为植物吸收,在整个土壤生态系统中对食物链影响较小,对环境比较安全。该研究中,除S1-1 的铜、S1-3 的铅、S2-3 的锌中残渣态所占比重较小之外,其余样品的F_V 值均很大,铜、铅和锌的平均值为73.2%、63.8%和74.0%。

土壤中存在各种有机质,如动植物残体、腐殖质以及矿物颗粒的包裹层等。这些有机物自身具有较强螯合金属离子的能力,又能以有机膜的形式附着在矿物颗粒的表面,改变了矿物颗粒的表面性质,在不同程度上增加了吸附重金属的能力。由图2 可知,S1-1 的铜有机物结合态含量最高,达39.2%,S2 组重金属的整体F_{IV} 值相对S1 组的高。S2 组铜、铅和锌的F_{IV} 平均值为15.8%、7.5%和11.9%。在氧化条件下,部分有机物分子会发生降解作用,导致部分金属元素溶出,可能会对环境造成一定的影响。

铁锰氧化物结合态重金属被专性吸附或共沉淀在土壤氧化物中,该形态重金属被束缚得较紧,只有当土壤的氧化还原电位降低时,重金属才有可能释放,因而对植物有潜在

的危害。铅的F_{II} 所占百分比最高,为10.1%~46.8%,平均27.7%,这是由于土壤中铁、锰的氢氧化物特别是锰的氢氧化物对Pb²⁺ 有很强的专性吸附能力。锌的F_{III} 含量也较高,平均占15.3%,研究表明,土壤中锌与铁锰氧化物具有很强的结合力^[7-9]。

碳酸盐结合态重金属是沉淀或共沉淀的金属,通过较为温和的酸即可将它们释放,该形态重金属容易被生物吸收和利用。8 个样品的碳酸盐结合态含量都很少,下游废水灌溉区土壤相对上游尾矿堆积土高一些,以S2-4 的铅最高,其F_{II} 值为7.7%。S1 组中F_I 的分布:铅> 锌> 铜,其中铜接近0;S2 组F_I 的分布也是铅> 锌> 铜。研究表明,铅与碳酸盐的结合能力较其他元素的大^[10]。

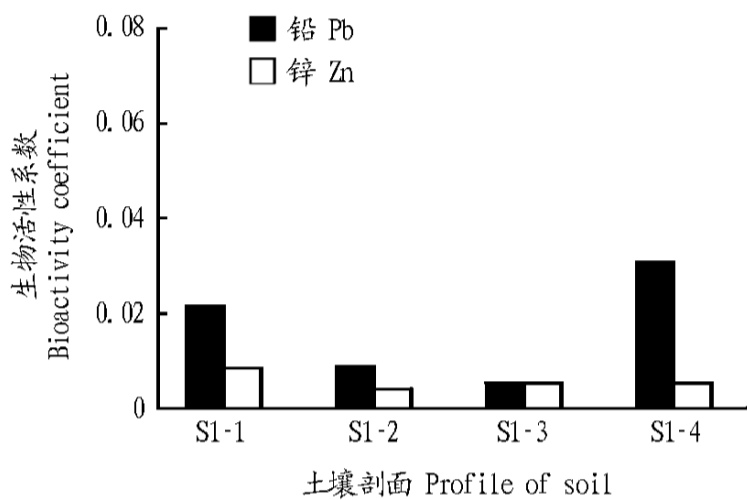
可交换态的重金属元素主要是通过扩散作用和外层络合作用非专性地吸附在土壤/沉积物的表面上,该形态迁移性强,可以直接被生物利用,通过离子交换即可将它们从样品上迅速萃取出来。该研究中,各元素的可交换态含量普遍很低,最高是S1-1 的锌,为0.38%,其他样品的重金属F_I 值低到几乎可以忽略不计。

按照迁移性和生物活性排列以上5 种重金属元素形态对生态环境的危害程度,其大小顺序为: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。对生物而言,可交换态和碳酸盐结合态为相对活泼形态,铁锰氧化物结合态和有机物结合态为相对稳定形态,残渣态为难利用形态。

2.3 生物活性评价 在评价土壤重金属污染状况时,不仅要分析土壤重金属总量,更应重视其生物有效性部分所占的比例。笔者采用生物活性系数 $K^{[11]}$ 评价土壤重金属的生物有效性,计算公式:

$$K = \frac{\text{离子交换态} + \text{碳酸盐结合态}}{\text{形态含量加和}} \\ = \frac{F_1 + F}{F + F + F + F + F}$$

由于土壤中铜的可交换态和碳酸盐结合态含量都非常低,接近零,此处重点讨论铅和锌的生物活性。由图3可见,2组土壤铅和锌的生物活性都偏低,总体而言,重金属的活动性不好,其生物可利用性低,对环境危害小。这可能与土壤pH值有关,有研究表明,土壤pH值越低,重金属的生物活性



越高^[12-14]。而该研究中的8件样品,pH值均偏碱性(表1),说明土壤重金属的生物有效性受到土壤pH值的制约,pH值越高,不仅对生态系统没有危害,而且对重金属具有一定的固定化作用,即残渣态和铁锰氧化物结合态占优势,与前面重金属形态分布分析结果吻合。

同时,发现下游废水灌溉土(S2组)重金属生物活性大于上游尾矿砂堆积土(S1组),尽管S1的重金属含量远高于S2,但是其生物可利用性低,可见矿区下游土壤的潜在危害性高于上游。铅的生物活性明显大于锌,最大值为S2-4,达0.077。在S2组土壤中,铅的K值随着深度的增加而剧增,表明铅在土壤中具有向下移动的能力,深部土壤比表层土壤对植物的危害性更高。

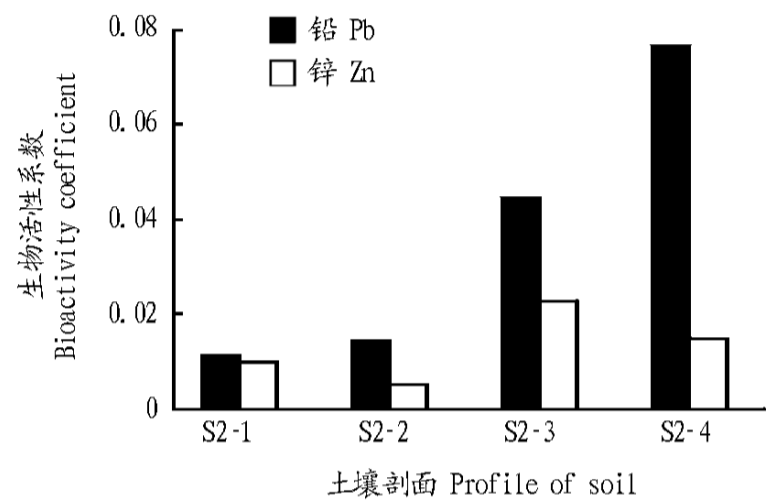


图3 土壤重金属的生物活性

Fig.3 Bioavailability of heavy metals in soils

3 结论

(1) 土壤中铜、铅和锌的全量基本未超出国家土壤环境质量二级标准,矿山开采活动尚未对外围农田耕地造成污染。

(2) Tessier连续提取法能够有效地提取土壤重金属的5种不同形态。研究区土壤铜、铅、锌的残渣态是主要存在形态,其次是铁锰氧化物结合态和有机物结合态,碳酸盐结合态很少,可交换态最低,说明这些重金属在正常自然条件下相对比较稳定。不同元素在不同土壤类型和不同土壤层位的形态分布有很大差别。

(3) 这3种元素的生物活性均偏低,其中铅 > 锌 > 铜,生物可利用性不高,对生态环境危害性小,但下游废水灌溉土的重金属生物活性大于上游尾矿砂堆积土,因此有必要采取有效措施控制废水的排放。

参考文献

- [1] 刘恩玲,王亮.土壤中重金属污染元素的形态分布及其生物有效性[J].安徽农业科学,2006,34(3):547-549.
- [2] 杨红飞,严密,王友保,等.安徽主要水稻土中重金属形态分布与土壤酶活性研究[J].土壤,2007,39(5):753-759.
- [3] 刘英霞,杨启霞,常显波.烟台市污水处理厂污泥中重金属的形态分析

[J].安徽农业科学,2008,36(27):11977-11979.

- [4] 李梦红,黄现民,诸葛玉平.污泥农用对土壤中各形态重金属含量变化的影响[J].安徽农业科学,2008,36(23):10156-10158.
- [5] 宋明义,刘军保,周涛发,等.杭州城市土壤重金属的化学形态及环境效应[J].生态环境,2008,17(2):666-670.
- [6] 国家环境保护局.GB15618-1995,土壤环境质量标准[S].1996.
- [7] JONES B, TURK A. Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tese Estuary, north east England[J]. Science of the Total Environment, 1997, 31: 1295-1301.
- [8] MA L Q, RAO G N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26: 259-264.
- [9] RAMOS L, GONZALEZ MJ, HERNANDEZ L M. Sequential extraction of copper, lead, cadmium, and zinc in sediments from Ebro river (Spain): relationship with levels detected in earthworms[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1999, 62: 301-308.
- [10] GIMENO GARCIA E, ANDREU V, BOLUDA R. Distribution of heavy metals in rice farming soils[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1995, 29: 476-483.
- [11] ADRIANO D C. Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals[M]. 2nd Edn. New York: Springer, 2001.
- [12] SHU WS, YE Z H, LAN C Y, et al. Acidification of lead-zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility[J]. Environment International, 2001, 26(5/6):389-394.
- [13] 王庆仁,刘秀梅,崔岩山,等.我国几个工矿与污灌区土壤重金属污染状况及原因探讨[J].环境科学学报,2002,22(3):354-358.
- [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.

(上接第5562页)

参考文献

- [4] MAEDA H, SHIDA NJ. Specificity of binding of hexopyranosyl polysaccharides with fluorescent brightener[J]. J Biochem, 1967, 62: 276-278.
- [5] SHAIRO M. Use of optical brightener as radiation protectants for gypsy moth (Lepidoptera: Lymantriidae) nuclear polyhedrosis virus[J]. J Econ Entomol, 1992, 85(5):1682-1686.
- [6] WANG P, GRANADOS R R. Calciferin disrupts the midgut defense system in

insects[J]. Insect Biochem Mol Biol, 2000, 30: 135-143.

- [7] WASHBURN J O, KIRKPATRICK B A, HAAS STAPLETON E, et al. Evidence that the stilbene-derived optical brightener M2 enhances autographa californica multiple nucleopolyhedrovirus infection of trichoplusia and Heliothis virescens by preventing sloughing of infected midgut epithelial cells[J]. Biological Control, 1998, 11: 58-69.
- [8] 张彬,刘怀,王进军,等.甜菜夜蛾研究进展[J].中国农学通报,2008,24(10):427-433.