

大宝山矿区农田土壤重金属污染及其植物累积特征^①

张 晗, 靳青文, 黄仁龙, 林 宁, 贾珍珍, 舒月红*

(华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

摘 要: 对金属矿山选冶活动影响的农田土壤, 不同灌溉水源会影响重金属的分布累积特征。根据实际情况将大宝山矿区农田土壤分为污水灌溉区、清水灌溉区、自然修复区和对照区, 并进行土壤和植物样品采集, 调查研究了土壤的基本理化性质, Cd、Pb、Cu、Zn、Mn 5 种重金属的含量和化学形态分布, 以及不同区域植物中重金属的含量。结果表明: 污水灌溉区 Cd、Pb、Cu、Zn 的含量最高, 是自然修复区和清水灌溉区的 1.75 倍 ~ 10.51 倍, 对照区最低; Mn 在各采样点的含量无显著差别。土壤 Cd、Cu、Zn、Pb 含量两两之间显著正相关, Mn 与 Cu、Zn、Cd、Pb 呈负相关关系; 土壤 pH 与重金属环境有效态关系密切。残渣态是 5 种重金属的主要存在形态, 有机态含量也较高; Cd 的环境有效态含量占总量的比例是其他 4 种重金属的 2 倍左右。稻米中 5 种重金属在清水灌溉区的含量均比污水灌溉区低, 其中 Cu 和 Zn 的含量在两区域均未超标(NY861-2004), 而 Pb 和 Cd 的含量严重超标。重金属在自然修复区和清水灌溉区呈现较低的土壤污染和人体健康风险, 该研究数据可为金属矿区土壤污染控制提供科学的依据。

关键词: 大宝山; 土壤重金属; 形态; 植物

中图分类号: X53 文献标识码: A

矿产资源的开采使原有的地球化学环境条件发生改变, 导致矿山周边水土环境严重污染^[1-3]。广东省粤北大宝山地区矿产资源丰富, 开采历史悠久, 矿区开采和冶炼产生的酸性矿山废水和尾矿堆淋滤过程流失的有毒重金属释放到环境中, 对周围的农田土壤造成以 Cd、Pb、Cu 等为主的多金属复合污染^[4], 对环境和人类造成严重危害。大宝山下游的上坝村因长期受重金属污染而成为全国知名的癌症村。

近年来, 针对大宝山矿区以及其他有色金属矿区重金属的污染展开了大量的研究, 主要体现在重金属的空间分布特征^[5-8]、生物有效性^[9-12]、生态和健康风险评价^[13-15]等方面。就采矿活动对农田土壤的污染研究来看, 已有研究主要针对农用土壤的污染特征及其风险评价进行分析^[16-17]。

本研究以广东大宝山矿区农田土壤为研究对象, 采集灌溉水源不同的农田土壤和植物, 比较分析不同区域土壤中 Cd、Pb、Cu、Mn、Zn 5 种重金属污染特征与土壤基本性质, 以及重金属在相应区域植物中的积累, 研究结果可以为重金属污染农田土壤的修复提供理论和技术依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

大宝山矿区地处广东省韶关市曲江县和翁源县的交界处, 流域范围为 113°40' ~ 113°43'E, 24°30' ~ 24°36'N, 属于亚热带季风气候区, 地势北高南低, 温暖潮湿多雨, 表层岩石风化强烈。选矿产生的尾砂及废石主要沿着河谷排入 2 个由尾砂坝拦截形成的大型尾矿库(铁龙尾砂库和槽对坑尾砂库), 部分常年被水淹没。携带有毒重金属的酸性废水分别自 2 个尾砂库出水口排出, 沿着河谷流向下游至凉桥处汇合后流入横石河(图 1), 至中下游处有来自陈公湾的河水(非矿山污染区)汇入, 最终向下游流进滙江。受 2 个尾矿库废水污染的横石河和滙江, 一直以来都是沿程农用土壤的灌溉水源, 严重危害着土壤生态系统。2006 年左右, 2 个尾矿库出水汇合处凉桥附近的农田因重金属污染严重而停止耕种。而横石河附近的上坝村农田也于 2006 年开始引入水库水进行“清灌”, 但部分农田依然处于“污灌”状态。

基金项目: 国家自然科学基金委员会-广东省人民政府联合基金重点支持项目(U1201234)、国家自然科学基金项目(21347003)和广东省自然科学基金项目(S2011010003356)资助。

* 通讯作者(hongershu@163.com)

作者简介: 张晗(1990—), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要从事土壤修复方面研究。E-mail: hxhjzhanghan@163.com

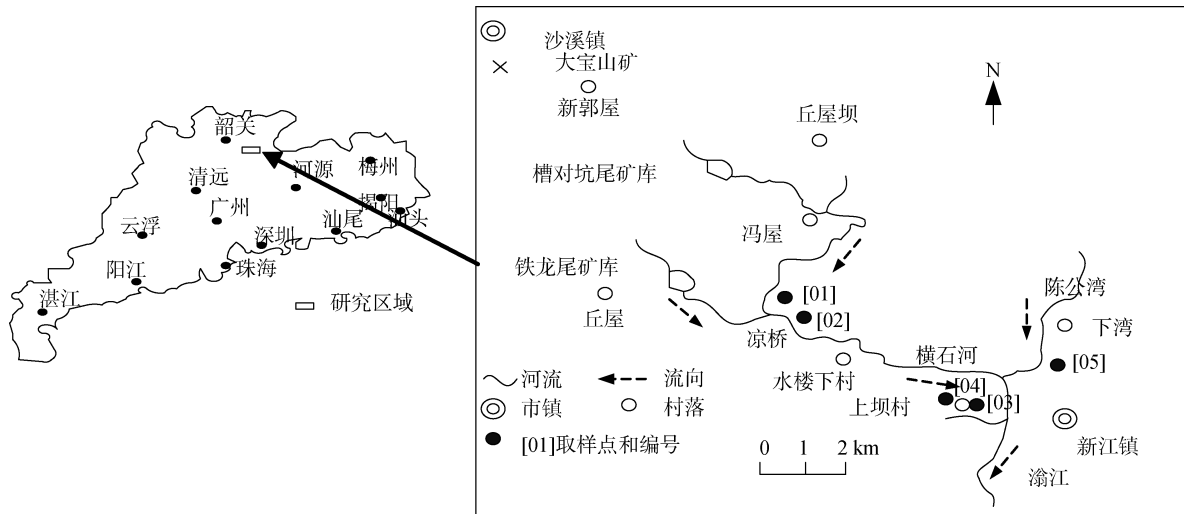


图 1 研究区位置及采样点示意图

Fig. 1 Schematic map of studied area and sampling sites

1.2 样品采集

根据灌溉水源的不同,选择 01、02、03、04 和 05 作为采样点(图 1)。01 和 02 位于凉桥附近,是荒芜达 8 年左右的农田,01 受槽对坑尾砂库废水的污染,而因其地势较低,常被污染河水淹没,现仍处于污染状态,02 位于 2 个尾砂库废水交汇后河流附近的农田,因停止耕作而停止污灌。03 位于上坝村农田,一直处于污灌状态,04 也位于上坝村农田,但 2006 年之后采用清水灌溉。为了比较不同灌溉水源对重金属在农田土壤以及植物中的迁移与积累特征的影响,另外选择了不受矿山废水影响的陈公湾农田 05 作为对照采样点(图 1)。鉴于本研究的目的以及讨论分析的方便,本研究将采样点分别定义为污水灌溉区(01、03)、清水灌溉区(04)、自然修复区(02)和对照区(05)。

采样时间为 2013 年 6 月,每个区域采集 3 个表层(0~20 cm)土壤样品,每个土壤样品是从梅花形分布的 5 个坑中各取 1 kg 土样进行混合而成,采用四分法缩分到 1 kg 左右,装入聚乙烯样品袋,风干、研磨后分别过 10 目和 100 目筛,储存备用。

在农田土壤采样区(01、02、03、04)分别采集植物样品。对于 01 和 02 区域,由于多年未种植水稻,故以杂草作为代表性植物,01 和 02 区域的植物分别为棒头草和看麦娘,采集 10 株大小均匀的植物;对于 03 和 04 区域,在水稻收获前,分别采集 20 株水稻样品,采集的植株样品用去离子水洗净,105℃烘箱中杀青 30 min,烘干,粉碎备用。水稻样品分植株和稻米两部分处理,稻米恒温干燥、去壳,并用玛瑙研钵研磨,过 1 mm 筛后备用。

1.3 样品处理与测试

1.3.1 土壤理化性质分析 采用电位计法测定土壤 pH(水:土=2.5:1);采用重铬酸钾容量法测定有机质含量;比重计法测定土壤机械组成。

1.3.2 土壤重金属含量分析 重金属总量分析用电热板湿法消解,采用 HNO_3 -HF- HClO_4 对土壤样品进行高温消解。重金属形态分析用改进的 Tessier 连续萃取法^[18],按顺序提取的重金属形态分为 8 种,即水溶态、可交换态、碳酸盐结合态、锰氧化态、有机态、无定型氧化铁结合态、晶型氧化铁结合态、残渣态。重金属对土壤的危害主要取决于其环境有效态部分,包含水溶态、可交换态和碳酸盐结合态。因为碳酸盐结合态易转换为水溶态和可交换态,而水溶态和可交换态可直接进入生态链循环。具体分析方法见表 1。植物样品用 HNO_3 - HClO_4 进行消解。

样品中 Cd、Pb、Cu、Mn、Zn 总量和提取态含量测定采用电感耦合等离子体发射光谱技术(ICP-AES)。通过测定消解空白及参考国家土壤标准样品 GBW07405、大米标准样品 GBW10045 和植物标准样品 GBW10014 对土壤样品、大米样品和植物样品进行平行实验分析,各元素的分析误差在 5% 以内。

2 结果与讨论

2.1 土壤基本理化性质

不同采样点土壤的基本理化性质见表 2。由表 2 可知,所有土样均呈现出明显的酸性。其中污灌区(01 和 03)土壤 pH 最低,01 和 03 区域土壤 pH 分别仅为 3.14 和 3.57,这是因为该区域长期受酸性废水的影响而导致土壤严重酸化。而自然修复区(02)以及

表 1 土壤重金属形态分析
Table 1 Analysis process of heavy metals speciation in soils

步骤	形态	提取条件
1	水溶态	称取 1.000 0 g 土壤样品,放入 50 ml 聚丙烯离心管,加入 10 ml 超纯水(pH 7),25℃振荡 2 h 后 4 000 r/min 离心 20 min,分离上清液装入聚乙烯塑料瓶,残渣用 5 ml 超纯水洗涤,离心分离上清液装瓶待测,残渣留备下步提取
2	可交换态	在离心管中加入 8 ml 1 mol/L 的 CH ₃ COONH ₄ ,室温电磁振荡 2 h,离心分离上清液装瓶,以下同步骤(1)。
3	碳酸盐结合态	在离心管中加入 8 ml 1 mol/L 的 NaAc,用 HAc 将 pH 调至 5.5~5.9,室温电磁振荡 5 h,离心分离上清液装瓶,以下同步骤(1)
4	锰氧化态	在离心管中加入 20 ml 0.1 mol/L 的 NH ₂ OH·HCl,将 pH 用 25% 的 HAc 调至 2~3,室温电磁振荡 30 min,离心分离上清液装瓶,以下同步骤(1)
5	有机态	在离心管中加入 5 ml 30% H ₂ O ₂ ,3 ml 0.02 mol/L HNO ₃ ,反应平稳后,在(85±2)℃下恒温水浴 2 h,然后加入 3 ml 30% H ₂ O ₂ ,继续水浴 1 h,取出冷却,至室温后加入 5 ml NH ₄ Ac(3.2 mol/L)在体积分数为 20% 的 HNO ₃ 溶液中,室温搅拌提取 30 min,离心分离上清液装瓶,以下同步骤(1)
6	无定形氧化铁结合态	在离心管中加入 10 ml 0.2 mol/L 的(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ,用 0.2 mol/L 的 H ₂ C ₂ O ₄ 调至 pH 为 3.25,常温下暗室中电磁振荡 4 h,离心分离上清液装瓶,以下同步骤(1)
7	晶型氧化铁结合态	在离心管中加入 25 ml 0.2 mol/L 的(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ,用 0.2 mol/L 的 H ₂ C ₂ O ₄ 调至 pH 为 3.25,将样品放置(96±3)℃水浴加热 30 min,离心分离上清液装瓶,以下同步骤(1)
8	残渣态	将原离心管中的残渣转移到 50 ml 的聚四氟乙烯坩埚中,消解、定容至 50 ml,转入聚乙烯塑料瓶中待测

表 2 土壤基本理化性质
Table 2 Physicochemical properties of soils

土样	pH	有机质 (g/kg)	机械组成(g/kg)		
			砂粒	粉粒	黏粒
01	3.14	47.9	481.0	219.0	300.0
02	4.58	19.6	528.0	230.2	241.8
03	3.57	9.9	467.0	288.0	245.0
04	5.69	17.6	627.0	182.0	191.0
05	5.58	9.1	623.0	171.5	205.5

清水灌溉区(04)土壤 pH 大于污水灌溉区,这是由于停止酸性矿山废水灌溉后,土壤修复过程中 pH 慢慢向正常状态恢复。05 区域土壤 pH 为 5.58,呈较弱的酸性,这属于我国南方酸性土壤的特征。5 个土壤样品有机质含量呈现较大的差异,变化范围为 9.1~47.9 g/kg,01 区域土壤有机质含量最高,这可能与采样区域地势较低有关。5 个土样的机械组成较为类似,均以砂粒为主,占 50% 左右,其次是黏粒组分,除 04 号土壤外,都在 20% 以上,这表明矿区土壤地质来源基本相同。

2.2 土壤重金属含量

污水灌溉区(01 和 03)、自然修复区(02)、清水灌溉区(04)、对照区(05)4 个不同区域 5 个采样点的重金属含量见图 2。Cu、Zn、Cd、Pb 的含量在 5 个采样点表现出类似的规律:01 和 03 区域含量最高,02 和 04 区域含量较前者明显低很多,而 05 区域含量最低,Cd、Pb、Cu、Zn 在污灌区的含量是自然修复区和清水灌溉区的 1.75 倍~10.51 倍。除对照区外,其他 3 个区域土壤中 Cu、Zn、Cd 的含量均远远超过了土壤环境质量标准(GB 15618-1995)的

二级标准,而对照区 Cd 的含量最低,但也超出二级标准 2 倍多。对照区 Cu、Zn、Pb 含量均未超过二级标准。Pb 的含量在污水灌溉区 2 个土壤样品中的含量均超出二级标准,而在自然修复区(241.70 mg/kg)和清水灌溉区(115.73 mg/kg)的含量均低于二级标准,修复效果显著。相关研究表明,Cu、Zn、Cd、Pb 等重金属是大宝山矿山废水以及周边农田重金属污染物的主要成分^[19]。同时,本研究对灌溉清水和污水的 pH 及其中的主要重金属浓度进行了测定,结果见表 3。从表 3 可以看出,污水的 pH 为 5.23,明显偏酸性,而清水的 pH 为 7.54,基本呈中性。同时,清水中 Cd、Pb、Cu、Zn、Mn 等重金属含量要明显低于污水,因此,持续的污灌导致污灌区土壤中重金属持续累积,而清水灌溉区因停止了重金属的外源性输入,又因作物种植每年会有部分的重金属随作物转移出土壤,所以其土壤污染程度明显低于污灌区,也略低于自然修复区。自然修复区和清水灌溉区对于 Pb 的修复效果尤为明显,含量低于土壤环境质量标准的二级标准。由图 2 可以看出,5 个采样点 Mn 的含量无显著差异,这与黄颜珠等^[20]研究结果类

表 3 灌溉水 pH 及其重金属含量($\mu\text{g/L}$)
Table 3 The pH and heavy metal concentrations of irrigation water

灌溉水	pH	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn
清水	7.54	0.9	11.56	12.18	187	439
污水	5.23	64.26	260.6	350.73	2065	2 162

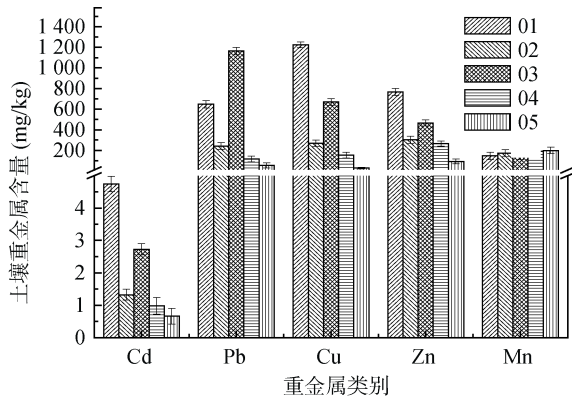


图 2 农田土壤重金属含量
Fig. 2 Heavy metal contents in agricultural soils

似。表层土壤中Mn的含量主要与降水、物理化学风化等因素有关。本研究中土样采集期为广东的雨季，一方面降水使地表层的一部分可溶性盐被雨水冲走，还有一部分被雨水溶解渗入土壤中，向地下渗透或形成地下水，使地表层土中Mn的含量降低。

2.3 土壤各指标相关性分析

利用 SPSS10.0 对 5 个采样点土壤重金属含量、pH、有机质以及机械组成进行各指标间的 Pearson 相关分析，结果见表 4。土壤 Cd、Cu、Zn、Pb 含量两两之间呈显著相关性($P<0.01$ 或者 $P<0.05$)。由于重金属元素在母岩中形成，而大宝山矿是一座大型多金属硫化物伴生矿床，矿区主矿体由褐铁、铜硫和铅锌矿体组成，并伴有多种微量毒害元素(As、Hg、Cd 等)，这也证实研究中 Cd、Cu、Zn、Pb 密切相

关的原因，可判断其源于大宝山采矿活动，多金属硫化物矿山尾矿在氧化过程中产生大量的酸，并释放出大量重金属元素。相关性分析结果表明，土壤 Mn 含量与 Cu、Zn、Cd、Pb 均表现出显著负相关($P<0.05$)。李永涛等^[21]研究发现土壤中 Mn 的质量分数较低，与 Cu、Pb、Zn、Cd 等元素的相关性差。但本研究结果与相关文献^[22]结果相矛盾，可能的原因是：与本研究中其他几种重金属元素不同，Mn 的迁移能力强、易淋溶；在大宝山矿区，对下游农田土壤造成 Mn 污染的除了褐铁矿等露天采矿区之外，还有电解铜(Cu-MnO₂)冶炼厂。表 4 结果表明，土壤 pH 与 Cd、Cu、Zn 含量($P<0.05$)显著负相关，与 Mn 含量($P<0.01$)显著正相关，说明 pH 是决定重金属含量的主要因素之一。土壤有机质含量与 Cd、Cu、Zn 含量呈正相关关系，与土壤 Mn 含量($P<0.05$)显著负相关，这可能是由于 Cd、Cu、Zn 等金属元素来源于硫化物矿山，能够与厌氧状态下形成的含硫有机质结合。土壤砂粒含量与 Cd、Cu、Zn 含量($P<0.05$)显著正相关，与 Pb 含量正相关，与 Mn 含量负相关。黏粒含量与 Cd、Pb、Cu、Zn 含量呈负相关关系，而与 Mn 含量($P<0.01$)呈显著正相关，说明 Mn 主要富集于黏粒中。有研究表明^[23-24]，黏粒结构中的重金属主要是岩土母质中的原生态重金属，砂粒结构中的重金属是由于人为和环境变化造成的次生态重金属。由此推测与砂粒呈正相关的 Cd、Pb、Cu、Zn 可能来自开采冶炼活动，使生态环境和土壤性质发生变化。

表 4 土壤重金属含量与 pH、有机质以及机械组成之间的相关系数($n=15$)
Table 4 Pearson correlation coefficients among soil heavy metals, pH, organic matter and mechanical composition

	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn	pH	有机质	黏粒	粉粒	砂粒
Cd	1									
Pb	0.665	1								
Cu	0.999**	0.680	1							
Mn	-0.866	-0.902*	-0.881*	1						
Zn	0.981**	0.649	0.987**	-0.875	1					
pH	-0.920*	-0.830	-0.929*	0.977**	-0.904*	1				
有机质	0.810	0.119	0.803	-0.488	0.829	-0.594	1			
黏粒	-0.797	-0.869	-0.814	0.978**	-0.799	0.968**	-0.422	1		
粉粒	0.465	0.913*	0.492	-0.844	0.490	-0.746	-0.031	-0.875	1	
砂粒	0.947*	0.587	0.947*	-0.848	0.918*	-0.935*	0.801	-0.844	0.479	1

注：**表示在 $P<0.01$ 水平显著相关，*表示在 $P<0.05$ 水平显著相关。

2.4 土壤 pH 对重金属环境有效态含量的影响

pH 是土壤性质的综合反映,可影响重金属环境有效态的含量。图 3 列出了 5 个采样点重金属环境有效态含量与 pH 的关系。图 3 表明,Cd、Pb、Cu、Zn 有效态含量与 pH 呈负相关关系,而 Mn 元素则规律性不强,这可能与 Mn 本身易淋溶有关。由此可见,土壤 pH 显著影响着重金属环境有效态含量,改变重金属的迁移能力。重金属的碳酸盐结合态是对 pH 变化最为敏感的部分,当 pH 降低时,重金属易从碳酸盐

中溶解而释放出来,转化为可交换态,从而改变土壤中重金属环境有效态的含量,使重金属的迁移能力提高。

图 3 表明,5 个采样点中,因为污水灌溉区 01 和 03 的 pH 较低,其 Cd、Pb、Cu、Zn 环境有效态的含量高于其他采样点,而这 4 种重金属环境有效态含量在自然修复区和清水灌溉区也较污水灌溉区低,对 Cd 和 Zn 尤其明显,这进一步说明污水灌溉对环境危害很大,而清水灌溉和自然修复有利于农田土重金属污染修复。

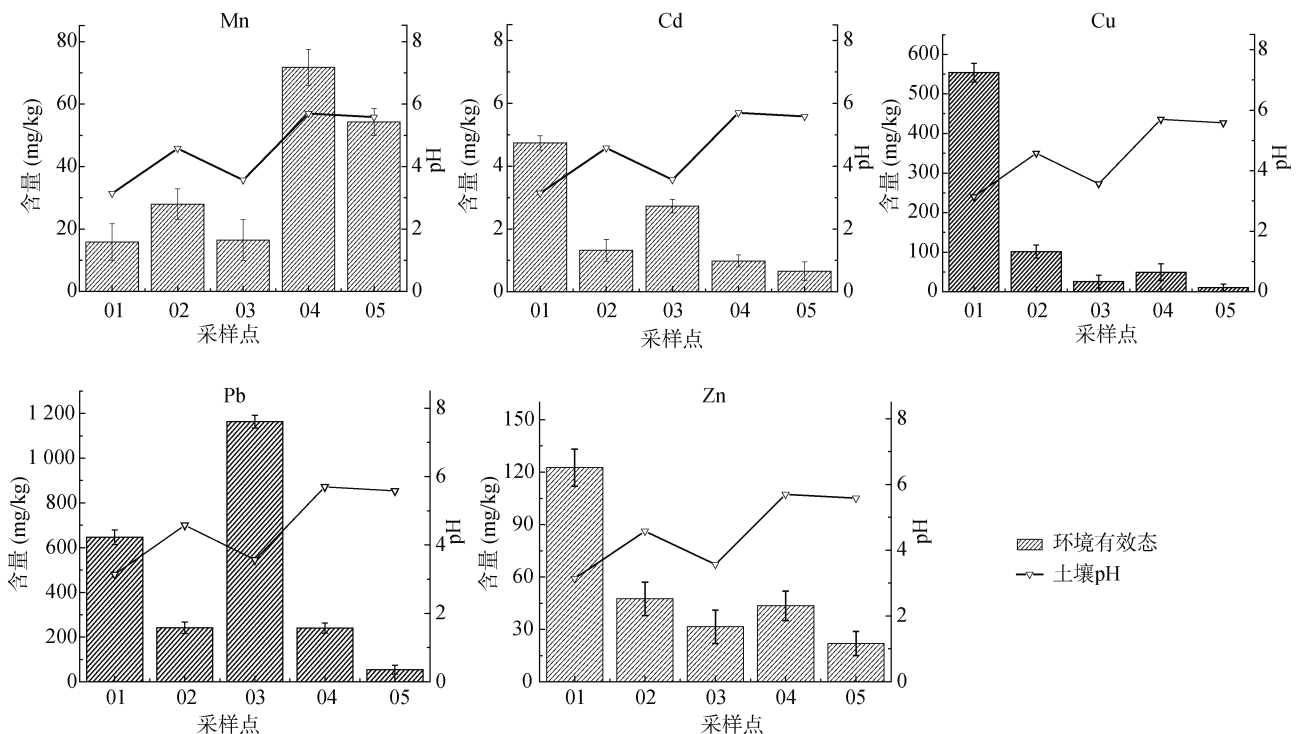


图 3 土壤 pH 对环境有效态含量的影响

Fig. 3 Effects of pH on contents of environmental available heavy metals

2.5 土壤重金属形态分析

如图 4 所示,5 种重金属在各区域的形态分布特征有相似性和差异性:5 种重金属残渣态含量占各形态总量的主要部分,这与该矿区的矿物成分和岩石风化等因素有关^[25]。重金属残渣态代表了地球化学背景的原生状况,一般存在于硅酸盐、原生或次生矿物等土壤晶格中,在自然环境中较稳定且不易迁移转化。Cd 的环境有效态含量占总量比例最高,5 个采样点的平均值约为 20%,而 Pb、Cu、Zn、Mn 只有 10%左右。5 种重金属有机态含量几乎在各个采样点均出现较大的百分比,这可能与该矿区属于硫化物矿及样品采集时间为雨季有关。有研究表明,Cd 等重金属在淹水状态下活性较高的交换态会向活性较低的有机态转化^[26]。

由图 4 可知,Cd 的形态分布表现出特殊的规律

性:碳酸盐态 Cd 含量占总量的比例要明显高于其他 4 种重金属,在 01 区域最高,可能与 Cd 难溶碳酸盐矿物的形成有关^[27]。环境有效态 Cd 所占总量的比例明显高于其他 4 种重金属,其他研究者也得出类似的结果^[28]。01 和 03 区域的环境有效态含量也明显高于 02 和 04 区域,主要由于碳酸盐态 Cd 含量较高,也与采样点的低 pH 有关。当 pH 较低时,Cd²⁺ 与 H⁺ 的竞争作用增强,削弱了土壤有机质对重金属的吸附能力,从而增加了交换态 Cd 的含量。Cd 在土壤中的移动性相对较强,其迁移的形态包括溶解态和颗粒物结合态^[29],因此环境有效态常被认为是土壤中易移动的形态。研究发现污水灌溉区的 Cd 污染环境风险较大,自然修复和清水灌溉修复有效降低了 Cd 在土壤中的环境风险。此外,无定形铁结合态 Cd 和晶形铁结合态 Cd 的含量虽

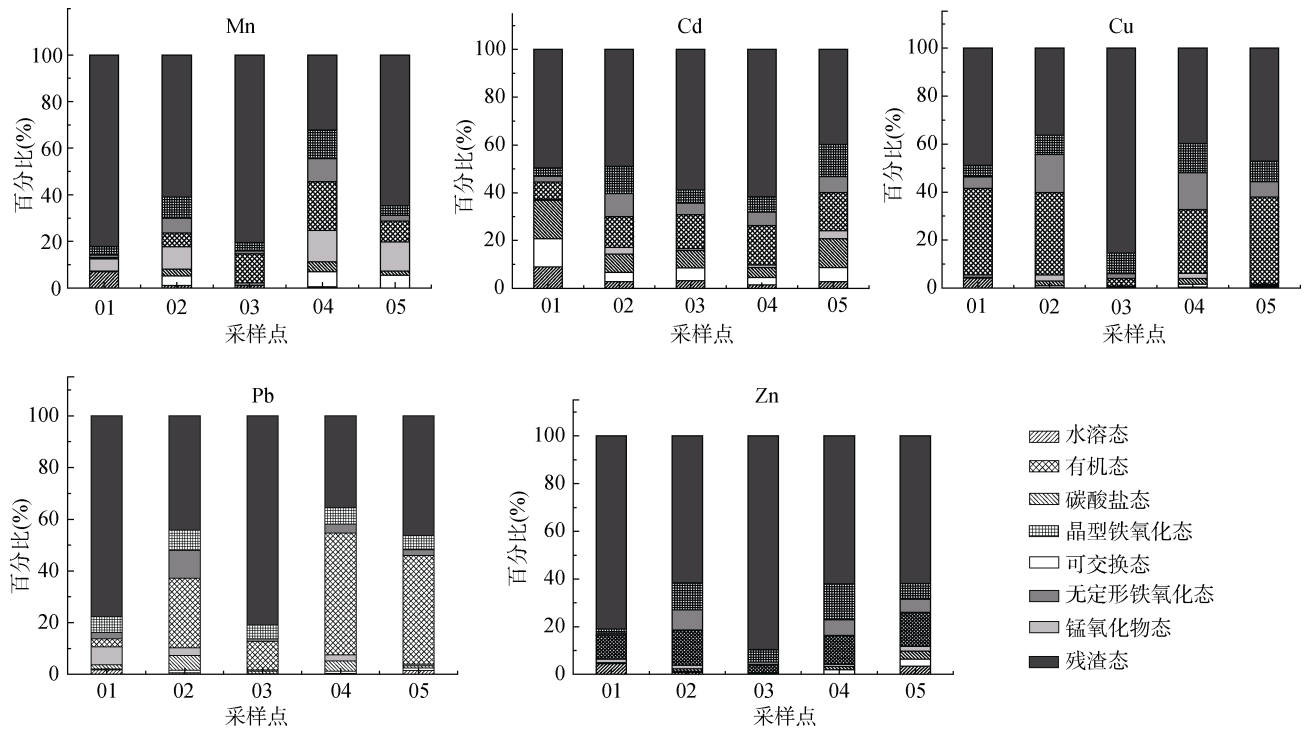


图 4 农田土壤重金属形态分布

Fig. 4 Distributions of heavy metals in agricultural soils

然只占总量的较小部分,但在自然修复区和清水灌溉区的土壤中的比例要高于污水灌溉区,这一规律与 Mn、Zn 和 Cu 的分布相似,表明自然修复和清水灌溉修复使环境有效态重金属向不可利用态转化。

Pb、Cu、Zn 的形态分布较为相似,环境有效态的含量较低,占总量比例不足 10%,主要以有机态和残渣态形式存在,而且这 3 种重金属残渣态含量在污水灌溉区 01 和 03 含量都比其他区域高。Cu 的有机态含量 01 采样点处最高,这与该区域土壤有机质含量最高有关。有机结合态为潜在可利用态,是土壤中各种腐殖质与土壤中重金属螯合而成。当 pH、氧化还原条件等外界环境变化时,可向环境有效态转化,增加了土壤重金属污染风险。

Mn 的形态分布与其他重金属元素存在较大的差异,虽然 Mn 主要以残渣态存在,但其环境有效态、锰氧化物结合态、有机态、无定型氧化铁和晶型氧化铁结合态的含量均较高,说明 Mn 主要赋存在硅酸盐矿物和残渣中,但其他赋存形态也不可忽略。这可能源于以下两个方面的原因:一是 Mn 属于活动性元素,在表层土壤中易氧化;二是 Mn 一部分以铁锰化合物及铁锰络合物的形式存在,也有部分赋存在次生的非晶铁氧化物以及晶型氧化铁中,因此锰氧化物结合态、无定型氧化铁和晶型氧化铁含量较高,但这部分 Mn 在微生物作用^[30]或土壤酸度变化的条件下有可能被释放出来,这也反映了大宝山采矿

活动对环境造成 Mn 污染。

2.6 植物中重金属含量

为了比较污水灌溉区、清水灌溉区和自然修复区土壤重金属在植物中的累积情况,表 5 列出了 01、02、03 和 04 区域 3 种不同植物不同部位重金属的含量。表中列出的棒头草和看麦娘中重金属的含量仅作参考作用。在 Cu、Zn、Cd、Pb、Mn 等复合污染的情况下,除 Mn 以外,其他 4 种重金属在水稻、棒头草和看麦娘地下部的含量都明显高于地上部,与黄小娟等^[31]结果类似,说明 Cu、Zn、Cd、Pb 易于在水稻、棒头草和看麦娘的根系积累,向地上部运输较少,这可能与它们在植物体内结合成难溶性、低活性的盐有关,避免了过量的重金属进入茎影响植物的正常生理生化过程。图 3 中,5 种重金属在 01 区域的环境有效态含量均大于 02 区域,而这 5 种金属在棒头草和看麦娘中的含量并无一致的规律,这可能是棒头草和看麦娘对不同重金属的富集能力不同的缘故。

Cu 和 Zn 是植物生长必需的元素,Cu 参与植物体内多种氨基酸或有机酸的合成,Zn 参与植物中多种酶反应。稻米中 Cu 和 Zn 的含量在 03 区域和 04 区域并无显著性差异,这可能是因为在相应表层土壤中的环境有效态含量差别不大。Cu 和 Zn 在稻米中的含量均未超过 NY861-2004 中的限值 (Cu: 10 mg/kg; Zn: 50 mg/kg)。

表 5 植物各部位重金属的含量(mg/kg)
Table 5 Heavy metal concentrations in various parts of plants

植物名称	植物部位	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn
棒头草(01)	地上部	0.27 ± 0.02	29.15 ± 0.66	26.24 ± 1.19	58.39 ± 5.94	73.55 ± 4.14
	地下部	0.72 ± 0.01	235.75 ± 7.47	630.32 ± 4.56	178.51 ± 7.79	102.18 ± 3.92
看麦娘 (02)	地上部	0.21 ± 0.02	9.54 ± 4.33	11.67 ± 2.35	46.55 ± 3.78	258.33 ± 10.34
	地下部	1.77 ± 0.25	321.54 ± 56.06	343.01 ± 62.13	170.21 ± 34.61	232.54 ± 38.03
水稻(03)	地上部	6.62 ± 0.24	9.91 ± 0.03	10.26 ± 0.45	133.01 ± 11.45	627.12 ± 13.19
	地下部	10.85 ± 0.14	328.61 ± 0.80	186.30 ± 16.86	244.88 ± 3.94	124.31 ± 15.76
	稻米	1.33 ± 0.07	22.16 ± 0.59	6.95 ± 0.03	39.49 ± 3.50	28.70 ± 1.44
水稻(04)	地上部	1.64 ± 0.01	7.50 ± 1.51	19.21 ± 1.52	109.31 ± 5.07	492.44 ± 18.78
	地下部	5.34 ± 0.37	236.75 ± 7.58	179.78 ± 4.43	234.16 ± 6.04	176.08 ± 3.89
	稻米	0.43 ± 0.02	17.87 ± 1.30	5.34 ± 0.85	36.12 ± 2.22	19.25 ± 1.11

注：表中数据为平均值 ± 标准差。

污水灌溉区(03)稻米中 Pb 和 Cd 的含量均高于清水灌溉区(04), 03 区域稻米中 Cd 含量是 04 区域的 3.09 倍, 这与 03 和 04 区域土壤中 Cd 的环境有效态含量(图 3)一致。而对于 03 和 04 区域而言, 稻米中 Pb 和 Cd 的含量远远超出了 NY861-2004 中的限值(Pb : 0.4 mg/kg ; Cd : 0.2 mg/kg), 其中 Pb 在 03 和 04 区域稻米中的含量分别超标 54.42 倍和 43.67 倍, 而 Cd 分别超标 5.65 和 1.15 倍, 说明该区域的稻米受到 Pb 和 Cd 的严重污染。

因此, 清水灌溉对土壤重金属的修复及减少其在水稻中的累积具有明显的效果, 但不同重金属表现出不尽相同的修复和积累程度, 对于 Cd 污染来说修复效果最为显著, 这可能与不同重金属在土壤中的存在形态以及在水稻中的迁移和累积能力不同有关。

3 结论

1) 所有土壤样品均呈现明显的酸性, 其中污灌区的 2 个土壤样品 pH 最低, 仅为 3.14 和 3.57。土壤 pH 与重金属环境有效态的含量密切相关。

2) 土壤 Cd、Cu、Zn、Pb 含量两两之间呈显著正相关, 而 Mn 与 Cu、Zn、Cd、Pb 呈负相关关系。Cu、Zn、Cd、Pb 的含量在污灌区土壤样品中最高, 自然修复区和清水灌溉区明显较前者低很多, 而对照区最低, Mn 在各采样点的含量差异不大。除了对照区土壤外, 其他 3 个区域土壤中 Cu、Zn、Cd 的含量均远远超过了土壤环境质量标准(GB 15618-1995)的二级标准, 而对照区 Cd 的含量也超标 2 倍多。2 个污水灌溉区的 Pb 含量均超出二级标准, 而在自然修复区(241.70 mg/kg)和清水灌溉区(115.73 mg/kg)的含量均低于二级标准。

3) 在各个采样点, 5 种重金属残渣态均是主要

形态组成, 有机态含量也相对较高。Cd 的环境有效态含量所占比例最高, 是其他重金属的 2 倍左右。Cd、Cu、Zn、Mn 的无定形铁结合态和晶形铁结合态在自然修复区和清水灌溉区的含量均比污水灌溉区要明显高出 1 倍左右。

4) 除 Mn 以外, Cu、Zn、Cd、Pb 在水稻、棒头草和看麦娘地下部的含量都明显高于地上部。稻米中 5 种重金属在清水灌溉区(04)的含量均比污水灌溉区(03)要低, 其中 Cu 和 Zn 的含量在 03 和 04 区域均未超标(NY861-2004); 而 03 和 04 区域稻米中 Pb 和 Cd 的含量则分别超标均 54.42 倍和 43.67 倍以及 5.65 和 1.15 倍。

5) 因停止污水灌溉或采用清水灌溉, 使得自然修复区和清水灌溉区重金属的总量和环境有效态含量均明显降低, 从而降低重金属对土壤污染及人体健康的风险, 这为金属矿区污染土壤修复的理论与方法提供了科学的参考。

参考文献:

- [1] 王其枫, 王富华, 孙芳芳, 等. 广东韶关主要矿区周边农田土壤铅、镉的形态分布及生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(6): 1097-1103
- [2] 徐友宁, 张江华, 柯海玲, 等. 某金矿区农田土壤镉污染及其环境效应[J]. 中国地质, 2013, 40(2): 636-643
- [3] 宿文姬, 徐友宁, 凡生, 等. 广东大宝山矿区横石河沿岸水土重金属分布规律及其累积风险[J]. 地质通报, 2014, 33(8): 1231-1238
- [4] 杜平, 赵欢欢, 王世杰, 等. 大冶市农田土壤中镉的空间分布特征及污染评价[J]. 土壤, 2013, 45(6): 1028-1035
- [5] 刘灵飞, 龙健, 万洪富, 等. 贵州喀斯特山区锑冶炼厂对农业土壤污染特征的影响及风险评价[J]. 土壤, 2013, 45(6): 1036-1047

- [6] 项萌, 张国平, 李玲. 广西铅锑矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 266-272
- [7] 姬艳芳, 李永华, 杨林生, 等. 湘西凤凰铅锌矿区典型土壤剖面中重金属分布特征及其环境意义[J]. 环境科学学报, 2009, 29(5): 1094-1101
- [8] 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
- [9] 黄穗虹, 田甜, 邹晓锦, 等. 大宝山矿周边污染土壤重金属生物有效性评估[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2009, 48(4): 125-136
- [10] 王友保, 张莉, 张凤美, 等. 大型铜尾矿库区节节草根际土壤重金属形态分布与影响因素研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(1): 76-84
- [11] Liu Y, Lin C, Ma Y, et al. Toxic effects of two acid sulfate soils from the Dabaoshan Mine on *Corymbia citriodora varvariegata* and *Daphnia carinata*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(30): 1162-1168
- [12] Wu Q H, Wang S Z, Thangavel P, et al. Phytostabilization Potential of *Jatropha Curcas* L. in Polymetallic Acid Mine Tailings[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2011, 13: 788-804
- [13] Zhuang P, Murray B, McBride, XIA H P, et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(5): 1551-1561
- [14] Zhao H R, Xia B C, Fan C, et al. Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 417/418: 45-54
- [15] 孙瑞波, 盛下放, 李娅, 等. 南京栖霞重金属污染区植物富集重金属效应及其根际微生物特性分析[J]. 土壤学报, 2011, 48(5): 1014-1020
- [16] 曾希柏, 徐建明, 黄巧云. 中国农田重金属问题的若干思考[J]. 土壤学报, 2013, 50(1): 186-194
- [17] 赵筱青, 李丽娇, 杨红辉, 等. 云南泔江流域农田土壤重金属 Pb、Zn、Cd、As 的地球化学特征[J]. 地球学报, 2012, 33(3): 331-340
- [18] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical chemistry*, 1979, 51(7): 844-851
- [19] 邢宁, 吴平雷, 李媛媛. 大宝山尾矿重金属形态及其潜在迁移能力分析[J]. 环境工程学报, 2011, 5(6): 1370-1374
- [20] 黄颜珠, 罗汉金, 杨明, 等. 广东大宝山矿区锰污染的分布规律和季节影响[J]. 环境科学研究, 2010, 23(4): 473-479
- [21] 李永涛, 张池, 刘科学, 等. 粤北大宝山高含硫多金属矿污染的水稻土壤污染元素的多元分析[J]. 华南农业大学学报, 2005, 26(2): 22-25
- [22] 葛朝发, 韩发. 广东大宝山矿床喷气沉积成因地质地球化学特征[M]. 北京: 科学技术出版社, 1987: 35-38
- [23] Berg T, Royset O, Steines E, et al. Atmospheric trace element deposition: principal component analysis of ICP-MS data from moss samples[J]. *Environmental Pollution*, 1995, 88(1): 67-77
- [24] 钟晓兰, 周生路, 赵其国, 等. 长三角典型区土壤重金属有效态的协同区域化分析、空间相关分析和空间主成分分析[J]. 环境科学, 2007, 28(12): 2758-2765
- [25] Presley B J, Trefry J H, Shokes R F. Heavy metal inputs to Mississippi Delta sediments, a historical view[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1980, 13(4): 481-494
- [26] 郑绍建, 胡霏堂. 淹水对污染土壤镉形态转化的影响[J]. 环境科学学报, 1995, 15(2): 142-147
- [27] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社. 2005, 219-221
- [28] 赵兴敏, 董德明, 花修艺, 等. 污染源附近农田土壤中铅镉铬砷的分布特征和生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8): 1573-1577
- [29] 肖广全, 温华, 魏世强. 三峡水库消落区土壤胶体对 Cd 在土壤中迁移的影响[J]. 水土保持学报, 2007, 21(4): 16-20
- [30] Neumann T, Heiser U, Leosson M A, et al. Early diagenetic processes during Mn-carbonate formation: evidence from the isotopic composition of authigenic Ca-rhodochrosites of the Baltic Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(5): 867-879
- [31] 黄小娟, 江长胜, 郝庆菊. 重庆溶溪锰矿区土壤重金属污染评价及植物吸收特征[J]. 生态学报, 2014, 34(15): 4201-4211

Characteristics of Heavy Metal Pollution in Agricultural Soils and Bioaccumulation in Plants of Dabaoshan Mine

ZHANG Han, JIN Qingwen, HUANG Renlong, LIN ning, JIA Zhenzhen, SHU Yuehong*

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The distribution and cumulative characteristics of heavy metals in agricultural soils caused by mining activities are different. Samples of agricultural soils and plants were collected from 4 districts according to the sources of irrigation water, that is, sewage irrigation area, clean water irrigation area, natural remediation area and contrast area. The contents of extractable fractions of Cd, Pb, Cu, Zn, and Mn, soil physical-chemical properties and heavy metal contents in plants were analyzed. The results showed that: 1) The contents of Cd, Pb, Cu and Zn were the lowest in the contrast area and highest in the sewage irrigation area, which were 1.75–10.5 times of those of clean water irrigation area and natural remediation area. The contents of Mn in all soil samples were nearly the same. 2) Significant correlations existed among Cd, Cu, Zn and Pb, while significant negative correlations existed between Mn and other 4 heavy metals. Moreover, correlation analysis indicated that soil pH played a significant role in the contents of environmental available states of the studied 5 heavy metals. Soil organic matter content and mechanical composition also affected the contents of heavy metals in soil. 3) Residual fraction was the major fraction of all the 5 heavy metals and organic matter binding fraction was relatively high in all the sampling sites. The contents of environmental available state of Cd were about 2 times those of other studied heavy metals. 4) The contents of Mn, Cu, Zn, Cd and Pb in rice were lower in clean water irrigation area than those in sewage irrigation area. The contents of Cu and Zn in rice were within the standard limits in NY861-2004, while those of Pb and Cd far exceeded the corresponding limits. 5) The heavy metals in clean water irrigation area and natural remediation area exhibited significantly lower risk of soil pollution and human health. The data will provide scientific basis in mine environmental pollution control.

Key words: Dabaoshan; Soil heavy metals; Fraction; Plants