

TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险

孙叶芳, 谢正苗*, 徐建明, 李静, 赵科理

(浙江大学土水资源与环境研究所, 杭州 310029)

摘要:对浙江上虞某铅锌矿区中污染土壤的重金属(Cu、Zn、Pb、Cd)含量进行分析测定,采用美国最新的法定重金属污染评价方法 TCLP(Toxicity characteristic leaching procedure)法对土壤重金属污染状况进行评价,以国际规定的 TCLP 法标准评价重金属生态环境风险。结果表明:土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 的有效含量分别在 $8.2 \sim 36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $23 \sim 143 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $6.4 \sim 1367 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.41 \sim 2.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,而与之相对应的国际标准分别为 $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,因此这个矿区附近土壤不同程度地受到 Cu、Zn、Pb、Cd 的污染,其中以 Zn、Pb 污染最为严重,其次为 Cd,而 Cu 的污染程度最轻。此外,用 TCLP 试剂提取土壤中的重金属后表明,TCLP 试剂 2 能更有效地提取土壤中的重金属,并且两者之间存在一定的正相关。TCLP 提取液中的重金属浓度与全量之间存在一定的关系。

关键词: TCLP; 重金属; 生态环境; 风险评价

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0152-05

Assessment of Toxicity of Heavy Metal Contaminated Soils by Toxicity Characteristic Leaching Procedure

SUN Ye-fang, XIE Zheng-miao, XU Jian-ming, LI Jing, ZHAO Ke-li

(Institute of Soil and Water Resources and Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: The contents of heavy metals(Cu, Zn, Pb and Cd) in soils from a lead-zinc mine in Shangyu, Zhejiang Province, China, were analyzed and their toxicity was assessed by toxicity characteristic leaching procedure(TCLP), which was developed by US EPA. The TCLP method is a currently recognized international method for evaluation of heavy metal pollution in soils. The available levels of Cu, Zn, Pb and Cd were $8.2 \sim 36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $23 \sim 143 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $6.4 \sim 1367 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.41 \sim 2.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, while the international standard were $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The results show that soils around the mine are polluted with heavy metals Cu, Zn, Pb and Cd, especially polluted by Zn and Pb, followed by Cd and Cu. Moreover, the heavy metals in the soils extracted by TCLP indicate that fluid 2 is more effective than fluid 1 in extracting the heavy metals from the polluted soils and there is a positive correlation between fluid1 and fluid 2. The contents of available heavy metals by TCLP are correlated with contents of total heavy metals.

Key words: TCLP; heavy metal; eco-environment; risk assessment

随着工农业的迅猛增长,与之相对应的环境问题也日益严峻,而土壤重金属污染是最为人们所关注的一个话题。土壤中的重金属能够通过食物链进入人畜体内并对其造成毒害。采矿是环境中重金属的主要来源,这主要是矿物开采加工过程中“三废”的排放^[1],铅锌矿的开采造成大规模生态环境的破坏,不仅在中国,而且在全世界都是一个十分严重且日益受到重视的资源与环境问题^[2]。目前大多研究都是通过添加外源重金属模拟研究污染土壤^[5]。在评估重金属污染土壤的环境质量时,一般采用重金属的总量指标和环境质量生物学指标,然而总量指标难以反映土壤重金属的有效性,而生物学指标对气候、人为活动等外界条件的反应较为敏感^[3,5],因此国外使用了一种比较简便、快速的方法——

Toxicity characteristic leaching procedure(TCLP)法。

TCLP 法是现在美国法庭所通用的生态环境风

险评价方法^[7,17]。此法评价重金属生态环境风险在美国已经开展研究多年,而中国在这一个领域则刚刚起步,特别是 TCLP 法是美国最新的法定重金属污染评价方法^[18,19],但是在中国还没有实质性地开展研究。鉴于此,笔者对浙江上虞地区遭受重金属污染的某铅锌矿附近的土壤进行了采样和土壤理化性质测定,旨在介绍美国先进的重金属污染评价方法,探索 TCLP 法在中国的应用,从而试图完善重金属污染的生态环境风险评价方法。

1 材料与方法

1.1 供试材料

收稿日期:2004-08-14;修订日期:2004-11-04

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(G19990118-09)。

作者简介:孙叶芳(1978~),女,硕士生,主要从事土壤环境化学的研究。

* 通讯联系人, E-mail: zhmxie@zju.edu.cn

土壤:供试土壤取自浙江省上虞市某铅锌矿区,约 800h m² 土壤被铅锌矿尾沙污染,已有 100 多年历史.重金属含量随矿尾沙距离而变化,以与矿区的距离由近及远进行采样,随土样号增大,距离增大.取 0~20cm 表层土壤,采取 12 个土样.其基本理化性质见表 1.土壤经风干、磨细、过 100 目尼龙筛待用.

1.2 试验方法

(1) TCLP 法是根据土壤酸碱度和缓冲量的不同而制定出的 2 种不同 pH 的缓冲液作为提取液,因此当土壤 pH 小于 5 时,加入试剂 1(5.7 mL 冰醋酸于 500 mL 蒸馏水中,再加入 64.3 mL 1 mol·L⁻¹ NaOH,用蒸馏水定容至 1 L,保证试剂 1 pH 值在 4.93±0.05);当土壤 pH 大于 5 时,加入试剂 2 (5.7 mL 冰醋酸于蒸馏水中,定容至 1 L,保证试剂 2 的 pH 值在 2.88±0.05),缓冲液的 pH 用 1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 和 1 mol·L⁻¹ NaOH 来调节,缓冲液的用量是土的 20 倍,即水土比为 20:1.以(30±2) r/ min 的速度在常温下振荡(18±2) h,离心,过滤,再用 1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 调节提取液 pH 至 2 以长时间保存^[7-10].但在此试验中,由于大多数土样 pH 都在 5 左右,所以分别对 12 个土样加入试剂 1 和试剂 2 进行提取.TCLP 提取液中的重金属浓度(mg·L⁻¹) 即为 TCLP 法提取的浓度.

(2) 土壤全铜、全锌、全铅、全镉含量分析采用氢氟酸-硝酸-高氯酸消煮,全量和有效态铜、锌、铅、镉含量的测定用原子吸收分光光度法^[6].

(3) 其他土壤理化性质按照常规法测定^[5].

(4) 文中数据经 SPSS 统计软件处理.

2 结果与讨论

2.1 淋洗对矿区及其周围土壤中重金属的影响

从表 1 可看出随着土样号的增大即距矿区距离的增加,上虞某污染土壤中的全铅全锌含量急剧下降,而其全铜全镉含量也随距离明显降低.这主要是堆在山腰的铅锌矿尾砂经长期风化和雨水的淋洗而使重金属积累在附近土壤,进而向矿区四周土壤慢慢迁移,从而导致矿区附近土壤中重金属含量高,四周土壤重金属含量低的现象.12 个土样中全铅含量最高达到了 16 362 mg·kg⁻¹,全锌含量最高达到了 971 mg·kg⁻¹,而该地区的全铜、全镉含量最高值也分别达到了 134 mg·kg⁻¹,5.8 mg·kg⁻¹.由此可见,供试土壤的 Cu、Zn、Pb、Cd 含量大大超出我国土壤环境质量二级标准限值(土壤全 Cu 50 mg·kg⁻¹、全 Zn 200 mg·kg⁻¹、全 Cd 0.3 mg·kg⁻¹、全 Pb 250 mg·kg⁻¹)^[12],此矿区的 Cu、Zn、Pb、Cd 污染已相当严重,导致生态系统的破坏,引起自然条件的变化,并限制植物-土壤生态系统良性循环.

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 The basic properties of the soil samples

土样号	pH(H ₂ O)	全氮/ g·kg ⁻¹	有机碳/ g·kg ⁻¹	全铜/ mg·kg ⁻¹	全锌/ mg·kg ⁻¹	全铅/ mg·kg ⁻¹	全镉/ mg·kg ⁻¹
1	5.45	0.73	12.6	103	871	16362	5.8
2	5.39	0.55	12.3	97	498	9811	4.3
3	4.93	1.69	25.4	134	568	5278	3.8
4	5.34	1.13	19.3	83	465	3711	3.3
5	5.62	0.93	19.6	101	525	1995	2.7
6	5.31	0.85	22.5	89	274	1042	3.1
7	5.62	0.95	16.8	97	116	826	2.4
8	5.48	0.84	15.4	86	147	543	2.0
9	4.83	1.36	24.4	62	93	374	2.3
10	6.52	1.55	27.1	67	96	189	1.6
11	7.27	1.45	15.4	76	86	93	1.1
12	7.65	0.77	11.8	61	77	85	0.6

2.2 TCLP 试剂 1 与试剂 2 的相关性研究

由表 2 可看出,试剂与重金属的有效量存在明显的相关性,试剂 2 提取的重金属有效态含量普遍高于试剂 1,这表明试剂 2 较试剂 1 有更好的提取重金属的能力.这可能是因为试剂 2 的酸性强,所以对某些结合态的重金属溶解度也较试剂 1 大,也就是说提取液的酸性强弱与提取的重金属的有效量相

关.本试验说明了 TCLP 法用于评价土 pH 大于 5 时,应该用试剂 2 提取重金属.

图 1 是 TCLP 试剂 1 与试剂 2 提取不同重金属的相关性图,经方差分析,试剂 1 与试剂 2 在 0.01 水平极显著相关.图 1 中 A(Cu)的相关系数为 0.997, B(Zn)的相关系数为 0.992, C(Pb)和 D(Cd)的相关系数分别为 1.000 和 0.998.可见 2 种试剂

表 2 TCLP提取土壤重金属有效态量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 2 Concentrations of heavy metals in extractant solutions (fluid 1 and fluid 2) by TCLP/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

土样号	有效铜		有效锌		有效铅		有效镉	
	试剂 1	试剂 2	试剂 1	试剂 2	试剂 1	试剂 2	试剂 1	试剂 2
1	27 ± 0.2	30 ± 0.1	129 ± 0.5	134 ± 0.6	1367 ± 1.4	1389 ± 1.1	1.9 ± 0.1	2.2 ± 0.1
2	24 ± 0.2	26 ± 0.1	96 ± 0.7	115 ± 0.3	1126 ± 0.9	1129 ± 0.8	1.6 ± 0.1	1.8 ± 0.1
3	33 ± 0.3	35 ± 0.2	104 ± 0.1	108 ± 0.1	513 ± 0.7	526 ± 0.2	1.1 ± 0.1	1.2 ± 0.2
4	21 ± 0.1	24 ± 0.1	89 ± 0.3	94 ± 0.1	345 ± 0.4	381 ± 0.2	0.95 ± 0.2	1.1 ± 0.1
5	25 ± 0.2	27 ± 0.1	91 ± 0.1	105 ± 0.2	127 ± 0.2	134 ± 0.2	0.91 ± 0.1	0.94 ± 0.1
6	18 ± 0.1	20 ± 0.1	73 ± 0.2	76 ± 0.3	95 ± 0.1	109 ± 0.1	0.84 ± 0.1	0.88 ± 0.2
7	22 ± 0.1	23 ± 0.1	56 ± 0.1	57 ± 0.1	72 ± 0.1	87 ± 0.1	0.73 ± 0.1	0.77 ± 0.1
8	17 ± 0.1	19 ± 0.3	51 ± 0.3	55 ± 0.1	46 ± 0.3	49 ± 0.1	0.57 ± 0.2	0.59 ± 0.1
9	11 ± 0.2	13 ± 0.2	42 ± 0.1	43 ± 0.1	39 ± 0.1	40 ± 0.3	0.54 ± 0.1	0.58 ± 0.1
10	10 ± 0.1	12 ± 0.1	26 ± 0.1	29 ± 0.2	19 ± 0.1	22 ± 0.1	0.51 ± 0.1	0.55 ± 0.1
11	9.1 ± 0.1	9.3 ± 0.3	25 ± 0.2	28 ± 0.1	9.6 ± 0.2	10 ± 0.2	0.41 ± 0.1	0.45 ± 0.1
12	8.2 ± 0.2	8.7 ± 0.1	21 ± 0.2	23 ± 0.1	6.4 ± 0.2	6.6 ± 0.1	0.44 ± 0.1	0.47 ± 0.1

提取铅的含量最为显著相关,其次为镉、铜和锌.这主要是因为 2 种试剂的酸性不同,缓冲不同,所以对

不同重金属的浸提能力也不同,从而导致了 2 种试剂间的相关性存在差异.

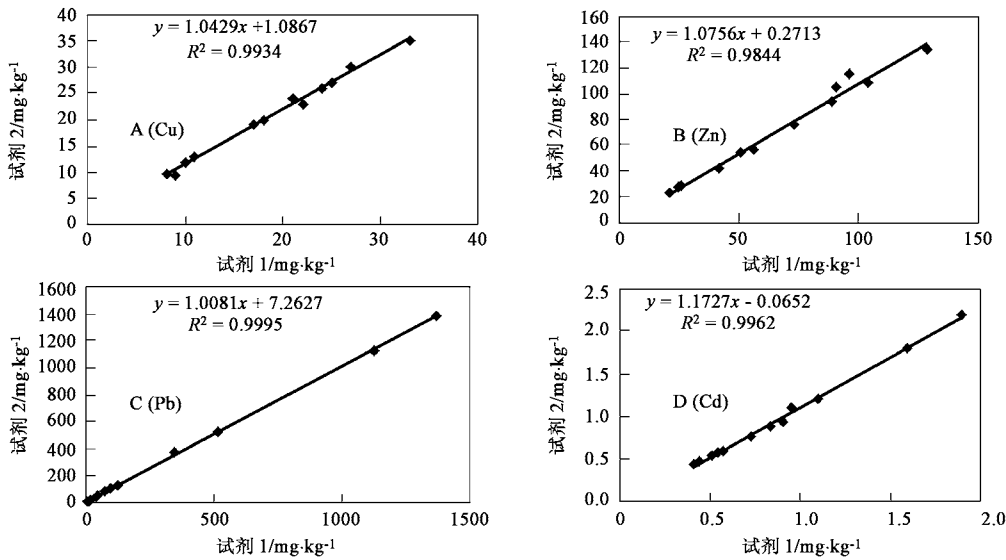


图 1 试剂 1 与试剂 2 提取重金属的相关性

Fig.1 The correlation between concentrations extracted by fluid 1 and fluid 2

2.3 TCLP 试剂 1、试剂 2 提取的重金属含量分别和重金属总量的关系

图 2 为试剂 1 与试剂 2 与全量的相关系数图,经方差分析,试剂 1 与试剂 2 提取出来的重金属含量与全量在 0.01 水平存在极显著相关.图 2 A(Cu) 中,试剂 1、试剂 2 提取的有效态含量与全量的相关系数分别为 0.947、0.924.图 2 B(Zn) 中,试剂 1、试

剂 2 提取的有效态含量与全量的相关系数分别为 0.965、0.959.图 2C(Pb) 中,试剂 1、试剂 2 提取的有效态含量与全量的相关系数分别为 0.986、0.988.图 2D(Cd) 中,试剂 1、试剂 2 提取的有效态含量与全量的相关系数分别为 0.961、0.956.可见,试剂 1、试剂 2 提取的有效态铅含量和土壤中总铅量最为显著相关,其次为锌、镉和铜.

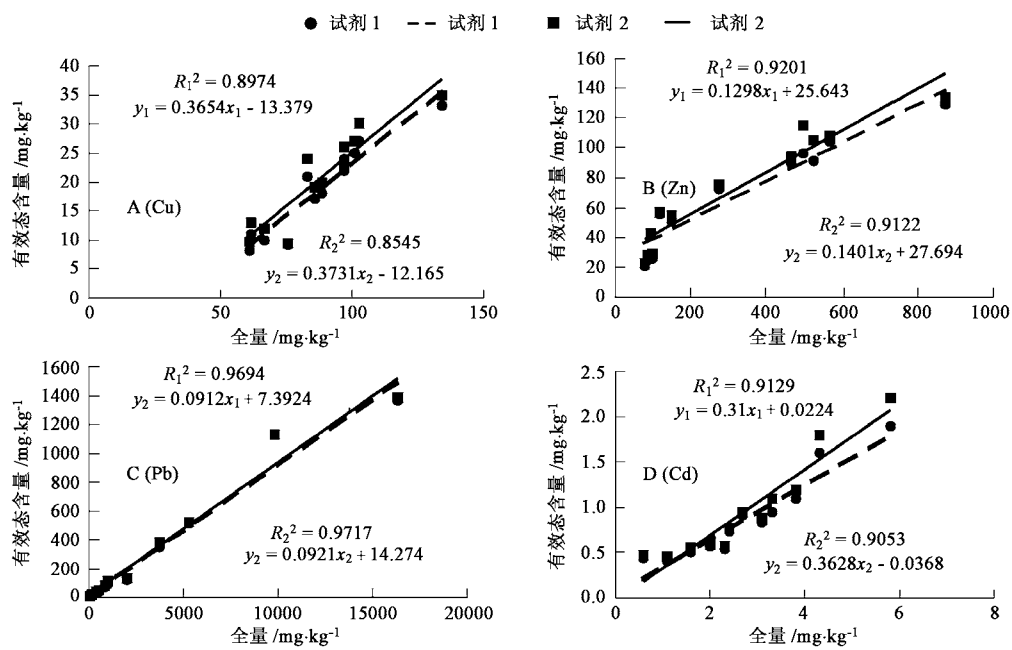


图2 试剂1与试剂2分别提取的重金属含量与总量的关系

Fig.2 The correlation between concentrations of heavy metals extracted by fluid 1 or fluid 2 and total concentration

2.4 TCLP 提取的重金属含量与国际标准的比较

表3为供试土壤用TCLP法提取的重金属值与TCLP法国际标准的比较,发现大部分土壤超标,即铅锌矿周围土壤已严重污染.其中受铜、锌、铅、镉污染的土样数分别为8个、11个、12个和10个.由此可看出此矿区附近土壤中铅锌污染最为严重,镉为其次,铜污染最轻.这主要是上虞的铅锌矿采矿历史悠久,采矿产生的矿渣未经处理露天堆在山上,在雨水的淋洗作用下,使得矿区尾砂中的重金属向四周土壤逐步迁移,从而导致矿区及其周围数千亩土壤受到污染.并在9、10、11、12这几个土样点采取蔬

菜,经全量分析(表4),发现蔬菜中的铅和镉含量严重超标,表明矿山开采对周围地区的生态环境和食品安全已经造成危害,从而将会影响人体健康.

表4 蔬菜中的重金属浓度与国家食品标准的比较(干重)/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 4 The comparison between the concentrations of heavy metals in vegetables and concentrations of heavy metals set by China National Food Standards (dry weight) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

土样	Cu	Zn	Pb	Cd
9	3.2	32	17	1.0
10	1.9	10	13	0.93
11	1.5	9.9	11	0.74
12	1.2	9.7	10	0.41
国家标准 ^[13-16]	10.0	20.0	0.2	0.05

3 结论

(1)通过对测定结果的分析 and 生态环境风险评价表明,上虞的铅锌矿区周围存在严重的污染,全铅含量最高达到了 $16\,362\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,全锌含量最高达到了 $971\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而该地区的全铜、全镉含量最高值也分别达到了 $134\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $5.8\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.而用TCLP提取后,提取液中的重金属的浓度亦远远高于国际标准,其中铜有8个土样超标,锌有11个,镉有10个,而铅12个土样全部超标.

(2)用TCLP法提取土壤中的重金属表明试剂2提取重金属的有效态能力普遍高于试剂1,并且两

表3 土壤重金属值与TCLP法国际标准的比较/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 3 The comparison between the concentrations measured by TCLP and international standards / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

土样	Cu	Zn	Pb	Cd
1	>15	>25	>5	>0.5
2	>15	>25	>5	>0.5
3	>15	>25	>5	>0.5
4	>15	>25	>5	>0.5
5	>15	>25	>5	>0.5
6	>15	>25	>5	>0.5
7	>15	>25	>5	>0.5
8	>15	>25	>5	>0.5
9	<15	>25	>5	>0.5
10	<15	>25	>5	>0.5
11	<15	≥25	>5	<0.5
12	<15	<25	>5	<0.5
国际标准值 ^[9]	15	25	5	0.5

者之间存在一定的相关性。

(3) TCLP 提取液中的重金属浓度与全量之间存在一定的关系。

(4)用 TCLP 法评价重金属的生态环境风险是一个新的尝试,仍需进一步深入探讨。

参考文献:

[1] 何勇强.废矿还耕的环境问题与对策[J].环境天地,1995,8:12~13.

[2] 胡学玉,贺纪正,高彦征,刘凡.矿区土壤复垦与酸性矿水的控制[J].跨世纪土壤环境保护战略,2002,3:135~140.

[3] 任天志.持续农业中的土壤生物学指标研究[J].中国农业科学,2000,33(1):68~75.

[4] 王秀丽,徐建民,谢正苗.重金属铜和锌污染对土壤环境质量生物学指标的影响[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2002,28(2):190~194.

[5] 南京农业大学主编.土壤农化分析(土壤农化专业用)[M].北京:农业出版社,1986.

[6] 鲁如坤主编.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,1999.

[7] Chang E E, Chiang P C. Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods [J]. Chemosphere, 2001, 45: 91~99.

[8] Guy Mercier, Josee Duchesne. A simple and fast screening test

to detect soils polluted by lead[J]. Environmental Pollution, 2002, 18: 285~296.

[9] Federal Register. Toxicity Characteristic Leaching Procedure [M]. 1986. 1~35.

[10] Peters, Robert W. Chelant extraction of heavy metal from contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 66: 151~210.

[11] 贺建群,许亮林,杨居荣,刘虹.土壤中有效态 Cd, Cu, Zn, Pb 提取剂的选择[J]. 农业环境保护, 1994, 13(6): 246~251.

[12] GB15168-1995,土壤环境质量标准[S].

[13] GB15199-94,食品中铜限量卫生标准[S].

[14] GB13106-91,食品中锌限量卫生标准[S].

[15] GB1671-89,食品中铅限量卫生标准[S].

[16] GB15201-94,食品中镉限量卫生标准[S].

[17] Bilge A, Mehmet A Y. Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 133: 253~263.

[18] Christina S, Anthimos X. Reduction of Pb, Zn, and Cd availability from tailings and contaminated soils by the application of lignite fly ash[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 137: 247~265.

[19] Mehmet A Y, Bilge A. Leaching of metals from soil contaminated by mining activities [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 87:289~300.