

酸性矿山废水污灌区水稻土重金属的形态分布及生物有效性

许超^{1,2}, 夏北成^{1*}, 吴海宁¹, 林小方¹, 仇荣亮¹

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

摘要:通过野外采样调查和实验分析,对粤北大宝山矿山下游酸性矿山废水污灌区水稻土中重金属(Cd、Zn、Pb、Cu)的形态分布特征和生物有效性进行了研究.运用 TCLP(toxicity characteristic leaching procedure)和 BCR(community bureau of reference)连续提取法研究了土壤中重金属的生物有效性问题,并运用多元逐步线性回归分析进行对比.结果表明,酸性矿山废水污灌区水稻土中 Cd 以酸提取态和残渣态为主;Cu 各形态含量的分配顺序为:残渣态 > 可还原态 > 酸提取态 > 可氧化态,以残渣态为主;Pb 以可还原态和残渣态为主,占总量的 86.54%;Zn 主要以残渣态的形式存在、占总量的 50% 以上,各形态含量的分配顺序为:残渣态 > 酸提取态 > 可还原态 > 可氧化态. TCLP 提取的重金属 Cd、Cu、Pb 和 Zn 含量分别为:0.17~0.89、8.12~70.33、3.16~90.33 和 10.24~106.85 mg·kg⁻¹,其平均值分别为 0.41、36.60、15.97 和 50.78 mg·kg⁻¹.水稻籽粒中重金属 Cd、Cu、Pb、Zn 含量范围分别为:0.183~0.947、3.542~5.997、0.285~1.532 和 17.54~41.10 mg·kg⁻¹.参照卫生部颁布的食品中重金属元素限量卫生标准评价水稻籽粒重金属污染情况,其结果表明,Cu 和 Zn 含量未出现超标现象,而 Cd 和 Pb 含量超标现象很严重,其超标率分别为 87.50% 和 81.25%.逐步回归分析结果表明,水稻籽粒中的 Cd 和 Zn 含量显著地受到土壤中酸提取态 Cd 和 Zn 含量的影响,Cu 含量显著地受到酸提取态和可氧化态 Cu 含量的影响,Pb 含量显著地受到可还原态 Pb 和有机质含量的影响.水稻籽粒中重金属含量受到 TCLP 提取重金属含量的显著影响,重金属总量、pH 和有机质对其的影响不显著. TCLP 法适于对酸性矿山废水污灌区水稻土重金属生物有效性进行快速简单地评估.

关键词:酸性矿山废水;水稻土;重金属;形态分布;生物有效性

中图分类号:X53; X131.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)03-0900-07

Speciation and Bioavailability of Heavy Metals in Paddy Soil Irrigated by Acid Mine Drainage

XU Chao^{1,2}, XIA Bei-cheng¹, WU Hai-ning¹, LIN Xiao-fang¹, QIU Rong-liang¹

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

Abstract: Based on field investigation and laboratory analysis, the speciation and bioavailability of the heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) was studied. These metals were tested from 16 soil samples taken from paddy soils irrigated by acid mine drainage in the lower stream of Dabaoshan mine area, Guangdong Province, China. The toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) and three-step community bureau of reference (BCR) sequential extraction procedure methods were used to analyse the bioavailability of heavy metals. TCLP is currently recognized as an international method for evaluation of heavy metal pollution in soils. Two methods were compared in bioavailability by stepwise multiple linear regression analysis. Cd was dominated mainly by the acid-extractable and residual fractions, and followed by the order of acid-extractable > residual > oxidisable > reducible. Cu was dominated mainly by the residual fraction, and decreased in the following order: residual > reducible > acid-extractable > oxidisable. Pb was dominantly released in the reducible and residual fractions, they account for 86.54% of the total contents, and decreased in the following order: reducible > residual > acid-extractable > oxidisable. Zn was dominated mainly by the residual fraction, it takes more than 50% of the total contents, and followed by the order of residual > acid-extractable > reducible > oxidisable. The levels of Cd, Cu, Pb and Zn extracted by TCLP were 0.17-0.89, 8.12-70.33, 3.16-90.33 and 10.24-106.85 mg·kg⁻¹, respectively, and the average concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn were 0.41, 36.60, 15.97 and 50.78 mg·kg⁻¹, respectively. The concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in rice seeds were 0.183-0.947, 3.542-5.997, 0.285-1.532 and 17.54-41.10 mg·kg⁻¹, respectively. Comparing to the national standards on heavy metals in foods by the Chinese Ministry of Health, the contents of Cu and Zn in rice seeds didn't exceed the upper limit, while the contents of Cd and Pb in rice seeds exceed the upper limit by 87.50% and 81.25%, respectively. Results of the stepwise multiple linear regression analysis revealed that contents of Cd and Zn in seeds of rice were significantly influenced by contents of acid-extractable Cd and Zn, that contents of Cu in seeds of rice were significantly influenced by contents of acid-extractable and oxidisable Cu, and the contents of Pb in seeds of rice were significantly influenced by contents of reducible Pb and organic matter. Contents of four metals in

收稿日期:2008-06-12; 修订日期:2008-07-11

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,主要研究方向为污染控制与修复技术, E-mail: xuchao1388@126.com

* 通讯联系人, E-mail: xiabch@mail.sysu.edu.cn

seeds of rice were significantly influenced by contents of metals extracted by TCLP, and the influences of total content, pH and organic matter were not significant. In short, TCLP method was fast, simple and suitable for evaluation of bioavailability of heavy metals in sewage-irrigated paddy soils by acid mine drainage.

Key words: acid mine drainage; paddy soil; heavy metals; speciation; bioavailability

重金属元素以不同的地球化学形态存在于土壤中,这些形态与其活动性、生物有效性密切相关^[1~3].单独和连续提取法已广泛用于评价环境中重金属的活动性和生物有效性.连续提取法能详细区分土壤中重金属的不同形态及其具有的生物有效性而被人们广泛采用,其中应用最为广泛的为 Tessier 5 步连续提取法^[4]和欧共体参比司的三步连续提取法(BCR 法)^[5,6].连续提取法存在试验周期长、比较费时,无法避免金属离子的再次吸附现象等缺点^[7].单独提取法比较简单,但提取剂缺乏选择性,各形态之间存在较严重的重叠.土壤性质(阳离子交换量、pH、有机质含量、粘土含量、氧化还原电位等)影响重金属的生物有效性,其中 pH 值和有机质是影响其生物有效性的 2 个最重要的因素^[8~15].

TCLP(toxicity characteristic leaching procedure)法是现在美国法庭所通用的生态环境风险评价方法^[16,17],是美国最新的法定重金属污染评价方法^[18,19].TCLP 法一种比较简便、快速的方法,在国内外已广泛用于评价土壤重金属污染^[20~24],而在评价重金属元素的生物有效性方面还未开展实质性的研究.

粤北韶关市境内大宝山矿山下游的水稻土壤业已受到该矿山酸性矿山废水重金属 Cd、Zn、Pb 和 Cu 不同程度的污染^[25~28].然而这些重金属在土壤中的化学形态及其生物有效性还没有一个统一的认识.在研究土壤中重金属各提取形态的植物有效性时,往往采用相关分析法,以相关性大小来评价各形态的植物有效性高低.然而,相关性仅仅是对 2 个变量间对应关系的量度,并不能反映它们之间的内在联系.因此,与植物吸收相关的形态并不意味着它就一定为植物所吸收^[29].鉴于此,本研究通过野外采样调查和实验分析,对粤北大宝山矿山下游酸性矿山废水污灌区水稻土中重金属(Cd、Zn、Pb、Cu)的形态分布特征进行了分析,为提出切实可行的污染土壤治理和修复技术提供科学依据.尝试运用 TCLP 法研究土壤中重金属的生物有效性问题,并运用逐步多元线性回归分析对比研究 TCLP 法、BCR 连续提取法的各形态重金属的植物有效性,以了解 TCLP 法评估酸性矿山废水污灌区水稻土重金属生物有效性的可行性.

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和金属冶炼厂产生的酸性采矿废水造成下游农田的大面积污染.在大宝山下酸性矿山废水污灌区的水稻田随机布设样点采集 0~20 cm 水稻土耕层样品和水稻籽粒样品各 16 个.每点在 5 m² 范围内采用“S”型采集 0~20 cm 水稻土耕层土壤样品,用聚乙烯薄膜封口袋包装.土壤样品室温风干,粉碎,过 20 目筛,用以分析土壤 pH 和 TCLP 提取重金属含量,另取少量土样磨细全部过 100 目筛,用于测定有机质、Cd、Cu、Pb 和 Zn 全量.在相对应土壤样点采集稻谷籽粒样品,用去离子水洗净,105℃杀青后 80℃烘箱干燥 48 h,冷却后称重、粉碎、装瓶备用.

1.2 样品分析方法

土壤样品 pH 值(水土比,2.5:1)用 pH 计测定;有机质水合热重铬酸钾氧化-比色法测定^[30],重金属总量采用 HF-HClO₄-HNO₃ 消煮^[30].作物重金属分析采用 HNO₃-HClO₄ 消煮^[30].土壤样品 pH 值、有机质和重金属总量数据参见文献[26].

土壤中重金属元素(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^[5],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:称土样 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^[31, 32].

根据对该污灌区稻田土壤污灌水长期测定结果,污灌稻田的酸性矿山废水的 pH 值介于 2.35 ~ 3.16,为此本研究以 pH 值为 2.88 的 TCLP 溶液作为 TCLP 提取有效态重金属含量.TCLP 提取重金属含量:称土样 1.00 g,加入 20 mL TCLP 溶液(5.7 mL 冰醋酸于蒸馏水中,定容至 1 L,用 1 mol•L⁻¹ HNO₃ 和 1 mol•L⁻¹ NaOH 调节提取液 pH 值为 2.88),以 30 r•min⁻¹ 的速度在常温下振荡 18 h,离心,过滤,再用 1 mol•L⁻¹ HNO₃ 调节提取液 pH 至 2 以下长时间保存^[23].TCLP 提取液中的重金属浓度即为 TCLP 法提取的浓度.

用 ICP-OES (Optima 5300DV, Perkin-Elmer Instruments, USA)测定土壤和稻谷籽粒 Cd、Zn、Pb 和 Cu 全量、TCLP 提取液中 Cu、Pb、Zn 含量;用石墨炉-原子吸收分光光度法(Z-5000,日本日立)测定 TCLP 提取液中 Cd 含量.

1.3 数据分析

试验数据采用 SPSS 13.0 软件进行统计分析、相关分析及回归方程的模拟.

2 结果与分析

2.1 土壤中重金属化学形态分析

土样中 Cd 主要分布在酸提取态和残渣态中,可

还原态和可氧化态中分布较为平均.土样中 Cd 各形态含量的分配顺序为:酸提取态 > 残渣态 > 可氧化态 > 可还原态.土样中 Cu 各形态含量的分配顺序为:残渣态 > 可还原态 > 酸提取态 > 可氧化态.Pb 的可还原态和残渣态比例很高,是 Pb 在土壤中的主要分布形态,各土样中可还原态和残渣态之和占总量的 86.54%.土样中 Pb 各形态含量的分配顺序为:可还原态 > 残渣态 > 酸提取态 > 可氧化态.Zn 主要以残渣态的形式存在,土样中 Zn 各形态含量的分配顺序为:残渣态 > 酸提取态 > 可还原态 > 可氧化态(表 1).

4 种重金属的酸提取态所占总量的比例大小依次为: Cd > Zn > Cu > Pb,这说明 Cd 的可移动形态在全量中的比例较高.4 种重金属的可还原态含量在全量中占有较大的比例,均超过了 15%,其中,所占比例最大的是可还原态 Pb, 占全量的 46.14%.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.4 种重金属的残渣态含量均较高,占总量的比例均超过 30%,其中,所占比例最大的是 Zn,超过了 50%,4 种重金属所占总量的比例大小依次为: Zn > Pb > Cu > Cd(表 1).

2.2 土壤中 TCLP 提取重金属有效态含量

TCLP 提取的重金属 Cd、Cu、Pb 和 Zn 含量分别为:0.17 ~ 0.89、8.12 ~ 70.33、3.16 ~ 90.33 和 10.24 ~ 106.85 mg•kg⁻¹,其平均值分别为 0.41、36.60、15.97 和 50.78 mg•kg⁻¹(表 2).TCLP 提取的重金属 Cd、Cu、Pb 和 Zn 含量所占总量的比例分别为 10.46% ~ 24.89%、4.65% ~ 14.00%、2.44% ~

表 1 酸性矿山废水污灌区水稻土中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的形态分布

Table 1 Speciation patterns of Cd, Cu, Pb and Zn in sewage-irrigated paddy soil by acid mine drainage							
元素	形态	平均值/mg•kg ⁻¹	标准差	最小值/mg•kg ⁻¹	最大值/mg•kg ⁻¹	变异系数/%	所占比例/%
Cd	酸提取态	0.81	0.35	0.33	1.63	43.71	31.10
	可还原态	0.50	0.25	0.24	1.09	50.30	19.25
	可氧化态	0.49	0.22	0.15	1.15	44.24	19.50
	残渣态	0.87	0.58	0.21	2.23	66.02	30.15
Cu	酸提取态	73.42	35.13	24.06	137.17	47.85	21.14
	可还原态	88.70	41.06	31.17	158.26	46.29	25.54
	可氧化态	63.82	28.63	20.27	113.49	44.86	18.54
	残渣态	112.80	41.28	61.15	189.33	36.60	34.78
Pb	酸提取态	29.44	30.44	7.45	112.99	103.4	12.45
	可还原态	95.68	75.52	31.01	312.98	78.93	46.14
	可氧化态	2.183	1.952	0.71	7.70	89.42	1.01
	残渣态	90.42	88.05	29.05	327.78	97.38	40.40
Zn	酸提取态	78.66	48.35	17.54	166.51	61.47	25.55
	可还原态	44.87	24.77	9.93	88.52	55.20	15.48
	可氧化态	22.95	12.04	4.66	45.83	52.46	8.16
	残渣态	152.10	83.30	23.65	274.35	54.77	50.81

表 2 TCLP 提取水稻土重金属含量和水稻籽粒中重金属含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 2 Content of heavy metals in extractant solutions of TCLP and content of heavy metals in seeds of rice/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

土样号	TCLP 提取水稻土重金属含量				水稻籽粒重金属含量			
	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
1	0.58	38.07	10.44	72.62	0.721	5.190	0.650	33.52
2	0.89	66.72	42.30	87.54	0.947	5.997	1.206	39.08
3	0.44	17.35	4.09	24.26	0.471	4.163	0.478	22.89
4	0.59	33.91	5.02	49.35	0.558	5.044	0.564	28.75
5	0.42	61.69	20.85	93.59	0.613	5.918	0.852	37.49
6	0.18	21.74	3.16	10.24	0.183	4.276	0.517	17.96
7	0.54	29.34	4.62	75.29	0.736	5.096	0.573	33.85
8	0.18	8.12	3.98	10.61	0.198	3.542	0.318	17.54
9	0.22	12.38	3.96	14.09	0.456	3.685	0.333	19.57
10	0.23	8.64	3.57	12.94	0.386	3.984	0.285	18.83
11	0.40	14.33	4.86	30.98	0.543	3.677	0.483	24.34
12	0.63	70.33	25.95	106.85	0.782	5.639	0.853	41.10
13	0.52	65.51	17.67	88.56	0.608	5.861	0.795	33.22
14	0.17	30.37	5.28	33.54	0.374	5.026	0.581	26.64
15	0.19	49.35	90.33	42.58	0.321	5.751	1.532	29.24
16	0.42	41.81	9.43	59.32	0.527	5.212	0.621	31.06
平均值	0.41	36.60	15.97	50.78	0.527	4.879	0.665	28.44
标准差	0.21	21.68	22.59	33.07	0.210	0.867	0.329	7.71
变异系数/%	50.56	60.90	141.46	65.14	39.79	17.77	49.48	27.10

12.72% 和 9.55% ~ 20.61%, 其平均值分别为 15.80%、9.66%、5.85% 和 16.01%。TCLP 提取 4 种重金属的大小顺序为: $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb}$ 。

2.3 水稻籽粒重金属累积特征分析

水稻籽粒中重金属 Cd、Cu、Pb、Zn 含量范围分别为: 0.183 ~ 0.947、3.542 ~ 5.997、0.285 ~ 1.532 和 17.54 ~ 41.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其平均值分别为 0.527、4.879、0.665 和 28.44 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 2)。采用卫生部颁布的《食品中镉限量卫生标准》(GB 15201-94)大米中 $\text{Cd} \leq 0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;《食品中铜限量卫生标准》(GB 15199-94)粮食中 $\text{Cu} \leq 10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;《食品中铅限量卫生标准》(GB 14935-94)粮食中 $\text{Pb} \leq 1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;《食品中锌限量标准》(GB 13106-91)粮食中 $\text{Zn} \leq 50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。16 个样点水稻籽粒中 Cu 和 Zn 含量未出现超标现象, 而 Cd 和 Pb 含量超标现象很严重, 其最高含量分别为标准限值的 4.735 和 3.83 倍。统计分析结果表明, 水稻籽粒中 Cd 和 Pb 含量分别有 14 和 13 个样点超标, 超标率分别为 87.50% 和 81.25%。

2.4 土壤中重金属的生物有效性

酸提取态是植物最容易吸收的形态, 可还原态是植物较易利用的形态, 可氧化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^[33]。将水稻籽粒中重金属含量作为因变量, 自变量分别为 TCLP 提取重金属含量、酸提取态重金属含量、可还原态重金属含量、可氧化态重金属含量、重金属总量、pH 和有机质含量, 对 BCR 连续提取和 TCLP 单独提取分别进行多元线性回归, 采用逐步回归的方法, 设定进入方程的变量的显著水平为 0.05, 从方程中剔除变量的显著水平为 0.10, 所建模型见表 3。水稻籽粒中重金属 Cd、Cu、Pb、Zn 含量的逐步回归线性方程的 R^2 值均达到了显著水平 ($p < 0.05$), 表明所建方程的精确度较高。

以 BCR 连续提取酸提取态重金属含量、可还原态重金属含量、可氧化态重金属含量、重金属总量、pH 和有机质含量建立的逐步回归分析结果表明, 水稻籽粒中的 Cd 含量显著地受到土壤中酸提取态 Cd 含量的影响; 水稻籽粒 Cu 含量显著地受到酸提取态和可氧化态 Cu 含量的影响; 水稻籽粒 Pb 含量显著地受到可还原态 Pb 和有机质含量的影响; 水稻籽粒

中 Zn 含量显著地受到酸提取态 Zn 含量的影响(表 3).可见,水稻籽粒中重金属含量受重金属总量和 pH 的影响不显著.以 TCLP 提取重金属含量、重金属总量、pH 和有机质含量建立的逐步回归分析结果表明,水稻籽粒中重金属含量受到 TCLP 提取重金属含量的显著影响,重金属总量、pH 和有机质对其的影响不显著(表 3).

表 3 水稻籽粒中重金属含量与各形态重金属含量、pH 和有机质间的逐步线性多元回归方程¹⁾

Table 3 Stepwise multiple regression models between metal concentration in seeds of rice against each fractions of heavy metal, pH and organic matter

元素	提取剂	逐步回归方程	R ²
Cd	BCR	$Y = 0.049 + 0.589EX$	0.971***
	TCLP	$Y = 0.123 + 0.968TCLP$	0.872***
Cu	BCR	$Y = 3.032 + 0.016EX + 0.010OX$	0.948*
	TCLP	$Y = 3.537 + 0.038TCLP$	0.888***
Pb	BCR	$Y = -0.034 + 0.004RED + 0.013OM$	0.972**
	TCLP	$Y = 0.448 + 0.014TCLP$	0.873***
Zn	BCR	$Y = 16.021 + 0.158EX$	0.981***
	TCLP	$Y = 16.870 + 0.228TCLP$	0.956***

1) *、** 和 *** 分别表示在 $p < 0.05$ 、 $p < 0.01$ 和 $p < 0.001$ 水平上差异显著; Y: 水稻籽粒重金属含量; EX: 酸提取态; RED: 可还原态; OX: 可氧化态; RES: 残渣态; OM: 有机质

3 讨论

3.1 土壤中重金属化学形态分析

土样中 Cd 主要分布在酸提取态和残渣态中,可还原态和可氧化态中分布较为平均,酸提取态占总量的比重略大于残渣态,这与陈俊等^[34]的分析结果一致.土样中 Cu 的存在形态顺序为:残渣态 > 可还原态 > 酸提取态 > 可氧化态,以残渣态为主.土样中 Pb 主要以可还原态和残渣态为主,可还原态 Pb 所占比例较高,而可氧化态所占比例较低,这与 Pb 易与铁锰氧化物形成稳定的螯(络)合物有关^[35],本研究土样中铁含量高达 $50\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上,如此高含量的铁可以吸附大量的 Pb 形成稳定的螯(络)合物. Zn 主要以残渣态的形式存在,土样中 Zn 各形态含量的分配顺序为:残渣态 > 酸提取态 > 可还原态 > 可氧化态,主要以残渣态为主,占总量的 50% 以上,这与胡宁静等^[36]的分析结果一致.

3.2 土壤重金属对水稻籽粒的生物有效性

以 BCR 连续提取的酸提取态重金属含量、可还原态重金属含量、可氧化态重金属含量、重金属总量、pH 和有机质含量建立的逐步回归分析结果表明,与水稻籽粒中 Cd 和 Zn 含量显著相关的是酸提取态 Cd 和 Zn.与水稻籽粒中 Cu 含量显著相关的不

仅是酸提取态 Cu、还与可氧化态 Cu 含量显著相关、而与可还原态 Cu 无显著相关性(表 3),其原因可能是可氧化态(有机结合态)Cu 最易被植株吸收, Cu 各形态的植物可利用性的顺序为水溶交换态、有机结合态 > 碳酸盐结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 残渣态,可还原态(铁锰结合态)使 Cu 无效化,不易为植物所吸收^[29].与水稻籽粒中 Pb 含量显著相关的是可还原态 Pb 和有机质含量(表 3),而不是植物最容易吸收的酸提取态,这种结果可能是因为植物根系由于重金属的胁迫作用改变了根系分泌物的总量和组成,如改变了根系土壤的 pH、Eh、有机酸含量等,这反过来又重新调节重金属在根际中的化学过程.土壤重金属酸提取态部分与其它部分处于动态平衡之中,酸提取态部分的重金属一旦被植物吸收而减少时,主要从可还原态(铁锰氧化物结合)来补充^[37],而在土壤中可还原态 Pb 为主要存在形态,接近 50%,所以水稻籽粒中 Pb 的量主要与这种形态有关.尽管植物直接吸收的是酸提取态 Pb,可能因为酸提取态与植物吸收的相关性不够大而被筛选掉了.可见,不同重金属形态对水稻籽粒的生物有效性存在较大的差异,植物最容易吸收的酸提取态重金属对水稻籽粒的累积效应不一定最大或显著;对不同重金属而言,植物较易利用的可还原态和植物较难利用的可氧化态对其在水稻籽粒中的累积效应也不同.在酸性稻田土壤中可氧化态 Cu 和可还原态 Pb 的对水稻籽粒中 Cu 和 Pb 的累积效应显著,应引起注意. TCLP 提取建立水稻籽粒中重金属含量受到 TCLP 提取重金属含量的显著影响,重金属总量、pH 和有机质对其的影响不显著.

BCR 提取剂的逐步回归方程的 R^2 值高于 TCLP 提取剂,表明 BCR 法预测水稻籽粒中重金属含量的准确度要高于 TCLP 法; BCR 法可较为详细的了解土壤重金属的形态分布情况,可为受污染土壤的治理和修复提出切实可行的治理技术;但 BCR 法需要的试验周期长、比较费时、考虑的因素较多. TCLP 法试验周期短、考虑的因素较少,可快速较为准确的预测水稻籽粒中重金属含量确定重金属对作物的有效含量,对土壤重金属形态分布等方面的信息了解少.总的来说,BCR 法适于对酸性矿山废水污灌区水稻土重金属生物有效性进行详细细致地评估, TCLP 法适于对酸性矿山废水污灌区水稻土重金属生物有效性进行快速简单地评估.

3.3 pH 和有机质对重金属生物有效性的影响

逐步回归分析结果表明, pH 对水稻籽吸收 Cd、

Cu、Pb、Zn 贡献未达到显著水平($p > 0.05$);有机质对水稻籽粒吸收 Cd、Cu、Zn 贡献未达到显著水平($p > 0.05$);有机质对水稻籽粒吸收 Pb 贡献达到了显著水平($p < 0.05$),其原因可能是当土壤 pH 较高($pH > 4$)时,增加土壤有机质可促进土壤铅的活化,增加土壤铅的生物有效性^[15]。可见,水稻籽粒对不同重金属的吸收受土壤 pH 和有机质的影响程度各不相同。除 pH 和有机质外,其他一些土壤因素(阳离子交换量、粘土含量、氧化还原电位等)也影响水稻籽粒对重金属的吸收,这些因素的影响如何,还有待于进一步的深入探讨。

4 结论

(1)大宝山矿山下游受酸性矿山废水污染的稻田土壤重金属 Cd 主要分布在酸提取态和残渣态中,Cu 和 Zn 主要以残渣态的形式存在,Pb 以可还原态和残渣态为主。

(2)大宝山矿山下游受酸性矿山废水污染的稻田中的水稻已受到 Cd 和 Pb 污染。

(3)BCR 法适于对酸性矿山废水污灌区水稻土重金属生物有效性进行详细细致地评估,TCLP 法适于对酸性矿山废水污灌区水稻土重金属生物有效性进行快速简单地评估。

参考文献:

- [1] Adamo P, Denax I, Terribile F, *et al.* Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofra 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] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**: 844-851.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Howard J L, VandenBrink W J. Sequential extraction analysis of heavy metals in sediments of variable composition using nitrilotriacetic acid to counteract resorption[J]. *Environmental Pollution*, 1999, **106**: 285-292.
- [8] Feng M H, Shan X Q, Zhang S Z, *et al.* A comparison of the

rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl_2 , and NaNO_3 extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley[J]. *Environmental Pollution*, 2005, **137**: 231-240.

- [9] Feng M H, Shan X Q, Zhang S Z, *et al.* Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat[J]. *Chemosphere*, 2005, **59**: 939-949.
- [10] Jin C W, Zheng S J, He Y F, *et al.* Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability[J]. *Chemosphere*, 2005, **59**: 1151-1159.
- [11] Li F L, Shan X Q, Zhang T H, *et al.* Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis[J]. *Environmental Pollution*, 1998, **102**: 269-277.
- [12] Li J X, Yang X E, He Z L, *et al.* Fractionation of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants[J]. *Geoderma*, 2007, **141**: 174-180.
- [13] Merry R H, Tiller K G, Alston A M. The effects of soil contamination with copper, lead and arsenic on the growth and composition of plants[J]. *Plant and Soil*, 1986, **95**: 255-269.
- [14] Tliier K G. Heavy metals in soil and their significance[J]. *Advance Soil Science*, 1989, **9**: 113-142.
- [15] 章明奎, 方利平, 张履勤. 酸化和有机质积累对茶园土壤铅生物有效性的影响[J]. *茶叶科学*, 2005, **25**(3): 159-164.
- [16] Bilge A, Mehmet A Y. Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification[J]. *Water, Air, Soil Pollution*, 2002, **133**: 253-263.
- [17] Chang E E, Chiang P C. Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods[J]. *Chemosphere*, 2001, **45**: 91-99.
- [18] Christina S, Anthimos X. Reduction of Pb, Zn, and Cd availability from tailings and contaminated soil by the application of lignite fly ash[J]. *Water, Air, 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.
- [20] Mantis I, Voutsas D, Samra C. Assessment of the environmental hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing chemical and biological methods[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2005, **62**: 397-407.
- [21] Laforest G, Duchesne J. Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **B135**: 156-164.
- [22] Jong T, Parry D L. Evaluation of the stability of arsenic immobilized by microbial sulfate reduction using TCLP extractions and long-term leaching techniques[J]. *Chemosphere*, 2005, **60**: 254-265.
- [23] Sun Y F, Xie Z M, Li J, *et al.* Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by the toxicity characteristic leaching procedure[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, **28**: 73-78.
- [24] 孙叶芳, 谢正苗, 徐建明, 等. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J]. *环境科学*, 2005, **26**(3): 152-156.
- [25] 李永涛, Thierry B, Cécile Q, 等. 酸性矿山废水污染的水稻田土壤中重金属的微生物学效应[J]. *生态学报*, 2004, **24**(11):

2430-2436.

[26] 许超,夏北成,秦建桥,等.广东大宝山矿山下游地区稻田土壤的重金属污染状况的分析与评价[J].农业环境科学学报,2007,26(增刊):549-553.

[27] 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.

[28] 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.

[29] 张维碟,林琦,陈英旭.不同 Cu 形态在土壤-植物系统中的可利用性及其活性诱导[J].环境科学学报,2003,23(3):376-381.

[30] 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.

[31] 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.

[32] 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.

[33] 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.

[34] 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.

[35] 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.

[36] 胡宁静,李泽琴,黄朋,等.贵溪市污灌水田重金属元素的化学形态分布[J].农业环境科学学报,2004,23(4):683-686.

[37] 刘霞,刘树庆,唐兆宏.河北主要土壤中 Cd、Pb 形态与油菜有效性的关系[J].生态学报,2002,22(10):1688-1694.