

包头市铜厂周边土壤中重金属垂直分布特征与形态分析

张连科, 李艳伟, 李玉梅, 焦坤灵, 孙 鹏, 王维大

(内蒙古科技大学 能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 为了解包头市铜厂周边地区土壤剖面中重金属污染状况, 采用火焰原子吸收分光光度法和 Tessier 连续提取法, 对土壤中 6 种重金属(Cu, Zn, Mn, Ni, Pb 和 Cd)的垂直分布特征、形态及潜在生物可利用性进行了分析。结果表明: 研究区土壤剖面各层土壤中 6 种重金属含量均超过内蒙古土壤背景值, Cu, Pb 和 Cd 为主要污染物。随采样深度的增加, Cu, Zn, Pb 和 Mn 的含量呈现下降趋势, 且由相关性系数可知重金属 Cu, Zn 和 Pb 可能有相同人为或自然污染源; 土壤剖面中 6 种重金属均主要以残渣态存在, 含量均在 50% 以上, 对生物危害较小; 潜在生物可利用性分析结果为: $\text{Cu}(32.61\%) > \text{Mn}(31.85\%) > \text{Ni}(24.90\%) > \text{Zn}(16.60\%) > \text{Cd}(15.23\%) > \text{Pb}(14.87\%)$, Cu 和 Mn 的潜在生物可利用性较大, 其次为 Ni, Zn, Cd 和 Pb 潜在生物可利用性较小。

关键词: 土壤; 重金属; 垂直分布; 形态分析; 潜在生物可利用性

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2016)05-0354-05

Vertical Distribution Characteristics and Speciation Analysis of Heavy Metals in Topsoils Around a Copper Plant of Baotou

ZHANG Lianke, LI Yanwei, LI Yumei, JIAO Kunling, SUN Peng, WANG Weida

(School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010, China)

Abstract: In order to investigate heavy metal contamination in a copper plant of Baotou City, the flame atomic absorption spectrophotometry and Tessiers sequential chemical extraction technique were adopted to study the vertical distribution characteristics, speciation analysis and potential biological availability analyses of heavy metals (Cu, Zn, Mn, Ni, Pb and Cd) in the soils. The results showed that the six heavy metal elements in the soils exceeded the Inner Mongolia soil background contents, Cu, Pb and Cd were the main pollutants. With the increase of the depth, the concentrations of Cu, Zn, Pb and Mn generally decrease, according to the correlation coefficients, the Cu, Zn and Pb indicate to have the same anthropogenic or natural sources of pollution. The residual fraction was dominant for the six heavy metals, contents were over 50% of the total, less damaging. The result showed the potential biological availability of heavy metal pollution followed the order: $\text{Cu}(32.61\%) > \text{Mn}(31.85\%) > \text{Ni}(24.90\%) > \text{Zn}(16.60\%) > \text{Cd}(15.23\%) > \text{Pb}(14.87\%)$, the potential biological availability of Cu and Mn was relatively high, and the potential biological availability of Ni, Zn, Cd and Pb was lesser.

Keywords: soil; heavy metal; vertical distribution; speciation analysis; potential biological availability

土壤重金属污染问题已成为全球关注的环境问题^[1]。土壤作为生物可利用重金属的一个重要蓄积库, 其所含的重金属不仅会影响到植物的生长, 而且可经食物链进入动物和人体, 对人类健康构成威胁^[2]。包头市是我国西北部重工业城市和钢铁冶炼基地, 矿产资源的开采和金属的冶炼导致土壤环境质量下降。因此, 研究金属冶炼厂区周边的重金属污染

现状对土壤环境保护具有重要意义。重金属在土壤中的总量并不能真实评价其环境行为和生态效应, 重金属在土壤中的形态含量及其比例才是决定其对环境及周围生态系统造成影响的关键因素。本文针对包头市铜厂周边土壤重金属的垂直分布特征、形态分析及潜在生物可利用性进行分析, 为今后金属冶炼厂区的土壤污染修复与治理提供基础依据。

1 研究区概况

包头市位于内蒙古自治区西部,东临呼和浩特市,西接巴彥淖尔,南与鄂尔多斯相接,北与蒙古国接壤。地理坐标为东经 109°22′—111°07′,北纬 40°15′—41°29′。包头市属于半干旱中温大陆性季风气候,主要表现为冬季漫长而严寒,土壤冻结期约为 4.5~5 个月,夏季短暂而干燥,春秋干旱多风。气温的昼夜、年际、地区差异都较大,年均降水量为 240~400 mm。据《包头市 2011 年国民经济和社会发展统计公报》,年均气温在 7.2℃,平均风速 1.2 m/s,年降水总量 421.8 mm,年日照数 2 882.2 h。

研究区位于距包头市区 3 km 处的稀土高新区工业园区,北临南绕城公路,南面为卜尔太村,周围公路、铁路、航运路网成型,交通便利,该厂产生的含大量重金属的废水、废渣、废气的排放和冶炼材料运输过程中散落的矿石是该厂区污染的主要来源。

2 样品采集与分析方法

根据包头市主导风向为西北风,将采样方位设置成垂直于主导风向的东北方向和西南方向,下风向的东南方向及上风向西北方向 4 个采样方位,并以该铜厂边缘为起点,按 4 个方向由近及远分别采集土样品各 4 个,每个方位采样 16 个^[3],按照 HJ/T166—2004《土壤环境监测技术规范》规定的方法进行布点采样。每个采样点采集土壤样品不少于 1 kg,保存于聚乙烯塑料袋中。每个剖面深度为 60 cm,分别在 0—5,5—20,20—40,40—60 cm 采集一个样品,共计

64 个样品。
样品前处理及测定方法:土壤在实验室内自然风干后除去动植物残体,小石块等杂物,研磨过 20 目和 100 目筛备用。用硝酸、氢氟酸对土壤样品进行微波消解(MD8 型微波消解仪),定容后采用火焰原子吸收分光光度计(Pekin Elmer PEAA800 原子吸收光谱仪)测定土壤中 Cu,Zn,Mn,Ni 的含量,采用石墨炉原子吸收仪测定 Pb 和 Cd 的含量。重金属形态分析采用 Tessier 连续提取法,即 5 步流程提取可交换离子态、碳酸盐结合态、铁锰氧化结合态、有机物结合离子态和残渣态^[4],提取后采用火焰原子吸收和石墨炉原子吸收仪测定不同形态重金属含量。

3 结果与分析

3.1 土壤中重金属含量

研究区域土壤剖面各深度中重金属的统计结果见表 1,土层深度从上到下重金属的平均含量超过内蒙古土壤背景值^[5]的倍数大小顺序依次为: Cd>Cu>Pb>Ni>Zn>Mn, Cd>Mn>Cu>Pb>Ni>Zn, Cd>Pb>Ni>Cu>Zn>Mn, Cd>Cu>Pb>Ni>Mn>Zn。可见重金属 Cu,Pb 和 Cd 污染相对较严重。土壤剖面各层重金属的变异系数大小顺序依次为: Cu>Cd>Ni>Pb>Zn>Mn, Cd>Cu>Pb>Mn>Ni>Zn, Cu>Zn>Cd>Mn>Ni>Pb, Cu>Zn>Cd>Pb>Ni>Mn。可见土壤剖面各层的重金属中 Cu 和 Cd 的变异系数较大,相对其他 4 种重金属而言不稳定,而各层中 Mn 和 Ni 变异系数较小,表明这 2 种重金属的含量相对较稳定。

表 1 研究区域土壤剖面重金属含量的统计

深度/cm	项目	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Cd
0—5	均值/(mg·kg ⁻¹)	189.45	82.09	534.62	39.47	63.73	0.58
	标准差	70.11	7.55	32.63	5.53	5.93	0.17
	变异系数/%	37.01	9.19	6.10	14.02	9.31	28.67
5—20	均值/(mg·kg ⁻¹)	46.95	56.58	481.89	39.39	43.06	0.44
	标准差	11.08	5.08	62.59	3.97	9.87	0.11
	变异系数/%	23.61	8.98	12.99	10.08	22.93	25.39
20—40	均值/(mg·kg ⁻¹)	26.65	50.52	464.31	37.48	36.46	0.38
	标准差	11.14	12.48	63.52	4.75	3.52	0.07
	变异系数/%	41.80	24.71	13.68	12.68	9.64	17.39
40—60	均值/(mg·kg ⁻¹)	30.49	46.32	481.55	39.28	34.22	0.38
	标准差	23.67	10.11	30.89	5.26	5.58	0.07
	变异系数/%	0.78	0.22	0.06	0.13	0.16	0.18
内蒙古土壤背景值/(mg·kg ⁻¹)		12.90	48.60	446	17.30	15	0.032

3.2 土壤剖面中重金属的垂直分布特征

图 1 给出了包头市某铜厂东北、东南、西南和西北 4 个方向土壤剖面中 6 种重金属的垂直分布。处

于下风向的东南方向土壤剖面中 Cu,Zn,Pb 和 Cd 4 种重金属的含量最高,且 Cu 的含量变化最明显,4 个方向 0—5 cm 处含量分别是 5—20 cm 处含量的

4.1,4.8,5.1,2.1 倍。重金属 Cu,Zn,Mn 和 Pb 在 0—5 cm 处含量均最大,在 0—40 cm 范围内重金属含量随着深度的加深呈下降趋势,在 0—20 cm 范围内变化最明显,在 20—40 cm 范围内变化平缓,在 40—60 cm 处含量略升高,可能是因为该铜厂周边土壤类型为沙土,土壤间隙较大,重金属易向下迁移,长期积累使土壤重金属含量有所上升。重金属 Cd 在

西北方向不呈现此规律,是因为受当地西北风影响,使 0—5 cm 层土壤中重金属受风力影响向下风向东南方向迁移,但长期累积使得不受风向影响的 5—20 cm 层重金属含量增加。重金属 Ni 含量变化并不呈现此规律是因为金属 Ni 的来源与其他 6 种金属来源不同,其来源可能为该厂区周围的交通运输和东北方向某铝厂的影响。

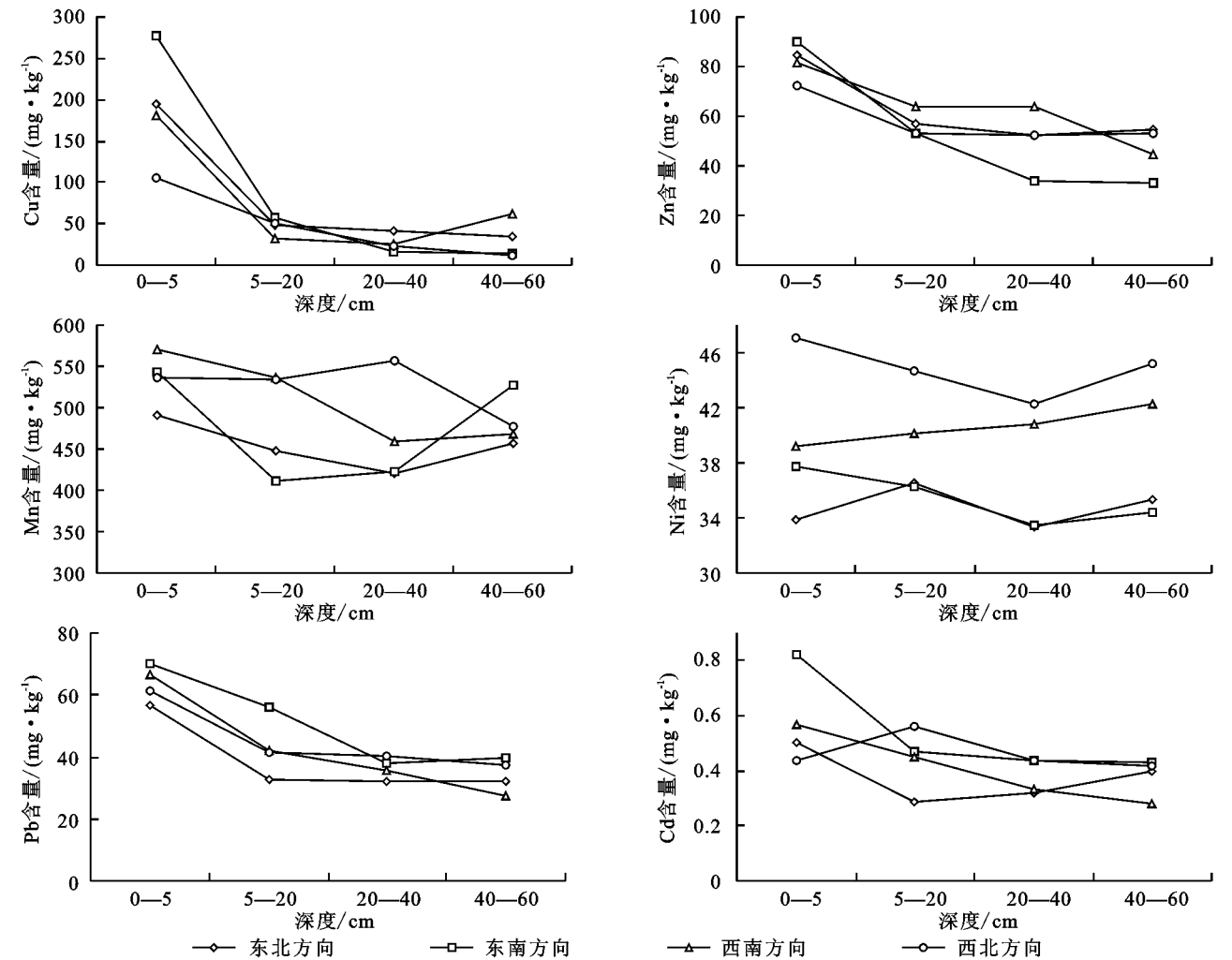


图 1 研究区土壤剖面重金属的垂直分布

3.3 土壤中重金属之间的相关性分析

为了更加清楚地了解土壤污染的影响因素,统计学中的相关性分析已经被广大国内外学者广泛应用于研究土壤重金属的领域^[6]。由研究区域土壤重金属之间的相关性情况(表 2),可以看出 Cd 与其他 5 种重金属呈现正相关性,与 Pb 相关性系数大于 0.8,为强相关性,与 Mn,Zn 和 Cu 为中度相关,与 Ni 为弱相关;Pb 与 Cu 为强性相关,与其他金属均为中度相关及以下;Ni 与 Cu 为负相关,相关系数的绝对值小于 0.3,为弱相关,说明 Ni 与 Cu 之间污染源不一样;而 Cu 与 Pb 和 Zn 呈现显著正相关性,相关系数在 0.8 以上,这些金属元素在厂区土壤分布中可能有相同人为或自然污染源。

表 2 研究区域土壤剖面重金属含量相关性分析

元素	相关性系数					
	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Cd
Cu	1					
Zn	0.852	1				
Mn	0.408	0.441	1			
Ni	-0.079	0.132	0.474	1		
Pb	0.818	0.743	0.499	0.071	1	
Cd	0.744	0.579	0.552	0.032	0.803	1

3.4 表层土壤重金属形态分布特征

研究区剖面土壤样品中 6 种重金属在不同存在形态中的比例结果见图 2。6 种重金属形态组成所占比例最大的均为残渣态,含量均在 50% 以上,说明该

厂区表层土壤中重金属主要以残渣态存在,活动能力较低,不易发生迁移。重金属 Pb,Cd,Cu 和 Zn 除以残渣态存在外,多以有机结合态存在,在碱性或氧化环境下,该形态重金属可转化至活性态,从而导致土壤污染和生物体危害^[7-9];重金属 Mn 在土壤不同深度中存在形态所占比例顺序均为残渣态>有机结合

态>铁锰氧化结合态>碳酸盐结合态>可交换离子态;重金属 Ni 在土壤不同深度存在形态所占比例顺序均为:残渣态>铁锰氧化结合态>碳酸盐结合态>有机结合态>可交换离子态。而重金属 Cd 和 Pb 只以有机结合态和残渣态存在,与其他几种重金属相比较稳定,活动能力低,不易发生迁移转化。

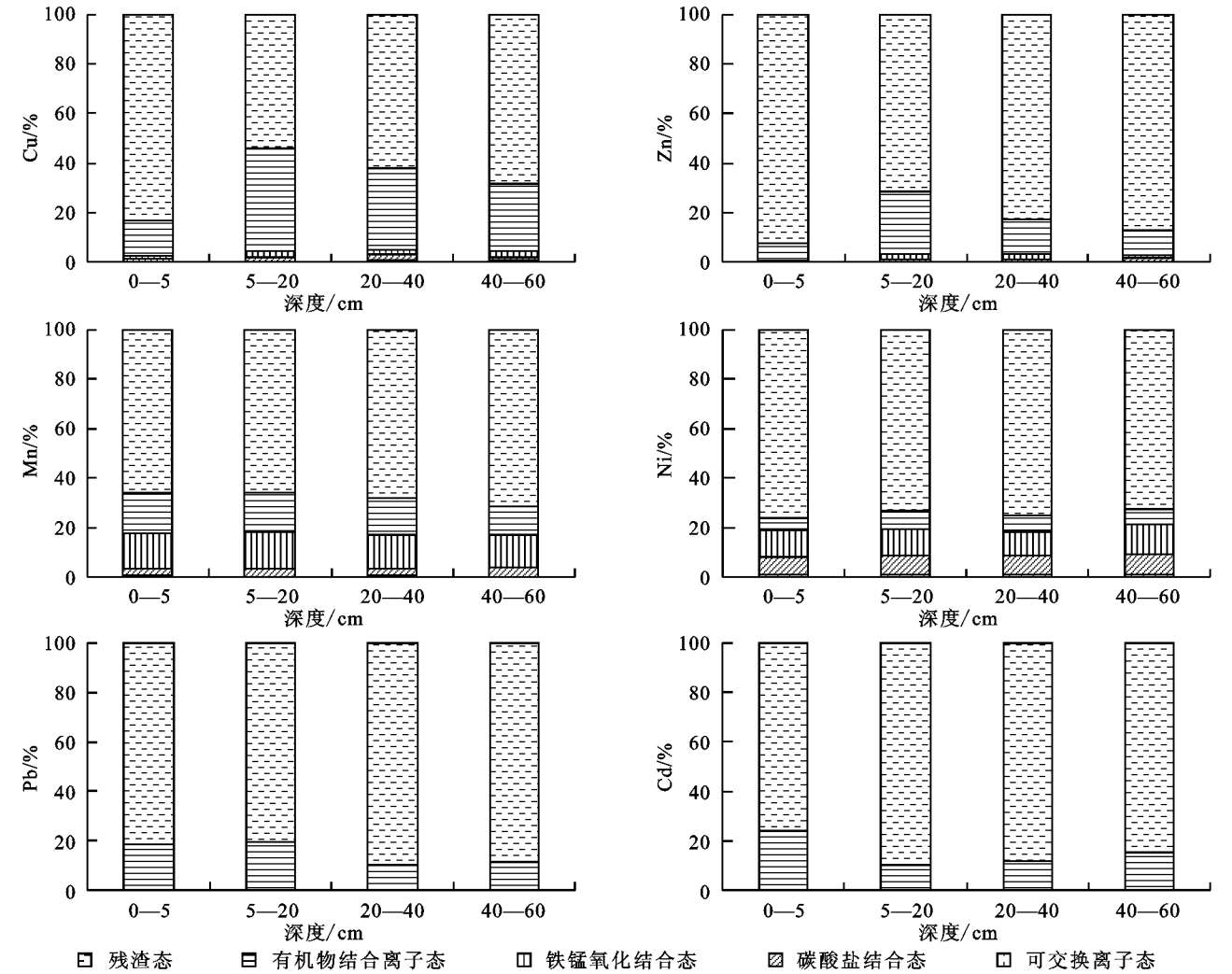


图2 研究区域土壤中重金属形态分布

3.5 重金属的可交换态及其生物潜在可利用态分析

可交换离子态重金属是指吸附在黏土、腐殖质及其他成分上的重金属,对环境变化敏感,易于迁移转化或被植物吸收,毒性最强,为生物可直接利用态^[10-11]。研究区土壤中6种重金属的可交换态含量大小顺序为: Ni(0.92%)>Cu(0.35%)>Mn(0.29%),Zn,Cd 和 Pb 可交换态含量为0,金属 Ni 生物危害性最大,其次为 Cu 和 Mn,Zn,Pb 和 Cd 生物危害性较小。碳酸盐结合态重金属是指重金属元素在碳酸盐矿物上形成的沉淀或共沉淀结合态,对土壤 pH 值最敏感,当 pH 值下降时易重新释放出来而进入环境中^[12-13]。研究区土壤中6种重金属的碳酸盐结合态含量大小顺序为: Ni(7.73%)>Mn(3.22%)>Cu(1.63%)>

Zn(1.01%),Cd 和 Pb 碳酸盐结合态含量为0。铁锰氧化物结合态重金属是指与铁、锰氧化物反应生成结合体或包裹于沉积物颗粒的表面的部分重金属,在还原条件下溶解释放,具有潜在危害性。研究区土壤剖面中6种重金属的铁锰氧化结合态含量大小顺序为: Mn(13.95%)>Ni(10.77%)>Cu(2.03%)>Zn(1.39%),Pb 和 Cd 铁锰氧化结合态含量为0。有机结合态重金属为存在于各种有机物如动植物残体、腐殖质中的重金属,在有氧条件下有机物降解可释放出结合的金属^[14]。研究区土壤中6种重金属的有机结合态含量大小顺序为: Cu(28.95%)>Cd(15.23%)>Pb(14.87%)>Mn(14.68%)>Zn(14.20%)>Ni(6.40%)。残渣态重金属是土壤重金属最重要的组

成部分,它们一般存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中,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,对生物危害较小。因此可用碳酸盐结合态、铁锰氧化结合态和有机物结合态之和来表征重金属的生物潜在可利用性,它们在比较强的酸性介质以及适当的环境条件下可以释放出来,成为生物可利用态^[15-18]。表 3 给出了研究区重金属生物潜在可利用性,大小顺序为:Cu(32.61%)>Mn(31.85%)>Ni(24.90%)>Zn(16.60%)>Cd(15.23%)>Pb(14.87%),Cu 的潜在生物可利用性最大,其次为 Mn,Ni,Zn,Cd 和 Pb 潜在生物可利用性较小,主要以残渣态存在,对生物危害较小。

表 3 研究区域土壤中重金属潜在生物可利用性分析							
元素	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Cd	
潜在生物可利用性/%	32.61	16.60	31.85	24.90	14.87	15.23	

4 结 论

研究区土壤剖面各层的重金属含量均超过内蒙古土壤环境背景值,其中 Cu 和 Cd 含量在土壤中相对较不稳定,表明其受到厂区人为活动影响严重。Cu,Zn,Mn 和 Pb 随深度的增加,含量呈现逐渐减小的趋势。Ni 与其他 5 种重金属均为弱相关,来源不同,不呈现此规律。而 Cu,Pb 和 Zn 呈显著正相关,可能有相同人为或自然污染源。

研究区土壤剖面中 6 种重金属均以残渣态为主,含量均在 50%以上,活动能力较低,不易发生迁移。6 种重金属除以残渣态存在外,多以有机结合态存在,具有潜在危害性。

研究区土壤中 6 种重金属中,Ni 对生物危害性较大,其次为 Cu 和 Mn,Zn,Cd 和 Pb 不以可交换态存在。研究区重金属中,Cu 的潜在生物可利用性最大,其次为 Mn,Ni,Zn,Cd 和 Pb 潜在生物可利用性较小,主要以残渣态存在,对生物危害较小。

参考文献:

[1] 陈春强,邓华,黄芳芳.广西桂平锰矿区土壤重金属含量及形态分析[J].广西师范大学学报:自然科学版,2014,32(4):108-114.

[2] 王晓春,路国慧,刘晓端,等.沈阳细河沿岸土壤中重金

属垂直分布特征与形态分析[J].岩矿测试,2010,29(2):97-103.

[3] 朱维晃,杨元根,毕华,等.海南土壤中 Zn、Pb、Cu、Cd 四种重金属含量及其生物有效性的研究[J].矿物学报,2004,24(3):239-244.

[4] 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.

[5] 国家环境保护局,中国环境监测总站.中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990.

[6] 冯经昆,钟山,孙立文,等.重庆某垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染分布特征及来源解析[J].环境化学,2014(6):969-975.

[7] Covelo E F, Vega F A, Andrade M L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,140(1/2):308-315.

[8] 王亚平,黄毅,王苏明,等.土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J].地质通报,2005,24(8):728-734.

[9] 魏俊峰,吴大清,彭金莲,等.广州城市水体沉积物中重金属形态分布研究[J].土壤与环境,1999,8(1):10-14.

[10] Salim I A, Miller C J, Howard J L. Sorption isotherm-sequential extraction analysis of heavy metal retention in landfill liners[J]. Soil Science Society of America Journal, 1996,60(1):107-114.

[11] Pardo R, Barrado E, Lourdes P, et al. Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga river[J]. Water Research, 1990,24(3):373-379.

[12] 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.

[13] 钟晓兰,周生路,李江涛,等.长江三角洲地区土壤重金属生物有效性的研究[J].土壤学报,2008,45(2):240-248.

[14] 蔡奎,栾文楼,宋泽峰,等.廊坊地区土壤重金属存在形态及有效性分析[J].现代地质,2011,25(4):813-818.

[15] 雷鸣,廖柏寒,秦普丰.土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J].生态环境,2007,16(5):1551-1556.

[16] 钟晓兰,周生路,黄明丽,等.土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J].生态环境学报,2009,18(4):1266-1273.

[17] 潘自平,谯文浪,孟伟,等.贵阳市土壤中镉的赋存形态及其环境效应[J].物探与化探,2013,37(4):737-742.

[18] 方晰,田大伦,谢荣秀.湘潭锰矿矿渣废弃地植被修复前的土壤诊断[J].生态学报,2006,26(5):1494-1501.