

## 有色矿冶区污染蔬菜土壤中重金属活性

郭朝晖, 宋杰, 肖细元, 黄虹, 苗旭峰

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南长沙, 410083)

**摘要:** 从湖南省长沙、株洲、衡阳和郴州地区典型有色金属矿冶区采集土壤和蔬菜样品, 采用 BCR 法连续提取污染土壤中重金属不同组分, 结合土壤中粘土矿物相、土壤和蔬菜重金属全量分析污染土壤重金属活性, 并探讨其潜在环境风险。研究表明, 土壤中 Cd, Cu 和 Pb 的可提取态含量与其在土壤含量之比分别高达 61.71%, 43.14% 和 48.84%; 土壤 Cd 的活性组分以酸可提取态为主, As, Cu 和 Pb 以可还原态为主, Zn 以酸可提取态和可还原态为主; 土壤重金属尤其是 As, Cd, Cu, Pb 和 Zn 有效性组分之间存在明显的复合污染效应; 土壤 Cd, Cu 和 Zn 可提取态含量与蔬菜 Cd, Zn 和 Cu 含量之间均存在显著正相关关系。

**关键词:** 重金属; BCR 连续提取法; 有色矿冶区; 有效性

中图分类号: X131.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2009)01-0012-07

## Availability of heavy metals in contaminated vegetable soils from the vicinity of non-ferrous metals mining and smelting areas

GUO Zhao-hui, SONG Jie, XIAO Xi-yuan, HUANG Hong, MIAO Xu-feng

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The samples of soils and vegetables were collected from the vicinity of non-ferrous metals mining and smelting areas in the districts of Changsha, Zhuzhou, Hengyang and Chenzhou of Hunan Province. The fractions of heavy metals in soils were analyzed by three-stage BCR sequential extraction procedure, the characteristics of clay mineral in soils and the contents of heavy metals in soils and vegetables were determined in order to elucidate the availability and potential environmental risk of metal fractions in contaminated soils. The ratios of total extractable fraction content to the total content for Cd, Cu and Pb are 61.71%, 43.14% and 48.84%, respectively. The active fractions of Cd in soils mainly exist as acid-extractable forms, those of As, Cu and Pb mainly exist as reducible forms, and those of Zn mainly exist as acid-extractable and reducible forms. The results show that the combined pollution for active fractions of As, Cd, Cu, Pb and Zn in soils are significant, and the significant relationships between total extractable contents of Cd, Cu and Zn in soils and total contents of those in vegetables are also found through clustering analysis and correlative analysis.

**Key words:** heavy metals; BCR sequential extraction procedure; non-ferrous metals mining and smelting areas; availability

有色金属矿冶区土壤所受重金属污染严重<sup>[1-3]</sup>。重金属污染物的不可降解性、隐蔽性等特点决定了其对人体健康和生态环境危害的潜在性和长期性, 重金属

危害人体健康的案例在一些典型有色矿冶地区已经产生一定影响, 因而迫切需要对有色矿冶地区重金属污染土壤进行控制与治理<sup>[4]</sup>。近年来, 国内外学者对有

收稿日期: 2008-03-01; 修回日期: 2008-04-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20507022); 污染环境修复与生态健康教育重点实验室开放基金资助项目(EREH050303)

通信作者: 郭朝晖(1971-), 男, 湖南宁乡人, 博士, 副教授, 从事环境污染化学、环境生物技术和矿冶生态环境工程研究; 电话: 0731-8836442;

E-mail: zhguo@mail.csu.edu.cn

色矿冶区土壤中 Cd, Pb 和 Zn 等重金属污染现状,包括这些重金属含量、形态特征以及对矿冶区作物的影响等方面进行了研究<sup>[5-7]</sup>,结果表明, Cd, Pb 和 Zn 等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,而这些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<sup>[8]</sup>,从化学形态角度来研究土壤重金属生物有效性,不仅可以了解土壤重金属的转化和迁移,而且可以预测土壤重金属的活动性和生物可利用性,间接地评价重金属的环境效应,有助于建立重金属不同化学形态与生物可利用性之间的相关关系。这些重金属如 Pb 和 Zn 等在土壤中的形态变化影响到它的活性和生物有效性,并最终通过土壤—植物系统经食物链进入动物和人体,危害人类健康和安全<sup>[9]</sup>。因此,对有色矿冶区污染土壤中重金属的分布特征和化学形态进行研究,对于了解其环境生物效应及其迁移转化规律具有重要意义。

湖南有色金属矿以铅锌矿为主,典型有色金属矿冶区蔬菜土壤中重金属污染以 As, Cd, Cu, Pb 和 Zn 等污染为主<sup>[10-11]</sup>。为进一步分析该地区污染土壤—蔬菜系统中重金属的环境活性及其转化特征,本文作者采用欧共体标准物质局(European communities bureau of reference)提出的三步提取法(简称 BCR 法)对污染蔬菜土壤中重金属组分形态进行连续提取,探讨污染蔬菜土壤中重金属主要组分形态对蔬菜的生物有效性以及蔬菜对土壤重金属的富集特征,以便为合理利用有色金属矿冶区土地资源,促进污染土壤生态修复,确保人体健康及其生态安全提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集与预处理

在湖南省长沙、株洲、衡阳和郴州地区典型有色金属矿冶区土壤重金属污染状况调查基础上<sup>[1, 10-11]</sup>,进一步在上述 4 个典型地区有色金属矿业活动点源污染源周边 1.5~2.0 km 范围内采集污染蔬菜土壤(厚度为 0~20 cm)样品 37 个,蔬菜样品 54 个。将土壤样品自然风干后过 2 mm 筛,研磨过孔径为 0.25 mm 的筛,备用。蔬菜样品用自来水洗净后,再用去离子水清洗,于 105 °C 杀青,于 65 °C 烘干至质量恒定,粉碎备用。所采集土壤样品由第四纪红土母质、板页岩、紫砂岩和砂岩发育而成。蔬菜样品(可食部位)为白菜(*Brassica chinensis* L.)、萝卜(*Raphanussativus*)和菜苔(*B.campestris* L. ssp. *Chinensis* L.),其重金属含量以鲜重计。

### 1.2 样品分析与数据处理

采用 BCR 法连续提取土壤中重金属组分<sup>[11-12]</sup>,其活性组分为酸可提取态含量( $E_1$ )、可还原态含量( $E_2$ )和可氧化态含量( $E_3$ ),可提取态总量( $E$ )为三者含量之和。土壤样品采用  $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$  法消煮,植物样品采用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  法消煮测定。同时,采用土壤标准物质(GB W08303)和植物标准物质(GB W08513)进行质量控制。所用试剂均为分析纯或优级纯,所用 PE 瓶、玻璃器皿用 12%硝酸溶液浸泡过夜后用二次去离子水清洗,烘干后再用。

土壤提取液、土壤和蔬菜样品消煮液中, As, Cd, Cr, Cu, Pb 和 Zn 等重金属含量均采用 ICP(Intrepid II XSP 等离子发射光谱仪,美国热电元素公司制造)测定。根据土壤发育类型与质地等筛选 4 个代表性土壤样品,根据熊毅<sup>[13]</sup>提供的方法对土壤样品进行预处理和 XRD 分析。

研究区土壤中,对 As, Cd, Cr, Cu, Pb 和 Zn 等重金属含量及活性组分含量经对数转换后进行正态分布检验(Shapiro-wilk 检验,  $P < 0.05$ ),对符合正态分布的数据进行显著性检验等统计检验。用 Origin7.5 软件进行正态分布统计检验,采用 SPSS 11.0 和 Excel 2003 进行数据统计。对聚类分析数据预先进行标准化处理。

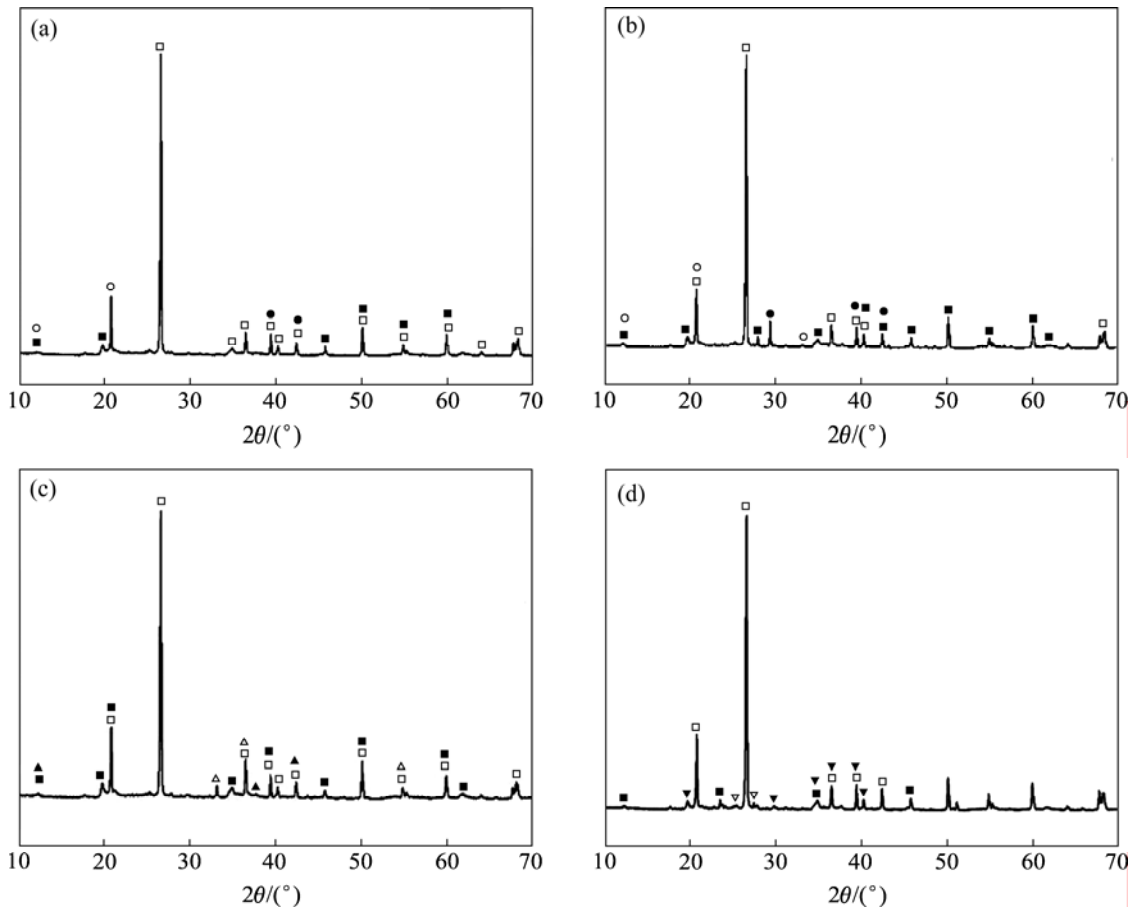
## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤矿物相特征

从图 1 所示典型土壤 X 射线衍射结果可以看出,长沙和株洲土壤中主要含石英、高岭石、斜楔石、褐铁矾矿等矿物;衡阳土壤中主要矿物为石英、高岭石、钙铁榴石、磁绿泥石等;郴州土壤中矿物主要有石英、高岭石、胆矾矿、水铬铅矿等。除石英和高岭石外,这些矿物在土壤中相对含量较低,但具有较大的内、外表面积和较强的吸附能力,可以与土壤中重金属发生离子交换作用,固定土壤中重金属离子<sup>[14]</sup>。同时,由于这些粘土矿物带永久性负电荷,可以通过静电力吸附作用降低重金属在土壤中迁移活性,减少其进入植物体内<sup>[15]</sup>。

### 2.2 土壤中重金属含量及其组分特征

蔬菜土壤中重金属及活性组分含量如表 1 所示。从表 1 可以看出,蔬菜土壤中 As, Cd, Cu, Pb 和 Zn 含量变化幅度很大,分别为 6.01~2 612.31, 0.21~384.42, 9.91~1 273.93, 35.63~7 941.33 和 121.21~10 947.01 mg/kg。与我国土壤环境质量标准(GB 15618—1995)<sup>[16]</sup>



(a) 长沙; (b) 株洲; (c) 衡阳; (d) 郴州

□—石英  $\text{SiO}_2$ ; ●—斜楔石  $\text{Pb}_3\text{Mn}(\text{AsO}_3)_2(\text{AsO}_2\text{OH})$ ; ○—褐铁矾矿  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; ■—高岭石  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ;  
 △—钙铁榴石  $\text{Ca}_3\text{Fe}_3(\text{SiO}_4)_3$ ; ▲—磁绿泥石  $(\text{Fe}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ; ▽—胆矾矿  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  
 ▼—水铬铅矿  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})$

图 1 湖南省不同地区典型土壤 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns for representative soils in different areas in Hunan Province

表 1 蔬菜土壤中重金属及活性组分含量

Table 1 Contents of total and active fractions for heavy metals in vegetable soils

$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$

元素	重金属含量	活性组分含量			有效性系数/%
		E1	E2	E3	
As	6.01~2 612.31 (87.72)	0.06~13.73 (1.22)	0.41~260.92 (11.34)	0.21~211.62 (9.52)	0.12~83.31 (12.83)
Cd	0.21~384.42 (11.13)	0.43~358.92 (6.12)	0.12~36.13 (2.21)	0.33~1.71 (0.81)	3.01~97.31 (61.71)
Cr	17.82~372.02 (103.33)	0.11~0.82 (0.21)	0.72~9.92 (4.11)	0.21~11.42 (1.62)	0.01~83.32 (3.63)
Cu	9.91~1 273.93 (143.21)	1.72~425.43 (11.63)	7.82~434.91 (41.42)	0.22~59.93 (5.64)	2.82~99.13 (43.14)
Pb	35.63~7 941.33 (742.24)	1.42~1 590.92 (40.63)	26.13~5 288.62 (329.31)	0.12~256.53 (12.41)	6.43~96.55 (48.84)
Zn	121.21~1 0947.01 (966.42)	2.71~2 504.82 (174.34)	11.64~1 998.21 (122.82)	4.91~352.33 (46.33)	3.93~96.31 (34.92)

注: 土壤样本数为 37; 有效性系数为土壤中重金属活性组分含量与其在土壤中含量的比值, 括号内数据为几何均值。

二级标准值相比, 土壤 As, Cd, Cu, Pb 和 Zn 含量的超标率依次为 64.91%, 100%, 54.12%, 83.82%和 89.24%。土壤 Cr 污染程度较轻, 超标率为 13.54%。可见, 研究区蔬菜土壤呈现以 As, Cd, Cu, Pb 和 Zn

为主的复合污染特征。这些污染元素与研究区以 Pb/Zn 矿冶活动为主, 矿产资源中主要伴生 As 和 Cd 等元素基本一致, 表明土壤重金属污染与矿业活动密切相关。

从表1可以看出, 蔬菜土壤中 Cd, Cu 和 Pb 可提取态含量与其在土壤中含量之比均值分别高达 61.71%, 43.14%和 48.84%, Zn 和 As 的活性组分所占比例也分别为 34.92%和 12.83%。从不同提取态组分来看, 土壤中 Cd 活性组分以酸可提取态为主, As, Cu 和 Pb 以可还原态为主, Zn 以酸可提取态和可还原态为主。尤其是酸可提取态、可还原态和可氧化态 Cd 含量均超过土壤环境质量标准中的 II 级标准值(GB 15618—1995)<sup>[16]</sup>。在我国南方地区, 酸雨频繁<sup>[17]</sup>, 土壤 pH 值下降, 加速了土壤重金属尤其是 Cd 的迁移和转化<sup>[18]</sup>; 被高岭石等粘土矿物吸附的 Zn 在酸性条件下易于解吸, Zn 的环境活性明显增加。因此, 有色矿

冶区污染蔬菜土壤中重金属尤其是 Cd, Cu, Pb 和 Zn 环境活性和生物可利用性较高, 将对土壤自身和周边环境构成严重的潜在危害。

在不同采样地区, 株洲、衡阳和郴州土壤中 As, Cd, Pb 和 Zn 等重金属污染严重。其中, 郴州土壤 As 含量, 株洲和衡阳土壤 Cd 含量, 株洲、衡阳和郴州土壤中 Pb 含量以及株洲和衡阳土壤中 Zn 含量与其他采样地区土壤相应的重金属含量差异显著(表 2)。从土壤重金属活性组分来看, 长沙、株洲、衡阳和郴州蔬菜土壤中 Pb 和 Zn 的有效性含量和比例均较高, 郴州、衡阳和株洲蔬菜土壤中可提取态 As 总量较高, 而衡阳土壤中 As 有效性系数明显比长沙、株洲和郴州

表 2 不同有色金属矿冶区蔬菜土壤中重金属及其可提取态含量

Table 2 Total and extractable fractions contents of heavy metals in vegetable soils from different non-ferrous metals mining and smelting areas

元素	地区	重金属含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	可提取态含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	有效性系数/%
As	长沙	20.81~638.82 (42.22 <sup>b</sup> )	1.13~73.61 (3.71 <sup>b</sup> )	4.74~27.41 (9.11 <sup>b</sup> )
	株洲	6.01~2 612.33 (75.91 <sup>b</sup> )	3.41~111.21 (12.82 <sup>ab</sup> )	0.12~83.33 (10.89 <sup>b</sup> )
	衡阳	13.31~763.21 (55.31 <sup>b</sup> )	5.32~176.91 (33.63 <sup>a</sup> )	22.31~83.32 (52.94 <sup>a</sup> )
	郴州	34.63~2 612.32 (355.52 <sup>a</sup> )	2.11~485.62 (42.61 <sup>a</sup> )	5.12~24.72 (11.22 <sup>b</sup> )
Cd	长沙	1.71~17.62 (7.01 <sup>b</sup> )	1.41~11.61 (3.02 <sup>b</sup> )	8.41~83.51 (43.52 <sup>b</sup> )
	株洲	9.52~384.43 (25.12 <sup>a</sup> )	7.71~384.32 (35.34 <sup>a</sup> )	74.32~97.44 (83.72 <sup>a</sup> )
	衡阳	5.22~42.62 (19.61 <sup>a</sup> )	8.33~33.21 (19.12 <sup>a</sup> )	78.01~83.34 (82.23 <sup>a</sup> )
	郴州	0.21~37.71 (2.12 <sup>b</sup> )	1.12~6.12 (3.31 <sup>b</sup> )	2.92~83.32 (51.71 <sup>b</sup> )
Cr	长沙	41.31~291.92 (150.33 <sup>a</sup> )	2.71~13.92 (5.82 <sup>a</sup> )	1.61~83.31 (4.81 <sup>b</sup> )
	株洲	24.43~372.01 (85.21 <sup>a</sup> )	3.11~11.32 (6.61 <sup>a</sup> )	0.14~33.91 (4.12 <sup>b</sup> )
	衡阳	17.81~211.92 (46.91 <sup>b</sup> )	2.21~11.52 (5.64 <sup>a</sup> )	1.01~27.92 (11.91 <sup>a</sup> )
	郴州	34.73~269.91 (175.91 <sup>a</sup> )	0.71~6.42 (3.51 <sup>a</sup> )	0.41~4.82 (1.53 <sup>b</sup> )
Cu	长沙	24.92~1 067.21 (153.33 <sup>a</sup> )	14.51~397.51 (38.71 <sup>b</sup> )	2.71~93.92 (26.81 <sup>b</sup> )
	株洲	9.92~1 215.33 (167.14 <sup>a</sup> )	32.33~875.62 (104.91 <sup>a</sup> )	6.61~99.12 (60.81 <sup>a</sup> )
	衡阳	44.22~1 273.91 (143.61 <sup>a</sup> )	21.72~289.52 (73.72 <sup>a</sup> )	48.91~77.82 (60.42 <sup>a</sup> )
	郴州	18.42~924.21 (102.92 <sup>a</sup> )	12.11~76.91 (33.93 <sup>b</sup> )	4.74~66.82 (40.41 <sup>ab</sup> )
Pb	长沙	35.62~2 309.11 (314.61 <sup>b</sup> )	30.72~974.32 (86.72 <sup>b</sup> )	6.42~88.12 (22.92 <sup>b</sup> )
	株洲	257.42~5 608.12 (941.11 <sup>a</sup> )	248.32~4 012.11 (707.81 <sup>ab</sup> )	41.91~96.52 (73.11 <sup>a</sup> )
	衡阳	667.52~7 941.31 (1246.45 <sup>a</sup> )	481.11~6 890.21 (1147.24 <sup>a</sup> )	52.22~87.14 (76.73 <sup>a</sup> )
	郴州	375.92~1 886.21 (923.11 <sup>a</sup> )	56.81~794.91 (353.32 <sup>b</sup> )	30.51~83.32 (60.91 <sup>a</sup> )
Zn	长沙	121.21~1 583.01 (438.55 <sup>b</sup> )	25.71~500.91 (118.32 <sup>b</sup> )	3.91~96.32 (24.34 <sup>b</sup> )
	株洲	491.21~10 947.11 (1959.44 <sup>a</sup> )	175.72~4 572.21 (1023.21 <sup>a</sup> )	31.11~83.31 (58.62 <sup>a</sup> )
	衡阳	339.31~5 312.21 (1265.87 <sup>a</sup> )	304.91~1 754.52 (546.93 <sup>a</sup> )	36.01~55.91 (45.64 <sup>a</sup> )
	郴州	132.12~2 609.81 (608.87 <sup>b</sup> )	41.31~381.72 (116.62 <sup>b</sup> )	4.21~50.64 (20.73 <sup>b</sup> )

注: 长沙地区土壤样本数  $n=12$ ; 株洲地区  $n=13$ ; 衡阳地区  $n=5$ ; 郴州地区  $n=7$ ; 括号内数据为几何均值; 上标字母相同者表示不存在显著差异, 上标字母不同者表示存在显著差异。

土壤的高。株洲和衡阳土壤中 Cd 的平均有效性系数分别为 83.72%和 82.23%，污染相对严重，这与株洲、衡阳地区主要以有色金属冶炼与选冶密切相关。长沙土壤中 As, Cd, Cu, Pb 和 Zn, 株洲土壤中 As 以及郴州土壤中 As, Cd 和 Zn 的有效性系数与衡阳土壤中相应重金属的有效性系数相比均偏低(表 2)。研究表明，土壤中粘土矿物对土壤重金属活性有显著影响，可以吸附带相反电荷的重金属离子及其络合物，从而减少重金属活性组分比例<sup>[15]</sup>。长沙、株洲和郴州土壤中含有对重金属吸附作用较强的含砷铅次生粘土矿物斜楔石、水铬铅矿等(图 1)，三地区土壤 pH 值又比衡阳土壤的高<sup>[9]</sup>，土壤中次生粘土矿物所带可变电荷随 pH 值提高而增加对土壤重金属阳离子的静电吸附，从而降低了蔬菜土壤中重金属的相对活性与移动性。

对研究区污染土壤中重金属活性组分含量进行聚类分析(最远距离法分类)，土壤中酸可提取态 Cd, Cr, Cu, Pb 和 Zn 为一类，酸可提取态 As 为一类(图 2)。研究区土壤呈酸性<sup>[10]</sup>。随着土壤 pH 值降低，Cd, Cu, Pb 和 Zn 的活性都有所增强，这些元素的酸可提取态表现出明显的聚类特征。土壤中可还原态 Cd, Cr, Cu 和 Zn 为一类，可还原态 As 和 Pb 为一类(图 2)。由于我国南方红壤中粘土矿物主要以铁铝氧化物为主，而土壤中有机质含量较低<sup>[10]</sup>，因此，其可还原态主要受土壤粘土物质影响<sup>[19]</sup>；可还原态 As 和 Pb 的聚类特征与其易与 Fe/Mn 氧化物结合成稳定的络合物有关。土壤中可氧化态 As, Cr, Cu, Pb 和 Zn 为一类，As, Cu 和 Pb 的聚类特征与其该结合形态在氧化条件下均不易分解有关。

对土壤中活性组分含量进行相关性分析，酸可提取态 Cd, Cu 和 Zn 之间极显著相关( $R_{Cd-Cu}=0.92$ ,  $R_{Cd-Zn}=0.89$ ,  $R_{Zn-Cu}=0.82$ ,  $P<0.01$ ； $R$  表示相关系数， $P<0.01$  和  $P<0.05$  分别表示在 0.01 和 0.05 水平上显著

相关)，可还原态 Cd, Cu 和 Zn ( $R_{Zn-Cd}=0.85$ ,  $R_{Cd-Cu}=0.55$ ,  $R_{Zn-Cu}=0.72$ ,  $P<0.01$ )与 Pb 和 As ( $R_{Pb-As}=0.86$ ,  $P<0.01$ )之间均表现为极显著相关，可氧化态 Pb 和 Cu ( $R_{Pb-Cu}=0.82$ ,  $P<0.01$ )与 As 和 Pb ( $R_{As-Pb}=0.74$ ,  $P<0.01$ )之间呈极显著相关，表明土壤中 As, Cd, Cu, Pb 和 Zn 等重金属元素活性组分之间存在着明显的复合污染效应，进一步支持了聚类分析的结果。

### 2.3 土壤中重金属对蔬菜的生物有效性

研究区蔬菜中 As, Cd, Pb 和 Zn 等重金属含量依次为 0.01~4.21, 0.07~4.47, 0.11~36.91 和 1.72~165.59 mg/kg(表 3)。与我国食品卫生标准(GB 2762—2005 等)<sup>[20-22]</sup>比较，蔬菜中 As, Cd, Pb 和 Zn 含量超标率依次为 88.91%, 96.33%, 96.32%和 35.23%。可见，蔬菜受 As, Cd, Pb 和 Zn 等污染严重。3 种蔬菜中 As, Cd 和 Pb 含量均大大超出国家标准(GB 2762—2005)规定值，其中，萝卜 Cd 和 Pb 含量与菜苔 Cd 含量均超标。从蔬菜重金属的平均富集系数来看(表 3)，蔬菜对土壤中 Cd 和 Zn 的富集能力较强，尤其是菜苔对 Cd 和 Zn 的富集能力最强。

土壤重金属对蔬菜的生物有效性并不能通过土壤重金属含量来有效反映，而那些被认为很容易释放进入环境中的活性组分含量可以真实表征，可提取态重金属含量是土壤重金属对蔬菜生物有效性的主要贡献者<sup>[23]</sup>。将土壤中重金属含量、各活性组分含量及其总量与蔬菜中重金属含量进行相关分析，研究结果表明，土壤与蔬菜中重金属含量之间的相关性不显著，但土壤中可提取态 Cu 含量、酸可提取态、可还原态和可氧化态 Cu 含量与蔬菜中 Cu 含量之间呈极显著正相关，土壤中可提取态 Cd 含量、可还原态 Cd 含量、酸可提取态与可还原态 Zn 含量、可提取态 Zn 含量与蔬菜中 Cd 及 Zn 含量之间存在显著正相关(表 4)，说明

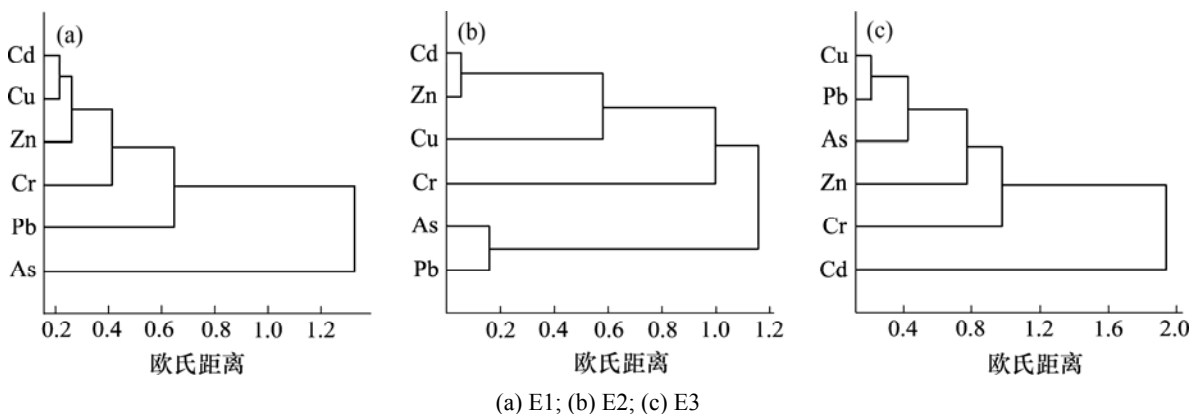


图 2 蔬菜土壤中酸可提取态(E1)、可还原态(E2)和可氧化态(E3)重金属含量聚类图

Fig.2 Clustering analysis for metal fractions, including acid-extractable (E1), reducible (E2), oxidizable (E3) in vegetables soils, respectively

表 3 有色金属矿冶区蔬菜中重金属含量

Table 3		Concentration of heavy metals in vegetables from non-ferrous mining and smelting areas					$w/(mg \cdot kg^{-1})$
种类		As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
白菜	$n=20$	0.01~4.21(0.18)	0.07~4.47(0.35)	0.01~1.62(0.03)	0.08~3.51(0.49)	0.11~36.91(1.41)	2.11~155.15(22.28)
	$B_F/\%$	0.01~5.03(0.17)	0.32~44.33(2.45)	0.02~2.29(0.19)	0.04~3.03(0.39)	0.01~3.31(0.17)	0.11~19.91(3.01)
萝卜	$n=13$	0.04~1.14(0.21)	0.13~3.55(0.38)	0.01~0.73(0.11)	0.08~6.36(0.61)	0.18~29.55(2.53)	1.72~165.59(17.74)
	$B_F/\%$	0.02~1.31(0.21)	0.75~27.11(4.71)	0.04~1.84(0.21)	0.05~4.58(0.64)	0.03~12.7(0.57)	0.09~23.32(3.01)
菜苔	$n=21$	0.02~1.34(0.16)	0.16~2.39(0.40)	0.01~2.35(0.06)	0.09~1.92(0.57)	0.01~12.48(1.01)	3.19~35.85(13.17)
	$B_F/\%$	0.02~8.66(0.36)	1.02~52.9(8.71)	0.01~2.44(0.16)	0.07~6.06(0.88)	0.01~7.07(0.64)	0.17~29.54(4.98)
蔬菜	$n=54$	0.01~4.21(0.17)	0.07~4.47(0.37)	0.01~2.35(0.06)	0.08~6.36(0.55)	0.11~36.91(1.42)	1.72~165.59(17.19)
	$B_F/\%$	0.06~8.66(0.23)	0.32~52.94(4.69)	0.01~1.62(0.03)	0.04~6.06(0.61)	0.01~12.71(0.39)	0.01~29.54(3.66)

注:  $n$  为蔬菜样本数;  $B_F$  为蔬菜中重金属的富集系数(即蔬菜重金属含量与土壤重金属含量比值); 括号内的数据为几何均值。

表 4 蔬菜与土壤中重金属含量之间的相关性分析

Table 4 Correlative analysis between concentration of metals in vegetables and contents of metals in soils

重金属	相关系数				
	$w_T-w_V$	$w_E-w_V$	$w_{E1}-w_V$	$w_{E2}-w_V$	$w_{E3}-w_V$
As	0.05	0.07	0.12	0.06	0.05
Cd	0.26	0.35*	0.32	0.42*	0.17
Cr	0.07	0.08	0.26	0.12	0.02
Cu	0.06	0.69**	0.53**	0.71**	0.65**
Pb	0.06	0.06	0.06	0.11	0.06
Zn	0.32	0.35*	0.35*	0.37*	0.08

注:  $w_T$  为土壤重金属含量;  $w_V$  为蔬菜重金属含量;  $w_E$  为土壤重金属可提取态含量;  $w_{E1}$  为土壤重金属酸可提取态含量;  $w_{E2}$  为土壤重金属可还原态含量;  $w_{E3}$  为土壤重金属可氧化态含量; \*  $P < 0.05$ ; \*\*  $P < 0.01$ 。

土壤中 Cd, Cu 和 Zn 活性组分含量对蔬菜中 Cd, Cu 和 Zn 的累积量有明显影响。污染蔬菜土壤中 Cd, Cu 和 Zn 等重金属对人体健康和周边环境存在着较大的潜在危害。

### 3 结 论

a. 在有色矿冶区污染蔬菜土壤中, 重金属 Cd, Cu 和 Pb 的活性组分含量高, 且其可提取态含量与它们在土壤中含量的比均值分别高达 61.71%, 43.14% 和 48.84%。土壤中 Cd 活性组分以酸可提取态为主, As, Cu 和 Pb 以可还原态为主, Zn 活性组分以酸可提取态

和可还原态为主。有色矿冶区蔬菜土壤中重金属有效性组分尤其是 As, Cd, Cu, Pb 和 Zn 之间存在明显的复合污染效应。

b. 污染土壤中蔬菜受重金属污染严重, 3 种蔬菜中 As, Cd 和 Pb 含量均大大超过我国食品卫生标准(GB 2762—2005)中的规定值。其中, 萝卜 Cd 和 Pb 含量及菜苔 Cd 含量均超标。土壤中可提取态 Cd, Cu 和 Zn 含量与蔬菜中 Cd, Cu 和 Zn 含量呈显著正相关, 土壤中 Cd, Cu 和 Zn 活性组分含量对蔬菜中 Cd, Cu 和 Zn 的累积含量有明显影响。

#### 参考文献:

- [1] LIAO Xiao-yong, CHEN Tong-bin, XIE Hua, et al. Soil As contamination and its risk assessment in areas near the industrial districts of Chenzhou City, Southern China[J]. Environment International, 2005, 31(6): 791-798.
- [2] GUO Zhao-hui, LIAO Bo-han, HUANG Chang-yong. Leaching potential and changes in components of metals in two acidic ferrisols[J]. Journal of Central South University of Technology, 2006, 13(6): 631-636.
- [3] 廖国礼, 周音达, 吴超. 尾矿区重金属污染浓度预测模型及其应用[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2004, 35(6): 1009-1013.  
LIAO Guo-li, ZHOU Yin-da, WU Chao. Forecast models of heavy metal contamination near tailing dam and their application[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2004, 35(6): 1009-1013.
- [4] CUI Yu-jing, ZHU Yong-guan, ZHAI Ri-hong, et al. Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China[J]. Environment International, 2005, 31(6):

- 784-790.
- [5] 廖国礼, 吴超, 谢正文. 铅锌矿山环境土壤重金属污染评价研究[J]. 湖南科技大学学报: 自然科学版, 2004, 19(4): 78-82.  
LIAO Guo-li, WU Chao, XIE Zheng-wen. The study about heavy metals pollution in lead-zinc mining activities[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology: Natural Science Edition, 2004, 19(4): 78-82.
- [6] Marguí E, Queralt I, Carvalho M L, et al. Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features[J]. Environmental Pollution, 2007, 145(1): 179-184.
- [7] 凌其聪, 严森, 鲍征宇. 大型冶炼厂重金属环境污染特征及其生态效应[J]. 中国环境科学, 2006, 26(5): 603-608.  
LING Qi-cong, YAN Sen, BAO Zheng-yu. The environmental pollution character and its ecological effect of a large scale smelter[J]. China Environmental Science, 2006, 26(5): 603-608.
- [8] Rauret G. Extraction procedure for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment[J]. Talanta, 1998, 46(3): 449-455.
- [9] Atilla A, Murat B, Mustafa K, et al. Heavy metal pollution and acid drainage from the abandoned Balya Pb-Zn Sulfide Mine, NVV Anatolia, Turkey[J]. Environmental Geology, 2003, 45(2): 198-208.
- [10] 郭朝晖, 朱永官. 典型矿冶周边地区土壤重金属污染及有效性含量[J]. 生态环境, 2004, 13(4): 553-555.  
GUO Zhao-hui, ZHU Yong-guan. Contamination and available contents of heavy metals in soils in the typical mining and smelting circumjacent districts[J]. Ecology and Environment, 2004, 13(4): 553-555.
- [11] 郭朝晖, 宋杰, 陈彩, 等. 有色矿业区耕作土壤、蔬菜和大米中重金属污染[J]. 生态环境, 2007, 16(4): 1144-1148.  
GUO Zhao-hui, SONG Jie, CHEN Cai, et al. Heavy metals contamination for cultivated soils, vegetables and rice in the vicinity of non-ferrous metals industry[J]. Ecology and Environment, 2007, 16(4): 1144-1148.
- [12] Davidson C M, Duncan A L, Littlejohn D, et al. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 363(1): 45-55.
- [13] 熊毅. 土壤胶体[M]. 北京: 科技出版社, 1985: 1-15.  
XIONG Yi. Soil colloid[M]. Beijing: Science and Technology Press, 1985: 1-15.
- [14] Covelo E F, Vega F A, Andraderem L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1/2): 308-315.
- [15] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—A review[J]. Waste Management, 2008, 28(1): 215-225.
- [16] GB 15618—1995. 土壤环境质量标准[S].  
GB 15618—1995. Environmental quality standard for soils[S].
- [17] ZHANG Jia-en, OUYANG Ying, LING Da-jiong. Impacts of simulated acid rain on cation leaching from the Latosol in south China[J]. Chemosphere, 2007, 67(11): 2131-2137.
- [18] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 81-86.  
LIAO Min, HUANG Chang-yong, XIE Zheng-miao. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil water system [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1999, 19(1): 81-86.
- [19] Furnare L J, Vailionis A V, Strawn D G. Polarized XANES and EXAFS spectroscopic investigation into copper (II) complexes on vermiculite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(22): 5219-5231.
- [20] GB13106—91, 食品中锌限量卫生标准[S].  
GB13106—91, Tolerance limit of zinc in foods[S].
- [21] GB 15199—94, 食品中铜限量卫生标准[S].  
GB 15199—94, Tolerance limit of copper in foods[S].
- [22] GB 2762—2005, 食品中污染物限量[S].  
GB 2762—2005, The maximum levels of contaminants in foods[S].
- [23] WANG Xiao-ping, SHAN Xiao-quan, ZHANG Shu-zhen, et al. A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions[J]. Chemosphere, 2004, 55(6): 811-822.