

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

王其枫^{1,2}, 王富华^{1,2*}, 孙芳芳¹, 王旭^{1,2}, 文典^{1,2}, 刘香香^{1,2}, 赵凯^{1,2}

(1.农业部蔬菜水果质量监督检验测试中心(广州), 广州 510640; 2.华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要:采用改进 BCR 法和 DTPA 提取法研究了韶关主要矿区周边农田土壤 Pb、Cd 的形态分布和生物有效性。结果表明,参照土壤环境质量标准二级标准,韶关主要矿区周边农田土壤 Pb、Cd 的超标率分别为 14.1%和 92.3%;参照食品中污染物限量标准,调查的 5 种蔬菜样品 Pb、Cd 的超标率分别为 57.7%和 48.7%。土壤 Pb 以可还原态为主,占到 4 种形态和的 76.13%,Pb 各形态的分布顺序为:可还原态>残渣态>可氧化态>酸提取态;土壤 Cd 以酸提取态和可还原态为主,占到 4 种形态和近 89%,Cd 各形态的分布顺序为:酸提取态>可还原态>可氧化态>残渣态。用 DTPA 提取得到的土壤 Pb、Cd 有效态均值分别为 24.91、1.29 mg·kg⁻¹。相关性分析表明,除了胡萝卜 Cd,5 种蔬菜 Pb、Cd 含量与土壤酸提取态、可还原态、可氧化态及土壤有效态含量显著相关,与土壤 pH 和有机质相关性不大。逐步回归分析表明,只有土壤残渣态含量对蔬菜 Pb、Cd 含量影响不显著。

关键词:韶关;矿区农田;重金属;形态;生物有效性

中图分类号:X833 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)06-1097-07

Fractionation and Bioavailability of Pb and Cd in Agricultural Soils Around Mining Area in Shaoguan Guangdong Province, China

WANG Qi-feng^{1,2}, WANG Fu-hua^{1,2*}, SUN Fang-fang¹, WANG Xu^{1,2}, WEN Dian^{1,2}, LIU Xiang-xiang^{1,2}, ZHAO Kai^{1,2}

(1. Supervision and Testing Center for Vegetables and Fruits Quality, Ministry of Agriculture (Guangzhou), Guangzhou 510640, China; 2. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: The fraction and bioavailability of lead (Pb) and cadmium (Cd) in the agricultural soil around mining areas in Shaoguan were extracted by modified BCR sequential extraction procedure and DTPA extraction method. The results indicated that 14.1% and 92.3% of soil samples had exceeded the class II threshold of Soil Environmental Quality Standard (GB 15618—1995) for Pb and Cd, respectively. The over standard rate of Pb and Cd in vegetables were 57.7% and 48.7%, respectively, when compared with the maximum levels of contaminants in foods according to the national standard GB 2762—2005. The greatest proportion of Pb in soils was the reducible fraction, which accounted for 76.13 % of total Pb, followed by the residual, oxidizable, acid-soluble. Cd was dominated in the acid-soluble and reducible fractions and they accounted for 89% of the total amounts, and followed by the order of acid-soluble > reducible > oxidizable > residual. According to the DTPA extraction method, the content of available Pb and Cd in soils were 24.91 mg·kg⁻¹ and 1.29 mg·kg⁻¹, respectively. Concentrations of Pb and Cd in vegetables were significantly related with contents of acid-soluble, reducible, oxidizable and the bioavailable form, except for Cd in carrot. No significant correlations were observed between the concentrations of Pb and Cd in vegetables with soil pH and organic matter contents. Results of the stepwise multiple linear regression analysis revealed that only the residual fraction of Pb and Cd in soils had no significant influence on the concentrations of Pb and Cd in vegetables.

Keywords: Shaoguan; agricultural soils around mining area; heavy metals; fractionation; bioavailability

收稿日期:2011-11-16

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划重点项目(2009BADB7B01);广东省科技厅“促进科技服务业发展专项计划”(2010A040301009);广东省农科院院长基金项目(201120);广东省科技攻关项目(2009B030802037,2011B030900012)

作者简介:王其枫(1987—),男,福建霞浦人,硕士研究生,主要从事农产品质量安全与检测研究。E-mail:qtfy2008@163.com

* 通讯作者:王富华 E-mail:wfhws@163.com

土壤是食物链中重金属的重要来源之一,土壤中重金属具有不同的存在形态,不同形态的重金属可能会产生不同的环境效应,并直接影响到重金属的生物有效性、毒性、迁移以及在自然界的循环^[1-2]。当前,单独和连续提取法已广泛用于评价环境中重金属的活性和生物有效性,连续提取法能详细区分土壤中重金属的不同形态及其生物有效性而被人们广泛采用。欧共体标准物质局(European Community Bureau of Reference)在1987年建立了一套三步连续提取法^[3-4]。Rauret等又在该方案的基础上提出了改进的BCR顺序提取方案^[5],广泛应用于底泥和土壤样品的重金属形态分析。DTPA作为一种螯合剂,被广泛应用于提取土壤中重金属铅、镉的有效态含量^[6]。

韶关地处粤北,矿产资源丰富,开采历史悠久。金属矿山开采产生的大量酸性矿山废水和尾矿堆的风化淋滤过程中流失的有毒重金属以及冶炼厂排出的废气废水是矿区周边生态环境重金属污染的最主要问题^[7-9]。近年来,韶关矿区周边农田土壤和蔬菜重金属污染问题愈来愈严重,已成为广大学者的研究热点,周建明等对韶关矿区周边一带农田土壤和蔬菜作物监测表明,有多种蔬菜和稻米中Pb、Cd超标严重^[10]。以往的很多研究只关注土壤重金属总量与对应植物重金属含量的相关关系,缺乏对土壤重金属的化学形态及其生物有效性的统一认识。本研究选取韶关境内主要矿区周边农田土壤和蔬菜为研究对象,首次对其土壤重金属Pb、Cd的形态分布和有效态含量进行了分析,进一步了解韶关矿区农田土壤重金属的毒性活性特征和蔬菜的重金属污染特性,进而对矿区重金属的生态风险有更详尽的了解和掌握。此外,本研究还结合土壤-蔬菜系统,首次研究了农田蔬菜重金属含量与土壤重金属各形态含量和有效态含量的相关关系,并运用逐步多元线性回归分析,对比研究改进BCR法、DTPA提取法的生物有效性,进一步评估改进BCR法在研究韶关矿区周边农田土壤重金属生物有效性的可行性。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

韶关地处粤北,位于东经112°50′~114°45′、北纬23°5′~25°31′之间,地质构造复杂,以石灰岩地貌为主,气候属中亚热带湿润型季风气候区。韶关是粤北政治、经济、文化中心和交通枢纽,是全国著名的“有色金属之乡”。韶关市年平均气温20.2℃,年均降雨

量1900mm,全年无霜期310d左右。

1.2 样品采集

根据韶关主要矿区布局、“三废”排放状况以及蔬菜种植面积进行布点,采样点分布于韶关市武江区、曲江区、乳源县、翁源县、仁化县5个区县主要矿区的周边农田,于2010年7月和12月分两次共采集农田菜地表层土壤(0~20cm)78个,并采集与土壤一一对应的蔬菜样品,蔬菜样品均采集各品种的可食部分,其中胡萝卜采集地下根部,其他均采集可食部分,包括胡萝卜(*Daucus carota*)11个、豇豆(*Vigna unguiculata*)16个、辣椒(*Capsicum annuum* L.)24个、芹菜(*Apium graveolens*)15个、小白菜(*Brassica rapa chinensis*)12个。表土及蔬菜采用多点采样方式(10~15个点),混合均匀后按四分法各取1kg左右装入聚乙烯薄膜封口袋。土壤样品室温风干,捣碎,过20目筛,用以测定土壤pH和有机质;经四分法取部分土壤磨细全部过100目筛,用以测定土壤Pb、Cd全量和各形态含量。蔬菜样品用去离子水洗净,擦干表面水分,捣碎成浆于-20℃低温贮存待测。

1.3 样品分析方法

土壤样品pH值(水:土=2.5:1)用pH计测定;土壤有机质用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定^[11]。土壤重金属全量采用HCl-HNO₃-HClO₄-HF四酸消解^[12],用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES Thermo iCAP 6000系列)测定。蔬菜重金属含量采用HNO₃-HClO₄混酸消解^[13],用石墨炉原子吸收光谱仪(GFAAS ZEnit 600系列)测定。

土壤重金属Pb、Cd形态分析采用改进BCR法,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(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:称取土样1.00g,用40mL 0.11mol·L⁻¹HOAc在室温下振荡16h提取酸可提取态元素;酸可提取态元素提取后的残物用40mL 0.5mol·L⁻¹NH₂OH·HCl在室温下振荡16h提取可还原态元素;在第二步提取后的残物中,加10mL 8.8mol·L⁻¹H₂O₂在20℃下放置1h后,加热至85℃(1h),再加10mL 8.8mol·L⁻¹H₂O₂,在85℃继续加热1h后用50mL pH为2的1mol·L⁻¹NH₄OAc振荡16h提取可氧化态元素。最后将残余土壤用HCl-HNO₃-HClO₄-HF四酸消解,得到残渣态。

土壤重金属Pb、Cd有效态采用0.005mol·L⁻¹DTPA提取剂提取。提取剂配置方法如下:称取1.967g DTPA溶于14.92g TEA和少量水中,再将1.11g CaCl₂

溶于水后,一并转入 1 L 容量瓶中,加水至约 950 mL,用 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液调节 pH 至 7.30,最后用水定容。主要提取步骤:称取 5 g 20 目土壤,加入提取剂 25 mL 后,室温下放在水平式往复振荡器上,每分钟往复振荡 200 次,提取 2 h,取下过滤,弃去最初滤下的溶液 5~6 mL。剩余滤液于电感耦合等离子体发射光谱仪上机测定。

分析所用的强酸试剂均为优级纯,土壤和蔬菜样品分析过程中加入国家标准物质土壤 GBW07401(GSS-1)和圆白菜 GBW10014(GSB-5)进行质量控制,同时进行空白和试剂的实验^[12]。在用 ICP-AES 测定以上元素时,每 10 个测定样品间用标准样检测结果,以确保测定精度。用 ICP-AES 测定土壤重金属 Pb、Cd 全量及各形态重金属含量的检出限分别为 $8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;用 GFAAS 测定蔬菜重金属 Pb、Cd 全量的检出限分别为 $0.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.05\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.4 数据分析

试验数据采用 SPSS 17 软件进行统计分析、相关分析及回归方程的模拟。

2 结果与讨论

2.1 土壤和蔬菜重金属含量

采集矿区农田土壤 pH 值在 4.58~7.41 之间,平均值为 6.07,以酸性土壤为主(表 1)。土壤有机质含量介于 0.62%~5.32%之间。土壤 Pb、Cd 含量的平均值分别为 $120.43\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $3.21\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,均远高于广东省土壤背景值($\text{Pb}=35.87\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{Cd}=0.094\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。参照土壤环境质量标准(GB 15618—1995)的二级标准: $\text{Pb}\leq 250\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\text{pH}<6.5$), $\text{Pb}\leq 300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($6.5<\text{pH}<7.5$), $\text{Pb}\leq 350\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\text{pH}>7.5$); $\text{Cd}\leq 0.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\text{pH}<6.5$), $\text{Cd}\leq 0.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($6.5<\text{pH}<7.5$), $\text{Cd}\leq 1.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\text{pH}>7.5$)。韶关矿区农田土壤 Pb、Cd 含量的超标率分别达到 14.1%和 92.3%,Cd 污染尤为严重。

表 1 韶关主要矿区农田土壤基本理化性质及重金属含量

Table 1 Basic properties and concentrations of heavy metals in agricultural soils around mining area in Shaoguan

项目($n=78$)	范围	中位数	标准差
pH(H_2O)	4.58~7.41	5.99	0.61
OM/%	0.62~5.32	1.80	0.90
土壤 $\text{Pb}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	20.01~688.32	54.22	147.51
土壤有效态 $\text{Pb}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	2.89~214.50	8.38	37.11
土壤 $\text{Cd}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.10~19.07	0.71	4.89
土壤有效态 $\text{Cd}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.04~11.03	0.24	2.14

参照食品中污染物限量标准(GB 2762—2005): $\text{Pb}\leq 0.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (叶菜类), $\text{Pb}\leq 0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (根茎类), $\text{Pb}\leq 0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (芹菜和其他类); $\text{Cd}\leq 0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (叶菜类), $\text{Cd}\leq 0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (根茎类), $\text{Cd}\leq 0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (芹菜类), $\text{Cd}\leq 0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (其他类)。采集蔬菜 Pb 含量的超标率为 57.7%,Cd 的超标率为 48.7%。从表 2 可以看出,对重金属 Pb 和 Cd,不同蔬菜种类其含量和富集系数都各不相同。蔬菜对 Pb 富集系数大小依次为:小白菜>辣椒>芹菜>胡萝卜>豇豆,对 Cd 富集系数大小为:胡萝卜>芹菜>辣椒>小白菜>豇豆。可以看出,豇豆对 Pb、Cd 的富集能最弱,小白菜对 Pb 以及胡萝卜对 Cd 富集能力最强。以往相关研究也表明,叶菜类和根茎类蔬菜比其他类蔬菜对土壤重金属具有更强的富集能力^[13]。

2.2 土壤重金属形态分析

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^[14]。从表 3 可以看出韶关矿区周边农田土壤 Pb 以可还原态为主,占到 4 种形态和的 76.13%。Pb 各形态的分配顺序为:可还原态(76.13%)>残渣态(9.97%)>可氧化态(8.16%)>酸提取态(5.73%)。许超等^[15]对粤北矿区土壤 Pb 的形态分布研究表明,

表 2 韶关主要矿区农田蔬菜重金属含量

Table 2 Concentrations of heavy metals in vegetables around mining area in Shaoguan

蔬菜	$\text{Pb}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			$\text{Cd}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		
	范围	中位数	平均富集系数	范围	中位数	平均富集系数
胡萝卜($n=11$)	ND~1.75	0.18	0.03	0.05~0.57	0.16	1.73
豇豆($n=16$)	0.04~0.88	0.21	0.03	ND~0.16	0.07	0.25
辣椒($n=24$)	ND~2.40	0.19	0.05	0.01~0.47	0.11	1.18
芹菜($n=15$)	ND~3.47	0.19	0.05	ND~0.90	0.17	1.53
小白菜($n=12$)	0.18~3.35	0.21	0.06	0.03~0.75	0.05	0.88

注:蔬菜重金属含量是指鲜样蔬菜重金属含量;平均富集系数=转换成蔬菜干重的重金属含量/土壤重金属含量;ND 为未检出。

各土样中可还原态和残渣态之和占土壤全量的86.54%;胡文^[16]应用改进BCR法测定凉水河样区土壤样品重金属的化学形态,发现Pb的可还原态所占比例最大,达到了41%,这些相关结果与本研究结果一致。已有研究表明,土壤Pb易与Fe-Mn氧化物(即可还原态)形成稳定的螯(络)合物^[17],相对酸提取态不易释放到环境中去,因而韶关矿区农田土壤Pb的污染风险相对较低。值得注意的是,土壤pH值和氧化还原条件的改变会对重金属可还原态产生重要影响^[16],土壤理化性质的变化可能使土壤可还原态Pb向酸提取态Pb转化,进一步释放到环境中去。

酸提取态主要是指可交换的吸附的离子和碳酸盐结合的形态,该形态迁移性强,在中性和酸性条件下极易容易被活化释放,能对食物链产生巨大的影响^[18];戴维月和李庆宇等^[19-20]研究指出,土壤酸提取态Cd主要是以吸附方式与胶体结合的。由表3可以看出,土壤Cd酸提取态和可还原态占到4种形态和近89%,而残渣态只占到4.67%,Cd各形态的分配顺序为:酸提取态(57.42%)>可还原态(31.32%)>可氧化态(6.59%)>残渣态(4.67%)。进一步研究发现,研究区域土壤Cd酸提取态和可还原态均值分别达到2.09、1.14 mg·kg⁻¹,这也大大超出了《国家土壤环境质量标准》中的二级标准规定的限量值。可见,韶关矿区农田土壤Cd存在极大的污染风险。韶关矿区农田土壤以酸性土为主,这将可能进一步加剧土壤酸提取态和可还原态Cd的释放,因此必须采取有效措施对矿区农田土壤Cd污染进行控制。

2.3 土壤重金属的生物有效性

重金属的生物有效性是指重金属能被生物吸收利用或对生物产生毒性效应的性状,可由间接的毒性数据或生物体的浓度数据来评价^[16]。影响重金属生物有效性的主要因素如下:一类是土壤内因,如土壤pH值、土壤质地、离子含量、有机质等;另一类是存在于土壤中重金属的各种形态及其之间的拮抗和协同作用。

表4列出了韶关主要矿区农田蔬菜Pb、Cd含量与土壤重金属有效态及各形态重金属、土壤pH、有机质的相关性情况。可以看出,除了豇豆Pb、Cd和辣椒Pb含量与土壤有机质以及辣椒Cd含量与土壤pH有相关性之外,蔬菜Pb、Cd含量与土壤pH、有机质含量相关性不大,这可能是由于影响农田蔬菜重金属含量的因素有很多,包括土壤的各种理化性质,灌溉水情况,农民施肥习惯,农田耕作方式等,这些因素的影响机理还有待进一步深入研究;除了胡萝卜Cd之外,蔬菜Pb、Cd含量与土壤酸提取态、可还原态、可氧化态和土壤有效态含量都有较大的相关性,这可能是由于胡萝卜的根茎较其他类型蔬菜发达,能够在高浓度Cd胁迫下诱导产生更多根际分泌物,从而改变土壤根际环境的pH和氧化还原电位等,进而改变土壤重金属的价态和赋存形态^[21],表现出与其他类型蔬菜不一致的规律;不同种类蔬菜Pb、Cd含量与土壤残渣态的相关性大小不同,除了芹菜和小白菜Pb、Cd,辣椒Cd与土壤残渣态有相关性之外,其他都无相关性,这可能是由于叶菜类蔬菜对土壤重金属有更

表3 韶关主要矿区农田土壤Pb、Cd的形态分析结果(n=78)

Table 3 Results of speciation of Pb and Cd in agricultural soils around mining area in Shaoguan(n=78)

元素	形态	范围/mg·kg ⁻¹	平均值/mg·kg ⁻¹	标准差/mg·kg ⁻¹	所占比例/%
Pb	酸提取态	ND~111.34	7.51	17.74	5.73
	可还原态	2.09~587.68	99.77	133.98	76.13
	可氧化态	1.32~56.38	10.70	11.90	8.16
	残渣态	3.32~36.25	13.07	6.90	9.97
	4种形态和		131.05		
	土壤全量		120.43		
	平均回收率/%			108.82	
Cd	酸提取态	0.02~18.39	2.09	3.63	57.42
	可还原态	ND~6.28	1.14	1.84	31.32
	可氧化态	0.01~1.30	0.24	0.37	6.59
	残渣态	0.02~0.84	0.17	0.17	4.67
	4种形态和		3.64		
	土壤全量		3.21		
	平均回收率/%			113.40	

表 4 韶关矿区农田蔬菜重金属含量与土壤重金属有效态及各形态重金属含量、pH、有机质的相关性(R)
Table 4 Correlations between heavy metal concentrations in vegetables and each fractions of heavy metals, pH and organic matter in agricultural soils around mining areas in Shaoguan(R)

蔬菜	元素	pH	OM	酸提取态	可还原态	可氧化态	残渣态	土壤有效态(DTPA)
胡萝卜(n=11)	Pb	NS	NS	0.939***	0.734*	0.821**	NS	0.877***
	Cd	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
豇豆(n=16)	Pb	NS	0.549*	0.537*	0.684**	0.734**	NS	0.664**
	Cd	NS	0.727**	0.599*	0.739**	0.687**	NS	0.535*
辣椒(n=24)	Pb	NS	0.443*	0.563**	0.723***	0.614**	NS	0.640**
	Cd	0.441*	NS	0.632**	0.542**	0.586**	0.470*	0.647**
芹菜(n=15)	Pb	NS	NS	0.898***	0.924***	0.934***	0.589*	0.920***
	Cd	NS	NS	0.711**	0.515*	0.650**	0.699**	0.724**
小白菜(n=12)	Pb	NS	NS	0.837**	0.930***	0.982***	0.922***	0.888***
	Cd	NS	NS	0.861***	0.885***	0.934***	0.719**	0.866***

注: NS 表示无相关性; “*”、“**”和“***”分别表示在 $P<0.05$ 、 $P<0.01$ 和 $P<0.001$ 水平上差异显著。下同。

强的富集能力,同时也从侧面反映了土壤残渣态重金属不易被植物吸收利用。

以蔬菜重金属含量作为因变量,以土壤 pH、有机质、土壤酸提取态、可还原态、可氧化态、残渣态和以土壤 pH、有机质和土壤重金属有效态作为自变量,分别对改进 BCR 提取的各形态重金属和 DTPA 提取的土壤有效态重金属做多元线性回归分析,采用逐步回归方法,设定进入方程的变量的显著性水平为 0.05,从方程中剔除变量的显著性水平为 0.1。所建模型见表 5,表中各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。

从表 5 的回归方程 y_1 可以看出,5 种蔬菜种类方程 y_1 的 R^2 值各有差异。总体来看,根茎类(胡萝卜)和叶菜类(小白菜)的 R^2 值比其他类型蔬菜高。不同蔬菜类型拟合方程的自变量都各不相同,对于元素 Pb,不同类型蔬菜中 Pb 含量显著地受到土壤酸提取态(B1)、可还原态(B2)、可氧化态(B3)和 pH 的影响,其中只有胡萝卜中 Pb 含量显著地受到土壤酸提取态(B1)的影响,这一结果与植物对各形态重金属理论吸收能力不相符。究其可能有二个方面原因:首先可能是由于土壤是个复杂综合体,土壤的各项理化性质变化能影响各形态重金属的含量变化。不同类型蔬菜的根系对土壤重金属的胁迫可能会产生不同的根际分泌物,进而改变根际土壤的 pH、Eh、有机酸含量等,这反过来又重新调节重金属在植物根际中的化学过程,因而不同蔬菜对各形态重金属表现出不一致的吸收累积规律。其次,研究区域矿区农田土壤 Pb 以可还原态形态为主,Pb 的酸提取态占全量比例很小,进而

可能影响了植物对 Pb 酸提取态的吸收累积。对于元素 Cd,不同类型蔬菜中 Cd 含量显著地受到土壤酸提取态(B1)、和 pH 的影响,其中豇豆中 Cd 含量还显著地受到土壤可氧化态(B3)的影响。因此,本文利用逐步线性多元回归方程来研究土壤重金属的生物有效性得出的结论与植物对各形态重金属的理论吸收能力有不一致的地方,因而该方程模型在实际应用中有其局限性,还需要进一步探索和研究。

从表 5 的回归方程 y_2 可以看出,与 y_1 一样,根茎类(胡萝卜)和叶菜类(小白菜)的 R^2 值比其他类型蔬菜高。除豇豆中 Cd 外,5 种蔬菜中 Pb、Cd 含量都显著地受到 DTPA 提取的重金属有效态含量的影响,有机质和 pH 对其影响不显著,除了豇豆 Cd 含量受有机质影响和辣椒 Cd 含量受 pH 显著影响外。这也进一步说明,DTPA 提取法能简单有效快速地评估土壤重金属的生物有效性。

对比 y_1 、 y_2 两种方程,5 种蔬菜方程 y_1 的回归系数普遍比方程 y_2 的高,除了辣椒和芹菜 Cd 表现出不同的规律之外。从这一角度可以说明以土壤重金属各形态为自变量所建立的方程比以 DTPA 提取的有效态为自变量建立的方程精确度更高,虽然 DTPA 提取法能快速简便地反映土壤重金属的生物有效性,改进 BCR 法可更为详细地了解土壤重金属形态分布情况,能一定程度地揭示土壤重金属的存在状态、各形态迁移转化规律及潜在的环境风险,进而预测土壤重金属的长期变化和環境风险。但是本文利用改进 BCR 法拟合得到的方程模型在实际应用中还有一定的局限性,土壤是一个复杂的综合体,土壤重金属各

表 5 蔬菜重金属含量与各形态重金属、pH 和有机质的逐步线性多元回归方程

Table 5 Stepwise multiple regression models between metal concentration in vegetables against the available heavy metal and each fractions of heavy metal, pH and organic matter

蔬菜	元素	提取剂	逐步回归方程	R ²
胡萝卜(n=11)	Pb	BCR	$y_1=0.016B1+0.171$	0.882***
		DTPA	$y_2=0.009DTPA+0.091$	0.768**
豇豆(n=16)	Pb	BCR	$y_1=0.032B3-0.286pH+1.826$	0.701***
		DTPA	$y_2=0.009DTPA+0.075$	0.441**
	Cd	BCR	$y_1=0.044B3-0.024B1+0.015$	0.702***
		DTPA	$y_2=0.041OM-0.045$	0.528**
辣椒(n=24)	Pb	BCR	$y_1=0.005B2+0.202$	0.523***
		DTPA	$y_2=0.021DTPA +0.227$	0.409**
	Cd	BCR	$y_1=0.026B1+0.103pH-0.492$	0.536***
		DTPA	$y_2=0.049DTPA+0.101pH-0.478$	0.548***
芹菜(n=15)	Pb	BCR	$y_1=0.061B3-0.322$	0.873***
		DTPA	$y_2=0.017DTPA-0.012$	0.846***
	Cd	BCR	$y_1=0.041B1+0.18$	0.505**
		DTPA	$y_2=0.071DTPA+0.167$	0.525**
小白菜(n=12)	Pb	BCR	$y_1=0.176B3+0.144OM-1.102$	0.980***
		DTPA	$y_2=0.038DTPA+0.045$	0.788***
	Cd	BCR	$y_1=2.751B3-0.399B2+0.087$	0.973***
		DTPA	$y_2=0.152DTPA+0.052$	0.749***

注: B1: 酸提取态; B2: 可还原态; B3: 可氧化态; B4: 残渣态; pH: 土壤 pH; OM: 土壤有机质; DTPA: 土壤有效态; y₁: 自变量为土壤不同形态重金属含量和土壤 pH、OM 时的因变量; y₂: 自变量为土壤全量和土壤 pH、OM 时的因变量。

形态的迁移转换规律还需进一步研究,本文只选取了土壤 pH 和有机质两项指标作为方程的自变量的一部分,今后还要进一步研究其他理化因素的影响机制,探索更加符合实际应用的方程模型。

3 结论

(1)韶关主要矿区周边农田土壤存在不同程度 Pb、Cd 污染,Cd 污染尤为严重。

(2)用改进 BCR 法分析得出韶关主要矿区周边农田土壤 Pb 以可还原态为主;Cd 以酸提取态和可还原态为主。

(3)改进 BCR 法相比 DTPA 提取法更能够对土壤重金属的生物有效性进行细致地评估。

参考文献:

[1] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12):1499-1502.
HAN Chun-mei, WANG Lin-shan, GONG Zong-qiang, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(12):1499-1502.
[2] 刘 清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. 环境科学, 1996, 17(1):89-92.

LIU Qing, WANG Zi -jian, TANG Hong -xiao. Research progress in heavy metal speciation and toxicity and bioavailability of heavy metals [J]. *Environmental Science*, 1996, 17(1):89-92.
[3] Adamo P, Denaix L, Terribile F, et al. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (Southern Italy)[J]. *Geoderma*, 2003, 117(3-4):347-366.
[4] Quevauviller P. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21(11):774-786.
[5] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A U, et al. Improvement of the BCR three 2 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] 全国农业技术推广中心. 土壤分析技术规范[M]. 第二版. 北京: 农业出版社, 2006:191.
The National Agricultural Technology Extension Center. Soil analysis technical specifications[M]. The second edition. Beijing: Agriculture Press, 2006:191.
[7] Naicker K, Cukrowska E, McCarthy T S. Acid mine drainage arising from gold mining activity in Johannesburg, South Africa and environment[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 22(1):29-38.
[8] 尚爱安, 党 志, 漆 亮, 等. 两类典型重金属土壤污染研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(4):502-504.
SHANG Ai-an, DANG Zhi, QI Liang, et al. Study on two kinds of heavy metals pollution of soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21

- (4):502-504.
- [9] Lee C H. Assessment of contamination load on water, soil and sediment affected by kongjujeil mine drainage, Republic of Korea[J]. *Environmental Geology*, 2003, 44(5):501-515.
- [10] 周建民, 党志, 蔡美芳, 等. 大宝山矿区污染水体中重金属的形态分布及迁移转化[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3):5-10.
ZHOU Jian-min, DANG Zhi, CAI Mei-fang, et al. Speciation distribution and transfer of heavy metals in contaminated stream waters around Dabaoshan mine[J]. *Research of Environmental Science*, 2005, 18(3):5-10.
- [11] 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.
LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China's Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [12] 刘凤枝. 农业环境监测使用手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
LIU Feng-zhi. The agricultural environment monitoring manual[M]. Beijing: Standards Press of China, 2001.
- [13] 谢正苗, 李静, 陈建军, 等. 中国蔬菜地土壤重金属健康风险基准的研究[J]. 生态毒理学报, 2006, 1(2):173-178.
XIE Zheng-miao, LI Jing, CHEN Jian-jun, et al. Study on guidelines for health risk to heavy metals in vegetable plantation soil in China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2006, 1(2):173-178.
- [14] 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):911-916.
LIN Shu-fen, LI Hui-xin, HU Feng. Effect of earthworm casts on copper uptake by ryegrass in copper polluted soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(6):911-916.
- [15] 许超, 夏北成, 吴海宁. 酸性矿山废水灌区水稻土重金属的形态分布及生物有效性[J]. 环境科学, 2009, 30(3):902-903.
XU Chao, XIA Bei-cheng, WU Hai-ning. Speciation and bioavailability of heavy metals in paddy soil irrigated by acid mine drainage[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(3):902-903.
- [16] 胡文. 土壤-植物系统中重金属的生物有效性及其影响因素的研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2008.
HU Wen. Heavy metal bio-availability and its affecting factors in soil-plant system[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2008.
- [17] 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.
- [18] 武永锋, 刘丛强, 涂成龙. 贵阳城市土壤重金属形态分析[J]. 矿物学报, 2008, 28(2):179-180.
WU Yong-feng, LIU Cong-qiang, TU Cheng-long. Speciation of heavy metals in urban soil at Guiyang[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2008, 28(2):179-180.
- [19] 戴维明. 长江口悬浮固体中重金属元素的形态研究[J]. 上海环境科学, 1994, 13(11):7-9.
DAI Wei-ming. Study on the morphology of heavy metals on suspended solids in Changjiang estuary[J]. *Shanghai Environmental Science*, 1994, 13(11):7-9.
- [20] 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, 13(2):154-155.
LI Yu-qing, CHEN Ling, QIU Yan-ling, et al. Speciation of heavy metals in soil from Shanghai chemical industry park[J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(2):154-155.
- [21] 曹裕松, 李志安, 邹碧. 根际环境的调节与重金属污染土壤的修复[J]. 生态环境, 2003, 12(4):493-496.
CAO Yu-song, LI Zhi-an, ZOU Bi. Regulation of rhizosphere and remediation of polluted soil by heavy metal[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(4):493-496.