

上坝村井水中重金属的污染状况和分布特征分析^{*}

郑文晖^{1, 2} 邹晓锦² 周小勇² 仇浩² 李清飞² 吴耀良³ 仇荣亮^{2*, *}

(1 中山大学中山医学院, 广州, 510089; 2 中山大学环境科学与工程学院, 广州, 510275
3 中山大学附属第一医院, 广州, 510089)

摘 要 调查了上坝村重污染区的上樟组、群樟组和群联组共 29 个井水中的 pH、Eh 和重金属。结果表明, 上坝村井水的 Cu、Pb 含量不超标, 但 Zn、Cd 和 Mn 浓度均值分别是国家生活饮用水卫生标准的 1.24 倍、1.96 倍和 10.8 倍; Zn、Cd、Mn 的浓度和 Eh 值随着水井离横石河越远而越低, 即呈现上樟组 > 群樟组 > 群联组的关系; 当 Eh 小于 300mV 或上樟组 pH 值大于 5.5、群樟组 pH 值大于 4、群联组 pH 值介于 5.1—5.4 时, 随着 Eh 的降低或 pH 值升高, 井水中 Zn、Cd、Mn 的浓度急剧下降且趋向零。
关键词 井水, 重金属, 上坝村。

大宝山矿是一座大型多金属矿床, 矿区主矿体上部为褐铁矿体, 下部为铜、铅、锌等多金属硫化物矿体, 矿区自 20 世纪 70 年代开采以来, 产生的大量含重金属的污水直接排放到横石河中, 已造成该区域生态环境的严重恶化; 特别是处于横石河边上的上坝村, 长期受横石河的废矿水的危害, 已成为各种癌症高发的村落, 其生态环境安全和村民的身体健康已引起人们的普遍关注^[1]。

本文以上坝村生活饮用水——井水为调查对象, 分析了 29 个井水的 pH 值、Eh 值和重金属的浓度变化及相互关系, 依此评价上坝村井水中重金属的分布特征及其污染的环境效应。

1 样品的采集和分析

采样地点分布在横石河同一侧周围面积约 2km² 内, 上坝村重污染区内所有 29 口水井, 从北到南人为的分为 3 组: 上樟组 (10 个)、群樟组 (10 个)、群联组 (9 个), 其中上樟组的正北面是横石河, 选矿废水呈发散状从西到东流经上坝村。采样深度为井水水面下 20cm, 用同一桶状取水器采集井水 1000mL 于聚乙烯瓶中。

用便携式电极在现场测定 pH 值和 Eh 值, 采用国标方法对井水中的重金属含量进行测定。

2 井水中重金属污染状况

井水中的重金属浓度、酸度、氧化还原电位如表 1 所示。在上坝村 29 个水井中, 只有群樟组的 5 个水井的 pH 值达到国家生活饮用水卫生标准 (GB5749-2006); 同时, 上坝村井水中的 Cu、Pb 的浓度都没有超过国家生活饮用水标准, 而分别有 11 个水井的 Zn、12 个水井的 Cd 和 13 个水井的 Mn 浓度超过国家饮用水卫生标准, 分别超标 1.24 倍、1.96 倍和 10.8 倍, 且 3 种重金属浓度随横石河由北到南的走向呈现逐渐降低的趋势, 即呈现上樟组 > 群樟组 > 群联组的关系。

3 井水重金属与酸度的相关性分析

从图 1 可知, 上樟组 pH 值大于 5.5、群樟组 pH 值大于 4、群联组 pH 值介于 5.1—5.4 时, 随着 pH 的升高, 井水中 Cd、Zn、Mn 的浓度趋向于零; 而在此之前, 3 个小组井水中 Zn、Cd 和 Mn 的浓度呈锯齿状变化。上樟组、群樟组与群联组的 Cd、Zn 变化趋势相似, 最大值都出现在上樟组, 在位置上, 离横石河越远, Cd、Zn 的浓度缓慢下降且趋向零。但 Mn 的变化趋势不太一样, 最大值出现在群樟组, 到群联组急剧下降并趋向零。

2009 年 3 月 22 日收稿。
^{*} 广东省自然科学基金研究团队项目 (No. 06202438), 国家自然科学基金-广东省联事基金重点项目 (U0833004) 资助项目。
^{**} 责任作者, E-mail: eesqr@mail.sysu.edu.cn

表 1 上坝村井水中重金属污染情况

Table 1 The polluted status of drinking water in Shangba vilage

水井编号	pH	Eh /mV	Zn/mg• L ⁻¹	Cu/μg• L ⁻¹	Cd/μg• L ⁻¹	Pb/μg• L ⁻¹	Mn/mg• L ⁻¹
上樟 1	5. 5	306	4. 35	628. 9	35. 6	0. 055	3. 57
上樟 2	5. 5	419	4. 11	428. 9	34. 2	n. d.	2. 98
上樟 3	2. 9	328	4. 64	738. 9	38. 9	n. d.	4. 51
上樟 4	5. 9	287	n. d.	1. 23	16. 2	n. d.	n. d.
上樟 5	1. 2	341	1. 82	1. 68	9. 68	n. d.	0. 30
上樟 6	3. 6	417	4. 33	968. 9	31. 5	0. 05	3. 88
上樟 7	5. 6	360	0. 55	3. 19	2. 28	0. 08	n. d.
上樟 8	3. 6	348	2. 06	5. 84	18. 6	0. 03	1. 65
上樟 9	5. 5	305	0. 74	0. 85	3. 58	n. d.	n. d.
上樟 10	4. 8	347	2. 82	198. 9	18. 6	n. d.	1. 24
均值		345	2. 54	297. 8	20. 9	0. 01	1. 82
群樟 1	3. 6	296	0. 07	0. 44	11. 2	n. d.	0. 79
群樟 2	2. 9	332	0. 08	n. d.	n. d.	0. 03	n. d.
群樟 3	5. 6	401	0. 04	n. d.	0. 03	n. d.	n. d.
群樟 4	3. 2	475	2. 32	48. 9	14. 48	0. 52	8. 20
群樟 5	6. 7	275	0. 02	0. 86	0. 61	n. d.	0. 13
群樟 6	6. 9	275	0. 01	0. 24	0. 30	0. 14	0. 01
群樟 7	6. 5	285	0. 08	4. 34	0. 41	0. 49	n. d.
群樟 8	6. 5	292	0. 14	6. 25	0. 53	2. 1	n. d.
群樟 9	4. 0	339	3. 13	88. 9	18. 6	0. 05	4. 71
群樟 10	6. 7	280	0. 07	n. d.	0. 54	n. d.	n. d.
均值		325	0. 60	44. 8	4. 61	0. 33	1. 4
群联 1	3. 5	200	0. 01	0. 27	n. d.	0. 05	n. d.
群联 2	5. 7	189	0. 01	0. 53	0. 03	0. 44	n. d.
群联 3	3. 2	485	0. 01	0. 61	0. 06	1. 45	0. 08
群联 4	5. 9	299	0. 76	1. 13	4. 28	n. d.	0. 01
群联 5	5. 1	231	0. 09	n. d.	0. 38	0. 03	n. d.
群联 6	5. 4	218	0. 27	0. 08	0. 88	n. d.	n. d.
群联 7	5. 9	243	0. 98	1. 64	0. 77	n. d.	0. 05
群联 8	5. 3	315	1. 26	5. 51	4. 98	n. d.	0. 15
群联 9	5. 1	306	1. 91	2. 22	16. 5	n. d.	0. 11
均值		276	0. 59	1. 31	3. 09	0. 20	0. 04
总均值		315	1. 24	114. 6	9. 53	0. 18	1. 08
GB5749-2006	6. 5—8. 5		1	1000	5	10	0. 1

注： n. d. 为未检出。

上坝村重污染区的井水中，pH 值在 4—5.5 之间时，Cd、Zn、Mn 的浓度有一个的突变值，pH 值对重金属的影响明显分为两个区域。土壤 pH 值主要是通过影响重金属化合物在土壤溶液中的溶解度来影响重金属元素的行为。上坝村土壤是酸性的^[2]，井水的酸度对重金属的影响方式是土壤里的酸度对重金属的影响方式的综合表示，也就是说，上坝村的部分土壤从 pH 4.0 开始，随着 pH 值升高，土壤中重金属的水溶态已较稳定地向其它形态转变。上坝村重污染区的酸性土壤中水溶态重金属含量不高，残渣态是主要的重金属存在方式^[3]，所以，残渣态类物质不大可能是氢氧化物等物质，因大宝山主要是硫铁矿，最有可能的残渣态是硫化物类的难溶性物质；另外，当土壤溶液中重金属离子浓度高时，以离子间的吸附交换作用为主，而重金属离子浓度低时，则以络合、螯合作用和胶体的表面吸附为主。所以，3 个小组水井中出现了 Cu、Pb 水溶性重金属的浓度没有超过国家饮用水水质标准，Cd、Zn、Mn 的浓度在 pH 值大于 4 后急速趋向零的情况。

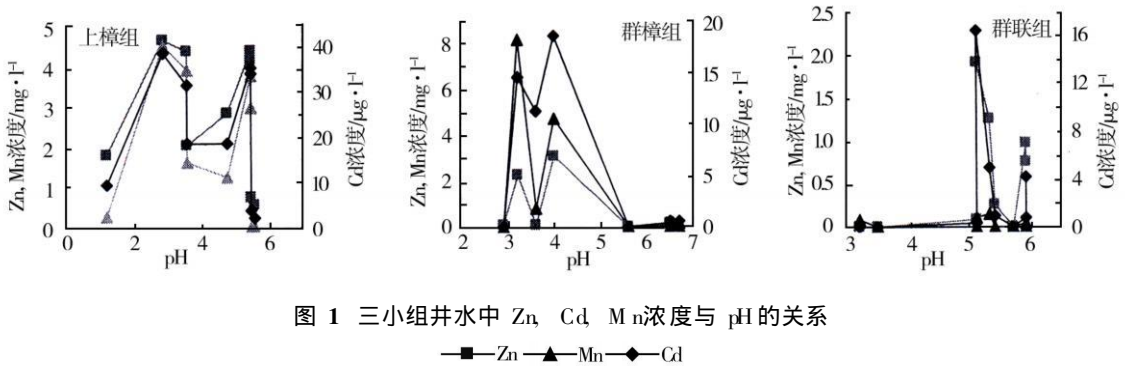


Fig 1 The relation between concentration of Zn Cd Mn pH in drinking water in different small villages

4 井水中重金属与氧化还原电位的相关性分析

大宝山矿是一座多金属硫化物矿体，在重金属、酸水污染的同时，也附着着硫化物的污染。有调查^[4]与模拟实验结果^[5]表明，硫化物含量高的采样点其氧化还原电位低，反之亦然，硫化物含量与氧化还原电位成负相关。根据贾嵘的研究^[6]，Eh值低，表明系统中还原性物质或有机污染物含量高，还原环境占优，反之则处于氧化环境。因此，探讨了井水中重金属与氧化还原电位的相关性(图 2)。

通常，当土壤在氧化条件下，难溶性的 ZnS CdS 会被氧化成可溶性的 $CdSO_4$ 和 $ZnSO_4$ 或者 S^{2-} 被氧化成 H_2SO_4 ，使土壤 pH 值降低， ZnS CdS 的溶解度增加， Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 游离于土壤溶液中，游离出来的重金属汇集到井水中，加重了水体污染。上樟组、群樟组和群联组分别有 90%、40% 和 33% 的水井 Eh 值大于 300mV；从 Eh 值大于 300mV 开始，井水中 Zn Cd 和 Mn 的含量呈锯齿状变化，上樟组的浓度最高；Eh 值低于 300mV 时，随着氧化还原电位的降低，它们的浓度急剧下降并趋向于零。进入土壤环境中的重金属，开始可能以各种形态存在于土壤溶液中，在还原条件下， S^{2-} 可使重金属以难溶硫化物的形式沉积，同时，土壤中的硫化物也会在微生物细菌分解作用下，生成 H_2S 和与硫具有较强亲合力的金属硫化物，在这种含 H_2S 的还原环境的土壤中，重金属离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 容易转化成难溶性的 ZnS CdS 存在于土壤中，使土壤溶液中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的浓度大大降低。所以，在还原条件下，高价的硫离子被还原成低价，金属离子之间进行离子交换，生成更难溶的物质。调查结果表明，距横石河的距离越远，氧化还原电位 Eh 值从平缓的氧化态到高低起伏氧化态还原态变化，还原态越明显，Zn Cd 和 Mn 的污染越轻。

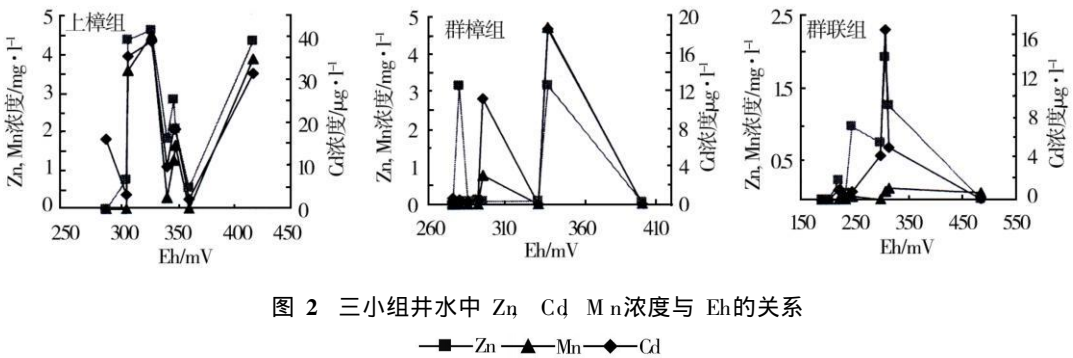


Fig 2 The relation between concentration of Zn Cd Mn and Eh in drinking water in different small villages

上坝村重污染区井水的氧化还原电位在 189—419mV 之间，在水体中虽然是多个体系参与氧化还原反应的结果，但相对来讲，土壤的氧化还原反应，更显复杂性。土壤中重要体系的氧化还原顺序是：硝态氮体系 (500 mV—200 mV)、锰体系 (400 mV—200 mV)、铁体系 (300 mV—100 mV)、有机体系 (0 mV—200 mV)、硫体系 (0 mV—150mV)^[7, 8]。当上坝村重污染区井水的氧化还原电位小于 300mV 时，水体中重金属浓度急剧变化并趋向于零，把井水的变化看成是周围土壤变化的具体表征，那么，上坝村土壤中发生的重金属形态变化应该主要在铁体系、有机体系、硫体系中进行，与之相对

应的重金属形态应该是铁锰氧化态、有机态和残渣态。随着远离横石河，氧化还原电位逐渐降低的。 Eh值与 pH 值是决定土壤中重金属存在形态主要因素，同时也决定着氧化还原反应的方向和次序。 Eh值与 pH 值单因素对水溶态重金属浓度的影响都有一个比较明显的突变值，都形成两个区域，一个呈锯齿状变化，一个趋向于零。在 pH 值小于 4.0或 Eh值大于 300mV 时，影响水溶态重金属形态变化主要由螯合、络合反应、硝态氮、锰体系中进行，这双因素的变化同时影响同一水体水溶态重金属浓度，使其呈锯齿状变化。

综上所述，上坝村井水中的 Cu、Pb 浓度没有超过国家生活饮用水卫生标准，但 Zn、Cd、Mn 分别超出标准 1.24 倍、1.96 倍、10.8 倍，3 种重金属的浓度随距离横石河越远而越低，当 Eh 值小于 300mV 或上樟组 pH 值大于 5.5、群樟组 pH 值大于 4、群联组 pH 值介于 5.1—5.4 时，随着 Eh 值降低或 pH 值升高，井水中 Cd、Zn、Mn 的浓度急剧下降且趋向零。

参 考 文 献

[1] 邹晓锦, 仇荣亮, 周小勇等, 大宝山矿区重金属污染对人体健康风险的研究. 环境科学学报, 2008, 28 (7) : 1406—1412

[2] 林初夏, 卢文洲, 吴永贵等, 大宝山矿水外排的环境影响: II. 农业生态系统. 生态环境, 2005, 14 (2) : 169—172

[3] 付善明, 周永章, 赵宇等, 广东大宝山铁多金属矿废水对河流沿岸土壤的重金属污染. 环境科学, 2007, 28 (4) : 805—812

[4] 王娟娟, 李晓敏, 曲克明等, 乳山湾底质中硫化物和氧化还原电位的分布与变化, 海洋水产研究, 2006, 27 (6) : 64—70

[5] 祁铭华, 曲克明, 马绍赛等, 菲律宾蛤仔养殖对底质 AVS 影响的模拟实验, 水产学报, 2006, 30 (1) : 81—85

[6] 贾嵘, 薛惠峰, 解建仓等, 区域水资源承载力研究. 西安理工大学学报, 1998, 14 (4) : 382—387

[7] 李庆远, 中国水稻土, 北京: 科学出版社, 1992, 208—223

[8] 于天仁, 水稻土的物理化学. 北京: 科学出版社, 1983, 1—34

POLLUTION LEVEL AND SPECIAL DISTRIBUTION OF HEAVY METAL IN THE WELL WATER IN SHANGBA VILLAGE

ZHENG Wen-hui^{1 2} ZOU X iao-jin² ZHOU X iao-yong² QIU H ao²
LI Q ing-fei² WU Yao-liang³ QIU Rong-liang²

(1) Zhong Shan School of Medicine, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510089, China
2) School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China
3) The Affiliated First Hospital, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510089, China)

ABSTRACT

Values of pH, Eh and concentration of heavy metals as well as their relationship in 29 drinking wellwater samples in Shangba village were investigated. The results showed that although concentration of Cu、Pb in the water was below the national quality standard of drinking water, the mean concentration of Zn、Cd and Mn was 1.24、1.96 and 10.8 times as high as the standard, respectively. The mean concentration of Zn、Cd、Mn and Eh value in different villages groups displayed the following order: Shangzhang> Qunzhang> Qunlian. When Eh< 300mV or pH> 5.5、4 and between 5.1 and 5.4 for Shangzhang、Qunzhang and Qunlian, respectively, the concentrations of Zn、Cd and Mn declined sharply to zero with pH increase or Eh decrease.

Keywords wellwater, heavy metal, shangba village