

葫芦岛市工业废弃地中植物对重金属的利用程度研究

石平¹, 张广新², 付艳华¹, 郭爽¹

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 本溪满族自治县环境保护局, 辽宁 本溪 117100)

摘要:采用 Tessier 连续提取法, 分析了葫芦岛市杨家杖子钼矿区土壤中重金属的形态分布, 探讨了重金属在土壤中的生物活性特征, 研究植物对重金属的吸收特性以及重金属在植物体内的分布特征, 以为治理钼矿区土壤重金属污染的植物修复技术提供理论支持。结果表明: 采场周边山地可交换态 Cd、Cu、Zn 含量最高; 排土场周边耕地可交换态 Zn、Mo、Cu 含量最高; 尾矿库周边耕地可交换态 Cd、Zn、Mo 含量最高, 对植物的有效性和毒性最大。通过对土壤中重金属可利用态与作物体内重金属含量的相关性分析发现, 土壤中 Zn、Cd 的有效态含量和作物籽粒内的 5 种重金属含量间有着极显著的或弱的负相关关系, 其余元素间的相关性都不显著。

关键词:城市工业废弃地; 土壤重金属污染; 重金属形态; 生物有效性

中图分类号:S 157.4⁺33 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2013)09-0196-05

城市工业废弃地是在城市发展、城市化进程中因产业转型或者规划变动而产生的生态退化和非经生态治理无法利用的弃置土地^[1], 主要包括废弃的矿山、采石场、工厂、铁路站场、码头、城市垃圾处置场地等。这些废弃场地的原有生态系统已经遭到严重破坏, 主要是受到原有生产活动产生的有毒有害物质的污染影响。尤其是金属矿产资源开发活动如开矿、选矿、冶炼的过程中, 矿石中的大量重金属元素会伴随着废石、尾砂、矿尘、废水、废气等直接进入矿区及其周边地区的土壤中, 造成严重的土壤重金属污染, 成为矿区环境污染的主要来源。例如, 2005 年葫芦岛连山钼业有限公司重组之前, 杨钢地区矿山地表千疮百孔, 地下“四通八达”。矿乱最严重时, 采矿坑口高达 222 个, 选矿厂 127 家; 在一条不足 500 m 的小山坳里, 就发现有 9 个坑口和 6 个小尾矿库或高或低地遍布在山顶和山腰。同时, 小尾矿库排出的大量沉淀物, 污染了流经的全部河流, 致使附近乌金塘水库水源地也被迫关闭^[2]。

另外, 重金属大多属于过渡性元素, 而过渡性元素原子特有的电子层结构使其具有可变价态, 能在一定范围内发生氧化还原反应。不同价态的重金属, 其活性和毒性差异很大, 如 As³⁺、Cr⁶⁺ 的毒性就要比 As⁵⁺、Cr³⁺ 的毒性大得多。研究区域的采矿活动产生的重金属元

素进入土壤后, 在土壤中的迁移转化特点、生物有效性和危害程度都不尽相同, 这主要取决于重金属的化学性质及其存在形态。虽然土壤重金属总量对于研究土壤生态风险评价、土壤生物效应和环境效应有着重要的意义, 但是仅仅研究重金属总量并不能全面反映土壤重金属污染的严重性和迁移转化特征以及植物对重金属的可利用程度等。因此, 研究土壤中重金属的化学形态特征具有重要的现实意义。重金属的浓度、形态和时间效应的不同导致对植物的形态、生长、繁衍的影响不同; 对植物超微结构的毒害、生理生化指标的影响也会不同^[3]。因此, 现采用 Tessier 连续提取法分析了杨家杖子钼矿区土壤中重金属的形态分布, 探讨重金属在土壤中的生物活性特征, 研究植物对重金属的吸收特性以及重金属在植物体内的分布特征, 以为治理钼矿区土壤重金属污染的植物修复技术提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 试验地概况

杨家杖子钼矿区位于葫芦岛杨家杖子-钢屯镇一带, 地处华北地台北缘燕山钼矿带的东段, 包括钢屯、兰家沟、岭前、松北、新台门、杨家杖子等大中型钼矿床和数十个钼-多金属矿床(点), 总面积超过 200 km²。气候冬寒夏热, 季节分明, 干旱少雨, 多风沙, 属温带季风型大陆性气候。处于低山丘陵地区, 土壤为棕壤。植物资源丰富, 主要是以栎属为主的阔叶林。农作物主要有玉米、大豆、谷子等^[4]。

第一作者简介:石平(1976-), 女, 辽宁本溪人, 博士, 讲师, 研究方向为城市景观规划与生态恢复。E-mail:ssppgg@163.com.

基金项目:国家“973”重大基础研究资助项目(2012CB416800-G.)。

收稿日期:2012-12-11

1.2 试验依据

根据 Tessier 在 1979 年提出的逐步提取法,经过改进,按照萃取步骤,将土壤中金属元素的形态划分为:可交换态(包括碳酸盐结合态)、铁锰氧化物结合态、有机物结合态与残渣态。可交换态重金属是指吸附在粘土、腐殖质以及其它成分上的重金属,对环境变化敏感、易于迁移转化、能被植物直接吸收利用。这种形态的重金属是专性吸附并且可进行离子交换,一般占总量的比例不高。碳酸盐结合态是沉淀或共沉淀的重金属,通过温和的酸即可将它释放,所以这种形态的重金属也是活性形态或者是生物有效态。铁锰氧化物结合态是专性吸附或共沉淀的重金属,在高还原条件下重金属元素能释放出来,因而对植物具有潜在的危害。该形态的重金属元素,易受土壤环境条件的影响,特别是对 pH 值最敏感,当 pH 值下降时易重新释放出来而再进入环境中。相反,pH 值升高有利于碳酸盐的生成和重金属元素在碳酸盐矿物上的共沉淀。有机物结合态的重金属在有机相中是以配合吸附方式存在的,性质相对较稳定,在氧化状态下易分解释放。残渣态的重金属被包含在硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中,性质稳定,活性、毒性最小,即对土壤中重金属的迁移和生物可利用性贡献最小,不易被植物吸收,对环境比较安全。但是当遇到酸、微生物或螯合剂时,这部分重金属会再次进入到环境中来,对生态系统又构成威胁^[5]。

1.3 试验方法

土壤中不同形态的重金属对植物会产生不同的效应,根据各形态植物可利用性的大小可将研究区域土壤重金属元素按如下方式归类:可交换态(包括碳酸盐结合态)的重金属易被植物利用,归为可利用态,对植物的有效性和毒性较大;铁锰氧化物结合态和有机物结合态在一定条件下可被植物利用,归为潜在可利用态,生物有效性和生物毒性相对较低,对植物具有潜在的毒性;残渣态是惰性的,不能被植物利用,归为不可利用态^[6]。

2 结果与分析

2.1 不同废弃地土壤重金属元素各形态含量分析及分布

2.1.1 采场周边山地土壤重金属元素各形态含量分析及分布 由表 1、图 1 可知,采场周边山地各形态含量比较高的重金属元素有可交换态:Cu、Zn;铁锰氧化物结合态:Cu、Zn、Pb;有机物结合态:Mo、Cd、As;残渣态:Cr、Cu、As、Zn。由此得出,Cd、Cu、Zn 对植物的有效性和毒性最大;Hg、As、Mo 生物有效性和生物毒性相对较高,具有较大的潜在生物毒性。

2.1.2 排土场周边耕地土壤重金属元素各形态含量分析及分布 由表 2、图 2 可知,排土场周边耕地各形态含

量比较高的重金属元素:可交换态:Zn、Mo、Cu;铁锰氧化物结合态:Hg、Cd、Pb;有机物结合态:Mo、Cd、Hg;残渣态:Cr、Zn、As。由此得出,Zn、Mo、Cu 对植物的有效性和毒性最大;Hg、Cd、Pb 生物有效性和生物毒性相对较高应具有较大的潜在生物毒性。

表 1 采场周边山地土壤
重金属元素各形态含量

重金属	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	Hg	As	Mo
全量	104.10	359.60	95.70	76.50	2.20	0.104	6.30	411.70
可交换态	2.04	1.59	0.28	0.00	0.13	0.000	0.00	1.19
铁锰氧化物结合态	4.13	72.04	25.46	3.71	0.67	0.031	0.02	20.26
有机物结合态	7.95	57.86	12.71	4.28	0.81	0.011	2.03	170.33
残渣态	89.98	228.11	57.25	68.51	0.59	0.062	4.25	219.92

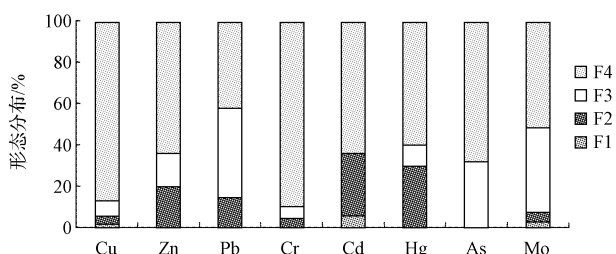


图 1 采场周边山地土壤重金属元素的形态分布

注:F1:可交换态(包括碳酸盐结合态);F2:铁锰氧化物结合态;F3:有机物结合态;F4:残渣态,下同。

Fig. 1 The speciation distribution of soil heavy metal elements in surrounding mountain area around stopes

表 2 排土场周边耕地土壤重金属元素各形态含量

重金属	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	Hg	As	Mo
全量	41.10	287.90	110.10	59.20	0.45	0.051	5.80	303.50
可交换态	0.11	1.16	0.12	0.00	0.00	0.000	0.00	1.05
铁锰氧化物结合态	1.57	14.04	13.28	0.98	0.09	0.024	0.04	7.29
有机物结合态	5.81	21.72	8.63	3.25	0.19	0.015	0.77	142.22
残渣态	33.61	250.98	88.07	54.97	0.17	0.012	4.99	152.94

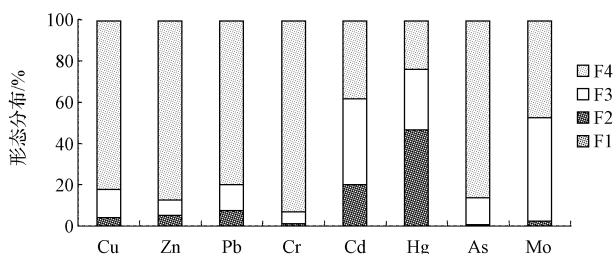


图 2 排土场周边耕地土壤重金属元素的形态分布

Fig. 2 The speciation distribution of soil heavy metal elements in the farmland around waste dumps

2.1.3 尾矿库周边耕地土壤重金属元素各形态含量分析及分布 由图 3、表 3 可知,尾矿库周边耕地各形态含量比较高的重金属元素:可交换态: Cd、Zn、Mo;铁锰氧化物结合态: Hg、Cd、Pb;有机物结合态: As、Hg、Cd;残渣态: Cr、Mo、Cu、Zn。由此得出, Cd、Zn、Mo 对植物的有效性和毒性最大; Hg、As、Pb 生物有效性和生物毒性相对较高, 具有较大的潜在生物毒性。

表 3 尾矿库周边耕地土壤重金属元素各形态含量

重金属	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	Hg	As	Mo
全量	51.40	341.50	93.70	63.30	1.10	0.058	7.20	589.40
可交换态	0.00	1.81	0.00	0.00	0.08	0.000	0.00	0.34
铁锰氧化物结合态	1.03	19.25	18.09	0.02	0.27	0.017	0.00	2.94
有机物结合态	3.37	10.48	5.16	1.12	0.13	0.009	1.24	29.73
残渣态	47.00	311.77	70.45	62.16	0.70	0.030	5.96	556.73

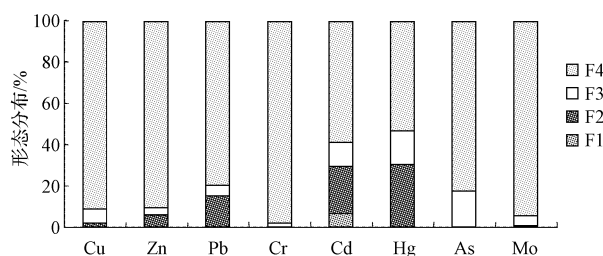


图 3 尾矿库周边耕地土壤重金属元素的形态分布

Fig. 3 The speciation distribution of soil heavy metal elements in the farmland around tailing pond

2.2 不同区域土壤中重金属的形态分布

2.2.1 不同区域土壤中 Cu 的形态分布 由图 4 可知, Cu:残渣态>有机物结合态>铁锰氧化物结合态>可交换态,并且在尾矿库周边耕地中没有可交换态存在。与其它重金属元素相比,有机结合态的 Cu 所占比例明显较高,这与以往的研究结果相一致,即 Cu 和有机质有较强的结合能力。Cu 的残渣态比例很高,占总量的 81.8%~91.4%,有机物结合态所占比例低,为 6.6%~14.1%,铁锰氧化物结合态所占比例较低,为 2%~3.9%,可交换态所占比例最低,为 2%以下。

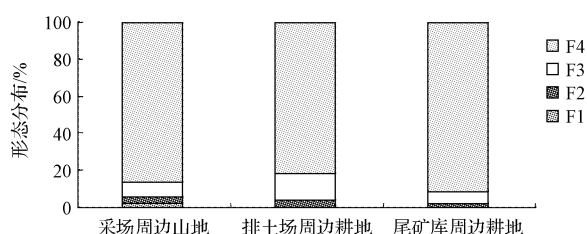


图 4 不同区域土壤中 Cu 的形态分布

Fig. 4 The speciation distribution of copper in soil of various areas

2.2.2 不同区域土壤中 Zn 的形态分布 由图 5 可知, Zn:残渣态>铁锰氧化物结合态>有机物结合态>可交换态。残渣态含量高些,平均为 80.6%,铁锰氧化物结合态和有机物结合态含量相近,但是可交换态含量较少,在 0.5%左右。

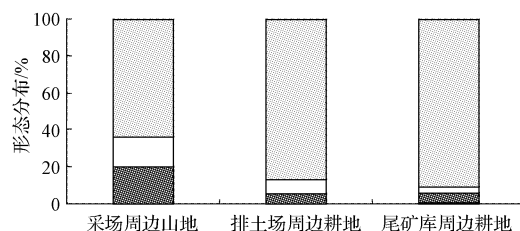


图 5 不同区域土壤中 Zn 的形态分布

Fig. 5 The speciation distribution of zinc in soil of various areas

2.2.3 不同区域土壤中 Pb 的形态分布 由图 6 可知, Pb:残渣态>铁锰氧化物结合态>有机物结合态>可交换态,主要分布在残渣态和铁锰氧化物结合态中,其中采场与尾矿库周边区域的铁锰氧化物结合态含量为最高。可交换态所占比例很低,在 0.3%以下; Pb 与铁锰氧化物结合紧密,在研究区域的碱性条件下,很难发生迁移。尽管如此,但与研究区域的作物体内高含量 Pb 并不相关,这主要是由于植物体内 90% 的 Pb 含量是来自大气中而不是通过根来吸收^[7]。基于此,如果处于还原条件,这些区域土壤中 Pb 还是有较大的潜在危害性的。

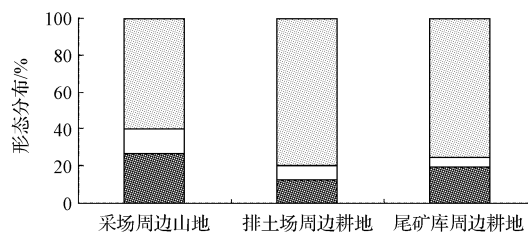


图 6 不同区域土壤中 Pb 的形态分布

Fig. 6 The speciation distribution of lead in soil of various areas

2.2.4 不同区域土壤中 Cr 的形态分布 由图 7 可知, Cr:残渣态>有机物结合态>铁锰氧化物结合态>可交换态,主要以残渣态为主,占总量的 89.6%~98.28%。不存在可交换态,说明研究区域土壤中 Cr 很难发生迁移转化,被植物利用的可能性很小。

2.2.5 不同区域土壤中 Cd 的形态分布 由图 8 可知, Cd:残渣态>有机物结合态>铁锰氧化物结合态>可交换态,但在尾矿库周边区域,以残渣态和铁锰氧化物结合态为主;在采场周边区域,主要分布在残渣态中,铁锰氧化物结合态和有机物结合态中分布较为平均,都在 30%左右;与其它几种重金属相比,可交换态所占比例较高,均在 5%以上,残渣态所占比例最小,平均在 40%左右。

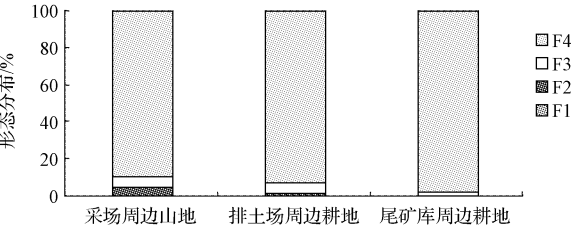


图 7 不同区域土壤中 Cr 的形态分布
Fig. 7 The speciation distribution of chromium in soil of various areas

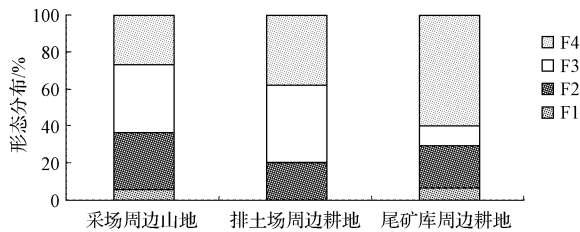


图 8 不同区域土壤中 Cd 的形态分布
Fig. 8 The speciation distribution of cadmium in soil of various areas

2.2.6 不同区域土壤中 Hg 的形态分布 由图 9 可知, Hg:残渣态>铁锰氧化物结合态>有机物结合态>可交换态,主要分布在残渣态和铁锰氧化物结合态中,占总量的 70.6%~89.4%。其中铁锰氧化物结合态所占比例较高,为 29.3%~47.1%。尤其在排土场周边的耕地中残渣态比例最低,只有 23.5%。尽管不存在可交换态,但潜在危害性仍不容忽视。

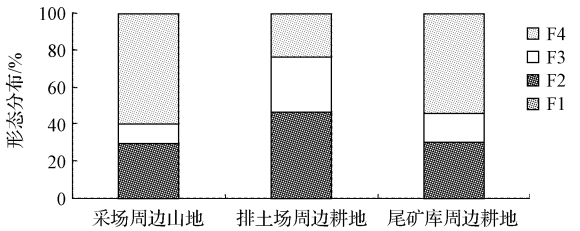


图 9 不同区域土壤中 Hg 的形态分布
Fig. 9 The speciation distribution of hydrargyrum in soil of various areas

2.2.7 不同区域土壤中 As 的形态分布 由图 10 可知,As:残渣态>有机物结合态>铁锰氧化物结合态>可交换态,主要以残渣态为主,占总量的 67.5%~86%;其次是以有机物结合态存在,所占比例为 13.3%~32.2%。有机物结合态与铁锰氧化物结合态的总和只占总量的一小部分,不存在可交换态。由此看出 As 的迁移性较差,不会对农作物或植物造成太大危害。

2.2.8 不同区域土壤中 Mo 的形态分布 由图 11 可知,Mo:残渣态>有机物结合态>铁锰氧化物结合态>

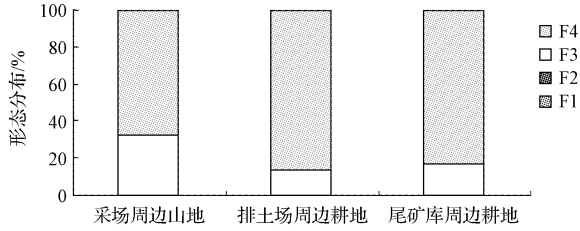


图 10 不同区域土壤中 As 的形态分布
Fig. 10 The speciation distribution of arsenic in soil of various areas

可交换态,并且尾矿库周边耕地中残渣态最高,达 94.5%。可交换态所占比例极少,只有 0.06%~0.35%,因此 Mo 的迁移性很差,形态不活泼,对植物的危害不大。

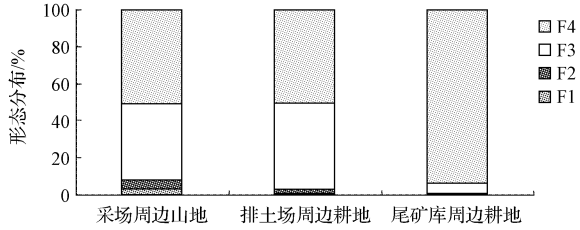


图 11 不同区域土壤中 Mo 的形态分布
Fig. 11 The speciation distribution of molybdenum in soil of various areas

2.3 土壤中重金属可利用态与植物体内重金属含量的相关性分析

由于土壤中未测定出有效态 Hg 的含量,因此无法验证土壤中重金属 Hg 的有效态含量与作物体内 Hg 的含量间的相关性。土壤重金属元素 Zn、Cd 的有效态含量和作物籽粒内的 5 种重金属含量间有着极显著的或弱的负相关关系,其余元素间的相关性都不显著。可见,土壤中 Zn、Cd 重金属对于作物吸收重金属元素有着明显的抑制作用,尤其 Zn 的抑制作用极强。此外,土壤 Cu 也极大地阻碍了作物对 Cd 的吸收利用,作物籽粒中 Cd 的含量与土壤中重金属元素的有效态含量间呈极显著或弱相关性。由此可以看出,土壤中重金属的有效态含量与植物体内的重金属含量或多或少有着一定的关联性,这对于研究矿区的生态恢复具有重要的现实意义。

表 4 土壤重金属的可利用态含量				
Table 4	Available content of soil heavy metal			
重金属	Cu	Zn	Pb	Cd
采场周边山地	2.04	1.59	0.28	0.13
排土场周边耕地	0.11	1.16	0.12	—
尾矿库周边耕地	—	1.81	—	0.08

表 5 农作物籽粒中重金属元素的含量

Table 5 The concentration of the heavy-metal elements in seeds of corn mg/kg

农作物	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg
玉米	9.47	46.82	0.96	0.08	0.0018
大豆	10.99	55.11	1.05	0.19	0.0023
谷子	8.02	42.44	0.81	0.07	0.0014

表 6 土壤中重金属可利用态与作物籽粒内重金属含量的相关性(n=9)

Table 6 Correlation coefficients of bioavailability of the five heavy metals in the soils and corns(n=9)

作物	土壤			
	Cu	Zn	Pb	Cd
Cu	-0.097	-0.999**	0.292	-0.718
Zn	-0.017	-0.993**	0.368	-0.660
Pb	0.136	-0.963**	0.505	-0.537
Cd	-0.946**	-0.449	-0.750	-0.931**
Hg	-0.231	-0.995**	0.160	-0.806*

3 结论与讨论

该研究结果表明,Cu、Zn、Pb、Cd 存在可交换态,表现出具有相对较强的植物可利用性。Cu 与有机质有较强的结合能力,有机结合态所占比例较高。Pb 与铁锰氧化物态结合紧密,在研究区域的碱性条件下,很难发生迁移。Cr 不存在可交换态,说明它很难发生迁移转化,被植物利用的可能性很小。Cd 与其它几种重金属

相比,可交换态所占比例较高,均在 5% 以上,铁锰氧化物结合态所占比例较高。Hg 尽管不存在可交换态,但潜在危害性仍不容忽视。As 不存在可交换态,迁移性较差,不会给植物带来太大危害。虽然重金属主要存在于残渣态中,但在铁锰氧化物结合态、有机物结合态中的含量也较高,说明这些区域的土壤的确受到了矿山开发利用所导致的重金属污染。因此,在这类钼矿区环境污染治理和生态系统恢复过程中,应着重对土壤中的 Cu、Zn、Cd 等重金属的生物毒性加以关注。

参考文献

- [1] 陈琳,杨保顺.城市废弃地植物景观营造对策研究[J].绿色科技,2012(7):45-47.
- [2] 苏梅.阳光下的破冰之旅—辽宁省葫芦岛杨钢地区钼矿资源整合纪实[J].国土资源,2006(12):20-29.
- [3] 李德明,郑昕,张秀娟.重金属对植物生长发育的影响[J].安徽农业科学,2009,37(1):74-75.
- [4] 周秀艳.渤海西岸金属矿产采区环境地球化学研究[D].沈阳:东北大学,2004.
- [5] 刘磊,肖艳波.土壤重金属污染治理与修复方法研究进展[J].长春工程学院学报(自然科学版),2009,10(3):73-78.
- [6] 唐文杰.广西三锰矿区土壤污染与优势植物重金属富集研究[D].桂林:广西师范大学,2008.
- [7] 李洪伟.淮南矿区土壤重金属污染的初步调查研究[D].淮南:安徽理工大学,2006.

Research on Effects of Plants on the Heavy Metals Bioavailability in Urban Derelict Land of Huludao City

SHI Ping¹, ZHANG Guang-xin², FU Yan-hua¹, GUO Shuang¹

(1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004; 2. Benxi County Environmental Protection Bureau, Benxi, Liaoning 117100)

Abstract: The pollution degree of soil heavy metal is rather serious in Yangjiazhangzi molybdenum mine area in Huludao city. The experiment was conducted to study the effects of the chemical form distribution of soil heavy metals on phytoavailability and the transfer and accumulation of the heavy metals in soil-plant (ryegrass) system. The results showed that the content of exchangeable Cd, Cu and Zn in surrounding mountain area around stopes was the highest; the content of exchangeable Zn, Mo and Cu of the farmland around waste dumps was the highest; the content of exchangeable Cd, Zn and Mo of the farmland around tailing pond was the highest. All those factors had the highest effectiveness and toxicity on plants. Through the correlation analysis on the usability of heavy metal in soil and the content of heavy metal in crops, it found that there existed very apparently weak or strong negative correlation between the available contents of Zn and Cd in soil and the contents of five kinds of heavy metals in crop seeds.

Key words: urban derelict land; heavy metal soil pollution; heavy metal form; bioavailability