

矿区农产品质量及土壤 – 岩石界面 重金属行为特性的研究

王 新, 周启星, 任丽萍

(中国科学院沈阳应用生态研究所 陆地生态过程开放研究实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 采用野外采样及室内模拟试验方法, 对辽宁省铁岭柴河 Pb – Zn 矿区的农产品质量及土壤 – 岩石界面的重金属行为特性进行了研究。结果表明, 该矿区土壤 Cd, Pb, Zn 元素含量分别是当地背景含量的 11, 4. 5, 3 倍, 大大超过了当地背景含量水平。Cd 元素超过国家土壤环境质量标准 5. 8 倍, Cd 是制约当地农业用地的限制性元素。矿区玉米子实 Pb, Cd 分别是国家食品卫生标准 16 ~ 21 倍、5. 5 ~ 9. 7 倍, Pb 元素严重超标。土壤岩石界面淹水的多少和 pH 的改变直接影响重金属的行为特性和有效态含量。

关键词: 农产品质量; 土壤; 岩石; 界面; 矿区重金属

中图分类号: X835, X131. 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043(2004)03 – 0459 – 05

Agricultural Products Quality in Mineral Area and Behaviors of Heavy Metals in Soil – Rock Interface

WANG Xin, ZHOU Qi-xing, REN Li-ping

(Laboratory of Ecological Process of Trace Substance in Terrestrial Ecosystem, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The soil and plants in lead – Zinc mines were investigated in Tieling, Liaoning province. The contents of Cd, Pb and Zn in the mining area soil were 11, 4. 5 and 3 times of local background values, respectively, which greatly exceeded the local background values. Cd content in mining area soil exceeded 5. 8 times of national soil environmental quality standard and Cd became a limiting factor for the local land use in agriculture. The contents of Pb and Cd in maize grains were 16 ~ 21 times and 5. 5 ~ 9. 7 times of national food and health standard, respectively. The contents of Pb exceeded the standard seriously. The change of Eh and pH directly affected the behavior and effective contents of heavy metals in soil – rock interface.

Keywords: agricultural products quality; soil; rock; interface; heavy metals mining area

许多研究在阐明物质在环境中所发生的各种现象和过程时都曾涉及到多介质环境体系问题^[1, 2]。近年来多介质多界面复杂环境体系的研究在广度和深度上都有了较大的进展^[3, 4]。重金属在单一介质中的行为与穿行不同介质重金属的行为过程在机理和速度上都有很大的差别, 多介质表现的更为复杂。这主要是不同介质间存在的界面效应所致^[3], 土壤与岩石界面间的物质交换、迁移特性、污染物与土壤结合的

稳定性涉及到界面的效应。大量研究表明^[5, 6], 土壤 – 岩石界面不断地进行着物质交换, 其中包括岩石风化成土过程中元素的置换与溶解作用、土壤成岩过程中元素的沉淀与固定作用, 从而形成一个漫长复杂的土壤 – 岩石界面生态化学过程。铅、锌矿物在开采过程中被从地下搬运到地表后, 由于物理、化学条件的改变, 尾矿污染区土壤环境监测等问题引起了人们的关注^[7, 8]。近年来国内外学者对部分铅锌尾矿重金属污染现状, 包括重金属含量、形态特征以及对矿区植被的影响等方面开展了研究^[9, 11]。本文通过矿区岩石与土壤界面重金属交换的模拟试验研究, 进一步探讨土壤 – 岩石界面重金属迁移、积累的特性及影响迁移的因素, 并报道矿区土壤环境质量状况及农产品食

收稿日期: 2003 – 09 – 14

基金项目: 院知识创新工程重要方向项目(KZCX2 – SW – 416); 国家重点基础研究发展规划项目(973 项目 G1999011808); 国家杰出青年科学基金(20225722); 所创新留学基金

作者简介: 王 新(1961—), 女, 主要从事重金属复合污染生态学的研究。

品安全性的研究成果。

1 试验材料及方法

1.1 野外矿区土壤、植物样品的采集

柴河铅锌矿位于辽宁省铁岭县东北部。地理坐标为东经 124°14'13", 北纬 42°12'53", 矿体主要分布于红旗坑和西沟坑附近。矿区主要土壤为暗棕壤和暗棕壤性土。植被覆盖较差, 主要为稀疏的灌丛和草丛, 少量的次生林。根据调查需要在矿区周围采集土壤样品 10 个, 并采集了与之相对应的岩石样品 10 个。分别采集玉米、树木植物样品各 2 个, 将采集的样品自然风干装袋备用。

1.2 室内土壤-岩石界面模拟试验

为了更好地了解矿区重金属释放特性, 选择不同 pH、不同淹水程度为主要影响因子开展试验研究。试验分 2 种处理 (pH、淹水), 每一处理重复 3 次, 开展室内模拟试验研究。选择体积为 500 mL 烧杯, 底层装入 200 g 岩石, 其上装入 300 g 的土壤, 构成人工模拟土壤-岩石界面试验场。每隔 4 个月取样一次, 试验期间共取样 5 次, 取样时采取土壤-岩石界面间的混合样。试验设计见表 1。

1.3 分析方法

表 1 土壤-岩石界面试验设计

Table 1 Experimental design of soil-rock interface

试验处理	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
淹水程度	加水至岩石	加水至土壤	不加水		原土
pH	3	5	9	11	7.69

土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 的全量分析步骤为: 称取过 100 目筛的土壤样品 1 g, 于 100 mL 的烧杯中, 加入 3: 1 HNO₃: HClO₄, 摇匀放置过夜, 第 2 d 在电热板上缓慢加热至近干, 冷却、定容至 25 mL, 然后用日立公司 18080 原子吸收分光光度计测定土壤中的重金属含量。土壤有效态测定采用 0.1 mol · L⁻¹HCl 浸提法, 称 1 g 土于 100 mL 的离心管中, 加入 10 mL 0.1 mol · L⁻¹HCl 浸提剂 (液土比为 10: 1), 振荡 1 h, 离心 10 min, 取上清液, 测定重金属有效态含量。植物样品的全量分析测定同土壤。

2 试验结果及讨论

2.1 矿区土壤环境质量状况

矿区土壤重金属含量的多少可反映出矿区土壤环境质量状况, 因此针对矿区特有的重金属进行分析, 测定结果见表 2。

由表 2 的矿区土壤重金属含量与当地土壤背景

表 2 矿区土壤重金属含量 (mg · kg⁻¹)

Table 2 The contents of heavy metals in mineral area (mg · kg⁻¹)

元素	矿区土壤重金属含量	岩石重金属含量	当地土壤背景含量	土壤环境质量标准 (二级)
Cd	1.75	0.11	0.16	0.3
Pb	114.59	18.78	25.20	300
Cu	14.65	1.97	17.79	100
Zn	231.93	47.15	75.37	250

含量比较结果表明, 矿区土壤重金属 Cd、Pb、Zn 含量分别是土壤背景含量的 10.72, 4.5, 3.08 倍, 该矿区主要是 Pb、Zn 矿为主, 由于 Cd 常常存在于锌矿、铅-锌矿中, 因此铅锌矿区其土壤中的 Cd 含量也偏高, 而 Cu 元素含量不高。矿区土壤与国家土壤环境质量二级标准 (为保障农业生产维护人体健康的土壤限定值) 比较表明土壤 Cd 超标 5.8 倍, Zn 元素接近土壤环境质量标准。因此按土壤环境质量标准衡量该矿区土壤不适宜进行农业生产, 可栽种一些林木, 避开食物链循环。

2.2 矿区农作物及树木重金属含量分布特点

在矿区的 2 个样点采集了玉米及树木植物样品。并对植物样品的不同部位进行了分析测定, 结果见表 3。

表 3 矿区植物样品重金属含量 (mg · kg⁻¹)

Table 3 The contents of heavy metals in plants in mineral area (mg · kg⁻¹)

地点	部位	Cd	Pb	Cu	Zn
矿区南	玉米根	1.237	21.607	9.37	110.59
	玉米子实	0.276	6.411	1.137	20.233
	松树叶	0.317	34.089	2.91	93.47
矿区北	松树枝	1.0146	60.60	5.44	131.14
	玉米根	1.985	25.215	13.613	129.02
	玉米子实	0.488	8.609	1.999	25.95
	松树叶	0.315	29.47	3.06	35.509
	松树枝	1.192	86.203	8.334	115.82

表 3 表明, 玉米体内重金属含量的分布特点为根中远大于子实中。重金属在树木中不同部位含量分布为树枝大于树叶。植物对重金属富集能力的强弱用富

集系数表示,富集系数指植物体某一部位重金属含量与土壤重金属含量的比值。玉米子实不同元素的富集系数计算结果为 Cd0.22, Pb0.066, Cu0.079, Zn0.010, 树枝对不同元素的富集系数为 Cd0.643, Pb0.667,Cu0.47,Zn0.53。由富集系数反映出树木对重金属的富集能力要强于农作物,因此在矿区应种植一些生物量大、吸收重金属能力强的树木,减轻污染对人类带来的压力。不同植物对不同重金属元素的迁移和富集能力有所不同,对玉米而言,元素的迁移能力的大小依次为 Cd> Zn> Cu> Pb, 与以往的研究结论一致^[5]。树枝对重金属元素迁移能力的大小依次为 Pb、Cd> Zn> Cu。

2.3 矿区农产品的食品安全性

农作物品质的好坏直接关系到人类的安全与健康。为了描述矿区农作物的品质,本文采用农作物子实重金属含量与食品卫生标准比较法,判断了农作物的品质状况,玉米子实含量和食品卫生标准见表 4。

表 4 矿区农作物玉米子实重金属含量(mg · kg⁻¹)
Table 4 The contents of heavy metals in maize grains in mineral area (mg · kg⁻¹)

不同地点农作物	Cd	Pb	Cu	Zn
矿区南玉米子实	0.276	6.411	1.137	20.233
矿区北玉米子实	0.488	8.609	1.999	25.950
食品卫生标准	0.05	0.4	10	50

上表表明,矿区玉米子实 Pb、Cd 含量均超过食品卫生标准, 分别为食品卫生标准的 16~21 倍和 5.5~9.7 倍, 玉米子实 Pb 严重超标, Cd 次之, 而 Cu 元素远低于食品卫生标准, 子实 Zn 含量均在食品卫生标准范围内。如果人们长期食用含有 Pb、Cd 的农产品,可使记忆力衰退、发生智力障碍、引起神经痛,使人体骨质疏松、患骨折的概率增大。因此在矿区不宜种植与人类健康密切相关的农作物。

3 不同环境因素对矿区土壤 – 岩石界面重金属迁移的影响

重金属在土壤 – 岩石界面发生的各种过程与重金属的种类、价态、存在形式以及土壤和岩石的物理化学性质有关。由于氧化还原电位 Eh 和 pH 值是影响固 – 液界面反应的两大关键因子^[13], 因此本文仅就 pH 值和氧化还原电位 Eh 的变化探讨其对重金属迁移的影响。

3.1 氧化还原电位的影响

试验中氧化还原电位 Eh 的变化以不加水、加水至

岩石、加水至土壤这了 3 种形式表示。为了能更充分的表明重金属的迁移动态变化规律试验结果以重金属的有效态含量的多少加以表达。试验结果见图 1 ~ 图 4。

图 1 表明, 试验的初期 Pb 有效态含量是 5 次取

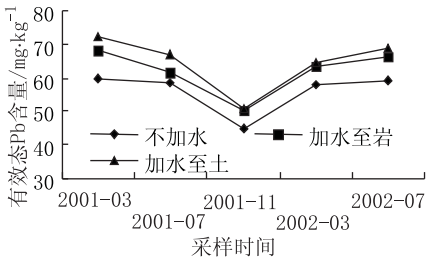


图 1 不同处理土壤岩石样品有效态 Pb 含量
Figure 1 The contents of effective Pb in soil – rock samples under different treatments

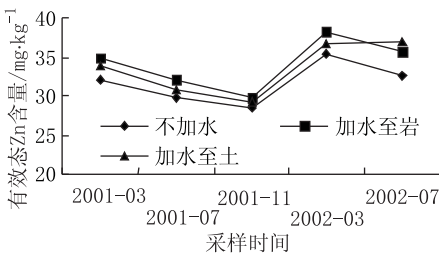


图 2 不同处理土壤岩石样品重金属有效态 Zn 含量
Figure 2 The contents of effective Zn in soil – rock samples under different treatments

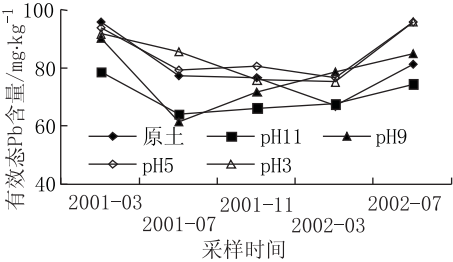


图 3 不同 pH 处理土壤 – 岩石样品 Pb 有效态含量
Figure 3 The contents of effective Pb in soil – rock samples under different pH conditions

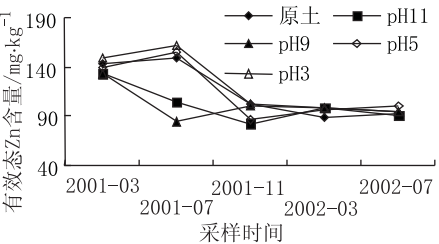


图 4 不同 pH 处理土壤 – 岩石样品 Zn 有效态含量
Figure 4 The contents of effective Zn in soil – rock samples under different pH conditions

样中的最高,随着时间的推移,土壤中的 Pb 含量逐渐降低,到第3次取样时 Pb 含量达到了5次取样的最低点,而后含量略有上升。这说明了在岩石中 Pb 在不断向土壤环境释放的同时,土壤中固定的 Pb 也适时向岩石沉积,土壤岩石界面进行着物质的交换。

3种处理有效态 Pb 含量比较表明,加水至土壤的最高,其次是加水至岩石,而不加水的有效态含量最低。加水至土第1次、第2次取样重金属有效态含量与加水至岩比较差异显著($P < 0.05$),第3次、第4次、第5次取样差异不显著。而不加水处理有效态含量与加水至岩、加水至土差异极显著($P < 0.01$)。在不加水的情况下,土壤氧化还原电位比淹水的氧化还原电位的升高,正如 C. N. Reddy(1977)等人发现,随着土壤氧化还原电位的升高,土壤中可溶性 Pb 的含量降低,使有效态含量下降。这主要是由于在土壤-岩石界面氧化条件下,土壤中 Pb 与高价铁、锰的氢氧化物结合在一起,降低了可溶性的缘故。这与一般意义上的水田(Eh 偏低)有效态 Pb 含量低而旱田(Eh 偏高)有效态 Pb 含量高有所不同。

图2表明,试验第一次采样 Zn 有效态含量为 $32 \sim 36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,随着时间的推移,Zn 含量逐渐下降,待第3次取样时 Zn 有效态含量降到最低点,而后逐渐增加,到第4次取样时,有效态含量达到最高。这说明了土壤岩石界面不断地进行着物质交换,出现了界面混合物有效态含量的波动。

3种处理多重比较结果表明,加水至岩与不加水至土在第1、第2、第4次取样时有效态含量差异显著($P < 0.05$),第3次、第5次取样两种处理差异不显著。3种处理比较而言,加水至岩与加水处理有效态含量差异极显著($P < 0.01$)。而加水至土与不加水处理差异显著($P < 0.05$)。本试验中出现了加水至岩(Eh 略有降低)有效态含量增加,而加水至土(Eh 降低)有效态含量略有增加的现象,与 Pb 元素略有不同。这一结果与一般意义上的水田淹水氧化还原电位降低,形成 ZnS 沉淀,土壤中的 Zn 发生积累^[13],有效态含量降低有所不同。可能在氧化条件下的土壤-岩石界面,岩石、土壤中存在丰富的 Fe、Al、Mn 氧化物,增加了对 Zn 元素的吸附,是有效态含量降低的缘故。

3.2 不同 pH 的影响

pH 的高低影响了土壤胶体所带负电荷的多少,进而影响了对重金属的吸附量和重金属在土壤中的活性。试验中选择不同 pH 观察其对重金属活性的影响。

Pb 元素有效态含量表现为第1、5次取样要高于其他时间取样,Zn 元素在第1、2次取样时有效态含量偏高,而后有效态含量趋于平缓。

不同 pH 处理比较而言,对于 Pb 元素 pH3、pH5 处理土壤重金属有效态含量要高于 pH9、pH11(pH9 差异显著 $P < 0.05$,pH11 差异极显著 $P < 0.01$),而 pH3、pH5 之间及 pH9、pH11 之间差异不显著。对 Zn 元素而言,总的趋势是 pH3、pH5 有效态 Zn 含量高于 pH9、pH11,尤其是第1次有效态含量差异显著($P < 0.05$)、第2次取样有效态 Zn 含量差异极显著($P < 0.01$)。第3次取样 pH3 与 pH11 差异极显著($P < 0.01$),第5次取样 pH5 与 pH9、pH11 差异显著($P < 0.05$),只有第4次取样各处理之间差异不显著。当土壤 pH 降低时,因土壤负电荷将明显减少,土壤胶体与重金属的结合能有所降低,被粘土矿物等吸附的 Pb、Zn 易于解吸,增加重金属离子在土壤中的有效性,使得重金属活性增强,易于迁移。

4 小结

(1)辽宁省铁岭柴河 Pb-Zn 矿区土壤 Cd、Pb、Zn 元素含量分别是当地背景水平的 11、4.5、3 倍,而且矿区 Cd 超过国家土壤环境质量标准 5.8 倍,Cd 是该矿区农业用地的限制性因素。

(2)矿区农产品玉米子实 Pb、Cd 含量分别是食品卫生标准的 16~21 倍和 5.5~9.7 倍,玉米子实 Pb 严重超标,人们长期食用 Pb、Cd 超标农产品,对人体健康构成严重威胁。建议在矿区不宜种植农作物,改种不参与食物链循环的树木。

(3)土壤-岩石界面淹水的深浅程度不同对重金属的活性影响也不同。对 Pb 元素而言,3种处理有效态含量大小依次为淹水至土> 淹水至岩> 不加水。而 Zn 元素 3种处理有效态含量大小依次为淹水至岩> 淹水至土> 不加水,与 Pb 元素有所不同。土壤-岩石界面重金属有效态含量的特点与一般意义上土壤中有效态含量分布有所不同,这与土壤-岩石界面含有丰富的 Fe、Mn、Al 氧化物有关。

(4) pH 高低影响了土壤-岩石界面重金属有效态含量,不同处理 Pb、Zn 元素有效态含量大小依次为 pH3、pH5> 原土> pH9、pH11。

(5)土壤-岩石微域界面重金属的行为特性与单一环境因子的行为特性有所不同,固结在岩石圈中的 Cd、Pb、Zn 元素经地质风化进入土壤圈,参与土壤圈的各种变化过程,最后又通过沉淀固结进入岩石,进

行周而复始的循环。

参考文献:

- [1] SHELLINGBERG K, LEUENBERG C, SCHWARZEBACH R P. Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials [J]. *Environ Sci Technol*, 1984, 18: 652 – 657.
- [2] COHEN Y. Pollutants in a multimedia[M]. Plenum Press, 1986.
- [3] 叶常明. 多介质环境污染研究[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [4] 许晓白, 戴树桂, 黄玉瑶. 典型化学污染物在环境中的变化及生态效应[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [5] Sparks D L, Jardine P M. Comparison fo kinetic equations to describe K – Ca exchange in pure and in mixed systems[J]. *Soil Sci*, 1984, 138: 115.
- [6] 陈炳辉, 徐文烈, 黄丽枚, 等. 微生物及有机酸对风化壳中 REE 溶出试验[J]. 中山大学学报, 2000, 39(4): 104 – 109.
- [7] Jung M C, Thornton I. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead – zinc mine in Korea[J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11: 53 – 59.
- [8] 谭凯旋, 王岳军, 郭 锋, 等. 湘西金矿尾矿—水相互作用环境地球化学效应[J]. 矿物学报, 2001, 21(1): 53 – 58.
- [9] 孙庆业, 蓝崇钰, 杨林章. 铅锌尾矿废弃地的化学性质研究[J]. 农村生态环境, 2000, 16(4): 36 – 39, 44.
- [10] 王亚平, 鲍征宇, 侯书恩. 尾矿周围土壤中重金属存在形态特征研究[J]. 岩矿测试, 2000, 19(1): 7 – 13.
- [11] 涂 从, 郑春荣, 陈怀满. 铜矿尾矿库土壤 – 植物系统的现状研究[J]. 土壤学报, 2000, 37(2): 284 – 287.
- [12] 王 新, 吴燕玉, 等. 各种改性剂对重金属迁移、积累影响的研究[J]. 应用生态学报, 1994, 5(1): 89 – 94.
- [13] Chuan M C, Shu G Y, Liu J C. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1996, 90(3/4): 543 – 556.
- [14] 王 云, 魏复盛, 等. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.