

凤凰铅锌矿区土壤-水稻系统中重金属的行为特征分析

姬艳芳^{1,2}, 李永华¹, 孙宏飞^{1,2}, 杨林生¹, 王五一¹

(1.中国科学院地理科学与资源研究所,北京 100101; 2.中国科学院研究生院,北京 100039)

摘要:基于野外田间采样和室内分析,研究了凤凰铅锌矿区耕层土壤中 Pb、Cd、Hg、As 等重金属的质量状况及其在水稻不同部位的迁移富集情况。结果表明,该地区的土壤和稻米均受到多种重金属不同程度的污染:耕层土壤中 Pb、Cd、Hg、As 的平均含量分别达到 875、10.70、4.25 和 62.24 mg·kg⁻¹,与国家规定的土壤环境质量二级标准(GB15618—1995)相比,分别超标 2.9、35.7、8.5、2.5 倍;稻米中 Pb、As 污染严重,与国家粮食卫生标准(GB2715—2005)相比,Pb、As 分别超标 2.0~7.7 倍和 0.9~2.9 倍,而稻米 Hg、Cd 污染相对较轻。植株各部位重金属的含量顺序除 Cd 为稻根>茎秆>稻叶>稻米外,Pb、Hg、As 均表现为稻根>稻叶>茎秆>稻米。土壤重金属含量与土壤有机质含量和砂粒含量正相关,与硅铝铁率、粉砂粒和粘粒含量负相关,并显著影响其在稻根中的含量水平。相较土壤而言,稻叶与稻米中重金属含量间的相关性更强,且大多达到显著性水平,表明在凤凰铅锌矿区,除从土壤摄取外,叶面传输也是稻米中重金属累积的重要途径。

关键词:铅锌矿;重金属;土壤-植物系统;迁移;富集

中图分类号:X171.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)06-2143-08

Translocation and Accumulation of Heavy Metals in Soil-Paddy System at Fenghuang Lead-Zinc Deposit Area

Ji Yan-fang^{1,2}, Li Yong-hua¹, Sun Hong-fei^{1,2}, Yang Lin-sheng¹, Wang Wu-yi¹

(1. Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Fenghuang lead-zinc deposit is one of the major production bases of nonferrous metals in Hunan Province. The ores in the deposit are characterized not only by base-metals content but also by the presence of other metals such as Cd, Hg and As as impurity elements. Intensive mining-refining operations and random disposal of tailings in addition to little governmental control cause heavy metals discharging into argo-ecosystem, which may in particular cause a widespread occurrence of heavy metals in the entire food chain and bring a series of toxicosis symptoms in animals and human beings. Therefore, monitoring of those elements and understanding their behaviors in soil-plant system are critical to establish the risk assessment of local and regional ecosystems. In this study, concentrations of lead (Pb), cadmium (Cd), mercury (Hg) and arsenic(As) in plough horizon soils as well as their translocation and accumulation by paddy in Fenghuang lead-zinc deposit area were studied based on field systematic sampling and laboratory analysis. The average concentration of Pb, Cd, Hg and As in plough horizon soils were 875, 10.70, 4.25 and 62.24 mg·kg⁻¹, respectively, which were 2.9, 35.7, 8.5 and 2.5 times higher than the benchmark value of Grade II environmental quality standard for soil. The concentrations of Pb and As in local paddy rice were 2.0~7.7 times and 0.9~2.9 times higher than those in the National Environmental Quality Standard for Grain, respectively, suggesting that rice in the deposit area was seriously polluted by Pb and As. However, Hg and Cd contamination were less severe in local paddy rice. The average concentrations of Pb, Hg and As in different organs of paddy followed the trend: root > leaf > stalk > rice, whereas the average concentration of Cd followed the trend of root > stalk > leaf > rice. The concentrations of Pb, Cd, Hg and As in plough horizon soils were significant positively correlated with those in paddy roots. Moreover, the concentrations of those soil heavy metals were positively correlated with the soil organic matter contents and sand con-

收稿日期:2007-12-12

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KZCX3-SW-437);国家自然科学基金项目(40571008);中国科学院地理科学与资源研究所知识创新工程三期项目;科技部国际科技合作与交流专项(20072630)

作者简介:姬艳芳(1983—),女,硕士研究生,主要研究方向为环境与健康。E-mail: jiyf.06s@igsnr.ac.cn

通讯作者:李永华 E-mail: yhli@igsnr.ac.cn

tents but negatively correlated with the soil silica-sesquioxide ratio, silt contents and clay contents. Compared with the concentrations of heavy metals in plough horizon soil, their concentrations in the leaf have higher correlation with their concentrations in paddy rice, suggesting that, besides the uptake from soil, the translocation from the leaf was also an important transmitting channel for heavy metals accumulation in grains in the study area.

Keywords: lead-zinc deposit; heavy metals; soil-plant system; translocation; accumulation

铅锌矿的开采和冶炼给周边环境和居民所带来的生态环境健康风险已经引起了广泛的关注,特别是重金属沿土壤-植物系统的迁移和富集更是研究的热点^[1-9]。据报道,中国重金属污染耕地约为 $2.0 \times 10^7 \text{ hm}^2$, 占中国耕地总面积的 15% 以上^[7]。水稻是我国第一大粮食作物,占我国粮食 40% 左右,据联合国粮农组织 1998 年统计,中国水稻总产、种植面积分列世界第一和第 2 位^[8]。稻田重金属污染不仅导致水稻生长发育受阻,产量下降,更为严重的是有毒重金属在水稻植株内大量累积,直接影响我国粮食安全,并通过食物链传递对人和动物的生命健康构成严重威胁。湘西是中国汞、砷、铅等有色金属的重要成矿带。多种金属矿床的交错式分布,以及对资源的掠夺式开采,导致大量有害重金属进入该区陆地表层生态系统,影响区域环境质量、食品安全和人体健康^[9-13]。

目前有关矿区重金属生态环境健康风险的研究较多以面上调查分析、室内模拟矿区环境的作物盆栽试验或动物实验模型为主,但基于野外现场的耕层土壤-植株系列样品的原位采样研究较少。本文以凤凰铅锌矿区为例,在课题组前期研究的基础上^[14],基于野外田间匹配采样和室内分析,研究湘西典型铅锌矿区不同生态功能区水稻耕层土壤中 Pb、Cd、Hg、As 等重金属的质量状况、分布格局及其在水稻植株不同部位的迁移富集情况,以期探明在矿区多种重金属复合

污染的情况下,各种重金属在土壤及水稻植株各部位间的迁移富集情况及其相互间的关系和毒害机理,为研究和制订当地生态保护、粮食安全和健康风险规避措施提供科学依据。

1 矿区概况与研究方法

1.1 工作区的选择

凤凰铅锌矿区是湘西铅地质储量最大的矿床之一,至今已有 70 a 的开采历史,1960s—1970s 为其鼎盛时期,年采矿石量达到 30 万 t,目前年采矿石量约为 10 万 t。矿山采选产生的大量尾矿和废矿渣散乱堆放于山谷及小溪两侧阶地。这些矿山固体废物在地表水、热、气和人类活动等多因素的长期综合影响下,通过风化、蚀变、分解等作用释放其所含的重金属进入农田生态系统中,并通过食物链最终危害人体健康。

1.2 样品采集和分析

采样时间是 2005 年 9 月,正值华南水稻收获季节,按生态系物质匹配法采集矿区不同区域的水稻土和水稻植株样。土壤采集 0~20 cm 的水稻耕层土壤,水稻植株样在对应的耕层土壤上采样,含稻根、稻秆、稻叶和稻谷系列样,共计 14 个系列 70 个样品。工作区及水稻耕层土壤-水稻植株系列样品采样点的位置如图 1 所示。

土壤样品剔除砾石和碎根后自然风干,4 分法

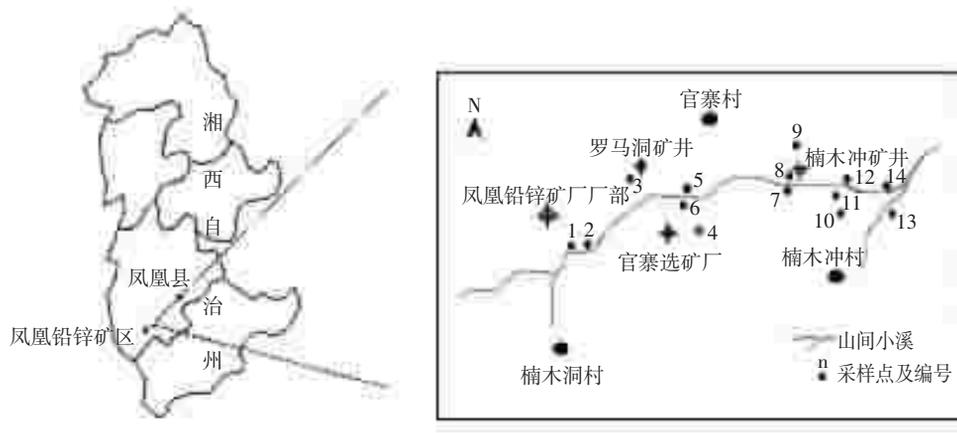


图 1 工作区及采样点分布

Figure 1 Sampling locations in the study area

混匀后取约 10 g 于玛瑙球磨机上细碎, 过 100 目尼龙筛, 储于干燥处备用; 植物样品经过预处理后(稻谷去壳、植株样用 Teflon 剪刀剪短至 2 mm), 清水冲洗表面黏附的土壤及灰尘, 超纯水淋洗 2~3 次, 105 °C 下烘干, 4 分法混匀后取约 5 g 于粉碎机中粉碎至过 40 目尼龙筛, 储于干燥器中备用。全部样品中 Pb、Cd 的测定采用 ICP-MS 法^[15], Hg、As 的测定采用 HG-ICP-AES 法^[13], 采用平行样品及国家标准样品(土壤 GBW07401, 杨树叶 GBW07604 和茶叶 GBW08513)进行质量控制。土壤基本性质的测定: 土壤的机械组成分析采用激光粒度分析法, 土壤有机质采用重铬酸钾容量法(外加热法); 土壤 pH 的测定采用电位测定法(土液比为 1:2.5)。

2 结果与讨论

2.1 矿区水稻耕层土壤的理化性质

凤凰铅锌矿区水稻耕层土壤的基本理化性质见表 1 所示。由表 1 可知, 该矿区土壤的 pH 为 7.08 ± 0.90 , 呈中性或微碱性环境, 有机质平均含量为 $(4.66 \pm 0.89) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 硅铝铁率介于 5.99~9.49 之间, 平均为 7.92 ± 0.88 。土壤机械组成以粉砂粒和砂粒为主, 粘粒含量较低, 三者的平均百分含量分别为 46.61 ± 8.09 、 49.89 ± 7.23 和 3.50 ± 1.13 。

2.2 矿区土壤的质量状况

凤凰铅锌矿区耕层土壤-水稻植株系列样品中 Pb、Cd、Hg、As 的含量见表 2 所示。由表 2 可见, 矿区土壤中 Pb、Cd、Hg、As 的平均含量分别为 $(875 \pm 619.81) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $(10.70 \pm 9.90) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 (4.25 ± 3.37)

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $(62.24 \pm 39.28) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与国家规定的土壤环境质量二级标准^[16](Pb: $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd: $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Hg: $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, As: $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 相比, 矿区土壤 Pb、Cd、Hg、As 分别超标 2.9 倍、35.7 倍、8.5 倍和 2.5 倍, 超标率分别达到 85.7%、100%、100% 和 78.6%, 其中最大值分别超标 8.3 倍、127.1 倍、26.6 倍和 5.2 倍。进一步用污染指数法(实际土壤中重金属浓度与土壤背景值的比值, 此处土壤背景值采用七五期间的中国土壤环境背景研究值^[17], 即 Pb: $26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd: $0.097 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Hg: $0.065 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, As: $11.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)对矿区土壤的质量状况进行评价, 则矿区水稻耕层土壤中 Pb、Cd、Hg、As 的污染指数分别达到 33.7、110.3、65.4 和 5.6。可见, 该铅锌矿区的土壤受到了重金属不同程度的污染, 除成矿元素 Pb 高污染外, 土壤 Cd、Hg、As 的污染也很严重。

2.3 水稻植株中 Pb、Cd、Hg、As 的含量分布

水稻不同部位(根、茎秆、稻叶、稻米)中 Pb、Cd、Hg、As 等元素的含量统计结果列于表 2, 各样点的含量分布见图 2 所示。由表 2 和图 2a 可知, Pb 在水稻各器官中的含量顺序为稻根>稻叶>茎秆>稻米, 稻根、茎秆、稻叶、稻米 4 者中 Pb 含量之比为 444.8:5.9:56.4:1。稻根和稻叶中 Pb 的含量远远高于茎秆和稻米, 分别是茎秆和稻米中 Pb 含量的 74.8 倍、444.8 倍和 9.5 倍、56.4 倍, 且由稻根到稻米的迁移系数 0.006 远小于由稻叶到稻米的迁移系数 0.063, 并且稻根中 Pb 的富集系数(元素 Pb 在稻根和耕层土壤中的含量的比值)为 0.463, 这说明矿区土壤中的 Pb 较难由耕层向植株的地上部位迁移, 通过叶面气孔交换和黏附

表 1 矿区水稻耕层土壤的基本理化性质

Table 1 Analysis result of physico-chemical parameters in the tested plough horizon soils

样本数	pH	硅铝铁率	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	土壤机械组成/%		
				砂粒	粉砂粒	粘粒
14	7.08 ± 0.90	7.92 ± 0.88	4.66 ± 0.89	46.61 ± 8.09	49.89 ± 7.23	3.50 ± 1.13

注: 表中分析数据均采用算术平均值±标准偏差的形式。

表 2 耕层土壤-水稻植株系列样品中 Pb、Cd、Hg、As 的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 2 Pb, Cd, Hg and As concentrations in the plough horizon soils and different organs of paddy at the Pb-Zn deposit area($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

项目	样数	耕层土壤	水稻植株系列			
			稻根	茎秆	稻叶	稻米
Pb	14	875 ± 619.81	379.42 ± 301.40	5.07 ± 5.89	48.13 ± 112.50	0.85 ± 0.49
Cd	14	10.70 ± 9.90	6.69 ± 6.52	1.42 ± 1.68	0.29 ± 0.30	0.18 ± 0.24
Hg	14	4.25 ± 3.37	0.980 ± 0.859	0.026 ± 0.014	0.184 ± 0.101	0.015 ± 0.005
As	14	62.24 ± 39.28	214.60 ± 187.91	4.56 ± 3.55	8.27 ± 5.49	0.26 ± 0.08

注: 表中分析数据均采用算术平均值±标准差的形式。

的颗粒态 Pb 可能是稻米中 Pb 的一个重要来源。在采样点 6 附近,水稻茎中的 Pb 含量超过了根中的含量,这可能是由于该采样点毗邻选矿厂,选矿活动导致该区域空气中颗粒态 Pb 含量过高,并通过叶面吸收进入水稻植株内的缘故。与国家粮食 Pb 卫生标准^[18]($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)相比,全部供试稻米超标达 2.0~7.7 倍,超标率达到 100%。

同样,由表 2 和图 2b 可知,Cd 在水稻各器官中的含量顺序为稻根>茎秆>稻叶>稻米,稻根、茎秆、稻叶、稻米 4 者中 Cd 含量之比为 38.2:8.1:1.7:1。相对于 Pb 而言,水稻各部分 Cd 的含量均较低,但由表 3 可以看出 Cd 由根到茎秆和根到稻米的迁移系数则相对较高,分别为 0.183 和 0.018,稻叶到稻米的迁移系数更高,达到 0.726,表明 Cd 不仅由根向植株地上部位的转移能力较强^[19-20],而且更容易通过叶片吸收进入植株。但与国家粮食 Cd 卫生标准^[18]($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)相比,研究区稻米 Cd 含量超标率仅为 29%,除少数矿井附近点超标严重外,其他采样点稻米中的 Cd 含量都符合国家粮食卫生标准。

由表 2 和图 2c 可知,Hg 在水稻各器官中的含量顺序为稻根>稻叶>茎秆>稻米,稻根、茎秆、稻叶、稻米 4 者中 Hg 含量之比为 65.3:1.7:12.3:1。其中,根中 Hg 的最高含量达到 $3\,009 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,为其相应的籽实中含量的 159 倍。根和叶中 Hg 的含量远远高于茎秆和稻米中的含量,分别是茎和籽实中含量的 37.7 倍、65.3 倍和 7.1 倍、12.3 倍。稻根中 Hg 的富集系数高达 0.253,由根到稻米的迁移系数 0.029 远小于由叶到稻米的迁移系数 0.092(迁移规律与 Pb 类似)。尽管耕层土壤及稻根中 Hg 污染相当严重,但由于 Hg 在水稻体内的迁移能力较弱,对稻米的污染尚不明显,与国家粮食 Hg 卫生标准^[18]($20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)相比,只有采样点 10 处的稻米 Hg 含量略高于标准。但各采样点的稻叶、茎秆中的 Hg 含量较高,其平均含量均超过 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,由于水稻茎叶常常用作当地牲畜的饲料来源,因此矿区及其周边地区仍可能存在通过动物而进入人体的 Hg 危害风险。

由表 2 和图 2d 可知,As 在水稻各器官中的含量大小依次为稻根>稻叶>茎秆>稻米,且根中 As 的含

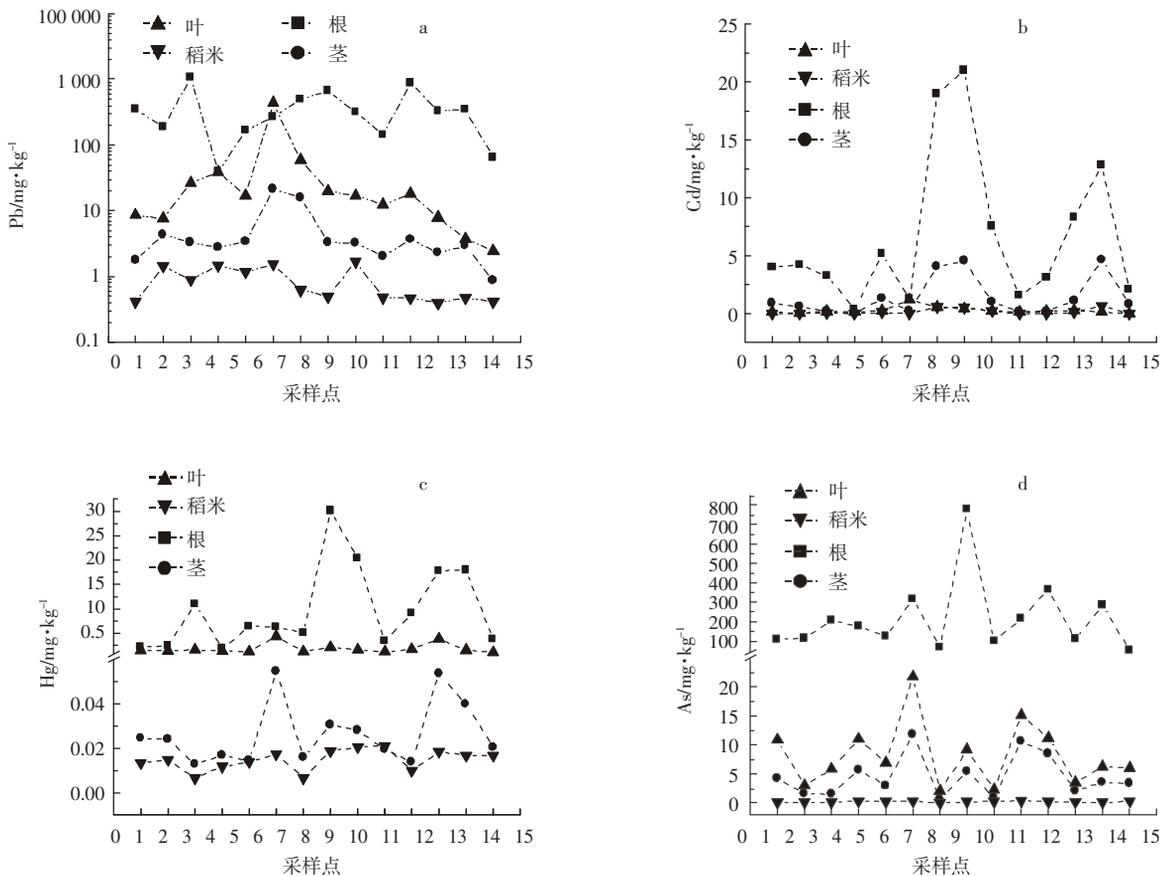


图 2 水稻植株不同部位中 Pb、Cd、Hg、As 的含量分布

Figure 2 The concentrations of Pb, Cd, Hg and As in different paddy organs at different sampling locations

表 3 耕层土壤-水稻系统中某些要素间的迁移/富集系数

Table 3 Translocation factor (TF) or bioaccumulation factor (BF) of Pb, Cd, Hg and As in plough horizon soil-paddy system

迁移/富集系数	耕层土→稻根	稻根→茎秆	稻根→稻叶	稻根→稻米	稻叶→稻米
Pb	0.463 (0.191~0.812)	0.021 (0.005~0.079)	0.221 (0.011~1.617)	0.006 (0.001~0.038)	0.063 (0.004~0.190)
Cd	0.924 (0.149~2.676)	0.183 (0.048~0.390)	0.129 (0.012~0.945)	0.018 (0.001~0.054)	0.726 (0.003~4.430)
Hg	0.253 (0.086~0.651)	0.046 (0.010~0.117)	0.320 (0.070~0.764)	0.029 (0.006~0.065)	0.092 (0.042~0.187)
As	3.865 (1.100~6.896)	0.025 (0.007~0.067)	0.049 (0.012~0.119)	0.002 (0.0003~0.006)	0.042 (0.016~0.114)

注:表中分析数据均用算术平均值(最小值~最大值)的形式表示。

量远远高于其他部位,稻根、茎秆、稻叶、稻米 4 者中 As 含量之比为 825.4:17.5:31.8:1。稻根中 As 的平均富集系数高达 3.865, 但由根到稻米的迁移系数则很低, 平均为 0.002, 远小于由叶到稻米的迁移系数 0.042(迁移规律与 Hg 类似), 表明稻根对 As 有极强的吸收和储存能力, 但由根向植株地上部分的迁移的能力较弱。与国家粮食 As 卫生标准^[18]($0.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 相比, 矿区稻米 As 含量超标 0.9~2.9 倍。虽然有报道称土壤中的 As 等某些重金属主要对水稻生长发育和产量产生影响, 而不易引起籽实的污染^[21], 但从该铅锌矿区来看, 稻米 As 污染已经相当严重。

综上所述可知, 除 Cd 在水稻各部分中的含量大小顺序为稻根>茎秆>稻叶>稻米外, Pb、Hg、As 的含量顺序均表现为稻根>稻叶>茎秆>稻米。这与很多田间试验和室内盆栽试验的分析结果基本是一致^[4-5, 19, 21-22]。事实上, 矿区种植的水稻, 其叶中 Pb 等重金属的含量很高, 这表明土壤和大气是植物摄取 Pb 等重金属的两个重要场所, 尤其是在铅锌矿区, 由于大气受到采选矿活动的严重污染, 植物通过叶片气孔可以从大气中摄取较多量的 Pb^[23], 一些研究表明^[23-24], 在工业性铅污染区, 植株地上部位中的 Pb 含量同大气 Pb 含量呈明显相关性。与矿区水稻耕层土壤 Cd 和 Hg 污染严重的状况相比较, 矿区稻米污染较严重的则是 Pb 和 As, 这也提示我们, 土壤污染可能并非是矿区粮食安全的最主要威胁, 关于大气、水等因素的研究有待深入。

从空间上来分析, 随采样点的变化, 稻米中 Pb、Cd、Hg、As 等重金属的含量变化相对稳定, 而稻根、茎秆和稻叶中的含量变化较大, 随采样点变化而呈现规律性的波动。其中, 稻根中 Pb 等重金属在采样点 3、8、11 附近明显出现峰值, 茎秆和稻叶中 Pb 等重金属含量变化与稻根类似, 除在采样点 3、8、11 附近出现

峰值外, 在采样点 6 附近也有明显波峰。由图 1 可知, 采样点 3、6、8 分别位于罗马洞矿井、官寨选矿厂和楠木冲矿井附近, 水稻植株样品中重金属含量的上述分布格局表明, 人为采选矿活动是导致该地区重金属在植物体内富集的重要原因之一, 并且冶炼活动释放的重金属对茎叶含量的影响大于稻根。

2.4 土壤和水稻中的重金属元素含量间的相关分析

2.4.1 耕层土壤中重金属元素含量间的相关分析

元素之间的相关性在一定程度上反映了这些元素化学行为的相似性或者来源上的同源性。利用 SPSS 软件, 对矿区水稻耕层土壤中重金属元素含量作了 Spearman 秩相关分析。结果表明(表 4), Pb、Cd、Hg、As 相互间均呈现极显著正相关关系, 说明矿区土壤中这些重金属元素可能具有相同来源, Pb 与 Cd、Hg、As 之间可能存在共-伴生成矿关系。已有研究表明, Pb、As 等元素的存在会增加 Cd 的活性与解吸率, 导致其生物可利用性和环境毒性增强^[19, 25]。多种重金属的共-伴生行为导致该矿区土壤的复合, 并将为污染土壤的改良增加难度。

2.4.2 耕层土壤中重金属含量与土壤理化性质的相关分析

矿区耕层土壤中重金属的含量与土壤 pH、有机质、硅铝铁率和土壤机械组成之间的相关系数列于表

表 4 耕层土壤中 Pb, Cd, Hg, As 含量间的相关系数

Table 4 Correlation coefficients of the concentrations between Pb-Cd, Pb-Hg, Pb-As, Cd-Hg, Cd-As and Hg-As in the plough horizon soils

项目	Pb	Cd	Hg
Cd	0.82**		
Hg	0.90**	0.88**	
As	0.68**	0.72**	0.68**

注: ** 表示极显著相关($n=14, r=0.64, P<0.01$)。

表5 耕层土壤中重金属含量与土壤某些理化指标间的相关系数

Table 5 Correlation coefficients of the contents between some heavy metals and physico-chemical parameters in the plough horizon soils

项目	pH	有机质	硅铝铁率	砂粒	粉砂粒	粘粒
Pb	0.40	0.78**	-0.59*	0.55*	-0.47	-0.81*
Cd	0.32	0.64**	-0.33	0.47	-0.42	-0.61**
Hg	0.46	0.78**	-0.45	0.55*	-0.49	-0.79**
As	0.14	0.41	0.04	0.48	-0.44	-0.42

注: ** 极显著相关($n=14, r=0.64, P<0.01$); * 显著相关($n=14, r=0.51, P<0.05$)。

5. 由表5可见,土壤中Pb、Cd、Hg、As的含量与土壤pH、有机质和砂粒含量呈正相关,与硅铝铁率、粉砂粒和粘粒含量负相关,其中与有机质、砂粒和粘粒含量的关系尤为密切,相关系数基本上都达到或接近显著性水平。

有机质为土壤吸附重金属提供了重要吸附点位,土壤中可溶性有机物(DOM)含有大量的功能基团,可以与土壤中的重金属通过络合和螯合作用,形成有机-金属配合物;同时,DOM可以通过与土壤、水体中金属离子、氧化物、矿物和有机物之间的离子交换、吸附、氧化还原等反应,改变重金属活性、迁移规律、生物毒性及空间分布^[26]。有机质的综合作用可能是Pb等重金属在耕层土壤中富集的重要原因。

土壤的颗粒组成也影响耕层土壤中重金属的含量、分布及其活性。各种重金属的含量与土壤粘粒含量显著负相关,而区别于其他微量元素与粘粒含量的正相关性,可能主要与矿区土壤中重金属的来源有关。矿区表层土壤中的重金属可能主要来源于人为的外源输入(矿石/矿渣等),这些外源性输入物同土壤本体相比,粒径较粗、硬度较大、难于粘化,进入土壤后以类似于土壤砂粒的形式存在^[1]。

硅铝铁率是表征土壤风化程度的指标,比率越低则表示土壤的风化淋溶强度越高。除As外,矿区土壤中Pb、Cd、Hg含量均与硅铝铁率负相关,即随风化淋溶程度增强,土壤中重金属含量呈增加趋势,这表明Pb等重金属元素区域地球化学高背景含量是矿区土

壤中重金属的重要来源之一,但相对于人为扰动和输入来说,自然风化所带来的风险可能还是次要的。

2.4.3 耕层土壤-水稻植株各部位重金属间的相关分析

矿区耕层土壤-水稻植株各部位重金属含量间的相关系数列于表6。可见:①耕层土壤中重金属的含量与稻根中重金属的含量相关性较好,除Cd外均达到极显著正相关,表明土壤是稻根中重金属的主要来源;②除Pb外,稻根-茎秆、稻根-稻叶、稻根-稻米、茎秆-稻叶等不同植株部位中重金属含量间均呈正相关,表明经土壤进入植物体内(根部)后,重金属元素能较顺利地向植株地上部分迁移;③除Cd、Hg在稻米-稻叶中的含量相关性未达到显著性水平外,稻米-茎秆、稻米-稻叶中其他重金属含量间均呈现出显著或极显著正相关,表明除由耕层输送外,茎叶也为稻米中重金属提供了物质来源;④稻根与茎秆、稻叶、稻米间Pb含量相关性较弱或者呈负相关性,而茎秆-稻叶及茎秆-稻米、稻叶-稻米的Pb含量显著正相关性。这表明,相对于其他重金属而言,Pb在水稻植株中的迁移性较弱,从土壤中摄取的重金属大部分滞留于根部,而较少向植株地上部分转移,与土壤摄取相比,通过叶面从大气中摄取的重金属可能是稻米中Pb的更重要来源。同时,相关分析表明,矿区稻米中重金属含量之间,As-Cd负相关($r=-0.53, P<0.05$),As-Hg正相关($r=0.60, P<0.05$),他们之间是否存在拮抗或协同作用,尚有待动物试验或体外模拟试验进一步证实。

表6 耕层土壤和水稻植株各器官重金属含量之间的相关系数

Table 6 Correlation coefficients of the contents of some heavy metals between plough horizon soils and different paddy organs

项目	土-根	土-茎	土-叶	土-稻米	根-茎	根-叶	根-稻米	茎-叶	茎-稻米	叶-稻米
Pb	0.70**	0.55*	0.36	0.26	0.32	-0.27	-0.24	0.59**	0.56*	0.56*
Cd	0.48	0.32	0.57*	0.59	0.90**	0.35	0.91**	0.32	0.86**	0.41
Hg	0.76**	0.14	0.72**	0.13	0.28	0.59*	0.33	0.49	0.69**	0.16
As	0.69**	0.06	0.07	-0.06	0.67**	0.66**	0.27	0.97**	0.68*	0.67**

注: ** 极显著相关($n=14, r=0.64, P<0.01$) * 显著相关($n=14, r=0.51, P<0.05$)。

3 结论

(1) 凤凰铅锌矿区土壤中受到不同程度的重金属复合污染, 耕层土壤中 Pb、Cd、Hg、As 的平均含量分别达到 875、10.70、4.25 和 62.24 mg·kg⁻¹, 与国家规定的土壤环境质量二级标准相比, 分别超标 2.9 倍、35.7 倍、8.5 倍和 2.5 倍, 超标率分别达到 85.7%、100%、100% 和 78.6%, 除成矿元素 Pb 高污染外, 土壤 Cd、Hg、As 的污染也很严重; 同时相关分析显示, Pb、Cd、Hg、As 等 4 种重金属两两之间均达到显著正相关, 表明矿区多种重金属来源上的同源性及其共-伴生成矿关系。

(2) 土壤理化性质对矿区土壤重金属的含量产生重要影响, 耕层土壤中 Pb、Cd、Hg、As 的含量与土壤的理化性质相关性较好, 其中与有机质含量和砂粒含量呈显著正相关, 与硅铝铁率、粉沙和粘粒含量负相关。

(3) 水稻植株各部位重金属的含量顺序除 Cd 为稻根>茎秆>稻叶>稻米外, Pb、Hg、As 的含量顺序均为稻根>稻叶>茎秆>稻米。土壤中的 As 较易积累在植株根部, Cd 较易由稻根向植株地上部分迁移, 稻叶中 Pb、Hg、As 较稻根更容易向稻米的迁移。

(4) 相较耕层土壤而言, 稻叶与稻米中重金属含量间的相关性更强, 表明在凤凰铅锌矿区, 除从土壤摄取外, 叶面吸收也是稻米中重金属累积的重要途径。

参考文献:

[1] 顾继光, 林秋奇, 胡 韧, 等. 矿区重金属在土壤-作物系统迁移行为的研究——以辽宁省青城子铅锌矿为例 [J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(4):634-637.

GU Ji-guang, LIN Qiu-qi, HU ren, et al. Translocation behavior of heavy metals in soil-plant system——A case study from Qingchengzi Lead-Zinc Mine in Liaoning Province [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(4):634-637.

[2] 清 伟, 束文圣, 林 周, 等. 铅锌矿废水重金属对土壤-水稻的复合污染及生态影响评价 [J]. 农业环境科学学报, 2003, 22 (4):385-390.

QING Wei, SHU Wen-sheng, LIN Zhou, et al. Compound pollution and ecological evaluation of heavy metals from mining waste water to soil rice plant system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(4): 385-390.

[3] Bi X, Feng X, Yang Y, et al. Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China [J]. *Environment International*, 2006, 32: 883-890.

[4] Liu J, Li K, Xu J, et al. Lead toxicity, uptake, and translocation in differ-

ent rice cultivars[J]. *Plant Science*, 2003, 165: 793-802.

[5] Liu J, Li K, Xu J, et al. Interaction of Cd and five mineral nutrients for uptake and accumulation in different rice cultivars and genotypes[J]. *Field Crops Research*, 2003, 83:271-281.

[6] 莫 争, 王春霞, 陈 琴, 等. 重金属 Cu, Pb, Zn, Cr, Cd 在水稻植株中的富集和分布[J]. 环境化学, 2002, 21(2):110-116.

MO Zheng, WANG Chun-xia, CHEN Qin, et al. Distribution and enrichment of heavy metals of Cu, Pb, Zn, Cr and Cd in paddy plant[J]. *Environmental Chemistry*, 2002, 21(2):110-116.

[7] 陈怀满, 郑春荣, 周东美. 关于我国土壤环境保护研究中一些值得关注的问题[J]. 农业环境科学学报, 2004, 12:1244-1245.

CHEN Huai-man, ZHENG Chun-rong, ZHOU Dong-mei. Some problems for concern in soil environment protection[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 12:1244-1245.

[8] 胡培松, 翟虎渠, 万建民. 中国水稻生产新特点与稻米品质改良[J]. 中国农业科技导报, 2002, 4 (4):33-39.

HU Pei-song, ZHAI Hu-qu, WAN Jian-min. Characteristics of rice production and quality improvement in China[J]. *Review of China Agricultural Science and Technology*, 2002, 4 (4):33-39.

[9] 卢新卫, 王五一, 解庆林, 等. 湘西表生环境中的砷及其生态健康效应[J]. 地质科技情报, 2000, 19(4):79-82.

LU Xin-wei, WANG Wu-yi, XIE Qing-lin, et al. Arsenic contents of surface earth environment and its ecological-health effect in western Hunan[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2000, 19(4): 79-82.

[10] 李永华, 王五一, 杨林生, 等. 湘西多金属矿区汞铅污染土壤的环境质量[J]. 环境科学, 2005, 26(5):187-191.

LI Yong-hua, WANG Wu-yi, YANG Lin-sheng, et al. Environmental quality of soil polluted by mercury and lead in polymetallic deposit areas of Western Hunan Province[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(5): 187-191.

[11] 李永华, 杨林生, 李海蓉, 等. 湘黔汞矿区土壤汞的化学形态及污染特征[J]. 环境科学, 2007, 28(3):654-658.

LI Yong-hua, YANG Lin-sheng, LI Hai-rong, et al. Chemical speciation and pollution characteristics of soil mercury in mercury deposit area of Western Hunan-Eastern Guizhou Province [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(3):654-658.

[12] 李永华, 姬艳芳, 杨林生, 等. 采选矿活动对铅锌矿区水体中重金属污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1):103-107.

LI Yong-hua, JI Yan-fang, YANG Lin-sheng, et al. Effects of mining activity on heavy metals in surface water in Lead-Zinc deposit area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1):103-107.

[13] 李永华, 王丽珍, 王五一, 等. HG-ICP-AES 法测定多金属矿区人发中的汞和砷[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(4):789-791.

LI Yong-hua, WANG Li-zhen, WANG Wu-yi, et al. Determination of trace mercury and arsenic in Human hair of polymetallic mining area by HG-ICP-AES [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(4): 789-791.

[14] 李永华, 杨林生, 姬艳芳, 等. 铅锌矿区土壤-植物系统中植物吸收铅的研究[J]. 环境科学, 2008, 29(1): 196-201.

LI Yong-hua, YANG Lin-sheng, JI Yan-fang, et al. Lead uptake by

plant in soil-plant system at Lead-Zinc deposit area of Western Hunan Province[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(1):196-201.

- [15] 黄冬根, 廖世军, 章新泉, 等. ICP-MS 法测定水稻田表层土壤中重金属元素 Zn、Cd、Pb、Cu、Cr、Mn 的研究[J]. 中国环境监测, 2005, 21(3):31-34.

HUANG Dong-gen, LIAO Shi-jun, ZHANG Xin-quan, et al. Analysis of 6 elements in rice field soil by ICP-MS [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2005, 21(3):31-34.

- [16] GB15618-1995, 中华人民共和国国家标准土壤环境质量标准[S].

GB15618-1995, Environmental Quality Standard for Soils[S].

- [17] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究 [J]. 环境科学, 1991, 12(4):12-19.

WEI Fu-sheng, CHEN Jing-sheng, WU Yan-yu, et al. Study of soil environment back ground level in China [J]. *Environmental Science*, 1991, 12(4):12-19.

- [18] GB2715-2005, 中华人民共和国国家标准粮食卫生标准[S].

GB2715-2005, Environmental Quality Standard for Food Stuff[S].

- [19] 王 新, 梁仁禄, 周启星. Cd-Pb 复合污染在土壤-水稻系统中生态效应的研究[J]. 农村生态环境, 2001, 17(2):41-44.

WANG Xin, LIANG Ren-lu, ZHOU Qi-xing. Ecological effect of Cd-Pb combined pollution on soil-rice system[J]. *Rural Eco-Environment*, 2001, 17(2):41-44.

- [20] 关共凑, 徐 颂, 黄金国. 重金属在土壤-水稻体系中的分布、变化及迁移规律分析[J]. 生态环境, 2006, 15(2): 315-318.

GUAN Gong-cou, XU Song, HUANG Jin-guo. The regularity of distribution, change and migration of heavy metals in soil-rice plant

system[J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(2): 315-318.

- [21] 苏流坤, 袁焕祥. 土壤中铜、砷对水稻生长发育影响的研究[J]. 热带亚热带土壤科学, 1997, 6(3):194-197.

SU Liu-kun, YUAN Huan-xiang. Effect of Cu and As on growth of rice[J]. *Tropical and Subtropical soil Science*, 1997, 6(3):194-197.

- [22] 王 新, 吴燕玉. 重金属在土壤-水稻系统中的行为特性[J]. 生态学杂志, 1997, 16(4):10-14.

WANG Xin, WU Yan-yu. Behaviour property of heavy metals in soil-rice system[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 1997, 16(4):10-14.

- [23] 郑 路, 常 江. 合肥市菜园蔬菜和土壤的铅污染调查 [J]. 环境污染与防治, 1989, 11(5):33-37.

ZHENG Lu, CHANG Jiang. Survey of lead pollution in garden vegetables and soil in Hefei[J]. *Environmental Pollution and Control*, 1989, 11(5):33-37.

- [24] Zheljzkov V D, Nielsen N E. Effect of heavy metals on peppermint and cornmint [J]. *Plant Soil*, 1996, 178:59-66.

- [25] 吴燕玉, 余国营, 王 新. Cd、Pb、Cu、Zn、As 复合污染对水稻的影响[J]. 农业环境保护, 1998, 17(2):49-54.

WU Yan-yu, YU Guo-ying, WANG Xin. Compound pollution of Cd, Pb, Cu, Zn and As on lowland rice [J]. *Agro-environmental Protection*, 1998, 17(2):49-54.

- [26] 李延强, 杨肖娥. 土壤中水溶性有机质及其对重金属化学与生物行为的影响[J]. 应用生态学报, 2004, 15(6):1083-1087.

LI Yan-qiang, YANG Xiao-e. Soil dissolved organic matter and its effect on chemical and biological behaviors of soil heavy metals [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(6):1083-1087.