

黔西北土法炼锌区典型植物体内重金属的积累研究

孙力^{1,2}, 杨元根¹, 白薇扬^{1,2}, 闭向阳^{1,2}, 金志升¹

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 对黔西北土法炼锌导致的重金属严重污染地区生长茂盛的自然植被及其根部土壤进行了重金属分析测试。土壤重金属形态用连续提取法区分为有效态和强结合态, 结果发现植物体内的重金属含量与土壤中有效态的重金属含量成正比。所分析的4种植物体内的Pb、Zn、Cd含量表现为Zn>Pb>Cd。接骨草 (*Sambucus Chinensis*) 和柳叶苦苣菜 (*Ixeris gracilis*) 在体内富集、运输重金属元素的能力很强, 是对污染区生态重建非常有前景的植物。

关键词: 土法炼锌; 连续提取; 植物; 重金属积累

中图分类号: X142

文献标识码: A

很多古老的金属冶炼区环境介质中常含有较高含量的重金属元素(铅、锌、镉等)。长期以来, 位于云贵高原的黔西北铅锌矿带水城—赫章矿带是贵州铅锌矿的主要产地。在黔西北曾经分布有成千上万的土法炼锌的窑点, 长期积累的炼锌废渣遍布山沟、河道, 使原本就很脆弱的黔西北地区生态受到严重的破坏。据文献记载, 黔西北土法炼锌已有300多年的历史。至2000年前夕, 曾有1 000多个土法炼锌“马槽炉”的规模。炼锌中产生的炼锌废渣散落在山坡、河道旁, 导致旱作地荒耕, 造成了该地区严重的重金属污染并导致生态环境恶化。由于炼锌所释放的重金属在土壤中具有毒性大、易积累、难降解的特点, 在土壤中长期积累对于植物的生长有较大的危害, 尤其是其容易被植物吸收而进入食物链, 危害人体健康^[1]。

在被铅锌镉等重金属严重污染的矿区, 有些野生植物长势茂盛, 从这些植物本身看不出该地区受到了严重的重金属污染, 这是一类人为与自然选择

胁迫下适应恶劣环境的植物种群。它们生物量大、抗逆性强、生长迅速。通过对这些植物吸收重金属的规律的研究, 可望找出铅锌镉重金属污染区的修复植物^[2]。自从20世纪80年代问世以来, 植物修复已经成为国际学术界研究的热点问题^[3]。本文针对土法炼锌区的优势野生植物, 通过研究重金属富集特性、S/R(茎/根)值等, 希望为这些野生植物应用于重金属污染土壤的修复提供一些依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采样点选择在黔西北土法炼锌最普遍的赫章县。根据当地土法炼锌时间的长短和炼锌规模的大小选择了四个采样点: 猫猫厂村(从明代开始这里就有了土法炼锌)、水塘村(从上世纪50年代开始炼锌)、野马川(土法炼锌从上世纪80年代开始)、榨子厂(炼锌年代久远)。每个采样点选取了具有代表性的长势好的4种野生植物: 接骨草 (*Sambucus Chinensis*)、柳叶苦苣菜 (*Ixeris gracilis*)、大叶醉鱼草 (*Buddlejae daxidii Franch.ex.sinarum Imp.*)、千里光 (*Senecio scandens*)。

收稿日期: 2005-08-22; 修回日期: 2005-11-30

基金项目: 国家自然科学基金(40473049)

第一作者简介: 孙力(1980—), 男, 硕士研究生, 环境地球化学专业。E-mail:sun_li@mails.gucas.ac.cn

四种植物均采集了完整的植株及其根际的土壤。土壤采集植物根系周围的黏土,取自地表至地下20 cm土壤并除去石子。

随着土法炼锌时间和地区的不同,当地的优势植物的种类也有所不同。这四种植物在每个采样点均可发现,可见他们都有比较好的重金属的耐受性,但优势程度不同,如表1所示。样品的采集时间是夏季,通常是植被最繁盛的时候。但在猫猫厂和水塘村,很难看到其他有成规模的野生植物,接骨草和柳叶苦苣菜的优势非常明显,他们的覆盖率高达50%。而当地其他不占优势的植物由于土法炼锌区土壤的高重金属含量和土壤的酸性(本次采样地区的pH平均值为5.6),已表现出叶片变黄、植株矮小等症候^[11]。

表1 四种植物在四个土法炼锌点的覆盖率

Table 1. Coverage of the four plants at the four zinc-smelting sites

植物类型	猫猫厂村	水塘村	野马川	榨子厂
接骨草	50	10	20	NA
柳叶苦苣菜	20	80	20	20
大叶醉鱼草	NA	NA	40	10
千里光	10	NA	NA	40

注: NA 表示在此处没有发现这种植物。

1.2 样品处理

1.2.1 土壤样品的处理

新鲜土壤样品先过6 mm 不锈钢筛,再过2 mm 筛,剔除所有杂质异物。在30 ℃左右自然风干,然后用玛瑙研钵磨至100目以下,密封备用。

由于重金属元素在土壤中的化学形态比较复杂,而植物能吸收利用的只是其中的一部分,因此为了进一步认识重金属元素的有效性和植物吸收的关系,本次研究采用了Maiz等提出的连续提取法^[4]来区分重金属的化学形态,并以此对照不同形态重金属元素含量与植物中重金属含量间的关系。

1.2.2 植物样品处理

先将植物的淤泥用自来水彻底洗净,再用去离子水冲洗,并将其根、茎叶分离,放入烘箱105 ℃杀青后再在60~70 ℃烘干。烘干的植物再用植物粉碎机分别粉碎根、茎叶,在粉碎样品的同时过120目筛,装袋待用。

1.3 样品消解

植物样品的消解采用Durali Mendil 等的方法^[4]。即在Teflon消化罐中加入0.5 g植物样品,依次加入6 mL硝酸(65%)和2 mL双氧水(30%),在微波炉中加压加热消解。消解完全后定容至25 mL。

土壤样品的消解采用Maiz等提出的连续提取方法^[4]。把重金属Pb、Cd、Zn的化学形态区分为活动态、可交换态和强结合态(残留态)。具体操作步骤如下:

(1) 活动态:称取3.0 g土壤样品于50 mL离心管中,加入30 mL 0.01 mol·L⁻¹的CaCl₂溶液,室温震荡2 h,在离心机上离心10 min(3 000 r·min⁻¹),过滤上清液。残渣中加入5 mL去离子水,离心,弃去上清液,重复两次。

(2) 可交换态(络合态、吸附态、碳酸盐态和部分有机态):上步残留土样加入CaCl₂和TEA(三乙醇胺)的混合溶液和6 mL DTPA,室温震荡4 h。所需混合溶液配制(按10 L计算):29.84 g TEA+3.93 g DTPA+2.94 g CaCl₂·2H₂O,溶于200 mL去离子水中,稀释至9 L,然后用1:1的HCl调节pH至7.3±0.05,最后定容至10 L。混合溶液的最终浓度为0.005 mol·L⁻¹ DTPA,0.1 mol·L⁻¹ TEA,0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂。在离心机上离心10 min(3 000 r/min),过滤上清液。残渣中加入5 mL去离子水,离心,弃去上清液,重复两次。

(3) 强结合态(残渣态):上步残留土样转入Teflon消解罐中,加入2 mL浓HNO₃(65%)和2 mL HF(40%),200 ℃恒温加热消解8 h。

土壤和植物样品消解液中重金属元素含量的测定在Perkin-Elmer 5100pc型原子吸收仪上测定,整个测定过程中土壤样用NIST 2710[#]标准物质,而植物样则用灌木枝叶GBW07602作质量控制参考物质。

2 结果与分析

2.1 土壤有效态重金属的含量

土壤中有效态重金属是植物能吸收利用的土壤中的重金属形态,土壤中有效态重金属由活动态和可交换态组成^[5]。

从表2可以看出各植物的根部土壤的有效态重金属含量已经明显高于贵州省土壤背景值^[7]。锌的

平均含量为 $331.81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是贵州省土壤背景值 $84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 3.95 倍。镉的平均含量是 $5.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是贵州省土壤背景值 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 56.3 倍。铅的平均含量是 $561.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是贵州省土壤背景值 $29.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 19.15 倍。如此高的土壤重金属含量已经严重影响了植物生长, 而且本地区的土壤 pH 都为中性偏酸性^[9], 本次土壤样品的 pH 平均值为 5.6。Eriksson^[16]的研究表明, 土壤中重金属元素的活性与土壤的酸度成正相关, 即土壤的酸度越高, 土壤的重金属活性越强, 植物吸收的重金属越多。因而

当地能见到的植物种类不多, 大部分植物种类长势很弱或已死亡。Tomsett^[19]认为植物对重金属的耐受性即植物能生存于某一特定的含量较高的重金属环境中而不会出现生长率下降或死亡等毒害症状。据此推断本研究所讨论的植物确实和当地普通植物不同, 在土壤重金属含量非常高的情况下依然可以顺利生长发育而且长势非常茂盛, 证明这些植物对土壤环境中的重金属元素有很强的耐受性, 在修复土壤重金属污染以及生态重建方面有很高的利用价值^[18]。

表2 植物体内 Pb、Zn、Cd 的含量及其根部土壤中 Pb、Zn、Cd 的化学形态

Table 2. Pb, Zn and Cd concentrations in the plants and their chemical forms in plant root soils $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

植物	土壤有效态重金属			土壤强结合态重金属			植物地下部分含量			植物地上部分含量		
	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd
接骨草	587.3±241.1	479.1±175.5	8.88±3.89	23764±7951	13520±3681	61.20±20.7	849.7±470.1	1121±661.5	7.80±3.10	383.2±180.2	849±339.1	7.90±5.30
柳叶苦苣菜	566.3±303.2	359.6±116.6	6.40±2.36	16307±9860	11488±5575	43.52±29.27	544.1±281.4	518±187.6	6.90±1.99	424.8±243.8	951±383.9	12.36±8.3
大叶醉鱼草	1038.9±351.3	362.5±114.5	4.23±3.34	9451±4872	6960 ±3539	19.74±10.74	283.3±120.2	226±145.7	3.11±2.36	286.2±327.4	989±165.2	5.23±2.96
千里光	109.6±151.5	380.6±81.0	3.87±2.24	3606±5352	7595 ±5506	46.13±28.32	104.1±13.4	1009±137.7	7.21±2.80	88.6±81.67	238±94.52	5.91±2.95

注: 数据表示为平均值±标准偏差。

2.2 植物体内的重金属含量

2.2.1 植物体内的锌含量

从表2可以看出接骨草茎叶的锌含量远高于土壤中的含量, 地下部分的含量高于地上部分。采于水塘村的柳叶苦苣菜其含量最高处同样在茎叶。虽然接骨草茎叶和柳叶苦苣菜体内锌的含量没有达到超富集植物的标准^[8], 但同样可以看出它们吸收重金属元素的能力是很强的, 对重金属污染地区的生态修复作用不能忽视的。而千里光根部锌含量较高, 但茎叶中较少, 说明其对锌的运输能力不强。几种植物对锌的吸收能力为: 大叶醉鱼草>接骨草>柳叶苦苣菜>千里光。

2.2.2 植物体内的镉含量

镉是一种毒性很强的元素, 由于镉的毒性会对植物生长、发育、结果等产生严重的影响, 比铅、锌更能对植物产生毒害作用^[16]。在本次研究中几种植物中对镉吸收表现得最明显的依然是柳叶苦苣菜, 其茎叶富集镉的能力很强, 高达 $23.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其次是接骨草。几种植物镉吸收能力排序: 柳叶苦苣菜>接骨草>千里光>大叶醉鱼草。

2.2.3 植物体内的铅含量

对于铅的吸收, 接骨草能力强一些, 根部有大量铅富集, 同时也有大部分被搬运到了茎叶中。柳叶苦苣菜和接骨草情况相仿, 其余两种植物大叶醉鱼草和千里光对铅吸收不太明显。可能是由于铅对这两种植物的毒性很大, 对植物产生了较强的毒害作用, 钝化了植物对铅的敏感性, 使得植物体内的铅含量低于锌的含量。

上述四种植物在吸收重金属时有一个共同的特性, 就是他们体内重金属元素的含量都是锌>铅>镉, 但铅和锌在植物体内的含量差距不是很大。由于土壤中有效镉的含量远低于铅、锌, 所以植物体内镉的含量并没有像铅锌那样高, 但植物体内的镉含量仍高于土壤, 说明这些植物对镉也有相当程度的富集^[10]。

2.3 植物对土壤中不同形态重金属吸收的难易程度

从表3可以看出, 三种重金属元素中的有效态含量与四种植物根部的重金属含量表现出了一定的正相关性, 而土壤中强结合态重金属含量与植物根

部重金属含量的相关性就很差, 所以通过表3的分析, 可以看出对植物重金属吸收起关键作用的不是土壤重金属的全量, 而是土壤中有有效态重金属的含

量。因为强结合态的重金属元素植物很难吸收利用, 植物能利用的只是有效态的重金属元素。

表3 不同植物根部重金属含量与土壤重金属不同形态间的相关系数

Table 3. Correlation coefficients between heavy metal concentrations in plant root soils and soil available metals and soil strong-bound heavy metals

元素	接骨草		柳叶苦苣菜		大叶醉鱼草		千里光	
	有效态	强结合态	有效态	强结合态	有效态	强结合态	有效态	强结合态
Pb	0.611	0.279	0.867*	0.608	0.600	0.374	0.658	-0.676
Zn	0.824*	0.100	-0.47	-0.03	0.425	-0.147	0.664	0.226
Cd	0.45	0.034	0.729*	-0.076	0.711*	0.216	-0.663	-0.061

注: * 代表 $\alpha = 0.05$ 的显著性水平。

2.4 重金属从土壤向植物中迁移的难易程度

重金属富集系数可以用来表征土壤-植物体系中重金属迁移的难易程度。从表4可以看出, 几种植物重金属的富集系数大小均表现为: $Cd > Zn > Pb$ 。这个结果与 Sims 等^[11]的研究一致。虽然镉在植物中的含量比铅和锌低, 但镉的富集系数是最高的, 说明镉在上述植物中的迁移强度和吸收利用程度高于铅、锌, 镉更容易从土壤进入植物体内^[12]。在上述四种植物中, 接骨草和柳叶苦苣菜的富集系数高于大叶醉鱼草和千里光, 说明前两种植物重金属吸收能力更强, 效率更高。所以若利用这些植物治理重金属复合污染的地区时, 镉的治理效果会较好, 其次才是锌、铅。

表4 不同植物根部的重金属富集系数

Table 4. Enrichment factors of heavy metals in plant roots

	接骨草	柳叶苦苣菜	大叶醉鱼草	千里光
Pb	0.03	0.032	0.029	0.028
Zn	0.03	0.044	0.031	0.126
Cd	0.11	0.14	0.134	0.142

注: 富集系数=植物根部重金属含量/土壤中重金属总含量。

2.5 重金属元素在植物体内的迁移

图1可以看出植物地下部分和地上部分重金属含量的差异, 揭示了重金属被根吸收进入植物后在植物体内的转移特征。这个重金属在植物体内的转移程度通常用 S/R 表示。S/R 比值是植物地上部分重金属含量与根部重金属含量的比值。比值越大, 说明植物在体内运输重金属的能力越强。根据 Reeve 的观点^[14], S/R 的临界值为 0.5, 如果植物的 S/R 值超过 0.5 则说明该植物具备了修复重金属污染的能力^[8]。而如果 S/R 值大于 1 的话, 则该植物具备超富集植物的一个特征了^[18]。从图中可以看出, 本次试验所采的植物中, 绝大多数植物的 S/R 比值大于 0.5, 很大一部分都在 1 以上, 而且最高的甚至达到了 4 以上。所以测试的四种植物在重金属积累方面都具有很强的富集能力。

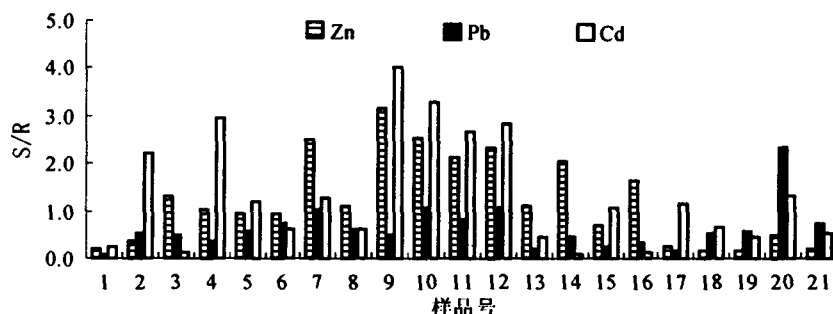


图1 重金属在植物体内的迁移程度

Fig.1. Migration of heavy metals in the plants.

S/R 值较大的植物种类是接骨草和柳叶苦苣菜, 他们运输重金属元素的能力很强, 根系收受重金属后可以不断地向地上部分运输。大叶醉鱼草由于其特殊的地理条件没有能采集根系, 但从它的茎叶中的重金属富含率来看仍然可以说明它有不错的重金属运输能力。千里光的运输能力相对差一点, 不及前面三种植物, 但多数达到了 0.5 这个值, 在土法炼锌生态重建时仍然有利用的价值。

同样植物对于不同重金属的运输能力也是不一样的。从图 1 可以看出, 接骨草和柳叶苦苣菜对于锌和镉的运输能力比较强, 特别是镉, 非常突出。对于元素铅, 几种植物的运输能力较为平均, 但接骨草和柳叶苦苣菜对其富集程度相对高一些。这三种植物总体上来看他们对重金属的运输能力为: 柳叶苦苣菜>接骨草>千里光。

3 结论

(1) 土壤中重金属的存在形态与植物体内的重金属含量有很大的关系。从实验数据可以看出, 有效态重金属含量才具有明显的生态效应, 所以探讨重金属对植物产生的影响时应该主要考虑有效态重金属含量部分。

(2) 通过实验发现, 这几种在矿区内生长茂盛的植物并不是像大多数植物那样吸收重金属元素后存积在根部, 而是有很大部分转移到了茎叶中。根据 Verkeij^[15] 的观点, 这些能大量吸收重金属元素的植物的根系可以分泌特殊的有机物, 促进土壤中重金属元素的溶解和吸收, 其根毛也能直接从土壤

颗粒中交换出吸附的重金属元素。本次研究的几种植物由于其有很强重金属运输能力, 除了在根部有很大的残留外, 还不断地把吸收的金属元素向地上部分搬运, 有 66.6% 的植物的 S/R 值达到了 1 以上, 从而不断地把土壤中的重金属元素向植物迁移, 减少土壤中的重金属含量。

(3) 在土法炼锌时间长的猫猫厂和水塘村地区生长的接骨草和柳叶苦苣菜经过了长期的自然选择, 繁荣地生长着, 证明了其耐受重金属污染的能力以及吸收重金属的能力, 能适应当地污染的生态环境。这两种植物可以用来改良当地的生态环境和减轻重金属污染。大叶醉鱼草是一年生草本植物, 并且生命力旺盛, 极易成活, 在研究区仍然是优势物种, 且并没有像该地区其它植物那样出现叶片发黄、有斑点、植株发育不良等症状, 所以适合于水源充足地受污染区的生态重建, 可以起到改良土壤结构、增加土壤有机质的作用。

在土法炼锌污染区自然生长的接骨草和柳叶苦苣菜是适应当地环境和云贵高原特殊的亚热带高原气候的产物, 它们表现出了良好的对污染区重金属元素的吸收、富集、运输能力。这些物种是将来在污染区生态重建过程中不可多得的有用资源。但他们对重金属的吸收机理、在其他重金属污染情况严重的地区能否适用仍不是很清楚, 有待于进一步的研究。

致谢: 样品采集过程中得到了贵州省环科院和贵州省赫章县环保局的大力协助, 特致谢忱。

参 考 文 献

- [1] 杨元根, 刘丛强, 张国平, 等. 铅锌矿山开发导致的重金属在环境介质中的积累[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(4): 305-400
- [2] 唐世荣, 黄昌勇. 利用植物修复污染土壤研究进展[J]. 环境科学进展, 1996, 4(6): 10-17
- [3] Nadankumpba, Dushenkovmottoh, et al. Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(5): 1233-1238
- [4] Maiz I. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure[J]. Science of The Total Environment, 1997, 206(2), 5: 107-115

- [5] Sillanpas M, Jansson H. Status of cadmium, lead, cobalt and selenium in soils and plants of thirty countries[Z]. Fao Soils Bull, 1992, No 65.
- [6] Durali Mendil. Determination of trace elements on some wild edible mushroom samples from Kastamonu, Turkey[J]. Food Chemistry, 2004, 88 (2): 281—285
- [7] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- [8] 韦朝阳, 陈同斌. 重金属超富集植物及植物修复技术研究进展[J]. 生态学报, 2001, 21 (7): 1196—1203
- [9] 杨元根, 刘丛强, 吴攀, 等. 贵州赫章土法炼锌导致的重金属积累[J]. 矿物学报, 2003, 23 (3): 254—262
- [10] 宋菲. 土壤中重金属铅锌镉复合污染的研究[J]. 环境科学学报, 1996, 16 (4): 430—436
- [11] Sims J T. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composed sewage sludge[J]. Journal of Environmental Quality, 1991, 20: 387—395
- [12] 林琦. 根际环境中镉形态的转化[J]. 土壤学报, 1998, 35 (4): 461—467
- [13] 李博文, 杨志新, 谢建治. 土壤 CdZnPb 复合污染对植物吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23 (5): 908—911
- [14] Reeves R D. The hyperaccumulation of nickel by serpentine plants[A]. In: Gunn J M. Baker vegetation of ultramafic (serpentine) soil[M]. Andover, Hampshire, UK: Intercept Ltd. 1992: 253—277
- [15] Verkelij. Mechanism of metal tolerance in high plants: evolutionary aspects[M]. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc, 179—193
- [16] 董克虞, 等. 镉对农作物生长发育的影响与吸收积累的关系[J]. 环境科学学报, 1982, 4: 33—34
- [17] Eriksson J E. The influence of pH, soil type, and time and adsorption and uptake by plants of Cd added to the soil[J]. Water, air and Soil pollution, 1989, 48: 317—335
- [18] Brooks R R, et al. phytomining[J]. Trends Plants Sci., 1998, 3(9): 359—362
- [19] Tomsett A B, Thurman D A. Molecular biology of metal tolerance of plants[J]. Plant Cell Environ, 1988, (11): 383—394

HEAVY METAL ACCUMULATION IN NATURAL PLANTS IN THE ZINC SMELTING AREA IN NORTHWESTERN GUIZHOU PROVINCE

SUN Li^{1, 2}, YANG Yuan-gen¹, BAI Wei-yang^{1, 2}, BI Xiang-yang^{1, 2}, JIN Zhi-sheng¹

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 55002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

A survey of soils and four flourishing plants was carried out in the polluted sites by zinc smelting in northwestern Guizhou Province. The fractions of heavy metals in the soils were distinguished as mobile fraction and residual fraction by a short sequential extraction procedure. Heavy metal contents in the plants were found linearly increasing with their concentrations in soils around the plant rhizosphere. The concentrations of Pb, Zn and Cd in the four plants increase in the order Zn>Pb>Cd. *Sambucus Chinensis* and *Ixeris gracilis* were proved to have good metal-enriching and transport abilities, and these plants would be useful to recover the ecological environment in these heavy metal polluted regions.

Key words: zinc smelting; sequential extraction; plant; heavy metal accumulation