

天津污灌区 重金属污染及土壤修复

王祖伟 王中良 等◎著



科学出版社

国家自然科学基金项目(40973078)

国家科技支撑计划项目(2012BAC07B02)

教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-10-0954)

联合资助

天津市应用基础及前沿技术研究计划项目(08JCYBJC10400)

天津师范大学学术著作出版基金

天津污灌区重金属污染及 土壤修复

王祖伟 王中良 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

天津污灌区是我国最大的污灌区。污水灌溉在解决天津农业用水不足的同时,不可避免地将大量有毒重金属带入土壤中,污染土壤环境,进而通过食物链威胁人的健康。本书总结作者课题组十余年来的研究成果,系统分析天津污灌区土壤中重金属含量及形态的分布特征与影响因素,评价污灌区土壤的环境质量与潜在生态风险,研究污灌区内重金属在生物体内的分布及可能的健康风险,分析不同盐化程度下阴、阳离子对土壤主要污染物镉的形态的影响以及碱性盐化过程中镉的地球化学行为的机理,探讨碱性盐化镉污染土壤的修复技术。本书的研究成果丰富和发展了重金属地球化学的研究,对于天津污灌区的治理具有重要的指导意义。

本书适合于从事环境保护、土壤生态等有关领域的科技工作者、高等院校师生,以及企事业单位相关人员阅读和使用。

图书在版编目(CIP)数据

天津污灌区重金属污染及土壤修复/王祖伟,王中良等著. —北京:科学出版社,2014.2

ISBN 978-7-03-039672-3

I. ①天… II. ①王… ②王 III. ①重金属污染-土壤污染-修复-天津市 IV. ①X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 019002 号

责任编辑:朱 丽 张 星 / 责任校对:桂伟利

责任印制:赵德静 / 封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 2 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 2 月第一次印刷 印张:15 1/2

字数:332 000

定价:78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《天津污灌区重金属污染及土壤修复》

撰写人员名单(以姓氏汉语拼音为序)

陈安冉	高文燕	耿铭烁	侯 秀	侯迎迎
吉卫星	纪占华	李雪梅	李宗梅	刘佳丽
吕佳芮	宋晓旭	王世猛	王小霞	王中良
王祖伟	曾祥峰			

前 言

重金属作为人们重点关注的物质,是环境治理和预防的重点对象之一。化学上通常将密度大于 5.0g/cm^3 的金属元素称为重金属,如 Cd、Hg、Pb、As、Pb、Ni、Zn、Cu、Au、Ag、Co 等四五十种元素,而环境方面一般更偏向于前五种重金属元素的研究,这也是国际公认的具有明显生物毒性、危害动植物生理生长和人体健康的重要污染物。

土壤是人类赖以生存的最重要的自然资源之一,是不可再生的有限的宝贵资源,绝大多数的粮食、蔬菜由土壤直接产出而进入人类物质系统内。但随着第二产业的迅速发展,越来越多的化学物质直接或间接进入土壤中,并在土壤中积累、迁移、转化,改变了土壤原有的理化性质、结构、功能,造成土壤质量下降,土壤污染变得越来越严重。由于重金属污染具有隐蔽性或潜伏性、不可逆性和长期性、后果严重性等特点,土壤中动植物、微生物很难降解进入土壤的重金属,再加上其不易消除的特性,重金属进入土壤后在土壤中产生累积效应。

由于土壤中重金属的活化、迁移、传输受土壤质地、矿物组成、pH、有机物、化学肥料、微生物、氧化还原电位等诸多因素的控制,金属阳离子的离子强度和竞争吸附、阴离子及外源有机物等共同作用决定了土壤中重金属的地球化学行为和生物有效性。因此,深入研究重金属在土壤中的形态变化特征、影响因素以及产生的环境效应,从理论上深化和丰富土壤中重金属的地球化学行为研究,具有重要的理论意义。

在天津地区广泛分布的冲积海积平原上,土壤类型多样,碱性盐化土壤分布广泛。由于水资源匮乏,污水灌溉成为解决农业用水短缺的重要手段之一。多年来已在北京排污河和南、北排污河流域形成了三大污灌区,面积已达 15万 hm^2 ,为全国之首。由于污水灌溉和城市污泥使用,天津污灌区碱性盐化土壤受到严重污染,土壤环境质量差。天津污灌区碱性盐化土壤中重金属是最主要的污染物,污灌区水稻、小麦以及蔬菜等作物已经被污染,并开始影响人类健康。

对于天津污灌区重金属污染的研究,可以追溯到 20 世纪 90 年代。潘洁和陆文龙(1997)分析了包括重金属污染在内的天津市郊区蔬菜污染状况;毛建华和陆文龙(2001)分析了包括重金属污染在内的天津市农田土壤污染现状;曹淑萍等(2004,2005)分析了重金属污染元素在天津土壤剖面中的纵向分布特征,镉污染及其对农产品的影响;王静等(2008)分析了天津污灌区重金属在土壤-蔬菜体系中的迁移积累;吴光红等(2008)研究了大沽排污河灌区土壤重金属的富集特征和来源;

黄静宜等(2011)评价了天津东丽区大毕庄土壤重金属污染情况;田丽梅等(1999)、金星龙等(2010)调查了天津郊区污灌区土壤及蔬菜重金属污染情况;师荣光等(2008)、翟慧泉(2010)评价了天津郊区土壤-蔬菜系统中镉的积累特征及污染风险;王斌等(2010)分析了天津近郊农田土壤重金属含量特征及潜在生态风险。上述这些研究从不同侧面分析了天津污灌区重金属污染状况,但缺乏系统的研究,对碱性盐化土壤中镉等重金属具有较高生物有效性的机理以及重金属在土壤包气带的迁移研究不足,需要进一步的分析和研究。

本课题组成员自 20 世纪 90 年代末开始长期关注天津污灌区的重金属污染,并对其开展了大量的研究工作。研究内容包括“基于改进 AHP 法确定的权重在土壤重金属污染环境评价方法中的应用研究”(李雪梅,2004)、“天津污灌区土壤重金属污染特征及可溶性无机盐对镉的形态和生物效应的实验研究”(刘欣,2006)、“天津市污灌区土壤-小麦系统重金属污染评价与相关分析”(李宗梅,2006)、“有机弱酸对污水处理厂污泥中铜和锌去除的实验研究”(王世猛,2007)、“铁锰氧化物对碱性盐化土壤镉污染中镉的行为影响及生物效应”(侯秀,2009)、“天津市土壤盐碱化过程中阴离子对镉形态的影响及形成机理研究”(高文燕,2010)、“天津污灌区碱性盐化土壤脱盐过程对镉迁移转化的影响研究”(刘佳丽,2010)、“天津市土壤盐碱化过程中阳离子对镉形态的影响及形成机理研究”(吉卫星,2011)、“天津市北京排污灌区土壤中重金属形态的空间分布及影响因素研究”(王小霞,2012)、“盐碱化过程对镉地球化学行为的影响研究”(曾祥峰,2012)、“天津滨海平原碱性盐化土壤包气带中重金属 Cd 迁移与 WSOC 相互作用关系研究”(陈安冉,2013)、“干湿交替条件下碱性盐化土壤包气带水盐运动对重金属迁移转化的影响研究”(吕佳芮,2013)、“氯化物对土壤包气带中镉的吸附和迁移的影响”(宋晓旭,2013)等,并在国内外学术刊物上发表相关论文 30 余篇。

在充分吸收前人资料的基础上,根据本课题组的研究成果,作者完成了《天津污灌区重金属污染及土壤修复》一书。全书共分 8 章,王祖伟参与主持各个章节的撰写,并负责全书的统稿;王中良参与第一章、第三章的撰写及全书的统稿工作,李雪梅参与第二章的撰写,李宗梅、王小霞参与第三章的撰写,李宗梅、纪占华、耿铭烁参与第四章的撰写,宋晓旭、陈安冉、吕佳芮参与第五章的撰写,曾祥峰、吉卫星、高文燕、侯迎迎参与第六章的撰写,曾祥峰、王世猛、刘佳丽、侯秀参与第七章的撰写。

通过研究,建立了基于改进 AHP 确定的权重在土壤重金属污染环境评价方法,将土壤环境质量与人体健康更加紧密地联系起来,充分考虑到了重金属对人体健康的影响,作出的评价结果更加具有客观性和实用性。全面分析了污灌区农田土壤重金属的含量,以及重金属含量和形态在空间上的分布,研究了污灌区农田土壤分区县、土壤类型和不同灌水类型重金属污染特征。利用单因子指数法、

基于改进 AHP 确定权重的综合指数法、Lars Hakanson 法评价了污灌区土壤重金属污染的环境质量和潜在的生态风险。研究了污灌区内重金属在包括小麦、水稻、蔬菜等在内的植物、鱼类中的分布特征和健康风险,建立了基于数量化理论的小麦穗实中重金属含量与土壤中重金属全量、土壤类型、pH、有机质和全盐量间的预测模型。探讨了干湿交替条件下水盐运动与包气带中重金属迁移特征的关系、土壤包气带中 WSOC 对镉迁移的影响。以钠盐为例,分析了不同盐化程度下各种阴离子对土壤中镉的各种形态的影响。利用油菜研究了无机盐阴离子对土壤镉形态影响的生物响应。以硝酸盐为例,分析了不同盐化程度下各种阳离子对土壤中镉各种形态的影响。利用土壤主要成分黏土矿物(蒙脱石和伊利石)、铁锰氧化物、有机质等在碱性盐化条件下对镉的吸附和解吸行为的影响,探讨了碱性盐化条件过程中镉的地球化学行为的机理。分析研究了碱性盐化镉污染土壤的修复技术。研究了利用乙酸- H_2O_2 -铁氧体法去除污泥中重金属的工艺条件,分析了铁锰氧化物添加对土壤中主要污染物镉的钝化效果,建立了添加量的模型;研究了土壤脱盐对土壤中镉的淋滤等修复技术方法。

在本研究过程中,得到了天津师范大学天津市水资源与水环境重点实验室、城市与环境科学学院相关教师和实验人员的大力支持,得到了天津市环境保护局、天津市农业科学院的大力支持;本书出版,得到了天津师范大学学术出版基金的大力支持,在此表示衷心感谢。

由于作者水平有限,不妥之处在所难免,希望读者批评指正。

作者

2013 年 11 月 30 日

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
一、土壤-植物系统中重金属污染的特征、来源及危害	1
二、重金属在土壤中的迁移和转化	7
第二节 土壤重金属污染国内外研究进展	12
一、土壤矿物组成对重金属地球化学行为影响的研究进展	12
二、土壤 pH 对重金属地球化学行为影响的研究进展	14
三、土壤溶液中离子对镉的地球化学行为影响的研究进展	15
四、镉等重金属污染土壤修复的研究进展	16
第三节 研究区土壤基本概况	20
一、天津市的自然成土因素	20
二、天津市土壤的成土过程和土壤类型	23
三、天津市盐渍化土壤的特征和成因	26
四、天津污灌区概况	27
第二章 基于改进 AHP 确定权重的土壤重金属评价方法确定	32
第一节 概述	32
一、土壤重金属污染环境质量评价理论基础	32
二、土壤重金属污染环境质量评价标准	33
三、土壤重金属污染环境质量评价现有评价方法	36
四、对现有方法的讨论	40
第二节 基于改进 AHP 确定权重的加权平均评价方法的选定	41
一、改进 AHP 原理	41
二、土壤环境质量评价中改进 AHP 对重金属权重的确定	41
三、基于改进 AHP 确定权重的评价方法与现有方法的对比分析	44
第三节 基于改进 AHP 确定权重的综合指数评价方法的建立	54
一、改进 AHP 确定权重应用于土壤环境质量评价中的意义	54
二、基于改进 AHP 确定权重的综合指数评价方法的评价流程	55
第三章 天津污灌区土壤重金属污染特征与土壤环境质量	57
第一节 天津污灌区土壤重金属含量	57

一、天津污灌区农田土壤重金属污染状况	57
二、天津污灌区不同土种土壤中重金属含量	61
三、天津污灌区不同区域土壤重金属含量特征	62
四、天津污灌区土壤中重金属的富集	64
五、天津污灌区土壤中重金属的形态分布特征	65
第二节 北京排污河灌区土壤重金属空间分布特征	67
一、土壤重金属总量的空间分布	67
二、土壤中重金属形态的空间分布特征	70
三、重金属在土壤纵向上的分布特征	75
第三节 天津污灌区农田土壤重金属环境质量	78
一、天津污灌区土壤重金属环境质量评价	78
二、天津污灌区农田土壤重金属潜在生态风险评价	79
第四章 天津污灌区重金属在生物中的分布与健康风险	81
第一节 天津污灌区小麦重金属污染特征与健康风险	81
一、重金属在小麦不同部位的分布特征	81
二、小麦籽实中重金属的生态风险	84
三、小麦中重金属含量的影响因素及穗实中重金属含量的预测	85
第二节 天津污灌区水稻、蔬菜及其他农作物重金属污染特征与健康风险	96
一、水稻穗实的重金属含量特征与生态风险	96
二、天津污灌区蔬菜中重金属含量特征及生态风险	98
三、其他农作物中重金属的含量及生态风险	100
第三节 天津污灌区野生植物及鱼类重金属污染特征与健康风险	102
一、污灌区野生植物中重金属含量及生态风险	102
二、污灌区部分鱼类中重金属的分布及生态风险	104
第五章 重金属在碱性盐化土壤包气带中的迁移转化特征	106
第一节 概述	106
一、土壤包气带	106
二、土壤重金属在包气带中的行为特征	107
第二节 干湿交替条件下重金属在包气带中的迁移转化	110
一、实验用土壤重金属的理化性质	110
二、包气带土壤重金属分布	111
三、干湿交替变化和水盐运动对典型重金属在包气带中的迁移转化	115
第三节 土壤包气带中重金属 Cd 迁移与 WSOC 的相互作用关系	121
一、土壤包气带中 Cd 与 WSOC 的空间分布特征	121

二、盐化土壤包气带中重金属 Cd 迁移与 WSOC 的相互作用关系·····	127
第四节 氯化物对土壤包气带中镉吸附迁移的影响·····	135
一、土壤对镉的静态吸附·····	135
二、动态模拟实验·····	144
第六章 土壤盐化过程对镉形态变化的影响及形成机理·····	156
第一节 概述·····	156
一、土壤镉有效态含量与土壤镉总量的关系·····	156
二、土壤盐度对土壤镉有效态含量的影响·····	156
第二节 无机盐阴离子对土壤中镉形态的影响及生物响应·····	157
一、无机盐阴离子含量与土壤中镉有效态的关系·····	157
二、无机盐阴离子浓度对镉各种形态影响的实验研究·····	159
三、土壤无机盐阴离子含量与土壤中镉有效态关系在植物中的响应·····	164
第三节 无机盐阳离子对土壤中镉形态含量的影响·····	166
一、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的影响·····	166
二、 NH_4^+ 盐对土壤中镉形态含量的影响·····	168
第四节 碱性盐化土壤中镉地球化学行为的形成机理·····	169
一、碱性盐化条件下黏土矿物、铁锰氧化物对镉的吸附解吸特征·····	170
二、碱性盐化条件下有机质(胡敏酸)对镉的吸附解吸特征·····	185
第七章 碱性盐化镉污染土壤的修复技术研究·····	193
第一节 利用乙酸- H_2O_2 -铁氧体法去除农用污泥中的重金属·····	193
一、实验材料和方法·····	193
二、污泥中重金属的去除·····	193
三、浸出液中铜、锌、铬、镍、镉、铅的去除·····	195
四、结论·····	199
第二节 土壤脱盐对镉的去除效果分析·····	199
一、实验材料和方法·····	200
二、结果与讨论·····	201
第三节 铁锰氧化物添加对土壤中镉的钝化效果·····	205
一、实验材料和方法·····	205
二、铁锰氧化物加入量对土壤中镉的有效态含量的影响·····	207
三、铁锰氧化矿物的添加对植物吸收中镉的验证·····	209
四、结论·····	210
第八章 结论·····	211
参考文献·····	218

第一章 绪 论

第一节 概 述

一、土壤-植物系统中重金属污染的特征、来源及危害

重金属元素在化学中一般指密度大于 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的金属,包括元素 Fe、Mn、Pb、Cu、Zn、Cd、Hg、Ni、Co 等 45 种元素。As 的性质和环境行为与重金属类似,通常也将它归入重金属元素的研究范畴。由于土壤中 Fe 和 Mn 的含量较高,因而一般对它们的污染问题不太注意。

土壤中重金属从生物化学特征上分为两类:一类是对作物和人畜有害的元素,如 Pb、Cd 和 Hg 等;一类是常量下对生物体有益,但在过量时对生物体造成危害的元素,如 Cu、Zn、Mn 等。土壤重金属污染是指由于人类活动将重金属带入土壤中,致使土壤中重金属含量明显高于背景含量,并可能造成现存的或潜在的土壤质量退化、生态与环境恶化的现象。

(一) 土壤重金属污染的特征

1. 广泛性和普遍性

工业生产的发展致使重金属污染几乎威胁着每个国家。20 世纪 50 年代日本富山通川流域的“骨痛病”以及 1997 年美国蒙大拿州两个农业区的小麦不能食用,都是由于土壤 Cd 污染造成的。据粗略统计,我国的 Cd 污染耕地达 $10\,000\text{hm}^2$, Cd 污染水稻达 5000 万 kg; Hg 污染耕地达 $32\,000\text{hm}^2$,这说明我国已经有很多地区的土壤遭到了不同程度的重金属污染。

土壤重金属污染,可以通过食物链对人类造成危害。2011 年农业部门的抽查及学者的研究均表明,中国约 10% 的稻米存在镉超标问题。2013 年 3 月,《南方日报》以“湖南问题大米流向广东餐桌”为题,报道了湖南镉超标大米进入广东市场的消息。该报道称,2009 年深圳市粮食集团有限公司从湖南采购上万吨大米,经检验该批大米质量不合格,重金属镉含量超标,但这批大米已被发现流入广东市场。

2. 隐蔽性和潜伏性

通常情况下,大气污染、水污染和固体废弃物污染等问题通过人体感官就能发现。而土壤重金属污染则不同,人们往往要通过对土壤样品进行化验分析或对农

作物重金属进行残留检测,甚至通过研究对人畜健康状况的影响才能确定。因此,土壤重金属污染从产生到出现问题通常会滞后较长的时间。重金属在土壤中不易随水淋溶,不能被微生物分解;当土壤环境条件发生变化或重金属含量超过土壤承受限度时,重金属有可能突然活化,引起严重的生态危害,因此其污染具有较长的潜伏期。

3. 表聚性和地域性

土壤中重金属污染物大部分残留在耕作层,这是由于土壤中有有机胶体、无机胶体和有机-无机复合胶体的存在,使它们对重金属有较强的吸附和螯合能力,限制了重金属在土壤中的迁移,同时也使土壤重金属污染表现出很强的地域性。

4. 长期性和不可逆转性

污染物进入土壤环境后,与复杂的土壤组成物质发生一系列迁移转化、吸附、置换、结合作用,其中许多为不可逆过程,污染物最终形成难溶的化合物沉积在土壤中。土壤重金属污染一旦发生,靠切断污染源的方法只能切断重金属进入土壤的途径,但残留在土壤中的重金属很难去除,除换土、淋洗土壤等解决方法外,其他修复治理技术均较慢,过程也很漫长,因此当土壤中形成重金属污染后极难去除。

5. 间接危害性及后果的严重性

土壤中的重金属不能被土壤微生物分解,但能被生物富集,它们可以通过食物链对人畜造成危害,甚至产生致畸、致癌、致死的效应,同时还可通过渗滤进入地下水,从而成为新的污染源。

(二) 土壤-植物系统重金属污染的来源

土壤中重金属的来源是多途径的,首先是成土母质本身含有重金属,且不同的母质形成的土壤含有的重金属种类、含量差异很大。此外,随着近年来工业、城市污染的加剧和使用农化用品增加,土壤重金属污染日益加剧,分析其来源主要有大气降尘(降水)、污水灌溉和污泥施用、农药和化肥的使用、固体废弃物的不当堆置、矿业活动等(图 1-1)。

1. 大气降尘(降水)

大气中的重金属主要来源于工业生产、汽车尾气排放产生的大量含有重金属的有害气体和粉尘等,主要分布在工矿的周围和公路、铁路的两侧。具体而言,重金属的分布主要以工厂烟囱、公路和铁路为中心,向四周或两侧逐步扩散。大气中的大多数重金属是经自然尘降和雨淋尘降进入土壤的,也可通过蔬菜表皮渗透和蔬菜代谢进入蔬菜。

2. 污水灌溉和污泥施用

污水灌溉是指利用城市下水道污水、工业废水、排污河污水以及超标的地面水等进行灌溉。由于城市工业化进程的加快,大量的工业废水涌入河道,使城市污水

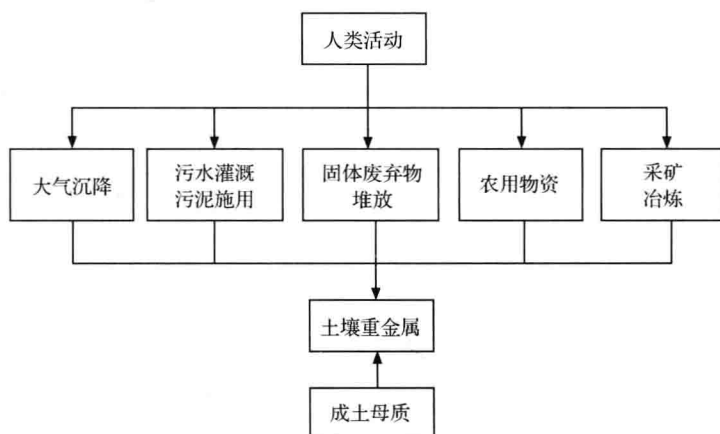


图 1-1 土壤中重金属来源示意图

中含有的许多重金属离子随污水灌溉进入土壤。进入土壤的重金属离子以不同的方式被土壤截留固定,从而造成污灌区土壤重金属 Hg、Cr、Pb、Cd 等含量逐年增加。例如,我国沈阳市张士灌区有 20 多年的污灌历史,污灌面积约 2800hm^2 , Cd 污染非常严重,土壤含 Cd $5\sim 7\text{mg/kg}$, 稻米含 Cd $0.4\sim 1.0\text{mg/kg}$, 每年约有 $1.25\times 10^6\text{kg}$ 稻谷不能食用。20 世纪 60 年代至今,北方旱作地区污灌约占全国污灌面积的 90% 以上。污灌导致土壤中重金属 Hg、Cr、Cd、As、Cu、Zn 等含量的增加。

污泥中不仅含有大量的有机质和 N、P、K 等营养元素,同时也含有大量的重金属,它们随污泥进入农田,使土壤中重金属含量不断增高。污泥施用越多,重金属污染就越严重。据 Dowdy 和 Larson(1975)实验,在施用大量污泥(450t/hm^2)的土壤上栽种的所有蔬菜作物中,所有重金属的含量几乎提高了 1~2 倍。据研究,Cd、Zn、Cu 可引起水稻、蔬菜的污染;Cd、Hg 可引起小麦、玉米的污染;另外,青菜中的 Cd、Cu、Zn、Ni、Pb 也随污泥增加而增加。

3. 含重金属废弃物的堆积

含有重金属的固体废弃物或矿砂堆积也是农业环境中重要的重金属污染源。重金属在土壤中的含量和形态分布特征受其垃圾中释放率的影响。污染的范围一般以废弃堆为中心向四周扩散。由于废弃物种类不同,各重金属污染程度也不尽相同,如铬渣堆存区的 Cr、Hg、Pb 为重度污染,Cd、Cu 为轻度污染。

4. 农用物资引起的重金属污染

施用含有 Pb、Hg、Cd、As 等重金属的农药和化肥,都可以引起土壤中重金属含量的增加(表 1-1)。农药组成中含有的重金属,也是造成土壤重金属污染的来源,同时滥用农药也能造成残毒污染。一般对于重金属 Hg、Cd、Zn、As、Pb,过磷酸肥中含量较高,磷肥次之,氮肥和钾肥含量较低,但氮肥中含 Pb 量较高。近年来,

地膜的大面积推广使用,不仅使其残片滞留地中造成土壤的白色污染,而且其生产过程中加入的 Cd、Pb 等热稳定剂也加重了土壤重金属污染的程度。

表 1-1 部分 N、P、K 肥料的微量元素含量 (单位: mg/kg)

肥料种类	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
尿素		1		0.36		4		0.5
德州普通过磷酸钙	53.1	1.4	464	60.6	12.4	170.4	54.3	215.3
昌平普通过磷酸钙	23.5	1.8	89.7	62.9	15.1	71	21.3	276
云南磷矿粉	25	3.8	47.3	54.2	12.6	242.1	19.7	225.3
天津铬渣磷肥	26.9	—	3328	51.8	139.5	—	32.9	150.9
浙江钙镁磷肥	6.2	—	1057	63.2	345.6	—	104.1	169.4
氯化钾	—	14	—	3	—	88	—	3
罗马尼亚复合肥	15.0	30.4	205.3	42.3	15.6	2.6	46.4	466.1

5. 采矿与冶炼

金属矿山的开采、冶炼以及矿渣堆放等可以被酸溶浸出各种金属离子,形成矿山酸性废水,然后随矿山排水或降雨直接或间接(如河流)进入土壤,从而导致周围土壤受到严重的重金属污染。矿山酸性废水的重金属污染范围一般在矿山的周围或河流的下游,在河流不同河段的重金属污染程度往往受污染源(矿山)的控制。由于金属元素迁移能力的减弱和水体自净化能力的适度恢复,河流同一污染源的下段自上游到下游,重金属化学污染的程度逐渐降低。

我国南方地区采矿与冶炼造成的重金属污染最为常见。对江西省 8 个主要金属矿山及冶炼厂附近重金属污染状况的调查数据显示,农田土壤中最高含 Cu 量达 2081mg/kg,含 Cd 量达 29.8mg/kg。Cd 的污染非常严重,饲料中 Cd 含量最高达 16.1mg/kg,Cu 含量最高可达 863mg/kg。Cu、Mo 含量比例严重失调,导致耕牛等家畜发生 Cu、Mo 中毒综合征的广泛流行。

(三) 重金属在作物不同部位中的富集特点

植物体的不同部位对重金属元素积累的状况不一样,通常是植物的地下部分大大高于地上部分。例如,水稻根与地上部中的 Cu、Hg、As 等相差 15~20 倍,茎叶与糙米比较相差几倍到几十倍,植物茎的灰分中 Cd 含量大约比叶的灰分中的含量高 2 倍。根部污染物占总吸收量比例随作物而异,水稻为 55%~61%,小麦为 50%~53%,大豆为 28%~29%。水稻根部积累的 Pb、As 可达土壤含量的 89%~97%;Cu 居中,占 80%左右;Cd、Zn 在根部所占比例较小,仅为土壤的 20%~30%。Cd 和 Zn 在小麦、玉米、水稻各部位的残留累积量以根最高,茎叶居中,籽粒中的含量远低于根系中的含量。根对 Cd 和 Zn 的吸收量分别占总吸收量

的 70%~80% 和 58%~68%，籽实分别占 1%~10% 和 9%~25%。水稻和小麦各部位对 Pb 和 As 吸收富集的特点与 Cd 相似：根>茎叶>籽粒。资料表明，根对 Pb、As 的吸收量分别为总吸收量的 98% 和 88%~98%，籽实占 0.01%~0.3% 和 0.02%~0.3%。但水田作物比旱地作物(花生)吸收累积的 As 高。Cu 元素的富集情况与 Zn 相似，它的迁移能力居中。

在同等污染物浓度下，作物种类不同，其所吸收重金属的量也有差异。小麦、大豆易吸收土壤中的重金属，并向地上部迁移，籽实中重金属含量明显比其他作物体内的含量多。而玉米茎叶吸收重金属的能力较强，向作物籽实的迁移能力较弱。水稻吸收的重金属大部分累积在根部。作物吸收重金属所表现出的差异主要是由于不同作物的生理特性及遗传差异所致。

(四) 土壤-植物系统中重金属污染的危害

重金属在土壤环境中具有潜伏性，它们在土壤环境中一般不易随水淋滤，不能被微生物分解；相反，被重金属污染的土壤还可能导致地上农作物(如粮食、果蔬等)的重金属含量增加，这些重金属通过食物链进入人体从而危害人类身体健康。尤为严重的是，重金属在土壤环境中有很强的隐蔽性，并且污染后较难治理。资料表明，土壤中的重金属只有很少一部分随地上部分的作物收获而被移去。因此，重金属一旦进入土壤将可能成为重大的隐患。

1. 对土壤环境及生态结构的危害

大量的重金属进入土壤后很难被分解，更难以从土壤中迁出，这样长时间便会逐渐影响土壤的理化性质、生物特性和微生物群落结构，进而影响其周围生态结构和功能的稳定。Kandeler 等的研究指出，受 Pb、Cu、Zn 等污染的矿区严重影响了土壤微生物的数量，远离矿区土壤的微生物数量明显高于靠近矿区附近土壤的微生物数量。

2. 对植物的危害

在土壤-植物系统中，重金属能诱导植物体内产生某些物质，而这些物质对土壤酶和代谢具有不利的影响和毒害作用，从而间接影响作物的产量和质量。例如，由于某些重金属胁迫，植物体内易产生对代谢和酶活性形成负效应的过氧化氢、乙烯类等物质，对植物体产生直接伤害。研究表明，Cd 对叶绿素含量、光合作用、呼吸作用和蒸腾作用的影响相当明显，并促进抗坏血酸分解，使游离脯氨酸积累，抑制硝酸还原酶活性。同时使细胞膜透性增加，细胞内可溶性物质外渗，破坏细胞内酶及代谢的区域性。另外，Cd 能减少根系对水分和养分的吸收，也可抑制根系对氮的固定。Hg 处理的小麦发芽率、幼苗生长发育受到抑制。在美国的佛罗里达州，当土壤的含 Cu 量超过 50mg/kg 时，柑橘幼苗生长受到严重影响，土壤含 Cu 量达 200mg/kg 时，小麦便会枯死。若土壤环境中 Cu 含量继续增高，则出现叶片

呈现枯黄色,根系短而疏,植株矮小,生长不良。水培条件下的小麦种子用 10mg/kg 铬溶液处理,50%的植株生长受到抑制。

土壤中重金属能影响作物的产量,如张祖锡等 1988 年的对照实验表明:污灌小麦三次实验的生物量比清水对照的分别下降 23.3%、28.53%和 9.78%,1982 年的麦粒干重减产 22.8%。同时,作物的品质下降,如成都东郊污灌区内,Cd 在稻米中积累,从播种前的 0.098mg/kg 到收获时的 1.647mg/kg,年富集量 1.549mg/kg,形成镉米,不能食用。

3. 对人体健康的危害

土壤污染会使污染物在农作物或植物体内累积,并经食物链富集到动物和人体中,直接引发癌症及其他疾病等,还可以通过影响大气和水体环境质量间接威胁人类健康。日本富山通川流域的“骨痛病”,就是由于居民食用了含 Cd 量高的稻米和饮用了含 Cd 量高的河水中毒引起的。对山西、河南等地食道癌高发地区的研究调查表明,病区土壤中重金属 Zn、Cu、V 和 Zr 等元素含量高。20 世纪 90 年代,杨洁等(1996)对内蒙古、山西等地 As 中毒现象的研究发现,由于自然和人为因素的影响,土壤环境中的 As 被释放出来,使土壤溶液的毒性增强,被作物吸收而导致癌症高发。

1) 汞的危害

通过食物链进入人体的无机汞盐,主要储藏于肝肾和脑内,二价汞与酶蛋白的巯基结合,抑制多种酶的活性,使细胞的代谢发生障碍,二价汞还能引起神经功能紊乱和性功能减退。而进入人体的甲基汞危害更重,它能破坏脑血管组织,引起一系列中枢神经中毒症状,如手、足、唇麻木和刺痛,语言失常,听觉失灵等脑动脉硬化(水俣病)患者的典型症状。此外,甲基汞还可导致流产、死产、畸胎或先天性痴呆儿等。

2) 镉的危害

进入人体的镉,一部分与血红蛋白结合,一部分与低分子金属硫蛋白结合,然后随血液分布到内脏部位,最后主要富集于肾和肝中。其中毒症状主要表现为动脉硬化性肾萎缩或慢性球体肾炎等。此外,食入过多的镉,可使镉进入骨质取代部分钙,引起骨骼软化和变形,严重者引起自然骨折而死亡。日本曾对一“骨痛病”死者进行解剖,发现全身竟有 122 处骨折,身长缩短 30cm,骨灰中含镉 1233~11472mg/kg,比对照者高 150 多倍。此外,不少研究者还发现镉有致突变、致癌和致畸作用,且会引起高血压、肺气肿等病症。

3) 砷的危害

砷具有积累性中毒特点,对人有致癌作用。在人体内,三价砷的毒性是五价砷的 60 倍。但是,在生物体内,不同价态的砷之间可以互相转化,并且无机砷在生物体内可以发生甲基化作用,生成毒性更大的三甲基砷,应引起高度重视。

4) 铬和铅的危害

铬和铅是低富集毒物,在土壤环境中通过食物链再引起人体的中毒现象目前发现的并不多,这主要是因为铅在土壤中是难溶态化合物,铬在土壤中主要以三价铬形式存在,而铬的毒性主要由六价铬引起,其主要表现为呼吸道疾患和肠胃道疾患。

5) 铜、锌和镍的危害

铜是人体必需的微量营养元素,正常人体内铜含量为 100~150mg,浓度为 1.6mg/kg。人体缺铜会引起血浆铜蓝蛋白的含量及氧化酶活性锐减,需铜酶活性降低,细胞呼吸、造血功能和中间代谢等均发生紊乱或障碍。急性铜中毒对胃肠黏膜产生强烈的刺激引起胃肠炎,慢性铜中毒引起大量溶血、黄疸等中毒症状,肝硬化和儿童肝内胆汁淤积症也与铜过量有关。锌是一切生物等必需的微量营养元素。人每天大约需补充 15mg 锌,但如果人体摄入锌过多,也会导致头晕、呕吐和腹泻等症状。过量的镍对人体是有害的,慢性中毒可造成心肌、肝脏、肾及神经损伤。

二、重金属在土壤中的迁移和转化

1. 土壤重金属的存在形态

重金属形态是指某一重金属元素在环境中以某种离子或分子存在的实际形式。Tessier 等(1979)将土壤中重金属形态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态五种形态;Shuman(1979)将土壤或沉积物中重金属的形态分为八类;为融合各种不同的分类和操作方法,欧共体标准物质局(1992)提出将重金属的形态分为四种,即酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态。

利用 Tessier 连续提取法提取的重金属形态包括可交换态(水溶态和可交换态又称有效态)、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态五种形态。采用 Tessier 连续提取法的具体提取步骤见表 1-2。

表 1-2 Tessier 连续提取法及得到的重金属形态

重金属形态	提取步骤
可交换态(exch)	准确称取过 0.25mm 筛孔的土壤样品 1.000g 于 25mL 的离心管中,每个土样做三个平行。加入 8mL 1mol/L $MgCl_2$ 溶液($pH=7.0$),在室温下持续振荡 1h,离心 20min(3000r/min),取上清液,残留物用适量去离子水洗涤,继续离心 10min(3000r/min),重复两次,最后将上清液合并定容至 25mL,待测
碳酸盐结合态(carb)	将 8mL 1mol/L NaOAc(用 HAc 调节, $pH=5$)加入第一步的残渣中,室温下持续振荡 6h,离心取上清液、定容待测,提取操作程序同第一步