

独创性声明

本人声明，所提交的学位（毕业）论文，是本人在指导教师的指导下独立完成的研究成果，并且是自己撰写的。尽我所知，除了文中作了标注和致谢中已作了答谢的地方外，论文中不包含其他人发表或撰写过的研究成果。与我一同对本研究做出贡献的同志，都在论文中作了明确的说明并表示了谢意，如被查有侵犯他人知识产权的行为，由本人承担应有的责任。

学位（毕业）论文作者亲笔签名：王学礼 日期：2008.4

论文使用授权的说明

本人完全了解福建农林大学有关保留、使用学位（毕业）论文的规定，即学校有权送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

保密，在 年后解密可适用本授权书。

不保密，本论文属于不保密。

学位（毕业）论文作者亲笔签名：王学礼 日期：2008.4

指导教师亲笔签名：马祥斌 日期：2008.4

福建金属矿区植物对重金属的富集效果研究

摘 要

重金属污染不仅引起土壤质量退化,降低农产品品质和产量,而且还通过食物链等途径危及人类健康,由于重金属污染具有隐蔽性、长期性、累积性、不可逆性的特点,导致重金属污染治理困难,因此重金属污染的治理已成为当前环境科学界急需解决的重大课题。目前传统的重金属污染治理方法存在着修复成本高、需要扰动土壤结构、只能小面积污染治理等不足。在这种背景下对环境扰动少、修复成本低且能大面积推广的重金属污染植物修复技术应运而生,为重金属污染治理提供了新途径,具有广阔的应用前景。但植物修复技术应用的前提是要筛选出重金属超富集植物,由于目前缺乏这方面的研究,国内发现的重金属超富集植物比较少,极大地限制了重金属污染植物修复技术的应用。

有鉴于此,本研究为筛选出供植物修复技术应用的重金属富集植物,在对福建金属矿区进行全面踏查基础上,选取福建主要金属矿区的大田铅锌矿、龙岩铁锰矿、连城铅锌矿、连城锰矿、尤溪铅锌矿、尤溪铅锌冶炼厂为调查对象,通过对这些矿区的全面调查,掌握福建主要金属矿区的重金属污染状况,采集在重金属污染严重的尾矿库、生产车间附近、污水排水沟及其矿区周围地区生长的植物,带回室内进行重金属分析,由此比较福建金属矿区植物对不同重金属的富集效果,进而筛选出重金属超富集植物。同时测定不同矿区土壤重金属浸提剂提取有效态量的差异,揭示植物地上部分重金属富集量与浸提剂提取有效态量的相关性,为重金属污染植物修复技术的应用及矿区环境风险评估提供科学依据。研究的主要结论如下:

1. 福建金属矿区土壤中均存在严重的重金属污染,不同金属矿区土壤中 Mn、Zn、Pb 和 Cd 已经达到很高的含量,最高含量分别达到 $200004.56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $24717.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $30431.86 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $438.28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤中重金属含量均是当地对照土壤的几十倍甚至上百倍。

2. N.L.Nemerow 综合污染指数评价福建金属矿区的污染现状,结果表明:被调查的六个金属矿区 Zn、Pb 和 Cd 的单项污染指数均远超过了 1,受到单项重金属污染;N.L.Nemerow 综合污染指数超过了 3,表明福建不同矿区土壤遭到严重的 Mn、Zn、Pb 和 Cd 污染,其污染程度表现为:尤溪铅锌冶炼厂>大田铅锌矿>连城铅锌矿>尤溪铅锌矿>连城锰矿>龙岩铁锰矿。

3. 潜在生态风险指数法评价福建金属矿区重金属污染的生态风险, 结果表明: 单个重金属的潜在生态富集系数 C_f 均大于 6, Cd、Zn、Pb 的单个重金属污染均已达到极强程度, 其中 Cd 污染最为严重; 以福建金属矿区土壤单个重金属的潜在生态危害参数来评价重金属污染物的生态风险影响程度, 结果为: $Cd > Pb > Zn$, 其中 Cd 属于极强污染。

4. 在重金属含量较高的采矿点、生产车间、尾矿库、沉淀池及其附近共采集植物 23 科 58 种。植物地上部分 Pb 绝对含量超过重金属超富集植物临界值 $1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的植物有笔管草 (*Equisetum ramosissimum* Desf. subsp. debile)、五节芒 (*Miscanthus sinensis*)、柳叶箬 (*Isachne globosa* (Thunb.) Kuntze), 柳叶箬属于 Pb 重金属超富集植物。一年蓬 (*Erigeron annuus* (Linn.) Pers.) 的地上部分 Cd 含量达到了 $119.51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 且转运系数为 1.3, 符合重金属超富集植物的筛选标准, 可以用来修复 Cd 污染严重的土壤。

5. 对植物的聚类分析表明: 葛藤 (*Radix Puerariae*)、短叶水蜈蚣 (*Kyllinga brevifolia*)、笔管草、五节芒、柳叶箬、一年蓬、白背叶 (*Mallotus apelta* (Lour.) Muell.-Arg.)、乌蕨 (*Stenoloma chusanum*)、千金子 (*Bochloe dactyloides*)、二歧飘拂草 (*Eimbristylis dichotoma*)、狗娃花 (*Heteropappus hispidus*) 等可归为一类, 具有较强的重金属富集积累能力; 其中五节芒和笔管草虽然达不到超富集植物的筛选标准, 由于其生物量较大, 仍可以用于污染较重的土壤的修复。细柄草 (*Capillipedium Parriflorum*)、红尾翎 (*Capillipedium Parriflorum*)、马松子 (*Melochia corchorifolia*)、龙葵 (*Solanum americanum*)、柔枝莠竹 (*Microctegium Vimineum*)、肖梵天花 (*Urna lobaxa*) 可各自归为一类, 可考虑用于重金属污染较轻土壤的修复。白背叶对 Mn、Cd、Zn、Pb 均有较大的地上部分富集量, 地上部分 Pb 含量达到了 $935.24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 接近了超富集植物的临界值, Cd 含量为 $73.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 按照 Wenzel 等提出的 Cd 超富集植物的新标准, 这一含量超过了临界值标准, 由于白背叶的生物量很大, 因此可以用来修复受重金属复合污染的土壤。

6. 用 HCl、DTPA 两种浸提剂提取土壤中重金属有效态结果表明: 不同浸提剂提取出的有效态量间存在明显差异。HCl 浸提剂比 DTPA 浸提剂更适合福建金属矿区土壤重金属有效态的提取, 这两种浸提剂提取出的 Pb 的有效态量与土壤中的全量均呈显著相关; HCl 浸提剂提取出 Zn 的有效态量与土壤中全量呈显著相关; DTPA 提取出的有效态量则与土壤 Zn 全量的相关性不明显。两种浸提剂提取出的 Mn 有效态量并不与土壤中 Mn 全量相关。HCl 提取态 Pb 与土壤 Pb 全量相关性最好, Zn 次之, Mn 最差。HCl 提取出的 Zn、Mn 有效态量呈极显著相关, 其余重金属间的有效态量无显著相关性。

7. 大部分植物地上部分重金属含量与 HCl 提取的土壤有效态量之间存在显著相关性,

而与土壤重金属全量之间不存在相关性。只有笔管草、葛藤、千金子、白背叶 4 种植物地上部分 Pb 富集量与土壤中 Pb 全量之间存在显著相关；只有白背叶地上部分 Zn 与土壤的 Zn 全量之间存在显著相关，其余均不相关；17 种植物地上部分 Mn 的富集量与土壤的 Mn 全量不存在相关性。

关键词：金属矿区；重金属；超富集植物；富集效果；有效态；浸提剂

主题词：金属矿区；超富集植物；修复技术；富集效果；有效态；浸提剂

Study on Effects of Heavy Metal Enrichment of Plants in Fujian Metal Mines

ABSTRACT

The heavy metal pollution not only causes the soil quality to degenerate, reduces the agricultural product quality and the output, also endangers the animal and the human health by the way of immediate contact, food chain, what is more serious is the virulent heavy metal has the confidentiality, the long-term characteristic in soil system pollution process, the accumulation, the irreversibility and the region different characteristic, at present the traditional heavy metal pollution treating method investment is expensive, the repair cost is extremely high, which needs to disturb the soil structure, can treats only the small pollution areas, and there are very difficult in big areas promotion application. Under this situation, in recent years phytoremediation technology arising at the historic moment which the repair cost is low could apply the big areas, and provide the new way for the heavy metal pollution treatment, there is a broad applying prospect.

The prerequisite which applying Phytoremediation technology of soils contaminated by heavy metals is to screen hyperaccumulators, but the current domestic hyperaccumulators are rare, which greatly restricts Phytoremediation technology applications.

Based on a comprehensive investigation about the heavy metal pollution of Fujian metal mines, Datian Pb-Zn ore, Fe, Mn ore in Longyan, Liancheng Pb-Zn ore, Liancheng Mn ore, Youxi Pb-Zn ore, Youxi Pb, Zn Smelter were selected as the survey objects, mastering pollution of the heavy metal by comprehensive investigation, the plants growing the heavy metal tailings, near the production workshop, sewage drains and the surroundings of the mines were Collected, to

research the plants of heavy metal enrichment plant effect which grow in Fujian metal mines, laying a foundation for screening out of hyperaccumulators. At the mean time measuring and analysing the total amounts of Mn, Pb, Zn, Cd in the soils, DTPA, HCl extract the effective amounts and the correlative between the two, Comparing the difference among four kinds of elements' DTPA, HCl extracting rate, Analysing the correlative between the the enrichment of heavy metals in the up-ground part of plants and the effective amounts extracted by the extractant DTPA, HCl , to providing a scientific basis for studying the form of heavy metals and assessing soil environmental risk of mines areas . The main conclusions as follow:

1. There were obvious differences in the content of heavy metals because of the Ore types and the different sampling sites in fujian ores, and the heavy metal content in the ore soils wererelatively high. the highest contents of Mn, Zn, Pb and Cd of the metal mine soils respectively reach $200004.56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $24717.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $30431.86 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $438.28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, which were more 10 times the soil several times or even 100 times than those in control soils.

2. There were serious heavy metal pollution of single compound pollution in Fujian metal mines . the single pollution index of Zn, Pb and Cd of the six ore soils investigated were much more than 1, which indicate that the heavy metals had an impact on the growth of plants; N.L.Nemerow comprehensive pollution index were more than 3, which indicated that the ore soils had suffered from the Zn, Pb and Cd pollution, and the order of the pollution level was: Youxi smelter> Datian Pb-Zn ore > Liancheng Pb-Zn ore > Youxi Pb-Zn ore > Liancheng Mn > Fe, Mn ore in Longyan.

3. The potential ecological enrichment coefficients of single heavy metal mean value in all the ore areas reached more than 6, which indicated that Cd, Zn, the Pb single heavy metal pollution achieved the extremely high level, among those the Cd pollution was most serious, and these mines potential ecological risk had achieved the very serious level, which had already posed the serious threat to the plants grow in the mines, It should be paid more highly attention.

4. In the regions such as mines spots, production workshop, tailings, the sedimentation pond and the nearby regions which was the high level of heavy metal, we selected 58 kinds of plants altogether, 23 kinds of gramineae, 11 kinds of compositae, 4 kinds of cyperaceae, 2 kinds of malvaceae, there were *Isachne globosa* (Thunb.) Kuntze, *Equisetum ramosissimum* Desf. subsp. Debile, *Miscanthus sinensis* whose up-ground parts' heavy metal absolute contents surpassed the

Pb hyperaccumulator's critical standard value of $1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. These plants might apply to repair the soils polluted by heavy metal Pb.

5. The Cd content of up-ground part's of *Erigeron annuus* (Linn.)Pers. achieved $119.51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, surpassed Cd hyperaccumulator's critical standard, and it had the strong ability of transporting Cd, the transportation coefficient achieved 1.3, was the hyperaccumulator of Cd. *Mallotus apelta* (Lour.) Muell.-Arg. had a great enrichment of Mn, Cd, Zn, Pb, and it could apply to repair soils compound polluted by several kinds of heavy metal.

6. It was more suitable for HCl extraction agent than DTPA extraction agent in extracting heavy metals in Fujian ore soils, the effective state of Pb extracted by the two extraction agents was significantly related to the total amounts in the soils, For Zn, the amounts of effective state of Zn extracted by the extraction agent HCl was significantly related to the total amounts in the soils, but the effective state of Zn extracted by the extraction agent DTPA was not significantly related to the total amounts in the soils; For Mn, the effective state of Mn extracted by the two extraction agents was not significantly related to the total amounts in the soils of heavy metals.

7. The heavy metal contents of the up-ground parts of most of plants were significant correlative to the effective states extracted by the extraction agents HCl, which were not significant correlative to the total amounts in the soils. For Pb, the heavy metal contents of the up-ground parts of only 4 plants like *Mallotus apelta* (Lour.) Muell.-Arg, *Pueraria lobata* (Willdenow) Ohwi, *Bochioe dactyloides*, *Equisetum ramosissimum* Desf. subsp. *debile* were significant correlative to the total amounts in the soils. For Zn, the heavy metal contents of the up-ground parts of only *Mallotus apelta* (Lour.) Muell.-Arg were significant correlative to the total amounts in the soils. The heavy metal contents of the up-ground parts of the 17 plants were not significant correlative to the total amounts in the soils.

Key words: metal mines; heavy metal; hyperaccumulator; enrichment effect; effective state; extraction agent

Subject words: metal mines; hyperaccumulator; phytoremediation; enrichment effect; effective state; extraction agent

1 前言

随着城市化进程的加快、工业的迅猛发展尤其是采矿业的发展,大量未经处理的城市垃圾、工业排放的废水及大气沉降物不断进入土壤,使环境中重金属污染日趋严重^[1]。据统计,全世界每年平均排放 Hg 约 115 万 t、Pb 约 500 万 t、Co 约 340 万 t、Ni 约 100 万 t、Mn 约 1500 万 t^[2]。目前我国受到重金属污染的耕地面积近 2000 万 h·m²,约占总耕地面积的 1/5^[3],由此造成每年粮食减产 1000 多万 t,被重金属污染的粮食每年达到 1200 万 t,每年经济损失至少 200 亿元^[4]。重金属污染影响农作物的生长,进而影响农产品的品质和产量,而且通过食物链危害人体健康,最典型的例子就是日本由于汞污染引发的“水俣病”和由镉污染造成的“骨痛病”^[5-6]。由于土壤重金属污染具有隐蔽性、长期性、累积性、不可逆性的特点^[7-8],导致土壤重金属污染治理困难,因此重金属污染的治理已成为当前环境科学界急需解决的重大课题。

长期以来国内外学者对重金属污染治理进行了大量研究,取得了一定的治理效果,但目前传统的吸附固定法、络合浸提法、玻璃化法、土壤冲洗及电动修复等重金属治理方法投资昂贵,修复成本极高,需要打乱土壤结构,只能小面积污染治理,很难大面积推广应用^[9]。在这种背景下近年来对环境扰动少、修复成本低且能大面积推广应用的重金属污染植物修复技术应运而生,为重金属污染土壤的治理提供了新途径,具有广阔的应用前景^[10]。但应用植物修复技术治理重金属污染的前提就是要筛选出重金属超富集植物,但由于缺乏这方面的研究,国内发现的重金属超富集植物比较少,极大地限制了重金属污染植物修复技术的应用。大量研究表明:土壤中重金属全量并不能完全准确地反映重金属的毒性、危害程度及其被生物吸收累积的难易程度^[11],重金属的生物有效性和毒性与其形态、数量密切相关。重金属有效态通常可认为是植物可吸收利用的形态,但目前国内有关福建金属矿区土壤重金属有效态方面的研究报道比较少。

有鉴于此,本研究为筛选出可供植物修复技术应用的重金属富集植物,在对福建金属矿区进行全面踏查的基础上,选取大田铅锌矿、龙岩铁锰矿、连城铅锌矿、连城锰矿、尤溪铅锌矿、尤溪铅锌冶炼厂为调查对象,通过对这些矿区的全面调查,掌握福建主要金属矿区的重金属污染状况,采集在重金属污染严重的尾矿库、生产车间附近、污水排水沟及其矿区周围地区生长的植物,带回室内进行重金属分析,由此比较福建金属矿区植物对不同重金属的富集效果,进而筛选出重金属超富集植物;同时测定不同矿区土壤重金属浸提剂提取有效态

量的差异,揭示植物地上部分重金属富集量与浸提剂提取有效态量的相关性,为重金属污染植物修复技术的应用及矿区环境风险评估提供科学依据。

2 国内外研究进展

2.1 金属矿区土壤重金属污染研究进展

国外对金属矿区土壤重金属污染方面的研究开展较早。美国、加拿大、澳大利亚等矿业大国很早就意识到了矿业开发给环境带来的影响,就采矿对环境的影响进行了较为系统的研究,颁布了一系列相关方面的法规。美国环境保护署制定了《采矿环境手册》,出版了《金属采矿与环境》、《矿床环境地球化学—方法、技术和健康问题》等专著,重点讨论了矿区的环境地球化学过程、研究方法和技术以及环境健康等问题。加拿大矿业协会出版了《硫化物采矿废料环境地球化学》;澳大利亚采矿环境中心制定了《硫化物采矿废料和酸性废水管理手册》^[12]。

Lottermoser 等^[13]对澳大利亚新南威尔士州东北部铜矿区进行环境地球化学调查认为酸性矿坑水为该区土壤和植被的最主要污染源。Rapant 等^[14]对斯洛伐克土壤、水体和水系沉积物的环境地球化学进行了调查,完成了全国环境地球化学制图和区域环境地球化学制图,并采用污染程度法对土壤重金属污染进行了评价。Jung^[15]对韩国 Imcheon Au-Ag 矿区的土壤进行的重金属污染调查表明,矿山开采对该地区土壤造成了污染,污染源主要为酸性矿坑水和尾矿;采用污染指数评价土壤重金属污染结果表明:酸性矿坑水和尾矿附近土壤污染指数大于 1.0,受到重金属污染。Kim^[16]对韩国 Duckum Au-Ag 矿区土壤 As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 进行了调查和评价,发现尾矿中 As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 含量均值分别为 68.5、7.8、99、3754 和 733mg·kg⁻¹,其含量以旱地、农田而依次降低。Sponzzaa 等^[17]对土耳其金属工业区的环境地球化学质量进行了调查,重点调查了该区土壤、水体和水系沉积物的 Fe、Ti、Mn、Cr、Pb、Cu、Ni、Zn 和 Mo,并采用污染指数法对土壤环境质量进行了评价,研究表明:随着离工业区距离的加大,PI 值逐步下降。Ashley 等^[18]对澳大利亚新南威尔士州的 Pb-Zn-Ag 矿区进行了环境调查发现:As 和 Pb 含量极高,Ag、Cd、Cu、Sn 和 Zn 含量较高。

国内对金属矿区土壤重金属污染研究开展较迟。刘翠华等^[19]在对葫芦岛锌厂周围土壤 Cd 污染现状进行研究,并用三种评价标准(当地土壤背景值、土壤污染起始值和土壤环境质量标准)分别对土壤 Cd 污染程度进行评价,结果表明:锌厂周围土壤受 Cd 污染严重。在江西西山钨矿区附近土壤中,Sn 污染严重,长期生活在那里的人癌症发病率较高,特别是

肝癌^[20]。马名扬^[21]运用单项污染指数法、综合污染指数法等分析了河台金矿区土壤-水系沉积物中As污染特征及其环境地球化学效应, As含量在各生态系统的空间分布和危害情况。卢新卫等^[22]对湘西金矿区表生环境中的As进行的研究结果表明:土壤、水体As的异常已影响到居民的身体健康。何孟常等^[23]采用地质累积指数法和潜在生态危害指数法评价了乐安江沉积物中重金属的污染状况,探讨了德兴铜矿酸性矿山废水及来自泊水河重金属污染对乐安江-都阳湖水域造成的重金属污染,建立了该水域重金属污染评价及生态综合模型。王振刚等^[24]研究发现:有300多年开采历史的湖南石门雄黄矿发生了严重的As污染,河水As含量 $0.5-14.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$,居民头发As含量为 $0.972-2.459\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 。以河水为饮用水源居民的As暴露水平达到甚至超过国内外重大慢性As中毒案例的暴露水平。但目前还没有见到福建金属矿区重金属污染方面的研究报道。

2.2 重金属超富集植物的筛选研究进展

国外重金属超富集植物筛选工作开始较早。重金属对植物生长的影响随植物种类、元素种类和土壤理化性质的不同而存在较大差异,可能使多数植物产生毒害,仅有极少的耐性植物可以正常生长。某些植物体内重金属含量远远超过其生理需求,不仅超过多数植物体内元素含量,甚至大大超过重金属土壤中生长的耐性植物元素水平^[25]。这些植物主要是一些地方性的物种,其区域分布与土壤重金属含量呈明显的相关性^[26]。Minguzzi et al^[27]首次测定 *Alyssum bertolonii* 植物叶片(干重)含 Ni 达 $7900\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。重金属污染土壤上大量地方性物种的发现促进了耐重金属植物的研究,某些能够富集重金属的植物也相继被发现。Jaffre^[28]首先引用“重金属超富集植物”这一术语, Brooks^[29]提出了超富集植物的概念, Chaney^[30]提出了利用超富集植物清除土壤重金属污染的思想。

Brooks^[31]对 Ni 超富集植物从地理学特性和分布方面进行大量研究。Brooks et al^[32]对葡萄牙、土耳其和亚美尼亚地区 *Alyssum* 属 150 种植物进行综合考察,发现 48 种 Ni 超富集植物,它们多数生长在蛇纹岩地区,分布区域很小。目前发现的 Ni 超富集植物有 329 种,隶属于 Acanthaceae (6 种)、Asteraceae(27 种)、Brassicaceae(82 种)、Busaceae(17 种)、Euphorbiaceae(83 种)、Flacourtiaceae(19 种)、Myrtaceae(6 种)、Rubiaceae(12 种)、Tiliaceae (6 种)、Violaceae (5 种)等 38 个科,在世界各地均有分布。如此众多 Ni 超富集植物的发现,得益于富 Ni 超基性土壤在全球的广泛分布。可能还有许多 Ni 超富集植物还有待发现,包括尚未分析的或尚未报道的植物样品,特别是对西非、印度尼西亚的几个岛屿和中美洲的超基性土壤地区还没进行充分研究,那里可能也生长着大量超富集植物^[33]。

Zn 超富集植物的研究起源于 *Thlaspi* 属植物的研究。Rascio et al^[34]发现,生长在意大利

和奥地利边界 Zn 污染土壤上的 *Thlaspi rotundifolium* ssp. *cepa* 是 Zn 超富集植物。Reeves et al^[35]发现,生长在蛇纹岩地区的许多 *Thlaspi* 属的 Ni 超富集植物中 Zn 含量都在 1000 mg·kg⁻¹ 以上,而且不一定分布在 Zn 污染区域。通过对美国西北部、土耳其、塞浦路斯和日本的 *Thlaspi* 属植物进行研究,也筛选出了一批新的 Zn 超富集植物。目前发现的 Zn 超富集植物有 21 种,分布在 Brassicaceae、Caryophyllaceae、Lamiaceae 和 Violaceae 等 4 个科。*Thlaspi caerulescens*、*Arabidopsis halleri* 和 *Viola calaminaria* 等 Zn 超富集植物 Zn 含量都超过 10000 mg·kg⁻¹,其中 *Thlaspi caerulescens* 是目前研究较多的植物,已经成为研究超富集植物的模式植物。自从 Reeves 正式确定 *Thlaspi caerulescens* 为 Zn 的超富集植物以来^[36],国内外学者对其吸收、富集机制、解毒机制、根系分布和实际修复能力等方面进行了广泛研究,取得许多有价值的成果,对理解超富集植物独特富集能力和提高富集植物的效能等方面具有重要意义。

目前发现的 Pb 超富集植物有 16 种,分布在 Brassicaceae、Caryophyllaceae、Poaceae 和 Polygonaceae 等 4 科。其中 *Minuartia verna*、*Agrostis tenuis* 和 *Festuca ovina* 野外植物样品的最高 Pb 含量均超过 1000 mg·kg⁻¹,但这些植物都未经过验证实验,还需进一步确认其富集能力。Baker et al^[37]发现,*Thlaspi caerulescens* 在 20 mg·l⁻¹ Pb 水培条件下,地上部分 Pb 含量高达 7000 mg·kg⁻¹,表明 *Thlaspi caerulescens* 也具有超富集 Pb 的能力。*Brassica juncea* 生物量大,虽然不是 Pb 超富集植物,但是在 EDTA 螯合条件下,地上部分 Pb 含量高达 15000 mg·kg⁻¹,而且对 Cd、Ni、Cu 和 Zn 都有一定的富集能力,目前是植物修复领域研究较为广泛的一种材料,在修复重金属污染土壤方面取得较好的效果。

国内在超富集植物筛选方面的研究起步较晚,但近年来的研究逐渐增多,取得了一些研究成果。目前我国对 Cd 富集植物的研究较多。黄会一^[38]报道了一种旱柳品种可富集大量的 Cd,最高富集量可达 47.19 mg·kg⁻¹。魏树和等^[39]对铅锌矿各主要坑口的杂草植物进行富集特性研究发现,全叶马兰、蒲公英和鬼针草地上部分对 Cd 的富集系数均大于 1,且地上部分 Cd 含量大于根部含量;他们还首次发现龙葵是 Cd 超富集植物,在 Cd 浓度为 25 mg·kg⁻¹ 条件下龙葵茎和叶中 Cd 含量分别达到了 103.8 mg·kg⁻¹ 和 124.6 mg·kg⁻¹,其地上部分 Cd 富集系数为 2.68。苏德纯等^[40]对多个芥菜品种进行了耐 Cd 毒和富集 Cd 能力的试验,初步筛选出 2 个具有较高吸收能力的品种,在相同的土壤 Cd 浓度和生长条件下,芥菜型油菜溪口花籽的地上部分生物量、地上部分吸收 Cd 量和对污染物的净化率均明显高于目前公认的参比植物印度芥菜。刘威等^[41]发现,宝山莖菜是一种新的 Cd 超富集植物,在自然条件下地上部分 Cd 平均含量可达 1168 mg·kg⁻¹,最大可达 2310 mg·kg⁻¹,而在温室条件下平均可达 4825 mg·kg⁻¹。

陈同斌等^[42]发现 As 超富集植物蜈蚣草。蜈蚣草对 As 具有很强的富集作用, 其叶片含 As 高达 $5070 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在含 $9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的正常土壤中, 蜈蚣草地下部和地上部分对 As 的生物富集系数分别达 71 和 80。韦朝阳等^[43]发现了另一种 As 的超富集植物大叶井口边草, 其地上部分平均 As 含量为 $418 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 最大 As 含量可达 $694 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其富集系数为 1.3-4.8。

唐世荣等^[44]相继报道了鸭跖草是 Cu 的超富集植物。李华等^[45]研究了 Cu 对耐性植物海洲香薷的生长、Cu 富集、叶绿素含量和根系活力的影响, 指出虽然地上部分 Cu 富集水平未达到超富集植物的要求, 但由于其生物量大, 植株 Cu 总富集量较高, 仍可用于 Cu 污染土壤的修复。加拿大白杨幼苗对汞的富集浓度达到 $233.77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 植物体内的耐受阈值为 $90-100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[46-47]。红树能将大量的汞吸收并储藏在植物体内, 汞浓度达到 $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时仍能正常生长^[48-49]。

杨肖娥等^[50]通过野外调查和温室栽培发现了一种新的 Zn 超富集植物东南景天, 天然条件下东南景天的地上部分 Zn 的平均含量为 $4515 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 营养液培养试验表明其地上部分最高 Zn 含量可达 $19674 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。叶海波等^[51]继续研究东南景天发现它对 Cd 同样具有超富集能力, 而且东南景天是无性繁殖, 繁殖速度快, 在较短的生长期即可形成良好的地面覆盖率^[52]。李文学等^[53]通过研究认为遏蓝菜属植物具有非常强的富集 Zn 的能力, 能够在地上部分富集高达 3% (干重) 的 Zn, 同时植物正常生长, 没有表现出任何中毒症状, 已经成为研究重金属富集机理的模式植物之一。魏树和等^[54]发现狼拔草能够同时超量富集 Cd 和 Zn, 是少有的能同时超量富集两种及两种以上的重金属超富集植物。薛生国等^[55]通过野外调查和室内分析发现, 商陆对 Mn 具有明显的富集特性, 叶片 Mn 含量最高可达 $19299 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 填补了我国 Mn 超富集植物的空白。但目前国内还没有发现 Pb 超富集植物的报道。

2.3 污染土壤重金属生物有效性研究进展

生物有效性概念首次出现是基于物理化学的概念, 认为它是在水体环境中污染物在生物传输或生物反应中被利用的程度^[56]。这个概念后来扩展到土壤和沉积物等固体环境中。实际上, 生物有效性有一个宽广的含义^[57-58], 研究内容包括: 金属在外部环境中的形态及数量、不同形态金属与生物膜的反应、金属在生物体内的迁移积累和相应的毒性。化学概念认为生物有效性是一个化学物质可否用于吸收以及存在的潜在毒性, 而生物学概念上的生物有效性则侧重于物质通过细胞膜进入生物体^[59]。Nelson^[60]将重金属生物有效性定义为“重金属能对生物体产生毒性效应或被生物吸收的性质, 包括毒性和生物可利用性, 由间接的毒性数据或生物体浓度数据来评价”。McCarthy 和 MaCkay^[61]强调生物有效性是一个动态的过程, 包括

两个截然不同的阶段：以物理化学作用驱动机制的解吸过程和以生理学作用为驱动机制的吸收过程。两种概念的实质都在于研究化学物质与生物体的一种潜在的相互关系，它必须将生物体与周围环境联系起来综合考虑，因此生物有效性不仅受环境的影响，也受生物体自身的影响，这些影响涉及到物理化学及生物等各个方面。很难在土壤学、环境化学和生物学之间给出一个统一的定义。针对不同的研究对象以及研究环境，人们把它分别赋予不同的定义：可被生物受体吸收的程度和速率^[62]；环境介质中积累于生物体内的金属部分^[63]；绝对生物有效性和相对生物有效性^[64]。定义的不一致反映了当前生物有效性的研究没有达到化学与生物学的真正融合。因此一致的生物有效性的评价方法学也就很难建立。

测定土壤中重金属有效态量通常采用各种不同的土壤浸提剂。以浸提剂提取出的重金属量占该元素全量的百分率来表示土壤浸提剂的提取能力。同种浸提剂对土壤中不同重金属的提取能力不同；用不同浸提剂测定的重金属有效态含量差异很大，这反映出浸提剂提取重金属的机理不同和重金属的赋存状态差异。选择适当的土壤浸提剂是准确评价土壤中有效态重金属含量的关键技术。

尹君等^[65]对浸提剂、土液比和振荡时间进行的研究结果表明：用 $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$ 作浸提剂，在振荡平衡时间60 min，土液比1:5条件下，测定土壤有效态Cd是较为适宜的方法；用同样浸提剂，在振荡平衡时间30min，土液比1:10条件下，测定土壤有效态Hg是较为合适的方法。闭向阳等^[66]用简化的3步连续提取法对污染土壤中Zn、Cd的形态进行了分析，结果表明，土壤中Zn、Cd主要以残渣态的形式存在， CaCl_2 提取态和DTPA提取态Zn、Cd平均仅占全量的0.63%、3.91%和10.94%、10.13%。徐亚平等^[67]结合水稻盆栽添加实验，选择7种有效态提取剂，对辽宁张市草甸棕壤、湖北大冶红壤、广西河池灰色石灰土3种土壤中的Cd、Pb有效态含量分别与土壤、糙米中Cd、Pb含量之间的相关性进行试验。结果表明：同一种提取剂、同一种土壤类型，提取元素不同时，提取量的差别也较大。其中以 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ DTPA} + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ TEA}$ 提取剂最佳，浸提出的有效态Cd含量与土壤中Cd全量、糙米中Cd含量的线性相关系数最高可达0.9997、0.9949；有效态Pb含量与Pb全量、糙米中Pb含量的线性相关系数最高可达0.9996、0.9914，目前国际上多采用这种提取剂。

李永涛等^[68]通过现场采样及室内测定分析了广东大宝山地区酸性金属矿长期污染水稻田的土壤特性，研究了Cu、Pb、Zn、Cd全量与DTPA浸提态含量的相互关系，结果表明：除Pb外，Cu、Zn和Cd的全量不同程度超标，而4种重金属的DTPA浸提态含量均较高，Pb和Cu的DTPA浸提率高于Zn和Cd。金属全量及其DTPA浸提量之间极显著相关。土壤酸性和有机质对金属Pb、Zn、Cd的DTPA浸出率表现出显著的促进作用，而与Cu的浸出率相关性不

显著。DTPA态金属可以作为测定该类水稻土壤金属有效态含量的简便指标。金属的全量、种类、土壤pH、有机质及农业耕作等因素均会影响金属的DTPA态含量及有效性。目前我国对土壤浸提剂研究和应用相对落后,目前仍采用第二次土壤普查时期的传统方法。

针对目前有关福建金属矿区土壤浸提剂还未见报道的现实,本研究选取提取重金属能力较强的土壤浸提剂DTPA和HCl,比较不同浸提剂对福建金属矿区土壤重金属的提取能力差异,据此选择适合福建土壤的重金属浸提剂,同探讨土壤浸提剂提取出的重金属有效态量与植物吸收富集重金属量之间的相关性,以期对福建矿区重金属污染研究有一定指导作用。

3 研究地区自然概况

福建矿产资源丰富,截至2000年底已发现矿种118种,探明各类矿床近1000个,其中中型矿床100多个,大型矿床60个。福建共有矿山企业8000多个,其中矿产规模小的个体采矿企业占95%以上,大型矿山企业有21个,中型27个。本次调查主要选择在福建有一定代表性金属矿区,包括福建龙岩铁锰矿、连城铅锌矿、连城锰矿、尤溪铅锌矿、大田梅山铅锌矿、大田雄峰铅锌矿。

龙岩市位于北纬 $24^{\circ}23'-26^{\circ}02'$,东经 $115^{\circ}51'-117^{\circ}45'$,地处福建西部。属亚热带海洋性季风气候,平均气温 $18.7^{\circ}\text{C}-21.0^{\circ}\text{C}$,平均降水量1031-1369mm,日照时数1804—2060h,全年气候温和,无霜期长,雨量充沛,适宜亚热带作物和林木生长。境内武夷山脉南段、玳瑁山、博平岭等山岭沿东北—西南走向,大体呈平行分布。本次调查选择龙岩星水湖矿业有限公司竹子板铁锰矿区。

连城县位于福建西部,东经 $116^{\circ}32'-111^{\circ}09'$,北纬 $25^{\circ}13'-25^{\circ}56'$,地势由东到东南、向西到西北倾斜。年平均气温 18.9°C ,极端最低温 -5.6°C ,一月平均气温 8.6°C ,七月平均气温 27°C ,年积温 5672.7°C ,无霜期283天,年平均雨量1679.8mm,相对湿度78%,年日照时数1744.8h,山地土壤以红黄壤土为主。本次调查选择连城宏宇矿业有限公司铅锌矿厂和连城锰矿为调查对象。连城铅锌矿和锰矿始建于1967年,为福建著名的金属矿区。

尤溪位于戴云山西北面,属闽中低山丘陵地貌,东径 $117^{\circ}48'-118^{\circ}36'$,北纬 $25^{\circ}64'-26^{\circ}24'$ 。为中亚热带海洋性季风气候,年均降雨量1599.6mm,年均蒸发量1323.4mm,相对湿度83%,年均气温 18.9°C ,历年最大日降雨量131.7mm,3-6月为多雨季节,4个月降水占全年降水量的56%,无霜期247-287d。本次调查选择福建尤溪县丰源矿业有限公司铅锌矿。

大田县位于福建中部,北纬 $25^{\circ}29'-26^{\circ}10'$,东经 $117^{\circ}29'-118^{\circ}03'$,为中亚热带海洋性季风气候,年均温度 $18-19^{\circ}\text{C}$,年降雨量1500-1700mm,无霜期295天。本次调查选择大田宝

树矿业有限公司雄峰铅锌矿区和大田梅山铅锌矿。

4 研究方法

4.1 福建主要金属矿区土壤重金属污染的研究方法

4.1.1 重金属污染调查方法

在对福建金属矿区全面踏查基础上,选择大田铅锌矿、龙岩铁锰矿、连城铅锌矿、连城锰矿、尤溪铅锌矿、尤溪铅锌冶炼厂为调查对象。每个矿区的调查区域面积为 5km^2 ,调查时主要选取重金属污染严重的尾矿库、生产车间附近、污水排水沟及其矿区周围地区采集土样。在每个矿区采用交叉间隔布点法,采集0-20cm表层土壤,同时采集远离污染区的土壤作为对照。本次试验共采集土壤样品58个,带回室内进行土壤重金属测定,每个样品三次重复。根据测定结果,与国家土壤环境质量标准进行比较基础上综合评价重金属矿区污染状况。

4.1.2 土壤重金属的测定方法

外业取回的土壤样品在室内风干,除去土壤中的石块、根系和凋落物,过0.5mm尼龙筛,用于测定土壤pH值及土壤重金属有效态量。用四分法取部分土样,过0.149mm尼龙筛,用于测定土壤重金属含量。

采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消煮法进行消煮。称取过100目筛的风干土0.25g于100ml聚四氟乙烯坩埚中,加入少许去离子水润湿,然后加入10ml浓HCl,在电热板上低温加热,然后加入15ml浓 HNO_3 继续加热,至溶解物约5ml时,加入5mlHF,并加热分解 SiO_2 及胶态硅酸盐,最后加入5.0ml HClO_4 加热至蒸发至近干。再加入(1+5) HNO_3 1ml,加热溶解残渣。最后用热水洗涤残渣,用定量滤纸过滤于50ml容量瓶中,定容并摇匀作为待测液。采用原子吸收分光光度计测定其重金属含量,测定条件如表1。

表1 不同重金属的测定条件

Table 1 Analytical conditions for detection of heavy metals

	Mn	Zn	Pb	Cd
波长/nm	279.5	213.9	283.3	228.8
通带宽度/mm	0.2	2.6	1.3	1.3
灯电流/mA	5	5	7.5	7.5

4.1.3 土壤重金属污染评价方法

采用土壤环境质量标准(表2)中的三级标准、综合污染指数法和潜在生态风险指数法对福建金属矿区土壤的重金属污染状况进行评价。

表 2 国家土壤环境质量标准^[69]
Table 2 Environmental quality standard for soils

项目	一级	二级			三级
	自然背景值	<6.5	6.5-7.5	>7.5	>6.5
Pb≤	35	250	300	350	500
Zn≤	100	200	250	300	500
Cd≤	0.20	0.3	0.6	1.0	1.0

4.1.3.1 N.L.Nemerow 综合污染指数法

N.L.Nemerow 综合指数法^[70]同时兼顾单因子污染指数平均值和最高值，可以突出污染较重的污染物的作用，能给较严重的污染物以较大的权值，能较全面反应土壤环境的总体质量，从而更客观地对土壤环境质量进行评价。

(1) 单因子指数法：

$$P_{ij} = C_{ij} / S_i$$

式中： P_{ij} 为第 j 个监测点 i 污染物的污染指数；

C_i 为第 j 个监测 i 污染的实测值， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ；

S_i 为第 i 个污染物的评价标准。

若 $P_{ij} > 1$ 时超过了土壤环境质量标准，此时土壤超标有污染，对植物的生长发育有影响，会进而影响生物的健康。 $P_{ij} < 1$ 时土壤中的重金属含量没有超标，植物生长发育正常，对生物无危害。

(2) N.L.Nemerow 综合污染指数法

$$P_{\text{综}} = \{ [(C_i/S_i)_{\text{max}}^2 + (C_i/S_i)_{\text{ave}}^2] / 2 \}^{1/2}$$

式中： $(C_i / S_i)_{\text{max}}$ —土壤重金属元素中污染指数最大值； $(C_i / S_i)_{\text{ave}}$ —土壤各污染指数的平均值。

(3) 土壤重金属污染程度的分级标准

用评价模式计算出的综合污染指数，必须进行土壤环境质量分级标准^[71]，通过综合污染指数和分级标准对监测区的重金属进行系统分析，以确定监测区域的污染程度。

表 3 土壤质量分级标准

Table3 Standard for grading heavy metal pollution

等级划分	综合污染指数	污染程度	污染水平
1	$P < 0.7$	安全	清洁
2	$0.7 < P \leq 1$	警戒级	尚清洁
3	$1 < P < 2$	轻度污染	土壤污染物超过背景值
4	$2 < P \leq 3$	中度污染	土壤受到重度污染
5	$P > 3$	重度污染	土壤受污染已相当严重

4.1.3.2 潜在生态风险指数法(RI)

潜在生态危害指数法是瑞典科学家 Hakanson 1980 年提出的土壤重金属的评价方法^[72], 它结合环境化学、生物毒理学、生态学等方面的内容, 以定量的方法划分出重金属潜在的危害程度, 是目前此类研究中较为广泛的一种。它可反映表层土壤金属的含量、金属污染物的种类数、金属的毒性水平及植物对金属污染的敏感性。生态危害指数以金属含量、数据加和、生物毒性、指数灵敏度为前提条件, 制定了相对应的指标, 具体如下:

(1) 单个重金属污染物富集系数的确定(enrichment coefficient of contamination), 简称 C_f^i

$$C_f^i = C_{表}^i / C_n^i \quad (1)$$

式中: C_f^i 某一重金属的污染富集系数; $C_{表}^i$ 为沉积物中重金属的实测含量; C_n^i 为计算所需的参比值。Hakanson 提出以现代工业化前沉积物中重金属的最高背景值作为参比值, 也有的学者在评价中一国家土壤环境标准值作为参比值。为反映特定区域的分异性, 本文选择福建省土壤背景值作为比较基准(表 4)。

表 4 福建土壤重金属的背景值^[73]

Table4 Background value of soil heavy metals in fujian

重金属(heavy mentals)	Zn	Pb	Cd	Mn
$C_n^i / (mg \cdot kg^{-1})$	82.7	34.9	0.054	280

(2) 土壤重金属的毒性响应系数(the toxic response factor), 简称 T_r^i 值, 采用 Hakanson 制定的标准化重金属毒性响应系数为评价依据, 其毒性响应系数见表 5。

表 5 不同重金属的毒性系数

Table5 Toxicity coefficient of different heavy metal

重金属(heavy mentals)	Zn	Pb	Cd
T_r^i	1	5	30

(3) 某单个重金属的潜在生态风险参数(the potential ecological risk factor), 简称 E_r^i 值, 按下列公式确定:

$$E'_r = T'_r \times C'_f$$

(4)多种重金属潜在生态危害指数(The potential ecological risk index), 简称 RI 值, 按下列公式确定, 重金属潜在生态危害分级标准见表 6。

$$RI = \sum_{i=1}^n E'_i$$

表 6 重金属污染潜在生态风险指标和分级关系

Table 6 Indices and grades of potential ecological risk index of heavy metal pollution

污染参数 C'_f 范围	单个污染物 污染程度	潜在生态风险参 数 E'_r 范围	单个污染物生态 风险程度	潜在生态风险指 数 RI 范围	总的潜在生态 风险程度
$C'_f < 1$	轻微	$E'_r < 40$	轻微	$RI < 150$	轻微
$1 \leq C'_f < 3$	中等	$40 \leq E'_r < 80$	中等	$150 \leq RI < 300$	中等
$3 \leq C'_f < 6$	强	$80 \leq E'_r < 160$	较重	$300 \leq RI < 600$	较重
$C'_f \geq 6$	很强	$160 \leq E'_r < 320$	严重	$600 \leq RI < 1200$	严重
		$E'_r \geq 320$	很严重	$RI \geq 1200$	很严重

4.2 福建金属矿区植物对重金属富集效果的研究方法

4.2.1 富集植物的筛选方法

在对福建金属矿区分布状况全面踏查基础上, 选择大田铅锌矿区、龙岩铁锰矿、连城铅锌矿、连城锰矿、尤溪铅锌矿和尤溪冶炼厂为调查对象, 首先通过对不同矿区重金属含量比较高的生产车间附近、尾矿库、沉淀池和排水沟等地生长的植物进行全面的调查, 选择在这些区域范围内生长旺盛、分布频率比较高的植物, 分别采集这些植物的地上部分和根部, 同时采集该植物根际周围 0-20cm 的土壤, 带回室内进行重金属含量测定。由此比较福建金属矿区植物对重金属的富集效果, 进而筛选出重金属超富集植物。

4.2.2 植物样品分析方法

外业取回的植物样品首先用自来水冲洗, 再用蒸馏水洗净, 最后用去离子水反复多次冲洗, 然后将样品放在 80℃ 烘干箱中烘干至恒重, 经粉碎磨碎处理后, 过 0.5mm 尼龙筛备用。

采用湿灰化法进行植物样品消煮。称取 1g 植物样品于锥形瓶中, 在电热板上进行消化, 待消化液残留物较少、白色浓烟冒尽时, 即刻取下锥形瓶。然后用 10% 的盐酸热溶液洗涤小漏斗, 洗液注入锥形瓶中 (10% 的盐酸用量总共为 10ml), 随即用无灰滤纸过滤, 并用 0.5% 的盐酸洗涤沉淀, 滤液盛于 50ml 容量瓶中, 洗至近刻度加水定容, 摇匀, 作为待测液, 采用原子吸收分光光度计测定其重金属含量。

4.2.3 不同植物富集重金属效果的评价方法

根据在重金属矿区采集植物地上部分与根部的重金属含量及其对应土壤的重金属含量,计算出不同重金属的转运系数,然后将不同植物的重金属转运系数及富集重金属能力与超富集植物的临界标准进行比较,由此进行植物重金属富集能力的综合评价,最后筛选重金属超富集植物。

转运系数=植物地上部分元素浓度/植物根部相应元素浓度^[74]

4.3 土壤浸提剂提取重金属有效态量方法

4.3.1 DTPA 浸提法

DTPA 浸提剂的成分为 $0.05\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ DTPA, $0.01\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ CaCl₂, $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ TEA, pH=4.1。DTPA 浸提液:二乙基三胺五乙酸 1.967g, 三乙醇胺 14.992g(或 13.3 毫升), 再加二水 CaCl₂ 为 1.47g, 溶解后体积约为 950ml, 用 6N 的 HCl 调 pH 为 4.1, 最后定容为 1L。

用 DTPA 浸提液 20ml 浸提通过 2mm 尼龙筛的风干试样 10g, 在 $(25\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、180r/min 的条件下振荡 2h, 过滤, 滤液直接上原子吸收分光光度计测定。每个样品三次重复。

4.3.2 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 浸提法

$0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 吸取 8.33 mL HCl(p=1.18-1.19)于 1000mL 容量瓶中并用水定容至刻度。

称取 10.00g 风干过 2mm 朔料筛的土样放入 100ml 塑料瓶中, 加入 50.0mL $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 浸提液, 在 $(25\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、180r/min 的条件下振荡 1.5h, 干滤纸过滤, 滤液直接上原子吸收分光光度计测定。每个样品三次重复。

5 结果与分析

5.1 福建金属矿区重金属污染现状分析

5.1.1 不同金属矿区 Mn 污染现状

从表 7、8、9、10 可以看出, 福建不同金属矿区中的 Mn 含量存在较大差异, 其中以连城锰矿土壤中 Mn 含量最高, 其最大值在洗矿池附近土壤, 达到 $200004.56\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是矿区外土壤对照的 126.43 倍, 最小值为排水沟附近土壤, 其 Mn 含量也达到 $63014.89\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是对照的 39.83 倍, 这说明连城锰矿土壤 Mn 含量极高。Mn 含量最低是尤溪铅锌矿恢复区, 其 Mn 含量为 $2615.33\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 但远高于福建土壤背景值 $280\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。虽然不同矿区的 Mn 含量存在差异, 但不同矿区排水沟附近土壤的 Mn 含量均比矿区内其他地方要高。

5.1.2 不同金属矿区 Zn 污染现状

从表 7、8、9、10 可以看出, 福建金属矿区不同采样点的 Zn 含量存在较大差异, 但都在 530.67-24717.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内, 最高 Zn 含量是最低的 46.58 倍, 排水沟附近土壤中 Zn 含量明显比尾矿库和沉淀池的高, 其中尤溪铅锌矿排水沟出口处 Zn 含量最高, 为 24717.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是福建土壤 Zn 环境背景值的 298.88 倍, 最低的为龙岩铁锰矿尾矿库, 其 Zn 含量为 530.67 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 仍是福建土壤 Zn 背景值的 6.42 倍, 说明福建主要金属矿区已受到了严重的 Zn 污染。尤溪铅锌矿冶炼厂不同样点 Zn 的平均值为 22513.6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 标准差为 198.62, 说明在整个厂区范围内土壤 Zn 污染相当严重, 而且变动幅度较大。

5.1.3 不同金属矿区 Pb 污染现状

从表 7、8、9、10 可以看出, 福建金属矿区不同采样地点的 Pb 含量存在较大差异, 其中含量最高的是尤溪铅锌矿冶炼厂厂区, 达到 30431.86 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 标准差为 6592.68, 说明尤溪铅锌矿冶炼厂厂区范围内土壤的 Pb 污染已十分严重; 最低的是尤溪铅锌矿恢复区, 达到 468.24 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 最高是最低的 64.99 倍。除龙岩铁锰矿外, 尤溪铅锌矿冶炼厂厂区最高 Pb 含量是对照的 64.99 倍, 最低 Pb 含量是对照的 7.88 倍; 尤溪铅锌矿区最高 Pb 含量是对照的 29.37 倍, 最低是对照的 17.37 倍; 锰矿最高 Pb 含量是对照的 15.13 倍, 最低是对照的 8.71 倍; 连城铅锌矿 Pb 最高含量是对照的 43.02 倍, 最低是对照的 3.50 倍。由于对照区 Pb 含量已很高, 不同采样点 Pb 含量还是高出对照多倍, 说明福建金属矿区土壤的 Pb 污染相当严重。

5.1.4 不同金属矿区 Cd 污染现状

从表 7、8、9、10 可以看出, 福建主要金属矿区 Cd 污染严重, 其中大田梅山铅锌矿的排水沟附近土壤 Cd 含量最大, 达到 438.28 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其含量最高值超过 Cd 超富集植物临界值的 4.38 倍, 龙岩铁锰矿尾矿库的 Cd 含量最低, 为 0.72 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 最高 Cd 含量是最低含量的 608.72 倍, 说明福建不同金属矿区的 Cd 含量有很大差异。

与对照相比, 尤溪铅锌矿冶炼厂及其排水沟的 Cd 含量严重超标, 是对照的 195-332.88 倍, 尤溪铅锌矿土壤 Cd 含量是对照的 1.57-70.29 倍, 连城锰矿 Cd 含量是对照的 96.07-159.71 倍, 连城铅锌矿 Cd 含量是对照的 0.71-7.99 倍, 大田铅锌矿土壤 Cd 含量是对照的 1.34-29.98 倍。由于对照区 Cd 含量已远高于福建土壤 Cd 的环境背景值, 可见福建主要金属矿区的 Cd 污染已相当严重。

表 7 尤溪矿区土壤重金属污染状况(mg·kg⁻¹)Table 7 The heavy metal conditions of metal mines areas and smelter in youxi area(mg·kg⁻¹)

地点	采样点	Mn	Zn	Pb	Cd
梅仙铅锌矿	排水沟	6043.20±1128.78c	6281.40±1040.10b	7542.40±1193.75b	243.20±6.95b
	尾矿库	55168.09±821.65a	3198.66±75.76c	5648.26±699.55c	5.42±0.91e
	排水管出口	32002.19±195.02b	24717.05±235.23a	4460.64±355.64d	93.16±2.35d
	对照	560.3±12.85d	482.30±9.98d	256.81±38.27e	3.46±0.38e
七里村铅锌矿冶炼厂	厂区	1532.00±63.44d	22513.65±198.62a	30431.86±6592.68a	202.80±5.58c
	排水沟冲积扇	1493.40±63.44d	5841.33±1211.86b	4832±349.37cd	346.20±16.54a
	对照	148.70±12.85d	382.60±51.57d	613.40±25.50e	1.04±0.20e

表 8 连城金属矿区土壤重金属污染状况(mg·kg⁻¹)Table 8 The heavy metal conditions of metal mines areas in liancheng area(mg·kg⁻¹)

地点	采样点	Mn	Zn	Pb	Cd
锰矿	矿渣堆积处	67281.92±25133.29b	3491±946.11c	1696.98±971.93d	28.86±15.75c
	连城洗矿池边	200004.56±3642.15a	3730±637.28c	2946.24±483.97b	44.72±11.36b
	排水沟边	63014.89±30497.37b	5072.67±1355.15b	2190.72±492.77c	26.9±0.48cd
	对照	1582±142.84e	1352±176.35e	194.76±46.37ef	0.28±0.10f
宏宇铅锌矿	铅锌尾矿库	13258±257.39cd	1928±156.39d	2631.56±106.43b	17.25±2.85de
	尾矿库恢复区	2615.33±186.82e	1100±361.87e	468.24±41.30e	8.84±0.84ef
	尾矿库排水沟	23088±3860.73c	7766±2591.40a	5747.44±1956.32a	100±37.86a
	对照	4336±259.17de	2020±482.70d	133.6±68.36f	12.52±5.04e

表 9 龙岩铁锰矿区重金属污染状况(mg·kg⁻¹)Table 9 The content of heavy metals in mines areas of Longyan(mg·kg⁻¹)

采样点	Mn	Zn	Pb	Cd
采矿区	28391±1828.58a	5360±1103.09b	8499.67±291.31a	32.78±1.56a
排水沟	8346±197.70b	6161.33±425.16a	1819.20±3.26c	24.80±2.55b
矿尾库	2622±638.59c	530.67±109.40e	504.28±21.86d	0.72±0.13d
沉淀池	2916.90±66.30c	1312.14±97.37d	1065.70±9.88d	11.16±0.02c
对照	3932.15±159.07c	3128.32±267.28c	2281.52±74.29b	25.60±2.14b

表 10 大田铅锌矿区重金属污染状况(mg·kg⁻¹)Table 10 The content of heavy metals in mines areas of Datian(mg·kg⁻¹)

地点	采样点	Mn	Zn	Pb	Cd
梅山	铅锌矿矿洞口	15896.05±74.08b	28698.35±574.77b	11112.45±161.90b	253.72±4.99b
梅山	铅锌矿排水沟	36354.53±360.27a	50222.11±1599.98a	18967.06±1997.18a	438.28±12.85a
雄峰	铅锌矿尾矿库	14038.82±356.19b	3724.21±272.62de	3046.84±114.30c	24.92±3.70d
雄峰	铅锌矿排水沟	19346.05±192.33b	18377.47±150.71c	11638.26±444.55b	167.60±9.02c
雄峰	铅锌矿堆积处	7160.67±266.25c	4502.25±209.30d	19606.70±673.71a	19.52±2.85d
	对照	1084.63±29.66d	964.56±236.17e	42.00±12.76c	14.62±1.16d

5.1.5 福建金属矿区土壤重金属污染评价

5.1.5.1 N.L.Nemerow 综合污染指数法对福建金属矿区土壤污染的评价

从表 11 单项污染指数可看出, Zn 的单项污染指数变化范围在 6.68-42.21 之间, Pb 的单项污染指数变化范围在 4.55-35.26 之间, Cd 的单项污染指数变化范围在 17.34-274.50 之间, 三种重金属的单项污染指数均超过 3, 按照重金属污染单项污染指数评价标准, 所调查的福建六个金属矿区均受到严重的 Pb、Zn、Cd 污染。Zn 的污染程度表现为: 大田铅锌矿>尤溪冶炼厂>尤溪铅锌矿>连城锰矿>连城铅锌矿>龙岩铁锰矿; Pb 的污染程度表现为: 尤溪冶炼厂>大田铅锌矿>尤溪铅锌矿>连城铅锌矿>龙岩铁锰矿>连城锰矿; Cd 的污染程度表现为: 尤溪冶炼厂>大田铅锌矿>尤溪铅锌矿>连城铅锌矿>连城锰矿>龙岩铁锰矿。

从综合污染指数看, 变化范围在 14.19-289.53 之间, 不同重金属的综合污染指数平均值均远大于 3, 说明调查的六个重金属矿区均已经受到严重的重金属污染, 污染程度表现为: 尤溪冶炼厂>大田铅锌矿>连城铅锌矿>尤溪铅锌矿>连城锰矿>龙岩铁锰矿。从不同重金属的单项污染指数来看, 除尤溪铅锌矿冶炼厂外, 其余金属矿区不同重金属的污染程度均表现为 Cd>Zn>Pb, 这说明福建金属矿区存在严重的重金属单项污染和复合污染, 对矿区环境构成了严重威胁, 同时也给矿区生长的植物带来危害, 这与我们在调查时发现许多植物死亡的事实相符。这种高浓度的重金属胁迫环境客观上为富集植物的生长提供了天然逆境, 为进行重金属超富集植物筛选提供很好的条件。

表 11 福建主要矿区重金属综合污染指数

Table 11 The synthetic pollution index of heavy metals in soils of the main mines areas in Fujian

地点	采样点	P_{ij}			P_{α}	污染等级
		Zn	Pb	Cd		
连城锰矿	矿渣堆积处	6.98	3.39	28.86	22.40	严重污染
	连城洗矿池边	7.46	5.89	44.72	34.46	严重污染
	排水沟边	10.15	4.38	26.90	21.38	严重污染
	平均值	8.20	4.55	33.49	26.08	严重污染
宏宇铅锌矿	铅锌尾矿库	3.86	5.26	17.25	13.69	严重污染
	尾矿库恢复区	2.20	0.94	8.84	6.86	严重污染
	尾矿库排水沟	15.53	11.49	100.00	273.26	严重污染
	平均值	7.20	5.90	42.03	97.94	严重污染
梅山铅锌矿	矿洞口	57.40	22.22	253.72	195.86	严重污染
	排水沟	100.44	37.93	438.28	338.41	严重污染
雄峰铅锌矿	尾矿库	7.45	6.09	24.92	19.82	严重污染
	排水沟	36.75	23.28	167.60	130.09	严重污染

	堆积处	9.00	39.21	19.52	32.00	严重污染
	平均值	42.21	25.75	180.81	143.24	严重污染
龙岩铁锰矿	采矿区	10.72	17.00	32.78	27.21	严重污染
	排水沟	12.32	3.64	24.80	20.00	严重污染
	矿尾库	1.06	1.01	0.72	0.96	尚清洁
	沉淀池	2.62	0.60	11.16	8.59	严重污染
	平均值	6.68	5.56	17.37	14.19	严重污染
梅仙铅锌矿	排水沟	12.56	15.08	243.20	183.44	严重污染
	尾矿库	6.40	11.30	5.42	9.67	严重污染
	排水管出口	49.43	8.92	93.16	75.20	严重污染
	平均值	22.80	11.77	113.93	89.44	严重污染
铅锌冶炼厂	厂区	45.03	60.86	202.80	222.01	严重污染
	排水沟冲积扇	11.68	9.66	346.20	357.04	严重污染
	平均值	28.36	35.26	274.50	289.53	严重污染

5.1.5.2 潜在生态风险指数法(RI)对重金属土壤污染的评价

应用潜在生态风险指数法对福建主要金属矿区土壤 Cd、Zn、Pb 和 Mn 污染程度及潜在生态风险进行分析。根据 Hakanson 方法, 计算中以福建土壤背景值为参比值, 分析出潜在生态富集系数(C_f^i)、潜在生态风险参数(E^i_r)及潜在生态风险指数值(RI)对应得污染程度和生态风险程度。

从表 12 中可知, 以单个重金属平均值的潜在生态富集系数(C_f^i)来评价, 被调查的福建主要金属矿区的 C_f^i 均大于 6, 超过了单个重金属的潜在生态富集系数极强标准, 其大小排序为 $Cd > Pb > Zn$, 说明 Cd、Zn、Pb 的单个重金属污染均已达到极强程度, 其中以 Cd 污染最为严重。

从表 13 可看出, 福建主要金属矿区土壤潜在生态风险指数 RI 均大于 1200, 说明被调查所有矿区土壤的潜在的生态风险均达到严重水平。以单个重金属的潜在生态风险参数来评价, Zn 潜在生态风险参数在 $40 < E^i_r < 80$ 的有 3 个矿区, 分别是连城锰矿、连城铅锌矿、龙岩铁锰矿; 在 $80 < E^i_r < 160$ 的有一处, 为尤溪铅锌矿; 在 $160 < E^i_r < 320$ 的有两处, 为大田铅锌矿和尤溪铅锌矿冶炼厂。Pb、Cd 的潜在生态风险参数均大于 320, 从上述分析可看出, 福建金属矿区各重金属对生态风险影响程度的大小为 $Cd > Pb > Zn$, 其中 Cd 属于极强污染, 应引起足够重视。

表 12 福建主要金属矿区土壤重金属潜在生态富集系数

Table 12 The potential ecological enrichment coefficients of soil heavy metals of the main mines areas in Fujian province

地点	样点分布	C_f		
		Zn	Pb	Cd
锰矿	矿渣堆积处	42.21	48.62	534.44
	洗矿池边	45.10	84.42	828.15
	排水沟边	61.34	62.77	498.15
	均值	49.55	65.27	620.25
宏宇铅锌矿	铅锌尾矿库	23.31	75.40	319.44
	尾矿库恢复区	13.30	13.42	163.70
	尾矿库排水沟	93.91	164.68	1851.85
	均值	43.51	84.50	778.33
梅山铅锌矿	矿洞口	347.02	318.41	4698.52
	排水沟	607.28	543.47	8116.30
雄峰铅锌矿	尾矿库	45.03	87.30	461.48
	排水沟	222.22	333.47	3103.70
	堆积处	54.44	561.80	361.48
	均值	255.20	368.89	3348.30
龙岩铁锰矿	采矿区	64.81	243.54	607.04
	排水沟	74.50	52.13	459.26
	矿尾库	6.42	14.45	13.33
	沉淀池	15.87	8.64	206.67
	均值	40.40	79.69	321.58
梅仙铅锌矿	排水沟	75.95	216.11	4503.70
	尾矿库	38.68	161.84	100.37
	排水管出口	298.88	127.81	1725.19
	均值	137.84	168.59	2109.75
铅锌冶炼厂	厂区	272.23	871.97	3755.56
	排水沟冲积扇	70.63	138.45	6411.11
	均值	171.43	505.21	5083.34

表 13 福建主要金属矿区土壤重金属潜在生态风险参数和潜在生态风险指数
Table 13 The potential ecological risk factor and risk index of soil heavy metals of
the main mines areas in fujian

地点	采样点	E_r^i			RI
		Zn	Pb	Cd	
锰矿	矿渣堆积处	42.21	243.12	16033.33	16318.66
	洗矿池边	45.1	422.1	24844.44	25311.64
	排水沟边	61.34	313.86	14944.44	15319.64
	均值	49.55	326.36	18607.40	18983.31
宏宇铅锌矿	铅锌尾矿库	23.31	377.01	9583.33	9983.65
	尾矿库恢复区	13.3	67.08	4911.11	4991.49
	尾矿库排水沟	93.91	823.42	55555.56	56472.89
	均值	43.51	422.50	23350.00	23816.01
梅山铅锌矿	矿洞口	347.02	1592.04	140955.56	142894.62
	排水沟	607.28	2717.34	243488.89	246813.51
雄峰铅锌矿	尾矿库	45.03	436.51	13844.44	14325.98
	排水沟	222.22	1667.37	93111.11	95000.7
	堆积处	54.44	2808.98	10844.44	13707.86
	均值	255.20	1844.45	100448.89	102548.53
龙岩铁锰矿	采矿区	64.81	1217.72	18211.11	19493.64
	排水沟	74.5	260.63	13777.78	14112.91
	矿尾库	6.42	72.25	400	478.67
	沉淀池	15.87	43.18	6200	6259.05
	均值	40.40	398.45	9647.22	10086.07
梅仙铅锌矿	排水沟	75.95	1080.57	135111.11	136267.63
	尾矿库	38.68	809.21	3011.11	3859
	排水管出口	298.88	639.06	51755.56	52693.5
	均值	137.84	842.95	63292.59	64273.38
铅锌冶炼厂	厂区	272.23	4359.87	112666.67	117298.77
	排水沟冲积扇	70.63	692.26	192333.33	193096.22
	均值	171.43	2526.07	152500.00	155197.50

5.2 福建金属矿区植物对重金属的富集研究

5.2.1 福建金属矿区生长植物的种类

对福建大田铅锌矿区、龙岩铁锰矿、连城铅锌矿、连城锰矿、尤溪铅锌矿、尤溪冶炼厂等矿区及其附近采矿点、生产车间、尾矿库和沉淀池等地生长植物的全面调查发现：在这些重金属含量高的地方生长、且分布比较广泛的植物有 23 个科 58 种，其中禾本科 23 种，菊科 11 种，莎草科 4 种，锦葵科 2 种，马钱科、藜科、唇形科、豆科、百合科、商陆科、茄科、蔷薇科、败酱科、漆树科、大戟科、梧桐科、三白草科、海金沙科、蕨科、鳞始蕨科、里白科、猕猴桃科各 1 种。从表 14 可看出，在福建金属矿区生长的植物以禾本科和菊科植

物居多，可能与禾本科和菊科植物种子具有较强的传播能力和较广的适应性有关^[75-76]。

表 14 福建金属矿区生长的植物种类

Table 14 List of plant species growing on heavy metals mines area in fujian province

科名	植物名	拉丁文
禾本科	千金子	<i>Bochloe dactyloides</i>
	野古草	<i>Arundinella anomala</i>
	狗尾草	<i>Setaria viridis</i>
	铺地黍	<i>Panicum repens</i>
	光头稗	<i>Echinochloa colonum</i>
	西来稗	<i>Microstegium vimineum</i>
	圆果雀稗	<i>Paspalum orbiculare</i>
	红尾翎	<i>Digitaria radicata</i>
	柔枝莠竹	<i>Microctegium Vimineum</i>
	柳叶箬	<i>Isachne globosa</i> (Thunb.) Kuntze
	五节芒	<i>Miscanthus floridulus</i>
	牛筋草	<i>Eleusine indica</i>
	升马唐	<i>Digitaria ciliaris</i>
	类芦	<i>Neyraudia reynaudiana</i>
	糖稷	<i>Panicum bisulcatum</i>
	弓果黍	<i>Cyrtococcum patens</i>
	圆果雀穗	<i>Paspalum orbiculare</i>
	笔管草	<i>Equisetum ramosissimum</i> Desf. subsp. debile
	鼠曲草	<i>Gnaphalium affine</i> D.Don
	细柄草	<i>Capillipedium Parriflorum</i>
	菊科	多裂翅果菊
东风草		<i>Blumea megacephala</i>
狗娃花		<i>Heteropappus hispidus</i>
香丝草		<i>Conyza bonariensis</i>
苣荬菜		<i>Sonchus arvensis</i>
千里光		<i>Senecio scandens</i>
毛梗豨莶		<i>Siegesbeckia glabrescens</i>
长圆叶艾纳香		<i>Blumea oblongifolia</i>
微糙三脉紫菀		<i>Aster ageratoides</i> var. <i>scaberulus</i>
华泽兰		<i>Eupatorium chinense</i>
一年蓬	<i>Erigeron annuus</i> (Linn.) Pers.	
莎草科	短叶水蜈蚣	<i>Kyllinga brevifolia</i>
	球穗扁莎	<i>Pycnus globosus</i>
	扁穗莎草	<i>Cyperus compressus</i>
	二歧飘拂草	<i>Fimbristylis dichotoma</i>
锦葵科	肖梵天花	<i>Urena lobata</i>
	白背黄花稔	<i>Sida rhombifolia</i>
藜科	土荆芥	<i>Chenopodium ambrosioides</i>
唇形科	石芥芒	<i>Mosla scabra</i> (Thunb.) C.Y.Wu et H.W.Li

豆科	越南葛藤	<i>Pueraria montana</i>
百合科	菝葜	<i>Smilax china</i>
商陆科	商陆	<i>Phytolacca acinosa</i>
漆树科	盐肤木	<i>Patrinia villosa</i>
蔷薇科	白叶莓	<i>Rubus innominatus</i>
败酱科	白花败酱	<i>Patrinia rillosa</i>
茄科	龙葵	<i>Solanum americanum</i>
猕猴桃科	猕猴桃属一种	<i>Actinidia sp.</i>
里白科	芒萁	<i>Dicranopteris pedata</i>
鳞始蕨科	乌蕨	<i>Stenoloma chusana</i>
蕨科	蕨菜	<i>Pteridium aquilinum var. latiusculum</i>
海金沙科	海金沙	<i>Lygodium japonicum</i>
三白草科	蕺菜	<i>Houttuynia cordata</i>
梧桐科	马松子	<i>Melochia corchorifolia</i>
报春花科	星宿菜	<i>Lysimachia fortunei</i>
大戟科	白背叶	<i>Mallotus apelta</i> (Lour.) Muell.-Arg.

5.2.2 不同植物对重金属富集效果的比较

根据对调查的 58 种植物地上部分和根部重金属含量的测定结果,剔除了部分重金属含量低的植物,选择 17 种对重金属有较高耐性的植物进行不同植物对重金属富集效果的比较分析。

5.2.2.1 不同植物对 Mn 富集效果的比较

从表 15 和图 1 可以看出,这 17 种植物地上部分的 Mn 含量存在明显差异。最低的为 $144 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,最高的为 $18024 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,变化较大,这说明不同植物富集 Mn 的能力存在种间差异。

从不同植物地上部分富集 Mn 的绝对数量看,有 4 种植物超过了 $1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别是葛藤、白背叶、短叶水蜈蚣和笔管草,但均未达到 $2000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,离 Mn 超富集植物临界值 $10000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 还有较大差距。虽然这 4 种植物地上部分富集 Mn 的量不大,但它们的生物量均较大,根据其生物量与重金属质量分数的乘积为重金属移除量的原理,对富集转移重金属总量可达到一个较大值,因此葛藤、白背叶、短叶水蜈蚣、笔管草可用来修复 Mn 污染较轻的土壤。

17 种植物中,有 8 种植物地上部分 Mn 含量高于根,转运系数 >1 ,其转运系数大小排序为千金子 $>$ 龙葵 $>$ 马松子 $>$ 短叶水蜈蚣 $>$ 一年蓬 $>$ 乌蕨 $>$ 柔枝莠竹 $>$ 肖梵天花,其中千金子的转运系数最大,为 7.61,符合 Mn 超富集植物关于转运系数大于 1 的标准,说明这些植

物能够把 Mn 从根部转运到地上部分的能力较强。短叶水蜈蚣地上部分 Mn 含量达到了 1802 mg·kg⁻¹，且转运系数为 2.11，说明短叶水蜈蚣具备有较强的将 Mn 从根部转移到地上部分的能力，且地上部分 Mn 富集量也较高，可用于修复中度 Mn 污染的土壤。

表 15 福建金属矿区植物对 Mn 富集能力的比较(mg·kg⁻¹)

Table 15 Comparison of Mn bioconcentration of plants heavy metal mines areas in fujian (mg·kg⁻¹)

植物名称	根部	地上部分	转运系数
葛藤	1347±301	1128.5±206.3	0.84
笔管草	1607.25±175	1406.75±86.04	0.88
五节芒	789.25±129.4	523.5±63.1	0.66
柳叶箬	968.5±108.4	917±85.3	0.95
细柄草	1144.25±451	809.25±16.3	0.71
红尾翎	299±26	212.5±13	0.71
一年蓬	88.49±3.2	153.75±8.2	1.74
短叶水蜈蚣	852.5±54	1802±67.1	2.11
狗娃花	759.5±40	625.5±67.5	0.82
乌蕨	287.5±42	473.5±86.2	1.65
马松子	154.5±9.6	389±21.8	2.52
龙葵	175.5±72.1	519.5±147	2.96
千金子	122±36.4	928.5±203	7.61
白背叶		1462.5±167.4	
二歧飘拂草	509±49	144±9.2	0.28
肖梵天花	503.5±64	523.5±38.2	1.04
柔枝莠竹	524.7±43	680.5±85.6	1.30

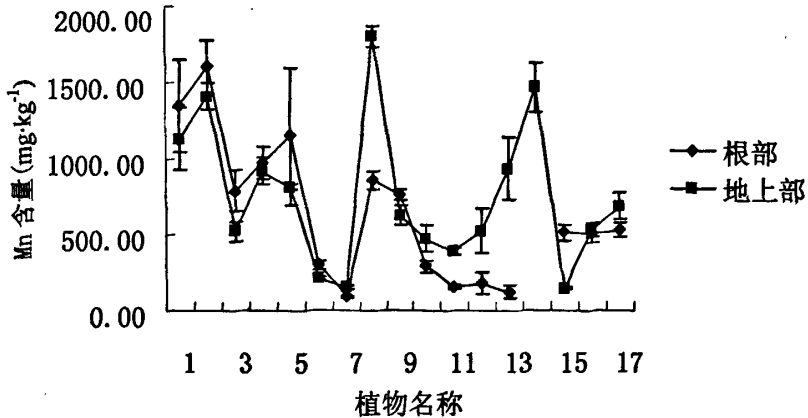


图 1 不同植株对 Mn 的富集量比较

Fig1 The distribution of Mn in plants

1. 葛藤 2. 笔管草 3. 五节芒 4. 柳叶箬 5. 细柄草 6. 红尾翎 7. 一年蓬 8. 短叶水蜈蚣

9. 狗娃花 10. 乌蕨 11. 马松子 12. 龙葵 13. 千金子 14. 白背叶 15. 二歧飘拂草 16. 肖梵天花 17. 柔枝秀竹, 下图同。

5.2.2.2 不同植物对 Zn 富集效果的比较

从表 16 和图 2 可以看出, 17 种植物地上部分 Zn 含量存在差异。从最低的 $480.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 到最高的 $2123.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 波动较大, 笔管草、一年蓬、短叶水蜈蚣、狗娃花、乌蕨、柔枝秀竹、千金子、白背叶、二歧飘拂草的地上部分 Zn 含量超过 $1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中狗娃花、白背叶的地上部分超过了 $2000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 但离 Zn 超富集植物临界值 $10000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 有较大差距。

17 种植物中转运系数大于 1 的植物有 7 种, 其转运系数大小排序为: 千金子>马松子>一年蓬>二歧飘拂草>肖梵天花>五节芒>短叶水蜈蚣, 其中以为千金子的最大, 为 5.39; 狗娃花的转运系数虽没达到 1, 但由于其地上部分含量超过 $2000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 说明它有较强的富集 Zn 能力, 可用来修复 Zn 污染中等程度的土壤。短叶水蜈蚣的 Zn 转运系数为 1.1, 其地上部分 Zn 含量达到 $1364.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 说明短叶水蜈蚣能够同时耐 Mn 和 Zn, 能用在 Zn 和 Mn 复合污染的土壤。

表 16 福建金属矿区植物对 Zn 富集能力的比较($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 16 Comparison of Zn bioconcentration of plants heavy metal mines areas in fujian ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

植物名称	根部	地上部分	转运系数
葛藤	909.75±70.6	639.5±138.2	0.70
笔管草	1314.75±63.5	1294±81.4	0.98
五节芒	1606.75±134.8	2053±247	1.28
柳叶箬	1699.5±204	854±30	0.50
细柄草	2149.18±65	480.5±204	0.22
红尾翎	370±71	226.75±63.4	0.61
一年蓬	499.48±8.1	1656±306	3.32
短叶水蜈蚣	1243.5±299	1364.5±104	1.10
狗娃花	4247.30±365	2123.65±146.2	0.50
乌蕨	2660.5±85	1330.25±207	0.50
马松子	287±8.4	957±51	3.33
龙葵	1428±114	594.5±42.3	0.42
千金子	369±83	1987.5±52.7	5.39
白背叶		2109.81±260	
二歧飘拂草	672±62	1658±143	2.47
肖梵天花	510±60.5	734.75±85	1.44
柔枝秀竹	3316±392	1658±57.8	0.50

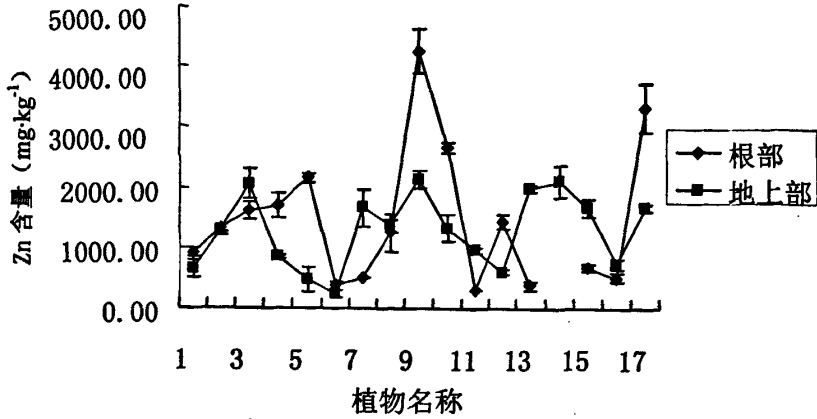


图2 植株体内 Zn 含量分布

Fig2 The distribution of Zn in plants

5.2.2.3 不同植物对 Pb 富集效果的比较

从表 17 和图 3 可以看出, 17 种植物地上部分 Pb 含量存在明显差异。最低的为 $52.785 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 最高的为 $2868.235 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 说明 Pb 在植物富集能力存在种间差异。

从 17 种植物地上部分 Pb 绝对量来看, Pb 超过 $1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的植物有笔管草、五节芒、柳叶箬, 达到了超富集植物地上部分 Pb 含量大于 $1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的标准。其 Pb 富集量大小排序为: 笔管草>柳叶箬>五节芒。根部 Pb 绝对量也存在较大差异, 几乎所有植物根部 Pb 含量均大于地上部分, 其中笔管草根 Pb 含量超过 $2000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 说明 Pb 更易在植物根部积累, 这与有关研究结果类似^[77-78]。

从转运系数看, 17 种植物中转运系数大于 1 的有柳叶箬和一年蓬, 分别达到 1.59 和 2.74, 但由于一年蓬的地上部分 Pb 只有 $162.06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其从土壤中转移出的 Pb 含量较小, 因此它修复污染土壤的能力有限。而柳叶箬的地上部分 Pb 富集量不仅远超过超富集植物的临界值, 且转运系数更是大于 1, 可以作为但从 Pb 的超富集植物用来修复 Pb 污染严重的土壤。地上部分富集 Pb 的绝对量看, 笔管草、五节芒也超过了 Pb 超富集植物地上部分的临界标准, 其从土壤中转移出 Pb 的量很大, 因此可作为 Pb 超富集植物, 而不必拘泥于转运系数大于 1 的条件。

表 17 福建金属矿区植物对 Pb 富集能力的比较(mg·kg⁻¹)

Table 17 Comparison of Pb bioconcentration of plants heavy metal mines areas in fujian (mg·kg⁻¹)

植物名称	根部	地上部分	转运系数
葛藤	286.86±34	219.495±45.3	0.77
笔管草	3436.72±294	2137.11±163	0.62
五节芒	1588.26±160.3	1102.43±87.4	0.69
柳叶箬	1307.74±125.2	2072.90±87	1.59
细柄草	705.11±65	156.285±20.8	0.22
红尾翎	170.465±81	52.78±23.8	0.31
一年蓬	59.17±4.3	162.06±42	2.74
短叶水蜈蚣	1236.08±173.6	200.55±10.1	0.16
狗娃花	688.96±52.9	666.63±27	0.97
乌蕨	1843±73.1	634.71±36.5	0.34
马松子	564.8±40	139.605±27.3	0.25
龙葵	653.48±15.4	163.37±18.2	0.25
千金子	655.86±40.8	163.96±54.5	0.25
白背叶		935.24±27.9	
二歧飘拂草	281.6±61.4	178.425±46.1	0.63
肖梵天花	962.44±81	196.39±55	0.20
柔枝莠竹	659.82±45.1	94.26±8.21	0.14

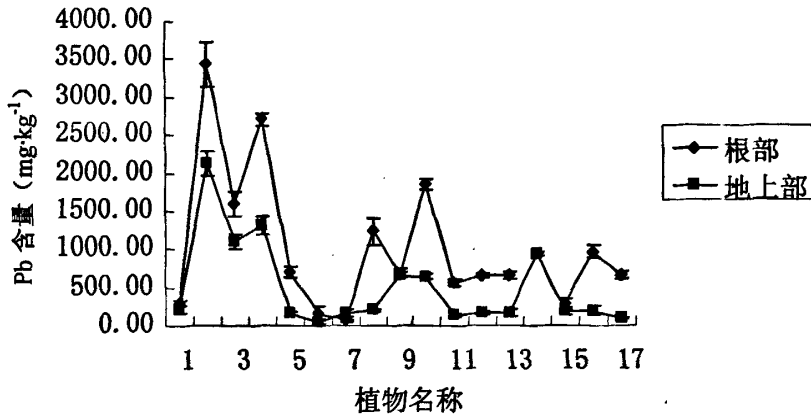


图 3 植株体内 Pb 含量分布

Fig3 The distribution of Pb in plants

5.2.2.4 不同植物对 Cd 富集效果的比较

从表 18 和图 4 可以看出, 17 种植物地上部分 Cd 绝对含量存在较大差异, 其中最高的是是一年蓬, 达 119.51 mg·kg⁻¹, 最低的是红尾翎, 为 3.85 mg·kg⁻¹, Cd 在不同植物地上部分

的富集能力同样存在种间差异。

17种植物地上部分 Cd 含量超过 $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的植物有一年蓬、短叶水蜈蚣、龙葵、白背叶和肖梵天花, 这些植物能够忍耐较高浓度的 Cd。大部分植物根部的 Cd 含量大于地上部分, 说明大部分植物从根部转运 Cd 的能力不强。

17种植物中转运系数大于 1 的植物有一年蓬、龙葵和柔枝秀竹, 其转运系数大小顺序为柔枝秀竹>龙葵>一年蓬。由于龙葵和柔枝秀竹地上部分 Cd 含量分别为 $57.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $13.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 离 Cd 超富集植物临界标准还有较大差距。只有一年蓬地上部分 Cd 的含量达到 $119.51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 转运系数也达到 1.3, 符合 Cd 超富集植物的筛选条件, 因此一年蓬是 Cd 的超富集植物, 可以用来修复 Cd 污染较重的土壤。

表 18 福建金属矿区植物对 Cd 富集能力的比较($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 18 Comparison of Cd bioconcentration of plants heavy metal mines areas in fujian($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

植物名称	根部	地上部分	转运系数
葛藤	8.25±1.6	7.81±0.5	0.95
笔管草	31.23±4.1	18.85±2.0	0.60
五节芒	22.71±3.05	14.55±2.8	0.64
柳叶箬	14.36±3.4	10.40±2.7	0.72
细柄草	23.69±4.8	5.75±0.8	0.24
红尾翎	11.66±5.4	3.85±0.81	0.33
一年蓬	92.23±17.5	119.51±6.84	1.30
短叶水蜈蚣	24.68±5.12	21.94±3.36	0.89
狗娃花	33.67±1.8	15.1±2.0	0.45
乌蕨	85±3.45	9.20±0.92	0.11
马松子	13.63±0.8	10.58±0.15	0.78
龙葵	19.63±0.28	57.08±0.85	2.91
千金子	36.09±1.18	18.84±0.24	0.52
白背叶		73.17±0.32	
二歧飘拂草	22.7±0.4	14.75±1.3	0.65
肖梵天花	62.3±2.12	21.43±0.83	0.34
柔枝秀竹	4.56±0.2	13.38±1.32	2.93

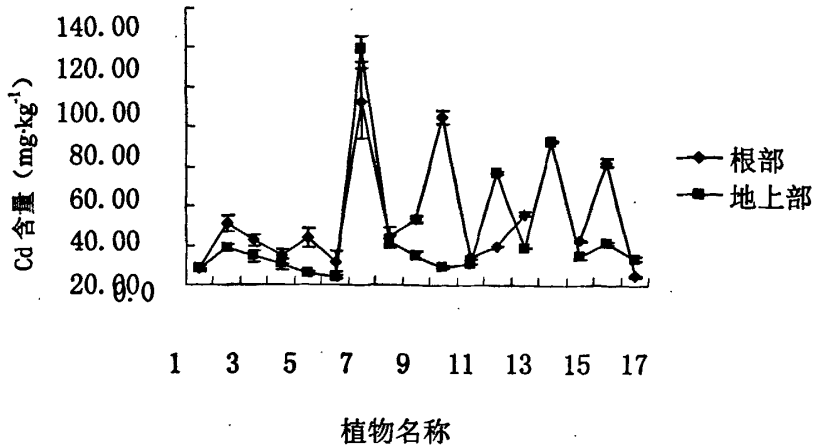


图 4 植株体内 Cd 含量分布

Fig4 The distribution of Cd in plants

5.2.3 不同植物修复重金属污染土壤的潜力评价

柳叶箬：为禾本科多年生草本，丛生于田边、山坡等处。柳叶箬对 Mn、Pb、Zn、Cd 的富集能力均达到较高水平，对 Pb 的富集能力达到 Pb 超富集植物标准。本次调查发现：在调查的重金属矿区中柳叶箬虽然个体矮小，但生长茂盛，大片丛生，是矿区的优势植物之一，对重金属的耐性强，因此柳叶箬可用于 Pb 污染严重土壤及 Mn、Zn、Cd 污染较轻土壤的修复。

葛藤：为豆科葛藤属多年生草质藤本植物，具有强大根系，并有膨大块根，富含淀粉。茎粗长，蔓生，长 5-10m，常匍匐地面或缠绕其他植物之上。复式总状花序，腋生，花大，紫红色；荚果带状，扁平，长 5-12cm，宽 0.6-1 cm；茎和荚果密生茸毛；种子扁卵圆形，红褐色，千粒重 13-18g。其生物量大，对 Mn、Zn 有较高富集能力，因此可用来修复 Mn、Zn 污染较轻的土壤。

五节芒：禾本科植物，在山坡土、道路边、溪流旁及开阔地成群生长，其地下茎发达，能适应各种土壤，地上部分被铲除或火烧后，地下茎照样能长出新芽。本次调查发现，五节芒对 Pb、Zn、Cd 均有较高的富集量，尤其是对 Pb 富集量已经超过了重金属超富集植物临界标准，更为重要的是五节芒生长范围极广，生物量大，可用来修复 Pb 污染较为严重的土壤。

笔管草：为木贼科多年生草本，茎直立，高达 1m，生于干山坡、固定沙丘、沙质地、山坡灌丛、林缘、路旁、水沟边等处。笔管草对 Mn、Pb、Zn、Cd 均具有较大富集量，其

地上部分对 Pb 的富集量达到 $2137.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超过了 Pb 超富集植物的临界标准, 虽然其根部吸收 Pb 也较大, 转运系数只有 0.62, 但这并不影响笔管草从土壤中移除 Pb, 因此可作为 Pb 超富集植物。因此笔管草可用来修复 Pb 污染较为严重的土壤, 同时其对 Mn、Zn、Cd 污染较轻土壤修复有一定效果, 可用来修复多种重金属复合污染的土壤。

一年蓬: 菊科二年生, 高 20-100cm。茎直立, 上部分枝, 多生长于路边、水沟边、农田、山坡等, 适生范围广。本次调查发现: 一年蓬对 Cd 地上部分富集量已超过了 Cd 超富集植物的临界标准, 且其转运系数也达到了 1.3, 因此一年蓬是 Cd 重金属超富集植物。由于一年蓬种子具有特殊的冠毛, 能够借助风的力量传播, 能飘到很远地方, 也是一年蓬能够广泛分布的重要原因; 同时一年蓬对 Zn 也具有较大的富集量, 可用在 Zn 污染较轻土壤的修复。

短叶水蜈蚣: 为莎草科多年生草本。匍匐根状茎, 每节上长一秆, 秆成排列状散生; 叶狭长线形, 花为顶生之圆球状花序, 成熟时由绿色转为淡褐色, 小坚果倒卵形, 压扁状; 全株拔起时有一股特殊香味。对 Mn、Zn、Cd 均具有一定耐性和吸收富集能力。短叶水蜈蚣能够生长在锰矿矿区的沉淀池、尾矿库等 Mn 含量极高地方, 说明其对 Mn 有很强耐性, 可用在 Mn、Zn、Cd 污染较轻土壤的修复。

狗娃花: 菊科多年生草本, 在长江南北均有广泛分布, 生在在山坡、林缘、草地、路旁等地。狗娃花对 Pb、Zn 的富集量较大, 分别达到 $666.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $2123.65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 能用在 Pb、Zn 污染较轻土壤的修复。

乌蕨: 鳞始蕨科, 适生范围较广, 在海拔 200-1900m 之间的山坡、田边、路旁、溪沟、林下均有生长。性喜温暖半阴环境, 适生富含腐殖质的酸性或微酸性土壤, 常与杂草混生, 有时单独群栖。对 Pb、Zn 有较高富集量, 但均未达到重金属超富集植物临界值。虽然乌蕨地上部分对 Mn 的富集量不是很大, 但其转运系数达到 1.65, 说明乌蕨对 Mn 有较大转运能力, 能将根部的 Mn 转运到地上部分, 而且乌蕨能生长在铅锌矿矿区排水沟等重金属浓度很高的地方, 说明乌蕨能够忍耐高浓度重金属。

白背叶: 大戟科小乔木或灌木, 高 2-3m, 广泛分布于黄河以南地区, 多生于丘陵半山坡的灌木草丛间, 其根大而深。调查中发现: 白背叶对 Mn、Zn、Cd、Pb 均具有较大的富集量, 尤其是对 Cd、Pb, 其叶片富集量分别达到了 $73.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $935.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 接近了超富集植物的临界值, 由于其生物量大, 因此白背叶从土壤当中移除重金属的绝对含量很大, 而且对多种重金属均有较大富集量, 可用在多种重金属复合污染土壤的修复。

龙葵: 茄科一年生草本, 茎直立, 高 30-100cm, 多分枝; 多生于路旁、田野、沟边等

地,在我国大部分地区都有分布。龙葵对 Cd 的富集积累能力较强,达到 $57.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其转运系数为 2.91,说明龙葵有较强的将土壤中 Cd 转移到地上部分的能力。调查中发现龙葵可生长在重金属含量较高的尾矿库及排水沟边,其对 Cd 有较高耐性,可作为 Cd 的耐性植物加以利用。

二歧飘拂草:莎草科一年生草本,多生于路边、沟边、田野等,对 Zn 有较高的吸收量,转运系数达 2.47,说明二歧飘拂草对 Zn 有较强吸收转运能力,可用来修复重金属污染相对较轻的土壤。

马松子:梧桐科亚灌木状草本,高 30-100cm,多分枝,生于山坡、路旁等草丛中;长江以南均有分布;马松子对 Mn、Zn、Cd、Pb 没有很高富集量,但对 Zn、Mn 的转运系数分别为 3.33、2.52,说明马松子对 Zn、Mn 有较高的转运能力,能将相当多的重金属从根部转移到地上部分,可用在 Zn、Mn 污染较轻土壤修复。

柔枝莠竹:禾本科,主要生于路边、山坡等地。地上部分对 Zn 有较高积累量,达 $1658 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,且其根部对 Zn 的吸收量达到 $3316 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明柔枝莠竹对 Zn 有极强忍耐性和较强的适应性,因此可将其用作 Zn 耐性植物,作为修复重金属废弃地的先锋植物。

肖梵天花:锦葵科亚灌木状草本,高约 1m,多分布于热带、亚热带地区。虽然对 Mn、Zn、Cd、Pb 积累量不是很大,但能生长在重金属含量高的尾矿库中,可见其对重金属有较高的耐性。

5.2.4 不同植物对重金属富集效果的聚类分析

聚类分析是多元统计分析被引入分类学中逐步形成的一个新数学分支,是研究如何将一组样品(对象、指标、属性等)分成类内相近、类间有别的若干类群的一种多元统计分析方法。

根据 17 种植物地上部分对 Mn、Zn、Pb、Cd 的富集量进行聚类分析,对 17 种植物对四种重金属的富集能力进行归类。数据采用 DPS 进行分析,应用 0-1 数据系统聚类,聚类距离设为 Jaccard,聚类方法设置为最长距离法,0-1 化阈值为 0.5,聚类分析结果见图 5。

从图 5 可以看出,葛藤、短叶水蜈蚣、笔管草、五节芒、柳叶箬、一年蓬、白背叶、乌蕨、千金子、二歧飘拂草、狗娃花等可归为一类,这 11 种植物地上部分对重金属的吸收特征相似,具有较强的富集重金属能力,可用于重金属污染严重土壤的修复。细柄草、红尾翎、马松子、龙葵、柔枝莠竹、肖梵天花可归为一类,这 6 种植物在富集重金属方面没有相似特征,且它们吸收重金属的能力较弱,可考虑把这几种植物应用于重金属污染较轻土壤的修复。

从图 6 可以看出,这 17 种植物根对 Mn、Zn、Pb、Cd 的吸收积累特征与地上部分基本

保持一致。不同的是千金子、细柄草地上部分与根富集重金属能力存在明显差异，千金子根部吸收重金属量较小，而地上部分积累重金属量较大；细柄草与千金子有相反的富集重金属特征。

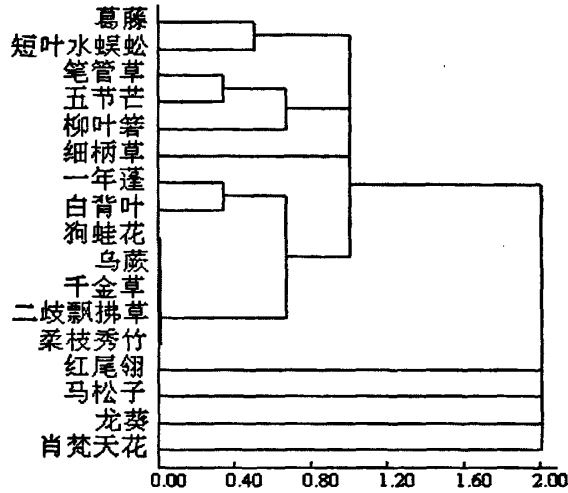


图 5 植物地上部分重金属含量聚类分析

Fig5 The cluster of heavy mentals characters of the up-ground parts of plants

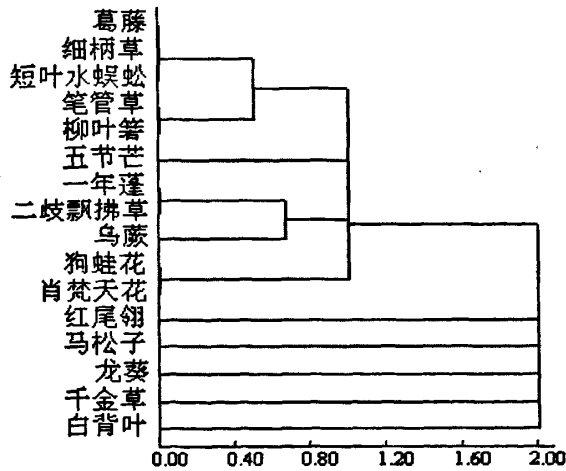


图 6 植物根部重金属含量聚类分析

Fig6The cluster of heavy mentals characters of the roots of plants

5.3 土壤重金属的有效态量与植物富集量间的相关性分析

5.3.1 土壤中 DTPA 浸提态重金属的分布特征

福建金属矿区土壤 DTPA 浸提剂提取的重金属结果见表 19。以 DTPA 浸提剂提取的重

金属量占土壤中该元素全量的百分率, 即浸提率来表示浸提剂提取重金属的能力。

对 Mn 来说, DTPA 浸提率的平均值为 1.98%, 最大值为 10.01%, 最小值为 0.11%, DTPA 提取 Mn 的最大浸提率是最小值的 91 倍, 而土壤中 Mn 全量的最大值是最小值的 113 倍, 说明 DTPA 提取出 Mn 有效态量的变异系数比全量变异系数小, 这可能是由于不同矿区 pH 值、有机质不同从而导致 Mn 可浸提态量不同。Zn 的 DTPA 浸提量占土壤中 Zn 总量的平均值为 4.22%, 最大值为 14.77%, 最小值为 0.59%, 变异系数达到 25.03。Pb 的 DTPA 浸提量占土壤中 Pb 总量的平均值为 5.46%, 最大值为 16.28%, 最小值为 0.25%, 变异系数达 65.12。可见 DTPA 对 Pb 的提取效果要好于 Mn、Zn, 其大小排序为: DTPA-Pb>DTPA-Zn>DTPA-Mn。这种现象的产生可能是由于不同重金属在土壤中存在状态及土壤本身的性质如 pH 值、有机质含量等不同造成的。

表 19 DTPA 浸提剂提取的重金属量及浸提率(mg·kg⁻¹)

Table 19 Percentage of DTPA extractable metal and DTPA their extractable fractions(mg·kg⁻¹)

地点	采样点	DTPA-Mn	DTPA-Mn	DTPA-Zn	DTPA-Zn	DTPA-Pb	DTPA-Pb
		浸提量	浸提率(%)	浸提量	浸提率(%)	浸提量	浸提率(%)
连城 Mn 矿	矿渣堆积处	186.07	0.28	58.68	1.68	23.07	1.36
	洗矿池边	291.42	0.15	65.90	1.77	22.28	0.76
	排水沟边	288.00	0.46	91.70	1.81	22.29	1.02
连城铅锌矿	铅锌尾矿库	80.56	0.61	170.35	8.84	261.97	9.96
	尾矿库恢复区	44.80	1.71	51.55	4.69	30.47	6.51
	排水沟	118.60	0.51	95.45	1.23	679.25	11.82
梅山铅锌矿	矿洞口	45.13	0.28	333.05	1.16	27.50	0.25
	排水沟	95.86	0.26	301.65	0.60	65.23	0.34
雄峰铅锌矿	尾矿库	140.36	1.00	76.90	2.06	193.65	6.36
	排水沟	757.86	3.92	303.48	1.65	345.83	2.97
	矿渣堆积处	391.81	5.47	664.88	14.77	238.88	1.22
龙岩铁锰矿	采矿区	138.35	0.49	86.40	1.61	24.55	0.29
	排水沟	146.96	1.76	160.55	2.61	30.09	1.65
	矿尾库	262.56	10.01	62.90	11.85	49.09	9.73
尤溪铅锌矿	沉淀池	275.36	9.44	60.15	4.58	49.06	16.28
	排水沟	99.11	1.64	409.27	6.52	392.87	5.21
	尾矿库	59.55	0.11	417.01	13.04	768.22	13.60
尤溪冶炼厂	排水管出口	88.24	0.28	378.85	1.53	530.41	11.89
	厂区	5.26	0.34	133.85	0.59	1836.19	6.03
	排水沟冲积扇	14.24	0.95	108.00	1.85	119.28	2.47
	平均值	176.50	1.98	201.53	4.22	282.76	5.46
	最大值	757.86	10.01	664.88	14.77	1836.19	16.28
	最小值	5.26	0.11	51.55	0.59	27.50	0.25
	变异系数	91		25.03		65.12	

5.3.2 土壤中 HCl 浸提态重金属的分布特征

福建金属矿区土壤 HCl 浸提剂提取的各重金属有效态量及浸提率见表 20。从表中可以看出, HCl 浸提剂对 Mn 的浸提率最大值为 13.59%, 最小值是 0.46%, 其平均值达 5.38%。而 HCl 浸提剂对 Zn 的浸提率最大的为 28.51%, 最小为 0.99%, 其平均值为 6.54%; HCl 浸提剂对 Pb 浸提率最大为 37.71%, 最小为 0.48%, 其平均值为 11.67%。HCl 浸提剂对不同重金属的提取能力不同, 表现为 HCl-Pb>HCl-Zn>HCl-Mn, 其大小顺序与 DTPA 浸提剂的表现相同, 可见这两种浸提剂对 Pb 的提取能力最强, Zn 次之, 对 Mn 的提取能力最差, 说明土壤中大部分 Mn 以难溶态的形式存在。

表 20 HCl 浸提剂提取的重金属量及浸提率(mg·kg⁻¹)
Table 20 Percentage of HCl extractable metal and HCl their extractable fractions(mg·kg⁻¹)

地点	采样点	HCl-Mn	HCl-Mn	HCl-Zn	HCl-Zn	HCl-Pb	HCl-Pb
		浸提量	浸提率(%)	浸提量	浸提率(%)	浸提量	浸提率(%)
连城 Mn 矿	矿渣堆积处	420.53	0.63	74.86	2.14	58.86	3.47
	洗矿池边	919.27	0.46	41.86	1.12	84.65	2.87
	排水沟边	898.44	1.43	235.02	4.63	155.98	7.12
连城铅锌矿	铅锌尾矿库	499.06	3.76	165.37	8.58	113.59	4.32
	尾矿库恢复区	125.50	4.80	27.80	2.53	176.58	37.71
	尾矿库排水沟	573.76	2.49	76.84	0.99	199.75	3.48
梅山铅锌矿	矿洞口	1099.26	6.92	1051.36	3.66	53.64	0.48
	排水沟	1112.20	3.06	702.41	1.40	1223.96	6.45
雄峰铅锌矿	尾矿库	372.01	2.65	68.84	1.85	461.66	15.15
	排水沟	1174.95	6.07	602.48	3.28	564.33	4.85
	矿渣堆积处	523.71	7.31	642.02	14.26	4104.17	20.93
龙岩铁锰矿	采矿区	783.56	2.76	112.09	2.09	406.67	4.78
	排水沟	1134.50	13.59	451.13	7.32	170.01	9.35
	矿尾库	191.79	7.31	15.19	2.86	22.26	4.41
	沉淀池	336.69	11.54	14.30	1.09	53.78	17.84
尤溪铅锌矿	排水沟	721.84	11.94	1033.99	16.46	1966.69	26.08
	尾矿库	579.03	1.05	911.87	28.51	1694.13	29.99
	排水管出口	590.05	1.84	986.63	3.99	800.15	17.94
尤溪冶炼厂	厂区	137.83	9.00	1257.50	5.59	3073.98	10.10
	排水沟冲积扇	134.49	9.01	1076.08	18.42	290.04	6.00
	平均值	616.42	5.38	477.38	6.54	783.74	11.67
	最大值	1174.95	13.59	1257.50	28.51	4104.17	37.71
	最小值	125.50	0.46	14.30	0.99	22.26	0.48

5.3.3 两种浸提剂对土壤中重金属的提取能力的比较分析

从本次试验可以看出, 对同一种重金属用 HCl 浸提剂的浸提能力好于 DTPA 浸提剂。对 Mn 来说, HCl 浸提剂的平均提取能力是 DTPA 的 2.72 倍, HCl 浸提剂提取 Zn 的能力是 DTPA 的

1.55倍, HCl浸提剂提取Pb的能力是DTPA的2.14倍; 可见HCl浸提剂比DTPA浸提剂更适合福建矿区土壤重金属有效态的提取。这与有关研究结果类似^[79], 这可能是由于在酸性土壤中H⁺含量高, 用H⁺含量高的HCl浸提, 其置换阳离子重金属的能力增强的原因。

5.3.4 DTPA、HCl 浸提剂提取的有效态量与土壤全量间的相关性分析

DTPA 浸提剂、HCl 浸提剂提取出的重金属有效态量与土壤全量间的相关性见表 21。当显著性概率小于 0.05 时, 认为配对样本数据之间相关性显著, 反之, 如果显著性概率大于 0.05, 就认为数据之间相关性不显著。

从表 21 可看出, 对重金属 Pb 来说, 两种浸提剂提取出 Pb 与土壤中 Pb 的全量均显著相关。对 Zn 来说, HCl 浸提剂提取出的有效态量与土壤中 Zn 全量显著相关, 但 DTPA 提取出的有效态量则与土壤中 Zn 全量表现出不相关。对 Mn 来说, 两种浸提剂提取出的有效态量并不与土壤 Mn 全量相关。可见不同重金属提取量由于土壤物理组成、化学性质以及浸提剂不同而与土壤中全量间相关性不同, 这与贺建群等的研究结论类似^[80], 其中提取态 Pb 与土壤全量的相关性最好, Zn 次之, Mn 最差。对同一种重金属, HCl 浸提剂提取重金属有效态量的相关性最好, 再次验证了 HCl 浸提剂比 DTPA 浸提剂更适合作为福建金属矿区土壤浸提剂。

表 21 不同浸提剂提取的重金属量与土壤重金属全量间的相关性

Table 21 Correlation between the heavy metal content extracted by different extracting agent and the total content of the heavy metal in soils

	Pb	Zn	Mn
DTPA	0.6*	0.4	0.11
HCl	0.75*	0.74*	0.28

n=58

*相关系数在 0.05 水平上显著。

* Correlation is significant at the 0.05 level.

**相关系数在 0.01 水平上显著, 下同。 ** Correlation is significant at the 0.01 level, The same below.

5.3.5 不同浸提剂提取的重金属有效态量间的相关性分析

从表 22 可看出, HCl 提取出的 Zn、Mn 有效态量间呈极显著相关, 其余重金属有效态量间无显著相关性。Zn、Mn 有效态量呈显著相关, 在很大程度上能解释有些矿区土壤 Zn、Mn 污染及危害多是复合交叉的现象, 这给受 Zn、Mn 污染土壤的治理与修复带来很大问题, 也为重金属超富集植物筛选带来新挑战。要筛选出同时能够富集两种或两种以上重金属的超富集植物。

表 22 不同浸提剂提取的重金属有效态量之间的相关性
 Table 22 Correlation of heavy metal effective states extracted by different extracting agent

	DTPA			HCl		
	Pb	Zn	Mn	Pb	Zn	Mn
Pb	1.00	0.19	0.21	1.00	0.40	0.01
Zn		1.00	0.32		1.00	0.69**

5.3.6 植物地上部分重金属含量与土壤中全量和有效态量间的相关性

与 DTPA 浸提剂相比, HCl 浸提剂提取出重金属有效态量更大, 浸提率更高, 更适合于福建金属矿区污染土壤有效态量的提取。以 HCl 浸提剂提取出的重金属有效态量为衡量标准来分析其与植物地上部分重金属含量间的相关性。

从表 23 可以看出, 17 种植物中地上部分 Pb 含量与 HCl 浸提剂提取出的 Pb 有效态量呈极显著相关的有 12 种, 其相关程度大小排序为: 白背叶>乌蕨>笔管草>短叶水蜈蚣>柳叶箬>细柄草>五节芒>红尾翎>二歧飘拂草>千金子>马松子>狗娃花, 肖梵天花、柔枝莠竹、一年蓬、葛藤呈显著相关, 只有龙葵表现出其地上部分与土壤 HCl 浸提剂提取出的有效态量间相关性不显著; 对 Zn 来说, 则表现出与 Pb 不同的规律性, 有 9 种植物地上部分 Zn 富集量与土壤中 HCl 浸提剂提取出的 Zn 有效态量呈极显著相关性, 其大小顺序为: 乌蕨>白背叶>五节芒>柳叶箬>短叶水蜈蚣>葛藤>千金子>狗娃花>细柄草, 其余植株则表现为显著相关; 对 Mn 来说, 只有红尾翎地上部分 Mn 富集量与土壤 HCl 浸提剂提取出的 Mn 有效态量呈极显著正相关, 8 种植物地上部分 Mn 富集量与土壤 HCl 浸提剂提取出的 Mn 有效态量呈显著相关, 表现为狗娃花>细柄草>马松子>乌蕨>千金子>柳叶箬>葛藤, 其余植物两者之间不存在相关性。

从以上分析可以看出, 植株地上部分重金属含量与土壤中 HCl 提取的有效态量间的相关性因重金属和植物种类的不同而有所差异, 但总的看来, 大部分植株地上部分重金属含量与土壤中 HCl 提取的有效态量间存在显著相关性。

从表 24 可以看出, 大部分植株地上部分重金属含量与土壤中重金属全量间不存在相关性, 只有笔管草、葛藤、千金子、白背叶 4 种植物对 Pb 来说, 其地上部分与土壤中重金属全量间存在显著相关; 对 Zn 来说, 只有白背叶的地上部分与土壤中重金属全量间存在显著相关, 其余均不相关; 这 17 种植物地上部分富集 Mn 的量与土壤中 Mn 全量不存在相关性。

表 23 植物地上部分重金属含量与土壤中 HCl 提取的有效态量间的相关性

Table 23 Correlation between the heavy metal content in up-ground parts of plants and the effective states extracted by HCl

	Pb	Zn	Mn
柳叶箬	0.802**	0.759**	0.417*
笔管草	0.843**	0.527*	0.373
五节芒	0.752**	0.826**	0.283
葛藤	0.519*	0.743**	0.408*
细柄草	0.774**	0.628**	0.512*
红尾翎	0.741**	0.508*	0.667**
一年蓬	0.553*	0.587*	0.309
短叶水蜈蚣	0.840**	0.752**	0.483*
狗娃花	0.628**	0.635**	0.517*
乌蕨	0.860**	0.852**	0.438*
马松子	0.632**	0.583*	0.504*
龙葵	0.324	0.586*	0.259
千金子	0.646**	0.704**	0.429*
白背叶	0.882**	0.827**	0.306
二歧飘拂草	0.721**	0.517*	0.359
肖梵天花	0.548*	0.503*	0.287
柔枝莠竹	0.484*	0.527*	0.357

表 24 植物地上部分重金属含量与土壤重金属全量间的相关性

Table 24 Correlation between the heavy metal content in up-ground parts of plants and the total content in the soils

	Pb	Zn	Mn
柳叶箬	0.309	0.207	0.232
笔管草	0.408*	0.336	0.256
五节芒	0.318	0.379	0.141
葛藤	0.404*	0.301	0.112
细柄草	0.331	0.207	0.214
红尾翎	0.303	0.142	0.328
一年蓬	0.106	0.117	0.053
短叶水蜈蚣	0.328	0.103	0.008
狗娃花	0.206	0.135	0.084
乌蕨	0.374	0.326	0.126
马松子	0.208	0.163	0.101
龙葵	0.046	0.359	0.183
千金子	0.421*	0.361	0.129
白背叶	0.447*	0.403*	0.13
二歧飘拂草	0.331	0.305	0.094
肖梵天花	0.106	0.235	0.076
柔枝莠竹	0.114	0.217	0.081

6 讨论

6.1 矿区植被类型特征

矿区是一个非常特殊的生态环境,生活在这些特殊环境中的植物大多自身具有特殊机制,它们依赖这种环境,往往会形成金属异常区植被,这种植被通常以草本植物占绝对优势,偶见灌木和乔木定居,这可能与草本植物较易形成重金属耐性有关^[81]。福建金属矿区植被也以草本植物为主,符合矿山植被的一般特征。

矿区植被在重金属含量严重超标的矿区环境生长, Baker^[82]和 Punz 等^[83]根据植物对重金属的吸收、转移和积累机制,建议将重金属耐性植物分为富集型、指示型和规避型三类。富集型植物能够从土壤中主动吸收富集金属元素,同时植物地上部分重金属含量大于根部重金属含量。本研究发现,一年蓬的地上部分 Cd 含量达到了 $119.51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 根部 Cd 含量为 $92.23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其转运系数为 1.3, 对 Cd 的富集积累能力明显比其他植物强, 是典型的富集型植物。对重金属 Mn 来说, 在这 17 种植物中, 千金子、龙葵、马松子、短叶水蜈蚣、一年蓬、乌蕨、柔枝莠竹和肖梵天花是富集型植物。

指示型植物具有对土壤中重金属的被动吸收特征, 能将重金属吸收至体内, 但大量金属元素囤积于根部, 只有少量向地上部分运移, 减少对光合、呼吸、生殖系统的伤害。短叶水蜈蚣地上部分 Pb 含量为 $200.55 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而根部含量则达到了 $1236.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 柔枝莠竹的地上部分 Pb 含量为 $94.26 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 根部 Pb 含量为 $659.82 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 为指示型植物。规避型植物能抵制植物根系对重金属的吸收并常常将土壤重金属的某种化学形态沉淀在根系表面, 而只有很少量被吸收至体内, 此类植物摄入体内的重金属含量甚少。

6.2 植物对重金属的富集特性

目前发现的 Cd 超富集植物极少, 国际上研究最热门的主要集中在十字花科遏蓝菜 *Thlaspi caerulescens*, 被称为植物修复研究中的参比植物, 同时它还是 Zn 的超富集植物^[84]。Wenzel 等提出应该降低 Baker 等对于 Cd 超富集植物制定的标准, 他认为应降为 $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 才较合理。以地上部分 $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为标准, 他认为 *Thlaspi rotundifolium ssp. cepaeifolium*, *Arabidopsis halleri* 和 *Biscutella laevigata* 也是 Cd 超富集植物^[85], 但目前该标准尚未被广泛采用。

本研究结果表明, 一年蓬的地上部分 Cd 含量达到了 $119.51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超过了 Cd 超富集植物的临界标准, 且根部 Cd 含量为 $92.23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 转运系数为 1.3, 说明一年蓬有较强的转运 Cd 的能力, 是 Cd 的重金属超富集植物。按照 Wenzel 等提出的 Cd 超富集植物的新标准, 即地上部分 Cd 含量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的标准, 在本研究中, 龙葵的地上部分 Cd 含量达到了 57.08

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 且其转运系数更达到了 2.91, 也属于 Cd 的重金属超富集植物。这也验证了魏树和等人提出的龙葵是 Cd 的重金属超富集植物的观点。

Dushenkov et al^[86]指出, 由于 Pb 元素主要以碳酸盐形式结合在植物根部的细胞壁上, 从而限制了其向地上部分的转移, 因此根部是 Pb 积累的主要部位, 根部含量一般比地上部分高出 3-50 倍。Huang et al^[87]通过实验提出, Pb 转移能力很强的植物从根部向地上部分的迁移率也不高于 30%。尽管十字花科两种植物印度芥菜 *Brassica juncea* 和圆叶遏蓝菜 *Thlaspi rotundifolium* 对 Pb 具有很高的积累和转移能力, 但试验证实它们大概有 90% 积累在根部, 向地上部分的转移也很低^[88]。圆叶遏蓝菜 *Thlaspi rotundifolium* 是目前所报道的在野外条件下富集 Pb 最高的植物。

本实验野外研究结果也基本证实了这一点, 参试的 17 种植物绝大多数地上部分与根部 Pb 含量的比值小于 1, 只有一年蓬、柳叶箬的转运系数大于 1, 分别为 2.74、1.59, 但这些只是基于野外调查数据, 尚未经室内试验验证, 也并不能完全排除一年蓬、柳叶箬的地上部分样品受到污染的可能性, 仍需进一步通过室内试验加以验证。

于法钦^[89]也提出, 对于超富集植物定义的标准过于严格。目前, 重金属超富集植物定义标准主要基于三条原则: (1) 植物地上部分吸收富集的重金属含量应超过正常植物 10-500 倍^[90]; (2) 植物体内富集的重金属含量应达到一定的水平^[91]; (3) 植物的转移系数大于 1^[92]。但实际上能同时具备这三个条件的超富集植物是非常罕见的, 这也是目前超富集植物发现数目较少的一个重要原因。因此, 为超富集植物制定一个更科学的标准显得尤为重要。

在本次的调查分析中, 一些植物地上部分重金属的含量可以达到重金属超富集植物的临界标准, 而根部由于也有较高的重金属富集量, 达不到转运系数大于 1 的标准。笔者认为, 植物修复技术通常是利用重金属超富集植物将受污染土壤中的重金属转移到地上部分, 然后通过收割地上部分而加以去除, 因此根系中重金属含量的高低不会影响植物对重金属的修复能力。一般地, 重金属超富集植物大多植株矮小, 生物量较低, 这制约了植物修复技术的发展。虽然相关科研人员通过基因工程的方式, 将控制转运富集重金属的基因转移到生物量大、利于收割的植物上, 但目前这项技术尚处于实验室阶段, 技术上有些问题有待于进一步解决, 距离生产上的应用还有很长的路要走。因此, 还是应立足于在野外条件下筛选对多种重金属有超富集能力的生物量较大的超富集植物。

7 结论

1. 福建金属矿区土壤中均存在严重的重金属污染, 不同金属矿区土壤中 Mn、Zn、Pb

和 Cd 已经达到很高的含量,最高含量分别达到 200004.56 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、24717.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、30431.86 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 438.28 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤中重金属含量均是当地对照土壤的几十倍甚至上百倍。

根据国家土壤环境质量标准三级标准,按照重金属单项污染指数与综合污染指数法进行矿区重金属的污染评价,调查的六个重金属矿区都已遭到严重的 Zn、Pb、Cd 污染,三种重金属的污染程度表现为: Zn: 大田铅锌矿>尤溪冶炼厂>尤溪铅锌矿>连城锰矿>连城铅锌矿>龙岩铁锰矿, Pb: 尤溪冶炼厂>大田铅锌矿>尤溪铅锌矿>连城铅锌矿>龙岩铁锰矿>连城锰矿, Cd: 尤溪冶炼厂>大田铅锌矿>尤溪铅锌矿>连城铅锌矿>连城锰矿>龙岩铁锰矿。

2. N.L.Nemerow 综合污染指数评价福建金属矿区的污染现状,结果表明:被调查的六个金属矿区 Zn、Pb 和 Cd 的单项污染指数均远超过了 1,受到重金属污染;N.L.Nemerow 综合污染指数超过了 3,表明福建不同矿区土壤遭到严重的 Mn、Zn、Pb 和 Cd 污染,其污染程度表现为:尤溪铅锌冶炼厂>大田铅锌矿>连城铅锌矿>尤溪铅锌矿>连城锰矿>龙岩铁锰矿。

3. 以单个重金属平均值的潜在生态富集系数(C_f)来评价,被调查的所有金属矿区的 C_f 均大于 6,说明 Cd、Zn、Pb 的单个重金属污染均已达到极强的程度,其中 Cd 的污染最为严重。矿区土壤潜在生态风险指数 Rf 均大于 1200,这说明被调查的所有矿区土壤其潜在的生态风险都已达到很严重的水平。以单个重金属的潜在生态风险参数来评价, Zn : $80 > E^r > 40$ 的有 3 个矿区,分别是连城锰矿、连城铅锌矿、龙岩铁锰矿; $160 > E^r > 80$ 的有一处,为尤溪铅锌矿; $320 > E^r > 160$ 的有两处,为大田铅锌矿和尤溪铅锌矿冶炼厂。Pb、Cd 均大于 320,从福建属矿区土壤单个重金属的潜在生态危害参数来看,各重金属污染物对生态风险影响程度从大到小的顺序为: $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn}$,其中 Cd 属于极强污染,应引起足够重视。

4. 在金属矿区的采矿点、生产车间、尾矿库、沉淀池及其附近地区等重金属含量较高的地方选取生长范围较广、生物量较大的禾本科、菊科、莎草科、锦葵科等共计 23 科 58 种植物。

植物地上部分 Pb 绝对含量超过 Pb 重金属超富集植物临界值 $1000\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的植物有笔管草、五节芒、柳叶箬,柳叶箬属于 Pb 重金属超富集植物。一年蓬的地上部分 Cd 含量达到了 $119.51\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,且转运系数为 1.3,符合重金属超富集植物的筛选标准,可以用来修复 Cd 污染严重的土壤。

乔木植物白背叶对 Mn、Cd、Zn、Pb 均有较大的富集积累量,地上部分 Pb 含量达到了 $935.24\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,接近了超富集植物的临界值,Cd 含量为 $73.17\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,如果按照 Wenzel 等提出的 Cd 超富集植物的新标准,即地上部分 Cd 含量为 $50\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的标准,这一含量超

过了新标准，加上白背叶的生物量很大，可以用来修复受多种重金属复合污染的土壤。

5. HCl 浸提剂比 DTPA 浸提剂更适合福建矿区土壤的重金属有效态的提取，对同一种重金属，HCl 浸提剂的浸提能力全部好于 DTPA 浸提剂。对 Mn、Zn、Pb 来说，HCl 浸提剂提取出的有效态量分别是 DTPA 提取出的 2.72、1.55、2.14 倍。对 Pb 来说，这两种浸提剂提取出的 Pb 与土壤中的 Pb 的全量均显著相关。对 Zn 来说，HCl 浸提剂提取出的有效态量与土壤中的 Zn 全量显著相关，但 DTPA 提取出的有效态量则与土壤中的 Zn 全量表现出不相关。对 Mn 来说，两种浸提剂提取出的有效态量均与土壤当中 Mn 全量不相关。

各重金属提取量由于土壤的物理组成和化学性质以及浸提剂提取机理不同而与土壤中全量间相关性不同，其中提取态 Pb 与土壤全量相关性最好，Zn 次之，Mn 最差。HCl 提取出的 Zn、Mn 的有效态量呈极显著相关，其余重金属元素间的有效态量无显著相关性。

6. 大部分植株地上部分重金属含量与土壤中 HCl 提取的有效态量间存在显著相关性。12 种植物地上部分重金属富集量与 HCl 浸提剂提取出的 Pb 有效态量呈极显著相关，其相关程度大小排序为：白背叶>乌蕨>笔管草>短叶水蜈蚣>柳叶箬>细柄草>五节芒>红尾翎>二歧飘拂草>千金子>马松子>狗娃花，肖梵天花、柔枝莠竹、一年蓬、葛藤呈显著相关，只有龙葵表现出地上部分富集量与土壤中 HCl 浸提剂提取出的有效态量间相关性不显著；

9 种植物的地上部分 Zn 的富集量与土壤中 HCl 浸提剂提取出的有效态量间极显著相关，其大小顺序为：乌蕨>白背叶>五节芒>柳叶箬>短叶水蜈蚣>葛藤>千金子>狗娃花>细柄草，其余植株则表现为显著相关；对 Mn 来说，只有红尾翎的地上部分 Mn 富集量与土壤中 HCl 浸提剂提取出的有效态量呈极显著正相关，8 种植物地上部分 Mn 富集量与土壤中 HCl 浸提剂提取出的有效态量显著相关，具体表现在：狗娃花>细柄草>马松子>乌蕨>千金子>柳叶箬>葛藤，其余植物地上部分 Mn 富集量与浸提剂提取的有效态量间不存在相关性。

大部分植株地上部分重金属含量与土壤中重金属全量间不存在相关性，只有笔管草、葛藤、千金子、白背叶 4 种植物对 Pb 来说，其地上部分与土壤重金属全量间显著相关；对 Zn 来说，只有白背叶的地上部分与土壤中重金属全量间存在显著相关关系，其余植物二者之间均不相关；这 17 种植物的地上部分 Mn 富集量与土壤中 Mn 全量相关性不显著。

参考文献

- [1] DAN TV. Phytoremediation of metal contaminated soils: metal tolerance and metal accumulation in *Pelargonium* sp. [D]. The University of Guelph, 2001.
- [2] QUEROL X, ALASTUEY A, LOPEZ A, et al. Levels and chemistry of atmospheric particulates induced by a spill of heavy metal mines wastes in the Donana area, Southwest Spain, Western Europe[J]. *Atmosphere Environment*, 2000, 34(2): 239-253.
- [3] 陈同斌. 我国土壤环境问题亟待重视[N]. *科技日报*, 1998:12-22.
- [4] 区自清. 根据我国污灌现状建设污水处理系统[J]. *农业环境保护*, 1989,8(1):42-44.
- [5] 周健民, 石元亮. 面向农业与环境的土壤科学[M]. 北京:科学出版社, 2004: 22-28.
- [6] 许嘉琳, 杨居荣. 陆地生态系统中的重金属[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1995:358-376.
- [7] 陈怀满著. 土壤—植物系统中的重金属污染[M]. 北京:科学出版社, 1996: 1-35.
- [8] 周启星, 宋玉芳著. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京:科学出版社, 2004:316-320.
- [9] 骆永明. 金属污染土壤的植物修复[J]. *土壤*, 1999, (5):261-265.
- [10] 魏树和, 周启星. 重金属污染土壤植物修复基本原理及强化措施探讨[J]. *生态学杂志*, 2004, 23(1): 65-72.
- [11] MOREL J L. Bioavailability of trace elements to terrestrial plants [A]. In Tarradellas, Bitton, G, Rossel D (Eds.) *Soil Ecotoxicology*[C]. Lewis, Boca Baton, 1997:141-178.
- [12] 陈怀满, 郑春荣, 涂从, 等. 中国土壤重金属污染现状与防治对策[J]. *Ambio-人类环境杂志*, 1999, 28(2):130-134.
- [13] LOTTERMOSER B G, ASHLEY P M, LAWIE D C. Environmental geochemistry of the Gulf Creek copper mine area, north-eastern New South Wales, Australia [J]. *Environmental Geology* 1999, 39(1):61-74.
- [14] RAPANT S, RAPOSOVA M, BODIS D, et al.. Environmental-geochemical mapping program in the Slovak Republic [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1999, 66(2): 151-158.
- [15] JUNG M C. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine. Korea [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1369-1375.
- [16] KIM J Y, KIM K W, LEE J U, et al. Assessment of As and heavy metal contamination in the vicinity of Duckum Au-Ag mine. Korea [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2002, 24: 215-227.
- [17] SPONZAA D, KARAOGLU N. Environmental geochemistry and pollution studies of Aliaga metal industry district [J]. *Environment International*.2002, 27: 541-553.

- [18] ASHLEY P M, LOTTERMOSER B G, COLLINS A J. Grant Environmental geochemistry of the derelict Webbs Consols mine, New South Wales, Australia [J]. *Environmental Geology*, 2004, 46: 591-604.
- [19] 刘翠华, 依艳丽, 张大庚, 等. 葫芦岛锌厂周围土壤镉污染现状研究[J]. *土壤通报*, 2003, 34(4): 326-329.
- [20] 陈怀满, 郑春荣, 涂从, 等. 中国土壤重金属污染现状与防治对策[J]. *Ambio-人类环境杂志*, 1999, 28(2):105-112.
- [21] 马名扬. 河台金矿区砷的污染特征及其环境地球化学效应[D]. 广州: 中山大学硕士学位论文, 2003.
- [22] 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.
- [23] 何孟常, 王子健, 汤鸿霄. 乐安江沉积物重金属污染及生态风险性评价[J]. *环境科学*, 1999, 20(1):7-10.
- [24] 王振刚, 何海燕, 严于伦. 石门雄黄矿地区居民砷暴露研究[J]. *卫生研究*, 1999, 28(1):6-8.
- [25] BAKER AJM, MCGRETH SP, REEVES RD, et al. Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils. [M]. Boca Raton Florida: CRC Press LLC, 1999, 85-107.
- [26] NAKAMURA K. Removal of mercury from mercury contaminated sediments using a combined method of chemical leaching and volatilization of mercury by bacteria [J]. *Biodegradation*, 1999, 10(6): 443-447.
- [27] MINGUZZI C. I. Societa Toscana concentration di nickel delle ceneri di sum bertolonii Desv [J]. *Memorie di Scienze Naturali Serie A*, 1948, 55: 49-74.
- [28] JAFFRE T, REEVES R D, BEEQUER T. *Sebertia acuminata*: A hyperaccumulator of nickel from New Caledonia [J]. *Science* 1976, 193:579-58.
- [29] BROOKS RR, LEE J, REEVES R D, et al. Copper and cobalt uptake by *haumanisastrum* species [J]. *Plant and Soil*, 1977, 48:541-544.
- [30] CHANEY K, MAKIK M, LI Y M, et al. Proceedings of Extended Abstracts of the 5th [J]. *International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, 1999, 13(1):14-15.
- [31] BROOKS RR. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicators plants [J]. *Journal Geochemical Exploration*, 1977, 21(7): 49-57.
- [32] BROOKS RR, Lee J, Reeves R D, et al. *Horsetails (Equisetum)* as indicators of gold mineralization [J]. *Journal Geochemical Exploration*, 1981, 5(16): 21-26.
- [33] 沈德中. 污染环境的生物修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 312-319.
- [34] RASCIO N. Metal accumulation by some plants growing on zinc-mine deposits [J]. *Oikos*, 1977, 15 (29): 250-253.
- [35] REEVES RD, BAKER AJM. Metal accumulating plants [A]. In: Raskin I, eds. *Phytoremediation of Toxic*

Metals: Using Plant to Clean Up the Environment[C]. 2000, New York: John Wiley.

[36] REEVES R D, BROOKS R R. Hyperaccumulation of lead and zinc by two metallophytes from mining areas of central Europe [J]. Environmental Pollution (Series A), 1983, 31(4): 277-285.

[37] BAKER AJM, BROOKS R R. The possibility of in situ heavy metal decontamination of soils using crops of metal-accumulating plants [J]. Resources Conserv Recycl, 1994, 35(11):41-49.

[38] 黄会一. 木本植物对土壤Cd的吸收富集和耐性[J]. 中国环境科学, 1989, 9(5):327-330.

[39] 某铅锌矿坑口周围具有重金属超积累特征植物的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(3):33-39.

[40] 苏德纯, 黄焕忠. 油菜作为超积累植物修复Cd污染土壤的潜力[J]. 中国环境科学, 2002, 22(1):48-51.

[41] 刘威, 东文圣, 蓝崇钰, 等. 宝山堇菜(*Viola baoshanensis*)——一种新的 Cd 超富集植物[J]. 科学通报, 2003, 48(19):2046-2049.

[42] 陈同斌, 韦朝阳. As超富集植物蜈蚣草及其对As的富集特征[J]. 科学通报, 2002, 16(2):47-51.

[43] 韦朝阳, 陈同斌. 大叶井口边草——一种新发现的富集As的植物[J]. 生态学报, 2002, 22(5):777-778.

[44] 唐世荣, B. M. Wilke. 植物修复技术与农业生物工程[J]. 农业工程学报, 1999, 15(2):21-26.

[45] 李华, 骆永明, 宋静. 不同铜水平下海洲香薷的生理特性和铜积累研究[J]. 土壤, 2002, 34(4):225-228.

[46] 黄会一, 蒋德明, 张春兴, 等. 木本植物对土壤中的镉的吸收、积累和耐性[J]. 中国环境科学, 1989(5):323-330.

[47] 林匡飞, 张大明, 李秋洪, 等. 苎麻吸镉特性及镉土的改良试验[J]. 农业环境保护, 1996, 15(1):1-4.

[48] 林治庆, 黄会一. 植物对土壤中汞的吸收积累及耐性[J]. 农业环境科学学报. 1989, 9(4):315-319.

[49] 林治庆, 黄会一. 运用林业生态工程防治环境污染[J]. 城市环境与城市生态. 1988, 8(3):35-40.

[50] 杨肖娥, 龙新宪. 东南景天(*Sedum alfredii* H)——一种新的锌超积累植物[J]. 科学通报 2002, 47(13):1003-1007.

[51] 叶海波, 杨肖娥, 何冰, 等. 东南景天对锌锡复合污染的反应及其对锌锡吸收和积累特性的研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5):513-518.

[52] 杨肖娥, 龙新宪, 倪吾仲. 超积累植物吸收重金属的生理及分子机制[J]. 植物营养与肥料学报, 2002, 1:8-15.

[53] 李文学, 陈同斌. 超富集植物吸收富集重金属生理和分子生物学机制[J]. 应用生态学报, 2003, 14(4):627-631.

[54] 魏树和, 周启星, 王新. 18种杂草对重金属的超积累特性研究[J]. 应用基础与工程科学学报. 2003, 11(2):152-160.

[55] 薛生国, 陈英旭. 中国首次发现的Mn超积累植物-商陆[J]. 生态学报, 2003, 5(23):935-937.

- [56] BENSON W H, ALBERTS J J, ALLEN H E, et al. Bioavailability: physical, chemical, and bioavailability interactions [M]. Boca Raton, Lewis Publishers, 1994: 63 - 71.
- [57] 单孝全, 王仲文. 形态分析与生物可给性[J]. 分析实验室, 2001, 20 (6) : 103 - 107.
- [58] LANNO R, WELLS J, CONDER J, et al. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms[J]. *Ecotoxicology and Environmental safety*, 2004, 57: 39 - 47.
- [59] 王仲文. 土壤中重金属及稀土元素的形态分析和生物可给性研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2002.
- [60] NELSON A T. Use of Biomonitoring of Control Toxics in the US, Fish Physiology, Toxicology, and Water Quality Management [M]. Processings of an International Symposium Sacramento, California, USA, Sep. 1993: 18 - 19.
- [61] MCCARTY L S MACKAY D. Enhancing ecotoxicological modeling and assessment, body residues and modes of action [J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27: 1719 - 1728.
- [62] ELL ICKSON KM, MEEKER R J, GALLLO M A, et al. Oral bioavailability of lead and arsenic from a N IST standard reference soil material [J]. *Archives of Environment Contamination Toxicology*, 2001, 40, 128-135.
- [63] LEE B G, LEE J S, LUOMA S N, et al. Influence of acid volatile sulfide and metal concentrations on metal bioavailability to marine invertebrates in contaminated sediments [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34 (21): 4517 - 4523.
- [64] RUBY M V, SCHOOF R, BARTTIN W, et al. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33 (21): 3697 - 3705.
- [65] 尹君, 刘文菊, 谢建治, 等. 土壤中有效态镉、汞浸提剂和浸提条件研究[J]. 河北农业大学学报, 2000, 23 (2) : 25-28.
- [66] 闭向阳, 杨元根, 冯新斌, 等. 简化连续提取法评价污染土壤中Zn、Cd的植物有效性[J]. 环境科学, 2006, 27 (4) : 52-56.
- [67] 徐亚平, 刘凤枝, 蔡彦明, 等. 土壤中铅镉有效态提取剂的选择[J]. 监测分析, 2005, 4: 36-40.
- [68] 李永涛, 刘科学, 张池, 等. 广东大宝山地区重金属污染水田土壤的Cu、Pb、Zn、Cd含量与DTPA浸提态含量的相互关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23 (6) : 1110-1114.
- [69] 中华人民共和国土壤环境质量标准. GB 15618-1995.
- [70] 祖旭宇, 李元. 蔬菜及土壤的铅、镉、铜和锌污染及评价方法初探[J]. 云南农业大学学报, 2004, 19(4): 457-461.

- [71] 白云. 郑州市污染区土壤、粮食、蔬菜重金属污染状况及其评价[J]. 河南科学, 2002, 20(4): 399-402.
- [72] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control — A sedimentological approach [J]. Water research, 1980, 14: 975-1001.
- [73] 陈振金. 福建省土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1992, 13(4): 70-75.
- [74] 吴双桃. 镉污染土壤超富集植物选择和镉锌复合污染实验研究[D]. 中南林学院, 2003.
- [75] GEMMELL R P. Colonization of Industrial Wasteland. London: Edwars Amold [M], 1997, 107-112.
- [76] BAKER AJM, PROCTOR J. The influence of cadmium, copper, lead and zinc on the distribution and evolution of metalophytes in british Isles [J]. .Pl syst. Evol. 1990, 173: 91-108.
- [77] 赵立新. 杂草对重金属的生物积累特性的研究[J]. 环境与生态环境保护科学, 2004, 30(125): 42-46.
- [78] 阳承胜, 蓝崇钰, 束文圣. 重金属在宽叶香蒲人工湿地系统中的分布与积累[J]. 水处理技术, 2002, 28(2): 101-104.
- [79] 李发生, 韩梅, 熊代群, 等. 不同浸提剂对几种典型土壤中重金属有效态的浸提效率研究[J]. 农业环境科学学报 2003, 22 (6) : 704-706.
- [80] 贺建群, 许嘉琳, 杨居荣, 等. 土壤中有效态Cd、Cu、Zn、Pb提取剂的选择[J]. 农业环境保护 1994, 13 (6) : 246-251.
- [81] ERNST W. Mine vegetation in Europe. In: SHAW A.J.ed. Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects [M]. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1989, 21-38.
- [82] BAKER A. J. M., Accumulators and excluders—strategies in the response of plants to heavy metals [J]. Journal of Plant Nutrition, 1981, 3: 643-654.
- [83] PUNZ W. F., SIEGHARDT H. The response of roots of herbaceous plant species to heavy metals [J]. Environmental and Experiment Botany, 1993, 33(1): 85-98.
- [84] BROWN S.L., CHANEY R. L., ANGLE J.S., et al. Phytoremediation potential of *Thlaspi ca erulescens* and bladder campion for zinc and cadmium-contaminated soil [J]. Journal of Geochemical exploration, 1994, 7: 49-77.
- [85] 沈德中. 污染环境的生物修复 [M]. 化学工业出版社, 北京 2002, 311-312.
- [86] DUSHENKOV V., KUMAR P. B.A.N., MOTTOH .RASKINI. Rhizofiltration—the use of plants to remove heavy-metals from a queous streams [J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29: 1239-1245.
- [87] HUANG J.W., CHEN J.J., BERTI W .R, et al. Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction [J]. Enviornment Science and Technology, 1997, 31: 800-806.
- [88] KUMAR P, DUSHENLOV S., MOTTO H, RASKIN I. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils [J]. Environment Science and Technology, 1995, 29: 1232-1238.

- [89] 于法钦. 云南兰坪铅锌矿区植被及优势植物重金属含量研究[D], 中山大学, 2005.06.
- [90] SHENZ .G, LIU Y .L. Progress in the study on the plants that hyperaccumulate heavy metal [J]. *Plant Physiology Commun*, 1998, 34:133-139.
- [91] BAKER A.J.M., BROOKS R.R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate elements -A review of their distribution [J], *ecology and phytochemistry. Biorecovery*, 1989, 1: 86-126.
- [92] ZU Y.Q., LI Y .,CHRISTIANS . Accumulation of Pb, Cd, Cu and Zn in plants and Hyperaccumulator choice in Lanping lead-zinc mine area [J], *China Environment International*, 2004.30 (4):567-576.

致 谢

本论文是在导师马祥庆教授悉心指导下完成的，从论文的选题、试验的设计、实验材料的准备、试验的具体实施以及论文的定稿成文，无不凝聚着导师的心血。导师敏锐的观察能力，严谨的学术作风，忘我的工作精神给我留下了深刻的印象，将使我终身受益。在即将完成学业之际，向尊敬的导师表示崇高的敬意！

在研究工作的实施过程中，一直承蒙师母刘爱琴研究员的悉心指导和大力支持，在调查过程中还受到福建省尤溪县林科所吴大忠副所长、连城县林业局张世彪站长、罗增言同志、龙岩林科所赵永建所长、龙岩市新罗区林业局陈远征师姐等的热情帮助和大力支持，李升平老师、陈世品老师在植物的鉴定的过程中，资环学院罗光老师在实验过程中都给予了热情的帮助。在外业调查与室内分析中得到研究生陈加松、刘明新、李培建、宋享镇、黄路光、臧国长、何友兰、黄雍蓉等同学的鼎力支持，2003级、2004级生态学专业本科生江伟、陈蕃、邱巍巍、郑时兵、颜艺洳、俞新玲等同学也给予了大力帮助，正是他们的关心和支持使作者克服了各方面的困难，保证了研究顺利完成。在此成文之际，作者谨向以上各位老师和同学致以最真诚的感谢！

导师马祥庆教授与师母刘爱琴研究员除了在作者的研究过程中提供了热情帮助外，在作者的学习和生活中也给予了无微不至的关怀与照顾，他们的关爱和帮助让本人感激不尽，永生难忘！再次向导师与师母表示深深地感谢！

最后，向在百忙之中抽出宝贵时间来对论文进行审阅与指导的各位专家致以最诚挚的谢意！

作者：王学礼

2008年6月于福建农林大学