

九华铜矿重金属环境污染状况研究

刘小红^{1,2}, 周东美^{1*}, 郝秀珍¹, 司友斌², 仓龙¹, 王玉军¹, 陈怀满¹

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 安徽农业大学资源环境学院, 合肥 230036)

摘要: 选择江苏九华铜矿区, 对其周边土壤和作物的重金属污染状况进行了研究。结果发现, 约有一半的采样点土壤全 Cu 含量超过我国土壤环境质量三级标准 (400 mg/kg), 其 DTPA 提取态 Cu 含量的平均值为 117 mg/kg。通过对矿区土壤重金属间的相关分析表明, 土壤 Cu 与 Zn、Pb、Cd、Co 之间呈极显著的正相关关系 ($p < 0.01$), 而与 Cr、Ni 无显著相关, 说明了该铜矿区土壤还伴有外源 Zn、Pb、Cd、Co 的污染。土壤复合污染指数 (PI) > 1.0 的土壤样品占 57.3%。矿区周围作物可食部位 Cu、Zn、Pb、Cd 和 Cr 的含量均较高。

关键词: 铜矿; 重金属; 农田土壤; 环境污染

中图分类号: X53

重金属是一类重要的环境污染物, 而人类活动是引起土壤重金属污染的主要原因。金属矿山的开采、农药和化肥的大量使用、汽车尾气与生活污水的排放及污泥农用等都导致土壤重金属含量增加。当重金属通过土壤-植物系统进入生物体并积累超过一定含量时, 即会对生物产生毒害^[1]。据不完全统计, 我国利用污水灌溉农田的面积为 1000 多万 hm², 其中 30% 的土壤遭受不同程度的重金属如 Cd、Hg、Pb、Cu、Zn 等的污染。此外, 我国的矿山废弃地已达 200 多万公顷, 并仍以 2.5 万 hm²/年的速度增加^[2-3]。土壤一旦被重金属污染以后不仅对植物生长发育产生直接影响, 且重金属在植物根、茎、叶及籽粒中大量积累, 还会严重影响农产品的品质, 并通过食物链危及人类健康^[4-5]。

本文针对江苏九华铜矿区的污染现状开展了研究, 以期为认识铜矿区环境状况和发展矿区生态恢复技术等提供重要的技术和决策支持。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与处理

江苏九华铜矿位于南京市江宁区汤山镇东北, 北纬 $31^{\circ}4' \sim 32^{\circ}7'$, 东经 $118^{\circ}22' \sim 119^{\circ}14'$, 属北亚热带湿润性气候。该地区的土壤以黄棕壤为主, 农业上主要种植水稻和蔬菜。

样点的布置采用随机与功能区相结合的方法, 考虑到该矿区的地理特点, 主要是沿矿区的水流和风向,

对附近的农田和蔬菜地进行土壤和作物样品的采集。研究范围包括整个九华铜矿区、小伏牛山村和老伏牛山村等, 每个样点均用 GPS 定位。由 GPS 定位样点后, 在样点处采集土壤和作物样品, 并记下样点处的经纬度 (图 1)。每个土壤样品采自表层 0 ~ 15 cm, 样点周围 5 m × 5 m 的 9 个子样点的混合土样。采样时间分别为 2004 年 4 月和 9 月; 植物样用不锈钢剪刀剪下地上部, 装入聚乙烯塑料袋。土壤样品带回实验室后自然风干, 然后用玛瑙研钵磨细,

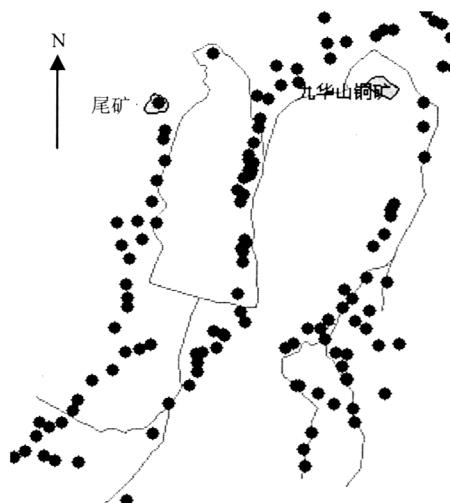


图 1 九华铜矿区土壤采样点分布图

Fig. 1 Soil sampling map of the Jiuhua copper mine located to the east of Nanjing, Jiangsu

①基金项目: 中国科学院创新团队国际合作伙伴计划、国家自然科学基金 (40671095) 和安徽省教育厅自然科学研究项目 (2003kj135) 资助。

* 通讯作者 (dmzhou@issas.ac.cn)

作者简介: 刘小红 (1979—), 女, 安徽巢湖人, 讲师, 主要研究方向为土壤污染修复。E-mail: liuxiaohong@ahau.edu.cn

分别过 10 目、20 目和 100 目筛，待测。植物样品带回实验室后，先用自来水冲洗干净，再用去离子水冲洗，用吸水纸吸干，放入烘箱中在 105℃下杀青 1 h，再调至 70℃烘干，用不锈钢磨样机磨碎，待测。

1.2 分析方法

土壤中重金属全量分析方法为：先将过 100 目的土壤样品在 105℃下烘 2 h 后，称取 0.5000 g 放入聚四氟乙烯坩埚中，用 HF-HNO₃-HClO₄ 法消化，原子吸收光度法测定各元素含量。土壤 DTPA 提取元素的测定用 0.005 mol/L DTPA 按 V 液 : M 土 = 2:1 的比例提取，振荡 2 h，过滤，AAS 法测定各元素含量。植物样品经烘干后，称取 0.5000~1.000 g 放入锥形瓶中，采用 HNO₃-HClO₄ 法^[6]消化，AAS 测定。

1.3 数据分析

使用的统计方法包括：多元相关分析 (pearson two-tails bivariate correlations)、差异显著性分析 (one-way ANOVA) 和聚类分析 (cluster analysis) 等；统计使用的软件主要有 SPSS 11.0 和 Excel 等。

2 结果与讨论

2.1 研究区土壤重金属全量分析

研究全区共采集表层土壤样品 124 个，植物样品 86 个。

通过对土壤样品重金属全量的分析发现，该矿区附近的农田土壤已被采矿活动污染。土壤中 Cu、Zn 的全量较高，最高值分别为 3320 mg/kg 和 704 mg/kg，并且超标的样品也较多，其平均含量分别达 547 mg/kg 和 219 mg/kg，但全量 Pb、Cd、Cr、Ni 含量相对较低，几乎都未超过我国土壤环境质量三级标准（表 1）。

表 1 研究区土壤重金属全量的描述性统计 (mg/kg, n = 124)

Table 1 Descriptive statistics of total soil heavy metal concentrations in the mine area

重金属	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数 (%)
Cu	27.0	3320	547	524	86.34
Zn	16.8	704	219	143	65.65
Pb	17.5	313	71.7	39.3	61.27
Cd	0.06	4.28	0.69	0.68	97.30
Cr	21.0	154	59.6	18.5	31.82
Ni	10.4	57.5	31.0	8.48	27.35
Fe	21315	121484	43397	16035	54.04
Mn	92.4	2803	687	377	67.37
Mg	3195	12108	6060	1313	21.62
Co	2.09	65.6	20.1	8.94	49.28

注：南京市土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr 元素背景值分别为 32.2、76.7、24.8、0.19 和 59.0 mg/kg。

而从统计结果来看，全区土壤重金属含量分布状况很不均匀，体现在变异系数比较大，特别是 Cu、Zn、Pb、Cd、Fe 及 Mn 的变异系数均超过 60%，而 Co、Cr、Ni 与 Mg 的变异系数较小，这是因为它们的含量变化相对较小。

分析发现，土壤中 Cu 含量超过国家土壤三级标准 (400 mg/kg) 的样品占了 48.4%，Zn 含量超过 400 mg/kg 占总样品数的 14.3%，这说明人为的采矿活动已影响了该地区的土壤环境状况^[7]。Cu、Zn 含量较高的地区多是在离采矿点较近的地区和沿着水流的地区，而离采矿点及水流较远的地区，其含量都较低，基本在国家土壤环境质量三级标准以内。

土壤重金属之间的相互关系见表 2。土壤全 Cu 与全 Zn、Pb、Cd、Co、Mo 都有极显著的正相关关系，而与 Cr、Ni 之间无显著相关性。大量元素 Fe、Mn、Mg 与全量 Pb、Cd、Cr、Co 之间几乎也都呈显著正相

关关系。这说明在一定程度上，铜矿区不仅土壤 Cu 的污染较严重，而且也伴有着一些其他重金属的污染。

2.2 研究区土壤重金属 DTPA 提取态含量及其相关分析

土壤中被 DTPA 浸提出的重金属通常被认为是生物有效的形态。采用 0.005 mol/L DTPA 对所有土壤样品进行浸提（表 3）。土壤中 Cu 提取态含量较高，最高达 776 mg/kg，平均值为 117 mg/kg；而 Zn、Pb 的含量较低，分别介于 1.24~46.1 mg/kg 和 0.13~30.2 mg/kg 之间，平均值分别为 13.1 mg/kg 和 7.45 mg/kg。而土壤中 Cd、Cr 提取态含量很低。

为了进一步了解土壤重金属 DTPA 提取态含量与其全量间的关系，进行了两者间的相关性分析。土壤中 Cu、Zn 的 DTPA 提取态与其全量呈极显著的正相关关系 ($p < 0.01$)，其相关系数分别为 0.723 和 0.676（图 2）。这表明在供试土壤样品中，尽管存在农业耕作

表2 不同土壤重金属全量之间相关关系分析

Table 2 Correlation coefficients between soil heavy metals in the study area

	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	Fe	Mn	Mg	Co
Cu	1									
Zn	0.563**	1								
Pb	0.370**	0.783**	1							
Cd	0.611**	0.879**	0.695**	1						
Cr	-0.079	0.005	-0.030	-0.045	1					
Ni	0.017	0.129	0.041	0.178*	0.479**	1				
Fe	0.552**	0.237**	0.059	0.259**	-0.172	-0.141	1			
Mn	0.303**	0.205*	-0.013	0.265**	-0.043	0.131	0.626**	1		
Mg	0.294**	0.253**	0.287**	0.281**	0.374**	0.346**	0.127**	0.148	1	
Co	0.477**	0.201*	0.040	0.196*	0.197*	0.166*	0.308**	0.316**	0.323**	1

注: *显著相关水平 ($P<0.05$); **极显著相关水平 ($P<0.01$)。

表3 九华铜矿区土壤重金属提取态描述性统计分析 (mg/kg, n = 124)

Table 3 Descriptive statistics of DTPA extractable soil heavy metals in the mine area

重金属	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数(%)
Cu	0.62	776	117	113	95.86
Zn	1.24	46.1	13.1	10.3	78.76
Pb	0.13	30.2	7.45	6.14	82.42
Fe	5.4	186	51.8	34.1	65.91
Mn	1.4	196	37.9	32.2	84.90
Mg	21.6	343	130	55.4	42.76

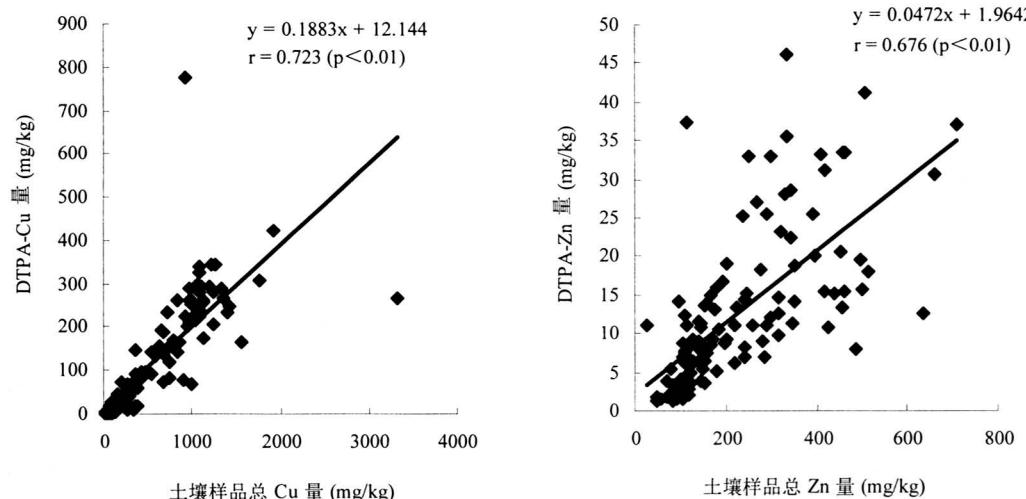


图2 研究区土壤样品的Cu、Zn总量分别与其DTPA提取态含量之间的关系

Fig. 2 Relationship between total soil Cu/Zn and DTPA extractable soil Cu/Zn

和灌排水等人为扰动，但 DTPA 提取态重金属仍与总量表现出密切的关系，说明污染的来源具有一致性。土壤 DTPA 提取态重金属作为一种高生物有效性的重金属形态，其快速方便的提取程序，可作为一种有效

的重金属污染评价指标。

活化率定义为土壤重金属 DTPA 提取态与总量的比值，它反映了离子态、螯合态等重金属有效成分所占总量的百分比，活化率越高金属就越容易迁移，并

易被作物吸收。从研究区重金属活化率的描述性统计分析结果(表4)可以看出,研究区域Cu活化率的平均值较高,为18.2%,与其他金属活化率相比较,有显著性的差异,这说明该区Cu迁移率较高,对作物的危害性较大。而Zn、Pb的活化率较低,分别为5.84%和9.90%,这说明虽然Zn和Pb的全量也较高,但其迁移率较低,对作物的威胁性较小。方差分析显示,3种土壤重金属间的DTPA活化率差异极显著($p < 0.01$),相比较而言是Cu>Pb>Zn,Cu的活化率较大。本研究结果与李永涛等^[8]研究结果相似,Pb的活化率较Zn高,大量元素Fe、Mn、Mg的平均全量都比较高,分别为121484、2802和12108 mg/kg(表1),但其

活化率较低,分别只有0.14%、6.73%和2.15%(表4)。

2.3 研究区土壤重金属污染指数(PI)分析

大多数土壤重金属污染都不是单个元素的简单污染,而是多元素的复合污染,并且,复合污染比单一污染叠加后的效应更复杂。土壤复合污染指数可以表征土壤重金属的复合污染程度,可表示为 $PI = [(Cd/3 + Cu/100 + Pb/100 + Zn/300)/4]$,其中当 $PI > 1.0$ 时,被视为重金属复合污染,应用该方法可得图3的结果。九华铜矿区的PI值介于0.19与8.99之间,平均值为1.28,超过了1.0,其中PI超过1.0的样品占总样品数的57.3%。说明该区的土壤重金属污染状况较严重。由变异系数得知,PI在该区内变化较大。

表4 研究区土壤DTPA提取态重金属活化率的描述性统计(%, n=124)
Table 4 Descriptive statistics of percentages of DTPA extractable against total soil metals

重金属	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数(%)
Cu	6.83	83.8	18.2 a A	10.2	56.04
Zn	1.66	40.5	5.84 c C	4.91	84.48
Pb	0.43	21.9	9.90 b B	4.67	47.47
Fe	0.016	0.541	0.14 e D	0.11	78.57
Mn	0.39	49.4	6.73 c C	6.27	94.03
Mg	0.51	5.39	2.15 d D	0.90	40.91

注:字母相同表示无显著性差异,字母不同表示有显著性差异(小写字母: $p < 0.05$;大写字母: $p < 0.01$)。

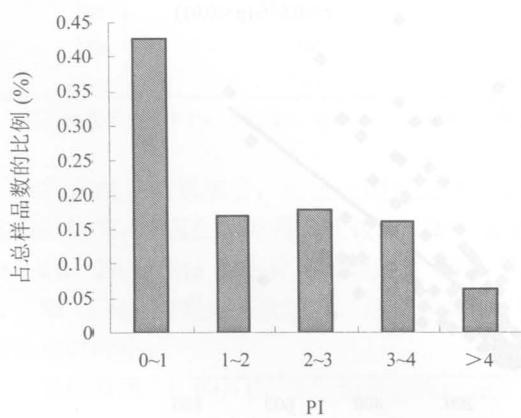


图3 重金属污染指数(PI)指教频率分布图

Fig. 3 Frequency distribution of PI in soils

2.4 研究区作物体内重金属含量分析

对研究区进行了作物样品的采集分析,其重金属含量结果如表5所示。Cu、Zn、Pb、Cd、Cr在作物中被检测的含量最高值分别为47.4、198、9.01、1.85和11.4 mg/kg。由其平均含量可得出,Cu、Zn在作物

可食用部位含量较高,分别为14.73和76.57 mg/kg。频率分布结果显示,Cu、Zn在作物体内超标率分别达67.5%和90.0%。Pb、Cd、Cr的平均含量分别为2.12、0.41和4.25 mg/kg,虽然含量与Cu、Zn相比较低,但

表5 研究区作物可食部位重金属含量的描述性统计分析(mg/kg)

Table 5 Descriptive statistics of heavy metals in edible parts of crops in the study area

重金属	最小值	最大值	平均数	标准差	变异系数(%)
Cu	2.9	47.4	14.73	9.73	66.06
Zn	7.2	198	76.57	26.2	98.57
Pb	0.23	9.01	2.12	1.55	73.11
Cd	0.018	1.85	0.41	0.407	99.27
Cr	0.18	11.4	4.25	2.37	55.76
Fe	1.5	724	227	156	68.70
Mn	1.4	1360	97.6	97.5	99.86
Ca	156	47580	14577	11328	77.71
Mg	434	6801	2977	1632	54.83

注:蔬菜Cu、Zn、Pb、Cd、Cr标准分别为10、20、0.2、0.05和0.5 mg/kg。

是其超标率也较高，分别达 62.5%、47.1% 和 91.8%。这说明了该区由于铜矿的影响，对农田作物和蔬菜的危害较大。

在污染土壤环境中，不同种类蔬菜对同种重金属的吸收是不相同的，一般而言，叶菜类如青菜、菠菜等对重金属有较强的富集能力^[9-10]。本试验也表明叶菜类对重金属的吸收能力较强，青菜和白菜体内的 Cu、Zn、Pb、Cd 和 Cr 含量较高，其中，Cu 平均含量分别为 27.3 mg/kg 和 18.6 mg/kg，其次是莴苣（茎）、萝卜体内的重金属含量较其他蔬菜类高，其 Cu 含量分别为 15.4 mg/kg 和 13.8 mg/kg，这与汪雅谷等^[11]的研究结果一致。

3 小结

通过对江苏九华铜矿区重金属污染状况的调查分析，发现该区的农田土壤大多被 Cu 严重污染，同时也伴随着一些其他重金属污染。该矿区 PI 超过 1.0 的样品占到总样品数的 57.3%，也说明了该区的重金属污染状况较严重。同时，该区土壤 DTPA 提取态 Cu 含量也较高，而且 Cu、Zn 的 DTPA 提取态含量与全量有显著的正相关关系，表明土壤重金属有较高的活性。该区植物可食部位 Cu、Zn 等重金属含量较高，所以其环境条件已不太适合种植粮食作物，建议尽早进行复垦，并以种植经济作物更为合适。

参考文献：

- [1] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996
- [2] 蒋先军, 骆永明, 赵其国, 吴胜春, 吴龙华, 乔显亮, 宋静. 重金属污染土壤的植物修复研究 I. 金属富集植物 *Brassica juncea* 对铜、锌、镉、铅污染的响应. 土壤, 2000, 32(2): 71-74
- [3] 郝秀珍, 周东美. 金属尾矿砂的改良和植被重建研究进展. 土壤, 2005, 37(1): 13-19
- [4] 周东美, 王玉军, 郝秀珍, 陈怀满. 铜矿区重金属污染分异规律初步研究. 农业环境保护, 2002, 21: 225-227
- [5] 郑海龙, 陈杰, 邓文靖. 六合蒋家湾蔬菜基地重金属污染现状与评价. 土壤, 2004, 36(5): 557-560
- [6] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国科学技术出版社, 2000
- [7] 陈怀满, 郑春荣, 周东美, 涂从, 高林. 德兴铜矿尾矿库植被重建后的土壤肥力状况和重金属污染初探. 土壤学报, 2005, 42(1): 29-36
- [8] 李永涛, 刘科学, 张池, Thierry B, Cécile Q, Marc B, Patrick L, 戴军. 广东大宝山地区重金属污染水田土壤的 Cu、Pb、Zn、Cd 全量与 DTPA 浸提态含量的相互关系研究. 农业环境科学学报, 2004, 23(6): 1110-1114
- [9] Zhou DM, Xue Y, Liu XH, Hao XZ, Chen HM, Shen ZG, Si YB. Response of different cultivars of Pakchoi (*Brassica chinensis* L.) to Cu toxicity. Pedosphere, 2005, 15(1): 9-15
- [10] 薛艳, 周东美, 沈振国. 土壤铜锌复合污染条件下两种青菜的响应差异. 土壤, 2005, 37(4): 400-404
- [11] 汪雅谷, 章国强. 蔬菜区土壤镉污染及蔬菜种类选择. 农业环境保护, 1985 (4): 7-10

Heavy Metal Pollution of the Environment in Jiuhua Copper Orefield

LIU Xiao-hong^{1,2}, ZHOU Dong-mei¹, HAO Xiu-zhen¹, SI You-bin², CANG Long¹, WANG Yu-jun¹, CHEN Huai-man¹

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;

2 College of Natural Resource and Environmental Sciences, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Copper is not only a nutrient element for plant growth, but also a pollutant in environment. Copper mining is one of the most important sources of soil Cu pollution. A study was carried out on environmental status of heavy metals in Jiuhua Cu Orefield, which is located east to Nanjing City, Jiangsu Province. Results showed that about half of the soil samples contained Cu well above the 3rd Grade Criteria of the Soil Environmental Quality Standard of China in concentration, and the mean value of DTPA extracted soil Cu was 117 mg/kg. Soil Cu is highly and positively correlated with soil Zn, Pb, Cd and Co ($P < 0.01$), but not with Cr or Ni, suggesting that the soils in the region are also polluted by these metals. About 57.3% of the soil samples had comprehensive pollution index (PI) > 1.0 . A survey of crops in the mining area also showed that Cu, Zn, Pb, Cd and Cr concentrations in the edible parts of the crops were quite high.

Key words: Cu Orefield, Heavy metal, Farmland, Environment pollution