铜陵矿区土壤和油菜中铜的分布特征*

沈昌高'高超'** 王登峰'汪磊'陈富荣

(1南京大学国土资源与旅游学系,南京210093;2安徽省地质调查院,合肥230022)

摘 要 采集铜陵市几个矿区周围土壤和油菜作物样品,研究了铜在矿区不同土壤及油菜中的分布特征. 结果表明 :铜陵矿区周边耕作土壤铜含量普遍较高;矿区周围残坡积母质上发育的旱作土壤和下游水稻土的污染较严重,而距矿区较远的潮土污染水平较低;水稻土与矿区周围残坡积母质上发育的旱作土壤全铜含量相近,前者的铜主要来自受污染的灌溉水并有着较高的生物有效性. 3 种类型土壤的有效铜与全铜含量均显著相关. 供试土壤中铜的平均活化率(有效铜占全铜含量的百分比)为 15.0%,且与土壤全铜和有机质含量呈正相关,与土壤pH 和锰含量呈负相关. 油菜籽和油菜秸秆中铜的平均含量分别为 4.0 和 5.8 mg·kg $^{-1}$. 当土壤中有效铜含量较低时,油菜中的铜含量随着土壤中有效铜含量增加而上升的趋势十分明显,当土壤中有效铜含量大于 30 mg·kg $^{-1}$ 时,油菜作物吸收铜的能力下降,油菜富集铜的效率逐渐降低.

关键词 铜 油菜 生物有效性 富集系数 文章编号 1001-9332(2007)10-2374-05 中图分类号 X53 文献标识码

Distribution characteristics of copper in soil and rape around Tongling mining area. SHEN Chang-gao¹, GAO Chao¹, WANG Deng-feng¹, WANG Lei¹, CHEN Fu-rong²(¹Department of Land Resources and Tourism Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China; ²Anhui Institute of Geological Survey, Hefei 230022, China). -Chin. J. Appl. Ecol. 2007, 18(10):2374–2378.

Abstract: Soil and rape samples around Tongling mining area were collected , and their copper (Cu) contents were investigated. The results showed that the upland soil developed on the slope deposit around the mining area as well as the paddy soil distributed in lower reaches was heavily polluted by Cu , while the fluvo-aquic soil further from the mining area was less contaminated. Though the Cu content in paddy soil and upland soil was nearly the same , its bioavailability was higher in paddy soil , due to the Cu pollution of irrigated water. There was a significant correlation between available and total Cu in these three types of soil. The activation rate of soil Cu (percentage of available Cu in total Cu) was 15.0% on average , which was positively correlated with soil total Cu and organic matter while negatively correlated with soil pH and Mn. The average Cu content in rape seed and stalk was 4.0 and 5.8 mg \cdot kg $^{-1}$, respectively. The rape Cu content increased obviously with increasing soil available Cu content when the soil available Cu content was relatively low , but the Cu absorption and accumulation by rape decreased gradually when the soil available copper content was higher than 30 mg \cdot kg $^{-1}$.

Key words: copper; rape; bio-availability; accumulation coefficient.

1 引 言

铜是植物、动物和人体生长的必需元素,对生物体的新陈代谢起着重要作用,但环境中过量的铜会对生物体产生毒害作用[136].铜矿的开采、冶炼以

及尾矿堆积是铜污染扩散的主要途径之一[35,11,19],研究矿区土壤铜的含量、存在形态及其在植物体内的富集规律是认识其污染生态效应并采取相应治理措施的前提.铜陵是我国重要的产铜地区之一,冶铜历史悠久,大规模开采过程中形成的大量尾矿占用了大面积土地,污染了周围环境,破坏了生态系统.铜等重金属元素作为成矿或伴生元素在成土母质中有不同程度的富集,大规模的采矿活动进一步加剧

^{*}国土资源部国土资源大调查项目(20031420022-02)和国家基础科学人才培养基金资助项目(J0630535).

^{* *} 通讯作者. E-mail: chgao@ nju. edu. cn 2006-09-29 收稿 2007-06-23 接受.

了区内的重金属污染^[14]. 针对铜陵地区重金属在土壤和植物系统中的分布特征及其影响因素 ,前人已开展了一些研究工作 ,但这些研究多集中在尾矿库四周受直接污染的土壤及其上生长的优势种和耐性植物^[13,17,21] ,对于矿区重金属污染的扩散范围及其对下游农作物的影响则很少涉及.

本文通过在铜陵地区几个矿区周围系统采集土壤和油菜作物样品,研究污染区土壤和作物中铜的分布特征,分析矿山采炼活动对土壤重金属污染的影响范围和程度.并通过对比土壤铜的生物有效性和铜在油菜作物中的富集特征,评价矿山重金属污染的生态风险,旨在为改善矿区环境质量提供理论依据.

2 材料与方法

2.1 供试样品

采样点主要分布在铜陵市(30°45′—31°08′N,117°42′—118°10′E)多处矿山采炼活动可能影响到的地区,采样区范围约为32 km². 采集表层土壤(0~15 cm)以及对应的油菜籽实和油菜植株样品.土壤样品由采样点周围多个采样区的土壤均匀混合而成.油菜样品采集于土壤采样点周围. 共采集土壤样品77 个 水稻土样品35 个 主要分布在矿区下游 潮土样品27 个,分布在离矿区稍远的河流两测;发育在残坡积母质上的其它旱地土壤样品15 个,主要为棕红壤和石灰岩土,离矿区的距离最近. 在土壤样点采集对应的油菜籽和秸秆样品各70 个.

2.2 样品处理与分析

土壤样品在室内风干后过 2 mm 尼龙网筛 ,待测. 油菜秸秆于 60 ℃下烘干至恒量 ,并用不锈钢粉碎机进行粉碎. 油菜籽用蒸馏水清洗 ,烘干后待分析.

土壤 pH 在土液比 1:5 的条件下测量. 土壤全铜含量的测定方法是 称取磨细过 200 目筛的样品,粉末压片 ,用 X 射线荧光光谱法测定. 分析过程中插入国家标准土壤样品(GSS-1 ~ GSS-4),以监控分

析工作质量. 土壤有效铜(DTPA-Cu)含量采用过2 mm筛的样品和 DTPA 提取法测定 $[^{28}]$. 作物样品中的铜含量用 $HNO_3 + HClO_4(4:1)$ 消解后采用 ICP-AES 进行测定,分析过程加入国家标准植物参比物质(GSV-2)进行分析质量控制. 分析结果均符合分析质量监控的要求. 土壤其它理化指标的测定均采用相关标准方法 $[^{8}]$ 表 1).

2.3 数据处理

采用 SPSS 12.0 和 Excel 2003 软件对数据进行分析.

3 结果与分析

3.1 土壤铜含量分布特征

研究区除潮土显碱性外,水稻土和残坡积母质上发育的旱作土壤均呈弱酸性. 3 类土壤中潮土的全量铜含量最低,其平均值仅为 53. 6 $\mathrm{mg} \cdot \mathrm{kg}^{-1}$,且变异系数较小(表 2). 而水稻土和矿山附近残坡积母质上发育的旱作土壤的全量铜含量较高,其平均值分别为 169. 4 和 166. 5 $\mathrm{mg} \cdot \mathrm{kg}^{-1}$,部分样品的铜含量超过 1 000 $\mathrm{mg} \cdot \mathrm{kg}^{-1}$,且这两类土壤铜含量的变化范围很大,变异系数较高.

水稻土和残坡积母质上发育的旱作土壤受到的铜污染比较严重. 40.0%的水稻土样品和 33.3%的其它旱作土壤样品的铜含量超过国家土壤二级标准,并且二者分别有 11.4%和 13.3%的样品超过土壤环境质量标准中的三类标准值(400 mg·kg⁻¹).不同类型土壤样品污染程度的差异反映了矿业开发活动的影响范围和程度. 残坡积旱作土壤样品主要采自矿山附近,土壤中的铜含量自然较高. 而采自紧邻矿区下游地区的水稻土样品中的铜除部分来自成土母质外,与稻作期间的污水灌溉有密切关系. 根据作者在研究区内的调查,大部分矿区的河流都不同程度地受到选矿废水或尾砂坝渗漏水的污染,而这些污染河流往往又是水稻田的唯一灌溉水源,长期的污水灌溉使得水稻土的铜污染甚至超过了矿区周围残坡母质上发育的旱作土壤. 由于潮土采样点与

表 1 供试土壤基本理化性质

Tab. 1 Basic properties of the tested soils

土壤类型 Soil type	样品数 N	рН	有机碳 Organic C (g·kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC (mg·kg ⁻¹)	全量铜 Total Cu (mg·kg ⁻¹)	有效铜 Available Cu (mg·kg ⁻¹)	氧化铁 Fe ₂ O ₃ (mg·kg ⁻¹)
水稻土 Paddy Soil	35	6. 5a	16. 9a	15. 7a	169. 4a	39. 7a	5. 5a
潮土 Fluvo-aquic soil	27	8. 3b	10.6b	11. 3b	53. 6b	6. 2c	5. 2b
其它旱作土壤 Aerobic Soil	15	6. 5a	11.9b	12. 3b	166. 5a	28. 1b	6.4a

同列不同小写字母表示差异显著(P < 0.05) Different small letters in the same row indicated significant difference at 0.05 level. 下同 The same below.

表 2 供试土壤铜含量分布特征

Tab. 2 Distribution characteristics of copper content in different soil types ($mg \cdot kg^{-1}$)

1 100 17 70	^ B#D		T15/5	1-14-44	+ n + *
土壤类型	含量范围	中值	平均值	标准差	变异系数
Soil type	Range	Median	Mean	Standard	Variance
71	· ·			deviation	coefficient
				deviation	(%)
水稻土	23. 4 ~ 1016. 9	62. 7	169. 4a	242. 7	143. 3
Paddy soil					
潮土	23. 4 ~ 94. 9	53.9	53. 6b	17.6	32. 8
Fluvo-aquic soil					
其它旱作土壤	28. 2 ~ 1063. 5	58.8	166. 5a	273.0	164.0
Aerobic soil					

矿山的距离相对较远 ,所有潮土样品的铜含量均未超过国家土壤环境质量标准($GB\ 15618-1995$)中二级土壤的标准($100\ mg\cdot kg^{-1}$) ,但也在一定程度上受到上游的影响 ,潮土的铜含量显著高于安徽省土壤铜背景值($20.2\ mg\cdot kg^{-1}$ $\}^{161}$.

3.2 土壤铜的生物有效性及其影响因素

供试土壤的生物有效铜含量存在显著差异(表1). 水稻土的有效铜含量最高(39.7 mg·kg⁻¹),其次为矿区附近残坡积母质上发育的旱作土壤(28.1 mg·kg⁻¹),而潮土的有效铜含量仅为6.2 mg·kg⁻¹. 虽然水稻土与其它旱作土壤的全量铜相差不大,但前者的有效铜含量显著高于后者. 这可能是因为水稻土中的铜有相当一部分来自于受污染灌溉水中的溶解态铜,这部分铜虽然被土壤所吸附,但仍保持较高的生物有效性.

供试土壤中有效铜含量与土壤全铜含量之间的线性关系非常明显(图1).一般认为 利用 DTPA 提取法测得的重金属含量相比土壤全量能更好地反映其生物有效性 因而被广泛应用于重金属污染土壤的生态风险评价[10,12,18].对于本研究中3种类型的土壤样品,生物有效态铜与全铜含量的相关系数均大于0.90 因此,供试土壤中的有效铜含量主要决定于土壤全铜含量.说明对于特定的研究区域,土壤重金属总量基本上反映了受污染土壤的生态风险.

供试土壤铜的活化率(即 DTPA 提取法测得的生物有效铜占全铜含量的百分比)平均值为15.0%。但不同土壤类型之间,土壤铜的活化率存在差异。潮土铜的活化率显著低于其它2类土壤,水稻土铜的平均活化率虽然高于矿区附近残坡积母质上发育的旱作土壤,但二者之间的差异并不显著(表3).

从表 4 可以看出 ,影响铜生物有效性的主要因素有全量铜、有机碳、Mn 含量和 pH. 土壤重金属的活化率与有机碳含量呈正相关、与土壤 pH 呈负相关的结果与其他研究者的结论相一致[479]. 与其它

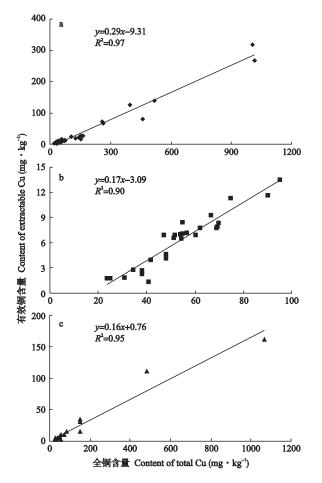


图 1 土壤全量铜与有效铜的关系

Fig. 1 Relationship between the total copper and available copper in soils.

a) 水稻土 Paddy soils;b) 潮土 Fluvo-aquic soils;c) 其它旱作土壤 Aerobic soils.

表 3 不同类型土壤铜的活化率

Tab. 3 Extractable Cu ratio in different soils (%)

土壤类型 Soil type	样品数 N	范围 Range	平均值 Mean	中值 Median	标准差 Standard deviation
水稻土 Paddy soil	35	5. 1 ~ 31. 8	18. 3a	17. 5	6. 7
潮土 Fluvo-aquic soil	27	3.4 ~ 15.3	10.9b	11.9	3. 2
其它旱作土壤 Aerobic so	il 15	5. 2 ~ 23. 1	14.8a	15.0	5.5

表 4 铜的活化率与土壤理化指标的相关系数

Tab. 4 Correlation coefficient between the extractable Curatio and soil properties

项目 Item	全量铜 Total Cu	有机碳 Organic C	рН	电导率 CEC	氧化铁 Fe ₂ O ₃	锰 Mn
铜活化率 Extractable Cu ratio	0. 50 * *	0. 37 * *	-0.58 * *	0.06	0.07	-0. 25 * *

* * P < 0.01.

两类土壤相比 潮土有机碳含量偏低、pH 值高 ,因而铜的活化率也就大大低于水稻土和其它旱作土壤.根据李永涛等^[9]在广东大宝山地区的研究 ,矿山污染区水稻 田土壤铜的 DTPA 平均浸提率达到

25. 1% ,大大高于本研究区 15.0% 的水平 ,这可能与大宝山地区土壤酸性较强($pH = 4.1 \pm 0.3$)有关 ,也进一步说明了 pH 对土壤铜有效性的重要作用.

铜的活化率与全量铜之间呈正相关,这与土壤对铜的吸附饱和程度有关. 当铜含量较低时,它能够较牢固地被土壤胶体所吸附. 随着污染程度的加重,土壤中各种吸附位(尤其是专性吸附位)逐渐饱和,铜与土壤胶体的结合能力逐渐减弱,因而随着铜含量的提高,铜的活化率也呈上升趋势. 本研究中,当土壤全铜含量 > $200~{\rm mg}\cdot{\rm kg}^{-1}$ 时,铜的平均活化率为 25.0% ,当 < $200~{\rm mg}\cdot{\rm kg}^{-1}$ 时,铜的 DTPA 平均提取率仅为 13.7%.

土壤中铜的活化率与土壤锰含量呈负相关,可能是因为锰结合态铜常形成配位物或同晶替代锰氧化物中的 Mn²⁺ 而成为其结构中的一部分^[22],因而化学性质稳定,难以被 DTPA 试剂所提取,其植物有效性也较低.

3.3 污染土壤铜在油菜作物中的富集

油菜籽和油菜秸秆中铜的平均含量分别为 4.0 和 $5.8~\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}($ 表 5),且后者铜含量的变异性明显大于前者. t 检验结果表明,在 0.01 的显著性水平下,二者差异显著,说明铜更倾向于在油菜秸秆中富集. 当土壤中有效铜含量 $<30~\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,籽实铜含量随着土壤中有效铜含量增加而上升的趋势十分明显,当 $>30~\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,菜籽中铜含量随有效铜含量增加而上升的趋势减缓,说明当土壤铜含量超过一定限度后,籽实吸收铜的能力有所下降. 秸秆铜含量虽然也显示出随土壤有效铜含量增加的趋势,但其变化比籽实更复杂一些(图 2),其原因有待于进一步研究.

随着土壤铜含量的升高,油菜富集铜的效率有逐渐降低的趋势,对于油菜籽实来说尤为明显(图3). Zhao 等^[20]在研究锌超积累植物遏蓝菜(*Thlaspi caerulescens*)吸收锌时发现,在土壤锌含量较高时有吸收效率降低的现象,认为这与植物吸收锌能力的逐渐饱和以及植物吸收的向下调节作用等因素有关.油菜作物对铜的吸收可能也受到相同机理的控

表 5 油菜作物中铜含量的分布特征

Tab. 5 Distribution characteristics of copper in the rape ($mg \cdot kg^{-1}$)

项目 Item	含量范围 Range	中值 Median	平均值 Mean	标准差 Standard deviation	变异系数 Variance coefficient(%)
籽实 Rape seed	2. 1 ~ 10. 0	3.7	4. 1b	1. 5	38. 0
秸秆 Rape stalk	0. 2 ~ 29. 9	3.4	5. 8a	5. 2	90. 2

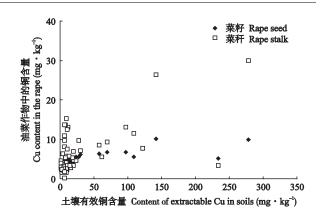


图 2 油菜中铜含量与土壤中有效铜含量的关系

Fig. 2 Relationship between the copper in the rape and that in the soil.

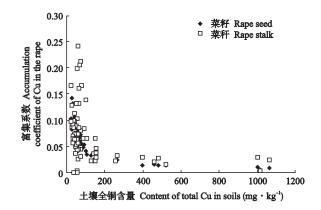


图 3 油菜中铜的富集系数与土壤铜含量的关系

Fig. 3 Relationship between the accumulation coefficient of Cu in the rape and total Cu in the soil.

制. 此外 ,本研究中油菜籽实中铜的富集系数大大低于王兴明等[15]在芜湖市郊区的调查结果 ,可能是两地污染类型不同的缘故.

4 结 论

受采矿活动的影响,铜陵矿区周边耕作土壤的铜含量普遍较高. 距矿区较远的潮土污染较低,矿区周围残坡积母质上发育的旱作土壤和下游的水稻土污染比较严重,后者主要受选矿废水的影响. 矿区周围残坡积母质上发育的旱作土壤和下游的水稻土的全铜含量相近,但水稻土铜的活化率较高. 研究区土壤铜的活化率与土壤全铜和有机碳含量呈正相关,与土壤 pH 和锰含量呈负相关.

油菜秸秆中铜的富集系数高于油菜籽. 当土壤中有效铜含量较低时,油菜作物中铜含量随着土壤中有效铜含量上升的趋势十分明显,但当土壤中有效铜含量进一步升高时,油菜作物吸收铜的能力下降,油菜富集铜的效率逐渐降低.

参考文献

- [1] Borkert CM, Cox FR, Tucker MR. 1998. Zinc and copper toxicity in peanut, soybean, rice and corn in soil mixtures. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 29: 2991-3005
- [2] Brun LA, Maillet J, Hinsinger P, et al. 2001. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. Environmental Pollution, 111:293–302.
- [3] Chen H-M (陈怀满). 2002. Behavior of Chemicals in Soils and its Relation to Environmental Quality. Beijing: Science Press. (in Chinese)
- [4] Du C-Y(杜彩艳), Zu Y-Q(祖艳群), Li Y(李元). 2005. Effect of pH and organic matter on the bio-availability Cd and Zn in soil. *Journal of Yunnan Agricultural University*(云南农业大学学报), **20**(4): 539-543 (in Chinese)
- [5] Grzebisz W , Kocialkowski WZ , Chudzinski B. 1997. Copper geochemistry and availability in cultivated soils contaminated by a copper smelter. *Journal of Geochemi*cal Exploration , 58:301–307
- [6] Herawati N , Rivai IF , Koyama H , et al. 1998. Copper in rice and in soils according to soil type in Japan , Indonesia , and China: A baseline study. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology , 60: 266–272
- [7] Jiang T-H (蒋廷惠), Hu A-T (胡霭堂), Qin H-Y (秦怀英). 1993. Distribution of soil fractions in relation to the soil properties. *Acta Pedologica Sinica* (土壤学报), **30**(3):260-266 (in Chinese)
- [8] Li G-S(刘光崧), Jiang N-H(蒋能慧), Zhang L-D (张连弟), et al. 1996. Analysis of Soil Physical and Chemical Characteristics and Profile Description. Beijing: China Standards Press. (in Chinese)
- [9] Li Y-T(李永涛), Liu K-X(刘科学), Zhang C(张池), et al. 2004. Relationships between total and DT-PA extractable contents of Cu, Pb, Zn, Cd in trace metal-contaminated paddy soils of Dabaoshan, Guangdong.

 Journal of Agro-Environment Science(农业环境科学学报), 23(6):1110-1114(in Chinese)
- [10] Lindsay WL, Norvell WA. 1969. Equilibrium relationships of Zn²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺ and H⁺ with EDTA and DT-PA in soils. Proceedings of the Soil Science Society of America, 33:62–68
- [11] Martley E , Gulson BL , Pfeifer HR. 2004. Metal concentrations in soils around the copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla , NSW , Australia. Science of the Total Environment ,325:113-127
- [12] Shao Y-T(邵煜庭), Zhen Q-X(甄清香), Liu S-D (刘世铎). 1995. Study on forms and availability of

- Cu, Zn, Mn and Fe of principal agricultural soils in Gansu Province. *Acta Pedologica Sinica* (土壤学报), **32**(4):423-429 (in Chinese)
- [13] Tang SR, Wilke BM, Huang CY. 1999. The uptake of copper by plants dominantly growing on copper mining spoils along the Yangtze River, the People's Republic of China. *Plant and Soil*, 209:225-232
- [14] Wang C , Shen Z , Li X , et al. 2004. Heavy metal contamination of agricultural soils and stream sediments near a copper mine in Tongling , People 's Republic of China. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology , 73:862–869
- [15] Wang X-M (王兴明), Liu D-Y (刘登义), Tu J-F (涂俊芳), et al. 2005. Cd, Cu, Zn and Pb contents and forms in soils and rape seeds around Wuhu Plant. Chinese Journal of Applied Ecology (应用生态学报), 16(10):1924-1931 (in Chinese)
- [16] Wang Y(王云), Wei F-S(魏复盛). 1995. Elemental Chemistry of Soil Environment. Beijing: China Environmental Science Press. (in Chinese)
- [17] Wang Y-B(王友保), Zhang L(张 莉), Shen Z-J (沈章军), et al. 2005. Chemical forms of heavy metals in the soils and plants of copper tailings yard. Chinese Journal of Applied Ecology(应用生态学报), 16 (12):2418-2422(in Chinese)
- [18] Wei X-R (魏孝荣), Hao M-D (郝明德), Zhang C-X (张春霞). 2005. Zinc fractions and availability in the soils of the Loess Plateau after long-term continuous application of zinc fertilizer. Scientia Agricultura Sinica (中国农业科学), 38(7):1386-1393 (in Chinese)
- [19] Wong MH. 2003. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*, **50**(6):775–780
- [20] Zhao FJ, Lombi E, McGrath SP. 2003. Assessing the potential for zinc and cadmium phytoremediation with the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Plant and Soil*, 249:37-43
- [21] Zhou D-M(周东美), Wang Y-J(王玉军), Hao X-Z (郝秀珍), et al. 2002. Primary study of distribution of heavy metals in copper mines. Agro-environmental Protection(农业环境保护), 21(3): 225-227 (in Chinese)
- [22] Zhu Y-G (朱永官). 1996. Copper// Chen H-M (陈 怀满), ed. Heavy Metal Pollution in Soil-Plant Systems. Beijing: Science Press. (in Chinese)

作者简介 沈昌高 ,男 ,1985 年生. 主要从事污染生态效应研究. E-mail: blache_nju@ yahoo. com. cn

责任编辑 杨 弘