文章编号: 1006-0464(2009) 04-0354-06

乐安江漫滩区稗草中重金属污染和来源分析

曾凡萍13,肖化云12,周文斌1

(1.南昌大学环境科学与工程学院/教育部鄱阳湖湖泊生态与生物资源利用实验室,江西南昌 330047
 2.中国科学院地球化学研究所/环境地球化学国家重点实验室,贵州贵阳 550002)

3. 江西省萍乡市环境监测站, 江西 萍乡 337002)

摘 要: 2005年 10月,采集了乐安江及其支流漫滩区表层土中的优势植物 — 一稗草,并测定了其中 6种重金属 (Cd Cr N;i Cu Ph Zn)的含量。流经亚洲最大露天铜矿(德兴铜矿)的乐安江,其三条支流由于被德兴铜矿的酸性矿 山废水(AMD)和一个活性炭厂排出的废液所污染,以至其漫滩区表层土中的稗草含有高浓度的 Cd Cu Ph Zn 稗草 中 6种金属的生物体内累积性按下列次序退减: Cd→ Zn→ C1→ Pb→ N→ C;这与它们在环境中的迁移性相一致。

关键词: 漫滩表层土; 稗草; 重金属; 采矿行为; 乐安江

中图分类号: X502 文献标识码: A

大多数植物能从周围环境中吸收重金属离子^[1-3]。生长在受重金属污染的土壤中的植物,体内经常含有大量的高浓度重金属^[4-5]。植物体里的任何重金属含量过高,都可能对植物和动物产生毒害^[6-7]。由于生长在污染区域内的植物能被用来测量人为污染对环境所造成的影响,近些年来,越来越多的人对这些植物进行了研究^[8]。

乐安江流经我国著名的有色金属矿山集中区 (德兴铜矿、银山铅锌矿等),矿山开采产生的大量 酸性矿山废水(AMD)输入乐安江,使乐安江的生 态环境受到严重的影响,并引起人们的广泛关注。 从 20世纪 80年代以来,许多专家对乐安江水的质 量和沉积物做了大量的调查^[9-12]。乐安江河水和 沉积物中的重金属得到了充分的研究,但相对来讲, 漫滩区植物中的重金属含量尚不了解。由于相关法 律的出台、生产技术的改进和工业活动的调整,与以 前的那些报告得出的结果相比,乐安江受到重金属 污染的情况已经有所改变^[13]。

因此很有必要对当前河流漫滩区生长的优势植物——稗草($b^{amyardgrass}$)中重金属(Cd, C, N, iC, Pl和 Z^n 的分布和残留情况进行调查研究。

由于植物中的金属分布能为我们提供一个显著 的人为活动对生态系统的影响。因此,通过这次的调 查研究,可对漫滩区植物受污染情况作个初步了解。

1 材料和方法

1.1 研究地区的描述

收稿日期: 2008-01-10

乐安江位于中国东南部的江西省,全长约 279 ^{km},流域面积约 8 989 ^{km²},其发源地婺源植被保持 良好,是个很好的旅游风景区 (图 1)。河流流域的 下游是广阔的农业区,其中游流经几个有色金属矿 山,较为著名的有德兴铜矿和银山铅锌矿。

德兴铜矿是亚洲最大的露天铜矿,其中铜的储 备量超过了千万吨。2000年其日产矿石达 100 000 ,^t占全国铜矿石产量的 1/4。其矿石的主要成分为 黄铁矿、黄铜矿、硫、铜、铅和锌。当前,每年开采矿 石产生的尾矿约为 3. 3×10⁷。t 流经德兴铜矿的大 坞河在接纳其酸性矿山废水后,在太白镇(9号站 位)附近注入乐安江。

位于乐安江最大支流——洎水河下游的银山铅 锌矿是个大型的矿山。2002年其矿石日产量达 2 000,^t其中主要的的硫化物是方铅矿和闪锌矿,矿 石中的含硫量高达 4% ~13%,含铅量为 2 54%,锌 为 1.58%,铜为 0 88%。每年酸性矿山废水 AMD 携带大量的重金属流入洎水河,其中铜约为 29~55 ,^t铅约 1~1.2,^t锌约 380~560 ^{{14}</sup>。在乐安江漫 滩区,稗草是其优势植物。

1.2 采样和分析方法

2005年 10月,我们沿乐安江布设了 35个采样 点(见图 1),采集其漫滩区表层土中的优势植物 — 一稗草(bamyardgrass)。其中在洎水河布设了 4个 采样点。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40672159) (作者简介:@予持:P.P.Cale,制:硕志u讲师Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



图 1 乐安江采样点分布图

在每个采样点的 5~10个不同地方采集稗草 (包括根,茎,叶),每个点之间的距离至少相距 2 m。 用蒸馏水把植物样品彻底洗干净,然后放置在110 ℃的烘箱里烘 8 除去水分,再把它们放在 450 ℃ 的密闭炉中烘烤 3 b除去有机物质。在烘烤之后, 全部植物样品再磨碎到小于 100 目 (0.15 mm),待 分析。

准确称取 0.1 。祥品加入聚四氟乙烯罐中,加 入 2 mL HF 加热至于, 然后加入 2 mL 65%的 HNQ、2 mLHCQ 置于 140 ℃下密闭加热 12 b消 解.残渣用 2%的 HNQ 清洗并定容至 10 mL 整个 过程中使用的酸和水都为超纯酸和超纯水。样品中 的重金属(Cd Cr Ni Cu Ph和 Zn)含量使用 ICP-MS进行分析测定。质量分析控制使用植物国标 (GBW07604国家一级标准物质杨树叶)进行监控。 每组 10个样品采用 1个标准样和 2个空白样在相 同条件下分析,进行校正,分析误差(RSD)<10%。 1.3 数据处理

我们使用生物累积系数来评价乐安江漫滩区稗 草中的重金属污染。生物累积系数(BAC)的计算 公式如下:

 $BAC = C_p / C_s$

其中,G是植物灰样中元素的浓度,G是在植物生 长区地层中相应元素的浓度。 ademic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

原因分析 2

2.1 支流表层土稗草中的重金属

以前有报道[13-26]表明:在乐安江上游区域内, 有一活性炭厂将其废水排入支流体泉河内(B6), 导致此支流漫滩区表层土中ZI的含量较高。由于 受到德兴铜矿 AMD的污染,大坞河漫滩区表层土 中 Cu的含量也很高。乐安江的最大支流—— 洎水 河,受到了银山铅锌矿的污染,其漫滩区表层土中 Cd Cu Pb的含量也都较高。相对而言,其他 11条 支流由于没有受到人为的污染. 其表层土中重金属 的含量都很低。



图 2 乐安江支流河滩表层土稗草中重金属含量对比

在上述提到的河流表层土稗草中重金属含量的 分布都相对较高(图 2)。在大坞河和洎水河采集到 的草样中.其 Cu的含量 (分别为 37.90 mg。 kg⁻¹.

° 355°

30. 87 ^{mg。 kg¹})比其余支流中的都要高。洎水河 草样中 N的含量较低(0 08 ^{mg。 kg¹}),但 Cd和 Pb的含量(分别为 0 32 ^{mg。 kg¹}, 25 69 ^{mg。} ^{kg⁻¹})明显比其他支流的要高。在体泉河稗草中,虽 然 C的含量较低(0. 39 ^{mg。 kg⁻¹}),但 Zⁿ的浓度却 达到了 26 14 ^{mg。 kg¹}。

2.2 乐安江表层土稗草中的重金属

乐安江表层土稗草富集的 Cu Zn含量比 Cd Cr N和 Pb的都要高。但是,对于这 6种金属来讲,稗草并没有显示出"超富集"作用(>0.1%的干重)。

稗草中 C^v的含量范围为 2 10 ~ 131.00 ^{mg}^o</sup> k^{g⁻¹}, 平均值为 29.29 ^{mg}^o k^{g⁻¹}。其中 Z^r的含量范 围是 5.22 ~ 50.80 ^{mg}^o k^{g⁻¹}(平均为 17.55 ^{mg}^o</sup> k^{g⁻¹})。植物里 6种金属中, Cd的含量最低(0 11 ^{mg}^o k^{g⁻¹}),但 Cr N_i Pb在草中的平均含量都 < 3 mg^o k^{g⁻¹}。

图 3列出了稗草中重金属在生物体内的累积情况。稗草中的 6种金属的含量变化很大。在 4个受 到污染的采样点 (R13, R20, R28和 R32)采集到的



3 讨 论

3.1 乐安江漫滩区稗草中重金属含量

从现场调查和对水化学性质的研究来看^[13],乐 安江 14条主要的支流中仅有 3条明显受到了不同 的重金属污染源的污染,其它 11条支流与这 3条被 污染的支流相比,其重金属的含量比较低,可以看作 没有受到污染。



▶ 水流方向

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

大坞河和洎水河漫滩区草样中 Cu Pb Zn含量 相对而言都非常高,而其它支流中的则都很低,表明 这些支流并没有受到重金属的污染。大坞河稗草中 Cu的含量达到了 37.90 ^{mg。 kg¹}, 洎水河稗草中 Pb的含量达到了 25.69 ^{mg。 kg¹}。在稗草中, Zn 的最高浓度出现在体泉河, 达到了 26.14 ^{mg。} ^{kg⁻¹}。这与以前的报道 (这 3条河流受到重金属污 染)相一致。

乐安江河滩表层土稗草中重金属的空间分布见 图 3。从乐安江上游到下游,6种重金属中 Cu和 Pb 最大值出现在 13号采样点,而 Zn则出现在 20号采 样点,表明了它们来自于不同的污染源。在这 3种 重金属中,Cu的含量出现了 3次峰值,分别在 20.22 和 32号采样点,而 Pb和 Zn则在 20.22 28.32号采 样点出现了 4次峰值。以前有研究曾经发现乐安江 Pb和 Zn的 4个主要来源:(1)上游地区的一个活性 碳厂(6号采样点);(2)洎水河中游地区(20号采样 点);(3)下游地区的火力发电站和捕鱼行为(28号 采样点);(4)下游地区废弃的高炉(32号采样 点)^[12-13 26]。正如图 3所示,出现重金属含量峰值 的 4个采样点(R13, R20, R28和 R32)恰好与这 4 个重金属污染源相对应。

大坞河和洎水河由于受到来自德兴铜矿、银山 铅锌矿 AMD的污染,其漫滩区表层土中 Cų Pb和 Zⁿ的含量一般都比较高。体泉河由于被一家活性 碳工厂污染,其表层土中 Cų Pb和 Zⁿ的含量也较 高。土壤中重金属的含量影响它们在植物中的积 累。表层土中的重金属含量水平的升高导致了稗草 中重金属含量的升高,但不同的地点升高的程度并 不相同。例如: C^u的最高浓度出现在大坞河表层土 中的稗草中。

3.2 乐安江漫滩区稗草中的重金属生物体内累积

生物累积系数(BAC)常用来描述植物从其生 长地吸收化学元素的吸收强度^[15]。附表列出了生 长在乐安江漫滩区稗草的 BAC计算值。Pereman (1966)^[16]把 BAC分成 5组:强烈吸收(10~100), 强吸收(1~10),中度吸收(0.1~1),弱吸收(0.01 ~0.1)和微弱吸收(0.001~0.01)。研究区域稗草 中的 Cd表现出了强吸收,其范围从 0.52 到 9.37, 平均值为 1.90 最高的 BAC值 9.37出现在采样点 R22处,但在那里没有观察到任何污染源。这或许 可能是 Cd容易被植物从表层土中吸收。Zr和 Cu 是中度吸收元素(0.1-1),而 N和 C的 BAC值则 全部处示弱吸收(0.01~0.1)范围内。

附表	乐安江表层土椑早中重金属生物吸收系数(BAC)					
采样点	Cd	Cr	Ni	Cu	Pb	Zn
R3	0 52	0 02	0 00	0 12	0 02	0.19
R8	1. 30	0 00	0 14	0 25	0 02	0.06
R9	1. 63	0 03	0 08	0 13	0 06	0.20
R13	0.86	0 01	0 07	0 18	0 26	0.70
R15	0 82	0 00	0 01	0 02	0 03	0.06
R20	2 32	0 01	0 01	0 12	0 04	0.31
R22	9.37	0 01	0 05	0 38	0 28	0.92
R25	0 74	0 01	0 01	0 05	0 02	0.07
R26	2 58	0 08	0 01	0 12	0 03	0.18
R28	0 80	0 04	0 08	0 03	0 05	0.12
R29	1. 98	0 01	0.37	0 07	0 02	0.17
R30	2 77	0 01	0 07	0 29	0 10	0 25
R31	1. 50	0 07	0 01	0 64	0 06	0 21
R32	0 82	0 01	0 01	0 22	0 10	0.16
R34	1. 83	0 05	0 01	0 40	0 10	0.16
R35	0.60	0 13	0 01	0 49	0 06	0.14
Averag	ge 1.90	0 03	0 06	0 22	0 08	0 24

不同种类金属的 BAC值按下列次序依次退减: Cd (1.90) > Zr(0.24) > Cu(0.22) > Pb(0.08) > Ni (0.06) > Ct(0.03)。上述金属的 BAC次序与这些 金属的环境迁移率相一致。在这 6种金属元素中, Cd和 Zn的环境迁移性相对最高,这与一些文 献^[17-18]的报道相一致。

Z¹是植物生长和新陈代谢的一种必要元素,生 物体内的累积系数为: Zn> Cd^[19-20]。但有时 Zn在 植物中的迁移性^[21]也很低。植物对 Zⁿ的吸收可能 与含量等影响因素和与土壤络合的能力,包括土壤 的物理特征和化学成分 (例如: PH, 氧化还原条件, 有机物浓度)^[17]、金属的络合形式 (例如: 有机物 的溶解与络合,铁锰氧化物和碳酸盐)^[22-2]以及不 同植物吸收金属的的能力有关。 Pb Ni C 的迁移 性较低大概是由于它们主要与表层的氧化物和铁氧 化物络合所致^[17-18]。不同土壤中的稗草表现出的 重金属累积行为和累积能力,反映了重金属元素的 浓度和它们的迁移性质。采样点表层土中 BAC的 最高值的出现与重金属高含量的出现不能很好相 符。每种植物对元素的吸收和保留都有它自己的需 求和最大容量。例如,植物对铜的需求量较少,当体 内达到 $5 \sim 20$ mg。 kg^{-1} 时, 组织就能正常的生长, 而少于 4 ^{mg。} ^{kg1}则视为不足, 当超过 20 ^{mg。} kg¹则被认为有毒^[24]。 R13, R20, R28和 R32采样 点周围有重金属污染源,植物稗草里铜的含量分别

部处于弱吸收(0.01—0.1)范围内。 (C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House: All rights reserved. http://www.cnki.ne ^{kg⁻¹},大大超过了有毒的上限值。这也是稗草中重 金属 BAC值与乐安江的表层土中重金属含量不高 度一致的一个原因。因为土壤中的重金属含量大大 超过了稗草的新陈代谢的最低需求量。^{Tam}(1997) ^[20]也报道了植物对重金属的吸收会随废水输入浓 度的增加而减少。正是因为这原因,4个采样点中 C^u的 BAC值几乎都比平均值(0.22 ^{mg。kg⁻¹})都 要低。

4 结 论

3条支流中的稗草都含有较高浓度的 Cd(洎水 河)、Cu(大坞河和洎水河)、Pb(洎水河)和 Zu(体泉 河和洎水河)。而其他 11条支流的稗草中的重金 属含量则较低。对 Cd和 N 来说,所有支流中的含 量都很近似。

稗草只对 Cd表现了强烈的吸收特性。就整个 乐安江来讲,表层土稗草中重金属含量的空间变化 为: Cu出现了 4次峰值, Pb和 Zn各出现了 5次。 这些峰值出现的地点符合人为污染源的分布。在整 条河中, Cd Cr N的污染很小。漫滩区稗草中 6种 金属的生物体内累积性按下列次序退减: Cd> Zn> Cn> Pb> Ni> C,r这与它们在环境中的迁移性相一 致。

参考文献:

- [1] Sinpson R L, Good R E, Walker R et al The Role of Delaware River Freshwater Tidal Wetlands in the Retention of Nutrients and Heavy Metals J. Journal of Environmental Quality 1983, 12, 41-48
- [2] Madejon P, Murillo J M, Marhón T, et al Bicaccumula ton of As, Cd, Cu, Fe and Pb in Wild Grasses Affected by the Aznalo llar Mine Spill SW Spain J. Science of the Total Environment, 2002, 290, 105-120.
- [3] Viard B, Pihan P, Promeyrat S, et al. Integrated Assessment of Heavy Metal (Ph. Zn. Cd) Highway Pollution bioaccumulation in Soil Graminaceae and land Snails
 [J. Chemosphere, 2004, 55 1 349–1 359.
- [4] Barazani Q, Sathiyamoorthy P, Manandhar U, et al Heavy Metal Accumulation by Nicotiana Glauca Graham in a SolidWaste Disposal Site J. Chemosphere, 2004, 54 867-872
- [5] Ikea A, Sripranga R, Onoa H, et al Bjøremediation of Cadmium Contaminated Soil Using Symbiosis Between Leguminous Plant and Recombinant Rhizobja with the MII4 and the PCS Genes J. Chemospheredoi 10

- [6] Loureiro Ş Ferreira A L G Soares A et al Evaluation of the Toxicity of Two Soils From Jales Minq Portugal Using Aquatic bioassays J. Chemosphere, 2005, 61, 168 - 177
- [7] Made Jn P, Murillo JM, Marahon T, et al Accumulation of As Cd and Selected Trace Elements in Tubers of Scir. pus Maritimus L[J]. from Donana marshes (South Spain) Chemosphere, 2006, 64, 742-748
- [8] Dinelli E, Lombini A, MetalMobilit and Plant UP take in Copper Sulphide Mine Spoil Dump (Vison zano Mine, Northern Apennines, Italy) Mineral Petrogy J. Acta, 1994, 37, 125-140
- [9] W en X, Allen H E Mobilization of Heavy Metals From Le An R iver Sedment J. The Science of the Total Environ. men, t 1999 227. 101-108
- HeM, Wang Z, Tang H, Spatial and Temporal Patterns of Acid ity and Heavy Metals in Predicting the Potential for Ecological Impact on the Le An River Polluted by Acid Mine Drainage J. The Science of the Total Environ. men,t 1997 206 67-77.
- [11] He M, W ang Z, Tang H, The Chemical Toxicological and Ecological Studies in Assessing the Heavy Metal Pollution in Le An River, China J. Water Research 1998, 32 510-518
- [12] LiuW, Wang Z, Wen X, et al The Application of Preliminary Sediment Quality Criteria to Metal Contamination in the LeAn River J. Environmental Pollution, 1999 105 355-366
- [13] Xiao H Y, Zhou W B, Water Chemistry and Heavy Metal Distribution in a Heavy Metal Contaminated River in preparation RJ, 2006
- [14] 刘木顺.银山铅锌矿矿坑水质水量变化规律初探 [J.铜业工程,2000,(4):59-63
- [15] Nagaraju A, Karinula S, Accumulation of Elements in Plants and Soils in and Around Nellore Mica Belt Andhra Pradesh, India a Biogeochemical Study J. Envi rormental Geology 2002, 41: 852-860
- [16] Perejman A L. Landscape Geochemistry J. Vysshava Shkola Moscow (in Russian), 1966
- [17] Femandez Turiel J L, de Carvalho, W, Cabanas, M, Querol X and Io pez – Soler A Mobility of heavy metals from coal fly ash J. Environmental Geology 1994, 23 264–270
- [18] Hudson-Edwards K A, Macklin M G, Jam jeson H E, et al The Impact of Tailings Dam Spills and Clean-up Operations on Sediment and Water Quality in River Systems the Rios Agrio-Guadiamar Aznako llar Spain

(C) 1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. "http://www.cnki.net

- [19] Zaranyika M F, Mutoko F, Murahwa H. Uptake of Zn, Co, Fe and Cr by water Hyacin th (Eichhomia crassipes) in Lake Chivero, Zin babwer J. The Science of the Total Environment, 1994, 153, 117-121
- [20] Tam N FY WongY S Accumulation and Distribution of Heavy Metals in a Simulated Mangrove System Treated with Sewage J. Hydrobiologia 1997 352 67-75.
- [21] Petruzzelli G, Lubrano I, Cervelli S, Heavy Metal Uptake by W heat Seedlings Grown in Fly Ash— amended Soils
 [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1987, 32, 389-395
- [22] AllowayBJHeavyMetals in Soil(2nd edition) Blackie Academic and Professional MJ. Glasgov, 1995
- [23] Merrington G Alloway B J Determination of the residual metal binding characteristics of soils polluted by Cd and

Ph J. Water Air and Soil Pollution, 1997, 100, 49-62

- [24] Adriano D C Trace Elements in the Terrestrial Environ ment J. Springer Berlin Heidelberg New York 1986
- [25] Ure A M, Berrow M I, The chemical constituents of ssoils In Bowen H J M, Berrow M L, Burron J D, Cawse P A, Patterson D S P, Statham P J, Ure A M (Eds.), Environmental Chemistry Volume 2 A Review of the Literature Published up to Mid- 1980 [M], The Royal Society of Chemistry Burlington House London 1982
- [26] 陶 澎, 骆永明, 曹 军, 等. 水生与陆生生态系统中 微量金属的形态与生物有效性[^{M]}.北京:科学出版 社, 2006, 260-277.

Pollution and Resource of Heavy Metals in Barnyard Grass of Le An River, China

ZENG Fanping, XIAO Huayunh², ZHOU Wenbirh

 $(1\ {\rm Key\,Laboratory\,\,of\,Poyang\,Lake\,E\,copgy\,\,and\,\,B\,presource\,Utilization\,\,ofMOE_{//}Environmental\,Science\,\,and}$

Engineering School Nanchang University Nanchang 330047, China

2 The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry// Institute of Geochemistry

Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

3 Pingxiang Environmental Monitoring Station, Jiangxi Pingxiang 337002, China

Abstract Sixmetals (Cd C, r N, i Cu Pb and Zn) were determined in barnyard grass of Le An River which runs through the largest outcoop coppermine (Dexing Copper Mine) in Asia and its tributaries in Oct 2005. Three tributaries contaminated by AMD from mining activities or discharges from an activated carbon factory have high Cd Cu Pb or Zn contents in barnyard grass Bioaccumulation of the sixmetal species in flood plain barnyard grass decrea ses following the order Cd> Zn> Cu> Pb> Ni> Cr consistent with environmental mobility of these metal species Key words flood plain topsoils barnyard grass heavy metals mining activities Lean River