

· 固废处置与处理 ·

# 选矿废水污染的土壤铜量与生物累积的研究

## Study on Soil Copper Content of Ore-dressing Wastewater Pollution and Bioaccumulation

贝荣塔，马叶，王琳，王瑜

(西南林业大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650224)

**摘要：**通过对花石头河沿岸研究区植物的根部、茎叶进行采样分析，探讨了土壤铜含量和铜在植物体内的累积状况。结果表明，光叶蕨、三叶鬼针草、野牡丹、紫茎泽兰4种植物体内铜含量随着土壤铜含量的增加而增加，光叶蕨增量最大。植物根部铜生物累积系数(BF)与茎叶铜生物累积系数(BF)之间相关性不显著，但根部BF为1.311，茎叶BF为0.159，前者是后者的8.2倍。光叶蕨铜的累积能力最强，其次是紫茎泽兰，植物间铜生物累积系数没有显著性差异。各采样区土壤铜含量差异大，它们之间的差异达到显著性水平。无论是全株植物、根部，还是茎叶，BF值：公路边>山坡上>河边。青蒿铜的迁移系数(TF)最大，与其余植物的迁移系数存在显著性差异，而这4种植物之间铜的迁移系数没有显著性差异，不同采样区TF均值以公路边TF值最高，其次是河边，最后才是山坡上。

**关键词：**植物；铜污染；多重比较；生物累积系数(BF)；迁移系数(TF)

中图分类号：Q948；X171

文献标识码：A

**Abstract:** Based on sampling and analyzing the roots& leaves of a few species plants in the sample areas along the Huashitou River, the copper content in soil and copper bioaccumulation in plant were probed into. The results showed that, among 4 plants of *Knuiwatsukia cuspidate*, *Bidens pilosa*, *Melastoma Affine* D.Do and *Eupatorium adenophorum* Spreng, the copper contents in the plants increased with the copper contents in soil raising. Furthermore, the copper content of *Knuiwatsukia cuspidate* increased mostly. Their correlation was nonsignificant between the roots copper bioaccumulation factor(BF) and those of leaves', but the roots' BF was 1.311 and the leaves' BF was 0.159, that is, the former was 8.2 times of the latter. The *Knuiwatsukia cuspidate* copper enrichment capacity was the strongest in those plants and next to *Eupatorium adenophorum* Spreng, their copper BFs were nonsignificant among them. The copper contents in soil of the sample areas were far different and the difference was significant. For the whole plants, roots or leaves, the copper BFs were as follow: the road side>on the mountain>the river bank. The copper translocation factor(TF) of *Herba Artemisiae Annuae* was the largest and had significant difference with others' and the rest plants' TFs had no significant difference. The copper TFs of different sample areas were as follow: the road sid>the river bank>on the mountain.

**Key words:** Plant; Copper Pollution; Multiple Comparisons; Bioaccumulation Factor(BF); Translocation Factor(TF)

CLC number: Q948; X171

随着城市化、工业化、矿产资源的开发利用以及大量化学产品的广泛使用，土壤重金属污染日趋严重，威胁着人类的生存和发展。土壤中的重金属污染物不仅具有隐蔽性、不可逆性等特

点，而且可经水、植物等介质进入人体，最终影响人类健康。因此，如何控制和减轻土壤重金属污染及其危害已成为了一个日益突出的问题<sup>[1]</sup>。土壤一旦遭受重金属污染，就很难予以彻底清

收稿日期：2012-07-26

作者简介：云南省应用基础研究自筹经费项目（2010ZC090）

作者简介：贝荣塔(1965-)，男，硕士、副教授。研究方向：土壤学、水土保持及环境生态等方向的教学与研究。

除，污染物还会向地表水或地下水迁移，从而扩大其污染，因此重金属对土壤的污染是一类后果非常严重的环境问题<sup>[2]</sup>。土壤铜污染主要来自于铜矿山和冶炼排出的废水。Cu是植物生长的必需元素，但是当超过某一数值时，就会影响植物的正常生长发育和生理生态特征，对植物产生毒害作用，轻则植物体的代谢过程发生紊乱，生长发育受阻，重则导致植物死亡<sup>[3]</sup>。铜污染不仅对作物生产、农产品的品质等方面产生重大影响，还能通过食物链影响人类的健康<sup>[4]</sup>。

植物修复，就是利用对重金属有超积累能力的植物对污染土壤或水体中重金属进行清除，使其得到恢复的技术。在矿区及冶炼厂周围，虽然土壤贫瘠且重金属浓度较高，但仍有些植物能够生长和繁殖，并产生了一定的适应能力。由于长期环境压力的选择作用，植物形成了很强的重金属耐性甚至具超积累特性。利用超积累植物的超积累能力以去除污染土壤中超标重金属的植物修复技术具有操作简单，经济上和技术上能够大面积实施等优点，是一项非常有前景的修复技术<sup>[5]</sup>。

本研究所选择的是长期受选矿废水污染的河流及周边区域的土壤、植物，目的在于揭示河流、土壤及本地植物铜污染状况，植物对铜的生物累积特点和迁移特征规律。

## 1 样品采集与测试分析

### 1.1 样品采集

研究区域位于云南省马关县都龙镇小白河一支部——花石头河，采样区地理位置 $104^{\circ} 30' 11'' \sim 104^{\circ} 30' 15''$  E,  $22^{\circ} 55' 16'' \sim 22^{\circ} 55' 28''$  N，海拔高度 $1\,180 \sim 1\,200$  m<sup>[6]</sup>。共区分为3个采样区，即Ⅰ区——山坡上、Ⅱ区——公路边、Ⅲ区——河边，采集各样区的植物样品和土壤样品。植物样品分成地上部和地下部，用清水洗净后，用超纯水淋洗数遍，烘干，研碎，过 $840\text{ }\mu\text{m}$ 尼龙筛，装瓶备测。采集各区植物根系周围深度为 $0 \sim 20$  cm土壤样品，把各样区的土壤制成混合样品，于室内风干，风干后研碎，过

$840\text{ }\mu\text{m}$ 尼龙筛，装瓶备测。本次采集了如下一年生植物：三叶鬼针草（*Bidens pilosa*）、青蒿（*Herba Artemisiae Annuae*）、野牡丹（*Melastoma Affine* D.Don）、紫茎泽兰（*Eupatorium adenophorum* Spreng）、光叶蕨（*Knuiwatsukia cuspidata*），其平均株高分别为： $0.85$  m、 $1.16$  m、 $1.21$  m、 $1.42$  m、 $1.12$  m。

### 1.2 样品测试分析

土壤样品与植物样品的预处理按相关测试规程执行<sup>[6,7]</sup>。经计算后，配制铜标准溶液，用WFX-130A原子吸收分光光度计测其吸光度，绘制标准曲线；然后，将预处理后的植物和土壤液分别吸入火焰，测定铜的吸光度，通过铜标准曲线计算出植物和土壤铜的含量<sup>[6,8]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤铜含量对植物体内铜积累量的影响分析

第一样区是山坡上（背景对照），即指距离河边、公路边较远的山坡上，用于研究不受或少受污染的土壤及植物的累积特征规律，其土壤平均含铜量为 $15.36$  mg/kg；第二样区是公路边，因为公路边虽不受污水浸渍，但马关县都龙镇是重要的有色金属采掘区，在运输矿物过程中，大量的灰尘滞留在以公路为中心的周边地区，经雨水作用而下渗到土壤中，当然少部分可能也留存在植物茎叶中，其土壤平均含铜量为 $45.59$  mg/kg；第三样区是花石头河边，由于在河岸两边长期受选矿废水重金属污染，使得周边土壤及植物也受污水的影响，因此，在研究过程中把花石头河边（即至少在丰水期受污水浸渍的土壤）作为一样区，其土壤平均含铜量为 $440.53$  mg/kg。当土壤受铜污染后，部分铜离子随着水分而进入植物体内，该过程即是植物对铜的吸收或累积过程。在研究植物对铜的累积规律之前，先研究土壤铜含量对植物体内铜积累状况是十分必要的。图1是表示3个采样区土壤铜与植物全株铜含量的关系，以及3个采样区土壤铜与植物根部铜含量的关系，植物涉及到5种。

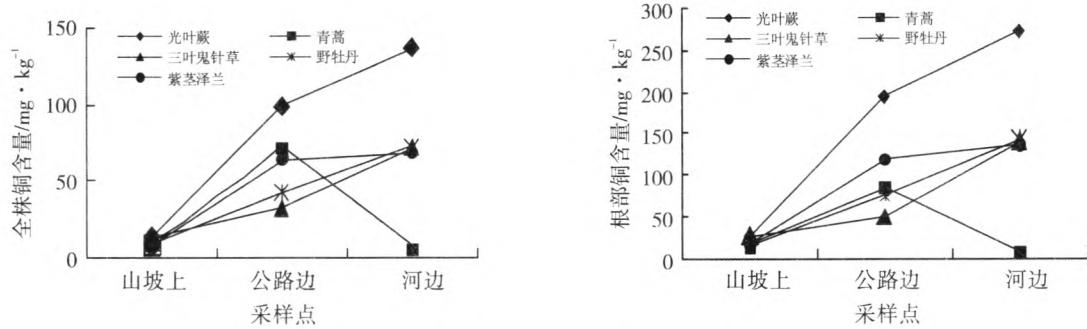


图1 土壤中铜含量与植物铜含量的相关性变化趋势

由图1可见,有4种植物(光叶蕨、三叶鬼针草、野牡丹、紫茎泽兰)随着土壤铜含量的增加而增加,光叶蕨增量最大,说明该植物对铜的吸收能力很强。但只有在河边的青蒿反而植物体内铜含量很低,这可能是青蒿对铜的累积能力较弱。图中还显示,当土壤铜含量处于当地土壤铜的背景值(山坡上)时,5种植物铜含量十分接

近,当土壤铜含量不断增加时,5种植物对铜的累积能力有较大差异。相较而言,植物根系的累积能力强于全株均值,这说明植物根部是土壤铜首先侵入的部位,其次才是茎叶。

通过SPSS统计软件<sup>[9]</sup>分析,土壤铜含量与植物根部、茎叶铜含量尚未达到显著性水平见表1。

表1 土壤铜含量与植物体内铜含量的相关关系

项 目	全株铜含量	根部铜含量	茎叶铜含量
土壤铜含量	泊松相关系数	0.458	-0.240
	相伴概率(双尾)	0.086	0.388
全株铜含量	泊松相关系数	0.984**	0.203
	相伴概率(双尾)	0.000	0.469
根部铜含量	泊松相关系数		0.024
	相伴概率(双尾)		0.931

\*\*: 相关性在 0.01 水平显著(双尾)

但土壤铜含量与植物茎叶含量之间呈负相关,这主要是由于青蒿茎叶铜含量贡献效应的结果。从中还可以看出,植物全株铜含量主要来自于植物根部的贡献,二者相关性极显著,因泊松相关系数为0.984\*\*,相伴概率(Sig.)为0.000,远小于0.01。

## 2.2 不同植物种类对铜的累积能力分析

植物的重金属累积能力用生物累积系数(BF)来表示,它是指植物体内某种重金属的量与土壤该重金属的量之比,也可以针对植物体内某些部分重金属的量,如根部或茎叶等。本研究除了关注不同植物或整株植物对铜的累积外,还特别研究了根部、茎叶的累积特性。经分析,5种植物根部铜累积系数与茎叶铜累积系数之间相关性不显著,其泊松相关系数为0.263,相伴

概率(Sig.)仅为0.334,远大于显著性水平0.05,但根部BF为1.311,茎叶BF为0.159,根部BF/茎叶BF为8.2倍。可见植物根部对铜的累积能力比茎叶要大得多,至于二者相关不显著,只能说明铜在植物体内的转运能力差,5种植物生物累积系数(BF)的比较状况见图2。

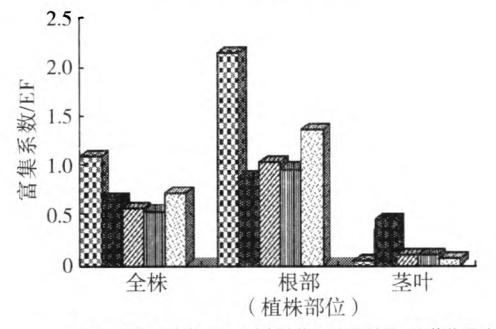


图2 5种植物富集系数(EF)的比较

由图2可以看出：根部铜的累积能力比茎叶累积能力强得多，其中，又以光叶蕨铜的累积能力最强（全株BF值为1.125，根部BF值为2.2），其次是紫茎泽兰（全株BF值为0.737，根部BF值为1.402），而青蒿茎叶对铜的累积能力表现出特别的强。

通过对5种植物铜累积系数的比较分析，各植物铜累积系数没有显著性差异，也就是说，即便是光叶蕨，其铜的累积系数虽是最大，但并没有显著地高于其它植物铜的累积系数，不同植物间铜生物累积系数(BF)多重比较及方差分析见表2。

表2 不同植物间铜生物累积系数(BF)多重比较及方差分析

植物种间 (方法: LSD)		全株 BF 差异性		根部 BF 差异性		茎叶 BF 差异性	
植物 (I)	植物 (J)	均值差异性 (I-J)	相伴概率 /Sig.	均值差异性 (I-J)	相伴概率 /Sig.	均值差异性 (I-J)	相伴概率 /Sig.
1	2	0.441333	0.442	1.293333	0.201	-0.411333	0.151
	3	0.545667	0.345	1.145333	0.253	-0.054667	0.840
	4	0.574333	0.322	1.209333	0.230	-0.062000	0.820
	5	0.388333	0.497	0.798000	0.418	-0.021333	0.937
2	3	0.104333	0.854	-0.148000	0.879	0.356667	0.208
	4	0.133000	0.814	-0.084000	0.931	0.349333	0.216
	5	-0.053000	0.925	-0.495333	0.612	0.390000	0.171
3	4	0.028667	0.960	0.064000	0.947	-0.007333	0.978
	5	-0.157333	0.781	-0.347333	0.721	0.033333	0.902
4	5	-0.186000	0.743	-0.411333	0.673	0.040667	0.881
植物种间方差分析结果(Cu)		F=0.351	Sig.=0.838	F=0.633	Sig.=0.651	F=0.829	Sig.=0.536

### 2.3 不同采样区间生物累积系数的分析

3个采样区土壤铜含量差异大，生长于不同

地段的植物对铜的累积能力表现差异也很大。

表3是不同采样区铜累积系数的多重比较表。

表3 不同采样区间铜生物累积系数(BF)多重比较及平均BF值

采样区间 (方法: LSD)		全株 BF 差异性		根部 BF 差异性		茎叶 BF 差异性	
采样区 (I)	采样区 (J)	均值差异性 (I-J)	相伴概率 /Sig.	植物 (I)	植物 (J)	均值差异性 (I-J)	相伴概率 /Sig.
I	II	-0.687800*	0.010	-0.997400	0.060	-0.377600*	0.046
	III	0.516600*	0.041	0.990400	0.061	0.042600	0.806
II	III	1.204400*	0.000	1.987800*	0.001	0.420200*	0.029
采样区间方差分析结果(Cu)		F=14.255	Sig.=0.001	F=8.574	Sig.=0.005	F=3.715	Sig.=0.056
采样区		全株平均 BF 值		根部平均 BF 值		茎叶平均 BF 值	
I—山坡上		0.678		1.309		0.047	
II—公路边		1.366		2.306		0.425	
III—河边		0.161		0.318		0.005	

\*：平均值在0.05水平差异显著

表3中可以看出，公路边采样区各植物的BF值最高，河边采样区各植物的BF值最低，且它们之间的差异达到显著性水平，因相伴概率小于0.05。无论是全株、根部，还是茎叶，BF值：公路边>山坡上>河边。

### 2.4 不同植物种类对铜迁移能力分析

从整株植物来看，不同部位对铜的累积能力是不同的，进入植物体的铜主要来源于受铜污染的土壤，铜随着水的渗透作用或生理吸收作用首先进入植物根部，然后才部分运输到茎叶各组织中。用迁移系数(TF)来表示，TF是指植物茎

叶部位的某种重金属含量与根部该重金属含量之比。其结果见表4。

表4 5种植物间与不同采样区之间铜迁移系数(TF)多重比较及平均TF值

不同植物种类间 TF 多重比较				不同采样区间 TF 多重比较			
层次(I)	层次(J)	均值差异性 (I-J)	相伴概率 (Sig.)	层次(I)	层次(J)	均值差异性 (I-J)	相伴概率 (Sig.)
1	2	-0.362667*	0.009	I	II	-0.186400	0.110
	3	-0.081667	0.487		III	-0.018600	0.866
	4	-0.066333	0.571				
	5	-0.012667	0.913				
2	3	0.281000*	0.032	II	III	0.486400	0.144
	4	0.296333*	0.026				
	5	0.350000*	0.011				
3	4	0.015333	0.895				
	5	0.069000	0.555				
4	5	0.053667	0.645				
各层次方差分析结果		F=1.312	Sig.=0.330	各层次方差分析结果		F=1.805	Sig.=0.206
植物种类		平均TF值		采样区		平均TF值	
1—光叶蕨		0.016		I—山坡上		0.052	
2—青蒿		0.378		II—公路边		0.238	
3—三叶鬼针草		0.097		III—河边		0.071	
4—野牡丹		0.082					
5—紫茎泽兰		0.028					

\*: 平均值在 0.05 水平差异显著

由表4可见, 青蒿的迁移系数(TF)最大, 与其它4种植物的迁移系数存在显著性差异, 而光叶蕨、三叶鬼针草、野牡丹、紫茎泽兰4种植物之间铜的迁移系数没有显著性差异。不同采样区之间的迁移系数没有表现出差异性, 如果从不同采样区平均TF值来看, 以公路边TF值最高, 其次是河边, 最后才是山坡上。

### 3 结论与讨论

#### 3.1 结论

(1) 光叶蕨、三叶鬼针草、野牡丹、紫茎泽兰体内铜含量随着土壤铜含量的增加而增加, 光叶蕨增加最快, 对铜的吸收能力最强; 但随着土壤铜含量增加青蒿体内铜含量反而降低。当土壤铜含量处于当地土壤铜的背景值时, 5种植物铜含量十分接近, 当土壤铜含量不断增加时, 5种植物对铜的累积能力有较大差异。植物根系

的累积能力强于全株均值, 植物根部是土壤铜首先侵入的部位, 其次才是茎叶。土壤铜含量与植物根部、茎叶铜含量之间的相关性未达到显著性水平, 但全株铜含量主要来自于根部的贡献, 二者相关性极显著。

(2) 5种植物根部铜累积系数与茎叶铜累积系数之间相关性不显著, 但根部BF为1.311, 茎叶BF为0.159, 根部BF/茎叶BF为8.2倍, 可见根部对铜的累积能力比茎叶要大得多。其中, 又以光叶蕨铜的累积能力最强, 其次是紫茎泽兰, 而青蒿茎叶对铜的累积能力表现出较强的特性。通过对5种植物铜累积系数的比较分析, 各植物铜累积系数没有显著性差异。

(3) 3个采样区土壤铜含量差异大, 生长于不同采样区的植物对铜的累积能力差异也很大。公路边采样区各植物的BF值最高, 河边采样区各植物的BF值最低, 且它们之间的差异达到显

著性水平。无论是全株植物、根部，还是茎叶，BF值：公路边>山坡上>河边。

(4) 青蒿的迁移系数(TF)最大，与其它4种植物的迁移系数存在显著性差异，而光叶蕨、三叶鬼针草、野牡丹、紫茎泽兰4种植物之间铜的迁移系数没有显著性差异。不同采样区之间的迁移系数没有表现出显著的差异性，不同采样区平均TF值以公路边TF值最高，其次是河边，最后才是山坡上。

### 3.2 讨论

对于已被矿区选矿废水重金属污染的土壤，是从两方面展开研究的：一是对重金属污染的土壤如何进行修复；二是在污染土壤上栽培农作物，影响粮食作物的安全性。前者的主旨在于通过某些对重金属累积能力超强的植物试图减轻土壤重金属危害而达到“植而治”的目的，其侧重点是寻找重金属超累积植物。所谓超累积植物，指超量积累一种或同时积累几种重金属元素的植物。超累积植物有一最显著的特征，就是临界含量特征，其次是迁移特征，就是植物地上部重金属含量大于其根部重金属含量；最后就是累积系数特征，指植物地上部累积系数 $>1^{[10]}$ 。本文所涉及的5种植物都未达到此标准。但是，从研究结果来看，这5种植物对铜的累积都是根部累积能力大于茎叶的累积能力，这与魏欣等<sup>[11]</sup>对“小

麦植株对重金属Cu累积特征的研究”结果一致。后者的主旨在于关注农作物是否安全的问题。因为受选矿废水重金属污染的首先是河流，通过河流的侧渗作用污染土壤，进而使重金属在生长其上的农作物植株内积累，经食物链的传递作用而在人体内累积产生危害。因此，这两方面的研究都是很有意义的。此外，还应关注选矿废水科学管理的问题，关注河流重金属污染的行为方式问题，关注污水灌溉的潜在风险问题，关注重金属在土壤中自净的机理问题，等等。

### 参 考 文 献

- [1] 沈振国,陈怀满.植物修复和重金属超富集植物[C]//冯峰.植物营养研究的进展与展望.北京:中国农业大学出版社, 2000: 216-229.
- [2] 张 辉.土壤环境学[M].北京:化学工业出版社,2006: 126-129.
- [3] 俞佐平,陆 煜.传热学[M].北京:高等教育出版社,1995: 72-73.
- [4] 陈怀满.土壤-植物系统中的重金属污染[M].北京:科学出版社, 1996.
- [5] 邓小鹏,彭克俭,陈亚华, 等.4种植物对矿区污染土壤重金属的吸收和富集[J].环境污染与防治,2011, 33(1): 46-51.
- [6] 贝荣塔,柳开枚,王厚杰, 等.花石头河沿岸5种植本植物对锌富集的研究[J].安徽农业科学,2012,40(29):14259-14262.
- [7] 南京农学院.土壤农化分析[M].北京:农业出版社, 1980: 222-229.
- [8] 贝荣塔,王艳霞,吴 明.都龙矿区三岔河铜、锌污染特征的研究[J].三峡环境与生态,2011, 33(1): 21-25.
- [9] 章文波,陈红艳.实用数据统计分析及SPSS12.0应用[M].北京:人民邮电出版社,2006: 101-110.
- [10] 周启星,宋玉芳.污染土壤修复原理与方法[M].北京:科学出版社, 2004.
- [11] 魏 欣,于文超,朱子清.小麦植株对重金属Cu富集特征的研究[J].安徽农业科学,2009, 37(31): 15195-15196, 15261.

(上接第21页)

### 参 考 文 献

- [1] 环保部.第一次全国污染源普查公报[R]. 2010.
- [2] Deyi Wu, Baohua Zhang, Chunjie Li et al. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment[J]. Journal of colloid and interface science, 2006, 304: 300-306.
- [3] 赵学庄. 化学反应动力学原理[M]. 北京:高等教育出版社, 1990.
- [4] D. patureau, E. Helloin, E. Rustriant et al. Combined phosphate and nitrogen removal in a sequencing batch reactor using the aerobic denitrifier, *microvibgula aerodenitrificans*[J]. Water Research, 2001, 35(1): 189-197.
- [5] Roberto Leyva-Ramos, Gelacio Aguilar-Armenta, Linda V Gonzalez-Gutierrez et al. Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79(6):651-657
- [6] Ibrahim, K.M. Evaluation of Jordanian faujasite tuff by comparison with other natural and synthetic zeolites[J]. Environmental Geology, 2001, 40(4): 440-445.
- [7] Rozic, M, S CERJAN-STEFANOVIĆ, V. VANCİINA et al. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites[J]. Water Research, 2000, 34(14): 3675-3681.
- [8]蒋建国,陈 媚,邓 舟, 等.沸石吸附法去除垃圾渗滤液中氨氮的研究[J].给水排水, 2003, 29(3): 6-9.
- [9]李 忠,符 敏,夏启斌.改性天然沸石的制备及对氨氮的吸附[J].华南理工大学学报:自然科学版, 2007, 35(4): 6-10.
- [10]Akgil, M. Karabakan, A. Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2011, 145: 157-164.
- [11]Minato, J. Kim, Y.J. Yamada, H et al. Alkali-hydrothermal modification of air-classified korean natural zeolite and their ammonium adsorption behaviors[J]. Separation Science and Technology, 2004, 39(16), 3739-3751.
- [12]J.S. Reddy, Cyrus, GB. Sorption and desorption of ammonium by zeolite: Batch and column studies[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A, 2011, 46(4): 408-414.
- [13]张 曦,吴为中. 氨氮在天然沸石上的吸附及解吸[J]. 环境化学, 2003, 22(2): 166-171.
- [14]Du, Q. Liu, S. Cao, Z et al. Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite[J]. Separation and purification technology, 2005, 44(3): 229-234.