

粤北大宝山高含硫多金属矿污染的水稻土壤 污染元素的多元分析

李永涛¹, 张 池¹, 刘科学¹, Thierry BECQUER², Cécile QUANTIN³,

Marc BENEDETTI⁴, Patrick LAVELLE², 戴 军¹

(1 华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642; 2 Biodiversité et Fonctionnement des Sols, IRD, France;

3 Université Paris Sud XI FRE OrsayTerre 2566, France; 4 Lab de Géochimie

et Métallogénie / Université Pierre et Marie Curie, France)

摘要: 调查了粤北大宝山高含硫多金属矿长期污染的水稻田的污染状况, 用主成分分析法分析了环境变量间的关系及污染物在样点的空间分布. 结果表明: 长期的污灌导致了被调查水田土壤中铁矿、硫铜矿和铅锌矿酸性矿泥的沉积, 引起土壤酸化和硫、铜、铅和镉的积累. 上述污染元素与 pH 及矿质元素铁、钙之间高度相关, 而与锰和铬的相关性差. 上游土壤的污染程度显著高于下游.

关键词: 重金属; 污染; 水稻土; 主成分分析

中图分类号: X825

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2005)02-0022-04

Multivariate analysis of contaminants in paddy soils polluted by Dabaoshan sulfur-polymetallic mines in the north of Guangdong

LI Yong-tao¹, ZHANG Chi¹, LIU Ke-xue¹, Thierry BECQUER², Cécile QUANTIN³,

Marc BENEDETTI⁴, Patrick LAVELLE², DAI Jun¹

(1 College of Resources and Environment, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China;

2 Biodiversité et Fonctionnement des Sols, IRD, France; 3 Université Paris Sud XI FRE OrsayTerre 2566, France;

4 Lab de Géochimie et Métallogénie / Université Pierre et Marie Curie, France)

Abstract: Soil samples were collected to investigate contamination degree in paddy soils polluted by Dabaoshan sulfur-polymetallic mines in the north of Guangdong Province. Principal component analysis (PCA) was employed to characterize the relationship among environmental variables and determine spatial distribution of contaminants. The results demonstrated that long-term wastewater irrigation resulted in depositing of wastes of limonites, copper pyrites and Pb-Zn mines in studied paddy soils, which induced soil acidification and accumulation of sulfur, copper, lead and cadmium. These contaminants were significantly correlated with iron and calcium, while were poorly correlated with manganese and chromium. Moreover, elevated contamination trend was revealed in the paddy soils with approaching the contamination sources. PCA was suggested to be an efficient multivariate analysis method of multiple soil contamination.

Key words: trace metals; contamination; paddy soil; principal component analysis

收稿日期: 2004-07-14

作者简介: 李永涛(1970-), 男, 副教授, 硕士. 通讯作者: 戴 军(1958-), 男, 教授, 博士;

E-mail: daijun@pub.guangzhou.gd.cn

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(032255); 中法先进研究计划项目(PRA E03-2); 华南农业大学校长基金、新学科技
持基金资助项目(4200-K03226)

高含硫多金属矿广泛分布于华南地区, 主要成矿金属为铁、锰、铜、铅、锌, 并伴生镉、铬、钙、镍、汞等金属^[1]. 酸水危害和重金属污染是其开发的两大环境公害^[2]. 采矿产生的硫化物氧化后产生大量 H^+ 和 SO_4^{2-} , 诱发土壤酸化, 加剧盐基阳离子淋溶和土壤板结, 并抑制有机质分解, 导致农田土壤质量严重退化^[3]. 同时, 强酸条件活化产生大量毒性金属离子, 能提高重金属的生物有效性, 破坏土壤微生态, 促进作物吸收从而毒害食物链^[4]. 粤北地区是广东省重要的工矿区和粮食产区. 20 世纪 60 年代以来大量兴建的集体或个体含硫多金属矿场, 多在山顶或山坡露天开采, 就近选矿和冶炼. 矿体矿渣在雨季大量流失, 冶炼废水不经处理任意排放, 直接污染了下游农田^[5]. 例如, 曾为鱼米之乡的大宝山地区, 由于农田长期受上游矿区酸性重金属的污染, 已成了远近闻名的癌症村、贫困村^[6]. 由于矿区分布广, 矿体种类复杂, 伴生矿多, 造成追踪污染源的困难. 同时, 酸性淹水条件和频繁的灌排水导致了水稻土中复杂的金属行为. 长期污染的水田土壤中的重金属污染不仅与外源输入直接相关, 而且和影响金属溶解、固定、迁移、淋失等过程的土壤性质、金属间交互作用和农业耕作措施有关^[7]. 本研究对粤北大宝山地区农田土壤污染进行了调查, 利用主成分分析进行多变量统计, 研究污染变量之间的相互关系. 在相互关联的污染物中, 找到起决定作用的主要类别, 并对各个采样点的污染状况进行综合分析, 确定土壤污染的空间差异, 以协助分析可能的污染原因.

1 材料与方法

1.1 调查区概况及采样

采样点位于广东省大宝山矿区下游水稻田. 上游为大宝山褐铁矿、铜硫矿、铅锌矿露天采矿区, 以及电解铜($Cu-MnO_2$)冶炼厂及硫酸厂等. 沿阳河在矿区下游 6、8 km 两处长期污灌的水稻田分别选取 5、6 个典型采样点. 每个采样点距离 60 m, 分别在 1 m^2 范围内随机采 3 个独立的土壤样品作为重复, 深度 0~10 cm. 在附近未污灌的土壤以同样方法采集 1 个参照样品. 污染土壤样品自上游向下游依次编号. 土壤样品室温风干, 粉碎, 过 2 mm 筛, 一部分用以分析土壤 pH、粘粒含量和阳离子交换量(CEC); 另一部分样品磨细全部过 0.15 mm 筛, 用以测定总 C、N、S 和金属含量.

1.2 土壤的测定

土壤有机碳、总氮和硫用 CHN 元素分析仪(1108 Carlo Erba)干烧测定. pH 用 pH 仪(PHS-3C)按土水质量比 1:2.5 测定. 小于 0.002 mm 的粘粒含量用吸管法测定. CEC 用饱和醋酸铵法测定(pH 7.0). 土壤 pH 为 3.9(2.2~5.0)、粘粒为 220(121~367) $g\cdot kg^{-1}$ 、CEC 为 6.58(5.10~7.43) $cmol\cdot g^{-1}$ 、有机碳 15.4(4.6~21.7) $g\cdot kg^{-1}$ 、总氮 1.52(0.33~2.08) $g\cdot kg^{-1}$ 、C/N(m_C/m_N)为 10.33(7.32~14.4).

1.3 金属的测定

称取过 0.15 mm 筛, 105 °C 烘干 24 h 的土样约 1.000 g 到 50 mL 聚四氟乙烯坩埚, 加入 10 mL H_2O_2 (体积分数为 30%) 80~90 °C 水浴加热至干, 冷却, 以去除有机质. 然后加入 10 mL HF, 加热至干. 重复加入一次 HF 后, 加入 15 mL 浓 HNO_3 和 5 mL $HClO_4$, 210 °C 以下加热至干, 无白烟为止. 冷却后加入 10 mL 1:10 体积比稀 HCl, 70 °C 水浴加热 1 h. 用 1:100 体积比稀盐酸过滤定容到 50 mL 容量瓶. 用火焰原子吸收光谱仪(Z5700, Hitachi)测定 Cu、Zn、Pb、Cr、Ca、Fe 和 Mn 的总量, 用石墨炉测定 Cd 的总量^[8].

1.4 统计分析

数据统计利用 SPSS (Release 11.5.0, SPSS Inc.) 和 ADE-4^[9] 进行. 非参数检验(Mann-Whitney Test)用以比较环境指标在污灌和非污灌土壤中差异的显著性. 主成分分析用以对整体数据进行多变量统计, 通过线性变换将相互关联的多个环境指标合成少数独立而又能反映总体信息的指标, 在避免变量间的共线性问题的前提下对数据进行分析. 具体步骤参考王晓鹏^[10]的方法. 利用 ADE-4 统计制图软件制成直观的二维空间载荷图和得分图. 前者反映主成分和各个环境变量间的密切关系, 而后者根据主成分得分, 确定样点空间分布, 根据污染特征和程度对各样点进行分类.

2 结果与分析

2.1 土壤污染状况

10 个环境变量的数据见表 1. 污灌水稻土壤表现为强酸性, 尤其是上游 pH 最低达到 2.2. S 的质量分数大幅度变化, 从下游最低的 0.6 $g\cdot kg^{-1}$ 到上游最高的 222 $g\cdot kg^{-1}$, 均值是非污灌土壤的 60 倍. 上游土壤的 S 质量分数已接近矿区尾矿中 S 的质量分数^[11], 这表明长期的污灌已导致大量矿泥在水田中的沉积, 引起严重的污染. 土壤中 Cu、Pb、Zn、Cd 和

Cr 平均质量分数分别是我国土壤环境二级标准^[12]的 16.0、1.6、1.5、10.3 和 0.4 倍。Cu 和 Pb 的平均质量分数远超过欧盟规定的农业土壤的重金属上限^[13],Cd 和 Zn 质量分数也在该上限附近,而 Cr 没有超过上限。非参数检验表明,污灌水稻田土壤中的 S、Ca、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 质量分数的平均值显著高于附近非污灌的土壤($P<0.001$),而 Cr 的质量分数和 pH 显著低于非污灌的土壤($P<0.05$)。表明被调查的水稻土壤处于强酸条件,被 S、Cu、Pb、Cd 和 Zn 严重污染。

表 1 部分土壤性质指标、矿物元素和重金属指标

Tab. 1 Soil characteristics contents of mineral elements and trace metals in sampled soil										n=3
采样点 ¹⁾	pH	w/(g·kg ⁻¹)		w/(mg·kg ⁻¹)						
sample point		S	Fe	Ca	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr
1	2.2±0.1	205.0±16.1	111.3±1.6	2 572.3±146.2	131.8±2.6	2 751.8±65.2	337.6±12.1	1 092.4±44.3	3.96±0.51	94.2±19.3
2	2.3±0.1	62.7±0.6	110.7±2.2	1 567.2±31.3	331.8±6.6	1 874.5±37.5	356.0±7.1	516.5±10.3	5.52±0.13	93.8±1.9
3	2.8±0.1	29.9±7.5	99.0±3.8	1 224.8±57.5	159.1±6.2	1 054.3±71.9	341.0±11.3	833.1±52.8	3.79±0.36	136.1±22.6
4	3.6±0.1	17.0±2.0	109.4±1.6	1 458.0±172.1	260.7±11.7	763.1±37.7	328.9±5.0	337.8±28.9	2.69±0.02	175.7±75.9
5	3.5±0.3	6.2±1.5	85.6±3.4	1 037.4±103.7	145.4±6.1	640.9±75.5	279.0±8.0	652.3±73.8	2.48±0.10	102.5±19.7
6	3.7±0.0	2.1±0.2	53.2±2.0	565.9±47.6	104.8±4.2	447.1±29.6	316.7±14.9	303.6±19.3	3.27±0.24	82.1±1.6
7	3.7±0.1	2.2±0.2	36.6±0.5	723.2±36.5	105.0±1.6	365.7±5.2	310.7±10.6	199.1±4.4	2.91±0.02	85.3±0.9
8	4.2±0.1	1.0±0.1	23.3±0.1	805.6±107.9	101.4±1.5	290.4±13.0	277.7±2.2	168.1±5.6	2.74±0.03	81.3±1.6
9	4.3±0.1	0.7±0.0	26.2±3.7	920.6±138.0	108.1±2.9	242.2±26.7	216.9±2.9	157.9±17.3	2.27±0.02	96.7±23.4
10	4.5±0.1	0.6±0.0	19.8±0.3	1 101.6±21.2	111.8±2.6	197.6±2.6	222.3±8.6	132.1±6.1	2.39±0.15	84.5±5.2
11	4.9±0.1	0.7±0.0	20.4±0.6	1 078.2±271.8	107.2±8.9	164.5±2.8	203.3±19.3	129.6±3.2	2.04±0.13	108.9±20.6
平均值 means	3.6	29.8	63.2	1 186.8	151.6	799.3	290.0	411.1	3.1	103.7
对照 control	4.7±0.1	0.5±0.0	42.7±0.5	394.0±51.0	75.5±5.4	33.4±1.4	115.0±3.4	31.6±0.4	0.3±0.0	169.1±33.4
P	0.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003
欧盟标准 EU limits						140	300	300	3.0	300
国标二级 Chinese limits						50	200	250	0.3	250

1) 样点 1~5 来自上游水稻田,样点 6~11 来自下游水稻田;“欧盟标准”表示欧盟农业土壤重金属含量上限;“国标二级”表示我国土壤环境质量二级标准;P 为测试土壤与参照土壤的环境指标均值非参数检验的显著性水平

2.2 污染变量之间的关系及污染物在样点间的空间分布

利用 ADE-4 对 10 个环境变量进行主成分分析,首先获得变量间的相关系数矩阵(表 2)。结果表明,除了 Cr 外,大部分环境变量间相互间存在显著的相

关性。对相关矩阵进行特征向量提取获得的 10 个主成分表明,第一(PC1)和第二主成分(PC2)的累计方差贡献率达到 79.5%,说明 2 个独立的主成分变量就可以反映 10 个原始环境变量的绝大部分信息。

表 2 土壤性质指标、矿物元素及重金属指标之间的相关系数矩阵¹⁾

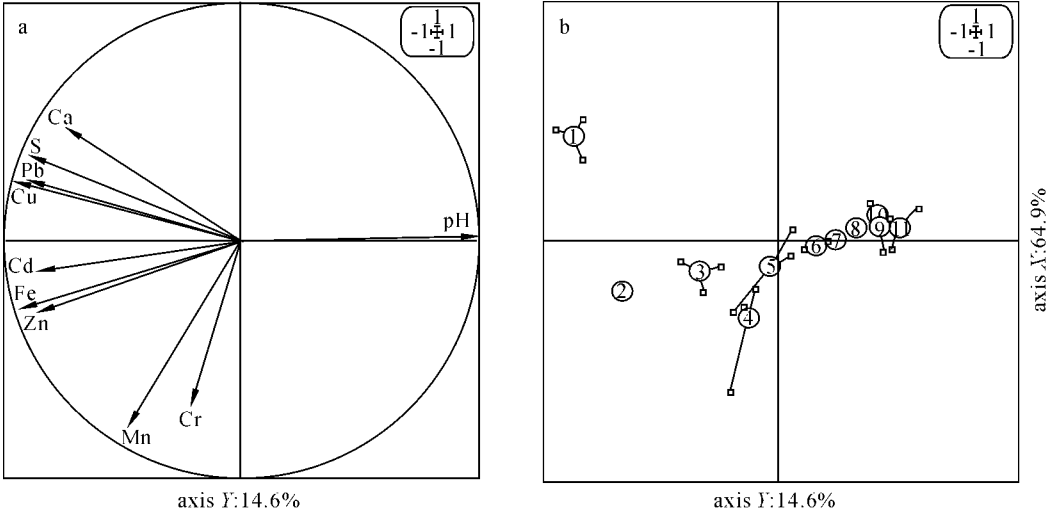
Tab. 2 Correlation matrix of soil characteristics mineral elements and trace metals										n=33
项目 item	pH	S	Ca	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr
pH	1	-0.72***	-0.64***	-0.88***	-0.56**	-0.89***	-0.87***	-0.85***	-0.85***	-0.10 ^{ns}
S		1	0.90***	0.60***	0.19 ^{ns}	0.94***	0.48**	0.79***	0.55**	-0.02 ^{ns}
Ca			1	0.66***	0.39*	0.88***	0.39*	0.73***	0.46**	0.16 ^{ns}
Fe				1	0.72***	0.79***	0.81***	0.81***	0.67***	0.41*
Mn					1	0.47**	0.57***	0.25 ^{ns}	0.66***	0.36*
Cu						1	0.67***	0.85***	0.76***	0.05 ^{ns}
Zn							1	0.63***	0.79***	0.20 ^{ns}
Pb								1	0.55**	0.14 ^{ns}
Cd									1	-0.05 ^{ns}
Cr										1

1) 相关分析的显著性水平: *,表示 $P<0.05$; **,表示 $P<0.01$; ***,表示 $P<0.001$; ns:表示 $P\geq 0.05$
?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

PC1 和 PC2 的空间载荷图(图 1a)列出了 10 个环境变量整体的相对关系以及与主成分间的关系。X 轴代表 PC1, Y 轴代表 PC2, 每个箭头代表一个环境矢量。2 个矢量间的余弦角度大小代表 2 个变量间的密切关系。角度越小, 相关性越高。环境矢量在 2 个主成分轴上的投影长短代表了该环境变量与主成分的关系。投影越长, 在主成分中的贡献率越高^[9]。空间载荷图表明, 第一主成分贡献了方差的 64.9%, 依次与 pH、Cu、S、Fe 和 Pb 显著相关, 其次与 Zn、Cd 和 Ca 相关。其中, S、Cu、Pb 和 Ca 之间, 以及 Zn、Cd 和 Fe 之间分别存在紧密的相关性。而 pH 与上述各变量之间都显著负相关。第二主成分贡献了方差的 14.6%, 分别与 Mn 和 Cr 相关。PC1 反映了污染变量的信息, 而 PC2 则代表了非污染变量的信息。结果表明, 调查农田的污染可能与源自铜硫矿、铁矿和铅锌矿的 S、Cu、Pb、Zn、Cd 有关, 而与 Cu-Mn 冶炼的 Mn 以及 Cr 污染相关性小。酸害是重要污染因素, 而 pH 与 Cu 和 S 的高度负相关说明, 源自铜硫矿的还原硫的

氧化是导致强酸性的主要原因。而强酸性又导致了相对高溶解性和流动性的 Zn 和 Cd 与低溶解性和流动性的 Cu 和 Pb 相关性的差异^[14]。

以 PC1 为 X 轴, PC2 为 Y 轴, 获得了环境变量在 11 个样点的主成分得分图(图 1b)。含有样点编号的圆圈表示该样点在主成分坐标上的位置。而圆圈周围直线连接的小方格表示该样点的 3 个重复点的位置。样点的 PC1 和 PC2 的性质决定了其在得分图上的位置。其位置与该样点在空间载荷图上环境矢量位置相对应^[9]。总体来说, 11 个样点随着 PC1 的属性进行空间分布, 上游和下游土壤样点清晰地分布在 Y 轴的两边。从样点 11 依次到 1, 随着到污染源距离的接近, 土壤 pH 不断降低, 而 Cu、S、Pb、Fe、Zn、Cd 和 Ca 的质量分数逐渐增高。而样点 1 明显向 S、Cu 矢量方向偏离, 表明该样点含高质量分数的 S 和 Cu。而样点 4 向 PC2 的偏离, 表明该样点含相对高质量分数的 Mn 和 Cr。



a. PC1 和 PC2 主成分载荷图 loading plot of variables; b. PC1 和 PC2 主成分得分图 score plot of soil samples

图 1 11 个污染水稻土样点 10 个环境变量的主成分分析

Fig. 1 PCA of 10 variables in 11 sampling points in polluted rice fields

3 结论

在长期利用含硫金属矿和冶炼厂酸性废水灌溉的水稻田中, 土壤呈强酸性, 含高质量分数的 S、Cu、Pb、Cd 和 Zn。这些元素以及 pH 之间表现出显著的相关性。土壤中 Cr 和 Mn 的质量分数较低, 和其他元素的相关性差。主成分分析表明, 污染元素和非污染元素分别代表了第一和第二主成分, 反映了测试元素的绝大部分信息。污染物可能主要来源于褐铁矿、硫铜矿和铅锌矿流失矿渣的复合污染。土壤中高质

量分数硫的氧化是导致污染土壤强酸性的原因, 并可能影响其他金属的溶解性和流动性。主成分得分图将各个污染的土壤样点根据其综合污染状况明显而直观地区分开。上游水稻土壤被严重污染, 而随着离矿山污染源距离的增加, 污染物质量分数显著降低。

致谢: 本研究得到翁源县农业局、新江镇政府的大力支持, 华南农业大学资源环境学院的梁中龙、范秀丹老师对野外采样, 朱夕珍、刘远金、郑少玲老师及其他环境工程、土壤实验室相关人员对样品分析提供了大量协助, 特此致谢!

(下转第 34 页)

[2] COUCH H B. The turfgrass disease handbook[M] . Florida: Krieger Publishing Company, 2000. 1— 209.

[3] 陈培昶, 池杏珍, 吕荣兴, 等. 上海地区草坪的重要有害生物及其综合治理[J] . 中国园林, 2000, 16(72): 81—84.

[4] 余德亿, 汤葆莎, 翁启勇. 几种暖季形草坪草病害及病原种类[J] . 草业科学, 2001, 18(4): 60—64.

[5] 夏文胜, 殷 敏, 蒋太平, 等. 武汉市草坪主要病虫害的初步调查[J] . 湖北植保, 2003, (4): 6—9.

[6] 何惠琴, 千友民, 吴勇刚. 四川盆地常见草坪病害与防治[J] . 四川草原, 2002, (4): 48—52.

[7] 王壁生, 戚佩坤. 两种草坪真菌性病害的鉴定[J] . 广东农业科学, 1991, (2): 28—29.

[8] 姜子德, 戚佩坤. 香港坪用天堂草叶斑病病原菌鉴定[J] . 草业科学, 1996, 13(2): 29—31.

[9] ELLIS M B. Dematiaceous Hyphomycetes[M] . Kew: C M L, 1971. 1— 608.

[10] COLY SMITH J R, VERHOEFF K, JARVIS W R. The biology of botrytis[M] . London: Academic Press, 1980. 318.

[11] 吴文平, 张志铭. 炭疽菌属分类学研究: III. 产弯孢孢子的描述[J] . 河北农业大学学报, 1994, 17(4): 19—25.

[12] SUTTON B C. The Coelomycetes: fungi imperfecti with pycnidia, acervuli and stromata[M] . Kew: C M L, 1980. 1—696.

[13] SIVANESAN A. Graminicolous species of *Biopolaris*, *Curvularia*, *Drechslera*, *Exserohilum* and their teleomorphs[J] . Mycological Paper, 1987, 158: 1—216.

[14] 王云章, 庄剑云. 中国真菌志: 第 10 卷——锈菌目(一)[M] . 北京: 科学出版社, 1998. 66—68.

[15] SNEH B, BURPEE L, OGOSHI A. Identification of *Rhizoctonia* species[M] . St Paul: APS Press, 1991. 1—132.

[16] 赵美琦, 孙 明, 王慧敏, 等. 草坪病害(草坪全景)[M] . 北京: 中国林业出版社, 1999. 131—196.

【责任编辑 周志红】

(上接第 25 页)

参考文献:

[1] 矿山地质手册编委会. 矿山地质手册: 上[M] . 北京: 冶金工业出版社, 1995. 364—393.

[2] 许乃政, 袁旭音, 陶于祥. 硫多金属矿床开采对水环境的影响——以福建大田地区矿产开发为例[J] . 地质通报, 2003, 22(9): 718—724.

[3] 李天接. 土壤环境学[M] . 北京: 高等教育出版社, 1995. 102—138.

[4] LEITA L, de NOBILI M, MUHLBACHOVA G, et al. Bioavailability and effects of heavy metals on soil microbial biomass survival during laboratory incubation[J] . Biol Fertil Soils, 1995, 19: 103—118.

[5] 谢文彪, 陈穗玲, 陈永亨. 云浮黄铁矿利用过程中微量毒害元素的环境化学活动性[J] . 地球化学, 2001, 30(5): 466—469.

[6] 常学秀, 施晓东. 土壤重金属污染和食品安全[J] . 云南环境科学, 2001, 20: 21—24.

[7] ANDREU V, GIMENO-GARCOA E. Evolution of heavy metals in marsh areas under rice farming[J] . Environ Pollut, 1999, 104: 271—282.

[8] AMACHER M C. Nickel, Cadmium, and Lead[A] . SPARKS D L. Methods of soil analysis: chemical methods. Part 3 Soil Science Society of America and American Society of Agronomy [C] . Madison, 1996. 739—745.

[9] THIOULOUSE J, CHESSEL D, DOLEADEC S, et al. ADE-4: a multivariate analysis and graphical display software[J] . Statistics and Computing, 1997, 7: 75—83.

[10] 王晓鹏. 河流水质综合评价之主成分分析方法[J] . 数理统计与管理, 2001, 20(4): 49—52.

[11] 林初夏, 龙新宪, 童晓立, 等. 广东大宝山矿区生态环境退化现状及治理途径探讨[J] . 生态科学, 2003, 22(3): 205—208.

[12] GB15618—1995. 农用地土壤标准[S] .

[13] Commission of the European Communities. Council directive on the protection of the environment and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture[J] . Official Journal of the European Communities, 1986, 181: 6—12.

[14] MORERA M T, ECHEVERRIA J C, MAZKIARAN C, et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils[J] . Environ Pollut, 2001, 113: 135—144.

【责任编辑 周志红】