

Assessment of the Heavy Metal Contamination on Crops of Mine Tailings in GeJiu of YunNan

Liu Yan-hong, Zhang De-gang, Liu-ji, Wang Fang

College of Life Science and Technology, University of HongHe, yunnan Mengzi ,china
zhangdg2000@163.com

Abstract: According to the investigation and analysis of heavy metals of main crops surrounding GeJiu of YunNan mining areas, it shows that Tin-lead mining areas' crops are contaminated by Pb, Cr, Cd, Cu and Zn , and the contents of these heavy metal of the crops are range from 4.07-111.94mg/kg, 0.49-41.37mg/kg, 2.72-19.13mg/kg, 12.42-95.47mg/kg, 40.00~180.93mg/kg. The comprehensive pollution index indicates that all the crops are polluted heavily. The ecological risk evaluate shows that the single heavy metal potential ecological harms are also very critical, the Pb and Cd are the worst; Cr is second, Cu and Zn are the lightest. According to the RI of heavy metals' potential ecological damage, there is a good chance that food crops in this area will be faced with ecological damage.

Keywords: Heavy metal; crop; Single-factor pollution index; Comprehensive pollution index; Potential ecological risk

云南锡矿区及周边部分农作物重金属污染评价

刘艳红, 张德刚, 刘杰, 王芳

红河学院, 云南蒙自, 中国, 661100

【摘要】对云南个旧锡矿区及其周边主要农作物进行调查分析, 并对重金属污染进行评价。结果表明, 云南个旧锡矿矿区及周边农作物 Pb、Cr、Cd、Cu 和 Zn 的含量范围分别在 4.07~111.94mg/kg、0.49~41.37mg/kg、2.72~19.13mg/kg、12.42~95.47mg/kg 和 40.00~180.93mg/kg 之间。单因子污染指数评价表明, 农作物均受到 Pb、Cr、Cd、Cu 和 Zn 的污染, 从综合污染指数来看, 农作物受污染率达 100%, 全为重度污染。生态风险评价表明, 研究区域采集的农作物中 Pb 表现为中等到极强的生态风险; Cr 表现为轻微到很强的生态风险; Cd 表现为极强的生态风险; Cu 表现为轻微到中等的生态风险。Zn 表现为轻微的生态风险。从多种重金属潜在生态危害指数 RI 看, 6 种农作物样品的 RI 均大于 600, 表明研究区域农作物具有很强的潜在生态风险危害。

【关键词】重金属; 农作物; 单因子污染指数; 综合污染指数; 潜在生态风险

1 引言

矿产资源是工农业生产和社会经济发展必不可少的物质基础, 是社会财富的重要源泉。我国 95% 以上的一次能源、80% 以上的工业原材料、70% 以上的农业生产资料均来源于矿业^[1]。矿产资源的开发和利用, 既对经济的发展起了巨大的推动作用, 同时也带来了比较严峻的环境问题^[2]。矿山开发所引起的生态环境问题也已

成为全球性的问题, 越来越受到普遍关注^[3, 4, 5, 6]。20 世纪 90 年代以来, 中国的许多城市也相继开展了陆地生态系统与水生生态系统中重金属分布规律与污染状况方面的研究^[7]。总体来说, 我国农作物重金属元素的污染情况并不是十分严重, 但从局部地区特别是城郊及工矿区来看, 污染情况还是比较严重的^[8]。赖燕萍等^[9-10]2006 年及 2007 年对广西不同锰矿区种植的主要农作物研究发现, 农作物的食用部分中 Pb、Cd 和 Cr 污染相当严重, 含量普遍超出国家食品限量卫生标准。2008

资助信息: 云南省教育厅重点科研基金 (09Z0093); 红河学院博硕科研基金 (xss08016)

年邹晓锦等^[11]对广东大宝山矿区的调查发现当地居民通过蔬菜途径摄入重金属具有潜在风险,通过许多的研究表明我国矿区农作物受重金属污染问题已较严重。

个旧是全国最大的锡生产基地,锡产量一直保持全国第一。巨大的矿产资源带来了工业的飞速发展,但伴随着工业的日益发展重金属污染问题凸显严重。到目前为止,许多的研究都是关于大中城市或金属冶炼周边的土壤环境及农作物重金属污染,但对个旧工矿区农作物的重金属污染研究还较少。本研究通过分析探讨,深入了解个旧工矿区及周边农作物重金属的污染状况及污染特征,以引起周边居民和政府部门对重金属污染的重视,为当地重金属污染的治理提供参考依据。

2 材料与方法

2.1 研究区域与采样方法

研究的区域样品主要采集于个旧鸡街、大屯选矿厂、松矿、老厂等工矿区及周边土地。在研究区域采集农作物样本,并用GPS定位系统进行定位,采集农作物样品时在田间按照一定的线路多点采样组成平均样品(每种农作物采集3-5株混合),同时记录下地点及周围环境情况,将采集的样品装入塑料袋内,标好标签带回实验室。

2.2 样品处理及分析

采集回来的样品先用水洗去泥土和灰尘,再用蒸馏水冲洗三次,然后把样品放于通风的地方晾干。将晾干的样品根、茎、叶、花、果实分开,放于105℃的烘箱中杀青30min然后将温度调至68℃烘烤样品,直至将农作物样品烘干至恒重。将烘干的样品用研钵或植物粉碎机磨碎,过20目的尼龙筛后装入贴好标签的牛皮纸信封中,放于干燥的地方保存备用。样品分析方法用HNO₃-HClO₄来进行消解。使用火焰原子吸收分光光度计来测定^[12]。

2.3 重金属污染状况与生态风险评价

2.3.1 评价方法

重金属的污染状况采用单因子污染指数法和综合污染指数法进行评价;生态风险评价采用瑞典学者Hakan-son的方法^[13]。将重金属的含量、生态效应、环境效应与毒理学联系在一起,采用具有可比的等价属性指数分级法进行评价,可以定量评价单一元素的风险等级,也可以评价多个元素的总体风险等级。

单因子污染指数法: $P_i = c_i/s_i$, 式中: p_i 为农作物中污染物*i*的单因子污染指数; c_i 为农作物中污染物*i*的实测数据; s_i 为污染物*i*的评价标准。

综合污染指数法:

$$P_{\text{综}} = [(P_{\text{平}}^2 + P_{\text{max}}^2)/2]^{1/2}$$

式中: $P_{\text{综}}$ 为综合污染指数; $p_{\text{平}}$ 为单因子污染指数的平均值; p_{max} 为单因子污染指数的最大值。

潜在生态风险参数: $C_f^i = C_f^n / C_n^i$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i$$

式中: C_f^i 为污染物*i*的污染参数; C_f^n 为重金属的实测数据; C_n^i 为计算所需的参比值; E_r^i 为污染物*i*潜在生态风险参数; T_r^i 为污染物*i*的毒性响应参数。

潜在生态风险指数:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot C_f^i$$

式中: E_r^i 为污染物*i*潜在生态风险参数; T_r^i 为污染物*i*的毒性响应参数; C_f^i 为污染物*i*的污染参数。

2.3.2 评价标准

以GB13106-91、GB2762-2005、GB2762-2005、GB2762-2005、GB5009-13为标准进行评价^[14, 15, 16]。

2.3.3 污染等级划分

根据 p_i 值的变幅,当 $1 \leq p_i < 2$ 是为轻度污染, $2 \leq p_i < 3$ 时为中度污染, $p_i \geq 3$ 时为重度污染。综合污染指数 $P \leq 0.7$ 为安全, $0.7 < P \leq 1$ 为警戒级, $1 < P \leq 2$ 为轻污染, $2 < P \leq 3$ 为轻度污染, $P > 3$ 为重度污染^[9]。

2.3.4 生态危害等级划分

表1为重金属污染生态危害系数和生态危害指数分级标准^[10]。数据采用Excel和Spss17.0进行数据的处理。

表1 重金属污染生态危害系数和生态危害指数分级标准

潜在生态风险 E_r^i 范围	单因子污 染程度	潜在生态 风险指数 RI 范围	总潜在生态风 险程度
$E_r^i < 40$	轻微	$RI < 150$	轻微
$40 \leq E_r^i < 80$	中等	$150 \leq RI < 300$	中等
$80 \leq E_r^i < 160$	强	$300 \leq RI < 600$	强
$160 \leq E_r^i < 320$	很强	$RI \geq 600$	很强
$E_r^i \geq 320$	极强		

3 结果与分析

3.1 农作物重金属含量及污染评价

研究区域 6 种农作物中根、茎、叶和果实中 5 种重金属元素的含量及污染评价见表 2，表 3。由表 2 可以看出，研究区域农作物样品中 Pb 的含量范围是 4.07~111.94mg/kg；Cr 的含量范围是 0.49~41.37mg/kg；Cd 的含量范围是 2.72~19.13mg/kg；Cu 的含量范围是 12.42~95.47mg/kg；Zn 的含量范围是 40.00~180.93mg/kg。由表 3 可以看出 Ppb 的单因子污染范围是 13.57~373.13；Pcr 范围为 0.93~82.74；Pcd 范围为 13.60~95.65；Pcu 单因子污染指数范围是 1.24~9.55；Pzn 范围为 2.00~9.05。

表 2. 农作物重金属含量

样品名称		重金属含量平均值/ mg·kg ⁻¹				
		Pb	Cr	Cd	Cu	Zn
豌豆	茎	95.55	15.75	5.08	12.42	47.69
	叶	27.24	21.99	10.41	95.47	58.12
	果实	22.17	2.89	3.71	14.65	93.05
白菜	叶	43.29	5.24	10.23	15.81	84.73
	叶	18.58	9.44	8.50	17.61	133.09
青菜	叶	17.58	2.12	8.35	16.71	91.94
	茎	4.07	10.19	10.22	22.08	152.89
番茄	果实	18.70	41.37	2.72	24.93	110.15
	茎	24.28	0.49	2.85	14.58	40.00
萝卜	叶	111.9				
	茎	4	3.99	19.13	20.57	98.92
	块根	33.28	2.90	6.58	38.80	180.93

表 3. 农作物重金属污染指数及污染等级

样品名称		重金属污染指数					综合
		Pb	Cr	Cd	Cu	Zn	
豌豆	茎	318.50	31.50	25.40	1.24	2.38	231.50
	叶	90.80	43.98	52.05	9.55	2.91	70.10
	果实	73.90	5.78	18.55	1.47	4.65	54.30
白菜	叶	144.30	10.48	51.15	1.58	4.24	106.30
	叶	61.93	18.87	42.50	1.76	6.65	47.57
葱	叶	58.60	4.23	41.73	1.67	4.60	44.30
	茎	13.57	20.38	51.10	2.21	7.64	19.70
番茄	果实	62.33	82.74	13.60	2.49	5.51	63.10
	茎	80.93	0.98	14.25	1.46	2.00	58.90
萝卜	叶	373.13	7.98	95.65	2.06	4.95	272.50
	茎						
	块根	110.93	5.80	32.90	3.88	9.05	81.70

表 4. 重金属的潜在生态危害指数

样品		Er					RI
		Pb	Cr	Cd	Cu	Zn	
豌豆	茎	1592	63	762	6	2	2426
	叶	453	87	1561	47	3	2154
	果实	369	11	557	7	4	950
白菜	叶	721	20	1534	8	4	2289
	叶	309	37	1274	9	6	1637
青菜	叶	293	8	1251	8	4	1566
	茎	67	40	1533	11	7	1660
番茄	果实	311	165	408	12	5	903
	茎	404	2	427	7	2	843
萝卜	叶	1865	16	2870	10	5	4767
	块根	554	11	986	19	9	1581

从综合污染指数来看，受污染率达 100%，全部为重度污染，与用单因子污染指数所得到的评价结论基本相符。可见，个旧锡工矿区及其周边种植的农作物已受到重金属元素（Pb、Cr、Cu、Zn）的严重污染。

不同作物受到的污染程度不同，同一作物不同部位（根、茎、叶和果实）污染程度也不同。对于豌豆来讲，污染程度最重的是茎，叶和果实较轻；对于番茄，污染程度：茎大于果实；对于萝卜，污染程度块根>叶>茎。

3.2 农作物重金属生态风险评价

研究区域 6 种农作物中根、茎、叶和果实中 4 种重金属元素的单个重金属的潜在生态危害指数（ E_r^i ）和多种重金属潜在生态危害指数（RI）见表 4，6 种农作物重金属元素潜在生态危害指数范围为： E_r^i （Pb）67~1865、 E_r^i （Cr）2~165、 E_r^i （Cd）408~2870、 E_r^i （Cu）6~47、 E_r^i （Zn）2~9。

根据重金属潜在生态危害指标分级标准（表 1）可知，对应的潜在生态风险程度：研究区域采集的不同类型农作物中 Pb 表现为中等到极强的生态风险；Cr 表现为轻微到很强的生态风险；Cd 表现为极强的生态风险；Cu 表现为轻微到中等的生态风险。Zn 表现为轻微的生态风险。从多种重金属潜在生态危害指数 RI 看，6 种农作物样品的 RI 均大于 600，表明研究区域农作物具有很强的潜在生态风险危害。

4 结论

1) 研究区域农作物样品中 Pb 的含量范围是 4.07 ~ 111.94mg/kg; Cr 的含量范围是 0.49 ~ 41.37mg/kg; Cd 的含量范围是 2.72 ~ 19.13mg/kg; Cu 的含量范围是 12.42 ~ 95.47mg/kg; Zn 的含量范围是 40.00 ~ 180.93mg/kg。

2) 从污染指数来看, Ppb 的单因子污染范围是 13.57 ~ 373.13; Pcr 范围为 0.93 ~ 82.74; Pcd 范围为 13.60 ~ 95.65; Pcu 单因子污染指数范围是 1.24 ~ 9.55; Pzn 范围为 2.00 ~ 9.05。从综合污染指数来看, 受污染率达 100%, 全部为重度污染,

3) 研究区域采集的农作物中 Pb 表现为中等到极强的生态风险; Cr 表现为轻微到很强的生态风险; Cd 表现为极强的生态风险; Cu 表现为轻微到中等的生态风险。Zn 表现为轻微的生态风险。从多种重金属潜在生态危害指数 RI 看, 6 种农作物样品的 RI 均大于 600, 表明研究区域农作物具有很强的潜在生态风险危害。

References (参考文献)

- [1] Ministry of Land and Resources. Notice (2003) of Land and Resources of China. <http://www.mlr.gov.cn>. 国土资源部. 2003 年中国国土资源公告. <http://www.mlr.gov.cn>.
- [2] LIU Jing-yong, ZHAO Yong-jiu. Environmental Pollution Effect and Countermeasures in Mine Resource Exploitation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2007, 5: 47~51.
刘敬勇, 赵永久. 矿山资源开发引起的环境污染效应及其控制对策[J]. 矿山保护与利用, 2007, 5: 47~51.
- [3] TANG Zhong-li, LI Xiao-hu, JIAO Jian-gang, et al. Problems and countermeasures of mine geologic environment [J]. Journal of Earth Science and Environmental, 2005, 27 (2): 1~4.
汤中立, 李小虎, 焦建刚, 等. 矿山地质环境问题及防治对策 [J]. 地球科学与环境学报, 2005, 27 (2): 1~4.
- [4] Kachur A N, Arzhanova V S, Yelatyevsky P V, et al. Environmental conditions in the Rudnaya River watershed-A compilation of Soviet and post-Soviet sampling around a lead smelter in the Russian Far East. The Sci of the Total Environ, 2003, 303: 171~185.
- [5] Natarajan K A, Subramanian S, Jean-Jacques B. Environmental impact of metal mining biotechnological aspects of water pollution and remediation-an Indian experience. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 88: 45~48.
- [6] Uta K, Jens W. Long-term effects of the Amtalc6ilar mine spill-heavy metal content and mobility in soils and sediments of the Guadiamar river valley(S W Spain). Sci Total Environ, 2006, 367(2~3):855~877.
- [7] YE Yu-yao, ZHANG Hong-ou, TAN Shu-cheng. A Study on The Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Soil of GEJIU Urban Area[J]. Tropical Graphical Geography, 2004, 24(1):14-17.
叶玉瑶, 张虹鸥, 谈树成. 个旧城区土壤中重金属潜在生态危害评价[J]. 热带地理, 2004, 24(1):14-17.
- [8] LV Bao-yu, Bai Hai-qiang, Yu Ze-bin Research Status of Heavy Metal Pollution in Vegetables and Its Control Measures [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2008, 36(4):1566-1586.
吕保玉, 白海强, 喻泽斌. 蔬菜重金属污染的研究现状与防治措施[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(4):1566-1586.
- [9] LAI Yan-ping, LI Ming-shun, YANG Sheng-xiang, et al. Heavy metal concentrations in soils and main agronomic crops in restored Bayi manganese mine, Guangxi [J]. Mineral Resources and Geology, 2006, 6:41-46.
赖燕平, 李明顺, 杨胜香, 等. 广西八一锰矿区土壤和主要农作物重金属含量研究[J]. 矿产与地质, 2006, 6:41-46.
- [10] LAI Yan-ping, LI Ming-shun, YANG Sheng-xiang, et al. Heavy Metal Concentrations and Pollution Assessment of Edible Crops Grown on Restored Manganese Mine Lands in Guangxi, South China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2007, 18(8):1801-1806.
赖燕平, 李明顺, 杨胜香, 等. 广西锰矿恢复区食用农作物重金属污染评价[J]. 应用生态学报, 2007, 18(8):1801-1806.
- [11] ZOU Xiao-jin, QIU Rong-liang, ZHOU Xiao-yong, et al. Health risk of heavy metals to inhabitants around mine contaminated areas via consumption of vegetables[J]. Geographical Research, 2008, 27(4):855-856.
邹晓锦, 仇荣亮, 周小勇, 等. 蔬菜重金属暴露接触对大宝山矿区及周边居民的健康风险[J]. 地理研究, 2008, 27(4):855-856.
- [12] Jian-Hong Yang, Wang Chen-lin, Dai hen-lin. Agricultural Soil Analysis and environmental monitoring [M]. Beijing: China Land Press, 2008.288-305
杨剑虹, 王成林, 代亨林. 土壤农化分析与环境监测[M]. 中国大地出版社, 2008:288-305.
- [13] YIN Ren-zhan, LUO Ya-ping, LI Jin-cheng, et al. Evaluation of the Potential Ecological Risk of Heavy Metal Pollution in Soil and Bioaccumulation Characteristics of Dominant Plants in Sid-ing Pb-Zn Mine[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(6):2158-2165.
尹仁湛, 罗亚平, 李金城, 等. 泗顶铅锌矿周边土壤重金属污染潜在生态风险评价及优势植物对重金属累积特征[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6):2158-2165.
- [14] The National Standard GB 13106-91, Tolerance Limit of Zinc in foods[S].
GB13106-91, 食品中锌限量卫生标准[S].
- [15] The National Standard GB 2762-2005, Maximum Levels of contaminants in foods[S].
GB2762-2005, 食品中污染物限量[S].
- [16] The National Standard GB 15199-1994, Tolerance Limit of Copper in foods[S].
GB 15199-1994, 食品中铜限量卫生标准[S].