

粤北某矿下游农用地花生种植的重金属风险^①

付善明^{1,3}, 宿文姬², 王道芳¹, 肖 方¹, 邱锦泉¹, 常向阳¹

(1 广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2 华南理工大学土木与交通学院, 广州 510641;

3 广东省地质过程与矿产资源勘查重点实验室, 广州 510275)

摘要: 对粤北矿尾矿库附近及下游酸性废水影响下的农用地种植的花生及其根部土壤和灌溉河水样品中 4 种重金属 Cr、Cu、Pb、Zn 进行分析研究, 通过单因子污染评价法、生物富集系数法和 THQ 健康风险评价法, 探讨 4 种重金属对灌溉河水、农用地土壤、种植花生的污染情况及健康风险程度。结果显示, 研究区河水及根土中重金属污染程度以 Cr 最低, 其次是 Pb, 最高为 Cu、Zn, 但种植花生的健康风险 Cr 却最高, Cu、Zn 其次, Pb 则最低。花生仁对 Pb 的富集不明显, 但也具有一定的潜在健康风险。总体来说, 该地区种植花生的重金属风险 Cr、Cu、Zn 偏高、Pb 不明显, 该结果可为该区域农用地的安全利用提供理论依据。

关键词: 硫化物矿山; 农用地; 花生; 重金属; 风险

中图分类号: X142

矿山特别是硫化物矿山的开发, 意味着矿床形成以来的元素平衡体系被破坏, 体系中主要成矿元素被利用的同时, 残余的成矿元素及以微量组分存在的重金属大多未被回收利用, 而是随着矿山的开发被暴露出来, 随流水等迁移方式进入表生地球化学环境, 对区域地球化学环境产生根本性的影响^[1–6]。粤北多金属硫化物矿(以下称粤北矿)即是一个有代表性的硫化物多金属矿床, 矿产储量丰富, 组分复杂, 以黄铁矿、黄铜矿和铅锌矿为主, 并伴生有多种微量重金属元素^[7]。矿床采选废水未经处理直接向下游横石河排放, 横石河两岸及下游地区分布有大量的农用地, 常年耕种, 曾经一直引用河水进行农业灌溉, 两岸土壤受到严重污染^[8–11], 源自尾砂库的含有大量毒害重金属离子的酸性废水对下游溪流的水生生物多样性和河流生态系统造成了严重的破坏^[12–13], 对周边农村地区农业生态系统具严重的负面影响^[14], 谷物、水果、蔬菜均受到不同程度的危害^[15–17], 食品安全和人体健康受到严重威胁^[18–19]。现有研究显示该地区土壤表现为重金属的复合污染, 多种粮食和蔬菜受到不同程度的污染, 生态风险不断加剧。本文选取位于尾矿库附近及下游受酸性废水影响的农业耕种区为研究区域, 以未受关注的农副产品花生为研究对象, 探讨重金属元素 Cr、Cu、Pb、Zn 在研究

区农用地土壤的重金属污染状况及种植花生的风险情况, 为该区域农用地的安全利用及土壤改良提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

粤北矿是广东省著名的大型-超大型硫化物多金属矿山之一, 位于珠江水系北江主要支流滃江的上游, 纳污河为横石河, 属于亚热带季风气候区, 温暖潮湿多雨, 地表岩矿风化强烈。矿山现有两个矿产采选区, 主要分别采选黄铁矿和黄铜矿, 采选矿产生的尾砂、废水沿着河谷分别排入由河坝拦截河道形成的两个大型尾矿库, 南部的铁龙尾砂库和北部的凡洞尾砂库。黄铁矿为露天开采, 地表剥离严重, 剥离土、尾砂、选矿废水直接排入南部的铁龙尾砂库, 库容量约 1 000 万立方米。黄铜矿主要为坑采, 尾砂和采选废水直接排入北部的凡洞尾砂库, 总库容量超过 540 万立方米。两个尾砂库常年被水淹没, 尾砂中含有大量的残留黄铁矿、黄铜矿、铅锌矿等硫化物矿物在与空气和河水的作用下形成酸性废水, 并浸滤大量的重金属离子。富含重金属离子的酸性废水自两个尾砂库出水口排出, 沿深而狭窄的河谷流向下游, 在凉桥处汇入横石河, 流入滃江, 最终汇入北江。

基金项目: 国土资源部科研专项(201111020-7)、广州市属高校科研项目(10A062)和广州大学新苗计划项目(2011)资助。

作者简介: 付善明(1977—), 男, 贵州六盘水人, 博士, 讲师, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: fsm@gzhu.edu.cn

1.2 样品采集与分析

以尾砂堆积的尾矿库为源头，据外排废水流向，于外排水形成河流及受影响并有农业活动的农业用地区域采集河水、花生及其根部土壤。共分8个小区域(图1)：铁龙库、铁龙库纳污河段、凡洞库、华屋(凡洞库下)、凡洞库纳污河段、凉桥(汇合)、罗何(横石水南岸)、水楼(横石水北岸)。于铁龙库、铁龙库纳污河段、凡洞库、凡洞库纳污河段、凉桥(汇合)、横石水采集河水样品，于华屋、凉桥、罗何、水楼采集花生及根部土壤样品。共采集河水样品43个，花生样

品21个，根部土21个。河水样品经过滤后测定其Cr、Cu、Pb、Zn含量；土壤样品自然风干后经混酸消解后测定其Cr、Cu、Pb、Zn含量；花生样品用自来水冲去污泥，再用去离子水洗净，风筒吹开，于105℃下杀青后分离为根、茎、叶、壳和仁，分别于80℃下恒温烘干至恒重，经浓硝酸分解后测定其Cr、Cu、Pb、Zn含量。元素测定仪器为ACP-AES(LEEMAN Spectrum)，实验测试过程加入空白样、平行样及国家标准物质(GSS-6)进行质量分析控制，质控样测定值符合规定范围内。

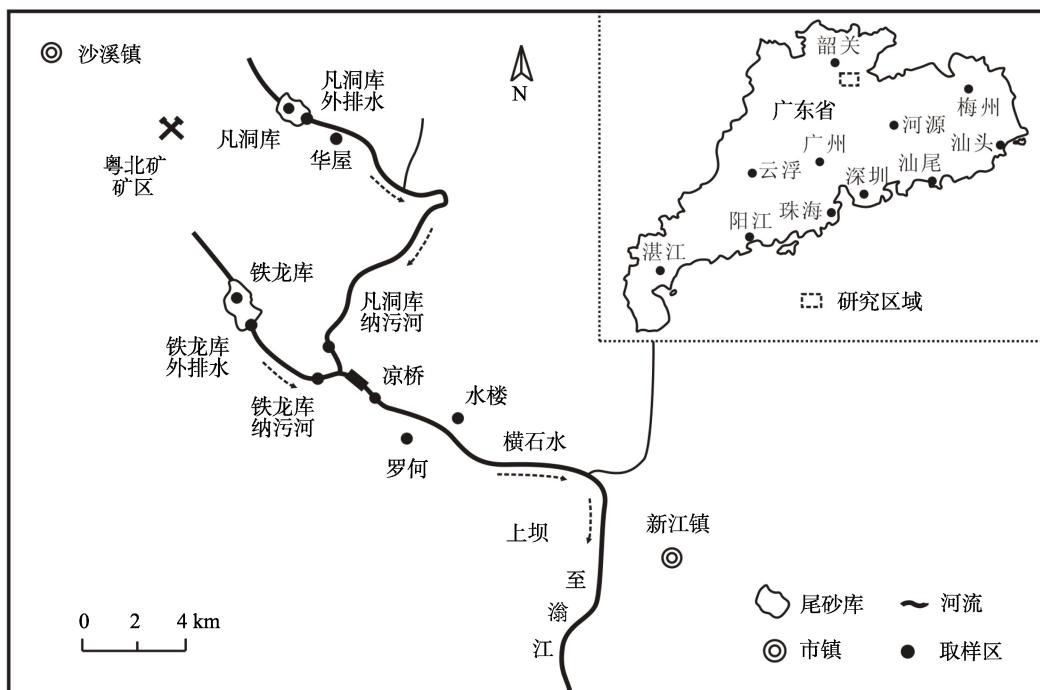


图1 研究区概况及采样位置图

Fig. 1 Location of sampling area

1.3 单因子污染评价

污染评价法采用单因子污染指数评价法^[20]，公式表达如下：

$$P_i = C_i / S_i \quad (1)$$

式中， P_i 为污染元素 i 的污染指数， C_i 为污染元素 i 的实测值， S_i 为污染元素的评价标准值。本文河水评价标准值参照国家农田灌溉水质标准(GB5084-1992)^[21]，土壤评价标准值参照国家土壤环境质量标准(GB15618-1995)^[22]和广东省表层土自然背景值^[23]，如表1所示。如计算结果 $P_i < 1$ ，表示未污染； $P_i > 1$ ，表示受到污染， P_i 越大，污染越严重。一般可划分5个等级， $P_i < 0.7$ 为优良， $0.7 < P_i < 1.0$ 为安全， $1.0 < P_i < 2.0$ 轻度污染， $2.0 < P_i < 3.0$ 中度污染， $P_i > 3.0$ 为重污染。

表1 污染评价标准值与THQ参比剂量

Table 1 Pollution evaluation criteria value

类别	Cr	Cu	Pb	Zn
农田灌溉水质标准(mg/kg) (GB5084-1992 旱作)	0.1	1.0	0.1	2.0
土壤环境质量标准(mg/kg) (GB15618-1995 二级)	150	50	250	200
广东省表土背景值(mg/kg)	50.5	17	36	47.3
THQ评价参比剂量(mg/(kg·d))	0.003	0.04	0.004	0.3

1.4 生物富集系数分析

生物富集系数分析法(BCF，Bio-concentration factor)用于描述生命体对某种物质的蓄积程度^[24]，公式表达为：

$$BCF = L_i / C_i \quad (2)$$

式中， BCF 为元素的生物浓缩系数， L_i 为元素 i 在生物中的含量， C_i 为元素 i 在植物生长土壤中的含量。

如计算结果 $BCF = 1$, 表示生物不富集该元素; $BCF > 1$, 表示生物富集该元素, BCF 值越高, 富集作用越强。

1.5 健康风险评价

THQ 靶标危害系数方法(Target hazard quotients), 是依据 USEPA 建立的用于评估人体通过食物摄入重金属风险的健康风险评价方法^[25]。公式表达如下:

$$THQ = (EF \times ED \times FI \times MC) / (RD \times BW \times AT) \times 10^{-3} \quad (3)$$

式中, THQ 为重金属的靶标危害系数, EF 为接触频率, ED 为平均寿命, FI 为消化食物的比率, MC 为食物中重金属含量, RD 为参比剂量, BW 为人体平均体重, AT 为平均接触时间。如计算结果 $THQ < 1$, 则说明人体内积累的重金属对人体健康造成的影响不明显; $THQ > 1$, 则可能对人体健康造成明显的影响。

各参数取值^[19,25-26]为: $EF: 365 \text{ d/a}$; $ED: 70 \text{ a}$; $FI: 345 \text{ g/(person}\cdot\text{d)}$; $RD: \text{Cr } 0.003 \text{ mg/(kg}\cdot\text{d)}$ 、 $\text{Cu } 0.04 \text{ mg/(kg}\cdot\text{d)}$ 、 $\text{Pb } 0.004 \text{ mg/(kg}\cdot\text{d)}$ 、 $\text{Zn } 0.3 \text{ mg/(kg}\cdot\text{d)}$; $BW: 56 \text{ kg}$; $AT: 365 \text{ d/a} \times 70 \text{ a}$ 。 MC : 花生中的实测重金属含量。

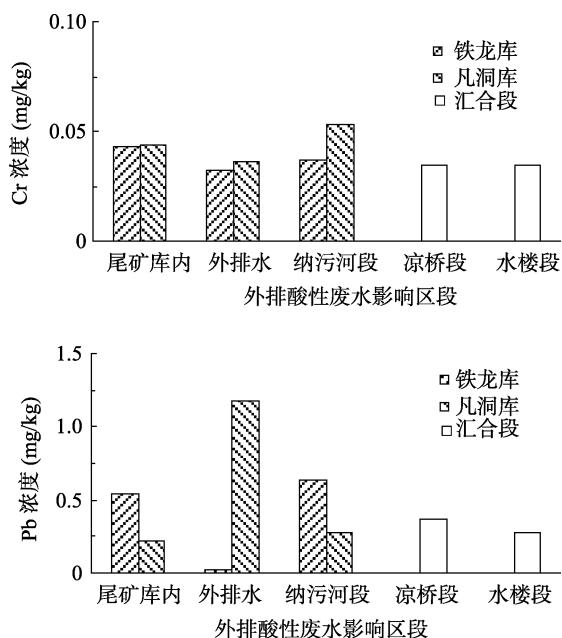


图 2 河水中 4 种重金属浓度
Fig. 2 Concentration of heavy metals of river water

河水的单因子污染指数评价结果如表 2 所示, 可见 Cr 元素未对研究区河水水质产生明显影响, 除铁龙库外排水单因子指数比较低外, 其余各区段 Cu、Pb、Zn 的单因子污染指数均很高。Cu 元素显示为轻度~重度污染, 凡洞库外排水污染最为严重; Pb 元素显示为中度~重度污染, 凡洞库外排水同样最为严重; Zn 元素均显示为重度污染, 两个尾矿库或排水均最为严重。由此可见, 尾矿外排水为研究区的污染源。

2 结果与分析

2.1 灌溉河水中 4 种重金属浓度分析

用于灌溉研究区农用地河水的 4 种重金属含量特征如图 2 所示。河水 pH 除铁龙尾矿库出水口处因堆积生石灰导致外排水 pH 升高(达 5.09, 随后在纳污河段降低)外, 整个河段 pH 均稳定在 3 左右, 呈强酸性, 这为重金属元素的释放和迁移提供了有利的条件。Cr 元素为非成矿元素, 且其伴生含量并不高, 在整个研究区河段均比较稳定, 维持在 0.04 mg/kg 左右。Cu、Pb、Zn 在铁龙库外排水中浓度因生石灰的原因迅速降至很低, 后在纳污河段重新升高, 说明出水口生石灰的治理并未从根本上解决重金属迁移的问题, 多年吸附累积于底泥中的重金属在河水 pH 改变时可以重新释放出来。除此之外, Cu、Pb、Zn 的浓度由上游至下游呈现降低趋势, 外来地表水或雨水的汇入, pH 逐渐升高或使部分重金属元素重新被吸附赋存于底泥之中。

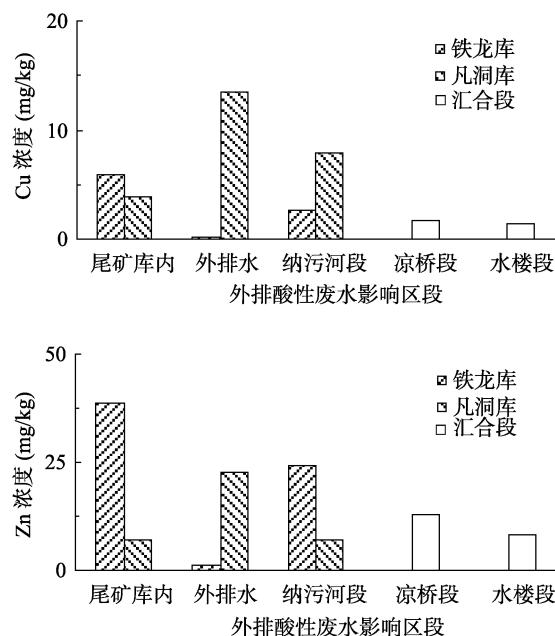


表 2 河水的单因子污染评价指数
Table 2 Single factor pollution index of river water

取样地	Cr	Cu	Pb	Zn
铁龙库	0.4	5.9	5.4	19.3
铁龙库外排水	0.3	0.0	0.2	0.6
铁龙库纳污河段	0.4	2.6	6.4	12.2
凡洞库	0.4	3.9	2.2	3.5
凡洞库外排水	0.4	13.4	11.7	11.3
凡洞库纳污河段	0.5	7.9	2.7	3.5
凉桥	0.3	1.7	3.7	6.5
水楼/罗何河段	0.3	1.5	2.7	4.1

2.2 花生根部土中4种重金属的含量分析

来自4个采样地的花生根部土中4种重金属元素的含量如图3, 可见元素平均含量最高为Zn, 4种重金属含量从高到低为Zn>Cu>Pb>Cr。华屋和罗何地区Cu、Zn相对较高, 华屋位于凡洞库下, 受外排废水影响最大, 罗何则与近年来仍使用河水的灌溉有较大关系。

花生根部土的单因子污染指数评价结果如表3, 因广东省自然背景值低于国家土壤二级标准, 可见, 对比两个标准值, Cr分别显示为安全或非常轻度污染($P_i=1.1$); Cu分别显示为中度~重度和重度污染; Pb分别显示为安全和近中度~重度污染, Zn则表现为轻度~重度污染和重度污染。可见, Cu、Zn污染最为严重, Pb存在一定程度的潜在威胁, Cr则相对安全。

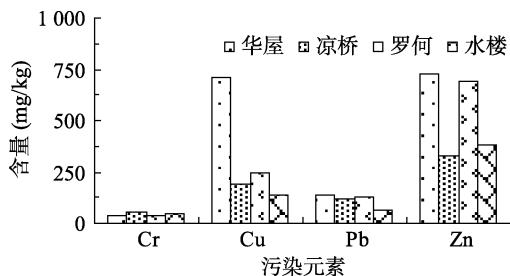


图3 花生根部土中4种重金属元素的含量

Fig. 3 Content of heavy metals of root soils

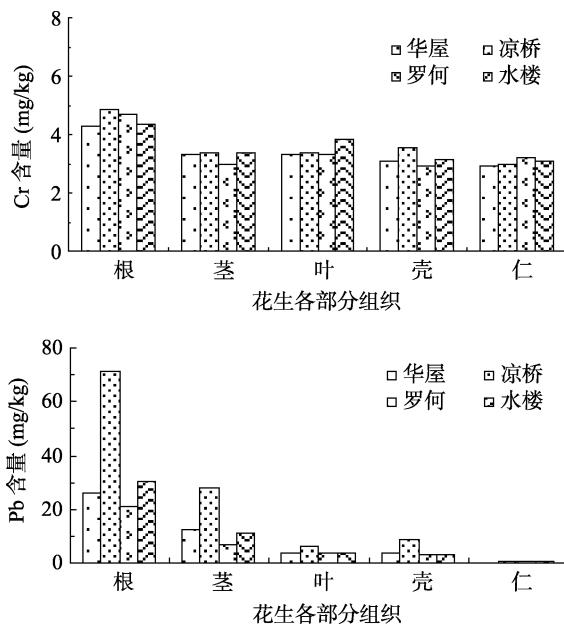


图4 花生各部分组织中的4种重金属元素的含量特征

Fig. 4 Content of heavy metals of parts of peanuts

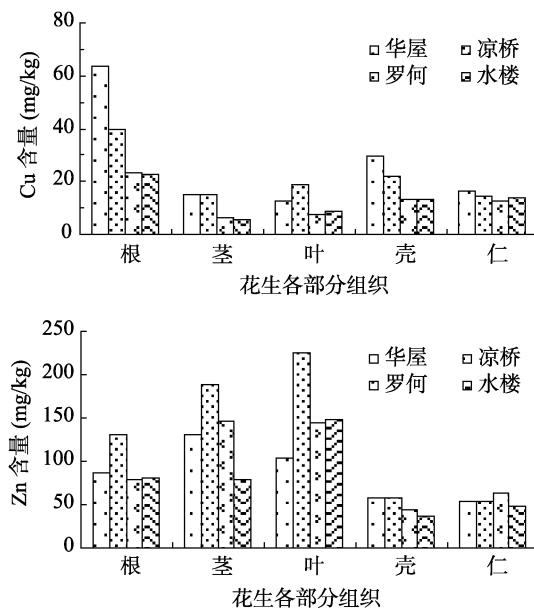
表4为重金属元素在花生仁和整个植株中的含量比, 比值总体较高的是Cr元素, 在4个地区相当, 其次是Cu和Zn, Pb则在整个植株中占有非常低的

表3 花生根部土的单因子污染评价指数
Table 3 Single factor pollution index of root soils

P_i	取样区	Cr	Cu	Pb	Zn
(对比国家标准)	华屋	0.2	14.2	0.5	3.6
	凉桥	0.4	3.9	0.5	1.6
	罗何	0.2	4.8	0.5	3.4
	水楼	0.3	2.7	0.3	1.9
(对比广东省背景)	华屋	0.7	41.9	3.7	15.4
	凉桥	1.1	11.5	3.3	7.0
	罗何	0.7	14.2	3.6	14.5
	水楼	1.0	7.8	1.9	8.0

2.3 花生各部分组织中4种重金属的含量分析

花生各组织根、茎、叶、壳、仁的重金属元素含量特征如图4, 来自4个地区花生各部分组织的Cr元素含量比较稳定, 与河水特征保持一致, 矿山开发影响不明显。Cu元素含量最高出现在华屋地区, 向下游逐渐降低, 4个地区均显示在根部含量最高, 其次是壳和仁, 最低是茎和叶。Pb元素含量最高出现在两条纳污河段交汇的凉桥地区, 在各组织根、茎、叶、壳、仁中逐渐降低, 规律明显, 在花生仁中含量最低, 反映了花生仁对Pb的不强富集, 这有助于Pb污染地区花生的种植。Zn元素含量最高也出现在凉桥地区, 各组织含量高低的顺序为叶、茎、根、壳和仁, 壳和仁最低, 有利于降低花生种植的风险。



比例, 表明Pb相对安全。就地区而言, 罗何村4种重金属元素的比值均偏高, 显示其含量高, 风险较大。

表 4 4 种重金属元素在花生仁和植株中的含量比
Table 4 Content ratio of peanut cores to plants

采样区	Cr	Cu	Pb	Zn
华屋	0.171	0.118	0.005	0.125
凉桥	0.165	0.130	0.006	0.081
罗何	0.187	0.200	0.019	0.133
水楼	0.175	0.220	0.007	0.120

2.4 花生仁对土壤的重金属富集分析

生物富集系数显示了植物对土壤中元素的吸收程度，可以反映重金属对植物的危害程度。研究区各地采集的花生仁对种植土壤的生物富集系数如表 5 所示，可以看出 4 种元素的 BCF 值均小于 1，从高到低顺序为 $Zn>Cu>Cr>Pb$ ， Pb 为最低，其风险也相对较低。

表 5 各区花生仁中 4 种重金属元素对根土的 BCF 值
Table 5 The BCF value of peanut cores to root soils

采样区	Cr	Cu	Pb	Zn
华屋	0.08	0.02	0.002	0.08
凉桥	0.06	0.07	0.006	0.16
罗何	0.09	0.05	0.005	0.09
水楼	0.06	0.11	0.005	0.12

2.5 THQ 靶标危害系数健康风险分析

THQ 靶标危害系数可以直接反映人体因直接食用植物体而带来的某种重金属元素的健康风险程度，是最直接反映重金属元素对人体危害的评价方法。研究区花生仁中 4 种元素的 THQ 计算值如表 6 所示，由表可见， Cr 、 Cu 的 THQ 值均大于 1，可能对人体产生影响；而 Pb 的 THQ 值则相对低些，最高值仅略高于 1，这应和花生仁对 Pb 的富集不明显有关； Zn 的 THQ 值也仅略高于 1， Zn 本身是植物体的一种营养元素，其含量高但健康风险相对偏低，但其平均值高于 Pb ，这应和铅锌矿的开发利用相关。

表 6 各区花生仁中 4 种重金属元素的 THQ 值
Table 6 THQ value of heavy metals of peanut cores

采样区	Cr	Cu	Pb	Zn
华屋	5.93	2.49	0.35	1.11
凉桥	6.13	2.21	1.11	1.09
罗何	6.55	1.93	1.05	1.30
水楼	6.36	2.16	0.50	0.97

3 结论

粤北矿的矿产开发活动不可避免地要释放出部分毒害重金属元素。 Cr 元素含量不高，在研究区各河段灌溉河水、花生根部土、花生植株(根、茎、叶、

壳、仁)中含量均相对较低或未显示污染，但 THQ 健康风险值却偏高，存在较高的健康风险。 Cu 、 Zn 地球化学特征相似，在研究区各河段灌溉河水、花生根部土、花生植株中含量均相对偏高且存在不同程度的污染， THQ 健康风险平均值高于 1，对人体有一定程度的危害。 Pb 与 Cr 相反，在灌溉水、根部土、花生根部含量均很高或有较高程度的污染，但在花生仁中的含量相对较低，相对土壤的富集不明显，但因其毒性较强，部分地区花生仁 THQ 值大于 1，对人体仍可造成一定的潜在危害。总的来说，该地区种植花生的重金属风险 Cr 、 Cu 、 Zn 高， Pb 相对低。该结果可为该区域农用地的安全利用及土壤改良提供理论依据。

致谢：野外工作得到吴丽琴、毛利红、郭炀锐、乐璐、凡生、刘乃盛等支持，在此一并感谢！

参考文献：

- [1] 倪师军, 张成江, 腾彦国, 马玉孝, 雷丽. 矿业环境影响的地球化学研究[J]. 矿物岩石, 2001, 21(3): 190–193
- [2] 许乃政, 陶于祥, 高南华. 金属矿山环境污染及整治对策[J]. 火山地质与矿产, 2001, 22(1): 63–70
- [3] 吴攀, 刘丛强, 杨元根, 张国平. 矿山环境中(重)金属的释放迁移地球化学及其环境效应[J]. 矿物学报, 2001, 21(2): 213–218
- [4] 丛志远, 赵峰华. 酸性矿山废水的现状及展望[J]. 中国矿业, 2003, 12(3): 15–18
- [5] Berger AC, Bethke CM, Krumhansl JL. A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district[J]. Applied Geochemistry, 2000, 15: 655–666
- [6] Akcil A, Koldas S. Acid mine drainage(AMD): Causes, treatment and case studies[J]. Journal of Cleaner Production, 2006: 1 139–1 145
- [7] 葛朝发, 韩发. 广东大宝山矿床喷气—沉积成因地质地球化学特征[M]. 北京: 科学技术出版社, 1987
- [8] 蔡美芳, 党志, 文震, 周建民. 矿区周围土壤中重金属危害性评估研究[J]. 生态环境, 2004, 13(1): 6–8
- [9] 周建民, 党志, 司徒粤, 刘丛强. 大宝山矿区周围土壤重金属污染分布特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6): 1 172–1 176
- [10] 周永章, 付善明, 张澄博, 杨志军, 杨小强, 党志, 陈炳辉, 李文, 赵宇婧, 龙云凤. 华南地区含硫化物金属矿山生态环境中的重金属元素地球化学迁移模型[J]. 地学前缘, 2008, 15(5): 248–255
- [11] 付善明, 周永章, 赵宇婧, 曾锋, 高全洲, 彭先芝, 党志, 张澄博, 杨小强, 杨志军, 窦磊, 仇荣亮, 丁健. 广东大宝山铁多金属矿废水对河流沿岸土壤的重金属污染[J]. 环境科学, 2007, 28(4): 805–812
- [12] 杨振, 胡明安, 黄松. 大宝山矿区河流表层沉积物重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 桂林工学院学报, 2007, 27(1): 44–48
- [13] 吴永贵, 林初夏, 童晓立, 卢文洲, 朱丽霞, 储诚兴, 颜玲, 徐颂军. 大宝山矿水外排的环境影响: I. 下游水生生态系统[J]. 生态环境, 2005, 14(2): 165–168

- [14] 林初夏, 卢文洲, 吴永贵, 龙洁, 聂呈荣. 大宝山矿水外排的环境影响: II. 农业生态系统[J]. 生态环境, 2005, 14(2): 169–172
- [15] 许超, 夏北成, 何石媚, 秦建桥, 李海骞, 林小方. 大宝山矿山下游地区稻田土壤重金属含量特征[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2008, 47(3): 122–127
- [16] Lin C, Wu L, Wu Y. Agricultural soils irrigated with acidic mine water: Acidity, heavy metals, and crop contamination[J]. Australian Journal of Soil Research, 2005, 43(7): 819–826
- [17] 邹晓锦, 仇荣亮, 周小勇, 黄穗虹. 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): 855–862
- [18] 常学秀, 施晓东. 土壤重金属污染与食品安全[J]. 云南环境科学, 2001, 12(20): 21–24
- [19] 邹晓锦, 仇荣亮, 周小勇, 郑文晖. 大宝山矿区重金属污染对人体健康风险的研究[J]. 环境科学学报, 2008, 28(7): 1 406–1 412
- [20] 郑国璋. 农业土壤重金属污染研究的理论与实践[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007
- [21] 国家环境保护局. 农田灌溉水质标准(GB5084-1992) [S]. 北京: 中国标准出版局, 1992
- [22] 国家环境保护局. 土壤环境质量标准(GB15618-1995) [S]. 北京: 中国标准出版局, 1995
- [23] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- [24] Alloway BJ. Heavy Metals in Soils[M]. London: Blackie Academic and Professional Press, 1995
- [25] USEPA. Risk-based Concentration Table[R]. Washington DC: Philadelphia PA Press, 2000
- [26] 付万军, 李勇, 何翔. 广州市郊区蔬菜中铅的含量特征及其健康风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(05): 875–880

Risk of Heavy Metal of Peanut Planting in Agricultural Land of Downstream of Sulfide Mine, North Guangdong

FU Shan-ming^{1,3}, SU Wen-ji², WANG Dao-fang¹, XIAO Fang¹, QIU Jin-quan¹, CHANG Xiang-yang¹

(1 School of Environmental Science & Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2 School of Civil Engineering & Transportation, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3 Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Resources & Geological Processes, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The heavy metal concentration of Cr, Cu, Pb, Zn of peanuts, roots soil of agricultural land and irrigation river water samples were analyzed from near and downstream of Northern Guangdong Mine tailing pond, the degree of pollution and the health risk of four heavy metals were evaluated by the single factor pollution index, bio-concentration factor and target hazard quotients health risk. The results showed that the low pollution level and high potential health risk of the Cr element, high pollution level and potential health risk of the Cu and Zn elements relatively, slight-middle pollution level and low potential health risk of the Pb element, lower than the Cu and Zn elements, and not obvious of the Pb enrichment of peanuts. In general, high health risks of heavy metals Cr, Cu, Zn and low health risks of Pb element of peanut planting in research area, and the results provided a theoretical basis for the security use and soil improvement of the regional agricultural land.

Key words: Sulfide mine, Agricultural land, Peanut, Heavy metal, Risk