

湘西花垣矿区蔬菜重金属污染现状及健康风险评价

杨胜香, 易浪波, 刘 佳, 王 辉, 索悠扬

(吉首大学生物资源与环境学院, 湖南 吉首 416000)

摘 要:对湘西花垣锰矿、铅锌矿区的部分蔬菜及其种植土壤进行了调查和重金属含量分析,通过污染指数法和经蔬菜途径重金属暴露接触对人体的健康风险进行了系统评价。结果表明,与非矿区比较,两矿区蔬菜、土壤 Pb、Zn 和 Cd 含量较高,矿区土壤 Pb、Zn、Cd 含量均超过 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》二级标准(pH<6.5)的污染警戒值;矿区蔬菜 Pb、Zn 和 Cd 含量均超过国家蔬菜重金属元素限量标准,分别为限量标准的 2.0~10.75、0.9~2.5 倍和 2.2~19.8 倍;两矿区蔬菜受到了 Pb、Cd 的严重污染,Zn 的轻-中度污染。重金属暴露接触对人体的风险评估结果表明,两矿区居民通过蔬菜途径摄入的 Pb 和 Cd 对其健康存在较大的潜在风险,且对儿童的健康风险高于成年人。因此,矿区土壤上种植蔬菜会对食用这些蔬菜的当地居民产生一定的健康风险,应采取合适的治理措施进行矿区污染土壤的修复。

关键词:锰矿;铅锌矿;重金属;土壤;蔬菜;健康风险;湘西

中图分类号:X820.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)01-0017-07

Heavy Metals Concentrations and Health Risk in Vegetables Grown on Mn and Pb/Zn Mineland in Huayuan County, West Hunan Province, China

YANG Sheng-xiang, YI Lang-bo, LIU Jia, WANG Hui, SUO You-yang

(College of Biology and Environmental Science, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract: A systematic survey and determination of Mn, Pb, Zn, Cu and Cd concentrations in vegetables and the corresponding soils were conducted in Mn and Pb/Zn mines in Huayuan county, west Hunan. The possible health risk to local inhabitants via consumption of vegetables was assessed based on target hazard quotients (THQ) and pollution index. The results showed that Pb, Zn and Cd concentrations in vegetables and soils from Mn and Pb/Zn minelands were higher than those from non-mine land. Pb, Zn and Cd concentrations in the minesoils exceeded the threshold levels of China Environmental Quality Standard for Soils (GB 15618—1995 Class II). Pb, Zn and Cd levels of the vegetables grown on minelands were 2.0~10.7 times, 0.9~2.5 times and 2.2~19.8 times as high as the corresponding values for safe food (GB 14935—1994, GB 13106—1991 and GB 15201—1994) respectively. Vegetables grown on the Mn and Pb/Zn minelands were heavily polluted by Pb and Cd and slightly or moderately polluted by Zn. THQ of Pb and Cd in vegetables for both adults and children were greater than 1 indicating that the local inhabitants experience a high potential health risks by intake of Pb or Cd via consumption of these vegetables, especially for children. Therefore, some precaution measures should be taken to restore the contaminated minelands before they are recommended for growing vegetables.

Keywords: Mn mine; Pb/Zn mine; heavy metal; soil; vegetable; health risk; west Hunan

矿业活动是矿区及周边地区重金属污染的重要来源。矿石的开采、选矿、冶炼,尾矿、废渣的堆放等,都可直接或间接地导致重金属进入人类生存环境,造

成大气、水体和土壤环境的污染,并通过“土壤-植物-人”途径进入人体^[1-4]。过量的重金属不仅给生态系统带来严重的压力,同时也给人体、动物健康和食品安全带来重大隐患^[5-6]。随着经济发展和生活水平的提高,人们对食品安全的要求日益增强,对由食物导致的重金属污染日趋关注。

湘西花垣县位于湖南、贵州和重庆三省市交界的三角地带,该区域矿产资源丰富,已探明矿产有锰、铅、锌、钒、磷、滑石、石煤等 20 余种,其中锰矿、铅锌

收稿日期:2011-06-19

基金项目:国家自然科学基金(41101532);湖南省教育厅科研项目(11C1041);湘西自治州科技计划项目;吉首大学引进人才科研启动基金资助项目(jsdxkyzz 201007);吉首大学生物资源与环境科学学院生态学(建设)开放基金项目(JDS03)

作者简介:杨胜香(1972—),女,山东东营人,博士,讲师,主要从事矿山污染治理及生态恢复研究。E-mail:yangsx1998@163.com

矿储量均居湖南省之首,素有“有色金属之乡”之称^[7]。采矿业是当地居民的主要经济来源,然而长期以来由于技术落后、环保意识薄弱、约束和监督机制缺乏等多方面原因,采矿、冶炼及废渣的到处堆放不仅使矿产资源有效利用率低,而且给矿区带来严重的重金属污染问题^[8]。随着我国退耕还林政策的实施,花垣县矿区的农田已基本退耕还林、还草,但在矿区零散种植蔬菜现象十分普遍,种植的蔬菜主要供给当地人生活之用。到目前为止,对花垣矿区土壤及农作物重金属污染状况的研究尚未见报道。本研究选择花垣锰矿、铅锌矿矿区种植的蔬菜为调查对象,分析矿区土壤、蔬菜的重金属污染状况,探讨食用当地蔬菜的重金属摄入风险,为促进污染土壤生态修复,确保人体健康及其生态安全提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 土壤、蔬菜样品采集

2011年3月对花垣县锰矿区、铅锌矿区春季种植的蔬菜进行了调查和采样。蔬菜在矿区呈零散状态种植,每块菜地面积10~50 m²不等。每块菜地采集蔬菜样、土样各1个。蔬菜只采集可食用部分,采自多个植株,包含幼嫩和成熟部分,采集量为1 kg。土样采集0~20 cm的耕作层土壤,每个土样由5~6个子样混合而成,采集量为1 kg。锰矿区采集蔬菜7种55个样品,土样55个;铅锌矿区采集蔬菜9种70个样品,土样70个。选择远离矿区的吉首市某山坡菜地作为对照区,采集蔬菜6种45个样品,土样45个。样品采集后装入洁净的聚乙烯塑料袋,带回实验室分析。采集的矿区和非矿区的蔬菜品种与样本数见表1。

表1 采集蔬菜品种与样本数量

Table 1 Type and sample amount of vegetables

采集地点	蔬菜品种(样本数)
Mn 矿区	芥菜(8)菜苔(11)油菜(10)莴笋(7)生菜(8)蒜苗(6)萝卜(5)
Pb/Zn 矿区	芥菜(10)菜苔(12)油菜(10)莴笋(8)生菜(8)蒜苗(7) 榨菜(6)甘蓝(5)香菜(4)
非矿区	芥菜(8)菜苔(10)油菜(10)莴笋(6)生菜(6)蒜苗(5)

1.2 样品处理与分析

蔬菜样品先去除虫咬、老残部分,用自来水冲洗干净,然后0.1 mol·L⁻¹的稀盐酸浸泡15 min,最后用去离子水清洗3次,晾干,称鲜重,于烘箱中70℃烘至恒重,称干重。将烘干后的样品用研钵研磨成粉末,过20目的尼龙筛,于微波消解系统(WX-4000,上海,屹尧)浓HNO₃加热消解。

土样首先去除碎石和植物残体,风干,用木锤捣碎,四分法弃取,然后用研钵研磨成粉末,全部过20目的尼龙筛,于微波消解系统王水(HNO₃:HCl=1:3 V:V)加热消解。

消解后的植物、土壤样品均采用ICP-OES(i-CAP6300 Radial, ThermoFisher Scientific, USA)测定5种重金属元素(Mn、Pb、Zn、Cu、Cd)的含量。测定过程中采用平行双样和加标回收样进行质量控制,以保证数据的准确度和精度,各元素的加标回收率在92.5%~106.4%,符合元素分析质量控制标准。

1.3 重金属污染评价方法

(1) 单项污染指数法

采用单项污染指数对土壤、蔬菜重金属污染程度进行评价,其计算公式为:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

式中: P_i 为重金属单项污染指数; C_i 为重金属的实测值; S_i 为污染物*i*的评价标准。评价结果划分为5个等级: $P_i \leq 0.7$ 为优良, $0.7 < P_i \leq 1.0$ 为清洁, $1 < P_i \leq 2$ 为轻污染, $2 < P_i \leq 3$ 为中污染, $P_i > 3$ 为重污染。

(2) 综合污染指数法

由于单项污染指数只能反映各个污染物的污染程度,不能全面、综合地反映蔬菜的污染状况,而综合污染指数兼顾了单项污染指数平均值和最高值,可以突出污染较重的污染物的作用。其计算公式为:

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{P_{\text{ave}}^2 + P_{\text{max}}^2}{2}}$$

式中: $P_{\text{综}}$ 为重金属综合污染指数; P_{ave} 为单项污染指数的平均值; P_{max} 为单项污染指数中的最大值。评价结果划分为5个等级: $P_{\text{综}} \leq 0.7$ 为安全, $0.7 < P_{\text{综}} \leq 1$ 为警戒级, $1 < P_{\text{综}} \leq 2$ 为轻污染, $2 < P_{\text{综}} \leq 3$ 为中污染, $P_{\text{综}} > 3$ 为重污染。

(3) 重金属接触人体健康风险评价方法(靶标危害系数方法)

靶标危害系数方法(Target hazard quotients, THQ)是一种用于评估人体通过食物摄取重金属风险的方法。该方法是依据US EPA(2000)^[9]提出的按成人及儿童的平均体重建立的风险分析方法,对于不同年龄的人群参数不同,本研究采用的 F_R 参数及 W_{AB} 参数按照文献[10]方法通过调查问卷获得。其计算公式为:

$$THQ = \frac{E_F \times E_D \times F_R \times C}{R_{MD} \times W_{AB} \times T_A} \times 10^{-3}$$

式中: E_F 为接触频率(365 d·a⁻¹); E_D 为平均人寿(70 a); F_R 为消化食物的比率($\text{g} \cdot \text{person}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), C 为食物

中重金属含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); R_{D} 为参比剂量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$), W_{AB} 为人体平均体重(成人为55.9 kg,儿童为32.7 kg); T_{A} 为平均接触时间。计算结果 $THQ < 1$ 时,表明污染物对人体健康造成的影响不明显; $THQ > 1$ 时,表明该污染物可引起人体的健康风险, THQ 值越大则表明该污染物对人体健康风险越大。

1.4 数据分析

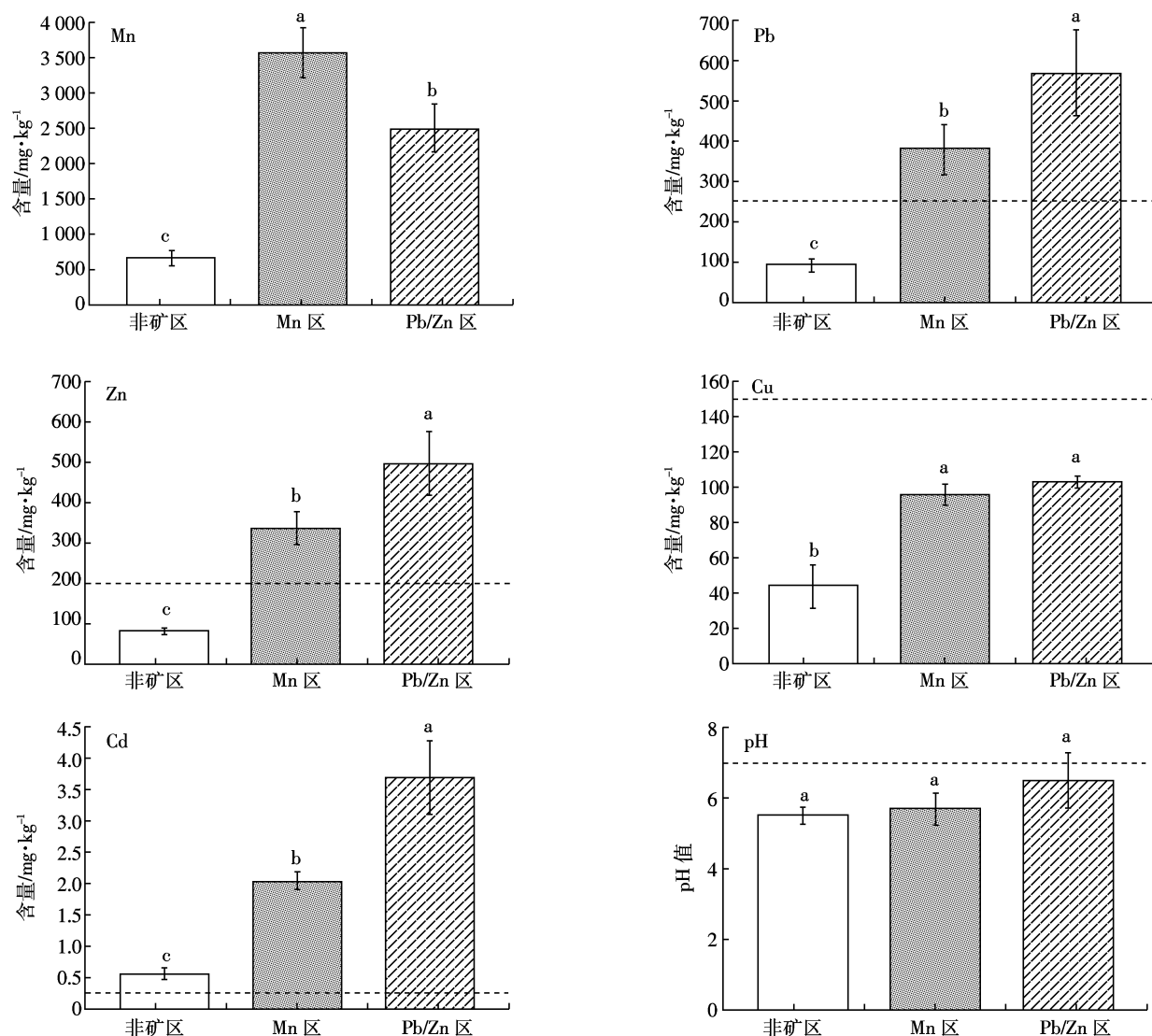
测定数据采用 Excel 2003 和 SPSS 15.0 进行统计分析。利用单因素方差分析(One-way ANOVA)对不同样区之间的差异进行分析,差异显著性检验用最小显著差数法分析(the least significant difference, LSD),

显著性水平为 0.05。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属含量及 pH 值

花垣锰矿、铅锌矿区及非矿区菜地土壤重金属含量及 pH 值见图 1。三样区土壤重金属含量趋势均为: $\text{Mn} > \text{Pb} \approx \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd}$ 。由图 1 可知,锰矿、铅锌矿区土壤的 5 种重金属元素均高于非矿区菜地土壤,其中矿区土壤 Mn、Pb、Zn、Cu 和 Cd 含量分别为非矿区的 5.3~3.7、4.4~6.2、4.1~6.1、2.2~2.3 倍和 3.6~6.6 倍。从两矿区比较来看,锰矿区土壤除 Mn 含量超过铅锌矿



不同字母表示不同样地间差异显著 $P < 0.05$, 虚线表示土壤环境质量二级标准值($\text{pH} < 6.5$)和 $\text{pH} = 7$

Different letters meant significant difference among different sites at 0.05 level. The dotted line represents the threshold value of China Environmental Quality Standard for Soils($\text{pH} < 6.5$) and $\text{pH} = 7$

图 1 花垣锰矿、铅锌矿和非矿区土壤重金属含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)和 pH 值

Figure 1 Heavy metal concentrations and pH values in soils of non-mine, Mn and Pb/Zn mine land in Huayuan

区外,Pb、Zn 和 Cd 含量均低于铅锌矿区,两矿区的 Cu 元素含量基本持平。三样区菜地土壤均呈弱酸性,pH 值分别为 5.5、5.7 和 6.5。根据 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》二级标准(pH<6.5),该标准主要适用于一般农田、蔬菜地、茶园、果园、牧场等土壤,两矿区土壤 Pb、Zn、Cd 含量均超过二级标准的污染警戒值(图中用虚线表示),Cu 元素均在二级标准范围内,说明 Cu 未对矿区土壤造成污染。另外,非矿区土壤 Cd 含量也超过《土壤环境质量标准》二级标准的污染警戒值 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其原因可能与湖南地区土壤本身的 Cd 含量较高有关,方晰等^[1]对湘潭锰矿作土壤诊断时也发现类似情况。

2.2 蔬菜重金属含量

花垣两矿区蔬菜 Mn、Pb、Zn、Cu 和 Cd 的含量范围分别为 22.63~81.30、0.40~2.15、18.14~50.42、1.85~3.79 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 0.11~0.99 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,明显高于非矿区蔬

菜的重金属含量(表 2)。与国家蔬菜食品卫生标准比较来看,两矿区所有蔬菜 Pb 和 Cd 的含量均超过蔬菜重金属元素限量标准,分别为对应限量值的 2.0~10.75 倍和 2.2~19.8 倍。矿区蔬菜样品中除锰矿区的莴笋和铅锌矿区的香菜外,其余蔬菜的 Zn 含量均超标。两矿区所有蔬菜 Cu 的含量均在重金属限量标准内,说明 Cu 未对矿区蔬菜造成污染。分别选取 3 个样区同时种植的 6 种蔬菜(芥菜、菜苔、油菜、莴笋、生菜和蒜苗)样品重金属含量进行对比分析,发现蔬菜中 5 种重金属元素含量表现出一定的规律性,即蔬菜 Mn 含量为 Mn 矿>Pb/Zn 矿>非矿区;蔬菜 Pb、Zn、Cu 和 Cd 含量均为 Pb/Zn 矿>Mn 矿>非矿区。这与三样区土壤中重金属含量趋势基本一致,表明矿区土壤中重金属的累积会直接导致其蔬菜中相应重金属含量的增加。此外,在检测的非矿区的 6 种蔬菜样品中除生菜 Cd 含量超标外,其余蔬菜中 5 种重金属含量均

表 2 花垣锰矿、铅锌矿和非矿区主要蔬菜重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 鲜重,均值 $\pm$ SE)

Table 2 Heavy metal concentrations of main vegetables in non-mine, Mn and Pb/Zn mine land in Huayuan($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ FW, mean $\pm$ SE)

样区	蔬菜种类	含水率/%	Mn	Pb	Zn	Cu	Cd
Mn 矿区	芥菜	93.1 $\pm$ 0.43	45.93 $\pm$ 7.82	0.89 $\pm$ 0.30	31.04 $\pm$ 4.05	2.21 $\pm$ 0.08	0.28 $\pm$ 0.08
	菜苔	93.5 $\pm$ 1.01	58.68 $\pm$ 2.27	0.40 $\pm$ 0.24	22.43 $\pm$ 2.78	3.08 $\pm$ 0.11	0.15 $\pm$ 0.05
	油菜	92.8 $\pm$ 0.28	22.63 $\pm$ 1.30	1.03 $\pm$ 0.15	27.99 $\pm$ 3.37	1.85 $\pm$ 0.10	0.25 $\pm$ 0.01
	莴笋	94.6 $\pm$ 0.14	54.98 $\pm$ 8.08	1.52 $\pm$ 0.30	18.14 $\pm$ 1.70	2.22 $\pm$ 0.41	0.47 $\pm$ 0.02
	生菜	95.3 $\pm$ 0.89	42.89 $\pm$ 8.51	1.32 $\pm$ 0.36	31.49 $\pm$ 3.03	3.15 $\pm$ 0.59	0.61 $\pm$ 0.04
	蒜苗	92.1 $\pm$ 1.03	53.24 $\pm$ 2.11	0.75 $\pm$ 0.23	21.19 $\pm$ 1.59	1.97 $\pm$ 0.11	0.65 $\pm$ 0.10
	萝卜	93.5 $\pm$ 0.68	81.30 $\pm$ 17.26	1.46 $\pm$ 0.33	20.02 $\pm$ 1.73	3.31 $\pm$ 0.23	0.31 $\pm$ 0.15
	均 值	93.5 $\pm$ 0.65	51.38 $\pm$ 9.25	1.05 $\pm$ 0.21	24.61 $\pm$ 2.59	2.54 $\pm$ 0.27	0.39 $\pm$ 0.07
Pb/Zn 矿区	芥菜	93.7 $\pm$ 0.71	22.72 $\pm$ 1.20	1.35 $\pm$ 0.18	50.42 $\pm$ 4.91	2.06 $\pm$ 0.35	0.47 $\pm$ 0.03
	菜苔	93.2 $\pm$ 1.03	34.09 $\pm$ 1.07	1.25 $\pm$ 0.12	26.16 $\pm$ 0.60	2.68 $\pm$ 0.22	0.11 $\pm$ 0.01
	油菜	91.6 $\pm$ 1.14	45.92 $\pm$ 2.11	2.13 $\pm$ 0.36	36.49 $\pm$ 1.59	2.82 $\pm$ 0.11	0.67 $\pm$ 0.10
	莴笋	93.7 $\pm$ 0.81	37.89 $\pm$ 1.98	2.15 $\pm$ 0.14	32.45 $\pm$ 0.99	2.04 $\pm$ 0.21	0.54 $\pm$ 0.13
	生菜	95.4 $\pm$ 0.86	33.13 $\pm$ 7.26	1.47 $\pm$ 0.29	35.68 $\pm$ 2.81	3.54 $\pm$ 0.21	0.87 $\pm$ 0.14
	蒜苗	91.8 $\pm$ 0.69	18.26 $\pm$ 1.23	1.33 $\pm$ 0.23	27.04 $\pm$ 1.35	2.65 $\pm$ 0.14	0.91 $\pm$ 0.11
	榨菜	93.6 $\pm$ 0.12	35.17 $\pm$ 11.25	1.84 $\pm$ 0.33	39.87 $\pm$ 2.59	3.24 $\pm$ 0.17	0.54 $\pm$ 0.04
	甘蓝	92.3 $\pm$ 0.19	39.29 $\pm$ 1.18	1.63 $\pm$ 0.17	29.98 $\pm$ 0.63	3.79 $\pm$ 0.12	0.99 $\pm$ 0.03
	香菜	93.0 $\pm$ 2.01	29.93 $\pm$ 1.88	1.36 $\pm$ 0.22	19.26 $\pm$ 0.70	2.15 $\pm$ 0.09	0.59 $\pm$ 0.04
	均 值	93.1 $\pm$ 0.74	34.30 $\pm$ 6.77	1.65 $\pm$ 0.23	30.87 $\pm$ 1.73	2.86 $\pm$ 0.20	0.65 $\pm$ 0.08
非矿区	芥菜	94.1 $\pm$ 0.13	10.96 $\pm$ 0.18	0.09 $\pm$ 0.01	8.03 $\pm$ 0.05	1.26 $\pm$ 0.23	0.04 $\pm$ 0.02
	菜苔	94.4 $\pm$ 1.07	14.34 $\pm$ 3.21	0.07 $\pm$ 0.00	2.14 $\pm$ 0.78	1.02 $\pm$ 0.81	0.03 $\pm$ 0.00
	油菜	93.7 $\pm$ 0.12	9.64 $\pm$ 2.08	0.14 $\pm$ 0.00	6.43 $\pm$ 0.73	0.86 $\pm$ 0.31	0.02 $\pm$ 0.00
	莴笋	94.7 $\pm$ 0.19	21.63 $\pm$ 1.30	0.13 $\pm$ 0.00	7.19 $\pm$ 0.17	0.77 $\pm$ 0.13	0.01 $\pm$ 0.00
	生菜	96.1 $\pm$ 0.23	5.74 $\pm$ 1.31	0.05 $\pm$ 0.01	11.19 $\pm$ 0.03	1.79 $\pm$ 0.09	0.06 $\pm$ 0.00
	蒜苗	92.4 $\pm$ 1.08	8.46 $\pm$ 1.07	0.08 $\pm$ 0.00	3.08 $\pm$ 0.71	1.34 $\pm$ 0.20	0.01 $\pm$ 0.00
	均 值	94.2 $\pm$ 0.86	11.80 $\pm$ 2.97	0.09 $\pm$ 0.01	6.34 $\pm$ 0.54	1.17 $\pm$ 0.46	0.03 $\pm$ 0.01
蔬菜重金属元素限量标准(以鲜重计)			—	0.2(GB 14935—1994)	20(GB 13106—1991)	10(GB 15199—1994)	0.05(GB 15201—1994)

较低,没有对蔬菜造成污染。

2.3 蔬菜、土壤重金属污染评价

三样区蔬菜、土壤单项污染指数、综合污染指数以及污染等级见表 3。对蔬菜重金属污染评价采用国家蔬菜重金属元素限量标准。从单项污染指数来看,除锰矿区菜苔外,两矿区所有蔬菜的 P_{Pb} 、 P_{Cd} 值均大于 3,属于重污染等级,说明两矿区蔬菜受到了 Pb 和 Cd 的严重污染。矿区蔬菜样品中除锰矿区的莴笋、铅锌矿区的香菜 P_{Zn} 值小于 1 外,其他蔬菜的 P_{Zn} 值均在 1~3 之间,属于轻-中度污染。两矿区所有蔬菜 P_{Cu} 值均小于 1,污染等级为清洁,说明蔬菜未受到 Cu 的污染。从综合污染指数($P_{综}$)来看,由于 Cd 贡献率较大,两矿区所有蔬菜的综合污染指数均大于 3,属于重污染等级。非矿区蔬菜除生菜(P_{Cd} 值>1)外,其余蔬

菜 P_{Pb} 、 P_{Zn} 、 P_{Cu} 和 P_{Cd} 值均小于 1,说明蔬菜几乎没有受到 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的污染。但芥菜、莴笋和生菜的综合污染指数均大于 0.7,达到了污染警戒等级,这主要与该地区土壤 Cd 含量较高有关,因此非矿区蔬菜要警惕 Cd 污染。

对三样区土壤重金属污染程度评价标准采用国家土壤环境质量二级标准(图 1 虚线所示)。评价结果表明:从单项污染指数看,Pb、Zn 对锰矿区造成的是轻污染,对铅锌矿区造成的是中污染,Cu 未对两矿区造成污染,Cd 对两矿区造成的是重污染。非矿区未受到 Pb、Zn、Cu 的污染,但受到 Cd 的轻污染。从综合污染指数来看,锰矿、铅锌矿区土壤的 $P_{综}$ 值分别为 5.16 和 9.22,均达到了重污染等级。由于 Cd 对综合污染指数贡献率较大,非矿区土壤为轻污染。

表 3 花垣锰矿、铅锌矿和非矿区蔬菜、土壤重金属污染指数及污染等级

Table 3 Heavy metal pollution indices and the corresponding pollution degrees of the vegetables and soils in non-mine, Mn and Pb/Zn mine land in Huayuan

样区	蔬菜种类	P_{Pb}	P_{Zn}	P_{Cu}	P_{Cd}	$P_{综}$
Mn 矿区	芥菜	4.46 ^H	1.55 ^L	0.22 ^C	5.60 ^H	6.33 ^H
	菜苔	2.00 ^M	1.12 ^L	0.31 ^C	2.92 ^M	3.32 ^H
	油菜	5.15 ^H	1.40 ^L	0.18 ^C	5.00 ^H	5.93 ^H
	莴笋	7.58 ^H	0.91 ^C	0.22 ^C	9.48 ^H	10.51 ^H
	生菜	6.60 ^H	1.57 ^M	0.32 ^C	12.00 ^H	13.05 ^H
	蒜苗	3.75 ^H	1.06 ^M	0.20 ^C	13.28 ^H	14.04 ^H
	萝卜	7.30 ^H	1.00 ^L	0.33 ^C	6.12 ^H	8.18 ^H
	蔬菜均值	5.26 ^H	1.23 ^L	0.25 ^C	7.77 ^H	8.58 ^H
	土壤均值	1.52 ^L	1.68 ^L	0.64 ^C	6.79 ^H	5.16 ^H
Pb/Zn 矿区	芥菜	6.77 ^H	2.52 ^M	0.21 ^C	9.44 ^H	10.56 ^H
	菜苔	6.26 ^H	1.31 ^L	0.27 ^C	2.20 ^M	6.74 ^H
	油菜	10.66 ^H	1.82 ^L	0.28 ^C	13.48 ^H	14.99 ^H
	莴笋	10.75 ^H	1.62 ^L	0.20 ^C	10.80 ^H	12.28 ^H
	生菜	7.35 ^H	1.78 ^L	0.35 ^C	17.40 ^H	18.65 ^H
	蒜苗	6.66 ^H	1.35 ^L	0.27 ^C	18.12 ^H	19.28 ^H
	榨菜	9.21 ^H	1.99 ^L	0.32 ^C	10.80 ^H	12.16 ^H
	甘蓝	8.13 ^H	1.50 ^L	0.38 ^C	19.84 ^H	21.20 ^H
	香菜	6.79 ^H	0.96 ^C	0.22 ^C	11.88 ^H	12.87 ^H
	蔬菜均值	8.23 ^H	1.54 ^L	0.29 ^C	13.07 ^H	14.29 ^H
非矿区	土壤均值	2.28 ^M	2.49 ^M	0.68 ^C	15.60 ^H	9.22 ^H
	芥菜	0.45 ^C	0.40 ^C	0.13 ^C	0.80 ^C	0.92 ^W
	菜苔	0.35 ^C	0.11 ^C	0.10 ^C	0.60 ^C	0.67 ^S
	油菜	0.70 ^C	0.32 ^C	0.09 ^C	0.40 ^C	0.92 ^W
	莴笋	0.65 ^C	0.36 ^C	0.08 ^C	0.20 ^C	0.73 ^W
	生菜	0.25 ^C	0.56 ^C	0.18 ^C	1.20 ^L	1.32 ^L
	蒜苗	0.40 ^C	0.15 ^C	0.13 ^C	0.20 ^C	0.46 ^S
	蔬菜均值	0.47 ^C	0.32 ^C	0.12 ^C	0.57 ^C	0.68 ^S
	土壤均值	0.37 ^C	0.41 ^C	0.29 ^C	1.87 ^L	1.42 ^L

注:C:清洁 Clean; S:安全 Safe; W:警戒级 Warning; L:轻污染 Light; M:中污染 Medium pollution; H 重污染 Heavy pollution。

2.4 当地居民经蔬菜途径摄入重金属的人体健康风险评估

依据 US EPA(1997,2000)^[12,9]标准,Pb、Zn、Cu 和 Cd 的 R_{TD} 分别为 0.004、0.3、0.04、0.001 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 。当地居民(成人、儿童)通过蔬菜途径进入人体暴露接触重金属 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的 THQ 值见表 4。两矿区蔬菜中 Zn 和 Cu 的 THQ 值均小于 1,说明经蔬菜途径摄入的 Zn 和 Cu 对当地居民健康风险比较低。但 Pb 和 Cd 的 THQ 值均大于 1,其中铅锌矿区成人、儿童 Cd 的 THQ 值分别高达 3.52 和 4.62,说明重金属 Pb 和 Cd 通过蔬菜途径对当地居民的健康风险很高。从两矿区比较来看,Pb、Zn、Cu 和 Cd 的 THQ 值均表现为 Pb/Zn 矿>Mn 矿,儿童>成人,说明重金属经蔬菜途径暴露接触对铅锌矿区居民的健康风险高于锰矿区,对儿童的健康风险高于成年人。非矿区蔬菜 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的 THQ 值均远小于 1,说明非矿区居民经蔬菜途径暴露接触这 4 种重金属的风险很小。

表 4 花垣锰矿、铅锌矿区和非矿区居民通过蔬菜途径进入人体重金属接触的 THQ 值

Table 4 THQ (Target hazard quotients) for heavy metals caused by consuming vegetables in non-mine, Mn and Pb/Zn mine land in Huayuan

样区	人群	Pb	Zn	Cu	Cd
Mn 矿区	成年人	1.42	0.44	0.34	2.09
	儿童	1.86	0.58	0.45	2.75
Pb/Zn 矿区	成年人	2.22	0.55	0.39	3.52
	儿童	2.91	0.73	0.51	4.62
非矿区	成年人	0.13	0.11	0.16	0.15
	儿童	0.17	0.15	0.21	0.20

3 讨论

本研究结果表明,湘西花垣锰矿、铅锌矿区菜地土壤的 Mn、Pb、Zn、Cu 和 Cd 含量均远远高于非矿区,其中 Pb、Zn 和 Cd 含量很高,分别为国家土壤环境质量二级标准($\text{pH}<6.5$)的 1.5~2.3、1.7~2.5 倍和 6.8~15.6 倍。目前土壤环境质量标准未对 Mn 元素做出规定,另据报道^[13],土壤中 Mn 元素的适中标准为 170~1 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,锰矿、铅锌矿区土壤 Mn 平均含量分别为该上限值的 2.1 倍和 3.0 倍,Mn 可能已成为两矿区土壤的重金属污染元素。因此,两矿区土壤的主要污染因子是 Cd,其次是 Mn、Pb 和 Zn。

生活在矿区及周围地区的居民接触重金属的途径很多,如呼吸、皮肤接触、食物摄入等,其中最直接且比重最大的途径为食物摄入^[14-15]。由于我国长期以

来人多地少的现状,在矿区种植农作物、蔬菜现象较为普遍。广西自治区由于耕地资源的短缺,采矿之后当地居民直接在废弃地上种植农作物,经调查发现平乐、荔浦锰矿区种植的农作物受 Pb、Cd 和 Cr 污染率分别为 100%、96.9%和 75%^[16]。云南锡矿区种植的蔬菜食用部位的重金属含量严重超标,其中 As、Pb 的最高含量(以干重计)分别高达 856 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 506 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[15]。Zhuang 等^[17]对广东大宝山多金属矿区种植的稻米和蔬菜重金属含量调查发现,稻米中的 Cd、Pb 含量,蔬菜中的 Cd、Pb、Zn 含量均超过食品限量标准。浙江绍兴铅锌矿区种植的甘蓝中的 Pb、Cd 含量分别超出国家限量标准的 20 倍和 30 倍^[18]。本研究结果表明,两矿区蔬菜 Mn、Pb、Zn、Cu 和 Cd 的含量明显高于非矿区,且矿区所有蔬菜的 Pb、Cd 含量、大部分蔬菜的 Zn 含量均超过蔬菜重金属元素限量标准,其中 Pb 和 Cd 含量分别为对应限量标准的 2.0~10.75 倍和 2.2~19.8 倍。Pb、Cd 对当地蔬菜造成严重污染,Zn 对当地蔬菜造成轻-中度污染。可见,在矿业影响区的土壤上种植蔬菜重金属超标现象比较严重,其安全隐患必须引起足够的重视,长期食用这些蔬菜对人体健康存在很大的风险。

重金属暴露接触对人体的风险评价结果表明,两矿区居民通过蔬菜进入人体的重金属元素 Pb 和 Cd 的 THQ 值均大于 1,说明花垣矿区居民通过蔬菜途径摄入的 Pb 和 Cd 对其健康存在较大的潜在风险。这与邹晓锦等^[19]的研究结果一致,该研究系统评价了大宝山矿区居民通过饮食途径(井水、大米和蔬菜)重金属暴露接触对人体的健康风险,结果表明饮食摄入重金属途径中蔬菜 Pb 和 Cd 对人体健康构成潜在的风险。Zheng 等^[20]对葫芦岛冶炼厂附近居民食用当地蔬菜摄入重金属对人体的健康风险评估结果显示,蔬菜 Pb、Cd 的 THQ 均值分别为 2.6 和 5.9,且重金属暴露接触对儿童的健康风险高于成年人,与本研究结果一致。这说明经蔬菜途径摄入重金属暴露接触对矿区居民健康风险影响中,Pb 和 Cd 在一定程度上风险性较高,儿童比成人更易受到重金属污染的影响。除蔬菜外,矿区居民通过食物摄入重金属途径还包括米类、面类及饮用水等^[21],有必要对花垣矿区居民通过其他途径暴露重金属进行更为详尽的调查研究。

4 结论

湘西花垣锰矿、铅锌矿区菜地土壤受到了不同程度的 Mn、Pb、Zn 和 Cd 污染。矿区土壤重金属的累积导

致了当地蔬菜产品中相应重金属含量的增加,本研究所检测的矿区所有蔬菜的 Pb、Cd 含量、大部分蔬菜的 Zn 含量均超过国家蔬菜重金属元素限量标准。Pb、Cd 对当地蔬菜造成严重污染,Zn 对当地蔬菜造成轻-中度污染。重金属暴露接触对人体健康的风险评价结果表明,花垣矿区居民通过蔬菜途径摄入的 Pb 和 Cd 对其健康存在很高的潜在风险,矿区种植的蔬菜不宜食用,应该考虑采取合适的治理措施进行土壤修复。

参考文献:

- [1] Zhuang P, Li N Y, Li Z A. Heavy metal contamination in soils and food crops around Dabaoshan mine in Guangdong, China: Implication for human health[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2009, 31: 707–715.
- [2] Yusuf A A, Arowolo T A, Bamgbose O. Cadmium, copper and nickel levels in vegetables from industrial and residential areas of Lagos City, Nigeria[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2003, 41: 375–378.
- [3] Muhammad K J, Tasneem G K, Muhammad B A, et al. Heavy metal accumulation in different varieties of wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in soil amended with domestic sewage sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164: 1386–1391.
- [4] Li Y, Wang Y B, Gou X, et al. Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(6): 1124–1134.
- [5] Song B, Lei M, Chen T B, et al. Assessing the health risk of heavy metals in vegetables to the general population in Beijing, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21: 1702–1709.
- [6] Kachenko A, Singh B. Heavy metals contamination in vegetables grown in urban and metal smelter contaminated sites in Australia[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2006, 169(1): 101–123.
- [7] 陈明辉, 孙际茂, 付益平, 等. 湘西州矿产资源现状及找矿方向[J]. 矿产与地质, 2008, 22(2): 93–96.
- CHEN Ming-hui, SUN Ji-mao, FU Yi-ping, et al. Current status of the mineral resources in Xiangxi autonomous prefecture and the prospecting direction in this area[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2008, 22(2): 93–96.
- [8] 王星敏, 徐龙君, 李虹. 锰矿产资源绿色开发及安全管理对策[J]. 资源开发与市场, 2010, 26(7): 633–636.
- WANG Xing-min, XU Long-jun, LI Hong. Green development and security management of manganese ore resources[J]. *Resource Development & Market*, 2010, 26(7): 633–636.
- [9] USEPA. Risk-based concentration table[R]. Philadelphia PA: United States Environmental Protection Agency, Washington DC, 2000.
- [10] Wang X L, Sato T, Xing B S, et al. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 350: 28–37.
- [11] 方晰, 田大伦, 谢荣秀. 湘潭锰矿矿渣废弃地植被修复前的土壤诊断[J]. 生态学报, 2006, 26(5): 1494–1501.
- FANG Xi, TIAN Da-lun, XIE Rong-xiu. Soil physical and chemical properties of the wasteland in Xiangtan manganese mine[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(5): 1494–1501.
- [12] US EPA. Mercury study report to congress health effects of mercury and mercury compounds, vol. V[R]. Washington (DC): 1997. EPA-452/R-97-007.
- [13] 王敬国. 植物营养元素的土壤化学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1995.
- WANG Jing-guo. Plant nutrient element of soil chemistry[M]. Beijing: China Agricultural University Press, 1995.
- [14] 肖青青, 王宏斌, 赵宾, 等. 云南个旧市郊农作物重金属污染现状及健康风险[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2): 271–281.
- XIAO Qing-qing, WANG Hong-bin, ZHAO Bin, et al. Heavy metal pollution in crops growing in suburb of Gejiu City, Yunnan Province, China: Present situation and health risk[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2): 271–281.
- [15] 谢华, 刘晓海, 陈同斌, 等. 大型古老锡矿影响区土壤和蔬菜重金属含量及其健康风险[J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3503–3507.
- XIE Hua, LIU Xiao-hai, CHEN Tong-bin, et al. Concentration and health risk of heavy metals in vegetables and soils in region affected by an ancient Tin Ore[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(12): 3503–3507.
- [16] 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.
- LAI Yan-ping, LI Ming-shun, YANG Sheng-xiang, et al. Heavy metal concentrations and pollution assessment of edible crops grown on re-stored manganese mine lands in Guangxi, South China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(8): 1801–1806.
- [17] Zhuang P, McBride M B, Xia H P, et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407: 1551–1561.
- [18] Li J, Xie Z M, Xu J M, et al. Risk assessment for safety of soils and vegetables around a lead/zinc mine[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28: 37–44.
- [19] 邹晓锦, 仇荣亮, 周小勇, 等. 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): 1406–1412.
- ZOU Xiao-jin, QIU Rong-liang, ZHOU Xiao-yong, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in Dabao Mountain, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(7): 1406–1412.
- [20] Zheng N, Wang Q C, Zheng D M. Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn and Cu to the inhabitants around Huludao zinc plant in China via consumption of vegetables[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 383: 81–89.
- [21] 秦文淑, 邹晓锦, 仇荣亮. 广州市蔬菜重金属污染现状及对人体健康风险分析[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4): 1638–1642.
- QIN Wen-shu, ZOU Xiao-jin, QIU Rong-liang. Health risk of heavy metals to the general public in Guangzhou, China via consumption of vegetables[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4): 1638–1642.