

贵州典型铅锌矿区水稻土壤和水稻中重金属含量及健康风险评价

吴迪¹, 杨秀珍^{1,2}, 李存雄¹, 周超¹, 秦樊鑫¹

(1. 贵州师范大学 贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵阳 550001; 2. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550001)

摘要: 为了解贵州 DX 和 DW 铅锌矿区水稻土壤和水稻中重金属的含量及健康风险, 分别测定了水稻土壤和水稻植株各个部分 Cr、Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Hg 和 As 的重金属的含量。同时, 通过 Nemero 综合污染指数评价了矿区水稻土壤的污染状况, 并根据稻米的高危商(HQ)评价了两矿区稻米对人体造成的重金属健康风险。结果表明: 矿区水稻土壤重金属污染严重, 其中 Pb、Cd、Zn、Ni、Hg、As 污染尤为突出, 以 Cd 污染最为严重, 分别超标 34.22 倍和 84.92 倍。根据 Nemero 指数分析可知, DX 和 DW 矿区均表现为重度复合污染, 且 DW 矿区土壤 Nemero 指数高于 DX 矿区; 参照《粮食卫生标准》, 矿区稻米存在高重金属污染风险, 尤以 Pb、Hg 和 As 最为明显, 根据稻米的 HQ 和高危指数(HI)值分析得出, 食用当地稻米对人体造成的健康风险极大。

关键词: 铅锌矿区; 土壤污染; 水稻稻米; 重金属; 人体健康; 风险评价

中图分类号: X820.4 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)10-1992-07 doi:10.11654/jaes.2013.10.013

Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metals in Soil and Rice in Zinc-lead Mining Area in Guizhou Province, China

WU Di^{1*}, YANG Xiu-zhen^{1,2}, LI Cun-xiong¹, ZHOU Chao¹, QIN Fan-xin¹

(1. Guizhou Provincial Key Laboratory for Information System of Mountainous Areas and Protection of Ecological Environment, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. Chemical and Materials Science Institute of Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: To evaluate the contamination and health risks of heavy metals in mining affected areas, Cr, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Hg and As in soils and different parts of rice plants were analyzed in DX and DW areas, Guizhou Province, China. The Nemero comprehensive pollution index was used for assessing soil and Hazard Quotient(HQ) for health risks of heavy metals. Soils in the zinc-lead mining areas were seriously contaminated by heavy metals, especially Pb, Cd, Zn, Ni, Hg and As. The concentrations of Cd in DX and DW were 34.22 times and 84.92 times higher than those of the National Soil Quality Standard-Grade II, respectively. Compound contamination of heavy metals in the soils was extremely severe with more serious in DW than in DX area. Per the Food Health Standards, high pollution risks from the above-mentioned heavy metals, especially from Pb, Hg and As, existed in the locally grown rice. According to the HQ and Hazard Index(HI) of the rice, locally produced rice had extremely high risk for the health of human beings.

Keywords: lead-zinc mining area; soil pollution; rice; heavy metals; human health; risk assessment

矿产资源开发对国家和地方经济发展有巨大的推动作用, 但大量开采不仅造成矿区周边地表植被和

水文条件被破坏, 而且大气、水体、土壤也被污染^[1]。目前, 矿业活动已成为农田土壤及农产品中重金属超标的重要原因之一^[2]。作为一种持久性潜在有毒污染物, 重金属进入土壤后因不能被生物降解而长期存在于土壤中且不断积累, 既可能污染食物链并危及生态安全^[3], 还会通过人体直接接触、地面扬尘吸入、饮水和食品摄入等途径威胁人类健康^[4-6]。其中, 食用污染土壤上种植的农作物是矿区居民摄取重金属的最主要途径之一, 因此可能造成当地居民的重金属健

收稿日期: 2013-01-09

基金项目: 贵州省自然科学基金项目“贵州典型铅锌矿区土壤重金属污染防治关键技术与修复示范”[J字(2010)2031]; 贵州省社会发展攻关项目“贵州铅锌矿区土壤中重金属铅锌污染特征及铅锌富集植物筛选研究”[SY(2010)3013]

作者简介: 吴迪(1977—), 男, 副教授, 研究方向为环境分析化学。
E-mail: wudi77@126.com

康风险^[7]。

作为西南资源大省,贵州省矿产资源分布广泛,矿种众多,特别是汞矿储量、产量均居全国第一,磷矿、铝土矿、锰矿、煤炭储量分别居全国第二、三、四、五位。按照贵州省铅锌矿资源勘查与开发规划,2010年底,全省铅精矿将达到1.2万t,锌精矿将达到35万t,全省铅锌矿的分布遍及30多个县市。境内DX和DW矿区是贵州省较典型的矿区。两区主要种植水稻和玉米等,通过食物链传递,水稻中的重金属将以直接或间接方式进入动物和人体内,从而对人体健康构成严重的威胁。近年来,有关食物中重金属污染问题越来越受到人们的关注。研究表明,在重金属污染严重的地区,食用受重金属污染的稻米所引起的危害甚至高于饮用重金属污染的水给人体所带来的危害,当地居民长期食用受重金属污染的大米,容易导致重金属慢性中毒^[8],通过实地走访调查及采样分析,证实了在该地区土壤环境已被重金属严重污染^[9],所以该区食物安全可能存在较大风险。

本文采用污染指数评价模型与健康风险评估模型,以贵州典型铅锌矿区DX和DW为例,测定水稻土及水稻中重金属(Cr、Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Hg、As)污染状况及其分布特征,分析摄入本地谷物类产品对当地居民造成的健康风险,以期对当地环境风险管理和决策提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 矿区概况及矿区环境调查

贵州DX、DW铅锌矿区海拔1200m左右,地处贵州高原南部斜坡,地势西北高、东南低,拥有各种矿床、矿点、矿化点90余处,除含铅、锌外,还含铜、镉、砷等10多种金属,是典型的多金属伴生矿床。

1.2 样品的采集

土壤和水稻样品于2011年10月采自贵州DX和DW矿区周边的水稻种植地,DX采集土壤样品22个,DW矿区21个;由于采样时,有很多稻米均已收割,本文采集的土样和水稻样数量不一致。在未收割的水稻土上,随机采集土壤对应的水稻样品3~5株混匀,DX矿区所采水稻样品标号为1~5,DW标为6~8,土壤样品则根据地形不同,而采用多点混合法,采样深度为1~20cm,水稻样品带回实验室后,用蒸馏水洗净,在干燥箱中(80~90℃)烘15~30min杀酶,然后65℃继续烘96h。待水稻样品烘干至恒重后,将水稻稻谷样品分为水稻茎、稻壳、稻米3部分,再烘干、

粉碎,土壤样品经过前处理、风干、磨细过100目筛后,保存待分析。

1.3 分析方法

土壤和植物样中Pb、Zn、Cu、Cr、Cd、Ni均采用全消解法的预处理方法,以原子吸收光谱仪(AA800,美国)测定(国家环境保护总局科技标准公司,2000),土壤样品的Hg和As用王水浸提法-原子荧光光谱仪(AF-640,北京瑞利)测定,水稻样品Hg和As采用H₂O₂-HNO₃高压密闭消解法,整个分析过程所用试剂均为优级纯,实验用水均为去离子水。分析过程中采用平行双样,以国家标准样品控制测定质量,且回收率在95%~98%之间。

1.4 评价方法

1.4.1 土壤重金属复合污染评价

土壤重金属评价临界值以我国《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)二级标准为参照^[9-10],采用单因子污染指数法和Nemero综合指数法^[9-10]进行土壤污染综合评价,其计算公式为:

(1)单因子污染指数法

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

式中: P_i 为污染指数; C_i 为污染实测值; S_i 为污染物评价标准; i 代表某种污染物。当 $P_i \leq 1.00$ 时,样品未受污染; $P_i > 1.00$ 时,表明样品已被污染,且 P_i 值越大,说明样品受污染越严重。

(2)内梅罗污染指数法

$$P = \sqrt{\frac{P_{i_{\max}}^2 + P_{i_{\text{ave}}}^2}{2}} \quad (2)$$

式中: P 为土壤中各种重金属的Nemero综合污染指数; $P_{\max}$ 为重金属中最大污染值; P_{ave} 为各重金属污染指数的平均值。 $P_i \leq 1.00$ 为非污染, $1 < P \leq 2.00$ 为轻度污染, $2.00 < P \leq 3.00$ 为中度污染, $P > 3.00$ 为重度污染。

1.4.2 水稻摄入的健康风险评价

为了对成年居民食用这样的大米的健康风险进行评价,将高危商(HQ)运用到本研究中,其计算公式^[11]如下:

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \quad (3)$$

$$ADD = \frac{C_i \times IR \times ED \times EF}{BW \times AT \times 365} \quad (4)$$

式中:ADD为重金属经谷类产品摄入摄取剂量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;RfD为口服参考剂量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;C_i为稻米中重金属的平均含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;IR是该地区成年人每日的饭量,参照US EPA暴露因子手册和经实地调查,

确定该地区成人稻米摄入量为 $0.42 \text{ kg} \cdot \text{人}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; ED 是暴露时间, 取值为 30 a; EF 是暴露频率, 取值为 $365 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$; BW 是该地区的平均体重, 取值为 62 kg ; AT 是生命期望值, 取值为 70 a; 365 为转化系数 (按一年 365 d 计)。假定烹调过程中不影响重金属的活性和毒性。

重金属对人体健康的影响一般是多种元素共同作用的结果, 因此将高危指数 (HI) 运用到全面评价重金属元素对人体的健康风险中, 计算公式如下:

$$HI = HQ_1 + HQ_2 + \cdots + HQ_n \quad (5)$$

如果 $HI \leq 1.0$, 表明没有明显的健康影响; $HI > 1.0$, 表明对人体健康产生影响的可能性大; 当 $HI > 10$ 时, 表明存在慢性毒性。

1.5 数据统计

采用 SPSS 18.0 和 Excel 2003 进行统计与分析, Statist SigmaPlot 11.0 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属含量与污染评价

两铅锌矿区周边水稻土壤中 Cr、Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Hg、As 8 种重金属含量统计结果见表 1。DX 矿区土壤中重金属含量范围分别为: Cr $38.37 \sim 112.55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Pb $194.07 \sim 675.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cd $8.37 \sim 45.26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cu $22.61 \sim 87.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Zn $4187.44 \sim 9574.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Ni $40.64 \sim 254.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Hg $0.94 \sim 4.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、As $20.71 \sim 79.69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 对照《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995) 二级标准, DX 矿区土壤中 Pb、Cd、Zn、Ni、Hg、As 分别平均超标 0.38、34.22、23.73、0.77、4.24、0.63 倍, 其中 Cd 污染最严重, 平均超标 34.22 倍 (最大超标达 74.50 倍), 重金属污染顺序为 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Hg} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr}$ 。此结果与吴迪等^[2]的污染顺序 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Hg} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Cr}$ 略有差异。这一变化可能是由于水田土壤淹水状态下, SO_4^{2-} 易被还原为 S^{2-} , 近而与 Pb 生成 PbS 沉淀而被固化, 导致 Pb 移动性降低, 易在水田土壤沉降; 而当土壤的 pE 降低, pH 升高时, As 可溶性会显著增大, 易随水流动。因此, 采样时间和采样点布点位置的不同, 可能导致这两种元素在土壤中含量有差异。DW 矿区周边水稻土壤中重金属含量范围分别为: Cr $23.48 \sim 102.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Pb $345.83 \sim 737.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cd $19.19 \sim 82.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cu $35.65 \sim 55.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Zn $5202.50 \sim 11824.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Ni $29.99 \sim 114.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Hg $1.54 \sim 8.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、As $27.40 \sim 68.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 与标准值相比, 土壤 Pb、Cd、Zn、Ni、

Hg、As 分别平均超标 0.66、84.92、31.24、0.08、7.54、0.67 倍, 其中 Cd 污染最严重, 平均超标 84.92 倍 (最大超标达 273.5 倍), 重金属污染顺序为 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Hg} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr}$ 。综上可知, 两矿区水稻土 Cr、Cu 单因子污染指数小于 1.00, Pb、Cd、Zn、Ni、Hg、As 均大于 1.00, 说明这些元素对土壤已造成污染, 且 Cd、Zn、Hg 污染较严重。

由 Nemero 指数评价结果 (表 1) 可知, 两矿区 P 值均大于 3.00, 最高达到 196.00, 表明两矿区土壤已受到严重重金属复合污染。DX 矿区土壤 Nemero 指数范围 12.24~54.72 (平均值 25.64, 中值 22.42), DW 矿区范围 14.09~196.05 (平均值 61.86, 中值 56.95), 都主要受 Pb、Cd、Zn、Ni、Hg、As 6 种重金属污染, 以 Cd 对 P 值贡献最大。对比可知, DW 矿区土壤 Nemero 指数高于 DX 矿区, 说明 DW 矿区复合污染更严重。

2.2 水稻重金属含量与污染评价

2.2.1 水稻各部分重金属含量分布特征

从图 1 可以看出, 对于 Pb 元素, 茎、壳、米中 Pb 含量占水稻总量的比例分别为 20.31%~61.37%、24.10%~55.99% 和 13.94%~33.20%, 平均值分别为 34.85%、42.92% 和 22.23%; 对于 Cd 元素, 茎、壳、米中 Cd 含量占水稻总量的比例分别为 22.03%~69.53%、12.64%~46.97% 和 3.81%~47.20%, 平均值分别为 42.24%、32.09% 和 25.66%; 对于 Cr 元素, 茎、壳、米中 Cr 含量占水稻总量的比例分别为 36.55%~64.04%、22.31%~42.90% 和 13.44%~34.21%, 平均值分别为 48.25%、29.59% 和 22.17%; 对于 Cu 元素, 茎、壳、米中 Cu 含量占水稻总量的比例分别为 13.82%~46.67%、10.56%~66.02% 和 13.70%~74.43%, 平均值分别为 25.97%、33.99% 和 40.04%; 对于 Ni 元素, 茎、壳、米中 Ni 含量占水稻总量的比例分别为 6.72%~48.90%、7.92%~65.24% 和 10.61%~85.35%, 平均值分别为 24.58%、35.16% 和 40.25%; 对于 Zn 元素, 茎、壳、米中 Zn 含量占水稻总量的比例分别为 29.55%~78.86%、15.51%~59.89% 和 3.36%~21.73%, 平均值分别为 49.41%、38.56% 和 12.03%; 对于 Hg 元素, 茎、壳、米中 Hg 含量占水稻总量的比例分别为 12.35%~76.28%、22.24%~50.92% 和 1.48%~36.73%, 平均值分别为 46.59%、34.55% 和 18.85%; 对于 As 元素, 茎、壳、米中 As 含量占水稻总量的比例分别为 26.13%~71.01%、22.43%~56.53% 和 3.68%~29.97%, 平均值分别为 49.36%、38.15% 和 12.50%。由此可以看出, 矿区水稻土壤上采集的 8 个水稻样品中, 8 种重金属元素除 Cu 和 Ni

表 1 DX 和 DW 矿区水稻土重金属含量及 Nemero 指数(P)基本统计
Table 1 Contents of heavy metals in soil and Nemero index statics from DX and DW

采样地点	统计值	重金属含量平均值/mg·kg ⁻¹								P 值
		Cr	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	Hg	As	
DX 矿区(n=22)	最大值及其(pH 值)	112.55 (6.74)	675.27 (6.74)	45.26 (6.54)	87.97 (6.89)	9 574.40 (7.36)	254.43 (6.72)	4.78 (7.06)	79.69 (7.38)	54.72
	最小值及其(pH 值)	38.37 (7.44)	194.07 (7.23)	8.37 (7.38)	22.61 (7.75)	4 187.44 (6.82)	40.64 (7.75)	0.94 (7.46)	20.71 (7.75)	12.24
	中值	67.42	412.11	18.39	41.03	5 873.32	72.18	2.72	37.46	22.42
	平均值	67.36	414.44	21.14	44.15	6 184.41	88.38	2.58	40.68	25.64
	标准差	18.00	134.72	9.44	14.31	1 484.22	48.27	0.90	14.14	
DW 矿区(n=21)	最大值及其(pH 值)	102.37 (7.13)	737.35 (6.41)	82.06 (6.41)	55.24 (6.87)	11 824.04 (5.99)	114.44 (5.99)	8.46 (6.87)	68.51 (6.36)	196.05
	最小值及其(pH 值)	23.48 (6.41)	345.83 (5.50)	19.19 (7.85)	35.65 (7.56)	5 202.50 (7.85)	29.99 (6.58)	1.54 (7.13)	27.40 (7.39)	14.09
	中值	65.57	508.08	47.44	43.19	7 815.21	49.19	3.60	39.84	56.95
	平均值	63.88	499.52	51.55	44.10	8 062.45	54.20	4.25	41.86	61.86
	标准差	22.52	105.41	18.85	4.86	1 970.34	21.00	1.84	10.79	
参考标准	土壤环境质量标准	250 ^a	250 ^a	0.30 ^a	50 ^a	200 ^a	40 ^a	0.30 ^a	30 ^a	
		300 ^b	300 ^b	0.60 ^b	100 ^b	250 ^b	50 ^b	0.50 ^b	25 ^b	
		350 ^c	350 ^c	1.0 ^c	100 ^c	300 ^c	60 ^c	1.0 ^c	20 ^c	

注:土壤环境质量标准数据“a、b、c”中,a 为土壤 pH<6.50,b 为 pH6.50~7.50,c 为土壤 pH>7.50;中值及平均值对应的 pH 值均采用 b 的数值。

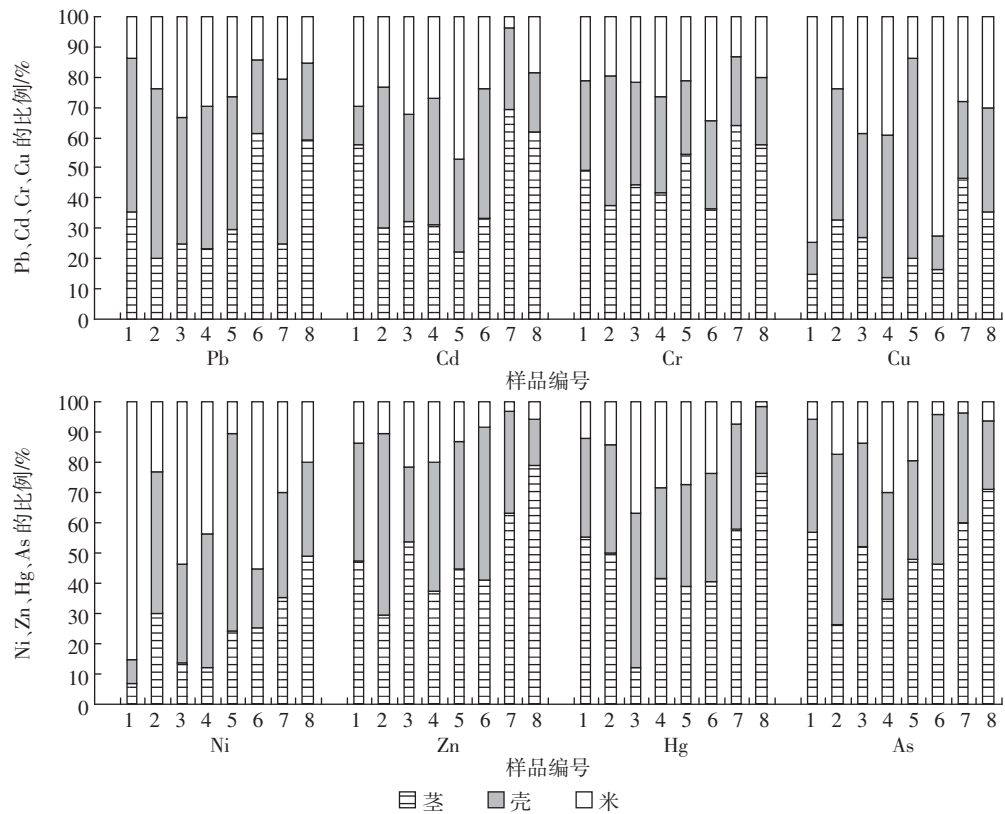


图 1 各种重金属总量在水稻中的分布

Figure 1 Distribution characteristics of heavy metals in plants

外,在水稻的各个部分中含量依次是(平均值)稻茎> 这可能与水稻不同部分对各种重金属富集的程度不同有关。
稻壳>稻米,而 Cu 和 Ni 的顺序为稻茎<稻壳<稻米,

2.2.2 水稻精米中重金属含量及污染评价

土壤中重金属可通过农作物根系吸收进入植物体内,并积累在作物不同器官和组织中,如果农作物可食用部分积累大量重金属,则通过食物链传递将对人体造成严重影响,铅锌矿区耕地土壤上采集的水稻精米重金属含量见表2。

DX 矿区精米中除 Zn 的含量未超过限量值外,其余 7 种重金属含量均超标。其中 Cr 含量为 1.80~3.25 mg·kg⁻¹,超标率达 100%(平均超标 1.78 倍,最大超标 2.25 倍);Pb 含量为 4.79~8.14 mg·kg⁻¹,超标率为 100%(平均超标 29.60 倍,最大超标 39.65 倍);Cd 含量为 0.25~1.24 mg·kg⁻¹,超标率达 100%(平均超标 1.65 倍,最大超标 5.20 倍);Cu 含量为 8.91~48.19 mg·kg⁻¹,超标率为 80.0%(平均超标 1.63 倍,最大值超标 3.82 倍);Ni 含量为 3.13~23.70 mg·kg⁻¹,超标率为 100%(平均超标 30.82 倍,最大超标 58.25 倍);Hg 含量为 0.05~0.19 mg·kg⁻¹,超标率为 100%(平均超标 5.00 倍,最大超标 8.50 倍);As 含量为 0.12~0.68 mg·kg⁻¹,超标率为 80%(平均超标 1.40 倍,最大超标 3.53 倍)。DX 矿区水稻样品中重金属平均超标率和超标倍数依次为 Ni>Pb>Hg>Cr>Cd>Cu>As>Zn。

DW 矿区水稻精米中除 Zn 的含量未超过限量值,其他 7 种元素均超标。其中 Cr 含量为 1.65~2.68 mg·kg⁻¹,超标率达 100%(平均超标 1.24 倍,最大超标 1.68 倍);Pb 含量为 8.13~10.53 mg·kg⁻¹,超标率为 100%(平均超标 46.15 倍,最大超标 51.65 倍);Cd 含量为 0.20~0.46 mg·kg⁻¹,超标率达 66.7%(平均超标 0.63 倍,最大超标 1.30 倍);Cu 含量为 13.67~21.03 mg·kg⁻¹,超标率为 100%(平均超标 0.66 倍,最大值超标 1.10 倍);Ni 含量为 5.17~11.36 mg·kg⁻¹,超标率为

100%(平均超标 18.10 倍,最大超标 27.40 倍);Hg 含量为 0.03~0.10 mg·kg⁻¹,超标率为 100%(平均超标 2.00 倍,最大超标 4.00 倍);As 的含量为 0.22~0.35 mg·kg⁻¹,超标率为 100%(平均超标 0.87 倍,最大超标 1.33 倍)。DW 矿区水稻样品中重金属平均超标率和超标倍数依次为 Pb>Ni>Hg>Cr>As>Cu>Cd>Zn。

综上,两矿区精米中 Zn 的含量均未超标;DW 矿区 Pb 的含量比 DX 矿区严重。

2.2.3 摄入风险评价

依据上文 1.4 中公式,计算得到 DX 矿区和 DW 矿区精米中 Cr、Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Hg、As 的 *HQ* 和 *HI* 值如表 3 所示。DX 所有稻米样品中,Cr、Zn 的 *HQ* 小于 1.00,且 Cr 都在 10⁻³ 数量级上,表明食用该矿区生产的稻米,Cr 或 Zn 对人体健康影响并不显著;矿区样品中 Pb、Hg 和 As 的 *HQ* 都大于 1.00,表明 Pb、Hg 或 As 对人体健康存在潜在危害。DX 矿区 Cd 的 *HQ* 为 0.72~3.60,其平均值大于 1.00;Cu 的 *HQ* 为 0.64~3.49,其平均值大于 1.00;Ni 的 *HQ* 为 0.45~3.44,其平均值大于 1.00。表明 DX 矿区稻米中 Cd、Cu 和 Ni 对人体健康存在潜在影响,且 Cd、Cu 存在一定的变异性。DW 矿区稻米样品中,Cr、Zn 对人体健康影响并不显著;Pb、Hg 和 As 对人体健康存在潜在危害;Cd 的 *HQ* 为 0.58~1.33,其平均值为 0.95,表明 DW 矿区生产的稻米,Cd 对人体健康已存在潜在危害。Cu 的 *HQ* 为 0.99~1.52,其平均值大于 1.00;Ni 的 *HQ* 为 0.75~1.65,其平均值大于 1.00;Hg 的 *HQ* 为 0.87~2.90,平均值大于 1.00。表明 DW 矿区生产的稻米同时也存在 Cu、Ni 和 Hg 的潜在危害。

通过比较 DX 和 DW 矿区稻米样得出,除 Pb 外,DX 矿区稻米样品中 Cr、Cd、Cu、Zn、Ni、Hg、As 的 *HQ*

表 2 DX 和 DW 矿区稻米重金属含量

Table 2 Contents of heavy metals in rice from DX and DW

样品编号	重金属含量(平均值±SD)/mg·kg ⁻¹							
	Cr	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	Hg	As
1	3.24±0.46	7.49±0.57	0.35±0.02	48.19±3.60	45.23±4.70	23.70±4.23	0.14±0.02	0.29±0.02
2	3.11±0.31	8.14±0.50	0.25±0.03	16.32±1.82	26.03±2.35	7.33±0.93	0.19±0.02	0.43±0.03
3	2.51±0.27	4.99±0.36	1.24±0.03	21.44±2.04	38.07±5.37	10.67±2.45	0.15±0.03	0.12±0.02
4	3.25±0.36	5.21±0.42	0.37±0.04	38.14±1.27	30.60±2.23	18.80±2.17	0.05	0.68±0.06
5	1.80±0.26	4.79±0.38	0.45±0.04	8.91±0.39	17.63±1.82	3.13±0.57	0.07	0.26±0.03
6	2.68±0.37	10.53±1.01	0.32±0.03	21.03±1.86	22.50±3.35	6.40±0.35	0.10	0.22±0.03
7	2.39±0.19	9.62±0.82	0.20±0.01	15.22±1.24	27.20±2.65	11.36±2.57	0.06	0.35±0.01
8	1.65±0.10	8.13±0.30	0.46±0.03	13.67±1.80	18.63±2.41	5.17±0.60	0.03	0.28±0.03
标准值	1.0 ^a	0.2 ^b	0.2 ^b	10 ^a	50 ^a	0.4 ^c	0.02 ^b	0.15 ^b

注:a,粮食卫生标准 NY 861—2004;b,粮食卫生标准 GB 2715—2005;c,参考文献[13]。

表 3 DX 矿区和 DW 矿区稻米中重金属元素的 HQ 和 HI 值
Table 3 HQ and HI values of heavy metals for an adult via rice consumption from DX and DW

样品编号	HQ								HI
	Cr	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	Hg	As	
1	6.26×10^{-3}	6.21	1.02	3.49	0.43	3.44	4.06	2.80	21.45
2	6.01×10^{-3}	6.74	0.72	1.18	0.25	1.06	5.51	4.15	19.61
3	4.85×10^{-3}	4.13	3.60	1.55	0.37	1.55	4.35	1.16	16.71
4	6.28×10^{-3}	4.31	1.07	2.76	0.30	2.73	1.45	6.57	19.19
5	3.48×10^{-3}	3.97	1.30	0.64	0.17	0.45	2.03	2.51	11.05
6	5.18×10^{-3}	8.72	0.93	1.52	0.22	0.93	2.90	2.13	17.35
7	4.62×10^{-3}	7.97	0.58	1.10	0.26	1.65	1.74	3.38	16.68
8	3.19×10^{-3}	6.74	1.33	0.99	0.18	0.75	0.87	2.71	13.57
$RfDI/\mu g \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$	1500 ^a	3.5 ^a	1.0 ^a	40.0 ^a	300 ^a	20 ^b	0.1 ^a	0.3 ^a	

注:a 为从文献[10-11]参考;b,EPA 2005。

值基本都比 DW 矿区的 HQ 值大;DX 矿区和 DW 矿区的 HI 值都大于 10.00,因而都存在较大潜在重金属复合危害。

3 讨论

3.1 DX 和 DW 矿区土壤中同种重金属含量的差异

DX、DW 铅锌矿床是典型的多种金属伴生矿床,由于采矿目标单一,使得采矿与选冶成了“掠夺式”,导致除铅、锌以外重金属元素暴露于地表,经渗透或地表水作用进入矿区土壤环境中,不仅造成资源浪费,而且造成环境重金属污染。研究表明:研究区域土壤中 Cd 污染相当严重,属多金属伴生富 Cd 矿床^[12]。调查的 8 个重金属元素中,Pb、Cd、Zn、Ni、Hg、As 对土壤环境已造成污染;贵州 DX、DW 典型铅锌矿区土壤已受重金属污染,污染级别已达到极强污染程度。根据 Nemero 指数评价,DX 和 DW 矿区水稻土壤均存在重度的复合污染,且 DW 矿区土壤 Nemero 高于 DX 矿区。这是由于 DW 矿区属山地,灌溉稻田的水基本来自下雨时从矿山上冲下的“山水”,这些水体带着矿渣汇入稻田,导致稻田里的重金属含量大量累积。DX 矿区研究还发现,两矿区地理环境不同,重金属污染略有差异,DX 矿区稻田土壤污染顺序为 $Cd > Zn > Hg > Ni > As > Pb > Cu > Cr$,而 DW 稻田土壤为 $Cd > Zn > Hg > As > Pb > Ni > Cu > Cr$ 。这一微小变化可能是两个矿区地理环境和伴生矿比例的差异引起的。

3.2 相关性分析

由于土壤中的重金属会通过水稻的根吸收和积累,通过根系作用迁移至稻米,对矿区稻米中重金属含量与相应的稻茎、稻壳和相应的土壤中重金属含量

进行相关性分析^[14](此处把两矿区结合一起分析),可进一步弄清重金属在水稻中的迁移转化过程和土壤重金属对稻米中重金属含量的贡献。

农作物对重金属离子的吸收和生物富集能力决定了该金属在植物体内的含量,而金属离子在农作物体内向籽粒的迁移和分配则影响其健康风险。从表 4 可知,稻茎与稻壳中 Cd、Zn、Hg、As 的含量显著正相关,稻壳与精米中 Cr、Pb 的含量显著正相关,而稻茎与精米中除 Pb 有显著相关性外,其他元素没有明显的相关性。这可以说明重金属在水稻植株中的迁移转化过程为根→茎→壳→米,同时也验证了本文所研究的水稻植株中,重金属含量的顺序为茎>壳>米。

表 4 矿区水稻各部分重金属含量相关性分析

Table 4 Correlations coefficient of heavy metals in different organs

	Cr	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	Hg	As
茎与壳	0.39	0.31	0.71*	0.23	0.72*	0.42	0.84**	0.83*
壳与米	0.73*	0.72*	0.44	0.14	0.06	0.20	0.26	0.016
茎与米	0.12	0.74*	-0.07	-0.04	-0.07	-0.04	-0.02	-0.11

注:2-tailed 检验, $n=8$,** $P<0.01$,* $P<0.05$ 。

由表 5 可知,稻米中重金属含量与其对应的根际土壤相应重金属呈显著正相关,土壤中重金属含量将严重影响谷物产品中重金属的积累。由于本文研究区土壤多为中性偏酸(见表 1),重金属活性相对较高,有效态绝对含量普遍较高,而有效态离子易被植物根系吸收,这是导致重金属在水稻籽粒中的积累较高的一个原因。另外,一些外因可改变土壤重金属的形态,如耕种过程中的分水管理^[15]、施肥^[16]、酸雨^[17]等均可改变土壤环境,使难溶态的重金属转化为化学活性和移动性更强的有效态,而被农作物根系大量吸收。该地区种植的其他农作物超标现象也严重,因此种植农作物应尽量远离矿区。

食物摄入是土壤中重金属进入人体产生健康风险最直接和最主要的途径,通过对健康风险指数 HQ 分析可知,Pb、Cd、Cu、Ni、Hg 和 As 对人体造成潜在的健康风险,尤以 Pb、Hg 和 As 为显著,且 DX 矿区大于 DW 矿区。据调查,矿区周边居民每日摄入稻米占 60%以上,这使得重金属在人体内大量积累,对人体

表 5 矿区水稻土壤重金属含量与精米重金属相关性分析

Table 5 Correlations coefficient of heavy metals in land soils and rice

	Cr	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	Hg	As
米与土	0.90*	0.92*	0.66**	0.25	0.74**	0.72*	0.33	0.25

注:2-tailed 检验, $n=8$,** $P<0.01$,* $P<0.05$ 。

造成极大的 Pb、Hg 和 As 暴露风险。DX 和 DW 矿区土壤中 Cd 的超标倍数最大,污染最严重,但精米中 Cd 的含量并不高,超标倍数也不大,对人体的健康危害相对较低,这可能是水稻对 Cd 元素的吸收与富集能力不大所导致。

由上可知,矿区水稻土壤重金属污染越严重,稻米受重金属污染程度越高,对人体造成健康风险就越高。鉴于此,应采取适当的措施,在综合考虑土壤污染状况、重金属形态、水稻等农作物对重金属离子的吸收、运转和累积能力等方面的基础上,对矿区重金属污染土壤进行治理和修复。

4 结论

本文选择贵州的两个铅锌矿区作为调查对象,研究两矿区水稻土壤和水稻稻米重金属污染状况并探讨其健康风险。调查结果表明,DX 和 DW 矿区水稻土壤重金属污染严重,其中 Pb、Cd、Zn、Ni、Hg、As 污染尤为严重,均表现为重度复合污染,且 DW 矿区土壤 Nemero 指数高于 DX 矿区;稻米受重金属污染状况不容乐观,居民食用本地稻米引起 Pb、Cu、Hg 和 As 的暴露风险极大,尤以 Pb、Hg 和 As 为显著,这对当地居民健康影响极大,应引起地方政府和环保部门的高度重视。

参考文献:

- [1] 李 静,余天明,周 洁,等.铅锌矿区及周边土壤铅、锌、镉、铜的污染健康风险评价[J].环境科学,2008,29(8):2327-2330.
LI Jing, YU Tian-ming, ZHOU Jie, et al. Assessment of health risk for mined soils based on critical thresholds for lead, zinc, cadmium and copper[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(8):2327-2330.
- [2] 谢 华,刘晓海,陈同斌,等.大型古老锡矿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.
- [3] 关共凑,徐 颂,黄金国.重金属在土壤-水稻体系中的分布、变化及迁移规律分析[J].生态环境,2006,15(2):315-318.
GUAN Gong-cou, XU Song, HUANG Jin-guo. The regularity of distribution, change and migration of heavy metals in soil-rice plant system[J]. *Ecological Environment*, 2006, 15(2):315-318.
- [4] EPA. Exposure factors handbook[R]. EPA/600/p-95/002F. Washington, DC:Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. 104-126.
- [5] Fairbrother A, Wenstel R, Sappington K, et al. Framework for metals risk assessment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 68(2):145-227.
- [6] 刘 庆,吴晓芙,陈永华,等.铅锌矿区的植物修复研究进展[J].环境科学与管理,2012,37(5):110-114.
LIU Qing, WU Xiao-fu, CHEN Yong-hua, et al. Progress on phytoremediation in lead-zinc mine area[J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 37(5):110-114.
- [7] Lim H S, Lee J S, Chon H T, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned songcheon Au-Ag mine in Korea[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2008, 96:223-230.
- [8] Patra M, Bhowmik N, Bandopadhyay B, et al. Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2004, 52:199-223.
- [9] 孟忠常,吴 迪,邓 琴,等.贵州典型铅锌矿区土壤重金属污染特征与生态危害评价[J].贵州农业科学,2012,40(8):218-221.
MENG Zhong-chang, WU Di, DENG Qin, et al. Characteristics of heavy metal pollutions in soils of typical lead-zinc mining area in Guizhou Province and the ecological risk assessment[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2012, 40(8):218-221.
- [10] 杨 刚,沈 飞,钟贵江,等.西南山地铅锌矿区耕地土壤和谷物产品重金属含量及健康风险评价[J].环境科学学报,2011,31(9):2014-2021.
YANG Gang, SHEN Fei, ZHONG Gui-jiang, et al. Concentration and health risk of heavy metals in crops and soils in a zinc-lead mining area in southwest mountainous regions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(9):2014-2021.
- [11] 雷 鸣,曾 敏,王利红,等.湖南市场和污染区稻米中 As、Pb、Cd 污染及其健康风险评价[J].环境科学学报,2010,30(11):2314-2320.
LEI Ming, ZENG Min, WANG Li-hong, et al. Arsenic, lead, and cadmium pollution in rice from Hunan markets and contaminated areas and their health risk assessment[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(11):2314-2320.
- [12] 吴 迪,李存雄,邓 琴,等.贵州省典型铅锌矿区土壤重金属污染状况评价[J].贵州农业科学,2010,38(1):92-94.
WU Di, LI Cun-xiong, DENG Qin, et al. Evaluation on soil heavy metal pollution around typical lead and zinc mining area in Guizhou[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2010, 38(1):92-94.
- [13] 傅逸根,胡 欣,俞苏霞.食品中镍限量卫生标准的研究[J].浙江省医学科学院学报,1999,37:9-11.
FU Yi-gen, HU Xin, YU Su-xia. Study on the tolerance limit of nickel in foods[J]. *Journal of Zhejiang Medical Science Academic*, 1999, 37:9-11.
- [14] 程旺大,姚海根,吴 伟,等.土壤-水稻体系中的重金属污染及其控制[J].中国农业科技导报,2005,7(4):51-54.
CHENG Wang-da, YAO Hai-gen, WU Wei, et al. Heavy metal pollution and its countermeasures in soil-rice system[J]. *Review of China Agricultural Science and Technology*, 2005, 7(4):51-54.
- [15] Angle J S, Baker A J, Whiting S N, et al. Soil moisture effects on up take of metals by thlaspi: A lyssum and berheya[J]. *Plant and Soil*, 2003, 256:325-332.
- [16] Dach A, Starmans D. Heavy metals balance in polish and dutch agronomy: Actual state and previsions for the future [J]. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 2005, 107:309-316.
- [17] 郭朝晖,黄昌勇,廖柏寒.模拟酸雨对污染土壤中 Cd、Cu 和 Zn 释放及其形态转化的影响[J].应用生态学报,2003,14(9):1547-1550.
GUO Zhao-hui, HUANG Chang-yong, LIAO Bo-han. Effects of simulated acid rains on Cd, Cu, and Zn release and their form transformation in pollution soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(9):1547-1550.