Acta Scientiae Circumstantiae

杨刚 沈飞,钟贵江,等.2011. 西南山地铅锌矿区耕地土壤和谷类产品重金属含量及健康风险评价[J]. 环境科学学报 31(9):2014-2021 Yang G, Shen F, Zhong G J, et al. 2011. 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 31(9):2014-2021

西南山地铅锌矿区耕地土壤和谷类产品重金属含量 及健康风险评价

杨刚¹ 沈飞¹ ,钟贵江² ,谢丽苹¹ ,王应军¹ 伍钧¹,*

1. 四川农业大学资源环境学院 ,成都 611130

2. 四川省核工业地质局分析测试中心 成都 610021

收稿日期: 2010-11-11 修回日期: 2011-01-11 录用日期: 2011-01-27

摘要: 对西南山地某铅锌矿区耕地土壤(旱地和水田)和主要谷物类产品(小麦、玉米和稻米)进行取样调查,分别测定并分析了土壤和谷物中Pb、Zn、Cu、Cr、Cd、As 等重金属的含量.同时,通过 Nemero 综合污染指数评价了矿区耕地土壤的污染状况,并利用 MMSOILS 风险评价模型评价 了食用当地谷物类产品对成人和儿童造成的重金属健康风险.结果表明,矿区耕地土壤重金属污染严重,Pb、Zn、Cd 和 As 污染尤为突出,旱地 土壤受 As 污染最严重,水田土壤受 Cd 污染最严重,分别超标 11.45 倍和 7.38 倍.根据 Nemero 指数分析可知,矿区土壤均存在重度复合污染, 且旱地土壤的 Nemero 指数高于水田;参照《粮食卫生标准》矿区主要谷物类产品籽粒中存在高重金属污染风险,尤其以 Pb、Cd 和 As 最为明 显;食用本地谷物类产品对人体造成的健康风险的顺序依次为 As > Pb > Cd > Cu > Zn > Cr,其中,As、Pb、Cd 对成人风险较高,As、Pb、Cd、Cu、Zn 对儿童风险较高,对儿童造成的健康风险明显高于成人.

关键词:铅锌矿区;土壤污染;农产品;重金属;人体健康;风险评价

文章编号: 0253-2468(2011) 09-2014-08 中图分类号: X53 文献标识码: A

Concentration and health risk of heavy metals in crops and soils in a zinc-lead mining area in southwest mountainous regions

YANG Gang¹, SHEN Fei¹, ZHONG Guijiang², XIE Liping¹, WANG Yingjun¹, WU Jun^{1,*}

1. College of Resources and Environment, Sichuan Agricultural University ,Chengdu 611130

2. Center for Tests and Analyses , Nuclear Geology Bureau of Sichuan Province , Chengdu 610021

Received 11 November 2010; received in revised form 11 January 2011; accepted 27 January 2011

Abstract: To evaluate the influence of mining activities on heavy metal contamination and health risks in a mining affected area , Pb , Zn , Cd , Cr , Cu and As in soils (dry land and irrigated land) and dominant crops were monitored and analyzed in Ganluo , Sichuan Province. The Nemero comprehensive pollution index was employed to evaluate the quality of the soil. The health risks of the above-mentioned heavy metals to adults and children by food ingestion were assessed using the MMSOILS model. The results showed that (1) the farmlands in the zinc-lead mining area were contaminated seriously by heavy metals , especially Pb_xZn_xCd and As. The concentrations of As in dry land soils and Cd in irrigated land were 11.45 and 7.38 times higher than those of the National Soil Quality Standard-Grade II. Compound contamination of heavy metals in the soils was extremely severe. The Nemero index of dry land was higher than that of the irrigated land. (2) Compared to the Food Hygiene Standards high pollution risks from the above-mentioned heavy metals, especially from Pb , Cd and As , existed in grains from the locally cultivated crops. (3) The average individual health risk of heavy metals for children and adult was As > Pb > Cd > Cu > Zn > Cr , in which As , Pb , Cd had an especially high risk for children. Moreover , children were more sensitively affected by heavy metals from food ingestion. Therefore , attention should be paid to children 's health monitoring in such areas.

Keywords: Pb-Zn mining area; soil pollution; grains; heavy metals; human health; risk assessment

基金项目:科技部"十一五"科技支撑计划(No. 2008BADC4B04);四川省教育厅重点项目(No. 10ZA059)

Supported by the National Technology R&D Program in the "11th Five-Year" Plan of China (No. 2008BADC4B04) and the Key Project of Sichuan Provincial Educational Commission (No. 10ZA059)

作者简介:杨刚(1980—),男,讲师, E-mail: yg8813@ yahoo. com. cn; * 通讯作者(责任作者) E-mail: wuj1962@ 163. com Biography: YANG Gang(1980—), male .lecturer E-mail: yg8813@ yahoo. com. cn; * Corresponding author E-mail: wuj1962@ 163. com

1 引言(Introduction)

矿产资源开发对国家和地方经济发展有巨大的推动作用,但大量开采却造成了矿区周边地表植被和水文条件的破坏,以及大气、水体、土壤的污染 (李静等 2008).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(谢华等, 2008).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,从而可能污染食物链并危及生态安全 (Shah et al. 2007; Reynders et al. 2008) 还将会通 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(EPA,1997; Fairbrother et al., 2007; Cheng et al. 2009).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,由此可能造成当地居民的重金属健康风险 (Lim et al. 2008).

我国西南山地蕴藏着大量的矿产资源,其中, 凉山州甘洛县(东经 102°27′38″~103°01′45″,北纬 28°38′24″~29°18′32″) 地处四川西南部 ,是中国西 部最大的铅、锌矿蕴藏区,铅锌矿储量达 2.63 $\times 10^6$ t,是著名的铅锌之乡.甘洛县铅锌矿开采 20 多年 来 迄今有规模不等的大小井硐 247 个 ,洗选厂 39 家 ,冶炼厂 19 家 ,电解厂 4 家 ,锌焙烧厂 2 家. 矿业 秩序整治之前,甘洛县年产铅锌量居四川省之首, 占全国的十分之一,矿产资源开发已成为当地经济 发展的主要支柱.县域境内居住着彝、藏、苗等14个 少数民族,占全县总人口的67.1%,其中,彝族占总 全县人口的 65.3% 以上 是一个以彝族为主体的民 族聚居县.境内赤普沟矿区是甘洛县最大的铅锌矿 矿区之一,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(刘月莉 等 2009) 食物安全可能存在较大风险.

近年来,有关土壤重金属污染特性和健康风险 评价的研究引起了人们的广泛关注,但大多数研究 主要集中在发达地区的城郊、金属冶炼厂附近、废 弃农用地、污灌区等(谢正苗等,2006;息朝庄等, 2008;车飞等,2009;Man et al.,2010).针对西南山 地,尤其是对一些经济欠发达的少数民族地区的关 注较少.因此,本文采用污染指数评价模型与健康 风险评估模型,以彝族聚居区甘洛县大型铅锌矿 区——赤普沟为例,评价耕地土壤(旱地和水田)和 谷类产品(玉米、小麦和水稻)重金属(Pb,Zn,Cu, Cr, Cd, As) 污染状况,分析摄入本地谷物类产品对 当地居民造成的健康风险,以期为当地环境风险管 理和决策提供科学依据.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 土壤和谷类产品样品采集

样品采集于 2006 年 4—10 月,供试样品采自四 川省甘洛县赤普沟铅锌矿区耕地土壤.本研究有针 对性选择了矿区周围东南西北四个方向上耕作年 限较长且具有一定代表性的 18 个旱地样区,采集小 麦、玉米样品和对应的土壤样品.在山腰和山脚处 选择了 12 个种植水稻的水田样区,采集稻米样品和 土壤样品.所有样区植物样品随机采集 3~5 株混 匀,土壤样品采用多点采样法采集混匀,采样深度 为 0~20 cm. 玉米和小麦籽粒,经高纯水清洗、烘 干、粉碎,水稻籽粒脱壳后再烘干、粉碎.土壤样品 经过前处理、风干、磨细过 100 目尼龙筛后待用.

2.2 测定项目及方法

土壤样品重金属总量按 EPA Method 3052 (EPA,1996)进行消化后测定 植物样品重金属总量 采用 HNO₃-H₂O₂微波消解(ETHOS T320 微波消解 系统)后测定;土壤 Pb、Zn、Cu、Cr 和 Cd 有效量采用 DTPA 法(NY/T 890—2004)浸提,As 有效量采用 0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃溶液提取.分析过程中添加国 家标准物质(土壤样品:GBW07428;植物样品: GBW10010,GBW10011,GBW10012)进行质量控制, 所有试剂均为优级纯,分析用水均为高纯水.样品 处理后 Pb、Zn、Cu、Cr 和 Cd 采用原子吸收光谱仪 (MK II M6)测定,As 采用氢化物-原子荧光光谱分 析仪(AFS-230E)测定.

2.3 评价方法

2.3.1 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》(GB15618— 1995) 二级标准为参照,采用 Nemero 综合指数法进行土壤污染综合评价(金亮等 2007; Li *et al.* 2008; 谢华等 2008) 其计算公式为:

$$P = \sqrt{\frac{(C_i/S_i)_{\max}^2 + (C_i/S_i)_{\text{ave}}^2}{2}}$$
(1)

式中 *P* 为土壤中各种重金属的 Nemero 综合污染指数 C_i 为重金属 *i* 的含量(mg•kg⁻¹) S_i 为重金属 *i* 评价标准的临界值(mg•kg⁻¹); *P* ≤1 为非污染 ,1 < *P* ≤2 为轻度污染 $2 < P \leq 3$ 为中度污染 ,*P* >3 为重 污染.

2.3.2 农产品摄入的健康风险评价 农产品摄入 引起的重金属平均日摄入量计算采用美国 EPA MMSOILS 模型中水、食物摄入和大气吸入的暴露评 价方程(2).

$$CDI = \frac{C \cdot I \cdot EF \cdot ED \cdot BA}{BW \cdot AT}$$
(2)

式中,CDI为污染物经谷类产品摄入的平均日摄取 量(mg•kg⁻¹•d⁻¹),C为谷类产品中污染物含量 (mg•kg⁻¹)/为接触率,EF为暴露频率(d•a⁻¹), ED为暴露时间(a),BA为生物可利用分数,BW为 受体体重(kg),AT表示平均接触时间(a).其中, $C \cdot I = \sum C_i \cdot I_i$, C_i 为某类谷类产品中重金属的平 均含量(mg•kg⁻¹)/_i为人体每日对该类谷类产品的 食用量(kg).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0.25 kg•d⁻¹, 面粉摄入量为0.1 kg•d⁻¹,玉米摄入量为0.15 kg•d⁻¹;儿童稻米摄入量为0.15 kg•d⁻¹,面粉摄入 量为0.05 kg•d⁻¹,玉米摄入量为0.1 kg•d⁻¹.

农产品摄入的健康风险指数(HQ)计算公式 如下:

$$HQ = CDI/RfD$$
(3)

式中,HQ 指健康风险指数,CDI 为污染物经谷类产 品摄入的平均日摄取量($mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$),RfD 为重金 属暴露参考剂量($mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$).HQ >1 表明该污 染物可引起人体的健康风险,而健康风险指数越大 则表明该污染物对人体健康风险越大;HQ <1 表明 该污染物不会引起人体的健康风险.

3 结果(Results)

3.1 土壤重金属含量与污染评价

铅锌矿影响区耕地土壤中 Pb、Zn、Cd、Cr、Cu、 As 6 种重金属含量统计结果见表 1. 由表 1 可知 ,旱 地土壤中重金属含量范围分别为: Pb 1991~7660 mg•kg⁻¹ ,Zn 1004 ~ 3578 mg•kg⁻¹ ,Cd 1.91 ~ 7.20 $mg \cdot kg^{-1}$, Cr 11. 80 ~ 79. 00 $mg \cdot kg^{-1}$, Cu 27. 7 ~ 196.9 mg•kg⁻¹, As 93.52~649.7 mg•kg⁻¹; 对照 《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)二级标准, 旱地土壤中 Pb、Zn、Cd、Cu、As 分别平均超标 10.98、 5.86、6.36、0.08、11.45 倍,其中,As 污染最严重 (最大超标达24.99 倍) 重金属污染顺序为 As > Pb > Cd > Zn > Cu > Cr. 水田土壤中重金属含量范围分 别为: Pb 926.0~3429.0 mg•kg⁻¹,Zn 560.0~3745 $mg \cdot kg^{-1}$, Cd 1. 80 ~ 17. 10 $mg \cdot kg^{-1}$, Cr 11. 9 ~ 68. 0 $mg \cdot kg^{-1}$, Cu 32. 8 ~ 99. 2 $mg \cdot kg^{-1}$, As 46. 92 ~ 214.9 mg•kg⁻¹; 与标准相比,土壤 Pb、Zn、Cd、As 分 别平均超标 5.59、5.84、7.38、4.76 倍 其中 ,Cd 污 染最严重(最大超标达 27.50 倍) ,重金属污染顺序 为 Cd > Zn > Pb > As > Cu > Cr,此结果与雷鸣等 (2008)的研究结果略有差异.综上可知,矿区耕地 土壤均受到不同程度的重金属污染,其中,Pb、Zn、 Cd、As 4 种金属污染严重. 相较而言,旱地土壤中 Pb、Zn、Cu和As平均含量分别为水田土壤的1.83、

Table 1 Heavy metal concentrations in soil and Nemero index statistics 重金属含量/(mg•kg⁻¹) 耕地 P 值 统计值 类型 Pb Zn Cd \mathbf{Cr} Cu As 最大值 7660 3578 7.200 79.00 196.90 649.7 19.65 旱地 (pH 7.29~8.30, 最小值 1991 1004 1.910 11.80 27.70 93.52 5.377 93.25 n = 18) 中值 3428 2005 3.570 25.10 318.8 11.77 平均值 4095 1981 3.854 30.49 107.60 316.3 11.92 标准差 1857 613.8 1.603 18.84 59.08 160.0 水田 最大值 3429.0 3745.0 17.100 68.00 99.20 214.9 21.35 (pH 7.22~8.28, 最小值 926.0 560.0 1.800 11.90 32.80 46.92 4.430 1734.0 38.45 45.25 99.89 n = 12) 中值 2110.0 3.650 6.786 平均值 2238 0 1946.3 4.675 40.48 52.33 119.3 8.057 4.071 54.57 793.2 927.4 20.17 22.63 标准差 土壤环境 旱地:200/250 旱地:25/20 300/350 参考标准 250/300 0.30/0.60 100 质量标准 水田: 300/350 水田: 30/25 全国土壤重 50.0 200 1.00100 50.011.2 金属背景值

表1 土壤重金属含量及 Nemero 指数基本统计

注: 土壤环境质量标准数据"n/m"中 n 为土壤 pH 6.5~7.5 时的标准值 m 为土壤 pH >7.5 时的标准值.

1.02、2.06 和 2.65 倍,水田土壤中 Cd、Cr 的平均含 量分别为旱地土壤的 1.21、1.33 倍.两种土壤中 6 种重金属含量标准差均比较大,说明重金属元素在 空间上存在不均匀分布.

由 Nemero 指数评价结果(表1)可知 *P* 值均大 于 3 ,最高值达 21.35 ,表明该矿区耕地土壤受重金 属复合污染严重.其中 ,旱地土壤 Nemero 指数范围 5.377~19.65(平均值 11.92 ,中值 11.77) ,主要受 Pb、Zn、Cd、Cu、As 5 种金属污染 ,以 As 对 *P* 值贡献 最大;水田土壤 Nemero 指数范围为 4.43~21.35 (平均值 8.057,中值 6.786),主要受 Pb、Zn、Cd、As 4 种金属污染,以 Cd 对 P 值贡献最大.对比可知,旱 地土壤 Nemero 指数高于水田,说明旱地复合污染较 严重.

3.2 农产品重金属含量与污染评价

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健康造成严重影响.铅锌矿区耕地土壤上采集的农产品重金属含量见表2.

Table 2 The content of heavy metals in crops										
耕地	谷物	体计体	重金属含量/(mg•kg ⁻¹)							
类型	类型	- 111月	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	As		
		最大值	9.30	64.97	0.75	1.87	7.12	0.93		
		最小值	1.92	39.66	0.39	0.95	4.35	0.59		
	小麦 (n=8)	中值	5.02	54.35	0.59	1.53	5.81	0.75		
	(11 = 0)	平均值	5.51	54.05	0.58	1.45	5.74	0.75		
E th		标准差	2.66	8.61	0.12	0.32	0.82	0.12		
旱地		最大值	0.92	25.44	0.65	1.87	7.65	0.69		
		最小值	0.15	16.54	0.18	0.20	1.82	0.11		
	玉米 (<i>n</i> =10)	中值	0.32	23.17	0.24	1.08	2.87	0.26		
		平均值	0.36	22.19	0.30	1.07	3.55	0.32		
		标准差	0.22	2.83	0.15	0.59	1.93	0.20		
	稻米 (n=12)	最大值	5.11	24.53	0.65	0.89	6.01	1.43		
水田		最小值	0.70	16.87	0.05	0.37	2.87	0.87		
		中值	2.82	19.41	0.27	0.62	3.47	1.14		
		平均值	2.69	20.42	0.29	0.63	3.73	1.15		
		标准差	1.60	2.69	0.17	0.17	03 2.87 07 3.55).59 1.93).89 6.01).37 2.87).62 3.47).63 3.73).17 1.05	0.18		
	- /1 1= >0-	小麦	0.40	50.00	0.10	1.00	10.0	0.70		
粮食⊥ NY86	┘生标准 1—2004	玉米	0.40	50.00	0.05	1.00	10.0	0.70		
11100	IN 1801—2004	稻米	0.40	50.00	0.20	1.00	10.0	0.70		

表2 谷物产品重金属含量

旱地土壤上所采集的 8 个样区小麦籽粒样本 中,除 Cu 平均含量未超过《粮食卫生标准》 (NY861—2004)限值外,其余 5 种重金属含量均超标.其中,Pb含量为1.92~9.30 mg•kg⁻¹,超标率达 100%(平均超标12.78 倍,最大超标22.25 倍);Cd 含量为0.39~0.75 mg•kg⁻¹,超标率达100%(平均 超标4.8 倍,最大超标6.5 倍);Cr含量为0.95~ 1.87 mg•kg⁻¹,超标率达87.5%(平均超标0.53 倍, 最大超标0.87 倍);Zn含量为39.66~64.97 mg•kg⁻¹,超标率达62.5%(平均超标0.08 倍,最大 超标0.29 倍);As含量为0.59~0.93 mg•kg⁻¹,超 标率达62.5%(平均超标0.11 倍,最大超标1.33 倍).小麦样本中重金属平均超标率和超标倍数顺 序依次为 Pb > Cd > Cr > As > Zn > Cu. 在所采集的 10 个样区玉米样品中,Zn、Cu、As 含量均未超过标 准限值,Pb 含量部分超标(超标率为 30%),Cd、Cr 2 种元素平均含量超标,其中,Cd 含量为 0.18 ~ 0.65 mg·kg⁻¹,超标率达 100%(平均超标 5 倍,最 大超标 12 倍);Cr 含量为 0.20 ~ 1.87 mg·kg⁻¹,超 标率达 50%(平均超标 0.07 倍,最大超标 0.87 倍),玉米样本中重金属平均超标率和超标倍数顺 序依次为 Cd > Cr > Pb > Zn = Cu = As.相比而言,旱 地土壤谷物产品中小麦重金属含量高于玉米.

水田土壤上采集的 12 个样区稻米样本中, Pb、 Cd、As 3 种元素平均含量超过标准限值,而 Zn、Cu、 Cr 3 元素则未超标.其中, Pb 含量为 0.70~5.11 mg•kg⁻¹,超标率达100%(平均超标5.73倍,最大 超标11.78倍);As含量为0.87~1.43 mg•kg⁻¹,超 标率达100%(平均超标1.64倍,最大超标2.04 倍);Cd含量为0.05~0.65 mg•kg⁻¹,超标率达 91.7%(平均超标0.45倍,最大超标达2.25倍).稻 米样本中重金属平均超标率和超标倍数顺序依次 为Pb>As >Cd>Zn = Cu = Cr.

综上所述,Pb、Cd、As 3 种元素在所调查的小 麦、玉米和水稻谷物籽粒中超标较严重. 根据美国 EPA 综合风险信息数据库(IRIS)数据资料和世界 卫生组织(WHO) 通过全面评价化学物质致癌性可 靠程度而编制的分类系统显示 ,Pb 可破坏人体大脑 和神经系统,造成神经紊乱,并可引起高血压,可导 致儿童生长缓慢、听力受阻、头痛、学习能力降低、 行为举止异常如多动症等(EPA, 2004); Cd 为有致 癌风险的无阈化合物,对人体健康有严重影响 (EPA, 1994); 而 As 摄入可导致人体内部器官癌症 (如肝、肾、肺、膀胱)和皮肤癌的发病率增加(EPA, 1993). 通过前文分析可知, 矿区耕地土壤(无论旱 地还是水田) 均以 Pb、Cd 和 As 污染最严重 .而耕地 上种植的谷物类农产品中同样以这3种元素超标最 为严重.因此,可推断当地居民食用矿区耕地土壤 中种植的水稻、小麦和玉米等谷物产品会存在极大 的重金属摄入健康风险 特别是 Pb、Cd 和 As.

3.3 农产品重金属摄入的健康风险

根据美国 EPA 暴露因子手册(EPA,1997)和 Superfund 风险评价导则内容(EPA, 1986; 1989) 结 合矿区实际情况,确定暴露评价参数(表3).利用 MMSOILS 模型分别计算了矿区周边成人和儿童通 过谷物类产品摄入重金属的 CDI 值和 HQ 值,计算 结果见表 4. 由表 4 可知 就成人而言, Pb、Cd和 As 3 重金属引起的健康风险较高,风险指数(HQ)分别 为 6. 32、2. 93 和 25. 02, 而 Zn、Cu、Cr 每日摄入量 (CDI 指数) 均低于 EPA 的参考暴露剂量(RfD) 不 会引起当地成人的健康风险. 就儿童而言,除重金 属 Cr 不会造成健康风险外, Pb、Zn、Cd、Cu 和 As 5 种金属均对儿童引起较大的健康风险,HQ分别为 17.90、2.32、9.18、2.74 和 77.71,儿童每日摄入的 重金属量远远高于美国 EPA 限定值,暴露风险较 大. 无论成人还是儿童, 重金属通过谷物类产品摄 入对人体造成的健康风险顺序均为 As > Pb > Cd >Cu > Zn > Cr 其中 As 对人体的健康风险最高.

表3 评价模型参数

Table 3 Parameters of assessment models							
评价参数	成人参考值	儿童参考值	数据来源				
BW	70 kg	16 kg	EPA 1989; 1986				
ED	30 a	10 a	EPA ,1989				
BA	19	6	EPA ,1986				
EF	365 d	• a ⁻¹	EPA ,1986				
AT	ED ×	365	EPA ,1986				

表4	食用谷物类产	品的重金属摄	\量及健康风险
----	--------	--------	---------

	Table 4	Intake a	and	health	risk	of	heavy	metal	by	consumed	grai
--	---------	----------	-----	--------	------	----	-------	-------	----	----------	------

重金属	CDI/(mg•kg ⁻¹ •d ⁻¹)		RfD	HQ		
	成人	儿童	$/(\mu g \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1})$	成人	儿童	
Pb	0.022	0.063	3.50 ^a	6.32	17.90	
Zn	0.227	0.696	300^{b}	0.75	2.32	
Cd	0.003	0.009	1.00°	2.93	9.18	
Cr	0.008	0.024	1500^{d}	0.005	0.016	
Cu	0.034	0.110	40.0^{e}	0.86	2.74	
As	0.008	0.023	0.30^{f}	25.02	77.71	

注: a. (EPA, 2004); b. (EPA, 2005); c. (EPA, 1994); d. (EPA, 1998); e. (EPA, 1991); f. (EPA, 1993).

对比分析了6种重金属对成人和儿童造成的健 康风险指数(HQ),发现儿童的HQ值均高于成人, 分别是成人的2.83(Pb)、3.07(Zn)、3.14(Cd)、 3.25(Cr)、3.18(Cu)和3.11(As)倍,表明重金属通 过本地谷物类产品摄入对儿童造成的健康风险明 显高于成人,而且在调查的6种重金属元素中有5 种元素会对儿童造成较大健康风险,这也明显多于 成人.这应引起相关部门的高度重视,急切需要对 铅锌矿影响区重金属污染土壤(包括旱地和水田) 采取适当的治理措施,以减少重金属通过土壤-植物 系统由食物摄入途径对人体健康(特别是对儿童) 造成影响.

4 讨论(Discussion)

矿山开采过程中废弃物(如尾矿、矸石等)需要 大面积的堆置场地,导致对土地的过量占用和对堆 置场原有生态系统的破坏;矿石、废渣等固体废物 中含酸性、碱性、毒性、放射性或重金属成分,通过 地表水体径流、大气飘尘污染周围土地,其影响面 将远远超过废弃物堆置场的地域和空间.从本研究 结果来看,矿区耕地土壤均受到不同程度的重金属 污染,其中,Pb、Zn、Cd、As 4 种金属污染尤为严重, 所有样区土样全部超标.说明在该矿区耕地土壤上 污染具有一定的普遍性,其原因在于铅-锌矿成矿过 程中,常与Cd和As伴生,矿石开采过程中易导致

矿区周边耕地中 Pb、Zn、Cd 和 As 污染. 根据 Nemero 指数评价 矿区耕地十壤存在重度的复合污染 月 旱地土壤 Nemero 指数高于水田. 这是由于矿区部分 旱地直接利用尾矿渣筑地,由于矿石风化程度较 低、土壤发育程度较弱,重金属主要以矿物态等稳 定态形式存在 移动性小 ,不易流失 ,复合污染程度 较高;而水田土壤发育程度较高,通过稻田排水和 渗漏作用 重金属移动性较大 易流失 复合污染程 度相对较低.研究还发现,耕地类型不同,重金属污 染略有差异 旱地土壤污染顺序为 As > Pb > Cd > Zn >Cu>Cr 而水田土壤为 Cd>Zn>Pb>As> Cu> Cr. 这一变化可能是由于水田土壤淹水状态下 SO₄²⁻ 易被还原为 S^{2-} 进而 Cd 生成 CdS 沉淀而被固化, 导致 Cd 移动性降低 ,易于在水田土壤中积累;而当 土壤 pE 降低 pH 升高时 As 可溶性会显著增大 常 以 AsO_3^{3-} 、 $HAsO_4^{2-}$ 、 $H_2 AsO_4^{-}$ 和 AsO_4^{3-} 等形式存在, 易随水移动.因此相比旱地土壤,As在水田中易移 动流失 污染程度降低.

由于农产品中重金属含量与土壤中重金属化 学形态、生物有效性有关(Fairbrother *et al.* 2007), 对矿区耕地土壤重金属有效态含量与谷物产品相

应重金属含量相关性进行分析可进一步弄清十壤 重金属污染对谷物产品重金属含量的贡献. 矿区耕 地土壤重金属有效态含量与谷物产品重金属量相 关性分析见表 5 和表 6. 由表 5 和表 6 可知 小麦和 玉米籽粒中 Zn、Cd、Cu 和 As 含量与旱地土壤环境 中对应重金属有效态含量呈显著正相关(p < 0.01) ,而水稻籽粒中 Pb、Zn、Cd 和 As 含量则与水 田土壤环境中对应重金属有效态含量呈显著正相 关(p < 0.01),土壤中重金属有效量将严重影响谷 物产品中重金属的积累. 由于本研究区土壤多为中 性偏碱(表1) 重金属活性相对较低 但土壤中重金 属基数含量高,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,并显著影响籽粒中重金 属的积累;另一方面,重金属在中性偏碱土壤中移 动性相对较弱,可长期存在于耕地土壤中,耕作过 程中水分管理(Angle et al., 2003)、化肥施用 (Walker et al. ,2003; Dach et al. ,2005) 和酸雨(孔, 维屏等,1987;郭朝晖等,2003)均可改变部分土壤 环境 引起重金属由难溶态向有效态转化,增加其 化学活性和移动性,导致重金属离子被农作物根系 吸收.

表 5 旱地土壤重金属有效态含量与谷物产品重金属量相关性分析 Table 5 The correlations of content of available heavy metals in dry land soils and heavy metals in crops

上梅手会员								
工場里並周	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	As		
Pb	0.348	-0.606**	-0.161	-0.070	0.175	-0.074		
Zn	-0.073	0.889**	-0.344	-0.015	-0.198	0.112		
Cd	-0.218	-0.218	0.819**	0.376	0.414	-0.008		
Cr	0.334	-0.066	-0.346	0.057	-0.430	-0.256		
Cu	-0.039	-0.334	0.603 **	0.311	0.718**	0.359		
As	0.222	0.063	0.000	0.162	0.429	0.764 **		

注: 2-tailed 检验 p = 18, ** p < 0.01, p < 0.05.

表6 水田土壤重金属有效态含量与谷物产品重金属量相关性分析

Table 6 The correlations of content of available heavy metals in irrigated land soils and heavy metals in crops

土塘美会民		谷物产品重金属							
上氓里立冺	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	As			
Pb	0.941 **	0.094	-0.481	0.575	0.082	0.510			
Zn	-0.010	0.953 **	-0.125	-0.039	0.152	0.393			
Cd	-0.555	-0.282	0.659 **	-0.163	-0.124	-0.430			
Cr	0.487	0.142	-0.225	0.423	-0.135	0.521			
Cu	0.048	-0.366	0.193	0.100	0.410	-0.052			
As	0.497	0.059	-0.042	0.201	0.121	0.771 **			

注:2-tailed 检验 p = 18, ** p < 0.01, p < 0.05.

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. 从本研究结果来看,旱地土壤上小麦籽粒中重金属 含量均高干玉米,水田土壤上水稻籽粒中 Pb、Zn、 Cd、Cr、Cu 含量均低于小麦 而 Pb、Cu、As 含量则均 高于玉米.综合谷物产品中"重金属含量"、"重金属 超标种类"和"重金属超标率"3项指标可知,矿区 重金属污染土壤对谷物类产品污染顺序为小麦 > 水稻 > 玉米. 其原因可能由于旱地土壤上玉米植株 非籽实部分生物量较大,生物稀释作用较强,重金 属在作物体内分配规律是根 > 茎叶 > 籽实 ,茎叶吸 收重金属的含量占整个作物吸收量的 20%~40%, 玉米籽实吸收量最少(王新等,1998);而在水田土 壤中由于大多数重金属是亲硫元素 土壤在淹水还 原条件下易生成难溶性硫化物,重金属有效量降 低,对水稻造成的影响减小.因此,在不改变种植结 构和种植模式前提下 矿区旱地污染土壤上应尽量 避免种植小麦.

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(Hough et al. 2004), 通过对健康风险指数(HQ)分析可知,重金属通过 矿区谷物类产品摄入对儿童造成的健康风险明显 高于成人,As、Pb和Cd对人体造成极高的健康风 险,尤以As最为显著.据调查,矿区周边居民每日摄 入的谷物类产品中稻米约占50%,而稻米中As含 量明显高于小麦和玉米(表2).这是因为水稻是需 水量较大的植物,当水田淹水时易引起As元素向可 溶态转化,从而易被水稻根系吸收进入体内积累, 通过稻米的食用从而对人体造成极大的As暴露 风险.

由上可知,矿区耕地土壤重金属污染严重,谷物类产品受重金属的污染程度高,对人体(特别是 儿童)造成了较高健康风险.鉴于此,应采取适当的 措施,在综合考虑土壤污染状况、重金属化学形态、 水稻、小麦和玉米等农作物对重金属离子的吸收、 转运和积累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.具体措施可从以下几个方 面综合考虑:①加强矿区附近流行病学调查和儿童 风险监测;②加强矿区土壤重金属的固定化研究, 减少有效态金属进入食物链对人体健康造成影响; ③选择适合当地种植的且食用部位重金属含量较 低的农作物进行推广种植,从作物类型来说,小麦 的重金属健康风险较高,水稻 As 风险较高,玉米重 金属健康风险较低;④研究分析不同作物品种间的 差异,寻找适合矿区耕地种植的重金属(特别是As、 Pb和Cd)低吸收低积累的水稻和玉米品种,并加以 推广;⑤对于污染特别严重的耕地,应尽量避免种 植农作物,宜种植速丰林木或时令花卉;⑥加强植 物修复技术在本地区的试验和应用.

5 结论(Conclusions)

本文有针对性地选择了西南山地某大型铅锌 矿区作为调查对象,研究了该区耕地土壤(旱地和 水田)和主要谷物类产品重金属的污染状况,并探 讨其健康风险.调查结果表明,该矿区耕地土壤重 金属污染严重,其中,Pb、Zn、Cd和As污染尤为突 出均表现为重度复合污染,且旱地土壤 Nemero 指 数高于水田;三大谷物类产品受重金属污染状况略 有差异,重金属对农产品污染顺序为小麦 > 水稻 > 玉米;居民食用本地谷物类产品引起重金属中As、 Pb和Cd的健康暴露风险极大,尤以As最为显著, 且对当地儿童的影响明显高于成人,应引起地方管 理部门的高度重视.

责任作者简介: 伍钧(1962—),理学博士,教授,主要研究方向为土壤污染与生物修复. E-mail: wuj1962@163. com.

参考文献(References):

- Angle J S , Baker A J , Whiting S N , et al. 2003. Soil moisture effects on up take of metals by thlaspi ,a lyssum and berheya [J]. Plant and Soil , 256: 325-332
- Dach A , Starmans D. 2005. Heavy metals balance in polish and dutch agronomy: Actual state and previsions for the future [J]. Agriculture Ecosystems and Environment , 107: 309–316
- Fairbrother A , Wenstel R , Sappington K , et al. 2007. Framework for metals risk assessment [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety , 68(2): 145–227
- 郭朝晖,黄昌勇,廖柏寒. 2003. 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,14(9): 1547-1550
- Guo Z H ,Huang C Y ,Liao B H. 2003. Effects of simulated acid rains on Cd , Cu and Zn release and their form transformation in polluted soils [J]. Chinese Journal of Applied Ecology , 14(9): 1547–1550(in Chinese)
- Hough R L , Breward N , Young S D , et al. 2004. Assessing potential risk of heavy metal exposure from consumption of home-produced vegetables by urban populations [J]. Environmental Health Perspectives , 112(2): 215–221
- 孔维屏 陈家坊 武玫玲. 1987. 土壤中铜的形态及其转化[J]. 环境 科学学报,7(1):78-85
- Kong W P ,Chen J F ,Wu M L. 1987. Fractionation and translocation of

copper in soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae ,7(1): 78-85(in Chinese)

- 雷鸣,曾敏,郑袁明,等. 2008. 湖南采矿区和冶炼区水稻土重金属 污染及其潜在风险评价[J]. 环境科学学报,28(6): 1212-1220
- Lei M ,Zeng M ,Zheng Y M ,et al. 2008. Heavy metals pollution and potential ecological risk in paddy soils around mine areas and smelting areas in Hunan Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae ,28 (6) : 1212–1220(in Chinese)
- 李静,俞天明,周洁,等.2008. 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,29(8):2327-2330
- Li J ,Yu T M ,Zhou J ,et al. 2008. Assessment of health risk for mined siols based on critical thresholds for lead , zinc ,cadmium and copper [J]. Environmental Science , 29(8): 2327-2330(in Chinese)
- Lim H S , Lee J S , Chon H T , et al. 2008. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned songcheon au-ag mine in Korea [J]. Journal of Geochemical Exploration , 96: 223–230
- 刘月莉,伍钧,唐亚,等. 2009. 四川甘洛铅锌矿区优势植物的重金 属含量[J]. 生态学报, 29(4): 2020-2026
- Liu Y L ,Wu J ,Tang Y ,et al. 2009. An investigation of heavy-metal concentration in dominant plant species in a Zinc-Lead mining area in Ganluo County of Sichuan Province [J]. Acta Ecologica Sinica 29 (4): 2020-2026(in Chinese)
- Reynders H , Bervoets L , Gelders M , et al. 2008. Accumulation and effects of metals in caged carp and resident roach along a metal pollution gradient [J]. Science of the Total Environment , 391(1): 82–95
- Shah K , Nongkynrih J M. 2007. Metal hyperaccumulation and bioremediation [J]. Biologia Plantarum , 51(4): 618–634
- US EPA. 1986. Superfund public health evaluation manual [R]. EPA/ 540/1-86/060. Washington , DC: Environmental Protection Agency. 1-52
- US EPA. 1989. Risk assessment guidance for superfund volume I human health evaluation manual (part A) [R]. EPA/540/1-89/002. Washington, DC: Environmental Protection Agency. 35-52
- US EPA. 1991. CASRN 7440-50-8 Copper [S]. Washington , DC: Environmental Protection Agency , Integrated Risk Information System
- US EPA. 1993. CASRN 7440-38-2 Arsenic, inorganic [S]. Washington, DC: Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System
- US EPA. 1994. CASRN 7440-43-9 Cadmium [S]. Washington , DC: Environmental Protection Agency , Integrated Risk Information

System

- US EPA. 1996. Method 3052 Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices [S]. Washington DC: Environmental Protection Agency
- US EPA. 1997. Exposure factors handbook [R]. EPA/600/P-95/002F. Washington, DC: Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. 104–126
- US EPA. 1998. CASRN 18540-29-9 Chromium(V) [S]. Washington , DC: Environmental Protection Agency , Integrated Risk Information System
- US EPA. 2004. CASRN 7439-92-1 Lead and compounds (inorganic) [S]. Washington , DC: Environmental Protection Agency , Integrated Risk Information System
- US EPA. 2005. CASRN 7440-66-6 Zinc and compounds [S]. Washington, DC: Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System
- Walker D J, Clemente R, Roig A, et al. 2003. The effects of soil amendment on heavy metal bioavailability in two contaminated mediterranean soils [J]. Environment Pollution, 122: 303–312
- 王新,吴燕玉. 1998. 不同作物对重金属复合污染物吸收特征研究 [J].农业环境保护,17(5): 193-196
- Wang X ,Wu Y Y. 1998. Study on the characteristics of absorption of different crops to combined pollution for heavy metals [J]. Agroenvironmental Protection , 17(5):193–196(in Chinese)
- 肖细元,陈同斌,廖晓勇,等. 2008. 中国主要含砷矿产资源的区域 分布与砷污染问题[J]. 地理研究, 27(1):201-212
- Xiao X Y ,Chen T B ,Liao X Y ,et al. 2008. Regional distribution of arsenic contained minerals and arsenic pollution in China [J]. Geographical Research 27(1):201–212 (in Chinese)
- 谢华,刘晓海,陈同斌,等. 2008. 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,29(12):3503-3507
- Xie H ,Liu X H ,Chen T B *et al.* 2008. Concentration and health risk of heavy metals in vegetables and soils in region affected by an ancient tin ore [J]. Environmental Science ,29 (12): 3503-3507 (in Chinese)
- 瞿丽梅,陈同斌,廖晓勇,等. 2008. 广西环江铅锌矿尾砂坝坍塌对 农田土壤的污染及其特征[J]. 环境科学学报,28(6): 1206-1211
- Zhai L M , Chen T B , Liao X Y *et al.* 2008. Pollution of agricultural soils resulting from a tailing spill at a Pb-Zn mine: A case study in Huanjiang , Guanxi Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae , 28 (6):1206–1211(in Chinese)