

有色冶金区土壤-蔬菜系统重金属污染特征及健康风险分析^{*1}

夏芳^{1,2} 王秋爽^{1,2} 蔡立梅^{1,2,3*} 杨超^{1,2} 冯志州⁵ 唐翠华^{1,2} 卫瀛海^{1,2} 许振成^{3,4}

(1. 长江大学油气资源与勘探技术教育部重点实验室, 湖北 武汉 430100;

2. 长江大学资源与环境学院, 湖北 武汉 430100;

3. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

4. 环境保护部华南环境科学研究所, 广东 广州 510655;

5. 中山大学水资源与环境系, 广东 广州 510275)

【摘要】：采用对应采样方法研究大冶有色冶炼厂周围地区土壤、蔬菜中 Cd、Cu、Pb 和 As 的含量，并对蔬菜重金属污染状况、富集能力及健康风险进行了分析。结果表明，研究区土壤重金属污染严重，Cd、Cu、Pb 和 As 平均含量分别达 5.28、193.37、93.83 和 36.56 mg/kg，分别为湖北省对应元素土壤背景值的 31.06、6.30、3.51 和 2.97 倍，表现为以 Cd 为主的多种重金属共同污染。与《食品中污染物限量》(GB2762-2012) 标准比较，蔬菜中 Cd 和 Cu 含量的样本超标率分别为 68% 和 6%，而 As、Pb 的含量均不超标。蔬菜中重金属富集能力的排序为：Cd>Cu>As>Pb，叶菜类蔬菜对 Cd、Cu、Pb 和 As 的富集系数均高于非叶菜类蔬菜。土壤和蔬菜重金属综合质量指数达 10.07，为重度污染。研究区人群通过蔬菜摄入 As、Cd 的目标危险系数均大于 1，存在 As、Cd 暴露的健康风险；成人和儿童食用蔬菜而摄入重金属的 TTHQ 分别为 2.11~5.06 和 2.78~6.64，儿童比成人遭受的健康风险更大，并且距离冶炼厂

¹ 收稿日期：2016-10-24；修回日期：2016-12-30

基金项目：国家自然科学基金项目(41203061) [National Natural Science Foundation of China (41203061)]；湖北省自然科学基金项目(2015CFB603) [Natural Science Foundation of Hubei Province of China (2015CFB603)]；湖北省教育厅科学技术研究重点项目(D20161301) [Science & Technology Project of Education Department, Hubei Province, China (D20161301)]；有机地球化学国家重点实验室开放基金(0GL-201408) [State Key Laboratory of Organic Geochemistry, GIGCAS (0GL-201408)]；长江大学大学生创新创业训练项目(2015007, 2016006) [Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates of Yangtze University (2015007, 2016006)]

作者简介：夏芳(1994~)，女，硕士研究生，主要从事环境科学方面研究。E-mail: 1395595938@qq.com

***通讯作者** E-mail: paco801217@163.com

越近, 所遭受的健康风险越大。蔬菜中重金属的复合污染已使大冶有色冶炼厂周围居民面临潜在的健康风险。

【关键词】: 铜冶炼; 蔬菜; 重金属; 健康风险; 大冶

【中图分类号】: X820.4 **【文献标识码】:** A **【文章编号】:** 1004-8227(2017)06-0865-09

DOI: 10.11870/cjlyzyyhj201706009

一直以来, 有色金属冶炼被认为是最重要的人为重金属排放源之一^[1~3]。自然界中铅、镉、砷、铜等同属亲硫元素, 在成矿过程中经常互相伴生, 在冶炼的过程中不仅作为产品的重金属元素会随废气、废水、废渣排入环境, 作为杂质的伴生元素也会同时向环境中排放^[4]。重金属在农业土壤中的积累, 不仅直接影响土壤理化性状、降低土壤生物活性、阻碍养分有效供给, 而且通过食物链数十倍富集, 通过多种途径直接或间接地威胁人类健康^[5,6]。蔬菜是日常生活中必不可少的食品之一, 它可以为人们提供丰富而又廉价的各种维生素和矿物质^[7]。研究表明, 土壤-蔬菜系统是人类重金属暴露的重要途径和关键界面, 因此受到广泛关注^[8,9]。

大冶有色冶炼厂是我国大型铜冶炼厂之一, 始建于1956年, 1960年正式投产, 年产粗铜18万t、阴极铜25万t、硫酸55万t^[10]。研究表明, 该地区多年来的冶炼活动导致的重金属污染已非常严重, 但到目前为止, 该地区的研究还主要停留在冶炼厂周边地区土壤、灰尘、植物、水系沉积物等环境介质中重金属的污染调查和来源分析上^[11~14], 缺乏对冶炼活动导致的环境介质中重金属的复合污染特征、重金属的迁移转化规律及对周边人群健康风险的系统研究和定量评价。鉴于此, 本研究测定了大冶铜冶炼厂周围8种当地常见蔬菜及其根部土壤共计142个样品的重金属含量, 运用富集系数研究了各种重金属在土壤-蔬菜系统中的迁移转化规律, 分析了铜厂周围人群通过食用蔬菜而摄入的重金属含量, 采用目标危险系数(the target hazard quotient, THQ)综合评价铜厂周围居民食用蔬菜这一途径摄入重金属的健康风险, 结果将有助于深化对有色冶金活动下环境重金属复合污染问题的认识, 为保护该地区环境和人群健康提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

大冶市位于湖北省东南部, 长江中游南岸, 幕阜山脉北侧的边缘丘陵地带, 全市国土面积1 566 km²。该地区属季风型大陆气候, 年平均气温16.9℃, 年均降雨量1 385.9 mm, 历年最多风向为E/ESE, 年主导风向东风^[11]。大冶市是典型的资源型城市, 矿产资源丰富, 是全国5大铜矿生产基地之一, 开采历史悠久, 早在3 000多年前的商周时期已大规模开采冶炼铜矿^[12]。近30a来, 大冶境内已累计开采各类资源(含铁矿石、铜矿石、石灰石、原煤等)1亿吨以上, 资源的过度开发, 导致严重的环境污染和生态破坏^[14]。鉴于此, 国家环保部将大冶市列入了“十二五”重点区域重金属污染防治示范区。大冶有色冶炼厂位于湖北省黄石市新下陆长乐山南麓, 大冶市北端(图1)。该厂是国家“一五”期间重点建设项目之一, 主要采用生精反射焙炉法炼铜, 建厂几十年来, 因“三废”排放, 对其周边环境造成了严重污染^[11~14]。本研究在冶炼厂周围布置10个采样点采集蔬菜及对应土壤样品, 采样点位置见图1。其中, 5、9、10位于冶炼厂常年主导下风向, 主要受冶炼厂废气污染, 而其余采样点除受冶炼厂废气污染外, 还受其排放的废水污染。

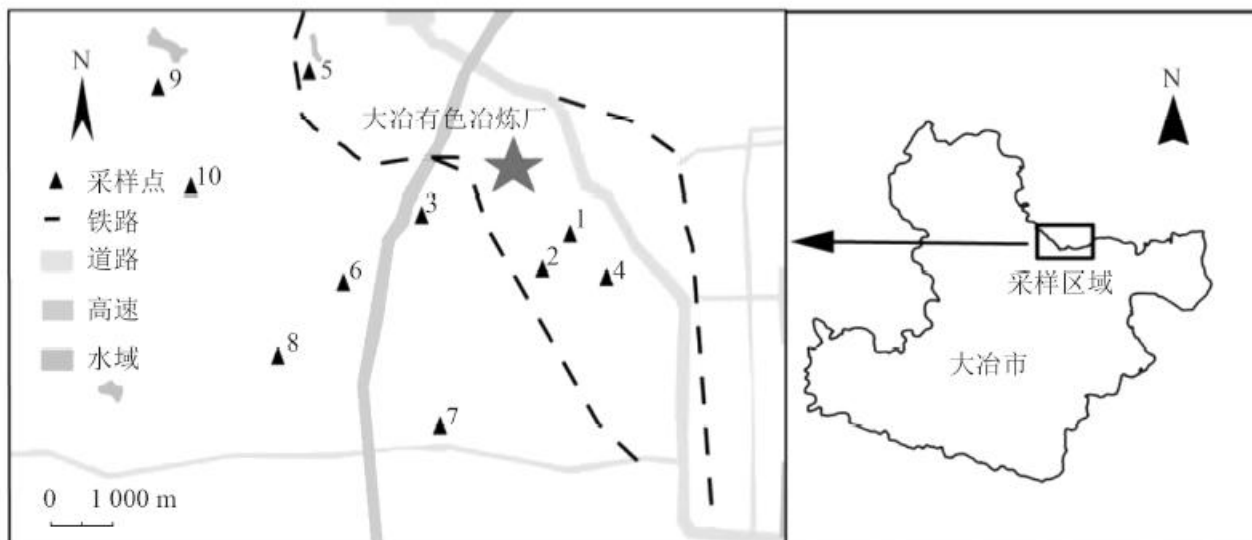


图 1 采样点分布示意
Fig.1 Distribution of Sampling Sites

1.2 样品采集与分析测试

2012 年 10 月共采集冶炼厂周边菜地表层土壤样(0~20 cm)71 个, 该区土壤属于红壤类型^[11], 表土采用多点采样方式, 等量混合后取 1kg 混合样。并采集当地常见蔬菜品种 8 种共 71 件样品(可食部位), 蔬菜样品主要包括小白菜(*Brassica rapa* L.Chinensis Group)、红菜苔(*Brassica campestris* L. var. *purpurea* Baileysh)、包菜(*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L)、芹菜(*Apium graveolens* L.)、油麦菜(*Lactuca sativa* L.)、萝卜(*Raphanus sativus* L.)、胡萝卜(*Daucus carota* L.)和红薯(*Ipomaea batatas* L.Lam), 蔬菜样点与土壤样点相匹配。土壤样品自然风干, 剔除样品中的植物根系、有机残渣及可见侵入体, 用木棍碾碎并用玛瑙研钵研磨, 过 100 目尼龙筛备用。土壤样品经 HN03-HF-HCl04 消煮。蔬菜样品分别用自来水和去离子水冲净, 105 ℃杀青, 65 ℃烘 48 h, 取部分样品剪切后用玛瑙研钵研碎, 过 40 目尼龙筛, 经 HN03-HCl04 消煮。土壤和蔬菜样品的 As、Cu、Cd 和 Pb 含量采用等离子体质谱法(ICP-MS)测定。分析过程中所用的试剂均为优级纯。土壤样品和蔬菜样品分析过程中分别加入国家标准物质样品 GBW07403、GBW07602 作为未知样品的测定以进行分析质量控制, 其结果符合质控要求。蔬菜中重金属含量以鲜重计。

土壤样品的 pH 采用电位法(水:土=2.5:1)测定, 有机质含量采用 Walkley-Black 的方法测定^[15](表 1)。可见研究区土壤呈轻微酸性, 有机质含量处于中等偏下水平。

表 1 铜厂周围菜地土壤基本性质

Tab.1 Basic Properties in Vegetable Soil Around the Copper Plant

	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数(%)	偏度	峰度	分布类型
pH	4.18	7.86	6.55	0.92	14.26	-0.37	-0.85	正态
SOM (%)	0.66	2.89	1.49	0.83	55.70	0.53	0.58	正态

1.3 土壤重金属污染评价方法

本研究采用 Nemero 综合污染指数法评价土壤重金属的综合污染状况^[5]:

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{\left(\frac{C_i}{S_i}\right)_{\text{max}}^2 + \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{S_i}\right)^2}{2}} \quad (1)$$

式中: $P_{\text{综}}$ 为土壤重金属综合污染指数; C_i 为 i 种重金属的实测值 (mg/kg); S_i 为 i 种重金属的土壤环境质量标准 (GB15618-1995)

中 II 类标准的临界值 ($6.5 < \text{pH} < 7.5$) (mg/kg)^[16]; $\frac{C_i}{S_i}$ 为土壤中 i 种重金属的单因子污染指数; $\left(\frac{C_i}{S_i}\right)_{\text{max}}$ 为 i 种重金属的单因子污染指数中的最大值。综合污染指数分级标准: $P_{\text{综}} \leq 0.7$ 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。

1.4 土壤-蔬菜系统重金属的综合质量评价方法

研究表明, 对土壤或蔬菜中重金属的单一污染评价并不能真实体现农田土壤重金属的污染状况, 而综合质量评价将农田土壤和蔬菜中重金属的含量有机地联系在一起, 在污染评价中同时考虑了土壤环境质量标准、土壤元素背景值、蔬菜污染物限量标准和元素价态效应等因素, 可较为客观地反映农田土壤重金属影响的真实状况^[6]。因此, 本研究采用农田土壤重金属复合影响中的综合质量影响指数 (Influence index of comprehensive quality, IICQ) 评价研究区土壤-蔬菜系统重金属的综合污染状况, 综合质量影响指数为土壤综合质量影响指数 (IICQS) 和蔬菜综合质量影响指数 (IICQV) 之和, 其计算公式如下^[6]:

$$\text{IICQS} = X \cdot \left(1 + \frac{\sum_{i=1}^n (C_i / C_{Si})^{1/n}}{N} \right) + Y \cdot \frac{\left[\sum_{i=1}^n (C_i / C_{Bi})^{1/n} \right] / N}{\sum_{i=1}^n (C_{Si} / C_{Bi})^{1/n}} \quad (2)$$

$$IICQ_V = Z \cdot \left(1 + \frac{\sum_{i=1}^n (C_{Vi}/C_{LSi})^{1/n}}{kN} \right) + \frac{\left[\sum_{i=1}^n (C_{Vi}/C_{LSi})^{1/n} \right] / N}{k \cdot \sum_{i=1}^n (C_i/C_{Si})^{1/n}} \quad (3)$$

$$IICQ = IICQ_S + IICQ_V \quad (4)$$

式中： C_i 为土壤中 i 种重金属的实测值； C_{Si} 为 i 种重金属的土壤环境质量标准 (GB15618-1995) 中 II 类标准的临界值 ($6.5 < pH < 7.5$)^[16]； C_{Bi} 为土壤中 i 种重金属的湖北省土壤背景值^[18]； n 为测定 i 种重金属的氧化数； N 是测定重金属的数目； C_{Vi} 是土壤相应点位蔬菜中 i 种重金属的实测值； C_{LSi} 是蔬菜中 i 种重金属的限量标准，本研究采用《食品中污染物限量》(GB2762-2012) 标准^[21]； X 、 Y 分别为土壤重金属实测值超过标准值和背景值的数目； Z 为蔬菜中超过污染物限量标准的重金属元素数目； k 为背景校正因子，它是与蔬菜污染物限量国家标准和元素背景值的比值有关的参数，参照文献设定背景校正因子 k 为 5^[6]。综合质量影响指数分级标准： $IICQ \leq 1$ 时为清洁； $1 < IICQ \leq 2$ 时为轻微污染； $2 < IICQ \leq 3$ 时为轻度污染； $3 < IICQ \leq 5$ 时为中度污染； $IICQ > 5$ 时为重度污染。

1.5 蔬菜重金属富集系数

重金属的富集系数 (bio-concentration factor, BCF) 是衡量土壤重金属被植物吸收难易程度的指标，其数值上等于蔬菜中重金属含量与对应土壤中重金属含量之比，富集系数值越小，表明蔬菜吸收重金属的能力越差，抗土壤重金属污染的能力则越强。相应的计算公式^[17]为：

$$BCF = C_{\text{蔬菜}} / C_{\text{土壤}} \quad (5)$$

式中， $C_{\text{蔬菜}}$ 和 $C_{\text{土壤}}$ 分别为蔬菜和对应土壤中重金属含量 (干重)。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量与污染评价

铜冶炼厂周边土壤中重金属 Cd、Cu、Pb 和 As 含量统计结果见表 2。由表 2 可知，铜冶炼厂周围土壤中重金属含量远高于湖北省土壤对应元素背景值^[18]。本研究以铜冶炼厂周围土壤中重金属含量对湖北省土壤背景值的比值作为土壤重金属的富集因子，

土壤中重金属的富集因子分别为：Cd(31.06) > Cu(6.30) > Pb(3.51) > As(2.97)，可见 Cd 的富集因子高于其他重金属富集因子 1 个数量级，铜冶炼厂周边土壤中 Cd 的污染最为严重。此外，铜冶炼厂周围土壤中的重金属含量也远高于国内外一些地区^[5, 19, 20]。

表 2 铜厂周围土壤重金属含量参数统计
Tab.2 Statistic Values of Heavy Metal Concentrations in Vegetable Soil Around the Copper Plant

元素	重金属含量(mg/kg)				湖北省背景值	国家土壤环境质量二级标准	富集因子	单因子污染指数p
	最小值	最大值	平均值	标准差				
Cd	0.08	29.58	5.28	6.38	0.17	0.3	31.06	17.60
Cu	32.50	615.45	193.37	153.65	30.7	50	6.30	3.87
Pb	42.65	254.73	93.83	45.68	26.7	250	3.51	0.38
As	12.24	95.68	36.56	21.58	12.3	40	2.97	0.91

通过对铜冶炼厂周围土壤中重金属单因子污染指数的比较，结果发现土壤 Cd、Cu 污染属于重度污染，As 属于警戒级，而 Pb 为安全级。根据 Nemero 综合污染指数，研究区重金属综合污染指数 $P_{综}$ 均值为 13.09，属于重度污染。以上均说明大冶有色冶炼厂周边土壤中重金属有明显的累积效应，表现为以 Cd 为主的多种重金属共同污染。

2.2 蔬菜重金属含量特征

铜厂周围蔬菜可食用部分重金属含量见图 2。叶菜类和非叶菜类蔬菜重金属含量排序均为：Cu>Cd>As>Pb。叶菜类蔬菜中 Cu、Cd、As、Pb 的含量分别为非叶菜类蔬菜的 0.92、1.68、3.52、2.17 倍，说明不同蔬菜的可食用部分对同种重金属吸收能力的不同，而 2 类蔬菜中的 Cu 含量差距较小；Pb 在蔬菜中的累积远小于其他重金属，且较易在叶菜类蔬菜中积累，可能与其部分来源于大气有关^[4]。

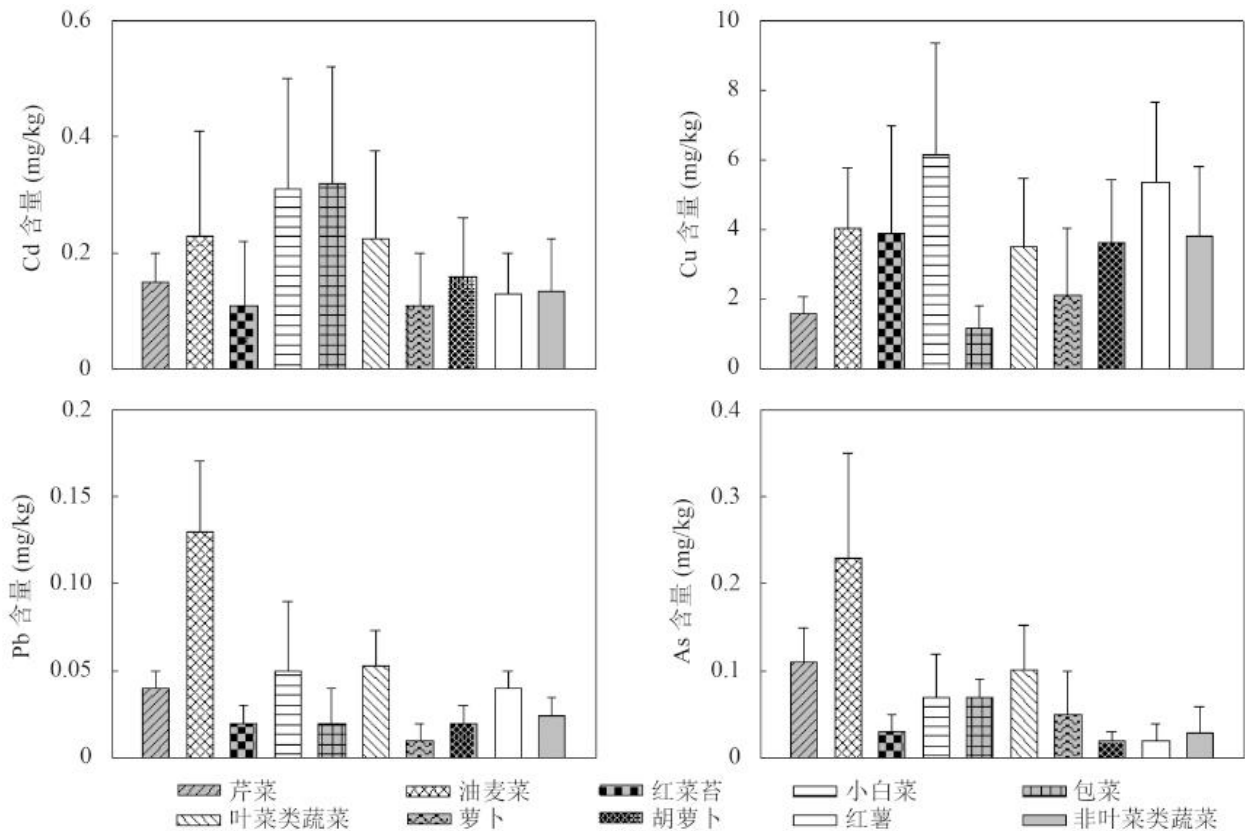


图 2 铜厂周围蔬菜可食用部分重金属含量(鲜重)

Fig.2 Contents of Heavy Metals in Edible Part of Vegetables (fresh weigh)

与《食品中污染物限量》(GB2762-2012)标准比较(表 3)^[21], 蔬菜中 Cd 含量的样本超标率为 68%, 超标相当严重, 且品种较多, 所采集 8 个蔬菜品种均有样本超标, 萝卜、胡萝卜、红薯、芹菜、油麦菜、红菜苔、小白菜和包菜超标率分别为 75%、100%、90%、38%、56%、33%、70%和 75%; Cu 含量的样本超标率为 6%, 超标的品种相对较少, 仅 3 个小白菜和 1 个红薯样品超标; 而 Pb 和 As 的含量均不超标。可见, 研究区蔬菜中重金属 Cd 的污染问题比较严重, 值得关注。

表 3 食品中污染物限量标准(mg/kg)

Tab.3 Maximum Levels of Contaminants in Foods

蔬菜	Cd	Cu	Pb	As
叶菜类	0.2	10	0.3	0.5
非叶菜类	0.05	10	0.1	0.5

2.3 土壤-蔬菜系统重金属的综合质量评价

铜冶炼厂周边土壤-蔬菜系统中重金属 IICQ 指数统计结果见表 4。由表可知, 研究区土壤-蔬菜系统中重金属 IICQ 指数均值为 10.07, 属于重度污染。单个样点评价显示, 仅有 2 个采样点为轻微污染, 占有样点的 3%; 其余样点均为重度污染, 占有样点的 97%。以上均说明大冶有色冶炼厂周边土壤-蔬菜系统中重金属存在严重的污染, 与上述土壤和蔬菜重金属单项污染评

价相吻合。

表 4 土壤-蔬菜系统重金属的综合质量评价

Tab.4 IICQ of Heavy Metals in Soil-vegetable System

指标	统计参数				综合质量影响指数分级				
	最小值	最大值	均值	标准差	≤1	1~2	2~3	3~5	≥5
IICQ	1.10	18.39	10.07	4.17	2 (3%) ^a				69 (97%)

注：^a为样点数(占全部采样点的比例)。

2.4 重金属在土壤-蔬菜系统中的转移

重金属在蔬菜可食用部分的富集系数排序为：Cd>Cu>As>Pb(图 3)。一般认为，土壤中重金属 Cd、Cu 活性较强，较易为植物吸收^[22]。本研究区蔬菜 Cd 的富集系数范围为 0.34~0.93，平均值为 0.58，是 Pb 富集系数的 105 倍，是 As 富集系数的 23 倍，说明 Cd 较其他重金属更易从土壤中转移到蔬菜的可食用部分，这与前人研究结果类似^[5]。相对较小的 As 富集系数表明 As 不易从土壤中向蔬菜的可食用部分转移。而 Pb 在所研究的 4 种重金属中是转移能力最弱的元素，一般条件下，农业土壤中的 Pb 主要以铁锰氧化物结合态为主，其次是有机质及硫化物结合态和残渣态，其生物有效性很低^[23]。与文献中北京某污灌区蔬菜相比^[17]，本研究区蔬菜 Cu 和 Pb 的富集系数偏低，而 Cd 的富集系数则大体相当。

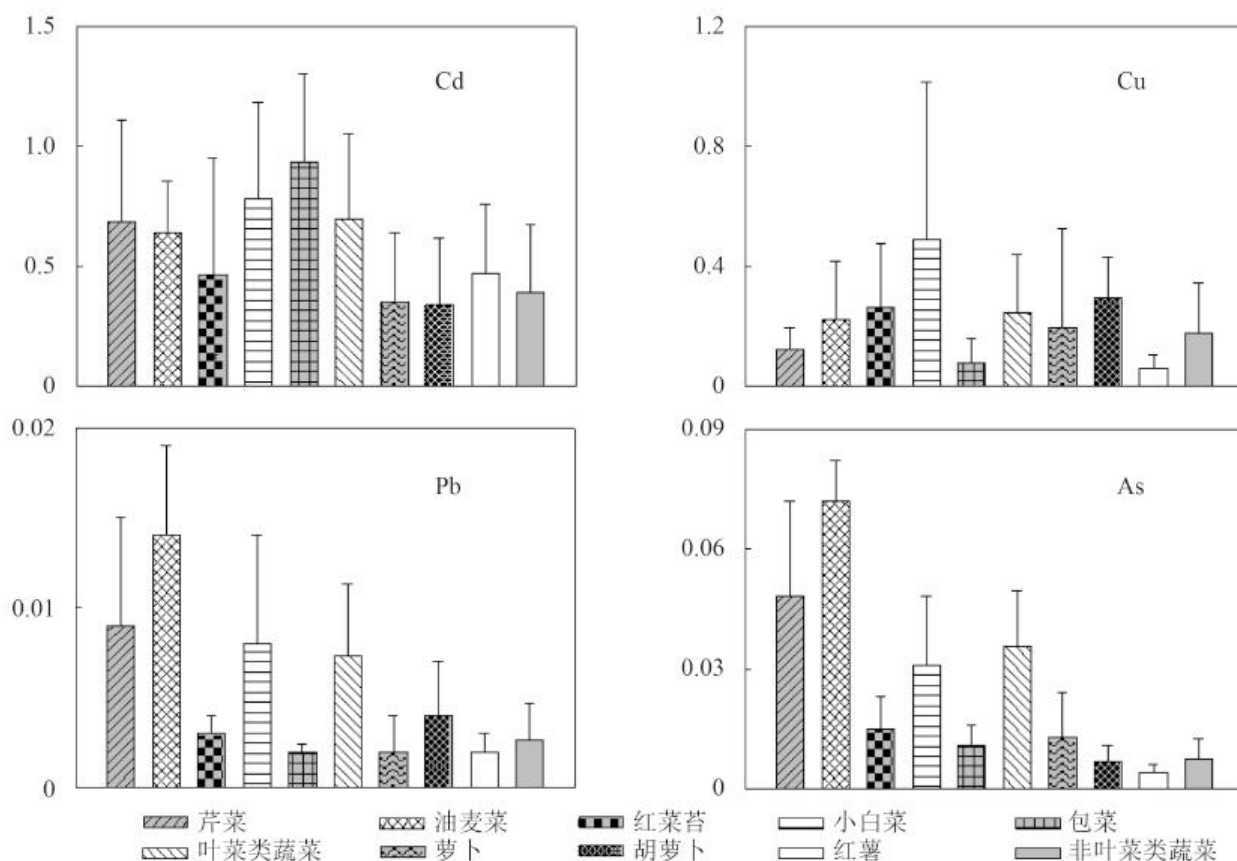


图 3 重金属在土壤-蔬菜系统中的富集系数

Fig.3 Bio-concentration Factor of Heavy Metals from Soil to the Edible Part of Vegetables

叶菜类蔬菜可食用部分 Cd、Cu、Pb 和 As 的富集系数均高于非叶菜类蔬菜，说明叶菜类蔬菜的可食用部分对这些重金属的吸收能力要远高于非叶菜类蔬菜，这与郑娜等的研究结论一致^[4]。由图 3 可看出，抗 Cd 富集能力较强的蔬菜品种主要有萝卜和胡萝卜，抗 Cu 富集能力较强的蔬菜品种主要有包菜和红薯，而抗 Pb 富集能力较强的蔬菜品种主要有包菜、萝卜和红薯，抗 As 富集能力较强的蔬菜品种主要有红薯和胡萝卜。因此，当地居民应避免种植较易富集重金属的叶菜类蔬菜。

2.5 重金属暴露的健康风险评价

2.5.1 食用蔬菜重金属的摄入量

铜厂周围居民因食用蔬菜而摄入的重金属含量通过下式计算：

$$DI = F_{IR}C \quad (6)$$

式中：DI 为重金属的摄入量 ($\mu\text{g}/\text{d}$)；FIR 为食品的摄取率 ($\text{g}/\text{人}/\text{d}$) (成人蔬菜摄入率为 $301.4 \text{ g}/\text{d}$ ；儿童蔬菜摄入率为 $231.5 \text{ g}/\text{d}$)^[24]；C 为食物中重金属含量 (mg/kg)。表 5 是铜厂周围居民食用蔬菜而摄入的重金属含量分析。由表可知，铜厂周围成人居民食用蔬菜而平均每天摄入 Cd、Cu、Pb、As 的量分别为 57.48 、 1093.95 、 12.69 、 $22.33 \mu\text{g}$ ，儿童食用蔬菜而平均每天摄入 Cd、Cu、Pb、As 的量则分别为 44.15 、 840.25 、 9.75 、 $17.15 \mu\text{g}$ 。

表 5 铜厂周围人群重金属的摄入量($\mu\text{g}/\text{d}$)

Tab.5 Daily Intake of Heavy Metals of Adult and Child Around the Copper Plant

人群	Cd	Cu	Pb	As
成人	57.48	1 093.95	12.69	22.33
儿童	44.15	840.25	9.75	17.15

FAO/WHO 推荐 Cd、Cu、Pb 的日摄入量分别为 57~71、6 500、200 $\mu\text{g}/\text{d}$ ^[25]，可见，铜厂周围居民 Cd、Cu、Pb 的摄入量均未超过参考标准。根据 JECFA 提出的标准，人体最大允许 As 摄入量为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ ^[7]，一般认为成人体重 55.9 kg，而儿童体重为 32.7 kg^[24]，显然研究区成人和儿童通过蔬菜摄入人体的 As 量均低于该限量。

2.5.2 单一重金属的人群健康风险

目标危险系数是假定吸收剂量等于摄入剂量，以测定的人体摄入剂量与参考剂量的比值为评价标准，如果该值小于 1，则说明暴露人群没有明显的健康风险；反之，则存在健康风险^[26]。具体计算方法如下：

$$\text{THQ} = (E_F \times E_D \times DI) / (R_{FD} \times W_{AB} \times T_A) \times 10^{-3} \quad (7)$$

式中：EF 为人群暴露频率(365 d/a)；ED 为暴露区间(70 a)，通常等于人的平均寿命^[24]；DI 为重金属的摄入量($\mu\text{g}/\text{d}$)；RF D 为参考剂量($\text{mg}/\text{kg}/\text{d}$)；WAB 为人的平均体重(成人体重 55.9 kg；儿童体重为 32.7 kg)；TA 为非致癌性暴露的平均时间(365d/a/暴露年数)^[4]。目前大部分有毒污染物的人类最大允许摄入量(Reference dose, $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$)已经建立，USEPA 2000 年推荐的 As、Pb、Cd、Cu 的参考剂量分别为 0.3、4、1、40 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ ^[27]。

根据采样点距离铜厂远近将采样点分成 3 组对周围人群的健康风险进行讨论：I 组，采样点距离铜厂 2 000 m 以内；II 组，采样点距离铜厂 2 000~4 000 m；III 组，距离铜厂 4 000 m 以外。铜厂周围 3 组采样点蔬菜中重金属的目标危险系数见表 6。

表 6 铜厂周围种植的蔬菜中重金属的 THQ

Tab.6 Individual Heavy Metal THQ in Vegetables Around the Copper Plant

组(采样点)	离铜厂的距离(m)	人群	Cd	Cu	Pb	As
I 组(1, 2, 3)	<2 000	成人	2.39	0.63	0.06	1.98
		儿童	3.14	0.82	0.08	2.60
II 组(4, 5, 6)	2 000~4 000	成人	1.10	0.61	0.05	1.23
		儿童	1.45	0.80	0.07	1.61
III 组(7, 8, 9, 10)	>4 000	成人	0.52	0.39	0.06	1.15
		儿童	0.68	0.51	0.07	1.51
全部采样点		成人	1.03	0.49	0.06	1.33
		儿童	1.35	0.64	0.07	1.75

对单一重金属的 THQ 而言,铜厂周围蔬菜中不同重金属的 THQ 排序为: As>Cd>Cu>Pb, 其中 Cd、As 的 THQ 大于 1, 而 Cu、Pb 的 THQ 小于 1, 说明铜厂周围居民食用蔬菜存在 Cd、As 的潜在健康风险, 但 Cu、Pb 的健康风险不明显。蔬菜的单一重金属的 THQ 随距离铜厂远近的规律为: I 组>II 组>III 组, 说明距离铜厂越近, 所遭受的健康风险越大, 这主要是由于冶炼厂排放的含重金属烟尘随传播距离增加而浓度逐渐降低, 从而通过土壤、大气、灌溉水等进入蔬菜的重金属量随距离变远也逐渐降低。3 组采样点中成人、儿童食用蔬菜摄入 Cd 的 THQ 最高达 2.39、3.14 (I 组采样点), 高于 Chien 等^[28]所报道的台湾 Hsingshan (1.65)、Lukang (1.73)、Taishi (1.76) 地区渔民食用牡蛎摄入 Cd 的 THQ, 说明铜厂周围人群存在相当高 Cd 暴露的健康风险。成人、儿童食用蔬菜摄入 As 的 THQ 最高为 1.98、2.60, 有研究表明^[29]中国普通人群的膳食结构中, 蔬菜 As 只占总 As 摄入量的很少部分, 约为 5%, 可见铜厂周围居民也存在很高的 As 暴露健康风险。铜厂周围居民食用蔬菜, 尽管成人摄入的重金属含量高于儿童, 但 3 组采样点儿童摄入重金属的 THQ 均高于成人, 说明儿童的健康风险要高于成人。

2.5.3 多种重金属的复合健康风险

铜厂周围的蔬菜中重金属的总体 TTHQ, 通过下式计算^[22]:

$$TTHQ = \sum THQ_{(单一金属)} \quad (8)$$

式中: TTHQ 为总体 THQ, 表示多种重金属的复合污染导致的潜在健康风险。I、II、III 组采样点成人、儿童食用蔬菜中重金属的 TTHQ 都已经远高于 1, 并且明显高于单一重金属 (见图 4), 说明铜厂周围居民食用蔬菜存在相当高的健康风险。I 组采样点蔬菜中重金属的 TTHQ 高于 II 组和 III 组, II 组采样点蔬菜中重金属的 TTHQ 高于 III 组采样点, 说明距离铜冶炼厂越近, 所遭受的健康风险越大, 这主要是由于距离冶炼厂越近, 土壤和蔬菜污染越严重, 这与郑娜等在葫芦岛锌冶炼厂的研究结论一致^[4]。由于 THQ 是以重金属的摄入量等于重金属的吸收量为基础的, 但实际上重金属经过人体的消化系统, 部分被排出体外, 仅有部分累积在人体的各个器官^[26]。当重金属的 THQ 大于 1 时, 暴露人群可能还没有表现出健康的负面症状, 但潜在的健康风险明显存在。从图 4 可以看出铜厂周围三组采样点蔬菜重金属总体的 THQ 中均以 Cd、As 的健康风险为主, 分别占 TTHQ 的 25%~47%、39%~54%, Cu、Pb 在 TTHQ 中分别占 12%~20%、1%~3%, 说明食用蔬菜而摄入 Cu、Pb 的健康风险相对较低。铜厂周围成人和儿童食用蔬菜而摄入重金属的 TTHQ 分别为 2.11~5.06、2.78~6.64, 远高于 Wang 等^[24]研究的天津市各个区居民食用蔬菜摄入重金属 TTHQ, 但低于 Zheng 等^[22]在葫芦岛研究的锌冶炼厂周围居民食用蔬菜重金属暴露的 TTHQ。铜厂周围人群无论是成人还是儿童仅通过食用蔬菜这一途径, 均存在较高的重金属健康风险, 这与前述研究区土壤-蔬菜系统中重金属存在严重污染相吻合。因此, 建议铜冶炼厂周围居民不要食用当地种植蔬菜, 有关部门应采取积极措施改善铜厂周围的环境。

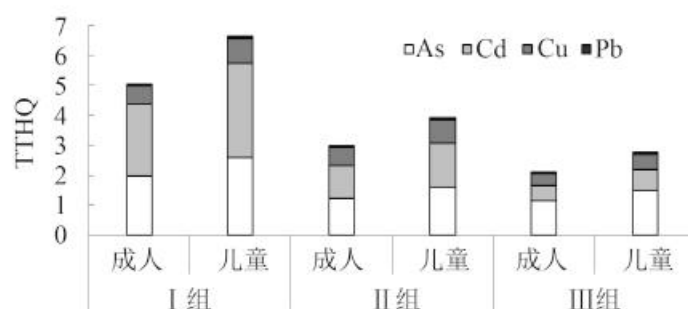


图 4 铜厂周围人群通过蔬菜摄入重金属的 TTHQ

Fig.4 Total Metal THQ via Consumption of Vegetables Around the Copper Plant

3 结论

(1) 大冶铜冶炼厂周边土壤重金属污染严重, Cd、Cu、Pb 和 As 含量分别为湖北省对应元素土壤背景值的 31.06、6.30、3.51 和 2.97 倍。Nemero 综合污染指数表明该地区土壤重金属总体处于重度污染, 表现为以 Cd 为主的多种重金属共同污染。

(2) 与国家食品卫生标准比较, 研究区蔬菜中 Cd 含量的样本超标率为 68%, 超标相当严重, Cu 含量的样本超标率为 6%, 而蔬菜中 Pb 和 As 含量均不超标。蔬菜中重金属富集能力的排序为: Cd>Cu>As>Pb, 叶菜类蔬菜对 Cd、Cu、As 和 Pb 的富集系数均高于非叶菜类蔬菜。

(3) 研究区土壤和蔬菜重金属综合质量指数均值为 10.07, 表明该地区属于重度污染。单个样点综合质量评价显示, 97%的样点均为重度污染。

(4) 研究区人群通过蔬菜摄入 As、Cd 的目标危险系数均大于 1, 存在 As、Cd 的健康风险; 成人和儿童食用蔬菜而摄入重金属的 TTHQ 分别为 2.11~5.06 和 2.78~6.64, 表明长期食用铜厂周围种植的蔬菜可能存在较大的健康风险, 儿童遭受的健康风险更大。并且距离铜冶炼厂越近, 所遭受的健康风险越大。

参考文献:

[1] BI X Y, FENG X B, YANG Y G, et al. Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China[J]. *Environment International*, 2006, 32(7): 883 - 890.

[2] KAPUSTA P, SZAREK-ŁUKASZEWSKA G, STEFANOWICZ A M. Direct and indirect effects of metal contamination on soil biota in a Zn-Pb post-mining and smelting area (S Poland) [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(6): 1516 - 1522.

[3] 周小勇, 雷 梅, 杨 军, 等. 某铅冶炼厂对周边土壤质量和人体健康的影响[J]. *环境科学*, 2013, 34(9): 3675 - 3678.

【ZHOU X Y, LEI M, YANG J, et al. Effect of lead on soil quality and human health around a lead smeltery[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9): 3675 - 3678.】

[4] 郑 娜, 王起超, 郑冬梅. 基于 THQ 的锌冶炼厂周围人群食用蔬菜的健康风险分析[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(4): 672 - 678.

【ZHENG N, WANG Q C, ZHENG D M. Health risk assessment of heavy metals to residents by consuming vegetable irrigated around zinc smelting plant based THQ[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(4): 672 - 678.】

[5] 蔡立梅, 马 瑾, 周永章, 等. 东莞市农田土壤和蔬菜重金属的含量特征分析[J]. *地理学报*, 2008, 63(9): 994 - 1003.

【CAI L M, MA J, ZHOU Y Z, et al. Heavy metal concentrations of agricultural soils and vegetables from Dongguan, Guangdong province, China[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2008, 63(9): 994 - 1003.】

[6] 王玉军, 刘 存, 周东美, 等. 一种农田土壤重金属影响评价的新方法: 土壤和农产品综合质量指数法[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1225 - 1232.

【WANG Y J, LIU C, ZHOU D M, et al. A new approach for evaluating soil heavy metal impact: A comprehensive index combined soil environmental quality and agricultural products quality[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(7): 1225 - 1232. 】

[7] 李如忠, 潘成荣, 徐晶晶, 等. 典型有色金属矿业城市零星菜地蔬菜重金属污染及健康风险评估[J]. 环境科学, 2013, 34(3): 1076 - 1085.

【LI R Z, PAN C R, XU J J, et al. Contamination and health risk for heavy metals via consumption of vegetables grown in fragmentary vegetable plots from a typical nonferrous metals mine city[J]. Environmental Science, 2013, 34(3): 1076 - 1085. 】

[8] 潘根兴, CHANG A C, PAGE A L. 土壤-作物污染物迁移分配与食品安全的评价模型及其应用[J]. 应用生态学报, 2002, 13(7): 854 - 858.

【PAN G X, CHANG A C, PAGE A L. Modeling transfer and partitioning of potentially toxic pollutants in soil-crop system for human food security[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2002, 13(7): 854 - 858. 】

[9] 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(5): 1551 - 1561.

[10] 张 勇. “十里铜都”盛开的文明花—大冶有色公司冶炼厂再获湖北省最佳文明单位纪实[J]. 中国有色金属, 2009(23): 50 - 51.

【ZHANG Y. “Ten miles copper city” blooming flowers of civilization—the Daye Copper Plant gained best civilized unit of Hubei province again[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009(23): 50 - 51. 】

[11] 凌其聪, 严 森, 鲍征宇. 大型冶炼厂重金属环境污染特征及其生态效应[J]. 中国环境科学, 2006, 26(5): 603 - 608.

【LING Q C, YAN S, BAO Z Y. The environmental pollution character and its ecological effect of a large scale smelter[J]. China Environmental Science, 2006, 26(5): 603 - 608. 】

[12] 闭向阳, 马振东. 某冶炼厂附近农田镉污染调查与对策[J]. 地质科技情报, 2003, 22(2): 87 - 90.

【BI X Y, MA Z D. Survey and Strategies of cadmium pollution in the farmland near a Copper Smeltery[J]. Geological Science and Technology Information, 2003, 22(2): 87 - 90. 】

[13] 杜 平, 赵欢欢, 王世杰, 等. 大冶市农田土壤中镉的空间分布特征及污染评价[J]. 土壤, 2013, 45(6): 1028 - 1035.

【DU P, ZHAO H H, WANG S J, et al. Spatial distribution and assessment of cadmium pollution in farmland soils, Daye city[J]. Soils, 2013, 45(6): 1028 - 1035.】

[14] 韩晓涛, 郭 宇, 鲍征宇, 等. 大冶市街尘重金属污染评价及化学形态特征[J]. 地球化学, 2012, 41(6): 585 - 592.

【HAN X T, GUO Y, BAO Z Y, et al. The level and speciation of metals in street dusts of Daye, Hubei Province[J]. Geochimica, 2012, 41(6): 585 - 592.】

[15] NELSON D W, SOMMERS L E. Total carbon, organic carbon and organic matter[M]//PAGE A L, MILLER R H, KENNEY D R. Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties, 2nd ed. Madison, WI: American Society of Agronomy, 1982: 539 - 579.

[16] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB 15618-1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

【National Environmental Protection Agency, State Bureau of Technical Supervision. GB 15618-1995 Environmental quality standard for soils[S]. Beijing: China Standards Press, 2006.】

[17] KHAN S, CAO Q, ZHENG Y M, et al. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China[J]. Environmental Pollution, 2008, 152(3): 686 - 692.

[18] 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.

【China National Environmental Monitoring Center. Soil element background value in China[M]. Beijing: China Environmental Press, 1990.】

[19] LU A X, WANG J H, QIN X Y, et al. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2012, 425: 66 - 74.

[20] RODRÍGUEZ MARTÍN J A, RAMOS-MIRAS J J, BOLUDA R, et al. Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain)[J]. Geoderma, 2013, 200-201: 180 - 188.

[21] 中华人民共和国卫生部. GB 2762-2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.

【Ministry of Health P. R. China. GB 2762-2012 The limits of pollutants in foods[S]. Beijing: China Standards Press, 2013.】

[22] 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(1/3): 81 - 89.

[23] LUO C L, LIU C P, WANG Y, et al. Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 481 - 490.

[24] 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(1/3): 28-37.

[25] OSTAPCZUK P, VALENTA P, RÜTZEL H, et al. Application of differential pulse anodic stripping voltammetry to the determination of heavy metals in environmental samples[J]. Science of the Total Environment, 1987, 60: 1-16.

[26] HORIGUCHI H, OGUMA E, SASAKI S, et al. Dietary exposure to cadmium at close to the current provisional tolerable weekly intake does not affect renal function among female Japanese farmers[J]. Environmental Research, 2004, 95(1): 20-31.

[27] US EPA. Risk-based concentration table[EB/OL]. 2000. <http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/index.htm>.

[28] CHIEN L C, HUNG T C, CHOANG K Y, et al. Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for fishermen in Taiwan[J]. Science of the Total Environment, 2002, 285(1/3): 177-185.

[29] 张磊, 高俊全. 中国与一些发达国家膳食有害元素摄入状况比较[J]. 卫生研究, 2003, 32(3): 268-271.

【ZHANG L, GAO J Q. Comparison on intake status of harmful elements between China and some developed countries[J]. Journal of Hygiene Research, 2003, 32(3): 268-271.】