

湖北大冶铜绿山矿区蔬菜重金属污染

特征及健康风险研究¹

蔡立梅^{1, 2, 3}, 王秋爽^{1, 2}, 罗杰^{1, 2}, 王硕^{1, 2},

冯志州⁴, 唐翠华^{1, 2}, 鄢紫^{1, 2}

(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. 中山大学水资源与环境系, 广东 广州 510275)

【摘要】: 为了解湖北大冶铜绿山矿山周围地区土壤、蔬菜中 Cd、Cu、Pb 和 As 的含量水平、富集能力及通过蔬菜摄入导致的人群健康风险, 采用对应采样方法采集矿山周围土壤、蔬菜样品共 104 件, 利用 ICP-MS 测定上述样品中 Cd、Cu、Pb 和 As 的含量, 通过综合质量评价法、富集系数和目标危险系数对研究区土壤-蔬菜系统中重金属的污染状况、富集能力及人群暴露的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 2.56、363.23、121.25 和 35.96mg/kg, 分别为湖北省对应元素土壤背景值的 15.06、11.83、4.54 和 2.92 倍, 表现为以 Cd、Cu 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、Cu 和 Pb 含量的样本超标率分别为 40%、6%和 2%, 而 As 的含量均不超标。土壤-蔬菜系统中重金属的综合质量指数达 9.76, 为重度污染。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。研究区人群通过蔬菜摄入 As 的目标危险系数均大于 1, 存在 As 暴露的健康风险; 成人和儿童食用蔬菜而摄入重金属的总体目标危险系数分别为 1.71~3.98 和 2.20~5.10, 儿童比成人遭受的健康风险更大, 并且距离矿山越近, 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铜绿山矿山周围居民面临潜在的健康风险。

【关键词】: 铜绿山; 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 (2018) 04-0873-09

¹[收稿日期]: 2017-06-19; [修回日期]: 2017-07-18

[基金项目]: 国家自然科学基金项目(41203061); 湖北省自然科学基金项目(2015CFB603); 有机地球化学国家重点实验室开放基金(0GL-201408); 湖北省教育厅科学技术研究项目(D20161301); 长江大学大学生创新创业训练项目(2015007, 2016006)

[作者简介]: 蔡立梅(1980~), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境科学方面研究. E-mail: paco801217@163.com

[通讯作者]: E-mail: clmktz88@yangtzeu.edu.cn

矿山开采导致的重金属污染及其对周边人群的健康影响是当今环境科学的研究热点之一^[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，在矿山开采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]。研究表明，长期的金属矿山开采活动影响下，会导致矿区及其周边地区土壤严重的重金属污染^[5]。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 10 倍富集，通过多种途径直接或间接地威胁人类健康^[6, 7]，而土壤-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]。

大冶铜绿山矿区是全国 5 大铜原料生产基地之一，年产原矿石 110 万 t，铁精矿 21 万 t，矿山铜 1 万 t^[9]。研究表明，该地区多年来的矿山开采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矿山周边地区土壤、灰尘、植物等环境介质中重金属的污染调查和来源分析上^[10~14]，缺乏对矿山开采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，本研究测定了铜绿山周围 8 种当地常见蔬菜及其根部土壤共计 104 个样品的重金属含量，运用富集系数研究了各重金属在土壤-蔬菜系统中的迁移转化规律，分析了矿山周围人群通过食用蔬菜而摄入的重金属量，采用目标危险系数（Target Hazard Quotient, THQ）综合评价矿山周围居民通过食用蔬菜摄入重金属的健康风险，结果将有助于深化对矿山开采活动下环境重金属复合污染问题的认识，并为保护该地区环境保护和人群健康防护提供科学依据。

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 1566km²。该地区属季风型大陆气候，年平均气温 16.9℃，年均降雨量 1385.9mm，历年最多风向为 E/ESE，年主导风向东风^[12, 13]。大冶市是典型的资源型城市，矿产资源丰富，开采历史悠久，早在 3000 多年前的商周时期已大规模开采冶炼铜矿^[11]。近 30 年来，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 t 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。铜绿山矿区位于大冶城区西南约 3km，矿区面积 7.8km²，始建于 20 世纪 50 年代末，1971 年正式投产，设计采选能力为 4000t/d，其主要产品为铜精矿、铁精矿、副产金和银^[11, 12]。铜绿山矿山是一个坑采、露采并举、采选兼备的大型国有矿山，该地区采出的矿石就地洗选。建厂几十年来，因“三废”排放，对其周边环境造成了严重污染^[10~14]。本研究在铜绿山矿区周围布置 7 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，B、C 位于矿区常年主导下风向，主要受矿区降尘污染，而其余采样点除受矿区降尘污染外，还受矿山废水污染。此外，实地调查表明，该地区有运输矿粉的汽车频繁经过，由此造成的扬尘对研究区的环境污染也较为严重。研究区属丘陵地貌，土壤属于红壤类型^[12]。

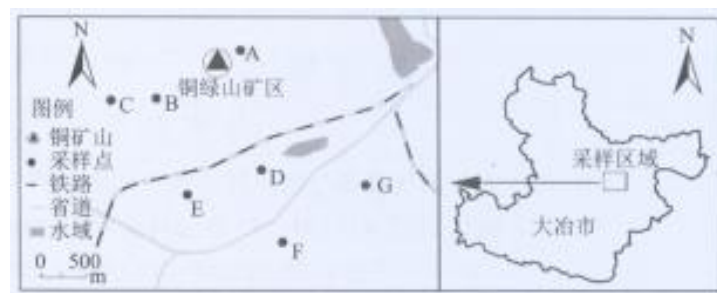


图 1 采样点分布示意

1.2 样品采集与分析测试

2012 年 10 月共采集矿山周边菜地表层土壤样（0~20cm）52 个，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 52 件样品（可食部位），蔬菜样品主要包括小白菜、红菜苔、包菜、芹菜、油麦菜、萝卜、胡萝卜和红薯，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、有机残渣及可见侵人体，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 HNO₃-HF-HClO₄ 消煮。蔬菜样品分别用自来水和去离子水冲净，105 丈杀青，65℃ 烘 48h，取部分样品剪切后用玛瑙研钵研碎，过 40 目尼龙筛，经 HNO₃-HClCV 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 矿山周围菜地土壤基本性质

	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	4.39	7.72	6.29	1.08	17.17	-0.25	-0.95	正态
SOM（%）	0.73	2.57	1.44	0.86	59.63	0.45	0.72	正态

1.3 土壤重金属污染评价方法

本研究采用 Nemem 综合污染指数法评价土壤重金属的综合污染状况^[6]：

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

式中：P_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（pH<6.5）（mg/kg）^[16]； $\frac{C_i}{S_i}$ 为土壤中 i 种重金属的单项污染指数； $\left(\frac{C_i}{S_i}\right)_{max}$ 为 i 种重金属的单项污染指数中的最大值。综合污染指数分级标准：P_综<0.7 为安全；0.7<P_综≤1 为警戒级；1<P_综≤2 为轻污染；2<P_综≤3 为中污染；P_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^[17]。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（IICQ_s）和蔬菜综合质量影响指数（IICQ_v）之和，其计算公式如下^[17]：

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

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

$$IICQ = IICQ_s + IICQ_v \quad (4)$$

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（ $6.5 < \text{pH} < 7.5$ ）^[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^[19]； X 、 F 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^[17]。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^[20]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

铜矿山周边土壤中重金属 Cd、Cu、Pb 和 As 含量统计结果见表 2。由表 2 可知，矿山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]。本研究以铜矿山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（15.06）>Cu（11.83）>Pb（4.54）>As（2.92），可见 Cd、Cu 的富集因子高于其它重金属富集因子 1 个数量级，铜矿山周边土壤中 Cd、Cu 的污染最为严重。此外，铜矿山周围土壤中的重金属含量也远高于国内外一些地区^[6, 7, 21, 22]。

表 2 矿山周围土壤重金属含量参数统计

元素	重金属含量 (mg/kg)						富集因子	单因子污染指数 P
	最小值	最大值	平均值	标准差	湖北省背景值	国家土壤环境质量二级标准		
Cd	0.31	9.02	2.56	2.55	0.17	0.30	15.06	8.53
Cu	61.90	1190.25	363.23	568.09	30.70	50.00	11.83	7.26
Pb	57.18	244.35	121.25	49.05	26.70	250.00	4.54	0.49
As	20.72	84.21	35.96	15.76	12.30	40.00	2.92	0.90

通过对矿山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 Neme-ro 综合污染指数, 研究区重金属综合污染指数 $P_{综}$ 均值为 7.67, 属于重度污染。以上均说明大冶铜绿山矿山周边土壤中重金属有明显的累积效应, 表现为以 Cd、Cu 为主的多种重金属共同污染。

2.2 农作物重金属含量特征

铜矿山周围农作物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 0.67、3.05、3.86、2.03 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; Pb 在蔬菜中的累积远小于其它重金属, 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]。

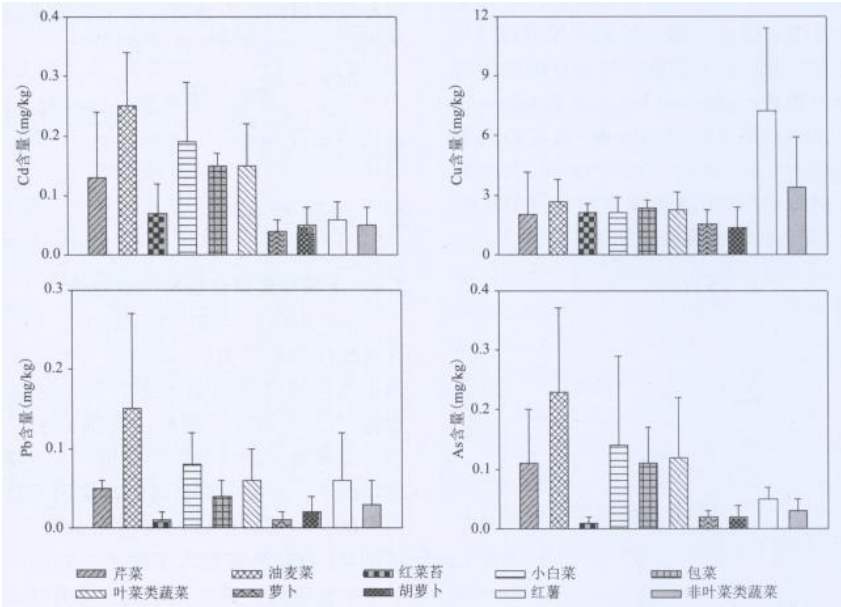


图 2 矿山周围蔬菜可食用部分重金属含量 (鲜重)

与《食品中污染物限量》(GB2762-2012) 标准比较 (表 3)^[19], 蔬菜中 Cd 含量的样本超标率为 40%, 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 33%、50%、57%、14%、80%、17%、50%和 29%; Cu 超标的品种相对较少, 仅 3 个红薯样品超标, 超标率为 6%; 所有蔬菜样品中仅有 1 个油麦菜 Pb 含量超标, 其含量为 0.37mg/kg。而 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)

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

矿山周边土壤-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 9.76,属于重度污染。单个样点评价显示,全部 52 个样点均为重度污染。以上均说明大冶铜绿山矿区周边土壤-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

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	6.21	14.85	9.76	2.67					52 (100%) ^a

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^[23]。本研究区蔬菜 Cd 的富集系数范围为 0.15~1.94,平均值为 1.01,是 Pb 富集系数的 239 倍,是 As 富集系数的 37 倍,说明 Cd 较其它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^[24]。与文献中北京某污灌区蔬菜相比^[25],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。

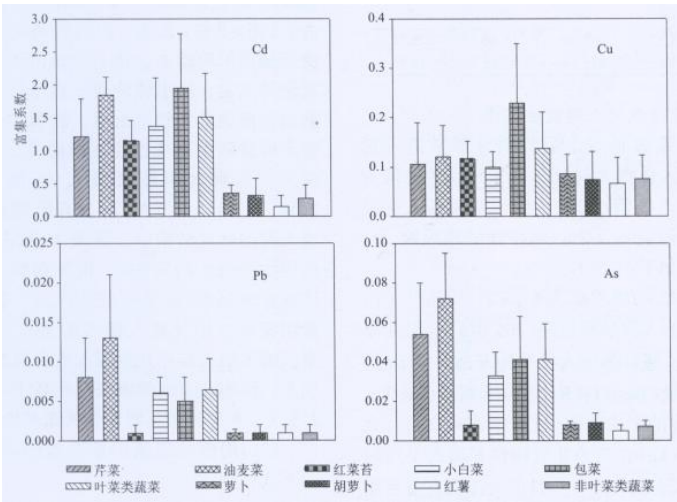


图 3 重金属在土壤-蔬菜系统中的富集系数

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^[4]的研究结论一致。由图 3 可看出，抗 Cd 和 Cu 富集能力较强的蔬菜品种主要有红薯、萝卜和胡萝卜，而抗 Pb 和 As 富集能力较强的蔬菜品种主要有红菜苔、红薯、萝卜和胡萝卜。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

矿山周围居民因食用蔬菜而摄入的重金属含量通过下式计算：

$$DI = F_{IR} C \tag{6}$$

式中：DI 为重金属的摄入量（pg/d），F_{IR} 食品的摄取率（g/人/d）（实地调查显示，当地成人蔬菜摄入率为 316.8g/d；儿童蔬菜摄入率为 228.5g/d）；C 为食物中重金属含量（mg/kg）。表 5 是矿山周围居民食用蔬菜而摄入的重金属含量分析，由表可知，矿山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 35.52、857.00、15.60、25.71 μg，儿童食用蔬菜而平均每天摄入 Cd、Cu、Pb、As 的量则分别为 25.62、618.14、11.25、18.54 μg。FAO/WHO 推荐 Cd、Cu、Pb 的日摄入量分别为 57~71、6500、200 μg /d^[26]，可见，矿山周围居民 Cd、Cu、Pb 的摄入量均小于参考标准。根据 JECFA 提出的标准，人体最大允许 As 摄入量为 2（jLg/kg/d^[20]，研究区成人体重 56.2kg，而儿童体重为 31.6kg，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。

表 5 矿山周围人群重金属的摄入量（μg/d）

人群	Cd	Cu	Pb	As
成人	35.52	857	15.6	25.71
儿童	25.62	618.14	11.25	18.54

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^[27]。具体计算方法如下：

$$THQ = (E_f \times E_d \times DI) / (R_{FD} \times W_{AB} \times T_A) \times 10^{-3} \tag{7}$$

式中：E_f 为人群暴露频率（365d/a）；E_d 为暴露区间（70a），通常等于人的平均寿命^[28]；DI 为重金属的摄入量（μg/d）；R_{FD} 为参考剂量（mg/kg/d）；W_{AB} 为人体平均体重（成人体重 56.2kg；儿童体重为 31.6kg）；T_A 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，μg /kg/d）已经建立，USEPA2000 年推荐的 As、Pb、Cd、Cu 的参考剂量分别为 0.3、4、1、40fxg/kg/d^[29]。

根据采样点距离矿山远近将采样点分成 3 组对周围人群的健康风险进行讨论：I 组，采样点距离矿山 1000m 以内；II 组，

采样点距离矿山 1000~2000m；III 组，距离矿山 2000m 以外。矿山周围 3 组采样点蔬菜中重金属的目标危险系数见表 6。

表 6 矿山周围人群通过蔬菜摄入重金属的 THQ

组 (采样点)	离矿山的 距离 (m)	人群	Cd	Cu	Pb	As
I 组 (A, B)	<1000	成人	1.01	0.41	0.11	2.44
		儿童	1.30	0.52	0.14	3.13
II 组 (C, D, E)	1000~2000	成人	0.51	0.39	0.06	1.13
		儿童	0.65	0.50	0.07	1.45
III 组 (F, G)	>2000	成人	0.39	0.34	0.04	0.94
		儿童	0.51	0.43	0.05	1.21
全部采样点		成人	0.64	0.38	0.07	1.50
		儿童	0.82	0.49	0.09	1.93

对单一重金属的 THQ 而言，矿山周围蔬菜中不同重金属的 THQ 排序为：As>Cd>Cu>Pb，其中 As 的 THQ 大于 1，而 Cd、Cu、Pb 的 THQ 小于 1，说明矿山周围居民食用蔬菜存在 As 的潜在健康风险，但 Cd、Cu、Pb 的健康风险不明显。蔬菜的单一重金属的 THQ 随距离矿山远近的规律为：I 组>II 组>III 组，说明距离矿山越近，所遭受的健康风险越大，这主要是由于矿山排放的含重金属灰尘、废水随传播距离增加而浓度逐渐降低，从而通过大气、土壤、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 As 的 THQ 最高达 2.44、3.13（I 组采样点），有研究表明^[36]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%，可见铜绿山矿山周围居民存在很高的 As 暴露健康风险。矿山周围居民食用蔬菜，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

矿山周围的蔬菜中重金属的总体 TTHQ，通过下式计算^[23]：

$$TTHQ = \sum THQ_{(单一金属)}$$

(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（图 4），说明矿山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 n 组和 m 组，n 组采样点蔬菜中重金属的 TTHQ 高于 m 组采样点，说明距离铜矿山越近，所遭受的健康风险越大，这主要是由于距离铜矿山越近，土壤和蔬菜重金属污染越严重，这与 Zhuang 等^[2]在大宝山矿区的研究结论一致。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^[27]。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 可以看出矿山周围 3 组采样点蔬菜重金属总体的 THQ 中均以 As 的健康风险为主，占 TTHQ 的 54%~61%，Cd、Cu 其次，在 TTHQ 中分别占 23%~26%、10%~20%，Pb 最低，仅占 TTHQ 的 2%~3%，说明食用蔬菜而摄入 Cd、Cu 的健康风险相对较低，而 Pb 暴露的健康风险最低。矿山周围成人和儿童食用蔬菜而摄入重金属的 TTHQ 分别为 1.71~3.98 和 2.20~5.10，远高于 Wang 等^[28]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^[23]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。矿山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。因此，建议铜绿山

矿山周围居民改变土地的利用状况，种植非食用植物，有关部门应采取积极措施改善矿山周围的环境。

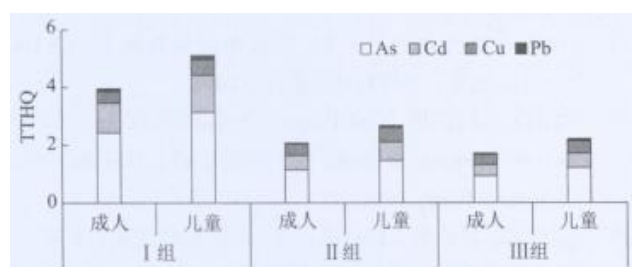


图 4 矿山周围人群通过蔬菜摄入重金属的 TTHQ

3、结 论

(1) 大冶铜绿山矿山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 15.06、11.83、4.54 和 2.92 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、Cu 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 40%，超标较为严重，而 Cu、Pb 含量的样本超标率分别为 6%和 2%，蔬菜中 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 9.76，表明该地区属于重度污染。单个样点综合质量评价显示，全部 52 个样点均为重度污染。因而该区已经不宜种植蔬菜，必须进行适当的产业结构调整，以杜绝食物链的污染。

(4) 研究区人群通过蔬菜摄入 As 的目标危险系数大于 1，存在 As 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 1.71~3.98 和 2.20~5.10，表明长期食用铜绿山矿山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。并且距离铜矿山越近，所遭受的健康风险越大。

[参考文献]:

[1]JI K, KIM J, LEE M J, et al.Assessment of exposure to heavy metals and health risks among residents near abandoned metal mines in Goseong, Korea[J]. Environmental Pollution, 2013, 178: 322-328.

[2]ZHUANG P, MCBRIDE MB, XIA H, 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.

[3]LIAO J B, WEN Z W, RU X, et al.Distribution and migration of heavy metals in soil and crops affected by acid mine drainage: Public health implications in Guangdong Province, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 124: 460-469.

[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.

-
- [5]常玉虎, 赵元艺, 曹冲, 等. 德兴铜矿区主要流域内环境介质中重金属含量特征与健康风险评价[J]. 地质学报, 2015, 89 (5) : 889-908.
- [6]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.
- [7]肖思思, 黄贤金, 彭补拙, 等. 经济发达县域耕地土壤重金属污染评价及其影响因素分析——以江苏省昆山市为例[J]. 长江流域资源与环境, 2007, 16 (5) : 674-679.
- [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.
- [9]黄康俊, 谢淑云, 鲍征宇, 等. 大冶铜绿山铜铁矿床尾矿砂中重金属与微量元素环境地球化学特征研究[J]. 地球化学, 2008, 37 (3) : 213-222.
- [10]宋琪, 祁士华, 张蓓蓓, 等. 大冶铜绿山矿区周围土壤重金属分布特征及污染状况评价[J]. 环境化学, 2011, 30 (9) : 1672-1673.
- [11]郭宇, 游钦, 张欣, 等. 矿山环境下苔藓植物重金属元素的地球化学特征——以大冶铜绿山为例[J]. 地质科技情报, 2009, 28 (4) : 121-126.
- [12]孙清斌, 尹春芹, 邓金锋, 等. 大冶矿区周边农田土壤和油菜重金属污染特征研究 [J]. 农业环境科学学报, 2012, 31 (1) : 85-91.
- [13]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- 591.
- [14]DU P, XIE Y F, WANG S J, et al. Potential sources of and ecological risks from heavy metals in agricultural soils, Daye City, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22: 3498-3507.
- [15]NELSON D W, SOMMERS L E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In : Page, A. L. (Ed.) , Methods of Soil Analysis, Part 2 (2nd) [M]. American Society of Agronomy, Madison, WI, 1982, 539-579.
- [16]GB15618-1995, 中华人民共和国国家标准. 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [17]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.
- [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.
- [19]中华人民共和国卫生部. 食品中污染物限量 (GB2762-2012) . 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [20]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.

-
- [21]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.
- [22]RODRIGUES MJA, 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.
- [23]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.
- [24]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, 481-490.
- [25]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.
- [26]OSTAPCZUK P, VALENTA P, RUTEL 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.
- [27]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: 20-31.
- [28]WANG X L, SATO T, XING B S, et al. Health risk 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.
- [29]US EPA. Risk-based concentration table[OL].2000. [http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/index, htm](http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/index.htm).
- [30]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.