

湘潭锰矿区蔬菜重金属污染特征及健康风险评价*

Heavy Metal Pollution Features in Vegetable and Health Risk Assessment in Xiangtan Manganese Mine, Hunan

黄晓燕^{1,2}, 马祖陆^{2**}

HUANG Xiaoyan^{1,2}, MA Zulu²

(1. 广西师范大学生命科学学院, 广西桂林 541006; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 国土资源部岩溶生态系统与石漠化治理重点开放实验室, 广西桂林 541004)

(1. Guangxi Normal University, College of Life Science, Guilin, Guangxi, 541006, China; 2. Key Laboratory of Karst Ecosystem and Treatment of Rocky Desertification, Ministry of Land and Resources, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要:【目的】研究湖南省湘潭锰矿区蔬菜中的重金属污染特征, 并评价该区域种植的蔬菜可能产生的健康风险。【方法】对蔬菜地土壤和部分蔬菜(莴笋叶、香葱、大蒜、茼蒿、菠菜和白菜苔)中重金属 Mn、Zn 和 Pb 的含量进行测试分析。【结果】蔬菜地土壤中 Mn、Zn 和 Pb 含量均超过湖南省土壤背景值, 分别超标 11.29、5.58 和 26.94 倍, 土壤重金属潜在生态风险指数 RI 值为 168.13, 潜在生态风险水平处于中强度。蔬菜中重金属 Pb 的含量远远大于食品卫生标准值。蔬菜摄入对人体可能产生健康风险的重金属有 Pb, 其健康风险指数 (HRI) 最大值为 1.626。【结论】锰矿厂周围部分蔬菜对土壤中重金属具有较大的吸收和累积能力, 特别是根部。居民长期食用本地蔬菜对其健康存在较大的风险。

关键词: 重金属污染 土壤 蔬菜 健康风险

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2017)02-0119-08

Abstract:【Objective】To research the characteristics of heavy metal pollution in vegetables in Xiangtan Manganese Mine, Hunan and to assess the health risks of vegetables grown in that area.【Methods】The contents of heavy metal Mn, Zn and Pb in vegetable soils and some vegetables (romaine lettuce, shallot, garlic, crowndaisy chrysanthemum, spinach and cabbage) were tested and analyzed.【Results】The analysis indicated that the concentrations of Mn, Zn and Pb in all soils were significantly higher than those of the background values from other part of Hunan Province, respectively over 11.29, 5.58 and 26.94 times. The potential ecological risk index (RI) of soil heavy metal was 168.13, which was in a moderate level. The levels of heavy metals in vegetables were much higher than those of food hygiene standards. In-

take of heavy metals from vegetables that might have a health risk to the human body was Pb, and the maximum health risk index (HRI) value was 1.626.【Conclusion】Some of the vegetables

收稿日期: 2017-01-10

作者简介: 黄晓燕 (1990—), 女, 硕士研究生, 主要从事环境生态学研究。

* 中国地质调查局地质调查项目 (DD20160324) 和国家自然科学基金项目 (41502257) 资助。

** 通信作者: 马祖陆 (1962—), 男, 研究员, 主要从事生态遥感和岩溶生态学研究, E-mail: mazulu@karst.ac.cn.

around manganese ore had a greater ability to absorb and accumulate heavy metals in soil, especially the roots. Long term consumption of local vegetables was a big risk to natives' health.

Key words: heavy metal pollution, soil, vegetable, health risk

0 引言

【研究意义】重金属不易被分解,会长期存在于土壤、水体中且不断积累,是一种持久性潜在有毒污染物^[1]。进入土壤的重金属通过食物链对人体产生健康风险^[2]。因此,土壤重金属污染问题已成为世界普遍关注的热点问题,尤其是矿山的开采,会导致各种有毒重金属进入水体、大气、土壤等,造成人类生存环境的污染,并通过食物摄入直接影响人体健康^[3-5]。**【前人研究进展】**目前,矿区土壤蔬菜重金属污染已有一些报道^[6-9]:湘西花垣锰矿土壤和蔬菜受Pb、Zn和Cd的污染较严重;铜陵有色金属冶炼区受As、Ni和Cu的污染严重;湘中某工矿区蔬菜受Cd与Pb污染突出;Sipter等^[9]对铅锌矿周边菜地土壤和蔬菜的研究表明蔬菜土受重金属污染严重。**【本研究切入点】**有关湘潭锰矿区土壤蔬菜重金属污染情况及健康风险评价方面的报道较少^[10],而该矿区因其矿床结构、土壤类型及土地利用方式等不同,其土壤蔬菜重金属的污染特征很可能会与其它矿区有很大的差别。**【拟解决的关键问题】**采用污染指数评价模型和健康风险评估模型,评价当前湘潭锰矿区种植蔬菜的土壤和主要蔬菜中重金属污染状况,并探讨蔬菜摄入对当地居民存在的潜在健康风险。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

湖南湘潭锰矿(27°53'~28°03'N, 112°45'~112°55'E)位于湘潭市北郊的湘潭县鹤岭镇,距离市区14 km,为丘陵地貌。春夏以东南风为导风向,秋冬以西北风为主,年平均气温17.4℃,年平均降水量1431.4 mm。区域内矿藏以层状沉积型碳酸锰及其次生氧化锰为主,储量丰富,已探明的总储量为1472万t,此外,还有煤、高岭土、白云石、石灰石、矽砂及石膏等非金属矿。多年的开采使矿区地质环境遭到严重破坏,出现地面塌陷,尾矿渣堆积,环境中锰、铅等多种金属严重超标等问题。

1.2 样品采集与预处理

采样点为湘潭电化集团矿业分公司附近菜地(M, 27.971°N, 112.852°E)、小浒尾砂库区菜地(W,

27.980°N, 112.852°E)和公路边蔬菜盆栽(L, 27.980°N, 112.850°E)。M样地的菜地在锰矿加工厂与居民区之间,靠居民区一侧;W样地的菜地小浒尾矿堆积区的边上,菜地一侧仍堆积着未经处理的锰矿石;L样地在公路边,盆栽载体为泡沫箱。

于2014年3月在3个样地分别采集莴笋叶、洋葱、大蒜、茼蒿、菠菜、白菜苔作为蔬菜样品。按对角线法分别随机采集蔬菜及蔬菜根部土壤(0~20 cm)。土壤样品采用多点采样法,采样约1 kg,混匀(每个采样点采用5等份混合),剔除碎石和生物残渣后,自然风干,用四分法混匀,磨碎,过100目尼龙筛,装入聚乙烯袋备用。蔬菜样品随机采集3~5株混合,将采集回来的蔬菜样品,用自来水冲洗3次,再用去离子水冲洗1次,自然晾干,分装入牛皮纸信封后,置于电热鼓风干燥箱105℃下先杀青30 min,再用70℃烘干至恒重,粉碎,过100目尼龙筛,装入聚乙烯袋备用。

1.3 样品测定

土壤与蔬菜中的重金属含量均通过微波消解法(CEM-MARS 密闭微波消解仪)消解,每个样品做3个重复样。采用电子天平(奥豪斯上海有限公司)准确称量,待用土样0.250 g放于聚四氟乙烯消解罐中,加入5 mL硝酸(分析纯)、2 mL过氧化氢溶液(分析纯)和2 mL氢氟酸(分析纯),放置10 min后,设置不同温度梯度消解,在800 Pa和120℃下消解3 min,再在800 Pa和150℃下消解8 min,最后在800 Pa和190℃下消解30 min,待消解程序结束后,再转移到电热板上赶酸3次,用去离子水定容至50 mL,备用待测重金属含量。

称取蔬菜样品0.250 g放于聚四氟乙烯消解罐中,加入5 mL硝酸(分析纯)、2 mL过氧化氢溶液(分析纯)和2 mL氢氟酸(分析纯),采用压强-温度梯度程序,在400 Pa和120℃下消解5 min,然后在600 Pa和190℃下消解30 min,待消解程序结束后,再转移到电热板上赶酸3次,用去离子水定容至25 mL,备用待测。

所有待测样品用日立Z-2300型原子吸收分光光度计(日本日立公司)乙炔-空气火焰法测试。采用国家标准物质黄红壤(GBW-07405)进行质量控

制,各重金属元素含量相对标准偏差均在 10% 以内。数据统计处理采用 SPSS18.0 软件和 Excel2003。

1.4 评价方法

土壤重金属污染评价按 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》^[11] II 级标准评价,但由于国家标准未对土壤中 Mn 做出限量规定,因此以湖南省土壤 Mn 背景值为土壤 Mn 污染的评价依据^[12]。采用重金属潜在生态危害系数(E_i)和潜在生态危害指数(RI)法评价土壤的污染程度。

1.4.1 潜在生态危害指数法

潜在生态危害指数(RI)法是用于评价重金属污染状况及生态危害的方法^[13]。该方法既可以反映单一污染物的影响,也可以反映多种污染物的综合影响,并以定量的方法划分出潜在危害等级。目前该评价方法已广泛应用于研究矿区土壤^[14-17]、蔬菜农用地^[18-19]和水域沉积物^[20-22]的重金属污染潜在生态危害状况。

$$E_i = T_i \times \frac{C_i}{C_0}, \quad (1)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i, \quad (2)$$

式(1)中 T_i 为单个污染物的毒性响应系数,主要反映重金属毒性水平和环境对重金属污染的敏感程度,本研究参考 Hakanson^[13] 制定的标准,Mn、Zn、Pb 的 T_i 值分别为 1,1,5; C_i 为土壤环境中重金属的实测含量, C_0 为参比值或土壤背景值。根据式(1)和(2)计算评价区土壤的潜在生态危害指数(RI),再依据分级标准(表 1)来判断土壤污染状况。

表 1 E_i 和 RI 的分级标准

Table 1 Grading standards of E_i and RI

生态危害系数(E_i) Ecological hazard coefficient	生态危害指数(RI) Ecological hazard index	污染程度 Degree of pollution
$E_i < 40$	$RI < 150$	轻微 Slight ecological hazard
$40 \leq E_i < 80$	$150 \leq RI < 300$	中等生态危害 Medium ecological hazard
$80 \leq E_i < 160$	$300 \leq RI < 600$	强生态危害 Strong ecological hazard
$160 \leq E_i < 320$	$600 \leq RI < 1200$	很强生态危害 Stronger ecological hazard
$E_i \geq 320$	$RI \geq 1200$	极强生态危害 Strongest ecological hazard

1.4.2 内梅罗综合指数法

内梅罗综合指数方法适用范围广泛,是土壤或沉积物重金属污染评价中较为常用的方法。目前,该方法已在蔬菜重金属污染评价方面得到应用^[23-25]。

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}, \quad (3)$$

式中, P_i 为蔬菜中重金属 i 的单因子指数; C_i 为蔬菜中重金属 i 的实测值; S_i 为重金属 i 的评价标准,并执行中华人民共和国食品安全标准(表 2)。

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{P_{i\text{ave}}^2 + P_{i\text{max}}^2}{2}}, \quad (4)$$

式中, $P_{\text{综}}$ 为内梅罗综合指数, $P_{i\text{ave}}$ 为蔬菜中所有重金属单因子指数的平均值, $P_{i\text{max}}$ 为蔬菜中所有重金属单因子指数的最大值。

表 2 中华人民共和国食品安全标准

Table 2 The food safety standards of the People's Republic of China

元素 Element	标准限值 Standard limit (mg/kg)	依据标准 Standard
Mn	—	—
Zn	≤ 20	GB 13106—1991
Pb	≤ 0.3 (芸薹类蔬菜、叶菜蔬菜) (Brassica vegetables, leafy vegetables)	
	≤ 0.2 (豆类蔬菜、薯类) (Legumes vegetables, potato crop)	
	≤ 0.1 (其他蔬菜) (Other vegetables)	GB 2762—2012

1.4.3 健康风险评价模型

采用日均污染物摄入量 and 健康风险指数^[26-28]评价蔬菜摄入对人群的健康风险。

$$\text{日均摄入量: } ADI = \frac{(C \times IR \times ED \times EF)}{BW \times AT \times 365}, \quad (5)$$

式中, ADI 为日均摄入量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), C 为污染物实测含量(mg/kg); IR 为通过不同途径的摄取速率(mg/d), ED 为暴露持续时间(a), EF 为暴露频率(d/a), BW 为评价对象的平均体质量(kg), AT 为平均暴露时间(a)。

$$\text{健康风险指数: } HRI = \frac{ADI}{RfD}, \quad (6)$$

式中, HRI 为健康风险指数, RfD 为人均日摄入可允许限量标准($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)。如果 $HRI \leq 1.0$,说明人摄入重金属的量低于参考剂量,不会引

起健康风险; $HRI > 1.0$, 则说明人摄入重金属的量高于参考剂量, 容易引起健康风险, 且比值越大, 引起的健康风险越高。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属污染评价

由表3可知, 蔬菜地土壤中 Mn、Zn 和 Pb 的含量范围分别为 3 310.67 ~ 7 038.67 mg/kg, 555.00 ~ 679.67 mg/kg, 317.33 ~ 1 357.33 mg/kg。与土壤环境质量 II 级标准(国家标准未对 Mn 作规定, 无比较)相比较, 重金属 Pb、Zn 的平均超标倍数为 1.77, 1.50 倍, 其中 Pb 污染最严重, 为公路边蔬菜盆栽(L), 最大超标倍数 3.52 倍; Zn 污染最严重为小浒尾矿区(W), 超标倍数为 1.72 倍。Mn、Pb 和 Zn 重金属平均含量都高于湖南省土壤背景值, 分别超标 11.29, 0.91 和 5.58 倍。3 个蔬菜地的重金属 Mn、Pb 和 Zn 均存在很高的潜在生态风险性(表4), 其中样地 W 和 L 存在强的潜在生态风

表3 锰矿区蔬菜土壤中重金属含量(mg/kg)

Table 3 The content of heavy metals in the vegetable soil of manganese ore zone (mg/kg)

样地 Sample area	M	W	L	平均值 Average	国家 II 级 标准 (GB 15618— 1995) National standard II level	湖南省土 壤背景值 Soil back- ground values of Hunan Province
Mn	3 310.67	6 577.33	7 038.67	5 642.22	—	459
Zn	639.30	679.67	555.00	624.66	250	94.9
Pb	317.33	814.67	1357.33	829.78	300	29.7

注: 土壤环境标准数据的土壤 pH 值为 6.5~7.5 的标准值; “—”表示无数值, 国家标准未对 Mn 作规定

Note: The soil pH value of the soil environment standard is 6.5 to 7.5. “—” Countless values. The national standard does not provide for Mn

表4 土壤重金属潜在生态风险评价结果

Table 4 The soil heavy metals potential ecological risk assessment results

样地 Sample area	Mn		Zn		Pb		RI
	E_G	E_X	E_G	E_X	E_G	E_X	RIX
M	—	7.21	2.56	6.74	5.29	53.42	69.33
W	—	14.33	2.72	7.16	13.58	137.15	173.54
L	—	15.33	2.22	5.85	22.62	45.70	78.73
平均值 Average	—	12.29	2.50	6.58	13.83	139.69	168.13

注: E_G 、 E_X 分别代表以国家土壤环境质量二级标准或湖南省土壤背景值计算得到的潜在生态危害系数; “—”表示无数值, 国家标准未对 Mn 作规定

Note: E_G and E_X represent the potential ecological hazard value calculated by the national soil environmental quality level or the soil background value of Hunan Province; “—” Countless values, national standards are not required for Mn

险性, 样地 M 的潜在生态风险性较轻。3 个蔬菜地的潜在生态危害指数 RT 值范围是 69.33 ~ 173.54, 其中样地 W 处于强危害程度; 而样地 M 和 L 处于中等危害程度。锰矿区蔬菜地土壤的潜在生态危害程度由强到弱依次为 $Pb > Mn > Zn$; 潜在生态风险处于强度危害程度, Pb 对其贡献最大, 其次是 Mn。

2.2 蔬菜重金属含量与污染评价

不同采样点的蔬菜重金属含量不同, 同地区不同种类的蔬菜重金属含量也不同。通过测定及干湿重含量换算结果(表5)可知, 蔬菜样品中 Mn、Zn 和 Pb 的平均含量分别为 35.93 mg/kg、7.70 mg/kg 和 14.70 mg/kg, 其中, Mn 含量最高的是小浒尾矿区的白菜苔地下部分, 为 117.80 mg/kg; Zn 含量最高为 W 地葱的地下部分, 为 28.84 mg/kg, 而由表2可知 W 地葱含量已超标(限值 ≤ 20 mg/kg); Pb 含量最高为 L 地菠菜地下部分, 为 30.80 mg/kg, 最低为 W 地葱的地上部分, 为 4.70 mg/kg。

表5 蔬菜中重金属平均含量(mg/kg 鲜重)

Table 5 The average contents of heavy metals in vegetables (mg/kg FW)

品种 Varieties	Mn	Zn	Pb
M 地莴笋叶地下部分 M romaine lettuce-underground part	60.33	9.16	8.48
M 地莴笋叶地上部分 M romaine lettuce - part on the ground	79.03	8.03	8.42
M 地葱地下部分 M shallot-underground part	25.83	7.03	10.40
M 地葱地上部分 M shallot- part on the ground	14.32	0.98	16.88
M 地大蒜地下部分 M garlic-underground part	7.73	4.69	12.83
M 地大蒜地上部分 M garlic- part on the ground	11.55	2.93	13.90
L 地茼蒿地下部分 L crowndaisy chrysanthemum-underground part	65.63	2.12	27.13
L 地茼蒿地上部分 L crowndaisy chrysanthemum - part on the ground	34.78	0.93	24.38
L 地菠菜地下部分 L spinach-underground part	67.02	2.58	30.80
L 地菠菜地上部分 L spinach-part on the ground	31.50	3.27	20.23
L 地大蒜地下部分 L garlic-underground part	15.80	6.97	18.15
L 地大蒜地上部分 L garlic- part on the ground	9.88	4.98	14.27
W 地大蒜地下部分 W garlic-underground part	13.05	2.53	19.73
W 地大蒜地上部分 W garlic- part on the ground	3.60	9.02	8.63

续表 5

Continua table 5

品种 Varieties	Mn	Zn	Pb
W 地葱地下部分 W shallot-underground part	49.20	28.84	4.95
W 地葱地上部分 W shallot- part on the ground	9.40	21.08	4.70
W 地白菜苔地下部分 W cabbage-underground part	117.80	13.48	11.58
W 地白菜苔地上部分 W cabbage-part on the ground	30.22	9.95	9.07
蔬菜总平均值 Average	35.93	7.70	14.70
国家食品卫生标准值 National food hygiene standard	—	20 ¹⁾	0.3 ²⁾

注:1)参考 GB 13106—1991;2)参考 GB 2762—2012;3)地上部分均为可食用部位

Note:1) Refer to GB 13106—1991;2) Refer to GB 2762—2012;

3) The above ground parts are edible parts

上述结果表明,锰矿区蔬菜对重金属有较强的吸附能力,特别是对 Pb 的富集较强。研究区的蔬菜 Pb 含量均严重超过国家食品安全的限值(限值 ≤ 0.3 mg/kg),Zn 含量超标的仅有葱。虽然国家标准中未对 Mn 作食品安全限量,但蔬菜土壤中 Mn 含量大部分都大于湖南土壤 Mn 背景值,而根据食物营养成分含量来看,研究区蔬菜中的 Mn 含量远超过一般水平。蔬菜地下部分的重金属 Mn、Zn 和 Pb 含量基本都比地上部分含量高。这可能是由于地下部分与土壤直接接触,吸附土壤中的重金属,然后再运输转移到茎叶等地上部分。

表 7 蔬菜重金属污染状况

Table 7 The heavy metals pollution of vegetables

品种 Varieties	单项污染指数 Single pollution index		综合污染指数 Comprehensive pollution index	污染程度 Degree of pollution
	Zn	Pb		
M 地莴笋叶地下部分 M romaine lettuce-underground part	0.457 9	28.278 3	22.43	重污染 Heavy polluted
M 地莴笋叶地上部分 M romaine lettuce-part on the ground	0.401 3	28.055 0	22.24	重污染 Heavy polluted
M 地葱地下部分 M shallot-underground part	0.351 7	34.666 7	27.46	重污染 Heavy polluted
M 地葱地上部分 M shallot- part on the ground	0.049 2	56.278 3	44.50	重污染 Heavy polluted
M 地大蒜地下部分 M garlic-underground part	0.234 6	42.778 3	33.86	重污染 Heavy polluted
M 地大蒜地上部分 M garlic- part on the ground	0.146 3	46.333 3	36.65	重污染 Heavy polluted
L 地茼蒿地下部分 L crowndaisy chrysanthemum- underground part	0.105 8	90.445 0	71.52	重污染 Heavy polluted
L 地茼蒿地上部分 L crowndaisy chrysanthemum- part on the ground	0.046 3	81.278 3	64.26	重污染 Heavy polluted

运用 1.4.2 节的计算方法,根据蔬菜质量分级标准(表 6),对评价区的蔬菜重金属污染状况进行评价(表 7)。结果显示,评价区的蔬菜都受到了重度污染,污染最严重的为 L 地($P_{\text{综}} = 37.64 \sim 81.19$),所有蔬菜的综合污染指数均在 37 以上,均受 Pb 污染,污染程度排序为茼蒿>菠菜>大蒜。污染程度其次的为 M 地($P_{\text{综}} = 22.24 \sim 44.50$),均受 Pb 的污染,污染程度排序为葱>大蒜>莴笋叶。W 地($P_{\text{综}} = 12.56 \sim 52.02$)的蔬菜受 Pb 污染,Zn 污染也较为严重,污染程度排序为大蒜>白菜苔>葱。根据 L、W、M 3 地的大蒜综合污染指数可知,污染程度排序为 L>W>M。

虽然国家标准未对食品中的 Mn 做限量规定,但 Mn 在蔬菜中的含量远远超过蔬菜植物的生长所需量,说明研究区的蔬菜受 Mn 污染严重。由于 L 地距离尾矿渣堆积处与锰矿加工区较近,加上来往运输车辆的影响,导致该区的蔬菜受 Pb 的污染最为严重。

表 6 蔬菜质量分级标准

Table 6 The classification standard of vegetables quality

等级 Level	综合污染指数 Comprehensive pollution index	污染程度 Degree of pollution
1	$P_{\text{综}} \leq 0.7$	安全 Safety
2	$0.7 < P_{\text{综}} \leq 1.0$	警戒 Guard
3	$1.0 < P_{\text{综}} \leq 2.0$	轻污染 Mild polluted
4	$2.0 < P_{\text{综}} \leq 3.0$	中污染 Moderate polluted
5	$P_{\text{综}} > 3.0$	重污染 Heavy polluted

续表 7

Continue table 7

品种 Varieties	单项污染指数 Single pollution index		综合污染指数 Comprehensive pollution index	污染程度 Degree of pollution
	Zn	Pb		
L 地菠菜地下部分 L spinach-underground part	0.129 2	102.666 7	81.19	重污染 Heavy polluted
L 地菠菜地上部分 L spinach-part on the ground	0.163 3	67.445 0	53.35	重污染 Heavy polluted
L 地大蒜地下部分 L garlic-underground part	0.348 3	60.500 0	47.88	重污染 Heavy polluted
L 地大蒜地上部分 L garlic-part on the ground	0.249 2	47.555 0	37.64	重污染 Heavy polluted
W 地大蒜地下部分 W garlic-underground part	0.126 7	65.778 3	52.02	重污染 Heavy polluted
W 地大蒜地上部分 W garlic-part on the ground	0.450 8	28.778 3	22.82	重污染 Heavy polluted
W 地葱地下部分 W shallot-underground part	1.441 9	16.500 0	13.28	重污染 Heavy polluted
W 地葱地上部分 W shallot-part on the ground	1.053 8	15.666 7	12.56	重污染 Heavy polluted
W 地白菜苔地下部分 W cabbage-underground part	0.673 8	38.611 7	30.63	重污染 Heavy polluted
W 地白菜苔地上部分 W cabbage-part on the ground	0.497 5	30.221 7	23.97	重污染 Heavy polluted

2.3 蔬菜摄入对人体的健康风险评价

根据已有的研究结果^[26-28],采用NAS建立的健康风险评价模型对湘潭锰矿区的蔬菜中Mn、Zn和Pb污染进行健康风险评价。公式(5)中C取矿区蔬菜可食用部位重金属平均含量,IR和ED分别取0.276 mg/d和30年,EF按一年365 d计算,BW为成年居民的人均体重,以56 kg计算^[29],AT为居民平均寿命70年。

根据公式(5)~(6)计算可得蔬菜中ADI和

表 8 蔬菜中各重金属的摄入量及健康风险

Table 8 The intake of heavy metal in vegetables and health risk

重金属 Heavy metal	人均日摄入量 A person daily intake (ADI, mg · kg ⁻¹ · d ⁻¹)		参考剂量 Reference dose (RfD, mg · kg ⁻¹ · d ⁻¹)	健康风险指数 Health risk index (HRI)	
	平均摄入 Average intake	范围 Scope		平均值指数 Average index	范围 Scope
Zn	0.016	0.002~0.061	0.30 ^[30]	0.054	0.007~0.203
Pb	0.031	0.010~0.065	0.04 ^[30]	0.776	0.248~1.626

3 结论

通过对湘潭锰矿区蔬菜土壤、主要蔬菜重金属含量及蔬菜摄入健康风险进行研究,得出以下结论:

1)湘潭锰矿区蔬菜地土壤中Mn、Zn和Pb的含量均高于国家(或湖南)土壤环境背景值,其中Pb

HRI。表8结果显示,湘潭锰矿区蔬菜中Zn和Pb的ADI范围分别为0.002~0.061和0.010~0.065,其中Pb的ADI最高。平均摄入蔬菜量中Zn和Pb的HRI值分别为0.054和0.776,Pb的HRI比较接近1,食用研究区的蔬菜可能会给当地人带来健康风险。在蔬菜样品中Pb的HRI值最高,为1.626;Zn的HRI值最高,为0.203,表明锰矿区蔬菜中存在严重的Pb健康风险。

和Zn含量都很高,分别为国家土壤环境质量二级标准(pH值6.5~7.5)的2.77,2.50倍。目前国家土壤环境质量标准中未对Mn元素限量做出规定,但有研究报道认为,土壤中Mn元素的适中限量标准为170~1200 mg/kg^[31],而锰矿区土壤Mn平均含量为该上限值的5.87倍,说明Mn已成为锰矿区

土壤的重金属污染元素。3个采样地的重金属潜在生态风险指数值分别为69.33,173.54,78.73,重金属平均含量为168.13 mg/kg,说明评价区土壤环境的生态危害总体处于中等程度。土壤中3种重金属的潜在生态危害程度由强到弱依次为 $Pb > Mn > Zn$,其中Pb对土壤生态危害的贡献最大。

2)研究区蔬菜Mn和Pb的含量较高,且矿区莴笋叶、香葱、大蒜、茼蒿、菠菜和白菜苔的Pb超标严重。样本中只有葱的Zn含量超过限量标准,说明Zn对当地蔬菜也造成一定的污染风险。

3)研究区蔬菜的摄入对人体造成健康风险。当地居民摄入蔬菜量中Pb的HRI值最大为1.626,表明锰矿区居民通过取食本地蔬菜途径摄入的Pb、Zn对其健康存在较大的潜在风险,这与邹晓锦等^[32]、Zheng等^[33]的研究结果一致。

本研究只分析了部分蔬菜与土壤的部分重金属元素的总量,未能深入研究根茎叶花果等不同组织的重金属含量及其形态特征,也未分析各形态与人体健康风险的关系。因此,对矿区土壤与蔬菜重金属污染仍有待于进一步深入研究。

参考文献:

[1] 杨刚,沈飞,钟贵江,等.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,2011,31(9):2014-2021.
YANG G, SHEN F, ZHONG G J, 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.

[2] 郑娜,王起超,郑冬梅.锌冶炼厂周围重金属在土壤-蔬菜系统中的迁移特征[J].环境科学,2007,28(6):1349-1354.
ZHENG N, WANG Q C, ZHENG D M. Transfer characteristics of mercury, Lead, Cadmium, Zinc and Cuprum from soil to vegetable around Zinc smelting plant [J]. Environmental Science, 2007, 28(6): 1349-1354.

[3] AKAR T, TUNALI S. Biosorption performance of *Botrytis cinerea* fungal by-products for removal of Cd (II) and Cu (II) ions from aqueous solutions[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(11): 1099-1109.

[4] HUSSEIN H, FARAG S, KANDIL K, et al. Tolerance and uptake of heavy metals by *Pseudomonads* [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(2): 955-961.

[5] 孙清斌,尹春芹,邓金锋,等.大冶矿区土壤-蔬菜重金属污染特征及健康风险评价[J].环境化学,2013,32(4):671-677.
SUN Q B, YIN C Q, DENG J F, et al. Characteristics of soil-vegetable pollution of heavy metals and health

risk assessment in Daye mining area[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(4): 671-677.

[6] 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.

[7] 杨胜香,易浪波,刘佳,等.湘西花垣矿区蔬菜重金属污染现状及健康风险评价[J].农业环境科学学报,2012,31(1):17-23.
YANG S X, YI L B, LIU J, et al. Heavy metals concentrations and health risk in vegetables grown on Mn and Pb/Zn mineland in Huayuan county, west Hunan Province, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(1): 17-23.

[8] 刘妍,甘国娟,朱晓龙,等.湘中某工矿区农户菜园重金属污染分析与健康风险评价[J].环境化学,2013,32(9):1737-1742.
LIU Y, GAN G J, ZHU X L, et al. Heavy metal pollution and health risk in vegetables and soils in a industrial and mining area in Hunan Province[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(9): 1737-1742.

[9] SIPTER E, RÓZSA E, GRUIZ K, et al. Site-specific risk assessment in contaminated vegetable gardens[J]. Chemosphere, 2008, 71(7): 1301-1307.

[10] 云锬,吴德超,翁建兵,等.湖南湘潭锰矿区蔬菜及菜园土重金属污染研究[J].四川环境,2012,31(6):22-27.
YUN K, WU D C, WENG J B, et al. Study on heavy metals pollution in vegetables and soils in Xiangtan manganese mine[J]. Sichuan Environment, 2012, 31(6): 22-27.

[11] 国家环境保护局.土壤环境质量标准:GB 15618—1995[S].北京:中国标准出版社,2006.
National Environmental Protection Agency. Soil environmental quality standard for soils:GB 15618—1995 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.

[12] 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,1990:25-40.
China's Environmental Monitoring Station. The soil element background values[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 25-40.

[13] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.

[14] 卢岚岚,刘桂建,王兴明,等.淮南顾桥矿土壤环境中微量元素的分布及其生态风险评价[J].中国科学技术大学学报,2014,44(2):119-127.
LU L L, LIU G J, WANG X M, et al. Distribution and ecological risk assessment of trace elements in mining soil in Guqiao Coal Mine, Huainan Coalfield[J]. Journal of University of Science and Technology of China,

- 2014,44(2):119-127.
- [15] 杨净,王宁. 夹皮沟金矿开采区土壤重金属污染潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报,2013,32(3):595-600.
YANG J,WANG N. Assessment of potential ecological risk of heavy metals in soils from Jia-Pi-Gou Gold Mine Area, China[J]. Journal of Agro-Environment Science,2013,32(3):595-600.
- [16] 胡森,吴家强,彭佩钦,等. 矿区耕地土壤重金属污染评价模型与实例研究[J]. 环境科学学报,2014,34(2):423-430.
HU M,WU J Q,PENG P Q,et al. Assessment model of heavy metal pollution for arable soils and a case study in a mining area[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2014,34(2):423-430.
- [17] 徐玉霞,彭囿凯,汪庆华,等. 应用地累积指数法和生态危害指数法对关中西部某铅锌冶炼区周边土壤重金属污染评价[J]. 四川环境,2013,32(4):79-82.
XU Y X,PENG Y K,WANG Q H,et al. Soil heavy metal assessment of Lead and Zinc smelting area in western Guanzhong by geo-accumulation and potential ecological risk index method [J]. Sichuan Environment,2013,32(4):79-82.
- [18] 李瑞琴,于安芬,白滨,等. 甘肃中部高原露地菜田土壤重金属污染及潜在生态风险分析[J]. 农业环境科学学报,2013,32(1):103-110.
LI R Q,YU A F,BAI B,et al. Analysis on current situation and potential ecological risk and the characteristic of heavy metals pollution of soil in the Central Plateau of Gansu Province,China[J]. Journal of Agro-Environment Science,2013,32(1):103-110.
- [19] 沈体忠,陶齐成,彭文勇,等. 天门市蔬菜基地土壤重金属累积特征与潜在生态危害评价[J]. 湖北农业科学,2013,52(9):2016-2020,2037.
SHEN T Z,TAO Q C,PENG W Y,et al. Accumulative heavy metal features of soil and potential ecological risk assessment on vegetable base in Tianmen City [J]. Hubei Agricultural Sciences,2013,52(9):2016-2020,2037.
- [20] 肖海丰,臧淑英,关莹,等. 连环湖区域小东湖表层沉积物重金属污染及潜在生态风险[J]. 环境工程,2014,32(1):130-134,107.
XIAO H F,ZANG S Y,GUAN Y,et al. Pollution and potential ecological risk of heavy metals in surface sediments from Xiaodong lake in Lianhuan lake zone [J]. Environmental Engineering,2014,32(1):130-134,107.
- [21] 张晓举,于海洋,丁龙,等. 秦皇岛石河口海域沉积物重金属污染及生态风险评价[J]. 中国环境监测,2014,30(1):1-5.
ZHANG X J,YU H Y,DING L,et al. Pollution of heavy metals in the surface sediments and potential ecological risk from Shihe Rivers in Qinhuangdao[J]. Environmental Monitoring in China,2014,30(1):1-5.
- [22] 余敏,马骏. 应用 Hakanson 指数法评价玉环县污水处理有限公司邻近海域沉积物综合潜在生态风险[J]. 海洋开发与管理,2014(2):90-92.
YU M,MA J. Application of Hakanson index method assessing comprehensive potential ecological risk in sediments of adjacent sea area near Yuhuan Sewage Treatment Co. Ltd[J]. Ocean Development and Management,2014(2):90-92.
- [23] 崔旭,葛元英,张小红. 晋中市部分蔬菜中重金属含量及其健康风险[J]. 中国农学通报,2009,25(21):335-338.
CUI X,GE Y Y,ZHANG X H. Contents of heavy metals in some vegetables and their potential risks to human health in Jinzhong City[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin,2009,25(21):335-338.
- [24] 孔晓乐,吴重阳,曹靖,等. 干旱地区设施土壤和蔬菜重金属含量及人体健康风险——以白银市为例[J]. 干旱区资源与环境,2014,28(1):92-97.
KONG X L,WU C Y,CAO J,et al. A survey of heavy metal concentrations in soils and vegetables in Baiyin greenhouse production and their health risk [J]. Journal of Arid Land Resources and Environment,2014,28(1):92-97.
- [25] 李江燕,杨永珠,李志林,等. 云南个旧大屯镇蔬菜重金属污染现状与健康风险评价[J]. 安全与环境学报,2013,13(2):92-97.
LI J Y,YANG Y Z,LI Z L,et al. In-situ heavy-metal pollution and health risks in the vegetables in Datun Town,Gejiu City, Yunnan[J]. Journal of Safety and Environment,2013,13(2):92-97.
- [26] 李小飞,陈志彪,陈志强,等. 南方稀土采矿地土壤和蔬菜重金属含量及其健康风险评价[J]. 水土保持学报,2013,27(1):146-151.
LI X F,CHEN Z B,CHEN Z Q,et al. Concentrations and health risk assessment of heavy metals in soil and vegetables from REEs mining area, Fujian Province [J]. Journal of Soil and Water Conservation,2013,27(1):146-151.
- [27] 宋波,张学洪,蒙冬柳,等. 桂林市菜地土壤和蔬菜铅含量调查与污染评价[J]. 环境科学研究,2012,25(10):1155-1160.
SONG B,ZHANG X H,MENG D L,et al. Lead concentrations and contamination assessment in vegetables and soils in Guilin[J]. Research of Environmental Sciences,2012,25(10):1155-1160.
- [28] 钱翌,刘峥延,杨立杰. 青岛市蔬菜重金属污染及铅、镉健康风险评价[J]. 中国农学通报,2011,27(22):176-181.
QIAN Y,LIU Z Y,YANG L J. A survey of heavy metal contamination in commercial vegetables of Qingdao and lead health risks assessment[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin,2011,27(22):176-181.

- 收光谱法测定地质样品中微量铊[J]. 光谱实验室, 2010, 27(4):1560-1564.
- DONG M Q, XIE H D, PENG X F, et al. Determination of trace Thallium in geological samples by GFAAS with plastic foam preconcentration[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(4):1560-1564.
- [11] 黄青. 石墨炉法测定锌精矿中铊的含量[J]. 科技创新与应用, 2012(21):14.
- HUANG Q. Determination of Thallium in Zinc concentrate by GFAAS[J]. Technology Innovation and Application, 2012(21):14.
- [12] 张利群, 王晓辉, 宋晓春, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锑精矿中铅硒碲铊[J]. 冶金分析, 2012, 32(4):50-53.
- ZHANG L Q, WANG X H, SONG X C, et al. Determination of Plumbum, Selenium, Tellurium, Thallium in antimony concentrates by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(4):50-53.
- [13] 李国榕, 王亚平, 孙元方, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀散元素铬镓铟碲铊[J]. 岩矿测试, 2010, 29(3):255-258.
- LI G R, WANG Y P, SUN Y F, et al. Determination of Cr, Ga, In, Te and Tl in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(3):255-258.
- [14] 熊英, 吴赫, 王龙山. 电感耦合等离子体质谱法同时测定铜铅锌矿石中微量元素镓铟铊铋的干扰消除[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1):7-11.
- XIONG Y, WU H, WANG L S. Elimination of interference in simultaneous determination of Trace Ga, In, Ta, W and Mo in copper, Lead and Zinc ores by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(1):7-11.
- [15] 张勤, 刘亚轩, 吴健玲. 电感耦合等离子体质谱法直接同时测定地球化学样品中镓铟铊[J]. 岩矿测试, 2003, 22(1):21-27.
- ZHANG Q, LIU Y X, WU J L. Simultaneous determination of Gallium, Indium and Thallium in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(1):21-27.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 铜精矿中金、银、铂、钯、砷、汞、镉、镓、铟、锗、硒、碲、铊、铋的测定 电感耦合等离子体质谱法: SN/T 4243-2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Determination of Gold, Silver, Platinum, Palladium, Arsenic, Mercury, Cadmium, Gallium, Indium, Germanium, Selenium, Tellurium, Thallium, Lanthanum in copper concentrates. Inductively coupled plasma mass spectrometry method (ICP-MS): SN/T 4243-2015 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [17] 国家发展和改革委员会. 铊化学分析方法 第10部分: 铊量的测定 Na_2EDTA 滴定法: YS/T 569. 10-2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- National Development and Reform Commission. Methods for chemical analysis of Thallium—Part 10: Determination of Thallium content— Na_2EDTA titration: YS/T 569. 10-2015 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.

(责任编辑:米慧芝)

(上接第 126 页 Continue from page 126)

- [29] 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(1/2/3):28-37.
- [30] USEPA. Risk based concentration table[M]. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 2000.
- [31] 王敬国. 植物营养的土壤化学[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1995.
- WANG J G. Plant nutrition elements of soil chemistry [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 1995.
- [32] 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 X J, QIU R L, ZHOU X Y, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in Dabao Mountain, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(7):1406-1412.
- [33] ZHENG N, WANG Q C, ZHENG D M. Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the inhabitants around Huldau Zinc plant in China via consumption of vegetables[J]. Science of the Total Environment, 2007, 383(1/2/3):81-89.

(责任编辑:尹 闯)