

锌冶炼区菜地土壤和蔬菜重金属污染状况及风险评价

余志^{1,2}, 陈凤², 张军方², 黄代宽², 于恩江¹, 刘鸿雁^{1,3*} (1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省环境科学研究设计院, 贵州 贵阳 550081; 3. 贵州大学农学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 对黔西北地区某典型锌冶炼区菜地土壤和主要蔬菜进行取样调查, 测定了土壤和蔬菜可食用部分 Pb、Cd、Zn、Cu、As、Ni 6 种重金属的含量, 采用单项污染指数和综合污染指数法评价了土壤和蔬菜中重金属的污染状况, 并分别采用潜在生态风险指数(RI)和目标危险系数法(THQ)评价了菜地土壤重金属污染的潜在生态风险和蔬菜中重金属对成人和青少年的健康风险。结果表明, 该区域菜地土壤已受到重金属的重度污染, 且以 Cd 对综合指数的贡献最大, 土壤 Cd 存在极强生态风险, 研究区处于轻微、中等、强和很强的生态风险程度的采样点比例分别为 2.0%、14.3%、35.7%和 48.0%; 在所采集的蔬菜样本中, 土豆处于重度污染水平, 芸豆处于中度污染水平; 复合重金属健康风险指数评价结果表明, 食用研究区域蔬菜对成人和青少年儿童健康产生负面影响的可能性很大。

关键词: 锌冶炼; 土壤; 蔬菜; 重金属; 污染; 生态风险; 健康风险

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)05-2086-09

Contamination and risk of heavy metals in soils and vegetables from zinc smelting area. YU Zhi^{1,2}, CHEN Feng², ZHANG Jun-fang², HUANG Dai-kuan², YU En-jiang¹, LIU Hong-yan^{1,3*} (1.College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2.Guizhou Academy of Environmental Science and Designing, Guiyang 550081, China; 3.College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang 550025, China). *China Environmental Science*, 2019,39(5): 2086-2094

Abstract: The concentration of Pb, Cd, Zn, Cu, As and Ni in soils and dominant vegetables were determined based on the soil and vegetable samples collected from a representative zinc-smelting region in Northwest of Guizhou province. Both single factor pollution index and comprehensive pollution index methods were used to assess the concentration of heavy metals in soils and vegetables, and their potential ecological risks and health risks to adults and adolescents were also analyzed by the potential ecological risk index (RI) and target hazard quotient (THQ) methods. The results showed that the soils in the zinc-smelting area were contaminated by heavy metals and Cd contributed the most to the integrated pollution index; high ecological risks were imposed by Cd and there were 2.04%, 14.3%, 35.7% and 48.0% of sample sites in each category, decided according to the potential ecological risk index, of low, medium, high and extremely high risk, respectively. Among vegetable samples, the potatoes were heavily polluted and kidney beans were moderately polluted. Moreover, the comprehensive health risk index analysis suggested that the eating of vegetables grown in sample areas could cause serious potential health risks for adults and adolescents.

Key words: zinc smelting; soils; vegetables; heavy metals; contamination; ecological risk; health risk

菜地是利用强度大、投入和产出高、受人类活动影响大的一类农业土壤。近年来,关于菜地重金属含量的研究备受关注^[1]。随着经济社会快速发展的需要,矿产资源开发利用强度日益加强,同时越来越多的重金属污染物被排放到环境中。重金属污染物可以通过土壤迁移转换到蔬菜中,并在蔬菜内富集,最后通过食物链进入人体,对人们的健康产生潜在的危害,且这种污染具有隐蔽性、长期性、不可逆性等特点^[2-3]。鉴于此,国内外科研工作者对矿区周边菜地土壤污染特征、菜地中重金属迁移转化规律、蔬菜中重金属富集规律及存在的生态环境风险等方面进行了较为深入的研究,但由于土壤空间异质性强、不同矿区间污染特征不尽相同、不同区域间蔬

菜种植结构差异较大、不同蔬菜品种对重金属富集能力差异明显等原因,使得各矿区菜地土壤和蔬菜中重金属污染状况、生态环境风险不尽相同^[4-13]。

本研究区是典型的土法炼锌区,由于土法炼锌历史悠久、工艺落后,在生产过程中产生大量含重金属的废气、废水、废渣未经处理就全部排放于自然环境中,对周边土壤环境和生态景观造成了严重的污染和破坏。已有研究结果表明,该地区土壤中铅、

收稿日期: 2018-10-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1802602);国家基金委-贵州省人民政府联合基金项目(U1616442-2);贵州省土壤质量安全与水肥调控重点实验室(黔教合 KY 字[2016]001);贵州省生物学一流学科建设项目(GNYL[2017]009)

* 责任作者, 教授, hyliu@gzu.edu.cn

锌和镉等重金属污染严重^[14]。食用在污染土壤上种植的蔬菜已成为该地区居民重金属暴露的主要途径之一,极有可能造成当地居民的健康风险^[4],应当引起关注。

单项污染指数和综合污染指数法是评价土壤和蔬菜中重金属的通用方法,而潜在生态风险指数(RI)和目标危险系数法(THQ)是评价土壤重金属污染的潜在生态风险和食物中重金属对人体健康风险的有效办法^[15-17]。为摸清该区域菜地土壤和蔬菜存在的潜在安全风险,本文采用污染指数评价和健康风险评价模型,研究该区域菜地土壤的生态风险、蔬菜的污染状况以及可能会给居民造成的健康风险,研究结果有助于全面了解锌冶炼区菜地土壤和蔬菜中重金属的污染程度及可能存在的风险,为保障当地农产品质量和污染土壤的风险管控提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

研究样品均采自黔西北某典型锌冶炼区,样品采集时间集中在 2015~2016 年各类蔬菜收获时节。采样时有针对性地选择了矿区耕作年限较长且具有一定代表性的菜地样区,在每个样区内随机采集约 2~3 株白菜和萝卜、5~6 个土豆、10 株左右芸豆的可食部分,混合均匀后装袋,作为 1 个样品,采样量约为 500g;在每个采集蔬菜的点位同步采集菜地土壤样品,共采集白菜样品 14 个、萝卜样品 11 个、土豆样品 46 个、芸豆样品 30 个,共 101 个农作物样品,同步采集到菜地土壤样品 101 个,即共采集土壤和蔬菜样品 202 个。

土壤样品经风干、磨细过 100 目筛后装袋备用。蔬菜的可食部分用自来水冲洗后,再用去离子水洗净,置于 105℃烘箱中杀青 30min,然后 75℃烘干至恒重,粉碎研磨后过 100 目筛备用。

1.2 样品分析方法

本研究中菜地土壤样品中重金属参照国家相关标准(GB/T17141-1997)^[18]和 US EPA 3052^[19]分析测试,采用 HNO₃-HCl-HF 微波消解后测定;蔬菜中重金属参照国家相关标准分析测试(SN/T 0448-2011^[20]),采用 HNO₃-H₂O₂ 微波消解后测定。土壤和蔬菜待测液中重金属含量均采用美国热电 Thermo

电感耦合等离子体质谱仪 X2(ICP-MS)测定。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,所有玻璃器皿均在 10%的硝酸中浸泡 24h 以上。分析过程中采用空白样、平行双样、国家标准样品进行质量保证和质量控制,且加标回收率范围在 95%~105%。根据仪器检出的蔬菜重金属的结果是以干重计,但因蔬菜中重金属的相关标准是以湿重计,所以本文列出的蔬菜的结果均是根据蔬菜的含水率折算后湿重。

1.3 土壤和蔬菜重金属评价方法

1.3.1 土壤和蔬菜重金属污染评价 菜地土壤和蔬菜重金属污染采用单项污染指数法和内梅罗综合污染指数法开展评价^[3,21-23]。

单项污染指数计算方法,计算公式为:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

式中: P_i 为污染物 i 的单项污染指数; C_i 为污染物 i 的实测浓度 mg/kg; S_i 为污染物 i 在土壤和蔬菜中的限值 mg/kg。

当 $P_i \leq 1$ 时,表示土壤和蔬菜未受污染; $P_i > 1$ 时,表示土壤和蔬菜受到污染,且 P_i 值越大,受到的污染越重。

内梅罗综合污染指数法,计算公式为:

$$PN = \sqrt{\frac{P_{i均}^2 + P_{i最大}^2}{2}} \quad (2)$$

式中:PN 为土壤和蔬菜中重金属的综合污染指数; $P_{i均}$ 为重金属单项污染指数的平均值; $P_{i最大}$ 为重金属最大单项污染指数。内梅罗污染指数评价标准为:当 $PN \leq 0.7$ 时,为安全等级;当 $0.7 < PN \leq 1$ 时,为警戒限;当 $1 < PN \leq 2$ 时,为轻度污染;当 $2 < PN \leq 3$ 时,为中度污染;当 $PN > 3$ 时,为重度污染。

1.3.2 菜地土壤重金属生态风险评价 生态危害指数法是由瑞典科学家 Hakanson 提出用于评价土壤和沉积物中重金属污染生态风险评价的方法^[24],该方法根据重金属性质及环境行为特点,不仅考虑土壤中重金属含量,而且将重金属的生态效应、环境效应与毒理学联系在一起,被广泛用于土壤和沉积物生态风险评价。本文也采用该方法来进行研究区域菜地土壤的生态风险分级评价,其表达式为:

$$RI = \sum_i^m E_r^i = \sum_i^m T_r^i \times \frac{C_i}{C_n^i} \quad (3)$$

式中:RI 为土壤中多种重金属潜在生态危害指数; C_i 为单一元素实测值; C_n^i 为单一元素参比值,采用贵州省土壤环境背景值作为参照标准^[25], T_r^i 为第 i 种重金属元素的毒性系数; E_r^i 为第 i 种重金属的潜在生态危害系数.本文中几种重金属毒性系数:Pb 为 5,Cd 为 30,Zn 为 1,Cu 为 5,As 为 10,Ni 为 5.依据重金属的潜在生态危害系数(E_r^i),可将土壤中重金属污染状况划分为 5 个等级;依据重金属的潜在生态危害指数(RI)可将土壤中重金属污染程度划分为 4 个等级.因 Hakanson 研究的是 8 种有机污染物和重金属的潜在生态风险,而 RI 的大小与参评污染物的种类和数量有关,污染物的数目越多、毒性越强,RI 值就越大,因此,应用 RI 进行生态风险评价时,必须根据参评污染物的种类和数量对其进行调整,本文根据文献[24]中的方法对分级标准做相应调整,即 E_r^i 值风险分级的第一级上限值为非污染的污染系数($C=1$)与参评污染物中最大毒性系数相乘的结果,其他风险级别的上限值分别为上一级的分级值乘以 2.本研究的 6 种重金属中 Cd 的毒性系数为最大(30),得出 E_r^i 的第一级生态风险(轻微的生态危害)标准为<30,其余依次乘以 2(见表 1).对本研究中 6 种重金属 RI 的分级标准按如下方法调整:先根据 Hakanson 的第一级分级界限值(150)除以其研究的 8 种污染物的毒性系数总值(133),得到单位毒性系数的 RI 分级值(1.13),将单位毒性系数的 RI 分级值乘以本研究 6 种重金属的毒性系数总值(56),并取十位整数得到 RI 第一级界限值($1.13 \times 56 = 63.28 \approx 70$);其他级别的分级值分别用上一级的分级值乘 2 得到(表 1).调整后的重金属潜在生态危害指数评价标准如表 1 所示.

表 1 重金属潜在生态危害系数(E_r^i)、危害指数(RI)与危害程度分级的关系

Table 1 Relationship between potential ecological risk coefficients (E_r^i), risk indices(RI)of heavy metals and pollution degree

E_r^i		RI		生态危害程度
Hakanson	本研究	Hakanson	本研究	
<40	<30	<150	<70	轻微生态危害
40~80	30~60	150~300	70~140	中等生态危害
80~160	60~120	300~600	140~280	强生态危害
160~320	120~240	>600	>280	很强生态危害
>320	>240			极强生态危害

1.3.3 蔬菜摄入的健康风险评价 本研究中蔬菜摄入的健康风险采用文献[20]中提到的方法来评价.即研究区居民经蔬菜摄入的重金属量,采用日均摄入量(daily intake, DI)来度量,计算公式为:

$$DI = FIR \times C \tag{4}$$

式中:DI 为重金属的日均摄入量 mg/d;FIR 为蔬菜的日摄取速率 kg/d,以鲜重计; C 为蔬菜中度污染物的浓度 mg/kg.参照相关文献报道^[6,27]并结合当地居民的饮食习惯,确定研究区成人蔬菜的日摄取率 FIR 为 0.45kg/d,青少年儿童的 FIR 为 0.23kg/d.

采用 US EPA(美国国家环境保护局)推荐的目标危险系数法(target hazard quotient, THQ)模型评价摄入蔬菜中重金属的健康风险.其中,THQ 是以污染物暴露剂量与参考剂量的比值来表征非致癌风险水平,如果比值超过安全基准值 1.0,说明该污染物对人体具有潜在健康风险. THQ 的计算公式为^[20,26]:

$$THQ = \frac{EF \times ED \times FIR \times C}{RfD \times BW \times AT} \tag{5}$$

式中:THQ 为目标危险系数;EF 为暴露频率 d/a;ED 为暴露年限,a;FIR 和 C 的含义同式(3); RfD 为重金属暴露参考剂量 mg/(kg·d);BW 为受体体重 kg;AT 为平均暴露时间($ED \times 365$).

根据 US EPA 综合风险信息数据库及其他相关文献资料,得到式(5)中的模型参数(表 2).

表 2 蔬菜健康风险评价模型参数取值

Table 2 Parameters of assessment models

评价参数	成人参考值	青少年儿童参考值	参考文献
BW (kg)	60	32	[6,20]
ED (a)	70	70	[26]
EF (d/a)	365	365	[20]
RfD [mg/(kg·d)]	RfD (Pb)= 3.50×10^{-3}		[25]
	RfD (Cd)= 1.00×10^{-3}		[25]
	RfD (Cu)= 4.00×10^{-2}		[26]
	RfD (Zn)= 3.00×10^{-1}		[26]
	RfD (As)= 3.00×10^{-4}		[25]
	RfD (Ni)= 2.00×10^{-2}		[11]

重金属对人体健康的影响一般是由多种元素共同作用的结果,因此计算多种重金属复合风险,计算公式为:

$$TTHQ = \sum THQ \tag{6}$$

式中:TTHQ<1,表明没有明显的负面影响;TTHQ>1,表明对人体健康产生负面影响的可能性很大;

TTHQ>10,表明存在慢性毒性效应.

1.4 数据处理和分析

数据处理、分析和作图采用 SPSS 20 和 Origin 8.5 软件.

2 结果与讨论

2.1 菜地土壤中重金属污染状况

调查结果表明,研究区菜地土壤 pH 值的平均值为 6.55,处于偏酸性的水平.研究区菜地土壤中 6 种重金属的含量情况统计结果如表 3 所示.重金属 Pb、Cd、Zn、Cu、As、Ni 的平均含量分别为 87.18,2.07,261.0,97.81,12.29,56.43mg/kg,贵州省土壤 Pb、Cd、Zn、Cu、As、Ni 元素的背景值分别为 29.3,0.13,82.4,25.7,13.3,33.7mg/kg^[25],研究区菜地土壤重金属超过背景值点位所占比例分别为:74.5%、100%、90.8%、97.3%、39.7%和 86.3%.对照《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618- 2018)^[29]风险筛选值,土壤重金属单项污染指数呈 Cd>Cu>Zn>Pb>Ni>As 的特征.锌冶炼区菜地土壤受到 Cd 的严重污染(单项污染指数为 6.00),除此之外,也受到 Zn 和 Cu 不同程度的污染(单项污染指数>1).内梅罗综合污染指数

评价的结果表明,研究区菜地土壤已受到重金属的严重污染. Cu、As 和 Ni 的变异系数均<100%,表明 Cu、As 和 Ni 在不同土壤采样点位之间的含量分布相对比较均匀,已有研究表明,Cu 和 Ni 主要受地质背景的影响^[30-31];Pb、Cd 和 Zn 的变异系数均>100%,出现了较多的极端异常值,表明这些元素在研究区受人类活动影响强烈,空间分布较不均匀,可能存在局部点源污染,已有研究表明这些元素常常受外源污染因素的影响,文献[7]也指出 Pb、Cd、Zn 污染与历史铅锌冶炼有关,与本研究区域潜在污染源一致.研究^[8]表明,离南宁市冶炼厂 500m 的菜地土壤 Pb、Zn 和 Cd 含量严重超标,分别达到 991.59、596.78 和 22.06mg/kg;离白银市矿区 14km 的菜地土壤重金属 Cd 和 As 含量超标^[32];邹天森等^[33]对湖北某废弃铅冶炼企业周边土壤铅的调查结果表明,废弃铅冶炼企业周边土壤在 500m 范围内污染最为严重,在 500~2000m 之间呈轻度或中度污染;李江燕等^[9]对云南个旧锡矿区菜地土壤重金属的研究结果表明,菜地土壤 Cd、Zn 和 Cu 含量均超标,分别为国家土壤环境质量的 5.32 倍、1.65 倍和 1.33 倍;本研究调查结果同样表明,锌冶炼区菜地土壤重金属呈重度污染特征.

表 3 研究区菜地土壤重金属的含量水平
Table 3 Concentrations of heavy metals in soils from the research area

元素	含量(mg/kg)					变异系数(%)	单项污染指数	超标率(%)	综合污染指数	污染等级
	最小值	最大值	平均值	中位值	标准偏差					
Pb	9.230	796.0	87.18	39.57	149.3	171	0.79	19.4	4.41	重度污染
Cd	0.176	35.60	2.071	0.919	4.060	196	6.00	91.8		
Zn	19.02	3483	261.0	129.0	451.5	173	1.10	25.5		
Cu	13.74	317.0	97.81	83.52	64.82	66.3	1.39	49.3		
As	0.148	73.80	12.29	10.14	12.00	97.6	0.40	5.48		
Ni	11.76	117.2	56.43	55.49	20.99	37.2	0.58	12.3		

2.2 菜地土壤中重金属污染评价

研究表明,土壤酸性环境条件将提高重金属的活性,从而加大土壤重金属污染的生态风险水平^[35].研究区土壤处于偏酸性水平,Cd 是最主要的生态风险因子,其潜在生态风险程度很高,极强、很强、强的和中等危害生态风险的样点数分别占总样点数的 48.0%、28.6%、21.4%和 2.04%.其次是 Pb,很强、强的、中等和轻微危害生态风险的样点数分别占总样点数的 3.06%、2.04%、6.12%和 88.8%,即

以轻微生态风险危害为主.Cu 的强的、中等和轻微危害生态风险的样点数分别占总样点数的 1.37%、11.0%和 87.7%. Zn、As 和 Ni 的生态风险较低,达到轻微生态风险的样点占总样点数的 95%以上.6 种重金属潜在生态危害大小顺序为: Cd>Pb>Cu>As>Zn>Ni (表 4),此研究结果与文献[35]中对于会泽某铅锌矿周边农田土壤重金属生态风险评价的研究稍有差异.

从表 4 中不同 RI 风险级别样点数占总样点数

的比例来看,轻微生态风险样点数占 2.04%,中等、强的和很强的生态风险分别占 14.3%、35.7%和 48.0%,说明研究区域存在不同程度的土壤重金属污染风险,且强的和很强的生态危害样点数占 83.7%,说明该区域菜地土壤生态危害的程度较重.

表 4 不同生态风险级别样点数占总样点数的百分比
Table 4 Percentages of sites at different risk levels in the total sample sites

评价指标	重金属	毒性系数	生态危害程度(%)				
			轻微危害	中等危害	强的危害	很强危害	极强危害
E_r	Pb	5	88.8	6.12	2.04	3.06	0.00
	Cd	30	0.00	2.04	21.4	28.6	48.0
	Zn	1	99.0	1.00	0.00	0.00	0.00
	Cu	5	87.7	11.0	1.37	0.00	0.00
	As	10	97.3	2.74	0.00	0.00	0.00
	Ni	5	100	0.00	0.00	0.00	0.00
RI			2.04	14.3	35.7	48.0	

2.3 蔬菜中重金属污染状况

锌冶炼区菜地土壤上采集的不同蔬菜中重金属含量的统计结果及显著性差异分析等见图 1.冶炼区白菜中重金属 Pb、Cd、Zn、Cu、As、Ni 的平均含量分别为 0.099,0.092,4.139,0.307,0.019,0.247mg/kg;萝卜中重金属 Pb、Cd、Zn、Cu、As、Ni 的平均含量分别为 0.015,0.051,3.273,0.214,0.016,0.267mg/kg;土豆中重金属 Pb、Cd、Zn、Cu、As、Ni 的平均含量分别为 0.064,0.097,4.004,1.167,0.750,0.243mg/kg;芸豆中重金属 Pb、Cd、Zn、Cu、As、Ni 的平均含量分别为 0.295,0.045,21.38,7.785,0.000,0.943mg/kg.在白菜、萝卜、土豆和芸豆中,Zn 的含量最高,其次是 Cu 和 Ni,而 Pb、Cd、As 含量在不同的作物中无一定的规律.Zn、Cu 和 Ni 在蔬菜中含量相对较高其他重金属高,可能与其在对应土壤中含量较高有关;而 Pb 在土壤中的平均含量也较高,但在蔬菜中的含量相对较低,可能是因为 Pb 的迁移性相对较弱,是植物不易累积的元素^[36-37].

由图 1 可看出,Pb 在蔬菜中的平均含量从大到小依次为:芸豆>白菜>土豆>萝卜,且各含量之间无显著性差异;Cd 依次为土豆>白菜>萝卜>芸豆,且各含量之间无显著性差异;Zn 依次为芸豆>白菜>土豆>萝卜,且 Zn 在芸豆中的含量显著高于在白菜、土豆和萝卜中的含量;Cu 依次为芸豆>土豆>白菜>萝卜,

且 Cu 在芸豆中的含量显著高于在白菜、土豆和萝卜中的含量;As 依次为土豆>白菜>萝卜>芸豆,且 As 在土豆中的含量显著高于在白菜、萝卜和芸豆中的含量;Ni 依次为芸豆>萝卜>白菜>土豆,且 Ni 在芸豆中的含量显著高于在白菜、土豆和萝卜中的含量.本研究萝卜中的 Pb、Cd、Zn、Cu 和 As 的含量水平都较其他蔬菜中相对低,可能是因为萝卜叶对重金属元素的富集能力大于萝卜根(可食部分),Pb 和 As 在萝卜叶中具有明显的富集优势,萝卜叶中 Pb 和 As 平均含量为根的 10 倍, Cd 在萝卜中的含量都比较低^[38].

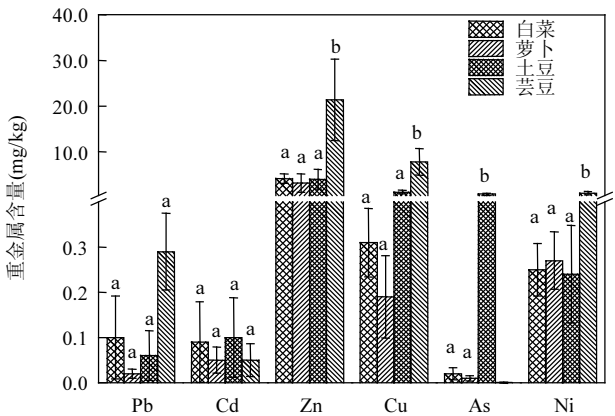


图 1 蔬菜中重金属含量及显著性差异分析
Fig.1 The heavy metals concentration and significance difference among vegetables
蔬菜重金属含量之间的显著性差异采用 SPSS 的 ANOVA 分析($P<0.05$), 同一列不同的字母表示各蔬菜中同种重金属含量水平存在显著性差异

2.4 蔬菜重金属富集特征

蔬菜重金属的富集系数是指蔬菜中重金属含量与土壤中重金属含量的比值,它可以大致反映蔬菜在相同土壤重金属含量条件下对重金属的吸收能力.重金属富集系数越小,则表明其吸收重金属的能力越差,抗土壤重金属污染的能力则越强^[39].从表 5 可看出,白菜和萝卜对重金属元素平均富集系数大小的顺序一致,均为 Cd>Zn>As>Ni>Cu>Pb,土豆重金属元素平均富集系数大小的顺序为 Cd>As>Cu>Zn>Ni>Pb,芸豆重金属元素平均富集系数大小的顺序为 Cu>Zn>Cd>Ni>Pb>As.可看出,不同蔬菜品种对不同种类的重金属富集规律不同^[10,40];在 6 种重金属元素中,Cd、Zn 较容易在 4 种蔬菜中富集,而 Pb 最不容易在蔬菜中富集,此结论与前人的研究结果

一致,因为重金属 Cd、Zn 活性较强,较易被植物吸收^[22,36-37].从不同蔬菜对重金属的富集能力来看,芸豆对 Pb、Zn、Cu 和 Ni 的富集能力相对较高;白菜和萝卜对 Cd 的富集能力相对较高;萝卜和土豆对 As 的富集能力相对较高.可看出,不同蔬菜对不同重金属的富集能力存在较为显著的差异.

2.5 蔬菜中重金属的污染评价

如表 6 所示,在所采集的白菜、萝卜、土豆和芸豆样本中,受到重金属污染最重的是土豆,处于重度污染水平;其次是芸豆,处于中度污染水平;白菜和萝卜均处于轻度污染水平.所有土豆样本中,污染最重的元素是 Cd 和 As,超标率分别为 39.1%和 46.2%;其次是 Ni 和 Pb,超标率分别为 7.69%和 4.35%;Zn 和 Cu 的平均含量均未超过标准限值,且无点位超标.芸豆样本中,污染最重的元素是 Ni 和 Zn,其平均污

染指数分别为 1.57 和 1.07,超标率分别为 60.9%和 52.2%;其次是 Cu、Pb 和 Cd,超标率分别为 13.0%、4.35%和 4.35%;As 未在芸豆中检出.白菜样本中,Pb、Cd、Zn、超标率分别为 7.14%、14.3%和 14.3%,Zn、Cu、As、Ni 共 6 种重金属元素的平均含量均未超过标准限值,部分点位的 Pb、Cd、Ni 含量超标,Cu 和 As 均没有点位超标;萝卜样本中,污染最重的元素是 Cd,其平均含量超过标准限值,平均污染指数为 1.15,超标率为 42.9%;其次是 Ni,超标率为 14.3%;其余重金属元素 Pb、Zn、Cu、As 的平均含量均未超过标准限值,且无点位超标.可见,不同蔬菜品种对不同种类的重金属吸收与累积规律不同^[40],在生产上可以利用不同作物对不同重金属的吸收特点,有选择性地栽培作物,减少作物对土壤重金属的吸收富集,有效降低公众身体健康受损的潜在威胁.

表 5 蔬菜重金属富集系数
Table 5 Bio-concentration factors of heavy metals in vegetables

蔬菜	项目	富集系数(BCF)					
		Pb	Cd	Zn	Cu	As	Ni
白菜	范围	0.0002~0.008	0.019~0.341	0.010~0.090	0.002~0.022	0.0004~0.133	0.002~0.027
	平均值	0.003	0.100	0.042	0.005	0.025	0.006
萝卜	范围	0.0001~0.002	0.014~0.333	0.011~0.197	0.002~0.009	0.001~0.175	0.001~0.042
	平均值	0.001	0.109	0.069	0.003	0.064	0.012
土豆	范围	0.0001~0.009	0.003~0.429	0.000~0.036	0.003~0.032	0.005~0.278	0.001~0.020
	平均值	0.001	0.085	0.008	0.011	0.072	0.004
芸豆	范围	0.000~0.140	0.000~0.257	0.000~0.341	0.004~0.473	0.000~0.002	0.004~0.060
	平均值	0.007	0.072	0.139	0.144	0.0001	0.020

表 6 蔬菜重金属单项污染指数和综合污染指数
Table 6 Single factor pollution index and comprehensive pollution index of the heavy metals in vegetables

蔬菜	单项污染指数和超标率												综合污染指数(PN)	污染等级
	Pb		Cd		Zn		Cu		As		Ni			
	污染指数	超标率(%)	污染指数	超标率(%)	污染指数	超标率(%)	污染指数	超标率(%)	污染指数	超标率(%)	污染指数	超标率(%)		
白菜	0.31	7.14	0.46	14.3	0.21	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	0.41	14.3	1.23	轻度污染
萝卜	0.18	0.00	1.15	42.9	0.18	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.57	14.3	1.81	轻度污染
土豆	0.32	4.35	0.97	39.1	0.15	0.00	0.11	0.00	0.85	46.2	0.23	7.69	3.04	重度污染
芸豆	0.54	4.35	0.45	4.35	1.07	52.2	0.78	13.0	0.00	0.00	1.57	60.9	2.90	中度污染

2.6 菜地土壤-蔬菜中重金属含量的相关性分析

锌冶炼区菜地土壤与蔬菜可食部分重金属含量间的相关系数列于表 7.蔬菜中 Cd 含量与菜地土壤中的 Pb 和 Zn 含量呈显著正相关($P<0.01$);蔬菜中 Zn 含量与菜地土壤中的 Cd 和 As 含量呈显著正相

关($P<0.01$);蔬菜中 Cu 含量与菜地土壤中的 Cd 和 As 含量呈显著正相关($P<0.01$);蔬菜中 As 含量与菜地土壤中的 Cu 含量呈显著正相关($P<0.05$);蔬菜中 Ni 含量与菜地土壤中的 Cd 和 As 含量呈显著正相关($P<0.05$ 或 $P<0.01$);而蔬菜中其他重金属与土壤

中重金属均无显著相关性.可见,大部分菜地土壤重金属与蔬菜重金属间并无显著相关性,可能是由于植物从土壤中吸收和富集重金属的多少与土壤中重金属总量并无线性关系,而与土壤中重金属的植物有效态直接相关^[41].也有研究表明^[42],农产品中重金属含量与土壤中重金属的化学形态、生物有效性有关.朱书法等^[43]的研究也表明,不同种类的重金属,由于其物理化学行为和生物有效性的差异,在土壤-农作物系统中的迁移转化规律明显不同.因此,对于土壤重金属的研究,不仅应关注土壤重金属的总量,还应对土壤重金属的不同赋存形态进行分析,通过研究重金属不同形态对生物吸收的贡献程度,可以确定其生物有效性的大小,进而进行生物有效性评价,有助于今后更准确地开展土壤重金属污染评价.

表 7 菜地土壤重金属与蔬菜重金属含量间相关性分析
Table 7 The correlations between heavy metals concentration in soils and vegetables

土壤重 金属	蔬菜重金属					
	Pb	Cd	Zn	Cu	As	Ni
Pb	-0.036	0.358**	-0.043	-0.128	0.135	-0.140
Cd	0.126	-0.075	0.273**	0.285**	-0.113	0.302*
Zn	-0.033	0.402**	-0.36	-0.113	0.190	-0.139
Cu	0.082	-0.099	-0.140	-0.155	0.302*	0.038
As	-0.029	0.027	0.304**	0.321**	-0.129	0.412**
Ni	0.078	-0.044	0.139	0.152	0.123	0.198

注:**相关性在0.01水平,*相关性在0.05水平.

2.7 经蔬菜摄入的重金属污染健康风险评价

土壤中重金属可通过蔬菜根系吸收进入植物体内,并积累在作物不同器官和组织中,如果蔬菜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.本研究根据公式(4)(5)(6)和表 2 中的评价参数,分别计算了锌冶炼区成人和青少年儿童通过食用蔬菜摄入重金属的 DI 值、THQ 值和 TTHQ 值,计算结果见表 8.对于成人和青少年儿童来说,单个重金属 Pb、Cd、Zn、Cu、Ni 引起的健康风险不高,风险指数(THQ)均小于 1;成人和青少年儿童 As 的 THQ 分别为 4.88 和 4.67,说明 As 对成人和青少年儿童均会造成潜在的健康风险.而研究区采集的 4 种蔬菜中,白菜、萝卜和芸豆中 As 均无超标现象,受 As 污染最重的蔬菜是土豆,超标率达 46.2%,而土豆正是该研究区产量最大、最主要食用的蔬菜之一,这应引起相关部门的高度重视,急切需

要对锌冶炼区重金属污染土壤采取适当的防治措施,以减少重金属通过土壤-植物系统经由蔬菜摄入途径对人体健康造成的影响.复合重金属健康风险指数评价结果表明,食用研究区域蔬菜对成人和青少年儿童健康产生负面影响的可能性很大.

表 8 食用蔬菜的重金属摄入量及健康风险
Table 8 Intake and health risk of heavy metals in vegetables

重金属	DI(mg/(kg·d))		THQ	
	成人	青少年儿童	成人	青少年儿童
Pb	0.05	0.03	0.25	0.24
Cd	0.03	0.02	0.54	0.52
Zn	3.69	1.88	0.20	0.20
Cu	1.06	0.54	0.44	0.42
As	0.09	0.04	4.88	4.67
Ni	0.19	0.10	0.16	0.15
TTHQ			6.48	6.21

3 结论

3.1 研究区土壤受到重金属不同程度的污染,尤其是 Cd 污染最为突出.

3.2 蔬菜受重金属污染状况有差异,重金属对蔬菜的污染程度为土豆最重,处于重度污染水平,其次是芸豆,处于中度污染水平,白菜和萝卜均处于轻度污染水平.

3.3 食用该区域蔬菜引起单一重金属 As 对人体健康的风险明显,而 Pb、Cd、Zn、Cu、Ni 对人体健康的风险不明显;复合重金属污染对成人和青少年儿童产生负面影响的可能性很大.

3.4 大部分菜地土壤重金属含量与蔬菜可食部分重金属含量间无显著相关性.

参考文献:

[1] 师荣光,周启星,刘凤枝,等.天津郊区土壤-蔬菜系统中 Cd 的积累特征及污染风险 [J]. 中国环境科学, 2008,28(7):634-639.
Shi R G, Zhou Q X, Liu F Z, et al. Cadmium accumulation and pollution risks to human health based on Monte- Carlo model of soil and vegetable-using vegetable field in Tianjin suburbs as example [J]. China Environmental Science, 2008,28(7): 634-639.

[2] 汪琳琳,方凤满,蒋炳言.中国菜地土壤和蔬菜重金属污染研究进展 [J]. 吉林农业科学, 2009,34(2):61-64.
Wang L L, Fang F M, Jiang B Y. Processes of studies of heavy metal pollution of soil and vegetables on China vegetable field [J]. Journal of Jilin Agricultural Sciences, 2009,34(2):61-64.

[3] 杨 晶,赵云利,甄 泉,等.某污灌区土壤与蔬菜重金属污染状况及

- 健康风险评价 [J]. 生态与农村环境学报, 2014,30(2):234-238.
- Yang J, Zhao Y L, Zhen Q, et al. Heavy metal pollution and health risk assessment of soil and vegetable in a sewage-irrigated area [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2014,30(2):234-238.
- [4] 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(2/3):223-230.
- [5] 吴劲楠,龙 健,刘灵飞,等.某铅锌矿区农田重金属分布特征及其风险评价 [J]. 中国环境科学, 2018,38(3):1054-1063.
- Wu J N, Long J, Liu L F, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metal pollution in farmland soil of a lead-zinc mining area [J]. China Environmental Science, 2018,38(3):1054-1063.
- [6] 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.
- [7] Šajin R, Halamic J, Peh Z, et al. Assessment of the natural and anthropogenic sources of chemical elements in alluvial soils from the Drava River using multivariate statistical methods [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2011,110(6):278-289.
- [8] Cui Y J, Zhu Y G, Zhai R H, et al. Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning, China [J]. Environment International, 2004,30(6):785-791.
- [9] 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及健康风险评价 [J]. 安全与环境学报, 2013,13(2):91-96.
- 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):91-96.
- [10] 朱兰保,高升平,盛 蒂,等.蚌埠市蔬菜重金属污染研究 [J]. 安徽农业科学, 2006,34(12):2772-2773,2846.
- Zhu L B, Gao S P, Sheng D, et al. Analysis and evaluation on contamination of heavy metal in vegetables of Bengbu City [J]. Journal of Anhui Agri. Sci, 2006,34(12):2772-2773,2846.
- [11] 陈同斌,宋 波,郑袁明,等.北京市菜地土壤和蔬菜镍含量及其健康风险 [J]. 自然资源学报, 2006,21(3):349-361.
- Chen T B, Song B, Zheng Y M, et al. A survey of nickel concentrations in vegetables and vegetable soils of Beijing and their healthy risk [J]. Journal of Natural Resources, 2006,21(3):349-361.
- [12] 黄楚珊,胡国成,陈棉彪,等.矿区家庭谷物和豆类重金属含量特征及风险评价 [J]. 中国环境科学, 2017,37(3):1171-1178.
- Huang C S, Hu G C, Chen M B, et al. Heavy metal content characteristics and risk assessment of household cereal and beans from mining areas [J]. China Environmental Science, 2017,37(3):1171-1178.
- [13] 宋 波,伏风艳,张学洪,等.桂林市菜地土壤和蔬菜砷含量调查与健康风险评估 [J]. 环境科学学报, 2014,34(3):728-735.
- Song B, Fu F Y, Zhang X H, et al. A survey of arsenic concentration in vegetables and soils in Guilin and the human health risks assessment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014,34(3):728-735.
- [14] Yuan Z M, Yao J, Wang F, et al. Potentially toxic trace element contamination, sources, and pollution assessment in farmlands, Bijie City, southwestern China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2017,189(1):25.
- [15] 卢一富,李云峰,苗向前,等.微小铅锌矿区土壤和植物重金属污染特征及风险评价 [J]. 生态与农村环境学报, 2015,31(4):566-571.
- Lu Y F, Li Y F, Miao X Q, et al. Heavy metal pollution of soil and plants in areas of micro-sized lead-zinc mine and risk assessment [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2015,31(4): 566-571.
- [16] 李 杰,祝 凌,仝利红,等.蔬菜温室长期种植下土壤重金属累积风险评价 [J]. 农业环境科学学报, 2018,37(10):2159-2165.
- Li J, Zhu L, Tong L H, et al. Risk assessment of heavy metals accumulation in soils under long-term greenhouse vegetable cultivation conditions [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(10):2159-2165.
- [17] 余 璇,宋柳霞,滕彦国.湖南省某铅锌矿土壤重金属污染分析与风险评价 [J]. 华中农业大学学报, 2016,35(5):27-32.
- Yu X, Song L T, Teng Y G. Pollution analysis and ecological environment risk assessment of heavy metals in soil of a Pb-Zn mine in Hunan Province [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2016,35(5):27-32.
- [18] GB/T17141-1997 土壤质量 铅、镉从测定 石墨原子吸收分光光度法 [S].
- GB15618-2018 Soil quality-Determination of lead, cadmium Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [S].
- [19] US EPA. Method 3052Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices [S]. Washington DC: Environmental Protection Agency. 1996.
- [20] SN/T 0448-2011 进出口食品中砷、汞、铅、镉的检测方法 电感耦合等离子质谱(ICP-MS)法 [S].
- SN/T 0448-2011 Determination of mercury and arsenic in food for export [S].
- [21] 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 [J]. Acta Geographica Sinica, 2008,63(9):994-1003.
- [22] 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]. Environment Science, 2013,34(3):1076-1085.
- [23] 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.
- [24] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach [J]. Water Research, 1980,14(8):975-1001.
- [25] 国家环境保护局.中国土壤环境背景值 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990.
- Environmental protection bureau of the People's Republic of China,

- Background value of soil environment in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.
- [26] 李一蒙,马建华,刘德新,等.开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价 [J]. 环境科学, 2015,36(3):1037-1044.
- Li Y M, Ma J H, Liu D X, et al. Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risks of urban soils in Kaifeng City, China [J]. Environmental Science, 2015,36(3):1037-1044.
- [27] 余 忠,胡学玉,刘 伟,等.武汉市城郊蔬菜种植区重金属积累特征及健康风险评价 [J]. 环境科学研究, 2014,27(8):881-877.
- Yu Z, Hu X Y, Liu W, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in suburban agricultural areas of Wuhan, China [J]. Research of Environmental Sciences, 2014,27(8): 881-877.
- [28] 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.
- [29] GB15618-2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行) [S].
- GB15618-2018 Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agricultural land [S].
- [30] Boruvka L, Vacek O, Jehlička J. Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils [J]. Geoderma, 2005,128(4):289-300.
- [31] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils [J]. Environmental Pollution, 2001,114(3):313-324.
- [32] Li Y, Wang Y B, Gou X, et al. Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China [J]. China Journal of Environmental Sciences, 2006,18(6):1124-1134.
- [33] 邹天森,潘立波,王慢想,等.某废弃铅冶炼企业周边土壤和蔬菜的铅含量及分布特征 [J]. 农业资源与环境学报, 2016,33(4):376-383.
- Zou T S, Pan L B, Wang M X, et al. Lead contents and distribution characteristics of soils and vegetables around an abandoned lead smeltery [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2016,33(4):376-383.
- [34] Sauvé S, Hendershot W, Allen H E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(7):1125-1131.
- [35] 陆泗进,王业耀,何立环.会泽某铅锌矿周边农田土壤重金属生态风险评价 [J]. 生态环境学报, 2014,23(11):1832-1838.
- Lu S J, Wang Y Y, He L H. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the paddy soils around a Pb-Zn mine in Huize country [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014,23(11): 1832-1838.
- [36] Sims J T, Kline J S. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co composted sewage sludge [J]. Journal of Environmental Quality, 1991,20(2):387-395.
- [37] 朱晓晃,杨元根,毕 华,等.海南土壤中 Zn、Pb、Cu、Cd 四种重金属含量及其生物有效性的研究 [J]. 矿物学报, 2004,24(3):239-244.
- Zhu W H, Yang Y G, Bi H, et al. Research on the total bioavailable concentrations and bioavailability of Zn, Pb, Cu and Cd in soils in Hainan Province [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2004,24(3): 239-244.
- [38] 王晓芳,罗立强.铅锌银矿区蔬菜中重金属吸收特征及分布规律 [J]. 生态环境学报, 2009,18(1):143-148.
- Wang X F, Luo L Q. Uptake of heavy metal in vegetables grown in Pb-Zn-Ag mine, Nanjing [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009,18(1):143-148.
- [39] 宋 波,陈同斌,郑袁明,等.北京市菜地土壤和蔬菜镉含量及其健康风险分析 [J]. 环境科学学报, 2006,26(8):1343-1353.
- Song B, Chen T B, Zheng Y M, et al. A survey of cadmium concentration s in vegetables and soils in Beijing and the potential risks to human health [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006,26(8): 1343-1353.
- [40] 谢正苗,李 静,陈建军,等.中国蔬菜地土壤重金属健康风险基准的研究 [J]. 生态毒理学报, 2006,1(2):172-179.
- Xie Z M, Li J, Chen J J, et al. Study on guidelines for health risk to heavy metals in vegetable plantation soils in China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2006,1(2):172-179.
- [41] Ramos L, Hernandez L M, Gonzalez M J. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Donana National Park [J]. Journal of Environmental Quality, 1994,23(1):50-57.
- [42] Fairbrother A, Wenstel R, Sappington K, et al. Framework for metals risk assessment [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007, 68(2):145-227.
- [43] 朱书法,董铁有,姜 勇.洛阳市郊区蔬菜地土壤-蔬菜中重金属含量的相关性研究 [J]. 安徽农业科学, 2008,36(3):837-839.
- Zhu S F, Dong T Y, Jiang Y. Correlation of the heavy metal content in soil and vegetable from luoyang suburban vegetable field [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2008,36(3):837-839.

作者简介: 余 志(1984-),男,贵州贵阳人,高级工程师,贵州大学博士研究生,主要从事土壤重金属污染研究.发表论文 5 篇.