小秦岭金矿区小麦和玉米重金属的健康风险评价

张江华,徐友宁,吴耀国

西北工业大学应用化学系,西安,710072

内容提要:重金属污染引发的农产品质量安全问题已成为全社会关注的焦点。为了解小秦岭金矿开发引起的 重金属污染风险,采集了同点位的农田土壤、小麦和玉米籽粒样品,测定了其中 Hg、Pb、Cd、Cr、As、Cu 和 Zn 的含 量及其在土壤中的形态;采用指数法和 RAC 风险评价法分析了土壤重金属的污染风险,采用转移因子和目标风险 指数法评价了小麦、玉米籽粒中重金属的健康风险。结果表明:小秦岭金矿区土壤中 Hg、Pb、Cd、Cu、Zn 含量受矿 业活动影响强度大,在土壤中累积明显;土壤中 Hg、Cd、Pb、Cu 总量超过了国家限值,呈现污染;Cd、Hg、Cu 具有潜 在生态风险。小麦和玉米籽粒中 Pb 以及玉米籽粒中的 Cd 的平均含量高于国家标准,呈现一定程度的污染;部分 小麦样品中的 Hg、Cd 和部分玉米样品中的 Cd 超过 WHO/FAO 安全限值,小麦和玉米籽粒中度 Pb 平均含量超过 欧盟安全标准,说明具有潜在的健康风险。重金属的转移因子表明 Cd、Zn 及 Cu 比其他重金属更容易从土壤转移 到小麦和玉米籽粒中;通过小麦对重金属的摄入量略高于玉米,远低于 WHO/FAO 推荐剂量;目标风险指数评价 表明,只消费小麦或玉米基本不产生健康风险,但同时消费矿区生长的小麦和玉米具有较高的 Pb 健康风险。

关键词:小麦;玉米;土壤;重金属;健康风险;小秦岭金矿区

重金属是具有潜在危害的重要污染物,在生物 体内富集,成为持久污染物,造成严重的环境问题 (Wahsha et al., 2012; Feng Yanhong et al., 2017; Lingxiao et al., 2017)。作为一种持久性潜 在有毒污染物的重金属,一旦进入农田土壤后因不 能被生物降解而长期存留且不断积累,直接危及食 品安全和人体健康(Joseph et al., 2015; Seyed AliMazhari et al., 2017)。食用在污染土壤上种植 的农作物已成为重金属毒害人体的重要途径(Wang Xilong et al., 2005; Zheng Na et al., 2007; Chary et al., 2008; Lima et al., 2008)。中国部分采矿 区、冶炼区是重金属的重点扩散区域(Chu Na et al., 2008; Zeng Xibai et al., 2013; Chang Yuhu et al., 2015; Chen Long et al., 2016), 而金属矿山是 研究重金属生态环境风险的典型区和重点区(Liao Guoli et al., 2008; Wang Xiaoliang et al., 2013).

小秦岭金矿区是我国主要黄金产地之一(Sun Weizhi et al., 2012; Wang Kunming et al., 2016;

Ye Huishou et al., 2016; Wang Lei et al., 2018)。 前人研究表明,该地区多年的矿业开采、选矿、冶炼 活动产生了大量的污染源,造成地表水重金属污染 和底泥的重金属富集(Zhang Jianghua et al., 2013; Liu Ruiping et al., 2014)。污染源的随风扬 尘与污水灌溉导致矿区土壤出现重金属的累积(Xu Youning et al., 2014),进而对农作物产生潜在风 险(Wu Yaoguo et al., 2010; Nouri et al., 2016)。 但小秦岭金矿区小麦与土壤之间的响应关系和时间 尺度上的动态跟踪研究鲜见报道。谷类几乎是全世 界日常饮食结构中最大量的终身消费食物(Caussy et al., 2003),因此开展小麦和玉米重金属的健康 风险评价具有重要的现实意义。

1 研究区概况

研究区地处小秦岭北麓,地形整体上南高北低, 海拔 330~900m。地理坐标:东经 110°10′30″~ 110°34′00″,北纬 34°27′30″~34°38′00″,面积约

注:本文为重点研发计划(编号 2017YFF0206803);中国地质调查项目(编号 DD20160336)资助的成果。

收稿日期:2018-02-08;改回日期:2018-08-31;网络发表时间:2018-12-24;责任编辑:黄敏。

作者简介:张江华,1979年生,博士研究生,教授级高工,从事矿山地质环境研究与治理工作。Email:53235266@qq.com。通讯作者:吴耀国,男,博士,教授,从事水一土壤污染过程及修复研究。Email: wuygal@nwpu.edu.cn。

引用本文:张江华,徐友宁,吴耀国. 2019. 小秦岭金矿区小麦和玉米重金属的健康风险评价. 地质学报, 93(2):501~508, doi: 10. 19762/j. cnki. dizhixuebao. 2019030. Zhang Jianghua, Xu Youning, Wu Yaoguo. 2019. Health risk assessment of heavy metals in wheat and maize in the Xiaoqinling gold mining Area. Acta Geologica Sinica, 93(2): 501~508.

400km²。多年的矿业开发形成山区开采、山外选治 的矿业格局。依据地势地貌、土壤类型以及表生地 球化学条件,研究区可分为基岩山地、黄土台塬、冲 积平原三个地球化学景观区。山外植被以果树、旱 地农作物为主。小秦岭金矿主要以石英脉的形式产 出,伴生黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、磁黄铁矿 等矿物。区内金矿开发历史悠久,最早可追溯至北 宋(1104年),规模开发则始于1975年,矿业是地方 经济主要的支柱产业;历史上曾经大量使用"小汞 碾"、"小氰化"、"小浮选"等作坊式的重污染工艺进行 提金。随着资源的枯竭,2011年小秦岭金矿区的河 南灵宝市和陕西潼关县均成为国家资源枯竭型城市。

2 材料与方法

2.1 样品采集与测试

以农田耕作层(0~20cm)土壤为对象,刮去一薄层地表浮土(<1cm),在50m的范围内采用"梅花 采样法",采集地表至0~20cm的土柱,2~3个子样 组合一个样品,四分法弃除多余样品,保留1kg样 品。小麦、玉米样品与土壤样品同点位采集,三类样 品各78件(图1),采集时间均为成熟期,风干、去 壳,取籽粒约200g,供实验分析测试。

土壤样品自然风干后,过20目筛,在实验室采 用高铝钵粉碎均匀,样品粒度达到 d=0.097mm;将 小麦、玉米样用粉碎机将粉碎成浆,称取 10 克左右 样品用硝酸及过氧化氢消解。Hg、As 采用氢化物 原子荧光法分析,Cu、Pb、Zn、Cr 使用火焰原子吸收 法分析,Cd 用石墨炉原子吸收法进行分析测试。同 时采用 Forstner 七步法分析土壤重金属形态。

2.2 评价方法

采用指数法评价土壤、农作物中重金属总量对 其质量的影响;从重金属在土壤中赋存形态角度,运 用 RAC 风险评价法进一步确定重金属对环境的危 害;聚焦作物的食用部分,以转移因子和目标风险指 数描绘环境中重金属对人体健康产生的风险。

2.2.1 指数法

采用单项指数法和内梅罗指数法,以国家标准 (GB15618-1995、GB2762-2017、GB15199-1994 和 GB13106-1991)为依据,进行重金属的污染评价,说 明研究区土壤及农作物重金属的质量现状;选择环 境地球化学背景相似、农业耕作活动一致、且相对不 受工矿活动影响的邻区(华阴市孟塬镇),采集土壤 或农作物,以其重金属平均含量作为对照值开展累 积程度评价,厘定矿业活动对研究区土壤及农作物 重金属水平的累积影响。

2.2.2 RAC风险评价法

RAC 风险评价法主要对重金属存在于环境中的活性形态进行分析,重金属活性形态占各形态之



Fig. 1 Samples distribution map of soil, wheat and corn in Xiaoqinling gold mining area

和的比例越高,其对环境造成的危害风险越大(Bai Jiankun et al., 2014;Liu Dan et al., 2017)。在自 然条件下,水溶态、离子交换态重金属的活性最大, 容易发生转化和迁移,容易被微生物、植物吸收和利 用,从而对环境产生较大的潜在威胁,RAC 风险评 价等级见表 2。

表1 活性形态所占比例与风险等级的关系

Table 1 Relationship between grade standard

and the ratio of active form

比例(%)	<1	$1 \sim 10$	$10 \sim 30$	$30 \sim 50$	>50
风险等级	无	低	中等	高	极高

2.2.3 转移因子法

转移因子(TF)用于了解矿业开发在小麦和玉 米食用部分产生的重金属累积的风险和相关危险程 度(Cui Yujing et al., 2004),计算公式为:TF = $C_{\text{plant}}/C_{\text{soil}}$,其中 C_{plant} 为农作物食用部分中重金属的 含量, C_{soil} 为土壤中重金属的含量。

2.2.4 目标风险指数

利用目标风险指数(THQ)可以评价当地居民 消费金矿区小麦和玉米后产生的风险(USEPA, 2000; Chien et al., 2002)。计算公式: THQ=10⁻³ ($E_F E_D D_{IR} C/R_{FD} W_A T_A$); 式中 E_F 是暴露频率(365d • a^{-1}); E_D 是暴露持续时间(平均寿命70a) (Bennett et al., 1999); D_{IR} 是每人的食物日摄入量 (kg・d⁻¹);C是食物中重金属的含量(mg・kg⁻¹); R_{FD} 是日参考剂量(mg・kg⁻¹・d⁻¹),表 2 (USEPA. 2000); W_A 是平均体重(60kg); T_A 为平均 暴露时间(70a)。其中日摄入量(DIR)按照下式计 算:DIR = ($C_{metal} \times D_{food intake}$)/ $B_{average weight}$ (Wang Xilong et al., 2005);式中 C_{metal} 表示小麦和玉米籽 粒中的重金属含量; $D_{food intake}$ 是每人每日摄入的小麦 和玉米的量(小麦 0.303kg・d⁻¹; 玉米 0.152 kg・ d⁻¹)(Zhang Ying et al., 2009;Wang Caixia et al., 2017);为 $B_{average weight}$ 平均体重(60kg)。

表 2 USEPA 重金属经食入途径的日参考 剂量(mg・kg⁻¹・d⁻¹)

Table 2 The daily reference dose (mg \cdot kg⁻¹ \cdot d⁻¹)

of heavy metal by feeding of USEPA

	Hg	Pb	Cd	Cr	As	Cu	Zn
$R_{\rm FD}$	0.0003	0.0014	0.001	0.003	0.0003	0.04	0.3

3 测试结果

3.1 土壤中重金属的含量与累积

土壤样品测试分析数据表明,小秦岭金矿区农 田土壤样品的 pH 值处于 7.91~8.66 之间,属弱碱 性土壤。其土壤重金属含量特征见表 3。

表 3 小秦岭金矿区农田表层土壤重金属含量(mg・kg⁻¹) Table 3 Heavy metal content in surface soil of farmland in Xiaoqinling gold mining area(mg・kg⁻¹)

重金属	范	围	均	值	标准	主差	变异系数	
	矿区	对照区	矿区	对照区	矿区	对照区	矿区	对照区
Hg	0.066~29.57	0.058~0.19	2.04	0.11	4.13	0.06	2.03	0.58
Pb	21.1~4244	29.13~44.21	300.31	39.60	616.28	7.03	2.05	0.18
Cd	0.145~11.31	0.21~0.41	1.14	0.31	1.85	0.08	1.63	0.26
Cr	40.236~66.73	55.46 \sim 63.91	54.17	59.14	3.78	3.51	0.07	0.06
As	6.9~12.4	7.53~10.1	9.14	8.64	1.05	1.07	0.12	0.12
Cu	$15.39 \sim 1278$	22.11~34.62	81.98	23.02	164.59	1.14	2.01	0.05
Zn	53.18~265.41	63.64~75.14	86.87	69.78	40.84	5.94	0.47	0.09

表 3、表 4 和图 2 显示金矿区土壤 Hg 元素最高 含量是最低含量的 448 倍,平均值 2.04mg • kg⁻¹, 高出对照区 17.55 倍,高出关中塿土背景值 22.34 倍;土壤 Pb 最高含量是最低的 201 倍,平均值 300.31 mg • kg⁻¹,高出对照区 6.58 倍,高出关中 塿土背景值 18.27 倍;土壤 Cd 最高含量是最低含 量的 78 倍,平均值 1.14 mg • kg⁻¹,高出对照区 2.68 倍,高出关中塿土背景值 9.84 倍;土壤 Cu 最 高含量是最低含量的 83 倍,平均值 81.98 mg • kg⁻¹,是对照区土壤的 3.56 倍,是关中塿土背景值 4.48 倍;土壤 Zn 最大值是最小值的 4.99 倍,平均 值 86.87 mg • kg⁻¹,分别高出对照区均值、关中塿 土背景值 0.24、1.32 倍。而 Cr 和 As 含量均接近 或稍低于对照区均值、关中塿土,反映矿区土壤 Cr、 As 受矿业活动的影响不明显。

矿区土壤 Hg、Pb、Cd、Cu 的变异程度较大(变 异系数大于 1),Pb、Cu、Zn 的离散程度较高,标准差 分别达 616.28、164.59 和 40.84(表 3);表明金矿区 土壤中 Hg、Pb、Cd、Cu、Zn 元素受矿业活动干扰比 较强烈。

与土壤环境质量二级标准(GB15618-1995)对 比发现,金矿区农田土壤中 Hg、Cd、Pb、Cu 总量超 过了国家环境质量限值标准,存在着超标污染。其中 Cd 的超标率最大为 47.50%,其次 Hg 超标率达 38.75%,Pb、Cu 超标率均为 16.73%;就污染程度 而言,Hg 超标倍数高于 Pb、Cd、Cu,而 Cr、As、Zn 未超标。说明 Hg、Pb、Cd、Cu 是金矿区土壤的特征

污染物,具有潜在生态风险。土壤重金属综合污染指数表明,矿区 45%的土壤受到重金属轻度以 上复合污染,16.3%的土壤达到重度污染。与欧 盟标准(EU2002)对比,仅土壤中 Pb 平均含量略 有超标。

	重金属含量的安全限值(m	g•	• kg ⁻¹)
--	--------------	----	--------------------	---

	标准	Hg	Pb	Cd	Cr	As	Cu	Zn
土壤	国家标准(GB15618-1995)	1.0	350	0.6	250	25	100	300
	欧盟标准(EU2002)	-	300	3.0	150	_	140	300
	关中地区背景值	0.09	16.3	0.12	65.7	12.7	23.5	65.8
作物	国家标准(GB2762-2017)	0.02	0.2	0.1	1	0.5	10*	50 * *
	欧盟标准(EC:No629/2008)	0.02	0.2	0.2	_	0.1	_	_
	WHO/FAO	0.02	5	0.2	_	0.15	40	60
	PTDI(无量纲)	60	300	214	60	_	_	_

注:*表示 GB15199-94;* *表示 GB13106-91;PTDI(潜在允许日摄人量,Potential tolerable daily intake):Joint WHO/FAO Expert Committee on Food Additives,1999.





3.2 小麦中重金属含量与累积

表 5 列出了小秦岭金矿区和对照区小麦重金属 的含量及特征值。矿区小麦中 Hg 含量范围 0.001 ~0.115mg • kg⁻¹,均值 0.012mg • kg⁻¹,Pb 含量 范围 0.06 ~ 1.69mg • kg⁻¹,平均值 0.63mg • kg⁻¹,Cd 含量范围 0.013 ~ 0.33mg • kg⁻¹,平均 0.068mg • kg⁻¹,Cu 含量范围 2.94 ~ 7.88mg • kg⁻¹,均值 4.19mg • kg⁻¹,Zn 含量范围 13~30mg • kg⁻¹,均值 22.18mg • kg⁻¹。矿区小麦中 Hg 变 异系数 1.57,Cd 变异系数 0.77,Pb 变异系数 0.61, Zn 的标准差 4.09,Cu 标准差 0.71,表明小麦中 Hg、Pb、Cd、Cu、Zn 含量受矿业影响较大。

与重金属安全限值比较,矿区小麦籽粒中 Hg、 Cd、Cr、As、Cu、Zn 的平均含量均低于国家食品安全 限量标准(GB2762-2017),Pb 的平均含量超出标准 2.15倍,意味着 Pb 存在人体健康风险。与 WHO/ FAO 食品安全限量标准相比,金矿区小麦籽粒中重 金属平均含量均低于安全限量标准,从单个样品来 看,已有7个样品的 Hg(1~4.75倍)、2个样品 Cd (0.55、0.65倍)的含量超过限量标准,暗示存在潜 在健康风险;与欧盟标准比较 Pb 的平均含量超出 标准 2.15倍,依然反映小麦存在 Pb 的健康风险。

与对照区小麦平均含量对比可知,Hg平均累积7倍,是小麦主要累积元素;Pb、Cd、As、Cu、Zn略有累积,Cr未累积。体现出矿业活动对小麦吸收 重金属有普遍的影响,增加了重金属在植物体内的 富集(图 3)。



图 3 矿区与对照区小麦、玉米重金属含量的对比

Fig. 3 Comparison of heavy metal contents in wheat and corn in mining and control areas

3.3 玉米中重金属含量与累积

小秦岭金矿区玉米中重金属含量与特征值见表 6。矿区玉米中 Hg 含量范围 0.001~0.009mg・ kg⁻¹,均值 0.003mg・kg⁻¹,Pb 含量范围 0.15~ 2.9mg・kg⁻¹,平均值 1.23mg・kg⁻¹,Cd 含量范围 0.007~0.579mg・kg⁻¹,平均 0.102mg・kg⁻¹,Cu 含量范围 1.04~4.2mg • kg⁻¹,均值 2.19mg • kg⁻¹,乙n 含量范围 6.2~37.4mg • kg⁻¹,均值 17.86mg • kg⁻¹。矿区玉米中 Cd 变异系数 0.96,

Hg、Pb的变异系数均为 0.65, Zn 的标准差 4.43, Cu标准差 0.69,表明玉米中 Cd、Hg、Pb、Cu、Zn 含 量受到矿业的影响大。

Table 5 Heavy metal content in wheat kernels in Xiaoqinling gold mining area($mg \cdot kg^{-1}$)

重金属	范	围	均	值	标准	隹差	变异系数		
	矿区	对照区	矿区	对照区	矿区	对照区	矿区	对照区	
Hg	0.001~0.115	0.001~0.002	0.012	0.0015	0.02	0.0005	1.57	0.33	
Pb	0.06~1.69	0.3~0.75	0.63	0.57	0.38	0.18	0.61	0.31	
Cd	0.013~0.33	0.034~0.1	0.068	0.06	0.05	0.03	0.77	0.43	
Cr	0.13~1.06	0.34~0.75	0.44	0.59	0.21	0.17	0.47	0.29	
As	0.02~0.16	0.04~0.06	0.05	0.049	0.03	0.01	0.52	0.15	
Cu	2.94~7.88	3.68~4.31	4.19	4.05	0.71	0.25	0.17	0.06	
Zn	13~30	$16 \sim 25.75$	22.18	20.35	4.09	1.79	0.18	0.07	

表 6 小秦岭金矿区玉米籽粒重金属含量(mg・kg⁻¹)

Table 6 Heavy metal content in maize kernels in Xiaoqinling gold mining area($mg \cdot kg^{-1}$)

重全属	范	均	值	标准差		变异系数		
里立周	矿区	对照区	矿区	对照区	矿区	对照区	矿区	对照区
Hg	0.001~0.009	0.003~0.01	0.003	0.005	0.002	0.004	0.65	0.74
Pb	0.15~2.9	1.06~1.22	1.23	1.14	0.80	0.07	0.65	0.15
Cd	0.007~0.579	0.045~0.13	0.102	0.098	0.10	0.066	0.96	0.42
Cr	0.12~0.64	0.17~0.3	0.24	0.24	0.11	0.055	0.45	0.23
As	0.01~0.21	0.01~0.02	0.03	0.02	0.03	0.005	0.17	0.29
Cu	1.04~4.2	1.53~2.34	2.19	1.85	0.69	0.37	0.31	0.20
Zn	6.2~37.4	13.3~17.4	17.86	15.4	4.43	1.92	0.25	0.12

与国家安全限值(GB2762-2017)比较,矿区玉 米籽粒中 Pb、Cd 的平均含量分别超出标准 5.15 和 0.02 倍,其他重金属的平均含量均低于限量标准, 意味着玉米中 Pb、Cd 存在人体健康风险。与 WHO/FAO 食品安全限量标准相比,金矿区玉米籽 粒中重金属平均含量均低于安全限量标准,从单个 样品来看,已有 11 个样品的 Cd(0.005~1.895 倍) 的含量超过限量标准,暗示存在 Cd 潜在健康风险; 与欧盟标准比较 Pb 的平均含量超出标准 5.15 倍, 反映玉米也存在 Pb 的健康风险。与对照区玉米平 均含量对比可知,除 Hg、Cr 外,矿区玉米中其他重 金属元素均略有累积,再次说明矿业活动增加了重 金属在植物体内的富集(图 3)。

4 讨论

4.1 土壤 RAC 风险评价

在 RAC 风险评价时,以 Forstner 连续提取法中的水溶态和离子交换态之和占形态和的百分比作为风险值计算,研究区土壤重金属的风险等级如表所示。

表7显示金矿区土壤中,重金属 RAC 风险系数由强到弱分别为 Cd>Hg>Cu>As>Pb>Zn>

Cr;而在对照区土壤中,除 Cr 大于 Zn 风险系数外, 其他重金属风险强弱与矿区土壤具有相同发育特 征。从等级上看,无论矿区土壤还是对照区土壤, Cd 具有中等的生态风险,Hg、As、Cu 三种元素均处 于低风险等级,Pb、Cr、Zn 尚无明显生态风险。

表 7 小秦岭金矿区土壤重金属的 RAC 风险等级 Table 7 Risk level of heavy metals in soil in Xiaoqinling

gold mining area

重金	4	广区		对照区				
里亚	范围	均值	风险	范围	均值	风险		
周	(%)	(%)	等级	(%)	(%)	等级		
Hg	0.18~4.26	2.13	低	0.86~3.26	1.91	低		
\mathbf{Pb}	0.34~3.91	0.82	无	0.62~0.89	0.76	无		
Cd	5.52~47.39	27.87	中等	18.43~32.36	22.86	中等		
Cr	0.05~4.30	0.69	无	0.51~0.87	0.69	无		
As	0.60~3.33	1.43	低	1.25~1.62	1.42	低		
Cu	0.59~3.32	1.54	低	1.00~1.96	1.46	低		
Zn	0.25~1.74	0.75	无	0.43~0.66	0.54	无		

4.2 作物中重金属的健康风险

通过表 8 发现, 矿区小麦籽粒中各重金属的转移因子(TF)排序为 Zn>Cu>Cd>Hg>Cr>Pb> As; 对照区小麦籽粒中转移因子最大也是 Zn (0.3692), 其次为 Cu (0.17611), 第三为 Cd (0.19254), 说明小秦岭地区土壤中 Zn、Cu、Cd 易于 迁移进入小麦籽粒,转移量达到了10%以上。矿区 玉米籽粒中所有重金属的转移因子排序为Zn (0.2268)值最大,其他依次为Cd(0.17611)、Cu (0.05933)、Pb(0.01555)、Hg(0.00799)、Cr (0.00443)、As(0.00327);而对照区玉米籽粒中转 移因子最大值出现在Cd(0.45841),其次为Zn (0.22028),其余元素排序与矿区一致,也反映出土 壤Zn、Cd、Cu易于迁移至玉米籽粒,尤其是Cd的 转移了达到了17%~45%,显示出比其他重金属有 更高的活性。

人体对重金属的日摄入量(DIR)是考察重金属 对人体的毒害程度的重要因子。小秦岭金矿区通过 大宗农作物进入人体的日摄入量估算结果(表 8)表 明,金矿区通过小麦对重金属日摄入量略高于玉米, 远低于 WHO/FAO 推荐的参考剂量,由 DIR 看使 用生长在金矿区的作物风险较低。

表 8 小秦岭金矿区小麦和玉米的转移因子、日摄入量和目标指数值

Table 8 Transfer factors(TF), estimated daily intake rates(DIR) and target hazard quotient(THQ) values

of h	ieavv	metals in	n wheat	and	corn	in	Xiaoqinli	ing	gold	mining a	area
------	-------	-----------	---------	-----	------	----	-----------	-----	------	----------	------

区域	参数	作物	Hg	Pb	Cd	Cr	As	Cu	Zn
	TF	小麦	0.02729	0.00774	0.11486	0.00807	0.00564	0.11349	0.28669
矿区		玉米	0.00799	0.01555	0.17611	0.00443	0.00327	0.05933	0.22680
	DID	小麦	0.00006	0.00317	0.00034	0.00220	0.00026	0.02117	0.11201
	DIR	玉米	0.00001	0.00311	0.00026	0.00060	0.00008	0.00554	0.04525
	THQ	小麦	0.07121	0.82642	0.12510	0.26782	0.31548	0.19322	0.13627
		玉米	0.01541	0.81156	0.09393	0.07343	0.09170	0.05059	0.05505
		Σ	0.08662	1.63798	0.21903	0.34126	0.40718	0.24381	0.19132
	TF	小麦	0.01496	0.01707	0.19254	0.00980	0.00566	0.17611	0.36920
		玉米	0.04430	0.05164	0.45841	0.00408	0.00209	0.07972	0.22028
	DIP	小麦	0.00001	0.00290	0.00031	0.00295	0.00025	0.02043	0.10277
对照区	DIK	玉米	0.00001	0.00288	0.00025	0.00061	0.00004	0.00467	0.03901
	THQ	小麦	0.00922	0.75573	0.11198	0.35943	0.29953	0.18640	0.12503
		玉米	0.01464	0.75129	0.09097	0.07397	0.05394	0.04265	0.04747
		Σ	0.02386	1.50702	0.20295	0.43341	0.35347	0.22905	0.17250

目标风险指数(THQ)的估算结果显示小麦和 玉米中个重金属对当地居民均不产生健康风险 (THQ<1),说明只消费小麦或玉米的健康风险低; 但矿区、对照区小麦和玉米中 Pb 累加 THQ 分别达 到 1.63798 和 1.50702,均大于 1,反映出小秦岭金 矿区小麦和玉米消费对当地居民产生了健康风险, 具有较高的 Pb 潜在健康风险。

5 结论

(1)小秦岭金矿区土壤中 Hg、Pb、Cd、Cu、Zn 含 量受矿业活动影响强度大,在土壤中累积明显;土壤 中 Hg、Cd、Pb、Cu 总量超过了国家限值,呈现污染; Cd、Hg、Cu 具有潜在生态风险。

(2)小麦和玉米籽粒中 Pb 以及玉米籽粒中的 Cd 的平均含量高于国家标准,呈现一定程度的污 染;部分小麦样品中的 Hg、Cd 和部分玉米样品中的 Cd 超过 WHO/FAO 安全限值,小麦和玉米籽粒中 度 Pb 平均含量超过欧盟安全标准,说明具有潜在 的健康风险。

(3)重金属的转移因子表明 Cd、Zn 及 Cu 比其 他重金属更容易从土壤转移到小麦和玉米籽粒中; 通过小麦对重金属的摄入量略高于玉米,远低于WHO/FAO 推荐剂量;目标风险指数评价表明,只 消费小麦或玉米基本不产生健康风险,但同时消费 小秦岭金矿区生长的小麦和玉米具有较高的 Pb 健 康风险。

致谢:野外采样和调查工作得到了中国地质调查局西安地质调查中心陈华清工程师、乔冈博士和 柯海玲、刘瑞平高级工程师的热忱帮助,在此表示衷 心的感谢!

References

- Bai Jiankun, Li Chaoliu, Kang Shichang, Chen Pengfei, Wang Jianli. 2014. Chemical speciation and risk assessment of heavy metals in the middle part of Yarlung Zangbo surface sediments. Environmental Science, 35(9): 3346 ~ 3351(in Chinese with English abstract).
- Bennett D H, Kastenberg W E, McKoe T E. 1999. A multimedia multiple pathway risk assessment of atrazine: The impact of age differentiated exposure including joint uncertainty and variability. Reliability Engineering and System Safety, 63:185~ 198.
- Caussy D, Gochfeld M, Gurzau E, Neagu C, H Ruedel H. 2003. Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability, and risk. Ecotoxicology and Environmental Safety, 56(1): 45~51.

Chary N S, Kamala C T, Raj D S. 2008. Assessing risk of heavy

metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. Ecotoxicology and environmental Safety, 69 (3): $513 \sim 524$.

- Chang Yuhu, Zhao Yuanyi, Cao Chong, Shan Yun, Cao Qiang. 2015. Characteristics of heavy metals content and assessment of health risk in different environment media in the Dexing copper mining area. Acta Geologica Sinica, 89 (5): 889 ~ 908 (in Chinese with English abstract).
- Chen Long, Zhao Yuanyi, Chang Yuhu. 2016. Ecological and health risk assessment of Daicun, Leping city, Jiangxi province. Geological review, 62(B11):259~260(in Chinese with English abstract).
- Chien L C, Hung T C, Choang K Y, Yeh C Y, Meng P J. 2002. Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for fishermen in Taiwan. Science of the Total Environment, 285:177~185.
- Chu Na, Zhao Yuanyi, Zhang Guangdi, Yang Hui. 2008. Environm ental effect of heavy metal elements in Dexing copper mine, Jiangxi province. Acta Geologica sinica, 82(4):562~576 (in Chinese with English abstract).
- Cui Yujing, Zhu Yongguan, Zhai Rihong, Huang Yizhong, Qiu Yi, Liang Jianzhong. 2005. Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China.. Environmental International, 31(6):784~790.
- Feng Yanhong, Zheng Liping, Ying Rongrong, Zhang Ya, Lin Yusuo, Wang Guoqing. 2017. Forms of heavy metals in soils of zinc mining area in northwestern Guizhou Province and their environmental. Journal of Ecology and Rural Environment, 33 (2):142~149(in Chinese with English abstract).
- Joseph T, Dubey B, Mcbean E A. 2015. Human health risk assessment from arsenic exposures in Bangladesh. Sci Total Environ, 552~560.
- Liao Guoli, Liao Daxue, Li Quanming. 2008. Heavy metals contamination characteristics in soil of different mining activity zones. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, (18):207~211.
- Lima H S, Lee J S, Chon H T, Sager M. 2008. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea. Journal of Geochemical Exploration, 96(2-3): 223~230.
- Liu Dan, Zhao Yonghong, Zhou Dan, Zhang Jing. 2017. Ecological risk assessment of heavy metals pollution in a tugsten mine soil in south of Jiangxi Province. Environmental chemistry, 36(7): 1556~1567(in Chinese with English abstract).
- Liu Ruiping, Xu Youning, Li Xian, Zhang Jianghua, Chen Huaqing, He Fang, Qiao Gang, Ke Hailing, Shi Yufei. 2014. The distribution and coupling relationship of heavy metal content in water and sediments in the gold mining area. Geological Bulletin of China, 33(8):1220~1230(in Chinese with English abstract).
- Lingxiao, Dongshengguan, M. R. Peart, Chen Yong, Li Qiu. 2017. The influence of bioavailable heavy metals and microbial parameters of soil on the metal accumulation in rice grain. Chemosphere., 185(10): 868~878.
- Nouri M, Haddioui A. 2016. Human and animal health risk assessment of metal contamination in soil and plants from Ait Ammar abandoned iron mine, Morocco. Environmental Monitoring and Assessment, 188(1):1~12.
- Seyed AliMazhari, RezaSharifiyan Attar, Faezeh Haghighi. 2017. Heavy metals concentration and availability of different soils in Sabzevar area, NE of Iran. Journal of African Earth Sciences, 134(10): 106~112.
- Sun Weizhi, Wang Zhenqiang. 2012. Geological and geochemical features of gold and molybdenum ore bodies in Dahu deposit, Xiaoqinling area, and an analysis on their differences. Geological review, 58(4): 671~680 (in Chinese with English abstract).
- USEPA. 2000. Risk-based concentration table. Philadelphia PA: United States of Environmental Protection Agency, Washington D. C.
- Wahsha M, Bini C, Argese E, F Minello F, Fontana S. 2012. Heavy metals accumulation in willows growing on Spolic

Technosols from the abandoned Imperina Valley mine in Italy. Journal of Geochemical Exploration, 123:19~24.

- Wang Caixia, Hu Jiawei, Cheng Guoxia, Tian Li, Guo Rong, Li Tianlai. 2017. Human health risks derived from dietary exposure to arsenic in Shaanxi Province in 2013-2015. Journal of hygiene research. 46(1):132~135(in Chinese with English abstract).
- Wang Kunming, Wang Zongqi, Zhang Yingli, Wang Gang, Wu Yudong. 2016. Petrochemical characteristics and its implication for metallogeny of Zhamugou iron deposit, Ziyang county, Shaanxi province. Geological review, 62 (4): 827 ~ 839 (in Chinese with English abstract).
- Wang Lei, Liu Jiajun, Zhai Degao, Zhu Wenbing, Meng Xuyang. 2018. Material sources and ore-forming process of the Lianzigou gold deposit in Xiaoqinling. Acta Geologica sinica, 92(2):341~ 358(in Chinese with English abstract).
- Wang Xiaoliang, Zhao Yuanyi, Liu Jianping, Lu Lu, Yang Yongqiang, Chu Na. 2013. Characteristics and significance of cadmium environmental geochemistry in soil of dawu river basin in the Dexing copper orefield. Geological review, 59(4): 781~ 788 (in Chinese with English abstract).
- Wang Xilong, Sato T, Xing Baoshan, Tao S. 2005. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. Science of the Total Environment, 350(1-3), 28~37.
- Wu Yaoguo, Xu Youning, Zhang Jianghua, Hu Sihai. 2010. Evaluation of ecological risk and primary empirical research on heavy metals in polluted soil over Xiaoqinling gold mining region, Shaanxi, China. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20:688~694.
- Xu Youning, Zhang Jianghua, Ke Hailing, Chen Huaqing, Liu Ruiping, Shi Yufei. 2014. An assessment method for heavy metal cumulative risk on farmland soil in the mining area: A case study of the Xiaoqinling gold mining area. Geological Bulletin of China, 33(8):1097~1105(in Chinese with English abstract).
- Ye Huishou, Wang Yitian, Ding Jianhua, Wang Ruiting, Hu Qiaoqing, Lu Dongyu, He Chunfang, Sun Jia. 2016. Geological characteristics of minerogenesis and prospecting of Qinling Au-Pb-Zn metallogenic belt. Acta Geologica sinica, 90(7):1423~ 1446(in Chinese with English abstract).
- Zeng Xibai, Xu Jianming, Huang Qiaoyun, Tang Shirong, Li Yongtao, Li Fangbai, Zhou Dongmei, Wu Zhijie. 2013. Some deliberations on the issues of heavy metals in farmlands of China, Acta Pedologica Sinica, 50(1): 186~194(in Chinese with English abstract).
- Zhang Jianghua, Wang Kuiying, Zhao Aing, Chen Huaqing, Ke Hailing, Liu Ruiping. 2013. Heavy metal characteristics of Sediments in Xiaoqinling gold ore district. Geology in China, 40 (2):636~642(in Chinese with English abstract).
- Zhang Ying, Xu Zengkang, Yu Huilian, Chang Feng, Guo Xiaorong, Liu Ling. 2009. Analysis of the dietary nutrition in rural and urban residents in Shanxi Province, Journal of Public Health and Preventive Medicine, 20(3): 20 ~ 23. (in Chinese with English abstract)
- Zheng Na, Wang Qichao, Zheng Dongmei. 2007. Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the inhabitants around Huludao Zinc Plant in China via consumption of vegetables. Science of The Total Environment, 383(1-3): 81~89.

参考文献

- 柏建坤,李潮流,康世昌,陈鹏飞,王建力.2014.雅鲁藏布江中段表 层沉积物重金属形态分布及风险评价.环境科学,35(9):3346 ~3351.
- 常玉虎,赵元艺,曹冲,单云,曹强.2015. 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.地质学报,89(5): 889~908.
- 陈龙,赵元艺,常玉虎.2016.江西乐平市戴村生态环境健康风险评价.地质论评,62(B11):259~260.
- 初娜,赵元艺,张光弟,杨慧.2008.江西省德兴铜矿矿区重金属元素

的环境效应.地质学报,82(4):562~576.

- 冯艳红,郑丽萍,应蓉蓉,张亚,林玉锁,王国庆.2017.黔西北炼锌矿 区土壤重金属形态分析及风险评价.生态与农村环境学报,33 (2):142~149.
- 刘丹,赵永红,周丹,张静.2017.赣南某钨矿区土壤重金属污染生态 风险评价.环境化学,36(7):1556~1567.
- 刘瑞平,徐友宁,李贤,张江华,陈华清,何芳,乔冈,柯海玲,史宇飞. 2014.金矿区河水和底泥中重金属含量分布与耦合关系.地质 通报,33(8):1220~1230.
- 孙伟志,王振强.2012.小秦岭大湖矿区钼、金矿体地质、地球化学特征与差异性分析.地质论评,58(4):671~680.
- 王彩霞,胡佳薇,程国霞,田丽,郭蓉,李天来.2013-2015 年陕西居民 日常膳食总砷暴露量评估及健康风险.卫生研究,46(1):132 ~135.
- 王坤明,王宗起,张英利,王刚,武昱东.2016.陕西紫阳柞木沟铁矿 床岩石地球化学特征及成矿指示意义.地质论评,62(4):827 ~839.
- 王雷. 刘家军. 翟德高,朱文兵, 孟旭阳. 2018. 小秦岭镰子沟金矿床

成矿物质来源与成矿过程.地质学报,92(2):341~358.

- 王晓亮,赵元艺,柳建平,路瑞,杨永强,初娜.2013. 德兴铜矿大坞河 流域土壤中 Cd的环境地球化学特征及意义.地质论评,59(4): 781~788.
- 徐友宁,张江华,柯海玲,陈华清,刘瑞平,乔冈,史宇飞.2014. 矿业 活动区农田土壤重金属累积风险的评判方法——以小秦岭金 矿区为例. 地质通报,33(8):1097~1105.
- 叶会寿,王义天,丁建华,王瑞廷,胡乔青,路东宇,何春芬,孙嘉. 2016.秦岭 Au-Pb-Zn成矿带成矿地质特征及潜力分析.地质学报,90(7):1423~1446.
- 曾希柏,徐建明,黄巧云,唐世荣,李永涛,李芳柏,周东美,武志杰. 2013.中国农田重金属问题的若干思考.土壤通报,50(1):186 ~194.
- 张江华,王葵颖,赵阿宁,陈华清,柯海玲,刘瑞平.2013.小秦岭金矿 区水系沉积物重金属特征研究.中国地质,40(2):636~642.
- 张颖,徐增康,郁惠莲,常锋,郭晓荣,刘岭.2009.陕西省城乡居民膳 食营养状况对比分析.公共卫生与预防医学,20(3):20~23.

Health risk assessment of heavy metals in wheat and maize in the Xiaoqinling gold mining Area

ZHANG Jianghua, XU Youning, WU Yaoguo*

Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072 * Corresponding author: wuygal@nwpu.edu.cn

Abstract

The quality and safety of agricultural products caused by heavy metal pollution has become the focus of the whole society. In order to understand the risk of heavy metal pollution caused by the development of the Xiaoqinling gold mine, samples of farmland soils, wheat and maize grains were collected at the same sites to test the contents and forms of Hg, Pb, Cd, Cr, As, Cu and Zn in the soil. The risk of heavy metal pollution in soils was analyzed by exponential method and RAC risk assessment method. The health risk of heavy metals in wheat and maize kernels was evaluated by transfer factor and target risk index. The results show that the contents of Hg, Pb, Cd, Cu and Zn in the soil of Xiaoqinling gold mining area are greatly influenced by the mining activities and present distinct accumulated effect on the soil. The total amount of Hg, Cd, Pb and Cu in the soil exceeds the national limit, showing that Cd, Hg and Cu have potential risk for ecology. The average content of Pb in wheat and maize grains and the average content of Cd in maize grains are higher than the national standards, showing a certain degree of pollution. Hg and Cd in some wheat samples and Cd in some maize samples exceed the WHO/FAO safety limits and but the average Pb concentration in maize kernels exceeds EU safety standards, indicating potential health risks. The heavy metal transfer factors indicate that Cd, Zn and Cu are more easily transported from soil to wheat and maize grain than other heavy metals. The intake of heavy metals by wheat is slightly higher than that of corn, but much lower than that WHO/FAO recommended dose. The evaluation of target risk index shows that consuming only wheat or corn poses little health risk, but consuming wheat and corn grown in the mining areas have high Pb health risks.

Key words: wheat; corn; soil; heavy metal; health risk; Xiaoqinling gold mine area