ENVIRONMENTAL SCIENCE

第44卷 第5期 2023年5月15日

目 次

```
COVID-19 管控前后不同污染阶段 PM<sub>2.5</sub>中二次无机离子变化特征 ·········· 姜楠,郝雪新,郝祺,魏云飞,张瑜,吕政卿,张瑞芹(2430)
基于在线观测的太原市冬季 PM<sub>2.5</sub>中金属元素污染水平及来源解析 ……… 崔阳,郭利利,李宏艳,李永麒,李滨,何秋生,王新明(2441)
青藏高原东缘黑碳气溶胶变化特征及其来源 ························王红磊,刘思晗,赵天良,卢文,夏俊荣,施双双(2450)
湛江市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 ……… 庞晓蝶,高博,陈来国,刘明,陆海涛,王硕,赵伟,梁小明,郭送军(2461)
2021 年夏季新乡市城区臭氧超标日污染特征及敏感性 ······· 侯墨, 蒋小梅, 赵文鹏, 马琳, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (2472)
天津市空气污染的健康影响分析 ………………… 华琨,罗忠伟,贾斌,薛倩倩,李亚菲,肖致美,吴建会,张裕芬,冯银厂(2492)
2002~2020年中国河流环境质量演变及驱动因子分析 …… 杨传玺,薛岩,高畅,万孜恒,王小宁,刘永林,刘琳,刘长青,王炜亮(2502)
1990~2020 年黄河流域典型生态区生态环境质量时空格局及驱动力分析 …………… 王芳,李文慧,林妍敏,南雄雄,胡志瑞(2518)
长江上游小型水库枯水期水质对景观组成、配置和水库特征的响应 …… 钟泳林、冉娇娇、文雯、张名瑶、吕明权、吴胜军(2528)
宁夏人黄排水沟中典型内分泌干扰物的污染特征与风险评价 ……………… 李凌云,高礼,郑兰香,李富娟,陶红,马兰(2539)
微塑料及金属在黄浦江地表水环境的赋存特征及与金属抗性基因的相关性分析……………    陆嘉玮,徐晨烨,胡纯,刘树仁,李方(2551)
饮用水处埋过程中全氟化合物的分布、转化及去同 钟婷婷,林涛,刘威(2613)镍铁氧体@活性炭复合材料去除六价铬的表征、性能及机制 张华,李荣华,陈金雄,曾鸿鹄,黄海艺,Asfandyar Shahab(2622)纳米核壳 Co@ NC 催化剂活化过氧乙酸降解磺胺甲噻唑 郑婷露,张龙龙,陈家斌,张亚雷,周雪飞(2635)富里酸改性 FeMnNi-LDH 复合材料对水中砷镉的吸附性能与机制 何雅馨,柯心怡,魏世强,蒋珍茂(2646)富含钙/铝的污泥生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附机制 欧阳铸,曹露,王炳乾,丁丽,黄海明,祝采莹,邝晓彤(2661)污泥生物炭硼掺杂改性及其对水中1,2-二氯乙烷吸附行为和机制 周佳伟,施维林,许伟,魏晨军,吴建生,孟宪荣(2671) 清林生态系统对大气氮沉降降低的响应 谢丹妮,仰东星,段雷(2681)
黄土旱塬 24 a 不同秸秆还田土壤碳、氮、磷和胞外酶计量特征 ············ 姚志霞,周怀平,解文艳,杨振兴,陈浩宁,文永莉,程曼(2746)黄土高原子午岭植被自然恢复下的固碳特征 ······ 许小明,张晓萍,王浩嘉,贺洁,王妙倩,易海杰,薛帆,邹亚东,田起隆,何亮(2756)
短期氮添加对黄土高原人工刺槐林土壤有机碳组分的影响 … 简俊楠,刘伟超,朱玉帆,李佳欣,温宇豪,刘付和,任成杰,韩新辉(2767)
基于乡镇尺度的地质高背景区耕地土壤重金属来源分析与风险评价 .....
广东海丰湿地生态恢复进程中不同生境的土壤微生物特征分析 ············· 马姣娇,高常军,易小青,吴琰,李佳鸿,曾向武,蔡坚(2908)
五台山不同退化程度亚高山草甸土壤微生物群落分类与功能多样性特征 ·············
长期生草栽培对山核桃人工林土壤真菌群落和酶活性的影响 …………… 胡颖槟、梁辰飞、金锦、王潇璇、叶子豪、吴家森(2945)
高密度聚乙烯微塑料胁迫对棉花生长、枯萎病发生和根际细菌群落的影响 ··· 张浩,孙洁,杨慧颖,董联政,滑紫微,韩辉,陈兆进(2955)
菌藻复合体系氮代谢性能及菌群特征 赵志瑞,吴海淼,马超,李书缘,李晴,袁凯倪,孟祥源,刘硕,方晓峰(2965)中国碳排放及影响因素的市域尺度分析 是张明显常的一块尺度分析 是张明显常的一块尺度分析 是健生,晋雪茹,王晗,冯喆,张丹妮,李雪尘(2974)碳交易政策如何影响工业碳生产率:来自中国省级数据的准自然实验 房设施 是健生,晋雪茹,王晗,冯喆,张丹妮,李雪尘(2983)
垃圾分类对碳减排的影响分析:以青岛市为例…………… 陈纪宏, 卞荣星, 张听雪, 高晨琦, 孙英杰, 李卫华, 张国栋, 占美丽 (2995)
《环境科学》征订启事(2480) 《环境科学》征稿简则(2538) 信息(2766, 2798, 2927)
```



贵州铅锌矿区土壤和作物重金属生态风险与迁移特征

马宏宏^{1,2,3},张利^{1,2,3},郭飞^{1,2,3},杨峥^{1,2,3},王惠艳^{1,2,3},彭敏^{1,2,3},张富贵^{1,2,3}

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所,廊坊 065000; 2. 中国地质调查局土地质量地球化学调查评价研究中心,廊坊 065000; 3. 中国地质科学院地球表层碳-汞地球化学循环重点实验室,廊坊 065000)

摘要:土壤中积累高含量的重金属对生态环境和人体健康存在潜在风险.以贵州省某铅锌矿区农田土壤和作物为研究对象,运用 GIS 空间制图分析了重金属的分布与来源,采用潜在生态风险指数(RI)评价了重金属的潜在生态风险,利用美国环保署 (USEPA)推荐的人体健康风险评估方法量化了居民暴露于铅锌矿周围土壤重金属的健康风险.结果表明,土壤中 ω (As)、 ω (Cd)、 ω (Cr)、 ω (Cu)、 ω (Hg)、 ω (Ni)、 ω (Pb)和 ω (Zn)平均值分别为:58、7.9、175、64、0.461、65、1539和2513 mg·kg⁻¹,均显著高于贵州省表层土壤元素背景值.土壤 As、Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 含量在空间分布上极不均匀,其受到了强烈的铅锌矿冶炼等人为扰动. RI 评价显示,土壤重金属存在极强、较强等级为主的综合潜在生态风险,Cd 为主要的生态风险因子.22%和10%的玉米籽实样品中Pb和As分别超过了食品安全国家标准中的重金属污染阈值.人体健康风险评价显示,暴露于土壤重金属对成人和儿童存在非致癌健康风险,对儿童存在一定的致癌健康风险.土壤 pH值是影响 Cd 生物有效性和土壤-作物系统 Cd 迁移富集的重要控制因素. 研究结果为铅锌矿区周围土壤污染防治提供了数据和理论支撑.

关键词:铅锌矿;潜在生态风险;生物有效性;人体健康风险;土壤-作物系统

中图分类号: X171.5; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)05-2856-12 DOI: 10.13227/j. hjkx. 202204200

Ecological Risk and Migration Patterns of Heavy Metals in Soil and Crops in the Lead-Zinc Mining Area in Guizhou, China

MA Hong-hong^{1,2,3}, ZHANG Li^{1,2,3}, GUO Fei^{1,2,3}, YANG Zheng^{1,2,3}, WANG Hui-yan^{1,2,3}, PENG Min^{1,2,3}, ZHANG Fu-gui^{1,2,3}
(1. Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 2, Geochemical Research Center of Soil Quality

China Geological Survey, Langfang 065000, China; 3. Key Laboratory of Geochemical Cycling of Carbon and Mercury in the Earth's Critical Zone, Chinese Academy Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: An accumulation of heavy metals in soil poses a risk to the ecological environment and human health. In this study, the concentrations of heavy metals in soil and crops were examined in a lead-zinc mining area in Guizhon Province, China. The distribution and sources of heavy metals were analyzed using GIS spatial mapping. The potential ecological risks of heavy metals were assessed using the potential ecological risk index (RI), and the human health risk assessment method recommended by the United States Environmental Protection Agency (USEPA) was used to quantify the health risk of residents exposed to heavy metals in the soil around lead-zinc mines. According to the results, the average of concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn in the soil were 58, 7.9, 175, 64, 0. 461, 65, 1539, and 2513 mg·kg⁻¹, respectively, which were significantly higher than the background values in Guizhou Province. It was found that the As, Cd, Cu, Hg, Pb, and Zn concentrations were extremely irregular in the soil and that the concentrations decreased significantly with the distance to the smelters, which were greatly disturbed by human activities. Comprehensive evaluation of soil heavy metals using the potential ecological risk index revealed that the risks of soil heavy metals were pole-strength and strong levels, and Cd constituted the primary ecological risk factor. A total of 22% and 10% of the corn samples contained Pb and As above the heavy metal pollution thresholds in the national food safety standards. According to human health risk assessments, heavy metals in the soil present potential non-carcinogenic risks to adults or children, and pose a potential carcinogenic risk to children. Soil pH was an important controlling factor affecting the bioavailability, migration, and accumulation of Cd in soil-crop systems. This study provides data and theoretical support for the prevention and control of soil pollution in lead-zine mining areas.

Key words: lead-zinc mine; potential ecological risk; bioavailability; human health risk; soil-crop system

土壤重金属污染造成的土壤和作物质量及生态环境问题受到了人们的广泛关注^[1].土壤重金属不仅会引起生态环境问题,也会对人体健康产生危害^[2~4].重金属可以通过多种途径进入人体(例如:经口直接摄入、呼吸吸入、皮肤接触以及食用受污染土壤中生长的粮食作物)^[5],长期暴露于高含量重金属会增加患心血管、肾脏和神经系统等疾病的风险^[2,6,7].

我国西南地区有色金属矿产资源丰富.贵州西 北部的赫章县和威宁县是历史上土法炼锌及铅锌矿 开采、冶炼的集中分布区,有着近300多年的开采 和冶炼历史^[8,9]. 铅锌矿开采、冶炼过程中产生的大量矿渣、废水和废气等,对周围土壤环境产生了严重影响^[10,11]. 由于重金属的难降解、隐蔽性高和易富集等特点^[7],人类活动造成的重金属污染在没有科学修复治理的情况下,将持续威胁生态环境质量和周围居民健康.

近年来,针对贵州省铅锌矿区土壤和作物重金

收稿日期: 2022-04-16; 修订日期: 2022-07-24

基金项目: 自然资源部中国地质调查局地质调查项目

(DD20221770)

作者简介: 马宏宏(1992~),男,硕士,工程师,主要研究方向为生态 地球化学,E-mail:mahonghong@ mail.cgs. gov. cn

属污染问题,国内外学者们已经做了大量的研究工 作[11~16]. 张富贵等[16] 对赫章县表层土壤重金属污 染来源研究显示,赫章县表层土壤 $\omega(Cd)$ 、 $\omega(Pb)$ 和 ω (Zn)的平均值为 2.25、101.7 和 257.4 mg·kg⁻¹,分别是贵州省表层土壤元素背景值的 3.41、2.90 和 2.58 倍,铅锌矿开采、冶炼活动是造 成Cd、Pb和Zn等重金属污染的首要原因. 陈凤 等[15]评价了贵州铅锌矿区土壤重金属潜在生态风 险,结果表明,区内强烈、较强、中等和轻微等级生 态风险样品所占比例分别为 42.3%、35.2%、 21.1%和1.41%,此外,区内稻米、玉米和小麦均存 在重金属超标样点. Peng 等[12] 对贵州西北部铅锌矿 冶炼区马铃薯重金属风险评估表明,马铃薯中 ω(Cd) 在 0.109 ~ 0.879 mg·kg⁻¹之间,平均值为 0.318 mg·kg⁻¹,超过了国家食品安全薯类 Cd 的限 量. 大量的研究工作使得人们对该地区土壤和作物 重金属的污染状况有了较清晰的认识,然而,极少的 研究关注暴露于铅锌矿区高含量重金属对周围居民 的健康风险,对铅锌矿区土壤-作物系统重金属迁移 的主要控制因素也鲜有研究.

因此,本研究的主要目的是:① 评估贵州赫章典型铅锌矿区周围土壤的污染程度和潜在生态风险:

②量化居民暴露于铅锌矿区周围土壤重金属的健康风险;③探讨土壤重金属生物有效性和土壤-作物系统重金属富集的主要控制因素.本研究结果可为类似铅锌矿严重污染地区农业土壤重金属污染风险评估、来源识别和修复治理提供有价值的支持.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

赫章县隶属于贵州省毕节市,位于贵州省西北部.研究区位于赫章县西南部,面积约50 km²,属暖温带温凉春干夏湿气候区,年均温度10.0~13.6℃,年均降雨量785.5~1068.0 mm. 地形以山地为主,平均海拔1996 m. 区内主要出露二叠纪梁山组、栖霞组和茅口组的灰岩和砂岩;石炭纪九架炉组、大埔组和黄龙组的白云岩、灰岩和粘土岩,详摆组、旧司组和上司组的石英砂岩、页岩和灰岩,黄龙组和马平组的灰岩和白云岩;东北角出露小面积峨眉山玄武岩.根据野外调查发现,区内有正在运营的铅锌矿冶炼厂一处,主要从事粗锌冶炼活动;铅锌矿分选厂两处,主要从事铅锌矿分选工作;土法炼锌矿渣堆积点一处(图1).土地利用类型以旱地为主,玉米是当地主要的粮食作物.

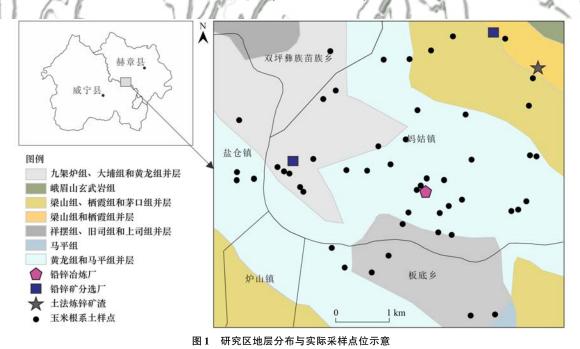


Fig. 1 Stratigraphic distribution and distribution of sampling sites in the study area

1.2 样品采集和处理

在铅锌矿冶炼厂周围共采集 50 对玉米和根系 土样品. 在玉米的成熟期,采集玉米籽实样品,并将 玉米连根拔起,用不锈钢铲收集对应的根系土壤(0 ~20 cm). 每个点位采集 4 件子样品,均匀混合成一 件分析样品. 土壤样品悬挂在样品架上,置于通风的 室内风干,风干后的样品用木锤碾细,过 10 目(孔径为2 mm)的尼龙筛,全部过筛后的土样混合均匀,装入聚乙烯瓶中送至实验室. 玉米籽实样品在风干后直接送至实验室. 实验室将玉米籽实脱粒后,用自来水和去离子水冲洗,放入 60℃ 烘箱烘干(约 24 h),粉碎至 60 目,做进一步分析.

1.3 样品分析与质量控制

样品分析工作由四川省地矿局成都岩矿综合测 试中心完成. 采用 X 射线荧光光谱法(XRF, Advents XP, ARL, 瑞士) 测定土壤样品中 Cr 和 Zn 的含量, 检出限分别为 2.5 和 4 mg·kg⁻¹; 采用电感耦合等 离子体质谱法(ICP-MS; iCAP Qc, Thermo Scientific, 美国)测定 Cd、Cu、Ni 和 Pb 的含量,检 出限分别为 0.03、1、2 和 2 mg·kg⁻¹; 采用原子荧 光光谱法(AFS; AFS-3000, Beijing Haiguang Instrument Co, 中国)测定 As 和 Hg 的含量,检出限 分别为 0.5 mg·kg⁻¹和0.000 5 mg·kg⁻¹. 采用 AFS 法测定玉米 Hg 含量,采用 ICP-MS 法测定玉米 As、 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量. 采用电位法测定土 壤 pH 值; 采用重铬酸钾容量法测定土壤有机质 (TOM)含量; 采用 0.01 mol·L⁻¹ CaCl, 溶液提取土 壤重金属活动态组分;采用容量法分析阳离子交换 量(CEC).

在分析过程中采用国家一级标准物质(土壤: GSS1a、GSS2a、GSS3a 和 GSS4a; 玉米: GSB-1、GGSB-3、GSB-4、GSB-5 和 GSB-7)监控分析测试的准确度和精密度,并抽取样品进行重复分析,检验合格率.土壤和玉米所有元素一级标准物质分析精密度和准确度合格率均为100%,重复样品检测合格率均为100%,符合文献[17]中的样品分析质量控制要求,分析数据质量可靠.

1.4 潜在生态风险评价

潜在生态风险指数法(RI)是 Håkanson^[18]提出的基于水环境沉积学理论建立的一种生态风险评价方法,目前也常用于评价土壤重金属生态风险,该方法不仅考虑了重金属的含量,还将重金属的生态效应、环境效应和毒理学效应联系起来. 其计算公式如下:

$$RI = \sum_{i=1}^{n} E_{r}^{i} = \sum_{i=1}^{n} \left(T_{r}^{i} \cdot C_{f}^{i} \right) = \sum_{i=1}^{n} \left(T_{r}^{i} \cdot \frac{C_{i}}{C_{B}^{i}} \right)$$

式中, C_i 表示重金属 i 的含量; C_B^i 表示重金属 i 的 参比值,这里采用贵州省表层土壤元素背景值 $[^{19}]$; C_r^i 表示重金属 i 的污染指数; E_r^i 表示重金属 i 的单项元素潜在生态风险指数; T_r^i 表示重金属 i 的毒性响应系数,As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 的毒性响应系数分别为 10、30、2、5、40、5、5 和 $1^{[18]}$;RI 为重金属综合潜在生态风险指数. Håkanson 提出的 E_r 和 RI 分级标准是基于 8 种污染物 (PCB、Hg、Cd、As、Pb、Cu、Zn 和 Cr) 得到的,在实际应用中必须根据参评污染物的种类和数量进行调整 $[^{20}]$. 根据马建华等 $[^{20}]$ 的研究结果,本研究中重金属 Hg 的 T_r^i

值最大(40),因此 E_r 第一级(轻微生态风险)界限值为 40,其他风险等级由界限值依次加倍得到. RI 第一级界限值通过原分级标准的第一界限值(150)除以 8 种污染物的毒性系数总值(133),得到单位毒性系数(1.13),然后乘以本研究所参评污染物毒性系数总值(98),取十位整数得到(110),之后的风险等级由第一界限值依次加倍得到^[21,22]. 单项元素潜在生态风险指数和重金属综合潜在生态风险指数分级见表 1.

表 1 重金属潜在生态风险等级分级标准

Table 1 Grading standards for potential ecological risk

I	$E_{ m r}$	RI				
分级标准	风险等级	分级标准	风险等级			
$E_{\rm r} < 40$	轻微生态风险	RI < 110	轻微生态风险			
$40\!\leq\! E_{\rm r}<\!80$	中等生态风险	$110 \leq \mathrm{RI} < 220$	中等生态风险			
$80 \le E_{\rm r} < 160$	较强生态风险	$220 \! \leq \! \mathrm{RI} \! < \! 440$	较强生态风险			
$160 \le E_{\rm r} < 320$	强烈生态风险	RI≥440	极强生态风险			
$E_{\rm r} \ge 320$	极强生态风险		5/8			
·			. /			

1.5 健康风险评价

健康风险评价通过定量评估环境污染物对人体健康危害,将人体健康与环境污染联系起来. USEPA 公布的健康风险评价模型在土壤环境人体健康风险评估中得到了广泛的应用[15.23~25].

人体暴露于环境污染物中主要通过经口直接摄入、呼吸吸入和皮肤接触等这3种途径对人体造成非致癌和致癌风险.其中经口直接摄入和皮肤接触是主要的暴露途径^[26],且缺乏呼吸吸入相关的参考计量,因此,本研究仅评估经口摄入和皮肤接触两种暴露途径.铅锌矿区周围人群通过以上两种途径暴露于土壤重金属的每日平均摄入量(ADD)计算公示如下:

$$ADD_{iing} = \frac{C_i \times IngR \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}$$
 (2)

$$ADD_{iderm} = \frac{C_i \times SA \times SL \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}$$

(3)

式中,ADD_{ing}和 ADD_{iderm}分别表示经口直接摄入和皮肤接触重金属 *i* 的日均暴露量. 各参数所代表的含义及参考值见表 2,考虑到成年人和儿童在行为和生理上的差异,分别评估两类人群的健康风险.

1.5.1 非致癌风险评估

通常使用风险商(HQ)来表征非致癌风险,HQ 定义为特定污染物的日均摄入量与参考剂量(RfD) 的比值,计算公式如下:

$$HQ = \sum HQ_i = \sum \frac{ADD_{iing} + ADD_{iderm}}{RfD_i}$$
 (4)

式中,RfD,表示重金属i经口直接摄入或皮肤接触

摄入的参考计量(表 2). HQ_i 表示重金属 i 非致癌风险指数,HQ 表示所有重金属总的非致癌风险指

数. HQ 小于 1, 认为非致癌健康风险较低, 可以忽略, HQ 大于 1, 认为存在非致癌健康风险.

表 2 土壤重金属健康风险评估参数定义和参考值1)

Table 2 Definition and reference values of parameters for health risk assessment of heavy metals in soil

参数	定义	单位	成年人参考值	儿童参考值	文献
C_{i}	重金属 i 的含量	mg∙kg ⁻¹	_	_	本研究
IngR	每天经口摄人率	mg \cdot d $^{-1}$	10	30	[27]
\mathbf{EF}	暴露频率	d•a ⁻¹	350	350	[28]
ED	暴露持续时间	a	20	6	[28]
BW	平均体重	kg	70	20	[29]
AT	平均暴露时间	d	7300(非致癌)	2190(非致癌)	[29]
AI	一均來酶时间	u	25 550(致癌)	6 570(致癌)	[29]
SA	暴露皮肤表面积	cm^3	5 700	2 800	[29]
SL	皮肤粘附系数	$mg \cdot (cm^2 \cdot d)^{-1}$	0. 07	0. 2	[29]
ABS	皮肤吸收因子	无量纲	As:0.03, Cd:0.001, Cd:0.05, Ni: 0.091, Pb:	Cr: 0. 04, Cu: 0. 06, Hg: 0. 006, Zn: 0. 02	[30,31]

^{1)&}quot;一"表示缺乏相关数据

1.5.2 致癌风险评估

致癌风险通过计算个人一生中暴露于潜在的致癌物质而罹患癌症的增量概率来估算. 通过致癌倾斜因子(SF)将暴露于某有毒物质的日均摄入量转换为个体患癌的风险概率(CR). 计算公式如下:

$$CR = \sum CR_i = \sum [(ADD_{iing} + ADD_{iderm}) \times SF]$$

式中, CR_i 表示重金属 i 致癌健康风险指数;CR 表示所有重金属总的致癌健康风险指数;SF 表示致癌倾斜因子(表 3). CR 值低于 1.00E-06,认为不存在 致癌 风险;CR 值介于 1.00E-06~1.00E-04,属于可接受的范围;CR 值大于 1.00E-04,认为人体暴露于受污染环境中存在一定的致癌风险.

表 3 经口摄入和皮肤接触摄入土壤重金属的参考计量和倾斜因子1

(5)

Table 3 Summary of reference dose and cancer slope factor of heavy metals through ingestion and dermal pathways

重金属	参考剂量 经口摄人 /mg·(kg·d) ⁻¹	(RfD) ^[28] 皮肤接触 /mg·(kg·d) ⁻¹	经口摄入和皮肤接触的 倾斜因子(SF) /(kg·d)·mg ⁻¹
As	3. 00E - 04	3. 00E - 04	1. 50E + 00 ^[31]
Cd	1.00E - 03	2.50E - 05	6. $30E + 00^{[32]}$
Cr	1.50E - 00	1.95E - 02	4. $20E - 01^{[33]}$
Cu	4.00E - 02	4.00E - 02	_
$_{ m Hg}$	3.00E - 04	2.10E - 05	_
Ni	2.00E - 02	8.00E - 04	8. $40E - 01^{[32]}$
Pb	1. $40E - 04^{[34]}$	1.40E - 04	8. $50E - 03^{[24]}$
Zn	3.00E - 01	3. 00E - 01	

^{1)&}quot;一"表示缺乏相关数据

1.6 数据处理与制图

本研究采用 SPSS 19.0 和 Excel 2013 对土壤和作物元素含量进行描述性统计和相关性分析;采用 ArcGIS 10.2 进行元素空间插值制图;采用 CorelDRAW X7 进行图形处理.

2 结果与分析

2.1 土壤重金属含量特征

土壤重金属含量、pH 值、TOM 和 CEC 描述性统计结果见表 4. 土壤 pH 值在 5.1~8.3 之间,算术平均值为 6.7,土壤酸碱度以中性(6.5~7.0)为主. $\omega(TOM)$ 算术平均值为 5.9%,高于贵州省表层土壤

背景值(4.3%)[19].

8 种重金属的中值、算术平均值和几何平均值均高于贵州省表层土壤背景值^[19] 和全国表层土壤背景基准值^[35],其中 Cd、Pb、Zn、Cu、Hg、As、Ni和 Cr 超贵州省表层土壤背景值点位所占比例分别为: 100%、100%、100%、94%、94%、88%、88%和52%,Cd、Pb 和 Zn 等重金属在土壤中高度富集.在进行土壤 pH 值分区后,与农用地土壤污染风险筛选值相比^[36],Cd、Zn、Pb、Cu、As、Cr、Ni和 Hg 超筛选值比例分别为: 100%、98%、96%、50%、44%、42%、26%和2%;与农用地土壤污染风险管控值相比^[36],Cd、Pb 和 As 超管控值比例分别为 96%、

46%和8%,土壤存在严重的Cd、Pb、Zn和As等重金属污染风险,对土地质量和农产品安全存在潜在不利影响,原则上应该采取安全利用或严格管控措

施. 土壤重金属除 Cr 和 Ni 外,其他 6 种重金属含量变异系数均大于 35%,属于高度变异^[37],说明元素含量离散程度较高,含量分布极不均匀.

表 4 研究区土壤重金属含量特征统计1)

Table 4	Statistical	results o	f the t	otal	concentrations	of	heavy	metal	s in t	he soils	s

项目	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	рН	TOM	CEC
极小值	15	2. 1	90	19	0.079	29	76	134	5. 1	3. 2	5. 7
极大值	332	34. 7	290	231	4. 470	115	12 611	25 013	8.3	13.4	32.4
中值	35	5.8	172	52	0. 266	65	550	860	6.7	5.6	19.0
算术平均值	58	7. 9	175	64	0.461	65	1 539	2 513	6.7	5.9	19.7
几何平均值	41	6. 4	169	56	0. 293	62	728	1 215	6.6	5.7	19. 1
标准差	63	6. 4	44	38	0.741	20	2 470	4 684	0.9	1.8	4.4
变异系数	108.6	81.0	25. 1	59. 4	160.7	30. 8	160. 5	186. 4	13.2	30. 5	22. 3
贵州省表层土壤元素背景值[19]	20	0.659	95. 9	32	0.11	39. 1	35. 2	99. 5	6. 2	4. 3	_
全国土壤元素基准值[35]	9	0. 137	53	20	0.026	24	22	66	8.0	1.0	_

1)单位说明:pH值为无量纲,TOM为%,CEC为emol·kg-1,其他元素为mg·kg-1,变异系数为%; "一"表示文献中没有相关数据

2.2 土壤重金属空间分布特征

利用反距离权重插值得到研究区 8 种重金属的空间分布(图 2). 可以看出, As、Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 空间分布趋势相似, 高值主要分布于研究区中部铅锌冶炼厂处, 随着与冶炼厂距离的增加, 含量显著降低. 同时, 这 6 种重金属含量均属于高度变异, 空间分布极不均匀, 说明其含量和分布受到了铅锌矿选矿和冶炼等生产过程中产生的废水、废渣和尾矿等污染的影响. 野外采样时发现, 距离冶炼厂较近的农田土壤甚至分布着大量的矿渣, 这些矿渣中残留的有毒物质可能通过淋滤和风化作用转移到土壤中, 造成严重的土壤污染. 相比于铅锌冶炼厂, 铅锌矿分选厂对周围土壤重金属的影响程度和范围较小. 此外, 研究区东北角土法炼锌矿渣对 As 和 Hg 造成了显著的影响. Cr 主要在研究区东部和北部富集, Ni 在整个区域分布相对均匀, 没有明显的点源

Ni 污染, Cr 和 Ni 的变异系数均属于中度变异, 其含量主要受地质背景因素控制.

2.3 土壤重金属潜在生态风险评价

土壤中 Cr、Cu 和 Ni 的 E_r 值均小于 40,属于轻微生态风险等级(表 5). Zn 和 As 以轻微生态风险等级为主,轻微生态风险等级样品所占比例分别为88%和82%. Hg 的潜在生态风险等级以较强和中等为主,较强和中等生态风险等级样品所占比例分别为42%和30%. Pb 在各生态风险等级均有样品分布,中等、极强、轻微、较强和强烈生态风险等级样品所占比例分别为30%、22%、22%、18%和8%. Cd 的潜在生态风险等级以强烈和极强为主,强烈和极强等级样品所占比例分别为46%和40%. 从研究区土壤重金属潜在生态风险评价结果可以看出, Cd 是研究区土壤最主要的生态风险对低.

表 5 研究区土壤重金属潜在生态风险评价结果统计

Table 5 Ecological risk assessment of heavy metals in soil

					各	级样本数所占比例	刊/%	
			_	$E_{\rm r} < 40$	40 ~ 80	80 ~ 160	160 ~ 320	≥320
危害	指数	指数分布	指数均值	轻微	中等	较强	强烈	极强
			_	RI < 110	110 ~ 220	220 ~ 440	≥440	
				轻微	中等	较强	极强	
	As	7.3 ~166.0	28.9	82	10	6	2	0
	Cd	94.7 ~ 1 579.7	360.8	0	0	14	46	40
	Cr	1.9 ~ 6.0	3.6	100	0	0	0	0
$E_{ m r}$	Cu	3.0 ~ 36.1	10.0	100	0	0	0	0
L _r	Hg	28.7 ~1 625.5	167.6	6	30	42	14	8
	Ni	3.7 ~ 14.7	8.3	100	0	0	0	0
	Pb	10.8 ~ 1 791.3	218.6	22	30	18	8	22
	Zn	1.3 ~ 251.4	25.3	88	4	4	4	0
F	RI	153.4 ~ 5 157.7	823.0	0	4	30	66	

土壤重金属 RI 值分布范围为 153.4~5 157.7, 平均值为 823.0,存在中等至极强的生态风险,极 强、较强和中等生态风险样点所占比例分别为66%、30%和4%,无轻微等级样点.研究区矿化导

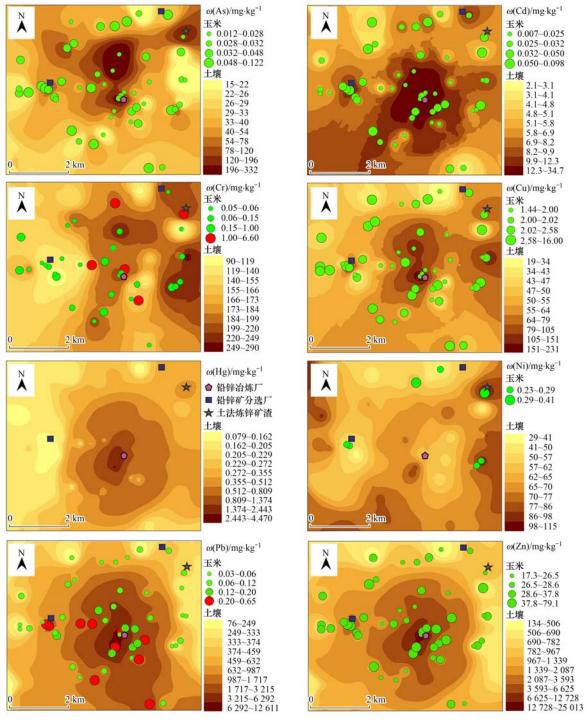


图 2 研究区土壤和作物重金属含量空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of heavy metal concentrations in soil and crops in the study area

致的高地质背景和长期的铅锌矿开采和冶炼活动导致区内土壤存在较高的重金属潜在生态风险.

2.4 土壤重金属活动态特征

一般来说,土壤中重金属的生物有效性和毒性不仅与重金属的总含量有关,而且与重金属的化学形态有关^[38].土壤重金属 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 可提取态含量代表了土壤中重金属最易被作物吸收的活动态部分,被作为衡量重金属生物有效性的指标^[39]. As、Cr、Cu 和 Hg 可提取态含量均低于检出

限,其他重金属可提取态含量特征见表 6. Cd、Zn、Ni 和 Pb 可提取态占全量的质量分数平均值分别为 4. 52%、0. 54%、0. 39% 和 0. 10%, Cd 的可提取态比例相对较高,具有相对较高的生物活性,而其他 3 种重金属的可提取态比例极低. 土壤中重金属活动态易被植物吸收,通过食物链进入人体,对人体健康构成威胁.

2.5 农作物重金属含量特征

玉米籽实重金属含量统计结果见表7,50件

表 6 土壤重金属 0.01 mol·L -1 CaCl, 可提取态含量特征1)

Cd		N	Ni		Pb	Zn		
项目	含量	质量分数	含量	质量分数	含量	质量分数	含量	质量分数
	/mg⋅kg ⁻¹	/%	$/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{kg}^{-1}$	/%	$/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{kg}^{-1}$	/%	/mg⋅kg ⁻¹	/%
最小值	0. 01	0. 09	0. 18	0. 21	0. 22	0.003	0.79	0.04
最大值	1.06	38. 82	0.40	1.03	10. 90	0.39	61.00	4. 17
中位值	0. 15	2. 10	0. 21	0.35	0.35	0.06	4.83	0.31
平均值	0. 26	4. 52	0. 23	0.39	1.58	0. 10	10. 18	0. 54
标准差	0. 29	6. 97	0.05	0. 17	3. 15	0. 12	14. 13	0.78
变异系数/%	111.5	154. 2	21.7	43. 6	199. 4	120. 0	138. 8	144. 4

1) As、Cr、Cu和 Hg可提取态含量均低于检出限

玉米籽实样品 ω (Hg) 均低于检出限 (<0.003 mg·kg⁻¹). 玉米籽实中不同重金属含量存在较大的差别, ω (Zn)、 ω (Cu)、 ω (Cr)、 ω (Ni)、 ω (Pb)、 ω (Cd) 和 ω (As) 范围为 17.3 ~ 79.1、1.44 ~ 16.00、0.05 ~ 6.60、0.23 ~ 0.41、0.03 ~ 0.65、0.007 ~ 0.098 和 0.01 ~ 0.12 mg·kg⁻¹. 与食品安全国家标准^[40]中的谷类重金属污染阈值相比, 玉米 Pb 和 Cr 的超标率分别为 22% 和 10%,说明区内采矿和冶炼活动已经对农产品造成了污染.

从图 2 可以看出,玉米中 Pb 的高值点位和超标点位与土壤 Pb 含量高值有较好的对应关系,主要分布在矿区周围,而其他重金属玉米和土壤含量无明显的对应关系.一方面土壤中 Pb 含量高,玉米根系可吸收利用含量相对较高,另一方面冶炼厂周围产生的废气通过叶片的吸收可能是玉米籽实中 Pb 的重要来源^[10,41].研究区玉米 ω(Cd) 平均值为 0.035 mg·kg⁻¹,略低于陈凤等^[15]在贵州典型铅锌矿区的

研究结果(0.055 mg·kg⁻¹),土壤中显著富集的 Cd 并没有引起玉米样品污染,这与玉米植株对 Cd 的耐受性有关,Cd 更倾向于富集于玉米根系,从根系向玉米籽实转移能力较低^[42].此外,重金属全量并不是影响作物重金属富集的唯一因素,土壤 pH 值和 TOM 等理化性质对 Cd 的生物可利用性具有显著的影响^[38,43].下文中将讨论土壤-作物系统中重金属迁移富集的主要影响因素.

2.6 作物重金属生物富集特征

从表 8 可以看出, 玉米籽实重金属生物富集系数(BCF) 平均值大小顺序为: Cu > Zn > Cd > Ni > Cr > As > Pb, 说明 7 种重金属中 Cu 和 Zn 相对更易在籽实中富集(BCF平均值分别为 0.053 1 和 0.036 4), 主要由于这两个元素是玉米生长所必需的营养元素所致. Pb 和 As 的富集系数最低(BCF平均值分别为0.000 2和0.001 3), 在玉米籽实中富集能力相对较低.

表 7 研究区玉米籽实重金属含量特征1)

Table 7 Heavy metal concentrations in the maize grains

					-		
项目	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
最小值	0. 01	0. 007	0. 05	1. 44	0. 23	0. 03	17. 3
最大值	0. 12	0. 098	6.60	16.00	0. 41	0. 65	79. 1
平均值	0.04	0. 035	0. 59	2. 65	0. 28	0. 14	32. 0
标准差	0.02	0. 021	1.31	2. 07	0.06	0. 16	9. 9
变异系数	50.0	60. 0	222. 0	78. 1	21. 4	114. 3	30. 9
食品限量[37]	0. 5	0. 1	1	_	_	0. 2	_
超标率	0	0	10	_	_	22	

1)单位说明:超标率和变异系数为%,其余为mg·kg⁻¹; 玉米籽实 Hg 含量均低于检出限; "—"表示文献中没有相关数据

表 8 玉米籽实重金属生物富集系数(BCF)特 $\alpha^{(1)}$

Table 8 $\,\,$ Bioconcentration factor values for heavy metal in the maize grains

				,			
项目	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
最小值	0.0001	0.0006	0.0002	0. 007 0	0. 002 3	0. 000 004	0. 001 0
最大值	0.0050	0. 034 5	0. 028 7	0. 375 6	0.0080	0.0011	0. 183 6
中位数	0.0011	0.0042	0.0005	0.0438	0. 004 8	0.0001	0. 031 1
平均值	0.0013	0.0065	0.0033	0. 053 1	0. 004 8	0.0002	0. 036 4
标准差	0.0010	0.0062	0.0067	0. 051 7	0. 002 1	0.0002	0. 030 7

¹⁾BCF表示玉米籽实重金属与对应根系土重金属含量的比值

2.7 健康风险评估

2.7.1 非致癌健康风险评估

基于非致癌健康评估模型及相关评估参数,土壤重金属非致癌健康风险评估结果见表 9. 不同重金属 HQ_i 平均值由高到低的顺序为: Pb > As > Ni > Hg > Cd > Zn > Cr > Cu,研究区 Pb 的非致癌健康风险相对较高,是主要的非致癌风险因子. 对成人而言, Pb 的 HQ_i 平均值为 1. 87,大于 1 的点位占比为 38% [图 3(a)];对儿童而言, Pb 的 HQ_i 平均值为 17. 6,大于 1 的点位占比为 98%. 此外,10% 的样点

As 的 HQ_i 值大于 1, 存在非致癌风险, 而其他 6 种重金属的非致癌风险指数均小于 1, 非致癌健康风险可忽略 [图 3(b)].

成人的 HQ 指数在 0.13 ~ 1.55, 平均值为 1.98,40%的样点土壤重金属对成人存在非致癌健康风险[图 3(a)]. 儿童的 HQ 指数在 1.09 ~ 145.40 之间,平均值 18.30,100%的样点对儿童存在非致癌健康风险[图 3(b)]. 对比成人和儿童, 儿童的非致癌健康风险显著大于成人, 说明儿童对环境污染物的敏感性更强.

表 9 重金属非致癌健康风险指数

Table 9 Human non-carcinogenic health risk assessment of heavy metals

ADI _{mg} /RID _{mg} 成人 2.64E - 02	项目	对象	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
ADI _{dem} / RD _{dem} 成人 3.16E - 02 1.73E - 03 1.96E - 03 5.23E - 04 6.00E - 03 4.04E - 02 3.60E + 01 9.16E - 04 4.50E - 03 Dia	$\overline{\mathrm{ADI}_{\mathrm{ing}}/\mathrm{RfD}_{\mathrm{ing}}}$	成人	2. 64E - 02	1. 09E - 03	1. 60E – 05	2. 18E - 04	2. 10E - 04	4. 45E – 04	1.51E+00 1	. 15E – 03
(皮肤接触) 児童 1.55E - 01 8.51E - 03 9.64E - 03 2.57E - 03 2.95E - 02 1.98E - 01 1.77E + 00 4.50E - 03 華元素非致癌风险 成人 5.79E - 02 2.82E - 03 1.99E - 03 7.42E - 04 6.21E - 03 4.08E - 02 1.87E + 00 2.06E - 03 (HQ) 児童 4.32E - 01 1.99E - 02 9.81E - 03 4.86E - 03 3.17E - 02 2.03E - 01 1.76E + 01 1.65E - 02 非致癌风险 (HQ) 児童 日本	(经口摄入)	儿童	2.77E - 01	1. 14E – 02	1.68E -04	2. 29E - 03	2. 21E – 03	4. 67E – 03	1.58E +01 1	. 21E -02
単元素非致癌风险 (HQ,)	$\mathrm{ADI}_{\mathrm{derm}}/\mathrm{RfD}_{\mathrm{derm}}$	成人	3. 16E – 02	1. 73E – 03	1.96E - 03	5. 23E – 04	6.00E - 03	4.04E - 02	3. 60E – 01 9	. 16E – 04
HQ,	(皮肤接触)	儿童	1.55E - 01	8. 51E – 03	9. 64E – 03	2. 57E - 03	2. 95E - 02	1. 98E - 01	1. 77E + 00 4	. 50E - 03
非教館风险 成人 1. 98E + 00 1. 83E + 01 100 80 4 2 40 40 4 40 4 40 4 40 4 40 4 40		成人	5. 79E – 02	2. 82E - 03	1.98E - 03	7. 42E – 04	6. 21E – 03	4. 08E - 02	1.87E +00 2	0.06E = 03
1. 83E + 01 100 80 80 4	(HQ_i)		4. 32E - 01	1. 99E – 02	9.81E - 03	4. 86E – 03	3. 17E – 02	2.03E - 01	1.76E +01 1	. 65E – 02
100 80 80 80 80 80 80 80 80 80				1	(} _		/ * 1/	C 11		1
80	(HQ)	儿童			1502	1. 83	3E + 01	. 9 01	4	8
80	\cap \wedge	01 /		\ V\/	8//		4/8	18	_	Sey
80 - 80 - 80 - 60 - 20 - 60 - 20 - 76在	80 60 計 1 40 20 As	Cd	Cr Cu Hg N	i Pb Zn HQ	■ 有风险 ■ 无风险	80 - % 60 - 권 - 대 40 - 20 - 0	s Cd Cr Cd	a Hg Ni Pb	■ 有风 ■ 无风	
(a)非致癌健康风险-成人,(b)非致癌健康风险-儿童,(c)致癌健康风险-成人,(d)致癌健康风险-儿童	80 - 80 - 80 - 1 40 - 20 - 0 A				■可接受■不存在	80 - 80 - 960 - 973 - 40 - 20 -			■ 存在 ■ 可接 ■ 不存	受

图 3 重金属暴露人体非致癌和致癌健康风险评估各等级样品占比
Fig. 3 Proportion of samples of different grades for non-carcinogenic and carcinogenic health risk assessment of heavy metal exposure

2.7.2 致癌健康风险评估

由于缺少 Cu、Hg 和 Zn 的 SF,这里只评估了其他 5 种重金属的致癌健康风险以及 CR,评估结果见表 10. 对成人而言, CR 指数在 1. 26E - 05~6. 61E - 05 之间,平均值为 2. 89E - 05,所有样点均处于可接受范围内(1.00E - 06~1.00E

-04)[图 3(c)]. 对儿童而言, CR 在 1.01E-04~5.71E-04之间, 平均值为 2.37E-04, 所有点位 CR 指数均大于 1.00E-04, 所有点位均存在致癌健康风险[图 3(d)]. 因此, 需要重视矿区周边土壤重金属对人体, 尤其是对儿童的致癌健康风险.

表 10 重金属致癌健康风险指数

Table 10 Hu	man carcinogen	ic health r	risk assessmen	t of heavy	metals
-------------	----------------	-------------	----------------	------------	--------

项目	对象	As	Cd	Cr	Ni	Pb
$\mathrm{ADI}_{\mathrm{ing}} \times \mathrm{SF}$	成人	3.39E - 06	1.95E -06	3. 42E - 06	2. 14E - 06	5. 12E - 07
(经口摄人)	儿童	4. 15E – 05	2.39E - 05	4. 20E – 05	2. 62E - 05	6. 27E – 06
$\mathrm{ADI}_{\mathrm{derm}} \times \mathrm{SF}$	成人	4. 06E - 06	7. 80E – 08	5. 47E - 06	7. 76E – 06	1. 23E - 07
(皮肤接触)	儿童	2.26E - 05	4.35E - 07	3.05E - 05	4. 33E – 05	6. 84E – 07
单元素致癌风险	成人	7. 45E – 06	2. 03E - 06	8. 89E – 06	9. 89E – 06	6. 34E - 07
(CR_i)	儿童	6. 42E – 05	2.44E - 05	7.24E - 05	6. 94E – 05	6. 95E – 06
致癌风险 (CR)	成人			2. 89E – 05		
	儿童			2. 37E – 04		

3 讨论

土壤重金属含量特征分析表明,受长期铅锌矿采矿和冶炼等人为活动和地质背景的影响,研究区土壤中 Cd、Pb和 Zn等重金属高度富集,显著高于对应的贵州省土壤元素背景值,且存在较严重的重金属生态风险.但是,除 Cd 外,其他重金属活动态含量(0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 可提取态)占总量比例均低于5.0%. 玉米籽实重金属的超标率也显著低于土壤,玉米籽实 Pb和 Cr的超标率分别为22%和10%,无 Cd和 As的超标样点. 土壤-作物系统重金属迁移积累是一个复杂的过程,土壤中重金属的迁移率和有效性受土壤吸附和解吸控制^[44],本文试图从重金属活动态影响因素和作物重金属富集控制因素两个方面进行讨论,初步揭示土壤-作物系统重金属迁移积累的主要控制因素.

3.1 重金属活动态影响因素

重金属活动态含量在很大程度上取决于土壤性 质[45,46]. 由于 As、Cr、Cu 和 Hg 活动态含量均低于 检出限,Pb的活动态提取率只有20%,这里只讨论 Cd、Zn和Ni活动态的影响因素.采用相关性分析 法分析土壤重金属全量、pH 值、TOM 和 CEC 与重 金属活动态占全量比例的相关性,结果表明土壤 pH 值与 Cd 和 Zn 的活动态组分存在极显著的负相关 「图 4(a)和图 4(b)],与 Ni 的活动态组分呈显著负 相关[r = -0.333, P < 0.05, 图 4(c)], 这 3 种重金 属活动态组分随着 pH 的降低而明显升高. 土壤 pH 值显著影响土壤重金属的形态、矿物表面溶解度、 土壤对重金属的吸附量和迁移[43,45,47]. 土壤 pH 值 降低会降低重金属在负表面(如黏土矿物)的吸附, 从而增加它们的活动性[45]. 研究区土壤 pH 值在 5.1~8.3之间,平均值为6.7,土壤以中性为主,这 有效降低了土壤重金属的活化. 此外,研究结果也说 明了防止土壤酸化是降低区内重金属活动态的重要 措施. 土壤重金属全量、TOM及CEC与重金属活动 态不存在显著的相关性.

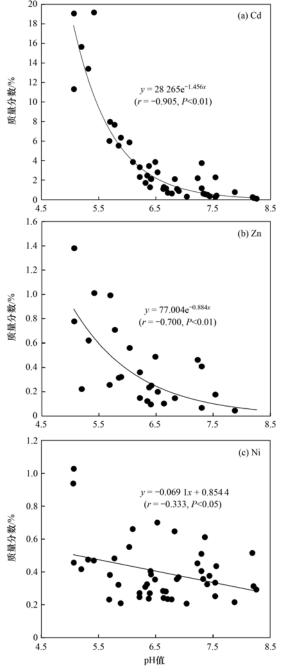


图 4 土壤 pH 值与 Cd、Zn 和 Ni 活动态占全量 质量分数散点图

Fig. 4 Correlation between pH values and the proportion of exchangeable fraction of Cd, Zn, and Ni in soils

ď

3.2 作物重金属富集控制因素

由于样本量的影响,这里只讨论土壤-作物系 统 As、Cd、Pb 和 Zn 迁移富集的控制因素. 以土壤 强酸性(pH≤5.5)、弱酸性(5.5 < pH≤6.5)、中 性(6.5 < pH ≤ 7.5)、弱碱性(pH > 7.5)区间分别 统计玉米籽实重金属含量、土壤重金属全量和活 动态含量(图5). 结果显示,随着 pH 的升高,土壤 中 Cd 的活动态含量和玉米籽实中 Cd 含量呈明显 的下降趋势,而土壤中 Cd 的全量呈明显上升趋 势. 玉米籽实中 Cd 的富集显著受活动态和 pH 值 的影响,这与已有研究的结果相一致[38,48], Cd 的 全量并不是影响 Cd 有效性和 Cd 生物富集的唯一 因素. 虽然研究区并没有玉米 Cd 超标的样点,但 是如果土壤逐渐酸化,随着活动态 Cd 的增加,可 能增加玉米籽实 Cd 的污染风险,通过食物链进一 步影响人体健康. 然而,本研究未发现玉米籽实 As、Pb 和 Zn 含量与其土壤中全量、活动态含量和 土壤性质等化学指标存在明显的相关性.

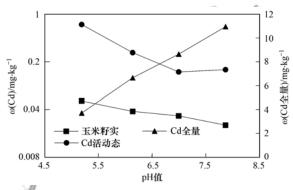


图 5 不同 pH 值区间土壤 Cd 全量、活动态 Cd 含量和玉米籽实 Cd 含量特征

Fig. 5 Total and exchangeable fraction concentrations of Cd in soils and Cd concentrations in maize grains divided by pH

4 结论

受铅锌矿开采和冶炼的影响,土壤存在严重的 Cd、Pb 和 Zn 等重金属的污染风险. 潜在生态风险 评价显示,Cd 是土壤最主要的潜在生态风险因子, 其次是 Pb 和 Hg,重金属综合潜在生态风险以极强、较强为主. 玉米中存在 Pb 和 Cr 的污染,点位超标率分别为 22% 和 10%,无 Cd 超标样品. 人体健康风险评估表明,土壤重金属对成人和儿童存在非致癌健康风险,Pb 是最主要的风险因子,其次为 As; 对儿童存在一定的致癌健康风险. 土壤 pH 值是 Cd 和 Zn 等重金属活动组分的重要控制因素,防止土壤酸化是降低重金属活动态和土壤-玉米系统中重金属迁移富集的重要措施.

参考文献:

[1] Alloway B J. Sources of heavy metals and metalloids in soils

- [A]. In: Alloway B J (Ed.). Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability [M]. Dordrecht: Springer, 2013. 11-50.
- [2] Järup L. Hazards of heavy metal contamination [J]. British Medical Bulletin, 2003, 68(1): 167-182.
- [3] 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 miningarea[J]. China Environmental Science, 2018, 38(3): 1054-1063.
- [4] 王锐, 邓海, 贾中民, 等. 汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价[J]. 环境科学, 2021, **42**(6): 3018-3027.
 - Wang R, Deng H, Jia Z M, et al. Spatial distribution characteristics, pollution, and ecological risk assessment of soil heavy metals around mercury mining areas [J]. Environmental Science, 2021, 42(6): 3018-3027.
- [5] EPA. Exposure factors handbook 2011 edition (final report)
 [R]. Washington; Environmental Protection Agency, 2011.
- [6] Chen C J, Hsueh Y M, Lai M S, et al. Increased prevalence of hypertension and long-term arsenic exposure [J]. Hypertension, 1995, 25(1): 53-60.
- [7] Abrahams P W. Soils; their implications to human health [J].
 Science of the Total Environment, 2002, 291(1-3); 1-32.
- [8] Zhou Y T, Wang L L, Xiao T F, et al. Legacy of multiple heavy metal (loid) s contamination and ecological risks in farmland soils from a historical artisanal zine smelting area [J]. Science of the Total Environment, 2020, 720, doi: 10.1016/j. scitotenv. 2020, 137541.
- [9] Chen F, Wang Q, Meng F L, et al. Effects of long-term zinc smelting activities on the distribution and health risk of heavy metals in agricultural soils of Guizhou province, China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2020, doi: 10.1007/s10653-020-00716-x.
- [10] Bi X Y, Feng X B, Yang Y G, et al. Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China [J]. Environment International, 2006, 32(7): 883-890.
- [11] 周艳, 陈樯, 邓绍坡, 等. 西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价[J]. 环境科学, 2018, **39** (6): 2884-2892.
 - Zhou Y, Chen Q, Deng S P, et al. Principal component analysis and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils around a Pb-Zn mine in Southwestern China [J]. Environmental Science, 2018, 39(6): 2884-2892.
- [12] Peng Y S, Yang R D, Jin T, et al. Risk assessment for potentially toxic metal(loid)s in potatoes in the indigenous zinc smelting area of northwestern Guizhou Province, China[J]. Food and Chemical Toxicology, 2018, 120: 328-339.
- [13] Li Z G, Feng X B, Bi X Y, et al. Heavy metals in the ground surface dust and agricultural soil in artisanal and medium-scale zinc smelting area in Northwest Guizhou Province, China [J]. E3S Web of Conferences, 2013, 1, doi: 10.1051/e3sconf/ 20130119004.
- [14] Wei X D, Zhou Y T, Jiang Y J, et al. Health risks of metal (loid)s in maize (Zea mays L.) in an artisanal zinc smelting zone and source fingerprinting by lead isotope[J]. Science of the Total Environment, 2020, 742, doi: 10.1016/j. scitotenv. 2020.140321.

- [15] 陈凤, 董泽琴, 王程程, 等. 锌冶炼区耕地土壤和农作物重 金属污染状况及风险评价[J]. 环境科学, 2017, 38(10):
 - Chen F, Dong Z Q, Wang C C, et al. Heavy metal contamination of soils and crops near a zinc smelter [J]. Environmental Science, 2017, 38(10): 4360-4369.
- 张富贵, 彭敏, 贺灵, 等. 贵州省典型铅锌矿区潜在有毒元 素(PTEs)物源甄别、生态风险评价及控制因素[J]. 环境科 学, 2022, **43**(4): 2081-2093. Zhang F G, Peng M, He L, et al. Sources identification, ecological risk assessment, and controlling factors of potentially toxic elements in typical lead-zinc mine area, Guizhou Province, Southwest China [J]. Environmental Science, 2022, 43 (4): 2081-2093.
- [17] DD2005-03,生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)
- [18] Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, **14**(8): 975-1001.
- 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.
- 马建华, 韩昌序, 姜玉玲. 潜在生态风险指数法应用中的一 [20] 些问题[J]. 地理研究, 2020, **39**(6): 1233-1241. Ma J H, Han C X, Jiang Y L. Some problems in the application of potential ecological risk index [J]. Geographical Research, 2020, **39**(6): 1233-1241.
- [21] 郭彦海, 孙许超, 张士兵, 等. 上海某生活垃圾焚烧厂周边 土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价[环境科学, 2017, 38(12): 5262-5271. Guo Y H, Sun X C, Zhang S B, et al. Pollution characteristics, source analysis and potential ecological risk assessment of heavy metals in soils surrounding a municipal solid waste incineration plant in Shanghai[J]. Environmental Science, 2017, 38(12) 5262-5271.
- 王玉,辛存林,于奭,等. 南方丘陵区土壤重金属含量、来 源及潜在生态风险评价:以江西省兴国县西北部为例[J]. 环境科学, 2022, 43(9): 4756-4766. Wang Y, Xin C L, Yu S, et al. Evaluation of heavy metal content, sources, and potential ecological risks in soils of Southern Hilly areas: an example from Northwestern Xingguo County, Jiangxi Province[J]. Environmental Science, 2022, 43 (9): 4756-4766.
- [23] 李括,彭敏,杨峥,等.中国193个城市规划区土壤微量元 素污染与健康风险[J]. 环境科学, 2020, 41(4): 1825-1837. Li K, Peng M, Yang Z, et al. Trace metals pollution and health risks for planning area soils of 193 Chinese Cities [J]. Environmental Science, 2020, 41(4): 1825-1837.
- [24] Wang Y Y, Xu W W, Li J Z, et al. Assessing the fractionation and bioavailability of heavy metals in soil-rice system and the associated health risk [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2022, 44(2): 301-318.
- [25] 郭志娟,周亚龙,王乔林,等.雄安新区土壤重金属污染特 征及健康风险[J]. 中国环境科学, 2021, 41(1): 431-441 Guo Z J, Zhou Y L, Wang Q L, et al. Characteristics of soil heavy metal pollution and health risk in Xiong'an New District
- [26] Fryer M, Collins C D, Ferrier H, et al. Human exposure modelling for chemical risk assessment: a review of current approaches and research and policy implications [J].

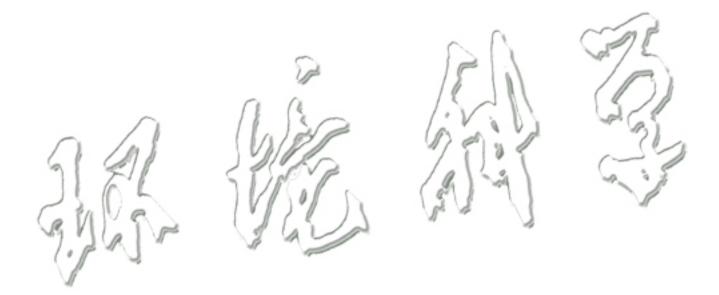
[J]. China Environmental Science, 2021, 41(1): 431-441.

- Environmental Science & Policy, 2006, 9(3): 261-274.
- EPA. Update for chapter 5 of the exposure factors handbook; soil and dust ingestion [R]. Washington: Environmental Protection Agency, 2017.
- [28] USEPA. Human health evaluation manual, supplemental: guidance: "standard default exposure factors" [R]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 1991.
- EPA. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites [R]. Washington: EPA, 2002.
- [30] Health Canada. Federal contaminated site risk assessment in Canada, Part II: Health Canada Toxicological Reference Values (TRVs) and chemical-specific factors [R]. Ottawa: Health Canada, 2004.
- [31] USEPA. Regional Screening Levels (RSLs)-Generic Tables [EB/OL]. https://www.epa.gov/risk/regional-screeninglevels-rsls-generic-tables, 2019.
- Lu X W, Zhang X L, Li L Y, et al. Assessment of metals pollution and health risk in dust from nursery schools in Xi'an, China[J]. Environmental Research, 2014, 128: 27-34.
- HJ 25.3-2014 污染场地风险评估技术导则[S].

2016, **43**(5): 1469-1480.

- Oak Ridge National Laboratory. Oak ridge reservation annual site environmental report for 2009 [R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 2010.
- 王学求, 周建, 徐善法, 等. 全国地球化学基准网建立与土 [35] 壤地球化学基准值特征[J]. 中国地质, 2016, 43(5): 1469-Wang X Q, Zhou J, Xu S F, et al. China soil geochemical baselines networks: data characteristics [J]. Geology in China
- GB15618-2018土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准 [36] [S].
- 张仁铎. 空间变异理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, [37] 2005.
- Xiao L, Guan D S, Peart M R, et al. The influence of bioavailable heavy metals and microbial parameters of soil on the metal accumulation in rice grain[J]. Chemosphere, 2017, 185:
- [39] Zhang S, Song J, Cheng Y W, et al. Proper management of lead-contaminated agricultural lands against the exceedance of lead in agricultural produce: Derivation of local soil criteria [J]. Science of the Total Environment, 2018, 634: 321-330.
- [40] GB 2762-2017 食品安全国家标准食品中污染物限量[S].
- [41] Peng M, Zhao C D, Ma H H, et al. Heavy metal and Pb isotopic compositions of soil and maize from a major agricultural area in Northeast China: Contamination assessment and source apportionment[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2020, 208, doi: 10.1016/j.gexplo.2019.106403.
- Manara A. Plant responses to heavy metal toxicity [A]. In: Furini A (Ed.). Plants and Heavy Metals [M]. Dordrecht: Springer, 2012.
- [43] 侯青叶,杨忠芳,杨晓燕,等.成都平原区水稻土成土剖面 Cd 形态分布特征及影响因素研究[J]. 地学前缘, 2008, 15 (5): 36-46.
 - Hou Q Y, Yang Z F, Yang X Y, et al. Study of distribution of geochemical speciation of cadmium and factors controlling the distribution in paddy soil profiles, Chengdu Plain, Southwest China[J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(5): 36-46.
- Krishnamurti G S R, Huang P M, Kozak L M. Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils, influence of phosphate [J]. Soil Science, 1999, 164(12): 888-898.
- [45] Alamgir M. The effects of soil properties to the extent of soil

- contamination with metals [A]. In: Hasegawa H, Rahman I M M, Rahman M A (Eds.). Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils [M]. Tokyo: Springer, 2016. 1-19.
- [46] Zeng F R, Ali S, Zhang H T, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(1): 84-91.
- [47] Sungur A, Soylak M, Ozcan H. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction
- procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability [J]. Chemical Speciation & Bioavailability, 2014, **26** (4): 219-230.
- [48] 王锐, 胡小兰, 张永文, 等. 重庆市主要农耕区土壤 Cd 生物 有效性及影响因素 [J]. 环境科学, 2020, **41**(4): 1864-1870.
 - Wang R, Hu X L, Zhang Y W, et al. Bioavailability and influencing factors of soil Cd in the major farming areas of Chongqing [J]. Environmental Science, 2020, 41(4): 1864-1870.



HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 44 No. 5 May 15, 2023

CONTENTS

Pollution Characteristics and Factors Influencing the Reduction in Ambient PM _{2.5} in Beijing from 2018 to 2020	······ YAO Qing, YANG Xu, TANG Ying-xiao, et al. (2421)
On-line Measurement of Trace Elements in PM _{2.5} in Winter in Urban Taiyuan, China; Levels and Source Apportionment Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon Over the Eastern Tibetan Plateau	····· CUI Yang, GUO Li-li, LI Hong-yan, et al. (2441)
Characteristics and Source Apportionment of Diack Cambon Over the Eastern Indian Flatcau Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Zhanjiang in Summer	PANC Viscodia CAO Ro CHEN Lai-man, et al. (2461)
Ozone Pollution Characteristics and Sensitivity During the Ozone Pollution Days in Summer 2021 of Xinxiang City	
Influence of Typhoon Nangka Process on Ozone Pollution in Hainan Island	FII Chuan-bo DAN Li TONC lin-be et al. (2481)
Health Impacts of Air Pollution in Tianjin	HI A Kun I II O Thong-wai II A Rin et al. (2401)
Analysis of Change and Driving Factors of River Environmental Quality in China from 2002 to 2020	VANC Chuan vi VIE Van CAO Chang et al. (2502)
Spatiotemporal Pattern and Driving Force Analysis of Ecological Environmental Quality in Typical Ecological Areas of the Yellow River	r Basin from 1990 to 2020
Response of Water Quality in Small Reservoirs to Landscape Composition, Landscape Configuration, and Reservoir Characteristics in t	the Upper Reaches of the Yangtze River During Dry Season ZHONG Yong-lin, RAN Jiao-jiao, WEN Wen, et al. (2528)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Endocrine Disrupting Chemicals in Drains Flowing into the Yellow River of N	lingxia
Occurrence Characteristics of Microplastics and Metal Elements in the Surface Water of Huangpu River and Their Associations with Mo	etal Resistance Cenes
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Urban River Surface Sediments from the Lanzhou Reach of	the Vellow River
Distribution and Release Potential of Soil Phosphorus Fractions in Water-level Fluctuation Zone of the Tributary Bay, Three Gorges Re	
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of Lake in Huoqiu County	
Analysis of Influencing Factors of Chlorophyll-a in Lake Taihu Based on Bayesian Network	······ LIU lie. HE Yun-chuan. DENG lian-ming. et al. (2592)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Shunping County, Hebei Province	LIII Yuan-qing ZHOU Le LÜ Lin et al. (2601)
Distribution, Tansformation, and Fate of Per-and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Treatment	
Removal of Cr(VI) via a Nickel Ferrite@Activated Carbon Composite Under Batch Experiments: Study of Characterization, Performan	nce and Mechanism
Temoval of G1 (1) has a reconstructed earlier composite crucia bater Experiments; study of Guaracterization, Temorina	THANG Hua II Rong-hua CHEN lin-viong et al. (2622)
Degradation of SMX with Peracetic Acid Activated by Nano Core-shell Co@NC Catalyst	FING Ting-lu ZHANG Long-long CHEN lia-bin et al. (2022)
Adsorption Characteristics of Arsenic and Cadmium by FeMnNi-LDH Composite Modified by Fulvic Acid and Its Mechanisms	
Adsorption Unaracteristics of Alsenic and Cadmium by Feminy-Libri Composite Mounted by Furvic Acid and its mechanisms Adsorption Mechanism for Phosphate in Aqueous Solutions of Calcium/Aluminum-rich Sludge Biochar Composite	OUVANC 7by CAO I., WANC Ping sign at al. (2661)
Adsorption Mechanism for Phosphate in Aqueous Solutions of Carcillor Adminism-rich Studge Biochar Composite Studge Biochar Modified by B-doped and Its Adsorption Behavior and Mechanism of 1,2-DCA in Water	
Response of Forest Ecosystems to Decreasing Atmospheric Nitrogen Deposition	VIE Donni VANC Dong ving DUAN Loi (2011)
Impacts of Climate Change and Human Activities on Vegetation Restoration in Typical Grasslands of China	ZHANG I: VIE V: ZHOU D (2001)
Spatial-temporal Variation in Net Primary Productivity in Terrestrial Vegetation Ecosystems and Its Driving Forces in Southwest China	XU Yong, HUANG Hai-yan, DAI Qiang-yu, et al. (2704)
Effects of Different Carbon Inputs on Soil Stoichiometry in Tianshan Mountains	MA Xin-yu, GONG Lu, ZHU Hai-qiang, et al. (2/15)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Nutrient Content and Stoichiometry in Desert Grassland	LIU Shu-xuan, AN Hui, ZHANG Xin-wen, et al. (2724)
Effect of Spartina alterniflora Invasion on Soil C: N: P Stoichiometry in Coastal Wetland of Hangzhou Bay	
Effects of 24 Years Different Straw Return on Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Phosph	nd of the Loess Plateau, China
2 Teach 2 Teach and the Control of Control o	
Carbon Sequestration Characteristics Under Natural Vegetation Restoration in Ziwuling Area of the Loess Plateau	
Effects of Short-term Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Components in Robinia pseudoacacia L. Plantation	
Response of Soil Organic Carbon Accumulation in Paddy Fields in Fujian Province to Future Temperature Increases	CHE Yan, QIU Long-xia, WU Ling-yun, et al. (27/5)
Species, Habitat Characteristics, and Screening Suggestions of Cadmium Hyperaccumulators in China	
Research Progress on Spatial Differentiation and Influencing Factors of Soil Heavy Metals Based on Geographical Detector	
Geochemical Background and Baseline Value of Soil Chemical Elements in Hebei Province	
Distribution Characteristics, Ecological Risks, and Source Identification of Heavy Metals in Cultivated Land Under Non-grain Production	
Source Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Arable Soil at the Geological High Background, Based on the	Township Scale · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Solid-solution Partitioning Coefficients and Environmental Risk of Cd and Pb in Soil in Chang-Zhu-Tan Area	
Ecological Risk and Migration Patterns of Heavy Metals in Soil and Crops in the Lead-Zinc Mining Area in Guizhou, China	MA Hong-hong, ZHANG Li, GUO Fei, et al. (2856)
Mercury Pollution in Dryland Soil and Evaluation of Maize Safety Production in Guizhou Province	MA Li-jun, ZHOU Lang, SONG Bo, et al. (2868)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs in the Soil of Wild Forsythia Suspensa in Shanxi	
Effects of P on the Uptake and Transport of Cd and As in Wheat Seedlings	······ WANG Yun, ZHAO Peng, LI Guang-xin, et al. (2889)
Effects of Silicon Application on Arsenic Sequestration in Iron Plaque and Arsenic Translocation in Rice	LI Lin-feng, WEN Wei-fa, XU Zi-sheng, et al. (2899)
Characteristics of Soil Microbial Community in Different Habitats in the Process of Ecological Restoration of Haifeng Wetland in Guang	gdong
Taxonomic and Functional Diversity of Soil Microbial Communities in Subalpine Meadow with Different Degradation Degrees in Mount	Wutai ·····
Effects of the Transformation from Natural Alpine Grassland to Mixed Artificial Grassland on the Characteristics of Soil Microbial Communication of the Characteristics	
Effects of Chinese Milk Vetch Returning Incorporated with Chemical Fertilizer Reduction on the Composition and Function of Soil Bact	
ZI	HANC light IIII Chungang THENC Chungang et al. (2036)
Effects of Long-term Sod Cultivation on Chinese Hickory Plantation Soil Fungal Community and Enzyme Activities	
Effects of Microplastic High-density Polyethylene on Cotton Growth, Occurrence of Fusarium wilt, and Rhizosphere Soil Bacterial Con	
Effects of Microplastic High-density Polyethylene on Cotton Growth, Occurrence of Fusarium will, and Knizosphere Soil Bacterial Con	THANC Hoo SUN Ito VANC United at al. (2055)
Nitrogen Metabolism and Flora Characteristics of Bacteria Algae Complex System	ZHANG Hao, SUN Jie, TANG Hul-ying, et al. (2905)
Analysis of Carbon Emissions and Influencing Factors in China Based on City Scale	
How Do Carbon Trading Policies Affect Industrial Carbon Productivity: Quasi-natural Experiments from Chinese Provincial Data	
Influence of the Classification of Municipal Solid Wastes on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions: A Case Study of Qingdao Cit	IY, UNINA
Quantitative Analysis of Spatio-temporal Evolution Characteristics of Seasonal Average Maximum Temperature and Its Influence by Atm	•