环 境 化 学
ENVIRONMENTAL CHEMISTRY
第 40 卷第 4 期 2021 年 4 月
Vol. 40, No. 4 April 2021

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020071601
邓海, 王锐, 严明书,等.矿区周边农田土壤重金属污染风险评价[J].环境化学,2021,40(4):1127-1137.
DENG Hai, WANG Rui, YAN Mingshu, et al. Risk assessment of heavy metal pollution in farmland soil around mining area[J].Environmental Chemistry,2021,40(4):1127-1137.

矿区周边农田土壤重金属污染风险评价*

邓 海[1,2] 王 锐[1,2] 严明书[1,2] 周 皎[1,2] 贾中民[1] 梁绍标[1,2]
鲍丽然[1,2] 罗宇洁[1,2] 杜 静[3**]

(1. 重庆市地质矿产勘查开发局川东南地质大队,重庆,400038; 2. 重庆市土地质量地质调查重点实验室,重庆,400038;
3. 重庆市农业生态与资源保护站 重庆, 400038)

摘 要 为了系统的评价矿区周边土壤-农作物-人体系统中重金属的污染风险,为矿区生态风险的分类治理和农作物安全生产提供科学依据,选择在重庆市黔江区金洞乡主要农耕区采集表层土壤样品 321 件、水稻和对应根系土样品 30 套,分析了土壤和水稻中重金属(Cd、Hg、Pb、As 和 Cr)的含量、土壤中有机质和 Mn 的含量及土壤 pH,利用潜在生态风险指数法和人体健康风险评估模型进行重金属污染风险评价.结果表明,研究区土壤中 Cd 和 Hg 均存在一定程度的超标现象,土壤重金属含量受到成土母质、矿业活动及农业活动的影响.土壤总体潜在生态风险较小,主要以轻微污染为主,Cd 和 Hg 存在点状的很强-极强的污染点位,是主要的土壤污染因子.水稻样品存在 Cd 和 As 的超标问题,水稻重金属含量主要受到土壤中重金属的含量、土壤 pH、土壤有机质含量及土壤 Mn 含量的影响. 通过食物摄入的暴露途径存在一定程度的非致癌风险,主要的贡献因子为 As 和 Cd.可根据重金属污染在土壤-农作物-人体系统中的不同特点,进行污染分类管理、分类治理,以达到土地安全利用的目的.

关键词 矿区,土壤,农作物,重金属,污染风险,人体健康风险.

Risk assessment of heavy metal pollution in farmland soil around mining area

DENG Hai[1,2] *WANG Rui*[1,2] *YAN Mingshu*[1,2] *ZHOU Jiao*[1,2] *JIA Zhongmin*[1]
LIANG Shaobiao[1,2] *BAO Liran*[1,2] *LUO Yujie*[1,2] *DU Jing*[3**]

(1. Southeast Sichuan Geological Group, Chongqing Bureau of Geology and Minerals Exploration, Chongqing, 400038, China;
2. Chongqing Key Laboratory of Land Quality Geological Survey, Chongqing, 400038, China;
3. Chongqing Agricultural Ecology and Resource Protection Station, Chongqing, 400038, China)

Abstract: In order to systematically evaluate the pollution risk of heavy metals in the soil-crop-human system around the mining area, and to provide a scientific basis for the classification and management of ecological risks in the mining area and the safe production of crops, 321 surface soil samples and 30 sets of rice and corresponding root soil samples were collected in the main farming area of Jindong Township, Qianjiang District, Chongqing City to analyze the content of heavy metals (Cd, Hg, Pb, As and Cr) in the soil and rice, the content of organic matter and Mn in the soil, and the soil pH. By using the potential ecological risk index method and the human health risk assessment model to carry out heavy metal pollution risk assessment. The results show that both Cd and Hg in the soil of the studying area exceed the standard to a certain extent, and the content of

2020 年 7 月 16 日收稿(Received: July 16, 2020).
* 重庆市地勘局科研项目(DKJ-2020-CDN-A-005)和渝国土房管项目([2016]582,[2017]631)资助.
Supported by the Scientific Research Project of Chongqing Municipal Geological Prospecting Bureau (DKJ-2020-CDN-A-005) and Yu Land and Housing Management Project([2016] 582, [2017] 631).
* * **通讯联系人 Corresponding author**, Tel: 17783036390, E-mail: 417695492@qq.com

hjhx.rcees.ac.cn

heavy metals in the soil is affected by soil parent materials, mining activities and agricultural activities. The overall potential ecological risk of the soil is relatively small, mainly caused by slight pollution. Cd and Hg have very strong-extremely strong spot-like pollution points, which are the main soil pollution factors. Rice samples have the problem of excessive Cd and As. The content of heavy metals in rice is mainly affected by the content of heavy metals in the soil, soil pH, soil organic matter content and soil Mn content. Exposure intake through food has a certain degree of non-carcinogenic risk whose main contributing factors are As and Cd. According to the different characteristics of heavy metal pollution in the soil-crop-human body system, pollution classification management and classification treatment can be carried out to achieve the purpose of safe land use.

Keywords: mining area, soil, crops, heavy metals, pollution risk, human health risk.

黔江区位于重庆市东南部,属于典型的岩溶地貌区,土壤中重金属元素含量较高,此外,矿藏资源现已探明有铅锌矿、汞矿、铜矿、铁矿等散状分布在旗号岭山脉一带,可供开采时间约 10 年左右.丰富的矿产资源,可为国民经国家建设提供支撑,但由于矿山开采与冶炼造成的环境污染问题,也十分凸显.研究表明,我国多地既有矿山分布区地质自然高背景造成的土壤中重金属异常,也有矿山开采引起的土壤、水体等环境介质中重金属的富集,尤其是富含 Cd、Zn、Pb 等重金属的硫化物矿床在开采过程中,因产生富含 Cd 等有害元素的酸性废水,会给周边农耕区土壤带来污染,严重地区还会出现农作物超标问题[1-5].孙德尧等[6]对冀北某矿区周边耕地土壤重金属污染特征进行了评价,结果显示,受到采矿等人为因素的影响,土壤污染问题显著;陆泗进等[7]利用潜在生态风险指数法对云南会泽某铅锌矿周边农田进行了生态风险评估,发现 46.3%的采样点处于强生态风险程度,15.6%的采样点处于很强的生态风险程度,土壤污染不容忽视;陈凤等[8]对锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况进行了评价,结果表明,研究区强、很强的生态风险程度的采样点比例分别为 35.2% 和 42.3%,土壤重金属污染问题严重,且稻米、玉米和小麦样品重金属富集明显,均存在一定程度的重金属超标现象;杨敏等[9]对石门雄黄矿周边重金属健康风险进行了评估发现,经手-口摄入,As 会对儿童造成严重的非致癌健康威胁,陈怡先等[10]也得到了相似的结论.可见矿业活动会造成周边农田土壤重金属的积累,对农作物的安全性和人体健康造成威胁[11].但是,以往的研究多将土壤、植物或人体单独作为研究对象进行生态风险评估,缺乏系统化研究,使得对矿区的污染风险不能达到真正的“摸清家底”,导致难以针对性的进行重金属污染防控.

本研究以黔江区南部汞矿、铅锌矿区为研究对象,采用潜在生态风险指数法和人体健康风险评估模型,系统的对土壤-农作物-人体系统进行重金属污染评估,摸清污染现状,得到不同介质的主要污染因子,讨论其影响因素,以期为矿区生态风险的分类治理和农作物安全生产提供科学依据.

1 材料与方法(Materials and Methods)

1.1 研究区概况

研究区位于重庆市黔江区南部金洞乡,区内处于旗号岭和五湖岭两座南北走向的山脉之间,地势北高南低、山峦起伏、沟壑交错,全乡平均海拔 750 m 左右,最高点为旗号岭(1540 m)、五湖岭(1461 m)、和尚堡(1145 m)的 3 座山脉,最低点为峡脚(410 m).气候特征属亚热带湿润季风气候区,水热条件较好,适宜于多种农作物的生长.有细沙河、金洞河横穿全境,流经 6 个行政村,最后注入黔江区阿蓬江.出露地层为寒武系,岩性以灰岩为主,土壤类型以黄壤为主,紫色土次之.研究区东北部分布有汞矿和铅锌矿.

1.2 样品采集与分析

在主要农耕区,采用 1:50000 比例尺,采集 0—20 cm 的表层土壤 321 件,另采集 30 件水稻样品及配套根系土.土壤样品在自然条件下阴干,在样品干燥过程中要经常揉搓样品,以免胶结,并去除土壤中的砾石以及植物根系.干燥后的样品在过筛前用木槌轻轻敲打,以便使土壤样品恢复至自然粒级状态.样品晾干后用尼龙筛,截取 2 mm(10 目)粒级,充分混匀后,利用四分法取样品 500 g,装瓶.水稻样品在无

hjhxrcees.ac.cn

污染、无扬尘、通风的条件下自然风干后,脱粒,送至实验室进一步处理.各类样品分析测试由重庆市地质矿产测试中心完成.土壤及水稻样品的分析方法和检出限见表 1.

表 1　样品检测方法及检出限

Table 1　Sample detection methods and detection limits

样品 Sample	指标 Index	分析方法 Analytical method	检出限 Detection limit
土壤	Cd	电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)	0.02 mg·kg^{-1}
	Hg	原子荧光光谱(AFS)	0.0005 mg·kg^{-1}
	Pb	原子荧光光谱(AFS)	2.0 mg·kg^{-1}
	As	原子荧光光谱(AFS)	0.2 mg·kg^{-1}
	Cr	原子荧光光谱(AFS)	3.0 mg·kg^{-1}
	pH	选择性离子电极法(ISE)	0.1
	C_{org}	硫酸亚铁铵容量法(VOL)	0.05%
	Mn	电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)	5 mg·kg^{-1}
水稻	Cd	电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)	0.0002 mg·kg^{-1}
	Hg		0.0005 mg·kg^{-1}
	Pb		0.005 mg·kg^{-1}
	As		0.01 mg·kg^{-1}
	Cr		0.005 mg·kg^{-1}

土壤样品采用分析国家一级标准物质(GSS-4、GSS-7、GSS-8、GSS-9、GSS-12、GSS-17、GSS-21)的方法进行准确度(相对误差,RE 检验).随机抽样分析(数量为每批次试样数的 20%—30%)进行精密度检验.农作物每一批样品插入同类型标准物质 1—2 个与样品同时分析,并计算单个样品单次测试值的相对误差,要求相对误差≤30%.精密度控制:采用重复分析的方法控制样品分析的精密度,每件样品进行重复分析,双份分析的相对双差≤30%.样品分析测试结果符合《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295—2016)[12]要求,数据质量可靠

1.3　土壤重金属污染风险评价

潜在生态风险指数法是由 Hakanson 提出的,主要应用于土壤和沉积物中重金属的污染生态风险评价,该方法将土壤或沉积物中重金属等污染物的含量、生态环境效应及其毒理学特征结合在了一起,不仅可以反映土壤或沉积物中污染物的污染程度,也可以反映其可能造成的生态风险程度,被广泛应用于土壤及沉积物的污染风险评价[13-14],其计算公式如下[15]:

$$E_r^i = T_r^i \times \frac{C^i}{C_n^i} \tag{1}$$

$$\mathrm{RI} = \sum_i^m E_r^i \tag{2}$$

式中,RI 表示土壤中重金属的潜在生态风险指数;E_r^i 是重金属 i 的潜在生态风险系数;C^i 为土壤中重金属 i 的实测值;C_n^i 表示重金属 i 的参考值,本文以《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)[16]给出的风险筛选值为参考值;T_r^i 是重金属 i 的毒性系数,重金属 Cd、Hg、Pb、As 及 Cr 的毒性系数分别为 30、40、5、10 和 2.Hakanson 提出的 RI 分级标准是基于 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 和多氯联苯的毒性系数总和(133)计算得到的, RI 的第一级限值为 150,由于本研究只考虑了 5 种重金属,因此,对 RI 的分级限值进行了调整[17].Cd、Hg、Pb、As 及 Cr 的毒性系数总和为 87,因此 RI 对应的第一级限值为 98.12,取整为 100.本研究潜在生态风险指数分级标准见表 2.

1.4　人体健康风险评估

农田土壤中的重金属可以通过多种暴露途径被人体摄入从而引起人体健康风险,最主要的为土壤-作物-食物暴露.本研究通过参考美国环保署提出的重金属剂量-反应模型,计算研究区成人的非致癌风险值,非致癌风险通过计算 As、Cd、Hg、Pb、Cr 等 5 种重金属的日摄入量评估,由危害指数表示,计算公式如下[18]:

hjjx.rcees.ac.cn

表 2 重金属潜在生态风险指数分级标准

Table 2 Classification criteria for the potential ecological risk index of heavy metals

E_r^i	生态风险等级 Ecological risk level	RI	生态风险等级 Ecological risk level
$E_r^i<40$	轻微	RI<100	轻微
$40\leqslant E_r^i<80$	中等	100≤RI<200	中等
$80\leqslant E_r^i<160$	强	200≤RI<400	强
$160\leqslant E_r^i<320$	很强	RI≥400	很强
$E_r^i\geqslant 320$	极强		

$$\mathrm{ADD}=\frac{C_{\mathrm{crop}}\times \mathrm{IR}_{\mathrm{crop}}\times \mathrm{EF}\times \mathrm{ED}}{\mathrm{BW}\times \mathrm{AT}} \tag{3}$$

$$\mathrm{HQ}=\frac{\mathrm{ADD}}{\mathrm{RfD}} \tag{4}$$

$$\mathrm{HI}=\sum_{i=1}^{n}\mathrm{HQ}_i \tag{5}$$

式中,ADD 表示中重金属的平均日摄入量,单位为 $mg\cdot d^{-1}$;C_{crop}表示水稻中元素的含量,单位为$mg\cdot kg^{-1}$;IR_{crop}表示水稻日均消耗量,根据膳食调查结果,取 0.15 $kg\cdot d^{-1}$;EF 表示重金属的暴露频率,取365 $d\cdot a^{-1}$;ED 为暴露年限,根据中国统计年鉴,取 76.5 a;BW 为成人平均体重,根据膳食调查结果,取 62 kg;AT 为平均暴露时间;HQ 为慢性风险指数;RfD 为参考剂量,Cd、Hg、Pb、As 和 Cr 的参考剂量分别为 1×10^{-3}、3×10^{-4}、3.5×10^{-3}、3×10^{-4}、3×10^{-3} $mg\cdot kg^{-1}\cdot d^{-1}$[19];HI 为所有重金属的总风险指数.若 HI<1,表明研究区土壤重金属暴露浓度低于参考剂量,可认为研究区风险较小或忽略不计,若 HI>1,则认为研究区有发生慢性病的风险,且 HI 越高,发病的可能性就越大[20-21].

1.5 数据处理

数据整理利用 Excel 2010,SPSS 25.0 完成,半方差函数分析利用 GS^+ 9.0 完成,图件绘制利用 ArcGIS 10.2、SPSS 25.0、Excel 2010 及 CorelDRAW X8 完成.

2 结果与讨论(Results and Discussion)

2.1 土壤重金属含量及空间变异特征

统计研究区采集的 321 件表层土壤中重金属的含量及 pH,基于文献[16]给出的土壤污染风险筛选值统计土壤超标点位,结果见表 3.

表 3 土壤重金属含量及土壤 pH

Table 3 Soil heavy metal content and soil pH

指标 Index	最小值 Min/($mg\cdot kg^{-1}$)	最大值 Max/($mg\cdot kg^{-1}$)	平均值 Mean/($mg\cdot kg^{-1}$)	变异系数 Coefficient of variation/($mg\cdot kg^{-1}$)	超标率/% Over-standard rate
Cd	0.09	11.44	0.45	1.52	48.91
Hg	0.01	31.66	0.32	5.79	4.36
Pb	20.01	3629.44	51.31	3.92	0.93
As	1.29	142.71	13.04	0.95	0.86
Cr	31.79	149.21	75.27	0.17	0
pH	4.42	8.37	6.26	0.18	—

土壤中 Cd、Hg、Pb、As 及 Cr 的平均含量分别为 0.45、0.32、51.31、13.04 、75.27 $mg\cdot kg^{-1}$,超标率分别为 48.91%、4.36%、0.93%、0.86%和 0,变异系数分别为 1.52、5.79、3.92、0.95 和 0.17.可以看出研究区土壤 Cd 的超标率较高,其次是 Hg、Pb 和 As.土壤 Cd、Hg、Pb 及 As 的变异系数均较高,说明其含量在空间

hjhx.rcees.ac.cn

上分布不均匀[22].土壤 pH 值的变化范围为 4.42—8.37,中酸性土壤占比为 81.31%,碱性土壤占比 18.69%,土壤以中酸性为主.

对土壤重金属含量进行正态分布检验,结果见表 4,原始数据不符合正态分布特征,经自然对数变换后,基本符合正态分布[23].利用 GS+ 9.0 软件进行半方差函数分析,结果见表 5.土壤 Cd、Hg、Pb、As 及 Cr 的块金系数分别为 0.510、0.536、0.469、0.184 及 0.429,说明土壤 As 主要受到结构性因素影响,土壤 Cd、Hg、Pb 及 Cr 受到结构性因素和随机性因素的共同影响[24].土壤 Cd、Hg、Pb、As 及 Cr 的变程分别为 7.50、5.80、4.64、5.35、14.34 km,超过该范围则空间自相关性消失[25].

表 4　表层土壤重金属含量正态分布检验

Table 4　Normal distribution test of heavy metal content in surface soil

元素 Element	原始数据 Raw data			自然对数 Natural logarithm		
	偏度 Skewness	峰度 Kurtosis	K-S(P)	偏度 Skewness	峰度 Kurtosis	K-S(P)
Cd	13.30	210.43	0.00	0.87	3.28	0.09
Hg	15.44	258.16	0.00	1.75	5.39	0.05
Pb	17.78	317.65	0.00	0.58	1.75	0.11
As	4.90	41.45	0.00	0.31	1.58	0.20
Cr	0.21	4.81	0.00	0.12	1.39	0.10

表 5　表层土壤重金属半方差函数分析结果

Table 5　Analysis results of semi-variance function of heavy metals in surface soil

元素 Element	函数模型 Functional model	块金值 (C_0)	基台值 (C_0+C)	块金系数 [$C_0/(C_0+C)$]	变程/ km	决定系数 (R^2)	残差 (RSS)
Cd	指数函数	0.195	0.382	0.510	7.50	0.965	0.017
Hg	球类函数	0.443	0.827	0.536	5.80	0.974	0.029
Pb	球类函数	0.083	0.176	0.469	4.64	0.842	0.089
As	球类函数	0.111	0.603	0.184	5.35	0.977	0.008
Cr	指数函数	0.018	0.042	0.429	14.34	0.938	0.028

2.2　土壤重金属污染评价

利用 1.3 给出的公式对研究区土壤污染风险进行评估,计算结果见表 6.研究区土壤重金属 Cd 和 Hg 的潜在生态风险系数的变化范围分别为 9.06—1144.01 和 0.67—2110.67,平均值分别为 45.07 和 21.06,对总生态风险的贡献率分别为 59.9%和 28.7%,是主要的污染因子,其余重金属的污染贡献率较低.潜在生态风险指数的变化范围为 15.39—3418.82,平均值为 75.26.土壤重金属 Cd 和 Hg 的潜在生态风险系数及潜在生态风险指数的分级情况见图 1.可以看出,研究区整体污染风险较小,主要以轻微污染为主.就 Cd 而言,处于中等和强等级的比例分别为 30.8%和 8.1%,此外,研究区可能存在点状的 Cd 及 Hg 的很强和极强的污染点位.

表 6　潜在生态风险评价结果

Table 6　Evaluation results of potential ecological risks

参数 Parameter	潜在生态风险系数(E_r^i) Potential ecological risk factor					潜在生态风险指数(RI) Potential Ecological Risk Index
	Cd	Hg	Pb	As	Cr	
最大值	1144.01	2110.67	106.75	57.08	1.99	3418.82
最小值	9.06	0.67	0.62	0.52	0.32	15.39
平均值	45.07	21.60	2.42	5.22	0.96	75.26
贡献率	59.91	28.69	3.20	6.93	1.27	100

hjkx.rcees.ac.cn

图 2 为研究区潜在生态风险指数的空间分布情况.可以看出,研究区东北部存在很强的土壤重金属污染风险,研究区西部及南部也存在一定程度的中等-强等级的污染风险.

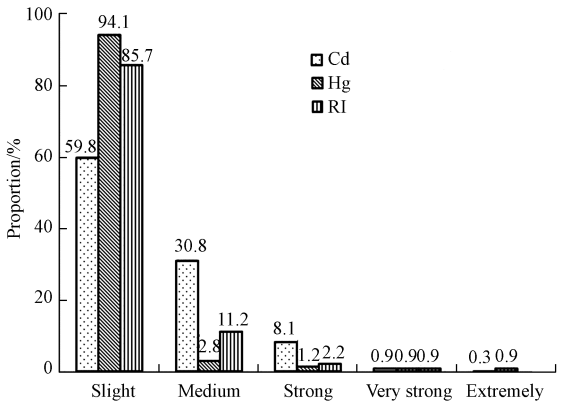

图 1 土壤重金属潜在生态风险等级

Fig.1 Potential ecological risk levels of heavy metals in soil

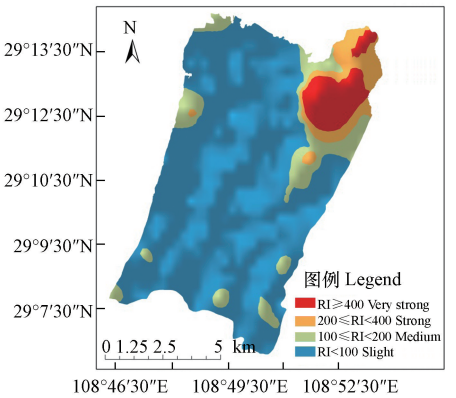

图 2 研究区潜在生态风险指数的空间分布

Fig.2 Spatial distribution of potential ecological risk index in the study area

2.3 水稻重金属含量及生物有效性

统计研究区采集的 30 件水稻样品中重金属的含量,根据《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)[26]给出的农作物中污染物的限值,统计重金属的超标率(表 7),结果显示,研究区水稻样品 Cd 和 As 的超标率分别为 8.8%和 1.6%,其余重金属不存在超标现象.

表 7 水稻中重金属的含量($mg \cdot kg^{-1}$)

Table 7 The content of heavy metals in rice

指标 Index	最小值 Min	最大值 Max	平均值 Mean	变异系数 Coefficient of variation	超标率/% Over-standard rate
Cd	0.003	0.62	0.09	1.84	8.8
Hg	0.001	0.02	0.005	1.21	0
Pb	0.01	0.07	0.04	0.30	0
As	0.01	0.19	0.08	0.50	1.6
Cr	0.04	0.14	0.08	0.21	0

利用 SPSS 中多元回归法研究水稻 Cd 及 As 的生物有效性及影响因素,建立水稻 Cd 及 As 含量与根系土元素含量的回归方程.具体步骤为,将农作物中元素的含量作为因变量,将土壤中指标的测试结果作为自变量,利用 SPSS 多元回归分析里的步进法进行线性回归分析,即将土壤测试指标逐个带进方程,选取 R 值最大的为最终的回归方程,结果见表 8.可以看出,研究区水稻 Cd 含量主要受到土壤中 Cd 的含量、土壤 pH、土壤有机质含量及土壤 Mn 含量的影响.水稻 As 含量受到土壤 As 含量及土壤有机质含量的影响.

表 8 水稻 Cd 吸收回归方程

Table 8 Rice Cd absorption regression equation

回归方程 Regression equation	R^2	Sig.
$lgCd_{rice} = 2.208lgCd_{soil} - 0.145pH_{soil} - 1.531lgCorg_{soil} - 1.518lgMn_{soil} + 4.844$	0.568	0.000
$lgAs_{rice} = 1.146lgAs_{soil} - 0.163lgCorg_{soil} - 1.420$	0.465	0.000

2.4 人体健康风险评价

利用式(3)、式(4)及市(5)进行研究区通过食物摄入的人体健康风险评估,评价结果见图 3.研究区人体健康总风险指数的变化范围为 0.18—2.53,平均值为 0.98,值大于 1 的比例为 44.8%,说明研究区通过食物摄入的暴露途径存在一定程度的健康风险,主要的贡献因子为 As 和 Cd.

hjhx.rcees.ac.cn

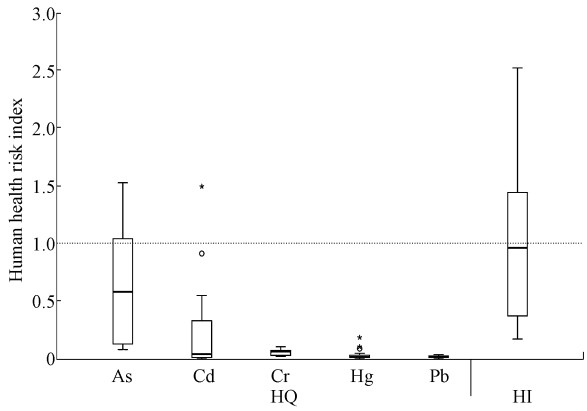

图 3　人体健康风险评估结果

Fig.3　Human health risk assessment results

利用 SPSS 25.0 软件对表层土壤重金属含量进行 KMO 检验,得到的统计量值为 0.673,Bartlett 球度检验相伴概率为 0.000,说明数据适合进行因子分析[27],因子分析的结果见表 9.对 Kaiser 标准化后的因子进行 Varimax 正交旋转,得到了 3 个特征值大于 1 的主成分,累计方差贡献率为 82.26%,可解释土壤重金属元素的大部分信息.第一主成分(F1)载荷较高的重金属元素为 As、Cd 及 Cr,第二主成分(F2)载荷较高的重金属元素为 Hg 和 Pb,第三主成分(F3)载荷较高的元素为 As、Cd 和 Pb.由土壤重金属含量空间分布特征的分析结果可知,土壤 As 主要受到结构性因素的控制,调查发现,研究区主要出露地层为寒武系地层,岩性以灰岩为主,而灰岩在风化成土过程中,易造成土壤重金属的富集[28-29],因此,第一主成分可能受到成土母质的控制.研究区分布有已废弃的汞矿和铅锌矿(图 5),而矿业活动也会引起土壤重金属的输入[30-32],因此,第二主成分可能受到矿业活动的影响.由于本次采样点均处于农田中,因此,农业活动也是影响土壤组分的因素之一,研究表明,长期使用化肥、农药及禽畜有机肥,会导致土壤中 Cu、Zn、Cd、As 及 Pb 等重金属元素的积累[33-34],因此,第三主成分可能受到农业活动的影响.

表 9　土壤重金属主成分分析矩阵

Table 9　Matrix analysis matrix of soil heavy metals

元素 Elements	F1	F2	F3
As	0.877	0.003	0.437
Cd	0.751	0.262	0.339
Cr	0.622	0.231	0.002
Hg	0.201	0.851	0.048
Pb	0.356	0.569	0.440
初始特征值	2.071	1.720	1.027
方差贡献率/%	35.35	29.37	17.54

将图 2 和图 4 进行对比发现,研究区土壤重金属高污染风险区和矿点分布基本吻合,说明二者具有关联性.余志等[35]对某铅锌矿炼区菜地土壤进行了重金属污染风险评价,结果显示,由于长期的土法炼锌,菜地土壤重金属主要呈重度污染特征;孙厚云等[36]对新疆某铜矿区土壤重金属进行生态风险评价发现,研究区土壤中 Cu 及 Ni 等重金属出现了明显的富集,土壤污染区主要分布在尾矿库及采场附近,说明矿业活动对周围土壤造成了一定程度的污染.因此,研究区土壤污染风险主要是采矿活动引起的.

研究区水稻的主要污染因子为 Cd 和 As,其余重金属不存在超标现象,主要原因为,土壤 Cr、Pb 和 Hg 的溶解度低,在土壤-农作物系统中迁移能力弱,不易进入食物链中,而 Cd 在土壤中活动性较高,易被农作物吸收[37].由于淹水稻田的厌氧条件和水稻对三价 As 较强的吸收能力,因此水稻也会积累较高的 As[38].水稻中 Cd 的含量受到土壤 pH、土壤有机质含量及土壤 Mn 含量的影响,主要原因为在低 pH 条件下,Cd^{2+}主要以静电吸附为主,而 H^+的电负性较高,竞争 Cd^{2+}在土壤表面的吸附位,使得 Cd^{2+}的活动性增强,随着 pH 的升高,Cd^{2+}易与土壤中的氢氧化物、碳酸盐和磷酸盐发生络合、螯合和沉淀反应,使

hjhx.rcees.ac.cn

得 Cd 的生物有效性降低[39-41],研究区土壤以中酸性为主,这也是造成农作物 Cd 超标的主要原因.此外,随着土壤 pH 的升高,土壤有机质的溶解度增大,而有机质对重金属具有较强的螯合作用,形成有机质-重金属络合物,降低了重金属的迁移能力[42,43].铁锰氧化物和氢氧化物能提供化学吸附的表面位点,使得重金属离子在土壤中出现专性吸附,限制了植物对重金属的吸收[44-45].

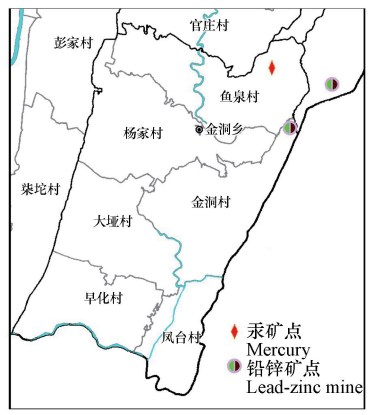

图 4 研究区矿点分布

Fig.4 Distribution of mine sites in the study area

研究区通过食物摄入的暴露途径存在一定程度的健康风险,引起地方慢性病的概率较大.为了减少土壤重金属通过食物链对人体建立造成的风险,可结合前文分析,根据研究区地层及矿点分布,对农田进行分区管理,对重金属污染高风险区及时进行结构调整,另一方面,也可根据田块土壤 pH,通过人为手段适当调控土壤酸碱度,降低重金属的活动性[46-48],保障农作物的安全性.此外,也可根据田块重金属含量特征,选择种植重金属低累计植物,例如玉米、大豆等,对于重金属严重超标的区域,可选择种植景观树、桑树等,阻止重金属向食物链中迁移,降低重金属污染的风险[49-51].从本次研究结果可以看出,土壤、农作物及人体的主要污染因子存在一定差异,这与 Li 等[52]的研究结果一致,说明在进行区域重金属污染评价时,应对土壤-农作物-人体进行系统的评估,根据各介质的实际风险情况进行“分类管理”,以达到摸清重金属污染“家底”的目的.

3 结论(Conclusion)

(1)研究区土壤中 Cd 和 Hg 均存在一定程度的超标,超标率分别为 48.91%和 4.36%.土壤 As、Cd 及 Cr 可能受到成土母质的影响,土壤 Hg 和 Pb 可能受到矿业活动的影响,此外,农业活动也会造成土壤 As、Cd 和 Pb 等重金属的输入.

(2)土壤整体潜在生态风险较小,主要以轻微污染为主,其中 Cd 和 Hg 对总生态风险的贡献率分别为 59.9%和 28.7%,是主要的污染因子.由于采矿等活动,使得研究区存在点状的 Cd 及 Hg 很强-极强的污染点位.

(3)研究区水稻样品 Cd 和 As 的超标率分别为 8.8%和 1.6%,其余重金属不存在超标现象.重金属的生物有效性主要受到土壤中重金属的含量、土壤 pH、土壤有机质含量及土壤 Mn 含量等因素的影响.研究区土壤以中酸性为主,这可能是水稻重金属超标的主要原因之一.

(4)研究区人体健康总风险指数值大于 1 的比例为 44.8%,说明研究区通过食物摄入的暴露途径存在一定程度的健康风险,主要的贡献因子为 As 和 Cd.可根据重金属污染在土壤-农作物-人体系统中的不同特点,进行污染分类管理、分类治理,以达到土地安全利用的目的.

参考文献(References)

[1] 于靖靖,师华定,王明浩,等.湘江子流域重点污染企业影响区土壤重金属镉污染源识别[J].环境科学研究, 2020, 33(4): 1013-1020.

YU J J, SHI H D, WANG M H, et al. Identification of soil cadmium pollution sources in affected areas of key pollution enterprises in

zhjx.rcees.ac.cn

Xiangjiang sub-basin[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(4):1013-1020(in Chinese).

[2] 盛维康, 侯青叶, 杨忠芳,等.湘江水系沉积物重金属元素分布特征及风险评价[J].中国环境科学, 2019, 39(5):2230-2240.
SHENG W K, HOU Q Y, YANG Z F, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in sediments from Xiang River[J]. China Environmental Science, 2019, 39(5):2230-2240(in Chinese).

[3] 刘春早, 黄益宗, 雷鸣,等.湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价[J].环境科学, 2012, 33(1):260-265.
LIU C Z, HUANG Y Z, LEI M, et al. Soil contamination and assessment of heavy metals of Xiangjiang River Basin[J]. Environmental Science, 2012, 33(1):260-265(in Chinese).

[4] 余嘉衍, 李冰玉, 周一敏,等.湖南省某矿遗址周围农业土壤重金属污染及风险评价[J].环境化学, 2020, 39(4):1024-1030.
YU J Y, LI B Y, ZHOU Y M, et al. Pollution and risk assessment of heavy metal in agricultural soil around an abandon mine site in Hunan Province [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4):1024-1030(in Chinese).

[5] 高月, 孙荣国, 叶彩, 等.贵州省丹寨县某铅锌矿区土壤重金属污染生态风险评价[J].生态学杂志, 2020, 39(3):928-936.
GAO Y, SUN G R, YE C, et al. Ecological risk assessment of heavy metal pollution in soil of a lead-zinc mine area in Danzhai County, Guizhou Province, China[J].Chinese Journal of Ecology, 2020, 39(3):928-936(in Chinese).

[6] 孙德尧, 薛忠财, 韩兴, 等.冀北山区某矿区周边耕地土壤重金属污染特征及生态风险评价[J].生态与农村环境学报, 2020, 36(2):242-249.
SUN D Y, XUE Z C, HAN X, et al. Polluting characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in cultivated land around a mining area in northern Hebei Province[J].Journal of Ecology and Rural Environment, 2020, 36(2):242-249(in Chinese).

[7] 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(in Chinese).

[8] 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):4360-4369.
CHEN F, DONG Z Q, WANG C C, et al. Heavy metal contamination of soils and crops near a zinc smelter[J].Environmental Sciences, 2017, 38(10):4360-4369(in Chinese).

[9] 杨敏, 滕应, 任文杰, 等. 石门雄黄矿周边农田土壤重金属污染及健康风险评估[J].土壤, 2016, 48(6):1172-1178.
YANG M, TENG Y, REN W J, et al. Pollution and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil around Shimen realgar mine [J].Soils, 2016, 48(6):1172-1178(in Chinese).

[10] 陈怡先, 姜小三, 王勇, 等.基于 GIS 矿区土壤重金属生态环境及人体健康评价[J].环境科学学报, 2018, 38(4):1642-1652.
CHEN Y X, JIANG X S, WANG Y, et al. Assessment of ecological environment and human health of heavy metals in mining area based on GIS[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(4):1642-1652(in Chinese).

[11] LEE C S, LI X D, SHI W D, et al. Metal contamination in urban,suburban,and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics[J]. Science of the Total Environment, 2006, 356: 45-61.

[12] DZ/T 0295-2016, 土地质量地球化学评价规范[S].

[13] LIN Q, LIU E, ZHANG E, et al. Spatial distribution, contamination and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Erhai Lake, a large eutrophic plateau lake in southwest China [J].Catena, 2016,145:193-203.

[14] 赵东杰, 王学求. 滇黔桂岩溶区河漫滩土壤重金属含量、来源及潜在生态风险[J].中国环境科学, 2020, 40(4):1609-1619.
ZHAO D J, WANG X Q. Distribution, sources and potential ecological risk of heavy metals in the floodplain soils of the karst area of Yunnan, Guizhou, Guangxi[J]. China Environmental Science, 2020, 40(4):1609-1619(in Chinese).

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

[16] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].

[17] 王帅, 胡恭任, 于瑞莲, 等.九龙江河口表层沉积物中重金属污染评价及来源 [J]. 环境科学研究, 2014, 27(10):1110-1118.
WANG S, HU G R, YU R L, et al. Pollution assessment and source analysis of heavy metals in surface sediments from Jiulong river estuary [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(10):1110-1118(in Chinese).

[18] GU Q B, YU T, YANG Z F, et al. Prediction and risk assessment of five heavy metals in maize and peanut: A case study of Guangxi, China.[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2019, 70: 1-8.

[19] 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(in Chinese).

[20] 熊佳, 韩志伟, 吴攀, 等.独山锑冶炼厂周边土壤锑砷空间分布特征、污染评价及健康风险评估[J].环境科学学报, 2020, 40(2): 655-664.
XIONG J, HAN Z W, WU P, et al. Spatial distribution characteristics, contamination evaluation and health risk assessment of arsenic and antimony in soil around an antimony smelter of Dushan County[J].Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(2): 655-664(in Chinese).

[21] 陈月芳, 孙善伟, 段小丽, 等.兰州市西固区儿童饮用水重金属暴露及健康风险精细化评估[J].环境科学, 2020, 41(1):262-272.
CHEN Y F, SUN S W, DUAN X L, et al. Refined assessment of exposure and health risks of heavy metals in water for the children in Xigu

hjkx.rcees.ac.cn

district, Lanzhou[J]. Environmental Science, 2020, 41(1):262-272(in Chinese).

[22] 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):353-359.
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):353-359(in Chinese).

[23] 王利民, 刘佳, 姚保民, 等. 样本正态分布对降低空间抽样数量的重要性[J].中国农学通报, 2019, 35(20):150-157.
WANG L M, LIU J, YAO B M, et al. Sample normal distribution: The importance for decreasing spatial sampling size [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2019, 35(20):150-157(in Chinese).

[24] CAMBARDELLA C A, MOOIMAN T B, PARKIN T B, et al. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils[J].Soil Science Society of America Journal, 1994, 58(5): 1501-1511

[25] 吴正祥, 周勇, 木合塔尔·艾买提, 等.鄂西北山区耕层土壤 pH 值空间变异特征及其影响因素研究[J].长江流域资源与环境, 2020, 29(2):488-498.
WU Z X, ZHOU Y, MUHTAR A, et al. Spatial variability of soil pH value and its influencing factors in the soil layer of northwestern Hubei Province[J].Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2020, 29(2):488-498(in Chinese).

[26] GB 2762-2017, 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].

[27] 湛天丽, 黄阳, 滕应, 等.贵州万山汞矿区某农田土壤重金属污染特征及来源解析[J].土壤通报,2017, 48(2):474-480.
ZHAN T L, HUANG Y, TENG Y, et al. Pollution characteristics and sources of heavy metals in farmland soil in Wanshan mining areas, Guizhou Province [J].Chinese Journal of Soil Science,2017,48(2):474-480(in Chinese).

[28] XIA X Q, JI J F, YANG Z F, et al. Cadmium risk in the soil-plant system caused by weathering of carbonate bedrock [J]. Chemosphere, 2020, 254: 126799.

[29] WEN Y B, LI W, YANG Z F, et al. Enrichment and source identification of Cd and other heavy metals in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China[J]. Chemosphere, 2020, 245:125620.

[30] 胡国成, 张丽娟, 齐剑英, 等.贵州万山汞矿周边土壤重金属污染特征及风险评价[J].生态环境学报,2015,24(5):879-885.
HU G C, ZHANG L J, QI J Y, et al. Contaminant characteristics and risk assessment of heavy metals in soils from Wanshan mercury mine area, Guizhou Province [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(5):879-885(in Chinese).

[31] 冯学仕. 大硐喇汞矿田中寻找(铅)锌矿的可能性探讨[J].贵州地质,1995(3):204-207.
FENG X S. Discussion on the possibility of searching (Lead) zinc ore in Datuola mercury ore field[J].Guizhou Geology, 1995(3): 204-207(in Chinese).

[32] 邹灏, 淡永, 张寿庭, 等. 重庆东南部彭水地区重晶石-萤石矿床的成矿物质来源探讨:地球化学证据[J].大地构造与成矿学报, 2016, 40(1):71-85.
ZOU H, DAN Y, ZHANG S T, et al. Geochemical evidence for sources of ore-forming material of barite-fluorite deposits in Pengshui area, Southeast Chongqing[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2016, 40(1):71-85(in Chinese).

[33] 王飞, 赵立欣, 沈玉君, 等.华北地区畜禽粪便有机肥中重金属含量及溯源分析[J].农业工程学报, 2013, 29(19):202-208.
WANG F, ZHAO L X, SHEN Y J, et al. Analysis of heavy metal contents and source tracing in organic fertilizer from livestock manure in North China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(19):202-208(in Chinese).

[34] 王美, 李书田, 马义兵, 等. 长期不同施肥措施对土壤和作物重金属累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(1):63-74.
WANG M, LI S T, MA Y B, et al. Effect of long-term fertilization on heavy metal accumulation in soils and crops[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(1):63-74(in Chinese).

[35] 余志, 陈凤, 张军方, 等. 锌冶炼区菜地土壤和蔬菜重金属污染状况及风险评价[J].中国环境科学, 2019, 39(5):2086-2094.
YU Z, CHEN F, ZHANG J F, et al. Contamination and risk of heavy metals in soils and vegetables from zinc smelting area[J]. China Environmental Science, 2019, 39(5):2086-2094(in Chinese).

[36] 孙厚云, 吴丁丁, 毛启贵, 等. 新疆东天山某铜矿区土壤重金属污染与生态风险评价[J]. 环境化学, 2019, 38(12):2690-2699.
SUN H Y, WU D D, MAO Q G, et al. Soil heavy metal pollution and ecological risk assessment in a copper mining area in East Tianshan, Xinjiang[J].Environmental Chemistry, 2019, 38(12):2690-2699(in Chinese).

[37] 赵方杰, 谢婉滢, 汪鹏. 土壤与人体健康[J].土壤学报, 2020, 57(1):1-11.
ZHAO F J, XIE W Y, WANG P. Soil and human health[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(1): 1-11(in Chinese).

[38] ZHAO F J, MCGRATH S P, MEHARG A A. Arsenic as a foodchain contaminant: Mechanisms of plant uptake and metabolism and mitigation strategies[J].Annual Review of Plant Biology, 2010, 61: 535-559.

[39] 罗文贱, 张政勤, 陈勇, 等.连续解吸中离子强度对可变电荷土壤和高岭石体系 pH 的影响[J]. 土壤学报, 2016, 53(1): 146-154.
LUO W J, ZHANG Z Q, CHEN Y, et al. Effect of ionic-strength change on the system pH of variable charge soils and kaolinite during successive desorption[J]. Acta Pedologica Sinica, 2016, 53(1):146-154(in Chinese).

[40] 刘佳丽, 王祖伟, 张辉. 模拟降水对碱性盐化土壤中镉的淋滤及形态变化的影响[J]. 生态环境学报, 2010, 19(8): 1974-1978.
LIU J L, WANG Z W, ZHANG H. Simulated rainfall leaching cadmium and cadmium fraction changes in soils[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(8): 1974-1978(in Chinese).

[41] KHAOKAEW S, CHANEY R L, LANDROT G, et al. Speciation and release kinetics of cadmium in an alkaline paddy soil under various

hjhx.rcees.ac.cn

flooding periods and draining conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(10):4249-4255.

[42] CAPORALE A G, VIOLANTE A. Chemical processes affecting the mobility of heavy metals and metalloids in soil environments[J]. Current Pollution Reports, 2016, 2(1):15-27.

[43] YU H Y, LIU C P, ZHU J S, et al. Cadmium availability in rice paddy fields from a mining area: The effects of soil properties highlighting iron fractions and pH value[J].Environmental Pollution, 2016, 209: 38-45.

[44] 宋娇艳, 袁林, 杨志丹,等.铁锰复合氧化物对铅离子的吸附特征及影响因素研究[J].西南大学学报(自然科学版), 2014, 36(7):135-142.
SONG J Y, YUAN L, YANG Z D, et al. On adsorption of lead ions on Fe-Mn composite oxide and its influencing factorsp[J].Journal of Southwest University(Natural Science Edition), 2014, 36(7):135-142(in Chinese).

[45] 金圣圣, 贺纪正, 郑袁明, 等.生物氧化锰矿物对几种重金属的吸附作用[J].环境科学学报, 2009, 29(1):132-139.
JIN S S, HE J Z, ZHENG Y M, et al. Adsorption of heavy metals by biogenicmanganeseoxides[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(1):132-139(in Chinese).

[46] ZHAO F J, MA Y, ZHU Y G, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies[J].Environmental Science & Technology, 2015, 49(2):750-759.

[47] WU G, KANG H, ZHANG X, et al. A critical review on the bio—removal of hazardous heavy metals from contaminated soils:Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities[J].Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1/3):1-8.

[48] HU Y, CHENG H, TAO S. The challenges and solutions for cadmium contaminated rice in China: A critical review[J]. Environment International, 2016, 92: 515-532.

[49] DING C, ZHANG T, WANG X, et al. Prediction model for cadmium transfer from soil to carrot(*Daucus carota* L.)and its application to derive soil thresholds for food safety[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(43):10273-10282.

[50] DING C, MA Y, LI X, et al. Derivation of soil thresholds for lead applying species sensitivity distribution: A case study for root vegetables [J].Journal of Hazardous Materials, 2016, 303:21-27.

[51] YANG Y, WANG M, CHEN W, et al. Cadmium accumulation risk in vegetables and rice in southern China: Insights from solid-solution partitioning and plant uptake factor[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(27): 5463-5469.

[52] LI Y, WANG Y B, GOU X, et al. Risk assessment of heavy metalsin soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China [J]. China Journal of Environmental Sciences, 2006, 18(6):1124-1134.

hjhx.rcees.ac.cn