

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023011601

魏巍, 凌斯祥, 李晓宁, 等. 重庆城口地区黑色页岩风化土壤重金属元素的富集特征和健康风险评价[J]. 环境化学, 2024, 43(7): 2303-2312.

WEI Wei, LING Sixiang, LI Xiaoning, et al. Enrichment characteristic and health risk assessment of heavy metals in soils derived from black shale in Chengkou area, Chongqing[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (7): 2303-2312.

重庆城口地区黑色页岩风化土壤重金属元素的 富集特征和健康风险评价*

魏巍¹ 凌斯祥^{1**} 李晓宁² 巫锡勇¹

(1. 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都, 611756; 2. 西华大学应急管理学院, 成都, 610039)

摘要 通过对重庆城口地区黑色页岩风化土壤进行系统采样, 分析风化土壤重金属元素的含量组成和化学形态, 探讨风化土壤重金属元素的富集特征, 基于元素含量和化学形态开展人类健康风险评价. 结果表明, 研究区黑色页岩风化土壤中多种重金属元素的平均含量都超过中国土壤背景值, 甚至超过农用地的风险管控值, 表现出不同程度的重金属元素富集特征, 尤其是 Mo、Cd、As 和 Tl. 致癌风险评价模型结果表明, As 对于儿童和成人的大部分 TCR 值都超过风险安全限, Cr 对于儿童和成人的绝大部分 TCR 值介于风险筛选值和风险安全限之间, 少部分 TCR 值超过风险安全限, Pb 对于儿童和成人的 TCR 值都小于风险筛选值. 致癌元素地球化学形态萃取结果显示, 土壤中 As (92.53%—99.51%)、Cr (89.22%—97.87%) 和 Pb (62.59%—89.74%) 主要以残余态的形式存在, 具有很低的生物利用度和可给性, 表明土壤中 As、Cr 和 Pb 对人类产生的致癌风险可以忽略不计. 但是, 土壤中 Cd 主要以可交换态 (13.04%—36.82%)、碳酸盐结合态 (18.69%—30.11%) 和铁锰氧化物结合态 (17.79%—31.07%) 的形式存在, 表现出较高的生物可获得性. 由于 Cd 的 TCR 值均超过风险筛选值, 且部分 TCR 值接近甚至超过风险安全限值. 因此, 研究区黑色页岩风化土壤中 Cd 可能对人类产生潜在的致癌风险, 需要引起关注和重视.

关键词 黑色页岩土壤, 重金属, 富集特征, 地球化学形态, 致癌风险.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Enrichment characteristic and health risk assessment of heavy metals in soils derived from black shale in Chengkou area, Chongqing

WEI Wei¹ LING Sixiang^{1**} LI Xiaoning² WU Xiyong¹

(1. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 611756, China; 2. School of Emergency Management, Xihua University, Chengdu, 610039, China)

Abstract Soils derived from black shale weathering in Chengkou area, Chongqing were sampled and analyzed for concentration and geochemical speciation of heavy metals to investigate enrichment characteristic and human health risk assessment. The results indicate that elevated concentrations of most heavy metals in the soils underlain by black shale exceed the national soil background values, even the risk screening values, especially for Mo, Cd, As and Tl. The results of carcinogenic risk

2023年1月16日收稿(Received: January 16, 2023).

* 国家自然科学基金(42077271, 42377198, 41877215), 四川省科技厅项目(2023YFS0364)和成都市科技支撑计划(2022-YF05-00340-SN)资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (42077271, 42377198, 41877215), Sichuan Science and Technology Program (2023YFS0364) and Chengdu Science and Technology Program (2022-YF05-00340-SN).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: lingsx@swjtu.edu.cn

assessment model show that most of the TCR values of As for children and adults exceed the risk safety limit; most of the TCR values of Cr for children and adults fall into the range of the risk screening value and the risk safety limit, with a few TCR values exceeding the risk safety limit; all the TCR values of Pb for children and adults are less than the risk screening value. Sequential extraction of carcinogenic elements shows that As (92.53%—99.51%), Cr (89.22%—97.87%) and Pb (62.59%—89.74%) in soils mainly exist in residual fraction that is difficult to be directly available by organisms, indicating that the carcinogenic risks from As, Cr and Pb in soils are negligible. However, Cd mainly exists in exchangeable fraction (13.04%—36.82%), carbonate fraction (18.69%—30.11%) and Fe-Mn oxide fraction (17.79%—31.07%) in soils, showing high bio-availability. Because the total carcinogenic risk TCR values of Cd exceed the risk screening value, and some of the TCR values are close to or even exceed the risk safety limit. Therefore, Cd in our studied soils may pose potential carcinogenic risks to local humans.

Keywords black shale soil, heavy metal, enrichment characteristic, geochemical speciation, carcinogenic risk.

岩石风化成土作用是地球关键带最重要的过程之一,土壤作为岩石风化的产物,是农作物生产的物质基础,更是人类赖以生存的自然资源.随着工业化和城市化的快速推进,我国土壤重金属污染问题已经日益凸显.重金属元素具有强毒性、生物富集性和难降解性等特点,环境介质中过高的重金属含量不仅会影响生态系统的正常运转,同时也会增加人类健康风险,甚至导致一些地方病如痛痛病^[1-2].

在现代化进程下,人为源输入(如汽车尾气、采矿选冶、农业活动和工业排放等)已经成为土壤重金属污染的主导因素^[3-5].但是近年来,在一些重金属地球化学高背景区域,自然输入导致的环境介质中重金属浓度升高的报道日益增多^[6-10].在我国西南地区,地质过程是导致土壤重金属富集的一个重要因素.该地区广泛发育碳酸盐岩,是我国典型的重金属地球化学高背景区,碳酸盐岩特殊的风化成土过程使得风化土壤明显具有基岩的地球化学继承性,重金属元素趋于残积在风化土壤中,从而导致风化土壤重金属超标^[11-12].我国西南地区也分布有大范围的黑色页岩,它是一类形成于还原环境中的特殊细粒沉积岩,通常富集硫化物、有机质和多种重金属元素^[13-14].这类岩石暴露于地表氧化环境中极易发生化学风化作用,使得重金属元素发生淋滤析出,进入土壤和水体中而成为潜在的重金属污染源^[15].已有研究对我国湖南、贵州、广西和重庆等地区黑色页岩的风化成土过程、风化土壤重金属元素的富集特征和地球化学形态等方面进行了报道^[16-20].

重庆东北部地区位于扬子地台与秦岭造山带的过渡地段,强烈的构造抬升活动使得区内黑色页岩长期暴露在地表氧化环境中并发生化学风化.该地区属于山地地貌,可用耕地极为有限,农业生产基本依靠黑色页岩风化形成的残坡积土壤进行.因此对于该地区黑色页岩风化土壤中重金属富集特征和健康风险评价的研究就显得迫切而重要.虽然已有学者对重庆东北部巫山、城口地区部分流域内的黑色页岩风化土壤—玉米作物系统中重金属含量、形态及分馏特征进行了研究^[17-18,21-23],但是这些研究的采样范围较为局限,由于黑色页岩具有极不均一的地球化学组成,单一的小流域采样很难具有代表性,且缺乏对于风化土壤重金属元素的健康风险评价,尤其是基于元素含量和化学形态.因此,本文围绕城口地区下寒武统黑色页岩流域,系统性采集黑色页岩风化土壤样品,阐明黑色页岩风化土壤重金属元素的富集特征,基于重金属元素的含量和地球化学形态开展健康风险评价,旨在为地球化学高背景区下土壤重金属元素的污染防控管理提供有力的理论支撑和依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 研究区概况与样品采集

研究区位于重庆市东北部城口县,区内海拔在 800—1800 m 之间,属于亚热带山地气候,年平均温度和年平均降雨量分别为 13.8 °C 和 1261 mm.研究区主要出露新元古界变质砂岩、震旦系白云岩和下

寒武统黑色页岩及钙质(粉)砂岩,下寒武统黑色页岩呈北西—南东走向,贯穿整个城口县城(图 1)。区域内黑色页岩基岩的重金属元素含量均高于上地壳和平均页岩的背景值,为典型的地球化学高背景区^[24]。黑色页岩风化土壤的矿物主要为石英、长石、云母、方解石、磷灰石、高岭石和伊利石^[25-26]。研究区内无高速公路,工业生产活动也很少,用于满足日常生活的作物如小麦、玉米、大豆和马铃薯主要都种植在黑色页岩风化土壤上。

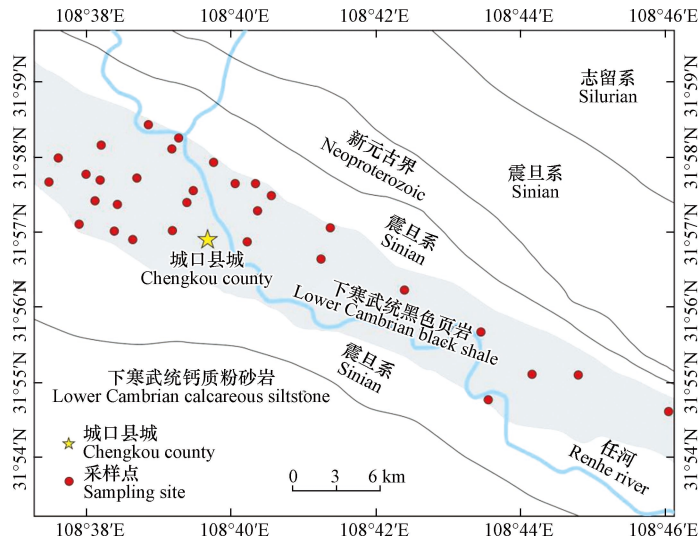


图 1 研究区地质简图及采样位置

Fig.1 Geological map and sampling location of the study area

本文于约 180 km² 黑色页岩流域内采集 33 件风化土壤样品,在样品采集之前,先用铁铲将表层植物和杂质去除以减少干扰。受地形条件限制,样品采集以地块为单位,每一地块采集 3—5 处 0—20 cm 的表层土壤,混合均匀后组成 1 件土壤样品,样品采集位置如图 1 所示,每件土壤和岩石样品均采集 2 kg 左右,采集后立即放入聚乙烯塑料袋保存,运回实验室进行测试分析。

1.2 重金属含量分析方法

土壤样品经自然风干,去除残留根须和砂砾等杂质,用玛瑙研钵研磨至小于 200 目密封保存。称取试样于 Teflon 试管中,样品先用 HNO₃、HClO₄、HF 和 HCl 进行三阶段消解,再用 HNO₃ 和 HClO₄ 进行预氧化以减少 As 的挥发。然后向溶液中加入 HF 于电热炉中加热,确保硅酸盐完全消解。随后将溶液蒸发至近干,去除残留的 HF 后用 HCl 稀释定容。最后,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国 Agilent 7900)分析 As、Cd、Co、Cu、Ni、Pb、Mo 和 Tl 的含量,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, 美国 Agilent 5110)分析 Cr 和 Zn 的含量。重金属元素 As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mo 和 Tl 的检出限分别为 0.1、0.02、0.1、1、0.2、0.2、0.5、2、0.05、0.02 mg·kg⁻¹。此外,采用空白样品、重复样品和标准 GBM908-10、MRGeo08、OREAS-25a 和 OREAS-45h 来进行质量保证(QA)和质量控制(QC)。其相对偏差(RD)和相对误差(RE)均小于 10%,相对标准偏差(RSD)小于 3%。

1.3 重金属形态分析方法

黑色页岩风化土壤重金属元素的地球化学形态采用顺序萃取法(SEP)进行分析^[27],共选取 6 个具有代表性的风化土壤样品进行 As、Cd、Cr 和 Pb 元素的地球化学形态分析。本方法参照中华人民共和国生态环境部《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)^[28],共提取出 5 种重金属地球化学形态:(1)可交换态:于 1 mol·L⁻¹ MgCl₂ 溶液中(pH = 7)室温下提取 1 h;(2)碳酸盐结合态:于 1 mol·L⁻¹ NaAc 在 HAc 溶液中(pH = 5)室温下提取 8 h;(3)铁锰氧化物结合态:于 0.04 mol·L⁻¹ NH₂OH-HCl 在 20% (V/V) 的 HAc 溶液中于 96 °C 提取 4 h;(4)有机束缚态:先于 0.02 mol·L⁻¹ HNO₃ 与 30% 过氧化氢溶液中(pH = 2)于 85 °C 提取 5 h,然后加入 3.2 mol·L⁻¹ NH₄Ac 和 20% (V/V) HNO₃ 混合液于室温提取 0.5 h;(5)残余态:用 HNO₃、HF 和 HClO₄ 混合消解。最后采用美国 Agilent 7900 型电感耦合等离子体质谱分析各提取液中重金属元素的含量。通过将各提取液中重金属元素的含量之和与土壤样品中重金属元素的总量

进行比较,得到 As、Cd、Cr 和 Pb 元素的平均回收率分别为 $103.59\% \pm 3.63\%$ 、 $87.33\% \pm 2.08\%$ 、 $111.25\% \pm 6.05\%$ 和 $89.29\% \pm 5.77\%$ 。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 黑色页岩风化土壤重金属元素的含量及富集特征

城口地区黑色页岩风化土壤重金属元素的含量见表 1。风化土壤样品重金属元素含量分别为 As $19.80\text{—}97.40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cd $0.05\text{—}13.45\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Co $1.50\text{—}47.40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cr $53.00\text{—}321.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cu $16.60\text{—}171.50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Ni $5.50\text{—}461.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Pb $15.80\text{—}58.90\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Zn $17.00\text{—}800.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Mo $3.86\text{—}107.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Tl $0.60\text{—}6.68\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。风化土壤样品重金属元素的变异系数(CV)为 $36.78\%\text{—}181.86\%$, 表明风化土壤具有极其不均一的重金属元素地球化学组成, 这种不均一性可能受到基岩化学组成、差异性风化以及外源输入的共同影响。与我国土壤背景值相比^[29], 所有土壤样品中 As、Mo 和 Tl 元素的含量均超过土壤背景值, Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 元素含量超过中国土壤背景值的样品比例分别可达 94%、58%、97%、97%、79%、61% 和 73%。风化土壤中 As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mo、Tl 元素的平均含量分别是中国土壤背景值的 4.2 倍、24.3 倍、1.4 倍、1.9 倍、3.4 倍、4.1 倍、1.1 倍、2.7 倍、24.0 倍、3.7 倍。与《农用地土壤污染风险管控标准》(GB15618-2018)相比^[30], 土壤 Cd、Cu 和 Ni 元素的平均含量均高于风险筛选值, Cd 元素的平均含量甚至高于风险管控值(表 1)。在全球范围内, 地球化学高背景区土壤 Cd 元素的异常富集屡见不鲜。例如, 我国华南喀斯特风化土壤中 Cd 平均含量高达 $4.94\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[11], 西南黑色页岩风化土壤中 Cd 平均含量可达 $7.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[17], 韩国黑色页岩风化土壤中 Cd 含量最高可达 $20.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[31], 瑞士灰岩风化土壤 Cd 含量可达 $20.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[9], 本文黑色页岩风化土壤中 Cd 元素的最高含量同样可达 $13.45\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 1), 均远远高于地区土壤背景值和风险管控值。

表 1 研究区黑色页岩风化土壤重金属元素的含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 1 Heavy metal concentrations ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) of black shale weathering soils of the study area

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mo	Tl
CKS-1	62.50	13.45	19.50	99.00	146.00	301.00	52.30	554.00	86.20	5.57
CKS-2	25.60	0.09	4.90	65.00	28.20	17.00	25.60	37.00	15.65	1.16
CKS-3	33.60	2.74	15.00	95.00	60.40	122.50	24.60	244.00	49.40	3.21
CKS-4	52.60	11.35	16.20	321.00	171.50	126.00	36.90	426.00	75.60	2.69
CKS-5	24.40	0.53	12.40	78.00	30.50	51.00	17.20	101.00	19.80	1.67
CKS-6	25.80	0.72	23.10	84.00	38.10	71.90	19.10	117.00	22.90	1.79
CKS-7	26.60	0.84	17.90	86.00	38.80	58.80	20.00	124.00	22.00	1.76
CKS-8	30.20	0.35	9.60	93.00	46.40	43.60	20.70	64.00	25.10	1.72
CKS-9	51.80	7.53	33.30	154.00	169.00	461.00	34.10	800.00	61.00	6.68
CKS-10	51.30	0.97	17.30	77.00	118.50	98.60	28.00	223.00	3.86	0.71
CKS-11	32.00	0.05	1.60	86.00	30.60	5.90	23.90	17.00	11.00	0.62
CKS-12	44.30	0.53	10.90	111.00	66.40	59.90	17.90	147.00	7.87	0.60
CKS-13	45.10	1.63	8.40	126.00	81.40	168.00	22.10	330.00	38.50	1.87
CKS-14	38.20	0.25	20.10	97.00	113.00	46.30	30.10	205.00	8.01	0.86
CKS-15	33.40	1.95	34.20	90.00	57.50	130.50	25.70	191.00	41.40	4.22
CKS-16	23.10	0.28	9.00	64.00	38.60	47.70	15.80	107.00	30.60	1.91
CKS-17	29.50	1.46	9.60	122.00	54.70	54.40	24.50	191.00	15.85	1.30
CKS-18	19.80	0.16	8.70	72.00	27.50	34.70	17.00	81.00	12.25	1.04
CKS-19	25.10	0.14	15.40	66.00	32.50	46.90	22.10	96.00	9.66	1.21
CKS-20	23.90	0.49	9.00	96.00	33.00	23.10	28.00	65.00	8.13	0.71

续表 1

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mo	Tl
CKS-21	97.40	0.20	2.70	129.00	163.00	47.60	28.40	33.00	7.78	1.23
CKS-22	43.10	0.08	1.50	90.00	61.60	5.50	58.90	18.00	20.80	0.93
CKS-23	30.20	1.11	21.20	87.00	47.30	124.00	19.80	196.00	41.60	3.48
CKS-24	26.40	0.50	17.70	79.00	42.80	94.20	16.40	138.00	25.00	3.49
CKS-25	58.10	1.35	36.60	127.00	71.40	136.50	19.80	186.00	107.00	5.36
CKS-26	24.60	0.90	16.80	85.00	41.20	98.40	19.00	150.00	28.70	1.97
CKS-27	30.80	0.10	8.00	53.00	24.10	21.70	40.00	52.00	7.57	0.69
CKS-28	32.80	0.06	3.30	71.00	34.90	9.80	31.60	25.00	9.04	0.62
CKS-29	87.40	0.43	47.40	117.00	163.00	241.00	39.00	459.00	15.90	1.04
CKS-30	25.50	0.10	1.90	93.00	16.60	7.10	25.10	19.00	7.58	0.61
CKS-31	28.30	1.83	20.80	99.00	63.10	60.80	27.50	139.00	12.35	0.87
CKS-32	52.30	1.76	19.00	131.00	79.80	149.50	24.10	244.00	46.20	4.93
CKS-33	39.60	2.02	24.40	106.00	80.60	210.00	24.60	358.00	57.20	4.33
最小值	19.80	0.05	1.50	53.00	16.60	5.50	15.80	17.00	3.86	0.60
最大值	97.40	13.45	47.40	321.00	171.50	461.00	58.90	800.00	107.00	6.68
平均值	38.65	1.70	15.68	101.48	68.85	96.21	26.66	185.97	28.83	2.15
CV(%)	46.45	181.86	68.84	44.81	67.71	99.90	36.78	92.93	87.22	78.67
土壤背景值 ^[29]	9.20	0.07	11.20	53.90	20.00	23.40	23.60	67.70	1.20	0.58
风险筛选值 ^[30]	40.00	0.30	—	150.00	50.00	60.00	70.00	200.00	—	—
风险管制值 ^[30]	150.00	1.50	—	800.00	—	—	400.00	—	—	—

为了更直观的反映风化土壤重金属元素的富集特征, 本文采用地质累积指数(I_{geo})来进行评价, 计算方法如公式(1)所示^[32]:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right) \quad (1)$$

式中, C_n 为样品中重金属元素的实测浓度; B_n 为重金属元素的地球化学背景值, 本研究采用中国土壤背景值^[29] 作为参照值; 常数 1.5 用于校正人为和自然活动的影响. 污染等级划分如下^[32]: $I_{\text{geo}} \leq 0$, 未污染; $0 < I_{\text{geo}} \leq 1$, 轻度污染; $1 < I_{\text{geo}} \leq 2$, 中度污染; $2 < I_{\text{geo}} \leq 3$, 中度至重度污染; $3 < I_{\text{geo}} \leq 4$, 重度污染; $4 < I_{\text{geo}} \leq 5$, 重度至极度污染; $I_{\text{geo}} \geq 5$, 极度污染.

研究区黑色页岩风化土壤重金属元素的 I_{geo} 计算结果如图 2 所示.

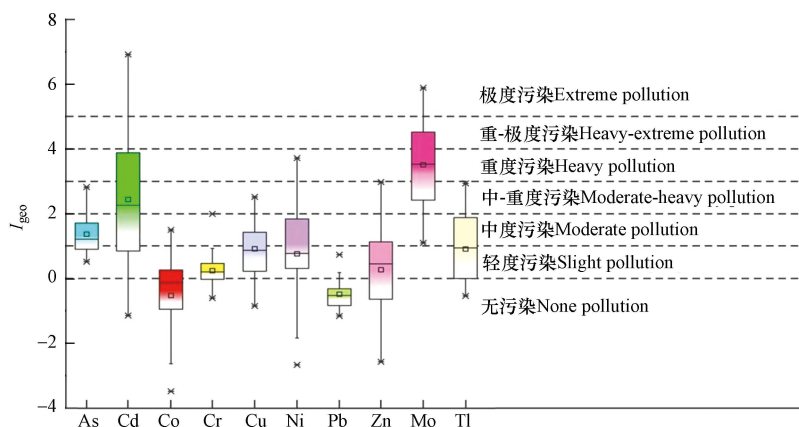


图 2 黑色页岩风化土壤重金属元素的地质累积指数(I_{geo})特征

Fig.2 Geo-accumulation index (I_{geo}) values of heavy metals in black shale weathering soils

风化土壤中重金属元素的 I_{geo} 平均值为: Mo(3.51) > Cd(2.44) > As(1.37) > Tl(0.91) \approx Cu(0.91) > Ni(0.76) > Zn(0.27) > Cr(0.24) > Pb(-0.49) > Co(-0.53). 由此可见, 风化土壤中 Mo 元素为重度污染水平, Cd 元素达到中度至重度污染水平, As 元素整体处于中度污染水平, 其它元素均处于未污染至轻度污染范围内, 以上结果表明城口地区黑色页岩风化土壤的特征污染元素为 Mo、Cd、As 和 Tl.

2.2 黑色页岩风化土壤重金属元素的致癌性风险评价

人类健康风险评估模型是由美国环境保护署提出的, 用于评价环境介质中污染物对人类造成健康风险的可能性^[33], 被广泛用于环境介质中各类污染物的人类健康风险评价^[34-38]. 本文主要针对致癌重金属元素 As、Cd、Cr 和 Pb 进行成人和儿童的致癌风险评价, 该评价模型简述如下: 人类对土壤重金属元素的暴露形式主要包括直接摄入(Direct ingestion)、口鼻吸入(Oral inhalation)和皮肤吸收(Dermal absorption)的 3 种途径. 根据美国环境保护署提出的计算方法估算不同暴露途径下人类对于重金属元素的致癌性日摄入量(CDI_{ca}), 致癌性日摄入量(CDI_{ca})乘以相应的斜率因子(CSF)得到致癌风险值(CR), 致癌风险值累加得到总致癌风险(TCR). 通常, 10^{-6} 和 10^{-4} 分别为致癌风险筛选值和安全限, $\text{CR} < 10^{-6}$ 表示可忽略的致癌风险, $10^{-6} < \text{CR} < 10^{-4}$ 表示可接受的致癌风险, $\text{CR} > 10^{-4}$ 表示不可接受的致癌风险^[33]. 致癌风险评价方法如公式(2)-(5)所示:

$$\text{CDI}_{\text{ingestion-ca}} = \frac{C \times \text{IngR}_{\text{adj}} \times \text{EF}}{\text{AT}_{\text{ca}}} \times 10^{-6} \quad (2)$$

$$\text{CDI}_{\text{inhalation-ca}} = \frac{C \times \text{EF} \times \text{ET} \times \text{ED}}{\text{PEF} \times 24 \times \text{AT}_{\text{ca}}} \times 10^3 \quad (3)$$

$$\text{CDI}_{\text{dermal-ca}} = \frac{C \times \text{ABS}_{\text{d}} \times \text{EF} \times \text{DFS}_{\text{adj}}}{\text{AT}_{\text{ca}}} \times 10^{-6} \quad (4)$$

$$\text{TCR} = \text{CDI}_{\text{ingestion-ca}} \times \text{CSF}_{\text{ingestion}} + \text{CDI}_{\text{inhalation-ca}} \times \text{CSF}_{\text{inhalation}} + \text{CDI}_{\text{dermal-ca}} \times \text{CSF}_{\text{dermal}} \quad (5)$$

上述计算公式中所有参数的含义和取值分别如表 2 和表 3 所示.

表 2 健康风险评估模型参数

Table 2 Parameters for health risk assessment model

缩写	含义 Meaning	数值 Value	来源 Reference
ABS_{d}	重金属元素的皮肤吸收因子	As取0.03, 其它元素取0.001	[39]
AT_{ca}	致癌性暴露时间 (d)	$\text{LT} \times 365$	[40]
C	土壤重金属元素含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	—	
DFS_{adj}	土壤的皮肤吸收因子	362	[41]
ED	暴露持续时间 (a)	儿童和成人分别为6和30	
EF	暴露频率 ($\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$)	350	[40]
ET	暴露时间 ($\text{h} \cdot \text{d}^{-1}$)	24	
IngR_{adj}	随年龄调整的土壤摄入率 ($\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$)	113	[41]
LT	生命周期 (a)	77	[42]
PEF	土壤颗粒释放因子 ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	1.36×10^9	[39]

表 3 健康风险评估模型重金属元素的参照数值^[40]($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)⁻¹

Table 3 Reference values of heavy metals for health risk assessment model^[40]

元素	$\text{CSF}_{\text{ingestion}}$	$\text{CSF}_{\text{inhalation}}$	$\text{CSF}_{\text{dermal}}$
As	1.50	1.51×10	3.66
Cd	1.50×10	6.30	6.00×10^2
Cr	5.00×10^{-1}	8.40×10^{-2}	2.00×10
Pb	8.50×10^{-3}	1.20×10^{-5}	8.50×10^{-3}

不同暴露途径下重金属元素 As、Cd、Cr、Pb 对儿童和成人的致癌性风险评价结果如图 3 所示. 可以看出, 对于不同暴露途径, 儿童对于致癌元素 As 的 CDI_{ca} 表现为直接摄入 > 皮肤吸收 > 口鼻吸入, 对于 Cd、Cr、Pb 的 CDI_{ca} 表现为直接摄入 > 口鼻吸入 > 皮肤吸收; 成人对于这些元素的 CDI_{ca} 都表现为直

摄入>皮肤吸收>口鼻吸入. 因此, 直接摄入仍然是这些致癌重金属元素进入人体的主要方式, 其 CDI_{ca} 比皮肤吸收和口鼻吸入高出几个数量级. 对于儿童和成人, 儿童经口鼻吸入致癌重金属元素的 CDI_{ca} 远大于成人, 而经直接摄入和皮肤吸收的 CDI_{ca} 与成人相同. 对于不同暴露途径产生的致癌风险, As 元素对于儿童的 CR 表现为直接摄入>口鼻吸入>皮肤吸收, 而 Cd、Cr、Pb 元素对于儿童的 CR 表现为直接摄入>皮肤吸收>口鼻吸入; As、Cd、Cr、Pb 元素对于成人的 CR 都表现为直接摄入>皮肤吸收>口鼻吸入. 儿童经直接摄入和皮肤吸收致癌重金属元素的 CR 和成人相同, 而经口鼻吸入的 CR 高出成人几个数量级.

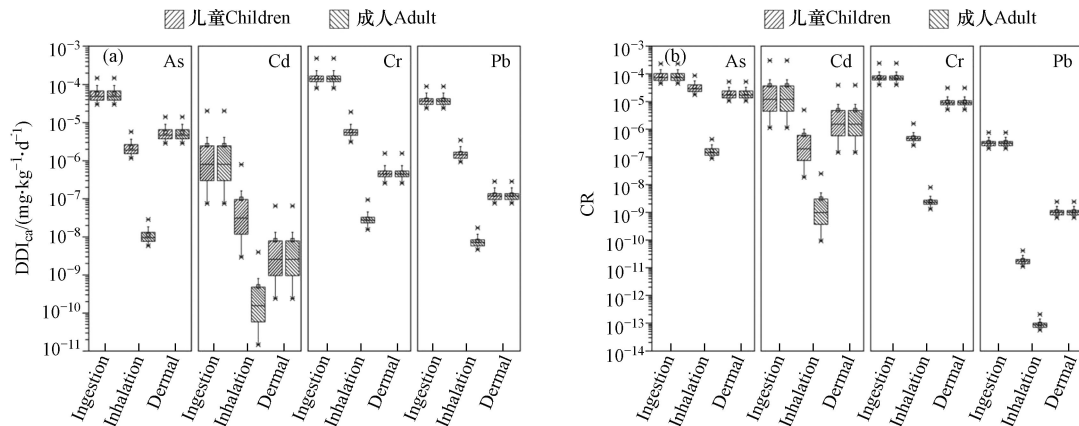


图3 不同暴露途径下致癌重金属元素对于儿童和成人的 CDI_{ca} 和 CR

Fig.3 CDI_{ca} and CR values of carcinogenic heavy metals for children and adult under different exposure routes

所有暴露途径下重金属元素 As、Cd、Cr、Pb 对儿童和成人的总致癌性风险评价结果如图 4 所示. As、Cd、Cr、Pb 元素对于儿童的 TCR 分别为 7.27×10^{-5} — 3.58×10^{-4} 、 1.29×10^{-6} — 3.48×10^{-4} 、 4.53×10^{-5} — 2.74×10^{-4} 和 2.03×10^{-7} — 7.56×10^{-7} , 对成人的 TCR 分别为 5.53×10^{-5} — 2.72×10^{-4} 、 1.27×10^{-6} — 3.43×10^{-4} 、 4.50×10^{-5} — 2.73×10^{-4} 和 2.03×10^{-7} — 7.56×10^{-7} . 大部分样品中 As 元素对于儿童和成人的 TCR 值都大于风险安全限制 (10^{-4}), 表明研究区黑色页岩风化土壤中的 As 元素对人类产生的致癌风险是不可接受的, 需要引起关注和重视. 绝大部分样品中 Cd 和 Cr 元素对于儿童和成人的 TCR 值介于风险筛选值 (10^{-6}) 和风险安全限 (10^{-4}) 之间, 表明黑色页岩风化土壤中的 Cd 和 Cr 元素对人类产生的致癌风险在可接受范围内. 尽管如此, 仍有少部分样品中 Cd 和 Cr 元素的 TCR 值超过风险安全限制 (10^{-4}), 表明这两个元素可能对人类产生潜在的健康风险. 样品中 Pb 元素对于儿童和成人的 TCR 值都小于风险筛选值 (10^{-6}), 表明黑色页岩风化土壤 Pb 元素对人类产生的致癌风险是可忽略的.

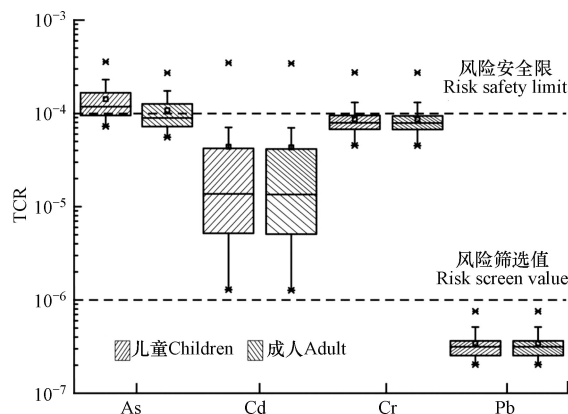


图4 致癌重金属元素对于儿童和成人的 TCR

Fig.4 TCR values of carcinogenic heavy metals for children and adults

一般来说, 仅根据环境介质重金属元素的含量来进行人类健康风险评价是不够准确的, 还需要对重金属元素的生物可利用度进行评估. 如图 5 所示, 研究区黑色页岩风化土壤中 As (92.53%—99.51%)、Cr (89.22%—97.87%) 和 Pb (62.59%—89.74%) 主要以残余态的形式存在, 虽然大部分样品中 As 和

Cr 的总致癌风险 TCR 值超过了风险安全限值(图 4),但是土壤中的残余态 As 和 Cr 通常存在于稳定的矿物晶格中^[27],很难通过直接摄入、口鼻吸入和皮肤吸收等各种方式进入人体.此外,残余态 As 和 Cr 的生物可给性很低,很难在人体的各种组织器官内发生累积^[43-44].因此,研究区黑色页岩风化土壤中 As、Cr 和 Pb 元素对人类产生的致癌风险可以忽略不计.但是,研究区黑色页岩风化土壤中 Cd 元素主要以相对不稳定的可交换态(13.04%—36.82%)、碳酸盐结合态(18.69%—30.11%)和铁锰氧化物结合态(17.79%—31.07%)的形式存在.其中,可交换态 Cd 是最为活跃的形态,可以直接通过各种方式(主要为食物链的直接摄入)进入人体中.碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cd 虽然不能被生物直接吸收利用,但是碳酸盐结合态 Cd 易受土壤 pH 值的影响,铁锰氧化物结合态 Cd 易受土壤氧化还原微环境的影响.生物活动会产生有机酸使得土壤 pH 值降低,同时生物呼吸会消耗土壤中的氧气使得局部微环境变得还原,这些过程会导致碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cd 被重新激活释放出来.样品中 Cd 的总致癌风险 TCR 值均超过风险筛选值,部分样品的 TCR 值接近甚至超过风险安全限值(图 4).此外,成人和儿童对于 Cd 元素的摄入均以食物链直接摄入为主(图 3).由此可见,研究区黑色页岩风化土壤 Cd 元素可能通过食物链传递对人类产生潜在的致癌风险,需要引起关注和重视.

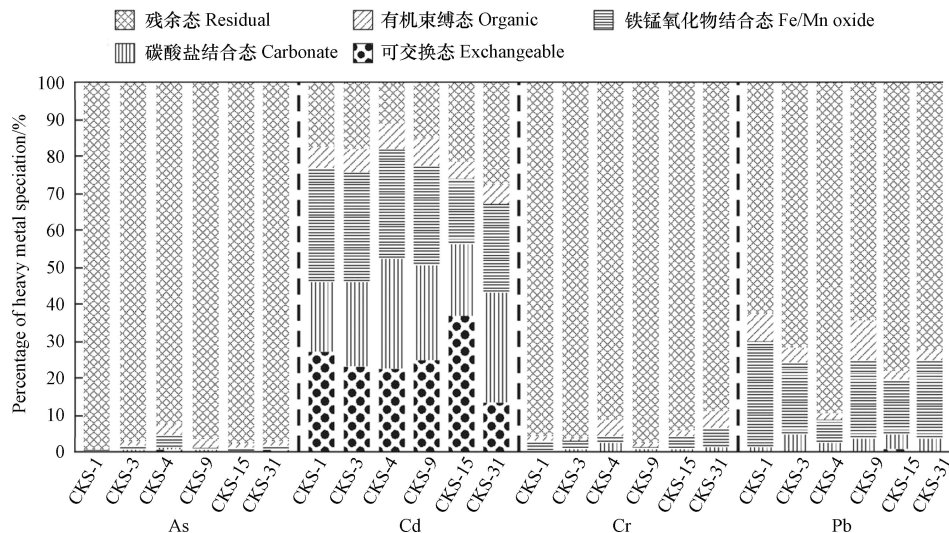


图 5 黑色页岩风化土壤 As、Cd、Cr 和 Pb 元素的地球化学形态特征

Fig.5 Geochemical speciation of As, Cd, Cr and Pb in black shale weathering soils

3 结论(Conclusion)

1)研究区黑色页岩风化土壤多种重金属元素的平均含量超过中国土壤背景值,甚至是农用地风险管控值,表现出不同程度的重金属污染特征,其中以 Mo、Cd、As 和 Tl 最为显著.

2)黑色页岩风化土壤大部分样品中 As 的 TCR 值都超过风险安全限,样品中 Cd 的 TCR 值均超过风险筛选值,且部分样品的 TCR 值接近甚至超过风险安全限,绝大部分样品中 Cr 的 TCR 值介于风险筛选值和风险安全限之间,样品中 Pb 的 TCR 值都小于风险筛选值.

3)黑色页岩风化土壤中 As(92.53%—99.51%)、Cr(89.22%—97.87%)和 Pb(62.59%—89.74%)主要以残余态的形式存在,对人类产生的致癌风险可以忽略不计.风化土壤中 Cd 元素主要以可交换态(13.04%—36.82%)、碳酸盐结合态(18.69%—30.11%)和铁锰氧化物结合态(17.79%—31.07%)的形式存在,表现出较高的生物可获得性,可能通过食物链传递对人类产生潜在的致癌风险.

参考文献 (References)

- [1] AOSHIMA K. Itai-itai disease: Renal tubular osteomalacia induced by environmental exposure to cadmium—Historical review and perspectives [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2016, 62(4): 319-326.
- [2] ZHAO Q H, WANG Y, CAO Y, et al. Potential health risks of heavy metals in cultivated topsoil and grain, including correlations with

- human primary liver, lung and gastric cancer, in Anhui Province, Eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470/471: 340-347.
- [3] 蔡立梅, 马瑾, 周永章, 等. 东莞市农业土壤重金属的空间分布特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2008, 29(12): 3496-3502.
CAI L M, MA J, ZHOU Y Z, et al. Multivariate geostatistics and GIS-based approach to study the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in the Pearl River Delta, China[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(12): 3496-3502(in Chinese).
- [4] 吕建树, 张祖陆, 刘洋, 等. 日照市土壤重金属来源解析及环境风险评估 [J]. *地理学报*, 2012, 67(7): 971-984.
LU J S, ZHANG Z L, LIU Y, et al. Sources identification and hazardous risk delineation of heavy metals contamination in Rizhao city[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2012, 67(7): 971-984(in Chinese).
- [5] 张连科, 李海鹏, 黄学敏, 等. 包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析 [J]. *环境科学*, 2016, 37(3): 1139-1146.
ZHANG L K, LI H P, HUANG X M, et al. Soil heavy metal spatial distribution and source analysis around an aluminum plant in Baotou[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(3): 1139-1146(in Chinese).
- [6] 谢淑容, 彭渤, 唐晓燕, 等. 湘中地区发育于黑色页岩上的土壤重金属污染特征 [J]. *土壤通报*, 2008, 39(1): 137-142.
XIE S R, PENG B, TANG X Y, et al. Characteristics of heavy metal contamination of soils derived from black shale in the central Hunan, China[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(1): 137-142(in Chinese).
- [7] 余昌训, 彭渤, 唐晓燕, 等. 湘中下寒武统黑色页岩土壤的地球化学特征 [J]. *土壤学报*, 2009, 46(4): 557-570.
YU C X, PENG B, TANG X Y, et al. Geochemical characteristics of soils derived from the lower-Cambrian black shales distributed in central Hunan, China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(4): 557-570(in Chinese).
- [8] PARK M, CHON H T, MARTON L. Mobility and accumulation of selenium and its relationship with other heavy metals in the system rocks/soils-crops in areas covered by black shale in Korea[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010, 107(2): 161-168.
- [9] QUEZADA-HINOJOSA R P, FÖLLMI K B, VERRECCHIA E, et al. Speciation and multivariable analyses of geogenic cadmium in soils at Le Gurnigel, Swiss Jura Mountains[J]. *CATENA*, 2015, 125: 10-32.
- [10] LIU Y Z, XIAO T F, PERKINS R B, et al. Geogenic cadmium pollution and potential health risks, with emphasis on black shale[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 176: 42-49.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 范德廉, 杨秀珍, 王连芳, 等. 某地下寒武统含镍钼多元素黑色岩系的岩石学及地球化学特点 [J]. *地球化学*, 1973, 2(3): 143-164.
FAN T L, YANG H C, WANG L F, et al. Petrological and geochemical characteristics of a nickel-molybdenum-multe-element-bearing-lower-Cambrian black shale from a certain district in South China[J]. *Geochimica*, 1973, 2(3): 143-164(in Chinese).
- [14] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义 [J]. *岩石矿物学杂志*, 1999, 18(1): 26-39.
WU C D, YANG C Y, CHEN Q Y, et al. The origin and geochemical characteristics of Upper Sinain-Lower Cambrian black shales in western Hunan[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1999, 18(1): 26-39(in Chinese).
- [15] PARVIAINEN A, LOUKOLA-RUSKEENIEMI K. Environmental impact of mineralised black shales[J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 192: 65-90.
- [16] 彭渤, 唐晓燕, 余昌训, 等. 湘中 HJC 铀矿区黑色页岩土壤重金属污染地球化学分析 [J]. *地质学报*, 2009, 83(1): 89-106.
PENG B, TANG X Y, YU C X, et al. Geochemical study of heavy metal contamination of soils derived from black shales at the HJC uranium mine in central Hunan, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2009, 83(1): 89-106(in Chinese).
- [17] 刘意章, 肖唐付, 宁增平, 等. 三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究 [J]. *环境科学*, 2013, 34(6): 2390-2398.
LIU Y Z, XIAO T F, NING Z P, et al. Cadmium and selected heavy metals in soils of Jianping area in Wushan County, the Three Gorges region: Distribution and source recognition[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(6): 2390-2398(in Chinese).
- [18] 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 等. 西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征 [J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2877-2884.
LIU Y Z, XIAO T F, XIONG Y, et al. Accumulation of heavy metals in agricultural soils and crops from an area with a high geochemical background of cadmium, southwestern China[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6): 2877-2884(in Chinese).
- [19] DUAN Y R, YANG Z F, YU T, et al. Geogenic cadmium pollution in multi-medians caused by black shales in Luzhai, Guangxi[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 113905.
- [20] XU Y Y, YANG R D, ZHANG J, et al. Distribution and dispersion of heavy metals in the rock-soil-moss system of the black shale areas in the southeast of Guizhou Province, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(1): 854-867.
- [21] 陈梓杰, 肖唐付, 刘意章, 等. 典型黑色岩系地质高背景区农田土壤-玉米系统重金属富集特征 [J]. *生态学杂志*, 2021, 40(8): 2315-2323.
CHEN Z J, XIAO T F, LIU Y Z, et al. Accumulation of heavy metals in agricultural soils and maize in a typical black shale area with high geochemical background[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2021, 40(8): 2315-2323(in Chinese).
- [22] LIU Y Z, XIAO T F, ZHU Z J, et al. Geogenic pollution, fractionation and potential risks of Cd and Zn in soils from a mountainous region underlain by black shale[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 760: 143426.
- [23] 王锐, 邓海, 贾中民, 等. 地质高背景区土壤及玉米中重金属的含量及污染评价—以城口县为例 [J]. *生态环境学报*, 2021,

- 30(4): 841-848.
- WANG R, DENG H, JIA Z M, et al. Concentration and pollution evaluation of heavy metals in soil and corn in high geological background area: Taking Chengkou county as an example[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, 30(4): 841-848(in Chinese).
- [24] WEI W, LI X N, LING S X, et al. Heavy metal(loid) and Pb isotope compositions of black shale weathering profiles on the northern Yangtze Platform: insights into geochemical behavior, contamination assessment and source apportionment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28: 50230-50244.
- [25] 巫锡勇, 凌斯祥, 任勇, 等. 渝东北黑色页岩元素迁移特征及化学风化程度[J]. *地球科学*, 2016, 41(2): 218-233.
- WU X Y, LING S X, REN Y, et al. Elemental migration characteristics and chemical weathering degree of black shale in northeast Chongqing, China[J]. *Earth Science*, 2016, 41(2): 218-233(in Chinese).
- [26] WEI W, LING S X, WU X Y, et al. Investigations on mineralogy and geochemistry of a black shale profile on the northern Yangtze platform, China: Weathering fate of rare earth elements and yttrium (REY) and its implications[J]. *Applied Geochemistry*, 2021, 126: 104897.
- [27] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [28] 中华人民共和国生态环境部. 《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)[S], 2004.
- [29] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. *环境科学*, 1991, 12(4): 12-19, 94.
- WEI F S, CHEN J S, WU Y Y, et al. Study on the background contents on 61 elements of soils in China[J]. *Environmental Science*, 1991, 12(4): 12-19, 94(in Chinese).
- [30] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社.
- Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618—2018[S]. Beijing: Standards Press of China(in Chinese).
- [31] LEE J S, CHON H T, KIM K W. Migration and dispersion of trace elements in the rock–soil–plant system in areas underlain by black shales and slates of the Okchon Zone, Korea[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, 65(1): 61-78.
- [32] MULLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *GeoJournal*, 1969, 2: 108-118.
- [33] USEPA (United States Environmental Protection Agency). Risk assessment guidance for Superfund, Volume I: human health evaluation manual[R]. Washington, D. C: Office of Emergency and Remedial Response, 1989.
- [34] MAN Y B, SUN X L, ZHAO Y G, et al. Health risk assessment of abandoned agricultural soils based on heavy metal contents in Hong Kong, the world's most populated city[J]. *Environment International*, 2010, 36(6): 570-576.
- [35] 陈云飞, 周金龙, 胡艳, 等. 新疆塔里木盆地东南缘红枣产地土壤重金属污染及健康风险评估[J]. *环境化学*, 2022, 41(11): 3629-3639.
- CHEN Y F, ZHOU J L, HU Y, et al. Heavy metal pollution and health risk assessment of the jujube producing area on the southeastern margin of the Tarim Basin in Xinjiang[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(11): 3629-3639(in Chinese).
- [36] 赵明升, 任丽红, 李刚, 等. 2018—2019年冬季天津和青岛 PM_{2.5} 中重金属污染特征与健康风险评估[J]. *环境科学*, 2022, 43(12): 5376-5386.
- ZHAO M S, REN L H, LI G, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of PM_{2.5} heavy metals in Tianjin and Qingdao in winter of 2018-2019[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(12): 5376-5386(in Chinese).
- [37] 肖冰, 薛培英, 韦亮, 等. 基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉铅污染特征及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2020, 41(6): 2869-2877.
- XIAO B, XUE P Y, WEI L, et al. Characteristics of Cd, As, and Pb in soil and wheat grains and health risk assessment of grain-Cd/As/Pb on the field scale[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(6): 2869-2877(in Chinese).
- [38] 李友平, 唐娅, 范忠雨, 等. 成都市大气环境 VOCs 污染特征及其健康风险评估[J]. *环境科学*, 2018, 39(2): 576-584.
- LI Y P, TANG Y, FAN Z Y, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in Chengdu[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(2): 576-584(in Chinese).
- [39] USEPA (United States Environmental Protection Agency). Screening Levels for chemical contaminants at superfund sites[R]. 2011.
- [40] USDOE (United States Department of Energy). The Risk Assessment Information System[R]. U. S. Department of Energy's Oak Ridge Operations Office (ORO), 2011.
- [41] LUO X S, DING J, XU B, et al. Incorporating bioaccessibility into human health risk assessments of heavy metals in urban park soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 424: 88-96.
- [42] WHO (World Health Organization). World Health Report[R]. 2022.
- [43] NING Z P, LIU E G, YAO D J, et al. Contamination, oral bioaccessibility and human health risk assessment of thallium and other metal(loid)s in farmland soils around a historic Tl-Hg mining area[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143577.
- [44] 李淑慧, 高志襄, 张婷. 基于 RIVM 模型评估湘江干流铜锈环棱螺重金属生物可给性及食用健康风险[J]. *环境化学*, 2023, 42(1): 20-28.
- LI S H, GAO Z X, ZHANG T. Bioaccessibility and risk assessment of heavy metals in *Bellamya aeruginosa* from the main stream of Xiangjiang River using RIVM's dispersion model [J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(1): 20-28(in Chinese).