

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2020.11.002

矿渣运输道路两侧农田土壤重金属风险评价

陈 芬, 余 高, 侯建伟, 周曾艳,
杨莉琳, 李玉松, 吴涵茜

铜仁学院 农林工程与规划学院, 贵州 铜仁 554300

摘要: 为掌握贵州汞矿四坑开采过程中矿渣运输道路两侧农田土壤的重金属污染状况及其所引起的人体健康风险情况, 采集矿渣运输道路两侧农田土壤样品 54 个, 并检测 8 种重金属(Cu, Pb, Ni, Zn, Cd, Cr, As 和 Hg)的质量分数, 采用地积累指数法及潜在生态风险指数法评价土壤重金属的污染状况, 采用人体健康风险评价模型进行健康风险评价. 结果表明: ① Zn, Cr 和 Cd 质量分数的平均值均低于贵州省土壤背景值, Hg, As, Cu, Pb 和 Ni 均超过背景值. ② 土壤重金属污染评价结果表明: Cu, Zn, Cr, Cd 和 Ni 均属于清洁水平, As 和 Pb 均属于轻度污染范畴, 这 7 种元素均存在轻微潜在生态风险; Hg 属于极强污染范畴, 存在很强潜在生态风险. ③ 人体健康风险评价结果表明: 该区 8 种重金属对人体非致癌健康没有影响或影响较小, 但存在较大的致癌风险. 其中, As 是最主要的致癌风险因子, 其致癌风险贡献率为 99.29%(儿童)和 98.69%(成人). 因此, 该研究区农田土壤中 Hg 污染最严重, As 对人体健康的潜在风险最大, 在后期的修复治理中, 应尤为注意.

关键词: 农田土壤; 重金属; 污染评价; 健康风险评价

中图分类号: X32; X825

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2020)11-0009-13

随着经济的快速发展, 我国土壤污染问题越来越严重, 其中, 土壤重金属的污染问题尤为严重^[1]. 据 2014 年生态环境部和自然资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示, 中国耕地土壤污染点位超标率达 19.4%, 其中无机污染物超标点位数占全部超标点位数的 82.8%^[2]. 同时, 土壤重金属具有毒性大、潜伏周期长、沿食物链富集等特点, 会给自然环境或人体健康带来巨大的损害. 因此, 其污染问题已成为当前人类面临的重大生态环境问题之一^[3-4]. 而矿产开采是重金属污染的主要来源之一, 开采和冶炼过程使得地底深处的矿物暴露于地表, 导致重金属元素的释放通量增加, 对环境造成了极强的生态危害^[5]. 现有研究多集中于矿区重金属污染评价和生态修复^[3, 6], 而忽视了矿产品运输过程中带来的重金属污染, 一部分研究也证实交通运输会明显提高道路两侧土壤和大气中的重金属质量分数^[7-8]. 因此研究矿产品运输过程中对环境所带来的重金属污染至关重要.

贵州万山区是我国最大的汞工业生产基地, 曾因汞资源的储量和汞产品产量分别列亚洲之首和世界第

收稿日期: 2019-10-21

基金项目: 农业农村部产地环境污染防控重点实验室开放基金项目(19cdhj-5); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2018]349); 贵州省科技厅联合基金项目(黔科合 LH 字[2015]7245 号).

作者简介: 陈 芬(1987-), 女, 博士, 副教授, 主要从事土壤重金属污染修复研究.

三而被誉为中国“汞都”^[6]。万山地区由于所处的开发年代及当时现状的限制,自明永乐十三年(1415年)开始开采至2002年实行政策性关闭,在长达587年的开采过程中,并没有采取相应的环境保护措施,这也直接导致在万山汞矿全面关停的时候不仅造成严重的经济衰退,还留下了极其严重的环境污染问题。据相关研究报道^[9],截至2002年万山汞矿政策性关闭,因矿山活动共排放含汞废气202.4亿 m^3 ,含汞废水5192万 m^3 ,含汞废渣426万 m^3 ,对当地的生态环境及居民的身体健康造成了巨大威胁。

本研究通过采集研究区矿渣运输道路两侧农田土壤样品,测试并分析了8种重金属(Hg, As, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Ni)的质量分数变化特征,并对其污染状况和人体健康风险进行评价,以期为当地的农业绿色生产和生态文明提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于贵州省东北部铜仁市万山区,北纬 $27^{\circ}30' - 27^{\circ}32'$,东经 $109^{\circ}11' - 109^{\circ}14'$,东西宽26 km,南北长30 km,总面积842 km^2 ,矿区面积45 km^2 ,平均海拔850 m,年平均气温 15°C ,年平均降水量1400 mm,属于中亚热带季风湿润气候^[10]。

1.2 样品采集与处理

2018年5月,对贵州汞矿四坑开采过程中矿渣运输道路及道路两侧的农田土壤进行实地考察。根据实地考察结果,选择具有代表性的地点设置采样区域,每隔2 km设置一个采样区域(图1),每个采样区域包含6个样方,道路两侧各3个,距离道路边缘分别为0.3, 0.6, 0.9 km(由于当地地形地貌的复杂性,实际采样距离稍有偏差),每个样方面积设为 $1.0\text{ m} \times 1.0\text{ m}$,梅花法采集2 kg 0~20 cm表层土壤,共采集土壤样品54个,每个采样点均用GPS进行定位,记录地理坐标信息。样品采集后装袋,带回实验室,于室内风干、去杂、研磨、过0.15 mm尼龙筛后置于密封袋中保存备用。采样点分布如图1所示。

土壤重金属Hg和As采用王水消解,原子荧光光度法进行测定^[11]; Cu, Zn, Pb, Cr, Cd和Ni采用三酸(HF-HNO₃-HClO₄)消解,原子吸收分光光度法进行测定^[11]。试验所用试剂均为优级纯,用水均为超纯水,所用器皿均在15%硝酸溶液(v/v)中浸泡48 h后使用。测定全程采用空白样、10%平行样和国家土壤成分分析标准物质GBW 07401进行质量控制,质量控制和最终试验数据均由山西省环境科学研究院提供。

土壤重金属Hg和As采用王水消解,原子荧光光度法进行测定^[11]; Cu, Zn, Pb, Cr, Cd和Ni采用三酸(HF-HNO₃-HClO₄)消解,原子吸收分光光度法进行测定^[11]。试验所用试剂均为优级纯,用水均为超纯水,所用器皿均在15%硝酸溶液(v/v)中浸泡48 h后使用。测定全程采用空白样、10%平行样和国家土壤成分分析标准物质GBW 07401进行质量控制,质量控制和最终试验数据均由山西省环境科学研究院提供。

1.3 评价方法

1.3.1 土壤重金属污染评价方法

1) 地积累指数评价法

地积累指数法(I_{geo})是德国科学家Muller于1969年提出来的,它是被广泛应用于研究土壤及其他沉

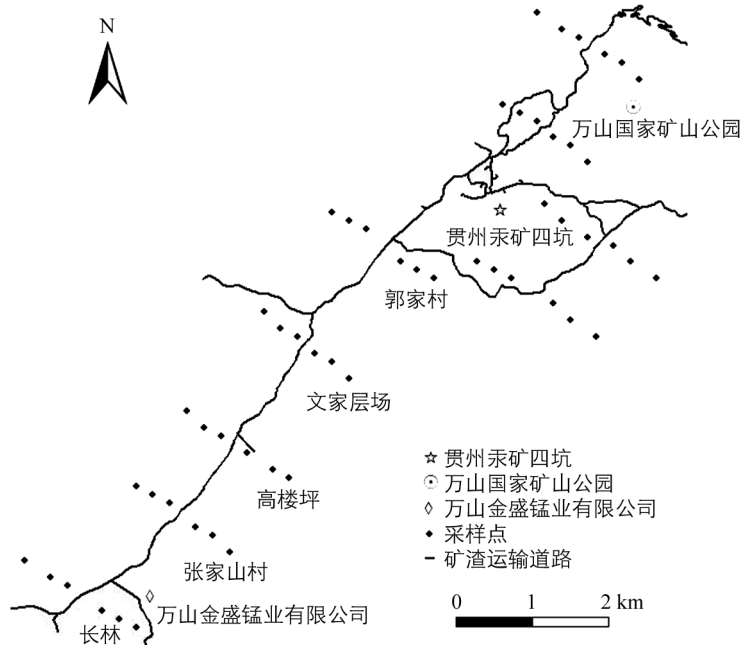


图1 土壤采样点分布图

积物中重金属污染程度的定量指标^[12]. 计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_i}{KB_i} \right) \quad (1)$$

式中: C_i 为土壤样品中重金属 i 的实测质量分数 (mg/kg); B_i 为贵州省土壤重金属 i 的背景值 (mg/kg); K 为地壳运动引起的背景值变动系数, 此处 $K = 1.5$ ^[13]. 按照地积累指数 (I_{geo}) 分级标准, 可将重金属污染状况划分为 7 个等级, 分别为清洁 ($I_{geo} \leq 0$)、轻度污染 ($0 < I_{geo} \leq 1$)、偏中度污染 ($1 < I_{geo} \leq 2$)、中度污染 ($2 < I_{geo} \leq 3$)、偏重污染 ($3 < I_{geo} \leq 4$)、严重污染 ($4 < I_{geo} \leq 5$)、极重污染 ($I_{geo} > 5$).

2) 潜在生态风险指数评价法

采用 Hakanson 潜在生态风险指数法^[14], 其计算公式如下:

$$RI = \sum E_i = \sum T_i (C_i / B_i) \quad (2)$$

式中: T_i 为重金属 i 的毒性系数, 不同重金属的毒性系数分别为 $Zn = 1.0, Cr = 2.0, Cu = Pb = Ni = 5.0, As = 10.0, Cd = 30.0, Hg = 40.0$ ^[14]; C_i 和 B_i 同式(1); E_i 为单因子潜在生态风险指数; RI 为 8 种重金属的综合潜在生态风险指数. 按照潜在生态风险指数 (E_i) 分级标准, 可将重金属污染状况划分为 5 个等级, 分别为轻微潜在生态风险 ($E_i < 40$)、中等潜在生态风险 ($40 \leq E_i < 80$)、强潜在生态风险 ($80 \leq E_i < 160$)、很强潜在生态风险 ($160 \leq E_i < 320$)、极强潜在生态风险 ($E_i \geq 320$); 按照综合潜在生态风险指数 (RI) 分级标准, 划分为 4 个等级, 分别为轻微潜在生态风险 ($RI < 150$)、中等潜在生态风险 ($150 \leq RI < 300$)、强潜在生态风险 ($300 \leq RI < 600$)、很强潜在生态风险 ($RI \geq 600$).

1.3.2 人体健康风险评价法

根据美国国家环保局 (USEPA) 推荐的人体健康风险评价模型^[15], 结合我国人体健康的实际情况, 参照文献^[16-17], 计算经皮肤接触、手口途径以及呼吸吸入 3 种途径^[18]摄入重金属所引起的人体健康风险. 人体健康风险分为致癌健康风险和非致癌健康风险^[18]. 本研究中 8 种重金属元素 (Cu, Pb, Ni, Zn, Cd, Cr, As 和 Hg) 对人体都有慢性非致癌风险, Ni, Cd, Cr 和 As 同时还具有致癌风险^[18-19]. 土壤中, 3 种暴露途径致癌 (成人) 和非致癌 (成人和儿童) 重金属的日均暴露剂量计算公式如下^[19]:

1) 皮肤接触:

$$ADD_{derm} = C \times \frac{SA \times SL \times ABS \times CF \times EF \times ED}{AT \times BW} \quad (3)$$

2) 手口途径:

$$ADD_{ing} = C \times \frac{Irg \times CF \times EF \times ED}{AT \times BW} \quad (4)$$

3) 呼吸吸入:

$$ADD_{inh} = C \times \frac{Irh \times EF \times ED}{AT \times BW \times PEF} \quad (5)$$

儿童致癌重金属不同暴露途径的终生日平均暴露剂量分别按下式计算^[19]:

$$LADD_{derm} = \frac{C \times CF \times EF \times SL \times ABS}{AT} \times \left(\frac{SA_{child} \times ED_{child}}{BW_{child}} + \frac{SA_{adult} \times ED_{adult}}{BW_{adult}} \right) \quad (6)$$

$$LADD_{ing} = \frac{C \times CF \times EF}{AT} \times \left(\frac{Irg_{child} \times ED_{child}}{BW_{child}} + \frac{Irg_{adult} \times ED_{adult}}{BW_{adult}} \right) \quad (7)$$

$$LADD_{inh} = \frac{C \times EF}{AT \times PEF} \times \left(\frac{Irh_{child} \times ED_{child}}{BW_{child}} + \frac{Irh_{adult} \times ED_{adult}}{BW_{adult}} \right) \quad (8)$$

式中: C 为土壤重金属质量分数(mg/kg); SA 为皮肤暴露的表面积(cm^2); SL 为土壤对皮肤的吸附系数($\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$); ABS 为皮肤吸收因子; CF 为转换因子(m^3/kg); EF 为暴露频率(d/a); ED 为暴露时间(a); AT 为平均暴露时间(d); BW 为人体平均体质量(kg); PEF 为颗粒物排放因子(m^3/kg); Irg 为摄取土壤速率(mg/d); Irh 为呼吸摄入量(m^3/d)^[19-20]. 上述计算公式中的各种参数值如表 1 所示.

表 1 土壤重金属健康风险参数^[19-20]

暴露途径	参数	CF	EF	BW	ED	PEF	AT		SA	SL	ABS	Irg	Irh
							致癌	非致癌					
皮肤接触	儿童	10^{-6}	365	15	6	1.36×10^9	25 550	2 190	1 600	0.2	10^{-3}		
	成人	10^{-6}	365	53.1	24	1.36×10^9	25 550	8 760	4 350	0.2	10^{-3}		
手口途径	儿童	10^{-6}	365	15	6	1.36×10^9	25 550	2 190				200	
	成人	10^{-6}	365	53.1	24	1.36×10^9	25 550	8 760				100	
呼吸吸入	儿童	10^{-6}	365	15	6	1.36×10^9	25 550	2 190					7.5
	成人	10^{-6}	365	53.1	24	1.36×10^9	25 550	8 760					15

致癌健康风险计算公式为:

$$TCR = \sum_{i=1}^3 CR_i = \sum_{i,r=1}^3 ADD_{ir} \times SF_{ir} \quad (9)$$

非致癌健康风险计算公式为:

$$HI = \sum_{i=1}^3 HQ_i = \sum_{i,r=1}^3 \frac{EDI_{ir}}{RfD_{ir}} \quad (10)$$

式中: ADD_{ir} 为 r 暴露途径下元素 i 的日平均暴露剂量 [$\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$]; SF_{ir} 为元素 i 的致癌斜率因子 ($\text{kg} \cdot \text{d}/\text{mg}$) (表 1); CR_i 为元素 i 的单因子致癌风险指数; TCR 为 3 种暴露途径下 4 种元素的总致癌风险指数; RfD_{ir} 为 r 暴露途径下元素 i 的日参考剂量 [$\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$] (表 2); HQ_i 为元素 i 的单因子非致癌风险指数; HI 为 3 种暴露途径下 8 种元素的总非致癌风险指数^[20].

表 2 土壤重金属不同暴露途径的 RfD 和 SF ^[18,20]

元素	RfD			SF		
	皮肤接触	手口途径	呼吸吸入	皮肤接触	手口途径	呼吸吸入
Hg	2.10×10^{-5}	3.00×10^{-4}	8.57×10^{-5}			
As	1.23×10^{-4}	3.00×10^{-4}	3.00×10^{-4}	3.66	1.50	15.10
Cu	1.20×10^{-2}	4.00×10^{-2}	4.00×10^{-2}			
Zn	6.00×10^{-2}	3.00×10^{-1}	3.00×10^{-1}			
Pb	5.25×10^{-4}	3.50×10^{-3}	3.50×10^{-3}			
Cr	6.00×10^{-5}	3.00×10^{-3}	2.86×10^{-5}			42.00
Cd	1.00×10^{-5}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}			6.30
Ni	5.40×10^{-3}	2.00×10^{-2}	2.06×10^{-2}			0.84

1.4 数据处理

采用 SPSS 25.0、Origin Pro 9.1 对数据进行统计分析; 采用 ArcGIS 10.5 进行空间分析.

2 结果与分析

2.1 土壤重金属质量分数分析

矿渣运输道路两侧农田土壤 pH 值为 6.52~6.89, 平均值为 6.62, 以弱酸性为主. 由表 3 可知, 农田土壤中 Hg, As, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Ni 质量分数的平均值分别为 4.97, 36.22, 46.27, 36.93, 89.74, 77.89, 0.43 和 45.78 mg/kg. 与贵州省土壤背景值^[21]相比, 除 Zn, Cr 和 Cd 质量分数外, Hg, As, Cu, Pb, Ni 质量分数的平均值均超过背景值, 分别为背景值的 45.18, 1.81, 1.46, 2.55 和 1.17 倍. 表明 5 种重金属元素在农田土壤中已有不同程度的富集, 且 Hg 的富集最明显. 与《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618-2018)中的风险筛选值^[22]相比, Cu, Zn, Pb, Cr 和 Ni 均低于风险筛选值, 而 Hg, As 和 Cd 均高于风险筛选值; 与风险管控值^[22]相比, 除 Hg 高于风险管控值外, 其余元素均低于风险管控值. 根据该标准, 当土壤中的污染物质量分数高于风险筛选值, 低于风险管制值或者高于风险管控值时, 存在食用农产品不符合质量安全标准的风险, 同时也要具体结合农产品质量及其监测结果确定风险, 因此该研究区农田的农作物要加强对 Hg, As 和 Cd 的监测.

根据地统计理论, 变异系数(CV)的无量纲化能更好地反映重金属质量分数的波动情况, 其值越大, 表明该元素离散程度越高, 重金属质量分数空间分布越不均匀^[20]. 按照 Phil-Eze^[23]对变异程度的分类, As, Zn, Cr, Cd 和 Ni 均属于弱变异($CV \leq 20\%$); Cu 属于中等变异($20\% < CV < 50\%$); Hg 和 Pb 均属于强变异($CV \geq 50\%$). Hg 和 Pb 的变异系数明显高于其他元素, 说明 Hg 和 Pb 分布极不均匀.

表 3 农田土壤重金属质量分数的描述统计结果

元素	最小值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	最大值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	标准差	变异 系数/%	贵州省背景值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	GB 15618-2018 风险 筛选值($6.5 < \text{pH} \leq$ 7.5)/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	GB 15618-2018 风险 管控值($6.5 < \text{pH} \leq$ 7.5)/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Hg	0.72	9.03	4.97	2.84	57.14	0.11	2.4	4.0
As	24.00	46.21	36.22	5.95	19.19	20.00	25	120.0
Cu	33.52	69.46	46.27	10.85	23.45	32.00	100	—
Zn	20.36	40.30	36.93	0.62	16.79	99.50	250	—
Pb	59.40	113.41	89.74	47.99	53.48	35.20	700	—
Cr	57.80	106.05	77.89	11.86	15.23	95.90	200	1 000.0
Cd	0.15	0.99	0.43	0.06	13.95	0.66	0.3	3.0
Ni	30.49	67.32	45.78	8.33	18.20	39.10	100	—

2.2 土壤重金属空间分布

利用 SPSS 25.0 软件对 8 种重金属质量分数进行 K-S 检验, 结果显示, 各重金属质量分数均不符合正态分布, 因此, 对其采取反距离插值法进行空间可视化表达, 结果如图 2 所示. 由图 2 可见, Hg 的高值区主要集中在东北部某些区域(如贵州汞矿四坑及万山国家矿山公园); As 的高值区集中在东北角(如万山国家矿山公园)和西南部某些区域(如高楼坪、张家山村、长林); Cu, Zn, Pb 的空间分布相似, 其高值区集中在东北部某些区域(如贵州汞矿四坑及万山国家矿山公园)和西南部某些区域(如张家山村、长林); Cr, Ni 的高值区集中在东北角和西南角(如长林); Cd 的高值区集中在东北角.

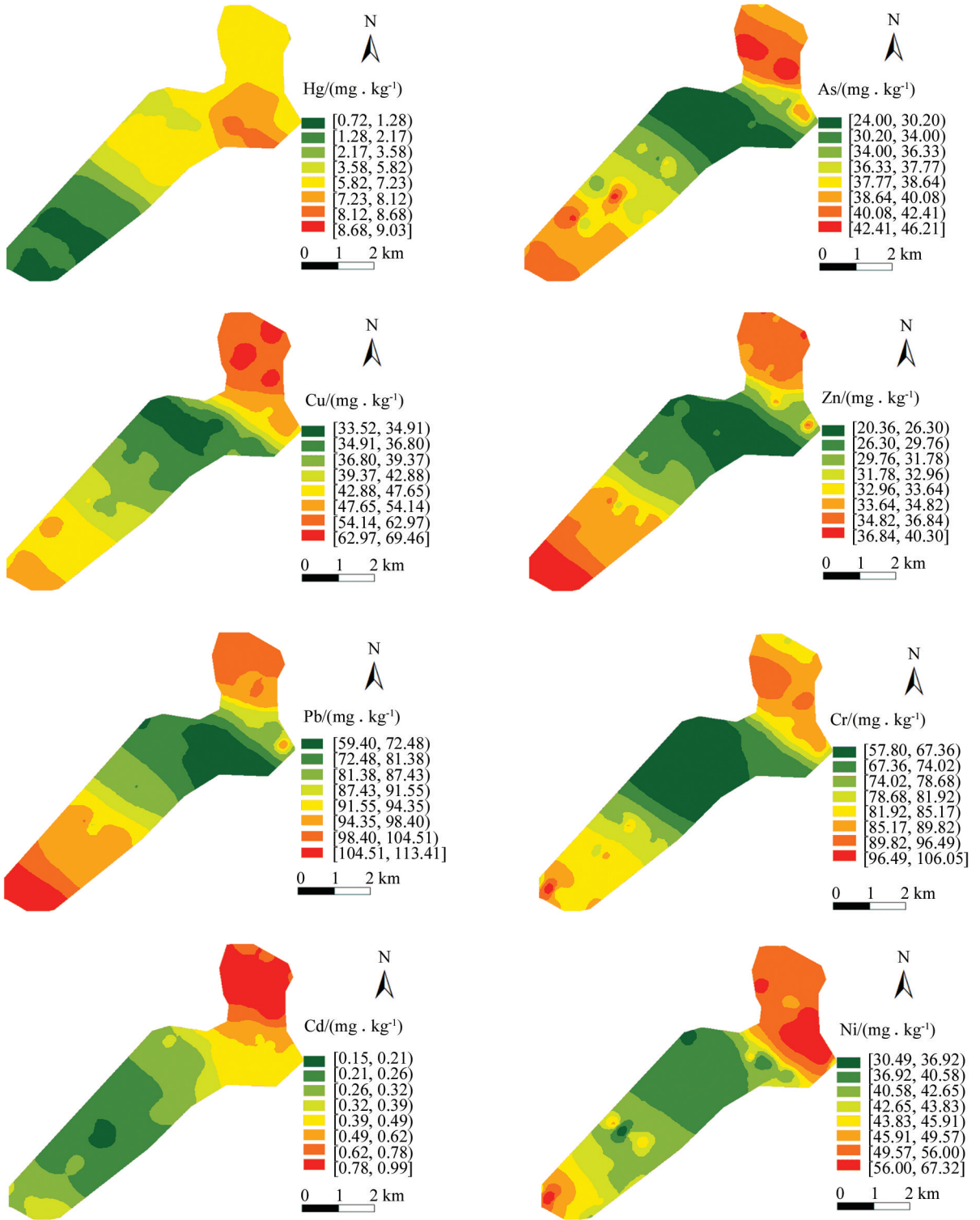


图 2 农田土壤重金属质量分数空间分布

2.3 水平剖面上土壤重金属质量分数

由图 3 可知,道路两侧农田土壤重金属质量分数随着路基距离的增加而逐渐降低,但不同距离之间差异均无统计学意义。由图 3 可以看出,道路左右两侧农田土壤中单一重金属质量分数差异均无统计学意义,且 8 种重金属元素中,均以 Pb 质量分数最高, Cr 次之, Cd 质量分数最低。

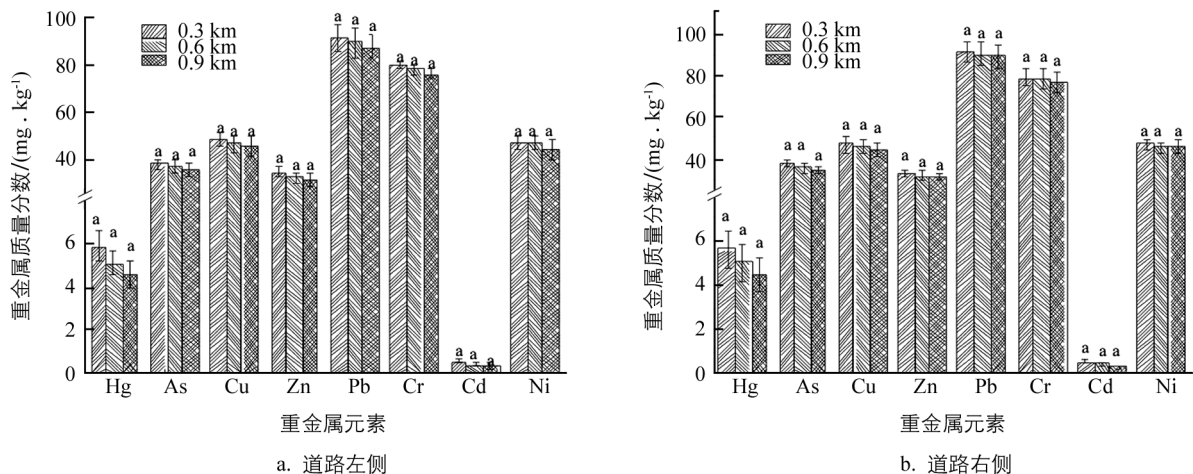
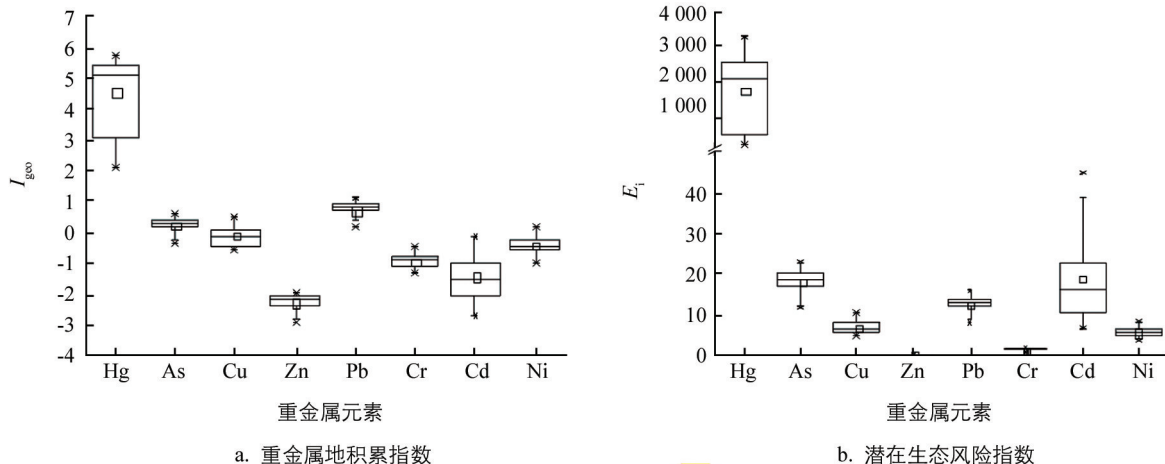


图 3 矿渣运输道路左侧和右侧农田土壤重金属质量分数变化

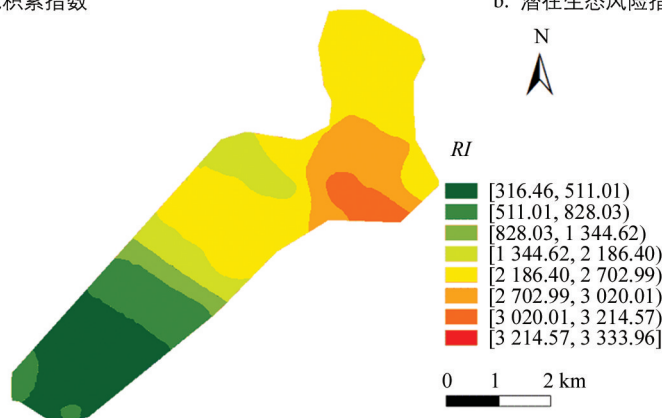
2.4 土壤重金属污染评价

由图 4a 可知, 8 种重金属的 I_{geo} 指数平均值从高到低依次为 Hg, Pb, As, Cu, Ni, Cr, Cd, Zn. 由表 4 可知, Cu, Zn, Cr, Cd 和 Ni 的 I_{geo} 指数平均值均小于 0 (Cu 和 Cd 有个别样点的 I_{geo} 指数大于 0), 说明该研究区农田土壤基本上未受到这 5 种元素的污染; As 的 I_{geo} 指数介于 0~1, 其中, I_{geo} 指数小于 0 的样点占 20.37%; Pb 的 I_{geo} 指数介于 0~2, 其中, 介于 0~1 和 1~2 的样点分别占 90.74% 和 9.26%, 二者均属于轻度污染. 与以上 7 种元素相比, Hg 的污染非常严重, 其 I_{geo} 指数平均值为 4.56, 大于 5 的样点为 66.67%, 属于极重污染范畴, 说明 Hg 是该研究区的主要污染源.



a. 重金属地积累指数

b. 潜在生态风险指数



c. 综合潜在生态风险指数

图 4 农田土壤重金属地积累指数、潜在生态风险指数以及综合潜在生态风险指数

由图 4b 可知, 8 种重金属的 E_i 指数平均值从高到低依次为 Hg, Cd, As, Pb, Cu, Ni, Cr, Zn. 由表 4 可知, As, Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Ni 的 E_i 指数平均值均小于 40 (Cd 有零星样点的 E_i 指数大于 40), 存在轻微潜在生态风险, 说明该研究区农田土壤受这 7 种元素的污染较小. 与以上 7 种元素相比, Hg 污染所引起的潜在生态风险非常高, 其 E_i 指数平均值达到 1 810.11, 大于 320 的样点达到 94.44%, 存在极强潜在生态风险, 此评价结果进一步说明该研究区 Hg 是主要的污染源.

研究区农田土壤每个样点 8 种重金属的 RI 指数以东北部较高, 西南部较低(图 4c). 其中, 高楼坪至万山国家矿山公园区域内土壤的 RI 指数均大于 600, 属于很强潜在生态风险; 张家山村、长林区域内土壤的 RI 指数主要介于 300~600, 其中有零星样品超过 600 (16.67%), 属于强潜在生态风险. 由于 Hg 的作用, 研究区的 RI 指数平均值达到 1 875.38, 远远大于很强潜在生态风险下限值(600), 说明该研究区农田土壤重金属的综合潜在生态风险程度为很强.

表 4 农田土壤重金属地积累指数和潜在生态风险指数不同污染级别样本数比例

%

指 数	污染级别	Hg	As	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	Ni
重金属地积累指数	清洁	0	20.37	61.11	100	0	100	98.15	85.19
	轻度	0	79.63	38.89	0	90.74	0	1.85	14.81
	偏中度	0	0	0	0	9.26	0	0	0
	中度	20.37	0	0	0	0	0	0	0
	偏重	11.11	0	0	0	0	0	0	0
	严重	1.85	0	0	0	0	0	0	0
	极重	66.67	0	0	0	0	0	0	0
潜在生态风险指数	轻度	0	100	100	100	100	100	96.30	100
	中度	0	0	0	0	0	0	3.70	0
	较强	0	0	0	0	0	0	0	0
	很强	5.56	0	0	0	0	0	0	0
	极强	94.44	0	0	0	0	0	0	0

2.5 人体健康风险评价

3 种暴露途径下, 土壤重金属单因子非致癌风险指数 HQ 和总非致癌风险指数 HI 的阈值均为 1, 当 $HQ < 1$ 时, 说明风险较小或可忽略不计; 当 $HQ > 1$ 时, 说明存在非致癌风险; 当 $HI < 1$ 时, 说明该区重金属对人体非致癌健康没有影响或影响较小; 当 $HQ < 1$ 而 $HI > 1$ 时, 说明重金属单因子非致癌风险不显著, 但总非致癌风险对人体健康具有一定的影响^[20]. 由表 5 可知, 3 种暴露途径下, 8 种重金属元素的 HQ 和 HI 指数均小于 1, 说明研究区农田土壤不同重金属元素对人体非致癌健康没有影响或影响较小. 比较儿童和成人的总风险指数发现, 儿童的 HI 和总致癌风险指数 TCR 指数均显著高于成人, 分别是成人的 2.72 和 4.63 倍.

由表 5 可知, 儿童的 HQ 指数从高到低依次为 Pb, Hg, As, Cr, Cu, Ni, Zn, Cd, 其中, Pb, Hg 和 As 贡献率分别为 39.86%, 26.04%, 25.12%, 三者之和占 HI 指数的 90.84%; 成人的 HQ 指数从高到低依次为 As, Pb, Hg, Cr, Cu, Ni, Cd, Zn, 其中, As, Pb 和 Hg 贡献率分别为 40.82%, 26.21%, 18.47%, 三者之和占 HI 指数的 85.41%, 说明 Hg, As 和 Pb 是道路两侧农田土壤非致癌风险最大的 3 个贡献因子. 由表 5 可以看出, 不同元素的 HI 指数从高到低依次为手口途径、皮肤接触、呼吸吸入. 针对儿童而言, 8 种重金属元素在皮肤接触、手口途径、呼吸吸入 3 种暴露途径中的非致癌风险贡献率分别为 0.53%~29.39%, 70.60%~99.47%, 0.002%~0.50%; 针对成人而言, 其非致癌风险贡献率分别为 2.01%~

46.52%, 53.47%~97.91%, 0.01%~0.80%。以上结果说明手口途径是土壤重金属进入儿童和成人体内的最主要途径。

根据美国 EPA 提出的土壤治理基准及我国有关专家的研究发现, 若土壤重金属的致癌风险值为 10^{-6} ~ 10^{-4} , 则认为土壤重金属污染存在一定程度的致癌风险; 若致癌风险值小于 10^{-6} , 则认为土壤重金属污染可以接受; 若致癌风险值大于 10^{-4} , 则认为该区域土壤重金属污染对人体健康的影响较大^[24]。由表 5 可以看出, 儿童和成人的 TCR 指数分别为 9.89×10^{-5} 和 3.64×10^{-5} , 二者均介于 10^{-6} ~ 10^{-4} 之间, 存在较大的致癌风险。由表 5 还可以看出, 儿童的致癌风险指数均大于成人的致癌风险指数, 且儿童和成人的单因子致癌风险指数 CR 从高到低均为 As, Ni, Cr, Cd, 4 种具有致癌风险的元素中, Ni, Cr 和 Cd 的 CR 指数均小于 10^{-6} , 针对儿童和成人, 其致癌风险贡献率为 0.000 3%~0.40%, 0.000 5%~0.75%; As 元素的致癌风险指数介于 10^{-6} ~ 10^{-4} 之间, 针对儿童和成人, 其致癌风险贡献率分别为 99.29% 和 98.69%。说明 As 是最主要的致癌风险元素。

表 5 土壤重金属风险指数

元素	皮肤接触		手口途径		呼吸吸入		致癌风险指数		非致癌风险指数	
	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童	成人
Hg	5.05×10^{-3}	3.88×10^{-3}	2.21×10^{-1}	3.12×10^{-2}	2.13×10^{-5}	1.20×10^{-5}	—	—	2.26×10^{-1}	3.51×10^{-2}
As	2.19×10^{-3}	1.65×10^{-3}	2.16×10^{-1}	7.80×10^{-2}	1.24×10^{-5}	8.60×10^{-6}	9.82×10^{-5}	3.59×10^{-5}	2.18×10^{-1}	7.96×10^{-2}
Cu	8.23×10^{-5}	6.32×10^{-5}	1.54×10^{-2}	2.18×10^{-3}	4.25×10^{-7}	2.40×10^{-7}	—	—	1.55×10^{-2}	2.24×10^{-3}
Zn	1.31×10^{-5}	1.01×10^{-5}	1.64×10^{-3}	2.32×10^{-4}	4.53×10^{-8}	2.56×10^{-8}	—	—	1.65×10^{-3}	2.42×10^{-4}
Pb	3.64×10^{-3}	2.80×10^{-3}	3.42×10^{-1}	4.83×10^{-2}	9.42×10^{-6}	5.33×10^{-6}	—	—	3.46×10^{-1}	5.11×10^{-2}
Cr	9.67×10^{-3}	7.29×10^{-3}	4.64×10^{-2}	1.68×10^{-2}	2.80×10^{-4}	1.94×10^{-4}	3.36×10^{-7}	2.33×10^{-7}	5.64×10^{-2}	2.43×10^{-2}
Cd	3.20×10^{-4}	2.42×10^{-4}	7.69×10^{-4}	2.78×10^{-4}	4.12×10^{-8}	3.06×10^{-8}	2.78×10^{-10}	1.93×10^{-10}	1.09×10^{-3}	5.19×10^{-4}
Ni	6.31×10^{-5}	4.76×10^{-5}	4.09×10^{-3}	1.48×10^{-3}	2.28×10^{-7}	1.58×10^{-7}	3.95×10^{-7}	2.74×10^{-7}	4.16×10^{-3}	1.53×10^{-3}
总风险 指数							9.89×10^{-5}	3.64×10^{-5}	8.68×10^{-1}	1.95×10^{-1}

3 讨 论

3.1 土壤重金属分布特征

3.1.1 空间分布特征

重金属质量分数的空间分布、来源均与当地的矿业活动、工业活动及交通流量大小密切相关。本研究表明, Hg 的高值区主要集中在东北部(贵州汞矿四坑及万山国家矿山公园), 此区域在汞矿的开采过程中, 含汞废渣、废液和废气直接排放到自然环境中^[25], 导致周边土壤环境中 Hg 的累积。此外, 其他 7 种重金属在此区域的质量分数也较高。这可能是汞矿开采过程中产生的伴生元素在矿渣运输过程中, 散落到地面的矿渣随着雨水冲刷或大气沉降进入到道路两侧的农田土壤中; 而且, 万山国家矿山公园属于交通流量较密集地区, 汽车流通也会向环境中释放一定的 As, Zn, Cd, Cr, Cu, Pb 等重金属元素^[26-27], 从而导致周边土壤环境重金属的累积。本研究还表明, As, Cu, Zn, Pb, Cr, Ni 在西南部某些区域(如高楼坪、张家山村、长林)也有较高的质量分数, 这可能与运输过程中散落的矿渣以及万山金盛锰业有限公司的生产经营活动有关, 该公司在铸造、机加工、特种合金、有色金属、矿产品、焦炭、五金交电和电器生产的过程中, 会将各种含有 As, Cu, Zn, Pb, Cr, Ni 的废渣、废液和废气排放到自然环境中, 导致周边土壤环境中这 6 种元素存在不同程度的累积。

3.1.2 水平剖面分布特征

刘世梁等^[28] 研究表明, 无论是在农田土壤还是自然土壤条件下, 总体趋势是靠近路边的重金属质

量分数较大,随着距离的增加重金属质量分数下降,本试验研究结果与此结果一致.而全致琦等^[29]研究认为道路两侧土壤重金属质量分数随着距路基距离的增加,先不断增加至某个峰值,然后再逐渐下降至背景值或对照值,这与本研究结果不吻合.其原因主要包括两方面:一是受到地面植被、地形和赋存颗粒大小的影响,道路交通活动释放的重金属随大气沉降扩散,经地面灌丛和地形坡度的阻挡,如果赋存在较大颗粒上,则会在较近的距离累积^[30],如果赋存在较小颗粒上,则会在较远的距离累积^[29];二是与运输过程中散落的矿渣有关,散落的矿渣随着雨水冲刷或某些人为活动(清扫道路等)进入到距离路基较近的农田土壤,随后由于地表径流或人为耕作等原因进入到距离路基较远的农田土壤.

3.2 土壤重金属风险评价

3.2.1 污染评价

地积累指数法常用来表征土壤和沉积物中某种重金属的污染情况,但需要考虑自然成岩作用所引起的背景值变动,故系数 k 的选择比较重要;潜在生态风险指数法依据的原则较多,综合效应更为全面,但没有完全考虑多种重金属复合污染时的加权作用以及拮抗作用,且其所依据的毒性响应系数还有待研究^[31].两种评价方法的结合则可以从污染角度以及生态风险角度同时分析,得到一个更具有参考性的结果^[31].

结合地积累指数法和潜在生态风险指数法评价结果可知,该研究区农田土壤中 Cu, Zn, Cr, Cd 和 Ni 均属于清洁水平, As 和 Pb 均属于轻度污染范畴,这 7 种元素均存在轻微潜在生态风险.胡国成等^[6]研究结果表明,万山汞矿周边土壤中 Cu, Cd, Ni, As 和 Pb 属于清洁水平, Cr 属于偏中度污染范畴,这 6 种元素均存在轻微潜在生态风险.湛天丽等^[25]研究结果表明,万山汞矿区某农田土壤 Zn, Cr, Ni 和 Pb 属于清洁水平, Cu 和 Cd 属于轻度污染范畴,这 6 种元素均存在轻微潜在生态风险; As 属于中度污染范畴,存在中等潜在生态风险,二者研究结果均与本研究结果存在一定的差异,这主要与重金属质量分数差异有关.而造成重金属质量分数差异的原因主要包括两点:一是与参考标准的差异有关,湛天丽等^[25]选择的是国家环保局编著的《中国土壤元素背景值》中的贵州省土壤背景值为参考标准,胡国成等^[6]的研究和本研究选择的均是国家环境检测总站编著的《中国土壤环境背景值》^[21]中的贵州省土壤背景值为参考标准;二是与采样地点有关,湛天丽等人的采样点设在高楼坪乡的雷打坡村,距离道路较远的某块农田土壤,此处主要用于蔬菜种植,含 As 农药的过度使用导致了农田土壤中 As 的累积;胡国成等^[6]的采样点主要设在远离道路两边、离水源较近、不同村庄的农田土壤,较高质量分数的 Cr 可能与当地土壤本底值有关^[21];本试验采样点主要设在矿渣运输道路两边的农田土壤,且矿渣运输道路目前已经修建为县道,属于交通流量密集区,汽车的长期使用及尾气排放造成土壤中 As 和 Pb 的累积^[26-27].另外,本研究结果还表明,土壤中 Hg 污染极严重,存在很强的潜在生态风险,这与胡国成等^[6]、湛天丽等^[25]研究结果一致.分析其原因可能是因为汞矿采选冶炼过程中,大气中的 Hg 会通过附着在颗粒物表面沉降进入土壤,从而导致土壤中 Hg 的质量分数显著升高^[32].总体来看, Hg 是该研究区的主要污染源,无论从质量分数、污染程度,还是考虑到毒理学的潜在生态危害,在该研究区的污染都不容忽视,应引起相关部门的高度重视,并采取相应的措施进行有效的治理;同时,针对 As 和 Pb 也应采取相应的措施,争取使其达到清洁水平.

3.2.2 人体健康风险评价

由于重金属的毒性很高,其在人体内的蓄积不仅可以对神经系统产生伤害^[33],而且也会损害所蓄积到的器官或细胞,甚至可以导致癌症的发生^[34],因此,研究重金属污染对人体健康风险评价具有十分重要的意义.本试验研究结果表明,3种暴露途径下,矿渣运输道路两侧农田土壤重金属人体健康风险存在显著差异,不同元素的非致癌风险从高到低依次为:手口途径、皮肤接触、呼吸吸入,此研究结果与范刘丹等^[19]的研究结果一致.说明手口途径是土壤重金属进入人体的最主要途径,因此,在日常生活中我们应勤洗手、勤洗脸,以防有害的物质通过手口途径进入体内.本试验研究结果还表明,农田土壤不同重金属元

素对人体非致癌健康没有影响或影响较小, 且儿童的 *HI* 和 *TCR* 指数均显著高于成人, 分别是成人的 2.72 和 4.63 倍, 这与李春芳等^[20]、李清芳等^[35]的研究结果一致. 分析其原因主要包括两个方面^[36], 一方面是由于儿童一般比成年人轻; 另一方面是因为儿童经口摄入重金属的频率高于成人, 以及自身免疫力较弱等原因所致. 说明在同一环境下, 儿童比成人更容易受到重金属的危害. 因此, 大人需要对儿童进行悉心照看, 同时大人也应加强自身的防范意识, 在照顾好孩子的同时也需要照顾好自己.

本试验研究结果表明, 该研究区农田土壤重金属对人体非致癌健康没有影响或影响较小, 但存在较大的致癌风险, 且 As 是最主要的致癌风险元素. 根据对研究区范围内居民身体健康的实地调查, 发现 2015 年至今, 当地的居民癌症发病率很高, 而且趋于年轻化, 这可能是由于土壤中的重金属元素通过食物链进入到人体, 并在人体内长期积累诱发的疾病, 同时该结果与上述人体致癌健康风险评估的结果也是相符的.

4 结 论

1) 8 种重金属元素中, Zn, Cr 和 Cd 质量分数的平均值均低于背景值, 其余元素均超过背景值.

2) 该研究区农田土壤中 Hg 污染极其严重, 存在很强的潜在生态风险; As 和 Pb 次之, 存在轻微潜在生态风险. 土壤重金属 *RI* 指数平均值达到 1 875.38, 其综合潜在生态风险程度为很强.

3) Hg, As 和 Pb 是该研究区农田土壤非致癌风险最大的 3 个贡献因子, 三者之和占总非致癌风险指数的 90.84%(儿童)和 85.41%(成人); As 是最主要的致癌风险因子, 其致癌风险贡献率为 99.29%(儿童)和 98.69%(成人).

4) 根据本研究结果, 建议当地政府及环保部门因地制宜制定土地规划政策和监督机制, 并尽快制定重金属污染修复地方标准, 指导相关部门采用有效的土壤重金属修复技术, 确保修复后的土壤达到农业生产标准. 同时, 建议当地农民在生产实际中, 通过合理的耕作方式和施用钝化剂(石灰、有机肥等)等来降低土壤重金属生物有效性及其对植物的毒害作用, 并在保证稳产的前提下, 选择抗性强、低吸收的作物品种, 以提高农产品的生产效率, 提升食品安全.

参考文献:

- [1] 陆 金, 赵兴青. 铜陵狮子山矿区土壤重金属污染特征及生态风险评价 [J]. 环境化学, 2017, 36(9): 1958-1967.
- [2] 中华人民共和国生态环境部, 中华人民共和国自然资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [R]. 2014. <https://wenku.baidu.com/view/ac0b572f172ded630a1cb694.html>.
- [3] 吴先亮, 黄先飞, 全文选, 等. 黔西煤矿区周边土壤重金属形态特征, 污染评价及富集植物筛选 [J]. 水土保持通报, 2018, 38(5): 313-321.
- [4] 黄泽梅, 周强英, 李 凌. 木芙蓉对土壤铅离子的耐性及转移富集特性研究 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2020, 45(1): 108-112.
- [5] 黄小娟, 江长胜, 郝庆菊. 重庆溶溪锰矿区土壤重金属污染评价及植物吸收特征 [J]. 生态学报, 2014, 34(15): 4201-4211.
- [6] 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.
- [7] 孙雪娇, 常顺利, 张毓涛, 等. 矿区道路两侧雪岭云杉叶片重金属富集效应 [J]. 生态学报, 2018, 38(9): 3155-3164.
- [8] 吴珊珊, 孙慧兰, 周永超, 等. 伊宁市道路土壤重金属污染现状及其环境质量评价 [J]. 干旱区研究, 2019, 36(3): 752-760.
- [9] 尹德良, 何天容, 罗光俊, 等. 汞矿区土壤汞的影响因素及修复技术进展 [J]. 环境科学导刊, 2014, 33(1): 62-67.
- [10] 戴智慧, 冯新斌, 张 超, 等. 万山汞矿区表层土壤汞迁移 [J]. 生态学杂志, 2012, 31(8): 2103-2111.

- [11] 中华人民共和国生态环境部. 土壤和沉积物 12 种重金属元素的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法: HJ 803-2016 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [12] MÜLLER G. Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River [J]. *Geology Journal*, 1969, 2(3): 108-118.
- [13] 何予川, 王明娅, 王明仕, 等. 中国降尘重金属的污染及空间分布特征 [J]. *生态环境学报*, 2018, 27(12): 2258-2268.
- [14] HAKANSON L. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control. A Sedimentological Approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [15] USEPA. Waste and Cleanup Risk Assessment. Risk Assessment Guidance for Superfund (rags), Part A [J]. *Saude Publica*, 1989, 804(7): 636-640.
- [16] ZHENG N, LIU J S, WANG Q C, et al. Heavy Metals Exposure of Children from Stairway and Sidewalk Dust in the Smelting District, Northeast of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(27): 3239-3245.
- [17] 王洋洋, 李方方, 王笑阳, 等. 铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估 [J]. *环境科学*, 2019, 40(1): 437-444.
- [18] FERREIRA-BAPTISTA L, DE MIGUEL E. Geochemistry and Risk Assessment of Street Dust in Luanda, Angola: A Tropical Urban Environment [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(25): 4501-4512.
- [19] 范刘丹, 王明仕, 宋党育, 等. 部分中国城市公园重金属生态风险及健康风险评价 [J]. *环境化学*, 2019, 38(4): 793-804.
- [20] 李春芳, 曹见飞, 吕建树, 等. 不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险 [J]. *环境科学*, 2018, 39(12): 5628-5638.
- [21] 国家环境检测总站. 中国土壤环境背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 135-170.
- [22] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618-2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [23] PHIL-EZE P O. Variability of Soil Properties Related to Vegetation Cover in a Tropical Rainforest Landscape [J]. *Journal of Geography and Regional Planning*, 2010, 3(7): 177-184.
- [24] LI L, CUI J J, LIU J H, et al. Extensive Study of Potential Harmful Elements (Ag, As, Hg, Sb, and Se) in Surface Sediments of the Bohai Sea, China: Sources and Environmental Risks [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219(12): 432-439.
- [25] 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.
- [26] 段南福, 李晓华, 田原润, 等. 云南省木署村高山蔬菜基地土壤重金属污染风险评价研究 [J]. *三峡生态环境监测*, 2018, 3(2): 62-67.
- [27] 陈为峰, 孙其远, 宋希亮, 等. 不同城市功能区绿地土壤重金属分布及其生态风险评价 [J]. *水土保持研究*, 2019, 26(3): 148-153.
- [28] 刘世梁, 崔保山, 温敏霞, 等. 路域土壤重金属含量空间变异的影响因子 [J]. *环境科学学报*, 2008, 28(2): 253-260.
- [29] 全致琦, 谷 蕾, 段海静, 等. 基于 Kriging 插值的路旁土壤重金属含量空间分布——以 310 国道郑州—开封段为例 [J]. *环境科学学报*, 2012, 32(12): 3030-3038.
- [30] 朱梦杰, 汤 琳, 刘丹青. 交通干线沿线土壤重金属监测与评估综述 [J]. *中国环境监测*, 2015, 31(3): 84-91.
- [31] 何 应, 李秋华, 唐 黎, 等. 贵州红枫水库沉积物重金属污染评价及来源分析 [J]. *生态学杂志*, 2019, 38(3): 799-809.
- [32] ŠAJN R, HALAMIC J, PEH Z, et al. Assessment of the Natural and Anthropogenic Sources of Chemical Elements in Alluvial Soils from the Drava River Using Multivariate Statistical Methods [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, 110(3): 278-289.
- [33] 常玉虎, 赵元艺, 曹 冲, 等. 德兴铜矿区主要流域内环境介质中重金属含量特征与健康风险评价 [J]. *地质学报*, 2015, 89(5): 889-908.

- [34] 蔡 睿, 卜俊国, 许嘉俊, 等. 重金属暴露及其致癌分子机制的研究进展 [J]. 医学综述, 2014, 20(10): 1786-1789.
- [35] 李清芳, 姚 靖, 黄晓容, 等. 黔江区污水处理厂污泥中重金属生态风险评价与健康风险评估 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2019, 41(3): 120-129.
- [36] 陈 星, 马建华, 李新宁, 等. 基于棕地的居民小区土壤重金属健康风险评价 [J]. 环境科学, 2014, 35(3): 1068-1074.

Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils on Both Sides of the Slag Transportation Road

CHEN Fen, YU Gao, HOU Jian-wei, ZHOU Zeng-yan,
YANG Li-lin, LI Yu-song, WU Han-qian

College of Agroforestry Engineering and Planning, Tongren University, Tongren Guizhou 554300, China

Abstract: In order to investigate the heavy metal pollution status of farmland soil on both sides of the slag transportation road during the mining process of Pit 4 of Guizhou Mercury Mine and the human health risk caused by heavy metal pollution, 54 soil samples were collected, and heavy metal elements Cu, Pb, Ni, Zn, Cd, Cr, As and Hg in them were detected. The geoaccumulation index and the potential ecological risk index were used to evaluate the pollution degrees and the US EPA Health Risk Assessment Model was used to evaluate human health risks. The results showed that the average value of Hg, As, Cu, Pb and Ni exceeded the background value of Guizhou, being 45.18, 1.81, 146, 2.55 and 1.17 times that of the soil background value, while that of Zn, Cr and Cd was below it. Soil heavy metal pollution evaluation results showed that Cu, Zn, Cr, Cd and Ni fell into the category “clean”, As and Pb into the category “light pollution”, and these seven elements imposed a slight potential ecological pollution risk; while Hg belonged to the category “extremely polluted”, and exhibited an extremely potential ecological pollution risk. Human health risk assessment results showed that the eight heavy metal elements had no or little effect on non-carcinogenic risks, but presented a large carcinogenic risk. As was the most important factor contributing to carcinogenic risk, and the total hazard quotients accounted for 99.29% and 98.69% of the full TCR value for children and adults. In summary, Hg pollution in the study area is the most serious, and As has the greatest potential risk to human health. Therefore, in future heavy metal repair of the soil, more attention should be paid to Hg and As.

Key words: farmland soil; heavy metal; pollution assessment; health risk assessment

责任编辑 包 颖