

谢团辉, 郭京霞, 陈炎辉, 等. 福建省某矿区周边土壤-农作物重金属空间变异特征与健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(3): 544–554.
XIE Tuan-hui, GUO Jing-xia, CHEN Yan-hui, et al. Spatial variability and health risk assessment of heavy metals in soils and crops around the mining area in Fujian Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(3): 544–554.

福建省某矿区周边土壤-农作物重金属空间变异特征与健康风险评价

谢团辉^{1,2}, 郭京霞¹, 陈炎辉¹, 李云云¹, 王 果^{1*}

(1. 福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002; 2. 福建省土壤环境健康与调控重点实验室, 福州 350002)

摘要:以福建省某矿区为例,研究矿区周边土壤-农作物中重金属的空间变异特征及其健康风险,以期为土壤重金属污染治理和农作物质量安全提供参考依据。在分析土壤和农作物中7种重金属(Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、As)的全量和有效态含量统计特征的基础上,应用地统计学中半方差函数和反距离权重插值法探讨7种重金属全量和有效态含量的空间变异规律和分布情况,并结合健康风险评价模型评价由于农产品摄入导致的人体健康风险。结果表明:土壤全量Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、As超标率分别为88.89%、91.11%、0、73.33%、82.22%、2.22%、0(国家标准GB 15618—2018);有效Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、As的超标率分别为100%、68.89%、48.89%、6.67%、24.44%、22.22%、40.00%(福建省地方标准DB 35/T 859—2016);除Cr和Ni,其他元素的全量和有效态含量均显著正相关;CEC与Cd、Zn、Ni有效态含量显著正相关,pH与Ni和Cd有效态含量显著负相关,有机质与Cu和Ni有效态含量显著正相关,游离Fe₂O₃与Zn有效态含量显著正相关。由块金系数可知,全Pb、全Cd、有效Cd、全Cr、有效Cr、全Cu、有效Zn、全Ni、全As、有效As均小于25%,具有强空间关系,其余元素在25%~75%之间,具有中等相关性;从单一目标危害目标危险系数(THQ)来看,儿童叶菜类Cd的THQ>1,且总体高于成人,说明儿童对各种重金属更为敏感;成人和儿童的薯类和叶菜类的总THQ>1,说明研究区存在明显的复合健康风险。该矿区土壤重金属存在较强的空间关系,且其农产品具有一定的健康风险。

关键词:土壤重金属;有效态含量;地统计分析;健康风险

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)03-0544-11 doi:10.11654/jaes.2018-1315

Spatial variability and health risk assessment of heavy metals in soils and crops around the mining area in Fujian Province, China

XIE Tuan-hui^{1,2}, GUO Jing-xia¹, CHEN Yan-hui¹, LI Yun-yun¹, WANG Guo^{1*}

(1. College of Resources and Environmental Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Soil Environmental Health and Regulation, Fuzhou 350002, China)

Abstract: To reveal the cumulative characteristics of heavy metal elements and the crop safety around mining areas, geostatistical analysis methods, such as semi-variogram and inverse distance weight interpolation, and a health risk assessment model were employed in this study. The former computed the spatial variability and distribution of heavy metal elements, and the latter estimated the health risk induced by crop intake. Seven heavy metal elements in a mining area of the Fujian Province were sampled and detected, specifically Pb, Cd, Cr, Cu, Zn, Ni, and As, and the over-standard rates of their total content were 88.89%, 91.11%, 0, 73.33%, 82.22%, 2.22%, and 0, respectively, according to national standards GB 15618—2018, while the over-standard rates of their available content were 100%, 68.89%, 48.89%, 6.67%, 24.44%, 22.22%, and 40.00%, respectively, according to Fujian provincial local standards (DB 35/T 859—2016). In this study,

收稿日期:2018-10-21 录用日期:2018-12-18

作者简介:谢团辉(1986—),男,福建漳州人,助理实验师,主要从事土壤调查与评价研究。E-mail:271843874@qq.com

*通信作者:王 果 E-mail:400619353@qq.com

基金项目:国家自然科学基金重点项目(U1305232)

Project supported: The Key Program of the National Natural Science Foundation of China(U1305232)

the total content and available content of each heavy metal element had a significantly positive correlation, except for Cr and Ni. The potential hydrogen (pH) negatively influenced available Ni and Cd, while cation exchange capacity (CEC) had a positive influence on available Cd, Zn, and Ni. The effects of soil organic matter content on available Cu and Ni were positive, as well as the effect of free ferric oxide on available Zn. The results of geostatistical analysis determined that the total and available content of heavy metal elements were spatially autocorrelated due to nugget coefficients of less than 75%, where total Pb, total Cd, available Cd, total Cr, available Cr, total Cu, available Zn, total Ni, total As, and available As held stronger spatial autocorrelations according to nugget coefficients of less than 25%. The results of the health risk assessment demonstrated that the total target hazard quotient ($TTHQ$) of tuberous vegetables and leafy vegetables was greater than 1, which meant that the study area was significantly threatened by compounding health risks. Moreover, children were more sensitive to various heavy metals than adults due to the target hazard quotient (THQ) of Cd in leafy vegetables, which was greater than 1. The heavy metal elements in this mining area were spatially autocorrelated, and crop safety hardly met the requirements for human health.

Keywords: soil heavy metal; available heavy metal; geographical statistical analysis; health risk

长期以来,矿产资源的开采、冶炼和工业废水废渣的排放,使得矿区周边的土壤和农作物受到严重的重金属污染^[1-2]。重金属污染不仅影响土壤性质和功能、降低农产品的产量和质量,而且可以通过农作物累积进入食物链,危及人类的健康。农作物作为人类必不可少的食物,对其健康风险进行评估也成为了当前的研究热点之一^[3-6]。目前,国内外通常采用重金属全量与生物毒性之间的关系来表征重金属污染的状况^[7]。但也有研究发现,重金属有效态含量对生物毒性的作用更为显著^[8-11]。因此,在对农作物健康风险评估时,不仅需要考虑土壤中重金属的全量,还需要以其有效态含量作为评价指标。

土壤重金属在空间上具有随机性、结构性和空间相关性,是一种区域化变量,在空间上具有连续分布的特点,探讨土壤重金属的空间变异规律,有助于更为精确地掌握重金属的污染状况,从而为土壤环境规划和管理提供科学依据^[12]。地统计学中的半方差函数模型和空间插值法在分析空间变异规律方面得到了较好的应用^[13-14],如李小曼等^[15]通过半方差函数研究了8种重金属空间相关性 & 结构性变异程度,结果表现为 $As > Pb > Cd > Ni > Cr > Hg > Zn$; Reza 等^[16]采用空间插值法得出了 Cr、Cd、Ni、Pb 4 种重金属元素在印度丁苏吉亚地区的空间分布情况。因此可以应用半方差函数模型和空间插值法对土壤重金属的空间变异规律进行分析^[17]。

为了更好地了解矿区周边土壤-农作物中重金属的空间分布和污染情况,本文以福建省某矿区周边表层土壤和农作物为研究对象,分别测定了土壤和农作物中7种重金属(Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、As)的全量和有效态含量,并应用半方差函数和空间插值法探讨7种重金属全量和有效态含量的空间变异规律和分

布情况,在此基础上,对农作物中7种重金属含量进行健康风险评价,以期为该研究区土壤的合理利用和修复治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区为福建省中部一个典型铅锌矿区周边耕地。该区属于中亚热带季风性湿润气候,境内四季分明、气候温和、光照充足、雨量充沛。历史上铅锌矿开采所排放的废水、尾矿等是该区土壤的主要污染源,农田土壤的重金属污染较为普遍。研究区所涵盖的耕地面积约 267 hm²(扣除区内的建筑物、道路等非农田面积)。

1.2 样品采集与处理

根据矿区周边灌溉渠的分布特征,在研究区内共采集45个混合土样(0~20 cm),采样点分布见图1;对于采样时有农作物生长的单元,同时采集一个农作物样品(可食用部分),计30个,其中叶菜类(芥菜、春菜、上海青、菠菜、白菜)17个,薯类(甘薯)5个,根茎类(葱、萝卜)8个。土壤样品经风干后,研磨过2 mm 尼龙筛。取<2 mm 的土样充分研磨后过0.149 mm 尼龙筛,存储备用。农作物样品先用少量自来水小心洗涤表面(薯类和根茎类农作物去皮),然后用0.2% 盐酸溶液洗涤,再用自来水和二次水洗净后,晾干,用干净的不锈钢剪刀将样品剪成小段或小块,混合均匀,打成匀浆,储存于干净的塑料瓶中,加盖,贴好标签,放置于冷冻箱中保存备用。

1.3 样品测试与分析

土壤全量 Pb、Cd、Cr 采用湿法消解,电感耦合等离子体质谱法测定;全量 Cu、Zn 采用湿法消解,火焰原子吸收分光光度法测定;全量 As 采用湿法消解,原

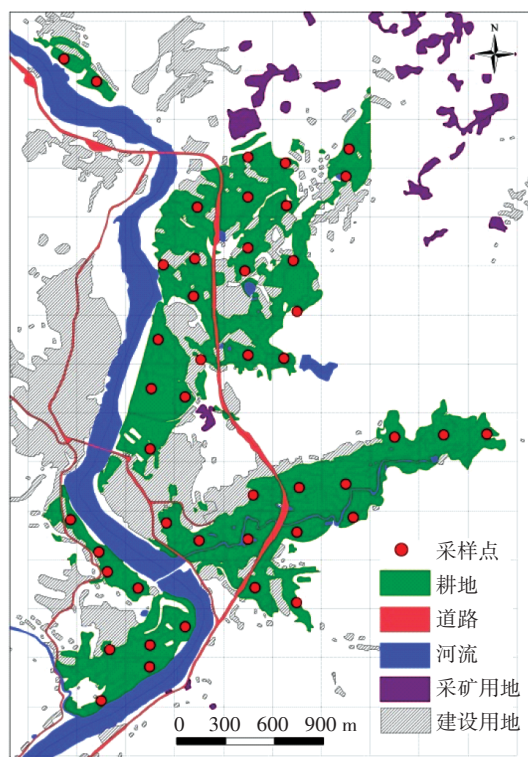


图1 采样点分布图

Figure 1 Spatial distribution map of soil sampling sites

子荧光光度法测定; 全量 Ni 采用湿法消解, 石墨炉原子吸收分光光度法测定; 土壤有效态 Pb、Ni 含量采用 DTPA 提取, 石墨炉原子吸收分光光度法测定; 有效态 Cd 含量采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 提取, 石墨炉原子吸收分光光度法测定; 有效态 As 含量采用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ 提取, 原子荧光光度法测定; 有效态 Cr 含量采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 提取, 石墨炉原子吸收分光光度法测定; 有效态 Cu、Zn 含量采用 DTPA 提取, 火焰原子吸收分光光度法测定; 农作物 Cd、Pb、Ni、Cr 采用湿法消解, 石墨炉原子吸收分光光度法测定; 农作物 Cu、Zn 采用湿法消解, 火焰原子吸收分光光度法测定; 农作物 As 采用湿法消解, 原子荧光光度法测定^[18-21]。每批样品均有 3 个空白样品和标准物质 (GSS-1、ASA-6 和 GSB-11) 与样品同步分析。土壤全量 Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni 和 As 的回收率分别为 95%~105%、83%~101%、101%~105%、98%~103%、95%~98%、98%~101% 和 101%~103%; 土壤有效态 Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni 和 As 含量的回收率分别为 102%~107%、93%~101%、101%~105%、93%~98%、101%~103%、91%~98% 和 98%~107%; 农产品 Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni 和 As 的回收率分别为 96%~105%、95%~101%、93%~101%、98%~107%、93%~99%、

98%~101% 和 85%~101%。土壤 pH 值采用电位法, 土壤有机质采用硫酸-重铬酸钾容量法 (外加热法), 阳离子交换量 (CEC) 采用中性醋酸盐法, 游离 Fe_2O_3 采用 DCB 提取-邻啡罗啉比色法测定^[22]。

1.4 数据处理

使用 Excel 2010 进行数据处理; 采用 GS+7.0 分析土壤重金属空间变异性; 采用反距离权重插值法, 并通过 Arcgis 10.2 软件绘制土壤重金属空间分布图。

1.5 地统计学分析

在空间分析中, 地统计分析是以区域化变量理论为基础, 以半方差函数为主要工具, 研究具有地理空间信息的事物或现象的分布特征与变化规律^[23]。反距离权重插值法属于地统计分析中的精确性插值法, 与其他空间插值法相比, 其保留了土壤重金属空间分布的局部波峰或波谷信息, 也根据距离影响确定其权重^[24], 因此本文选取该插值方法。半方差函数模型和反距离权重插值公式分别为:

$$r(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad (1)$$

$$Z(S_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(S_i) \quad (2)$$

式中: h 为步长, 即样本空间距离; $r(h)$ 为样本空间距离为 h 的半方差; $N(h)$ 是分隔距离为 h 时的样本点对总数; $Z(x_i)$ 和 $Z(x_i + h)$ 分别是变量 Z 在空间位置 x_i 和 $x_i + h$ 上的取值; $Z(S_0)$ 为 S_0 处的预测值; N 为预测计算过程中要使用的预测点周围样点的数量; λ_i 为权重, λ_i 值随着距离的增加而减少; $Z(S_i)$ 是在 S_i 处获得的测量值。

拟合模型通常用高斯模型、线性模型、球状模型、指数模型等半方差函数理论模型, 该模型的选择可综合考虑块金值和有效变程, 由决定系数 R^2 及残差平方和 RSS 决定, 其中 R^2 为回归平方和与总平方和的比值, R^2 越大, 模型拟合的曲线精度越高; RSS 为各统计样点实际值与估计值的差的平方之和, 其值越小, 表明实测值与回归线越靠近, 拟合曲线效果越好^[25]。反距离权重插值法要求数据符合正态分布, 对于不符合正态分布的变量, 进行对数转换, 转换后较好地符合正态分布, 用于反距离权重插值。

1.6 健康风险评估方法

重金属 Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、As 可通过土壤、农作物、水、大气等环境介质在人体内产生慢性累积效应, 从而产生非致癌或致癌风险^[26]; 本研究主要考虑人体长期食用本地农作物而带来的健康风险, 因此均

分析7种重金属元素的非致癌风险。根据剂量-反应关系采用健康评价模型——目标危害目标危险系数(*THQ*)来评估农作物摄入途径中重金属对不同年龄人群的健康风险^[27]。如果*THQ*超过安全基准值1.0,说明该污染物对人体具有潜在健康风险。*THQ*的计算模型可以表示为:

$$THQ=(EF\times ED\times IR\times CF)/(BW\times RfD\times AT)$$

(3)

式中:*EF*为暴露频率,d·a⁻¹; *ED*为暴露年限,a; *IR*为农作物摄入量,g·d⁻¹; *CF*为农作物重金属含量,mg·kg⁻¹; *RfD*为口服参考剂量,Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、As的*RfD*值分别为0.003 5、0.001、1.5、0.04、0.3、0.02、0.05 mg·kg⁻¹·d⁻¹; *BW*为人群的平均体重,kg; *AT*为平均暴露时间,d。上述参数取值见表1。

鉴于重金属对人体健康的影响一般是多种元素共同作用的结果,则有:

表1 健康风险评价模型参数

Table 1 Values of the parameters used in the calculation of *THQ* for heavy metals

评价参数 Assessment parameter	成人参考值 Reference value of adults	儿童参考值 Reference value of children	文献 Reference
<i>EF</i> /d·a ⁻¹	365	365	[28]
<i>ED</i> /a	70	70	[28]
<i>IR</i> /g·d ⁻¹	301.4	231.5	[29]
<i>BW</i> /kg	63.9	32.7	[28]
<i>AT</i> /d	<i>ED</i> ×365	<i>ED</i> ×365	[30]

$$\text{总 } THQ(TTHQ)=\sum_{i=1}^n THQ_i$$

(4)

如果*TTHQ*≤1.0,表明人体食用农作物未受到健康威胁;*TTHQ*>1.0,表明对人体健康可能会产生威胁;*TTHQ*>10.0,表明存在慢性毒性效应。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属全量和有效态含量特征

研究区土壤的理化性质如表2所示,土壤呈弱酸性。土壤重金属全量和有效态含量描述性统计见表3。土壤重金属Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、As全量的平均值分别为673.53、2.11、50.09、65.80、565.66、32.45、12.78 mg·kg⁻¹;除全Cr、全As外,全量Pb、Cd、Cu、Zn、Ni均超过国家风险筛选值(GB 15618—2018),超标率分别为88.89%、91.11%、73.33%、82.22%、2.22%,说明矿区周边土壤遭受到较为严重的Pb、Cd、Cu、Zn和Ni污染,应加强土壤环境监测和农产品协同监测。各重金属全量数据分布均存在一定的正偏态分布,峰度较高,其中全Ni的峰度最高。土壤重金属Pb、Cd、

表2 土壤基本理化性质

Table 2 The basic physical and chemical properties of soil

项目 Items	pH	有机质含量 Organic matter content/g·kg ⁻¹	CEC/ cmol·kg ⁻¹	游离Fe ₂ O ₃ Free Fe ₂ O ₃ / g·kg ⁻¹
平均值	5.95	31.00	10.00	32.68
范围值	5.27~6.41	7.10~52.50	5.12~14.81	11.39~86.65

表3 土壤重金属全量和有效态含量描述性统计

Table 3 Descriptive statistics of total heavy metals and available heavy metals content in soils

统计参数 Statistical parameter	最大值 Maximum value/mg·kg ⁻¹	最小值 Minimum value/ mg·kg ⁻¹	平均值 Mean value/ mg·kg ⁻¹	标准偏差 Standard deviation/ mg·kg ⁻¹	变异系数 Coefficient of variation/%	偏度 Skewness	峰度 Kurtosis	超标率Over- standard rates/%	风险筛选值 (pH≤5.5) Risk screening value	风险筛选值 (5.5<pH≤6.5) Risk screening value	福建省地方标准 Fujian provincial local standard/ mg·kg ⁻¹
全Pb	3 029.00	24.29	673.53	696.80	103.45	1.75	3.17	88.89	80.00	100.00	
有效Pb	1 804.84	30.52	332.90	399.52	120.01	1.85	3.45	100.00			15.00
全Cd	11.84	0.12	2.11	2.21	104.70	2.78	9.20	91.11	0.30	0.40	
有效Cd	8.24	0.03	0.66	1.33	199.82	4.74	25.32	68.89			0.15
全Cr	91.05	31.21	50.09	10.56	21.08	1.53	4.45	0	250.00	250.00	
有效Cr	2.93	0.06	0.69	0.58	83.41	1.79	4.10	48.89			0.50
全Cu	129.23	26.15	65.80	23.96	36.41	0.65	0.22	73.33	150.00	50.00	
有效Cu	16.82	1.50	5.91	3.62	61.19	0.98	0.47	6.67			12.00
全Zn	2 109.83	117.44	565.66	462.18	81.71	1.79	2.95	82.22	200.00	200.00	
有效Zn	34.87	2.06	14.83	8.44	56.89	0.43	-0.48	24.44			20.00
全Ni	126.75	13.11	32.45	18.44	56.84	3.21	15.02	2.22	60.00	70.00	
有效Ni	3.37	0.18	0.70	0.60	85.22	2.53	8.31	22.22			0.80
全As	21.01	6.03	12.78	3.56	27.87	0.22	-0.48	0	30.00	30.00	
有效As	2.93	0.77	1.40	0.50	35.70	1.64	3.06	40.00			1.40

Cr、Cu、Zn、Ni、As 有效态含量的平均值分别为 332.90、0.66、0.69、5.91、14.83、0.70、1.40 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。采用福建省地方标准(DB 35/T 859—2016)中的安全值进行评价,Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、As 的有效态含量超标率分别为 100%、48.89%、6.67%、24.44%、22.22%、40.00%。本研究中有有效 Cd 采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 提取,而 DB 35/T 859—2016 地方标准中有有效 Cd 为 DT-PA 浸提,因此有效 Cd 的评价依然沿用 DB 35/T 859—2008 二级标准,评价结果表明供试土壤有效 Cd 的超标率为 68.89%,超标率较高。各重金属有效态含量数据分布均存在一定的正偏态分布,峰度较高,其中有效 Cd 的峰度最高。

从变异系数来看,研究区的全 Pb 和有效 Pb、全 Cd 和有效 Cd 的变异系数都较大,说明这 2 种重金属在空间分布上存在较大差异,受人为活动干扰严重;各重金属有效态含量的变异系数均大于全量,可能表明各土壤重金属生物有效态在各不同赋存形态(可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态)中的含量和组成比例不同,重金属在土壤溶液中主要以简单离子、有机或无机络离子的形式存在^[31]。研究区水热条件较好,有利于土壤腐植酸的形成,土壤腐植酸中活性较强的富里酸易与重金属结合,本身易于被氧化分解,而释放的重金属离子又易于被生物利用;土壤中较高含量的铁锰氧化物表面吸附了土壤溶液中大量的可交换态和离子态重金属,因此铁锰氧化物结合态和松散有机结合态含量的变化影响着各土壤重金属的变异程度。正是由于重金属各形态之间的转化,才导致了有效态含量的变异系数比总量的大。

2.2 土壤重金属全量和土壤理化性质与有效态含量的关系

由表 4 可以看出,土壤中的 Pb、Cu、Zn 的全量和

有效态含量呈极显著正相关关系($P < 0.01$),这与丁琮等^[32]的研究结果一致;Cd、As 的全量和有效态含量呈显著正相关($P < 0.05$),Cr、Ni 的全量和有效态含量相关关系不显著,这可能与不同重金属在土壤中的形态变化特点不同有关,也可能与农业耕作和灌排水等人为扰动的影响有关。pH 与 Ni 有效态含量呈极显著负相关,与 Cd 有效态含量呈显著负相关;有机质与 Cu 有效态含量呈极显著正相关,与 Ni 有效态含量呈显著正相关;CEC 与 Cd、Zn、Ni 有效态含量呈极显著正相关;游离 Fe_2O_3 仅与 Zn 有效态含量呈极显著相关,其余相关性不显著。

2.3 土壤重金属全量与有效态含量空间变异特征

土壤特性空间变异分析的关键在于拟合出较好的半方差函数模型,最优模型首先要考虑决定系数(R^2)和残差系数(RSS),其次综合考虑块金值与变程的大小^[33]。本文利用 GS+7 软件对各土壤重金属进行半方差函数最优模型拟合,综合各模型参数,不同元素的最优模型见表 5。

结构性因素和随机性因素共同作用引起了土壤重金属的空间异质性。半方差函数中,块金值(C_0)表示由测量误差和空间变异引起的随机部分;基台值(C_0+C)表示系统总变异;变程表示变量在某种尺度下空间自相关性的作用范围;块金值和基台值的比值,即块金系数 $[C_0/(C_0+C)]$ 可以揭示变量空间相关性的强弱,若 $C_0/(C_0+C) < 25\%$,表明变量具有强烈的空间相关性,且空间变异主要受结构性因素影响;若 $25\% \leq C_0/(C_0+C) \leq 75\%$,表示具有中等相关关系;若 $C_0/(C_0+C) > 75\%$,则说明变量的空间相关性很弱,且空间变异更多是由随机性因素引起^[34]。

由表 5 可知,所有元素的块金值都较小,均接近于 0,表明实验误差或小于最小取样尺度,引起的随机变异较小;基台值也较小,表明系统总的空间异质

表 4 土壤重金属全量和土壤理化性质与重金属有效态含量的相关关系

Table 4 Correlation between total heavy metals, physical and chemical properties and available heavy metals in soils

参数 Parameter	有效态含量 Available content						
	Pb	Cd	Cr	Cu	Zn	Ni	As
全量	0.590 4**	0.370 9*	0.196 5	0.381 4**	0.705 2**	0.142 1	0.365 9*
pH	-0.069 3	-0.311 3*	-0.060 8	-0.283 5	-0.106 8	-0.513 5**	-0.210 2
有机质	0.072 1	0.121 2	0.239 0	0.400 2**	-0.269 4	0.367 2*	0.127 7
CEC	0.238 3	0.425 0**	0.209 5	0.291 5	0.491 8**	0.486 5**	0.051 0
游离 Fe_2O_3	0.151 7	0.247 6	-0.282 0	0.084 3	0.441 4**	0.196 7	-0.101 5

注:*代表在 0.05 水平上显著相关;**在 0.01 水平上显著相关。

Note:* Correlation is significant at the 0.05 level;** Correlation is significant at the 0.01 level.

性不高;块金系数中,全Pb、全Cd、有效Cd、全Cr、有效Cr、全Cu、有效Zn、全Ni、全As、有效As均<25%,表明具有强空间关系,其空间变异主要受结构性因素影响;其余元素的块金系数均在25%~75%之间,具有中等相关性,表明这些元素的空间变异受结构因素和随机因素共同作用的结果。有效变程波动幅度较大(0.000 5~0.127 8 km),其中全Zn最大,在0.127 8 km达到平稳阶段,表明其在0.127 8 km之内有较强的连续性,其余元素变程差异较小,表明其空间变异过程在相同尺度下起作用。

2.4 土壤重金属全量和有效态含量空间分布格局

本文采用反距离权重插值法绘制土壤重金属全量、有效态含量的空间分布图,见图2。由图2可以看出,7种重金属的全量和有效态含量均表现出较为明显的空间分布规律;土壤全量Pb、Cd、Cu、Zn、As的空间分布特征具有一定程度的相似性,在研究区的东北部含量较高,西南部含量较低;重金属含量整体呈现自北向南递减趋势,主要与距离北部的矿区远近有关;土壤全量Cr、Ni在中部含量较高,除了受成土母质的影响,主要跟中部开发建设、主干线的交通运输繁忙有很大关系^[35];土壤有效Pb、Cu、Zn与其土壤重金属全量的空间格局大体一致,说明有效Pb、Cu、Zn的含量在一定程度上受到全量的影响;土壤有效Cd、Cr、Ni、As与土壤重金属全量的空间格局差异较大,说明土壤重金属有效态含量除了受重金属全量的影响外,还会受到pH、有机质、CEC和游离Fe₂O₃等其他

因素的干扰^[36]。

2.5 农作物中重金属的健康风险评估

假设人体每日摄食三类(根茎类、薯类、叶菜类)农作物的比例相等^[37],则用三类农作物各种重金属平均含量作为CF值(表6),利用公式(2)计算得出,三类农作物不同重金属的健康风险评估结果见表7,不同种类农作物的健康风险有较明显差异。就单一重金属的THQ而言,根茎类为Cd>Pb>Cu>Zn>Ni>As>Cr,薯类为Cu>Pb>Ni>Cd>Zn>As>Cr,叶菜类为Cd>Pb>Zn>Cu>Ni>As>Cr。成人THQ都小于1,说明研究区农作物中单一重金属对成人暴露的健康风险较小;对于儿童而言,叶菜类农作物Cd的THQ>1,且总体THQ大于成人,这是因为儿童仍处于生长发育时期,身体各组织器官功能尚未健全,尤其是肝肾等代谢器官的解毒、排泄功能较弱,对各种有毒有害物质的毒害效应更为敏感^[38],这也与Hu等^[39]研究结果一致。重金属在农作物中并不是单一存在的,而是共同存在于农作物中,因此,摄入人体后会产生重金属的复合健康风险^[40-41];从复合健康风险评估结果来看,表现为叶菜类>薯类>根茎类,其中成人和儿童的薯类和叶菜的TTHQ>1,说明研究区存在明显的复合健康风险,必须引起重视。

3 结论

(1)该区域土壤全量Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、As超标率分别为88.89%、91.11%、0、73.33%、82.22%、2.22%、

表5 土壤重金属全量和有效态含量变异函数理论模型及其相关参数

Table 5 Summary of the theoretical semivariogram models and the corresponding parameters for total heavy metals and available heavy metals in soils

元素 Element	最优模型 Optimal model	块金值 C ₀	基台值 C ₀ +C	偏基台值 C	块金系数 C ₀ /(C ₀ +C)/%	变程 A/km	RSS	R ²
全 Pb	高斯模型	0.001 0	1.014 0	1.013 0	0.098 6	0.004 0	0.551 0	0.353 0
有效 Pb	指数模型	0.754 0	1.614 0	0.860 0	46.716 2	0.051 9	0.335 0	0.464 0
全 Cd	球面模型	0.001 0	0.796 0	0.795 0	0.125 6	0.005 1	0.201 0	0.413 0
有效 Cd	高斯模型	0.176 0	1.546 0	1.370 0	11.384 2	0.002 4	0.740 0	0.049 0
全 Cr	球面模型	0.003 1	0.040 8	0.037 7	7.598 0	0.002 5	0.000 8	0.008 0
有效 Cr	球面模型	0.001 0	0.686 0	0.685 0	0.145 8	0.002 3	0.332 0	0.001 0
全 Cu	指数模型	0.000 1	0.121 2	0.121 1	0.082 5	0.012 0	0.002 2	0.754 0
有效 Cu	指数模型	0.210 0	0.449 0	0.239 0	46.770 6	0.032 7	0.026 4	0.546 0
全 Zn	指数模型	0.242 0	0.950 0	0.708 0	25.473 7	0.127 8	0.087 9	0.402 0
有效 Zn	高斯模型	0.168 0	0.726 0	0.558 0	23.140 5	0.026 5	0.043 8	0.848 0
全 Ni	高斯模型	0.031 0	0.207 0	0.176 0	14.975 8	0.000 5	0.028 0	0.000 0
有效 Ni	高斯模型	0.177 0	0.521 0	0.344 0	33.973 1	0.007 3	0.034 9	0.734 0
全 As	指数模型	0.001 8	0.091 6	0.089 8	1.965 1	0.011 7	0.001 3	0.757 0
有效 As	高斯模型	0.003 9	0.097 8	0.093 9	3.987 7	0.004 2	0.004 3	0.420 0

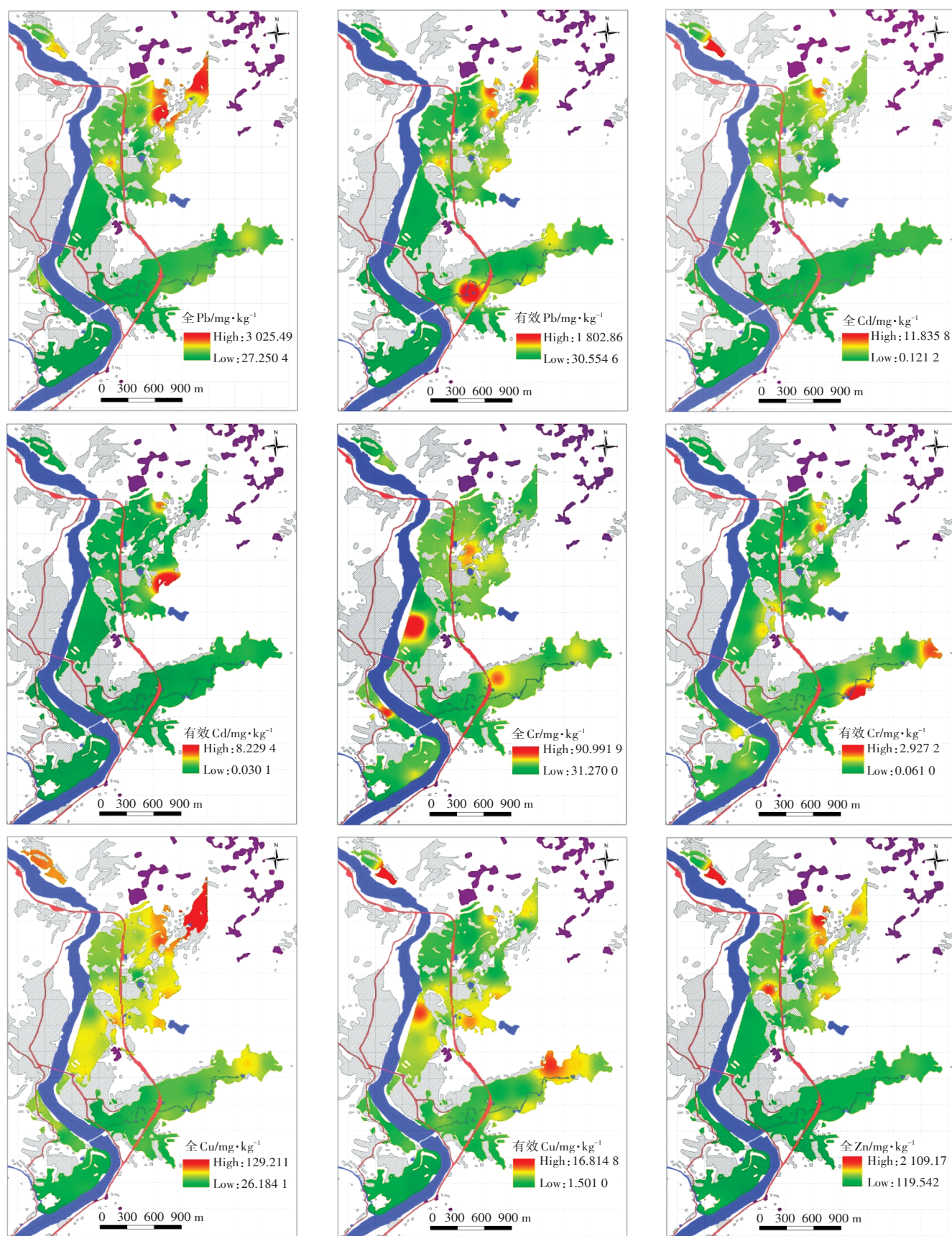
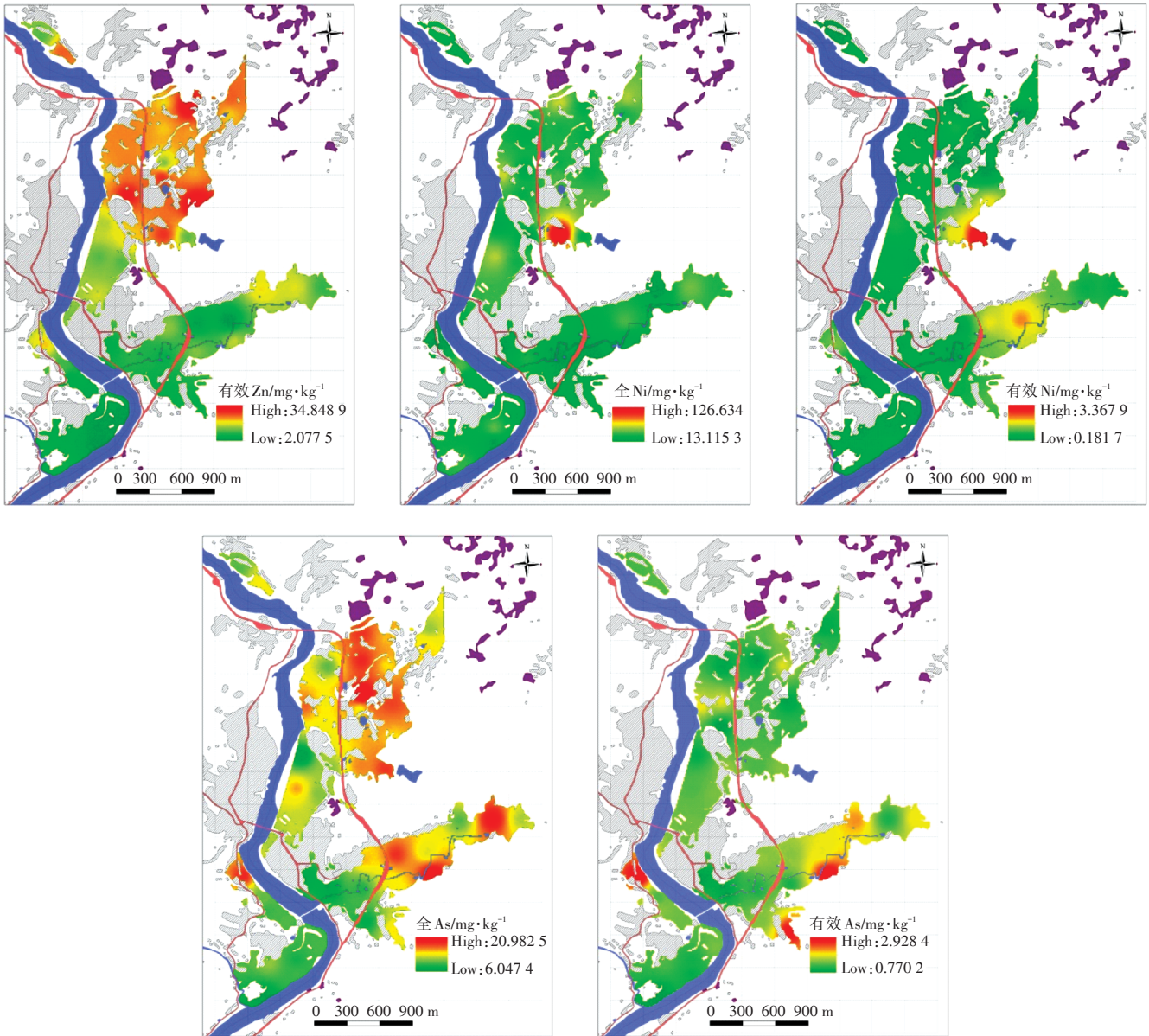


图2 土壤重金属全量和有效态含量空间分布

Figure 2 Spatial distribution maps of the total heavy metals and available heavy metals in soils



续图2 土壤重金属全量和有效态含量空间分布
Continued figure 2 Spatial distribution maps of the total heavy metals and available heavy metals in soils

表6 各类农作物重金属含量情况(mg·kg⁻¹)

重金属 Heavy metal	根茎类(8个) Root vegetable(8)		薯类(5个) Tuberous vegetable(5)		叶菜类(17个) Leafy vegetable(17)		食品限量标准(GB 2762—2017) Food limit standard		
	范围值 Range	平均值 Mean	范围值 Range	平均值 Mean	范围值 Range	平均值 Mean	根茎类 Root	薯类 Tuberous	叶菜类 Leafy
	范围值 Range	平均值 Mean	范围值 Range	平均值 Mean	范围值 Range	平均值 Mean	根茎类 Root	薯类 Tuberous	叶菜类 Leafy
Pb	0.01~0.24	0.10	0.05~0.78	0.29	0.06~1.30	0.42	0.10	0.20	0.30
Cd	0.01~0.09	0.05	0.01~0.11	0.04	0.01~0.75	0.17	0.10	0.05	0.20
Cr	0.03~0.04	0.04	0.01~0.15	0.09	0.03~0.14	0.08	0.50	0.50	0.50
Cu	0.67~1.65	1.10	0.99~5.85	3.87	0.45~3.46	1.32	—	—	—
Zn	3.61~16.82	8.21	5.25~8.40	7.17	2.91~37.48	10.48	—	—	—
Ni	0.02~0.23	0.14	0.13~1.59	0.91	0.01~0.30	0.13	—	—	—
As	0.10~0.17	0.14	0.07~0.36	0.21	0.06~0.24	0.13	0.50	0.50	0.50

表7 农作物重金属的目标危险系数
Table 7 *THQ* and *TTHQ* of heavy metals in crops

类型 Type of body	农作物 Crop	<i>THQ</i>							<i>TTHQ</i>
		Pb	Cd	Cr	Cu	Zn	Ni	As	
成人	根茎类	0.130 5	0.220 7	0.000 1	0.129 9	0.129 1	0.033 5	0.013 4	0.657 3
	薯类	0.396 2	0.197 2	0.000 3	0.456 3	0.112 7	0.215 2	0.019 9	1.397 8
	叶菜类	0.570 0	0.787 7	0.000 2	0.155 7	0.164 8	0.031 5	0.012 7	1.722 6
儿童	根茎类	0.195 8	0.331 3	0.000 2	0.195 0	0.193 8	0.050 3	0.020 1	0.986 5
	薯类	0.594 7	0.295 9	0.000 4	0.684 9	0.169 2	0.323 0	0.029 9	2.098 1
	叶菜类	0.855 5	1.182 3	0.000 4	0.233 7	0.247 3	0.047 3	0.019 0	2.585 5

0(GB 15618—2018);有效Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、As的超标率分别为100%、68.89%、48.89%、6.67%、24.44%、22.22%、40.00%(DB 35/T 859—2016)。

(2)7种元素的土壤有效态含量和全量均具有一定的空间相关性,其中,全Pb、全Cd、有效Cd、全Cr、有效Cr、全Cu、有效Zn、全Ni、全As、有效As为强相关;土壤重金属有效态含量在空间上受其全量、CEC、pH、有机质和游离Fe₂O₃等因素影响,其中有效Pb、Cu、Zn受其全量的影响较大,其余元素则主要受其他因素影响。

(3)THQ的排序:根茎类为Cd>Pb>Cu>Zn>Ni>As>Cr,薯类为Cu>Pb>Ni>Cd>Zn>As>Cr,叶菜类为Cd>Pb>Zn>Cu>Ni>As>Cr;成人THQ都小于1,而儿童叶菜类Cd的THQ>1,且总体高于成人,说明儿童对各种重金属更为敏感;成人和儿童的薯类和叶菜类的TTHQ>1,说明该区域农作物存在复合健康风险。

参考文献:

- [1] 孟伟,范俊韬,张远.流域水生态系统健康与生态文明建设[J].环境科学研究,2015,28(10):1495-1500.
MENG Wei, FAN Jun-tao, ZHANG Yuan. Freshwater ecosystem health and ecological civilization construction at the watershed scale[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(10):1495-1500.
- [2] Lü J, Jiao W B, Qiu H Y, et al. Origin and spatial distribution of heavy metals and carcinogenic risk assessment in mining areas at You'xi County southeast China[J]. *Geoderma*, 2018, 310:99-106.
- [3] 丛鑫,雷旭涛,付玲,等.海州煤矿研石山周边土壤重金属污染特征及生态风险评价[J].地球与环境,2017,45(3):329-335.
CONG Xin, LEI Xu-tao, FU Ling, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in soils around the gangue heap of Haizhou coal mine, China[J]. *Earth and Environment*, 2017, 45(3):329-335.
- [4] Yang Y, Jin Q, Fang J M, et al. Spatial distribution, ecological risk assessment, and potential sources of heavy metal(loid)s in surface sediments from the Huai River within the Bengbu section, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(12):11360-11370.
- [5] Montuori P, Aurino S, Garzonio F, et al. Estimation of heavy metal loads from Tiber River to the Tyrrhenian Sea and environmental quality assessment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(23):23694-23713.
- [6] Mahrnood A, Malik R N. Human health risk assessment of heavy metals via consumption of contaminated vegetables collected from different irrigation sources in Lahore, Pakistan[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, 7(1):91-99.
- [7] 余剑东,倪吾钟,杨肖娥,等.土壤重金属污染评价指标的研究进展[J].广东微量元素科学,2002,9(5):11-17.
YU Jian-dong, NI Wu-zhong, YANG Xiao-e, et al. Current progress in evaluation indexes for heavy metals pollution in soils[J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2002, 9(5):11-17.
- [8] 邓林,李柱,吴龙华,等.水分及干燥过程对土壤重金属有效性的影响[J].土壤,2014,46(6):1045-1051.
DENG Lin, LI Zhu, WU Long-hua, et al. Influence of moisture and drying process on soil heavy metal availability[J]. *Soils*, 2014, 46(6):1045-1051.
- [9] 雷鸣,廖柏寒,曾清如,等.两种污染土壤中重金属Pb、Cd、Zn的EDTA萃取及形态变化[J].农业环境科学学报,2005,24(6):1233-1237.
LEI Ming, LIAO Bo-han, ZENG Qing-ru, et al. EDTA extraction and changes of Pb, Cd, and Zn fractions in two contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(6):1233-1237.
- [10] 杨胜香,袁志忠.湘西花垣矿区土壤重金属污染及其生物有效性[J].环境科学,2012,33(5):1718-1724.
YANG Sheng-xiang, YUAN Zhi-zhong. Heavy metal contamination and bioavailability in Huayuan manganese and lead/zinc mineland, Xiangxi[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(5):1718-1724.
- [11] 郑芳芳,袁建平,吴丹,等.昌化铅锌矿废弃地表层土壤重金属有效态分析与评价[J].西南农业学报,2017,30(12):2732-2738.
ZHENG Fang-fang, YUAN Jian-ping, WU Dan, et al. Available content analysis and pollution evaluation of soil heavy metals in lead-zinc abandoned mine in Changhua, Hainan Province[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2017, 30(12):2732-2738.
- [12] 徐贤铭,汪丙国,胡永华,等.原阳县土壤表层重金属空间变异规律研究[J].土壤通报,2010,41(6):1484-1490.

- XU Xian-ming, WANG Bing-guo, HU Yong-hua, et al. Spatial variability of soil heavy metals in Yuanyang County[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41(6): 1484-1490.
- [13] 杨之江, 陈效民, 景峰, 等. 基于GIS和地统计学的稻田土壤养分与重金属空间变异[J]. *应用生态学报*, 2018, 29(6): 1893-1901.
- YANG Zhi-jiang, CHEN Xiao-min, JING Feng, et al. Spatial variability of nutrients and heavy metals in paddy field soils based on GIS and geostatistics[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2018, 29(6): 1893-1901.
- [14] Shen F, Liao R M, Ali A, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 139: 254-262.
- [15] 李小曼, 刘勤, 徐梦洁, 等. 苏南村镇土壤重金属空间变异性研究[J]. *土壤通报*, 2016, 47(1): 179-185.
- LI Xiao-man, LIU Qin, XU Meng-jie, et al. Spatial variability of heavy metal contents in towns of southern Jiangsu Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2016, 47(1): 179-185.
- [16] Reza S K, Baruah U, Singh S K, et al. Geostatistical and multivariate analysis of soil heavy metal contamination near coal mining area, Northeastern India[J]. *Environ Earth Sci*, 2015, 73(9): 5425-5433.
- [17] 臧亮, 张贵军, 张慧, 等. 黄骅市土壤重金属空间变异特征及污染评价[J]. *水土保持研究*, 2017, 24(5): 337-342.
- ZANG Liang, ZHANG Gui-jun, ZHANG Hui, et al. Assessment on spatial variability and pollution of the heavy metal in soil of Huanghua City[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2017, 24(5): 337-342.
- [18] 张云霞, 宋波, 杨子杰, 等. 广西某铅锌矿影响区农田土壤重金属污染特征及修复策略[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(2): 239-249.
- ZHANG Yun-xia, SONG Bo, YANG Zi-jie, et al. Characteristics and remediation strategy of heavy-metal polluted agricultural soil near a lead and zinc mine in Guangxi[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(2): 239-249.
- [19] 陈同斌, 宋波, 郑袁明, 等. 北京市菜地土壤和蔬菜镍含量及其健康风险[J]. *自然资源学报*, 2006, 21(3): 349-361.
- CHEN Tong-bin, SONG Bo, ZHENG Yuan-ming, et al. A survey of nickel concentrations in vegetables and vegetable soils of Beijing and their healthy risk[J]. *Journal of Natural Resources*, 2006, 21(3): 349-361.
- [20] 周雅, 毕春娟, 周泉潇, 等. 上海市郊工业区附近蔬菜中重金属分布及其健康风险[J]. *环境科学*, 2017, 38(12): 5292-5298.
- ZHOU Ya, BI Chun-juan, ZHOU Xiao-xiao, et al. Distribution characteristics and health risk for heavy metals in vegetables near the industrial areas in Shanghai[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(12): 5292-5298.
- [21] 福建省质量技术监督局. 福建省农业土壤重金属污染分类标准 DB 35/T 859—2008[S]. 福州: 福建省地方标准, 2008.
- Fujian Provincial Bureau of Quality and Technical Supervision. Standard for heavy-metal pollution classification for agricultural soils in Fujian Province DB 35/T 859—2008[S]. Fuzhou: Fujian Provincial Local Standards, 2008.
- [22] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
- LU Ru-kun. Soil argrochemistry analysis protocols[M]. Beijing: China Agriculture Science Press, 1999.
- [23] 杨慧. 空间分析与建模[M]. 北京: 清华大学出版社, 2013: 137-139.
- YANG Hui. Spatial analysis and modeling[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2013: 137-139.
- [24] 汤国安, 杨昕. ArcGIS地理信息系统空间分析实验教程[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- TANG Guo-an, YANG Xin. ArcGIS geographic information system spatial analysis experiment[M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [25] 司建华, 冯起, 鱼腾飞, 等. 额济纳绿洲土壤养分的空间异质性[J]. *生态学杂志*, 2009, 28(12): 2600-2606.
- SI Jian-hua, FENG Qi, YU Teng-fei, et al. Spatial heterogeneity of soil nutrients in Ejina oasis[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2009, 28(12): 2600-2606.
- [26] 杨彦, 陆晓松, 李定龙. 我国环境健康风险评价研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2014, 31(4): 357-363.
- YANG Yan, LU Xiao-song, LI Ding-long. Research progress of environmental health risk assessment in China[J]. *Journal of Environment and Health*, 2014, 31(4): 357-363.
- [27] 夏凤英, 李政一, 杨阳. 南京市郊设施蔬菜重金属含量及健康风险分析[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(2): 183-187.
- XIA Feng-ying, LI Zheng-yi, YANG Yang. Concentration on analysis and health risk assessment of heavy metals in greenhouse vegetables of Nanjing suburb[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(2): 183-187.
- [28] 杜景东, 高凡, 王敬贤, 等. 京郊蔬菜重金属含量特征及安全评价[J]. *北京农学院学报*, 2014, 29(3): 42-46.
- DU Jing-dong, GAO Fan, WANG Jing-xian, et al. Concentration analysis and health risk assessment of heavy metals in vegetables of Beijing suburban[J]. *Journal of Beijing University of Agriculture*, 2014, 29(3): 42-46.
- [29] 郑娜, 王起超, 郑冬梅. 基于THQ的锌冶炼厂周围人群食用蔬菜的健康风险分析[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(4): 672-678.
- ZHENG Na, WANG Qi-chao, ZHENG Dong-mei. Health risk assessment of heavy metals to residents by consuming vegetable irrigated around zinc smelting plant based THQ[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(4): 672-678.
- [30] Cherfi A, Achour M, Cherfi M, et al. Health risk assessment of heavy metals through consumption of vegetables irrigated with reclaimed urban wastewater in Algeria[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, 98: 245-252.
- [31] 朱维晃, 毕华. 海南省土壤中稀土元素的生物有效态含量和总量[J]. *生态环境*, 2008, 17(3): 1244-1249.
- ZHU Wei-huang, BI Hua. Bioavailable and total concentrations of rare earth elements in Hainan Island soils[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(3): 1244-1249.
- [32] 丁琮, 陈志良, 李核, 等. 长株潭地区农业土壤重金属全量与

- 有效态含量的相关分析[J]. 生态环境学报, 2012, 21(12): 2002–2006.
- DING Cong, CHEN Zhi-liang, LI He, et al. Correlation analysis of the heavy metal total contents and the available contents of agricultural soil in Chang-Zhu-Tan area[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(12): 2002–2006.
- [33] 庞 夙, 李廷轩, 王永东, 等. 县域农田土壤铜、锌、铬含量空间变异特征及其影响因子分析[J]. 中国农业科学, 2010, 43(4): 737–743.
- PANG Su, LI Ting-xuan, WANG Yong-dong, et al. Spatial variability and influencing factors of the concentrations of Cu, Zn, and Cr in cropland soil on county scales[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43(4): 737–743.
- [34] Yang P G, Mao R Z, Shao H B, et al. An investigation on the distribution of eight hazardous heavy metals in the suburban farmland of China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 1246–1251.
- [35] 郑袁明, 陈 煌, 陈同斌, 等. 北京市土壤中Cr, Ni含量的空间结构与分布特征[J]. 第四纪研究, 2003, 23(4): 436–445.
- ZHENG Yuan-ming, CHEN Huang, CHEN Tong-bin, et al. Spatial distribution patterns of Cr and Ni soils of Beijing[J]. *Quaternary Sciences*, 2003, 23(4): 436–445.
- [36] 郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 等. 典型小城市土壤重金属空间异质性及其风险评价: 以临安市为例[J]. 环境科学, 2018, 39(6): 2875–2883.
- ZHENG Qing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, et al. Spatial variation of soil heavy metals in Lin'an City and its potential risk evaluation[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(6): 2875–2883.
- [37] 王彦斌, 杨一鸣, 曾 亮, 等. 甘肃省榆中县菜地土壤与蔬菜中重金属含量及健康风险评估[J]. 干旱地区农业研究, 2015, 33(6): 234–241.
- WANG Yan-bin, YANG Yi-ming, ZENG Liang, et al. A survey of heavy metals concentrations in vegetables and soils in Yuzhong County of Gansu Province and their health risk[J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2015, 33(6): 234–241.
- [38] 王北洪, 马智宏, 冯晓元, 等. 北京市蔬菜重金属含量及健康风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(7): 2736–2745.
- WANG Bei-hong, MA Zhi-hong, FENG Xiao-yuan, et al. Concentrations and health risk evaluation of heavy metals in vegetables in Beijing[J]. *Food Safety and Quality Detection Technology*, 2015, 6(7): 2736–2745.
- [39] Hu W Y, Chen Y, Huang B, et al. Health risk assessment of heavy metals in soils and vegetables from a typical greenhouse vegetable production system in China[J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2014, 20(5): 1264–1280.
- [40] 冯宇佳, 赵全利, 孙洪欣, 等. 华北地区菜田土壤-蔬菜重金属污染状况和健康风险评估[J]. 河北农业大学学报, 2017, 40(1): 1–7.
- FENG Yu-jia, ZHAO Quan-li, SUN Hong-xin, et al. Assessment of soil-vegetable contamination and health risk of heavy metals in vegetables around north China[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 2017, 40(1): 1–7.
- [41] 任艳军, 马建军. 秦皇岛市蔬菜中重金属污染状况及健康风险分析[J]. 安全与环境学报, 2013, 13(2): 79–84.
- REN Yan-jun, MA Jian-jun. Concentration analysis in vegetables of Qinhuangdao City and their health-threatening hazards assessment of heavy metals[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2013, 13(2): 79–84.