

胡青青, 聂超甲, 沈 强, 等. 矿业废弃复垦地主导作物重金属健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(3): 534–543.

HU Qing-qing, NIE Chao-jia, SHEN Qiang, et al. Assessment of health risk of heavy metals in major crops in mining abandoned reclamation land[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(3): 534–543.

矿业废弃复垦地主导作物重金属健康风险评价

胡青青¹, 聂超甲¹, 沈 强², 孔晨晨¹, 张世文^{1*}

(1. 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001; 2. 安徽理工大学测绘学院, 安徽 淮南 232001)

摘 要:针对矿业废弃复垦地土壤重金属含量明显上升以及由此引起的粮食安全问题,以西南地区某硫磺矿废弃复垦地为研究对象,利用“点对点”采集土壤和玉米样品40个,建立研究区玉米重金属健康风险评价模型,基于该模型,联合地理加权回归(Geographic Weighted Regression, GWR)、综合污染指数法等方法,进行了复垦区域主导作物重金属健康风险评价及其相关性分析。结果表明:玉米籽粒中重金属均值均未超过国家食品卫生标准(GB 2762—2012)限值,仅部分点位出现超标现象,其中Cr、Ni、Cd的超标率分别为2.5%、5.0%和10.0%;从食用当地主导作物引起的健康风险结果来看,该地区种植的玉米对成人健康不会产生风险,但对儿童健康产生风险的可能性大,需引起重视;玉米籽粒中Cr的个人平均年健康风险最大,已超过USEPA推荐的最大可接受风险($1.0 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$),故应对此加强防范管理,而其他元素均处于安全水平。相关性分析表明,Ni、As元素在玉米籽粒与土壤中对对应显著正相关($P < 0.05$),Cd呈现极显著正相关($P < 0.01$);GWR模型有效揭示了土壤对玉米的影响是一种空间非平稳关系。该模型可为当地作物中重金属污染差别化治理和防控提供科学依据。

关键词:矿业废弃复垦地;玉米;重金属污染;健康风险评价;地理加权回归

中图分类号:X825 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)03-0534-10 doi:10.11654/jaes.2018-0630

Assessment of health risk of heavy metals in major crops in mining abandoned reclamation land

HU Qing-qing¹, NIE Chao-jia¹, SHEN Qiang², KONG Chen-chen¹, ZHANG Shi-wen^{1*}

(1. College of Earth and Environmental Sciences, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. College of Surveying and Mapping, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Focus on the content of soil heavy metals in mining abandoned reclamation land and the associated food safety problems have obviously increased. In the present study, the southwest area of a sulfur mining wasteland reclamation area was used as the research object. A total of 40 soil samples and 40 corn samples were collected from different points. The content of five heavy metals (Cr, Ni, Cd, As, and Hg) in corn was measured by atomic fluorescence spectrometry, atomic absorption spectrometry, and inductively coupled plasma mass spectrometry. The health risk assessment model of corn was established. Based on the model, combined with geographic weighted regression (GWR) and comprehensive pollution index method, the health risk assessment and correlation analysis of heavy metals of the dominant crops in the reclamation area were conducted. The results showed that the mean level of all heavy metals in corn kernels did not exceed the limit of National Standards for Food Hygiene (GB 2762—2012), but in some samples the level was high. Furthermore, the over-standard rates of Cr, Ni, and Cd were 2.5%, 5.0%, and 10.0%, respectively, with 17.5% of corn samples exceeding the standards. In addition, the assessment results of the single health risk index with corn indicated that the pollution with Cr, Ni, Cd, As, and Hg had no effect on adult and children, whereas, the assessment results of the comprehensive health risk index with corn showed that the pollution with heavy metals could result

收稿日期:2018-05-14 录用日期:2018-08-01

作者简介:胡青青(1994—),女,安徽马鞍山人,硕士研究生,主要从事土壤重金属修复研究。E-mail:1064245517@qq.com

*通信作者:张世文 E-mail:mamin1190@126.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41471186);国家重点研发计划项目(2016YFD0300801)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41471186); The National Key Research and Development Program of China (2016YFD0300801)

in health risks for children via food ingestion, thus, requiring special attention. The average annual health risk of Cr in corn was the largest, which exceeded the maximum acceptable risk recommended by the USEPA ($1.0 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$). Therefore, the prevention and management measures should be strengthened, whereas, the other four elements belonged to the safety level. The correlation analysis of heavy metal content between soil and corn showed that Ni and As had a significant positive correlation ($P < 0.05$) between corn kernels and soil, and Cd showed a very significant positive correlation ($P < 0.01$). The GWR model effectively revealed that the influence of soil on corn was a spatial non-stationary relationship, and it could provide scientific basis for differential treatment and prevention of heavy metal pollution in local crops.

Keywords: mining abandoned reclamation land; corn; heavy metal pollution; health risk assessment; geographic weighted regression

矿业废弃地是一类特殊的因矿业活动受损的国土空间,其复垦利用对改善生态环境、优化国土空间开发布局、促进资源节约和生态文明建设具有重要作用^[1]。当前矿业废弃地复垦生态意识淡薄,复垦重工程,轻生态恢复,加上矿业废弃复垦地自身属于重构土体,其扰动性较强,且存在突变界面和层状介质非均质,上下层面理化性质差异明显,具有突变性和无序性。复垦后的地力提升与质量改善需较长的过程,跟踪监测评价工作至关重要。

由于长时间的矿业开采和土法炼磺,我国西南地区矿业废弃地重金属污染问题十分严重,已然成为制约复垦土壤质量提升的关键因素^[2]。重金属由于其难降解、易富集特征,容易在植物体内积累,导致农作物产量下降和质量降低,并通过食物链进入人体,使人体产生慢性中毒,对人类的生存和健康构成威胁^[3]。近年来,许多学者就土壤-作物系统,重金属空间分布特征、富集规律、污染源解析等方面进行了大量的研究^[4-6]。随着公众健康风险意识的增强,农作物健康风险评估和致癌风险的预测,逐步成为国内外研究的热点。就研究对象而言,目前关于作物健康风险的研究主要集中在金属矿区附近、湿地周围、农用废弃地和城郊污灌区等原状土壤^[7-10],而针对复垦利用的重构土体,其主导作物摄入引起人体健康危害的研究却鲜有涉及。就研究内容来看,土壤与作物中重金属的相关性分析多侧重于样点间的多元线性回归^[11-12],而科学解释其空间相关性则需要进一步深入。

针对以上不足,本文以西南地区某历史遗留硫磺矿废弃地为研究对象,以重构土壤为研究核心,利用污染指数法和健康风险模型对玉米籽粒中重金属进行评价。使用ArcGIS 10.2软件分析该区域玉米籽粒中重金属污染空间分布特征,再结合地理加权回归模型(Geographic Weighted Regression, GWR)解释土壤与玉米重金属之间的空间相关性。以期来为重金属污染的监测、防治及环境风险管理和决策提供依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况及样品采集

研究区为典型的硫磺矿区,位于四川省古蔺县石屏乡向顶村($105^{\circ}59'54'' \sim 106^{\circ}01'57'' \text{E}$, $28^{\circ}01'13'' \sim 28^{\circ}02'51'' \text{N}$),总面积为 296.79 hm^2 。石屏磺厂始建于1958年,主要从事硫磺开采和冶炼,经过长时间的土法炼磺,废弃物堆积成山,复垦前生态环境恶劣。矿业废弃地复垦试点工作于2013年开工,复垦方向分为耕地、林地和草地,主要采用覆土、土地平整和酸性土壤改良等措施,于2014年底完成复垦并验收。复垦区建设规模共 266.49 hm^2 ,分为5个区。研究区地处四川盆地与贵州高原的过渡地带,具有四川盆地气候和贵州高原气候特征,年平均气温在 17°C 左右,年降水量约为 1000 mm ,湿度适中,光照较充足。研究区海拔高度在 $500 \sim 1100 \text{ m}$ 之间,整个地势呈东西、南北部高,中部低。该区土壤为黄壤,成土母质多为碳酸盐,土壤以酸性为主,且有机质含量较低。在综合考虑以耕地为主,兼顾林地、荒地的布点原则下,共布设40个样点(图1)。野外采样于2016年7月完成,采集表层土壤,采样深度为 $0 \sim 20 \text{ cm}$;作物样品的采集与土壤采样点相对应,即土壤和玉米样品来源于同一点。采集玉米样品时,每个采样点为3~5个样品的混合样,并利用GPS定位确定样品的地理位置。将采集的玉米样品带回实验室,去皮后用自来水冲洗,然后用去离子水洗净后烘干并研磨,研磨后的样品置入聚乙烯塑封袋保存,以备分析。

1.2 分析测试与数据处理

本研究作物籽粒中重金属参照国家相关标准(GBW-07603)进行分析测试。玉米样品采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 加热消解,籽粒中As和Hg的质量比采用氢化物发生-原子荧光法(HG-AFS)测定;Cd和Cr采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定;石墨炉原子吸收分光光度法测定Ni的含量。为保证样品的预处理及仪器分析质量,整个分析过程使用的试剂均为优

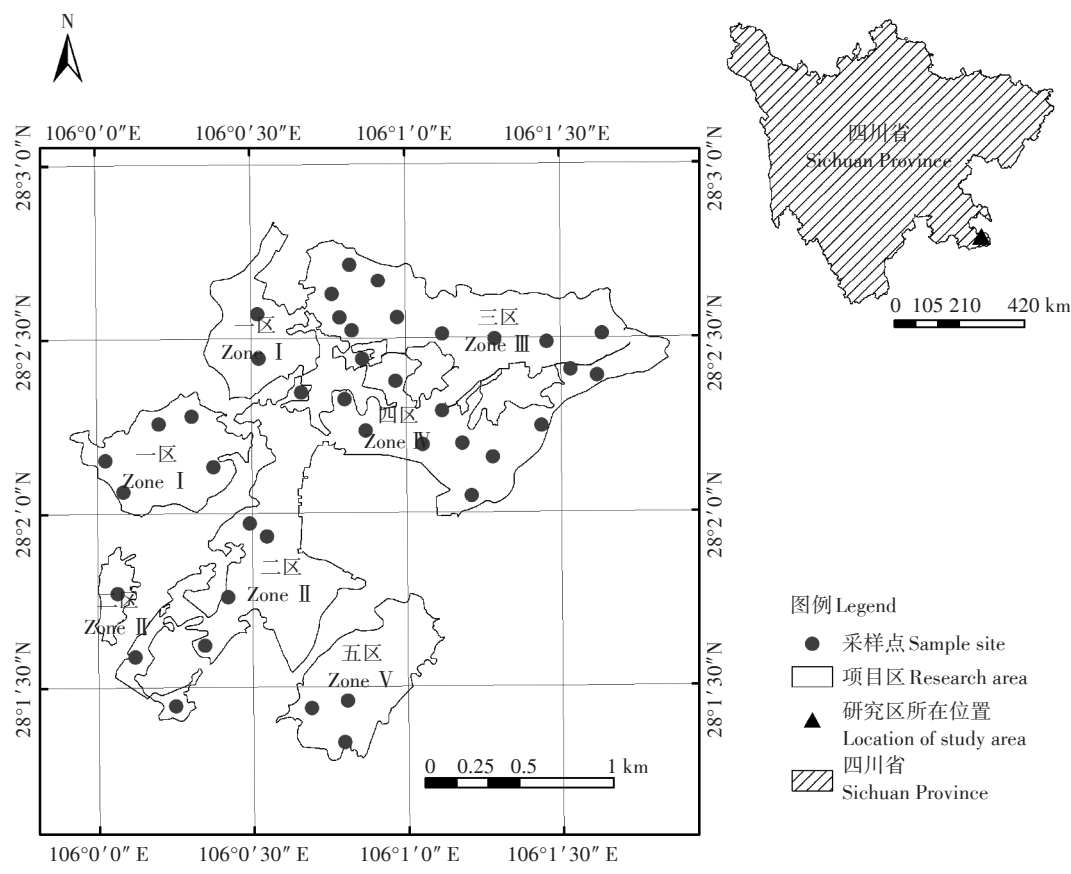


图1 研究区位置和样点分布图
Figure 1 Map of location and sampling points of the study area

级纯,实验用水均为去离子水,所有玻璃器皿均在10%的硝酸中浸泡24 h以上。分析方法的精确度和准确度采用空白试剂、重复样,国家标准物质进行检验,各元素均获得较好的回收率,在95%~105%之间。本文利用Excel 2016和SPSS 21.0进行数据统计与分析,在ArcGIS 10.2上利用反距离权重法来制作玉米籽粒重金属含量空间分布图^[13]。

1.3 研究方法

1.3.1 重金属污染质量评价

分别采用单因子污染指数法和综合污染指数法对玉米籽粒中5种重金属(Cr、Ni、Cd、As和Hg)进行评价,详细计算公式见文献^[14]。表1为农作物的综合污染指数污染评价等级划分^[14]。

1.3.2 健康风险评价

为了对该研究区居民玉米摄入进行健康风险评价,将农产品摄入引起的重金属平均日摄入量模型运用到本研究^[15],具体计算方法如下:

$$D_{Ad} = \frac{C_i \times R_I \times D_E \times F_E}{W_B \times T_A}$$

表1 农作物质量分级标准

Table 1 The classification standards of grain heavy metal pollution evaluation

分级 Classification	$P_{综}$	污染等级名称 Pollution grade	污染水平 Pollution level
1	$P_{综} \leq 0.7$	安全	清洁
2	$0.7 < P_{综} \leq 1.0$	警戒限	尚清洁
3	$1.0 < P_{综} \leq 2.0$	轻度污染	土壤作物开始受到污染
4	$2.0 < P_{综} \leq 3.0$	中度污染	土壤作物均受中度污染
5	$P_{综} > 3.0$	重度污染	土壤作物均受污染相当严重

$$Q_H = \frac{D_{Ad}}{D_{Rf}}$$

$$I_H = Q_{H1} + Q_{H2} + \dots + Q_{Hn}$$

式中: D_{Ad} 为玉米摄入的平均日摄取量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; C_i 为玉米中重金属的含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; R_I 为玉米摄入速率, $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$; D_E 为暴露时间,a; F_E 为暴露频率, $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$; W_B 为当地居民平均体重,kg; T_A 为平均接触时间,a; D_{Rf} 为重金属暴露参考剂量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; Q_H 为单一重金属健康风险指数,其中, $Q_H > 1$ 时表明单一重金属可引

起人体健康风险; I_H 为多种重金属对人体健康的综合风险,如果 $I_H \leq 1$,表明没有明显的健康风险;当 I_H 在1~10之间,表明对人体健康产生风险的可能性大; $I_H > 10$,表明存在慢性毒性。

目前,国内外有多种风险评价模型被用来评价食用农作物可能产生的健康风险。本文以美国USEPA推荐的模型进行评价,因EPA中暴露参数及经口摄入参考剂量偏向欧美人体特点,因此本文采用我国《污染场地风险评估技术导则》参数。同时结合实地调查,确定该地区成人玉米摄入量为 $0.15 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$,儿童玉米摄入量为 $0.1 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$,各参数取值见表2。

表2 健康风险评价模型参数
Table 2 Parameters of the health risk assessment model

暴露评价参数 Exposure evaluation parameters	成人参考值 Adult	儿童参考值 Children	参考值 Reference	数据来源 Data Sources
W_B	56.8 kg	15.9 kg		文献[17-19]
D_E	24 a	6 a		文献[17-19]
F_E			$350 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$	文献[17-19]
T_A			$D_E \times F_E$	文献[19]
R_i	$0.15 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$	$0.1 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$		本文

不同类型污染物通过饮食途径进入人体后所引起的健康风险评价模型包括致癌物所致健康危害的风险模型和非致癌物所致健康危害的风险模型^[15-16]。

致癌物所致健康危害的风险模型为:

$$R_{ig}^C = \frac{1 - \exp(-D_{ig} \times Q_{ig})}{70}$$

式中: R_{ig}^C 为致癌物*i*经饮食途径产生的平均个人致癌年风险, a^{-1} ; D_{ig} 为致癌物*i*经饮食途径的单位体重日均暴露剂量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; Q_{ig} 为致癌物*i*经饮食途径的致癌强度系数, $\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$,70为人均寿命,a。

非致癌物所致健康危害的风险模型为:

$$R_{ig}^n = \frac{D_{ig} \times 10^{-6}}{PAD_{ig} \times 70}$$

$$PAD_{ig} = \frac{R_{ig}}{A}$$

式中: R_{ig}^n 为非致癌物*i*经饮食途径所致健康危害的个人平均年风险, a^{-1} ; PAD_{ig} 为非致癌物*i*经饮食途径的单位体重日均暴露剂量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; R_{ig} 为非致癌物*i*的饮食途径参考剂量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;70为人均寿命,a;A为安全因子,本研究中取值为10。

1.3.3 地理加权回归

地理加权回归(GWR)是对最小二乘回归(OLSR)模型的一种扩展,通过解释不同空间子区域上自变量和因变量之间关系的一种回归分析方法^[20-21]。GWR为每个位置的变量分配不同的权重,以此来估计变量之间的空间关系。其公式为:

$$y(\mu) = \beta_0(\mu) + \sum_{i=1}^p \beta_i(\mu) x_i(\mu) + \varepsilon(\mu)$$

式中: μ 为区域内不同的空间位置; $y(\mu)$ 为 μ 处因变量的值; $x_i(\mu)$ 为 μ 处的第*i*个自变量的值; $\beta_0(\mu)$ 是 μ 处的回归模型的截距; $\beta_i(\mu)$ 是 μ 处第*i*个自变量的回归系数; P 为回归项的个数; $\varepsilon(\mu)$ 是 μ 处的随机误差项。关于GWR模型更多介绍参见Fotheringham等^[22]。

本研究选择核函数来确定权重,采用校正后的赤池信息准则(corrected Akaike Information Criterion, AICc)确定最优宽带。

2 结果与讨论

2.1 玉米籽粒中重金属含量统计特征

基于SPSS 21.0软件获取玉米籽粒中各重金属的描述性统计变量(表3),参照各元素的限值标准计算玉米籽粒重金属的超标率。农作物富集系数为植物

表3 玉米籽粒中重金属含量特征
Table 3 Characteristics of heavy metal content in corn kernel

重金属 Heavy metals	统计结果 Statistical results/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$				超标率 Over standard rate/%	CV/%	富集系数 Enrichment factor
	极小值 Minimum	极大值 Maximum	均值 Mean	限量标准 Limit standard			
Cr	0.080	1.910	0.178±0.292	1.000	2.500	164.050	0.001
Ni	0.070	0.610	0.187±0.115	0.400	5.000	61.800	0.003
Cd	0.004	0.710	0.044±0.117	0.100	10.000	261.210	0.058
As	0.012	0.037	0.019±0.005	0.500	0	24.970	0.001
Hg	0.001	0.002	0.001±0	0.020	0	15.830	0.007

注:玉米籽粒中Cd、Cr、As、Hg含量评价标准参照国家卫生部颁布的《食品中污染物限量》(GB 2762—2012);Ni含量评价标准参照参考文献[24]。
Note:The evaluation standards of Cd, Cr, As and Hg content in corn kernel refer to “Thresholds for Pollutants in Food”(GB 2762—2012) issued by the National Ministry of Health, and the evaluation standard of Ni content refers to the reference[24].

中重金属含量与土壤中重金属含量的比值,反映了植物对土壤重金属元素的富集能力^[23]。

由表3可见,玉米籽粒重金属Cr、Ni、Cd、As和Hg的均值分别为 0.178 ± 0.292 、 0.187 ± 0.115 、 0.044 ± 0.117 、 0.019 ± 0.005 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 0.001 ± 0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,不同重金属在玉米籽粒中的质量比差异较大。与相关国家食品卫生标准相比,玉米籽粒中重金属均值均未超过标准限值,只是部分点位出现超标现象。其中,Cr、Ni、Cd出现不同程度的超标,超标率分别为2.5%、5.0%和10.0%,玉米中重金属总超标率为17.5%。玉米籽粒中Cr含量范围为 $0.080\sim 1.910$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,极大值已达到食品卫生标准的1.91倍;Ni含量范围为 $0.070\sim 0.610$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其极大值为食品卫生标准的1.525倍,而Cd含量范围为 $0.004\sim 0.710$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,极大值是食品卫生标准的7.1倍。变异系数(CV)反映总体样本中各采样点重金属含量的平均变异程度^[23]。在5种重金属中,Cd和Cr变异系数均大于100%,表明不同点位之间这两种重金属含量的空间变化性显著偏高,波动性较大;Hg的变异系数最小,为15.830%,表明样点间Hg含量变化不大,均匀性好。从富集系数分析,玉米对不同重金属元素的富集能力存在差异,这与土壤中

各重金属的含量差异及玉米对不同重金属的吸收能力不同有一定的关系。虽然研究区玉米地重构土壤重金属超标严重,但是玉米中重金属超标率相对较低,可能与玉米对重金属的累积能力较低有关。玉米对不同重金属的富集系数顺序为 $\text{Cd}>\text{Hg}>\text{Ni}>\text{As}=\text{Cr}$,其中Cd的富集系数仅为0.058,整体上富集程度偏低,可能是由于Cr、Ni、Cd、As和Hg均是植物生长非必需的微量元素,此类重金属的吸收属被动吸收^[25],玉米生长对其并无需求。

2.2 玉米籽粒重金属空间分布特征

反距离权重法(IDW)基于相近相似原理,以样本点与插值点间的距离为权重进行加权平均,距插值点越近的样本被赋予权重越大,反之越小。与普通克里格法相比较,其平滑作用较小,能够反映局部极值信息,更好地识别出污染区域。由于本研究区玉米样品中仅有很小比例的高污染点,因此对高污染区域的识别应作为优先考虑的因素,故认为选择反距离权重法较为合适^[13,26-27]。根据玉米籽粒中重金属含量,结合ArcGIS 10.2中反距离权重法插值得到研究区玉米籽粒中重金属含量空间分布图(图2)。

根据上面的描述性统计(表3)可看出,研究区玉

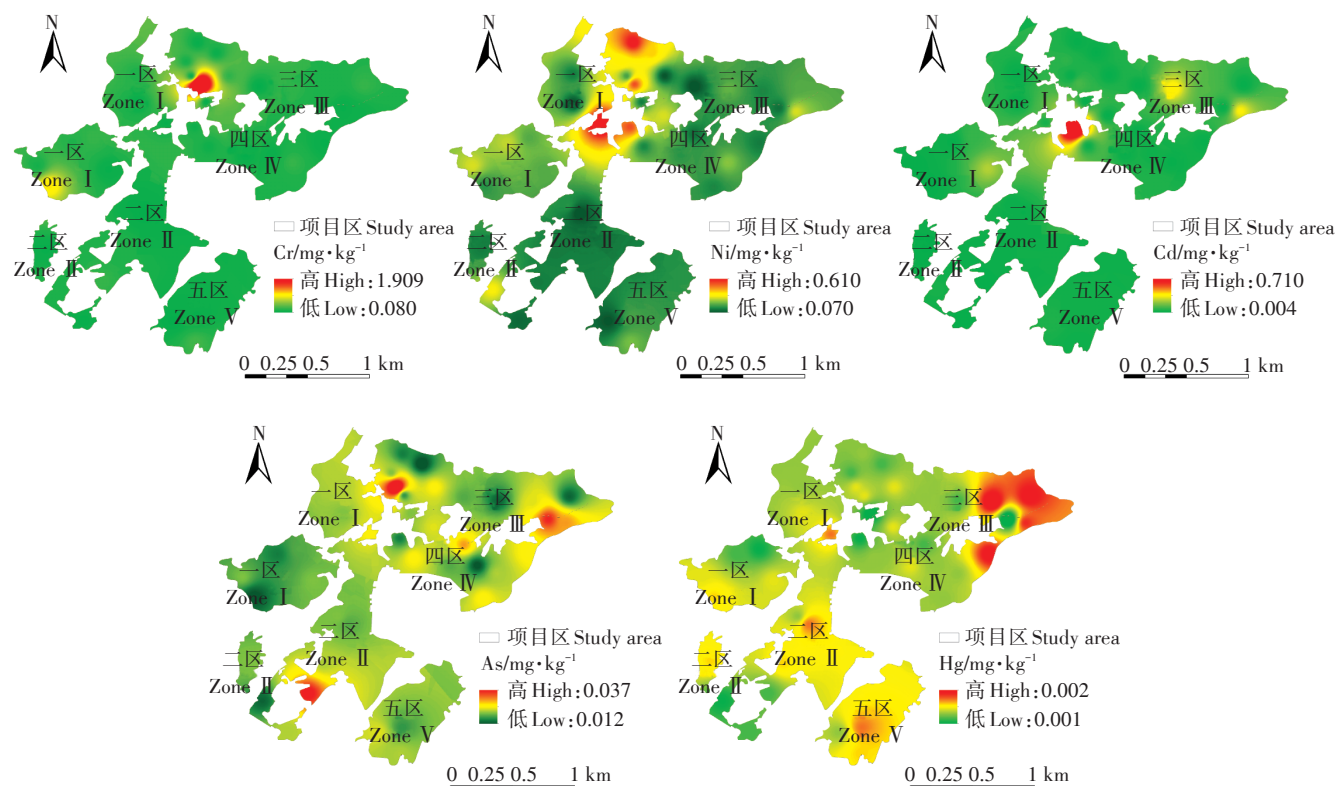


图2 玉米籽粒重金属含量空间分布图

Figure 2 Spatial distribution map of heavy metals content in corn kernel

米中As和Hg并不超标,全区玉米籽粒中As含量均在小于 $0.050\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内;除了一个样点值低于 $0.001\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之外,97.5%的Hg含量均在 $0.001\sim 0.010\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。与国家食品卫生标准相比,玉米籽粒中As和Hg的浓度显著偏低,安全性好。而对Cr、Ni和Cd来说,出现了局部超标现象。从图2可知,一区东部、三区西部和四区西部重金属呈现较高含量,二区中部和五区重金属含量相对较低。采集的玉米样品中有1个样点存在Cr超标现象,出现在三区西部($1.910\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);Ni在所有样点中,也只有两个点位出现超标,分布在三区西北部和二区北部;Cd超标出现在一区东部、三区中部和四区西北部,最大值出现在四区西北部($0.710\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

2.3 玉米籽粒重金属污染评价

分别采用单因子污染指数法和综合污染指数法对玉米籽粒中5种重金属进行质量评价,并参照表1中的分级标准,估计其污染程度。玉米籽粒中各重金属元素的单因子污染指数和综合污染指数计算结果,如表4所示。

由表4可见,玉米籽粒中5种重金属的单因子指数均值均小于1,其均值从大到小排序为: $\text{Ni}>\text{Cd}>\text{Cr}>\text{Hg}>\text{As}$,但部分Cr、Cd和Ni的单因子污染指数大于1,其中Cd尤为突出,达到7.053。总体上看,所有样点综合污染指数均值为0.588,根据农作物质量分级标准(表1)可知,该研究区玉米籽粒整体上处于安全等级,污染水平为清洁。综合污染指数范围为0.133~5.122,最大值为5.122,超过3.0,属于重度污染,其空间分布在四区的西部(图3)。由于四区复垦前长期堆放废弃的磺渣,土壤重金属含量总体偏高,故会对玉米生长产生一定影响。从图3可看出,其中玉米籽粒处于安全等级的占82.5%,有5.0%处于警戒限内,另外轻度污染占10.0%,2.5%的玉米属于重度污染,无中度污染等级。

2.4 玉米籽粒健康风险评价

土壤中重金属可通过作物根系吸收进入农作物体内,并在植物不同器官和组织中累积,如果玉米可

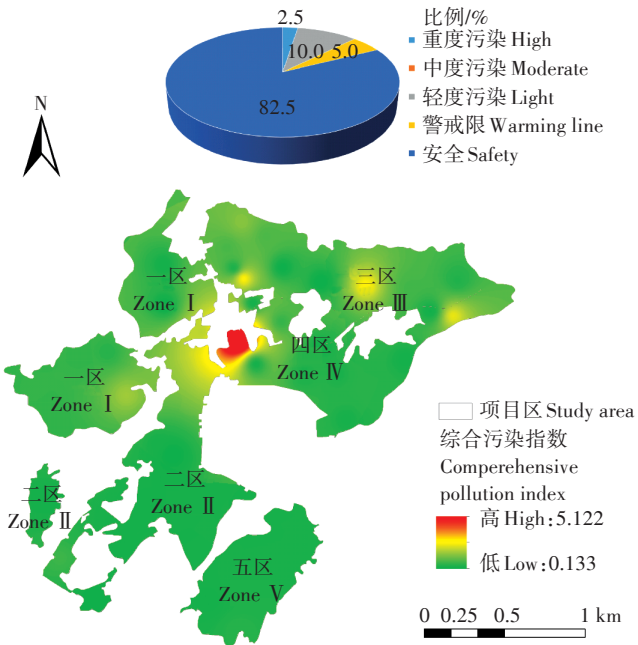


图3 玉米籽粒综合污染指数的空间分布图和不同污染等级的比例

Figure 3 Spatial distribution map of comprehensive pollution index of corn kernel and pollution level of different proportions

食用部分重金属含量过高,则会通过食物链传递到人体,对人体产生严重影响。本研究通过健康风险评估玉米籽粒中重金属通过饮食摄入对人体发生不良影响的概率,表征重金属对人体健康危害程度,可以为环境风险管理和风险决策提供依据^[28]。根据暴露因子手册和玉米摄入引起的重金属平均日摄入量模型计算 Q_H 和 I_H ,结果见表5。

从表5中可知,对成人来说,玉米籽粒中单一重金属Cr、Ni、Cd、As和Hg的 Q_H 均小于1,其多种重金属综合风险 I_H 为 $0.495<1$,说明食用该地区种植的玉米对成人健康不会引起风险;而对儿童来说,虽单一重金属元素 Q_H 都小于1,但复合重金属的综合风险 I_H 为 $1.166>1$,表明该地区种植的玉米对儿童健康产生风险的可能性大,这可能与儿童各器官组织发育不完全,抵抗力差,特别是对重金属污染的解毒能力弱等方面有关。值得注意的是儿童通过摄食玉米籽粒引

表4 玉米籽粒重金属单因子污染指数和综合污染指数

Table 4 Single factor pollution index and comprehensive pollution index of heavy metals in corn kernel

作物类型 Crop species	统计值 Statistical value	P_i					$P_{\text{综}}$
		Cr	Ni	Cd	As	Hg	
玉米 Corn	最大值 Maximum	1.910	1.530	7.053	0.073	0.093	5.122
	最小值 Minimum	0.080	0.170	0.039	0.024	0.043	0.133
	均值 Mean	0.180	0.470	0.444	0.038	0.068	0.588

表5 玉米籽粒重金属健康风险评估结果
Table 5 Results of health risk assessment of heavy metals in corn kernel

重金属 Heavy metals	$D_{Ad}/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$		Q_H		$D_{Rf}/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	Q_{Ig}/R_{Ig}	平均年健康风险 Average annual health risk/ a^{-1}	
	成人 Adult	儿童 Children	成人 Adult	儿童 Children			成人 Adult	儿童 Children
Cr	0.470	1.119	0.157	0.373	3.0	41	2.727×10^{-4}	6.406×10^{-4}
Ni	0.494	1.176	0.025	0.059	20	2.0×10^{-2}	3.539×10^{-9}	8.400×10^{-9}
Cd	0.116	0.277	0.116	0.277	1.0	6.1	1.010×10^{-5}	2.412×10^{-5}
As	0.050	0.119	0.167	0.397	0.3	15	1.071×10^{-5}	2.548×10^{-5}
Hg	0.003	0.006	0.030	0.060	0.1	1×10^{-4}	4.285×10^{-10}	8.571×10^{-10}
I_H			0.495	1.166				

注: D_{Ad} 取值参照文献中的标准限值^[32-34], Q_{Ig}/R_{Ig} 取值参考文献^[29-31]。

Notes: D_{Ad} refers to the limit of heavy metals in reference^[32-34], the standards of Q_{Ig}/R_{Ig} refers to the reference^[29-31].

发的重金属健康风险均大于成人,这与前人研究结果一致^[6,25]。相对于成人,儿童更具有健康风险,所以对儿童食品应更加重视。总体上而言,无论成人还是儿童,玉米摄入对人体造成的健康风险顺序均为 $\text{As}>\text{Cr}>\text{Cd}>\text{Hg}>\text{Ni}$ 。

根据国际癌症研究机构(IARC)和世界卫生组织(WHO)通过全面评价化学物质致癌性可靠程度而编制的分类系统,其中Cr、Cd和As为化学致癌物,Ni和Hg为非化学致癌物^[29-31]。从表5可以看出,致癌物对当地居民健康危害的风险值远远超过非致癌物的风险值,其风险水平相差4~5个数量级。其中,致癌物Cr所致的健康风险最大,成人和儿童风险值分别为 $2.727\times 10^{-4}\text{ a}^{-1}$ 和 $6.406\times 10^{-4}\text{ a}^{-1}$,儿童大于成人,且儿童超过USEPA最大可接受风险($1.0\times 10^{-4}\text{ a}^{-1}$),故应该作为优先污染物进行监测与控制;其次是Cd和As,两者较为接近,数量级均在 10^{-5} a^{-1} ,低于国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的($5\times 10^{-5}\text{ a}^{-1}$)最大可接受风险,属于安全水平。三者致癌风险顺序为 $\text{Cr}>\text{As}>\text{Cd}$ 。对于非致癌物Ni和Hg来说,数量级在 $10^{-9}\sim 10^{-10}\text{ a}^{-1}$,几乎达到可忽略的程度,不会对当地居民构成明显的伤害。

2.5 土壤与玉米籽粒重金属相关性分析

本文选取的研究区为典型的硫磺矿废弃复垦地,由于众多因素导致土壤受到重金属不同程度的污染,表聚现象严重,特别是Cd。为了说明土壤对玉米重金属含量的直接影响,对土壤重金属全量^[2]与对应玉米重金属含量进行相关性分析,基于SPSS 21.0获得二者之间的Pearson相关系数,再结合地理加权回归模型来确定其空间相关性,进一步弄清土壤重金属对玉米籽粒重金属含量的区域贡献。

玉米籽粒重金属含量与土壤重金属含量之间的相关性分析结果(表6)显示,玉米中的Ni、As与土壤中的Ni、As存在显著正相关($P<0.01$),相关系数分别

为0.355和0.350;且玉米中Cd与土壤中Cd呈现极显著正相关($P<0.05$),相关系数为0.460,由此可见,玉米中的Cd、Ni和As与土壤中的Cd、Ni和As存在紧密联系,故玉米中Cd和Ni的累积超标主要来源于土壤的影响。由于本研究区土壤偏酸性,重金属活性较高,其化学形态中有效态含量占比相对较高,容易被根部吸收,这是导致玉米超标的一个重要原因。而玉米中的As与土壤中的Ni则表现出显著负相关($P<0.01$),相关系数为-0.348;此外,其他无显著相关性。

由GWR分析结果显示(图4),玉米综合污染指数与土壤综合污染指数的关系在空间上是非平稳的,且随着空间位置的变化而变化。土壤综合污染指数作为自变量,玉米综合污染指数作为因变量,土壤对玉米的影响程度可通过它们相应的回归系数来解释,回归系数绝对值大小表达土壤对玉米影响的强烈程度^[21]。从图4可看出,不同空间位置的回归系数是不同的,即不同子区域土壤污染对玉米的影响非恒定。土壤对玉米的回归系数在正负区间都有分布,范围在-0.019~0.593,大部分为正相关。在二区西南部和五区南部,回归系数为-0.019~0.135,正负交错、靠近

表6 土壤重金属与玉米籽粒重金属含量相关性分析

Table 6 Correlations of heavy metals in soil and heavy metals in corn kernel

土壤重金属 Heavy metals in soil	玉米籽粒中重金属 Heavy metals in corn kernel				
	Cr	Ni	Cd	As	Hg
Cr	0.076	0.287	0.200	0.138	0.052
Ni	0.041	0.355*	0.215	-0.348*	-0.052
Cd	-0.140	0.127	0.460**	0.067	0.045
As	-0.258	0.005	0.143	0.350*	0.013
Hg	-0.241	-0.108	0.167	0.277	0.056

注: $N=40$,**呈极显著相关性($P<0.01$),*呈显著相关性($P<0.05$)。

Note: $N=40$, ** shows a very significant positive correlation ($P<0.01$), * shows a significant positive correlation ($P<0.05$).

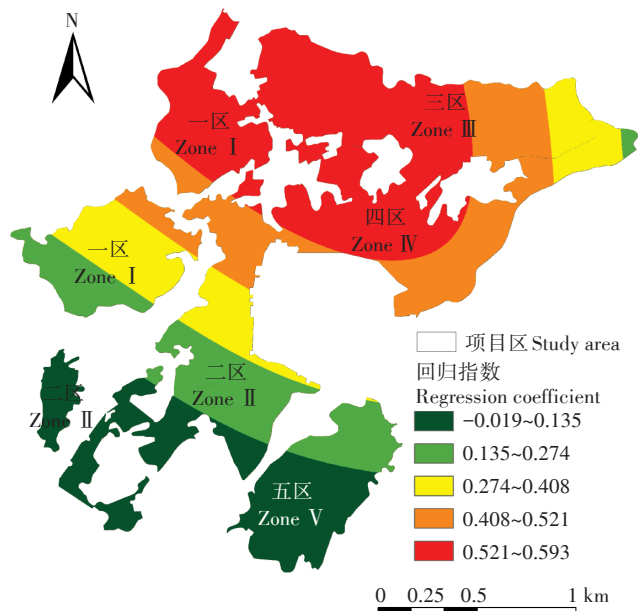


图4 玉米综合污染指数与土壤综合污染指数之间的GWR回归系数分布图

Figure 4 Spatial distribution map of the regression parameter from the geographically weighted regression analysis of comprehensive pollution index of corn versus comprehensive pollution index of soil

零点,说明不论是负相关还是正相关,土壤对玉米的影响都较小。由西南向中部和北部,回归系数不断增加。在一区北部、三区西部和四区中部,回归系数最大,为0.521~0.593,即土壤对玉米的影响较大,由于此区域内现在或曾经分布有众多磺渣堆场,且地势相对较低,土壤重金属含量总体偏高,势必会对玉米籽粒中重金属累积产生一定影响,所以为预防作物重金属污染对人体健康的危害,建议减少在三区、四区玉米的种植密度,并采取相应的重金属防治措施。

3 结论

(1)研究区玉米籽粒中5种重金属,与国家食品卫生标准相比,Cd、Ni和Cr出现不同程度的超标,总超标率为17.5%,而As和Hg无超标现象。从 P_i 和 $P_{\text{综}}$ 来看,有个别样点属于重度污染;从总体上看,82.5%玉米样点处于安全等级,有5.0%处于警戒限内,另外轻度污染的占10.0%,重度污染为2.5%,无中度污染等级。

(2)食物摄入是作物重金属进入人体的最直接方式,通过对健康风险指数分析可知,该研究区玉米籽粒中单一重金属Cr、Ni、Cd、As和Hg对成人和儿童均不会构成危害;其复合重金属污染对成人没有影响,

但对儿童有一定的健康风险,应引起当地部门的高度重视。个人平均年健康风险除Cr之外,其他元素均保持在最大可接受风险水平($5 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$)和可忽略风险水平之间,Cr的致癌风险最大,故应该作为优先污染物进行治理和控制。

(3)其相关性表明,土壤对玉米有一定的影响,且在研究区北部影响显著,建议减少北部玉米的种植密度,可选择种植林木或时令花卉等,并采取相应的措施进行治理。

参考文献:

- [1] 周妍,罗明,周旭,等.工矿废弃地复垦土地跟踪监测方案制定方法与实证研究[J].农业工程学报,2017,33(12):240-248.
ZHOU Yan, LUO Ming, ZHOU Xu, et al. Making method of tracking monitoring scheme for abandoned industrial and mining land reclamation and its empirical research[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(12):240-248.
- [2] 张世文,周妍,罗明,等.废弃地复垦土壤重金属空间格局及其与复垦措施的关系[J].农业机械学报,2017,48(12):237-247.
ZHANG Shi-wen, ZHOU Yan, LUO Ming, et al. Spatial pattern of heavy metal in reclaimed soil of wasteland and its relationship to reclamation measures[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 2017, 48(12):237-247.
- [3] 聂锦霞,熊昌狮,陈明,等.西华山钨矿区菜地土壤重金属污染特征评价与健康风险评估[J].有色金属工程,2016,6(3):77-82.
NIE Jin-xia, XIONG Chang-shi, CHEN Ming, et al. Heavy metal pollution evaluation and health risk assessment for vegetable soil around Xi-huashan Tungsten mine[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2016, 6(3):77-82.
- [4] Zang F, Wang S L, Nan Z R, et al. Accumulation, spatio-temporal distribution, and risk assessment of heavy metals in the soil-corn system around a polymetallic mining area from the Loess Plateau, northwest China[J]. *Geoderma*, 2017, 305:188-196.
- [5] 施亚星,吴绍华,周生路,等.土壤-作物系统中重金属元素吸收、迁移和积累过程模拟[J].环境科学,2016,37(10):3996-4003.
SHI Ya-xing, WU Shao-hua, ZHOU Sheng-lu, et al. Simulation of the absorption, migration and accumulation process of heavy metal elements in soil-crop system[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(10):3996-4003.
- [6] Huang Y, Li T Q, Wu C X, et al. An integrated approach to assess heavy metal source apportionment in peri-urban agricultural soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299:540-549.
- [7] 唐文杰,黄江波,余谦,等.锰矿区农作物重金属含量及健康风险评估[J].环境科学与技术,2015,38(增刊1):464-468,473.
TANG Wen-jie, HUANG Jiang-bo, YU Qian, et al. Analysis on the content of heavy metal in the food crops and assessment on human health risk of manganese mine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(Suppl 1):464-468, 473.
- [8] Huang M L, Zhou S L, Sun B, et al. Heavy metals in wheat grain: As-

- assessment of potential health risk for inhabitants in Kunshan, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 405(1/2/3):54.
- [9] Sharma S, Nagpal A K, Kaur I. Heavy metal contamination in soil, food crops and associated health risks for residents of Ropar wetland, Punjab, India and its environs[J]. *Food Chemistry*, 2018:255.
- [10] 车 飞, 于云江, 胡 成, 等. 沈抚灌区土壤重金属污染健康风险初步评价[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(7):1439-1443.
CHE Fei, YU Yun-jiang, HU Cheng, et al. Preliminary health risk assessment of heavy metals in soil in Shenfu irrigation area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(7):1439-1443.
- [11] 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 Feng, DONG Ze-qin, WANG Cheng-cheng, et al. Heavy metal contamination of soils and crops near a zinc smelter[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(10):4360-4369.
- [12] 杨 刚, 沈 飞, 钟贵江, 等. 西南山地铅锌矿区耕地土壤和谷类产品重金属含量及健康风险评价[J]. 环境科学学报, 2011, 31(9):2014-2021.
YANG Gang, SHEN Fei, ZHONG Gui-jiang, et al. Concentration and health risk of heavy metals in crops and soils in a zinc-lead mining area in southwest mountainous regions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(9):2014-2021.
- [13] 孙 慧, 郭治兴, 郭 颖, 等. 广东省土壤Cd含量空间分布预测[J]. 环境科学, 2017, 38(5):2111-2124.
SUN Hui, GUO Zhi-xing, GUO Ying, et al. Prediction of distribution of soil Cd concentrations in Guangdong Province, China[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(5):2111-2124.
- [14] 麻冰涓, 王海邻, 李小超, 等. 豫北典型农田作物中重金属污染状况及健康风险评价[J]. 生态环境学报, 2014, 23(8):1351-1358.
MA Bing-juan, WANG Hai-lin, LI Xiao-chao, et al. Pollution of heavy metals in typical crops of Northern Henan Province and health risk assessment[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(8):1351-1358.
- [15] 陆素芬, 张云霞, 余元元, 等. 广西南丹土壤-玉米重金属积累特征及其健康风险[J]. 生态与农村环境学报, 2017, 33(8):706-714.
LU Su-fen, ZHANG Yun-xia, YU Yuan-yuan, et al. Characteristics of heavy metal accumulation in soil-corn system contents and their health risks in Nandan, Guangxi[J]. *Journal of Ecological and Rural Environment*, 2017, 33(8):706-714.
- [16] 王 峰, 单睿阳, 陈玉真, 等. 闽中某矿区县茶园土壤和茶叶重金属含量及健康风险[J]. 中国环境科学, 2018, 38(3):1064-1072.
WANG Feng, SHAN Rui-yang, CHEN Yu-zhen, et al. Concentrations and health risk assessment of heavy metals in tea garden soil and tea-leaf from a mine county in central Fujian Province[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3):1064-1072.
- [17] 中国环境保护部. 污染场地风险评估技术导则 HJ 25.3—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
China Environmental Protection Department. Technical guidelines for risk assessment of contaminated sites HJ 25.3—2014[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014.
- [18] 陈 璐, 王凯荣, 王芳丽, 等. 平度市金矿区农田土壤-玉米系统重金属污染风险评价[J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35(2):161-166.
CHEN Lu, WANG Kai-rong, WANG Fang-li, et al. Risk assessment of heavy metal pollution in the agricultural soil-maize system of a gold mining area in Pingdu City, China[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2018, 35(2):161-166.
- [19] 尹伊梦, 赵委托, 黄 庭, 等. 电子垃圾拆解区土壤-水稻系统重金属分布特征及健康风险评价[J]. 环境科学, 2018, 39(2):916-926.
YIN Yi-meng, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of heavy metals in a soil-rice system in an e-waste dismantling area[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(2):916-926.
- [20] 李锦芬, 瞿明凯, 黄 标, 等. 区域土壤CEC与相关控制因子的空间非平稳关系评估[J]. 土壤学报, 2017, 54(3):638-646.
LI Jin-fen, QU Ming-kai, HUANG Biao, et al. Spatially non-stationary relationships between cation exchange capacity and related control factors[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(3):638-646.
- [21] 李锦芬, 瞿明凯, 刘 刚, 等. 县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估[J]. 环境科学, 2018, 39(1):363-370.
LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, et al. Assessment of the availability of soil copper and related influencing factors at a county scale [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(1):363-370.
- [22] Fotheringham A S, Brunsdon C, Charlton M. Geographically weighted regression: The analysis of spatially varying relationships[M]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2002.
- [23] 李如忠, 潘成荣, 徐晶晶, 等. 典型有色金属矿业城市零星菜地蔬菜重金属污染及健康风险评估[J]. 环境科学, 2013, 34(3):1076-1085.
LI Ru-zhong, PAN Cheng-rong, XU Jing-jing, et al. Contamination and health risk for heavy metals via consumption of vegetables grown in fragmentary vegetable plots from a typical nonferrous metals mine city[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(3):1076-1085.
- [24] 傅逸根, 胡 欣, 俞苏霞. 食品中镍限量卫生标准的研究[J]. 浙江省医学科学院学报, 1999, 37:9-11.
FU Yi-gen, HU Xin, YU Su-xia. Study on the tolerance limit of nickel in foods[J]. *Journal of Zhejiang Medical Science Academic*, 1999, 37:9-11.
- [25] 朱宇恩, 赵 烨, 李 强, 等. 北京城郊污灌土壤-小麦(*Triticum aestivum*)体系重金属潜在健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2):263-270.
ZHU Yu-en, ZHAO Ye, LI Qiang, et al. Potential influences of heavy metal in soil-wheat (*Triticum aestivum*) system on human health: A case study of sewage irrigation area in Beijing, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2):263-270.
- [26] 阳文锐, 王如松, 黄锦楼, 等. 反距离加权插值法在污染场地评价中的应用[J]. 应用生态学报, 2007, 18(9):2013-2018.
YANG Wen-rui, WANG Ru-song, HUANG Jin-lou, et al. Application of inverse distance weighted interpolation method in contaminated site assessment[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(9):2013-2018.
- [27] 李 凯, 赵华甫, 吴克宁, 等. 土壤重金属Cd污染指数的适宜插值

- 方法和合理采样数量研究[J]. 土壤通报, 2016, 47(5):1056-1064.
- LI Kai, ZHAO Hua-fu, WU Ke-ning, et al. Suitable interpolation method and reasonable sampling quantity of Cd pollution index in soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2016, 47(5):1056-1064.
- [28] 刘蕊, 张辉, 勾昕, 等. 健康风险评估方法在中国重金属污染中的应用及暴露评估模型的研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(7):1239-1244.
- LIU Rui, ZHANG Hui, GOU Xin, et al. Approaches of health risk assessment for heavy metals applied in China and advance in exposure assessment models: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(7):1239-1244.
- [29] 李剑, 马建华, 宋博. 郑汴路路旁土壤-小麦系统重金属积累及其健康风险评价[J]. 植物生态学报, 2009, 33(3):624-628.
- LI Jian, MA Jian-hua, SONG Bo. Heavy metal accumulation and health risk assessment in the roadside soil-wheat system along Zhengzhou Kaifeng highway, China[J]. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 2009, 33(3):624-628.
- [30] 林曼利, 桂和荣, 彭位华, 等. 典型矿区深层地下水重金属含量特征及健康风险评价: 以皖北矿区为例[J]. 地球学报, 2014, 35(5): 589-598.
- LIN Man-li, GUI He-rong, PENG Wei-hua, et al. Health risk assessment of heavy metals in deep groundwater from different aquifers of a typical coal mining area: A case study of a coal mining area in Northern Anhui Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2014, 35(5): 589-598.
- [31] 高继军, 张力平, 黄圣彪, 等. 北京市饮用水源水重金属污染物健康风险的初步评价[J]. 环境科学, 2004, 25(2):47-50.
- GAO Ji-jun, ZHANG Li-ping, HUANG Sheng-biao, et al. Preliminary health risk assessment of heavy metals in drinking waters in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2004, 25(2):47-50.
- [32] 吴迪, 杨秀珍, 李存雄, 等. 贵州典型铅锌矿区水稻土壤和水稻中重金属含量及健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(10):1992-1998.
- WU Di, YANG Xiu-zhen, LI Cun-xiong, et al. Concentrations and health risk assessments of heavy metals in soil and rice in zinc-lead mining area in Guizhou Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(10):1992-1998.
- [33] Barraza F, Maurice L, Uzu G, et al. Distribution, contents and health risk assessment of metal(loid)s in small-scale farms in the Ecuadorian Amazon: An insight into impacts of oil activities[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, s622-623:106-120.
- [34] 侯胜男, 汤琳, 郑娜, 等. 典型锌冶金区蔬菜重金属的生物可给性及健康风险评价[J]. 环境科学学报, 2018, 38(1):343-349.
- HOU Sheng-nan, TANG Lin, ZHENG Na, et al. Bioaccessibility and health risk assessment of heavy metals in vegetables of typical mining area[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(1):343-349.