

辽宁某冶炼厂周边农田土壤与农产品重金属污染特征及风险评价

都雪利, 李波, 崔杰华, 李国琛, 王颜红

引用本文:

都雪利, 李波, 崔杰华, 等. 辽宁某冶炼厂周边农田土壤与农产品重金属污染特征及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2249-2258.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0434>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

农田Cd和Hg污染的来源解析与风险评价研究

李霞, 张慧鸣, 徐震, 金聪颖, 白宏涛, 汪磊, 赵祯, 孙红文

农业环境科学学报. 2016, 35(7): 1314-1320 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.07.013>

陕西某铅锌冶炼区土壤重金属污染特征与形态分析

刘智峰, 呼世斌, 宋凤敏, 赵佐平, 李琛, 葛红光

农业环境科学学报. 2019, 38(4): 818-826 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1097>

宜昌近郊污水灌溉区水芹重金属污染状况及健康风险评价

张海锋, 李晓玲, 罗玉红, 戴泽龙, 胥焘, 黄应平

农业环境科学学报. 2015, 34(8): 1470-1477 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.08.006>

湘潭县农田土壤重金属污染及生态风险评价

刘瑞雪, 乔冬云, 王萍, 安毅, 霍莉莉

农业环境科学学报. 2019, 38(7): 1523-1530 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1491>

沈抚灌区农田土壤重金属污染时空变化特征及生态健康风险评价

安婧, 宫晓双, 陈宏伟, 魏树和

农业环境科学学报. 2016, 35(1): 37-44 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.01.005>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

都雪利, 李波, 崔杰华, 等. 辽宁某冶炼厂周边农田土壤与农产品重金属污染特征及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2249–2258.

DOU Xue-li, LI Bo, CUI Jie-hua, et al. Assessment of heavy metal pollution and risk of farmland soil and agricultural products around a smelter in Liaoning[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(10): 2249–2258.



开放科学 OSID

辽宁某冶炼厂周边农田土壤与农产品 重金属污染特征及风险评价

都雪利^{1,2}, 李波¹, 崔杰华¹, 李国琛^{1*}, 王颜红^{1*}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:以辽宁某典型冶炼厂为研究对象,采集冶炼厂北部1~15 km的农田土壤及种植的农产品,分析Cd、Pb等重金属含量特征。利用土壤重金属水平分布特征、农产品重金属污染特征、富集系数与转运系数、农产品不同器官重金属分布特征、土壤添加和叶面喷施重金属等方法探究了农产品Cd、Pb污染来源,采用暴露风险指数(HQv)评价了通过农产品摄入的重金属对人体产生的健康风险。结果表明:该冶炼厂周边农田土壤Cd、Hg、Zn、Pb和Cu呈明显的污染与富集趋势,总体呈重度污染水平。花生、玉米和蔬菜受到Cd、Pb污染,3类农产品Cd超标率分别为100%、69%和16%,Pb超标率分别为100%、46%和13%。建议减少花生、玉米和小白菜种植,适当增加种植大白菜、萝卜。随与冶炼厂距离的增加,土壤Cd、Pb含量均呈降低趋势,农产品重金属污染特征表明重金属含量高的农产品分布在冶炼厂附近地块,富集系数与转运系数表明花生富集土壤Cd的能力高于Pb,Pb比Cd更容易向玉米籽粒转运。土壤添加和叶面喷施试验表明,不同污染源作用下农产品各器官Cd、Pb含量趋势不同,花生籽粒Cd主要来自土壤,玉米籽粒Pb主要来自大气沉降。暴露风险指数评价结果表明,通过花生摄入的Cd、Pb,小白菜摄入的Cd和玉米摄入的Pb会对人体存在一定程度的健康风险。

关键词:冶炼厂;农产品;重金属;污染特征;来源分析;健康风险

中图分类号:X53;X756 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)10-2249-10 doi:10.11654/jaes.2020-0434

Assessment of heavy metal pollution and risk of farmland soil and agricultural products around a smelter in Liaoning

DOU Xue-li^{1,2}, LI Bo¹, CUI Jie-hua¹, LI Guo-chen^{1*}, WANG Yan-hong^{1*}

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: This study assessed the characteristics of heavy metal (Cd and Pb) pollution of farmland soil and agricultural products at distances of 1~15 km to the north of a typical smelter in Liaoning. The sources of heavy metal (Cd and Pb) pollution of agricultural products were explored. The results are as follows. According to the horizontal distribution of heavy metals in soil, the farmland soil around the smelter was significantly polluted and enriched with Cd, Hg, Zn, Pb, and Cu. The over-the-standard rates of Cd and Pb pollution of the edible parts of agricultural products were 100% and 100% for peanut, 69% and 46% for corn, and 16% and 13% for vegetables, respectively. We recommend to reduce the cultivation of peanuts, corn, and pakchoi and appropriately increase the cultivation of Chinese cabbage and radish. The horizontal distribution of heavy metals in soil showed that Cd and Pb content decreased with increasing distance

收稿日期:2020-04-17 录用日期:2020-06-17

作者简介:都雪利(1993—),女,河南濮阳人,硕士研究生,主要从事环境质量与食品安全研究。E-mail:2397031763@qq.com

*通信作者:李国琛 E-mail:ligc@iae.ac.cn; 王颜红 E-mail:wangyh@iae.ac.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0800303);农业部国家风险评估国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP201601306);沈阳市科技局科技创新平台建设计划项目(17-194-1-00)

Project supported: National Key R&D Program of China(2016YFD0800303); The National Agricultural Product Quality Safety Risk Assessment of China (GJFP201601306); Science and Technology Creativity Platform Construction Program of Science and Technology Bureau of Shenyang(17-194-1-00)

from the smelter. Agricultural products with high heavy metal content were grown in fields near the smelter. The enrichment coefficients (BCF) and transport coefficients (TF) indicated that peanut showed a stronger enrichment capacity of soil Cd than of soil Pb but Pb was more easily transported to corn grains. Cd and Pb content of different organs of agricultural products varied between soil addition and leaf spraying tests. Cd in peanut grains was mainly derived from soil, while Pb in corn grains was mainly derived atmospheric sedimentation. Based on the exposure risk index (HQv), people in this region were found to be at a certain health risk due to Cd and Pb intake through peanut, Cd intake through pakchoi, and Pb intake through corn.

Keywords: smelter; agricultural products; heavy metals; pollution; source apportionment; health risk

重金属污染具有长期性和不可逆性等特点^[1],不仅会破坏农田土壤的组织结构,还会降低土壤微生物(包括真菌和细菌)的数量和种类。进入土壤中的重金属会通过影响植物的生理特征,如光合作用、水分和养分利用率及酶的有效性等间接降低农产品的质量^[2-3]。我国因重金属污染的农田造成的年均粮食减产量在1 000万 t以上^[4]。重金属超标的农产品被人体摄入吸收后在人体内富集,从而对人体健康产生潜在风险^[5-7]。因此,开展农产品重金属污染风险评价,可以为我国农产品重金属安全监管提供科学依据,为膳食消费数据库和主要食源性危害数据库的完善提供数据支撑^[6-7]。

土壤-作物的迁移是植物摄取环境 Cd 的主要途径^[8],而大气沉降是植物摄取环境 Pb 的重要途径^[9]。冶炼生产活动排放的重金属通过大气沉降、废渣渗滤和污水灌溉进入土壤^[10-11],是周边农田土壤和农产品中重金属的主要来源。不同重金属在农产品中的传输途径不同,大气和土壤来源对农产品可食用部分中重金属的贡献大小尚不明确。

辽宁省某冶炼厂是我国北方重要的化工和有色金属冶炼基地,其周边农田土壤和农产品均存在严重的重金属污染问题。李亮亮等^[12]绘制了该地区土壤中 Pb 的空间分布;刘翠华等^[13]对该厂周围土壤中重金属 Cd 的污染程度进行了评价。常沙等^[14]研究了该厂周边土壤中主要重金属的水平、垂直分布规律,并评价了生态风险。我们前期以该厂为中心,绘制了土壤中 8 种重金属的空间分布,采用主成分分析证明 Cd 和 Pb 主要受工业生产、交通运输等人为活动影响^[15]。

为系统探究该冶炼厂周边重金属污染状况、风险水平和主要积累途径,本研究分析周边土壤和农产品(玉米、花生和蔬菜)的重金属含量特征,利用暴露风险指数评价通过农产品摄入的重金属对人体产生的健康风险,结合盆栽试验、模拟试验判别重金属在花生、玉米中的主要富集器官和传输途径。研究结果可以让我们了解当地土壤和农产品重金属污染状况,为

土地安全利用、种植业结构调整以及农产品安全生产提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

葫芦岛是我国北方重要的化工和有色金属冶炼基地,有着较长的重金属污染史(1937—1997年),如1952—1998年,葫芦岛市锦化化工厂在生产过程中产生含有大量汞的盐泥和废水,这些含汞废物以 $5.60 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 的速度排入五里河,导致河流及附近的土壤和植物受到不同程度的污染。葫芦岛冶炼厂是亚洲最大的锌冶炼厂,始建于1937年,占地 8 hm^2 ,年产 $3.3 \times 10^5 \text{ t}$ 锌的同时,还产生 Cu、Zn、Pb 和 Cd 等重金属废弃物^[16-17],采用组织和无组织方式排放“三废”(含有多种重金属)。研究显示,冶炼厂周边农田土壤存在严重的重金属污染问题^[12-13]。

该地区属温带大陆性季风气候,四季分明,秋冬季盛行北风、东北风和西北风,夏季盛行东南风和南风;年平均最高气温为 $14.3 \sim 15.1 \text{ }^\circ\text{C}$,年平均最低气温为 $2.3 \sim 4.0 \text{ }^\circ\text{C}$,年平均降水量为 $560 \sim 630 \text{ mm}$;研究区农田土壤为褐土和草甸土(露天),农作物主要以花生、玉米和蔬菜为主,花生、玉米利用自然降水灌溉,无人工灌溉;蔬菜利用地下水灌溉,无污水灌溉。肥料以复合肥为主,施加量约为 $750 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。

1.2 样品采集

葫芦岛冶炼厂东面和南面临海,西面以居民区为主(分布有小块耕地和菜园),农业用地主要在北部区域。2018年9月19—20日在距冶炼厂1 km 以外的农产品种植区($120.878 \sim 120.938^\circ \text{E}$, $40.729 \sim 40.858^\circ \text{N}$,图1)采集所有类型农产品,共采集农产品及对应的表层土壤(0~20 cm)样品73对,其中玉米样品31对,花生样品14对,蔬菜样品28对(小白菜6对、大白菜16对、萝卜6对)。采样点分布见图1。

1.3 分析方法

土壤样品经自然风干后,四分法取样,过2 mm

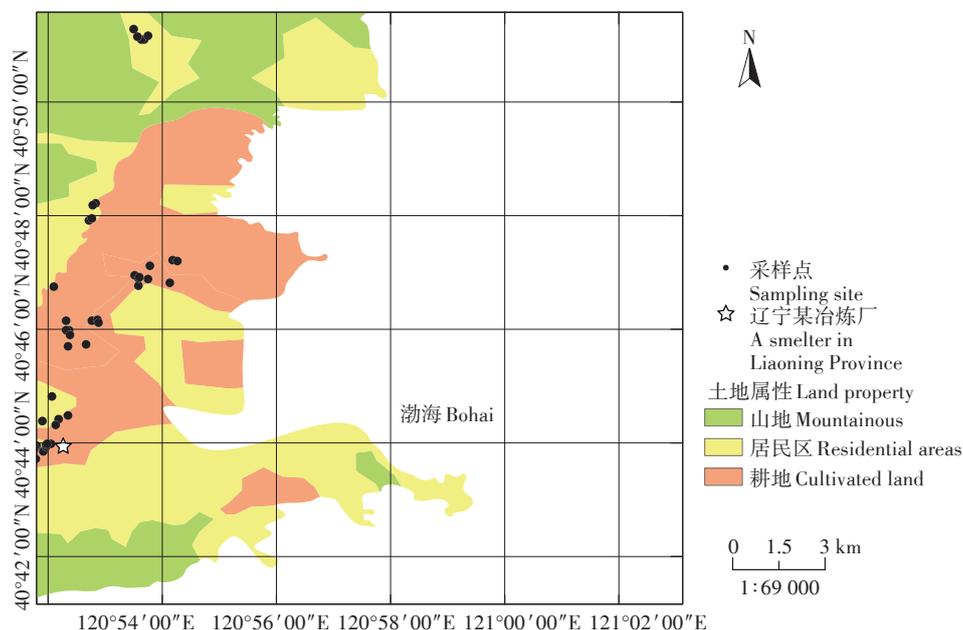


图1 冶炼厂周边采样点分布图

Figure 1 Distribution of sampling points around a northern smelter

筛,用pH计测定pH;过0.149 mm筛,放自封袋备用。农产品样品先用自来水冲洗干净,再用去离子水清洗3次,其中花生和玉米样品用烘箱烘干,最后用粉碎机粉碎,装入自封袋待测^[18];蔬菜样品(地上部分)用滤纸吸干表面多余水分,用打样机均匀打碎,装入自封袋存于冰箱待测^[19]。土壤样品和农产品样品均采用酸系(硝酸-高氯酸-氢氟酸)体系消解,样品中Cr、Cd、Cu、Ni、Pb和Zn的含量使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定,As和Hg的含量使用原子荧光光度计(AFS)测定,测定过程中,土壤样品使用国家标准土壤样品GSS-14和GSS-16进行质量控制,农产品样品使用国家标准物质样品GSB-11和GSB-26进行质量控制^[20]。依据《食品安全国家标准》(GB 5009—2016)相关规定,坚果、谷物类(包括花生、玉米等)的重金属含量以单位干质量计,蔬菜类(包括萝卜、白菜等)的重金属含量以单位湿质量计。数据的记录及处理采用Excel 2010。根据以下公式^[21]计算相关指标:

籽粒富集系数(BCF)=籽粒重金属含量/土壤相应重金属含量

籽粒转运系数(TF)=籽粒重金属含量/茎叶相应重金属含量

1.4 盆栽试验

1.4.1 试验材料

为了判别重金属在污染严重的农产品中的传播途径,本研究选取花生、玉米进一步开展盆栽试验。

为了保证盆栽试验和工厂污染区重金属污染情况的可比性,选取的供试土壤需与污染区土壤具有相同的类型特征,并且没有历史性的重金属污染。其中花生供试土壤取自河南花生主产区,为0~40 cm土壤,去除明显杂质后,风干,混匀,过1 cm×1 cm筛;土壤pH为7.4,Cd含量为0.111 mg·kg⁻¹。Cd污染物为CdCl₂·2.5H₂O,供试花生为花育22,供试容器为直径28 cm、高38 cm的花盆,场地为塑料大棚。

玉米供试土壤取自沈阳新民市大棚基地,为0~40 cm土壤,去除明显杂质后,风干,混匀,过1 cm×1 cm筛;土壤pH为6.0,Pb含量为21.24 mg·kg⁻¹。Pb污染物为Pb(OAc)₂·3H₂O,供试玉米为美锋13号,供试容器为直径28 cm、高38 cm花盆,场地为塑料大棚。

1.4.2 试验设计

(1)土壤加Cd试验:每盆装风干土12.5 kg,加入1.5 mg·kg⁻¹ CdCl₂·2.5H₂O溶液,混匀,平衡30 d。选取大小一致的花生种子10粒播种,待秧苗展开2片叶子时留下长势均匀的3株,3个重复。试验所用肥料为有机钾肥,由沈阳八奇农业科技有限公司提供,其中N+K≥16%、有机质≥16%,未检测出Cd。

(2)土壤加Pb试验:按照土壤加Pb浓度设6个处理水平,分别为0、20、100、200、300、500 mg·kg⁻¹,每个水平3个重复。每盆装风干土6 kg,根据Pb浓度计算Pb(OAc)₂·3H₂O的加入量,将风干土、Pb(OAc)₂·

3H₂O和20g复合肥混匀。基质装盆后,注水至饱和,放置两周后进行播种。

(3)叶面喷施Pb试验:按照喷施的Pb浓度设6个处理水平,分别为0、10、30、50、100、200 mg·L⁻¹,每个水平3个重复,每盆装风干土6 kg。在玉米拔节期到抽穗期之前,每5 d于上午9:00对叶面喷施200 mL不同浓度Pb(OAc)₂·3H₂O溶液,共喷施13次。

2 结果与讨论

2.1 冶炼厂周边农田土壤重金属含量特征

冶炼厂周边农田土壤pH均值为6.4,变异系数为11.0%,其重金属含量特征见表1。污染土壤中Hg、Cd、Zn、Pb、Cu、As、Cr和Ni的平均值分别为土壤背景值的65.2、45.4、6.3、4.2、2.7、1.3、1.0和1.0倍,说明该地区除As、Cr和Ni以外,其他重金属元素均存在明显的污染与富集趋势。其中,Cd、Zn、Cu、Pb和Hg的超标率分别为100%、84.4%、45.3%、32.8%和28.1%,这与刘翠华等^[13]研究表明该冶炼厂周边农田土壤已受到严重的Cd污染,常沙等^[14]研究表明该冶炼厂周边农田土壤主要受Cd、Hg、Zn和Cu的污染结果一致。另外,Hg、Cd、Pb、Cu和Zn的变异系数分别为177.0%、62.6%、59.4%、57.3%和56.8%,说明5种重金属在土壤中的离散程度大,受人为干扰较大。冶炼厂生产活动是该研究区的主要人为活动,推测该地区重金属污染主要受冶炼厂生产活动的影响。

土壤样品Cd含量范围为0~20 mg·kg⁻¹,Pb含量范围为22.5~160.8 mg·kg⁻¹,有3份土壤样品的Pb含量过高,其均距离冶炼厂较近。

2.2 冶炼厂周边农田土壤重金属污染评价

在研究了重金属含量特征的基础上,本研究进一步对含量超标的重金属进行污染评价。具体以《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中的农用地土壤污染风险筛选值

为临界值,采用单因子污染指数和内梅罗综合污染指数评价冶炼厂周边农田土壤重金属污染状况,相关结果见表2。

Cd的单项污染指数平均值(P_i)为4.9,为重度污染水平,这与刘翠华等^[13]研究表明冶炼厂北部15 km范围内土壤Cd为重度污染水平结果一致;Hg和Zn的单项污染指数平均值分别为2.4和1.3,为中度污染和轻度污染水平,其他5种元素的污染指数均低于1.0,为安全或警戒水平。从土壤样品在各级污染程度的分布可知,Cd、Hg和Zn重度污染率分别为58.9%、21.9%和2.7%,Cu轻度污染率为6.8%;Pb、As、Cr和Ni属清洁或警戒水平。综合污染指数平均值($P_{综}$)为3.6,表明土壤整体为重度污染水平。常沙等^[14]的研究表明该研究区土壤为中度污染水平,对比当前结果说明该研究区土壤近两年仍不断受到重金属污染。刘翠华和常沙等^[13-14]的研究采用《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995),本研究采用《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)。两个标准比较,Hg的风险筛选值从0.3 mg·kg⁻¹修订为1.8 mg·kg⁻¹,Ni的风险筛选值从40 mg·kg⁻¹修订为70 mg·kg⁻¹,Pb的风险筛选值从250 mg·kg⁻¹修订为90 mg·kg⁻¹,Cd、As、Cu、Cr和Zn的风险筛选值没有变化,分别为0.3、40、50、150 mg·kg⁻¹和200 mg·kg⁻¹。比较可知,两个标准的Cd限量值未变化,证明该地区Cd长期处于重度污染水平。

2.3 冶炼厂周边农产品重金属含量特征

花生籽粒重金属含量(单位干质量)特征分别见表3和图2a。花生样品Cd含量范围为1.381~2.138 mg·kg⁻¹,Pb含量范围为1.723~8.724 mg·kg⁻¹,Cd、Pb含量较高的样品均分布在冶炼厂附近。花生Cd、Pb平均含量超过《食品中污染物限量》(GB 2762—2017)限量值,其超标率均为100%。花生Pb、As、Cu和Cr的变异系数范围为25.9%~47.0%,属于中等变异

表1 冶炼厂周边农田土壤重金属污染特征

Table 1 Characteristics of heavy metal pollution in farmland around smelter

项目 Items	Cd	Pb	As	Hg	Cr	Ni	Cu	Zn
均值 Mean value/(mg·kg ⁻¹)	4.9	88.4	11.7	2.4	55.8	25.2	54	402.2
变异系数 Variable coefficient/%	62.6	59.4	48.7	177.0	10.5	12.7	57.3	56.8
辽宁省背景值 Background value of Liaoning Province/(mg·kg ⁻¹)	0.108	21.1	8.8	0.04	57.9	25.6	19.8	63.5
均值/背景值 Mean value/Background value	45.4	4.2	1.3	65.2	1.0	1.0	2.7	6.3
农用地土壤污染风险筛选值(GB 15618—2018)	0.3	90	40	1.8	150	70	50	200
Screening value of soil pollution risk of agricultural land/(mg·kg ⁻¹)								
超标率 The over-standard rate/%	100	32.8	0	28.1	0	0	45.3	84.4

($20\% < CV < 50\%$)^[22],说明可能受到冶炼厂生产活动的干扰^[23]。

玉米籽粒重金属含量(单位干质量)特征分别见表4和图2b。玉米样品Cd含量范围为0.003~0.204 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Pb含量范围为0.002~7.250 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,只有2个样品的Pb含量很高,且2个样品均分布在冶炼厂附近。玉米Pb平均含量超过GB 2762—2017限量值,Cd、Pb超标率分别为69.2%和46.2%。玉米Cd、Pb、Cr、Ni、Hg的变异系数均大于50%,属于强度变异($CV > 50\%$); As和Cu的变异系数分别为38.1%和21.9%,属于中等变异^[22],说明玉米籽粒的重金属含量差异比较大,可能受到冶炼厂生产活动的干扰^[23]。

蔬菜重金属含量(单位湿质量)特征分别见表5和图2c。蔬菜样品Cd含量范围为0.015~0.636 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Pb含量范围为0.009~0.320 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 3个样品的

Cd含量和2个样品的Pb含量过高,这5个样品均距离冶炼厂较近。以GB 2762—2017限量值为标准,蔬菜Cd、Pb超标率分别为15.6%和13.1%,其中,小白菜超标率分别为30.3%和19.1%,大白菜和萝卜均未超标,说明小白菜富集Cd、Pb的能力大于大白菜和萝卜。这与贵州铜仁汞矿区小白菜Cd、Pb污染程度大于大白菜和萝卜的研究结论一致^[24]。我们前期研究发现,萝卜比大白菜更容易超标,原因之一是萝卜是根茎类作物,直接从土壤中吸收重金属^[15]。花生和萝卜的果实都在地下,而花生Cd、Pb超标更严重,原因是花生等豆科植物的蛋白中含有的巯基是络合Cd的主要结构^[18]。

由超标率结果可知,花生、玉米和小白菜污染较为严重,建议减少种植花生、玉米和小白菜,适量增加大白菜和萝卜的种植。

表2 单项污染指数(P_i)和内梅罗综合污染指数($P_{综}$)对冶炼厂土壤(0~20 cm)重金属污染状况的评价

Table 2 Pollution status of soil(0~20 cm) heavy metals around a smelter in the north assessed by the pollution index methods

元素 Elements	P_i	样点数 Sample numbers/个					总计 Sum
		$P_i \leq 0.7$ 安全 Security	$0.7 < P_i \leq 1$ 警戒 Guard	$1 < P_i \leq 2$ 轻度污染 Mild contamination	$2 < P_i \leq 3$ 中度污染 Middle level contamination	$P_i > 3$ 重度污染 Serious contamination	
Cd	4.9	7	2	6	15	43	73
Pb	0.3	66	7	0	0	0	73
As	0.3	64	9	0	0	0	73
Cu	0.5	62	4	5	0	0	73
Hg	2.4	53	1	2	1	16	73
Cr	0.2	73	0	0	0	0	73
Ni	0.4	73	0	0	0	0	73
Zn	1.3	14	15	33	9	2	73
$P_{综}$	3.6	9	0	17	11	36	73

表3 花生籽粒重金属含量特征($n=14$)

Table 3 Characteristics of heavy metal contents in peanut seeds($n=14$)

项目 Items	Cd	Pb	As	Cr	Ni	Cu	Zn
均值 Mean value/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	1.723	5.023	1.270	1.243	6.635	15.626	66.004
变异系数 Variable coefficient/%	18.7	47.0	40.9	41.4	96.5	25.9	17.6
限量值(GB 2762—2017)Limited value/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.5	0.2	—	—	—	—	—
超标率 The over-standard rate/%	100	100	—	—	—	—	—

表4 玉米籽粒重金属含量特征($n=31$)

Table 4 Characteristics of heavy metal contents in corn kernels($n=31$)

项目 Items	Cd	Pb	As	Hg	Cr	Ni	Cu	Zn
均值 Mean value/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.076	2.462	0.016	0.003	0.165	0.532	1.897	31.965
变异系数 Variable coefficient/%	74.5	101.9	38.1	56.6	116.1	55.6	21.9	16.7
限量值(GB 2762—2017)Limited value/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.1	0.2	0.5	0.02	1	—	—	—
超标率 The over-standard rate/%	69.2	46.2	0	0	0	—	—	—

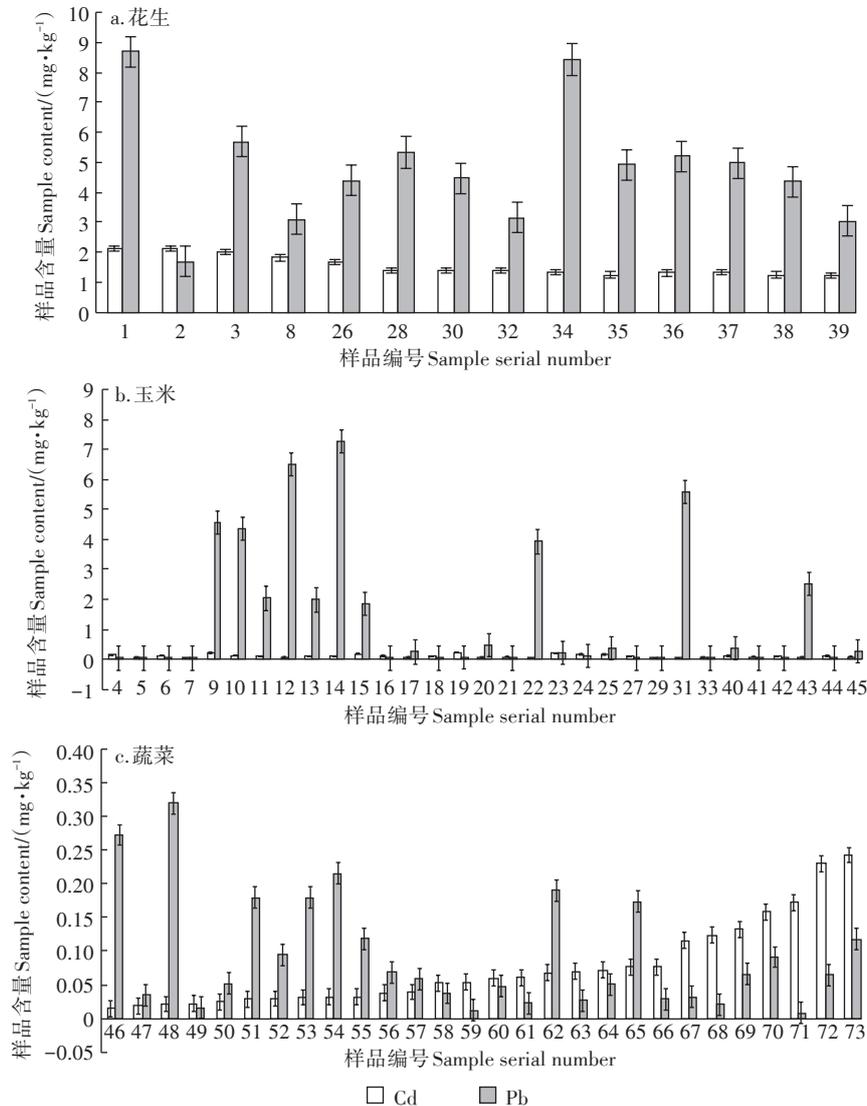


图2 花生、玉米和蔬菜样品 Cd、Pb 含量特征

Figure 2 Characteristics of Cd and Pb contents in peanut, corn and vegetables

表5 蔬菜重金属含量特征($n=28$)Table 5 Characteristics of heavy metal contents of vegetables ($n=28$)

项目 Items	Cd	Pb	Hg	Cr	Ni	Cu	Zn
均值 Mean value/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.110	0.084	0.003	0.051	0.043	0.342	9.511
变异系数 Variable coefficient/%	115.8	97.6	153.8	85.8	119.5	74.6	95.0
限量值 Limited value/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.2	0.3	0.01	0.5	—	—	—
超标率 The over-standard rate/%	15.6	13.1	1.4	0	—	—	—

2.4 冶炼厂周边土壤农产品 Cd、Pb 来源分析

根据超标率分析,花生和玉米的 Cd、Pb 超标率较高。因此,我们进一步通过原位取样分析和盆栽模拟试验相结合的方式探究和验证花生和玉米中 Cd、Pb 的来源及其迁移路径。

2.4.1 土壤 Cd、Pb 含量水平分布特征

土壤 Cd、Pb 含量水平分布特征见图 3。重金属

含量高的土壤集中在冶炼厂附近,随离冶炼厂距离的增加,土壤 Cd、Pb 含量均呈降低趋势。相应地,超标尤其是含量异常高的农产品也主要采自距离冶炼厂较近的地块,1~15 km 的农田土壤及种植的农产品均受到 Cd、Pb 污染。

2.4.2 Cd、Pb 在花生及玉米中的富集系数与转运系数
籽粒富集系数常用来反映植物籽粒对土壤重金属

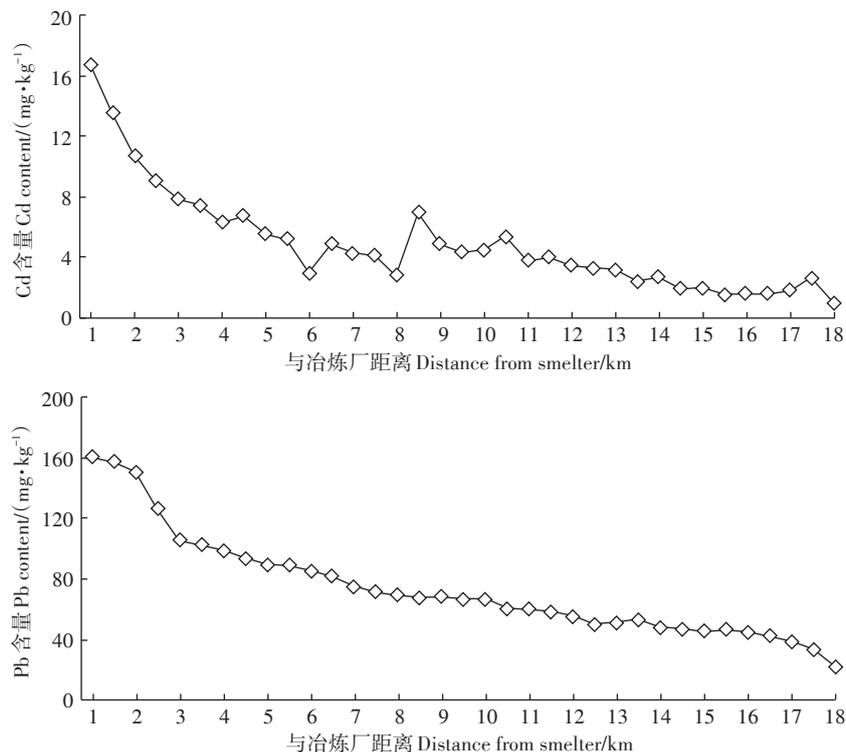


图3 土壤Cd、Pb含量水平分布示意图

Figure 3 Horizontal distributions of Cd and Pb in soil

属富集能力的大小,通常用植物籽粒某种重金属含量与土壤中同种重金属含量的比值表示^[25]。土壤中的重金属被植物根系富集^[26],通过主动吸收或被动吸收进入细胞,进而通过蒸腾作用向地上运输,是农产品中重金属的主要来源。籽粒转运系数常用来反映植物籽粒对茎叶重金属元素转运能力的大小,通常用植物籽粒某种重金属含量与茎叶中同种重金属含量的比值表示^[25]。

本研究利用富集系数和转运系数探究不同农产品在土壤和大气中富集Cd、Pb的能力。农产品籽粒Cd、Pb富集系数和转运系数见表6。花生籽粒Cd的

表6 不同农产品籽粒富集系数与转运系数

Table 6 The seed BCF and TF of different agricultural products

农产品 Agricultural products	重金属 Heavy metal	富集系数BCF		转运系数TF	
		范围 Range	平均值 Average value	范围 Range	平均值 Average value
玉米 Corn	Cd	0.001~0.039	0.113b	0.001~0.025	0.011c
	Pb	0~0.051	0.022c	0~0.424	0.151b
花生 Peanut	Cd	0.294~0.982	0.657a	0.093~0.441	0.254b
	Pb	0.019~0.250	0.104b	0.561~5.028	2.374a

注:同列不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。

Note: Different letters in the same column indicated significant difference among treatments($P<0.05$).

富集系数显著大于Pb($P<0.05$),表明花生籽粒富集土壤Cd的能力高于Pb;玉米籽粒Pb的富集系数显著小于Cd($P<0.05$),表明玉米籽粒富集土壤Pb的能力低于Cd。花生籽粒Cd的转运系数显著小于Pb($P<0.05$),表明Pb比Cd更容易由茎叶向籽粒转运;玉米籽粒Cd的转运系数显著小于Pb($P<0.05$),表明Pb比Cd更容易由茎叶向籽粒转运。

2.4.3 农产品不同器官Cd、Pb分布特征

室内盆栽试验(土壤添加Cd $1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)中,花生各器官Cd含量为根>叶>茎>壳>籽粒(图4),说明土壤中的Cd通过根系转运至茎、叶、壳和籽粒;冶炼厂周边实际大田(土壤和大气中均存在Cd)中,花生各器官Cd含量为叶>茎>根>壳>籽粒,叶和茎的含量高于根,说明叶和茎中的Cd不仅来自根部,也从大气等途径吸收,且对籽粒Cd有一定贡献^[8]。实际大田采集的花生样品中,距冶炼厂1 km的4个样品Cd含量平均值为 $1.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,距冶炼厂10~15 km的5个样品Cd含量平均值为 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,随距冶炼厂距离的增加,花生中Cd含量略有降低,但无显著差异。表明花生籽粒对土壤Cd具有很强的富集能力^[27],推测土壤是花生籽粒Cd的主要来源。

比较盆栽试验(土壤不添加Pb、条件模拟试验

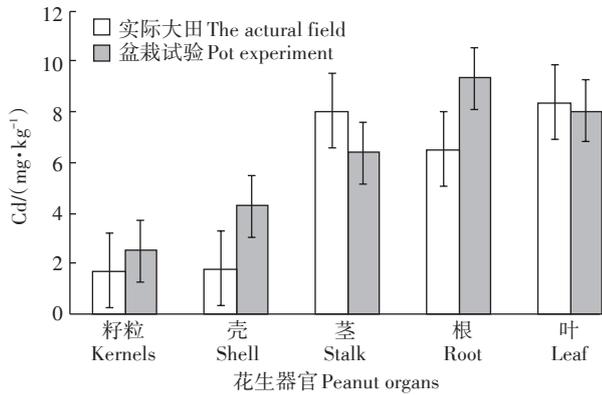


图4 实际大田和盆栽试验花生各器官Cd含量特征

Figure 4 Characteristics of Cd content in various organs of peanut in the actual field and pot experiment

(叶面喷施Pb浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)以及实际大田玉米各器官Pb含量,分析玉米籽粒Pb的污染来源。图5表明,盆栽试验中,玉米各器官Pb含量为根>茎>叶>籽粒,说明土壤中的Pb通过根系转运到达茎和叶,进而到达籽粒;条件模拟试验中,玉米各器官Pb含量为叶>根>茎>籽粒,说明叶面喷施的Pb直接被叶片吸收,且主要积累在叶片,部分转移至茎、根和籽粒;盆栽试验和条件模拟试验中,不同添加浓度时,Pb在玉米各器官的分布规律基本一致。实际大田中,玉米各器官Pb的含量为叶>籽粒>茎>根,玉米叶中Pb含量显著高于其他器官,与叶面喷施Pb的试验结果相同,说明实际大田玉米主要经过叶片吸收大气中的Pb。盆栽试验籽粒Pb含量远小于根,而实际大田籽粒Pb含量显著高于根($P<0.05$),并且土壤Pb污染程度较低时,玉米Pb超标率仍为46.2%,推测大气Pb是玉米籽粒Pb的主要来源。

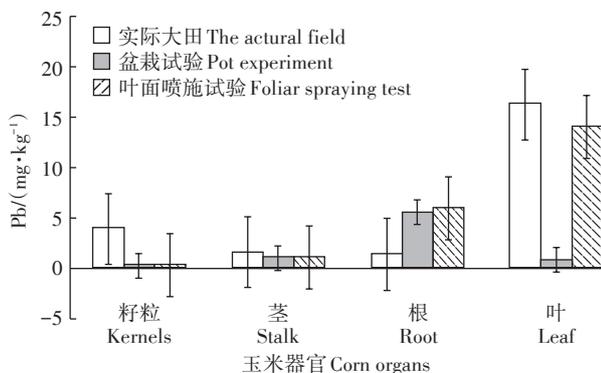


图5 实际大田、盆栽试验和叶面喷施试验玉米各器官Pb含量特征

Figure 5 Characteristics of Pb content in different organs of corn in the actual field, pot experiment and page spray experiment

2.5 农产品人体健康风险评估

农产品质量安全可以通过国家现行标准考量,但更需要进行农产品对人体健康的风险评估,因此已引起越来越多学者的关注。研究的评价指标主要包括暴露风险指数(HQ_v)、健康风险指数(HRI)、发病率(MS)、富集因子(EF)和吸收因子(UF)等^[28-32]。参考相关文献^[33-34],本文采用暴露风险指数(HQ_v)评估进入农产品的Cd、Pb对人体健康产生的风险^[35]。其计算公式为:

$$HQ_v = CDI_v / RfD \quad (1)$$

$$CDI_v = (F_{IR} \cdot C_i) / BW \quad (2)$$

式中:HQ_v为重金属暴露风险指数;CDI_v为通过蔬菜进入人体的重金属平均日摄入量;RfD为重金属在某种暴露途径下的日参考剂量,参照美国环保局(USEPA)的取值,Cd、Pb分别为 $1, 3.5\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$;F_{IR}为食品摄入量,蔬菜依据《中国居民膳食指南(2016)》取300~500 g,花生取50 g^[36];C_i为蔬菜可食部分重金属含量;BW为人体平均体质量,取60 kg。若HQ_v<1,表明对人体不存在健康风险;HQ_v≥1,表明对人体存在健康风险;HQ_v越大,对人体产生的健康风险越大。

不同农产品的Cd、Pb暴露风险指数见表7。花生Cd暴露风险指数为1.4,说明通过花生摄入的Cd会对人体产生一定程度的健康风险;玉米、小白菜、大白菜和萝卜Cd暴露风险指数均小于1,说明通过4种农产品摄入的Cd对人体基本没有产生健康风险。

花生和玉米Pb暴露风险指数分别为1.1和4.7,说明通过食用玉米和花生摄入的Pb会对人体产生一定程度的健康风险;小白菜、大白菜和萝卜Pb暴露风险指数均小于1,说明通过3种农产品摄入的Pb对人体基本没有产生健康风险。

研究区玉米Cd超标率为69.2%,小白菜Pb超标率为19.1%,说明研究区部分玉米和小白菜受到污染;而玉米Cd、小白菜Pb暴露风险指数均小于1,说明通过玉米摄入的Cd和小白菜摄入的Pb基本不会

表7 Cd、Pb日摄入量和暴露风险指数(RfD=1)

Table 7 The daily intake and exposure risk index of Cd and Pb (RfD=1)

项目 (Item)	元素 (Element)	玉米 (Corn)	花生 (Peanut)	小白菜 (Pakchoi)	大白菜 (Chinese cabbage)	萝卜 (Radish)
日摄入量 (Daily intake)	Cd	0.4	1.4	0.7~1.2	0.3~0.5	0.2~0.3
CDI _v	Pb	16.5	3.9	0.7~1.1	0.4~0.7	0.4~0.7
暴露风险指数 (Exposure risk index) HQ _v	Cd	0.4	1.4	0.7~1.2	0.3~0.5	0.2~0.3
	Pb	4.7	1.1	0.2~0.3	0.1~0.2	0.1~0.2

对人体健康产生风险。利用暴露风险指数评估重金属对人体产生的健康风险,其准确性主要与重金属的日参考剂量、食品摄入率等参数的取值以及有关人体健康风险评价标准的制定有关。为了提高评估的准确性,可以利用大数据优化、相关参数筛选及细化和完善标准评价体系来实现。

3 结论

(1)冶炼厂周边研究区域农田土壤Hg、Cd、Zn、Pb和Cu呈明显的污染与富集趋势,整体呈重度污染水平。花生、玉米和蔬菜均受到Cd、Pb的污染,建议减少花生、玉米和小白菜种植,适当增加种植大白菜和萝卜。

(2)综合分析土壤Cd、Pb含量水平分布特征,农产品Cd、Pb污染特征,富集系数与转运系数,农产品不同器官Cd、Pb分布特征,推测冶炼厂周边花生籽粒Cd主要来自土壤,大气沉降是玉米籽粒Pb的主要来源。

(3)根据暴露风险指数评价农产品安全,通过花生摄入的Cd、Pb,小白菜摄入的Cd和玉米摄入的Pb会对人体产生一定程度的健康风险。

参考文献:

- Li Z W, Li J H, Pan G X, et al. Grain contents of Cd, Cu and Se by 57 rice cultivars and the risk significance for human dietary uptake[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(3):112-115.
- Bhatia A, Singh S, Kumar A. Heavy metal contamination of soil, irrigation water and vegetables in peri-urban agricultural areas and markets of Delhi[J]. *Water Environment Research*, 2015, 87(11):2027-2034.
- Soltani N, Keshavarzi B, Moore F, et al. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505(6):712-723.
- 骆永明,滕应.我国土壤污染退化状况及防治对策[J].*土壤*, 2006, 38(5):505-508.
LUO Yong-ming, TENG Ying. Status of soil pollution degradation and countermeasures in China[J]. *Soils*, 2006, 38(5):505-508.
- Fytianos K, Katsianis G, Triantafyllou P, et al. Accumulation of heavy metals in vegetables grown in an industrial area in relation to soil[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 67(3):423-430.
- 陈君石.建立国家食品安全风险评估中心的意义与挑战[J].*中华预防医学杂志*, 2012, 46(1):9-10.
CHEN Jun-shi. Significance and challenges of establishing a national food safety risk assessment center[J]. *Chinese Journal of Preventive Medicine*, 2012, 46(1):9-10.
- 董欣悦,宋超,张聪,等.中国养殖中华绒螯蟹中镉的残留现状及膳食风险评估[J].*生态环境学报*, 2019, 28(3):564-570.
DONG Xin-yue, SONG Chao, ZHANG Cong, et al. Status of cadmium residues and dietary risk assessment in chinese farmed mitten crab[J]. *Journal of Ecological Environment*, 2019, 28(3):564-570.
- 王飞,王建国,刘登望,等.不同花生品种对稻田镉富集及转运的研究[J].*中国油料作物学报*, 2019, 41(4):568-576.
WANG Fei, WANG Jian-guo, LIU Deng-wang, et al. Cadmium concentration and translocation in paddy fields with different peanut varieties[J]. *Chinese Journal of Oil Crops Sciences*, 2019, 41(4):568-576.
- 殷云龙,李晓明,华建峰,等.土壤和叶面Pb污染对小麦生长和体内Pb分布和积累的影响[J].*植物资源与环境学报*, 2010, 19(2):28-33.
YIN Yun-long, LI Xiao-ming, HUA Jian-feng, et al. Effects of Pb pollution of soil and leaf surface on growth, Pb distribution and accumulation of wheat (*Triticum aestivum*) [J]. *Journal of Plant Resources and Environment*, 2010, 19(2):28-33.
- 张素娟,肖玲,孙科,等.某冶炼厂周边农田土壤重金属复合污染研究[J].*农业现代化研究*, 2009, 30(2):243-247.
ZHANG Su-juan, XIAO Ling, SUN Ke, et al. Study on characteristic of heavy metals contaminated farm land soil around a smelter[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2009, 30(2):243-247.
- 郑喜坤,鲁安怀,高翔,等.土壤中重金属污染现状与防治方法[J].*土壤与环境*, 2002, 11(1):79-84.
ZHENG Xi-kun, LU An-huai, GAO Xiang, et al. Contamination of heavy metals in soil present situation and method[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(1):79-84.
- 李亮亮,王延松,张大庚,等.葫芦岛市土壤铅空间分布及污染评价[J].*土壤*, 2006, 38(4):465-469.
LI Liang-liang, WANG Yan-song, ZHANG Da-geng, et al. Spatial distribution of soil Pb and its pollution evaluation of Huludao City[J]. *Soils*, 2006, 38(4):465-469.
- 刘翠华,依艳丽,张大庚,等.葫芦岛锌厂周围土壤镉污染现状研究[J].*土壤通报*, 2003, 34(4):326-329.
LIU Cui-hua, YI Yan-li, ZHANG Da-geng, et al. Cadmium pollution of soil in the surrounding area of Huludao Zinc Plant[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2003, 34(4):326-329.
- 常沙,徐文迪,黄殿男,等.葫芦岛锌厂周边土壤重金属污染状况及生态风险评估[J].*湖南生态科学学报*, 2017, 4(3):9-14.
CHANG Sha, XU Wen-di, HUANG Dian-nan, et al. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of soil around Huludao Zinc Smelter[J]. *Journal of Hunan Ecological Science*, 2017, 4(3):9-14.
- Li B, Wang Y H, Jiang Y, et al. The accumulation and health risk of heavy metals in vegetables around a zinc smelter in northeastern China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23: 25114-25126.
- 吴双桃,吴晓芙,胡曰利,等.铅锌冶炼厂土壤污染及重金属富集植物的研究[J].*生态环境*, 2004, 13(2):156-157, 160.
WU Shuang-tao, WU Xiao-fu, HU Yue-li, et al. Studies on soil pollution around Pb-Zn smelting factory and heavy metals hyperaccumulators[J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(2):156-157, 160.
- 潘恒礼,杨尚锋,高永学.葫芦岛锌厂铅锌密闭鼓风炉工程综述

- [J]. 中国有色冶炼, 2007(1):7-10.
PAN Heng-li, YANG Shang-feng, GAO Yong-xue. A summary of imperial smelting furnace project of Huludao Zinc Plant[J]. *Chinese Non-ferrous Smelting*, 2007(1):7-10.
- [18] 王姗姗, 张红, 王颜红, 等. 土壤类型与作物基因型对花生籽实镉积累的影响[J]. 应用生态学报, 2012, 23(8):2199-2204.
WANG Shan-shan, ZHANG Hong, WANG Yan-hong, et al. Effects of soil type and crop genotype on cadmium accumulation in peanut (*Arachis hypogaea*) kernels[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23(8):2199-2204.
- [19] 陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 等. 不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选[J]. 环境科学, 2019, 40(10):4647-4653.
CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, et al. Accumulation of Cd in different crops and screening of low-Cd accumulation cultivars[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(10):4647-4653.
- [20] 魏迎辉. 基于受体模型的污染农田源解析方法研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018:11-12.
WEI Ying-hui. Study of method for source apportionment of polluted farmland soil based on receptor model[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018:11-12.
- [21] 鄢小龙, 马宏朕, 李元, 等. 铅锌矿区周边农田 Cd、Pb 低累积玉米品种筛选[J]. 云南农业大学学报, 2019, 34(6):1076-1083.
YAN Xiao-long, MA Hong-lian, LI Yuan, et al. Screening *Zea mays* cultivars based upon accumulation of Cd and Pb in the farmland around the lead-zinc mine area[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2019, 34(6):1076-1083.
- [22] 陈锦芳, 方宏达, 巫晶晶, 等. 基于 PMF 和 Pb 同位素的农田土壤中重金属的分布与来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5):1026-1035.
CHEN Jin-fang, FANG Hong-da, WU Jing-jing, et al. Distribution and source apportionment of heavy metals in farmland soils using PMF and lead isotopic composition[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5):1026-1035.
- [23] 柴立元, 李青竹, 李密, 等. 锌冶炼污染物减排与治理技术及理论基础研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(4):1-10.
CHAI Li-yuan, LI Qing-zhu, LI Mi, et al. Research advances on reduction and treatment technology of pollutants discharged from zinc smelting[J]. *Nonferrous Metal Science and Engineering*, 2013, 4(4):1-10.
- [24] 湛天丽, 黄阳, 何腾兵, 等. 贵州铜仁汞矿区主要农产品重金属污染及其健康风险评估[J]. 安全与环境学报, 2017, 17(4):1524-1529.
ZHAN Tian-li, HUANG Yang, HE Teng-bing, et al. Heavy metal pollution and health risk in major agricultural products in Tongren mercury mine area, Guizhou[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, 17(4):1524-1529.
- [25] 邹素敏, 杜瑞英, 文典, 等. 不同品种蔬菜重金属污染评价和富集特征研究[J]. 生态环境学报, 2017, 26(4):714-720.
ZOU Su-min, DU Rui-ying, WEN Dian, et al. Enrichment characteristics analysis and assessment on heavy metal contamination of different vegetables[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(4):714-720.
- [26] 杨惟薇, 刘敏, 曹美珠, 等. 不同玉米品种对重金属铅镉的富集和转运能力[J]. 生态与农村环境学报, 2014, 30(6):774-779.
YANG Wei-wei, LIU Min, CAO Mei-zhu, et al. Accumulation and transfer of lead (Pb) and cadmium (Cd) on different species of maize [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2014, 30(6):774-779.
- [27] 石一珺, 徐颖菲, 倪中应, 等. 杭州市主要农作物对镉的富集差异及其影响因素[J]. 浙江农业科学, 2019, 60(7):1230-1233.
SHI Yi-jun, XU Ying-fei, NI Zhong-ying, et al. Cadmium enrichment differences and influencing factors of main crops in Hangzhou [J]. *Zhejiang Nongye Kexue*, 2019, 60(7):1230-1233.
- [28] Khaled S, Balkair M. Field accumulation risks of heavy metals in soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia[J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2016, 23:S32-S44.
- [29] Khan S, Cao Q, Zheng Y M, et al. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(3):686-692.
- [30] Jeena T S, Reddy V R. Impact of irrigation water quality on human health: A case study in India[J]. *Ecological Economics*, 2009, 68(11):2800-2807.
- [31] Tijani M N. Contamination of shallow groundwater system and soil-plant transfer of trace metals under amended irrigated fields[J]. *Agricultural Water Management*, 2009, 96(3):437-444.
- [32] 高杨, 李琦, 许东升. 煤矿区果菜类蔬菜重金属富集特征及污染风险评价[J]. 山西农业大学学报, 2018, 38(5):64-70.
GAO Yang, LI Qi, XU Dong-sheng. Enrichment characteristics and pollution risk assessment of fruit vegetable around coal mine[J]. *Journal of Shanxi Agricultural University*, 2018, 38(5):64-70.
- [33] 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.
LI Chun-fang, CAO Jian-fei, LÜ Jian-shu, et al. Ecological risk assessment of soil heavy metals for different types of land use and evaluation of human health[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(12):5628-5638.
- [34] 米艳华, 雷梅, 黎其万, 等. 滇南矿区重金属污染耕地的植物修复及其健康风险[J]. 生态环境学报, 2016, 25(5):864-871.
MI Yan-hua, LEI Mei, LI Qi-wan, et al. Phytoremediation and health risk assessment of heavy metals pollution in mining area farmland of southern Yunnan Province[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(5):864-871.
- [35] Chary N S, Kamala C T, Raj D S S. Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, 69(3):513-524.
- [36] 康辉. 花生食用有讲究[J]. 农业知识: 百姓新生活, 2013(8):52.
KANG Hui. It is exquisite to eat peanut[J]. *Agricultural Knowledge: People's New Life*, 2013(8):52.