

doi: 10.12029/gc20210303

朱丹尼, 邹胜章, 周长松, 卢海平, 谢浩. 2021. 不同耕作类型下土壤-农作物系统中汞、砷含量与生态健康风险评价[J]. 中国地质, 48(3): 708-720.

Zhu Danni, Zou Shengzhang, Zhou Changsong, Lu Haiping, Xie Hao. 2021. Hg and As contents of soil-crop system in different tillage types and ecological health risk assessment[J]. *Geology in China*, 48(3): 708-720(in Chinese with English abstract).

不同耕作类型下土壤-农作物系统中汞、砷含量 与生态健康风险评价

朱丹尼, 邹胜章, 周长松, 卢海平, 谢浩

(中国地质科学院岩溶地质研究所, 自然资源部/广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:针对废弃矿山遗留生态环境问题, 选择贵州丹寨废弃金汞矿为研究区, 基于野外系统样品采集, 通过原子荧光法和电感耦合等离子体质谱法分析了区内土壤和农作物中的汞(Hg)、砷(As)浓度, 采用单指标污染标准指数法、单因子污染指数法、潜在生态危害指数法和目标危险系数法评价了区内Hg、As污染程度及生态健康风险。结果显示: 旱地土壤Hg、As平均浓度均超农用地土壤重金属风险筛选值, 超标率分别为75.47%和67.92%; 土壤Hg污染严重, 总体呈极重污染级别, 土壤As则以中-极重污染级别为主; 玉米地上部分(以下简称玉米)Hg、As超标率分别为36.36%和4.55%, 玉米Hg处于轻污染水平, 玉米As总体未受污染。相比于旱地-玉米系统, 水田土壤Hg的超标率和污染程度均更高, 超标率高达89.19%, 呈极重污染级别, 而水田土壤As超标率仅为22.22%, As污染水平低于旱地土壤; 水稻地上部分(以下简称水稻)Hg、As平均浓度均略超食品安全标准, 超标率分别为54.55%和18.18%, 水稻Hg、As污染均高于玉米, 污染等级处于轻-中污染水平。生态健康风险评价表明, 土壤Hg以极强生态风险为主, As以轻微生态风险为主; 虽然土壤富集Hg, 但其向农作物籽实的迁移量小, 因此食用玉米和大米对人体健康尚不构成Hg非致癌风险。然而, 水稻As富集导致食用大米对人群产生明显的As非致癌和致癌健康风险。该研究对保障矿区居民生活健康具有重要意义, 研究结果可为矿区生态环境影响评估及生态恢复提供科学依据。

关键词:土壤; 农作物; 汞; 砷; 生态健康风险; 废弃矿山; 贵州丹寨

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2021)03-0708-13

Hg and As contents of soil-crop system in different tillage types and ecological health risk assessment

ZHU Danni, ZOU Shengzhang, ZHOU Changsong, LU Haiping, XIE Hao

(*Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences; Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of National Resources, Guilin 541004, China*)

收稿日期: 2020-04-06; 改回日期: 2020-07-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0406104)、广西重点研发计划课题(2018AB37008)和中国地质调查局地质调查项目(DD20190825)联合资助。

作者简介: 朱丹尼, 女, 1991年生, 硕士, 助理研究员, 主要从事岩溶水文地质、环境地质方面的研究; E-mail: zhudanni@mail.cgs.gov.cn。

通讯作者: 卢海平, 男, 1987年生, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为岩溶水文地质; E-mail: luhaiping@mail.cgs.gov.cn。

Abstract: Aiming at the problems of ecological environment left behind by abandoned mines, the abandoned gold-mercury mine in Danzhai, Guizhou Province was selected as the research area. Based on the field systematic sampling, the concentrations of mercury (Hg) and arsenic (As) in the soils and crops were analyzed by atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. The heavy metal pollution level and ecological health risk of soils and crops were evaluated by single factor standard index, single factor index method, potential ecological hazard index and target hazard quotient. The results show that the average concentrations of Hg and As in dryland soil exceed the screening value of heavy metals in agricultural soils, with the exceeding rates of 75.47% and 67.92% respectively. Dryland soil Hg is seriously polluted, showing extremely heavy pollution level, while soil As is mainly medium to extremely heavy pollution. The exceeding rates of Hg and As in aboveground parts of corn (hereinafter referred to as corn) are 36.36% and 4.55% respectively. Corn Hg is slightly polluted, and corn As is not polluted in general. Compared with the dryland-corn system, the Hg over-standard rate and pollution degree of paddy soil are higher, with the exceeding rate of 89.19%, showing an extreme pollution level. However, the over-standard rate of As in paddy soil is only 22.22%, and the As pollution level is lower than that of dryland soil. The average Hg and As concentrations of aboveground rice (hereinafter referred to as rice) are slightly higher than the food safety standards, and the exceeding rates are 54.55% and 18.18% respectively. The Hg and As pollution levels of rice keep higher than those of corn, and the pollution levels is in the light to medium range. The potential ecological hazard index shows that Hg ecological risk in soils is mainly extremely strong, and As ecological risk is mainly slight. It is difficult for Hg to migrate to crop seeds, so there is no obvious non-carcinogenic risks by eating corn and rice. However, the accumulation of As in rice can result in significant non-carcinogenic and carcinogenic health risks. This study is of great significance to ensure the health of mining residents, and the results can provide scientific basis for the ecological environment impact assessment and ecological restoration in mining areas.

Key words: soil; crops; mercury; arsenic; ecological health risk; abandoned mine; Danzhai, Guizhou Province

About the first author: ZHU Danni, female, born in 1991, master, assistant researcher, engaged in the research of karst hydrogeology and environmental geology; E-mail:zhudanni@mail.cgs.gov.cn.

About the corresponding author: LU Haiping, male, born in 1987, master, assistant researcher, engaged in the karst hydrogeology research; E-mail:luhaiping@mail.cgs.gov.cn.

Fund support: Funded by National Key R & D Program (No.2017YFC0406104), Guangxi Key R & D Program (No.2018AB37008) and Geological Survey Program of China Geological Survey (No.DD20190825).

1 引言

根据《土壤环境质量标准》(GB15618-1995), Hg和As是土壤环境中应重点监控的有毒有害元素之一。重金属Hg作为全球性污染物,具有显著的神经毒性、致癌性、生殖毒性和肾脏毒性(冯新斌等,2013);Hg及其化合物可通过食物链积累并产生生物放大效应,从而危害人体健康安全(Cheng et al., 2006)。类金属As,单质形态无毒,但砷化合物不仅具有致癌性和致突变性,同时还是一种致畸元素(周言凤,2012);人体摄入过量砷化物,会产生神经系统、呼吸系统、皮肤、肝脏、肾脏等毒性。金属矿产的开发利用是土壤和农作物等环境中Hg、As污染的一大来源(Candeias et al., 2014)。贵州务川汞矿区土法炼汞的年释汞量可达3.7~9.6 t(李平等, 2006),而万山汞矿区内堆积的炉渣向大气排放汞

量达0.96~3.0 kg/a(仇广乐,2005)。大量汞元素的释放致使万山矿区土壤Hg含量高达3.06~2920 mg/kg,区内多种农作物可食部分的Hg含量均超《食品安全国家标准》(GB2762-2017)(夏吉成等,2016),其中精米总Hg和甲基汞的均值分别为(14.2±7.0) μg/kg和(7.29±3.957) μg/kg(李瑞阳等,2016)。Candeias et al.(2014)报道了葡萄牙Panasqueira矿区内土壤-植被系统的重金属污染状况,发现矿区土壤As均值为223.6 mg/kg,蔬菜中As浓度范围为0.8~14.4 mg/kg,均已受到严重污染。Larios et al.(2012)对西班牙4个不同废弃汞矿区沉积物及土壤中As污染研究发现,总As浓度高达300~67000 mg/kg,高强度的矿业开发给周边环境带来了显著的As污染风险。

丹寨金汞矿是一处富含汞、金的多金属矿床,开采历史悠久,主要产出矿物为汞金属,后期进行

金的开采及冶炼。类金属砷是金的伴生元素,在金矿的开采过程中导致大量砷元素的释放。该矿区早期的开采与冶炼方式较为粗放,尾渣露天堆放、废气直接排放,导致矿区土壤中Hg含量高达5.91~327.5 mg/kg(1998年)(林维齐等,1998)、土壤As含量高达77.9~206.2 mg/kg(2010年)(苏连文,2010),远高于《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018)的风险筛选值(6.5<pH<7.5,水田Hg≤0.6 mg/kg,水田As≤25 mg/kg)。孙雪城等(2014)报道了丹寨金汞矿区土壤和农作物中Hg、As含量的分布情况,其中土壤总Hg和总As浓度分别为11.5~79.7 mg/kg和23.7~356.5 mg/kg,玉米、水稻、辣椒和红薯4种作物的地上部分总Hg含量在0.1~11.5 mg/kg,总As含量在0.3~3.7 mg/kg,农作物中总Hg和总As含量均超过国家食品卫生限量标准,分别是《食品安全国家标准》(GB2762-2017)中所允许最大总Hg和最大总As的10~1150倍和1.6~7.4倍。喻子恒等(2017)对矿区稻田土壤重金属含量进行了详细报道,稻田土壤Hg、As含量分别为1.13~77.1 mg/kg、7.66~73.5 mg/kg,区内92.86%的稻田土壤遭到重金属重度污染,其中土壤Hg呈重度污染、土壤As表现为轻度污染。土壤重金属污染直接影响农产品的产量与质量,并直接或间接地通过食物链危害人体健康,给当地食物链安全带来巨大的生态环境风险。

丹寨金汞矿虽然早已闭坑,但矿区内仍存在尾矿库、废石堆、矿坑排水等持续性污染源,尾渣可能是潜在的汞、砷释放源(孙雪城等,2014)。以往的研究工作多集中在土壤重金属污染方面,虽偶有涉及矿区农作物(孙雪城等,2014),但对重金属在土壤-农作物系统中分布、污染程度的研究较少。将土壤-农作物作为一个系统单元进行研究,能更好地阐明土壤中化学物质对农产品的影响(顾涛等,2017)。本文以丹寨废弃矿山影响带内土壤-农作物系统为研究对象,在对比分析旱地耕作系统和水田耕作系统下土壤与农作物中Hg、As含量分布特征的基础上,采用单指标污染标准指数法和单因子污染指数法进行污染评价,采用Hakanson潜在生态危害指数法和目标危险系数法开展Hg、As的生态健康风险评价,以期对矿区重金属生态修复提供科学参考。

2 材料与方 法

2.1 研究区概况

丹寨金汞矿位于贵州省丹寨县东南部约13 km的乌水河峡谷内,地理坐标为26°09'N, 107°58'E。该矿自1952年开始生产,至1986年间均进行汞矿的开采及冶炼,20世纪80年代后期进行金矿的探采及试冶。由于矿产资源逐渐枯竭,金汞矿于1995年5月全面停止生产。停采后,矿区遗留大量矿渣、尾矿、废水废液等矿业废物,给当地带来严峻的生态环境问题。

2.2 样品采集与测试

2018年6—9月,于研究区内共采集土壤样品89组,其中53组旱地土壤、36组水稻田土壤;采集旱地种植作物玉米样22组,其中19组茎叶样和3组玉米果实样;采集水田种植作物水稻样22组,其中茎叶样15组、稻米样7组。利用四分法采集土壤样品,采样深度0~30 cm,均匀混合,装入自封袋,备用送检。农作物样品的采集选择作物生长和成熟期,分别采集茎叶和果实样,装入自封袋,备用送检。采样点分布如图1所示。

土壤汞、砷采用原子荧光法测定,参考标准《土壤质量总汞、总砷、总铅的测定》(GB/T 22105.2-2008)。土壤汞的测试过程中,随机抽取30%样品进行平行测定,平行双样的测定误差范围在6.21%~9.34%;每批次分析时插入GSS-27、GSS-28等国家一级标准物质,测定值与标准值相对误差范围在4.33%~6.12%。土壤砷的测定过程中,随机抽取30%样品进行平行测定,平行双样的测定误差范围在5.45%~8.24%;每批次分析时插入GSS-27、GSS-28等国家一级标准物质,测定值与标准值相对误差范围在3.15%~5.24%。

农作物汞采用冷原子荧光光谱法测定,参考标准《生态地球化学评价动植物样品分析方法》(DZ/T 0253.3-2014),测试中抽取100%样品进行平行测定,平行双样的测定误差范围在5.08%~6.21%,每批次分析时插入GSS-7、GSS-11等国家一级标准物质,测定值与标准值相对误差范围在3.85%~6.64%。农作物砷采用电感耦合等离子体质谱法进行测定,参考标准《生态地球化学评价动植物样品分析方法》(DZ/T 0253.1-2014),测试中抽取100%

表1 单指标污染标准指数法和单因子污染指数法
污染评价分级Table 1 Index grades of single factor standard index and
single factor index method

级别	单指标污染 标准指数法	污染等级	单因子污染指数	污染等级
I	≤0	未污染	<1	未污染
II	0~0.2	轻污染	1~2	轻污染
III	0.2~0.6	中污染	2~3	中污染
IV	0.6~1.0	较重污染	≥3	重污染
V	1.0~1.5	严重污染		
VI	>1.5	极重污染		

2.4 Hg、As生态健康风险评价方法

2.4.1 土壤Hg、As潜在生态风险评价

采用Hakanson潜在生态危害指数法(Hakanson, 1980)评价研究区旱地和水田土壤中Hg、As的潜在生态风险。其计算公式如下:

$$E_r^i = \frac{C_i}{C_0} \times T_r^i \quad (3)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (4)$$

式中, E_r^i 为土壤中单项重金属潜在生态风险指数; RI 为综合潜在生态风险指数; C_i 为土壤中某重金属浓度; C_0 为某重金属参比值, 取凯里市土壤重金属背景值; T_r^i 为某重金属的毒性响应系数(Hg、As毒性响应系数分别为40和10)。 E_r^i 和 RI 的潜在生态风险分级参见文献(鲍丽然等, 2018)。

2.4.2 农作物Hg、As健康风险评价

土壤重金属暴露于人体的主要途径是经口摄入(鲍丽然等, 2018), 而农作物是土壤重金属经口摄入的主要载体。因此, 进行农作物Hg、As健康风险评价是衡量土壤-农作物系统中Hg、As健康风险的关键。

采用目标危险系数法(Target hazard quotient, THQ)评价研究区居民通过食用玉米和水稻而引起的健康风险, 其中Hg对人体健康具有非致癌风险、As对人体健康具有非致癌和致癌风险。其计算公式如下:

$$HQ = \sum_{i=1}^n HQ_i = \sum_{i=1}^n \frac{C_{crop}^i \times EF \times ED \times F_{IR}}{RfD_i \times BE \times AT} \quad (5)$$

$$CR = \sum_{i=1}^n CR_i = \sum_{i=1}^n \frac{C_{crop}^i \times EF \times ED \times F_{IR} \times SF_i}{RfD_i \times BE \times AT} \quad (6)$$

式中, HQ_i 为单项重金属非致癌健康风险指

表2 健康风险评价模型参数取值

Table 2 Exposure parameters of health risk assessment
model

参数	定义	单位	参考值	
			成人	儿童
C_{crop}^i	农作物重金属含量	mg/kg		
EF	暴露频率	d/a	350	350
ED	暴露年限	a	25	6
F_{IR}	玉米	日均作物摄入量	0.15	0.1
	大米		0.402	0.101
BW	体重	kg	56.8	15.9
AT	平均暴露时间	d	365ED	365ED

数, HQ 表示综合重金属非致癌健康风险指数; CR_i 为单项重金属致癌健康风险指数, CR 表示综合重金属致癌健康风险指数。 HQ 值小于1, 表明暴露人群经农作物摄入Hg、As的非致癌风险可接受, 反之则可引起人体健康的非致癌风险, 且 HQ 值越大则代表重金属对人体健康风险越高。 CR 的可接受范围为 10^{-6} ~ 10^{-4} , 高于该量级则存在明显致癌健康风险。 RfD_i 表示重金属非致癌日均摄入量, Hg、As参考计量均为 3.0×10^{-4} mg/(kg·d); SF_i 为重金属致癌因子, As的致癌因子为1.5 (kg·d)/mg; 其他模型参数及取值见表2(USEPA, 2013; 环境保护部, 2014; 张文新等, 2017)。

2.5 数据处理

采用OriginPro9.1和Excel2010进行数据处理与分析, 采样点分布图和污染分布图采用MapGIS 6.7绘制。

3 结果与讨论

3.1 旱地-玉米系统中汞、砷含量分布特征

旱地-玉米系统中汞、砷含量统计特征如表3所示。研究区旱地土壤主要为棕色亚黏土, 其Hg、As含量范围分别为0.3~258.26 mg/kg、6.11~271.54 mg/kg, 均值分别为28.22 mg/kg和49.24 mg/kg。Hg、As平均浓度分别是国家农用地土壤重金属风险筛选值(生态环境部, 2018)的11.76倍和1.64倍, 土壤Hg和As超标率分别为75.47%和67.92%。土壤Hg、As含量均呈对数正态分布(图2), Hg分布频数最多的区间为8.09~18.4 mg/kg, As分布频数最多的区间为35.36~90.46 mg/kg, 且空间变异性较强, 表明其在空间上分布不均。

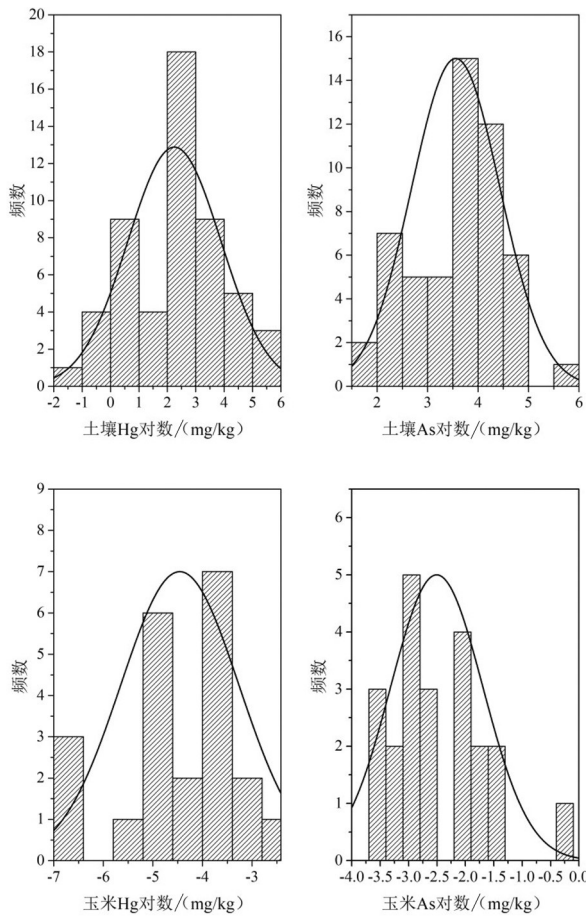


图2 旱地-玉米系统Hg、As频数分布图

Fig.2 Frequency distribution of Hg and As in dryland-corn System

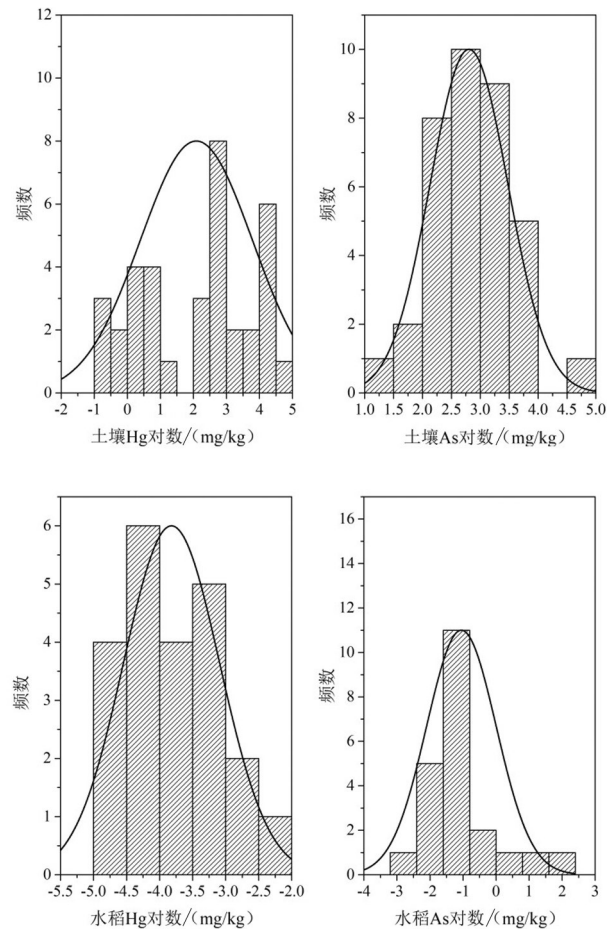


图3 水田-水稻系统Hg、As频数分布图

Fig.3 Frequency distribution of Hg and As in paddy-rice system

玉米地上部分(以下简称玉米)Hg、As含量范围分别为0.001~0.082 mg/kg、0.026~0.728 mg/kg,均值分别为0.019 mg/kg和0.12 mg/kg。玉米Hg、As平均浓度均未超食品安全国家标准,但最大值均明显高于限量值,玉米Hg、As超标率分别为36.36%和4.55%。玉米Hg含量呈对数正态分布(图2),分布频数最多的区间为0.006~0.032 mg/kg,该范围内存在部分Hg超标点,超标倍数在1.09~1.6倍;玉米As含量呈近似对数正态分布(图2),分布频数最多的区间为0.026~0.13 mg/kg,均在食品安全限内。与土壤Hg、As含量空间分布特征相似,玉米Hg、As含量在空间上亦表现出较高的空间变异性,分布不均,受人为活动影响较大。

3.2 水田-水稻系统中汞、砷含量分布特征

水田-水稻系统中汞、砷含量统计特征如表3所示。研究区水田土壤主要为黑色淤泥质土,其Hg、

As含量范围分别为0.37~94.33 mg/kg、3.48~94.69 mg/kg,均值分别为22.36 mg/kg、20.74 mg/kg。土壤Hg平均浓度是农用地重金属风险筛选值的37.27倍,超标率高达89.19%;As平均含量未超风险筛选值,但部分点存在超标现象,超标率为18.92%。土壤Hg、As含量均呈对数正态分布(图3),Hg分布频数最多的区间为9.0~18.706 mg/kg,As分布频数最多的区间为7.47~26.15 mg/kg,空间上亦表现出中等一较强的变异性。

水稻地上部分(以下简称水稻)Hg、As含量范围分别为0.007~0.092 mg/kg、0.044~8.610 mg/kg,均值分别为0.028 mg/kg和0.819 mg/kg,Hg、As平均浓度分别超国家食品安全限值的1.4倍和1.64倍,总体超标率分别为54.55%和18.18%。水稻Hg、As含量均呈对数正态分布(图3),Hg分布频数最多的区间为0.007~0.026 mg/kg,As分布频数最多的区间为

表3 不同耕作类型下重金属含量特征统计(mg/kg)
Table 3 Statistics of heavy metal contents in different tillage types(mg/kg)

统计量	旱地土壤		玉米		水田土壤		水稻	
	Hg	As	Hg	As	Hg	As	Hg	As
最小值	0.3	6.11	0.001	0.026	0.37	3.48	0.007	0.044
最大值	258.26	271.54	0.082	0.728	94.33	94.69	0.092	8.610
平均值	28.22	49.24	0.019	0.12	22.36	20.74	0.028	0.819
标准差	47.33	43.32	0.019	0.15	26.73	16.5	0.021	1.808
中值	11.75	39.28	0.012	0.063	14.79	17.99	0.022	0.269
变异系数	1.41	0.78	0.97	1.21	1.18	0.78	0.73	2.21
超标率/%	75.47	67.92	36.36	4.55	89.19	18.92	54.55	18.18
土壤重金属风险筛选值	2.4 *	30 *	/	/	0.6 *	25 *	/	/
食品中重金属限量值	/	/	0.02	0.5	/	/	0.02	0.5

注：“*”表示土壤pH为6.5~7.5条件下的土壤重金属风险筛选值。

0.18~0.511 mg/kg,可见区内多数采样点的Hg、As含量均在安全限值内。值得注意的是,As的变异系数高达2.21,说明水稻中As含量受人为影响极大,可能与矿业开采、灌溉、施肥及农药施用等因素相关(Zhu et al.,2008);水稻Hg的变异系数与土壤Hg变异系数相当,空间上呈中等变异性。

3.3 不同耕作系统汞、砷含量水平关联比较

土壤中重金属赋存含量与土壤性质密切相关,土壤pH、有机质含量、铁锰元素等均可影响重金属的存在形态,从而决定重金属在土壤中的含量水平(侯明,2006;Ai et al.,2018)。旱地土壤和稻田土壤微环境条件差别很大,土壤物理化学参数、耕作管理、施肥情况也不相同,则导致土壤Hg、As含量分布具有显著差别。如图4所示,重金属Hg在旱地土壤中的分布较水田集中,平均含量也高于水田;两者均有超出常规范围的异常极大值,但旱地土壤Hg的极大值显著高于水田,这也导致了前者Hg中值水平低于后者,也说明旱地Hg平均含量略高是由少数高值点造成的(王登峰,2011)。重金属As在旱地和水田的分布差异显著,旱地As浓度范围、平均含量、中值及异常极大值均明显高于水田,但水田As的含量分布更为集中。就同类土壤而言,旱地和水田中均呈现As平均浓度高于Hg的含量分布特征,两者也同时有Hg、As异常极大值的出现,表明农田重金属可能具有共同来源和相同的输入途径。旱地土壤的异常极大值位于金汞矿下乌泥尾矿渣的下游,种植土壤混有少量矿渣,从而导致了Hg、As含量异常高;水田土壤的异常极大值出现在四相厂南侧尾矿渣的下游,稻田长期遭受尾渣渗滤

液及固体颗粒的污染,因而Hg、As含量较高。总体而言,旱地和水田土壤Hg浓度的差异不显著,但前者平均浓度略高于后者,旱地土壤As含量显著高于水田,表明重金属Hg、As更易在旱地土壤中富集,这与何峰的研究结果一致(何峰,2004)。

土壤是农作物吸收重金属的最直接来源之一(王显炜,2010;耿丽平等,2017),因此土壤重金属水平、理化参数的不同则会引起作物重金属含量的差异(何峰,2004)。如图5所示,重金属Hg、As在玉米和水稻中的含量分布均较集中,水稻中Hg、As平均浓度均高于玉米。就同一作物而言,玉米和水稻中的As含量高于Hg,这与Hg、As在土壤中的分布特征一致。另外,玉米和水稻中均出现As的异常极大值,水稻中As的极大值对平均浓度的贡献较大,显著提高了浓度的平均水平。

综上所述,旱地土壤中Hg、As含量明显高于稻田土壤,然而玉米中Hg、As含量普遍低于水稻,表明水田-水稻系统中作物除从土壤中吸收Hg、As外,还可能从稻田水体中吸收重金属(Abedin et al.,2002;牟仁祥等,2004)。

3.4 不同耕作类型下Hg、As污染评价

3.4.1 旱地-玉米系统Hg、As污染评价

由表4可知,旱地土壤Hg污染严重,所有采样点均受到不同程度的Hg污染,其中71.7%的土壤样呈极重污染,28.3%的土壤样处于轻-严重污染。旱地土壤As污染程度显著低于Hg,采样点中32.08%的样品未受污染,67.92%的土壤样受到中-极重As污染,污染样品中占比最多的为中污染和极重污染,分别为26.41%和24.53%。相应玉米中,仅

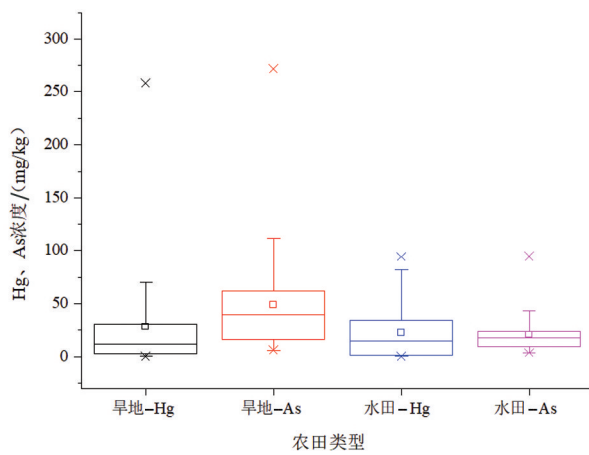


图4 不同农田耕作类型土壤Hg、As含量对比
Fig.4 Comparison of Hg and As contents of soil in different tillage types

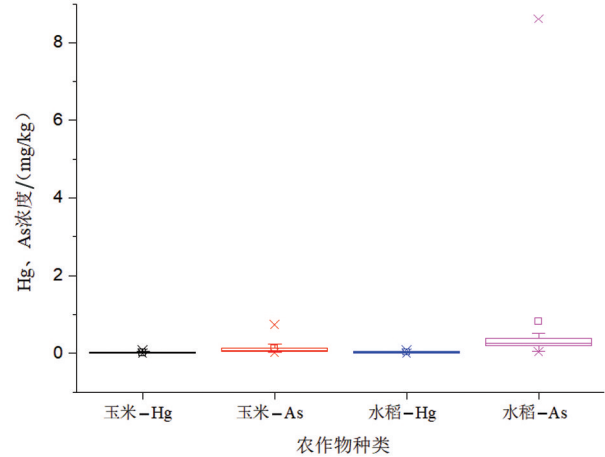


图5 不同农作物类型Hg、As含量对比
Fig.5 Comparison of Hg and As contents in different crop types

部分玉米样出现Hg、As污染,Hg污染点数及污染程度均高于As,与土壤Hg、As污染特征相一致。玉米Hg污染占比为36.37%,污染程度以轻污染为主,均只出现1例中污染和重污染样品;玉米As未污染占比为95.45%,仅出现1例轻污染。

从污染的空间分布来看(图6),旱地土壤Hg、As污染点均集中于金汞矿集中开采区及其下游,在化学车间尾矿库、下乌泥采掘区、四相厂采掘区及四相厂尾矿库一带土壤均呈极严重污染,并且随着Hg、As沿地表水向河流下游迁移的过程中,致使金汞矿集中开采区下游河谷两岸土壤亦受到极严重

的重金属污染。金汞矿集中开采区外围,旱地土壤Hg、As污染程度明显降低,以中一较重污染为主。玉米Hg、As污染分布特征与土壤污染情况一致,在矿集区出现轻一重污染。

3.4.2 水田-水稻系统Hg、As污染评价

由表4可知,水田土壤中Hg污染尤为严重,总体处于中一极重污染水平,无未污染和轻污染点,86.11%的土壤样均受到Hg的极重污染。相比而言,水田土壤As污染程度较低,未污染样品占总数的77.78%,仅部分水田土壤As呈轻一极重污染,轻污染、中污染、重污染和极重污染占比分别为5.56%、5.56%、8.33%和2.77%。相应水稻中,Hg污

表4 不同耕作类型下Hg、As污染评价结果统计

Table 4 Statistics of Hg and As pollution assessment results in different tillage types

污染等级		旱地土壤		玉米		水田土壤		水稻	
		Hg	As	Hg	As	Hg	As	Hg	As
未污染	点数/个	/	17	14	21	/	28	10	18
	占比/%	/	32.08	63.63	95.45	/	77.78	45.45	81.81
轻污染	点数/个	4	0	6	1	/	2	5	1
	占比/%	7.55	0	27.27	4.55	/	5.56	22.73	4.55
中污染	点数/个	6	14	1	/	1	2	6	1
	占比/%	11.32	26.41	4.55	/	2.77	5.56	27.27	4.55
较重(重)污染	点数/个	3	2	1	/	2	3	1	2
	占比/%	5.66	3.77	4.55	/	5.56	8.33	4.55	9.09
严重污染	点数/个	2	7	/	/	2	0	/	/
	占比/%	3.77	13.21	/	/	5.56	0	/	/
极重污染	点数/个	38	13	/	/	31	1	/	/
	占比/%	71.7	24.53	/	/	86.11	2.77	/	/

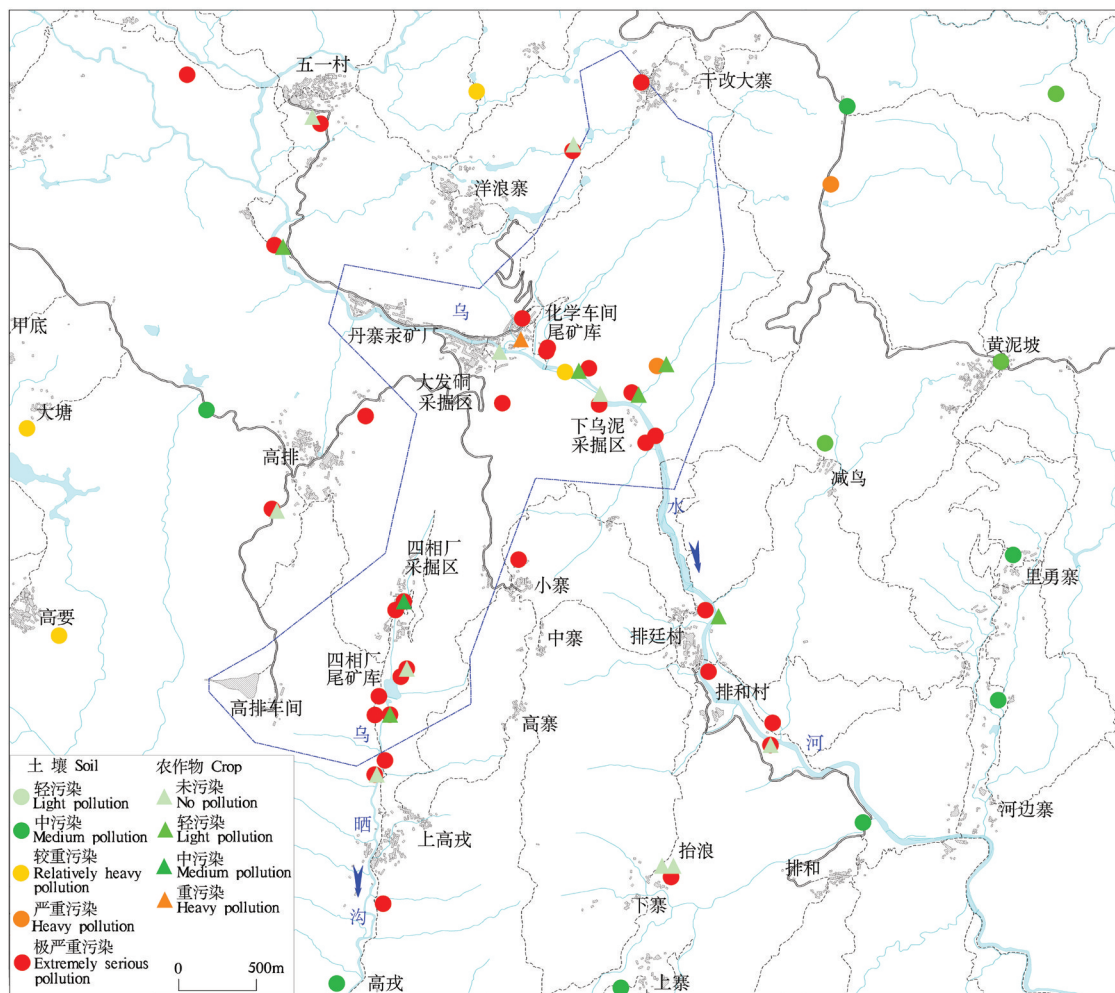


图6 旱地-玉米系统重金属污染分布图

Fig.6 Distribution of heavy metal pollution in dryland-corn system

染点数明显高于As,半数以上水稻样品均出现不同程度的Hg污染,而仅18.19%的样品出现As污染。水稻Hg污染等级处于轻-中污染水平,仅1例水稻样呈重污染;水稻As污染样品中,1例呈轻污染、1例呈中污染、2例呈重污染。与旱地-玉米系统相比,水田土壤Hg污染更为严重,而As污染水平低于旱地土壤,水稻Hg、As污染均高于玉米。

从污染的空间分布来看(图7),水田土壤在金汞矿集中开采区及其外围均出现极严重污染点,且化学车间尾矿库和下乌泥采掘区至排和村一带,以及四相厂尾矿库至上高戎一带的污染最为严重,Hg的单指标污染标准指数高达113~136。化学车间尾矿库和四相厂尾矿库堆存大量汞矿冶炼废渣,前者位于乌水河左岸,后者位于乌晒沟源头,尾矿渗滤液均直接排入地表河沟,导致下游水田土壤遭受持

续性Hg、As污染。以上两处极严重污染带的水稻也受到不同程度的Hg、As污染,由于乌晒沟两岸稻田主要引乌晒沟河水灌溉,而乌水河两岸稻田多引灌无污染的支流地表水,因此乌晒沟两岸的水稻污染程度高于乌水河沿岸。

3.5 Hg、As生态健康风险评价

3.5.1 土壤Hg、As潜在生态风险评价

Hakanson潜在生态危害指数法评价结果见表5。Hg在研究区旱地和水田土壤中均表现出极强的潜在生态风险,其中旱地土壤Hg的潜在生态危害指数最大值高达81988.89、水田土壤Hg的危害指数最大值为29946.06,极强生态风险样本占比分别为90.57%和86.11%。在研究区两类土壤中,As的潜在生态危害指数多小于40,表现为轻微生态风险。Hg、As综合生态风险仍以极强风险为主,旱地和水

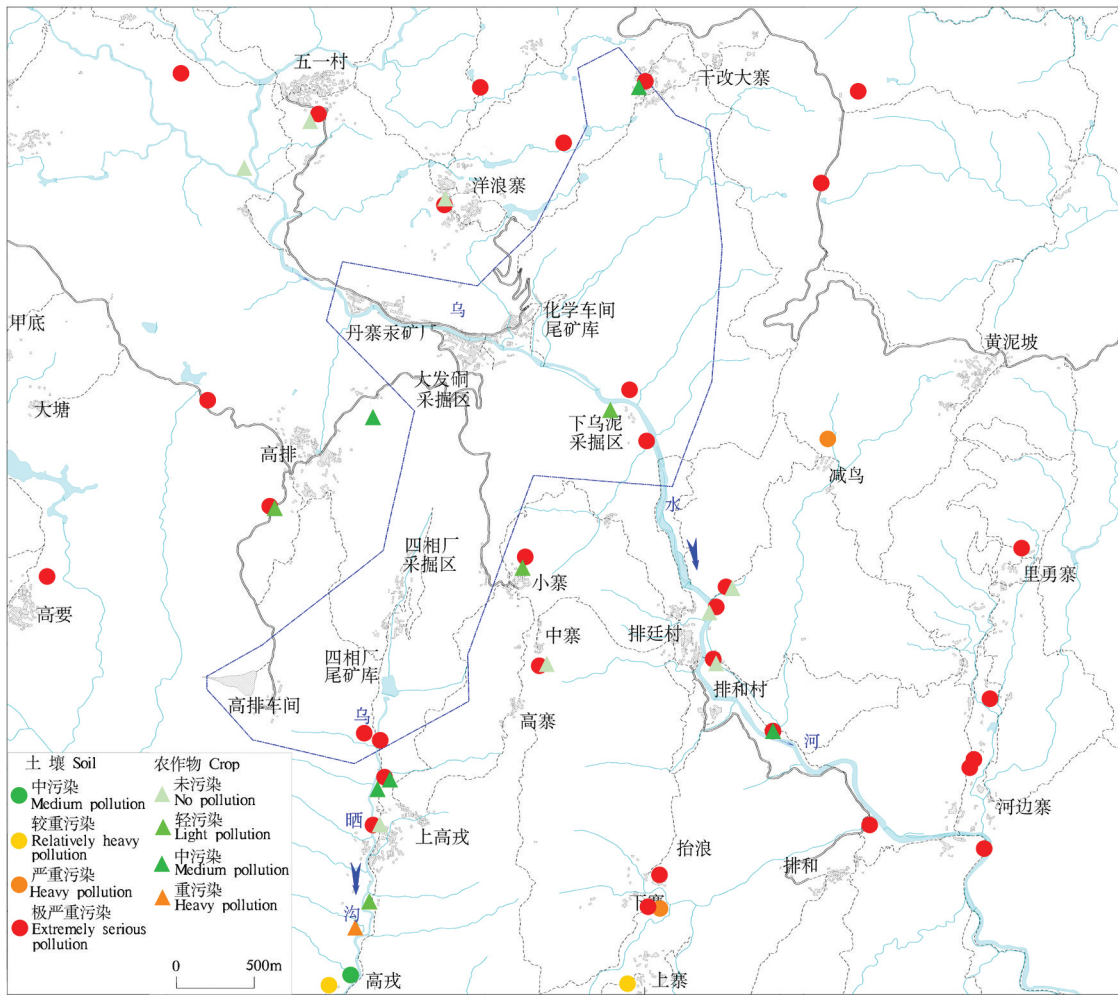


图7 水田-水稻系统重金属污染分布图

Fig.7 Distribution of heavy metal pollution in paddy field-rice system

田中Hg是重要生态危害元素,但As的潜在轻微生态风险也不容忽视。

3.5.2 农作物Hg、As健康风险评价

研究区玉米和水稻两类主要农作物Hg、As健康风险评价结果见表6。玉米中,Hg、As非致癌健

康风险指数均小于1,儿童非致癌健康风险指数高于成人,表明食用玉米导致的Hg、As暴露对人体健康尚不构成非致癌风险,但儿童遭遇Hg、As健康风险要高于成人;As致癌风险指数均值分别为 1.11×10^{-4} (成人)和 2.64×10^{-4} (儿童),尚在可接受范围内,

表5 土壤Hg、As潜在生态危害指数

Table 5 Potential ecological risk coefficients for Hg and As in soils

土壤类型	危害指数	分布范围	各级样本数百分比/%						
			轻微	中	强	很强	极强		
旱地	Er	Hg	95.24~81988.89	0	0	3.77	5.66	90.57	
	RI	As	2.52~112.21	90.57	7.55	1.89	0	0	
水田	Er	Hg	117.46~29946.06	0	0	5.56	8.33	86.11	
	RI	As	1.44~39.13	100	0	0	0	0	
				124.60~29961.82	2.78	11.11	13.89	11.11	61.11

表6 农作物 Hg、As 健康风险指数
Table 7 Health risk index of Hg and As in crops

农作物	重金属	HQ		CR		
		成人	儿童	成人	儿童	
玉米	Hg	最大值	0.01	0.03		
		平均值	0.01	0.02		
	As	最大值	0.28	0.67	0.000127	0.000302
		平均值	0.24	0.59	0.000111	0.000264
	合计	最大值	0.29	0.69		
		平均值	0.26	0.61		
水稻	Hg	最大值	1.04	0.94		
		平均值	0.39	0.35		
	As	最大值	5.89	5.29	0.00265	0.00238
		平均值	4.98	4.47	0.00224	0.00201
	合计	最大值	6.86	6.16		
		平均值	5.37	4.82		

但需加强玉米 As 污染防范。水稻中, Hg 的非致癌健康风险指数小于 1, 对人体没有明显的健康风险; As 的非致癌风险指数显著大于 1, 其中成人非致癌风险指数均值为 4.98、儿童为 4.47, 同时 As 的致癌风险指数亦超出可接受范围, 成人和儿童的均值分别为 2.24×10^{-3} 、 2.01×10^{-3} , 表明食用大米对人群具有明显的 As 非致癌和致癌健康风险。

相对于元素 As 而言, Hg 较难在土壤-农作物系统中迁移, 即使土壤 Hg 浓度较高、生态风险极强, 但作物籽实中富集的 Hg 含量较低(纪小凤等, 2015), 因此通过作物籽实摄入的 Hg 健康风险要低于 As。实际上, 研究区食物摄入的暴露途径还包括肉类、鱼类、蔬菜等的食物摄入, 因此健康风险的计算结果要小于实际值; 另外, Hg 易在生物体内富集形成毒性更强的甲基汞, 并在生物链内迁移, 所以土壤 Hg 的极强生态风险仍应受到重视。

在农作物污染调查方面, 通常采用作物中重金属元素的实测浓度与相应食品安全标准进行比对或污染评价, 这在一定程度上弱化了作物中致癌重金属对人体健康产生的毒害危险。就本研究结果, 水稻 Hg 污染程度显著高于 As, 但 Hg 的非致癌健康风险指数小于 1, 而 As 的非致癌和致癌风险指数均超出可接受范围。因此, 在农作物污染研究中, 建议综合参考我国相关标准、污染评价结果和健康风险评价结果, 为食品安全和人体健康提供更加完善的保障体系。

4 结 论

本文针对贵州丹寨废弃金汞矿区遗留生态环境问题, 以矿山影响带内土壤-农作物系统为研究对象, 采用单指标污染标准指数法和单因子污染指数法进行污染评价, 采用 Hakanson 潜在生态危害指数法和目标危险系数法开展 Hg、As 生态健康风险评价, 研究发现:

(1) 旱地耕作体系下土壤 Hg、As 浓度明显高于水田土壤, 前者 Hg、As 平均值是后者的 1.26 和 2.37 倍, 重金属 Hg、As 更易在旱地土壤中富集。然而, 旱地作物玉米的 Hg、As 含量却普遍低于水稻, 水稻 Hg、As 平均浓度是玉米 Hg、As 的 1.43 和 6.83 倍。

(2) 土壤-农作物系统 Hg、As 污染评价结果表明, 水田土壤 Hg 污染更为严重, 而 As 污染水平低于旱地土壤, 水稻 Hg、As 污染均高于玉米, 研究区土壤和农作物污染严重重点多集中于金汞矿集中开采区及其下游一带。

(3) 土壤-农作物系统 Hg、As 生态健康风险评价结果显示, 土壤 Hg 具有极强的潜在生态风险, 但由于其向作物籽实迁移能力较弱, 食入玉米和大米无 Hg 健康风险。虽然土壤 As 的潜在生态风险较轻, 但 As 较易向农作物迁移, 因此矿区存在显著的 As 非致癌和致癌健康风险, 其中食用玉米引起的 As 致癌风险尚可控, 而通过大米摄入 As 产生的非致癌和致癌健康风险已超出可控范围, 亟需加强农作物 As 污染防控。

Reference:

- Abedin M J, Cresser M S, Meharg A A, Feldmann J, Cotter-Howells J. 2002. Arsenic accumulation and metabolism in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. *Environmental Science and Technology*, 36(5): 962-968.
- Ai Shiwei, Liu Bailin, Yang Ying, Ding Jian, Yang Wenzhi, Bai Xiaojuan, Naeen S, Zhang Yingmei. 2018. Temporal variations and spatial distributions of heavy metals in a wastewater-irrigated soil-eggplant system and associated influencing factors[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 153:204-214.
- Bao Liran, Deng Hai, Jia Zhongmin, Li Yu, Dong Jinxiu, Yan Mingshu, Zhang Fenglei. 2020. Ecological and health risk assessment of heavy metals in farmland soil in northwest Xiushan, Chongqing[J]. *Geology in China*, 47(6): 1625-1636.
- Candeias C, Melo R, Ávila P F, Silva E F, Salgueiro A R, Teixeira J P. 2014. Heavy metal pollution in mine-soil-plant system in S.

- Francisco de Assis- Panasqueira mine (Portugal) [J]. *Applied Geochemistry*, 44:12-26.
- Cheng Jinping, Yuan Tao, Wang Wenhua, Jia Jinping, Lin Xueyu, Qu Liya, Ding Zhenhua. 2006. Mercury pollution in two typical areas in Guizhou Province, China and its neurotoxic effects in the brains of rats fed with local polluted rice[J]. *Environmental geochemistry and health*, 28(6): 499-507.
- Feng Xinbin, Chen Jiubin, Fu Xuewu, Hu Haiyan, Li Ping, Qiu Guangle, Yan Haiyu, Yin Runsheng, Zhang Hua, Zhu Wei. 2013. Progresses on Environmental Geochemistry of Mercury[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(5): 105-108(in Chinese with English abstract).
- Geng Liping, Gao Ningda, Zhao Quanli, Xue Peiying, Liu Wenju. 2017. Assessment of Cd, Pb, Hg and As contamination in soils and plants in *Isatis indigotica* cultivated regions in Hebei Province[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 25(10): 1535-1544(in Chinese with English abstract).
- Gu Tao, Zhao Xinwen, Wang Jietao, Zeng Min, Yao Xiaofan, Qiu Zhuoming. 2017. Distribution feature of Cadmium, Mercury, Arsenic in water-soil-plant system in a rice paddy field[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 24(6):70-75(in Chinese with English abstract).
- Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sediment logical approach[J]. *Water Research*, 14(8): 975-1001.
- He Feng. 2004. Correlation and Assessment of Heavy Metal Contamination between Agriculral Soils and Food Crops in Chongqing[D]. Chongqing: Southwest Agricultural University(in Chinese with English abstract).
- Hou Ming. 2006. Mercury Speciation Characteristics and Influencing Factors of Soil-crop System in Guilin [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology(in Chinese with English abstract).
- Larios R, Fernández- Martínez R, Álvarez R, Rucandio I. 2012. Arsenic pollution and fractionation in sediments and mine waste samples from different mine sites[J]. *Science of the Total Environment*, 431: 426-435.
- Ji Xiaofeng, Zheng Na, Wang Yang, Liu Qiang, Zhang Jingjing. 2015. Accumulation of mercury in soil-maize system of non-ferrous metals smelting area and its related risk assessment[J]. *Environmental Science*, 36(10): 3845-3851.
- Li Ping, Feng Xinbin, Qiu Guangle, Wang Shaofeng. 2006. Mercury emission from the indigenous method of mercury smelting in Wuchuan Mercury Mining Areas, Guizhou Province[J]. *Environmental Science*, 27(5): 837-840(in Chinese with English abstract).
- Li Ruiyang, Xu Xiaohang, Xu Zhidong, Ao Ming, Shang Lihai, Qiu Guangle, Tang Shunlin. 2016. Total mercury and methylmercury concentrations and risk assessments in rice plants collected from a river watershed in a typical mercury mining area of Guizhou[J]. *Research of Environmental Sciences*, 29(12): 1829-1839(in Chinese with English abstract).
- Lin Weiqi, Li Qingxin, Zhai Liya, Zhang Haiyan, He Jinlin, Tan Hong. 1998. Preliminary study on soil mercury pollution in Danzhai mercury mine smelting plant[J]. *Guizhou Environmental Protection Technology*, 4(2): 23-31(in Chinese with English abstract).
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. 2014. Technical Guidelines for Risk Assessment of Contaminated: HJ 25.3 - 2014[S]. Beijing: China Environmental Science Press(in Chinese).
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. 2018. Soil Environmental Quality, Risk Control Standard for soil Contamination of Agricultural Land: GB 15618 - 2018[S]. Beijing: China Environmental Science Press(in Chinese).
- Mou Renxiang, Chen Mingxue, Zhu Zhiwei, Ying Xinghua. 2004. Advance in the researches on heavy metals in rice[J]. *Ecology and Environment*, 13(3): 417-419(in Chinese with English abstract).
- Qiu Guangle. 2005. Environmental Geochemistry of Mercury in Typical Hg-Mined Areas, Guizhou Province[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences(in Chinese with English abstract).
- Su Lianwen. 2010. Study on the Environmental Contaminants and its Biological Toxicity of Danzhai Mercury Mine in Guizhou Province[D]. Guiyang: Guizhou University(in Chinese with English abstract).
- Sun Xuecheng, Wang Jianxu, Feng Xinbin. 2014. Distribution and potential environmental risk of mercury and arsenic in slag, soil and water of Danzhai Mercury Mining Area, Guizhou Province, China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 9(6): 1173-1180(in Chinese with English abstract).
- USEPA. 2013. Regional Screening Level (RSL) for Chemical Contaminants at Superfund Sites[R]. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.
- Wang Dengfeng. 2011. Distribution, Source Analysis and Ecological Risk Assessment of Toxic Trace Elements in Soils along the Yangtze River in Anhui Province[D]. Nanjing: Nanjing University (in Chinese with English abstract).
- Wang Xianwei. 2010. The Research about the Relationship between Heavy Metals Contamination and Crops on Farmland Soil in the Goldfield[D]. Xi'an: Chang'an University(in Chinese with English abstract).
- Xia Jicheng, Hu Ping, Wang Jianxu, Zhang Hua, Feng Xinbin. 2016. Mercury pollution characteristics in Tongren Mercury Mining Area, Guizhou Province, China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 11(1): 231-238(in Chinese with English abstract).
- Yu Ziheng, Huang Guopei, Zhang Hua, Li Qiuqiu, Zhong Shunqing, Zhang Yutao, Shang Lihai. 2017. Distribution and pollution assessment of heavy metals in paddy soil in Danzhai Au-Hg mining area, Guizhou, China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 36(8): 2296-2301(in Chinese with English abstract).

- Zhang Wenxin, Chen Yong, Qi Yu, Wang Wei, Shi Lei, Hong Chenglin. 2017. Mercury pollution and ecology, human health risk in soil and vegetables of Manasi River Basin, Xinjiang[J]. *Environmental Chemistry*, 36(11): 2441–2450.
- Zhou Yanfeng. 2012. The Research of Pollution Survey and Morphological Analysis, Migration and Transform Rule of the Heavy Metal Around[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology(in Chinese with English abstract).
- Zhu Y G, Williams P N, Meharg A A. 2008. Exposure to inorganic arsenic from rice: A global health issue?[J]. *Environmental Pollution*, 154:169–171.
- Zhang Zhaoji, Fei Yuhong, Guo Chunyan, Qian Yong, Li Yasong. 2012. Regional groundwater contamination assessment in the North China Plain[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 42(5): 1456–1461(in Chinese with English abstract).
- 附中中文参考文献:**
- 鲍丽然, 邓海, 贾中民, 李瑜, 董金秀, 严明书, 张风雷. 2020. 重庆秀山西北部农田土壤重金属生态健康风险评价[J]. *中国地质*, 47(6): 1625–1636.
- 冯新斌, 陈玖斌, 付学吾, 胡海燕, 李平, 仇广乐, 闫海鱼, 尹润生, 张华, 朱伟. 2013. 汞的环境地球化学研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 32(5): 105–108.
- 耿丽平, 高宁大, 赵全利, 薛培英, 刘文菊. 2017. 河北板蓝根产地土壤-植物中镉铅汞砷含量特征及其污染评价[J]. *中国生态农业学报*, 25(10): 1535–1544.
- 顾涛, 赵信文, 王节涛, 曾敏, 姚晓帆, 邱卓明. 2017. 某水稻田水-土-植物系统中镉、汞、砷元素的分布特征研究[J]. *安全与环境工程*, 24(6): 70–75.
- 何峰. 2004. 重庆市农田土壤-粮食作物重金属关联特征与污染评价[D]. 重庆: 西南农业大学.
- 侯明. 2006. 桂林市土壤-农作物系统汞形态特征及影响因素研究[D]. 成都: 成都理工大学.
- 纪小凤, 郑娜, 王洋, 刘强, 张静静. 2015. 有色冶金区土壤-玉米系统汞累积及健康风险[J]. *环境科学*, 36(10): 3845–3851.
- 李平, 冯新斌, 仇广乐, 王少锋. 2006. 贵州省务川汞矿区土法炼汞过程中汞释放量的估算[J]. *环境科学*, 27(5): 837–840.
- 李平, 冯新斌, 仇广乐, 王少锋. 2006. 贵州省务川汞矿区土法炼汞过程中汞释放量的估算[J]. *环境科学*, 27(5): 837–840.
- 李瑞阳, 徐晓航, 许志东, 敖明, 商立海, 仇广乐, 汤顺林. 2016. 贵州某典型汞矿区流域水稻中总汞和甲基汞含量及暴露风险[J]. *环境科学研究*, 29(12): 1829–1839.
- 林维齐, 李庆新, 翟丽雅, 张海燕, 何锦林, 谭红. 1998. 丹寨汞矿冶炼厂土壤汞污染的初步研究[J]. *贵州环保科技*, 4(2): 23–31.
- 牟仁祥, 陈铭学, 朱智伟, 应兴华. 2004. 水稻重金属污染研究进展[J]. *生态环境*, 13(3): 417–419.
- 仇广乐. 2005. 贵州省典型汞矿区汞的环境地球化学研究[D]. 北京: 中国科学院.
- 苏连文. 2010. 贵州丹寨汞矿矿山环境污染物及其生物毒性研究[D]. 贵阳: 贵州大学.
- 生态环境部. 2018. GB 15618–2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- 孙雪城, 王建旭, 冯新斌. 2014. 贵州丹寨汞矿区尾渣和水土中汞砷分布特征及潜在风险[J]. *生态毒理学报*, 9(6): 1173–1180.
- 王登峰. 2011. 安徽沿江地区土壤毒害微量元素分布特征成因及其生态风险[D]. 南京: 南京大学.
- 王显炜. 2010. 金矿区农田土壤重金属污染与农作物关系探讨[D]. 西安: 长安大学.
- 夏吉成, 胡平, 王建旭, 张华, 冯新斌. 2016. 贵州省铜仁汞矿区汞污染特征研究[J]. *生态毒理学报*, 11(1): 231–238.
- 喻子恒, 黄国培, 张华, 李秋华, 钟顺清, 张玉涛, 商立海. 2017. 贵州丹寨金汞矿区稻田土壤重金属分布特征及其污染评估[J]. *生态学杂志*, 36(8): 2296–2301.
- 张文新, 陈勇, 齐誉, 王卫, 石磊, 洪成林. 2017. 新疆玛河流域土壤和蔬菜汞分布特征与生态、人体健康风险评价[J]. *环境化学*, 36(11): 2441–2450.
- 周言凤. 2012. 株冶周边重金属污染调查及其形态分析、迁移转化规律的研究[D]. 成都: 成都理工大学.
- 环境保护部. 2014. HJ 25.3–2014 污染场地风险评估技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- 张兆吉, 费宇红, 郭春艳, 钱永, 李亚松. 2012. 华北平原区域地下水污染评价[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 42(5): 1456–1461.