

doi: 10.12029/gc20210611001

赖书雅,董秋瑶,宋超,杨振京,严明疆. 2023. 河南省桐柏—泌阳地区表层土壤钒和钴的分布特征及健康风险评价[J]. 中国地质, 50(1): 222–236.

Lai Shuya, Dong Qiuyao, Song Chao, Yang Zhenjing, Yan Mingjiang. 2023. Distribution characteristics and health risk assessment of vanadium and cobalt in surface soil of the Tongbai–Biyang Area, Henan Province[J]. *Geology in China*, 50(1): 222–236(in Chinese with English abstract).

河南省桐柏—泌阳地区表层土壤钒和钴的分布特征 及健康风险评价

赖书雅^{1,2,3},董秋瑶^{1,2},宋超^{1,2},杨振京^{1,2,3},严明疆^{1,2}

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所,河北石家庄 050061;2. 中国地质调查局第四纪年代学与水文环境演变重点实验室,河北石家庄 050061;3. 河北地质大学地球科学学院,河北石家庄 050031)

摘要:【研究目的】为了查明桐柏—泌阳地区表层土壤(0~20 cm)中 2 种重金属钒和钴的污染状况,采集表层土壤样品 5521 件,分析测定重金属 V 和 Co 的含量。【研究方法】运用单因子指数法、地累积指数法和人体健康风险评价方法,对土壤中 V 和 Co 的分布特征、生态风险、健康风险和影响因素进行研究。【研究结果】研究区内土壤 V 和 Co 空间分布呈片状分布,含量高值区主要分布在研究区南部。单因子污染指数和地累积指数评价中,Co 元素总体污染样点比 V 元素多,且均存在复合污染的样点。人体健康风险评价结果显示成人的风险要大于儿童。成人中 V 非致癌风险指数均超过 1;99.06% 样品中 V 的儿童非致癌风险高于 1;非致癌风险传播途径主要以呼吸吸入为主。存在 32.95% 样品 Co 对成人的非致癌风险为不可接受,存在 19.74% 样品 Co 对儿童的非致癌风险为不可接受。成人与儿童的致癌风险指数均在可接受的范围内。成人与儿童的非致癌风险和致癌风险指数高值区均分在研究区南部。【结论】土壤 V 和 Co 含量的高低不仅受土壤黏粒、pH 值和铁、锰氧化物的影响,还受人类活动的影响。研究区矿产资源开采可能是该地区土壤 V 和 Co 污染和健康风险的主要原因。

关键词:土壤钒钴;分布特征;污染评价;健康风险评价;影响因素;环境地质调查工程;桐柏;泌阳;河南省

创新点:采用单因子指数法、地累积指数法和健康风险评估模型,对河南省桐柏—泌阳地区表层土壤中的钒和钴进行重金属污染程度、生态风险和健康风险评估。

中图分类号:X53;X820.4 文献标志码:A 文章编号:1000-3657(2023)01-0222-15

Distribution characteristics and health risk assessment of vanadium and cobalt in surface soil of the Tongbai–Biyang Area, Henan Province

LAI Shuya^{1,2,3}, DONG Qiuyao^{1,2}, SONG Chao^{1,2}, YANG Zhenjing^{1,2,3}, YAN Mingjiang^{1,2}

(1. *Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, Hebei, China*; 2. *Key Laboratory of Quaternary Chronology and Hydro–environmental Evolution, China Geological Survey, Shijiazhuang 050061, Hebei, China*; 3. *College of Resources, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, Hebei, China*)

收稿日期:2021-06-11;改回日期:2021-09-11

基金项目:中国地质调查项目(DD20190532)资助。

作者简介:赖书雅,女,1995年生,硕士生,主要从事土壤地球化学调查工作;E-mail:2458757069@qq.com。

通讯作者:董秋瑶,女,1984年生,副研究员,主要从事环境调查与研究;E-mail:64965341@qq.com。

Abstract: This paper is the result of ecological geological survey engineering.

[Objective] In order to find out the pollution status of two heavy metals vanadium and cobalt in the surface soil (0–20 cm) in Tongbai–Biyang area, 5521 topsoil samples were collected to analyze and determine the content of heavy metals V and Co. **[Methods]** The distribution characteristics, ecological risk, health risk and influencing factors of V and Co in soil were studied by using the single–factor index method, geoaccumulation index method and human health risk assessment method. **[Results]** The results show that the V and Co in the study area were distributed in patches, and the area with high V and Co content was mainly in the south of the area. By assessing the single–factor pollution index and the geo–accumulation index, we found that there were more Co samples than V ones, and some samples had both elements. The human health risk assessment results show that adults are at a higher risk than children. The non–carcinogenic risk index of all V samples for adults was more than 1, while 99.06% of that for children was more than 1. The main route of non–carcinogenic risk transmission was through respiratory inhalation. 32.95% of Co samples for adults were deemed not acceptable regarding non–carcinogenic risk, while the figure for children was 19.74%. The carcinogenic risk indexes for both adults and children were within acceptable ranges. And the southern part of the area presented high non–carcinogenic and carcinogenic risk indexes for adults and children. **[Conclusions]** The content of V and Co in soil was affected by not only soil clay, pH value as well as iron and manganese oxides, but also human activities. Mining in the study area may be the main cause of V and Co soil pollution and health risks.

Key words: vanadium and cobalt in soil; distribution characteristics; pollution assessment; health risk assessment; factors; ecological geological survey engineering; Tongbai; Biyang; Henan Province

Highlights: With the method of single–factor index, land accumulation index, and health risk assessment model, we evaluated the level of heavy metal pollution, ecological risk and health risk of vanadium and cobalt in surface soil of the Tongbai–Biyang Area, Henan Province.

About the first author: LAI Shuya, female, born in 1995, master candidate, mainly engaged in soil geochemical survey; E–mail: 2458757069@qq.com.

About the corresponding author: DONG Qiuyao, female, born in 1984, associate researcher, mainly engaged in environmental investigation and research; E–mail: 64965341@qq.com.

Fund support: Supported by the project of China Geological Survey (No. DD20190532).

1 引言

土壤V与Co作为密度大于5的重金属元素(Chen et al., 1999),随着现代化进程的加快,通过人类活动进入到土壤中并富集,导致含量超过背景值(蔡奎等, 2016),对环境安全和人体健康形成威胁(Olawoyin et al., 2012; 王昌宇等, 2021)。V作为过渡元素,在自然界中分布较广(侯明等, 2019)。V是生物所必须的微量元素之一,它参与植物中氮的固定和积累;能促进人体造血功能,调整心血管和肾脏功能,抑制胆固醇的合成,降低血糖(熊婵, 2017; 何志军, 2020)。然而V也是有毒元素之一,过量的V对人体消化系统、血液、神经系统及免疫系统产生毒害作用(Rawal et al., 1997)。V还具有一定的致癌性,其在土壤中的含量与胃癌和大肠癌死亡率有非常显著的相关性(Korbecki et al., 2002; 曾昭华等, 2002)。Co是合成维生素B12的主要成分,并是多

种酶的活化剂或抑制剂(王云和魏复盛, 1995),能促进植物离体部分的生长过程(罗丹, 2009),同样对豆科植物固氮有促进作用(崔骁勇等, 1991; 罗泽娇等, 2019);在人体调节血压、维持甲状腺正常功能和低色素小细胞性贫血中起重要作用(苗健, 1997; Sobhanardakani, 2019)。高浓度的钴能显著影响植物的生长发育(Jagetiya and Aery, 2000),且不同浓度的钴可不同程度地影响人体对铁的代谢、血红蛋白合成、细胞发育及酶的功能(罗泽娇等, 2019)。然而,Co也是一种呼吸道敏化剂,过量的Co进入人体后可能导致过敏和肺部疾病,甚至癌症(Jensen et al., 1990; Sauni et al., 2010)。

与其他重金属相比,过去对V和Co的生态环境效应重视相对不足(刘东盛等, 2020)。但随着近年来消费快速升级,人为V和Co污染排放来源可能发生重大变化,由此引发的V和Co污染加剧及其健康风险问题已经引起生态和环境地球化学家的重视

(刘东盛等,2020)。姚成斌等(2020)研究了贵州遵义松林Ni-Mo多金属矿区土壤Cr、Co污染状况及该矿区土壤和农作物Cr、Co的健康风险。张迪等(2019)和钟昕等(2021)分别对贵州遵义中土壤V进行污染和健康风险评价,结果表明土壤中的V均存在污染,且对人体存在一定的非致癌风险。戴燕燕等(2020)的研究表明黄河中段河流阶地土壤中Co元素均处于重度污染状态,且有些样点植被已经受到Co污染的影响。滕彦国等(2008)对攀枝花公园土壤中钒的地球化学形态及潜在生态风险进行研究,结果表明土壤中V污染较为严重,且存在生态风险。祝贺等(2016)对黄河口不同类型湿地土壤中V和Co含量的空间分布特征进行研究,表明土壤有机质含量、粒度组成和铁锰含量是影响二者空间分布的主导因素。本研究区主要位于南阳盆地东部山区,地形丰富,工农业生产较为复杂。2020年通过对桐柏县土壤地球化学元素异常区调查发现,该县的某金矿及附近银矿、铁矿、铜矿和铅锌矿等矿区患癌人数增加,地下水、土壤和农作物受到严重污染。因此,本研究以南阳盆地西南耕地1:25万土地质量地球化学调查数据为基础,借助相关统计学软件对桐柏—泌阳地区表层土壤V和Co的含量进行统计,分析影响该地区土壤V和Co的相关因素,并对该矿区土壤V和Co污染及人体健康风险进行初步评价,以期在获得基础数据的同时,为该地区土壤重金属污染防护和治理、生态环境保护 and 居民安全健康生活提供科学依据。

2 材料与方 法

2.1 研究区概况

研究区主要位于南阳盆地的东部山区,华北平原的西南部,北部连接伏牛山余脉,南接桐柏—大别山。在行政区划上主要位于河南省桐柏县、泌阳县、确山县、驻马店市、遂平县、方城县、舞钢市及西平县结合处,南与湖北接壤(图1)。研究区面积约5700 km²,平均海拔高度约150 m,属亚热带湿润季风与暖温带湿润季风气候的过渡地带,年平均气温约15℃,年降水量900~1200 mm。该地区为长江、淮河两大水系支流上游发源地之一。地貌主要为低山、丘陵、台地、洪积平原和河谷平原,其中低山丘陵占地面积较大,低山丘陵与洪积平原相间分

布。该地区植被类型具有垂直分带性。低山丘陵区主要以种植林木果树为主,台地、洪积平原和河谷平原主要种植农作物。农作物以种植花生、小麦、玉米和水稻为主。土地利用现状主要有水田、旱地、园地和林地。土壤成因类型主要为坡积物、坡冲积物、洪积物和冲积物。南阳盆地东部山区地质构造复杂,岩浆侵位活动时常发生,岩石类型复杂,侵入岩出露面积较大,以花岗岩为主。研究区地层主要由第四系、豫皖地层分区、北秦岭地层分区和南秦岭地层分区组成。同时研究区矿产资源丰富,金属和非金属矿种类较多,储量大,分布比较广且集中。有储量亚洲第一、世界第二的天然碱矿,全国最大的露天金矿和全国四大银矿之首的桐柏银矿,石油、蓝晶石等也在全国占有重要位置。根据全国矿产地数据库2021统计,研究区现有矿点约329个(图1),主要为花岗岩区、蓝晶石矿区、石墨矿区、碱矿区、磷矿区、金矿区、银矿区、萤石矿区、铁矿区、多金属矿区、铅矿区、铅锌矿区和铜矿区等,主要产矿有镉矿、金矿、硫铁矿、铅矿、锌矿、银矿、铁矿、铜矿、磷矿、石膏、蓝晶石、石墨矿和萤石等。

2.2 样品采集与测试

本研究是基于2019—2020年在桐柏泌阳地区开展的地调项目“河南省桐柏—泌阳地区1:25万土地质量地球化学调查”成果进行的。使用网格化采集农用地表层0~20 cm土壤,以1 km²内采集一个样品,在采样中心点周围100 m范围内3~5处多点采集组合,共采集5521个样品。采样过程中每个子样点采集表层0~20 cm土壤样品1 kg左右,采样时去除表层杂物,将样品装入布袋中,标记样品号,同时记录该子样点地理位置、海拔、地貌、农作物、土地利用现状和周围环境信息。装在布袋中的样品,在通风干燥或50℃以下烘干。样品在干燥过程中要及时翻晒和敲打,避免结块和霉变,干燥后的样品在加工(过筛)前用木锤敲打,使其恢复至自然粒级状态。样品干燥后过20目尼龙筛,筛下部分总重量应大于500 g。将表层土壤样品按照4 km²的大格重量组合成1个分析样,保证组合后的样品重量≥200 g,组合分析样1378件,最后样品装袋送进实验室进行测试。

采集的土壤样品在河南省岩石矿物测试中心完成测试。使用XSERIES2电感耦合等离子体质谱

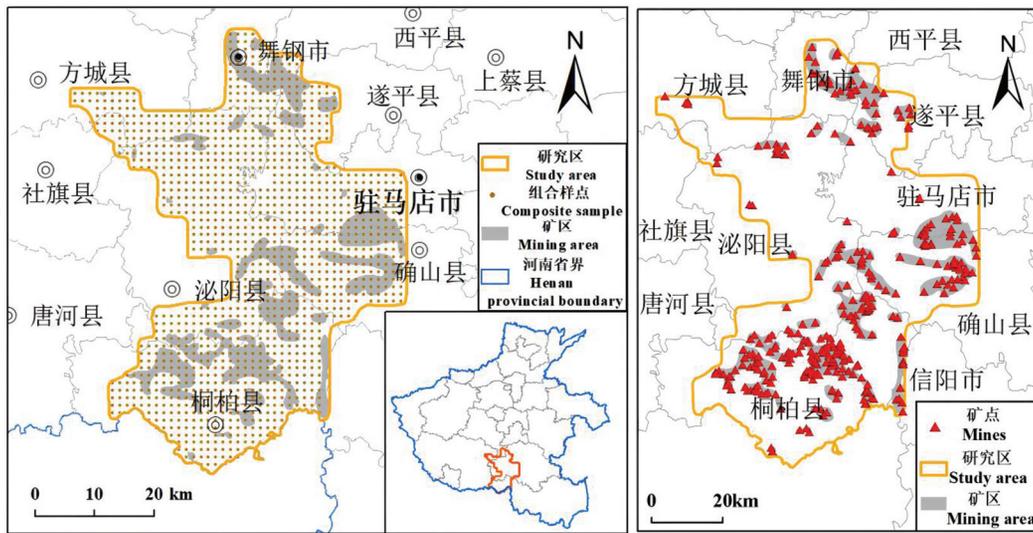


图1 研究区位置和矿点示意图
Fig.1 Diagram of the study area and mine sites

仪测定土壤 V、Co、Cd、Pb、Zn、Ni 和 Cu 含量,检测方法依据《硅酸盐岩石化学分析方法》(GB/T 14506-2010)的要求。使用 PHS-3C 离子选择电极测定土壤 pH,选择使用 BAF-2000 原子荧光光度计测定土壤 As 和 Hg 含量,使用 ZSXPrimus II 射线荧光光谱仪测定土壤 Cr、SiO₂、TFe₂O₃ 和 Al₂O₃ 的含量,使用 HCS878A 碳硫仪测定土壤 Corg,使用 iCAP6300 Radial 等离子体发射光谱仪测定土壤 Mn 的含量。其中 pH、SiO₂、TFe₂O₃、Al₂O₃、Corg、Mn、As 和 Cr 分析检测过程按《区域地球化学样品分析方法》(DZ/T 0279-2016)的检验规程进行测试,Hg 检测方法依据《土壤检测》(NY/T 1121-2006)的要求。各分析方法的检出限见表 1,其中准确度控制采用分析国家一级标准物质进行,样品分析时要插入 12 个土壤国家一级标准物质控制分析准确度。精密度控制

采用分析国家一级标准物质进行控制,选择 4 个不同国家一级标准物质(土壤),插入每一分析批中,与试样一起分析。每种元素的分析准确度和精密度合格率均≥98%。元素分析方法的检出限、报出率、准确度和精密度等质量指标均达到或优于《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》(DZ/T 0258-2014)的要求。

2.3 研究方法

2.3.1 单因子污染指数法

单因子污染指数(P_i)是指土壤中某一元素含量与土壤环境质量评价标准之比,计算公式为:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

式中, P_i 是单因子污染指数; C_i 是元素 i 的实测值(mg/kg); S_i 是元素 i 在土壤中的环境质量评价标准(mg/kg)(中国尚未建立土壤 V 和 Co 环境质量标准,因此选择河南省表层土壤背景值作为评价标准)。 $P_i \leq 1$ 说明土壤未受到污染, $1 < P_i \leq 2$ 说明土壤存有潜在污染, $2 < P_i \leq 3$ 说明土壤元素存在轻度污染, $P_i > 3$ 说明土壤元素存在重度污染(表 2)。

2.3.2 地累积指数法

地累积指数(I_{geo})是 Müller(1969)为研究莱茵河水环境沉积物中重金属污染程度而提出的定量指标。该方法主要用于评估土壤或沉积物中重金属污染程度,目前该方法已被众多学者所采用(方文

表 1 各项指标分析方法检出限要求(mg/kg)
Table 1 Detection limit requirements of each index analysis method (mg/kg)

元素	检出限(D _L)	元素	检出限(D _L)	元素	检出限(D _L)
V	5	Cu	1	SiO ₂	0.1*
Co	1	As	1	Al ₂ O ₃	0.05*
Cd	0.03	Cr	5	TFe ₂ O ₃	0.05*
Pb	2	Hg	0.005	Mn	10
Zn	4	pH	0.10**		
Ni	2	Corg	0.10*		

注:*表示计量单位为 10⁻²,**表示为无量纲。

表2 单因子污染指数与地累积指数污染程度分级表
Table 2 Pollution grading table of the single-factor pollution index and the geo-accumulation index

单因子污染指数	等级	污染程度	地累积指数	等级	污染程度
P_i	0	污染等级	$I_{geo} \leq 0$	0	未污染
$P_i \leq 1$	1	未污染	$0 < I_{geo} \leq 1$	1	轻—中度污染
$1 < P_i \leq 2$	2	潜在污染	$1 < I_{geo} \leq 2$	2	中度污染
$2 < P_i \leq 3$	3	轻度污染	$2 < I_{geo} \leq 3$	3	中—强度污染
$P_i > 3$	4	重度污染	$3 < I_{geo} \leq 4$	4	强度污染
			$4 < I_{geo} \leq 5$	5	强—极强污染
			$I_{geo} \geq 5$	6	极强污染

稳等, 2015; 李玉梅等, 2017; 王昌宇等, 2021), 计算公式为:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_i}{K \times C_n} \right) \quad (2)$$

式中, I_{geo} 为地累积指数; C_i 为元素 i 在沉积物中的实测值 (mg/kg); C_n 是研究区沉积岩中该元素地球化学背景值 (中国土壤元素背景值, 1990); K 取 1.5, 是修正指数。根据 Förstner et al. (1993) 提出划分标准对地质累积指数 I_{geo} 进行污染评价等级划分 (表 2)。

2.3.3 人体健康风险评价

健康风险以风险度作为评价指标, 用于评估人体暴露于某类污染物的某种剂量后对人体健康可能产生不良健康风险, 其中包括致癌风险评价和非

致癌风险评价 (谷蕾等, 2012; 陈奔等, 2012)。参照 USEPA (2002) 公布的健康风险评估模型并结合中华人民共和国国家环境保护标准《染场地风险评估技术导则》(HJ 25.3-2014) 以及相关研究成果 (袁帅等, 2022) 考虑选取经口摄入、呼吸吸入和皮肤接触 3 种暴露途径 (Qing et al., 2015), 确定人体健康风险评估模型计算公式:

$$HI = \sum HQ_i = \sum \frac{ADD_i}{RfD_i} \quad (3)$$

$$TCR = \sum CR_i = \sum ADD_i \times SF_i \quad (4)$$

$$ADD_{ing} = C_i \times \frac{IR_{ing} \times ED \times EF}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (5)$$

$$ADD_{inh} = C_i \times \frac{IR_{inh} \times ED \times PIAF \times PM10 \times (f_{spo} \times EFO + f_{spi} \times EFI)}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (6)$$

$$ADD_{dermal} = C_i \times \frac{SAE \times ED \times EF \times AF \times ABS}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (7)$$

式中, ADD_{ing} 、 ADD_{inh} 、 ADD_{dermal} 分别为经口摄入、呼吸吸入和皮肤接触日均暴露剂量, C_i 是元素 i 的实测值 (mg/kg); HQ_i 为元素 i 非致癌健康风险指数; HI 是总非致癌风险指数。当 HQ 或 $HI < 1$ 时, 表示无非致癌健康风险; 反之则表示存在非致癌健康风险, 且值越大, 风险越高。 CR_i 为元素 i 的单因子

表3 健康风险评估模型计算参数

Table 3 Calculation parameters of the health risk assessment model

参数符号	参数名称	单位	成人参考值	儿童参考值
IR_{ing}	每日经口摄入土壤量	mg/d	100	200
IR_{inh}	每日空气呼吸量	m ³ /d	14.50	7.50
ED	暴露期	a	24	6
EF	暴露频率	d/a	350	
BW	平均体重	kg	56.80	15.90
AT	致癌效应平均时间	d	26280	
	非致癌效应平均时间	d	2190	
PM10	空气中可吸入颗粒物含量	mg/m ³	0.15	
PIAF	吸入土壤颗粒物在体内滞留比例	无量纲	0.75	
f_{spo}	室外空气中来自土壤的颗粒物所占比例	无量纲	0.50	
f_{spi}	室内空气来自土壤的颗粒物所占比例	无量纲	0.80	
EFO	室外暴露频率	d/a	87.50	
EFI	室内暴露频率	d/a	262.50	
AF	皮肤表面土壤黏附系数	mg/cm ²	0.07	0.20
SA	暴露皮肤表面积	cm ²	5075	2448
ABS	皮肤吸收因子		0.001	

表4 不同暴露途径下重金属元素的参考剂量

Table 4 Reference doses of heavy metal elements under different exposure routes

元素	RfD _i /[mg/(kg·d)]			SF _i /[(kg·d)/mg]		
	经口摄入	呼吸吸入	皮肤接触	经口摄入	呼吸吸入	皮肤接触
V	9.00×10 ³	1.79×10 ⁶	2.34×10 ⁴	—	32.50	—
Co	3.00×10 ⁴	1.53×10 ⁶	3.00×10 ⁴	—	9.80	9.80

致癌健康风险指数;TCR是3种暴露途径下土壤重金属的总致癌风险指数;当 $CR>10^{-4}$,认为存在致癌风险; $10^{-6}<CR<10^{-4}$,表示存在可接受的致癌风险;当 $CR<10^{-6}$ 时,表示不存在致癌风险(Wu et al., 2015)。式中其余参数的含义及取值见表3和表4。但是对于不同暴露途径的V和Co致癌风险来说,由于缺少相关数据在这里只计算经呼吸吸入和皮肤接触这2种暴露途径下的致癌风险。

2.4 数据分析与处理

使用SPSS软件对南阳盆地东部山区的土壤(0~20 cm)数据及评价结果描述性统计分析,分析内容包括样品数(n)、最大值、最小值、算术平均值(\bar{X})、标准离差(S_0)、中位数、变异系数(C_v),土壤中V和Co与其主要影响因素进行相关性分析。使用EXCEL进行数据统计,得到土壤V和Co与其主要影响因素的相关关系散点图。再采用ArcGIS10.6软件的反距离权重法插值法进行插值分析,得到空间分布特征图。笔者已经对文中表层土壤As、Hg、Cd、Cr、Pb、Zn、Ni和Cu等8种重金属做过研究。有

研究表明土壤重金属等微量元素与土壤常量组分硅、铝和铁之间的关系密切常量组分之间的比值(铁×铝)/硅或者铝/硅在一定程度上反映土壤质地(孙彬彬等,2008)。因此,本文采用硅铝比(SiO_2/Al_2O_3)来表征土壤质地,也表明土壤黏度的高低。土壤有机质是根据土壤有机碳乘以相应因数来得到的,中国沿用的是Van benmelen因数(李振雄,2019)。

3 结果与分析

3.1 研究区表层土壤钒和钴空间分布特征

对研究区1378个表层土壤样点中的钒和铬元素含量进行描述统计分析,结果如表5所示。表层土壤钒、铬元素平均值分别为83.2 mg/kg和13.03 mg/kg,均高于中位数。变异系数可以反映重金属在土壤中的变异性性和均匀性,与人类活动有很大的关系,变异系数越高,土壤重金属的分布越不均匀,受人类活动影响越大(陈小敏等,2015;阿卜杜萨拉木等,2019),并划分出不同程度的变异系数(蔡子

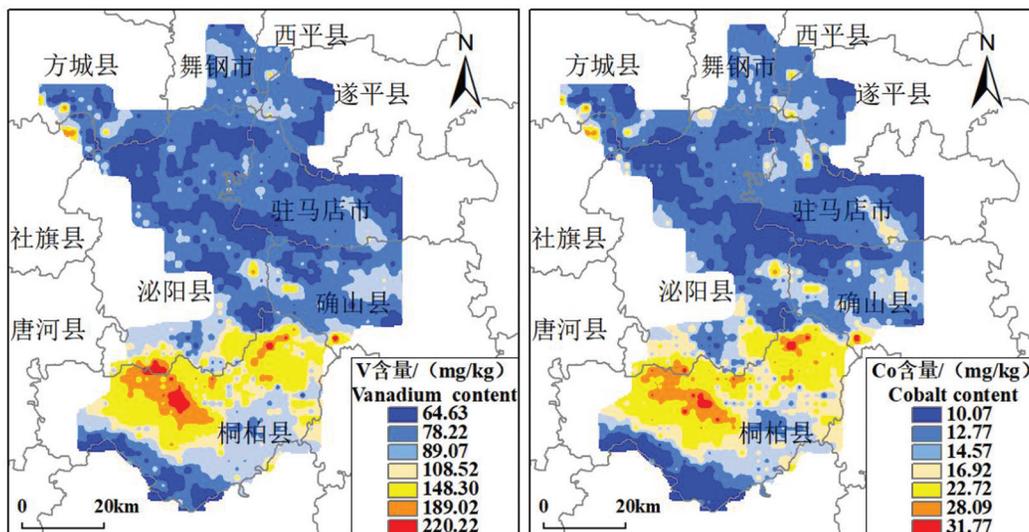


图2 表层土壤V和Co含量空间分布

Fig.2 Spatial distribution of V and Co content in surface soil

延等, 2022), 土壤中V(37.54%)表现出高度变异($C_v > 36\%$), Co(35.65%)表现为中等空间变异特征($15\% < C_v < 36\%$), 表明研究区土壤V和Co空间分布相对不均匀, 存在部分采样点受到人类活动的影响。土壤V含量平均值低于河南省土壤背景值(中国环境监测总站, 1990), Co含量平均值高于河南省土壤背景值, 是河南省土壤背景值的1.3倍, 且V和Co二者含量平均值均高于中国土壤背景值(中国环境监测总站, 1990), 分别是中国土壤背景值的1.01倍和1.03倍。

利用ArcGIS10.6中的反距离权重法插值法对土壤V和Co元素进行空间插值分析, 结果如图2所示。图中V和Co元素含量的空间分布基本一致, 表现为南高北低, 呈片状分布特点。其含量高值区主要分布在桐柏县地区和泌阳县南部边缘地区, 这些高值区基本和矿山开采区域相接近, 说明V和Co高含量区可能受到矿山开采的影响。

3.2 研究区表层土壤钒和钴污染与健康风险评价

通过计算土壤中V和Co的单因子污染指数, 利用公式(1)得出V和Co元素样点的污染指数及其所占百分比, 并划分等级(表6)。土壤V和Co平均单项污染指数分别为0.88和1.30。其中V和Co元素分别有78.30%和24.17%的样点未污染, 有20.10%和66.91%的样点存在潜在污染, 有1.60%和8.20%

的样点为轻度污染, Co元素中有0.73%的样点污染等级为重度污染。

通过计算土壤中V和Co元素的地累积指数, 利用公式(2)得出V、Co元素样点的污染程度及其所占百分比, 并划分等级(表7)。为了评估土壤中V、Co元素的污染程度, 这里采用河南省土壤元素作为背景值。虽然土壤V、Co元素整体的地累积指数均值小于1, 但是存在少量样点为轻—中度和中度污染。根据地累积指数(公式2)计算结果得出(表7), V元素有93.90%受自然因素控制的点位未受到污染(李振雄, 2019; 鲍丽然等, 2020), 受人类活动影响的有6.10%的点位为轻—中度污染。Co元素中有77.50%受自然因素控制的点位未受到污染, 但是存在受人类活动影响的轻—中度污染点位占比达到21.77%, 还有0.73%的点位为中度污染。

根据健康风险评价模型公式(3)~(7)和参数计算研究区不同暴露途径下成人和儿童的人体健康风险, 结果如表8所示。非致癌风险评价结果显示成人与儿童的V单因子非致癌风险指数(HQ)平均值分别为3.78和1.84, 均大于1, 可见V元素对成人和儿童有较大非致癌风险; 且成人的非致癌风险指数不可接受性要高于儿童, 成人全部样点V非致癌风险指数HQ均超过1; 99.06%样品的儿童非致癌风险高于1。成人和儿童的V不同暴露途径中, 经呼

表5 表层土壤V和Co元素描述性统计结果($n=1378, \text{mg/kg}$)

Table 5 Descriptive statistical results of V and Co elements in surface soil ($n=1378, \text{mg/kg}$)

特征参数	最小值	最大值	中位数	平均值	标准差	变异系数/%	河南省土壤背景值	中国土壤背景值	K_1	K_2
V	39.49	268.9	73.61	83.20	31.23	37.54	94.20	82.40	0.88	1.01
Co	5.47	49.19	11.85	13.03	4.65	35.65	10.00	12.70	1.30	1.03

注: K_1 与 K_2 分别是土壤重金属元素平均含量与河南省及中国A层土壤背景值之比。

表6 土壤V和Co单因子污染评价结果

Table 6 Evaluation results of single-factor pollution of soil V and Co

P_i	最小值	最大值	平均值	$P_i \leq 1$	$1 < P_i \leq 2$	$2 < P_i \leq 3$	$P_i > 3$
V	0.42	2.85	0.88	78.30%	20.10%	1.60%	0
Co	0.55	4.92	1.30	24.17%	66.91%	8.20%	0.73%
等级	—	—	—	未污染	潜在污染	轻度污染	重度污染

表7 土壤V和Co地累积指数评价结果

Table 7 Evaluation results of the geo-accumulative indexes of V and Co

I_{geo}	平均值	$I_{geo} \leq 0$	$0 < I_{geo} \leq 1$	$1 < I_{geo} \leq 2$	$2 < I_{geo} \leq 3$	$3 < I_{geo} \leq 4$	$4 < I_{geo} \leq 5$	$I_{geo} \geq 5$
V	-0.84	93.90%	6.10%	0	0	0	0	0
Co	-0.29	77.50%	21.77%	0.73%	0	0	0	0
等级	—	未污染	轻—中度污染	中度污染	中—强度污染	强度污染	强—极强污染	极强污染

表8 不同暴露途径下成人和儿童健康风险评价指数值

Table 8 Health risk assessment for adults and children under different exposure routes							
非致癌风险评价		V	Co	致癌风险评价		V	Co
成人	经口摄入	平均值	0.06	0.29	经口摄入	平均值	—
	呼吸吸入	平均值	3.72	0.68	呼吸吸入	平均值	1.80×10^{-5}
	皮肤接触	平均值	8.53×10^{-3}	1.04×10^{-3}	皮肤接触	平均值	—
		平均值	3.79	0.97		平均值	1.80×10^{-5}
	HQ	最小值	1.80	0.41	CR	最小值	8.54×10^{-6}
		最大值	12.25	3.68		最大值	5.82×10^{-5}
	HI	4.76		TCR	1.91×10^{-5}		
儿童	经口摄入	平均值	0.11	0.52	经口摄入	平均值	—
	呼吸吸入	平均值	1.72	0.31	呼吸吸入	平均值	8.32×10^{-6}
	皮肤接触	平均值	0.01	1.28×10^{-3}	皮肤接触	平均值	—
		平均值	1.84	0.84		平均值	8.32×10^{-6}
	HQ	最小值	0.87	0.35	CR	最小值	3.95×10^{-6}
		最大值	5.95	3.17		最大值	2.69×10^{-5}
	HI	2.68		TCR	9.02×10^{-6}		

吸入的风险性最高,经皮肤接触的风险性最低。成人和儿童的Co单因子非致癌指数平均值分别为0.97和0.84,存在454件样品的Co对成人的非致癌风险为不可接受,占比高达32.95%,可见Co对成人有较大非致癌风险;存在272件样品的Co对儿童的非致癌风险为不可接受,占比也达到19.74%,Co对儿童也存在有非致癌风险。成人和儿童的非致癌风险总指数HI均超过1,可见该地区无论是成人还是儿童均存在非致癌风险。致癌风险评价结果显示成人与儿童的V致癌风险指数CR均在可接受的范围内;成人的Co致癌风险指数CR中,有703个样点的致癌风险尚在可接受范围内,占比51.02%,还有48.98%的样点不存在致癌风险;儿童的Co致癌风险指数CR中,有163个样点的致癌风险尚在可接受范围内,占比11.83%,有88.17%的样点不存在致癌风险。成人和儿童的致癌风险总指数TCR均在可接受的范围内,其中成人的致癌风险要高于儿童。无论是成人还是儿童,它们的非致癌风险总指数HI和致癌风险总指数TCR高值区主要分布在研究区南部,即桐柏县内,且与矿区的分布相吻合(图3),因此要对该区域高度重视。

3.3 研究区表层土壤钒和钴相关性分析

对重金属在土壤中的存在与分布具有一定影响的主要因素有土壤pH、土壤有机质、土壤黏粒含量及铁、锰氧化物等。因此运用SPSS软件对土壤

中V和Co与其主要影响因素进行相关性分析,结果见表9和表10。首先由表9中表层土壤V和Co与各重金属元素相关性可知,土壤V与Co呈极强的相关性0.946,V、Co与Cr、Ni和Cu的相关性呈显著正相关,与As、Hg、Cd、Pb和Zn的相关性较弱,或没有相关性。土壤有机质与V、Co呈较弱负相关,土壤黏粒与V、Co呈现中等相关性,铁、锰氧化物与V、Co呈强度相关性,土壤pH值与V、Co呈中等相关(表10)。在研究区表层土壤中,随着土壤黏粒的增加,V、Co含量呈显著上升的趋势(图4)。随着土壤pH值含量的升高,V、Co含量呈上升的趋势,表明土壤pH值对土壤V、Co具有一定的影响作用。随着铁、锰氧化物含量的增加,表层土壤中V、Co含量呈现明显的上升趋势,表明铁、锰氧化物对土壤V、Co存在一定的吸附作用。

4 讨论

本研究结果表明,桐柏—泌阳地区表层土壤钒和空间分布整体呈现南部高北部低的特点,以片状分布为基本特征,且土壤V和Co含量高值区主要分布在桐柏县。该地区含量高的原因可能受地质背景和人类活动的双重影响。统计结果显示,Co含量平均值高于河南省土壤背景值,V和Co二者含量平均值均高于中国土壤背景值。土壤V和Co空间变异性为中高等变异,说明研究区存在部分地区受到

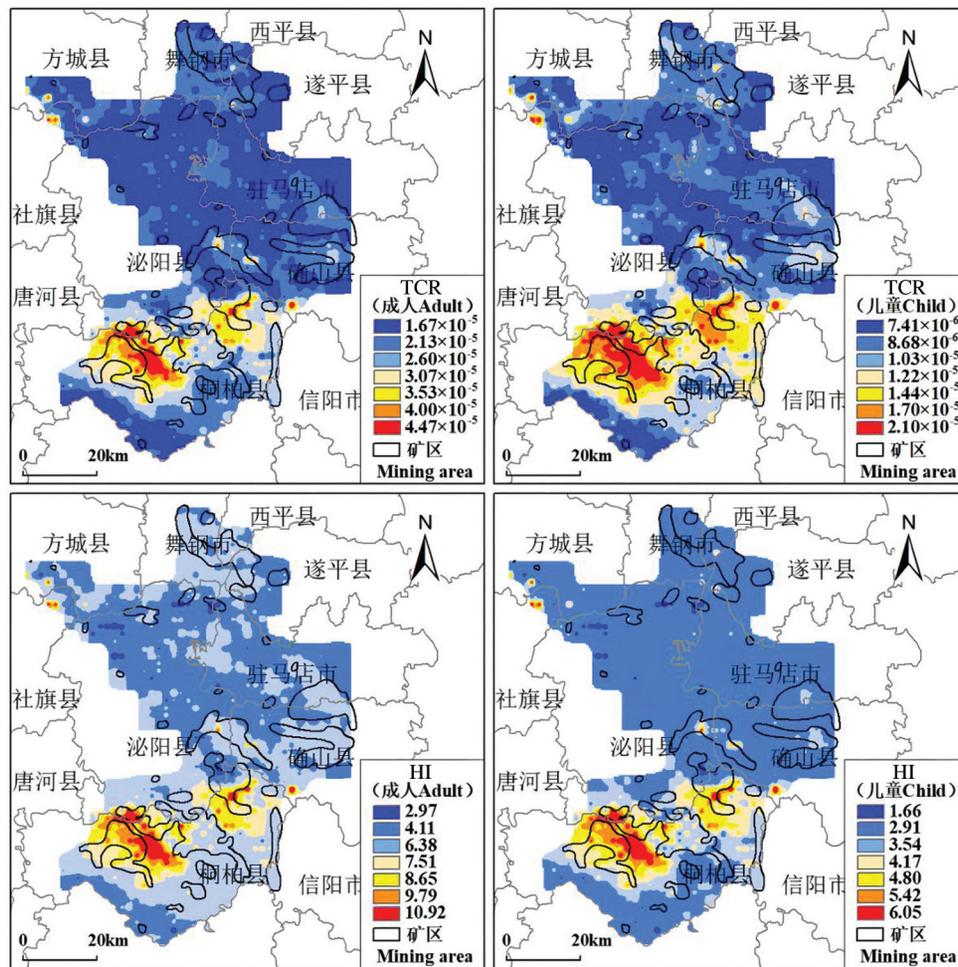


图3 成人和儿童致癌风险TCR和非致癌风险总指数HI空间分布状况

Fig.3 Spatial distribution of carcinogenic risk TCR and non-carcinogenic risk total index HI in adults and children

人类活动的影响,推测与该地区采矿活动有关。根据2021年全国矿产地数据库显示(图1),桐柏县目前有矿产源50余种,现有采矿区约174个,泌阳县内现有采矿区约56个。其中桐柏县矿区多且矿点集中,以金属矿产为主,如铅锌矿、金矿、银矿、铜矿和铁矿区,这些矿区土壤V和Co不仅含量高,而这些存在污染的样点分布与矿区分布基本吻合。笔者于2020年对桐柏县土壤地球化学元素异常区调查发现,矿点与矿点之间距离较近,开矿及尾矿区

涉及范围较广,该县的某金矿及附近银矿、铁矿、铜矿和铅锌矿等矿区患癌人数增加,其中肺癌、胃癌、肝癌、食道癌等患者偏多,邻近矿区患病人数明显增多。当地人饮水和土壤安全问题较为严重,矿区污染严重区植物和农作物生长受到影响,植株矮小,本地人基本少食或不食用自家农产品。结合研究成果和实地调查来看,研究区南部污染还是比较严重的,应当引起重视。

根据单因子指数评价结果显示(图5),土壤V和

表9 表层土壤V和Co与各重金属元素皮尔逊相关系数
Table 9 Correlation between V and Co and heavy metal elements in surface soil

相关系数	As	Hg	Cd	Cr	Pb	Zn	Ni	Cu	Co
V	0.029	-0.02	0.152**	0.717**	-0.024	0.399**	0.743**	0.864**	0.946**
Co	0.117**	-0.023	0.107**	0.791**	-0.03	0.313**	0.849**	0.860**	1

注:**表示在0.01级别(双尾)相关性显著,*表示在0.05级别(双尾)相关性显著。

表10 表层土壤V和Co与其影响因素皮尔逊相关系数
Table 10 Correlation between V and Co in surface soil and its factors

相关系数	有机质	土壤黏粒	Fe ₂ O ₃	Mn	pH
V	-0.118**	0.587**	0.937**	0.727**	0.470**
Co	-0.152**	0.518**	0.918**	0.766**	0.460**

注:**表示在0.01级别(双尾)相关性显著,*表示在0.05级别(双尾)相关性显著。

Co存在不同程度的污染区域,其中土壤Co的污染相对较为严重,分布区域大,组合样点多。运用ArcGIS10.6绘制研究区土壤V和Co单因子污染样点分布(图5)。土壤V元素单因子污染评价等级中,轻度污染等级样点主要分布在桐柏县地区。土壤Co元素单因子污染评价等级中,轻度和重度污染等级样点大多数分布在桐柏县地区和泌阳县的南部边缘地区,此部分污染样点与当地开矿活动有极

大关系,少部分主要分布在泌阳县与其周围县的交界处,确山县西部也有少量分布。其中Co元素总体污染样点比V元素污染样点较多,同时存在二者复合污染的样点。根据地累积指数评价结果显示,研究区土壤V和Co总体地累积指数小于1,但是还存在区域的组合样点污染。土壤V元素地累积指数评估等级中,轻—中度污染等级样点主要分布在桐柏县地区和泌阳县南部边缘县界处,个别点位分布在确山县及研究区西北角低山丘陵边缘地区。土壤Co元素地累积指数评估等级中,轻—中度和重度污染等级点位主要分布在研究区南部,即桐柏县和泌阳县,且组合样点数占比较多,剩余点位分布在研究区内各县之间的交界处即低山丘陵边缘地区。这些受人类活动影响而产生的污染点位基本和矿山开采区域相近。

结合前面所计算的单因子指数和地累积指数

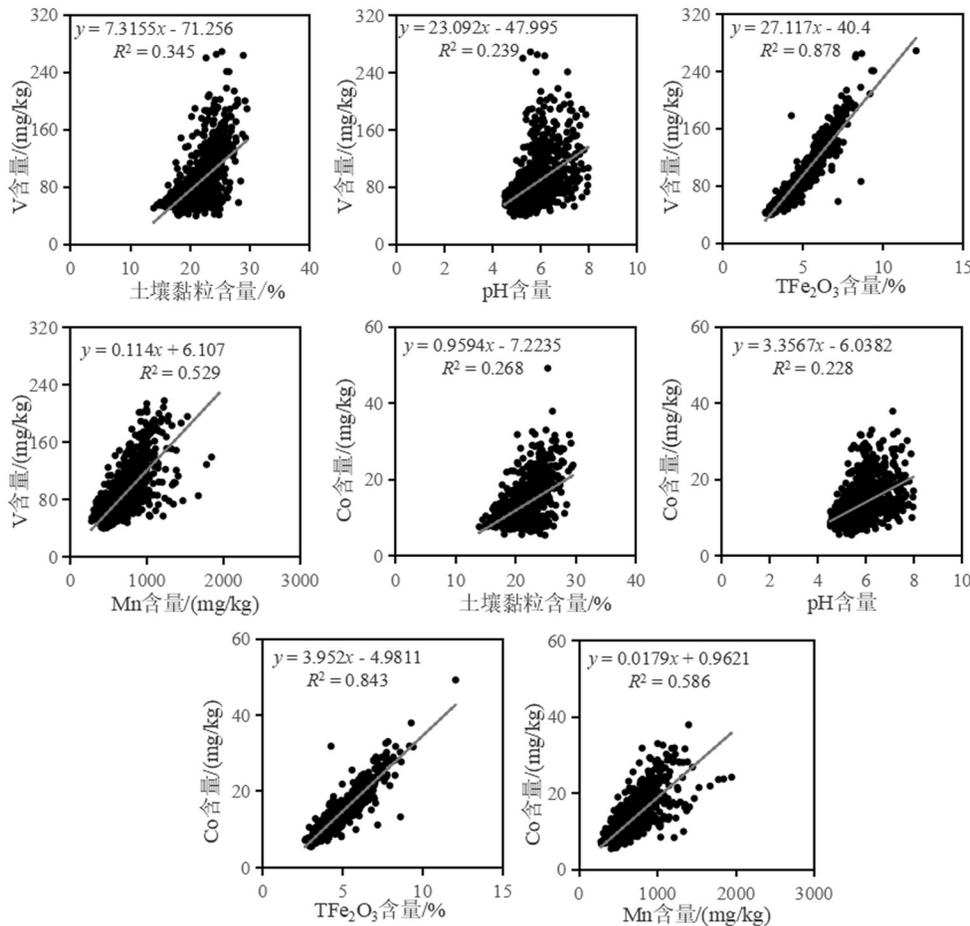


图4 土壤V、Co含量与黏粒、pH、铁锰氧化物含量相关关系图

Fig.4 Correlation diagram between soil V and Co content and mucus, pH, and iron-manganese oxide content

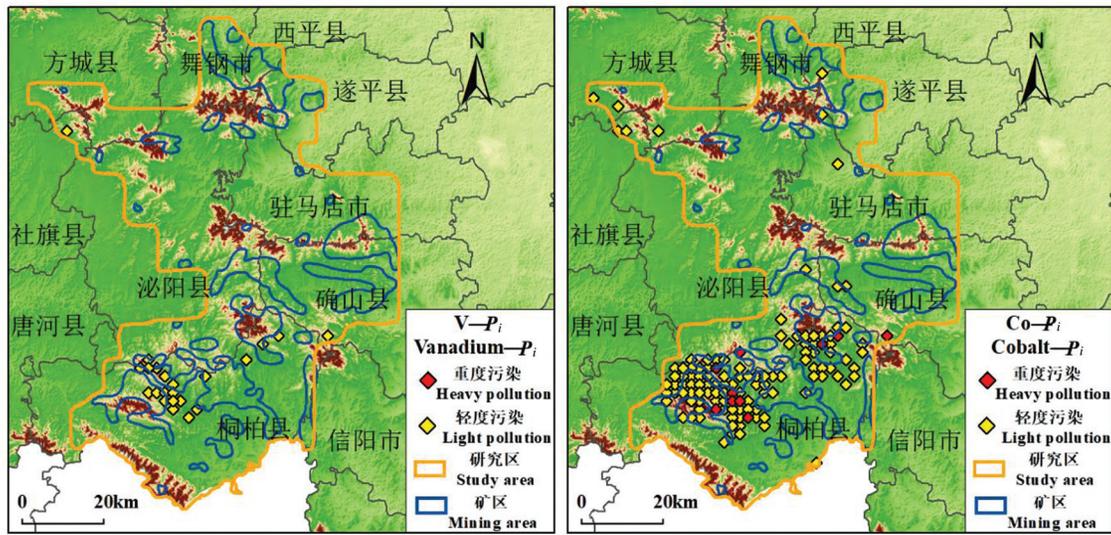


图5 土壤V和Co单因子污染指数污染样点分布

Fig.5 Distribution of soil V and Co single-factor pollution index samples

评价结果来看,土壤中污染情况较轻的V却对人体存在较大的健康风险。利用健康风险评价计算公式可以推算出,当土壤中V含量为45.26 mg/kg和39.49 mg/kg时,儿童与成人V的非致癌风险指数已超过1。目前,中国尚未建立土壤V环境质量标准,而中国环保部公布的《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准》(2018)中规定的V污染风险筛选值为165 mg/kg,管控值330 mg/kg(一类建设用地),1500 mg/kg(二类建设用地),可见土壤V的含量并未超过其风险筛选值。结合前面的土壤V与

Co的含量分布图,以及单因子指数(图5)和地累积指数污染样点分布图(图6)来看,土壤V与Co的人体非致癌风险和致癌风险空间分布(图3)基本上与上述3者的分布高值区相吻合,其高值区主要分布在研究区的南部,以桐柏县北中东部地区和泌阳县南部边缘区域。具体主要分布在桐柏县的大河镇、朱庄乡、安鹏镇东部、淮源镇北部、城关镇北部、黄岗乡北部和西部、毛集镇北部与回龙乡西部,泌阳县的陈庄乡南部与马谷田镇东南部。

根据相关性分析,土壤V-Co与Cr-Ni-Cu之间

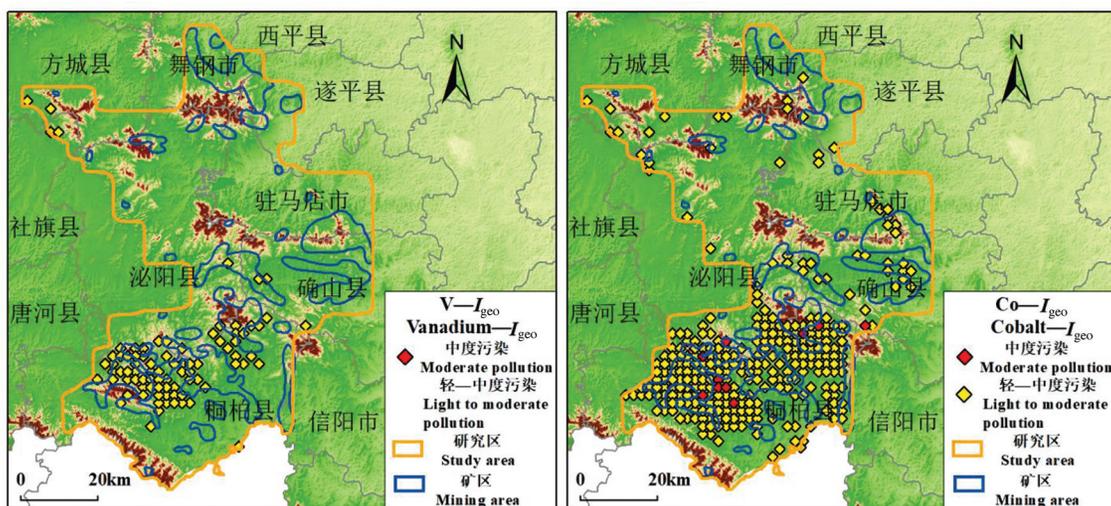


图6 土壤V和Co地累积指数污染样点分布

Fig.6 Distribution of soil V and Co geo-accumulative index samples

存在强烈相关性,有研究表明由于Fe、Co、Ni、V、Cr和Mn为亲铁元素,Cu、Zn和Pb为亲硫元素,同类元素在表生地球化学上具有一定共性,因而具有显著相关性(卢瑛等,2004)。有研究表明,研究区V-Co与Cr-Ni-Cu之间的含量高值区分布相吻合,同时还表明Cr-Ni-Cu之间受到人类活动和地质背景值的影响(赖书雅等,2021),由此推测研究区V和Co也可能受人类活动和地质背景值的影响,可能是自然和人类混合来源。土壤V-Co与土壤黏粒、土壤pH值和铁锰氧化物之间相关性较强,有研究表明土壤黏粒可对土壤重金属离子产生一定的选择性吸附作用,改变重金属的迁移转化过程(何宏平等,1999),因此黏粒含量的多少会影响土壤中重金属元素的迁移能力(王存龙等,2015)。有研究表明,氧化锰矿物对重金属的吸附受重金属的水解常数和矿物的表面负电荷的影响较大,它们均影响氧化锰矿物表面诱导水解作用及吸附离子形态(冯雄汉等,2005)。有研究表明,珠三角大多数农用土壤pH值越高,吸附重金属的能力越高(何电源等,1992),原因是土壤pH增强,增大了土壤胶体表面的负电荷,减缓吸附阻力,促进沉淀能力(王腾云等,2016;曹宁等,2020);而土壤酸碱度主要通过影响重金属化合物在土壤溶液中的溶解度来控制重金属的行为(李波等,2000),随着土壤碱性增强,多数重金属吸附固定作用也增强,所以土壤中金属元素V和Co的含量会相应增高。因此研究区土壤黏粒、pH值和铁锰氧化物对V和Co含量高低具有一定的影响作用。

5 结 论

(1) 研究区土壤V和Co高值区主要分布于研究区南部,包括桐柏县与泌阳县南部地区,与开矿活动关系密切;研究区土壤中V与Co元素平均值超过中国A层土壤背景值,其中土壤中V元素含量平均值还超过河南省A层土壤背景值。

(2) 单因子污染指数中,土壤V和Co元素分别有20.10%和66.91%的样点存在潜在污染,有1.60%、8.20%的样点为轻度污染,Co元素中有0.73%的样点污染等级为重度污染。Co元素总体污染样点比V元素污染样点较多,同时存在二者复合污染的样点。虽然土壤V和Co元素整体的地累积指数均值小于1,但是存在少量样点为轻—中度和

中度污染。Co元素总体污染样点比V元素污染样点较多,也存在二者复合污染的样点。

(3) 人体健康风险评价结果显示成人的风险大于儿童,成人全部样点V元素非致癌风险指数HQ均超过1;99.06%样品的V元素儿童非致癌风险高于1;非致癌风险传播途径主要以呼吸吸入为主。存在32.95%样品的Co对成人的非致癌风险为不可接受,存在19.74%样品的Co对儿童的非致癌风险为不可接受。成人与儿童的致癌风险指数均在可接受的范围内。污染情况较轻的V却对人体存在较大的健康风险。成人与儿童的非致癌风险和致癌风险指数高值区均分在研究区南部,主要分布在研究区的桐柏县和泌阳县南部地区。

(4) 相关性分析结果显示,土壤V与Co呈极强的相关性,V和Co与Cr、Ni和Cu的相关性也呈强烈正相关。土壤V和Co含量的高低主要受土壤黏粒、pH值和铁、锰氧化物影响,且与土壤黏粒、pH值和铁、锰氧化物呈显著正相关。同时土壤V和Co还受到人类活动的影响,推测与研究区矿产资源的开发有关。

References

- Abdussalam abdugal, Wang Hongwei, Yang Shengtian, Liu Xiangyun. 2019. Pollution characteristics and source analysis of soil heavy metals in east Junggar region[J]. China Mining Magazine, 28(11): 168-174(in Chinese with English abstract).
- 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 of northwest Xiushan, Chongqing[J]. Geology in China, 47(6): 1625-1636(in Chinese with English abstract).
- Cai Kui, Duan Yamin, Luan Wenlou, Li Qian, Ma Yunchao. 2019. Geochemical behavior of heavy metals Pb and Hg in the farmland soil of Hebei Plain[J]. Geology in China, 43(4): 1420-1428(in Chinese with English abstract).
- Cai Ziyang, Li Junqi, Ma Teng, Liu Nian, Gong Xuezi, Yao Xiang, Ma Chuanming, Liao Yuan. 2022. Source analysis and ecological health risk assessment of soil heavy metal pollution in Tian'ezhou of the middle reaches of Yangtze River[J/OL]. Geology in China, 1-21(in Chinese with English abstract).
- Cao Ning, Sun Binbin, Zeng Daoming, Wen Meilan, Wu Chao, He Ling, Cheng Xiaomeng. 2020. Study on the relationship between the contents of heavy metals in rice and root soils in typical townships in the Western Pearl River Delta[J]. Rock and Mineral Analysis, 39(5): 739-752(in Chinese with English abstract).

- Chen Ben, Qiu Haiyuan, Guo Yanni, Wang Liyi, Wang Xian. 2012. Heavy metal contamination and health risk assessment in the zinc mine set area of Youxi, China[J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 51(2): 245–251(in Chinese with English abstract).
- Chen H, Zheng C R, Tu C, Zhu Y G. 1999. Heavy metal pollution in soils in China: Status and countermeasures[J]. *Ambio*, 28(2): 130–134.
- Chen Xiaomin, Zhu Baohu, Yang Wen, Ji Hongbing. 2015. Sources, spatial distribution and contamination assessments of heavy metals in gold mine area soils of Miyun Reservoir upstream, Beijing, China[J]. *Environmental Chemistry*, 34(12): 2248–2256(in Chinese with English abstract).
- China National Environmental Monitoring Centre. 1990. Background Values of Soil Elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press(in Chinese).
- Cui Xiaoyong, Cao Yiping, Zhang Fusuo. 1991. Effect of cobalt on root responses to iron deficiency in peas[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 32(2): 105–107(in Chinese with English abstract).
- Dai Yanyan, Chao Jinlong, Cai Xin, Zhang Pengfei. 2020. Cobalt content characteristics and pollution assessment on river terrace in the middle of the Yellow River[J]. *Journal of Taiyuan Normal University(Natural Science Edition)*, 19(2): 78–83(in Chinese with English abstract).
- Fang Wenwen, Zhang Li, Ye Shengxia, Xu Ronghai, Wang Peng, Zhang Chengjun. 2015. Pollution evaluation and health risk assessment of heavy metals from atmospheric deposition in Anqing[J]. *China Environmental Science*, 35(12): 3795–3803(in Chinese with English abstract).
- Feng Xionghan, Zhai Limei, Tan Wenfeng, Liu Fan, He Jizheng. 2005. The syntheses of several Mn oxide minerals and their adsorption and redox characteristics for heavy metals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(6): 531–538(in Chinese with English abstract).
- Förstner U, Ahlf W, Calmano W. 1993. Sediment quality objectives and criteria development in Germany [J]. *Water Science and Technology*, 28(8): 307–314.
- Gu Lei, Tong Zhiqi, Song Bo, Ma Jianhua. 2012. Health assessment of heavy metals in roadside soils at different operation time: A case study of Zhengzhou–Shangqiu section along the Lianyungang–Horgas Highway[J]. *Environmental Science*, 33(10): 3577–3584 (in Chinese with English abstract).
- He Dianyuan. 1992. A review about studies on liming of paddy soil [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 29(1): 87–93(in Chinese with English abstract).
- He Hongping, Guo Longgao, Xie Xiande, Peng Jinlian. 1999. Experimental study on the selectivity adsorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} ions on montmorillonite, illite and kaolinite and the influence of medium conditions[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 19(2): 231–235(in Chinese with English abstract).
- He Zhijun, Chen Jierui, Xue Hua, Huang Liumei, Liu Qiong. 2020. The comorbid mechanism of Alzheimer's disease and type 2 diabetes mellitus and the role of selenium and vanadium in this process[J]. *Chinese Bulletin of Life Sciences*, 32(6): 597–605(in Chinese with English abstract).
- Hou Ming, Yang Xinhan, Zhao Feifei, Huo Yan. 2019. Accumulation and chemical forms of vanadium in seedlings of different maize varieties[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 35(11): 1468–1474(in Chinese with English abstract).
- Jagetiya B L, Aery N C. 2000. Effect of cobalt treatments on dry matter production of wheat and DTPA extractable cobalt content in soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31(9/10): 1275–1286.
- Jensen A A, Tuchsén F. 1990. Cobalt exposure and cancer risk[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 20(6): 427–437.
- Korbecki J, Baranowska B I, Gutowska I, Chlubek D. 2012. Biochemical and medical importance of vanadium compounds.[J]. *Acta Biochimica Polonica*, 59(2): 195–200.
- Lai Shuya, Dong Qiuyao, Song Chao, Yang Zhenjing. 2021. Distribution characteristics and ecological risk assessment of soil heavy metals in the eastern mountainous area of Nanyang Basin [J]. *Environmental Science*, 42(11): 5500–5509(in Chinese with English abstract).
- Li Bo, Qing Changle, Zhou Zhengbin, Yang Qingmin. 2000. Influence of N, P and organic matter of fertilizers on heavy metals in soil and its application[J]. *Chongqing Environmental Science*, 22(6): 37–40 (in Chinese with English abstract).
- Li Yumei, Li Haipeng, Zhang Lianke, Jiao Kunling, Sun Peng, Wang Weida. 2017. Contamination and health risk assessment of heavy metals in soil surrounding an aluminum factory in Baotou, China[J]. *Environmental Monitoring in China*, 33(1): 88–96(in Chinese with English abstract).
- Li Zhenxiong. 2019. Distribution Characteristics and Environmental Quality Assessment of Soil Heavy Metals in Huoshan–Jinzhai Area of Dabie Mountains[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese).
- Liu Dongsheng, Wang Xueqiu, Zhou Jian, Liu Hanliang, Zhang Binmin, Nie Lanshi, Wang Wei, Chi Qinghua, Xu Shanfa. 2020. Characteristics of China's cobalt geochemical baselines and their influence factors[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 41(6): 807–817(in Chinese with English abstract).
- Lu Ying, Gong Zitong, Zhang Ganlin, Zhang Bo. 2004. Heavy metal concentration in Nanjing urban soils and their affecting factors[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 15(1): 123–126(in Chinese with English abstract).
- Luo Dan. 2009. Study on the Transfer Rule and Health Risk of Cobalt and Nickel in Soil–plant System[D]. Fujian: Fujian Agriculture and Forestry University, 1–151(in Chinese).
- Luo Zejiao, Xia Mengfan, Huang Weiyi. 2019. The migration and transformation of cobalt in soil–plant system and its toxicity[J].

- Asian Journal of Ecotoxicology, 14(2): 81–90(in Chinese with English abstract).
- Meisam R M, Behnam K, Farid M, Reza S, Ahmadreza L, Maryam K. 2017. Distribution, source identification and health risk assessment of soil heavy metals in urban areas of Isfahan province, Iran[J]. Journal of African Earth Sciences, 132: 16–26.
- Miao J. 1997. Trace elements and related diseases[M]. Zhengzhou: Henan Medical University Press (in Chinese with English abstract).
- Müller G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. GeoJournal, 2: 109–118.
- Olawoyin R, Oyewole S A, Grayson R L. 2012. Potential risk effect from elevated levels of soil heavy metals on human health in the Niger Delta [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 85: 120–130.
- Qing X, Yutong Z, Shenggao L. 2015. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 120: 377–385.
- Rawal S B, Singh W V, Salhan A, Selvamurthy W, Tyagi A K, Sanjeeva K. 1997. Influence of vanadium on acclimatization of humans to high altitude[J]. International Journal of Biometeorology, 40(2): 95–98.
- Sauni R, Linna A, Oksa P, Nordman H, Tuppurainen M, Uitti J. 2010. Cobalt asthma: A case series from a cobalt plant[J]. Occupational medicine (Oxford, England), 60(4): 301–306.
- Shan Wu, Siqing Peng, Xuexia Zhang, Duilin Wu, Wei Luo, Tianbin Zhang, Shungui Zhou, Guoyi Yang, Hongfu Wan, Leqin Wu. 2015. Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 148: 71–78.
- Sobhanardakani S. 2019. Ecological and human health risk assessment of heavy metal content of atmospheric dry deposition, a case study: Kermanshah, Iran[J]. Biol. Trace Elem. Res., 187(2): 602–610.
- Sun Binbin, Zhou Guohua, Liu Zhanyuan, Pang Xugui, Dai Jerry. 2008. Origin of heavy metal anomalies in soils along the Shandong reach of the lower Yellow River, China[J]. Geological Bulletin of China, 27(2): 265–270(in Chinese with English abstract).
- Teng Yanguo, Zhang Qingqiang, Xiao Jie, Wang Jinsheng, Wang Lei, Jiao Xudong. 2008. Geochemical speciation and potential ecological risk of vanadium in the soil in the Panzhihua Park[J]. Mineralogy and Petrology, 28(2): 102–106 (in Chinese with English abstract).
- USEPA. 2002. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund Sites[R]. Washington D. C.: Office of Emergency and Remedial Response, 95–128.
- Wang Changyu, Zhang Surong, Liu Jihong, Xing Yi, Li Mingze, Liu Qingxue. 2021. Pollution level and risk assessment of heavy metals in a metal smelting area of Xiong'an New Area[J]. Geology in China, 48(6): 1697–1709(in Chinese with English abstract).
- Wang Cunlong, Zeng Xiandong, Liu Huafeng, Yang Liyuan, Wang Hongjin, Pang Xugui. 2015. The present situation of soil environmental quality and the distribution and migration regularity of heavy metals in soil of Yantai[J]. Geology in China, 42(1): 317–330(in Chinese with English abstract).
- Wang Tengyun, Zhou Guohua, Sun Binbin, He Ling, Zeng Daoming, Chen Yadong, Ye Rong. 2016. The relationship between heavy metal contents of soils and rice in coastal areas, Fujian Province, including Influencing Factors[J]. Rock and Mineral Analysis, 35(3): 295–301(in Chinese with English abstract).
- Wang Yun, Wei Fusheng. 1995. Chemistry of Soil Environmental Elements[M]. Beijing: China Environmental Science Press(in Chinese).
- Xiong Chan, Jiang Xuehui, Tian Yaping, Ma Qingwei, Guo Guanghong. 2017. Concentrations of 19 trace elements in type II diabetes compared with healthy male controls[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 38(2): 195–202(in Chinese with English abstract).
- Yao Chengbin, Zhou Mingzhong, Xiong Kangning, Zhang Di, Gu Bingqian, Yang Hua, Zhang Xianrong. 2020. Health risk assessment of chromium and cobalt in soils and crops around the Ni–Mo polymetallic mining area[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 47(1): 109–117(in Chinese with English abstract).
- Yuan Shuai, Zhang Siyuan, Zang Xuexiong, Yuan Guoli, Wang Yongliang, Bian Peng, Tai Surigala. 2022. Ecological health risk assessment of farmland surface soil heavy metals in Dashedai, Ulat Front Banner, Inner Mongolia[J/OL]. Geology in China, 1–20(in Chinese with English abstract).
- Zeng Zhaohua, Liao Suping, Zeng Xueping. 2002. The relation between the cancer in China and V element in the soil environment[J]. Jilin Geology, 21(3): 93–98(in Chinese with English abstract).
- Zhang Di, Zhou Mingzhong, Xiong Kangning, Gu Bingqian, Yang Hua, Yao Chengbin. 2019. Health risk assessment of V in the soils and crops around the Ni–Mo polymetallic mining area in Songlin, Zunyi, Guizhou[J]. Environmental Pollution & Control, 41(7): 824–830(in Chinese with English abstract).
- Zhong Xin, Cui Wengang, Zhou Mingzhong, Liu Suihua. 2021. Evaluation of soil pollution caused by Vanadium in areas rich in polymetallic black shale in Zunyi City of Guizhou Province[J]. Journal of University of Jinan(Science and Technology), 35(3): 211–216(in Chinese with English abstract).
- Zhu He, Sun Zhigao, Yi Huapeng, Ren Peng. 2016. Spatial distribution characteristics of soil vanadium and cobalt contents in different types of wetlands in the Yellow River Estuary[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 30(1): 315–320(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

阿卜杜萨拉木·阿布都加帕尔, 王宏卫, 杨胜天, 刘香云. 2019. 准东

- 地区土壤重金属污染特征及来源分析[J]. 中国矿业, 28(11): 168-174.
- 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.
- 蔡奎, 段亚敏, 栾文楼, 李倩, 马云超. 2019. 河北平原农田土壤重金属元素 Pb、Hg 地球化学行为的影响因素[J]. 中国地质, 43(4): 1420-1428.
- 蔡子延, 李俊琦, 马腾, 刘念, 龚学梓, 姚湘, 马传明, 廖媛. 2022. 长江中游天鹅洲地区土壤重金属生态健康风险评价及其来源解析[J/OL]. 中国地质, 1-21.
- 曹宁, 孙彬彬, 曾道明, 文美兰, 吴超, 贺灵, 成晓梦. 2020. 珠江三角洲西部典型乡镇稻米与根系土重金属元素含量关系研究[J]. 岩矿测试, 39(5): 739-752.
- 陈奔, 邱海源, 郭彦妮, 汪立宜, 王宪. 2012. 尤溪铅锌矿集区重金属污染健康风险评价研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 51(2): 245-251.
- 陈小敏, 朱保虎, 杨文, 季宏兵. 2015. 密云水库上游金矿区土壤重金属空间分布、来源及污染评价[J]. 环境化学, 34(12): 2248-2256.
- 崔骁勇, 曹一平, 张福锁. 1991. Co^{2+} 在豌豆根系缺铁适应性反应中的作用[J]. 中国农业科学, 32(2): 105-107.
- 戴燕燕, 钟锦龙, 蔡昕, 张鹏飞. 2020. 黄河中段河流阶地土壤钻元素分布及污染评价[J]. 太原师范学院学报(自然科学版), 19(2): 78-83.
- 方文稳, 张丽, 叶生霞, 徐荣海, 王鹏, 张成君. 2015. 安庆市降尘重金属的污染评价与健康风险评价[J]. 中国环境科学, 35(12): 3795-3803.
- 冯雄汉, 翟丽梅, 谭文峰, 刘凡, 贺纪正. 2005. 几种氧化锰矿物的合成及其对重金属的吸附和氧化特性[J]. 岩石矿物学杂志, 24(6): 531-538.
- 谷蕾, 仝致琦, 宋博, 马建华. 2012. 基于不同通车时间的路旁土壤重金属健康风险: 以连霍高速郑州—商丘段为例[J]. 环境科学, 33(10): 3577-3584.
- 何电源. 1992. 关于稻田施用石灰的研究[J]. 土壤学报, 29(1): 87-93.
- 何宏平, 郭龙皋, 谢先德, 彭金莲. 1999. 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究[J]. 矿物学报, 19(2): 231-235.
- 何志军, 陈杰瑞, 薛华, 黄柳梅, 刘琼. 2020. 阿尔茨海默症与2型糖尿病的共病机制及硒与钒的作用[J]. 生命科学, 32(6): 597-605.
- 侯明, 杨心瀚, 赵菲菲, 霍岩. 2019. 钒在不同品种玉米中的积累和化学形态特征[J]. 生态与农村环境学报, 35(11): 1468-1474.
- 赖书雅, 董秋瑶, 宋超, 杨振京. 2021. 南阳盆地东部山区土壤重金属分布特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 42(11): 5500-5509.
- 李波, 青长乐, 周正宾, 杨青敏. 2000. 肥料中氮磷和有机质对土壤重金属的影响及治污中的应用[J]. 重庆环境科学, 22(6): 37-40.
- 李玉梅, 李海鹏, 张连科, 焦坤灵, 孙鹏, 王维大. 2017. 包头某铝厂周边土壤重金属污染及健康风险评价[J]. 中国环境监测, 33(1): 88-96.
- 李振雄. 2019. 大别山霍山—金寨地区土壤重金属分布特征及环境质量评价[D]. 北京: 中国地质大学.
- 刘东盛, 王学求, 周建, 刘汉粮, 张必敏, 聂兰仕, 王玮, 迟清华, 徐善法. 2020. 中国钻地球化学基准值特征及影响因素[J]. 地球学报, 41(6): 807-817.
- 卢瑛, 龚子同, 张甘霖, 张波. 2004. 南京城市土壤重金属含量及其影响因素[J]. 应用生态学报, 15(1): 123-126.
- 罗丹. 2009. 钻、镍在土壤—植物系统中的转移规律及健康风险研究[D]. 福建: 福建农林大学, 1-151.
- 罗泽娇, 夏梦帆, 黄唯怡. 2019. 钻在土壤和植物系统中的迁移转化行为及其毒性[J]. 生态毒理学报, 14(2): 81-90.
- 苗健. 1997. 微量元素与相关疾病[M]. 郑州: 河南医科大学出版社.
- 孙彬彬, 周国华, 刘占元, 庞绪贵, 代杰瑞. 2008. 黄河下游山东段沿岸土壤中重金属元素异常的成因[J]. 地质通报, 27(2): 265-270.
- 滕彦国, 张庆强, 肖杰, 王金生, 王蕾, 矫旭东. 2008. 攀枝花公园土壤中钒的地球化学形态及潜在生态风险[J]. 矿物岩石, 28(2): 102-106.
- 王昌宇, 张素荣, 刘继红, 邢怡, 李名则, 刘庆学. 2021. 雄安新区某金属冶炼区土壤重金属污染程度及风险评价[J]. 中国地质, 48(6): 1697-1709.
- 王存龙, 曾宪东, 刘华峰, 杨丽原, 王红晋, 庞绪贵. 2015. 烟台市土壤环境质量现状及重金属元素分布迁移规律[J]. 中国地质, 42(1): 317-330.
- 王腾云, 周国华, 孙彬彬, 贺灵, 曾道明, 陈亚东, 叶荣. 2016. 福建沿海地区土壤—稻谷重金属含量关系与影响因素研究[J]. 岩矿测试, 35(3): 295-301.
- 王云, 魏复盛. 1995. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社.
- 熊婵, 蒋学慧, 田亚平, 马庆伟, 郭广宏. 2017. II型糖尿病患者与健康男性血清中19种微量元素含量对比[J]. 质谱学报, 38(2): 195-202.
- 姚成斌, 周明忠, 熊康宁, 张迪, 顾秉谦, 杨桦, 张先荣. 2020. Ni-Mo多金属矿区土壤和农作物铬、钴污染及健康风险评价[J]. 安徽农业大学学报, 47(1): 109-117.
- 袁帅, 张思源, 张雪琼, 袁国礼, 王永亮, 边鹏, 邵苏日嘎拉. 2022. 内蒙古乌拉特前旗大余太地区农田表层土壤重金属生态安全风险评价[J/OL]. 中国地质, 1-20.
- 曾昭华, 廖苏平, 曾雪萍. 2002. 中国癌症与土壤环境中钒元素的关系[J]. 吉林地质, 21(3): 93-98.
- 张迪, 周明忠, 熊康宁, 顾秉谦, 杨桦, 姚成斌. 2019. 贵州遵义松林镍—钼多金属矿区土壤及农作物钒健康风险评价[J]. 环境污染与防治, 41(7): 824-830.
- 中国环境监测总站. 1990. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社.
- 钟昕, 崔文刚, 周明忠, 刘绥华. 2021. 贵州省遵义市富多金属黑色页岩区土壤钒污染评价[J]. 济南大学学报(自然科学版), 35(3): 211-216.
- 祝贺, 孙志高, 衣华鹏, 任鹏. 2016. 黄河口不同类型湿地土壤中钒和钴含量的空间分布特征[J]. 水土保持学报, 30(1): 315-320.