

郑 堃, 任宗玲, 覃小泉, 等. 韶关工矿区水稻土和稻米中重金属污染状况及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 915-925.

ZHENG Kun, REN Zong-ling, QIN Xiao-quan, et al. Status and risk assessment of heavy metal pollution in paddy soil and rice grains from the industrial and mining area of Shaoguan, Guangdong Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(5): 915-925

韶关工矿区水稻土和稻米中重金属污染状况及风险评价

郑 堃¹, 任宗玲¹, 覃小泉¹, 赵玉杰², 朱镇强³, 连万里¹, 李永涛^{1*}

(1.华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2.农业部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3.广州市农业技术推广中心, 广州 510520)

摘要:为探明韶关市工矿业活动对矿区周边农业生产的影响,选取韶关市凡口铅锌矿(FK)、大宝山多金属矿(DBS)、曲江发电厂(QJ)三个典型工矿区为研究对象,采集周边村庄的54个稻田土壤及对应的54个稻米样品,分析了重金属含量特征,并采用潜在生态风险评价法和人体健康风险评价法对土壤-稻米中重金属进行生态风险及人体健康风险评价。研究表明,三个典型工矿区周边水稻土中重金属严重超标,Cd、Pb、Cu、Zn含量的超标率分别为100%、30%、50%、74%;水稻土均具有很高或高潜在生态风险,风险大小依序为QJ>FK>DBS;其中Cd为最主要的风险元素因子。稻米中Cd、Pb、Cu、Zn含量超标率分别为94%、85%、2%和4%,Cd和Pb是稻米中最主要的健康风险因子。土壤重金属的人体健康风险评价结果表明,工矿区周边水稻土中重金属的非致癌健康指数均小于1,不会对周围居民造成明显的非致癌健康影响,其中Pb是最主要的非致癌风险元素因子;水稻土中的Cd致癌风险度基本在可接受风险水平,但仍不可忽视其对矿区儿童的潜在致癌风险;经口摄入是最主要的土壤重金属非致癌和致癌风险暴露途径。稻米中重金属的健康风险远高于土壤,对周围村民存在明显的非致癌风险,甚至慢性致毒效应;其中Cd和Pb是研究区域稻米中最主要的非致癌风险元素因子;稻米中Cd的致癌风险度在 10^{-3} ~ 10^{-2} 范围,远远超过了可接受风险水平(10^{-6})。研究结果为当地如何采取有针对性的措施以防治土壤重金属污染、保障矿区居民健康提供了更全面的依据。

关键词:水稻土;稻米;重金属;潜在生态风险评价;人体健康风险评价

中图分类号:X820.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2018)05-0915-11 **doi:**10.11654/jaes.2018-0224

Status and risk assessment of heavy metal pollution in paddy soil and rice grains from the industrial and mining area of Shaoguan, Guangdong Province

ZHENG Kun¹, REN Zong-ling¹, QIN Xiao-quan¹, ZHAO Yu-jie², ZHU Zhen-qiang³, LIAN Wan-li¹, LI Yong-tao^{1*}

(1.College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 3.Guangzhou Agricultural Technology Promotion Center, Guangzhou 510520, China)

Abstract: To obtain a better overview of the impact of industrial and mining activities on the agricultural production around the mining areas in Shaoguan, Guangdong Province, heavy metal contents in 54 paddy soils and corresponding 54 rice grain samples were investigated. The samples were collected from the villages surrounding three typical industrial and mining areas, i.e. Fankou Lead-Zinc Mine (FK), Dabaoshan Polymetallic Mine (DBS) and Qujiang Power Plant (QJ). The potential ecological risk and human health risk were also assessed for the heavy metals in both soil and rice. The results showed that the paddy soils around the three industrial and mining areas were seriously

收稿日期:2018-02-13 录用日期:2018-04-28

作者简介:郑 堃(1993—),女,重庆巫山人,硕士研究生,从事土壤重金属形态分析研究。E-mail:echo_zk.93@icloud.com

*通信作者:李永涛 E-mail:yongtao@scau.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(U1401234,41601227);国家重点研发计划重点专项(2016YFD0800300);广东省高等学校自然科学研究重点项目(2014KZDXM018);华南农业大学资源环境学院院长基金(ZHXY2017A02)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(U1401234,41601227);The National Key Research and Development Program of China(2016YFD0800300);The Key Research Program of Natural Science for the Higher Education Institutions of Guangdong Province(2014KZDXM018);The Dean's Fund of College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University(ZHXY2017A02)

contaminated, and the Cd, Pb, Cu and Zn contents in soils exceed the national standard values by 100%, 30%, 50% and 74%, respectively. These metals posed very high or high potential ecological risk, with the degree of risk followed the sequence of QJ>FK>DBS. Among the metals, Cd was the most important risk factor. In rice grains, the contents of Cd, Pb, Cu and Zn exceed the national standard values by 94%, 85%, 2% and 4%, respectively. Cd and Pb were the most important health risk factors in rice. The results of human health risk assessment showed that the non-carcinogenic health index of heavy metals in paddy soils in the studied areas was lower than 1, which would not cause obvious non-carcinogenic health effects to surrounding residents, and Pb was the most important non-carcinogenic risk factor. The carcinogenic risk level of Cd in paddy soils was generally acceptable, but attention should still be paid to its potential carcinogenic risk to children in the mining areas. Oral ingestion was the most important exposure pathway for non-carcinogenic and carcinogenic risk of heavy metals in paddy soils. The health risk of heavy metals in rice was much higher than that in soils. The obvious non-carcinogenic risk and even chronic toxic effects on local residents were imposed by heavy metals in rice. Among the four metals, Cd and Pb were the most important non-carcinogenic risk factors in rice in the studied area. The carcinogenic risk of Cd in rice was at the level of 10^{-3} ~ 10^{-2} , far exceeding the acceptable level (10^{-6}) that USEPA recommended. Our results can provide a more comprehensive basis for the control of heavy metal pollution in the local soil, in order to guarantee the health of residents in the surroundings of industrial and mining area.

Keywords: paddy soil; rice; heavy metals; potential ecological risk assessment; human health risk assessment

韶关是广东省有色金属之乡,也是粤北重要的生态功能区和水稻产区,粮食安全至关重要。然而当地工业和众多金属矿山开采冶炼所产生的大量酸性废水、尾矿废渣、废气浮尘等,通过就地堆积渗滤、污水灌溉、大气沉降等途径进入周边农田土壤中,导致土壤重金属富集,土壤酸化加剧,重金属离子的有效性、迁移性和生物毒性提高^[1-3]。据《南方日报》2015 年 10 月新闻报导,近十年来,广东省发生的重大重金属污染事故和血铅事件,超过 80%发生在韶关或源于韶关。

通常,重金属离子主要通过水稻吸收和累积进入食物链。而对于工矿区周边的农村居民(尤其是儿童),除了农产品间接摄入,直接通过皮肤接触、经口摄入和呼吸吸入土壤也是重要的重金属暴露途径^[4-5]。多年来,环境中的重金属污染已对韶关工矿区的居民健康带来严重威胁^[6-7],因此全面开展土壤-农产品污染调查和准确评价其对人体产生的健康风险显得尤为必要。

尽管近十几年来,已有一些学者在韶关工矿区开展了土壤-农产品中重金属污染水平调查和污染评价研究^[8],但这些研究主要集中在大宝山矿区,缺乏对韶关不同矿区之间的对比研究。同时,前人研究侧重采用内梅罗污染指数法、地累积指数法等方法评价土壤重金属污染状况^[9-12],或者仅针对水稻或蔬菜食用的健康风险进行评价^[13-16],缺乏对不同暴露途径及其暴露特征参数的综合考虑^[17]。大部分前人研究表明,大宝山工矿区周边土壤呈现重金属复合污染,不同元素污染程度有差异,Cd、Cu 对该区土壤环境有较大影响^[11-12,16-18],而 Pb、Zn、Ni、Hg、As 等元素中轻度污染或

者无污染^[12]。对于农产品,蔬菜和水稻中 Cd、Pb 对大宝山工矿区周边居民人体健康存在较严重的潜在危害^[14-16],且通过稻米摄入重金属是造成健康风险的最主要暴露途径^[6,17]。

本研究采集韶关市三个典型工矿区周边村庄的 54 个稻田土壤及对应的 54 个稻米样品,分析 Cd、Pb、Cu、Zn 在水稻土及稻米中的污染积累特征,采用 Hakanson 潜在生态危害指数法对矿区水稻土进行污染生态风险评价;同时综合考虑各种暴露途径,采用美国 EPA 人体暴露风险评价模型对矿区居民重金属暴露进行健康风险评价,以期为土壤重金属污染防治、改善环境质量、保障矿区居民健康等提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集及分析

以广东省韶关市内三个典型工矿区(仁化县凡口铅锌矿区、翁源县大宝山多金属矿区、曲江区的韶关发电厂)为研究区域(图 1),综合考虑污染类型及距离、土壤污染状况等因素,于 2015 年 11 月在各工矿区周边村庄随机布设样点,共采集 0~20 cm 水稻土耕层 54 个稻田土壤样品及对应的 54 个稻米样品。其中,仁化县凡口铅锌矿区(FK)周边共设置 12 个采样点,位于董塘镇凡口社区(25°06'N,113°37'E)附近,污染源主要为凡口铅锌矿开采产生的尾渣排放和丹霞冶炼厂酸性沉降;翁源县大宝山多金属矿区(DBS)共设置 24 个采样点,位于新江镇上坝村(24°28'N,113°47'E)附近,污染源主要为矿山开采产生的酸性废水排放;曲江区发电厂(QJ)周边共设置 18 个采样

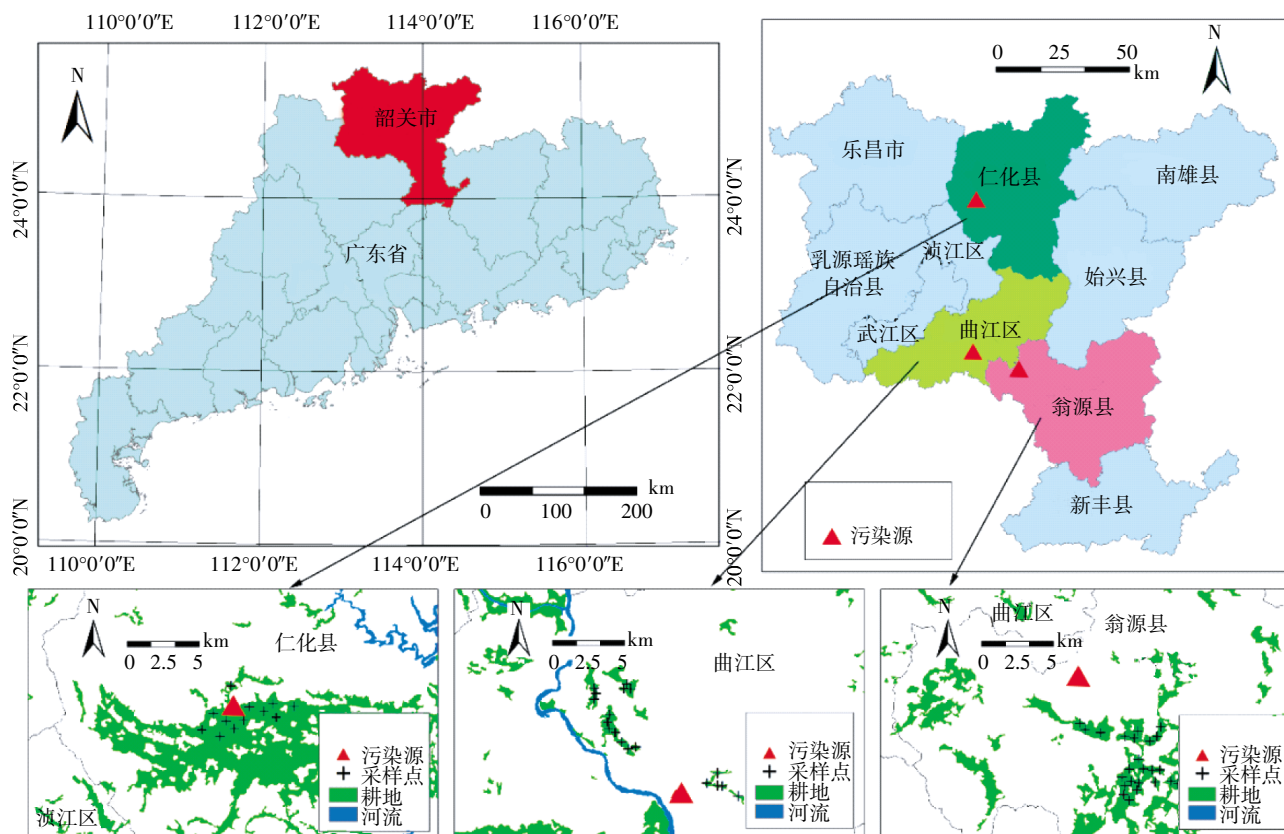


图1 采样区域示意图

Figure 1 Schematic diagram of sampling sites

点,位于马坝镇石堡村(24°38'N,113°35'E)附近,污染源主要为火力发电厂的大气沉降。

土壤自然风干后混匀、磨碎,一部分过 2 mm 筛,用以分析 pH、黏粒含量和阳离子交换量(CEC);一部分过 0.15 mm 筛,用以测定土壤有机质和重金属全量。水稻样品选取籽粒部分,自来水冲洗、去离子水洗净,烘干,脱壳粉碎后备用。

土壤 pH 值用 pH 计按水土比 2.5:1(V/W)浸提测定;小于 0.002 mm 的黏粒含量采用吸管法测定;土壤有机质采用重铬酸钾氧化-外加热法测定;土壤 CEC 采用乙酸铵交换法(pH 7.0)测定。土壤和稻米中重金属全量采用王水-高氯酸微波消解(Milestone ETHOS UP)后测定;其中 Pb、Cu、Zn 含量采用火焰原子吸收光谱仪(Aanalytik Jena novAA 350)测定(检测限分别为 0.30、0.04、0.01 mg·L⁻¹),Cd 含量采用石墨炉原子吸收光谱仪(Aanalytik Jena ZEE nit 650P)测定(检测限为 0.02 μg·L⁻¹)。以环境标准物质土壤 GBW07430(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所提供)进行分析质量控制,质控样品的各重金属元素含量回收率均在 92%~108%范围内,平行样偏

差均在 10%以内。

1.2 重金属污染土壤的潜在生态风险评价

采用 Hakanson 潜在生态危害指数法对 3 个典型矿区水田土壤进行生态风险评估^[19]。该法是当前土壤重金属污染生态风险评估的主要方法之一,不但考虑了土壤重金属含量,还将重金属的生态环境效应和毒理学联系起来考虑了重金属的毒性在土壤中的普遍迁移转化规律和评价区域对重金属污染的敏感性,以及重金属区域背景值的差异^[20-21]。计算公式如下:

$$F_i = C_i / C_e \quad (1)$$

$$E_i = T_i \times F_i \quad (2)$$

$$RI = \sum_{i=1}^4 E_i \quad (3)$$

式中: F_i 为重金属 i 的污染指数; C_i 为土壤重金属 i 的全量,mg·kg⁻¹; C_e 为重金属 i 的参比值(采用韶关红壤环境背景值: Cd 0.034 mg·kg⁻¹, Pb 34.38 mg·kg⁻¹, Cu 14.38 mg·kg⁻¹, Zn 48.75 mg·kg⁻¹)^[22]; E_i 为重金属 i 的潜在风险指数; T_i 为重金属 i 的毒性响应参数(Cd、Pb、Cu、Zn 的毒性响应参数分别为 30、5、5、1)^[21]; RI 为多种重金属的综合潜在生态风险指数。 $E_i < 40$, $RI < 150$,

表明具有低潜在生态风险; $40 \leq E_i < 80$, $150 \leq RI < 300$, 表明具有中潜在生态风险; $80 \leq E_i < 160$, $300 \leq RI < 600$, 表明具有较高潜在生态风险; $160 \leq E_i < 320$, $600 \leq RI < 1200$, 表明具有高潜在生态风险; $E_i \geq 320$, $RI \geq 1200$, 表明具有很高潜在生态风险。

1.3 土壤和稻米中重金属的人体健康风险评价

Cd、Pb、Cu、Zn 都具有慢性非致癌健康风险, 同时 Cd 还具有致癌风险。土壤中的重金属可通过经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入 3 种暴露途径进入人体, 从而带来健康风险。3 种暴露途径的人体日均暴露量 $ADD_{\text{经口摄入}}$ 、 $ADD_{\text{皮肤接触}}$ 、 $ADD_{\text{呼吸吸入}}$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) 计算模型公式^[23-25]分别如下:

$$ADD_{\text{经口摄入}} = \frac{C_i \times IR \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT} \tag{4}$$

$$ADD_{\text{皮肤接触}} = \frac{C_i \times SA \times AF \times ABS \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT} \tag{5}$$

$$ADD_{\text{呼吸吸入}} = \frac{C_i \times PM_{10} \times DAIR \times PIAF \times FSPO \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT} \tag{6}$$

稻米经口摄食途径暴露量 $ADD_{\text{经口摄食}}$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) 计算公式为:

$$ADD_{\text{经口摄食}} = \frac{C_i \times IR' \times EF' \times ED}{BW \times AT} \tag{7}$$

公式(4)、(5)、(6)、(7)中: C_i 为土壤或稻米中重金属 i 含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; IR 为土壤摄入率, $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$; CF 为转换因子, $\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1}$; EF 为暴露频率, $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$; ED 为暴露持续时间, a ; BW 为体重, kg ; AT 为平均接触时间, d ; PM_{10} 为空气中可吸入悬浮颗粒物含量, $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$; $DAIR$ 为人每日空气呼吸量, $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; $PIAF$ 为吸入颗粒物在体内滞留比例, 无量纲; $FSPO$ 为空气中来自土壤的颗粒物所占比例, 无量纲; SA 为可能接触土壤的皮肤面积, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$; AF 为皮肤土壤黏附系数, $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$; ABS 为皮肤吸收效率因子, 无量纲; IR' 为稻米摄入率, $\text{kg} \cdot \text{meal}^{-1}$; EF' 为暴露频率, $\text{meals} \cdot \text{a}^{-1}$ 。每种暴露途径分别以成人和儿童这两类不同程度承受能力人群进行日均暴露量计算, 具体暴露评价参数取值主要参考我国《污染场地风险评估技术导则》中暴露评价推荐值^[26]、美国国家环保署 (USEPA) 暴露因子手册^[27]以及研究区域历史调查值^[14](表 1)。

重金属的健康风险评价结果分为两种: 一种是 Cd、Pb、Cu、Zn 的非致癌效应, 用单种重金属 i 的非致癌风险指数 (HQ_i) 及多种重金属的总非致癌风险指数 (HI) 表示; 另一种是 Cd 的致癌效应, 用致癌风险度

(CR_{Cd}) 表示。具体计算模型公式如下:

$$HQ_i = \sum_{j=1}^n \frac{ADD_{ij}}{RfD_j} \tag{8}$$

$$HI = \sum_{i=1}^4 HQ_i \tag{9}$$

$$CR_{\text{Cd}} = \sum_{j=1}^n ADD_{ij} \times SF_{ij} \tag{10}$$

公式(8)、(9)、(10)中: i 为致癌或非致癌重金属元素; j 为某种暴露途径; ADD_{ij} 为重金属 i 在第 j 中暴露途径下的日均暴露量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; RfD 为参考剂量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; SF 为不同暴露途径下致癌风险斜率因子, $\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$; 各种暴露途径的参考剂量值和斜率因子参考值见表 2^[27]。

若土壤或稻米中重金属的非致癌风险参数 HQ_i

表 1 健康风险评价模型暴露参数
Table 1 Exposure parameters for human health risk assessment models

评价参数	参考值		参考文献
	成人	儿童	
IR	100	200	[27]
IR'	0.13	0.07	[14]
ED	24	6	[26]
BW	56.8	15.9	[26]
$DAIR$	15	7.5	[26]
SA	5075	2448	[26]
CF	10^{-6}		[27]
AT	26 280(致癌), 9125(非致癌)		[26]
PM_{10}	0.15		[26]
$PIAF$	0.75		[26]
$FSPO$	0.5		[26]
AF	0.2		[27]
ABS	0.001		[26]
EF	365		[27]
EF'	3×365		[14]

表 2 重金属不同暴露途径的参考剂量 (RfD , $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) 和斜率系数 (SF , $\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$)

Table 2 Reference dose and slope factor values for each heavy metal from different exposure pathways

重金属	经口摄入与摄食		皮肤接触		呼吸吸入		参考文献
	RfD	SF	RfD	SF	RfD	SF	
Cd	0.001	6.1	0.000 01	6.1	0.001	0.38	[27]
Pb	0.003 5		0.000 525		0.003 5		[27]
Cu	0.04		0.012		0.04		[27]
Zn	0.3		0.06		0.3		[27]

和 HI 小于 1,说明非致癌健康风险可以忽略;大于 1,说明对人群健康存在非致癌健康风险;大于 10,说明对人群健康有慢性致毒效应^[26]。若土壤或稻米中重金属的致癌风险度 CR 小于由我国环保部发布的《污染场地风险评估技术导则》规定的可接受致癌风险水平 10^{-6} ,说明对人群健康没有负面影响^[26]。

1.4 数据统计及分析

实验所得数据采用 SPSS(IBM SPSS Statistics 23)进行各多变量间的相关分析,Origin(Origin Pro 8.0)进行重金属含量分布箱线图分析和 R 软件(R version 3.3.2)进行各样点多变量间的主成分分析。

2 结果与讨论

2.1 水稻土中重金属污染特征分析及潜在生态风险评估

FK、DBS 和 QJ 工矿区周边的水稻土样品基本理化特征见表 3。所有土壤样品都呈现酸性,pH 范围为 4.18~5.68,FK、DBS 工矿区周边土壤酸度强于 QJ 工矿区周边土壤,这可能由于含硫多金属矿山废水、废渣、冶炼废气等污染物对土壤酸度影响时间及程度大于火力发电厂大气沉降物。水稻土有机质水平较丰富,达到 18.19~84.56 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (平均 41.31 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),说明耕作熟化程度较高。

土壤中 Cd、Pb、Cu、Zn 含量分布见图 2。三个采样区域(FK、DBS、QJ)土壤中 Cd 含量分别在 0.59~3.25、0.38~1.91、1.04~3.58 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值分别为 1.23、0.77、2.04 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别为国家环境质量二级标准(GB 15612—1995,0.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的 4.10、2.57、6.80 倍,超标率达 100%。30%的水稻土中 Pb 含量超标

(GB 15612—1995,250 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),其中 FK 矿区周边土壤 Pb 含量在 282.8~1408 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值 612.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,超标率 100%;DBS 矿区周边土壤 Pb 平均含量为 192.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,超标率为 17%;QJ 周边土壤 Pb 均未超标,平均含量为 126.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。水稻土中 Cu 含量在 18.36~544.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,整体超标率为 50%,其中 DBS 矿区周边土壤中 Cu 含量 96%超标,平均值高达 236.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是国家环境质量二级标准(GB 15612—1995,50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的 4.72 倍;FK 和 QJ 工矿区周边土壤 Cu 超标率分别为 25%和 6%。水稻土中 Zn 含量在 94.14~1276 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,整体超标率比 Pb、Cu 高,达到 74%;其中 FK 矿区周边土壤超标最严重,超标率 100%,Zn 平均含量高达 726.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是国家环境质量二级标准(GB 15612—1995,200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的 3.63 倍;DBS 矿区周边水稻土 Zn 超标率为 96%,平均含量为 319.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;QJ 周边土壤超标率相对较低,为 28%。本研究水稻土中 Cd、Pb 含量范围与同一区域 2015 年 6 月采集的样品分析结果^[28]基本一致;Cu、Zn 含量与 Zhou 等^[29]在韶关大宝山、凡口、乐昌、冶炼厂四个工矿区周边 455 个土壤样品的调查结果(Cu、Zn 平均含量分别为 84.5、772 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)接近。

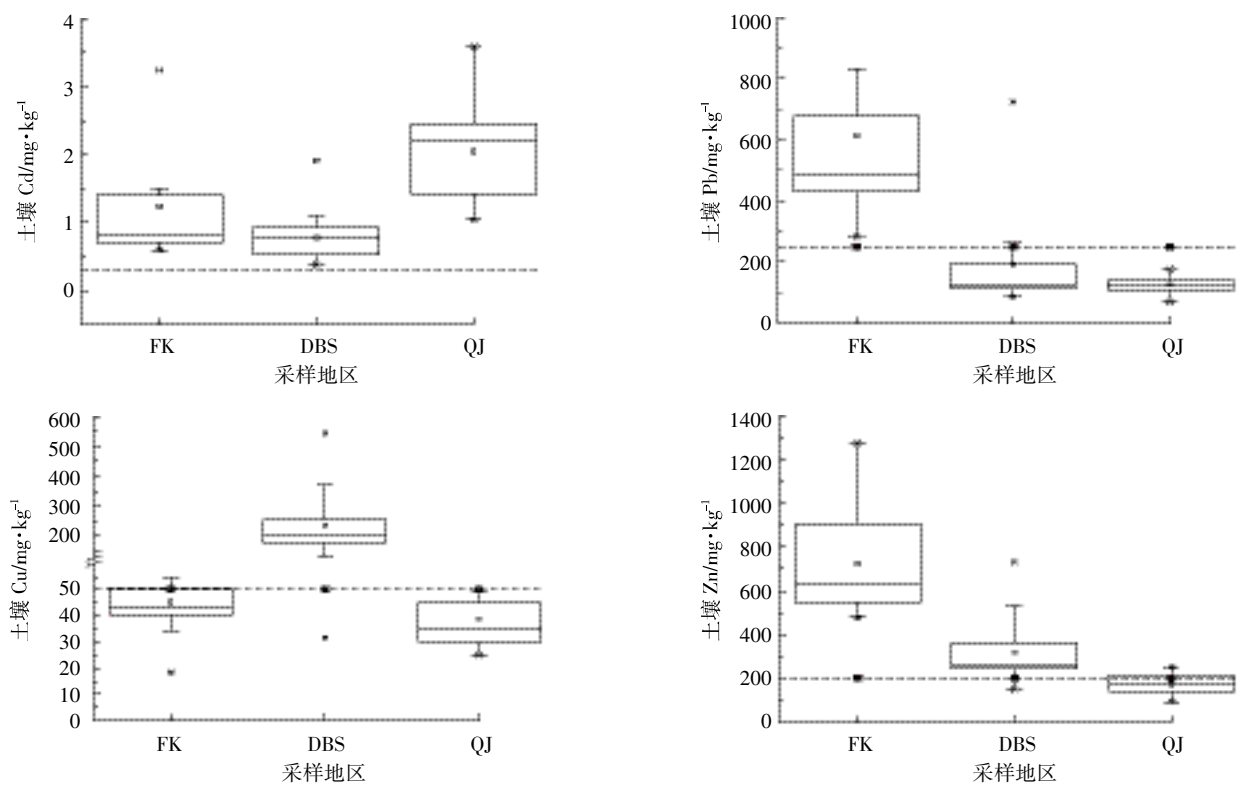
同时,Zhou 等^[29]通过相关分析和主成分分析解析了韶关大宝山、凡口、乐昌、冶炼厂四个工矿区周边农田土壤中重金属的来源,其中 Cd、Pb 来自自然来源和人为源,而 Cu 和 Zn 可能主要来自于矿山开采过程中的大气沉降和废水排放。本研究主成分分析结果(图 3)显示,第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)的累积方差贡献率达到 62.87%,说明 2 个独立主成分

表 3 供试土壤基本理化性质
Table 3 Physical and chemical properties of selected soil

采样地区	样本数	数值类型	pH 值	Clay/%	SOM/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$
FK	12	平均值	4.72	26.45	53.49	7.47
		标准差	0.09	5.25	17.26	2.35
		范围	4.54~4.87	15.08~32.52	19.45~84.56	3.08~10.55
DBS	24	平均值	4.81	28.95	39.84	6.68
		标准差	0.28	4.01	12.84	1.88
		范围	4.18~5.38	21.64~35.16	18.19~65.12	3.99~9.67
QJ	18	平均值	5.08	18.61	35.16	3.86
		标准差	0.29	2.99	6.19	0.82
		范围	4.71~5.68	14.04~25.32	19.43~45.83	2.45~5.39

注:Clay 为土壤黏粒含量;SOM 为土壤有机质;CEC 为土壤中阳离子交换量。FK=凡口,DBS=大宝山,QJ=曲江,下同。

Note: Clay: Soil clay content;SOM: Soil organic matter;CEC: Cation exchange capacity. FK=Fankou,DBS=Dabaoshan,QJ=Qujiang, The same below.



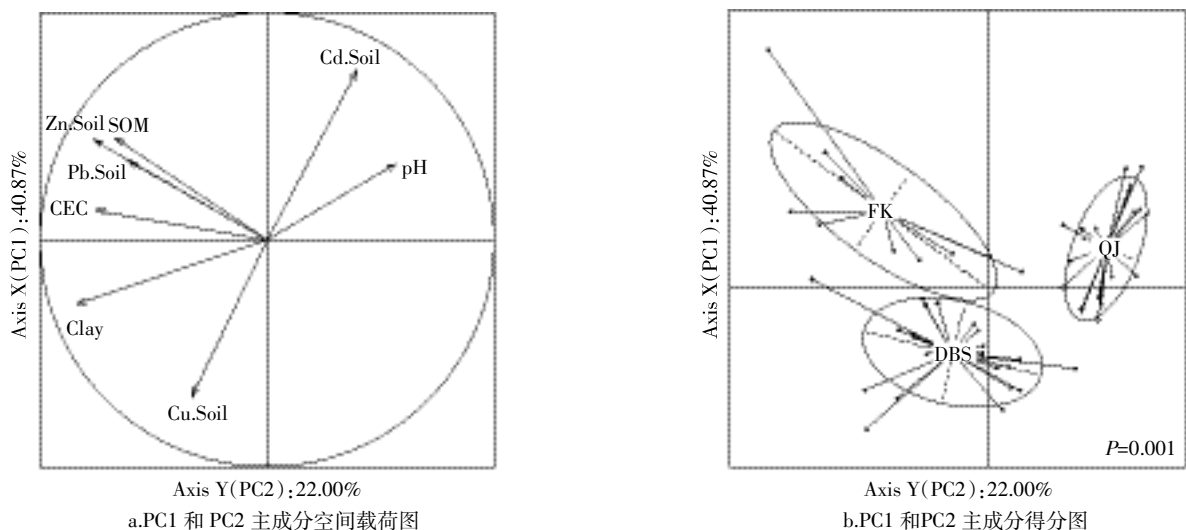
水平虚线“----”为国家二级标准值(GB 15612—1995, Cd $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Pb $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cu $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Zn $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

FK=凡口, DBS = 大宝山, QJ = 曲江, 下同

The horizontal dashed lines “----” represent the second grade of national standard(GB 15612—1995, Cd $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Pb $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cu $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Zn $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). FK=Fankou, DBS=Dabaoshan, QJ=Qujiang, The same below

图 2 Cd、Pb、Cu、Zn 在土壤含量分布箱线图

Figure 2 Boxplots of Cd, Pb, Cu and Zn distribution in soil



Clay: 土壤黏粒含量; SOM: 土壤有机质; CEC: 土壤中阳离子交换量

Clay: Soil clay content; SOM: Soil organic matter; CEC: Cation exchange capacity

图 3 土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 含量和理化性质指标的主成分分析

Figure 3 PCA of variables of Cd, Pb, Cu and Zn concentrations and physical and chemical properties in soil

变量可以反映 8 个环境变量的大部分信息。PC1 方差贡献率达到 40.87%, 主要与土壤全 Pb、全 Zn、黏粒、有机质含量及 CEC 显著相关; PC2 主要与全 Cd、全 Cu 含量及 pH 显著相关(图 3a)。三个工矿区样点根据其在空间载荷图的 PC1 和 PC2 信息被明显区分开, 样点间土壤重金属全量和理化属性差异达到显著水平($P=0.001$); 其中 FK 工矿区明显偏向较高 Pb、Zn 含量的方向, 而 DBS、QJ 工矿区则分别偏向较高 Cu、Cd 含量的方向, 反映了不同污染源的不同特点。

土壤重金属污染潜在生态风险评价结果(表 4)显示, 三个矿区周边水稻土综合潜在生态风险指数 RI 排序为: $QJ>FK>DBS$, 具有高或很高潜在生态风险; 四种重金属污染潜在生态风险程度排序为 $Cd>Pb>Cu>Zn$; 三个矿区周边水稻土中 Cd 均为最主要的风险因子, 对综合潜在生态风险的贡献率超过 85%, 存在很高潜在生态风险, Zn 的潜在生态风险很低, 贡献率低于 1%; 同时, FK、DBS 矿区周边水稻土分别还存在较高的 Pb、Cu 潜在生态风险。本研究 RI 与 Zhou 等^[29]在韶关四个工矿区周边调查获得的 Cd、Pb、Cu、Zn 潜在风险指数基本一致。

2.2 稻米中重金属含量特征分析

54 个稻米样品中重金属含量分布见图 4, 对照国家食品安全标准(GB 2762—2012)和农业行业标准(NY 861—2004), 稻米中 Cd、Pb、Cu、Zn 含量总体超标率分别为 94%、85%、2%和 4%, 可见韶关工矿区周边的稻米重金属的健康风险主要来自 Cd 和 Pb^[15]。三个采样区域(FK、DBS、QJ)的稻米 Cd 含量分别在 0.64~2.95、0.09~2.36、0.20~6.07 $mg \cdot kg^{-1}$ 之间, 平均值分别为 1.36、1.08、2.69 $mg \cdot kg^{-1}$; 分别超过国家食品安全标准值(GB 2762—2012, 0.2 $mg \cdot kg^{-1}$)5.8、4.4、12.5 倍, 其中 QJ 工矿区的水稻 Cd 超标最为严重。对于 Pb, FK 矿区稻米 Pb 含量超标最严重, 含量在 1.17~6.48 $mg \cdot kg^{-1}$ 之间, 平均值 2.30 $mg \cdot kg^{-1}$, 是国家食品安全标准值(GB 2762—2012, 0.2 $mg \cdot kg^{-1}$)的 11.5 倍; DBS 和 QJ 工矿区稻米 Pb 含量分别在 0.00~1.93、

0.10~1.55 $mg \cdot kg^{-1}$ 之间, 平均值分别为 0.91、0.85 $mg \cdot kg^{-1}$, 也显著超过了国标。三个工矿区(FK、DBS、QJ)的稻米 Cu、Zn 含量分别在 2.12~11.05、19.31~52.89 $mg \cdot kg^{-1}$ 之间, 平均含量分别为 5.13、32.43 $mg \cdot kg^{-1}$, 均低于农业行业标准 NY 861—2004 规定的限量值(Cu 10 $mg \cdot kg^{-1}$, Zn 50 $mg \cdot kg^{-1}$)。

对比土壤和稻米中重金属含量发现, DBS 和 QJ 工矿区土壤和稻米全 Cd 含量基本全部超标; 全 Pb 含量虽然不超标, 处于低潜在生态风险水平, 但是稻米仍普遍存在 Pb 污染风险; 反之, 一半以上的土壤样品 Cu、Zn 含量超标, 但稻米中鲜见超标。这与刘志彦等^[15]在大宝山工矿区周围重金属污染土壤中的大田试验结果相似, 即供试土壤 Cd、Cu、Zn 含量均超过国家二级标准(GB 15612—1995), Pb 未超标, 但 21 个水稻品种的稻米中 Cd、Pb 超标率却达到 100%、71%, Cu 超标率仅为 5%, Zn 不超标。这可能是由于酸性土中土壤 pH 对稻米吸收 Cd 和 Pb 的影响高于 Cu 和 Zn^[18]。同时该结果也侧面反映了仅以土壤重金属全量来评估土壤中重金属生态风险缺乏一定的准确性^[30]。

2.3 水稻土-稻米中重金属的人体健康风险评价

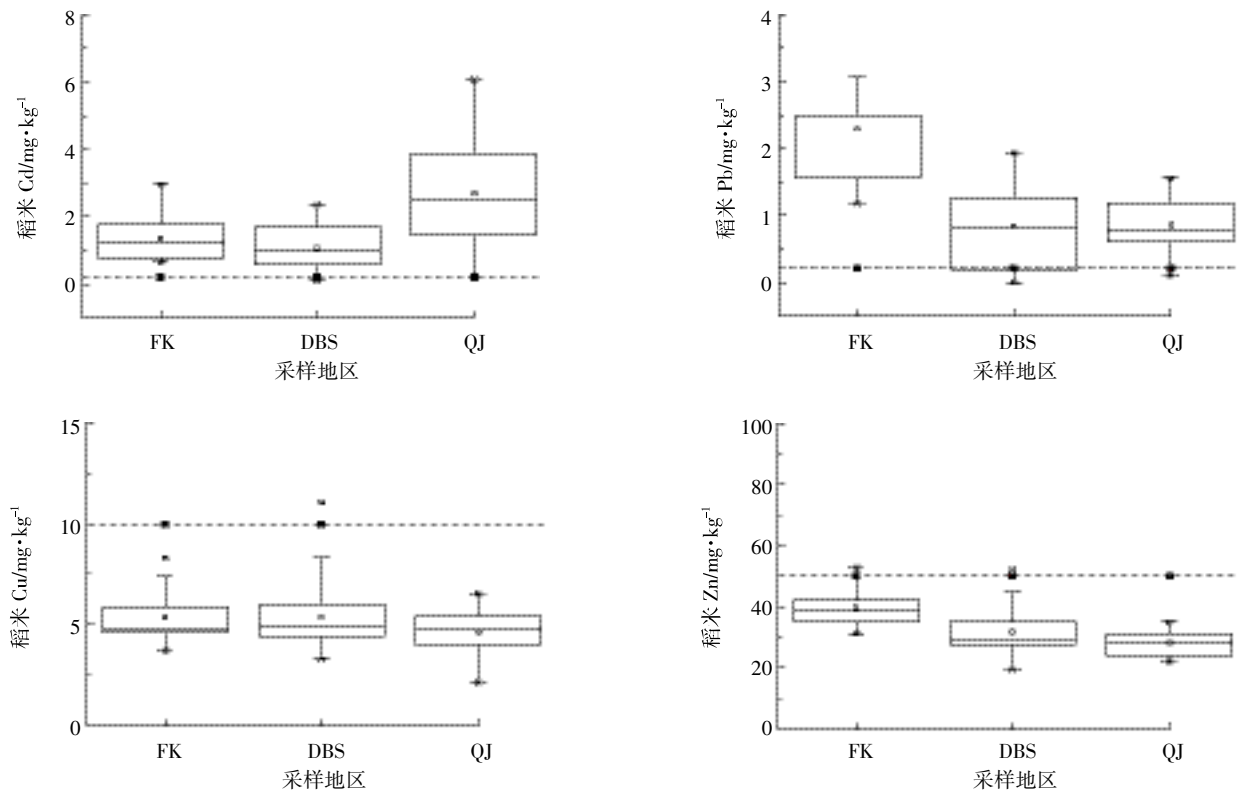
2.3.1 水稻土中重金属的健康风险评价

由健康风险评价模型的计算结果(表 5、表 6、表 7)可知, 三个工矿区周边水稻土中重金属通过 3 种暴露途径(经口摄入、皮肤接触、呼吸吸入)对儿童和成人的 HQ_i 和 HI 均小于 1, 因此研究区域内水稻土中重金属不会对周围居民造成明显的非致癌健康影响。三种暴露途径带来的人体非致癌风险大小呈现为经口摄入远大于皮肤接触和呼吸吸入, 说明经口摄入土壤是最主要的非致癌风险途径; 后两者的 HQ_i 和 HI 均在 10^{-6} ~ 10^{-2} 范围内, 风险几乎可忽略; 土壤重金属经口摄入的非致癌风险元素因子主要是 Pb, 贡献率 88% 以上。水稻土中四种重金属通过经口摄入途径对儿童的非致癌风险指数均约是成人的 2 倍, 这跟儿童体重较轻和多动的习惯有关, 其与土壤主动接触几率高于成人, 并且儿童对于卫生的意识较弱, 通过手-口方式

表 4 水稻土中 Cd、Pb、Cu、Zn 污染潜在生态风险评价

Table 4 Potential ecological risk assessment of Cd, Pb, Cu and Zn in soil

采样地区	Cd		Pb		Cu		Zn		综合潜在生态风险指数 RI	多种重金属综合潜在生态风险程度
	潜在风险指数(E_i)	综合潜在生态风险程度	潜在风险指数(E_i)	综合潜在生态风险程度	潜在风险指数(E_i)	综合潜在生态风险程度	潜在风险指数(E_i)	综合潜在生态风险程度		
FK	1085	很高	89.04	较高	15.73	低	14.90	低	1205	很高
DBS	679.4	很高	28.05	低	82.14	较高	6.56	低	796.2	高
QJ	1800	很高	18.37	低	13.53	低	3.60	低	1835	很高



水平虚线“----”为国家食品安全标准值(GB 2762—2012, Cd 0.2 mg·kg⁻¹, Pb 0.2 mg·kg⁻¹)或农业行业标准规定的限量值(NY 861—2004, Cu 10 mg·kg⁻¹, Zn 50 mg·kg⁻¹)

The horizontal dashed lines "----" represent the national food safety standard values (GB 2762—2012, Cd 0.2 mg·kg⁻¹, Pb 0.2 mg·kg⁻¹) or the standard values of Ministry of Agriculture (NY 861—2004, Cu 10 mg·kg⁻¹, Zn 50 mg·kg⁻¹)

图 4 Cd、Pb、Cu、Zn 在稻米中含量分布箱线图

Figure 4 Boxplots of Cd, Pb, Cu and Zn distribution in rice

表 5 土壤重金属经口摄入的健康风险

Table 5 Risk index of heavy metals in soil by oral ingestion

采样地区	人群	非致癌风险指数 HQ_i				总非致癌风险指数 $HI_{(Cd+Pb+Cu+Zn)}$	致癌风险度 CR_{Cd}
		HQ_{Cd}	HQ_{Pb}	HQ_{Cu}	HQ_{Zn}		
FK	成人	2.08×10^{-3}	0.30	1.91×10^{-3}	4.09×10^{-3}	0.30	4.40×10^{-6}
	儿童	3.71×10^{-3}	0.53	3.41×10^{-3}	7.31×10^{-3}	0.54	7.86×10^{-6}
DBS	成人	1.30×10^{-3}	0.09	9.98×10^{-3}	1.80×10^{-3}	0.11	2.76×10^{-6}
	儿童	2.32×10^{-3}	0.17	1.78×10^{-2}	3.22×10^{-3}	0.19	4.92×10^{-6}
QJ	成人	3.45×10^{-3}	0.06	1.64×10^{-3}	9.88×10^{-4}	0.07	7.30×10^{-6}
	儿童	6.16×10^{-3}	0.11	2.94×10^{-3}	1.76×10^{-3}	0.12	1.30×10^{-5}

摄入频率高于成人^[5,31]。
本试验水稻土中三种暴露途径带来的 Cd 的总致癌风险度 CR_{Cd} 总体在 10^{-6} 水平,除了 QJ 工矿区儿童总致癌风险度 CR_{Cd} 为 10^{-5} 水平(表 5、表 6、表 7),高于可接受风险水平 10^{-6} ,可能影响到公众民生和安全,需要引起政府和公众的重视和警惕。Cd 的致癌风险主要通过经口摄入途径造成,其贡献率在 99%以

上,而通过皮肤接触、呼吸吸入途径导致的致癌风险度 CR_{Cd} 很低,分别在 10^{-8} 、 10^{-9} 水平,远远低于可接受风险水平(10^{-6})。三个工矿区中,经口摄入土壤中 Cd 对儿童的致癌风险度也是成人的 2 倍。综合分析土壤重金属的非致癌、致癌风险,结果表明三个工矿区中儿童通过经口摄入土壤重金属造成的健康风险均比成人高,需重视并警惕儿童经口摄入土壤重金属 Cd、

Pb 而造成的健康风险,加强该区域的环境保护和儿童保健工作,监督儿童不在污染田地附近玩耍,注意教育儿童保持良好个人卫生行为习惯,注意儿童膳食搭配,多食高蛋白食物以减少重金属在体内吸收转化。

2.3.2 稻米中重金属的人体健康风险评价

稻米中重金属的人体健康风险计算结果见表 8。研究区域生产的稻米中重金属对人体存在明显的非致癌风险, HI 在 5.01~20.73 范围内,为不可接受的风险水平。三个工矿区成人的 HI 均超过了 10,说明对周围居住人群健康可产生慢性致毒效应。四种重金属元素对 HI 的平均贡献率依次为 $Cd(73.25\%)>Pb(16.51\%)>Cu(5.49\%)>Zn(4.75\%)$;稻米中 Cd 对成

人和儿童及 Pb 对成人的非致癌风险指数 HQ_i 均超过 1,而 $Cu、Zn$ 均低于 1,说明 Cd 是本研究区域稻米中最主要的非致癌风险元素因子,其次是 Pb 。Wang 等^[17]调查结果显示,大宝山矿区周边村庄的土壤及稻米中 Cd 非致癌风险指数 HI 在 5.29~25.75 范围内,其中稻米摄食贡献率达 84.34%~95.14%,与本研究结果一致。

研究区域稻米中 Cd 的致癌风险度 CR_{Cd} 在 $7.26 \times 10^{-3} \sim 3.76 \times 10^{-2}$ 范围内(表 8),超过可接受风险水平(10^{-6})的 1000~10 000 倍,是 Wang 等^[17]在大宝山工矿区调查获得的土壤及稻米中 Cd 总致癌风险度($2.0 \times 10^{-3} \sim 9.8 \times 10^{-3}$)的 3~4 倍,说明本研究区域稻米中 Cd 的致癌风险很高,长期食用该地区稻米的人群极有可

表 6 土壤重金属皮肤接触的健康风险

Table 6 Risk index of heavy metals in soil by contacting with skin

采样地区	人群	非致癌风险指数 HQ_i				总非致癌风险指数 $HI_{(Cd+Pb+Cu+Zn)}$	致癌风险度 CR_{Cd}
		HQ_{Cd}	HQ_{Pb}	HQ_{Cu}	HQ_{Zn}		
FK	成人	2.11×10^{-3}	2.00×10^{-2}	6.47×10^{-5}	2.08×10^{-4}	2.24×10^{-2}	4.47×10^{-8}
	儿童	9.09×10^{-4}	8.62×10^{-3}	2.79×10^{-5}	8.95×10^{-5}	9.64×10^{-3}	1.93×10^{-8}
DBS	成人	1.32×10^{-3}	6.30×10^{-3}	3.38×10^{-4}	9.14×10^{-5}	8.05×10^{-3}	2.80×10^{-8}
	儿童	5.69×10^{-4}	2.72×10^{-3}	1.45×10^{-4}	3.94×10^{-5}	3.47×10^{-3}	1.21×10^{-8}
QJ	成人	3.50×10^{-3}	4.13×10^{-3}	5.56×10^{-5}	5.01×10^{-5}	7.73×10^{-3}	7.41×10^{-8}
	儿童	1.51×10^{-3}	1.78×10^{-3}	2.40×10^{-5}	2.16×10^{-5}	3.33×10^{-3}	3.19×10^{-8}

表 7 土壤重金属呼吸吸入的健康风险

Table 7 Risk index of heavy metals in soil by inhalation

采样地区	人群	非致癌风险指数 HQ_i				总非致癌风险指数 $HI_{(Cd+Pb+Cu+Zn)}$	致癌风险度 CR_{Cd}
		HQ_{Cd}	HQ_{Pb}	HQ_{Cu}	HQ_{Zn}		
FK	成人	1.75×10^{-5}	2.49×10^{-3}	1.61×10^{-5}	3.45×10^{-5}	2.56×10^{-3}	2.31×10^{-9}
	儿童	7.83×10^{-6}	1.11×10^{-3}	7.20×10^{-6}	1.54×10^{-5}	1.14×10^{-3}	1.03×10^{-9}
DBS	成人	1.10×10^{-5}	7.86×10^{-4}	8.42×10^{-5}	1.52×10^{-5}	8.96×10^{-4}	1.45×10^{-9}
	儿童	4.90×10^{-6}	3.51×10^{-4}	3.76×10^{-5}	6.79×10^{-6}	4.00×10^{-4}	6.47×10^{-10}
QJ	成人	2.91×10^{-5}	5.15×10^{-4}	1.39×10^{-5}	8.34×10^{-6}	5.66×10^{-4}	3.84×10^{-9}
	儿童	1.30×10^{-5}	2.30×10^{-4}	6.19×10^{-6}	3.72×10^{-6}	2.53×10^{-4}	1.71×10^{-9}

表 8 稻米中重金属食用的健康风险

Table 8 Risk index of human health by consumption of rice

采样地区	人群	非致癌风险指数 HQ_i				总非致癌风险指数 $HI_{(Cd+Pb+Cu+Zn)}$	致癌风险度 CR_{Cd}
		HQ_{Cd}	HQ_{Pb}	HQ_{Cu}	HQ_{Zn}		
FK	成人	8.97	4.32	0.89	0.87	15.06	1.90×10^{-2}
	儿童	4.32	2.08	0.43	0.42	7.24	9.14×10^{-3}
DBS	成人	7.13	1.70	0.89	0.70	10.42	1.51×10^{-2}
	儿童	3.43	0.82	0.43	0.34	5.01	7.26×10^{-3}
QJ	成人	17.75	1.60	0.76	0.62	20.73	3.76×10^{-2}
	儿童	8.54	0.77	0.36	0.30	9.97	1.81×10^{-2}

能患上癌症,需引起高度重视,该地区的稻米不宜投入市场进行销售,相关部门应加强监督,对稻米产品进行多次抽查,一旦不合格应严肃处理;同时应制定土壤修复策略以削减重金属的稻米吸收量^[17]。成人的非致癌风险和致癌风险均大于儿童,这与成人进食量和暴露时间有关^[5]。

3 结论

(1)韶关三个典型工矿区周边水稻土中重金属严重超标,Cd、Pb、Cu、Zn含量的超标率分别为100%、30%、50%、74%;三个工矿区的水稻土均具有高或很高潜在生态风险,风险大小依序为:曲江发电厂>凡口铅锌矿>大宝山多金属矿;其中Cd为最主要的生态风险元素因子。

(2)工矿区周边的稻米中Cd、Pb、Cu、Zn含量超标率分别为94%、85%、2%、4%,Cd和Pb是稻米中最主要的健康风险因子;水稻土和稻米中重金属风险水平的不一致性,反映了完善土壤-农产品中重金属生态风险评价体系的复杂性。

(3)工矿区周边水稻土中重金属的非致癌健康指数均小于1,不会对周围居民造成明显的非致癌健康影响,其中Pb是最主要的非致癌风险元素因子;水稻土中的Cd致癌风险度 CR_{Cd} 总体在 10^{-6} 水平,除了其中曲江发电厂工矿区儿童总致癌风险度为 10^{-5} 水平,高于可接受风险水平(10^{-6}),需引起政府和公众的警惕,特别是对于矿区儿童的健康风险问题;经口摄入是最主要的土壤重金属非致癌和致癌风险暴露途径。

(4)工矿区周边稻米中重金属对人体的总非致癌风险指数 HI 在5.01~20.73范围内,存在明显的非致癌风险,甚至慢性致毒效应;其中Cd是研究区域稻米中最主要的非致癌风险元素因子,其次是Pb;稻米中Cd的致癌风险度 CR_{Cd} 在 $7.26 \times 10^{-3} \sim 3.76 \times 10^{-2}$ 范围内,远远超过了可接受风险水平(10^{-6}),需引起高度重视。

参考文献:

- [1] 林初夏,龙新宪,童晓立,等.广东大宝山矿区生态环境退化现状及治理途径探讨[J].生态科学,2003,22(3):205-208.
LIN Chu-xia, LONG Xin-xian, TONG Xiao-li, et al. Guangdong Dabaoshan Mine: Ecological degradation, acid drainage and possible measures for their remediation[J]. *Ecologic Science*, 2003, 22(3): 205-208.
- [2] Li Y T, Becquer T, Dai J, et al. Ion activity and distribution of heavy metals in acid mine drainage polluted subtropical soils[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(4): 1249-1257.
- [3] Lin C, Wu Y, Lu W, et al. Water chemistry and ecotoxicity of an acid mine drainage-affected stream in subtropical China during a major flood event[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1): 199-207.
- [4] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468: 843-853.
- [5] 常玉虎,赵元艺,曹冲,等.德兴铜矿区主要流域内环境介质中重金属含量特征与健康风险评估[J].地质学报,2015,89(5):889-908.
CHANG Yu-hu, ZHAO Yuan-yi, CAO Chong, et al. Characteristics of heavy metals content and assessment of health risk in different environment media in the Dexing copper mining area[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2015, 89(5): 889-908.
- [6] 邹晓锦,仇荣亮,周小勇,等.大宝山矿区重金属污染对人体健康风险的研究[J].环境科学学报,2008,28(7):1406-1412.
ZOU Xiao-jin, QIU Rong-liang, ZHOU Xiao-yong, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in Dabao Mountain, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(7): 1406-1412.
- [7] 周金华,产凡凡,洪令瑶,等.广东韶关新生儿重金属水平及与低出生体重关系[J].中国公共卫生,2015,31(7):922-925.
ZHOU Jin-hua, CHAN Fan-fan, HONG Ling-yao, et al. Umbilical cord blood concentration of heavy metals and its relationship with low birth weight among the newborns in Shaoguan City, Guangdong Province[J]. *Chin J Public Health*, 2015, 31(7): 922-925.
- [8] 李丽,王富华,王旭,等.韶关土壤重金属污染状况[J].农业资源与环境学报,2010,27(1):74-76.
LI Li, WANG Fu-hua, WANG Xu, et al. Heavy metal pollution in Shaoguan soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2010, 27(1): 74-76.
- [9] 李永涛,张池,Thierry Becquer,等.广东大宝山地区重金属污染水稻土壤的Cu Pb Zn Cd全量与DTPA浸提态含量的相互关系研究[J].农业环境科学学报,2004,23(6):1110-1114.
LI Yong-tao, ZHANG Chi, Thierry Becquer, et al. Relationships between total and DTPA extractable contents of Cu, Pb, Zn, Cd in trace metal-contaminated paddy soils of Dabaoshan, Guangdong[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(6): 1110-1114.
- [10] 付善明,周永章,赵宇,等.广东大宝山铁多金属矿废水对河流沿岸土壤的重金属污染[J].环境科学,2007,28(4):805-812.
FU Shan-ming, ZHOU Yong-zhang, ZHAO Yu, et al. Study on heavy metals in soils contaminated by acid mine drainage from Dabaoshan mine, Guangdong[J]. *Environment Science*, 2007, 28(4): 805-812.
- [11] 许超,夏北成,秦建桥,等.广东大宝山矿下游地区稻田土壤的重金属污染状况的分析与评价[J].农业环境科学学报,2007,26(增刊2):549-553.
XU Chao, XIA Bei-cheng, QIN Jian-qiao, et al. Analysis and evaluation on heavy metal contamination in paddy soils in the lower stream of Dabaoshan area, Guangdong[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(Suppl2): 549-553.
- [12] 郑佳佳,姜晓,张晓军.广东大宝山矿区周围土壤重金属污染状况评价[J].环境科学与技术,2008,31(11):137-139.
ZHENG Jia-jia, JIANG Xiao, ZHANG Xiao-jun. Pollution assessment of heavy metals in soil around Dabaoshan polymetallic ore deposit[J].

- Environmental Science & Technology*, 2008, 31(11):137-139.
- [13] Wang X, Wang F H, Chen B, et al. Comparing the health risk of toxic metals through vegetable consumption between industrial polluted and non-polluted fields in Shaoguan, South China[J]. *Journal of Food Agriculture & Environment*, 2012, 10(2):943-948.
- [14] 邹晓锦, 仇荣亮, 周小勇, 等. 蔬菜重金属暴露接触对大宝山矿区及周边居民的健康风险[J]. 地理研究, 2008, 27(4):855-862.
ZOU Xiao-jin, QIU Rong-liang, ZHOU Xiao-yong, et al. Health risk of heavy metals to inhabitants around mine contaminated areas via consumption of vegetables[J]. *Geographical Research*, 2008, 27(4):855-862.
- [15] 刘志彦, 田耀武, 陈桂珠. 矿区周围稻米重金属积累及健康风险分析[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(1):35-40.
LIU Zhi-yan, TIAN Yao-wu, CHEN Gui-zhu. Accumulation of heavy metals in rice growing around mining area and its human health risk analysis[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(1):35-40.
- [16] Zhuang P, McBride M B, Xia H P, et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(5):1551-1561.
- [17] Wang Z X, Hu X B, Xu Z C, et al. Cadmium in agricultural soils, vegetables and rice and potential health risk in vicinity of Dabaoshan Mine in Shaoguan, China[J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21(5):2004-2010.
- [18] Zhao H R, Xia B C, Fan C, et al. Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 417:45-54.
- [19] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975-1001.
- [20] 范拴喜, 甘卓亭, 李美娟, 等. 土壤重金属污染评价方法进展[J]. 中国农学通报, 2010, 26(17):310-315.
FAN Shuan-xi, GAN Zhuo-ting, LI Mei-juan, et al. Progress of assessment methods of heavy metal pollution in soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(17):310-315.
- [21] Shen F, Liao R M, Ali A, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County, China[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2017, 139:254-262.
- [22] 许炼烽, 刘腾辉. 广东土壤环境背景值和临界含量的地带性分异[J]. 华南农业大学学报, 1996(4):58-62.
XU Lian-feng, LIU Teng-hui. The zonal differentiation of soil environmental background values and critical contents in Guangdong[J]. *J South China Agr Univ*, 1996(4):58-62.
- [23] USEPA. Risk assessment guidance for Superfund. Human health evaluation manual (part A)[R]. [EPA/540/1-89/002]. Washington DC: Office of emergency and remedial response, 1989.
- [24] USEPA. Guidelines for exposure assessment[R]. [EPA/600/Z-92/001]. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 1992.
- [25] USEPA. Example exposure scenarios[R]. [EPA/600/R-03/036]. Washington DC: National Center for Environmental Assessment, 2003.
- [26] 中华人民共和国环境保护部. 污染场地风险评估技术导则:HJ 25.3—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
Ministry of Environmental Protection of PRC. Technical guidelines for risk assessment of contaminated sites: HJ 25.3—2014[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014.
- [27] USEPA. Exposure factors handbook[R]. [EPA/600/P-95/002]. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 1997.
- [28] He S R, Lu Q, Li W Y, et al. Factors controlling cadmium and lead activities in different parent material-derived soils from the Pearl River Basin[J]. *Chemosphere*, 2017, 182:509-516.
- [29] Zhou M, Liao B, Shu W S, et al. Pollution assessment and potential sources of heavy metals in agricultural soils around four Pb/Zn mines of Shaoguan City, China[J]. *Journal of Soil Contamination*, 2015, 24(1):76-89.
- [30] Ren Z L, Sivry Y, Dai J, et al. Multi-element stable isotopic dilution and multi-surface modelling to assess the speciation and reactivity of cadmium and copper in soil[J]. *European Journal of Soil Science*, 2015, 66(6):973-982.
- [31] Jiang Y X, Chao S H, Liu J W, et al. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China[J]. *Chemosphere*, 2017, 168:1658-1668.