贵州丹寨—三都汞矿区土壤重金属和玉米Se、Mo、Zn含量及健康风险评价

倪莘然[1)],杨瑞东[1)],陈蓉[2)],张建[1)],刘春林[1)]

1) 贵州大学资源与环境工程学院,贵阳,550025;2) 贵州大学矿业学院,贵阳,550025

内容提要: 为了解贵州丹寨—三都汞矿区玉米、水稻和辣椒等农作物及土壤中重金属污染状况和食用健康风险,选取丹寨—三都汞矿区排庭、高排、王家寨、水家湾、拉峨、阳冬村、高寨、大寨等8个村镇,分析测试玉米、水稻和辣椒等农作物及土壤中重金属含量,并评价农作物中重金属对人体的健康风险。结果表明,与农作物重金属限量(GB 2762-2017、GB 15199-1994、GB 13106-1991)、欧盟、世界卫生和联合国粮农组织(WHO/FAO)标准相比,研究区土壤单因子和综合污染指数显示,研究区玉米中重金属含量低于标准,土壤受到As污染,土壤综合污染指数均值为2.17,处于中度污染。玉米中10种重金属富集系数和转移因子的大小顺序为Zn>Sn>Se>Mo>Cd>Cu>As>Hg>Pb>Cr和Zn>Mo>Cu>Cd>Sn>Se>As>Hg>Pb>Cr;玉米Zn、Se、Mo的富集系数和转移因子为0.2164、0.2432、0.0658和1.8051、0.1056、1.3669。健康风险评价结果表明,成人食用玉米重金属健康风险指数(*HQ*)值均小于1,而儿童As的*HQ*大于1,其余重金属*HQ*值小于1。

关键词: 有益元素;土壤;重金属;玉米;丹寨—三都汞矿区

我国是汞矿资源大国,万山和丹寨是贵州主要产汞区之一,炼矿后的炉渣是汞矿区主要的堆积废弃物之一(仇广乐, 2005; Feng Xinbin et al., 2009)。矿产资源的开发利用可推动国家和地方的经济发展,但大量的矿产资源开采易造成矿区周边生态环境破坏、农田土壤污染和农作物减产等影响(Xiao Ran et al., 2017; 湛天丽等, 2017; 余志等, 2019)。土壤中的重金属通过土壤—农作物体系积累于农产品中,通过食物链进入人体使人产生慢性中毒,对人体健康造成影响(Peralta-videa et al., 2009; Tóth et al., 2016; Clemens and Ma, 2016)。其中汞是剧毒重金属,甲基汞毒性最强(仇广乐等, 2006; 冯新斌等, 2013; Qiu Guangle et al., 2019),是水俣病、毒种子等疾病事件的原因。

近年来,汞矿区作物研究大多数集中于水稻(赵蕾, 2016; 尹德良等, 2016)、白菜和萝卜(徐平平, 2013)、油菜(孙睿婕,2018)等。玉米是我国重要的粮食和经济作物之一,在贵州粮食和饲料生产、酿酒业等占有重要的地位。而在玉米中有益元素Se、Mo、Zn方面研究较为缺乏。因此,本文在前人基础上,运用单因子和内梅罗指数法对土壤的污染状况进行评估,富集系数(*BCF*)和转移因子(*TF*)计算玉米对重金属的富集和转移能力,健康风险指数(*HQ*)评价当地居民食用玉米后摄入重金属而造成的健康风险。通过对贵州丹寨—三都汞矿区农作物及其种植土壤的重金属含量进行调查分析,探讨丹寨—三都汞矿区土壤、农作物重金属的分布、积累特征。研究结果可了解贵州丹寨—三都汞矿区土壤和农作物中重金属含量现状,为贵州省农产品质量安全、人体健康风险评估、耕地土壤环境质量评价等方面提供参考。

1 研究区地质背景

丹寨—三都汞矿(图1a)位于由汞、金、锑、铅锌等矿床组成的丹寨—三都汞金多金属带,受近南北向的复向斜褶皱构造带控制(黄根深和杜宜喻, 1993;李德鹏等, 2019)。断层发育,地层受断层影响复杂多变,矿体主要赋存在以北东向、近东西向、

注:本文为贵州省教育厅创新群体重大研究项目(编号:黔教合KY字[2016]024),国家自然科学基金地区科学基金项目(编号:41463009)和贵州省国内一流学科(生态学)建设项目(编号:GNYL[2017]007)的成果。

收稿日期:2019-12-24;改回日期:2020-06-11;责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2020.04.017

作者简介:倪莘然,男,1995年生,硕士研究生,地球化学专业; Email:nixinran0@163.com。通讯作者:杨瑞东,男,1963年生,教授,博士生导师,主要从事矿床学及地球化学研究; Email:rdyang@gzu.edu.cn。

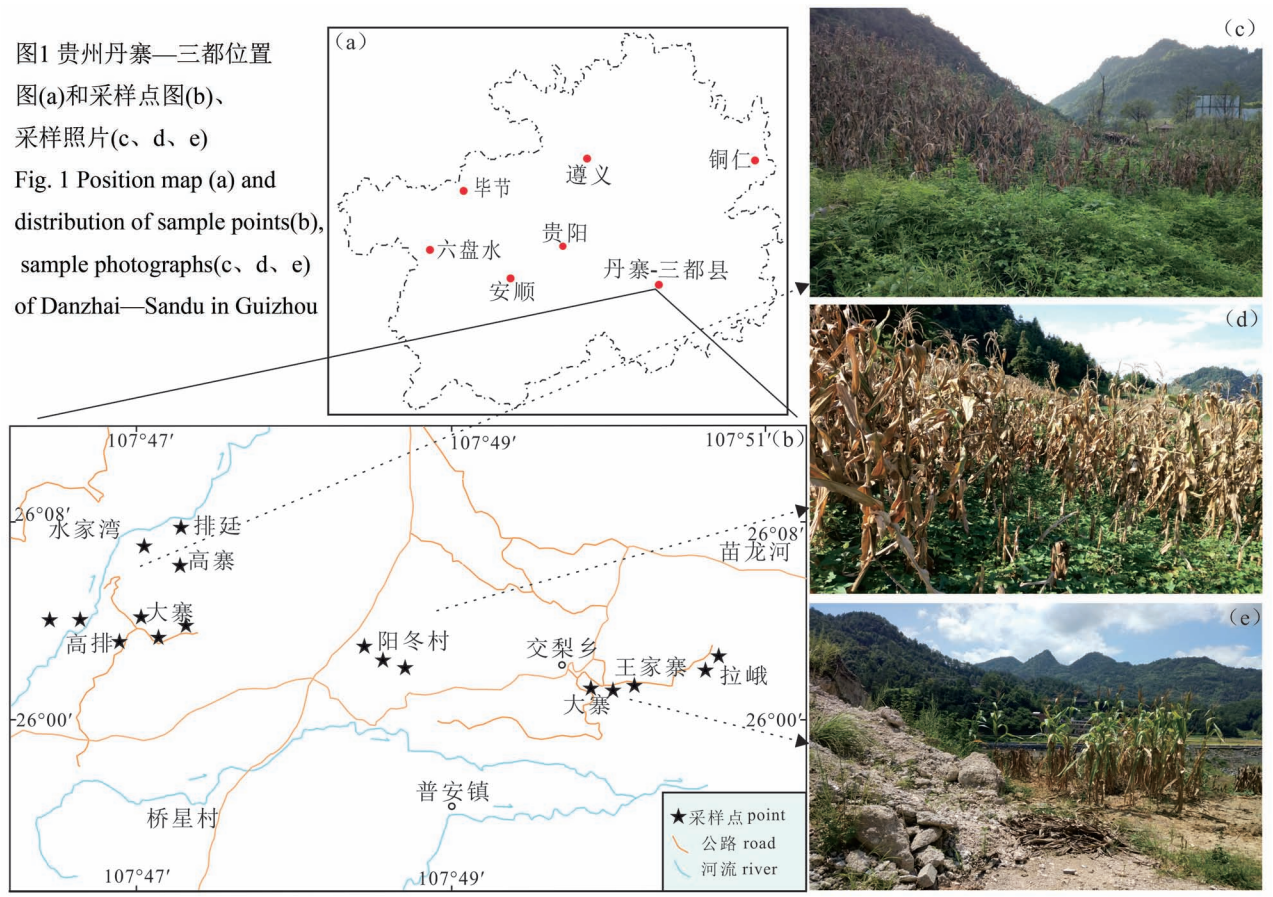
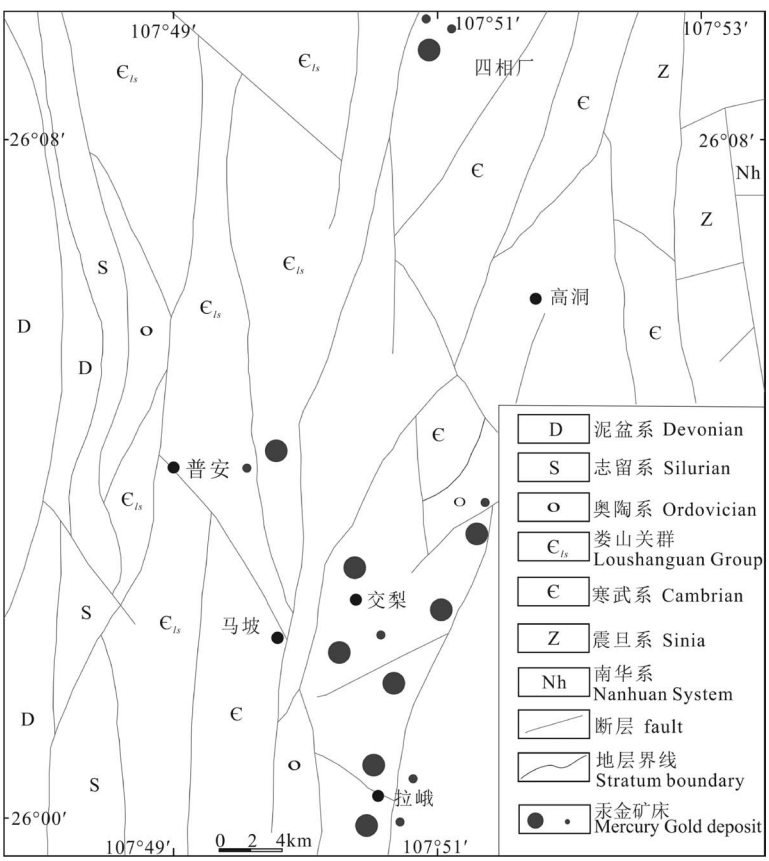


图1 贵州丹寨—三都位置图(a)和采样点图(b)、采样照片(c、d、e)

Fig. 1 Position map (a) and distribution of sample points(b), sample photographs(c、d、e) of Danzhai—Sandu in Guizhou



北北东向断裂控制的复合断裂构造带(图 2)。汞矿床主要为中、小型矿床。区内出露地层有南华系、震旦系、寒武系、奥陶系、志留系和泥盆系。岩性以灰岩、粉砂岩、白云岩等为主。

2 材料与方法

2.1 样品采集

样品采集于 2018 年 7~8 月,采自贵州丹寨—三都汞矿区的排廷、高排、王家寨、水家湾、拉峨、阳冬村、高寨、大寨等 8 个采样点,样品共计 35 件(图 1b—e)。本研究有针对性地采集丹寨—三都汞矿区的玉米、红薯、水稻、辣椒等农作物和耕层土壤等样品。其中玉米 17 件、红薯

图 2 贵州丹寨—三都区域地质简图(据黄根深和杜宜喻, 1993, 修改)

Fig. 2 Geological sketch map of Danzhai—Sandu in Guizhou(modified from Huang Genshen and Du Yiyu, 1993&)

2 件、水稻和辣椒各 1 件、玉米谷茎 5 件,共计 26 件。土壤样品 9 件。其中,在每个农作物种植区采集 2~4 个样品组合,土壤样品按标准法取样,采样深度为 0~20 cm。农作物等样品(水稻脱壳和辣椒去把)用自来水冲洗 3 遍,再用去离子水冲洗 3 遍,于恒温鼓风干燥箱中于 50℃烘干至恒重,用手提式高速万能粉碎机磨碎,过 200 目筛,装入聚乙烯自封袋中,做好标记,密封保存。

土壤样品在自然风干过程中需要先剔除残根、碎石等,再于恒温鼓风干燥箱中 50℃烘干至恒重,用玛瑙研磨磨细,过 200 目筛,装入聚乙烯自封袋中,做好标记,密封保存。

2.2　测试项目与方法

玉米、水稻、辣椒等样品与土壤样品的 10 种微量元素(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Mo、Pb、Se、Sn、Zn)的含量测定均在澳实分析检测(广州)有限公司完成。HNO_3、$HClO_4$、HCl、HF 等试剂为优级纯,水为超纯水。电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)型号为美国(Agilent VISTA),电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)型号为美国(Agilent 7900)。检测方法的准确度相对误差<10%,精确度相对偏差<10%,重金属回收率超过 90%。

农作物样测试:将制备好的作物样品(1.0 g)用 HNO_3 缓慢冷消解约 8 h 后,在石墨炉在 85°C 下加热 15 min,然后在 115°C 下加热 2 h;然后冷却,用 HCl 定容,再用等离子体发射光谱和质谱仪检测、综合分析。

土壤样测试:称取两份土壤样品,一份土壤样品加入王水,在石墨炉上消解,消解完并待溶液冷却后,用去离子水定容、摇匀,然后用等离子体发射光谱和质谱仪检测、综合分析。另一份土壤样品则用 HNO_3、$HClO_4$、HCl、HF 进行消解;待样品蒸至近干后用 HCl 溶解定容,再用等离子体发射光谱和质谱仪检测、综合分析。

表 1 重金属暴露参考计量[μg/(g·d)]

Table 1 The reference oral dose for heavy metals [μg/(g·d)]

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Sn	Zn
RfD	0.0003	0.001	0.003	0.04	0.0003	0.0035	0.0006	0.3

注:表中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Sn、Zn 元素的 *RfD* 转引自杨刚等, 2011; US EPA, 2014; Chen haiyang et al., 2016。

土壤的 pH 值测定:称取 10.0 g 过 200 目的风干土壤于 50 mL 烧杯中,保证水和土壤体积与质量比为 2.5∶1,用小烧杯量取 25 mL 去离子水,倒入装有土壤样品的烧杯中,用玻璃棒搅拌 1~2 min 后,静置 30 min 用 PHS-3C pH 计测定土壤样品 pH 值,测试过程中 pH 计未受到其他化学试剂干扰。

2.3　评价方法

2.3.1　土壤重金属污染评价

采用单因子指数法和内梅罗指数法进行土壤重金属的污染评价(Broeg and Lehtonen, 2006; Zhang Jian et al., 2011)。土壤重金属评价临界值以我国《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018)中的风险筛选值作为参照。

单因子指数法(单项污染指数法):

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \tag{1}$$

表 2 贵州丹寨-三都汞矿区耕地土壤重金属含量(μg/g)

Table 2 The concentrations (μg/g) of heavy metals in soil in Danzhai—Sandu mercury mining area

样品编号	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Pb	Se	Sn	Zn	pH
DZGZGT01	16.5	0.179	84	39.4	0.761	1.13	29.1	0.3	4.1	66	6.21
DZDZGT02	19.3	0.228	60	27.4	1.19	1.61	29.8	0.2	3	94	5.63
DZWJZGT01	248	0.164	77	29.1	5.8	3.12	38	0.2	2.8	200	7.58
DZGPGT01	67.9	0.613	77	31.2	5.12	11.5	115.5	0.8	3.6	218	7.36
DZGPGT02	21.7	0.235	81	69.7	0.46	11.9	94	0.3	3.5	60	7.41
DZDYGT01	17.9	0.344	63	38.9	0.5	3.48	38.4	0.2	3.4	126	8.06
DZSJWGT01	30.3	0.115	108	47.7	2.7	5.05	47.1	0.5	4.2	77	5.04
DZLEGT01	197.5	0.203	47	19.2	7.26	0.66	24.4	0.4	2.4	89	7.82
DZLEGT02	78.5	0.133	63	21.4	2.92	0.77	23	0.4	3.6	76	5.63
最大值	248	0.613	108	69.7	7.26	11.9	115.5	0.8	4.2	218	
最小值	16.5	0.115	47	19.2	0.46	0.66	23	0.2	2.4	60	
均值	77.51	0.25	73.33	36	2.97	4.36	48.81	0.37	3.4	111.8	
标准差	81.35	0.15	16.82	14.65	2.39	4.15	31.15	0.18	0.55	55.15	
变异系数(%)	105	59	23	41	81	95	64	49	16	49	
贵州背景值	20	0.659	95.9	32	0.11	2.4	35.2	0.373	2.9	99.5	
中国背景值	11.2	0.097	61	22.6	0.065	2	26	0.029	2.6	74.2	

内梅罗指数法(综合污染指数法):

$$P_{综}=\sqrt{\left(\frac{C_i}{S_i}\right)^2_{max}+\left(\frac{C_i}{S_i}\right)^2_{ave}} \quad (2)$$

式中,$P_{综}$为土壤中各种重金属的内梅罗综合污染指数,C_i 为重金属 i 的含量(μg/g),S_i 为重金属 i 评价标准的临界值(μg/g)。土壤分级标准:单因子污染指数(P_i<0 清洁;0<P_i≤1 尚清洁;1< P_i≤2 轻度污染;2< P_i≤3 中度污染;P_i>3 重度污染),内梅罗指数($P_{综}$≤0.7 安全;0.7< $P_{综}$≤1 警戒;1< $P_{综}$≤2 轻度污染;2< $P_{综}$≤3 中度污染;$P_{综}$>3 重度污染)。

2.3.2 玉米重金属的健康风险评价

本文利用健康风险指数法 HQ(harzard quotient)可以评价当地居民食用玉米后摄入重金属而造成的健康风险(Leung et al., 2008; 纪小凤等, 2015; Doabi et al., 2018)。计算等式如下:

$$ADD=\frac{C\cdot IR\cdot EF\cdot ED}{BW\cdot AT} \quad (3)$$

$$HQ=\frac{ADD}{RfD} \quad (4)$$

$$HI=HQ_1+HQ_2+\cdots+HQ_n=\sum HQ_i \quad (5)$$

式中 HQ 为健康风险指数,ADD 为玉米中重金属的日摄入量[μg/(g·d)],RfD 为重金属暴露参考量[μg/(g·d)](US EPA, 2014; Saha et al., 2015)(表1),C 为玉米中重金属含量(μg/g),IR 为每人的玉米日摄入量(kg/d)(成人,0.15 kg/d;儿童,0.1 kg/d)(杨刚等, 2011),EF 为暴露频率(365.25 d/a),ED 为暴露持续时间(70 a),BW 为人体的平均质量(成人 60 kg;儿童 15 kg)(Lee et al., 1994; 耿丹, 2015),AT 为平均暴露时间(70 a,1 a 以 365.25 d 计)。其中,HQ>1,表明该重金属对人体有健康风险,而 HQ 值越大则表明该重金属对人体健康风险越大;HQ<1,表明该重金属不会对人体健康带来风险。

2.3.3 玉米重金属富集系数和转移因子

玉米中重金属富集系数(BCF)(陆素芬等, 2017)和转移因子(TF)(郭晓方等, 2010)计算公式如下:

$$BCF=\frac{C_{玉米}}{C_{土壤}} \quad (6)$$

$$TF=\frac{C_{玉米}}{C_{土壤}} \quad (7)$$

其中 $C_{玉米}$为玉米中重金属含量,$C_{茎}$为玉米谷茎中重金属含量,$C_{土壤}$为土壤中重金属含量。

3 结果与分析

3.1 土壤重金属含量与污染评价

土壤样品 pH 值测试数据表明,pH 值处于 5.04~8.06 之间,为酸性偏弱碱性土壤。汞矿区耕地土壤中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Mo、Pb、Se、Sn、Zn 等 10 种重金属含量特征见表 2。

表 2 中 As 含量均值为 77.51 μg/g,是中国和贵州土壤背景值的 6.92、3.87 倍;Cd 含量均值为 0.25 μg/g,是中国和贵州土壤背景值的 2.58、0.38 倍;Cu 含量均值为 36 μg/g,是中国和贵州土壤背景值的 1.59、1.13 倍;Hg 含量均值为 2.97 μg/g,是中国和贵州土壤背景值的 45.69、27 倍;Mo 含量均值为 4.36 μg/g,是中国和贵州土壤背景值的 2.18、1.82 倍;Se 含量均值为 0.37 μg/g,是中国和贵州土壤背景值的 12.76、0.99 倍;Sn 含量均值为 3.4 μg/g,是中国和贵州土壤背景值的 1.31、1.17 倍;Zn 含量均值为 111.8 μg/g,是中国和贵州土壤背景值的 1.51、1.12 倍。

As 的变异程度大(变异系数为 105%),As、Pb、Zn 的离散程度较高,标准差为 81.35、31.15 和 55.15;反映土壤中 As、Pb、Zn 受矿业活动的影响明显。土壤中重金属含量与《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)对比发现,As、Cu、Hg、Pb、Zn 含量超过土壤环境质量的风险管控标准。

表 3 单因子和内梅罗污染指数

Table 3 The single factors and Nemero pollution index

样品号	单因子污染指数							$P_{综}$	污染等级
	P(As)	P(Cd)	P(Cr)	P(Cu)	P(Hg)	P(Pb)	P(Zn)		
DZGZGT01	0.41	0.6	0.56	0.79	0.42	0.32	0.33	0.66	安全
DZDZGT02	0.48	0.76	0.4	0.55	0.66	0.33	0.47	0.66	安全
DZWJZGT01	9.92	0.27	0.31	0.29	1.71	0.22	0.67	7.14	重度
DZGPGT01	2.26	2.04	0.39	0.31	2.13	0.96	0.87	1.84	轻度
DZGPGT02	0.72	0.78	0.41	0.7	0.19	0.78	0.24	0.68	安全
DZDYGT01	0.72	0.57	0.25	0.39	0.15	0.23	0.42	0.58	安全
DZSJWGT01	0.76	0.38	0.72	0.95	0.04	0.67	0.39	0.78	警戒
DZLEGT01	7.9	0.34	0.19	0.19	2.14	0.14	0.3	5.7	重度
DZLEGT02	1.96	0.44	0.42	0.43	1.62	0.26	0.38	1.49	轻度
均值	2.79	0.69	0.4	0.51	1.01	0.44	0.45	2.17	中度

注:表中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 元素单因子污染指数的标准值(S_i)为(GB 15618-2018)标准中相应 pH 重金属筛选值。

表 4 农作物重金属限量(μg/g)

Table 4 Safe limits(μg/g) for heavy metals in crops

限量元素	Pb	Cd	Hg	As	Cr	Cu	Zn
玉米	0.2	0.1	0.02	0.5	1	10*	50**
辣椒	1.0	0.05	0.01	0.5	0.5	10*	20**
水稻	0.2	0.2	0.02	0.5	1.0	10*	50**
欧盟标准	0.2	0.2	0.02	0.1	-	-	-
WHO/FAO	5.0	0.2	0.02	0.15	-	40	60

注: Pb、Cd、Hg、As、Cr 元素参照 GB 2762-2017; *—Cu 参照 GB 15199-1994; **—Zn 参照 GB 13106-1991; 欧盟标准参照 EC:No629/2008;WHO/FAO 标准转引王世玉等(2018); 欧盟标准和 WHO/FAO 标准中的重金属限量为玉米籽粒中重金属含量。

由单项和内梅罗污染指数评价结果(表 3)可知,单因子污染指数均值顺序为:As>Hg>Cd>Cu>Zn>Pb>Cr,所有土壤样品平均综合污染指数为 2.17,表明研究区土壤处于中度污染。而高寨、大寨、高排、阳冬等土壤样品的综合污染指数小于 1,为安全—轻度污染;王家寨、拉峨等土壤样品的综合污染指数分别为 7.14、5.70,达到重度污染,As 单因子污染指数为 9.92、7.9,反映王家寨、拉峨土壤已受到污染。土壤样品中 Cr、Cu、Zn 单因子污染指数小于 1,而部分土壤样品中 As、Cd、Hg 的单因子污染指数大于 1,超标样品率分别为 44%、11%、44%。

3.2 玉米和其他作物重金属含量与污染评价

玉米和其他作物中重金属含量及特征值见表 5、表 6 和图 3。表 5 玉米中重金属含量和特征值显示,As、Cd、Cr、Hg、Mo、Pb、Se、Sn 含量均值分别为 64.1、15.9、7.06、1.0、287.1、17.6、89.6、21.2 ng/g,Cu、Zn 含量均值分别为 1.99、24.2 μg/g。玉米 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 等 7 种重金属含量与表 4 对比发现,重金属含量均低于农作物重金属限量标准(GB 2762-2017)和欧盟和 WHO/FAO 标准。有个别玉米样 Cd 含量达到了 91 ng/g,接近农作物重金属限量标准中 Cd 的限量 1.0 μg/g。

表 6 和图 3 谷茎、红薯、水稻和辣椒中重金属含量和特征值显示,谷茎中 As、Cr、Cu、Mo、Pb、Se、Zn 含量均值分别为 0.70、1.10、2.96、0.21、0.46、0.849、13.4 μg/g,Cd、Hg、Sn 含量均值分别为 36、28、68 ng/g。水稻中 As、Cr、Cu、Mo、Pb、Se、Zn 含量分别为 0.50、0.94、0.66、0.89、0.05、0.038、15.7 μg/g,Cd、Hg、Sn 含量均值分别为 3.0、29.0、50.0 ng/g。辣椒中 As、Cr、Cu、Mo、Pb、Se、Zn 含量分别为 0.49、0.49、21.1、1.19、0.68、0.650、41.4 μg/g,Cd、Hg、Sn 含量均值分别为 141.0、61.0、80.0 ng/g。

红薯中 As、Cr、Cu、Mo、Pb、Se、Zn 含量均值为 0.08、0.055、6.57、1.04、0.085、0.109、8.6 μg/g,Cd、Hg、Sn 含量均值分别为 11.0、3.0、35 ng/g,与表 4 比较可见,水稻中 Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 含量未超过我国农作物重金属限量标准,As、Hg 含量高于我国农作重金属限量标准。在汞矿

表 5 贵州丹寨-三都汞矿区玉米中重金属含量

Table 5 The concentrations of heavy metals in maize in in Danzhai-Sandu mercury mining area

样品编号	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Pb	Se	Sn	Zn
DZGZYM01	40.0	40.0	0	1.77	2.0	140.0	20.0	41.0	10.0	18.2
DZDZYM01	90.0	5.0	0	1.72	2.0	310.0	20.0	54.0	10.0	20.3
DZWJZYM01	40.0	7.0	0	1.94	1.0	170.0	10.0	36.0	20.0	16.1
DZPTYM01	30.0	91.0	0	2.08	1.0	50.0	10.0	33.0	20.0	12.8
DZPTYM02	40.0	6.0	0	1.67	1.0	100.0	10.0	29.0	10.0	16.7
DZGPYM01	60.0	13.0	0	2.09	1.0	110.0	20.0	33.0	10.0	19.6
DZGPYM02	100.0	4.0	0	1.65	1.0	140.0	20.0	33.0	10.0	21.3
DZDYYM01	50.0	8.0	20.0	3.18	0	980.0	50.0	33.0	20.0	42.9
DZDYYM02	60.0	39.0	10.0	2.02	0	440.0	20.0	22.0	40.0	33.0
DZDYYM03	30.0	3.0	0	2.27	1.0	290.0	10.0	33.0	30.0	15.3
DZSJWYM01	50.0	12.0	10.0	2	2.0	260.0	20.0	176.0	80.0	38.8
DZSJWYM02	130.0	8.0	0	2.09	1.0	760.0	10.0	795.0	10.0	42.0
DZSJWYM03	50.0	9.0	10.0	1.56	1.0	50.0	30.0	31.0	0.0	17.2
DZSJWYM04	50.0	16.0	70.0	2.97	1.0	340.0	20.0	30.0	70.0	31.6
DZSJWYM05	60.0	2.0	0	1.37	0	300.0	10.0	48.0	0	18.4
DZLEYM01	90.0	5.0	0	1.78	1.0	210.0	20.0	47.0	10.0	18.4
DZLEYM02	120.0	2.0	0	1.72	1.0	230.0	10.0	50.0	10.0	28.6
最大值	130.0	91.0	70.0	3.18	2.0	980.0	50.0	795.0	80.0	42.9
最小值	30.0	2.0	0	1.37	0	50.0	10.0	22.0	0.0	12.8
均值	64.1	15.9	7.06	1.99	1.0	287.1	17.6	89.6	21.2	24.2
标准差	29.7	21.8	16.7	0.45	0.59	239.7	9.9	179.5	21.9	9.6
变异系数(%)	46	137	236	23	59	84	56	200	103	40

注:As、Cd、Cr、Hg、Mo、Pb、Se、Sb 元素单位为 ng/g; Cu、Zn 元素单位为 μg/g。

表 6 贵州丹寨—三都汞矿区谷茎、红薯、水稻、辣椒中重金属含量

Table 6 The concentrations of heavy metals in maize stems, sweet potato, rice and chili in Danzhai—Sandu mercury mining area

样品编号	作物	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Pb	Se	Sn	Zn
DZWJZGJ01	谷茎	0.67	27.0	0.67	2.27	22.0	0.09	1.94	0.083	60.0	12.4
DZGKGJ01	谷茎	0.16	52.0	1.52	1.81	31.0	0.28	0.65	0.245	90.0	6.3
DZLEGJ01	谷茎	0.56	23.0	1.60	2.69	17.0	0.14	0.70	0.020	70.0	17.0
DZWKGJ01	谷茎	0.91	18.0	0.41	3.02	30.0	0.45	0.11	2.88	50.0	10.0
DZDCGJ01	谷茎	1.21	60.0	1.32	5.00	40.0	0.11	0.38	0.249	70.0	21.2
DZGPHS01	红薯	0.07	10.0	0.07	5.57	3.0	1.76	0.06	0.099	30.0	6.1
DZGKHS01	红薯	0.09	12.0	0.04	7.56	3.0	0.32	0.11	0.119	40.0	11.1
DZDYSD01	水稻	0.50	3.0	0.94	0.66	29.0	0.89	0.05	0.038	50.0	15.7
DZGKLJ01	辣椒	0.49	141.0	0.49	21.1	61.0	1.19	0.68	0.650	80.0	41.4

注:Cd、Hg、Sn 元素单位为 ng/g; As、Cr、Cu、Mo、Pb、Se、Zn 元素单位为 μg/g。

上种植红薯中 As、Cd、Cu、Pb 等元素含量高于高排红薯,辣椒中 Cd、Cr、Cu、Hg、Zn 等元素含量超过我国农作物重金属限量标准,As、Pb 含量低于我国农作物重金属限量标准。

3.3 玉米重金属摄入的健康风险

食用玉米的重金属摄入量及健康风险计算结果见表 7。通过表 7 和表 1 可见,对于成人而言,8 种重金属通过玉米摄入对人体造成健康风险顺序为 As>Zn>Cu>Sn>Cd>Cr>Pb>Hg,8 种重金属的每日摄入量(*ADD*)未超过重金属暴露参考量(*RfD*),成人的健康风险指数(*HQ*)均小于 1,表明不会对成人健康带来风险。就儿童而言,8 种重金属通过玉米摄入对人体造成健康风险顺序为 As>Zn>Cu>Sn>Cr>Pb>Hg>Cd,As 的每日摄入量(*ADD*[*ADD* 为重金属日摄入量])超过重金属暴露参考量(*RfD*)。除了 As 的儿童的健康风险(*HQ*)大于 1,为 1.40。儿童 8 种重金属的 *HI* 值均大于成人,其中 As、Cu、Sn、Zn 等重金属的 *HI* 值大于 1,会对人体健康带来风险,应少食用。Cr、Hg、Pb 等重金属的 HI 值小于 1,不会对人体健康带来风险。

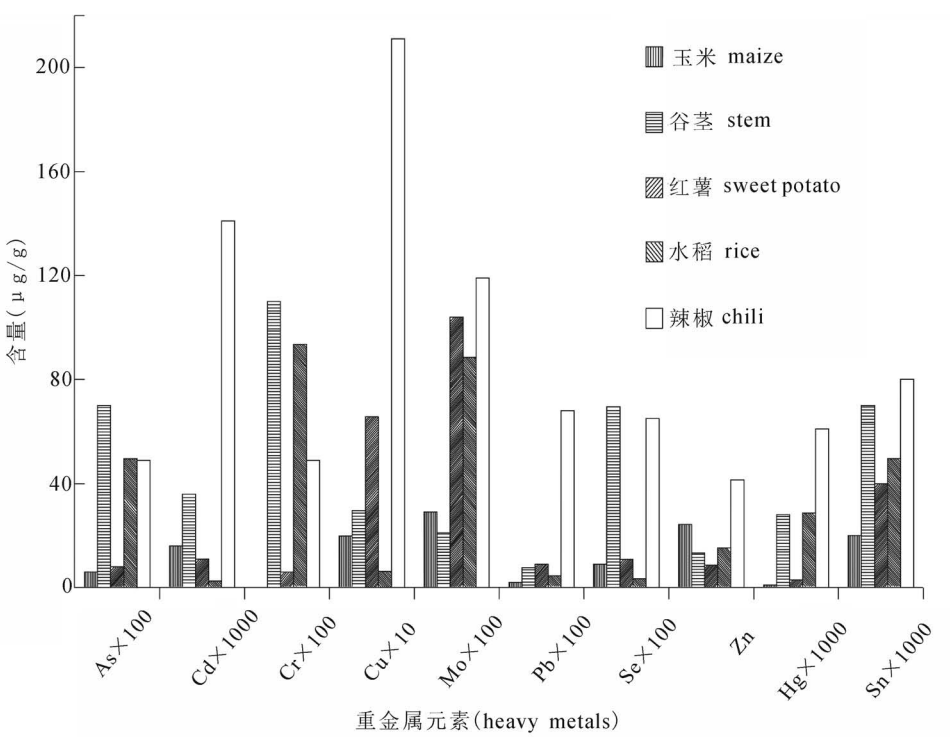


图 3 贵州丹寨—三都汞矿区农作物重金属含量相对大小的比较

Fig. 3 Comparison of the concentrations of heavy metals in crops in Danzhai—Sandu mercury mining area

4 讨论

4.1 土壤重金属迁移影响因素

汞矿区开采和冶炼后矿石、尾矿渣等废弃物的不规范堆放,易造成废弃物随地表流水、风尘等带入周边土壤中,对环境造成污染。矿业活动已成为土壤、农作物和农产品中 Pb、Cd 等重金属超标的重要因素之一(郭朝晖和朱永官, 2004)。重金属进入土壤后不易发生迁移和降解,而在土壤中不断积累,抑制微生物活动,阻碍营养物质的有效供给(Reynders et al., 2008)。

土壤重金属在迁移转化过程受土壤的 pH 值、

表 7 贵州丹寨—三都汞矿区食用玉米的重金属摄入量及健康风险评价

Table 7 Average dally dose and health risk assessment of maize in Danzhai-Sandu mercury mining area

(n=17) 重金属	ADD[μg/(g·d)]		HQ		HI	
	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
As	1.6×10^{-4}	4×10^{-4}	5×10^{-1}	1.40	9.10	24.20
Cd	4×10^{-5}	1.1×10^{-4}	4×10^{-2}	1.1×10^{-2}	6.8×10^{-1}	1.80
Cr	6×10^{-5}	1.6×10^{-4}	2×10^{-2}	5×10^{-2}	1×10^{-1}	2.7×10^{-1}
Cu	5×10^{-3}	1.3×10^{-2}	1.2×10^{-1}	3.3×10^{-1}	2.1	5.65
Hg	3×10^{-6}	8×10^{-6}	1×10^{-2}	2.7×10^{-2}	1.4×10^{-1}	3.7×10^{-1}
Pb	5×10^{-5}	1.2×10^{-4}	1.3×10^{-2}	3.4×10^{-2}	2.2×10^{-1}	5.9×10^{-1}
Sn	6×10^{-5}	1.6×10^{-4}	1×10^{-1}	2.7×10^{-1}	1.5	4
Zn	6×10^{-2}	1.6×10^{-1}	2×10^{-1}	5.4×10^{-1}	3.4	9.14

有机质、重金属形态、氧化还原电位等影响(韩张雄等, 2017; 孙凯等, 2018)。土壤 pH 值为酸性时,生物有效性增加,重金属易迁移转化,当 pH 值为碱性,重金属不易迁移。施有机肥可降低土壤重金属的生物有效性,进而影响重金属的迁移。

表 8 列出本研究区与矿区外围、国内其他区域玉米重金属含量。通过表 8 和表 5 发现,本研究区玉米中 As、Hg 重金属含量与小秦岭金矿、西南某矿等 6 个地区的玉米 As、Hg 含量相当,玉米中 Cr、Cu、Pb 等重金属含量低于小秦岭金矿、西南某矿等 6 个地区,研究区玉米与小秦岭、滕州、长春等 6 个地区玉米中重金属含量比较发现,玉米受到 Cr、Cu、Pb 等重金属污染风险低于小秦岭、滕州、长春等 6 个地区。此外,不同地区玉米中重金属含量不同,同一重金属在玉米中的含量也不同,表明玉米对重金属的富集是受多因素影响(Zeng Fanrong et al. ,2011; 苏春田等, 2011; 杨刚等, 2014)。

4.2 有益元素

Se、Mo、Zn 等有益元素是人体和植物生长必需元素,前者缺少会有营养不良、视力下降、心血管疾病、关节痛等症状,后者缺少有作物产量低、品质不佳、病虫害严重等影响。《粮食(含谷物、豆类、薯类)及制品中铅、铬、镉、汞、硒、砷、铜、锌等八种元素限量标准》(NY 861-2004)是农业行业标准,Se、Zn 元素限量为 0.3、50 μg/g,玉米样品 Se、Zn 元素含量均低于限量值。

从玉米重金属含量相关性分析可得出(表 9),玉米中 As、Cd、Hg、Pb、Sn 等重金属与 Se、Zn 之间无明显相关性,Cu 与 Pb、Sn、Zn 间相关性显著,与 Mo 相关性极显著($P<0.01$)。玉米中 Se、Mo、Zn 元素之间相关性显著,其中 Mo 与 Zn 之间相关性极显著($P<0.01$),表明 Se、Mo、Zn 易迁移进玉米,同时对 As、Cd、Hg 等有害重

表 8 不同地区玉米重金属含量(μg/g)

Table 8 The concentrations(μg/g) of heavy metals in maizes in China different areas

地区	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	数据来源
丹寨汞矿区	0.06	0.016	0.02	1.99	0.001	0.02	24.2	本文
小秦岭金矿区	0.03	0.102	0.24	2.19	0.003	1.23	17.86	张江华等, 2019
西南某矿区	0.04	0.05	0.43	-	0.01	0.23	-	黄楚珊等, 2017
云南某锡矿区	0.08	0.01	0.47	-	-	0.16	-	蔡保新等, 2014
滕州矿区	0.028	0.008	-	-	0.004	0.102	-	刘书江等, 2018
平度金矿区	0.1	0.05	1.5	-	0.01	0.4	47.1	陈璐等, 2018
长春地区	0.0102	0.0341	0.765	4.74	0.00693	0.261	15.61	王宇等, 2008

表 9 贵州丹寨—三都汞矿区玉米重金属含量相关性

Table 9 Correlations of heavy metals concentrations in maizes in Danzhai-Sandu mercury mining area

重金属	As	Cd	Cu	Mo	Hg	Se	Pb	Sn	Zn
As	1.000								
Cd	-0.391	1.000							
Cu	-0.236	0.097	1.000						
Mo	0.276	-0.214	0.625**	1.000					
Hg	0.033	0.036	-0.235	-0.417	1.000				
Se	0.550*	-0.112	0.036	0.483*	0.093	1.000			
Pb	-0.116	-0.105	0.518*	0.487*	-0.201	-0.208	1.000		
Sn	-0.287	0.119	0.521*	0.129	0.181	-0.020	0.064	1.000	
Zn	0.374	-0.186	0.548*	0.809**	-0.176	0.525*	0.428	0.469	1.000

注:*—表示在 0.05 水平上显著相关; **—表示在 0.01 水平上显著相关。

金属有拮抗作用,使不易迁移。

玉米食用部分重金属富集系数和转移因子计算结果见表 10。通过表 10 可见,玉米中富集系数(*BCF*)排序为 Zn>Sn>Se>Mo>Cd>Cu>As>Hg>Pb>Cr,玉米中 Zn、Se、Mo 等有益元素富集系数为 0.2164、0.2432、0.0658,As、Cd、Pb 等重金属的富集系数小,与 Corguinha 等(2014)和吴洋等(2015)的研究结果一致,表明丹寨地区土壤中 Zn、Se、Mo 元素易迁移进入玉米。玉米中转移因子(*TF*)排序为 Zn>Mo>Cu>Cd>Sn>Se>As>Hg>Pb>Cr,Cd、Cu、Pb 重金属的转移因子小,表明不易从谷茎转运到籽粒中,与郭晓方等(2010)的研究结果基本一致。而玉米中 Zn、Mo、Se 等有益元素转移因子为 1.8051、1.3669、0.1056,表明玉米茎中 Zn、Mo、Se 元素易迁移进入玉米。玉米中 Se、Mo、Zn 的富集系数和转移因子较高,显示出比 As、Hg、Pb、Cr 等重金属有更高的生物利用性和活性。

特别是研究区出露含矿地层为寒武系石灰岩地层,灰岩风化往往形成石灰土,具有弱碱性—碱性特征(表 2),而玉米中 Se、Mo、Zn 富集系数和转移因

表 10 贵州丹寨—三都汞矿区各个玉米采样点的重金属富集系数和转移因子

Table 10 The bioaccumulation factors and transfer factors in maize at different sample points in Danzhai—Sandu mercury mining area

样品编号	参数	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Pb	Se	Sn	Zn
DZGZYM01	BCF	0.0005	0.1600	0.0000	0.0492	0.0007	0.0321	0.0004	0.1108	0.1429	0.1628
	TF	0.0571	1.1111	0.0000	0.5980	0.0714	0.6667	0.0435	0.0483	0.1429	1.3582
DZDZYM01	BCF	0.0012	0.0200	0.0000	0.0478	0.0007	0.0711	0.0004	0.1459	0.1429	0.1816
	TF	0.1286	0.1389	0.0000	0.5811	0.0714	1.4762	0.0435	0.0636	0.1429	1.5149
DZWJZYM01	BCF	0.0005	0.0280	0.0000	0.0539	0.0003	0.0390	0.0002	0.0973	0.2857	0.1440
	TF	0.0571	0.1944	0.0000	0.6554	0.0357	0.8095	0.0217	0.0424	0.2857	1.2015
DZPTYM01	BCF	0.0004	0.3640	0.0000	0.0578	0.0003	0.0115	0.0002	0.0892	0.2857	0.1145
	TF	0.0429	2.5278	0.0000	0.7027	0.0357	0.2381	0.0217	0.0389	0.2857	0.9552
DZPTYM02	BCF	0.0005	0.0240	0.0000	0.0464	0.0003	0.0229	0.0002	0.0784	0.1429	0.1494
	TF	0.0571	0.1667	0.0000	0.5642	0.0357	0.4762	0.0217	0.0342	0.1429	1.2463
DZGPYM01	BCF	0.0008	0.0520	0.0000	0.0581	0.0003	0.0252	0.0004	0.0892	0.1429	0.1753
	TF	0.0857	0.3611	0.0000	0.7061	0.0357	0.5238	0.0435	0.0389	0.1429	1.4627
DZGPYM02	BCF	0.0013	0.0160	0.0000	0.0458	0.0003	0.0321	0.0004	0.0892	0.1429	0.1906
	TF	0.1429	0.1111	0.0000	0.5574	0.0357	0.6667	0.0435	0.0389	0.1429	1.5896
DZDYYM01	BCF	0.0006	0.0320	0.0003	0.0883	0.0000	0.2248	0.0010	0.0892	0.2857	0.3838
	TF	0.0714	0.2222	0.0182	1.0743	0.0000	4.6667	0.1087	0.0389	0.2857	3.2015
DZDYYM02	BCF	0.0008	0.1560	0.0001	0.0561	0.0000	0.1009	0.0004	0.0595	0.5714	0.2952
	TF	0.0857	1.0833	0.0091	0.6824	0.0000	2.0952	0.0435	0.0259	0.5714	2.4627
DZDYYM03	BCF	0.0004	0.0120	0.0000	0.0631	0.0003	0.0665	0.0002	0.0892	0.4286	0.1369
	TF	0.0429	0.0833	0.0000	0.7669	0.0357	1.3810	0.0217	0.0389	0.4286	1.1418
DZSJWYM01	BCF	0.0006	0.0480	0.0001	0.0556	0.0007	0.0596	0.0004	0.4757	1.1429	0.3471
	TF	0.0714	0.3333	0.0091	0.6757	0.0714	1.2381	0.0435	0.2073	1.1429	2.8955
DZSJWYM02	BCF	0.0017	0.0320	0.0000	0.0581	0.0003	0.1743	0.0002	2.1486	0.1429	0.3757
	TF	0.1857	0.2222	0.0000	0.7061	0.0357	3.6190	0.0217	0.9364	0.1429	3.1343
DZSJWYM03	BCF	0.0006	0.0360	0.0001	0.0433	0.0003	0.0115	0.0006	0.0838	0.0000	0.1539
	TF	0.0714	0.2500	0.0091	0.5270	0.0357	0.2381	0.0652	0.0365	0.0000	1.2836
DZSJWYM04	BCF	0.0006	0.0640	0.0010	0.0825	0.0003	0.0780	0.0004	0.0811	1.0000	0.2827
	TF	0.0714	0.4444	0.0636	1.0034	0.0357	1.6190	0.0435	0.0353	1.0000	2.3582
DZSJWYM05	BCF	0.0008	0.0080	0.0000	0.0381	0.0000	0.0688	0.0002	0.1297	0.0000	0.1646
	TF	0.0857	0.0556	0.0000	0.4628	0.0000	1.4286	0.0217	0.0565	0.0000	1.3731
DZLEYM01	BCF	0.0012	0.0200	0.0000	0.0494	0.0003	0.0482	0.0004	0.1270	0.1429	0.1646
	TF	0.1286	0.1389	0.0000	0.6014	0.0357	1.0000	0.0435	0.0554	0.1429	1.3731
DZLEYM02	BCF	0.0015	0.0080	0.0000	0.0478	0.0003	0.0528	0.0002	0.1351	0.1429	0.2559
	TF	0.1714	0.0556	0.0000	0.5811	0.0357	1.0952	0.0217	0.0589	0.1429	2.1343
均值	BCF	0.0008	0.0635	0.0003	0.0554	0.0004	0.0658	0.0004	0.2423	0.3429	0.2164
	TF	0.0916	0.4412	0.0218	0.6733	0.0434	1.3669	0.0396	0.1056	0.3429	1.8051

子大于 Cd、Pb、Hg,Se、Mo、Zn 易活化迁移,而 Cd、Pb、Hg 等重金属的有效性被抑制,不易转运到玉米中,这可能就是为什么丹寨汞矿区种植玉米具有富集 Se、Mo、Zn 等,缺少 Cd、Pb、Hg 等重金属的原因。丹寨汞矿尾矿堆,在堆积时就采取重金属防范措施,即一层尾矿夹一层石灰,防止重金属迁移。因此,尾矿堆具有较强的碱性环境,其 pH 范围 7.96~9.03,在其上种植的玉米其更富集 Se、Mo、Zn 元素,含量分别达 10、0.7、15 μg/g 以上,而 Cd、Pb、Hg 等元素含量很低,低于 0.1 μg/g。因此,丹寨汞矿区可种植玉米,而且具有富集有益元素 Se、Mo、Zn 等特色。

5　结论

(1) 丹寨汞矿区土壤中 As、Cd、Cu、Hg 等 9 种重金属含量超过贵州和中国土壤背景值,土壤 Cr 含量与背景值相当,As、Cd、Hg 的单因子指数大于 1,超标样品率分别为 44%、11%、44%,受矿区影响明显。矿区土壤平均综合污染指数为 2.17,处于中度污染,而王家寨、拉峨等土壤的综合污染指数为 7.14、5.70,达到重度污染。

(2) 玉米中 Cd、Cr、Se、Sn 变异系数大于 1,Zn 的标准差为 9.58,玉米未受到重金属的污染,个别玉米样 Cd 含量接近限量标准,存在潜在的健康风险。水稻 Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 等 5 种重金属含量超过我国农作物重金属限量标准,汞矿渣上种植的辣椒和红薯已受到污染。

(3) 玉米 Se、Mo、Zn 的富集系数和转移因子大于 As、Cd、Hg 等重金属,Se、Mo、Zn 元素之间的相关性显著,与 As、Cd、Hg 等重金属无明显相关性,表明玉米易迁移累积 Zn、Se、Mo 等有益元素。其富集 Se、Mo、Zn 等有益元素原因是风化母岩为石灰岩,风化土壤为石灰土,土壤具有弱碱性—碱性导致 Se、Mo、Zn 富集,As、Cd、Hg 等元素亏损。

致谢:感谢在样品处理和图件绘制过程中贵州大学资源与环境工程学院彭益书博士、汪龙波、杨涵同学的帮助。感谢审稿专家和编辑老师为本文提出了宝贵的修改意见。

参　考　文　献　/　References

(The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a "#" is in Chinese without English abstract)

蔡保新, 黄玉, 王宇, 李昊熹, 柴金龙. 2014. 云南某锡矿区主要农作物重金属富集差异性. 地质通报, 33(8): 1175~1181.

陈璐, 王凯荣, 王芳丽, 宋宁宁, 刘君. 2018. 平度市金矿区农田土壤—玉米系统重金属污染风险评价. 农业资源与环境学报, 35(2): 161~166.

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. 矿物岩石地球化学通报, 32(5): 503~530.

耿丹. 2015. 织金县煤矿区土壤—农作物重金属污染特征及农作物食用风险评价研究. 导师: 吴迪. 硕士学位论文: 1~89.

郭朝晖, 朱永官. 2004. 典型矿冶周边地区土壤重金属污染及有效性含量. 生态环境, 13(4): 553~555.

郭晓方, 卫泽斌, 丘锦荣, 吴启堂, 周建利. 2010. 玉米对重金属累积与转运的品种间差异. 生态与农村环境学报, 26(4): 367~371.

韩张雄, 万的军, 胡建平, 刘隆, 刘强, 倪天阳. 2017. 土壤中重金属元素的迁移转化规律及其影响因素. 矿产综合利用, (6): 5~9.

黄楚珊, 胡国成 ,陈棉彪, 张丽娟, 仇荣亮. 2017. 矿区家庭谷物和豆类重金属含量特征及风险评价. 中国环境科学, 37(3): 1171~1178.

黄根深, 杜宜渝. 1993. 三—丹汞矿带中的微细粒浸染型金矿地质特征及矿床成因探讨. 贵州地质, (1): 1~9.

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. 环境科学, 36(10): 3845~3851.

李德鹏, 杨瑞东, 陈军, 高军波, 郑禄林, 杜丽娟. 2019. 贵州丹寨排庭金汞矿床地质地球化学特征. 地质论评, 65(5): 1153~1169.

刘书江, 王敏, 高宗军, 秦鹏一, 代杰瑞. 2018. 滕州矿区土壤与玉米籽粒重金属富集特征. 安徽农业科学, 46(17): 137~140.

陆素芬, 张云霞, 余元元, 钟雪梅, 田美玲, 黄宇妃. 2017. 广西南丹土壤—玉米重金属积累特征及其健康风险. 生态与农村环境学报, 33(8): 706~714.

仇广乐. 2005. 贵州省典型汞矿地区汞的环境地球化学研究. 导师: 冯新斌. 博士学位论文: 1~133.

仇广乐, 冯新斌, 王少锋, 商立海. 2006. 贵州汞矿矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的研究. 环境科学, 27(3): 3550~3555.

苏春田, 唐健生, 潘晓东, 黄奇波, 邹胜章. 2011. 重金属元素在玉米植株中分布研究. 中国农学通报, 27(8): 323~327.

孙凯, 孙彬彬, 周国华, 贺灵, 曾道明, 吴超, 成晓梦. 2018. 福建龙海土壤重金属含量特征及影响因素研究. 现代地质, 32(6): 1302~1310.

孙睿婕. 2018. 贵州某汞矿区下游土壤-农作物系统汞污染现状及风险评估. 导师: 何江, 张华, 吕昌明. 硕士学位论文: 4~37.

王世玉, 吴文勇, 刘菲, 赵漫, 邱建强, 仵军军. 2018. 典型污灌区土壤与作物中重金属健康风险评估. 中国环境科学, 38(4): 1550~1560.

王宇, 李业东, 曹国军, 王玉军. 2008. 长春地区土壤中重金属含量及其在玉米子粒中的积累规律. 玉米科学, (2): 80~82+87.

吴洋, 杨军, 周小勇, 雷梅, 徐婷, 宋波. 2015. 都安县玉米籽粒重金属累积特征与健康风险评价. 农业环境科学学报, 34(11): 2048~2054.

徐平平. 2013. 汞矿区汞污染的环境风险评价研究——以青铜沟汞矿区为例. 导师: 郑昭佩. 硕士学位论文: 1~92.

杨刚, 沈飞, 钟贵江, 谢丽苹, 王应军, 伍钧. 2011. 西南山地铅锌矿区耕地土壤和谷类产品重金属含量及健康风险评价. 环境科学学报, 31(9): 2014~2021.

杨刚, 吴传星, 李艳, 谢丽苹, 伍钧. 2014. 不同品种玉米 Hg、As 积累特性及籽粒低积累品种筛选. 安全与环境学报, 14(6): 228~232.

尹德良, 何天容, 安艳玲, 陈筠. 2016. 万山汞矿区居民食用大米的汞暴露风险评估. 安全与环境学报, 16(3): 330~337.

余志, 陈凤, 张军方, 黄代宽, 于恩江, 刘鸿雁. 2019. 锌冶炼区菜地土壤和蔬菜重金属污染状况及风险评价. 中国环境科学, 39(5): 2086~2094.

湛天丽, 黄阳, 滕应, 何腾兵, 石维, 候长林, 骆永明, 赵其国. 2017. 贵州万山汞矿区某农田土壤重金属污染特征及来源解析. 土壤通报, 48(2): 474~480.

赵蕾. 2016. 汞矿区稻田土壤中汞的分布特征及甲基化/去甲基化速率研究. 导师: 王定勇, 冯新斌. 博士学位论文:1~104.

张江华, 徐友宁, 吴耀国. 2019. 小秦岭金矿区小麦和玉米重金属的健康风险评价. 地质学报, 93(2): 501~508.

Broeg K, Lehtonen K K. 2006. Indices for the assessment of environmental pollution of the Baltic Sea coasts: Integrated assessment of a multi-biomarker approach. Marine Pollution Bulletin, 53: 508~522.

Cai Baoxin, Huang Yu, Wang Yu, Li Haoxi, Chai Jinlong. 2014&. An analysis of differences in accumulation of heavy metals in main crops in a Tin mining area of Yunnan Province. Geological Bulletin of China, 33(8):1175~1181.

Chen Haiyang, Teng Yanguo, Lu Sijin, Wang Yeyao, Wu Jin, Wang Jinsheng. 2016. Source apportionment and health risk assessment of trace metals in surface soils of Beijing metropolitan, China. Chemosphere, 144: 1002~1011.

Chen Lu, Wang Kairong, Wang Fangli, Song Ningning, Liu Jun. 2018&. Risk assessment of heavy metal pollution in the agricultural soil—maize system of a gold mining area in Pingdu city, China. Journal of Agricultural Resources and Environment, 35(2):161~166.

Clemens S, Ma J F. 2016. Toxic heavy metal and metalloid accumulation in crop plants and foods. Annual Review of Plant Biology, 67(1): 489~512.

Corguinha A P B, Souza G A, Gonçalves V C, Carvalho C D A, Lima W E A D, Martins F A D, Yamanaka C H, Francisco E A B, Guiherme L R G. 2014. Assessing arsenic, cadmium, and lead contents in major crops in Brazil for food safety purposes. Journal of Food Composition and Analysis, 37: 143~150.

Doabi S A, Karami M, Afyuni M, Yeganeh M. 2018. Pollution and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil, atmospheric dust and major food crops in Kermanshah province, Iran. Ecotoxicology and Environmental Safety, 163: 153~164.

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. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 35(2):161~166.

Feng Xinbin, Qiu Guangle, Fu Xuewu, He Tianrong, Li Ping, Wang Shaofeng. 2009. Mercury pollution in the environment. Progress in Chemistry, 21(2~3):436~457.

Geng Dan. 2015&. Characteristics of Heavy Metals Pollution on soil—crop system and assessment of health risks for crops in coal mining area of Zhijin country. Advisor: Wu Di. Guizhou Normal University, Master Dissertation, 1~89.

Guo Zhaohui, Zhu Yongguan. 2004&. Contamination and availabile contents of heavy metals in soils in the typical mining and smelting circumjacent districts. Ecololgy and Environment, 13(4):553~555.

Guo Xiaofang, Wei Zebin, Qiu Jinrong, Wu Qitang, Zhou Jianli. 2010&. Differences between corn cultivars in accumulation and translocation of heavy metals. Journal of Ecology and Rural Environment, 26(4):367~371.

Han Zhangxiong, Wan Dejun, Hu Jianping, Liu Long, Liu Qiang, Ni Tianyang. 2017&. Migration and transformation of heavy metals in soil and its influencing factors. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,(6): 5~9.

Huang Chushan, Hu Guocheng, Chen Mianbiao, Zhang Lijuan, Qiu Rongliang. 2017&. Heavy metal content characteristics and risk assessment of household cereal and beans from mining areas. China Environmental Science, 37(3):1171~1178.

Huang Genshen, Du Yiyu. 1993&. The features and genesis of micrograined and disseminated gold deposits in Shan-Dan Hg-ore zone. Geology of Guizhou, (1):1~9.

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. Environmrntal Science, 36(10):3845~3851.

Lee M M, Wu-williams A, Whittemore A S, Zheng S, Gallagher R,The C H, Zhou L, Wang X, Chen K, Ling C. 1994. Comparison of dietary habits, physical activity and body size among Chinese in North America and China. International Journal of Epidemiology, 23(5): 984~990.

Leung A O W, Duzgoren-aydin N S, Cheung K C, Wong M H. 2008. Heavy metals concentrations of surface dust from e-waste recycling and its human health implications in southeast China. Environment Science & Technology, 42(7): 2674~2680.

Li Depeng, Yang Ruidong, Chen Jun, Gao Junbo, Zheng Lulin, Du Lijuan. 2019. Geological and geochemical characteristics ofthe Paiting gold—mercury deposit in Danzhai, Guizhou. Geological Review, 65(5): 1153~1169.

Liu Shujiang, Wang Min, Gao Zongjun, Qin Pengyi, Dai Jierui. 2018&. Enrichment characteristics of soil and maize heavy metals in Tengzhou mining area. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 46(17):137~140.

Lu Sufen, Zhang Yunxia, Yu Yuanyuan, Zhong Xuemei, Tian Meiling, Huang Yufei. 2017&. Characteristics of heavy metal accumulation in soil—corn system contents and their health risks in Nandan, Guangxi. Journal of Ecology and Rural Environment, 33(8):706~714.

Peralta-videa J R, Lopez M L, Narayan M, Saupe G, Gardea-Torresdey J. 2009. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: implications for the food chain. The International Journal of Biochemistry & Cell Biology, 41(8~9): 1665~1677.

Qiu Guangle. 2005&. Environmental Geochemistry of Mercury in Typical Hg-mined Area, Guizhou Province. Advisor: Feng Xinbin. Guizhou: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Doctoral Dissertation: 1~133.

Qiu Guangle, Abeysinghe K S, Yang Xiaodong, Xu Zhidong, Luo Kang, Goodale E. 2019. Effects of selenium on mercury bioaccumulation in a terrestrial food chain from an abandoned mercury mining region. Bulletin of Environmental Contamination Toxicology, 102(3):329~334.

Qiu Guangle, Feng Xinbin, Wang Shaofeng, Shang Lihai. 2006&. Total mercury and methylmercury in soils collected from Guizhou Hg-mined areas. Environmental Science, 27(3):3550~3555.

Reynders H, Bervoets L, Gelders M, Coen W M D, Blust R. 2008.

Accumulation and effects of metals in caged carp and resident roach along a metal pollution gradient. Science of the Total Environment, 391(1): 82~95.

Saha S, Hazra G C, Saha B, Mandal B. 2015. Assessment of heavy metals contamination in different crops grown in long-term sewage-irrigated areas of Kolkata, West Bengal, India. Environment Monitoring and Assessment, 187: 4087~4098.

Su Chuntian, Tang Jiansheng, Pan Xiaodong, Huang Qibo, Zhou Shengzhang. 2011&. Distribution research of heavy metal in the corn plants. Chinese Agricultural Science Bulletin, 27(8):323~327.

Sun Kai, Sun Binbin, Zhou Guohua, He Ling, Zeng Daoming, Wu Chao, Cheng Xiaomeng. 2018&. Study on concentration characteristics and influencing factors of heavy metals in soils in Longhai, Fujian Province. Geoscience, 32(6): 1302~1310.

Sun Ruijie. 2018&. The status mercury pollution in soil in soil-crop system and environment risk assessment in the downstream of one mercury mine in Guizhou Provice. Advisor: He Jiang, Zhang Hua, Lü Changming. Hohhot: Inner Mongolia University, Master Dissertation, 4~37.

Tóth G, Hermann T, DA Silva, M R, Montanarella L. 2016. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. Environment International, 88: 299~330.

Wang Shiyu, Wu Wenyong, Liu Fei, Zhao Man, Qiu Jianqiang, Wu Junjun. 2018&. Assessment of human health risks of heavy metals in the typical sewage irrigation areas. China Environmental Science, 38(4):1550~1560.

Wang Yu, Li Yedong, Cao Guojun, Wang Yujun. 2008&. Content of heavy metals in soil and accumulation rule on maize grain in Changchun area. Journal of Maize Sciences, 16(2):80~82+87.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). 2014. Integrated risk information system (IRIS), Washington D. C. (http://www.epa.gov/iris/)

Wu Yang, Yang Jun, Zhou Xiaoyong, Lei Mei, Xu Ting, Song Bo. 2015&. Accumulation characteristics and health risk assessment of heavy metals in corn kernel in Du'an Yao Autonomous county. Journal of Agro-Environment Science, 34(11):2048~2054.

Xiao Ran, Wang Shuang, Li Ronghua, Wang J J, Zhang Zengqiang. 2017. Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China. Ecotoxicology and Environmental Safety, 141: 17~24

Xu Pingping. 2013&. Study on environmental risk assessment of mercury pollution in a mercury mining area. Advisor: Zheng Zhaopei. Shandong Normal University, Master Dissertation, 1~92

Yang Gang, Shen Fei, Zhong Guiliang, Xie Liping, Wang Yingjun, Wu Jun. 2011&. Concentration and health risk of heavy metals in crops and soils in a zinc—lead mining area in southwest mountainous regions. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(9):2014~2021.

Yang Gang, Wu Chuanxing, Li Yan, Xie Liping, Wu Jun. 2014&. Accumulation characteristics of Hg and As in different maize varieties and screening their cultivars via low-grain accumulation. Journal of Safety and Environment, 14(6):228~232.

Yin Deliang, He Tianrong, An Yanling, Chen Jun. 2016&. Mercury exposure and its health assessment for the residents in Wanshan mercury-mining areas via the rice consumption. Journal of Safety and Environment, 16(3):330~337.

Yu Zhi, Chen Feng, Zhang Junfang, Huang Daikuang, Yu Enjiang, Liu Hongyan. 2019&. Contamination and risk of heavy metals in soils and vegetables from zinc smelting area. China Environmental Science, 39(5):2086~2094.

Zeng Fanrong, Ali S, Zhang Haitao, Ouyang Younan, Qiu Boyin, Wu Feibo, Zhang Guoping. 2011. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. Environmental Pollution, 159(1): 84~91.

Zhan Tianli, Huang Yang, Teng Ying, He Tengbing, Shi Wei, Hou Changlin, Luo Yongming, Zhao Qiguo. 2017&. Pollution characteristics and sources of heavy metals in farmland soil in Wanshan mining areas, Guizhou Province. Chinese Journal of Soil Science, 48(2): 474~480.

Zhao Lei. 2016&. Distribution patterns and methylation/demethylation rate of mercury in rice paddy in Hg mining area. Advisor: Wang Dingyong, Feng Xinbin. Southwest University, Doctoral Dissertation, 1~104.

Zhang Jian, Pu Lijie, Peng Buzhou, Gao Zhonggui. 2011. The impact of urban land expansion on soil quality in rapidly urbanizing regions in China: Kunshan as a case study. Environment Geochemistry Health, 33(2): 125~135.

Zhang Jianghua, Xu Youning, Wu Yaoguo. 2019&. Health risk assessment of heavy metals in wheat and maize in the Xiaoqinling gold mining area. Acta Geologica Sinica, 93(2):501~508.

Health risk assessment of heavy metal and Se, Mo, Zn in the soil and maize in the Danzhai—Sandu mercury mining area, Guizhou

NI Xinran[1)], YANG Ruidong[1)], CHEN Rong[2)], ZHANG Jian[1)], LIU Chunlin[1)]

1) *College of Resource and Environment Engineering, Guizhou University, Guiyang*, 550025;

2) *College of Mining, Guizhou University, Guiyang*, 550025

Objectives: The study area is located in Danzhai—Sandu mercury—gold mining area. However, there are few studies on soil—maizes system in Danzhai—Sandu mercury mining area. The geochemical characteristics of soil—maize system elements and the enrichment mechanism of Se, Mo and Zn in maize were studied in this paper.

Methods: Field investigation and systematic sampling are conducted in this paper. The elements in soil and crops were analyzed by ICP-MS and ICP-AES, the pH value of soil was determined by PHS-3C pH meter, and the correlation between elements was analyzed by SPSS.

Results: The contents of heavy metals in maize were lower than the standard which included GB 2762-2017, EU and WHO/FAO. The soil single factor and comprehensive pollution index showed that the soil was contaminated by As, and the soil comprehensive pollution index averaged 2.17, which was moderately polluted. The orders of ten heavy metals enrichment factors and transfer factors in maize are Zn>Sn>Se>Mo>Cd>Cu>As>Hg>Pb>Cr and Zn>Mo>Cu>Cd>Sn>Se>As>Hg>Pb>Cr, respectively. The enrichment factors and transfer factors of Se, Mo and Zn in maize were 0.2432, 0.0658, 0.2164 and 0.1056, 1.3669, 1.8051, respectively. The health risk assessment of maize showed that the *HQ* values of heavy metals in adult corn were less than 1, while the *HQ* of children As was greater than 1, and the *HQ* of other heavy metals was less than 1, which had not threatened human health.

Conclusions: The contents of heavy metals such As and Hg in the soil of the mining area are higher, exceeding the background values of Guizhou and China, while the contents of heavy metals such As and Hg in corn are lower, while the contents of beneficial elements Se, Mo and Zn are higher. And the correlation analysis shows that the correlation between Se, Mo, Zn elements is obvious, and the correlation between Se, Mo and Zn elements is not obvious, which may be related to the mining area soil rock weathering, It can be seen that under alkaline conditions, Se, Mo, Zn elements are easy to migrate, while As, Hg, Cd elements are not easy to migrate, leading to the enrichment of Se, Mo, Zn in corn, and the loss of As, Cd, Hg and other elements.

Keywords: beneficial elements; soil; heavy metals; maize; Danzhai—Sandu mercury mining area

Acknowledgements: This research was funded by the Major research project of innovation group of Guizhou Provincial Department of Education (No. [2016]024), regional science foundation project of National Natural Science Foundation (No. 41463009) and first-class discipline (Ecology) construction project of Guizhou Province (No. [2017]007)

First author: NI Xinran, born in 1995. Master degree, Research direction: geochemistry. Email: nixinran0@163.com

Corresponding author: YANG Ruidong, born in 1963. Professor, PhD Supervisor, engaged in the study of mineral deposit geology and geochemistry. Email: rdyang@gzu.edu.cn

Manuscript received on: 2019-12-24; Accepted on: 2020-06-11; Edited by: ZHANG Yuxu

Doi: 10.16509/j.georeview.2020.04.017