

亚洲最大雄黄矿周围农田土壤的金属污染及风险评价

奉水东^{1a}, 曹梦悦^{1a}, 刘俊^{1b}, 唐艳^{1a}, 曾雨可^{1a}, 沈敏学², 杨飞^{1a,2}

1. 南华大学衡阳医学院 a. 公共卫生学院/湖南省典型环境污染与健康危害重点实验室 b. 基础医学院/生态健康与人类重要疾病防控湖南省高校重点实验室, 湖南 衡阳 421001

2. 中南大学湘雅公共卫生学院, 湖南 长沙 410078



DOI 10.11836/JEOM22341

摘要:

[背景] 采矿冶炼区金属的大量排放是一个全球性的问题, 与土壤金属污染相关的健康风险备受关注。亚洲最大雄黄矿经长期开采使得周围的河水、土壤受到严重的砷及其他金属污染。

[目的] 评估亚洲最大雄黄矿周围村庄的农田土壤金属污染程度及健康风险, 为进一步采取必要的污染控制行动和决策奠定良好的基础。

[方法] 依据 NY/T 395—2012《农田土壤环境质量监测技术规范》, 在亚洲最大雄黄矿矿区周围最近的 3 个村庄中, 设置 11 处采样点, 采集土壤样品共 11 份。利用电感耦合等离子体质谱仪测定土壤样品中 28 种元素 [镉(Cd)、砷(As)、铅(Pb)、汞(Hg)、铬(Cr)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、铍(Be)、硒(Se)、钴(Co)、锑(Sb)、钼(Mo)、钒(V)、钡(Ba)、铊(Tl)、硼(B)、铋(Bi)、锂(Li)、锰(Mn)、锶(Sr)、钙(Ca)、铷(Rb)、铁(Fe)、镁(Mg)、铝(Al)、钾(K)、钛(Ti)] 的含量; 分别采用地质累积指数法、单因子污染指数法以及内梅罗综合污染指数法评估土壤的单金属污染和综合污染程度及特征, 并用健康风险评价模型评价土壤中金属对人体健康的风险。

[结果] 地质累积指数评价结果显示有 22 种金属在土壤中存在富集, 依次为 $Cd > Se > Pb > Hg > As > Co > Ni > Cu > Zn > Bi > Sb > Mo > Be > Cr > Ba > V > Li > Sr > Mn > Rb > Ca > Tl$; 17 种金属的单因子污染指数依次为 $Be > Cd > B > Mo > V > As > Ni > Cu > Pb > Zn > Co > Se > Tl > Ba > Cr > Hg > Sb$; 所有采样点的内梅罗综合污染指数均达到重度。金属污染造成的总非致癌性健康风险和致癌性健康风险均值分别超过了风险阈值(1)和最大可容忍风险(1.0×10^{-4}), 成人及儿童的总致癌风险均值分别高达 1.10×10^{-3} 、 1.67×10^{-3} 。As、Co、Cr、Pb 污染的非致癌风险均值大于 1, Sb 对儿童的非致癌风险最大值大于 1。Ni、As、Cu 对成人及儿童的致癌风险均值超过 1.0×10^{-4} , Be、Cr 对儿童的致癌风险最大值超过 1.0×10^{-4} 。

[结论] 亚洲最大雄黄矿周围的农田土壤受到多种金属污染。Cd、Se、Pb、As、Hg、Be、B、Mo、V、Ni、Cu、Pb、Zn、Co、Ba 污染严重。Ni、As、Cu、Cr、Be 污染存在致癌性健康风险, 而 As、Co、Cr、Pb、Sb 污染存在非致癌性健康风险。本研究发现了 Co 及一级致癌物 Be 污染严重, 存在健康风险; Cr、Sb 虽未达到重度污染, 但也存在一定的健康风险, 需要引起人们的重视。

关键词: 矿区; 土壤; 金属污染; 健康风险

Pollution characteristics and health risk assessment of metals in farmland soil around the largest realgar mining area in Asia FENG Shuidong^{1a}, CAO Mengyue^{1a}, LIU Jun^{1b}, TANG Yan^{1a}, ZENG Yuke^{1a}, SHEN Minxue², YANG Fei^{1a,2} (1.a. School of Public Health/Hunan Provincial Key Laboratory of Typical Environmental Pollution and Health Hazards b. School of Basic Medical Sciences/the Key Laboratory of Ecological Environment and Critical Human Diseases Prevention of Hunan Province Department of Education, Hengyang Medical School, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. Xiangya School of Public Health, Central South University, Changsha, Hunan 410078, China)

Abstract:

[Background] Heavy metal emissions from mining and smelting areas are a global problem, and health risks associated with heavy metal contamination of soils are of great concern. The long-term mining of the largest realgar mine in Asia has caused severe arsenic and other metal pollution

基金项目

湖湘青年英才计划项目(2021RC3107); 湖南省重点研发项目(2022SK2089)

作者简介

奉水东(1972—), 男, 博士, 副教授;
E-mail: shuidong_f@hotmail.com

通信作者

杨飞, E-mail: yangfeilong@126.com

作者中包含编委会成员 有

伦理审批 不需要
利益冲突 无申报
收稿日期 2022-08-14
录用日期 2023-06-01

文章编号 2095-9982(2023)08-0923-09

中图分类号 R12; X53

文献标志码 A

补充材料

www.jeom.org/article/cn/10.11836/JEOM22341

►引用

奉水东, 曹梦悦, 刘俊, 等. 亚洲最大雄黄矿周围农田土壤的金属污染及风险评价 [J]. 环境与职业医学, 2023, 40(8): 923-930, 980.

►本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.11836/JEOM22341

Funding

This study was funded.

Correspondence to

YANG Fei, E-mail: yangfeilong@126.com

Editorial Board Members' authorship Yes

Ethics approval Not required

Competing interests None declared

Received 2022-08-14

Accepted 2023-06-01

Supplemental material

www.jeom.org/article/en/10.11836/JEOM22341

► To cite

FENG Shuidong, CAO Mengyue, LIU Jun, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of metals in farmland soil around the largest realgar mining area in Asia[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2023, 40(8): 923-930, 980.

► Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.11836/JEOM22341

to the surrounding rivers and soils.

[Objective] To understand the levels of metal contamination and health risks in agricultural soils of villages surrounding the largest realgar mine in Asia, and to lay a good foundation for further necessary pollution control actions and decisions.

[Methods] A field survey was conducted to collect soil samples according to the *Technical rules for monitoring of environmental quality of farmland soil* (NY/T 395-2012), and then inductively coupled plasma mass spectrometry was used to determine the contents of 28 heavy metals [cadmium (Cd), arsenic (As), lead (Pb), mercury (Hg), chromium (Cr), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), beryllium (Be), selenium (Se), cobalt (Co), antimony (Sb), molybdenum (Mo), vanadium (V), barium (Ba), thallium (Tl), boron (B), bismuth (Bi), lithium (Li), manganese (Mn), strontium (Sr), calcium (Ca), rubidium (Rb), iron (Fe), magnesium (Mg), aluminum (Al), kalium (K), and titanium (Ti)]. Geoaccumulation index, single factor pollution index, and Nemerow comprehensive index were used to evaluate the degree and characteristics of single metal pollution and combined pollution in soil, respectively. A health risk assessment model was used to evaluate the risks of metals in soil to human health.

[Results] The results of geoaccumulation index calculation revealed that 22 heavy metals were enriched in the soil, and the indexes of target heavy metals from high to low were $Cd > Se > Pb > Hg > As > Co > Ni > Cu > Zn > Bi > Sb > Mo > Be > Cr > Ba > V > Li > Sr > Mn > Rb > Ca > Tl$. The single factor pollution indexes of 17 heavy metals from high to low were $Be > Cd > B > Mo > V > As > Ni > Cu > Pb > Zn > Co > Se > Tl > Ba > Cr > Hg > Sb$. The Nemerow comprehensive index indicated all sampling points were graded as severe pollution. The mean of total non-carcinogenic health risk values and the mean of carcinogenic health risk values for the target heavy metals in the area were higher than the threshold (1) and the maximum acceptable risk (1.0×10^{-4}), respectively. The total carcinogenic health risks for adults and children reached 1.1×10^{-3} and 1.67×10^{-3} , respectively. The mean non-carcinogenic health risk values of As, Co, Cr, and Pb pollution were greater than 1, and the maximum non-cancer risk value of Sb for children was greater than 1. The mean carcinogenic risk values of Ni, As, and Cu exceeded 1.0×10^{-4} for both adults and children, and the maximum carcinogenic risk values of Be and Cr for children were more than 1.0×10^{-4} .

[Conclusion] The farmland soil around the hugest realgar mine in Asia is contaminated by multiple metals. The study soil is seriously polluted by Cd, Se, Pb, As, Hg, Be, B, Mo, V, Ni, Cu, Pb, Zn, Co, and Ba. The pollution of Ni, As, Cu, Cr, and Be is considered as carcinogenic hazards to health, while the pollution of As, Co, Cr, Pb, and Sb poses non-carcinogenic health risks. Our study findings show that the soil is polluted by Co and Group 1 carcinogen Be, which could cause health risks; although Cr and Sb have not reached severe pollution levels, there are certain health risks and also need attention.

Keywords: mine area; soil; metal pollution; health risk

随着采矿勘探的不断发展,土壤金属污染已成为威胁人类健康的主要环境因素。《全国土壤污染状况调查公报》显示,工矿业等人为活动是造成土壤污染或超标的主要原因之一^[1]。矿产资源在开发与利用的过程中产生大量金属,经废水、粉尘和尾矿堆积渗漏到土壤中^[2]。每年约有 2000 万 hm^2 的农田和 1200 万 t 的谷物被金属污染,大部分来源于采矿和金属冶炼^[3]。以往研究显示,矿区的土壤金属污染及相关风险较工业区和农业区高,为优先控制区,其粮食作物种植地带更是重点污染防治区^[4-5]。

土壤中金属难以被生物降解,隐蔽性强,毒性大,在食物链的生物放大作用下成千百倍地富集,最后进入人体^[6]。镉(cadmium, Cd)、砷(arsenic, As)、铅(lead, Pb)、汞(mercury, Hg)、铬(chromium, Cr)、镍(nickel, Ni)、铜(copper, Cu)、锌(zinc, Zn)在低浓度时能造成健康危害,被美国环境保护署(U.S. Environmental Protection Agency, USEPA)列为优先控制污染物,目前国内外研究多集中于这几种重金属,较少关注其他金属和微量元素。然而,以往也有研究显示铍(beryllium, Be)具有致癌性,导致免疫功能紊乱^[7];过量摄入硒

(selenium, Se)会导致头发和指甲脱落,皮肤损伤,神经系统紊乱,瘫痪,甚至死亡^[8-9];钴(cobalt, Co)会对人体健康产生一些不利影响,如导致呼吸、心血管系统疾病和肿瘤等^[10-11];锑(antimony, Sb)暴露可导致急性和慢性呼吸道、心血管、胃肠道、发育和神经系统的影响^[12]。由此可见,除优先控制污染物以外的其他金属污染和风险同样需要密切关注。

亚洲储量最大的雄黄矿,由于历史上的无序开发及矿渣随意堆放,周围的河水、土壤受到严重的砷及其他金属污染^[13-14]。经过综合治理,高污染区土壤砷含量降低了 13.6%,低污染区土壤水溶性砷下降了 65%以上,地表水均符合中国标准Ⅰ类水质要求^[15]。然而,早期研究以及修复工作多围绕污染严重的 Cd、As、Pb 等金属开展,缺少其他金属的研究数据及污染状况;并且土壤金属污染成因复杂,不同金属间的相互作用会影响修复和防治工作,故定期监测和评价是污染防治的前提。单因子指数法、内梅罗综合污染指数法以土壤安全限值为参考值,可以评估金属的单一污染程度及综合污染情况,确定主要污染因子。成岩作用可能会引起土壤背景值变动,地质累积指数综合考虑了

自然地质成岩过程造成的土壤背景值影响以及人为因素的影响,可弥补其他评价方法的缺陷。为了避免单一评价方法的片面性,采用以上3种方法进行土壤污染评价,确定土壤的金属富集情况、主要污染物及土壤的整体污染程度。健康风险评价自20世纪80年代开始发展,将环境污染和人体健康相联系,定量描述环境污染对人体健康产生的危害风险^[16]。本研究拟通过采集该矿区周围农田土壤样品,测定并分析土壤样品中28种金属元素[Cd、As、Pb、Hg、Cr、Ni、Cu、Zn、Be、Se、Co、Sb、钼(molybdenum, Mo)、钒(vanadium, V)、钡(barium, Ba)、铈(titanium, Ti)、硼(boron, B)、铋(bismuth, Bi)、锂(lithium, Li)、锰(manganese, Mn)、锶(strontium, Sr)、钙(calcium, Ca)、铷(rubidium, Rb)、铁(iron, Fe)、镁(magnesium, Mg)、铝(aluminum, Al)、钾(kalium, K)、钛(titanium, Ti)]的污染特征及其健康风险,为土壤金属污染防治和土壤修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本研究以该雄黄矿周围村庄中农田土壤为研究对象。该矿位于中国湖南省境内,是世界储量最大的雄黄矿,拥有1500余年的开采历史,生产砒霜、硫酸和用于制造鞭炮、药材的雄黄粉。20世纪60年代矿产达到高峰,雄黄和砒霜年产量分别达7000 t和6600 t;至20世纪80年代被关闭。该矿区地理位置居于武陵山脉西北部的低山丘陵区,土壤呈酸性,类型以红壤、黄壤、石灰土为主;属中亚热带向亚热带过渡的季风气候,全年平均气温16.7℃,年均降水量1540 mm。

1.2 样品采集及处理

2019年,以围绕矿区最近的三个村庄为研究区域,总面积约为22.81 km²。按照东、南、西、北方向在村庄中选择3~4块农用耕地或果园,依据NY/T 395—2012《农田土壤环境质量监测技术规范》进行土壤取样调查,根据耕地土壤的地块形状采用“梅花”形或“S”形均匀布设采样点,采样点与矿区的距离约在0.2~4.0 km之间。共设置11处采样点,每处布设5个子采样点,采集各子采样点耕作层土壤(0~20 cm),按四分法取1.0 kg样品,共采集11份样品。做好样品编号及全球定位系统(Global Positioning System, GPS)定位,采样点分布见图1。样品在室内自然风干,挑出石块和植物残体,研磨过200目尼龙筛后用自封袋密封备用。

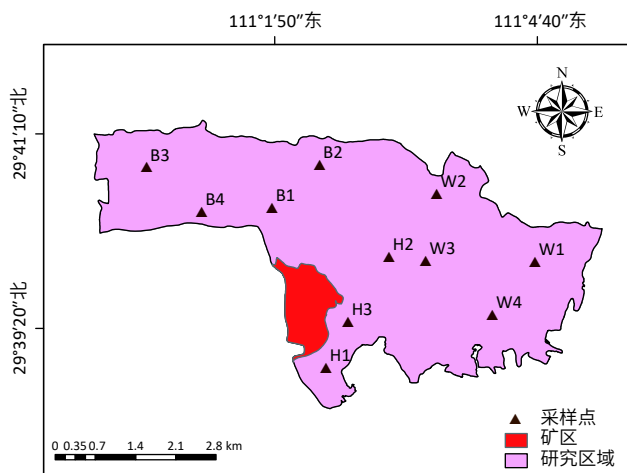


图1 采样点空间分布

Figure 1 Sampling spot distribution in the study area

1.3 样品分析方法

1.3.1 土壤中金属含量及pH值测定 使用pH计(上海雷磁仪器厂,中国)测定土壤样品pH值(水土比为2.5:1)。依据HJ 803—2016《土壤和沉积物12种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》及电热板加热消解样品,利用电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7700,美国)测定28种金属的质量分数(后称含量),采用国家标准物质(GBW07405)和空白进行分析质量控制,回收率在80%~120%之间。

1.3.2 金属污染评价方法 (1)地质累积指数法。地质累积指数又称Mull指数,是20世纪60年代晚期在欧洲发展起来的,现广泛用于评估土壤的金属污染程度。

公式为: $I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_i}{1.5 \times B_i} \right)$ 。式中 I_{geo} 值表示土壤金属的地质累积指数; C_i 为金属 i 的实测含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); B_i 为金属 i 在土壤中的地球化学背景值($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),本研究取湖南省土壤背景值^[17-18]或中国土壤背景值^[19]。污染程度分为7个等级: $I_{geo} \leq 0$, 无污染; $0 < I_{geo} \leq 1$, 轻污染; $1 < I_{geo} \leq 2$, 中污染; $2 < I_{geo} \leq 3$, 中~重污染; $3 < I_{geo} \leq 4$, 重污染; $4 < I_{geo} \leq 5$, 重~极重污染; $I_{geo} > 5$, 极重污染。

(2)单因子污染指数法。计算公式为: $P_i = C_i/S_i$ 。式中 P_i 为金属 i 的单因子污染指数; C_i 为金属 i 的实测含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); S_i 为金属 i 的参比值,参考以往研究,本研究取GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》中的土壤污染风险筛选值及世界卫生组织土壤最大允许浓度^[20-21],仅对17种规定了土壤安全限值的金属计算了单因子污染指数。分级标准: $P_i \leq 0.7$, 清洁(安全); $0.7 < P_i \leq 1$, 尚清洁(警戒线); $1 < P_i \leq 2$, 轻度污染; $2 < P_i \leq 3$, 中度污染; $P_i > 3$, 重污染。

(3)内梅罗综合污染指数法。计算公式为：

$$P_N = \sqrt{\frac{P_{\max}^2 + P_{\text{ave}}^2}{2}}。式\textit{P}_N\text{为综合污染指数；}\textit{P}_{\max}\text{、}\textit{P}_{\text{ave}}$$

分别为单因子污染指数中的最大值和平均值。分级标准同 P_i 。

1.4 人体健康风险评价

健康风险评估是预测环境污染物对人类健康产生不利影响概率的过程,主要取决于环境污染水平和人体暴露行为与特征,前者包括金属的浓度、形态及其毒害作用^[22],人体暴露行为参考目前学者常用暴露途径^[23],根据暴露特征分为儿童和成人。利用 USEPA 健康风险评价模型^[24-25]将本研究中 17 种对人体健康有潜在危害的金属纳入评估。平均每日摄入量(average daily intake, ADI)用于量化三种暴露途径的金属暴露量,以下公式计算:

$$ADI_{\text{oral}} = C_i \times \frac{IR \times ED \times EF \times FI}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (1)$$

$$ADI_{\text{dermal}} = C_i \times \frac{SA \times AF \times EF \times ED \times ABS_{\text{dermal}}}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (2)$$

$$ADI_{\text{inh}} = C_i \times \frac{ED \times EF \times ET}{PEF \times BW \times AT} \quad (3)$$

式(1)-(3)中, ADI_{oral} 、 ADI_{dermal} 和 ADI_{inh} 分别为土壤经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入暴露于金属的平均每日摄入量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); C_i 为金属实测含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。式中参数的详细含义、取值与单位见表 S1。

非致癌风险计算公式为: $THI = \sum HQ_{ij} = \sum ADI_{ij} / RfD_{ij}$ 。式中 RfD_{ij} 为金属 i 通过暴露途径 j 引发非致癌风险的参考剂量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); HQ_{ij} 是金属 i 通过暴露途径 j 的非致癌风险; THI 为所有金属的总非致癌风险。当 HQ 或 $THI < 1$ 时,表示无非致癌健康风险;反之则表示存在潜在的非致癌健康风险,值越大风险越高。

致癌风险计算公式为: $TCR = \sum CR_{ij} = \sum SF_{ij} \times ADI_{ij}$ 。式中 SF_{ij} 为金属 i 通过暴露途径 j 引发致癌风险的斜率因子($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); CR_{ij} 为金属 i 通过暴露途径 j 的致癌风险, TCR 为总致癌风险。USEPA 推荐的 CR 的土壤治理标准为 1×10^{-6} , 低于 1×10^{-6} 的风险可忽略不计, 在 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ 范围内表示存在可容忍的风险水平, 但需要进行必要的补救措施以降低对人体健康的影响^[26-27]。本研究依照 1×10^{-4} 对致癌风险进行判断, 当 $CR > 1 \times 10^{-4}$, 表明土壤中的金属超过了可接受的致癌风险水平, 有很大可能会对人体造成致癌风险。参数的取值源于 USEPA 的综合风险信息数据库(Integrated Risk Information System, IRIS) 官网(<https://rais.ornl.gov/>)、我国 HJ 25.3—2019《建设用

地土壤污染风险评估技术导则》(以下简称《导则》)以及周宜开教授所著《环境重金属污染人群健康风险和损害评估技术》, 详见表 S2。由于缺乏皮肤接触和呼吸吸入途径的参考剂量(RfD_{dermal} 和 RfD_{inh})和致癌风险斜率因子(SF_{dermal} 和 SF_{inh}), 依据我国《导则》和 USEPA 开发的方法来推断 RfD 和 SF ^[27-28], 计算公式详见补充材料公式 S1-S4。

1.5 统计学分析

变异系数为标准差/均值; 根据 Wilding^[29]对变异程度的分类判断: 变异系数 < 0.15 为小变异, $0.15 \sim 0.36$ 为中等变异, 而 > 0.36 则为高度变异。土壤污染物分担率可评价确定土壤的主要污染项目, 其计算公式为: 土壤污染物分担率 = 土壤某项单因子污染指数 / 各项单因子污染指数之和 $\times 100\%$ 。

2 结果

2.1 土壤重金属含量

土壤样品 pH 值范围为 5.35~6.93, 均数 $\pm$ 标准差为 6.28 ± 0.51 。表 1 为研究区 28 种金属元素的主要统计特征、当地土壤背景值和中国农用地土壤质量标准限值。与土壤背景值相比, 除 B、Mg、Al、K、Ti 外, 其余 23 种金属的平均浓度超过了土壤背景值。根据我国 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》, 100%的 Cd、As、Pb、Cr、Ni、Cu、Zn 和 18.18%的 Hg 超过了风险筛选值, 部分 Cd、As、Pb、Hg 超过了风险管制值。另外, 根据世界卫生组织土壤最大允许浓度, Be、Se、Co、Sb、Mo、V、Ba、Tl、B 超标。变异程度反映了样本金属含量数据空间分布的离散程度, Tl、Hg、Bi、Sb、Mo、Be、Se、B、As、Ba、Cd、Mg、Ni、Ti、Mn、Ca 的变异系数 > 0.36 , 为高度变异。

2.2 土壤金属污染状况

2.2.1 地质累积指数评价 地质累积指数分布情况如图 2 所示。Fe、B、Mg、Al、K 和 Ti 的地质累积指数均小于 0, 表示无污染; 其余 22 种重金属均存在不同程度的富集, 富集程度依次是 $Cd > Se > Pb > Hg > As > Co > Ni > Cu > Zn > Bi > Sb > Mo > Be > Cr > Ba > V > Li > Sr > Mn > Rb > Ca > Tl$ 。各污染等级的样本数列于表 S3, 污染最严重的 Cd 和 Se 元素分别有 90.9%和 81.8%的点位达到重至极重度污染水平; 所有样品中 Pb 均在重度及以上污染; 大部分采样点(63.6%)中 Hg 为重度及以上污染水平; 81.8%点位的 As 达重度及以上污染水平; Co、Ni、Cu、Zn 大部分处于中至重度和重度污染;

其他重金属的污染较轻, Bi、Sb 和 Mo 污染多在中至重度及以下污染水平; Be、Cr 小部分达到中至重度污染; Ba、V、Li、Sr、Mn 和 Ti 小部分处于中度污染, 大部分处于轻度污染; Rb 和 Ca 仅存在轻度污染。

表 1 雄黄矿周围农田土壤中金属含量的统计描述 (n=11)
Table 1 Descriptive statistics of metal contents in farmland soil around the realgar mine

金属	含量/(mg·kg ⁻¹) 均值±标准差	含量/(mg·kg ⁻¹) 范围	变异系数	土壤背景值/ (mg·kg ⁻¹)	土壤金属含量安全标准限值			
					筛选值/(mg·kg ⁻¹)	超标率/%	管制值/(mg·kg ⁻¹)	超标率/%
镉(Cd)	10.71±5.46	1.69~18.13	0.51	0.085	0.30 ^a	100.00	2.00 ^b	90.91
砷(As)	286.37±193.77	111.17~797.32	0.68	14.00	40.00 ^a	100.00	150.00 ^b	90.91
铅(Pb)	487.34±74.80	387.07~668.64	0.15	27.00	90.00 ^a	100.00	500.00 ^b	36.36
汞(Hg)	1.27±1.20	0~3.3	0.94	0.096	1.80 ^a	18.18	2.50 ^b	18.18
铬(Cr)	351.86±110.56	225.31~590.57	0.31	68.00	150.00 ^a	100.00	850.00 ^b	0
镍(Ni)	406.31±196.70	268.02~981.60	0.48	32.00	70.00 ^a	100.00	—	—
铜(Cu)	272.09±54.60	180.78~393.37	0.20	26.00	50.00 ^a	100.00	—	—
锌(Zn)	972.77±201.26	611.53~1388.12	0.21	94.00	200.00 ^a	100.00	—	—
铍(Be)	7.85±6.41	0~18.71	0.82	1.96	0.20 ^c	81.82	—	—
硒(Se)	18.50±13.93	0~43.82	0.75	0.27	6.00 ^c	81.82	—	—
钴(Co)	170.52±48.44	97.69~275.82	0.28	14.00	50.00 ^c	100.00	—	—
锑(Sb)	15.66±13.66	0~48.81	0.87	1.87	36.00 ^c	9.09	—	—
钼(Mo)	7.77±6.74	0~17.71	0.87	1.40	0.60 ^c	63.64	—	—
钒(V)	449.91±147.68	268.63~667.25	0.33	129.00	47.00 ^c	100.00	—	—
钡(Ba)	764.29±435.73	105.71~1158.64	0.57	347.00	302.00 ^c	72.73	—	—
铊(Tl)	0.79±0.91	0~2.53	1.15	0.61	0.30 ^c	54.55	—	—
硼(B)	40.65±30.46	0~80.37	0.75	80.00	1.70 ^c	81.82	—	—
铋(Bi)	5.36±4.97	0~15.87	0.93	0.70	—	—	—	—
锂(Li)	120.11±34.58	55.78~166.19	0.29	44.90	—	—	—	—
锰(Mn)	948.14±411.56	538.84~1880.24	0.43	441.00	—	—	—	—
锶(Sr)	121.36±31.57	78.90~193.27	0.26	57.00	—	—	—	—
钙(Ca)	2626.93±1067.83	1696.11~5110.22	0.41	1500.00	—	—	—	—
铷(Rb)	237.45±43.17	175.59~306.35	0.18	139.00	—	—	—	—
铁(Fe)	34978.85±8579.75	23917.17~52697.30	0.25	34000.00	—	—	—	—
镁(Mg)	2237.41±1115.98	1151.70~4573.43	0.50	4600.00	—	—	—	—
铝(Al)	16567.59±4465.85	9565.87~24950.05	0.27	80000.00	—	—	—	—
钾(K)	1406.10±338.06	855.58~2198.40	0.24	16000.00	—	—	—	—
钛(Ti)	246.79±110.07	102.30~428.86	0.45	3500.00	—	—	—	—

[注] a 和 b 分别为 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》中的风险筛选值和风险管控值; c 为世界卫生组织土壤最大允许浓度。

2.2.2 单因子污染指数与内梅罗综合污染指数评价
单因子污染指数分布情况(图 3)显示, 污染指数由大到小依次为 Be > Cd > B > Mo > V > As > Ni > Cu > Pb > Zn > Co > Se > Tl > Ba > Cr > Hg > Sb; 其中 Be、Cd、B、Mo 污染指数均值显著 > 3, 污染最重。表 S4 列出各污染等级的样本数, V、As、Ni、Cu、Pb、Zn 大部分采样点达到重度污染; 除 Sb、Hg、Cr 污染不明显外, 其余金属均存在不同程度污染。Ba、Co、Se 污染多为重度水平; Sb 仅有 1 个样品达到轻度污染。本研究区存在多种金属污染, 不同金属元素互相作用, 会增强金属的

毒性作用, 内梅罗综合污染指数法可全面反映土壤中各污染物的综合污染状况, 结果显示所有采样点综合污染均达到了重度污染水平(表 S4)。各采样点的污染物分担率见图 4, 以 Be、Cd、B、As、Mo、V 的污染占比比较突出。

2.3 健康风险评价
健康风险评价结果列于表 2、表 3, 经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入暴露途径的具体风险详见表 S5、S6。金属对成人和儿童的 THI 大于 1.00, TCR 值超过最大可容忍风险(1.0×10⁻⁴), 该区域的成人和儿童可能面临

致癌性和非致癌性的健康风险。As 是非致癌性风险的主要因子；其次儿童 Co、Pb、Cr 的 HQ 均值及 Sb 的 HQ 最大值均超过 1.00，都对儿童有非致癌性风险；Co 对成人的 HQ 最大值大于 1.00，增加了成人患非致癌性疾病的风险。对成人而言，As 的 $HQ_{oral} > 1 > HQ_{dermal} > HQ_{inh}$ ，表明 As 主要通过经口摄入对成人造成非致癌

风险。土壤中 Ni、As、Cu、Cr、Be 的 CR 最大值均超过了致癌风险的最大耐受阈值(1.0×10^{-4})；Ni 的致癌风险最高，对成人及儿童的风险分别高达 8.95×10^{-4} 、 1.41×10^{-3} ，为成人及儿童的主要致癌性风险因子；其次，As 的致癌性风险较高，对成人及儿童的风险高达 7.52×10^{-4} 、 1.15×10^{-3} 。

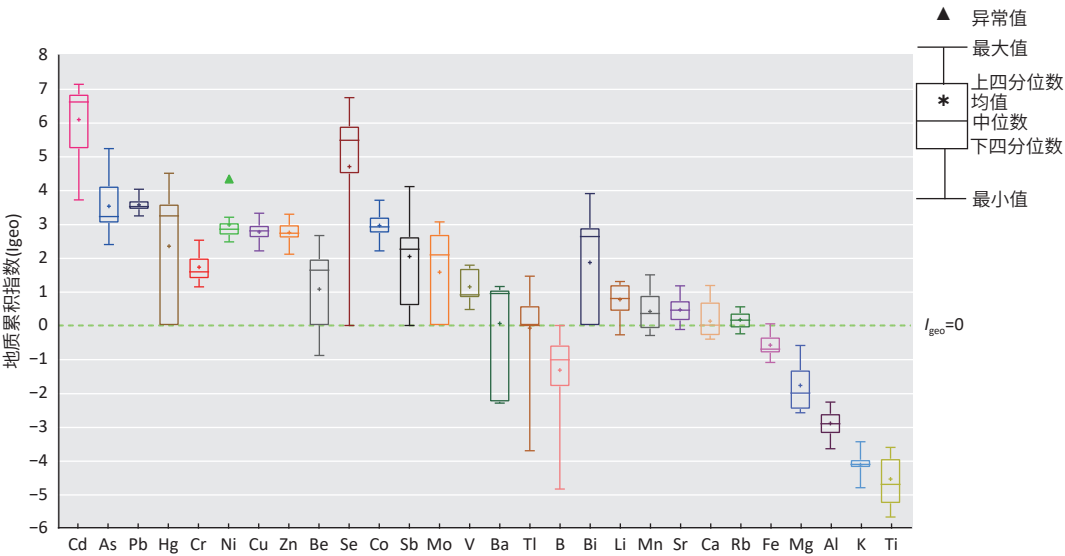
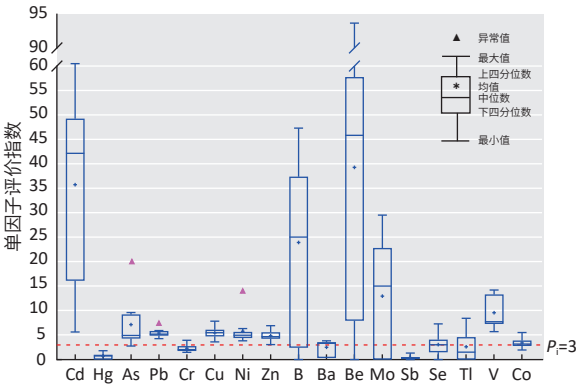


图2 土壤金属的地质累积指数分布情况
Figure 2 Distribution of I_{geo} values for selected metals in soil



[注] $P=3$ 为重度污染界限值。

图3 土壤金属的单因子污染指数分布情况

Figure 3 Distribution of single factor pollution index for selected metals in soil

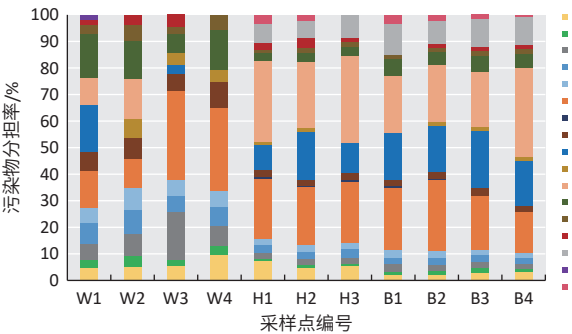


图4 各采样点金属污染物分担率

Figure 4 Contribution rates of metal pollutants at sampling points

表2 成人及儿童的非致癌性健康风险评价结果

Table 2 Non-carcinogenic risks of selected metals for children and adults

金属	成人HQ		儿童HQ	
	平均值	最大值	平均值	最大值
Cd	1.95×10^{-2}	3.31×10^{-2}	1.20×10^{-1}	2.03×10^{-1}
As	1.66	4.61	10.36	28.86
Pb	2.21×10^{-1}	3.04×10^{-1}	1.42	1.94
Hg	6.95×10^{-3}	1.80×10^{-2}	4.42×10^{-2}	1.14×10^{-1}
Cr	2.11×10^{-1}	3.54×10^{-1}	1.31	2.19
Ni	3.33×10^{-2}	8.05×10^{-2}	2.07×10^{-1}	4.99×10^{-1}
Cu	1.07×10^{-2}	1.55×10^{-2}	6.86×10^{-2}	9.92×10^{-2}
Zn	5.13×10^{-3}	7.31×10^{-3}	3.29×10^{-2}	4.69×10^{-2}
Be	9.52×10^{-3}	2.27×10^{-2}	5.55×10^{-2}	1.32×10^{-1}
Ba	7.44×10^{-3}	1.13×10^{-2}	4.38×10^{-2}	6.63×10^{-2}
Mn	9.70×10^{-3}	1.92×10^{-2}	5.77×10^{-2}	1.14×10^{-1}
V	1.14×10^{-1}	1.69×10^{-1}	6.02×10^{-1}	8.93×10^{-1}
Co	8.96×10^{-1}	1.45	5.71	9.24
Se	5.74×10^{-3}	1.36×10^{-2}	3.70×10^{-2}	8.75×10^{-2}
Sb	6.23×10^{-2}	1.94×10^{-1}	3.98×10^{-1}	1.20
B	3.17×10^{-4}	6.28×10^{-4}	2.10×10^{-3}	4.14×10^{-3}
Mo	2.44×10^{-3}	5.55×10^{-3}	1.56×10^{-2}	3.56×10^{-2}
THI	3.27	6.49	20.49	40.70

[注] HQ 或 THI 值 > 1 者以粗体表示。

表 3 成人及儿童的致癌性健康风险评估结果

Table 3 Carcinogenic risks of selected metals for children and adults

金属	成人CR		儿童CR	
	平均值	最大值	平均值	最大值
Cd	3.21×10^{-5}	5.44×10^{-5}	5.17×10^{-5}	8.75×10^{-5}
As	2.70×10^{-4}	7.52×10^{-4}	4.12×10^{-4}	1.15×10^{-3}
Pb	2.03×10^{-6}	2.79×10^{-6}	3.27×10^{-6}	4.48×10^{-6}
Cr	9.96×10^{-5}	1.67×10^{-4}	1.55×10^{-4}	2.60×10^{-4}
Ni	3.70×10^{-4}	8.95×10^{-4}	5.83×10^{-4}	1.41×10^{-3}
Cu	2.48×10^{-4}	3.58×10^{-4}	3.91×10^{-4}	5.65×10^{-4}
Be	7.32×10^{-5}	1.55×10^{-4}	7.32×10^{-5}	1.74×10^{-4}
TCR	1.10×10^{-3}	1.77×10^{-3}	1.67×10^{-3}	2.65×10^{-3}

[注] CR 或 TCR 值 $> 1 \times 10^{-4}$ 者以粗体表示。

3 讨论

本研究结果表明亚洲最大雄黄矿周围农田土壤受到 23 种金属的复合污染,所有采样点综合污染等级达到重度水平。地质累积指数结果表明,与 30 余年前的土壤背景值相比,土壤受到了 22 种不同金属的富集;并且土壤中有 16 种金属元素空间变异明显,表明受人为干扰程度高^[30],污染可能源于采矿冶炼、矿渣堆放及农业化肥施用等人为活动因素。GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》指出金属浓度介于风险筛选值和管制值之间时,食用农产品可能会出现达不到质量安全标准等风险;大于风险管制值时,食用农产品无法满足质量安全标准,原则上需要进行退耕还林等严格管控措施。我们的检测结果表明这些耕地土壤的金属浓度较高,应得到更多的重视,建议加快对污染的耕地采取农艺措施例如调整种植作物等,保证农产品安全。

单因子污染指数选取土壤污染风险筛选值和世界卫生组织规定的土壤最大允许浓度为参比值,着重于土壤安全风险管控。与地质累积指数结果相比,V、Be、B、Ba、Mo、Ti 元素在使用单因子污染评价法时污染等级显著提高,说明这些金属虽然在土壤中累积不明显,但已超过了安全风险限值,需多加关注;Hg、Sb 元素则被单因子指数评价为轻度污染,说明在土壤中明显富集,但超过警戒值的比例不高。无论使用地质累积指数还是单因子指数法评价,Cd 污染均十分严重,其次是 Pb、As、Ni、Cu、Zn、Se、Co 污染严重且超标明显。综合以上两种污染评价结果,以超过 50%样品达到重度及以上污染为标准,污染最严重的金属为 Cd、Se、Pb、As、Hg、Be、B、Mo、V、Ni、Cu、Pb、Zn、Co 和 Ba。As 是该矿开采及冶炼的主要成分,与以往相比,

As 污染依然存在并且是导致健康风险的主要因素^[13,31],同时新发现了 Se、Co、Sb、Bi、Mo、Be、V、B 这 8 种金属存在明显富集或者超标,所有采样点中 Be、Cd、B、As、Mo、V 的污染较突出。研究结果表明,该土壤以酸性为主,酸性土壤可以促进金属的溶解和活化,增强植物对金属元素的吸收,促使金属经食物链向人体转移,从而危害人类的健康^[32-33]。

Co 污染对儿童的非致癌风险均值达到 5.71,对成人的非致癌风险最大值达到 1.45,存在不可忽视的健康风险,经口摄入为其主要暴露途径,此前研究较少关注 Co 污染。Pb 污染对儿童伤害很大,早期研究也发现住在有色金属冶炼厂附近的儿童血液和尿液中 Pb 含量高,患非致癌性疾病的风险很大^[34],矿区附近的 Pb 污染对儿童健康的危害值得关注。此外,研究发现金属污染对儿童造成的健康风险高于成人,与以往研究一致^[35]。考虑儿童对矿周金属污染区缺乏危险防护意识,误食金属的可能性更大,如异食癖行为、吮吮手指等,并且其生理发育尚不完善,对金属毒性较成人更敏感,应注意隔离防护,避免儿童到污染区玩耍或户外经口直接摄入污染物。结合污染评价的结果来看,土壤受 Cd 污染最严重,但其对人体的健康风险低于可接受阈值,反而污染情况较轻的 Cr、Co、Sb 带来的健康风险不可忽视。由此可见,仅仅关注高污染金属是不够的,同样需要密切监测和处理 Cr 和 Ni 等毒性强的污染物,即使他们处于相对较低的污染水平。在以往研究中,一级致癌物 Be 的污染未得到重视。本次调查发现土壤 Be 污染达到重度,且可能增加患癌性疾病的风险。Cd、Se、Hg、B、Mo、V、Zn 等污染严重的金属尚未发现健康风险,仍需密切关注。

亚洲最大雄黄矿周围的农田土壤受到多种金属污染。Cd、Se、Pb、As、Hg、Be、B、Mo、V、Ni、Cu、Pb、Zn、Co 和 Ba 污染严重。Ni、As、Cu、Cr、Be 的污染存在致癌性健康风险,而 As、Co、Cr、Pb、Sb 的污染存在非致癌性健康风险,需引起重视。土壤金属污染受理化性质、土壤组分、地质背景等多种因素影响,土壤中的金属元素含量、生物有效态含量和植物吸收量之间关系较复杂,往往造成健康风险评估存在高度不确定性和潜在复杂性,未来应开展多介质综合暴露风险评估,深入识别金属污染对人体造成的健康危害。

参考文献

- [1] 陈能场,郑煜基,何晓峰,等.《全国土壤污染状况调查公报》探析[J].农业环境科学学报,2017,36(9):1689-1692.

- CHEN NC, ZHENG YJ, HE XF, et al. Analysis of the Report on the national general survey of soil contamination[J]. *J Agro-Environ Sci*, 2017, 36(9): 1689-1692.
- [2] CARLON C, CRITTO A, MARCOMINI A, et al. Risk based characterisation of contaminated industrial site using multivariate and geostatistical tools[J]. *Environ Pollut*, 2001, 111(3): 417-427.
- [3] LI G, SUN GX, WILLIAMS PN, et al. Inorganic arsenic in Chinese food and its cancer risk[J]. *Environ Int*, 2011, 37(7): 1219-1225.
- [4] YANG Q, LI Z, LU X, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: pollution and risk assessment[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 642: 690-700.
- [5] LIU G, WANG J, ZHANG E, et al. Heavy metal speciation and risk assessment in dry land and paddy soils near mining areas at Southern China[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2016, 23(9): 8709-8720.
- [6] ZENG F, WEI W, LI M, et al. Heavy metal contamination in rice-producing soils of Hunan province, China and potential health risks[J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2015, 12(12): 15584-15593.
- [7] FALTA MT, CRAWFORD JC, TINEGA AN, et al. Beryllium-specific CD4⁺ T cells induced by chemokine neoantigens perpetuate inflammation[J]. *J Clin Invest*, 2021, 131(9): e144864.
- [8] DINH QT, CUI Z, HUANG J, et al. Selenium distribution in the Chinese environment and its relationship with human health: a review[J]. *Environ Int*, 2018, 112: 294-309.
- [9] RAYMAN MP, WINTHER KH, PASTOR-BARRIUSO R, et al. Effect of long-term selenium supplementation on mortality: results from a multiple-dose, randomised controlled trial[J]. *Free Radic Biol Med*, 2018, 127: 46-54.
- [10] AL-ABCHA A, WANG L, REILLY MJ, et al. Work-related asthma in cobalt-exposed workers[J]. *J Asthma*, 2021, 58(8): 1032-1041.
- [11] ZHANG S, HOLY CE, EICHENBAUM G, et al. Carcinogenic assessment of cobalt-containing alloys in medical devices or cobalt in occupational settings: a systematic review and meta-analysis of overall cancer risk from published epidemiologic studies[J]. *Regul Toxicol Pharmacol*, 2021, 125: 104987.
- [12] CAVALLINO V, RANKIN E, POPESCU A, et al. Antimony and sleep health outcomes: NHANES 2009-2016[J]. *Sleep Health*, 2022, 8(4): 373-379.
- [13] 刘洋, 何朝辉, 牛学奎, 等. 云南某矿区小流域土壤重金属健康风险评价[J]. *环境科学*, 2022, 43(2): 936-945.
- LIU Y, HE ZH, NIU XK, et al. Health risk assessment of soil heavy metals in a small watershed of a mining area in Yunnan[J]. *Environ Sci*, 2022, 43(2): 936-945.
- [14] 李莲芳, 曾希柏, 白玲玉, 等. 石门雄黄矿周边地区土壤砷分布及农产品健康风险评估[J]. *应用生态学报*, 2010, 21(11): 2946-2951.
- LI LF, ZENG XB, BAI LY, et al. Soil arsenic content and its health risk assessment for agricultural products in the region surrounding Shimen arsenic sulphide mine[J]. *Chin J Appl Ecol*, 2010, 21(11): 2946-2951.
- [15] 刘威, 胡俊栋, 路国慧. 石门雄黄矿区砷污染水平及风险评价[J]. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2020, 35(4): 96-102.
- LIU W, HU JD, LU GH. Assessment of arsenic contamination and risk in Shimen Realgar mine[J]. *J Hunan Univ Sci Technol (Nat Sci Ed)*, 2020, 35(4): 96-102.
- [16] 陆南嘉. 田园综合体导向下土壤修复区规划设计探究——以石门雄黄矿为例[D]. 青岛: 山东科技大学, 2020.
- LU Nanjia. Planning and design of soil remediation area guided by rural complex: a case research of Shimen Realgar mining area[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2020.
- [17] 潘佑民, 杨国治. 湖南土壤背景值及研究方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988: 169-275.
- PAN YM, YANG GZ. Soil background values and research methods in Hunan province[M]. Beijing: China Environmental Press, 1988: 169-275.
- [18] 齐文启, 曹杰山, 陈亚蕾, 等. 硼的土壤环境背景值研究[J]. *干旱环境监测*, 1991, 5(3): 140-143.
- QI WQ, CAO JS, CHEN YL, et al. Research of boron background value in soil environments[J]. *Arid Environ Monit*, 1991, 5(3): 140-143.
- [19] LI H, YANG J, YE B, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of 11 unheeded metals in sediments of the Chinese Xiangjiang River[J]. *Environ Geochem Health*, 2019, 41(3): 1459-1472.
- [20] KAMUNDA C, MATHUTHU M, MADHUKU M. Health risk assessment of heavy metals in soils from Witwatersrand gold mining basin, South Africa[J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2016, 13(7): 663.
- [21] CHANG A C, PAN G, PAGE A L, et al. Developing human health-related chemical guidelines for reclaimed waste and sewage sludge applications in agriculture[R/OL]. (2001-01-01)[2022-07-20]. <https://www.researchgate.net/publication/241433318>.
- [22] 刘丹丹, 刘菲, 缪德仁. 土壤重金属连续提取方法的优化[J]. *现代地质*, 2015, 29(2): 390-396.
- LIU DD, LIU F, MIAO DR. Optimization of soil heavy metal sequential extraction procedures[J]. *Geoscience*, 2015, 29(2): 390-396.
- [23] CASTRO-GONZÁLEZ NP, CALDERÓN-SÁNCHEZ F, MORENO-ROJAS R, et al. Health risks in rural populations due to heavy metals found in agricultural soils irrigated with wastewater in the Alto Balsas sub-basin in Tlaxcala and Puebla, Mexico[J]. *Int J Environ Health Res*, 2017, 27(6): 476-486.
- [24] XIAO X, ZHANG J, WANG H, et al. Distribution and health risk assessment of potentially toxic elements in soils around coal industrial areas: a global meta-analysis[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 713: 135292.
- [25] KUMAR V, PARIHAR RD, SHARMA A, et al. Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: a meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses[J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124364.
- [26] WU S, PENG S, ZHANG X, et al. Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China[J]. *J Geochem Explor*, 2015, 148: 71-78.
- [27] LI Z, MA Z, VAN DER KUIJP TJ, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment[J]. *Sci Total Environ*, 2014, 468-469: 843-853.
- [28] DU B, ZHOU J, LU B, et al. Environmental and human health risks from cadmium exposure near an active lead-zinc mine and a copper smelter, China[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 720: 137585.
- [29] WILDING L P. Spatial variability: its documentation, accommodation and implication to soil surveys[M]//NIELSEN D R, BOUMA J. Soil Spatial Variability. Wageningen, Netherlands: PUDOC, 1985.
- [30] 刘硕, 吴泉源, 曹学江, 等. 龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(1): 270-279.
- LIU S, WU QY, CAO XJ, et al. Pollution assessment and spatial distribution characteristics of heavy metals in soils of coal mining area in Longkou City[J]. *Environ Sci*, 2016, 37(1): 270-279.
- [31] 杨敏, 滕应, 任文杰, 等. 石门雄黄矿周边农田土壤重金属污染及健康风险评估[J]. *土壤*, 2016, 48(6): 1172-1178.
- YANG M, TENG Y, REN WJ, et al. Pollution and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil around Shimen Realgar mine[J]. *Soils*, 2016, 48(6): 1172-1178.

- and prostate specific antigen of male albino rats (*Rattus norvegicus*) [J]. *Ecol Saf Bal Use Res*, 2019, 1(19): 43-52.
- [80] SEPEHRIMANESH M, SAEB M, NAZIFI S, et al. Impact of 900 MHz electromagnetic field exposure on main male reproductive hormone levels: a *Rattus norvegicus* model [J]. *Int J Biometeorol*, 2014, 58(7): 1657-1663.
- [81] ERDEMLI C, OMEROGU S, SIRAV B, et al. Effects of 2100 MHz radio frequency radiation on ductus epididymis tissue in rats [J]. *Bratisl Lek Listy*, 2017, 118(12): 759-764.
- [82] 郭玲. 220 MHz 职业环境射频辐射对大鼠精子质量的影响及机制探讨 [D]. 西安: 中国人民解放军空军军医大学, 2019.
- GUO L. Effects of 220 MHz radiofrequency radiation on sperm quality of rats [D]. Xi'an: Air Force Medical University, 2019.
- [83] DONG G, ZHOU H, GAO Y, et al. Effects of 1.5-GHz high-power microwave exposure on the reproductive systems of male mice [J]. *Electromagn Biol Med*, 2021, 40(2): 311-320.
- [84] TIRPÁK F, GREIFOVÁ H, LUKÁČ N, et al. Exogenous factors affecting the functional integrity of male reproduction [J]. *Life (Basel)*, 2021, 11(3): 213.
- [85] SCHUERMANN D, MEVISSSEN M. Manmade electromagnetic fields and oxidative stress-biological effects and consequences for health [J]. *Int J Mol Sci*, 2021, 22(7): 3772.
- [86] MEVISSSEN M, SCHÜRMANN D. Is there evidence for oxidative stress caused by electromagnetic fields [EB/OL]. [2022-12-02]. <https://ehtrust.org/wp-content/uploads/Newsletter-BERENIS-Special-Issue-January-2021-1.pdf>.
- [87] NAZIROĞLU M, YÜKSEL M, KÖSE SA, et al. Recent reports of Wi-Fi and mobile phone-induced radiation on oxidative stress and reproductive signaling pathways in females and males [J]. *J Membr Biol*, 2013, 246(12): 869-875.
- [88] 杜乐, 丁桂荣, 郭国祯. 射频电磁辐射对雄性生殖系统影响的研究进展 [J]. *环境与健康杂志*, 2014, 31(8): 734-737.
- DU L, DING G R, GUO G Z. Effects of radio-frequency electromagnetic radiation on male reproductive system: a review of recent studies [J]. *J Environ Health*, 2014, 31(8): 734-737.
- [89] ZOSANGZUALI M, LALREMUATI M, LALMUANSANGI C, et al. Effects of radiofrequency electromagnetic radiation emitted from a mobile phone base station on the redox homeostasis in different organs of Swiss albino mice [J]. *Electromagn Biol Med*, 2021, 40(3): 393-407.
- [90] PINTUS E, ROS-SANTAELLA J L. Impact of oxidative stress on male reproduction in domestic and wild animals [J]. *Antioxidants (Basel)*, 2021, 10(7): 1154.
- [91] OSKOU EI K, KHODAHMMATI S, SU X, et al. Cell biological effects of long-term exposure to electromagnetic field of simulated mobile phones [J]. *IOP Conf Ser: Earth Environ Sci*, 2022, 987(1): 012015.
- [92] GUR FM, KELEŞ A İ, EROL H S, et al. The effect of 900-MHz radiofrequency electromagnetic fields during the adolescence on the histological structure of rat testis and its androgen and estrogen receptors localization [J]. *Int J Radiat Res*, 2021, 19(1): 135-144.
- [93] LIU Q, SI T, XU X, et al. Electromagnetic radiation at 900 MHz induces sperm apoptosis through bcl-2, bax and caspase-3 signaling pathways in rats [J]. *Reprod Health*, 2015, 12(1): 65.
- [94] DIAB YA A, ALGHANNAM MA A, GOMAA R S, et al. Protective effect of vitamin d against harmful effect of cell phone radiation exposure on albino rat testis [J]. *Ann Rom Soc Cell Biol*, 2021, 25(6): 5119-5128.
- [95] ABURAWI SM, ALKAYED F, SHIBANI N, et al. Effect of mobile phone radiation on reproductive system and behavior using male albino mice [J]. *Alq J Med Appl Sci*, 2021, 4(1): 40-47.

(英文编辑: 汪源; 责任编辑: 汪源)

(上接第 930 页)

- [32] 唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 等. 典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价 [J]. *环境科学*, 2021, 42(8): 3913-3923.
- TANG S Q, LIU X J, YANG K, et al. Migration, transformation characteristics, and ecological risk evaluation of heavy metal fractions in cultivated soil profiles in a typical carbonate-covered area [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(8): 3913-3923.
- [33] 崔勇, 柏连阳, 龙岳林, 等. 长沙市近郊莲华镇土壤重金属生态风险评价 [J]. *环境工程*, 2020, 38(5): 202-209.
- CUI Y, BAI L Y, LONG Y L, et al. Ecological risk assessment of heavy metals in soils of Lianhua Town in the suburbs of Changsha [J]. *Environ Eng*, 2020, 38(5): 202-209.
- [34] WU H, YANG F, LI H, et al. Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soil near a smelter in an industrial city in China [J]. *Int J Environ Health Res*, 2020, 30(2): 174-186.
- [35] XIAO Y, GUO M, LI X, et al. Spatial distribution, pollution, and health risk assessment of heavy metal in agricultural surface soil for the Guangzhou-Foshan urban zone, South China [J]. *PLoS One*, 2020, 15(10): e0239563.

(英文编辑: 汪源; 责任编辑: 丁瑾瑜)