

珠江三角洲平原广东省佛山市顺德区土壤-蔬菜系统中 Pb 的健康安全预测预警

李 勇^{1,2}, 周永章^{1,2}, 窦 磊³, 杜海燕³, 黄宇辉³,
赖启宏³, 范 瑞^{1,4}, 杜 敏^{1,5}, 何 翔^{1,2}, 危志超^{1,2}

LI Yong^{1,2}, ZHOU Yong-zhang^{1,2}, DOU Lei³, DU Hai-yan³, HUANG Yu-hui³,
LAI Qi-hong³, FAN Rui^{1,4}, DU Min^{1,5}, HE Xiang^{1,2}, WEI Zhi-chao^{1,2}

1. 中山大学地球科学系, 广东 广州 510275; 2. 广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广东 广州 510275;
3. 广东省地质调查院, 广东 广州 510080; 4. 广东省环境技术中心, 广东 广州 510630;
5. 中山市环境保护局, 广东 中山 528400

1. Department of Earth Science, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China;
2. Guangdong Provincial Key Lab. of Geological Process and Mineral Resource Survey, Guangzhou 510275, Guangdong, China;
3. Guangdong Institute of Geological Survey, Guangzhou 510080, Guangdong, China;
4. Guangdong Center of Environmental Technology, Guangzhou 510630, Guangdong, China;
5. Zhongshan Environmental Protection Bureau, Zhongshan 528400, Guangdong, China

摘要:分析珠江三角洲顺德区 208 个蔬菜地表层土样、114 个蔬菜样 Pb 的全量和 38 个表层土样 Pb 的形态含量, 结果表明, 土壤 Pb 平均值为 44.3mg/kg, 77.5% 的土壤 Pb 含量超过广东省土壤背景值, 蔬菜 Pb 超标率为 74.6%。用 2007 年蔬菜土壤 Pb 的累积速率(1.02mg/kg), 预测未来 10 年土壤 Pb 含量变化趋势, 并分别以 150、270、300 和 8580(mg/kg)为阈值对土壤中 Pb 进行预警, 2007—2017 年超过 150mg/kg 的土壤面积比例有所增加, 而超过 270mg/kg、300mg/kg 的土壤面积比例不变。蔬菜 Pb 与土壤 Pb 的全量或有效量之间均存在“高原模式”。蔬菜 Pb 的空间分布表明, 3 种蔬菜 Pb 的高浓度主要位于工业比较发达的城镇, 这与土壤 Pb 的空间分布大体一致。经蔬菜途径吸收 Pb 的 THQ 靶标危害系数不超过 0.4。不同区域、家庭经济收入水平的 THQ 排序: $THQ_{高} > THQ_{城市} > THQ_{中} > THQ_{农村} > THQ_{低}$, 表明经济收入水平高的家庭经蔬菜途径摄入 Pb 的健康风险最高。

关键词: Pb; 富集系数; 健康风险; 靶标危害系数; 预测预警; 珠江三角洲

中图分类号: X144 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-2552(2010)11-1662-15

Li Y, Zhou Y Z, Dou L, Du H Y, Huang Y H, Lai Q H, Fan R, Du M, He X, Wei Z C. Prediction and early-warning for health safety of lead in soil and vegetable system, the Pearl River Delta Plain, southern China. *Geological Bulletin of China*, 2010, 29(11):1662-1676

Abstract: In Shunde District of Foshan City, Pearl River Delta Economic Zone, 208 topsoil samples and 114 vegetable samples were collected from vegetable fields to measure the contents of lead (Pb), which species of 38 topsoil samples were extracted. The results showed that the average concentration of heavy metal Pb was 44.3mg/kg. The contents of soil lead that exceeded Guangdong Province soil background values accounted for 77.5%, the content of lead in vegetable that exceeded safety requirements for non-en-

收稿日期: 2009-12-01; 修订日期: 2010-08-09

基金项目: 广东省自然科学基金研究团队项目(编号: 06202438)、广东省科技厅重大专项攻关项目(编号: 2004A3030800)和广东省地质调查局地质调查项目(编号: 基[2005]011-16)资助

作者简介: 李勇(1980-), 男, 在读博士, 研究方向: 环境地球化学。E-mail: liyn8@mail2.sysu.edu.cn

通讯作者: 周永章(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 从事岩石学与环境地球化学教学和科研工作。E-mail: zhouyz@mail.sysu.edu.cn

vironmental pollution vegetable accounted for 74.6%. The accumulation tendency of soil Pb of study area in the future 10 years was predicted based on the accumulation rate of soil Pb in 2007 which equaled to 1.02mg/kg. Early-warning for the accumulation tendency of soil Pb were done based on the threshold values 150、270、300 and 8580mg/kg, respectively. The scale which soil Pb in excess of 150mg/kg was increased during 2007–2017 years, however, the scales were increased, which soil Pb in excess of 270、300mg/kg, respectively. There was a significant relation between the transfer factor values and the corresponding soil Pb concentrations (full dosage or bioavailable amount), which can be described by a plateau model. The target hazard quotients (THQs) can be used to evaluate the health risks with heavy metals by consuming vegetable. The THQs of Pb in vegetables were below 0.4 that values from large to small were $THQ_{high} > THQ_{urban} > THQ_{median} > THQ_{rural} > THQ_{low}$, which indicated that the health risk via vegetable consumption in the high levels of family economic income was the highest. Moreover, further researches about influence of Pb on the human health through other exposure paths should be done.

Key words: lead; concentration factor; health risk; THQ; prediction and early-warning; Pearl River Delta Plain

食品安全是关系到人类健康的首要问题,重金属污染是威胁食品安全的重要问题之一^[1]。随着社会经济的迅速发展,环境污染不断恶化。工业“三废”的排放,城市垃圾、污泥、废弃物,以及含重金属农药、化肥的不合理使用等均造成农业环境污染。蔬菜主要通过根系从土壤中吸收、富集重金属元素,也可通过叶片上的气孔从空气中吸收气态或生态的重金属元素^[2]。Pb 是一种对人类的中枢神经系统和骨骼发育具有显著毒副作用的重金属元素^[3–4]。含 Pb 的环境对人体尤其对儿童的不良影响尤为显著^[5]。土壤中的 Pb 通过 2 种暴露途径对人体健康产生影响,一种是 Pb 经土壤-人途径对健康风险的贡献,这一途径在许多情况下是人体特别是儿童体内重金属 Pb 的主要来源^[6];通过土壤-蔬菜食物链进入人体是土壤 Pb 进入人体的另一暴露途径,当 Pb 在人体的累积量超过一定阈值时就会产生毒性。因此,土壤中 Pb 的研究受到广泛关注,蔬菜 Pb 含量的研究也有着极其重要的实际意义。

为了对蔬菜地重金属含量采取合理的科学管理和防治,通过蔬菜消耗估计人体吸收重金属的研究越来越受到重视。国内外学者建立了大量的模型用于描述土壤与蔬菜之间的重金属含量关系,包括线性模式、高原模式和 Langmuir 模式^[7–10]。尽管一般用土壤重金属全量作为土壤的环境质量标准,但是它被用于预测土壤-蔬菜系统中的转换时被质疑,因为土壤重金属的形态和生物有效性随着土壤的物理化学属性不同而变化。有学者认为,用土壤重金属的有效量计算的富集系数比用土壤重金属的全量计算的富集系数更有效^[7、11]。本研究分别采用了土壤重金属 Pb 的全量及其有效量计算了土壤-蔬菜系统中 Pb 的富集系数,选取比较合理的模型预测了蔬菜重

金属 Pb 的含量。

佛山市顺德区位于珠江三角洲经济区典型的平原区。该区利用独特的地缘、人缘优势和优惠的政策条件,迅速实现了工业化。2003 年顺德经济名列全国百强县(市)第一名。因此,对该区土壤和蔬菜中 Pb 的健康安全预测预警具有一定的启示意义。人体通过摄入蔬菜吸收有毒重金属的含量与摄入蔬菜的量、蔬菜中有毒重金属的含量有关。由于地区不同和家庭经济收入水平的差异性,膳食结构不同,摄入蔬菜的量也不同^[12]。因此,有必要对研究区内不同的区域和家庭经济收入水平的人群进行健康风险评价。

1 材料和方法

1.1 区域特征

研究区位于珠江三角洲腹地的顺德区(22°40′~23°00′N、113°00′~113°16′E),面积约 500km²,是西江、北江汇合形成的海陆混合沉积的三角洲。土壤类型主要为人工堆叠土,土壤质地以中壤至重壤为主,部分属轻粘土。该区域水陆交通方便,工农业生产发达,是珠江三角洲主要的基塘农业区。近年来随着经济的快速发展,基塘生态系统已由过去单一的桑基鱼塘向蔗基、花基、菜基等类型多元化发展,物质流中增加了猪、鸭等养殖的中间环节。随着基塘生态系统结构的变化和外部因素的影响,基塘生态环境质量下降。

1.2 土壤和蔬菜样品采集分析

在 2007 年,对该区开展了农业土壤调查。在研究区的蔬菜地中系统采集了 208 个非根际的表层土样品(深度为 0~20cm)和 114 个对应的蔬菜样品(图1)。土壤样点位置主要由蔬菜种植区决定,为减少蔬菜吸收的影响,在蔬菜之间的空地上采样,每一个样点

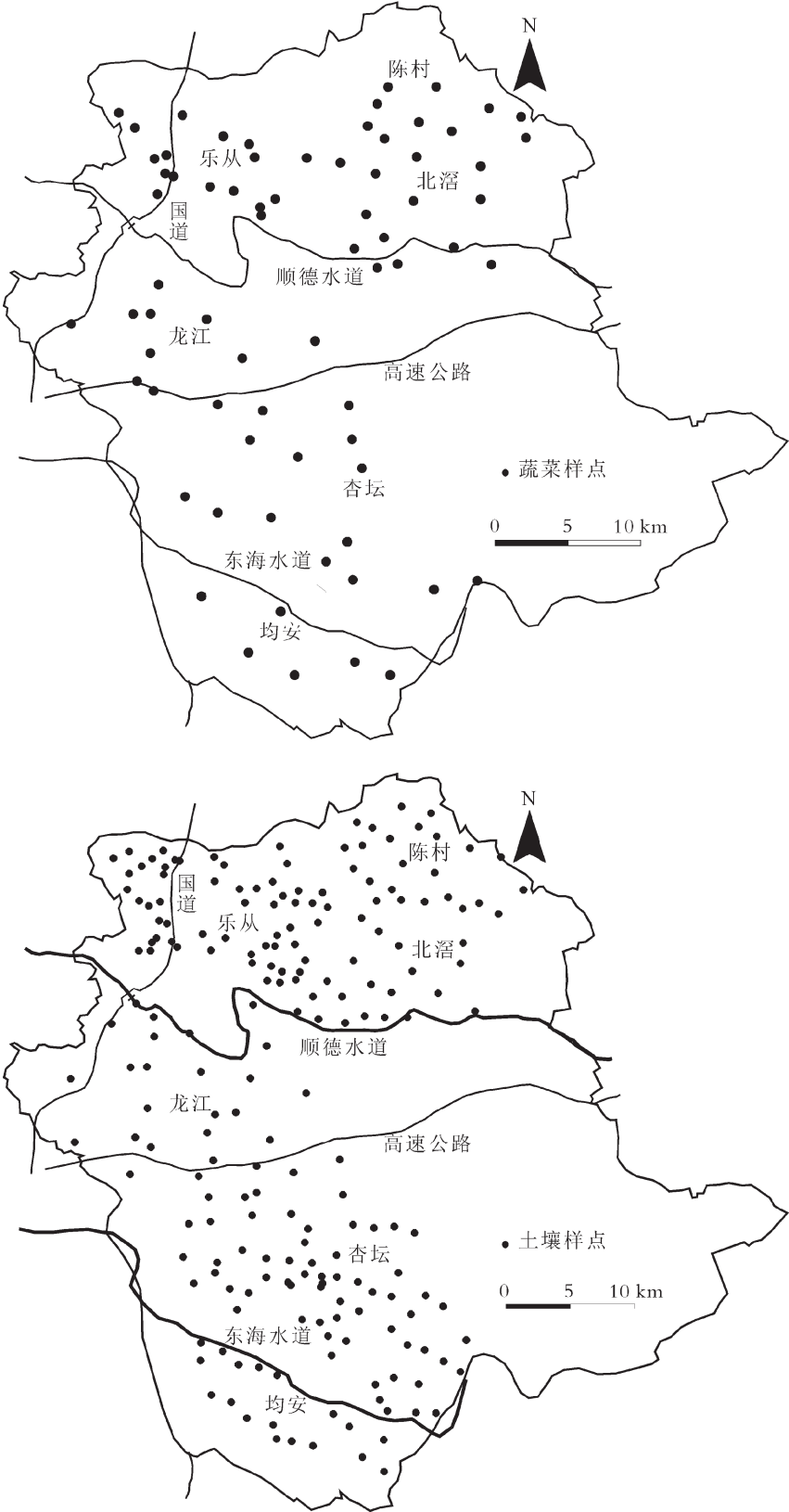


图 1 顺德区蔬菜样点(上)和土壤样点(下)分布图

Fig. 1 A map of samples distribution

由 4~5 个子样混合组成。土壤样品在室温下(20~24℃)风干,除去石子或其他碎片,然后过 2mm 的聚乙烯筛,混匀后取 50g 在玛瑙研钵中研磨,完全过 0.149mm 筛^[13]。采集的蔬菜样品为 1~2kg,共采集 3 种典型叶菜类蔬菜 114 个样品,其中浅色蔬菜 72 个,深色蔬菜 42 个。每种蔬菜样品带回实验室后进行预处理,去除虫咬、老残部分,用自来水冲洗去除污泥等,用蒸馏水洗净,并用纱布揩干水分,75℃下烘干,磨碎备用。

样品加工后由中国地质科学院物化探研究所分析。测定了土壤 Pb 全量、部分土壤 Pb 的 7 种形态和蔬菜 Pb 含量。本研究在 Tessier 浸提法的基础上把土壤中的重金属划分为 7 种形态:水溶态(M_W)、可交换态(M_E)、碳酸盐结合态(M_C)、腐植酸态(M_{HA})、铁锰氧化物结合态(M_F)、有机物结合态(M_{SO})和残留态(M_R)。土壤 Pb 全量即土壤中待测元素 Pb 全部进入试样溶液的含量。Pb 的总量为 7 种形态之和。土壤 Pb 的有效量为 M_W 、 M_E 、 M_C 和 M_{HA} 四种形态含量的总和^[14]。

采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定所有样品。土壤 Pb 全量和形态分析过程中分别插入 8% 的 GSS-1、GSS-2、GSS-3、GSS-8, 10% 的 GSF-2、GSF-3、GSF-4、GSF-5 国家一级标准物质和 5% 的密码重复样监控分析质量;蔬菜样品测试过程中插入 8% 的一级标准物质 GSB5、GSB6、GSB7。全部监控样分析数据显示样品分析质量符合《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》的规定^[15]。

1.3 基于 Hazen 概率曲线的土壤重金属累积预测数学模型

在环境地球化学领域,由于重金属的自然源加上人为源的叠加,土壤重金属的含量分布不服从正态分布或对数正态分布。“混染模型”是一个对观测值样本所服从的分布进行总体分解的模型,数学表达式为: $F=(1-\varepsilon)H+\varepsilon G$,式中, F 是样本的总体分布, H 和 G 分别为主分布和混染分布, ε 是系数,用于度量主分布受到混染的程度^[16-17]。“混染模型”可以把土壤重金属含量数据集分解为不同成因的数据,使来源于成土母质的重金属服从对数正态分布,而重金属污染叠加的含量分布,只要样品有足够的代表性,也应该符合对数正态分布规律。具体可采用 Hazen 概率曲线方法^[18-19]。

研究区土壤中 Pb 元素的含量主要有 2 个来源:①成土过程中从分布单一的海陆混合沉积岩中继承的含量,即背景含量;②生产生活中人为因素排放叠加给土壤的含量,即污染叠加含量;二者属性截然不同。已有的研究表明,自然过程成因的元素含量分布符合对数正态分布规律^[18]。在研究地区这一空间尺度内,地质作用、成土作用的地球化学过程可以认为是均一的,因而土壤中 Pb 元素的背景含量应该服从对数正态分布规律。而污染叠加含量主要是生产生活中人为因素排放物质在自然营力如气流、重力、降水等作用下自然加入土壤形成的,只要样品有足够的代表性,也应该符合对数正态分布规律。因此,由一定数量、在区域上分布均匀的样品构成的研究地区土壤中 Pb 元素含量数据集是满足 Hazen 概率曲线方法要求的。可以将研究地区土壤中 Pb 元素的背景含量和污染叠加含量分别看作 2 种成因的数据集,依据存在于含量数据间的内在联系,应用 Hazen 概率曲线方法对 2 种含量进行区分。

土壤的污染过程可归纳为 2 个阶段:一是加速阶段,二是匀速阶段^[20]。本研究以此为建立土地安全质量预警预测的数学基础。

(1)单位重量土壤重金属污染元素现累积量(Q)计算公式为

$$Q = a - b \quad (1)$$

式中, a 为浅层土壤中某元素的含量值,以 Hazen 概率曲线得到的污染叠加含量值表示; b 为元素土壤背景值,以 Hazen 概率曲线得到的背景值表示。

(2)累积加速率和现速率。根据研究区的工业化、城市化进程和产业结构、人均 GDP、与环境的关系等^[21-25],本研究拟把 2007 年作为临界年份,1973—2007 年的土壤污染以加速进行,之后以等速发展。

设 Hazen 概率曲线得到的背景值为 1973 年土壤含量值,叠加含量值为 2007 年土壤含量值,1973—2007 年的土壤重金属是加速累积,其间土壤累积增加量 $Q = V_{1973} \times T + \frac{1}{2} A T^2$,设 V_{1973} 为零,则 $Q = \frac{1}{2} A T^2$ 。加速率 A 和 2007 年的累积速率如下:

$$A = 2Q/T^2 \Rightarrow A = 2(a-b)/1225 \quad (2)$$

$$V_0 = A \times T \Rightarrow V_0 = 2(a-b)/35 \quad (3)$$

式(2)、(3)中, A 为累积加速率; V_0 为某种污染元素的

累积现速率(2007 年); $T=35$ (重金属累积年限)。

1.4 缓变型地球化学灾害数学模型

典型缓变型地球化学灾害的演化过程是具有多重套合结构特性的非线性过程,可以划分为 3 个演化阶段,每个阶段之内蕴一个具有特定数学特征的临界点^[26]。在图 2 中,横坐标表示环境系统中的污染物的可释放总量(total releasable content of the pollutant—TRCP)(C),纵坐标表示环境系统中的活动性污染物的总浓度(total concentration of active species—TCAS)(Q),2 条虚曲线分别表示一阶和二阶导数的图形^[26]。随着 TRCP 的增长,TCAS 的增长趋势发生变化,当 TRCP 的增量为 ΔC 时,TCAS 增长了 ΔQ_1 ,随着污染物浓度的累积,同样的 ΔC 的增长,TCAS 增长了 ΔQ_2 , $\Delta Q_2 > \Delta Q_1$,即 TCAS 与 TRCP 的关系是非线性的,可以用多项式表示如下:

$$Q=a_0+a_1C+a_2C_2+a_3C_3+\cdots \quad (4)$$

在一个演化周期内,该多项式的最高次数一般为 3。式中一阶、二阶导数为零处分别代表缓变型地球化学灾害爆发的临界点、爆点。具有特定数学特征的临界点包括:爆发临界点,当 $Q'=Q''=0$ 时,曲线左侧向下凹右侧向上凹;爆点, $Q'=\max, Q''=0$ 时,曲线向上凹;积累临界点, $Q''=\min$ 时,曲线左侧向上凹右侧向下凹。

1.5 蔬菜重金属含量预测模型

土壤-蔬菜系统中的富集系数(也称提取系数、累积系数、转换系数)是一种评估蔬菜吸收土壤重金属潜力的指标。通常,富集系数定义为蔬菜中重

金属浓度与土壤中该重金属浓度之比^[27],可以用下式表示:

$$TF=\frac{C_{蔬菜}}{C_{土壤}} \quad (5)$$

式中, $C_{蔬菜}$ 表示蔬菜可食部位重金属的浓度(湿重),本研究假定蔬菜含水量占组织鲜重的 90%^[28]; $C_{土壤}$ 可用土壤重金属全量或土壤重金属的生物有效量表示。

对于大部分蔬菜而言,富集系数(TF)与相应的土壤重金属全量或其生物有效量之间存在显著的相关性,可用幂方程表示如下^[7]:

$$y=ax^b \quad (6)$$

$$z=ax^{(b+1)} \quad (7)$$

式中, y 与 x 分别表示富集系数和土壤重金属全量或其生物有效量, z 表示蔬菜可食部位重金属的含量(湿重), a, b 为系数。

1.6 重金属接触人体的健康风险评价方法

重金属的日人均摄入量与食物中重金属的含量、对应食物的消耗量有关。经蔬菜摄入重金属的量采用日人均摄入量(daily intake, DI) 来计算,公式表达如下:

$$DI=C_{metal} \times W_{food} \quad (8)$$

式中: C_{metal} 为食物中重金属的含量(mg/kg)。 W_{food} 为食物的消耗量,根据广东省标准人日均食物摄入量调查^[12],城市人口和农村人口人日均蔬菜摄入量分别为 313.8g 和 273.8g;按照家庭人均年经济收入的高低,高中低收入家庭标准人日均蔬菜摄入量分别为 322.5g、294g 和 270.3g。

THQ (target hazard quotients)靶标危害系数方法是一种用于评估人体通过食物摄取重金属风险的方法,该方法依据 US EPA(2000)建立的风险分析方法^[29]。 THQ 方法公式表达如下:

$$THQ=\frac{EF_r \times ED \times FI \times MC}{RfD_o \times BW \times AT} \times 10^{-3} \quad (9)$$

式中: EF_r 为接触频率(日/年); ED 为平均人寿(70 年); FI 为消化食物的比率(g/人·日); MC 为食物中重金属含量($\mu\text{g/g}$),湿重; RfD_o 为参比剂量(mg/kg·人),Pb 为 0.004mg/kg·日(US EPA, 2000)^[29]; BW 为人体平均体重,成人为 56kg; AT 为平均接触时间,365 日/年×暴露年数(本研究设定为 70 年)。若计算结果 $THQ < 1$ 则认为人体负荷的重金属对人体健康造成的影响不明显。

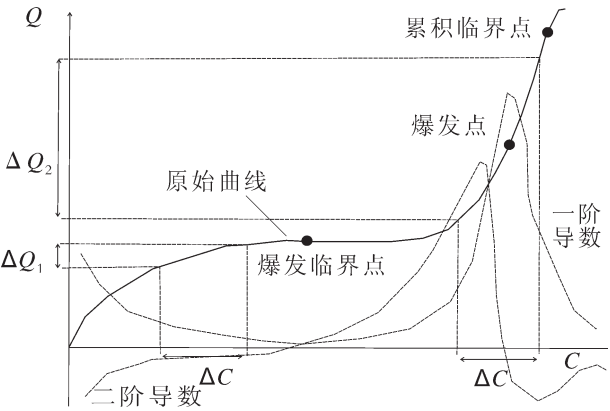


图 2 污染物缓变型地球化学灾害数学模型^[26]

Fig. 2 The mathematical model of delayed geochemical hazard of pollutant

描述性统计、相关分析、多元回归模型和预测模型用 SPSS16 完成。

2 结果与讨论

2.1 土壤 Pb 的含量特征

表 1 为土壤 Pb 元素的描述性统计。从表 1 可以发现,土壤 Pb 全量平均值为 44.3mg/kg,分布范围为 19.5~391.6mg/kg,其最大值是广东土壤背景值的 10.9 倍,是无公害蔬菜产地环境要求的 2.6 倍。土壤 Pb 总量平均值为 46.27mg/kg,高于土壤 Pb 全量的平均值;按照土壤 Pb 的生物有效性,土壤 Pb 的有效量为 Pb 的 M_W 、 M_E 、 M_C 和 M_{IHA} 四种形态含量的总和^[14],其平均值为 3.56mg/kg。按照重金属形态在水中的溶解度从小到大排列为: $M_W < M_E < M_C < M_{IHA} < M_F < M_{SO} < M_R$ 。对土壤样品 Pb 全量进行统计,有 1.4%的土壤样品超过无公害蔬菜产地的环境要求,77.5%的土壤样品超过广东省土壤背景值。

表 2 是土壤 Pb 全量、总量、有效量(mg/kg,干重)及其 pH 之间的相关系数。从表 2 可以看出,土壤 Pb 全量与 Pb 的总量、有效量有显著的强相关性,相关系数分别到达 0.987、0.508。土壤 Pb 有效量与 Pb 的全量、总量及土壤 pH 之间相关性也较显著,采用逐步回归法拟合了土壤 Pb 有效量与土壤 Pb 全量、土壤 pH 的多元回归模型,其数学表达式如下:

$$\lg(\text{Pb 有效量})=0.332+0.867\lg(\text{土壤 Pb 全量})-0.082\text{pH},R^2_{\text{adj}}=0.514,p<0.01,n=39$$

从上式可以看出,土壤 pH 与土壤 Pb 有效量表现为负相关性,即酸性加大了土壤 Pb 的溶解度,增加了土壤 Pb 的有效量。土壤 Pb 全量与土壤 Pb 有效量则表现为正相关性,即土壤 Pb 含量的增加促进了 Pb 的活性量。

2.2 蔬菜 Pb 的含量特征

深色蔬菜是指深绿色、红色、橘红色、紫红色等蔬菜,反之,为浅色蔬菜。在本研究中,深色蔬菜为油麦菜,浅色蔬菜包括菜心和生菜。研究区 3 个典型的蔬菜品种,114 个蔬菜样品 Pb 的统计结果见表 3。由表 3 可知,菜心服从正态分布,平均值为 0.18mg/kg;生菜和油麦菜服从对数正态分布,平均值分别为 0.3mg/kg 和 0.27mg/kg;浅色蔬菜 Pb 的平均含量几乎与深色蔬菜相当。3 种蔬菜的 Pb 含量从小到大排序为:菜心<油麦菜<生菜。各品种蔬菜 Pb 浓度变异很大,菜心的 Pb 平均浓度低于《农产品安全质量无公害蔬菜安全要求》所规定的限量值(0.2mg/kg)^[30],其余蔬菜品种均高于限量值。研究区蔬菜 Pb 超标率为 74.6%,均高于广州市集主要蔬菜销售市场出售蔬菜 Pb 的超标率 22.2%^[31]和北京市蔬菜 Pb 含量的超标率 9.2%^[32]。同时,上述分析结果表明,仅有 1.4%的土壤 Pb 含量超过无公害蔬菜产地环境的要求。这表明蔬菜中 Pb 污染可能与工业废水的排放、汽油的燃烧等人为活动有关。郑路等^[2]在研究蔬菜 Pb 吸收时认为,大气中的 Pb 50%以上可被蔬菜叶片直接吸收。有关研究表明,含 Pb 汽油使用的不良后果将在未来相当一段时间内持续,可能会造成蔬菜 Pb 含量的

表 1 土壤 Pb 元素的描述性统计
Table 1 Descriptive statistics of soil Pb

项目	样品数	算术 平均值	几何 平均值	中值	标准差	最大值	最小值	分布
全量	208	52.6	47.04	44.3	39.2	391.6	19.5	非正态
总量	38	46.27	44.9	43.55	11.48	69.5	28.3	正态
有效量		3.89	3.56	3.58	1.86	11.75	1.22	对数 正态
参考 标准	广东土壤背景值				36			
	无公害蔬菜产地环境要求 (GB/T18407.1.2001)				150			

注:单位为 mg/kg

表 2 土壤 Pb 全量、总量、有效量及 pH 之间的相关系数

Table 2 Correlation coefficients between the Pb full dosage and total dosage, bioavailable amount in soil and pH

土壤	全量 Pb	总量 Pb	有效量 Pb	pH
全量 Pb	1	0.987**	0.508**	ns
总量 Pb		1	0.481**	ns
有效量 Pb			1	-0.510**
pH				1

注:单位为 mg/kg(干重),ns 表示不显著,* * 表示在 0.01 水平上显著相关

表 3 各种蔬菜 Pb 含量的统计性描述

Table 3 Summary statistics for Pb concentrations in vegetable

蔬菜品种	样品数	范围	中值	算术均值	几何均值	数据分布	超标率/%
菜心	23	0.08~0.33	0.17	0.18	0.17	正态	34.8
生菜	49	0.12~0.86	0.31	0.34	0.31	对数正态	89.8
油麦菜	42	0.13~0.55	0.27	0.29	0.27	对数正态	78.6
浅色蔬菜	72	0.08~0.86	0.24	0.29	0.26	对数正态	72.2
深色蔬菜	42	0.13~0.55	0.27	0.29	0.27	对数正态	78.6
全部蔬菜	114	0.08~0.86	0.26	0.29	0.26	对数正态	74.6
蔬菜 Pb 标准				0.2			

注:单位为 mg/kg(鲜重)

超标^[33-34]。这进一步说明研究区某些蔬菜可能受到大气沉降的污染。

蔬菜 Pb 与土壤 Pb 全量、总量、有效量、土壤 pH 值之间的相关系数见表 4。由表 4 可知,菜心、油麦菜的 Pb 含量与土壤 Pb 全量、总量、有效量及其 pH 值之间无显著的相关性,这种较差的相关性与环境条件、蔬菜地管理、蔬菜的生长状态、可能的大气沉降等有关^[35-36]。生菜的 Pb 含量则与土壤 Pb 全量、总量、有效量有显著的相关性,相关系数分别为 0.587、0.579、0.49。由上文可知,生菜 Pb 的高浓度表明,生菜 Pb 主要来源于土壤,故较高浓度 Pb 污染的土壤不适于种植该蔬菜品种。

2.3 蔬菜 Pb 的富集程度

对于某一重金属元素而言,富集系数随着蔬菜品种不同而变化很大^[27,37]。对于特定的蔬菜种类和特定的重金属元素,富集系数具有不变性,因此该蔬菜富集系数的算术平均值、几何平均值和中位数可作为其特征指标。本研究分别以土壤 Pb 的全量、有

效量计算富集系数。

2.3.1 基于土壤 Pb 全量的蔬菜 Pb 富集系数

基于土壤全量 Pb 的生菜、菜心和油麦菜的 Pb 富集系数分别为 0.0006~0.019、0.001~0.014 和 0.002~0.014(图 3)。以富集系数的均值作为蔬菜提取土壤 Pb 的能力指标,3 种蔬菜基于土壤 Pb 全量的富集系数从大到小排序为:生菜>油麦菜>菜心。窦磊等^[38]在广东东莞地区对 7 种蔬菜的重金属分布与富集特性进行了分析,发现了类似的现象。蔬菜对土壤重金属的提取主要取决于蔬菜因素和土壤性质。其中,最重要的蔬菜因素是蔬菜的基因型或基因组成^[39]。从图 3 也可看出,富集系数随着土壤 Pb 全量的增加而减小,表明能被蔬菜提取的土壤 Pb 含量随着土壤 Pb 全量的增加而减小。当土壤 Pb 全量较低时(比如对于菜心而言,土壤 Pb 全量低于 40mg/kg),富集系数随着土壤 Pb 含量的增加而急剧减小;当土壤 Pb 全量较高时(比如,对于菜心而言,土壤 Pb 全量高于 60mg/kg),富集系数随着土

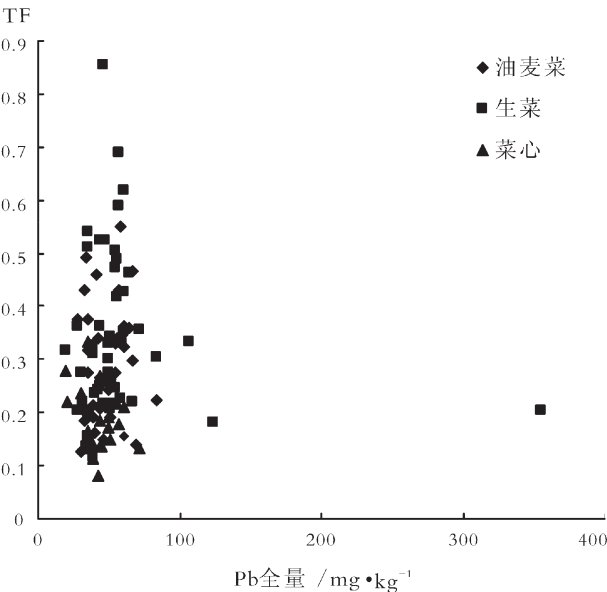


图 3 基于土壤 Pb 全量的 3 种蔬菜 Pb 富集系数 (TF)与土壤 Pb 全量的关系

Fig. 3 Relationship between transfer factors depended on full dosage and the Pb full dosage in soil

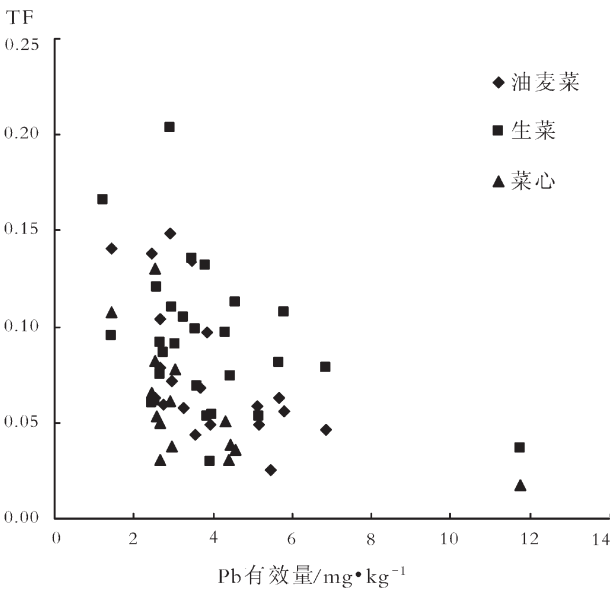


图 4 基于土壤 Pb 有效量的 3 种蔬菜的富集系数与土壤 Pb 有效量的关系

Fig. 4 relationship between transfer factors depended on bioavailable dosage and the Pb bioavailable dosage in soil

壤Pb 含量的增加缓慢减小。

2.3.2 基于土壤 Pb 有效量的蔬菜 Pb 富集系数

基于土壤 Pb 有效量的生菜、菜心和油麦菜的富集系数取值范围分别为 0.029~0.203、0.02~0.13 及 0.026~0.149(图 4)。蔬菜基于土壤 Pb 有效量的富集系数的排序与上述分析的基于土壤 Pb 全量的富集系数一致。从图 4 可看出,蔬菜 Pb 的富集系数随着土壤 Pb 有效量的增加而减小,当土壤 Pb 有效量较低时(如蔬菜 Pb 的有效量低于 4mg/kg),富集系数随着土壤 Pb 有效量的增加剧烈下降,当土壤 Pb 有效量较高时(如蔬菜 Pb 的有效量大于 7mg/kg),富集系数随着土壤 Pb 有效量的增加下降缓慢。

蔬菜重金属的吸收与土壤 Pb 的全量、有效量之间均存在一种“高原模式”,即蔬菜重金属元素的吸收在一定阈值后达到稳定。前人对这种模式也有过相关的报道^[8,40],但是两者产生相同现象的机理是不同的。蔬菜与土壤 Pb 的全量之间的“高原模式”不能归因于土壤 Pb 全量的增加导致了土壤 Pb 有效量减少,可能主要与蔬菜的生物因素有关^[39]。而后者可能与蔬菜根部的吸附点离子浓度较高从而导致强烈的竞争吸附有关^[39]。

表 4 蔬菜 Pb 与土壤 Pb 全量、总量、有效量、pH 之间的相关系数

Table 4 Correlation coefficients between the Pb concentrations in vegetables and the Pb full dosage, total dosage, bioavailable amount and pH in soil

土壤	全量 Pb	总量 Pb	有效量 Pb	pH
生菜 Pb	0.587**	0.579**	0.49*	ns
菜心 Pb	ns	ns	ns	ns
油麦菜 Pb	ns	ns	ns	ns

注:蔬菜 Pb 单位为 mg/kg(鲜重);有效量单位为 mg/kg(干重);ns 表示不显著;* 表示在 0.05 水平上显著相关; ** 表示在 0.01 水平上显著相关

2.4 土壤和蔬菜 Pb 的预测预警

2.4.1 土壤 Pb 含量预测

对 2007 年的土壤 Pb 含量数据,采用 Hazen 概率曲线方法区分其背景含量和污染叠加含量。总数据集 Hazen 概率曲线见图 5,Hazen 概率分布参数见表 5。如图 5 所示,在总数据集 Hazen 概率曲线中,曲线拐点应为有叠加成因的含量与原始背景含量的界线点。在顺德地区土壤 Pb 含量中该值为 49.2mg/kg,所有大于该值的含量数据均包含人为因素叠加含量,也就是出现污染叠加的下限值。由表 5

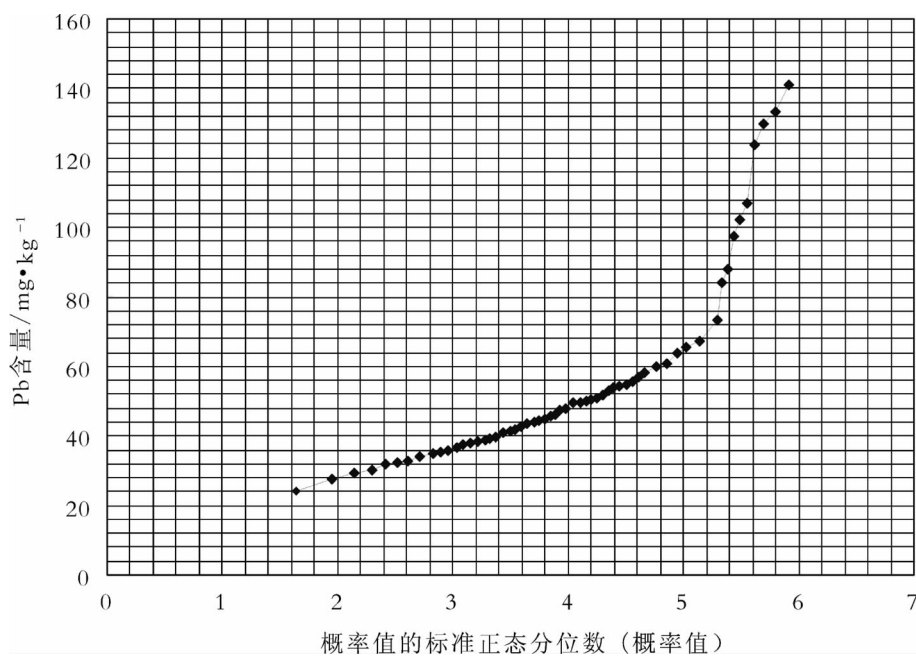


图 5 总数据集 Hazen 概率曲线

Fig. 5 Hazen probability curve of total data set

表 5 土壤中 Pb 含量 Hazen 概率分布参数

Table 5 Parameters of Hazen probability for soil Pb content

名 称	拐 对应含量	点 对应概率	平均值	标准差	变异 系数	说 明
总分布曲线	49.2mg/kg	65.1%				代表土壤中 Pb 背景含量和人为 因素叠加含量总和的分布特征
子集 1			38.6mg/kg	6	0.16	代表土壤中 Pb 背景 含量的分布特征
子集 2			56.5mg/kg	15.6	0.28	代表人为因素导致的 Pb 叠加含量的分布特征

注:分布参数为据 Hazen 概率曲线坐标的估值

可知,以代表研究区土壤 Pb 自然背景含量的子集 1 的均值(38.6mg/kg)为研究区土壤中 Pb 含量的自然背景值,与已知的具有区域意义的广东省土壤 Pb 背景值 36mg/kg 接近,在一定程度上显示了基于 Hazen 概率曲线区分地区土壤 Pb 自然背景值与污染叠加含量值的有效性。

依照第 1.3 节所述土壤重金属累积预测数学模型,计算研究区 2007 年蔬菜土壤 Pb 的累积速率为 1.02mg/kg。与其他学者的研究结果相比:李念卿等^[41]研究了太湖地区水稻土表层土壤 Pb 在综合因素

影响下 10 年尺度内的累积速率为 0.75mg/kg,陈涛等^[42]认为杭州市城乡结合带蔬菜地土壤 Pb 5 年(2001 年至 2005 年)中增加了 7.41mg/kg,累积速率为 1.85mg/kg。本研究的土壤 Pb 累积速率在两者之间,这可能与顺德的经济发展水平也介于杭州市与太湖地区之间有关。

图 6 是研究区 2007 年土壤 Pb 的空间分布图。如图 6 所示,Pb 的空间分布总体以点状分布为主,主要以研究区东北、西北和中部为核心,浓度逐级向四周递减。北滘镇位于研究区东北部,该镇的西达发

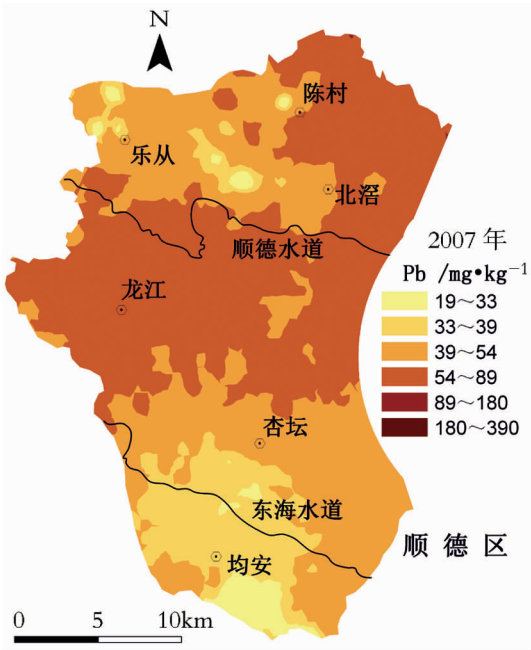


图 6 研究区 2007 年土壤 Pb 全量的空间分布
Fig. 6 Spatial distribution of Pb in soil in 2007

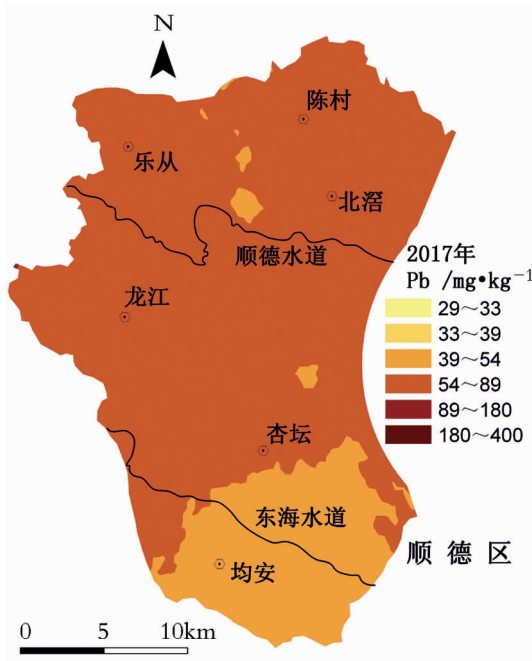
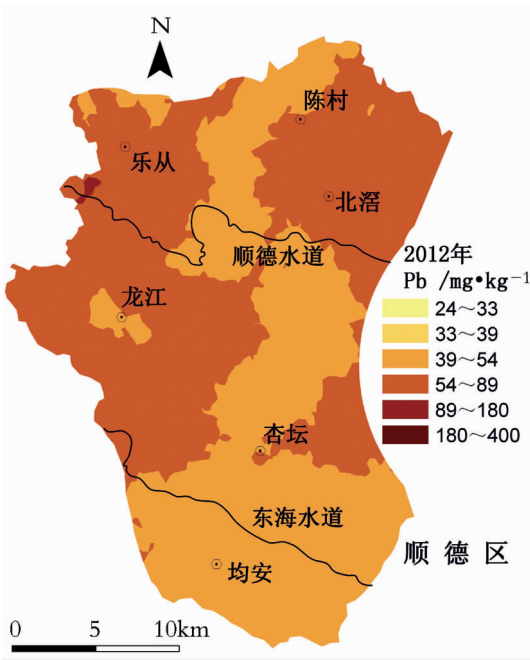


图 7 2012 年、2017 年土壤 Pb 全量的预测图
Fig. 7 Spatial distributions of Pb in soil in 2012 and 2017

电厂为火力发电厂，产生的废气废渣中 Pb 含量较高，成为 Pb 污染热点之一。有研究表明：大气沉降对农业土壤 Pb 的输入贡献率最大^[32,39,43]。该镇也分布一些电器厂，排放的“三废”也使其成为污染热点。乐从镇位于研究区西北部，该镇土壤 Pb 热点主要分布在北上、乐从北围、大坝等工业区，成规模的工业生产可能是该区域 Pb 输入的主要来源；325 国道穿越该镇，也是导致该镇土壤 Pb 含量较高的重要因素。此外，研究区中部一些工业区也成为 Pb 污染的空间热点，如杏坛的吕地工业园、集约工业园等。

以研究区当前社会经济发展水平为依据，以 2007 年 Pb 的土壤累积速率为初速度，预测未来 5 年和 10 年土壤 Pb 的累积趋势空间分布。图 7 是土壤 Pb 在 2012 年、2017 年的空间分布图。从图 7 可以看出，Pb 的污染空间热点数量没有变化，但热点范围不断扩大，到 2017 年成为块状分布，而且周边土壤受其影响也将更强烈。

2.4.2 蔬菜 Pb 含量预测

为了对蔬菜地重金属污染采取合理的科学管理，通过消耗蔬菜估计人体吸收重金属的研究越来越受到关注。通过对土壤重金属含量或有效量与蔬菜重金属之间的数量关系预测蔬菜重金属的含量，

可获得足够的蔬菜重金属数据用于健康风险评价。基于土壤 Pb 全量的蔬菜 Pb 的富集系数与土壤 Pb 含量、有效量之间的关系均可用幂函数模型描述(表 6)。用基于 Pb 全量的富集系数预测菜心 Pb 含量，经检验，菜心 Pb 含量预测值与现实不符。由第 1.5 节所述蔬菜重金属含量预测模型，可得蔬菜

表 6 Pb 的富集系数(γ)及蔬菜 Pb 含量(z)和土壤 Pb(x)之间的关系

Table 6 Relationships between the Pb transfer factors (γ), the concentrations of Pb in vegetables (z) and the soil Pb concentration(x)

蔬菜种类	样品数	基于土壤 Pb 全量的富集系数	N	基于土壤 Pb 有效量的富集系数	蔬菜 Pb 含量预测方程
菜心	49	$y=0.57x^{-1.322}$ $R^2=64.9^{**}$	15	$y=0.143x^{-0.869}$ $R^2=60.1^{**}$	$z_{菜心}=0.143x^{0.131}$
生菜	23	$y=0.243x^{-0.939}$ $R^2=46.5^{**}$	28	$y=0.142x^{-0.414}$ $R^2=18.7^*$	$z_{生菜}=0.243x^{0.061}$
油麦菜	42	$y=0.09x^{-0.714}$ $R^2=24.2^{**}$	20	$y=0.192x^{-0.794}$ $R^2=42.8^{**}$	$z_{油麦菜}=0.192x^{0.206}$

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； R^2 为决定系数

Pb 含量关系式(表 6),菜心和油麦菜关系式中的 x 表示土壤重金属有效量,生菜关系式中的 x 表示土壤重金属全量。

蔬菜 Pb 含量的空间预测分布见图 8。如图 8 所示,菜心 Pb 的高浓度位于研究区的北部和中部,主要有乐从、北滘、陈村、龙江等镇;生菜、油麦菜 Pb 的高浓度分布位置大体相同,主要位于研究区的龙江镇和陈村镇,这与研究区蔬菜土壤 Pb 的空间分布大体一致(图 6)。

2.4.3 土壤 Pb 趋势预警

土壤中的 Pb 通过 2 种暴露途径对人体产生健康影响,一种是 Pb 经土壤-人途径对健康风险的贡献,这一途径在许多情况下是人体特别是儿童体内重金属元素的主要来源;另一种是通过土壤-蔬菜食物链进入人体,当 Pb 在人体的累积量超过一定阈值时就会产生毒性。对于前一种暴露途径,美国环保局(EPA)国家环境评价中心研究与发展办公室根据有关研究,提出儿童误食土壤的摄入量为 200mg/d,成人为 50mg/d^[44-45],但是中国目前这方面的报道尚少,因此本研究将以此值作为土壤-人暴露途径的参数。WHO 提出 Pb 的每周可耐受摄入量(PTWI)为 25 μ g/kg(儿童)和 50 μ g/kg(成人),那么对于体重 60kg 的成人来说对 Pb 的摄入量不能超过 429 μ g/d;儿童按 15kg 计算,则 Pb 的摄入量不得超过 54 μ g/d^[46-47]。由此计算出土壤 Pb 的浓度超过 8580mg/kg 时,成人通过第一种暴露途径中毒;当浓度为 270mg/kg 时,儿童通过第一种

途径产生毒害效应。有研究发现,在一些大型矿区蔬菜地土壤 Pb 含量高达 3258mg/kg,故选择 8580mg/kg 作为健康安全的阈值较为合理^[48]。以《无公害蔬菜产地环境要求》(GB/T18407.1.2001)^[30]和《土壤环境质量标准》^[49]对 Pb 明确规定的含量为后一种暴露途径的阈值,分别为 150mg/kg、300mg/kg。本研究分别以 150mg/kg、270mg/kg、300mg/kg、8580mg/kg 为阈值对土壤 Pb 的累积趋势进行预警(表 7)。

从表 7 可发现,2007 年研究区土壤 Pb 含量超过 150mg/kg 的土壤面积占总面积的 1.44%,而 2012 年、2017 年则将分别为 1.92%、2.4%。2007 年、2012 年、2017 年超过 270mg/kg、300mg/kg 的土壤面积不变,占总面积的 0.96%。在 2007—2017 年期间没有土壤 Pb 含量达到 8580mg/kg。这表明未来 10 年研究区土壤 Pb 含量存在一定的风险。

2.4.4 经蔬菜途径摄入 Pb 的人体健康风险

人体通过摄入蔬菜摄取 Pb 的含量与摄入蔬菜的量、蔬菜中 Pb 的含量有关,由于地区不同、家庭经济收入水平的差异性,膳食结构不同,摄入蔬菜的

表 7 未来 10 年研究区蔬菜地土壤 Pb 含量超过阈值的土壤面积占总面积的比例

Table 7 Early warning of vegetable soil Pb in future ten years				
时间	150mg/kg	270mg/kg	300mg/kg	8580mg/kg
2007年	1.44%	0.96%	0.96%	0
2012年	1.92%	0.96%	0.96%	0
2017年	2.4%	0.96%	0.96%	0

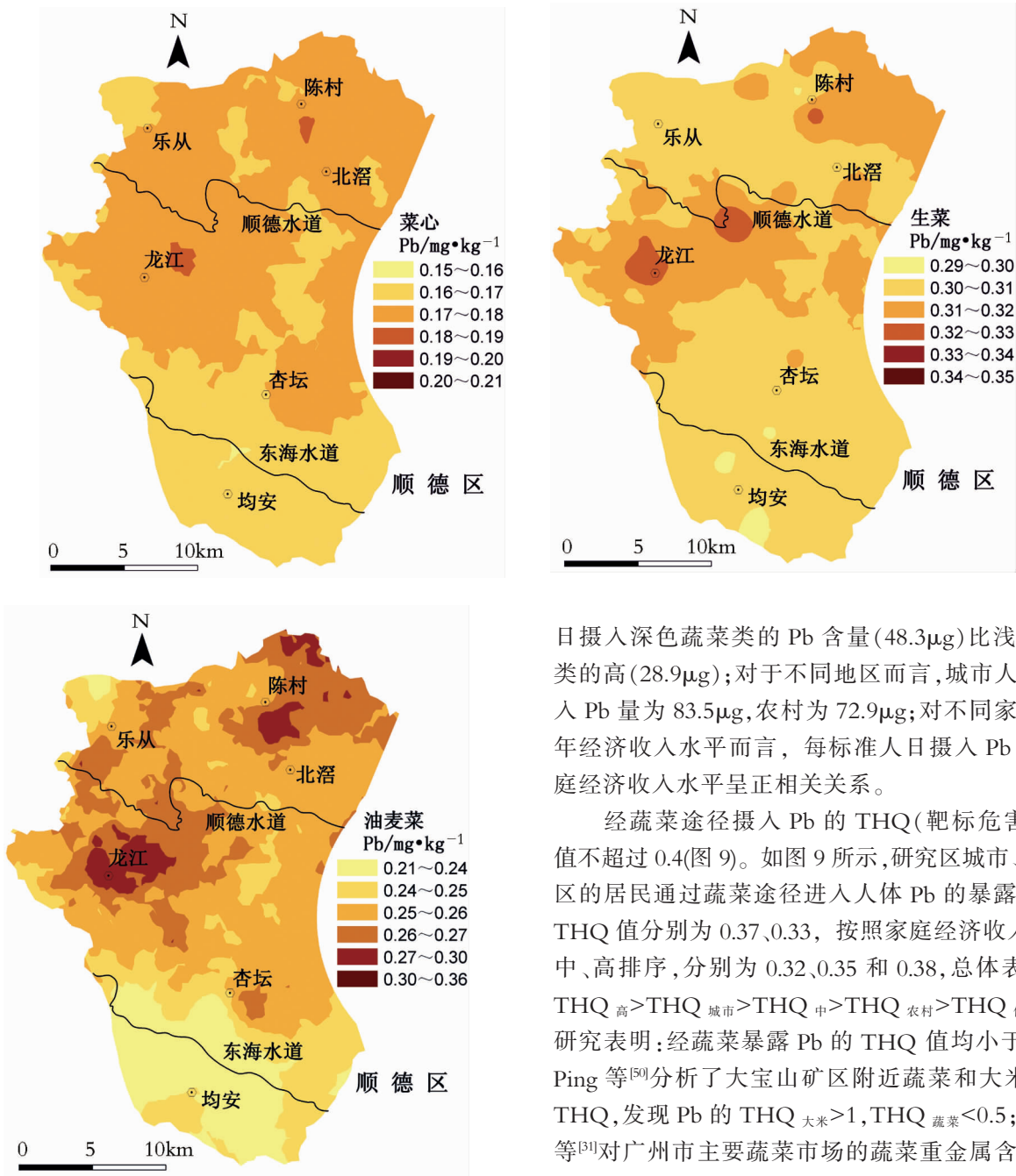


图 8 不同种类蔬菜 Pb 含量的空间预测分布图
Fig. 8 Spatial distribution of Pb in different vegetable

量也不同。表 8 是 2002 年广东省不同地区、家庭收入经济水平每标准人蔬菜 Pb 日摄入量(μg)。从表 8 可看出,研究区城市 and 郊区居民经食用蔬菜途径日摄入 Pb 量均超过 PTDI 标准($60\mu\text{g}$)^[32]。本研究假设烹调不影响蔬菜中的 Pb 含量,即蔬菜中的 Pb 含量与人体摄入蔬菜 Pb 的量相等。总体上,每标准人群

日摄入深色蔬菜类的 Pb 含量($48.3\mu\text{g}$)比浅色蔬菜类的高($28.9\mu\text{g}$);对于不同地区而言,城市人群日摄入 Pb 量为 $83.5\mu\text{g}$,农村为 $72.9\mu\text{g}$;对不同家庭人均年经济收入水平而言,每标准人日摄入 Pb 量与家庭经济收入水平呈正相关关系。

经蔬菜途径摄入 Pb 的 THQ(靶标危害系数)值不超过 0.4(图 9)。如图 9 所示,研究区城市、农村地区的居民通过蔬菜途径进入人体 Pb 的暴露接触的 THQ 值分别为 0.37、0.33,按照家庭经济收入的低、中、高排序,分别为 0.32、0.35 和 0.38,总体表现为: $\text{THQ}_{\text{高}} > \text{THQ}_{\text{城市}} > \text{THQ}_{\text{中}} > \text{THQ}_{\text{农村}} > \text{THQ}_{\text{低}}$ 。大量研究表明:经蔬菜暴露 Pb 的 THQ 值均小于 1^[31,50]。Ping 等^[50]分析了大宝山矿区附近蔬菜和大米 Pb 的 THQ,发现 Pb 的 $\text{THQ}_{\text{大米}} > 1$, $\text{THQ}_{\text{蔬菜}} < 0.5$;秦文淑等^[31]对广州市主要蔬菜市场的蔬菜重金属含量进行了健康风险评估,其中,经蔬菜途径摄入的 Pb 的 THQ 为 0.447,说明与其他暴露途径相比,经蔬菜途径摄入 Pb 对人群健康风险相对较低,但并不说明 Pb 的总摄入量对人群健康风险比较低。因此,有必要进一步研究,分析 Pb 的其他暴露途径对人群健康的影响。

2.5 土壤 Pb 缓变型地球化学灾害特征

“缓变型地球化学灾害”是长期积累而存在于土壤或沉积物中的包括重金属和有机污染物在内的环

表 8 2002 年广东省不同地区、家庭收入经济水平
每标准人蔬菜 Pb 日摄入量

Table 8 DI for Pb caused by consuming vegetable
depended on different areas and levels of family
economical incomes in Guangdong in 2002

蔬菜种类	地 区		家 庭 人 均 年 经 济 收 入			合计
	城市	农村	低	中	高	
深色蔬菜类	52.5	45.4	43.2	50.1	53.8	48.3
浅色蔬菜类	31	27.5	28.7	28.2	32	28.9
总 计	83.5	72.9	71.9	78.3	85.8	77.2

注:单位为 μg

境污染物,因环境物理化学条件(例如温度、pH 值、湿度、有机质含量等)的改变减小了环境容量,某种或某些形态的污染物大量地被重新活化和突然释放出来造成严重生态和环境损害的灾害现象^[26]。

由 Pb 元素有效量($\text{Pb}_{\text{W+E+C+HA}}$)与污染物可释放总量(TRCP_{Pb} 或 $\text{Pb}_{\text{W+E+C+HA+F+SO+R}}$)的关系(图 10)可见,研究区土壤中 Pb 的 $\ln(\text{Pb}_{\text{有效量}})$ 与 TRCP_{Pb} 之间具有缓变型地球化学灾害的特征,其中,决定系数为 0.319,拟合度一般,拟合方程为:

$$y=2\times10^{-5}x^3-0.003x^2+0.165x-1.968$$

求其二阶导数 y'' 并使得 $y''=0$, 可得 $\text{TRCP}_{\text{Pb}}=50\text{mg/kg}$ 和 $\text{Pb}_{\text{有效量}}=3.7\text{mg/kg}$ 。在 $\text{TRCP}_{\text{Pb}}=50\text{mg/kg}$ 时,曲线左侧向下凹,右侧向上凹,说明 TRCP_{Pb}

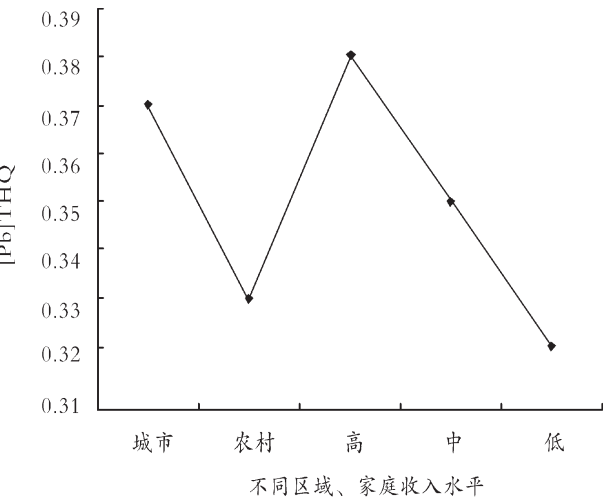


图 9 不同区域、家庭经济收入水平的 THQ 值
Fig. 9 THQ of different areas and levels
of family economical incomes

释放向 Pb 有效量转化的速度加速,该点为缓变型地球化学灾害的爆发临界点。如前所述, Hazen 概率曲线拐点的对应含量为 49.2mg/kg ,是有叠加成因的含量与原始背景含量的界线点,两者含量相当,这可能是因为珠江三角洲是土壤重金属污染的敏感区域。基于亚热带气候和成土母质,该地区土壤风化程度高,总体上土壤缓冲性能很差,对重金属固定的能力极其有限,因而导致土壤中重金属的活性高^[5]。统计显示,在研究区有 50% 的样品 TRCP_{Pb} 超过缓变型地球化学灾害的临界点 (50mg/kg)。由于土壤 Pb 的累积速率是通过计算 Pb 的全量获得的,通过求调整系数

$$r=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^N\frac{\text{Pb}_{\text{总量}}}{\text{Pb}_{\text{全量}}}$$
 可以计算 TRCP_{Pb} 的累积速率。经计算,求得 $r=1.1$, TRCP_{Pb} 的速率为 1.12mg/kg 。以此速率预测,未来 5 年将有 57.89% 的土壤样点具有爆发缓变型地球化学灾害的可能性;未来 10 年将有 73.68% 的土壤样点具有爆发缓变型地球化学灾害的可能性。

3 结 论

(1) 顺德地区土壤 Pb 全量的平均值为 44.3mg/kg ,分布范围为 $19.5\sim391.6\text{mg/kg}$ 。其最大值是广东土壤背景值的 10.9 倍,是无公害蔬菜产地环境要求的 2.6 倍。经统计,研究区蔬菜 Pb 超标率为 74.6%, 1.4% 的土壤样品超过无公害蔬菜产地环境的要求、77.5% 的土壤样品超过广东省土壤背景值,这表明蔬菜中 Pb 污染可能与工业废水的排放、汽油的燃烧

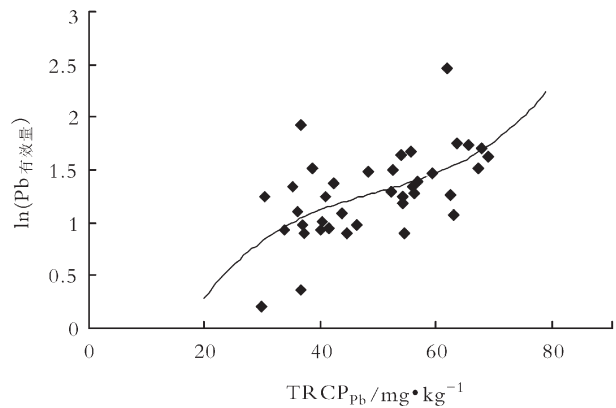


图 10 土壤中 $\ln(\text{Pb}_{\text{有效量}})$ 与 TRCP_{Pb} 的关系
Fig. 10 Relationship between $\ln(\text{Pb}_{\text{bioavailability}})$
and TRCP_{Pb} in the soil

等人为活动有关。

(2)2007 年蔬菜土壤 Pb 的累积速率为 1.02mg/kg, 介于太湖地区水稻土表层土壤 Pb 的累积速率 (0.75mg/kg) 与杭州市城乡结合带蔬菜地土壤 Pb 的累积速率 (1.85mg/kg) 之间, 这可能与顺德的经济发展水平也介于杭州市与太湖地区之间有关。土壤-蔬菜系统中 Pb 的空间分布大体一致。菜心 Pb 的高浓度位于研究区的乐从、北滘、陈村、龙江等镇; 生菜与油麦菜 Pb 的高浓度分布位置大体相同, 位于研究区的龙江镇和陈村镇。

(3)以 150mg/kg、270mg/kg、300mg/kg 和 8580mg/kg 为阈值对土壤中 Pb 的累积趋势进行预警。2007 年研究区土壤 Pb 含量超过 150mg/kg 的土壤面积占总面积的 1.44%, 而 2012 年、2017 年则将分别为 1.92%、2.4%。2007 年、2012 年和 2017 年超过 270mg/kg、300mg/kg 的土壤面积不变, 占总面积的 0.96%。无土壤 Pb 含量达到 8580mg/kg。这表明未来 10 年研究区存在一定的健康风险。经蔬菜途径摄入 Pb 的 THQ 值不超过 0.4。总体表现为: $THQ_{高} > THQ_{城市} > THQ_{中} > THQ_{农村} > THQ_{低}$ 。与不同家庭经济收入水平相比, 经蔬菜途径摄入 Pb 对经济收入水平高的家庭, 其健康风险相对较高。因此, 有必要进一步分析 Pb 的其他暴露途径对不同人群健康的影响。

(4)缓变型地球化学灾害的爆发临界点 (50mg/kg) 与 Hazen 概率曲线拐点的对应含量 (49.2mg/kg) 相当, 这可能是珠江三角洲属于亚热带气候, 其成土母质风化程度高, 总体上土壤缓冲性能很差, 对重金属固定的能力极其有限, 因而导致土壤中重金属的活性高。在研究区有 50% 的样品超过缓变型地球化学灾害的临界点。

参考文献

- [1]李学德, 花日茂, 岳永德, 等. 合肥市蔬菜中铬、铅、镉和铜污染现状评价[J]. 安徽农业大学学报, 2004, 31(2): 143-147.
- [2]郑路, 常江. 合肥市菜园蔬菜和土壤铅污染调查[J]. 环境污染与防治, 1989, 11(5): 33-35.
- [3]Kaiser J. Toxicologists shed new light on old poisons[J]. Science, 1998, 279: 1850-1851.
- [4]Markus J, McBratney A B. A review of the contamination of soil with lead (II): spatial distribution and risk assessment of soil lead[J]. Environment International, 2001, 27: 399-411.
- [5]Bellinger D, Leviton A, Sloman J. Antecedents and correlates of improved cognitive performance in children exposed in utero to low

- levels of lead[J]. Environmental Health Perspective, 1990, 89: 5-11.
- [6]崔玉静, 张旭红, 朱永官. 体外模拟法在土壤-人途径重金属污染的健康风险评价中的应用[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(9): 672-674.
- [7]Wang G, Su M, Chen Y, et al. Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China[J]. Environmental Pollution, 2006, 144: 127-135.
- [8]Krauss M, Wilfgang W, Kobza J, et al. Predicting heavy metal transfer from soil to plant: potential use of Freundlich-type functions[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2002, 165: 3-8.
- [9]Adams M L, Zhao F J, McGrath S P, et al. Predicting Cadmium Concentrations in Wheat and Barley Grain Using Soil Properties[J]. Journal of Environmental Quality, 2004, 33: 532-541.
- [10]Chojnacka K, Chojnacki A, Gorecka H, et al. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. Science of the Total Environment, 2005, 337: 175-182.
- [11]McLaughlin M J, Zarcinas B A, Stevens D P, et al. Soil testing for heavy metals[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2000, 31: 1661-1700.
- [12]马文军, 邓峰, 许燕君, 等. 广东省居民膳食营养状况研究[J]. 华南预防医学, 2005, 31(1): 1-5.
- [13]陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [14]宋明义, 刘军保, 周涛发, 等. 杭州城市土壤重金属的化学形态及环境效应[J]. 生态环境, 2008, 17(2): 666-670.
- [15]中国地质调查局. 生态地球化学评价样品分析技术要求 (试行) [S]. 2005.
- [16]周永章. 丰度的稳健分析[J]. 科学通报, 1989, (17): 1357.
- [17]周永章. 稳健丰度分析及丹池盆地上泥盆统元素丰度的意义[J]. 地球化学, 1990, (2): 159-165.
- [18]Sinclair A J. Application of Probability Graphs in Mineral Exploration[M]. Richmond BC, Canada: Richmond Printers Ltd, 1976.
- [19]袁峰, 彭兆璇, 邢怀学, 等. 合肥大兴地区土壤 Pb 元素背景含量与污染叠加含量区分的 Hazen 概率曲线方法[J]. 土壤通报, 2009, 40(3): 656-659.
- [20]范迪富, 翁志华, 金洋, 等. 江苏省溧水县土壤环境污染预警预测方法探讨[J]. 江苏地质, 2005, 29(2): 88-93.
- [21]廖金凤. 工业对生态环境的影响——以广东顺德市为例[J]. 生态科学, 2000, 19(2): 84-87.
- [22]王世豪. 顺德城市化的历史分析与可持续发展的现实选择[J]. 中国人口·资源与环境, 2002, 12(4): 66-69.
- [23]黄佩红, 李健英. 论顺德工业结构的改革与升级[J]. 产业经济, 2007, (11): 42-49.
- [24]黄佩红. 顺德产业结构演变分析[J]. 顺德职业技术学院学报, 2007, 5(4): 4-7.
- [25]李春生, 王翊, 庄大昌, 等. 经济发达城市经济增长与环境污染关系分析——以广州市经济增长与废水排放关系为例[J]. 系统工程, 2006, 24(3): 63-66.
- [26]陈明, 冯流, Von J Y. 缓变型地球化学灾害: 概念、模型及案例研究[J]. 中国科学 (D 辑), 2005, 35(增刊 I): 261-266.
- [27]Cui Y L, Zhu Y G, Zhai R H, et al. Transfer of metals from soil to

- vegetables in an area near a smelter in Nanning, China.[J]. Environment International, 2004, 30: 785–791.
- [28]张丽,张兴昌. 蔬菜生长过程中水分、氮素、光照的互作效应[J]. 干旱地区农业研究, 2003, 21(1): 43–46.
- [29]US EPA. Risk-based concentration table[R]. Washington DC: Philadelphia PA, 2000.
- [30]国家质量监督检验检疫总局. 农产品安全质量无公害蔬菜安全要求[S]. 2001.
- [31]秦文淑,邹晓锦,仇荣亮. 广州市蔬菜重金属污染现状及对人体健康风险分析[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4): 1638–1642.
- [32]陈同斌,宋波,郑袁明,等. 北京市菜地土壤和蔬菜铅含量及其健康风险评估[J]. 中国农业科学, 2006, 39(8): 1589–1597.
- [33]周建利,陈同斌. 我国城郊菜地土壤和蔬菜重金属污染研究现状与展望[J]. 湖北农学院学报, 2002, 22(5): 476–480.
- [34]郑袁明,陈同斌,陈煌,等. 北京市不同土地利用方式下土壤铅的积累[J]. 地理学报, 2005, 60(5): 791–797.
- [35]Ralph W, Sjoseph R K R, Richard N B, et al. Relationship between soil lead and airborne lead concentrations at Springfield, Missouri, USA. [J]. The Science of the Total Environment, 2001, 271: 79–85.
- [36]Viard B, Pihan F, Promeyrat S, et al. Integrated assessment of heavy metal (Pb, Zn, Cd) highway pollution: bioaccumulation in soil, Graminaceae and land snails[J]. Chemosphere, 2004, 55: 1349–1359.
- [37]Kurz H, Schulz R, Romheld V. Selection of cultivars to the concentration of cadmium and thallium in food and folder plants[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 1999, 162: 323–328.
- [38]窦磊,马瑾,周永章,等. 广东东莞地区土壤-蔬菜系统重金属分布与富集特性分析[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2008, 47(1): 98–102.
- [39]Selinus O. 医学地质学——自然环境对公共健康的影响[M]. 北京:科学出版社, 2009.
- [40]Dudka S, Piotrowska M, Terelak H. Transfer of cadmium, lead, and zinc from industrially contaminated soil to crop plants: a field study [J]. Environmental Pollution, 1996, 94: 181–188.
- [41]李念卿,潘根兴,张平究,等. 太湖地区水稻土层土壤 10 年尺度重金属元素积累速率的估计[J]. 环境科学, 2002, 23(3): 119–123.
- [42]陈涛,施加春,刘杏梅,等. 杭州市城乡结合带蔬菜地土壤铅含量的时空变异研究[J]. 土壤学报, 2008, 45(4): 608–615.
- [43]Nicholson F A, Smithb S R, Alloway B J, et al. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales [J]. The Science of the Total Environment, 2003, 311(1/3): 205–219.
- [44]U.S.EPA (Environmental Protection Agency). Volume I —General Factors[M]//exposure factors handbook. EPA-600-P-95-002Fa, Washington, DC: EPA, 1997.
- [45]Davis S, Waller P, Buschom R, et al. Quantitative estimates of soil ingestion in normal children between the ages of 2 and 7 years: population-based estimates using Al, Si and Ti as soil tracer elements[J]. Archives of Environmental Health, 1990, 45: 112–122.
- [46]World Health Organization (WHO). Evaluation of certain food additives and contaminants (41st Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)[R]. Geneva: World Health Organization, 1993.
- [47]Nasreddine L, Parent-Massin D. Food contamination by metals and pesticides in the European Union. Should we worry?[J]. Toxicology Letters, 2002, 127: 29–41.
- [48]谢华,刘晓海,陈同斌,等. 大型古老锡矿影响区土壤和蔬菜重金属含量及其健康风险[J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3503–3507.
- [49]国家环境保护局,国家技术监督局. 土壤环境质量标准[S]. 1995.
- [50]Zhuang P, Murray B M, 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.
- [51]朱永官,陈保冬,林爱军,等. 珠江三角洲地区土壤重金属污染控制与修复研究的若干思考[J]. 环境科学学报, 2005, 25(12): 1575–1579.