

杨 璐, 张 玉, 张 智, 等. 规模化猪场灌区土壤重金属污染特征及风险评价——以重庆市某种猪场为例[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10): 2166–2174.

YANG Lu, ZHANG Yu, ZHANG Zhi, et al. Characteristics and risk of heavy metals pollution in soils of the irrigation area of a large-scale pig farm: A case study of a pig farm in Chongqing, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10): 2166–2174.

规模化猪场灌区土壤重金属污染特征及风险评价 ——以重庆市某种猪场为例

杨 璐¹, 张 玉², 张 智^{1*}, 李余杰¹, 翁张帆¹, 孙 磊¹, 孔 媛¹

(1. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400044; 2. 中国市政工程西南设计研究总院有限公司, 成都 610081)

摘 要: 为了解长期猪场粪污灌溉带来的土壤重金属污染特征和风险, 依托于重庆市某种猪场, 采集其粪污灌溉区 16 个土壤样品, 测定了 Cu、Zn、Cd、Pb 的全量, 并运用单因子污染指数法、内梅罗污染指数法、地累积指数法评价了重金属污染状况, 同时测定各重金属的分形态含量, 评价了重金属的生物有效性和潜在生态风险。结果表明: 灌区土壤呈弱碱性, Cu、Zn、Cd、Pb 的平均含量分别为 30.80、91.33、0.55、29.34 mg·kg⁻¹, 均超过了区域背景值, 但不超过土壤环境质量标准(GB 15618—1995)二级标准。变异系数 Cd>Cu>Zn>Pb, 其中 Cd 和 Cu 达强变异性水平。部分采样点的 Cd 含量高, 已达到中等污染水平, 土壤未受到 Cu、Zn、Pb 的污染。土壤中 Cu、Zn、Pb 主要以残渣态存在, 其分别占总量的 85.52%、68.40%、56.55%, Cd 主要以可还原态存在, 占总量的 52.65%。土壤重金属生物有效性 Cd>Zn>Pb>Cu, Cd 和 Zn 的可生物利用风险较大。以土壤质量二级标准为参比值, 4 种重金属的单项潜在生态风险均为轻微等级; 以区域背景值为参比值, Cd 的生态风险为中等, 其余元素为轻微。研究区重金属综合潜在生态风险为轻微级。

关键词: 土壤; 重金属; 形态分布; 污染特征; 生态风险评价

中图分类号: X820.4 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)10-2166-09 doi:10.11654/jaes.2017-1775

Characteristics and risk of heavy metals pollution in soils of the irrigation area of a large-scale pig farm: A case study of a pig farm in Chongqing, China

YANG Lu¹, ZHANG Yu², ZHANG Zhi^{1*}, LI Yu-jie¹, WENG Zhang-fan¹, SUN Lei¹, KONG Yuan¹

(1. College of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. China Municipal Engineering Xinan Design General Institute Co, Ltd, Chengdu 610081, China)

Abstract: To evaluate the pollution characteristics and potential ecological risk of heavy metals in soil irrigated with piggery waste, 16 soil samples were collected from the irrigated area of a pig farm in Chongqing. The concentrations and fractions of Cu, Zn, Cd, and Pb in the soil samples were determined. Three assessment methods (Single-factor pollution index, Nemerow pollution index, Geoaccumulation index) were used to evaluate pollution characteristics of the heavy metals in the soil samples. The bioavailability and potential ecological risk of the heavy metals were measured based on fraction distribution of the heavy metals in the soil. The results showed that the average concentrations of Cu, Zn, Cd, and Pb in soil samples were 30.80, 91.33, 0.55 mg·kg⁻¹, and 29.34 mg·kg⁻¹, respectively. Although the average concentrations of the heavy metals exceeded the soil background values of Chongqing, they were all below their secondary standards for environmental quality of soils(GB 15618—1995). The variation coefficient of the heavy metals ranked as follows: Cd>Cu>Zn>Pb, and the variability of the Cd and Cu concentrations in the soil samples was high, with large variation coefficients. The content of Cd in some soil samples reached the level of medium pollution, whereas none of the soil samples was polluted by Cu, Zn, or Pb. The residual phase was the main

收稿日期: 2017-12-29 录用日期: 2018-03-21

作者简介: 杨 璐(1993—), 女, 重庆市江津区人, 硕士研究生, 主要从事废水处理及污染物迁移研究。E-mail: 653420114@qq.com

*通信作者: 张 智 E-mail: zhangzhicqu@cqu.edu.cn

基金项目: 重庆市基础科学与前沿技术研究专项(cstc2017jcyjAX0206); 重庆市社会事业与民生保障科技创新专项(cstc2017shmsA20019); 水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07102001)

Project supported: Chongqing Research Program of Basic Research and Frontier Technology (cstc2017jcyjAX0206); Social Undertakings and People's Livelihood Security Innovation Project of Chongqing (cstc2017shmsA20019); National Science and Technology Major Project on Water Pollution Control and Treatment(2012ZX07102001)

fraction of Cu, Zn, and Pb, accounting for 85.52%, 68.40%, and 56.55%, respectively. Meanwhile, the main fraction of Cd was the reducible phase, which accounted for 52.65%. The bioavailability of the heavy metals ranked as follows: Cd>Zn>Pb>Cu. The bioavailable risk of Cd and Zn was higher than that of Cu and Pb. The results of individual potential ecological risk indicated that risk from Cu, Zn, Cd, and Pb in the soil samples was low, as calculated by the secondary standards for environmental quality of soils, whereas the ecological risk of Cd in the soil samples was medium, as calculated by the soil background value of Chongqing. In general, the ecological risk of the four heavy metals in the study area was low, according to the comprehensive potential ecological risk index.

Keywords: soil; heavy metals; fraction distribution; pollution characteristics; ecological risk assessment

2015年我国规模化猪场(年出栏500头以上)生猪出栏占比44%,《全国生猪生产发展规划(2016—2020年)》指出,至2020年,全国目标出栏500头以上生猪的规模化养殖场比重将达到52%。生猪养殖的规模化和集约化发展产生了大量的猪场粪污,而土地利用是实现粪污资源化的有效措施,但不可忽略由此带来的土壤重金属污染风险^[1]。为促进动物生长和防治疾病,重金属通常被高剂量地添加到猪饲料中,以致于猪饲料中存在不同程度的重金属超标现象,超标元素包括Cu、Zn、Cd、Pb、Cr、As等^[2-3]。而猪体对重金属的利用率低,绝大部分残留在粪便中。如潘寻等^[2]发现猪粪中能检测出饲料中所含有的所有元素,其中Cu、Zn的平均含量较高,分别达472.8、1 908.6 mg·kg⁻¹,均超出《农用污泥中污染物控制标准》的规定值。另外,沼液、沼渣和废水中也有重金属残留。如朱泉雯^[3]检测发现除猪粪中Cu、Zn、As、Cd、Pb超标严重外,沼液中Cu、Zn、As以及沼渣中Cu、Zn、Cd、Pb、Ni也严重超标。章杰等^[4]发现不同养殖模式下的猪场废水中,重金属污染物以Cu、Zn为主,同时含有一定量的Cd、Pb元素,4种重金属的浓度均超出《农田灌溉水质标准》的限值。国外学者研究也证实了养猪沼液和废水中存在一定量的重金属,且以Cu、Zn为主^[5-6]。

综上所述,饲料中的重金属添加剂致使猪场粪污中含有大量的重金属,粪污灌溉可能使这些重金属在环境中迁移、转化后累积于土壤中,直接或间接危害人体健康^[7]。饲料重金属添加剂的种类和土壤类型有地区差异性,为了了解重庆市长期灌溉猪场粪污的土壤是否存在重金属污染状况,有必要基于某一实际猪场对其灌溉区土壤重金属进行分析评价。鉴于重金属的总量是评价土壤污染程度的重要指标,而重金属的形态及比例是决定其在环境中的迁移性和毒性的关键因素^[8]。本文选取粪污中存在量较多的Cu、Zn及毒性较强的Cd、Pb作为目标元素,依托重庆市内在规模上、农业上发展种养模式结合较为典型的一家种猪场,通过采样分析猪场粪污、废水灌溉区的土壤重金

属的总量及形态,评价了猪场粪污、废水灌溉区土壤重金属污染程度和污染风险,为确定合理的灌溉体系和防治土壤重金属污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区位于重庆市潼南区花岩镇,该种猪场有完善的粪污处理系统,猪粪、猪尿干湿分离后,猪粪、粪渣外运至有机肥厂制成有机肥,尿液、废水经格栅、集水池、固液分离、沉淀池、酸化调节、UASB反应器、二级A/O、除磷沉淀、pH回调池、氧化塘处理后农用,周边配有500 hm²农田来消纳废水。猪场建立前,该地区以养殖散户为主,畜禽粪便几乎全部用作基肥。猪场建立后的近4 a来,每日的排粪量21 t,废水量600 m³,该地区大力发展种养模式结合,以有机肥为主,无机肥为辅,猪场的粪便和废水是周边土壤肥料的主要来源。

1.2 土壤样品采集与测试

土壤样品采样点遍及猪场内及场外,共设置16个,编号为S1~S16。每个采样点视情况采用不同的采样方法,如对污灌水田采用对角线法,对面积小、土壤均匀的地块采用梅花点法,对面积中等、土壤不均匀的地块采用棋盘式法,对坡地采用蛇形法,采集3~5个点的表层(0~20 cm)土壤混合为一个代表样。样品剔除石块、沙砾和植物残体等,风干后磨碎,过1 mm尼龙筛用于土壤pH的测定,过0.149 mm筛用于测定土壤重金属总量及分形态含量。

土壤pH采用土液比1:2.5进行配比,pH计法测定。土壤重金属全量的测定采用HF-HNO₃-HClO₄三酸消解法^[9]。土壤重金属形态分析采用BCR三步浸提法^[10],将土壤分为酸溶态、可还原态、可氧化态。残渣态在BCR的基础上,采用混酸消解方法提取^[11]。

1.3 土壤重金属污染评价方法

1.3.1 单因子污染指数法

该法利用实测数据和标准对比,能评价区域单一

重金属的污染程度,计算公式为:

$$P_i = C_i / S_i$$

式中: P_i 为土壤中重金属 i 的污染指数; C_i 为实测含量; S_i 为评价标准, 本文以国家土壤环境质量标准 (GB 15618—1995) 二级标准 (以下简称“土壤质量二级标准”) 的规定值计算。评判标准: $P_i \leq 1$ 时, 未受污染; $1 < P_i \leq 2$, 轻度污染; $2 < P_i \leq 3$, 中度污染; $P_i > 3$, 重度污染。

1.3.2 内梅罗污染指数法

该法可用于评价重金属的平均污染水平, 并突出污染最严重的重金属。计算公式为:

$$P_N = \sqrt{\frac{\bar{P}_i^2 + P_{i\max}^2}{2}}$$

式中: P_N 为内梅罗污染指数; $P_{i\max}$ 为土壤中重金属的最大污染分指数; \bar{P}_i 为各污染分指数的算术平均值。 $P_N \leq 0.7$, 清洁; $0.7 < P_N \leq 1.0$, 尚清洁; $1.0 < P_N \leq 2.0$, 轻度污染; $2.0 < P_N \leq 3.0$, 中度污染; $P_N > 3.0$, 重度污染。

1.3.3 地累积指数法

该法通常称为 Muller 指数, 不仅能反映重金属分布的自然变化特征, 而且可以判别人为活动对环境的影响, 是区分人为活动影响的重要参数。计算公式为:

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

式中: I_{geo} 为地累积指数; B_i 为重金属 i 的地球化学背景值, 本文以鲍丽然等^[12]调查的重庆渝西经济区土壤元素 (指标) 地球化学参数的背景值作为重金属的区域背景值; k 为考虑岩层差异所引起背景值变化的调整系数, 该值取 1.5。 I_{geo} 分级标准见表 1。

1.3.4 土壤重金属潜在生态污染评价

瑞典学者 Hakanson 提出的潜在生态污染指数法可反映某一特定环境中各种污染物的影响或多种污染物的综合影响, 综合考虑了多元素协同作用、毒性水平、污染浓度以及环境对重金属污染敏感性等因

表 1 地累积指数 (I_{geo}) 分级标准

Table 1 Criteria for index of geo-accumulation (I_{geo})

地累积指数 (I_{geo})	分级	污染程度
<0	0级	无污染
0~1	1级	无污染~轻微污染
1~2	2级	中污染
2~3	3级	中污染~强污染
3~4	4级	强污染
4~5	5级	轻污染~极强污染
>5	6级	极强污染

素, 消除了区域差异性及各源污染的影响, 在土壤重金属风险评价中得到广泛应用^[13]。 Hakanson 潜在生态风险指数计算公式为:

$$C_i^* = C_i / C_n^i$$

$$E_i^* = T_i^* \times C_i^*$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i^* = \sum_{i=1}^n T_i^* \times C_i^* = \sum_{i=1}^n T_i^* \times \frac{C_i}{C_n^i}$$

式中: C_i^* 为土壤中重金属 i 相对参比值的污染参数; C_n^i 为参比值, 本文以土壤质量二级标准和区域背景值作参比值; E_i^* 为重金属 i 的潜在生态风险参数; T_i^* 为重金属 i 的毒性响应系数, 参考 Hakanson^[14] 制定的标准化重金属毒性响应系数, Cu、Zn、Cd、Pb 分别为 5、1、30、5; RI 为土壤重金属综合潜在生态风险指数。重金属潜在生态危害指标与分级标准见表 2^[13]。

表 2 土壤重金属潜在生态危害分级标准^[13]

Table 2 Classification of potential ecological risk of heavy metals in soil^[13]

潜在生态风险参数 E_i^* 范围	单因子生态风险污染程度	综合潜在生态风险指数 RI 范围	总的潜在生态风险程度
$E_i^* < 40$	轻微	$RI < 150$	轻微
$40 \leq E_i^* < 80$	中等	$150 \leq RI < 300$	中等
$80 \leq E_i^* < 160$	强	$300 \leq RI < 600$	强
$160 \leq E_i^* < 320$	很强	$RI \geq 600$	很强
$E_i^* \geq 320$	极强		

1.3.5 土壤重金属生物有效性

重金属的酸溶态 (T_1) 容易被植物吸收, 可还原态 (T_2) 和可氧化态 (T_3) 不易被植物吸收, 残渣态 (T_4) 几乎不被植物吸收。根据植物利用的难易程度, 计算生物活性系数 K_i 值, 将重金属分为可利用态 [$K_1 = (T_1 + T_2) / (T_1 + T_2 + T_3 + T_4)$]、中等利用态 [$K_2 = T_3 / (T_1 + T_2 + T_3 + T_4)$] 和难利用态 [$K_3 = T_4 / (T_1 + T_2 + T_3 + T_4)$]^[15], 从而评价重金属的生物有效性。

1.4 数据处理

实验数据采用 Excel 2016 和 Origin Pro 8.5 软件进行分析和处理。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属总量分布特征

根据《土地利用现状分类标准》(GB/T 21010—2017) 二级类, 将采样点分为不同的土地利用类型。鉴于采样点均是采用猪场粪污灌溉, 本文不严格区分采样点来自猪场内还是场外。16 个典型土壤样品重金属含量及 pH 值见表 3。

统计发现,灌溉区 Cu、Zn、Cd、Pb 的平均含量分别为 30.80、91.33、0.55、29.34 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤平均 pH 值为 8.36,总体呈弱碱性。与土壤质量二级标准相比,各采样点中只有 Cd 有 4 个超标点。而 Cu、Zn、Cd、Pb 的平均含量均超过了区域背景值,超标率分别为 26.23%、8.73%、150%、4.79%,超标点分别有 12、10、10、10 个,其中 Cu 的超标点最多。

变异系数反映离散程度,该值越大,表示土壤重金属含量受人类活动干扰越强烈。变异系数 <0.1 为弱变异,0.10~0.30 为中等变异, >0.30 为强变异^[16]。各元素的变异系数 Cd (1.06) $>$ Cu (0.31) $>$ Zn (0.23) $>$ Pb (0.14),Cd、Cu 属于强变异性水平,Zn、Pb 属于中等变

异性水平。

调研发现,猪场猪粪中 Cu、Zn、Cd、Pb 的含量分别为 21.94~1 202.36、200~1 512.67、0.45~1.37、2.46~3.98 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。处理达标的废水中 4 种金属的含量分别为 0.021、0.014 8、0.001 6、0.000 7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,推测猪粪的施用可能是造成土壤 Cu、Zn 累积以及离散的主要原因,Cd 和 Pb 的累积和离散可能是由其他人为活动引起的。

2.2 土壤重金属污染评价

2.2.1 单因子污染指数法评价结果

土壤重金属元素单因子污染指数计算结果见表 4。单因子污染指数平均值 Cd $>$ Cu \approx Zn $>$ Pb。只有 Cd

表 3 养猪场周边灌溉区土壤重金属和 pH 含量情况

Table 3 Heavy metal concentrations and pH value in soils around irrigation area of pig farm

土地利用类型	编号	种植作物	测定元素/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$				pH
			Cu	Zn	Cd	Pb	
空闲地	S1	无	15.58	69.21	0.22	27.09	8.40
	S2	无	30.78	71.19	0.05	33.19	8.72
乔木林地	S3	白杨树	55.15	128.09	0.28	22.82	8.14
	S4	常青树	33.47	76.74	1.69	30.06	8.73
竹林地	S5	水竹	27.05	90.96	0.49	33.34	8.52
旱地	S6	白菜 1#	32.21	139.10	0.08	31.56	8.16
	S7	白菜 2#	29.12	99.34	1.36	33.82	8.55
果园	S8	空心菜 1#	36.81	88.56	0.14	27.28	8.78
	S9	空心菜 2#	19.95	98.88	0.16	31.20	7.05
	S10	柑橘 1#	24.64	93.33	0.37	22.87	8.46
人工牧草地	S11	柑橘 2#	30.65	84.92	1.02	24.98	8.45
	S12	象草	38.17	59.44	1.67	24.31	8.62
其他草地	S13	芦苇 1#	24.35	75.53	0.11	28.65	8.51
	S14	芦苇 2#	43.00	80.98	0.24	32.37	8.12
水田	S15	水稻 1#	23.28	94.22	0.79	36.86	8.11
	S16	水稻 2#	28.61	110.86	0.05	28.96	8.41
		平均值	30.80	91.33	0.55	29.34	8.36
		标准差	9.48	21.10	0.58	4.20	0.41
		变异系数	0.31	0.23	1.06	0.14	0.05
		区域背景值 ^[12]	24.40	84.00	0.22	28.00	6.48
		国家土壤环境质量二级标准(pH $>$ 7.5)	100	300	0.60	350	—

表 4 研究区土壤重金属元素单因子污染指数评价结果

Table 4 The results of single-factor pollution index of heavy metals in soils

元素	P_i			样点数量/个			
	最小值	最大值	平均值	未污染	轻度污染	中度污染	重度污染
Cu	0.16	0.55	0.31	16	0	0	0
Zn	0.20	0.46	0.30	16	0	0	0
Cd	0.08	2.82	0.91	11	2	3	0
Pb	0.07	0.11	0.08	16	0	0	0

属于有污染状态,其中S11、S15属于轻度污染,S4、S7、S12属于中度污染。

2.2.2 内梅罗污染指数法评价结果

采用内梅罗综合污染指数法计算猪场灌区土壤重金属各元素的污染指数结果如下所示:

$$\text{Cu: } \bar{P}_i=0.31, P_{\text{imax}}=0.55, P_N=0.45(\text{清洁})$$

$$\text{Zn: } \bar{P}_i=0.30, P_{\text{imax}}=0.46, P_N=0.39(\text{清洁})$$

$$\text{Cd: } \bar{P}_i=0.91, P_{\text{imax}}=2.82, P_N=2.10(\text{中度污染})$$

$$\text{Pb: } \bar{P}_i=0.08, P_{\text{imax}}=0.11, P_N=0.10(\text{清洁})$$

由计算结果可知,灌溉区土壤Cd属于中度污染,土壤几乎不受Cu、Zn、Pb的污染,土壤环境相对安全,4种金属对土壤的污染风险性为Cd>Cu>Zn>Pb。

2.2.3 地累积指数法评价结果

土壤重金属地累积指数污染等级结果见表5。Cu有4个点(S3、S14、S8、S12),Zn有2个点(S3、S6),Cd有2个点(S5、S10)可能有污染风险。另外,Cd有2个点(S11、S15)属于中风险状态,3个点(S4、S7、S12)属于中等偏强风险状态。Pb没有污染风险。

综上,采用不同的污染评价方法对土壤重金属总量的评价结果有共性。总体来说,猪场灌区土壤Cd污染风险最大,个别采样点已存在中度污染。鉴于养猪粪污中Cd的含量少,实际农用过程中需要找寻原因以降低Cd风险。土壤虽未受到Cu、Zn污染,但 I_{geo} 显示出极个别点介于从无到有的污染等级,鉴于猪场粪污中高含量Cu、Zn的存在,农用时需要密切关注这两种重金属在土壤中的含量变化,防止污染的发生。另外,土壤不存在Pb污染。

2.3 土壤重金属分形态含量分布特征

重金属形态含量百分比是指重金属各形态含量占总量的比例,更准确地指示环境污染对土壤的冲击^[17]。各形态的稳定性有差异, T_1 为易变型, T_2 、 T_3 为可变型, T_4 为不可变型。在未受污染的自然土壤中, T_1 所占比例很低, T_4 所占比例较高,在污染的土壤中 T_4 含量较低,外源重金属会转化为具有活性的形

态^[18]。猪场粪污灌区土壤样品重金属各形态质量比数据见表6,各采样点重金属分形态含量及占比情况见图1。

灌区内土壤Cu主要以残渣态存在,非残渣态占比约为15%。说明Cu易与土壤中的有机物和矿物质形成难分解的有机络合物和硫化铜等难分解矿物^[19],但Cu的各形态均处于强变异水平,人为活动对猪场Cu形态分布的影响大。

Zn主要以残渣态存在,但非残渣态的比例较大,约占总量的43%,且处于强变异水平,此部分Zn容易释放出来造成二次污染,因此Zn存在较大的环境风险。

Cd的残渣态占比小,非残渣态比例几近88%。非残渣态中,可变型还原态比例高达53%,接近刘艳萍等^[9]研究养殖废水灌区内土壤重金属Cd形态分布时得出的结论。总的来说,Cd的非残渣态比例大,离散程度也大,表现出了较强的环境风险。

Pb主要以稳定残渣态存在,这可能是由于Pb容易与土壤中的铁锰氧化物结合成螯合物或络合物^[20]。非残渣态约占总量的32%,但变异系数较大,说明Pb虽然在形态上表现出环境风险小,但其形态分布在一定程度上受人类活动的影响。

图1显示不同重金属元素在同一个采样点中的化学形态分布不同,同一种元素在不同采样点中的形态分布也具有差异性。总体来说,不同元素形态平均变异系数以Cd最大,Cu、Zn次之,Pb最小。Cu、Zn的变异系数由大到小表现为酸溶态、可还原态、可氧化态、残渣态,这与钟晓兰等^[21]的研究结果一致。Cd的变异系数表现为可还原态、酸溶态、残渣态、可氧化态。Pb的变异系数表现为可还原态、可氧化态、酸溶态、残渣态。总体来说,非残渣态较残渣态的变异系数大,说明重金属次生相态含量受外界干扰比较显著,具有较强的空间分异,这种空间分异是耕作情况、管理措施、种植制度、污染源引入等人为活动综合作用的结果。

表5 土壤重金属地累积指数污染等级统计

Table 5 Geo-accumulation index and classification of heavy metals in soils

元素	最小值	最大值	均值	样点数量/个						
				无污染	无~轻微污染	中污染	中~强污染	强污染	强~极强污染	极强污染
Cu	-1.23	0.59	-0.31	12	4	0	0	0	0	0
Zn	-1.08	0.14	-0.50	14	2	0	0	0	0	0
Cd	-2.72	2.36	-0.14	9	2	2	3	0	0	0
Pb	-0.88	-0.19	-0.53	16	0	0	0	0	0	0

2.4 土壤重金属生物有效性和潜在生态污染评价

依据表2数据计算各重金属的生物有效性结果

2.4.1 土壤重金属生物有效性

如表7所示。Cu、Zn和Pb的生物活性系数均表现为

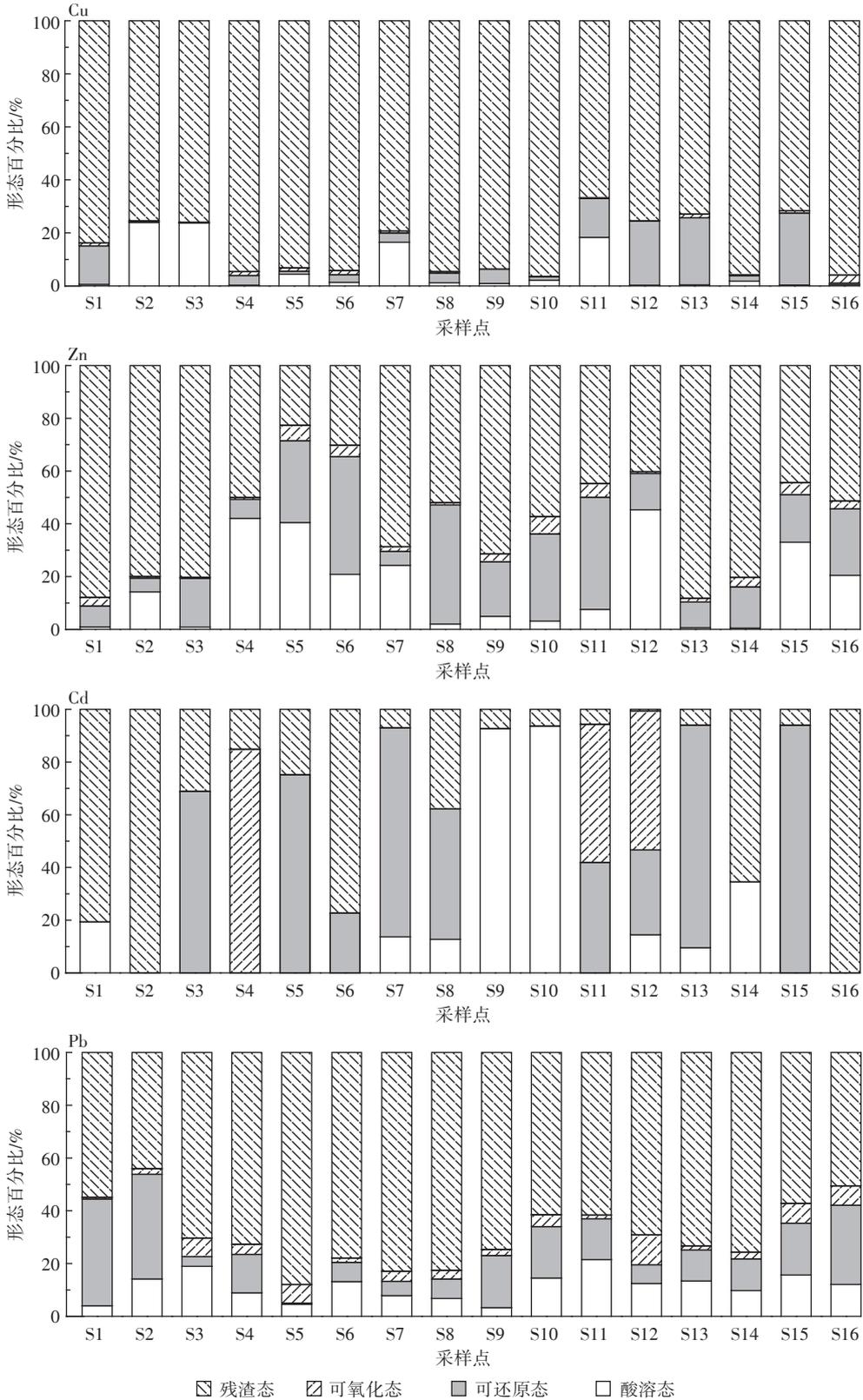


图1 各采样点土壤重金属的形态分布

Figure 1 The distribution of heavy metals in soil at various sampling sites

表6 土壤中重金属元素各形态质量比及统计

Table 6 Chemical form distribution of heavy metals in soils

元素	形态	最小值/mg·kg ⁻¹	最大值/mg·kg ⁻¹	平均值/mg·kg ⁻¹	标准差/mg·kg ⁻¹	变异系数	百分比/%
Cu	酸溶态	0.08	7.37	1.82	2.54	1.40	5.90
	可还原态	0.04	9.26	2.39	3.04	1.27	7.75
	可氧化态	ND	0.85	0.26	0.26	1.00	0.83
	残渣态	13.06	51.39	6.34	9.66	1.52	85.52
	全量	15.58	55.15	30.80	9.48	0.31	100
Zn	酸溶态	0.36	51.82	15.41	16.11	1.05	17.14
	可还原态	3.70	61.96	20.81	16.83	0.81	23.15
	可氧化态	0.31	7.45	2.83	2.30	0.81	3.16
	残渣态	19.89	69.89	50.83	14.33	0.28	56.55
	全量	49.37	139.00	89.87	22.37	0.25	100
Cd	酸溶态	ND	0.35	0.08	0.11	1.38	14.08
	可还原态	ND	1.43	0.29	0.44	1.52	52.65
	可氧化态	ND	0.88	0.11	0.26	2.36	21.02
	残渣态	0.01	0.18	0.07	0.05	0.70	12.25
	全量	0.05	1.69	0.54	0.58	1.07	100
Pb	酸溶态	1.01	5.64	3.23	1.48	0.46	11.22
	可还原态	0.09	13.44	4.66	3.71	0.80	16.22
	可氧化态	0.18	2.71	1.20	0.81	0.67	4.16
	残渣态	12.88	27.72	19.66	4.61	0.23	68.40
	全量	20.88	36.00	28.75	4.64	0.16	100

注:ND表示未检测出;各形态占总量的百分比以平均值计。

Note:ND means the element is not detected;The percentage of the total amount of each form is measured by the average.

表7 土壤重金属的生物有效性

Table 7 Bioavailability of heavy metals in soil

生物活性系数	Cu	Zn	Cd	Pb
K_1	0.137	0.403	0.667	0.274
K_2	0.008	0.031	0.210	0.042
K_3	0.855	0.566	0.123	0.684

$K_3 > K_1 > K_2$,表明它们不易被外界生物利用,对生物体造成影响的能力是有限的。但值得注意的是Zn的 K_1 高达0.4,鉴于Zn在土壤中的总量高,实际中不可忽视Zn的潜在危害。Cd的生物活性系数变化规律为 K_1

$> K_2 > K_3$, K_1 远大于 K_2 和 K_3 ,说明土壤中的Cd容易进入生物体,虽然灌区Cd总量小,但形态引起的环境风险高,应该引起足够的重视。4种重金属的 K_1 值由大到小为Cd>Zn>Pb>Cu,Cu和Pb有效性较低,环境风险小。

2.4.2 土壤重金属潜在生态污染评价

酸溶态、可还原态及可氧化态在环境中的稳定性差,本文以这三者之和为依据做出的生态环境评价结果见表8。以土壤质量二级标准为参比值,各重金属的 E_i^p 平均值均小于40,单项潜在生态风险均为轻微等级,生态危害程度较低。以区域背景值为参比值时,

表8 土壤重金属单项潜在生态风险参数和综合潜在生态风险指数

Table 8 Indexes of single factor and comprehensive potential ecological risk of heavy metals in soil

参比值	统计值	E_i^p				RI
		Cu	Zn	Cd	Pb	
土壤质量二级标准	最小值	0.04	0.03	ND	0.04	26.74
	最大值	0.51	0.33	83.13	0.27	
	均值	0.23	0.14	26.25	0.12	
土壤区域背景值	最小值	0.18	0.10	ND	0.47	74.56
	最大值	2.08	1.18	226.70	3.39	
	均值	0.93	0.48	71.60	1.55	

唯有Cd的平均值介于40~80之间,其单项生态潜在风险达到中等水平。两种参比值下,RI分别为26.74和74.56,均小于80,重金属的综合潜在生态风险为轻微等级,表明采样区整体的重金属污染风险低。参比值的选取影响重金属对综合生态风险指数的贡献程度,参比土壤质量二级标准,贡献率Cd>Cu>Zn>Pb,而参比区域背景值,贡献率Cd>Pb>Cu>Zn,但两种参比值下均以Cd的贡献率最大,说明采样区需要注意Cd的污染防治。

3 结论

(1)养猪场灌溉区土壤呈弱碱性,以重金属的总量来看,Cu、Zn、Cd、Pb的均值均超过了区域背景值,变异系数Cd>Cu>Zn>Pb,Cd和Cu已达强变异水平。

(2)采用单因子污染指数法、内梅罗污染指数法、地累积指数法等污染评价方法对土壤重金属进行污染评价得出,土壤个别样点存在中度的Cd污染,但不存在Cu、Zn、Pb污染。

(3)重金属种类和采样点的不同使土壤重金属形态分布具有差异性,土壤中Cu、Zn、Pb均主要以残渣态存在,Cd主要以可还原态存在。四种重金属的形态平均变异系数以Cd最大,Cu、Zn次之,Pb最小。总体来说,残渣态的变异系数较非残渣态的小。

(4)生物活性系数Cd>Zn>Pb>Cu,Cd最易被外界生物利用。以非残渣态之和为依据,参比土壤质量二级标准,各重金属的潜在生态风险均为轻微级,参比区域背景值,Cd的生态风险为中等水平,其余元素均为轻微级。4种重金属的综合潜在生态风险为轻微等级。

参考文献:

[1] Gunkel-Grillon P, Roth E, Laporte-Magoni C, et al. Effects of long term raw pig slurry inputs on nutrient and metal contamination of tropical volcanogenic soils, Uvéa Island (South Pacific)[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 533:339-346.

[2] 潘 寻, 韩 哲, 贲伟伟. 山东省规模化猪场猪粪及配合饲料中重金属含量研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(1): 160-165.

PAN Xun, HAN Zhe, BEN Wei-wei. Heavy metal contents in pig manure and pig feeds from intensive pig farms in Shandong Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(1): 160-165.

[3] 朱泉雯. 重金属在猪饲料-粪污-沼液中的变化特征[J]. *水土保持研究*, 2014, 21(6): 284-289.

ZHU Quan-wen. Distribution characteristics of heavy metals in feeds, pig manures and biogas slurry[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2014, 21(6): 284-289.

[4] 章 杰, 王 永, 马 力, 等. 种养结合循环利用模式下养殖废水污染物分析[J]. *西南民族大学学报(自然科学版)*, 2011, 37(2): 222-227.

ZHANG Jie, WANG Yong, MA Li, et al. Study on waste water pollutant from planting and breeding recycled model[J]. *Journal of Southwest University for Nationalities*, 2011, 37(2): 222-227.

[5] Kim J C, Heo J M, Nicholls R R, et al. The use of trivalent metal markers for estimating the individual feed intake of young pigs[J]. *Livestock Science*, 2010, 133(1/2/3): 70-73.

[6] Cestonaro D A A, Kunz A, Radis Steinmetz R L, et al. Zinc and copper distribution in swine wastewater treated by anaerobic digestion[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 141: 132-137.

[7] 刘红恩, 聂兆君, 刘世亮, 等. 养殖污水灌溉对土壤养分和重金属含量的影响[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(增刊1): 47-51.

LIU Hong-en, NIE Zhao-jun, LIU Shi-liang, et al. Effects of livestock wastewater irrigation on soil nutrient and copper, zinc and arsenic concentrations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(Suppl 1): 47-51.

[8] Singh J, Kalamdhad A S. Assessment of bioavailability and leachability of heavy metals during rotary drum composting of green waste(water hyacinth)[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 52(2): 59-69.

[9] 刘艳萍, 刘鸿雁, 吴龙华, 等. 贵阳市某蔬菜地养殖废水污灌土壤重金属、抗生素复合污染研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(3): 1074-1082.

LIU Yan-ping, LIU Hong-yan, WU Long-hua, et al. Co-contamination of heavy metals and antibiotics in soils under husbandry wastewater irrigation in Guiyang City[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(3): 1074-1082.

[10] Rosas-Castor J M, Portugal L, Ferrer L, et al. Arsenic fractionation in agricultural soil using an automated three-step sequential extraction method coupled to hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 874(Suppl C): 1-10.

[11] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进BCR法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(11): 1881-1884.

ZHANG Chao-yang, PENG Ping-an, SONG Jian-zhong, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. *Ecology & Environmental Sciences*, 2012, 21(11): 1881-1884.

[12] 鲍丽然, 龚媛媛, 严明书, 等. 渝西经济区土壤地球化学基准值与背景值及元素分布特征[J]. *地球与环境*, 2015, 43(1): 31-40.

BAO Li-ran, GONG Yuan-yuan, YAN Ming-shu, et al. Element geochemical baseline and distributions in soil in Chongqing West Economic Zone, China[J]. *Earth & Environment*, 2015, 43(1): 31-40.

[13] 于云江, 胡林凯, 杨 彦, 等. 典型流域农田土壤重金属污染特征及生态风险评价[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(12): 1523-1527.

YU Yun-jiang, HU Lin-kai, YANG Yan, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils of a typical basin[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(12): 1523-1527.

[14] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-

- 1001.
- [15] 薛喜成, 陈 菲. 小峪河金矿区土壤、植被重金属污染研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2013, 41(8): 141-148.
XUE Xi-cheng, CHEN Fei. Heavy metal pollution on soil and vegetation in Xiaoyu gold mining area[J]. *Journal of Northwest A&F University*, 2013, 41(8): 141-148.
- [16] 韦绪好, 孙庆业, 程建华, 等. 焦岗湖流域农田土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(12): 2304-2311.
WEI Xu-hao, SUN Qing-ye, CHENG Jian-hua, et al. Pollution and potential ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils in Jiaogang Lake Basin, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(12): 2304-2311.
- [17] Sahuquillo A, López-Sánchez J F, Rubio R, et al. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 382(3): 317-327.
- [18] Nyamangara J. Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 1998, 69(2): 135-141.
- [19] Lu Y, Gong Z, Zhang G, et al. Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China[J]. *Geoderma*, 2003, 115(1/2): 101-111.
- [20] Li X D, Shen Z G, Wai O WH, et al. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42(3): 215-223.
- [21] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4): 1266-1273.
ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, HUANG Ming-li, et al. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors[J]. *Ecology & Environmental Sciences*, 2009, 18(4): 1266-1273.