

中文核公期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

# 磷化工区农田土壤重金属的空间变化与源解析

杨光,唐翔宇,关卓,崔俊芳,程建华

引用本文:

杨光,唐翔宇,关卓,崔俊芳,程建华.磷化工区农田土壤重金属的空间变化与源解析[J].农业环境科学学报,2023,42(10): 2220-2230.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1246

# 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

# 细河流域农田土壤重金属污染评价及来源解析

宁翠萍,李国琛,王颜红,李波,田莉,王世成 农业环境科学学报.2017,36(3):487-495 https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1222

贵州省某县辣椒种植区土壤重金属空间分布特征及来源解析

曾庆庆, 付天岭, 邹洪琴, 滕浪, 吴康, 谢挺, 何腾兵 农业环境科学学报. 2021, 40(1): 102-113 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0665

基于PMF和Pb同位素的农田土壤中重金属分布及来源解析

陈锦芳,方宏达,巫晶晶,林锦美,蓝伟斌,陈进生 农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1026-1035 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1170

# 湖南省某县稻田土壤重金属污染特征及来源解析

穆莉, 王跃华, 徐亚平, 李军幸, 戴礼洪, 姜红新, 刘潇威, 赵玉杰, 陈芳 农业环境科学学报. 2019, 38(3): 573-582 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0791

安徽省典型区农用地土壤重金属污染成因及特征分析

尹国庆, 江宏, 王强, 聂静茹, 马友华, 胡宏祥 农业环境科学学报. 2018, 37(1): 96-104 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0911



关注微信公众号,获得更多资讯信息

杨光,唐翔宇,关卓,等.磷化工区农田土壤重金属的空间变化与源解析[J].农业环境科学学报,2023,42(10):2220-2230. YANG G, TANG X Y, GUAN Z, et al. Spatial distribution pattern and sources of metal pollutants in farmland soils near a phosphorus chemical industrial zone [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42(10): 2220-2230.

# 磷化工区农田土壤重金属的空间变化与源解析

# 杨光1,2,唐翔宇1,3\*,关卓1,崔俊芳1,程建华3

(1.中国科学院、水利部成都山地灾害与环境研究所,成都 610299; 2.中国科学院大学,北京 100049; 3.浙江农林大学亚热带森 林培育国家重点实验室,杭州 311300)

摘 要:为查明磷化工区周边农田土壤污染物的空间分布特征、生态风险及来源构成,以磷化工区下风向农田区为对象,采样测 定土壤的重金属污染物(V、Zn、Cr、Ni、Cu、Mo、Cd、Pb、Mn)含量,分析主要污染物的赋存形态,采用污染指数和潜在生态风险指数 评价污染级别,运用正定矩阵因子分解法(PMF)解析污染物来源。结果表明:农田土壤中的主要重金属污染物为Cd和Zn,部分地 区土壤Zn超标,该农田土壤属于轻度污染。Cd的超标最为严重,且距离磷化工区越近,超标倍数越高;随距离增大,交换态Cd含 量急剧下降,而残渣态Cd含量总体上升;与磷化工区距离≤500m范围内采样点土壤的Cd污染级别及生态风险相对较高;对于污 染程度最高的Cd,工业污染源的外源转入贡献率为56.2%,大气沉降和尾气排放源的外源转入贡献率为43.8%。研究区土壤Cd 污染与磷化工区密切相关,因此需加强工业污染源治理和环境综合整治,以确保农业生产安全。

关键词:土壤;重金属;形态;PMF模型;源解析;空间变化

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)10-2220-11 doi:10.11654/jaes.2022-1246

# Spatial distribution pattern and sources of metal pollutants in farmland soils near a phosphorus chemical industrial zone

YANG Guang<sup>1, 2</sup>, TANG Xiangyu<sup>1, 3\*</sup>, GUAN Zhuo<sup>1</sup>, CUI Junfang<sup>1</sup>, CHENG Jianhua<sup>3</sup>

(1. Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610299, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of Subtropical Silviculture, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: Identifying spatial distribution characteristics, ecological risks, and pollutant sources in farmland soils near a phosphorus chemical industrial zone is critical to pollution control and the safe utilization of contaminated farmland. Soil samples were obtained from the downwind farmland of the phosphorus chemical industrial zone and evaluated for metal pollutant concentration and major pollutant speciation. The degree of pollution in soil samples was evaluated using a pollution index and a potential ecological risk index. Source apportionment of pollutants in soil samples was performed by positive matrix factorization (PMF). The results revealed that the primary heavy metal pollutants in farmland soils were Cd and Zn, where Cd was the pollutant that seriously exceeded the standard. The closer the soil sampling site was to the phosphorus chemical industrial zone, the greater the soil Cd contamination. The content of exchangeable Cd declined rapidly as one moved away from the phosphorus chemical industrial zone, but residual Cd rose generally. The amounts of soil Cd contamination and ecological risk at sampling points within 500 m of the phosphorus chemical industrial zone were relatively high. Industrial pollution sources contributed 56.2% of Cd, with the highest soil contamination level, whereas atmospheric deposition and exhaust

收稿日期:2022-12-05 录用日期:2023-03-10

作者简介:杨光(1993—),男,辽宁沈阳人,博士,主要研究方向为土壤重金属污染。E-mail:yangguang@imde.ac.cn

<sup>\*</sup>通信作者:唐翔宇 E-mail:xytang@imde.ac.cn

基金项目:四川省科技计划项目(2018SZDZX0029,2022YFS0500);国家自然科学基金项目(42177379,42007361)

Project supported: Sichuan Science and Technology Program (2018SZDZX0029, 2022YFS0500); The National Natural Science Foundation of China (42177379,42007361)

2221

emission sources contributed 43.8%. Soil pollution in this study area was closely related to the phosphorus chemical industry. Therefore, it is necessary to strengthen industrial pollution source control and comprehensive environmental management to ensure the safety of agricultural production.

Keywords: soil; heavy metal; form; PMF model; source apportionment; spatial variation

土壤重金属污染具有潜伏性、不可逆性和长期 性,且其污染后果严重,不仅能够引起土壤组成、结构 和功能的变化,还会抑制农作物生长,造成经济损 失<sup>11]</sup>。更重要的是,重金属可通过食物链富集后进入 人体,严重危害人体健康。镉米、砷毒、血铅等环境公 害事件常见诸报道,土壤重金属污染已经成为备受关 注的环境问题之一<sup>[2]</sup>。2014年公布的《全国土壤污染 状况调查公报》显示<sup>[3]</sup>,全国土壤总调查点位超标率 为16.1%,中南、西南地区土壤重金属污染较为突出。 其中,重金属污染物Cd、Ni、Cu、Hg、Pb、Cr、Zn的点位 超标率分别为7.0%、4.8%、2.1%、1.6%、1.5%、1.1%、 0.9%,以Cd的污染超标点位比例最高。

不同形态的重金属污染物会产生不同的环境效 应,从而影响其生物毒性和迁移性<sup>[2,4]</sup>。辨识土壤中 重金属污染物的来源,查明其赋存形态及其空间变化 规律,可为土壤重金属污染的针对性治理提供参考。 源解析技术是对污染来源进行定性(源识别)或定量 (源解析)判断的方法。源解析模型主要分为受体模 型和扩散模型两种类型。扩散模型以污染源为研究 对象,根据污染物排放量、研究区与排放源距离、污染 物的理化性质以及气象条件等参数,应用扩散方程计 算源贡献量。但扩散模型无法应用于源强难以确定 的开放源<sup>[5]</sup>。

受体模型主要有富集因子法、同位素标记法、 UNMIX法、主成分/绝对主成分-受体模型(PCA/ APCS-MLR)和正定矩阵因子分解法(PMF)等<sup>[6]</sup>。其 中,PMF是由美国环保署(USEPA)组织开发的源解析 模型,可在源未知的情况下应用非负因子分析来弱化 源解析结果的不确定性,从而提高其精确性<sup>[7-8]</sup>。与 扩散模型相比,受体模型不依赖于污染源排放条件、 气象、地形等因素,不用追踪污染物迁移过程,避开了 扩散模型的缺点。近年来,已有许多学者应用 PMF 模型进行土壤重金属源解析研究,并获得了准确可信 的结果<sup>[9-11]</sup>。

成都平原是我国西部工业集中区分布较多的区域,磷矿资源丰富,其开采及生产过程会带来环境重 金属污染问题。李杰等<sup>[12]</sup>调查发现成都、德阳、蒲江 彭山3个典型城市土壤中的重金属Cd均超过土壤二 级质量标准,其中德阳地区超标最为严重;李佳宣 等<sup>[13]</sup>对什邡市磷石膏堆及周围土壤重金属含量的研 究发现,长期堆放磷石膏使周围土壤重金属含量升 高,其中Cd、Pb尤为明显。前人研究多集中在土壤、 植物和水体污染情况及污染物质重金属含量特征方 面,而有关工业集中区周边农田土壤重金属污染评价 及其源解析的研究工作相对较少,特别是对土壤Cd 赋存形态及其空间变化规律的认识尚有所欠缺。本 研究运用地统计学方法分析农田土壤金属污染物(包 括不同形态Cd)的空间分布特征,基于污染负荷指数 法和潜在生态危害指数法评价其污染现状,采用PMF 模型进行来源解析,以期为磷化工区周边农田土壤环 境质量的全面评估、重金属污染源的综合治理以及土 壤资源的合理利用提供科学依据。

# 1 材料与方法

#### 1.1 研究区概况

研究区位于成都平原西北部(31°09'N,104°14' E),其概况如图1所示。该地区属亚热带季风气候, 年平均气温16℃,年平均降雨量940 mm,夏季盛行 风向为东北风。什邡处于龙门山地槽边缘坳陷带中 南段之什邡---绵竹复式褶皱带,山区约占全市总面积 的60%,耕地约占总面积的30%,土壤以水稻土为主。 什邡是我国六大磷矿基地之一,研究区的东北部为磷 化工区,产品主要包括黄磷、磷酸以及磷酸盐(化肥、 工业材料等)。农业灌溉水主要来自地表水(湔江), 施肥为有机肥和化肥综合使用。

#### 1.2 样品采集与测定

在磷化工区的下风向农田区,沿3个方向(西南 偏西、西南、南)在距磷化工区20、500、1000、1500、 2000、3000m和4000m处分别采集农田表层(0~20 cm)土壤(图1)。在每个点位,设立3个10m×10m的 样方,采样区相距约10m。在每个样方中,随机采集 3个土壤样品,将其制为一个混合样。2019年2月,在 21个点位共采集了63份土壤样品并制成21个混合 样,用冷藏箱运回实验室。将土壤样品风干后研磨并 过10目和200目筛以测定不同指标。

用pH计(PHS-3C, INESA Instrument, 中国)以1:



图 1 研究区采样图 Figure 1 Sampling map of study area

5(m/V)的土水比测量过10目筛的土壤pH值。在分析元素含量之前,用混合强酸(HF、HNO<sub>3</sub>和HClO<sub>4</sub>)消 煮过200目筛的土壤样品。样品中主要元素(Al、Ca、 Fe、K、Mg、Mn和P)的含量用电感耦合等离子体原子 发射光谱仪(ICP-AES)(Profile DV,利曼-徕伯斯,美 国)测定,其他(重)金属元素(Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb、 Mo、V和Ti)的含量采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)(7700x,安捷伦,美国)测定。

# 1.3 研究方法

# 1.3.1 污染指数法

单因子污染指数法是对单种污染物的污染程度 进行评价的方法,计算公式如下<sup>[14-15]</sup>:

$$P_i = C_i / B_i \tag{1}$$

式中:*P*<sub>*i*</sub>为单因子污染指数;*C*<sub>*i*</sub>为实测值;*B*<sub>*i*</sub>为背景值, 选择四川省成都经济区土壤背景值作为标准<sup>[16]</sup>。每 种污染物的污染指数分为无污染(*P*<sub>*i*</sub><1)、轻度污染 (1≤*P*<sub>*i*</sub><3)、中度污染(3≤*P*<sub>*i*</sub><6)和重度污染(*P*<sub>*i*</sub>≥6)。

污染负荷指数法是反映综合污染程度的一种方法,用于描述单一位点多种污染物的综合污染程度, 计算公式如下<sup>[17-18]</sup>:

$$PLI = \sqrt[n]{P_1 \times P_2 \times \dots \times P_n}$$
(2)

式中:PLI为污染负荷指数;n为污染物个数。污染负荷指数评价标准:PLI<1,无污染;1<PLI<2,轻度污染;2<PLI<3,中度污染;PLI>3,重度污染。

#### 农业环境科学学报 第42卷第10期

Hakason 提出的潜在生态风险指数(Potential ecological risk index)是计算土壤污染物潜在风险的有效定量方法<sup>[15,19]</sup>。该方法综合考虑了土壤中污染物的含量和毒性水平,可评估一种或多种污染物的潜在生态危害程度,被广泛应用于沉积物及土壤重金属污染评价<sup>[20-21]</sup>,计算公式如下:

$$RI = \sum_{i=1}^{n} E_r^i = \sum_{i=1}^{n} T_i \times C_i / C_n^i$$
(3)

式中:RI为土壤污染物的潜在生态风险指数,根据RI值,可将土壤潜在风险程度划分为轻微(RI<150)、中 度(150 $\leqslant RI$ <300)、强度(300 $\leqslant RI$ <600)、很强(RI>600) 4个等级;E为第i种污染物的潜在生态风险系数,根 据E:值将风险级别划分为轻微(E,<40)、中度(40 $\leqslant E$ ,< 80)、强度(80 $\leqslant E$ ,<160)、很强(160 $\leqslant E$ ,<320)、极强(E,> 320)5个等级; $T_i$ 为第i种污染物的毒性系数,参考相 关研究<sup>[15,22]</sup>,各种(重)金属元素的毒性系数分别取Mn= Zn=1、V=Cr=2、Ni=Pb=Cu=5、Mo=15、Cd=30; $C_i$ 为污染 物i的实测含量值; $C_i$ 为污染物i的背景值,取值与 1.3.1 中背景值相同。

# 1.3.3 土壤重金属形态分析

通过初步分析确定该地区污染最严重的重金属 元素,并对其进行形态分析,土壤重金属形态分析采 用Tessier五步连续提取法<sup>[23]</sup>,该方法将土壤重金属赋 存形态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结 合态、有机结合态和残渣态。采用ICP-MS测定各形 态含量。

# 1.3.4 PMF模型

PMF模型是基于因子分析技术的源解析方法, 1994年由 Paatero等<sup>[7]</sup>首次提出。该模型将原始矩阵  $(x_{ij})$ 分解为两个因子矩阵 $(g_{ik} \ n_{f_{ij}})$ 以及残差矩阵  $(e_{ij})$ 。公式如下所示:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$
(4)

式中:x<sub>ij</sub>表示样本i中第j个污染物的含量;g<sub>ik</sub>为样本i 中第k个污染源的贡献率;f<sub>ij</sub>为污染源k对第j个污染 物的特征值。

 $e_{ij}$ 由目标函数Q的最小值计算:

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left( \frac{\boldsymbol{e}_{ij}}{\boldsymbol{u}_{ij}} \right)^2$$
(5)

式中:uij是i样本中第j个污染物的不确定度。

PMF模型引入了不确定度参与建模,若实测含量 大于方法检出限(MDL),则采用式(6),若实测含量小 于MDL,则采用式(7)。

$$u_{ij} = \sqrt{\left(\sigma \times x_{ij}\right)^2 + MDL^2} \tag{6}$$

$$u_{ij} = \frac{5}{6} \times MDL \tag{7}$$

式中:σ是相对标准偏差。

本研究利用PMF 5.0模型分析土壤中重金属的来源,对采样数据进行 20次迭代处理,寻找最小最稳定的 Q(robust),以确定因子(源成分),求得其贡献率。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 农田土壤重金属含量的空间变化规律

研究区所有农田采样点的土壤 pH范围为5.23~ 6.90,平均值为6.04,变异系数为8.57%,呈弱酸性。 与表1中四川省土壤背景值相比,研究区土壤 Cr、Ni、 Mo、Cd、Pb、V、Zn含量的平均值超过背景值,其中,Cd 和Zn的含量分别达到背景值的16倍和1.8倍,且所 有采样点的含量均超过背景值,表现出明显的积累, 其他金属元素的含量略超出背景值,对土壤环境质量 影响较小。研究区所有采样点土壤 Cd含量均高于 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试 行)》(GB 1561—2018)的风险筛选值(0.3 mg·kg<sup>-1</sup>), 最高超标13.5倍,且部分点位超出风险管控值[3 mg· kg<sup>-1</sup>),超标率为19%,最高超标1.62倍;其他种类重金 属的含量均不超标。

一般可用变异系数反映污染物的平均变异程度, 若其大于75%,则表明污染物的空间分布不均,有外 源输入<sup>[24]</sup>。如表1所示,研究区土壤Cd和Zn的变异 系数分别达93.51%和64.27%,表明其受人为干扰影 响较大。其他金属元素含量的变异程度较小(均不超 过30%),说明它们的空间分布较为均匀,受外源的影 响较小。由图2可见,Cd含量随与磷化工区距离的增 大而显著降低。综上,研究区主要受到重金属Cd的 污染,且污染程度较重,受到的Zn污染较轻。可以推 断,农田土壤的Cd和Zn污染可能主要与当地磷化工 生产有关。此外,该研究区土壤并未受到其他金属元 素的污染。

#### 2.2 农田土壤Cd赋存形态的空间变化规律

如图 3a 所示,主要污染物 Cd 的不同赋存形态的 占比随与磷化工区距离的增大而发生规律性变化。 在距离≤500 m的采样点土壤中,交换态 Cd 和碳酸盐 结合态Cd之和占比超过80%,不同形态Cd占比大小 顺序为交换态 Cd>碳酸盐结合态 Cd>铁锰氧化物结 合态Cd>残渣态Cd>有机结合态Cd。交换态Cd和碳 酸盐结合态Cd与土壤结合能力较弱,在酸性环境下 易于释放,有较高的生物活性,在土壤中迁移性较强, 易被作物富集,进而危及人体健康<sup>[25]</sup>。在距离>500 m 的采样点土壤中,交换态Cd和碳酸盐结合态Cd之和 的占比大幅低于≤500 m范围内的采样点土壤,且其 随距离增大而降低的趋势变缓并在距离4000m处达 到最低值(33%)。铁锰氧化物结合态Cd是中等活性 态Cd,在还原条件下易于释放,在距离≤500 m的采样 点土壤中,其占比约为10%,在距离>500m的采样点 土壤中其占比明显高于≤500 m范围内的采样点土 壤,目其含量随距离的增大基本保持不变(介于23%~ 24%)。有机结合态Cd和残渣态Cd在土壤中稳定性 较好,是作物难以利用的形态,对生态系统危害小[26]。 有机结合态 Cd 和残渣态 Cd 的占比均随与磷化工区 距离的增大而上升并在4000m处达到最高值,两者 占比之和达43%。在距离磷化工区最远的轻污染采 样点土壤中,不同形态Cd占比大小顺序为残渣态Cd> 铁锰氧化物结合态 Cd>交换态 Cd>碳酸盐结合态 Cd> 有机结合态 Cd, 与邻近磷化工区的重污染采样点土 壤的Cd赋存特征有明显不同。

项目Item	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	Cd	Pb	V	Zn		
最小值 Minimum/(mg·kg <sup>-1</sup> )	303.89	65.89	28.94	22.09	0.58	0.43	24.01	96.68	89.96		
最大值 Maximum/(mg·kg <sup>-1</sup> )	529.22	93.45	40.03	44.77	1.50	4.05	41.24	124.74	524.93		
平均值 Average/(mg·kg <sup>-1</sup> )	435.25	79.17	35.43	29.13	1.09	1.29	30.91	111.43	160.33		
变异系数Coefficient of variation/%	12.57	8.85	6.84	14.69	24.49	93.51	15.02	5.87	64.27		
背景值 Background value/(mg·kg <sup>-1</sup> )	657.00	79.00	32.60	34.10	1.00	0.08	30.90	96.00	86.50		
风险筛选值 Risk screening value/(mg•kg <sup>-1</sup> )(5.5 <ph<6.5)< td=""><td>—</td><td>150</td><td>70</td><td>50</td><td>—</td><td>0.3</td><td>90</td><td>—</td><td>200</td></ph<6.5)<>	—	150	70	50	—	0.3	90	—	200		
风险筛选值 Risk screening value/(mg·kg <sup>-1</sup> )(6.5 <ph≤7.5)< td=""><td>—</td><td>200</td><td>100</td><td>100</td><td>—</td><td>0.3</td><td>120</td><td>—</td><td>250</td></ph≤7.5)<>	—	200	100	100	—	0.3	120	—	250		

Table 1 Statistical characteristics of (heavy) metals in farmland soil





Figure 2 Contents of heavy metals in soil samples collected at different distances from the phosphorus chemical industrial zone (average value ± standard deviation for three sampling locations at the same distance)

图 3b 所示土壤中不同赋存形态 Cd 的含量随与 磷化工区距离的变化规律与图 3a 所示其占比的变化 规律相似。在距离为20m处,土壤中交换态Cd含量 最高,达2mg·kg<sup>-1</sup>,且其随着距离增大而急剧降低,在



图 3 与磷化工区不同距离采样点土壤的 Cd 赋存形态 Figure 3 Speciations of Cd in soil samples collected at different distances from the phosphorus chemical industrial zone

4 000 m处达到最低值(0.10 mg·kg<sup>-1</sup>)。碳酸盐结合态 Cd和铁锰氧化物结合态Cd的变化趋势与交换态Cd 相似,其中碳酸盐结合态Cd最大值为0.27 mg·kg<sup>-1</sup>, 而最小值为0.09 mg·kg<sup>-1</sup>,铁锰氧化物结合态Cd最大 值为0.24 mg·kg<sup>-1</sup>,而最小值为0.12 mg·kg<sup>-1</sup>。有机结 合态Cd以及残渣态Cd与前3种Cd形态的变化趋势 相反,总体表现为随着距离增大而逐渐增加。有机结 合态 Cd 和残渣态 Cd 的最大值分别为 0.05 mg·kg<sup>-1</sup>和 0.21 mg·kg<sup>-1</sup>。

综上,磷化工区的存在使研究区土壤中主要重金 属污染物 Cd 的分布呈现明显的空间变化趋势,这与 已有文献的报道相一致<sup>[27-28]</sup>。外源输入是研究区农 田土壤中 Cd 污染的主要原因,可能的外源主要包括 工业活动、交通、化肥施用以及污水灌溉等。研究区 位于磷化工区的下风向,因此会受到污水灌溉和污染 降尘输入的影响。此外,该地区磷矿资源丰富,土壤 磷素的地质背景含量高,存在伴矿重金属(Zn、Pb、 Cu、Co、Ni、Cd)<sup>[29]</sup>。邻近工业区采样点土壤的高 Cd含 量则可能主要与磷化工生产排污有密切关系。

#### 2.3 土壤污染及生态风险评价

2.3.1 污染负荷指数法评价

研究区农田土壤单因子污染指数平均值的排序 从大到小依次为Cd(9.86)、Zn(2.17)、Pb(1.21)、Mo (1.17)、V(1.12)、Cu(1.08)、Ni(1.05)、Cr(0.93)、Mn (0.62)。依据该评价方法,重金属Cd属于重度污染, Zn、V、Ni、Mo、Pb、Cu属于轻度污染,Cr、Mn属于无污 染。由表2可知,所有采样点土壤中Cd的单因子污 染指数属于中度污染和重度污染,少数采样点土壤中 Zn属于中度污染和重度污染,其他金属属于轻度污 染或无污染。依据污染负荷指数,所有采样点土壤均 属于轻度污染。

由图4可见,土壤中主要污染元素Cd在与磷化 工区距离20m和500m处的单因子污染指数的平均 值分别为39.96和32.59,其最大值分别高达51.13和 51.26,随着距离的增大逐渐降低至7.33,但依然属于 中度污染级别。其他金属元素的单因子污染指数也 有相似的空间变化规律。类似地,综合污染指数也呈 现此变化规律,其最大值的最高值出现在500m处 (1.87),其平均值随与工业区距离增大而逐渐降低, 在4000m处降为1.23。

2.3.2 潜在生态危害指数法评价

研究区农田土壤的单项潜在风险系数平均值的

Table 2 Proportions of the number of sampling point at different pollution levels(%)										
污染级别		污染负荷指数								
Pollution level	V	Zn	Cr	Ni	Cu	Mo	Cd	Pb	Mn	Pollution load index
无污染 Unpolluted	4.35	0	73.91	17.39	30.43	34.78	0	8.70	100	0
轻度污染 Slightly pollution	95.65	86.96	26.09	82.61	69.57	65.22	0	91.30	0	100
中度污染 Medium pollution	0	8.70	0	0	0	0	52.17	0	0	0
重度污染 Heavy pollution	0	4.34	0	0	0	0	47.83	0	0	0

表2 不同污染级别采样点的数量占比(%)

www.aer.org.cn





Figure 4 Single factor pollution indexes and comprehensive pollution indexes of soil samples collected at different distances from the phosphorus chemical industrial area

表3冫	不同生る	\$风险级别	刂采样点	〔的数量	占比(%	6)
-----	------	--------	------	------	------	----

Table 3	Proportions	of the	number of	sampling	point at	different	ecological ris	sk levels (	%
				~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	P 0		000000000000000000000000000000000000000	,	< * = /

生态风险级别 Ecological risk level	V	Zn	Cr	Ni	Cu	Mo	Cd	Pb	Mn	RI
轻微生态风险 Slightly ecological risk	100	100	100	100	100	100	0	100	100	9.52
中等生态风险 Medium ecological risk	0	0	0	0	0	0	0	0	0	71.43
较强生态风险 Stronger ecological risk	0	0	0	0	0	0	47.62	0	0	0
很强生态风险Strong ecological risk	0	0	0	0	0	0	33.33	0	0	19.05
极强生态风险Extremely strong ecological risk	0	0	0	0	0	0	19.05	0	0	—

排序由大到小依次为Cd、Mo、Pb、Cu、Ni、V、Zn、Cr、 Mn。其中,Cd的单项潜在生态风险指数均大于80, 有7个采样点处于很强生态风险级别,有4个点位处 于极强生态风险级别;其他金属元素的单项潜在风险 指数均小于40,处于轻微生态风险级别(表3)。研究 区仅有2个采样点的土壤重金属综合潜在生态风险 指数小于150,其中71.43%的采样点存在中等生态风 险,19.05%的采样点存在很强生态风险。由表4可 知,潜在生态风险指数也与采样点位置存在明显的关 系。Cd的单项潜在风险指数在与磷化工区距离500 m范围内最高,指数超过800的采样点均在这个范围 内;在距离>500m的采样点,指数均小于300,在距离 4000 m处,指数低至150以下。综合潜在生态风险 指数也呈现相似的空间变化规律,指数超过800的点 位均在距磷化工区500m范围内,随着距离增大该值 逐渐降低,在4000m处时,降低至200以下。此外,s3 和s8点位所在线上Cd的潜在生态风险指数变化不同 于其他两条,s3和s8所在的点位线位于农田旁,该线 上土壤为进行农业活动而进行过一定的修复与改良, 所以与另两条线上土壤潜在生态风险指数变化有差

别,但整体上也遵循随距离增加Cd潜在生态风险逐渐降低的规律。

综上,应用单因子污染指数和单项潜在生态风险 指数评价研究区农田土壤污染状况时,均发现Cd污 染严重,而对于其他金属元素,不同评价方法的结果 有一定差异。依据单因子污染指数,个别采样点Zn 污染较为严重;依据单项潜在生态风险指数,该研究 区所有采样点的Zn污染处于轻微生态风险。依据污 染负荷指数,整个研究区均处于轻度污染;然而,依据 潜在生态风险指数,该研究区存在中等到很强级别的 潜在生态风险。这是因为污染负荷指数法作为一种 化学评价方法,重点突出采样点含量最高的污染物对 环境的影响,而潜在生态危害指数法则凸显高毒性污 染物的生态环境风险。前者考察的是污染状况和背 景之间的差异,而后者通过引人生态毒理系数表征不 同污染物对生态系统的潜在影响。将两种方法组合 应用可获得更全面的评价结果。

#### 2.4 土壤污染源解析

Pearson相关性分析发现,研究区土壤中多种元素之间存在相关性,结果如图5所示,Cd与Zn、Mg呈

Table 4 Potential risk indexes of soil samples collected at different distances from the phosphorus chemical industrial area												
距离	点位			潜在生	上态危害指数	牧 Potential e	cological ris	k index			DI	
Distance/m	Point position	V	Zn	Cr	Ni	Cu	Mo	Cd	Pb	Mn	- KI	
20	s1	2.31	2.21	1.99	5.32	5.66	14.66	823.85	7.69	0.70	864.38	
	s2	2.05	1.59	1.69	4.95	4.81	14.38	789.17	6.13	0.60	825.38	
	s3	1.93	1.48	1.76	5.18	4.06	22.25	227.05	4.62	0.73	269.07	
500	s4	2.19	5.30	2.03	5.65	8.23	19.06	640.41	7.23	0.66	690.76	
	s6	2.04	7.14	1.84	5.45	4.51	15.94	867.71	5.46	0.53	910.64	
	s8	2.18	1.66	1.61	4.65	4.73	17.19	146.80	4.90	0.75	184.47	
1 000	s5	2.39	2.75	1.96	5.56	5.62	21.47	225.78	7.39	0.58	273.50	
	s7	2.36	1.69	2.04	5.64	5.44	24.72	131.56	5.84	0.65	179.93	
	s9	2.25	1.42	1.74	5.11	5.19	14.74	117.38	5.44	0.70	153.97	
1 500	s10	2.33	1.43	1.77	5.39	5.44	18.17	111.43	5.67	0.66	152.29	
	s13	2.22	1.62	1.83	5.28	5.08	13.48	137.37	5.73	0.58	173.20	
	s14	2.49	3.18	2.17	5.92	6.19	23.35	242.42	7.93	0.52	294.18	
2 000	s11	2.05	1.22	1.53	4.28	5.26	15.71	91.73	5.44	0.54	127.75	
	s12	2.30	1.79	1.92	5.26	5.69	9.48	164.59	6.41	0.61	198.04	
	s15	2.23	2.29	1.74	5.18	4.95	16.64	213.00	5.97	0.69	252.69	
3 000	s16	2.22	1.76	1.97	5.41	5.50	22.93	201.26	5.79	0.55	247.38	
	s18	2.20	1.45	1.83	5.26	4.83	18.54	181.20	5.28	0.69	221.28	
	s21	2.25	1.34	1.78	5.01	5.77	12.22	98.67	6.03	0.43	133.52	
4 000	s17	2.35	1.68	1.89	5.30	5.42	20.65	148.93	6.09	0.59	192.91	
	s19	2.16	1.56	1.66	4.73	5.44	21.94	110.21	5.38	0.67	153.75	
	s20	2.18	1.26	2.03	5.57	4.66	20.36	113.05	4.98	0.59	154.68	
均值 A.	verage value	2.22	2.18	1.85	5 24	5 36	17.99	275 41	5.97	0.62		

表4 与磷化工区不同距离处采样点土壤的潜在风险指数

显著正相关(P<0.01),相关系数分别为0.60和0.57;Ni 与K、Cr、V呈显著正相关(P<0.01),相关系数分别为 0.56、0.91、0.54;Cr与Pb、Fe、V呈显著正相关(P< 0.01),相关系数分别为0.63、0.58、0.62;Pb与Fe、Cu、V 呈极显著正相关(P<0.001),相关系数分别为0.67、 0.68、0.68;Fe与V、Al、Ti呈极显著正相关(P<0.001), 相关系数分别为0.88、0.72、0.71;Ca与V、Al、Ti呈显著 负相关(P<0.01),相关系数分别为-0.62、-0.80、-0.74。 具有显著相关性的元素可能来源相同,Cd与Zn是该 区超标的重金属且相关性较强,说明土壤中两种元素 可能来自相同的外部输入源;Al、Fe、Ti、V等元素相 关性较高,且它们都是地壳元素,说明它们可能都是 土壤内源产生的。

通过PMF模型分析,最终确定4因子,其Q(robust) 值最小,元素信噪比(*S*/*N*)均大于5,大部分残差处 于-3~3之间,结果较理想,源成分贡献率如图6所示。

因子3对地壳元素Al、Fe、Ti、V的贡献率较高,分 别为37.8%、35.1%、38.0%、37.1%,对重金属元素Cu、 Pb、Ni、Cr、Zn的贡献率也较高,分别为43.4%、43.0%、 33.0%、34.8%、36.0%, 且 Al、Fe、Ti、V 的变异系数较低, 分别为14.46%、15.02%、6.84%、8.58%, 表明这些 元素在研究区分布较为均匀, 外源贡献较低。因此, 因子3被识别为土壤母质源。

因子2对Cd和Zn的贡献率最高,分别为56.2% 和45.9%,对其他元素的贡献率都不超过20%,说明 该因子可作为Cd和Zn的识别因子。该结果与前述 发现相一致:变异系数结果显示土壤中的Cd和Zn主 要由外来源引入(表1),且Cd含量随与磷化工区距离 的增大而快速下降(图2)。该区域已有工业废弃物 调查研究发现,磷渣和沟底淤泥中Cd和Zn的含量均 超标,其中污泥的Cd含量高达123 mg·kg<sup>-1[30]</sup>。该地 区磷化工产业较多,产生大量磷石膏副产物,磷石膏 中含有较高含量的Cd、Zn、Cu、Pb等<sup>[31]</sup>,其暴露在自然 界中受溶出、雨水淋滤、风力搬运等作用影响会不断 富集在土壤和水体中,且有研究发现磷石膏中Cd的 存在形态主要为交换态,生态风险较大<sup>[32]</sup>。因此,确 定因子2为磷化工源。

因子4对肥料元素Ca、Mg、K、P的贡献率较高,分

13<sup>2228</sup>









图6 土壤污染物的PMF 源解析结果

Figure 6 Results of PMF source analysis for soil pollutants

别达49.8%、41.8%、33.7%、48.2%,这些元素是重要的 肥力因子,主要来源于化肥,长期施用会造成其在局部 土壤中的含量较高。此外,该因子对重金属 Cu和 Zn 也有一定的贡献率(分别为25.6%和18.1%)。化肥种 类繁多,有研究表明,部分肥料中重金属 Cu和 Zn 的含 量较高,土壤中的 Cu和 Zn 与农业化学品投入关系密 切<sup>[33]</sup>。因此,因子4确定为农业化学投入品源。

因子1对Cd和Pb的贡献率较高,分别为43.8% 和22.3%。采样区土壤位于工业区下风向,重金属污 染物经过大气迁移后易沉降在附近土壤,有研究表 明,该区域大气降尘的Cd含量超标,且部分点位超标 严重<sup>[28]</sup>,说明大气沉降是Cd的一个重要输入源。近 年来,随着经济发展,私家车数量激增,带来的尾气排 放也是逐年增加。Pb是交通运输的主要标志物<sup>[34]</sup>,农 田采样点周边道路汽车尾气所含的Pb,会随着降尘 飘落至表层土壤中。成都平原是我国西部工业集中 区分布较多的区域之一,研究区周边工业生产活动产 生的含Pb灰尘会随着干湿沉降进入土壤表层<sup>[35]</sup>。因 此,判定因子1为大气沉降和尾气排放源。

#### 3 结论

(1)磷化工区下风向农田主要重金属污染物为 Cd和Zn,以Cd的超标较为严重,距离磷化工区越近, Cd超标倍数越高,主要是外源输入的结果。

(2)土壤中Cd的赋存形态随距离增大呈现空间 变化规律,残渣态Cd含量总体增加,而交换态Cd含 量大幅下降。

(3)污染负荷指数法和潜在生态危害指数法评估表明,靠近磷化工区(距离≤500 m)的采样点土壤的Cd污染级别及生态风险均相对较高。

(4)PMF源解析结果表明,对于污染最重的Cd, 工业污染源的外源转入贡献率为56.2%,大气沉降和 尾气排放源的外源转入贡献率为43.8%;对于污染较 轻的Zn,土壤母质源的内源贡献率为36.0%,工业污 染源的外源转入贡献率为45.9%,农业化学投入品源 的外源转入贡献率为18.1%。因此,有必要对当地涉 重工业企业进行有效监管,加强农业环境的综合治 理,以确保粮食生产安全。

#### 参考文献:

 FEI X, LOU Z, XIAO R, et al. Contamination assessment and source apportionment of heavy metals in agricultural soil through the synthesis of PMF and GeogDetector models[J]. Science of the Total Environment, 2020, 747: 141293.

- [2] 陈晓杰,何政伟,薛东剑.基于模糊综合评价的土壤环境质量研究: 以九龙县里伍铜矿区为例[J].水土保持研究,2012,19(1):130-133. CHEN X J, HE Z W, XUE D J. Study on soil environmental quality based on fuzzy comprehensive evaluation: a case study of Liwu copper area in Jiulong County[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2012, 19(1):130-133.
- [3] 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 N C, ZHENG Y J, HE X F, et al. Analysis of the Report on the National General Survey of Soil Contamination[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(9):1689-1692.
- [4] 周建民, 党志, 蔡美芳, 等. 大宝山矿区污染水体中重金属的形态分 布及迁移转化[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3):5-10. ZHOU J M, DANG Z, CAI M F, et al. Speciation distribution and transfer of heavy metals in contaminated stream waters around Dabaoshan mine[J]. *Re-search of Environmental Sciences*, 2005, 18(3):5-10.
- [5] 杨天智.长沙市大气颗粒物 PM<sub>2.5</sub>化学组分特征及来源解析[D].长 沙:中南大学, 2010:9-10. YANG T Z. Chemical compositions and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Changsha[D]. Changsha: Central South University, 2010:9-10.
- [6] 陈雅丽, 翁莉萍, 马杰, 等. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究 进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10):2219-2238. CHEN Y L, WENG L P, MA J, et al. Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(10):2219-2238.
- [7] PAATERO P, TAPPER U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics, 1994, 5(2):111-126.
- [8] PAATERO P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1997, 37 (1):23-35.
- [9] 陈志凡, 化艳旭, 徐薇, 等. 基于正定矩阵因子分析模型的城郊农田 重金属污染源解析[J]. 环境科学学报, 2020, 40(1): 276-283. CHEN Z F, HUA Y X, XU W, et al. Analysis of heavy metal pollution sources in suburban farmland based on positive definite matrix factor model[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(1): 276-283.
- [10] 董騄睿, 胡文友, 黄标, 等. 基于正定矩阵因子分析模型的城郊农 田土壤重金属源解析[J]. 中国环境科学, 2015, 35(7):2103-2111. DONG L R, HU W Y, HUANG B, et al. Source appointment of heavy metals in suburban farmland soils based on positive matrix factorization[J]. China Environmental Science, 2015, 35(7):2103-2111.
- [11] WU J, LI J, TENG Y, et al. A partition computing-based positive matrix factorization (PC-PMF) approach for the source apportionment of agricultural soil heavy metal contents and associated health risks[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 388:121766.
- [12] 李杰,施泽明,张成江,等. 典型城市城郊土壤重金属含量对比研究[J]. 水土保持研究, 2008, 15(2):266-269. LI J, SHI Z M, ZHANG C J, et al. Contrast research on heavy metal contents in suburb soils of typical cities[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2008, 15(2):266-269.
- [13] 李佳宣, 施泽明, 唐瑞玲, 等. 磷石膏堆场对周围农田土壤重金属 含量的影响[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2010(5):52-55. LIJX,

www.aer.org.cn

ng 2230

SHI Z M, TANG R L, et al. Influence of phosphogypsum pile on the concentration of heavy metals in farming soil[J]. *China Non-metallic Minerals Industry*, 2010(5):52–55.

- [14] BHUIYAN M, PARVEZ L, ISLAM M, et al. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1/2/3):384-392.
- [15] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [16] 国土资源部中国地质调查局.中华人民共和国多目标区域地球化 学图集:四川省成都经济区[M].北京:地质出版社, 2012:54. China Geological Survey, Ministry of Land and Resources. Multi-target regional geochemical atlas of the People's Republic of China: Chengdu economic zone, Sichuan Province[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2012:54.
- [17] SURESH G, SUTHARSAN P, RAMASAMY V, et al. Assessment of spatial distribution and potential ecological risk of the heavy metals in relation to granulometric contents of Veeranam Lake sediments, India [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 84:117–124.
- [18] CHAKRABORTY B, BERA B, ROY S, et al. Assessment of non-carcinogenic health risk of heavy metal pollution: evidences from coal mining region of eastern India[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(34):47275–47293.
- [19] WU J, SONG J, LI W, et al. The accumulation of heavy metals in agricultural land and the associated potential ecological risks in Shenzhen, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2):1428-1440.
- [20] DIAMI S M, KUSIN F M, MADZIN Z. Potential ecological and human health risks of heavy metals in surface soils associated with iron ore mining in Pahang, Malaysia[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(20):21086–21097.
- [21] LIU X, CHEN S, YAN X, et al. Evaluation of potential ecological risks in potential toxic elements contaminated agricultural soils:correlations between soil contamination and polymetallic mining activity [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 300:113679.
- [22] 徐争启, 倪师军, 庹先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属 毒性系数计算[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2):112-115. XU Z Q, NI S J, TUO X G, et al. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(2):112-115.
- [23] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [24] 雷国建,陈志良,刘千钧,等.广州郊区土壤重金属污染程度及潜在生态危害评价[J].中国环境科学,2013,33(增刊1):49-53. LEIGJ, CHENZL, LIUQJ, et al. The assessments of polluted degree and potential ecological hazards of heavy metals in suburban soil of Guangzhou City[J]. China Environmental Science, 2013, 33 (Suppl)

1):49-53.

- [25] 吴新民, 潘根兴. 影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析[J]. 土壤学报, 2003, 40(6):921-928. WU X M, PAN G X. The correlation analysis between the content of heavy metals and the factors influencing the pollution of heavy metals in urban soils in Nanjing City [J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(6):921-928.
- [26] 张海波,谢德体,李仰锐,等. 有机酸、EDTA对不同水稻品种Cd吸收及土壤Cd形态的影响[J]. 环境科学, 2011, 32(9):2625-2631. ZHANG H B, XIE D T, LI Y R, et al. Cd uptake in rice cultivars and Cd fractions in soil treated with organic acids and EDTA[J]. Environmental Science, 2011, 32(9):2625-2631.
- [27] KUBIER A, WILKIN R T, PICHLER T. Cadmium in soils and groundwater: a review[J]. Applied Geochemistry, 2019, 108:104388.
- [28] 薛建龙. 污染场地周边农田土壤重金属的污染特征及 PMF 源解 析研究[D]. 杭州:浙江大学, 2014:27-31. XUE J L. Pollution characteristics and source apportionment based on PMF of soil heavy metals in cropland near a contaminated site[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014:27-31.
- [29] WANG M, LI X, HE W Y, et al. Distribution, health risk assessment, and anthropogenic sources of fluoride in farmland soils in phosphate industrial area, southwest China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249:423-433.
- [30] GUERRERO J L, PÉREZ-MORENO S M, GUTIÉRREZ-ÁLVAREZ I, et al. Behaviour of heavy metals and natural radionuclides in the mixing of phosphogypsum leachates with seawater[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268:115843.
- [31] WANG J M. RETRACTED: utilization effects and environmental risks of phosphogypsum in agriculture: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 276:123337.
- [32] 魏菲.德阳市典型农耕区表层土壤镉等重金属来源识别及风险评价[D]. 成都:成都理工大学, 2016:37-38. WEI F. Cadmium source identification and risk assessment of heavy metals in topsoil of typical agricultural area, Deyang[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2016:37-38.
- [33] 王起超, 麻壮伟. 某些市售化肥的重金属含量水平及环境风险[J]. 农村生态环境, 2004, 20(2):62-64. WANG Q C, MA Z W. Heavy metals in chemical fertilizer and environmental risks[J]. *Rural Eco-Environment*, 2004, 20(2):62-64.
- [34] 胥焘, 王飞, 郭强, 等. 三峡库区香溪河消落带及库岸土壤重金属 迁移特征及来源分析[J]. 环境科学, 2014, 35(4):1502-1508. XU T, WANG F, GUO Q, et al. Transfer characteristic and source identification of soil heavy metals from water-level-fluctuating zone along Xiangxi River, Three-Gorges Reservoir area[J]. Environmental Science, 2014, 35(4):1502-1508.
- [35] DUDKA S, ADRIANO D C. Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26(3):590-602.

(责任编辑:李丹)

