

穆莉, 王跃华, 徐亚平, 等. 湖南省某县稻田土壤重金属污染特征及来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(3): 573–582.

MU Li, WANG Yue-hua, XU Ya-ping, et al. Pollution characteristics and sources of heavy metals in paddy soils in a county of Hunan Province, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(3): 573–582.

湖南省某县稻田土壤重金属污染特征及来源解析

穆莉¹, 王跃华¹, 徐亚平¹, 李军幸¹, 戴礼洪¹, 姜红新¹, 刘潇威*, 赵玉杰^{1*}, 陈芳²

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 农业农村部农产品质量安全环境因子控制重点实验室, 天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191; 2. 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘要:以湖南省某县稻田土壤样品为研究对象, 分析Cd、Pb、Cr、As、Hg的污染特征及来源。利用单污染指数法、综合污染指数法、地累积指数法和潜在生态危害指数法评估稻田土壤的污染状况及生态风险, 结合地统计信息绘图技术、条件推理树模型和主成分分析法研究湖南省某县稻田土壤中重金属的来源。结果表明: 该县稻田土壤Cd、Pb、Cr、As、Hg的平均含量分别为0.729、49.9、79.2、19.8、0.244 mg·kg⁻¹。综合污染指数大于3的重污染点位占14.2%, 轻污染及以上点位占74.9%, 说明该区域稻田土壤受到一定程度的重金属污染。综合潜在生态危害指数均值为84.9, 总体处于轻微污染水平, 其中Cd对综合潜在生态危害的贡献率为65.97%。结合空间差值研究发现高Cd分布区主要位于该县工业基地周边, 结合条件推理树模型建立, 发现该稻田中重金属Cd的来源主要与企业距离有关, 此外, 单位农田畜禽粪便承载量、距离工矿企业距离、反映投入品添加量的粮食均对Cd的污染具有贡献作用。结合主成分分析, Cd、Pb污染主要与工业污染源及交通运输有关, As、Hg污染主要与居民活动、生活及工业废弃物堆放及污灌有关, Cr主要与自然活动有关。湖南省该县重金属总体处于轻微污染水平, 其中Cd是该农田生态风险的主要来源, Cd污染主要与工业污染源有关。

关键词:湖南省某县; 稻田土壤; 重金属; 污染特征; 来源

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)03-0573-10 doi:10.11654/jaes.2018-0791

Pollution characteristics and sources of heavy metals in paddy soils in a county of Hunan Province, China

MU Li¹, WANG Yue-hua¹, XU Ya-ping¹, LI Jun-xing¹, DAI Li-hong¹, JIANG Hong-xin¹, LIU Xiao-wei^{1*}, ZHAO Yu-jie^{1*}, CHEN Fang²

(1. Key Laboratory for Environmental Factors Control of Agro-product Quality Safety (Ministry of Agriculture and Rural Affairs), Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Safe-Product, Institute of Agro-Environmental Protection, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The characteristics and sources of Cd, Pb, Cr, As, and Hg in paddy soil samples from a county in Hunan Province were analyzed. The pollution characteristics and ecological risk of paddy soils were evaluated using the single factor, comprehensive pollution, geoaccumulation, and potential ecological risk indices. The sources of heavy metals in paddy soils were analyzed using geostatistical information mapping techniques, conditional reasoning tree models, and principal component analysis. The average contents of Cd, Pb, Cr, As, and Hg in the paddy soils were 0.729, 49.9, 79.2, 19.8 mg·kg⁻¹, and 0.244 mg·kg⁻¹, respectively. A comprehensive pollution index exceeding 3 accounted for 14.2% of sites, while 74.9% of sites were mildly polluted and above sites, indicating that paddy soils in the studied county were contaminated. The average comprehensive potential ecological risk index was 84.9, indicating that the county is experiencing a mild pollution.

收稿日期: 2018-06-18 录用日期: 2018-08-23

作者简介: 穆莉(1982—), 女, 山东泰安人, 副研究员, 从事产地重金属污染特征及来源解析研究。E-mail: muli@caas.cn

*通信作者: 刘潇威 E-mail: xwliu2006@163.com; 赵玉杰 E-mail: zhaoyujie@aepi.org.cn

基金项目: 中国农业科学院协同创新项目; 中央研究院所基本科研业务费项目; 天津市自然科学基金项目(16JCQNJC08400); 科技基础性工作专项(2015FY111300); 国家自然科学基金项目(41501514)

Project supported: The Cooperative Innovation Project of the Chinese Academy of Agricultural Sciences; The Central Public Research Institutes Basic Funds for Research and Development; Tianjin Natural Science Foundation Project(16JCQNJC08400); Special Projects for Basic Work of Science and Technology(2015FY111300); The National Natural Science Foundation of China(41501514)

tion level. The contribution rate of Cd to the comprehensive potential ecological risk index was 65.97%, and it was the main source of ecological risk in the paddy soils. The Craig space difference found that high concentrations of Cd were mainly located in the industrial base of the county. The conditional reasoning tree model indicated that the Cd in the paddy soils was mainly related to the distance to the enterprises. In addition, the carrying capacity of livestock and poultry manure, distance to industrial and mining enterprises, and the amount of added grain were also related to the source of Cd. Combining with principal component analysis, it was found that Cd and Pb were mainly related to industrial pollution sources and transportation activities. Hg and As were mainly related to residential activities, residential and industrial waste stacking, and sewage irrigation, while Cr was mainly related to natural activities. The pollution level of heavy metals found in the paddy soil of this county in Hunan Province was mild, and Cd was the main source of ecological risk in the paddy soil. Cd pollution was mainly related to industrial pollution sources.

Keywords: Hunan Province county; paddy soils; heavy metal; pollution characteristics; sources

2015年中国耕地地球化学调查报告显示,土壤重金属中-重度污染或超标的点位比例占2.5%,覆盖面积233万 hm^2 ,轻微-轻度污染或超标的点位比例占5.7%,覆盖面积527万 hm^2 。土壤是重金属和其他污染物通过各种途径汇集的主要介质,国内外研究表明造成土壤重金属污染的途径:一方面来源于土壤母质,即成土过程中形成的重金属,几乎分布于各土壤深度。另一方面来源于人类活动,包括农业生产过程中的化肥农药施用、畜禽养殖、工业废弃物排放(发电厂、燃料燃烧、冶金、汽车修理厂、化工等)、工业及生活垃圾无序堆放、矿冶活动、公路交通运输(废气排放、轮胎磨损、道路侵蚀释放颗粒)等,这些源于人类活动的污染通常分布在0~40 cm的表层土壤^[2]。土壤中高含量的重金属能够引起土壤功能失调,土壤环境质量恶化以及作物产量降低,并最终可通过食物链富集影响人类健康。例如,Cd能够导致前列腺增生性病变、肺癌和其他慢性疾病。即使是必需元素,例如Zn,如果含量过高也可能对健康造成损害,可以对神经系统及智商发育造成不可逆的伤害。通常,生物暴露于重金属可能会导致皮肤过敏、炎症、免疫系统损伤和诱发癌症风险^[3]。因此,土壤重金属污染问题应该引起高度重视和深入研究。

本研究所选取的样品采集区域位于湖南省中部,粮食作物以水稻为主,国内外近期已有一些关于湖南省土壤重金属污染研究的报道。如Ding等^[4]曾对湖南省郴州市苏仙区矿区周围区域的Pb、As、Cu和Zn污染情况进行了空间插值研究;Yi等^[5]曾采集湖南省长株潭地区4种污染类型水田中(矿区、畜禽养殖区、郊区、对照区)0~10 cm土壤样品22个,并对应采集了大气、灌溉水、肥料样品等,分析了Cd、Pb、Cr、As、Hg 5种重金属的输入输出通量;Li等^[6]结合文献数据调查研究,分别获得了2007—2016年期间的105、122、

95、100、85、103、102、62个Cd、Pb、Cr、As、Hg、Zn、Cu、Ni的数据信息,结合统计分析,研究发现湖南省土壤重金属的平均值明显高于背景值,Cd、Pb、Cr、As、Hg、Cu和Zn分别是背景值的10.76、2.05、1.16、1.55、1.75、1.53、1.66倍,同时Ni的含量低于背景值。综上所述,当前国内外有关湖南省土壤重金属的污染调查研究,存在调查取样量少、不能全面反映土壤污染情况的问题,且当前文献中尚未见有关湖南省该县稻田土壤污染情况的详细报道,基于此,结合近年来农业农村部在湖南省土壤重金属污染例行监测中的调查结果,本研究选取湖南省该县土壤样品中的Cd、Pb、Cr、As、Hg 5种重金属作为分析对象,通过格网布点法,以及在高污染风险区加大样品采集密度的方式,共采集土壤样品4171个,在此基础上,结合单污染指数法、综合污染指数法、地累积指数法和潜在生态危害指数法评估稻田土壤的污染状况及生态风险,并结合地统计信息绘图技术、条件推理树模型及主成分分析研究湖南省某县稻田土壤中重金属的来源,该研究将有助于填补湖南省该县稻米主产区产地土壤环境污染研究的空白,并且有助于该县土壤环境数据库的建立和稻米禁产区的划分,从而为该县稻米主产区农田土壤重金属污染防治提供指导。

1 材料与方法

1.1 样品采集与分析

如图1所示,样品采集地点位于湖南省某县,共包含23个乡镇,根据稻田分布状况共布设4171个土壤表层(0~20 cm)采样点,每个样品代表面积约为10 hm^2 ,每个样品由4~6个子样混合组成,采样时记录采样点经纬度坐标。土壤样品在室内自然风干,利用四分法取适量土样混合,剔除植物残体、杂草、石粒等杂物后磨碎,过10目和100目筛,密封干燥保存。

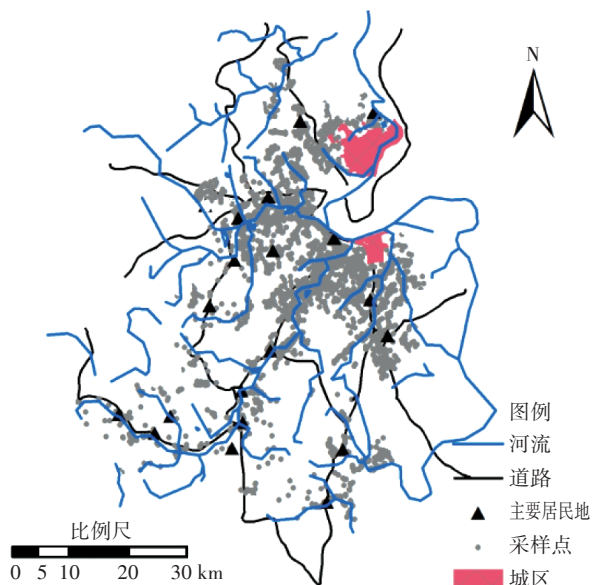


图1 湖南省某县稻田土壤采样分布图

Figure 1 Paddy soil sampling distribution map in a county, Hunan

土壤pH测定参考农业标准NY/T 1377—2007^[7],采用1:2.5土液比浸提。重金属Cd、Pb、Cr含量测定采用湿法消解法,参照环境标准HJ 766—2015,并作适当调整,准确称取0.100 0 g土壤样品,采用硝酸-氢氟酸-高氯酸三酸混合液消解后采用ICP-MS(安捷伦7700x)检测重金属Cd、Pb、Cr含量^[8]。另外,准确称取0.500 0 g土壤样品,50%王水微波消解后采用原子荧光法检测As、Hg含量,仪器为吉天AFS-9130^[9-10]。试验通过添加5%平行样品、2%盲样、每组消解炉上设定一组标准物质、测定过程中添加2%~5%监控点及抽样复测等方式控制检测精密度及准确度。

1.2 土壤重金属污染评价方法

单项污染指数反映了各个重金属元素的污染程度,其计算公式为:

$$P_i = C_i / S_i$$

式中: P_i 为重金属*i*的单项污染指数; C_i 为重金属*i*在土壤中的实测含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; S_i 为重金属*i*在土壤中的污染风险筛选值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本研究采用《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018)中规定的农用地土壤污染风险筛选值对该稻田土壤重金属污染状况进行评价(表1)^[11]。根据 P_i 值0~3将污染等级分为4级: $P_i \leq 1$ 、 $1 < P_i \leq 2$ 、 $2 < P_i \leq 3$ 和 $P_i > 3$ 分别对应“非污染”、“轻度污染”、“中度污染”、“重度污染”4个水平^[12]。

内梅罗污染指数法的计算公式为:

$$P_{\text{综}} = \{[(C_i/S_i)_{\text{max}}^2 + (C_i/S_i)_{\text{ave}}^2]/2\}^{1/2}$$

表1 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Table 1 Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agricultural land($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

pH	≤ 5.5	5.5~6.5	6.5~7.5	> 7.5
Cd	0.30	0.40	0.60	0.80
Pb	80	100	140	240
Cr	250	250	300	350
As	30	30	25	20
Hg	0.20	0.30	0.40	0.80

式中: $(C_i/S_i)_{\text{max}}$ 是土壤中重金属单项污染指数的最大值; $(C_i/S_i)_{\text{ave}}$ 是土壤重金属单项污染指数的平均值。根据 $P_{\text{综}}$ 值0~3将污染等级分为5级: $P_{\text{综}} \leq 0.7$ 、 $0.7 < P_{\text{综}} \leq 1.0$ 、 $1 < P_{\text{综}} \leq 2$ 、 $2 < P_{\text{综}} \leq 3$ 和 $3 < P_{\text{综}}$ 分别对应“安全”、“警戒限”、“轻污染”、“中污染”、“重污染”5个水平^[13]。

地累积指数法(Index of geo accumulation, I_{geo})的计算公式为:

$$I_{\text{geo}} = \log_2[C_i/(1.5B_i)]$$

式中: C_i 为重金属*i*在土壤中的实测含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; B_i 为重金属*i*在土壤中的背景值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。 I_{geo} 可分为7级: $I_{\text{geo}} \leq 0$,土壤无污染; $0 < I_{\text{geo}} \leq 1$,土壤轻微污染; $1 < I_{\text{geo}} \leq 2$,土壤中度污染; $2 < I_{\text{geo}} \leq 3$,土壤中强污染; $3 < I_{\text{geo}} \leq 4$,土壤强污染; $4 < I_{\text{geo}} \leq 5$,土壤很强污染; $I_{\text{geo}} > 5$,土壤极强污染^[14]。

1.3 土壤重金属生态风险评价方法

潜在生态危害指数法是由瑞典科学家 Hakanson 创建,该方法将重金属环境生态效应与毒理学相结合,衡量重金属污染物对生物体的潜在危害^[15]。其计算公式为:

$$RI = \sum E_r^i$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i = T_r^i \times C^i / C_n^i$$

式中: RI 为某一点土壤多种重金属的综合潜在生态危害指数; E_r^i 为土壤中某一重金属的潜在生态危害指数; T_r^i 为第*i*种重金属的毒性系数; C_f^i 为第*i*种重金属的污染系数; C^i 为第*i*种重金属在土壤中的实测含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_n^i 为第*i*种重金属的农用地土壤污染风险管控标准值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。重金属Cd、Pb、Cr、As、Hg的毒性系数分别为30、5、2、10、40^[16]。如表2所示,根据重金属潜在生态危害指数的大小,可将潜在生态风险分为5个等级。

1.4 数据统计分析

采用SPSS 22.0软件,对湖南省某县稻田土壤中5种重金属含量进行主成分分析,采用KMO(Kaiser-Meyer-Olkin)和Bartlett(Bartlett-test of Sphericity)法

表2 单项和综合潜在生态危害指数

Table 2 Index of single factor and comprehensive ecological risk

分级 Grade	单项潜在生态危害指数 E_i Index of single factor ecological risk	综合潜在生态危害指数 R_i Index of comprehensive ecological risk
1级	$E_i < 40$	轻微
2级	$40 \leq E_i < 80$	中等
3级	$80 \leq E_i < 160$	强
4级	$160 \leq E_i < 320$	很强
5级	$E_i \geq 320$	极强

对原始数据集进行主成分分析适宜性检验^[17]。主成分的选取是根据特征值大于1的原则,进行最大极差法旋转分析,对具有相似特征的金属及类金属进行分组,目的是鉴定土壤重金属的潜在污染来源,包括自然活动和人为活动^[18-20]。基于地信息统计科学(Geographical information science, GIS)的绘图方法是一种调查重金属污染的有效工具^[21-22],当前研究采用 Arc-GIS 10.2 构建土壤重金属污染空间分布图分析相关空间数据。条件推理树模型作为递归划分步骤的优化,将变量选择与分裂过程进行分离,从而形成了变量筛选、分裂方法选择、前两步的递归应用三个步骤。与决策推理树模型相比,条件推理树除了具有避免偏倚和过度拟合的基本功能外,在避免错误分裂的长度控制、缺失值处理、多变量广泛应用的灵活性、较好地解释诊断功能等方面均具有较好的优势。因此,本研究选择条件推理树模型,对影响重金属污染空间分布的参数进行确切筛查,从而明确各影响因素的影响能力^[23]。条件推理树模型的建立是采用 R 软件,通过加载 rattle 程序包,利用其中的 Conditional Tree 功能,将因变量 Cd 与自变量(企业、采矿、单位农田畜禽粪便承载量等)相关联,通过设置最小分裂长度、最大分裂深度实现数据的关联分析。

2 结果与讨论

2.1 土壤 pH 和重金属含量

如表3所示,湖南省某县稻田土壤 pH 平均值为 5.95,范围在 4.28~8.38,其中 pH 小于 6.5 的点位占 82.3%(3434/4172),说明该县稻田土壤 pH 以酸性为主。土壤中重金属 Cd、Pb、Cr、As、Hg 的平均含量分别为 0.729、49.9、79.2、19.8、0.244 mg·kg⁻¹,分别是该地区土壤背景值的 7.29、1.85、1.16、1.41、2.44 倍,均超过土壤平均背景值^[24],相应的超背景值点位所占比例分别为 99.7%、97.70%、66.4%、69.5%、95.3%,这 5 种

表3 农田土壤 pH 和重金属含量参数统计

Table 3 Descriptive statistics of pH and heavy metal concentrations in farmland soil

类别 Category	pH	Cd/ mg·kg ⁻¹	Pb/ mg·kg ⁻¹	Cr/ mg·kg ⁻¹	As/ mg·kg ⁻¹	Hg/ mg·kg ⁻¹
最小值	4.28	0.025 7	0.290	18.9	0.560	0.003 0
最大值	8.38	17.0	644	353	678	5.98
平均值	5.95	0.729	49.9	79.2	19.8	0.244
标准差	0.577	0.869	21.9	24.5	24.4	0.235
湖南省某县 土壤背景值	—	0.1	27	68	14	0.1

重金属的超背景程度排序为 Cd>Pb>Hg>As>Cr。与《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018)中规定的农用地土壤污染风险筛选值相比,Cd、Pb、Cr、As、Hg 超标率分别为 80.4%、2.49%、0.12%、6.59%、17.4%,污染程度排序为 Cd>Hg>As>Pb>Cr。

2.2 土壤重金属污染状况评价

根据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018)中规定的农用地土壤污染风险筛选值^[2],利用单项污染指数法和内梅罗综合污染指数法,对本研究中农田土壤重金属污染状况进行评价,农田土壤 Cd、Pb、Cr、As、Hg 的单项污染指数范围分别为 0.075~53.3、0.003~53.8、0.075~13.2、0.019~22.6、0.006~11.9,表明土壤均受到不同程度的重金属污染,污染程度分级如表4所示。Cd 重度污染以上点位数达到 9.33%,轻度污染及以上点位数为 81.2%,As 未受污染点位数达到 93.0%,Hg 未受污染点位数达到 96.4%,Pb、Cr 未受污染点位数达到 80% 以上,说明该县稻田土壤中主要存在不同程度的 Cd 污染。综合污染指数反映了土壤中 5 种重金属的综合污染状况,综合污染指数大于 3 的重污染点位数占 14.2%,轻污染及以上点位数占 74.9%,说明该区域稻田土壤受到一定程度的重金属污染。

地累积指数是用来表征沉积物和土壤中重金属富集程度的常用指标,它不仅可以反映重金属的自然变化特征,还可以判别人为活动对环境的影响。根据湖南省该地区土壤背景值^[24],由公式计算得到的 5 种重金属的地累积指数如表5所示,5 种重金属 I_{geo} 的大小顺序为 Cd(2.01)>Hg(0.46)>Pb(0.22)>As(-0.29)>Cr(-0.42)。Cd 强污染及以上点位数占 7.62%,Cd 轻微污染及以上点位数为 99.4%,Hg 轻微污染及以上点位数占 76.5%,Pb 轻微污染及以上点位数占 70.1%,As 轻微污染及以上点位数占 24.7%,无污染点位数占

75.3%, Cr 轻微污染及以上点位占 12.1%, 其余 87.9% 点位属于无污染。据此可以推断, 该农田土壤中 Cd、Hg、Pb、As 的含量很可能受到了人类活动的影响, 且影响程度大小顺序为 Cd>Hg>Pb>As>Cr。

2.3 土壤重金属生态风险评价

Cd、Pb、Cr、As、Hg 的潜在生态危害指数平均值分别为 56.0、2.53、0.616、6.82、18.9。土壤重金属的单项和综合潜在生态危害指数分布如表 6 所示, Cr、Pb 的潜在生态危害指数均小于 40, 表明在该区域农田土壤中重金属 Cr、Pb 的生态风险较低, 处于轻微风险水平。As 处于轻微水平的点位占 99.4%, 中等以上水平的点位仅占 0.6%。Hg 处于轻微水平的点位占 96.4%, 中等以上水平的点位占 3.6%。Cd 的生态风险最强, 其中处于强污染及以上水平的点位占

12.5%, 处于中等污染及以下水平的点位占 87.5%, 处于轻微污染水平的点位占 42.1%。综合潜在生态危害指数的均值为 84.9 (范围为 10.9~1648), 总体处于轻微污染水平, 其中生态风险程度为轻微及以下的点位占 94.3%, 中等、强、很强、极强的点位各占 4.39%、0.96%、0.26%、0.12%。各种重金属对综合潜在生态危害的贡献率等于其单项潜在生态危害指数与综合潜在生态危害指数的比值, 其中 Cd 对综合潜在生态危害的贡献率为 65.97%, 是该农田生态风险的主要来源 (图 2)。

2.4 湖南省某县稻田土壤重金属的污染来源解析

采用地质统计学插值法可以明确污染物的空间分布特征, 并且可以将污染源分布通过空间叠加方式确定源的贡献^[21-22], 因此, 研究采用空间插值法对综

表 4 单项及综合污染指数分布 (%)
Table 4 The distribution of single pollution index and comprehensive pollution index (%)

单项污染指数(P_i) Single pollution index	Cd	Pb	Cr	As	Hg	$P_{\text{综}}$	综合污染指数($P_{\text{综}}$) Comprehensive pollution index
$P_i < 1$ 非污染	18.8	81.2	83.5	93.0	96.4	4.68	$P_{\text{综}} \leq 0.7$ 安全
$1 \leq P_i < 2$ 轻度污染	57.3	2.95	0.24	5.30	2.78	20.5	$0.7 < P_{\text{综}} \leq 1.0$ 警戒限
$2 \leq P_i < 3$ 中度污染	14.6	6.40	1.92	0.82	0.34	45.8	$1 < P_{\text{综}} \leq 2$ 轻污染
$P_i \geq 3$ 重度污染	9.33	9.45	14.3	0.86	0.53	14.9	$2 < P_{\text{综}} \leq 3$ 中污染
						14.2	$3 < P_{\text{综}}$ 重污染

表 5 地累积指数分布
Table 5 The distribution of index of geo accumulation

地累积指数(I_{geo}) Index of geo accumulation	Cd	Pb	Cr	As	Hg
$I_{\text{geo}} \leq 0$ 无污染	0.55%	29.9%	87.9%	75.3%	23.5%
$0 < I_{\text{geo}} \leq 1$ 轻微污染	3.91%	66.2%	11.8%	21.7%	58.4%
$1 < I_{\text{geo}} \leq 2$ 中度污染	50.8%	3.45%	0.24%	2.18%	15.4%
$2 < I_{\text{geo}} \leq 3$ 中强污染	37.1%	0.29%	0	0.53%	1.92%
$3 < I_{\text{geo}} \leq 4$ 强污染	5.85%	0.07%	0	0.24%	0.55%
$4 < I_{\text{geo}} \leq 5$ 很强污染	1.10%	0	0	0.12%	0.14%
$5 < I_{\text{geo}}$ 极强污染	0.67%	0	0	0.02%	0.05%
I_{geo} 均值	2.01	0.22	-0.42	-0.29	0.46

表 6 单项及综合潜在生态危害指数分布 (%)
Table 6 Index of single factor and comprehensive ecological risk (%)

单项潜在生态危害指数(E_i^r) Index of single factor ecological risk	Cd	Pb	Cr	As	Hg	R_i	综合潜在生态危害指数(R_i) Index of comprehensive ecological risk
$E_i^r < 40$ 轻微	42.1	100	100	99.4	96.4	94.3	$R_i < 150$ 轻微
$40 \leq E_i^r < 80$ 中等	45.4	—	—	0.312	2.78	4.39	$150 \leq R_i < 300$ 中等
$80 \leq E_i^r < 160$ 强	10.2	—	—	0.144	0.599	0.959	$300 \leq R_i < 600$ 强
$160 \leq E_i^r < 320$ 很强	1.37	—	—	0.096	0.192	0.264	$600 \leq R_i < 1200$ 很强
$E_i^r \geq 320$ 极强	0.935	—	—	0	0.071 9	0.120	$R_i \geq 1200$ 极强

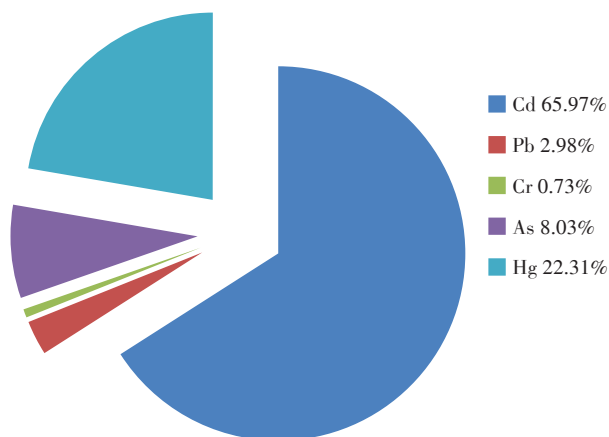


图2 重金属元素对潜在生态危害的贡献率

Figure 2 The contribution rate of heavy metals to potential ecological risk

合潜在生态危害贡献率最大的Cd污染来源进行了分析。如图3所示,Cd污染呈现北高南低,东高西低的趋势,高Cd分布区主要位于湖南省某县工业分布区,与我们所收集的工矿企业信息数据保持一致。但采用空间差值法无法引入更多参数来量化因子的影响力,为确切筛查出影响Cd空间分布的参数,明确各影响因素的影响能力,研究进一步采用条件推理树模型

对重金属Cd的污染来源进行分析。如图4所示,结合条件推理树模型的建立,研究发现造成Cd污染的第一贡献要素为造成点源污染的企业距离,其次分别为距离采矿企业的距离、影响稻米产量的农业投入

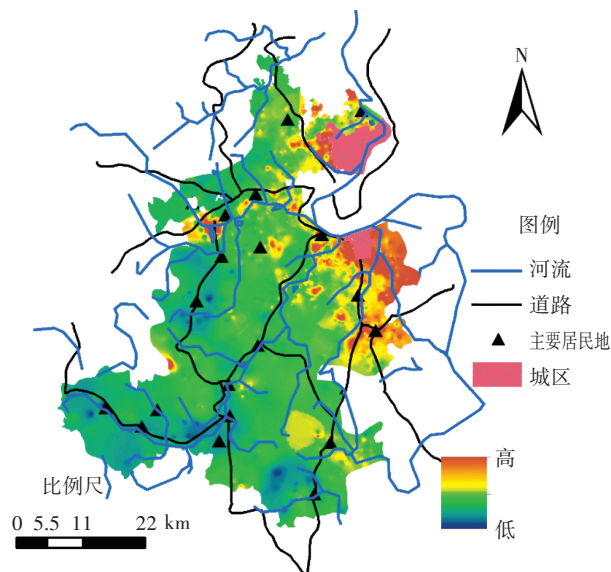
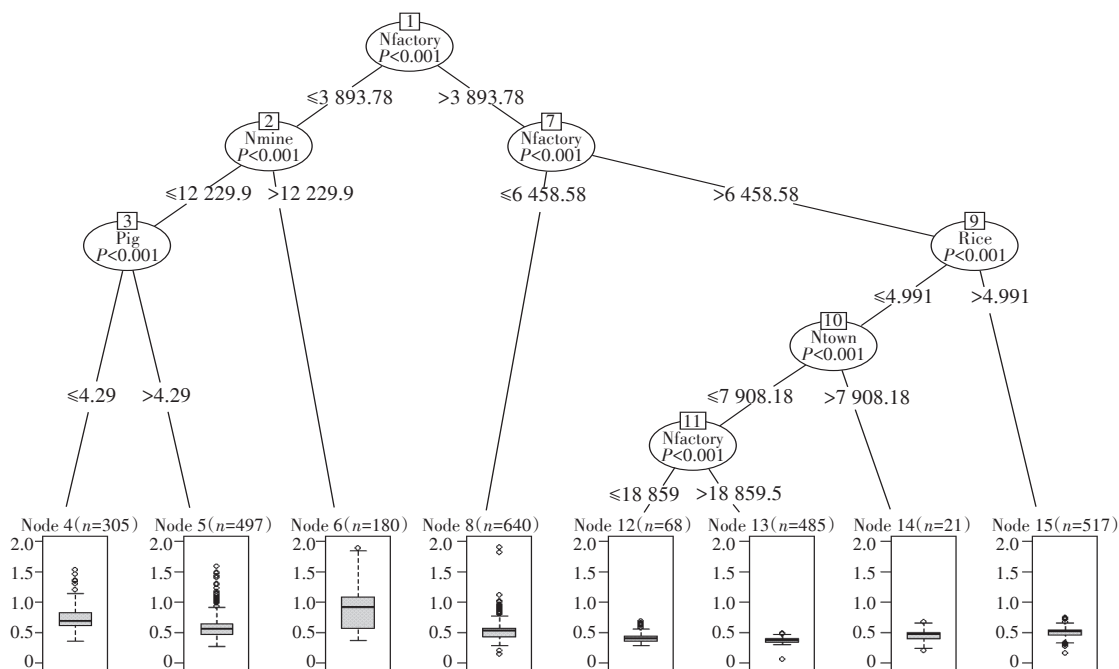


图3 湖南省某县土壤Cd污染空间插值分析

图3 Spatial interpolation analysis of soil Cd pollution in a county, Hunan Province



图中Nfactory: 距离企业距离;Nmine: 距离工矿企业的距离;Pig: 单位农田的畜禽粪便承载量;
Rice: 粮食单产,反映农田投入品施用情况;Ntown: 距离乡镇的距离

Nfactory: distance from the enterprise;Nmine: distance from industrial and mining enterprises;Pig: the carrying capacity of livestock and poultry manure in unit farmland;Rice: grain yield, reflecting the application of farmland input;Ntown: distance from the township

图4 条件推理树模型

Figure 4 Conditional reasoning tree model

品、畜禽粪便承载量、距离城镇距离等,并且影响力呈现递减趋势。造成明显点源污染的企业主要有55家。

对湖南省某县稻田土壤中5种重金属含量进行主成分分析,经数据处理计算可得,KMO值为0.556,大于最小值0.50。如表7所示,结合主成分分析结果,3个主成分旋转后的累计贡献率为73.4%,接近75%,基本能反应5种重金属的大部分信息。

从图5可以看出,Cd和Pb在主成分1中具有较高的因子载荷,包含了31.4%的原始变量信息。Li等^[25]研究指出,湖南省长沙市仙岛区的Pb污染主要来源于交通运输,Cd污染主要与工业来源的灰尘有机物质等有关。同时,国内外不同城市地区的大量研究报道均指出含铅汽油、润滑油燃烧排放的废气及汽车轮胎和刹车片磨损粉尘等都是Pb的主要来源,并且是通过大气沉降造成道路周边土壤Pb积累的重要原因^[26-30]。如图6a所示,湖南省某县较明显的Pb分布区主要位于该县公路周边及交通活动密集的城区,由此推测Pb主要与交通运输活动有关。国内不同城

市地区的大量研究报道指出,工业三废、工业生产活动、化肥农药及畜禽粪便等投入品施用都是Cd的主要来源^[31-34],结合前面图3空间差值研究及条件推理树模型的分析,本研究认为湖南省该县Cd污染主要与企业活动有关。因此,因子1可解释为交通运输活动、工业污染源。主成分2的方差贡献率为22.5%,主要组成元素包括Hg和As。Hg、As的平均值分别为0.244、19.9,分别高于背景值2.4、1.4倍,存在轻微污染现象。国内外大量研究认为矿冶及生活区的燃煤活动是造成As污染的主要来源^[35-37]。如图6c所示,该县较明显的As分布区主要位于乡村居民地附近,由此推测该县所存在的轻微As污染可能主要与生活区的活动有关。有研究指出造成Hg污染的主要来源包括土壤母体、大气沉降、污水灌溉、污泥施肥、工业废物堆放^[38-39]。如图6d所示,该县较明显的Hg污染主要位于城区周边及河流分布区,并且实地调查发现这些区域存在明显的养殖废水回灌现象,由此推断该县轻微的Hg污染可能是生活及工业废弃物堆放及污灌造成的。因此,因子2可解释为生活区活动、废弃物堆放及污灌。主成分3的方差贡献率为19.6%,主要组成元素为Cr。Cr平均值为79.2 mg·kg⁻¹,背景值为68 mg·kg⁻¹,与当地土壤背景值相近。国内有大量研究指出,Cr由岩石风化进入成土母质中,其主要来源于成土过程,受人类活动的影响较小^[40-41]。从图6b可以看出,相对较明显的Cr分布区主要位于该县东南部,该区域无明显的人为活动,因此,因子3可解释为成土母质源,主要与自然活动有关。

3 结论

(1)湖南省某县稻田土壤总体处于轻微污染水平,其中Cd对综合潜在生态危害的贡献率为65.97%,是该县稻田土壤主要的污染贡献源,Cd污染主要与工业污染源有关。

(2)该县稻田土壤中尚存在一定的Pb、As、Hg污染,Pb污染主要与交通运输有关,As污染主要与生活区居民活动有关,Hg污染主要与生活及工业废弃物堆放及污灌有关。

(3)该县稻田土壤中无明显的Cr污染,Cr主要与自然活动有关。

参考文献:

[1] 中国地质调查局. 中国耕地地球化学调查报告[R]. 北京:中国地质调查局, 2015.

表7 PCA总方差解释

Table 7 Total variance interpretation of PCA

组件 Assembly	总计 Total	方差百分比 Percentage of variance/%	累积 Cumulative contribution rate/%	总计 Total
1	1.57	31.4	31.4	1.57
2	1.13	22.5	53.9	1.13
3	0.978	19.6	73.4	0.978
4	0.676	13.5	87.0	
5	0.652	13.0	100	

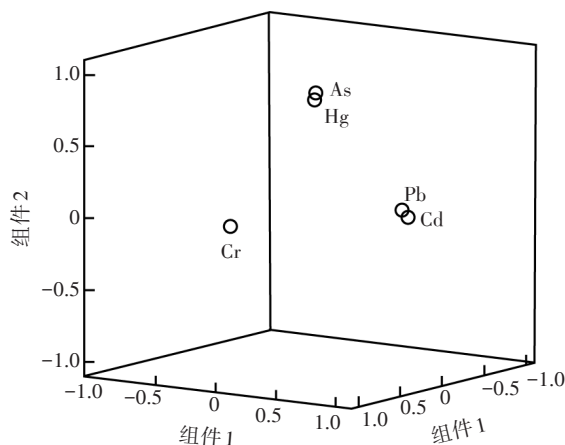


图5 PCA载荷图

Figure 5 PCA load plot

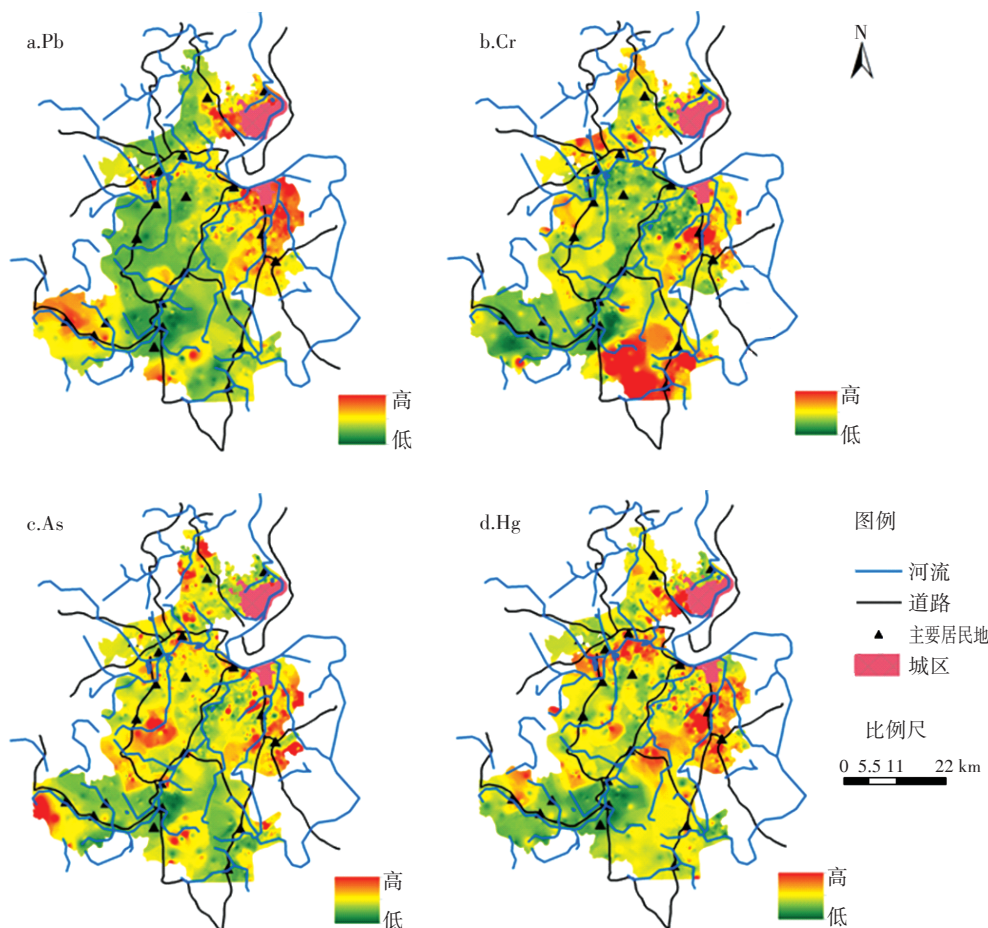


图6 湖南省某县土壤Pb、Cr、As、Hg污染空间插值分析

Figure 6 Spatial interpolation analysis of soil Pb, Cr, As, Hg pollution in a county, Hunan Province

Geological Survey of China. An investigation report on the geochemistry of cultivated land in China[R]. Beijing: Geological Survey of China, 2015.

- [2] Spahic M P, Sakan S, Cvetkovic Z, et al. Assessment of contamination, environmental risk, and origin of heavy metals in soils surrounding industrial facilities in Vojvodina, Serbia[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, 190(4): 208.
- [3] Han W, Gao G H, Geng J Y, et al. Ecological and health risks assessment and spatial distribution of residual heavy metals in the soil of an e-waste circular economy park in Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 325–335.
- [4] Ding Q, Wang Y, Zhuang D F. Comparison of the common spatial interpolation methods used to analyze potentially toxic elements surrounding mining regions[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 212: 23–31.
- [5] Yi K X, Fan W, Chen J Y, et al. Annual input and output fluxes of heavy metals to paddy fields in four types of contaminated areas in Hunan Province, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 67–76.
- [6] Li X Z, Zhao Z Q, Yuan Y, et al. Heavy metal accumulation and its spatial distribution in agricultural soils: Evidence from Hunan Province[J].

Rsc Advances, 2018, 8(19): 10665–10672.

- [7] 中华人民共和国农业部. 土壤pH的测定 NY/T 1377—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Ministry of Agriculture of PRC. Determination of pH in soil NY/T 1377—2007[S]. Beijing: China Standards Press, 2007.
- [8] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法 HJ 766—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Ministry of Environmental Protection of PRC. Solid waste—determination of metals—Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP—MS) HJ 766—2015[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 土壤质量总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法第2部分: 土壤中总砷的测定 GB/T 22105.2—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
General Administration of Quality Supervision of PRC, Inspection and Quarantine, China National Standardization Management Committee. Soil quality—analysis of total mercury, arsenic and lead contents—atomic fluorescence spectrometry part 2: Analysis of total arsenic contents in soils GB/T 22105.2—2008[S]. Beijing: China Standard Press, 2008.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 土壤质量总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法第1部

- 分:土壤中总汞的测定 GB/T 22105.1—2008[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision of PRC, Inspection and Quarantine, China National Standardization Management Committee. Soil quality—analysis of total mercury, arsenic and lead contents—atomic fluorescence spectrometry part 1: Analysis of total mercury contents in soils GB/T 22105.1—2008[S]. Beijing: China Standard Press, 2008.
- [11] 中华人民共和国生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 GB 15618—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- Ministry of Ecology and Environmental, State Administration for Market Regulation of PRC. Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agricultural land GB 15618—2018[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2018.
- [12] 林艳. 基于地统计学与GIS的土壤重金属污染评价与预测[D]. 长沙:中南大学, 2009.
- LIN Yan. Pollution assessment and prediction of heavy metals in soil based on geostatistics and GIS[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [13] 祝培甜, 赵中秋, 陈勇, 等. 江苏省某镇土壤重金属污染评价[J]. 环境工程学报, 2017, 11(4): 2535–2541.
- ZHU Pei-tian, ZHAO Zhong-qiu, CHEN Yong, et al. Evaluation of soil heavy metals pollution in a town, Jiangsu Province[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(4): 2535–2541.
- [14] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. *Geojournal*, 1969, 2: 108–118.
- [15] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975–1001.
- [16] 徐琪, 龚甲桂, 宋德东, 等. 金川矿区土壤重金属污染评价[J]. 有色金属(矿山部分), 2018, 70(2): 88–93.
- XU Qi, GONG Jia-gui, SONG De-dong, et al. Evaluation of soil heavy metal pollution in Jinchuan mining area[J]. *Nonferrous Metals (Mining Section)*, 2018, 70(2): 88–93.
- [17] 陈华英. 福州城市土壤中铜等13种元素的分布特征[J]. 福建地质, 2008, 27(2): 211–218.
- CHEN Hua-ying. The distributional characteristics of Cu and else 13 kinds of elements in city soil of Fuzhou[J]. *Geology of Fujian*, 2008, 27(2): 211–218.
- [18] Manta D S, Angelone M, Bellanca A, et al. Heavy metals in urban soils: A case study from the city of Palermo (Sicily), Italy[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 300(1/2/3): 229–243.
- [19] Dragovic S, Mihailovic N, Gajic B. Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(3): 491–495.
- [20] Szolnoki Z, Farsang A, Puskas I. Cumulative impacts of human activities on urban garden soils: Origin and accumulation of metals[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 177: 106–115.
- [21] Hou D, O'Connor D, Nathanail P, et al. Integrated GIS and multivariate statistical analysis for regional scale assessment of heavy metal soil contamination: A critical review[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231: 1188–1200.
- [22] Liu B L, Ma X W, Ai S W, et al. Spatial distribution and source identification of heavy metals in soils under different land uses in a sewage irrigation region, northwest China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(5): 1547–1556.
- [23] Sarda-Espinosa A, Subbiah S, Bartz-Beielstein T. Conditional inference trees for knowledge extraction from motor health condition data [J]. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 2017, 62: 26–37.
- [24] 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.
- PAN You-min, YANG Guo-zhi. Soil background values and research methods in Hunan[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1988.
- [25] Li F, Zhang J D, Huang J H, et al. Heavy metals in road dust from Xiandao District, Changsha City, China: Characteristics, health risk assessment, and integrated source identification[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(13): 13100–13113.
- [26] 游国云, 雷宇. 黔南州典型农村土壤重金属污染现状分析[J]. 环保科技, 2017, 23(6): 32–35.
- YOU Guo-yun, LEI Yu. Analysis of heavy metal pollution in soil of typical rural area in Qiannan Prefecture[J]. *Journal of Environmental Protection Science and Technology*, 2017, 23(6): 32–35.
- [27] Al-Rajhi M A, Seaward M R D, Al-Aamer A S. Metal levels in indoor and outdoor dust in Riyadh, Saudi Arabia[J]. *Environment International*, 1996, 22(3): 315–324.
- [28] Al-Rajhi M A, Al-Shayeb S M, Seaward M R D, et al. Particle size effect for metal pollution analysis of atmospherically deposited dust[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(1): 145–153.
- [29] Nicholson F A, Smith S R, Alloway B J, et al. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 311(1/2/3): 205–219.
- [30] Viard B, Pihan F, Promeprat S, et al. Integrated assessment of heavy metal (Pb, Zn, Cd) highway pollution: Bioaccumulation in soil, Gramineae and land snails[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(10): 1349–1359.
- [31] 马涛, 焉莉, 李彦姣, 等. 农田土壤中镉来源与治理方法[J]. 吉林农业, 2012(4): 87–88.
- MA Tao, YAN Li, LI Yan-jiao, et al. The source and treatment method of cadmium in farmland soil[J]. *Jilin Agriculture*, 2012(4): 87–88.
- [32] 段雪梅, 蔡焕兴, 巢文军. 南京市表层土壤重金属污染特征及污染源[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(10): 31–34.
- DUAN Xue-mei, CAI Huan-xing, CHAO Wen-jun. Study on the characteristics and the origin of heavy metal pollution in different functional regions of Nanjing[J]. *Environmental Science and Management*, 2010, 35(10): 31–34.
- [33] 黄霞, 李廷轩, 余海英. 典型设施栽培土壤重金属含量变化及其风险评价[J]. 植物营养与肥料学报, 2010, 16(4): 833–839.
- HUANG Xia, LI Ting-xuan, YU Hai-ying. Risk assessments of heavy metals in typical greenhouse soils[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer*

- Science*, 2010, 16(4):833-839.
- [34] 朱锡锋. 生物质热解原理与技术[M]. 合肥:中国科技大学出版社, 2006.
- ZHU Xi-feng. Principle and technology of biomass pyrolysis[M]. Hefei:University of Science and Technology of China Press, 2006.
- [35] Leenaers H, Okx J P, Burrough P A. Comparison of spatial prediction methods for mapping floodplain soil pollution[J]. *Catena*, 1990, 17: 535-550.
- [36] 汤洁, 韩维峥, 李娜, 等. 哈尔滨城区大气重金属沉降特征和来源研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(11):3087-3091.
- TANG Jie, HAN Wei-zheng, LI Na, et al. Multivariate analysis of heavy metal element concentrations in atmospheric deposition in Harbin City, Northeast China[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(11):3087-3091.
- [37] 秦先燕, 李运怀, 孙跃, 等. 环巢湖典型农业区土壤重金属来源解析[J]. 地球与环境, 2017, 45(4):455-463.
- QIN Xian-yan, LI Yun-huai, SUN Yue, et al. Source apportionment of soil heavy metals in typically region around Chaohu Lake, China[J]. *Earth and Environment*, 2017, 45(4):455-463.
- [38] 吕博, 赵玲双, 刘赞妮, 等. 汞污染的来源及修复技术[J]. 现代农业科技, 2017, 1:188, 199.
- LÜ Bo, ZHAO Ling-shuang, LIU Yun-ni, et al. Sources of mercury and remediation techniques[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2017, 1:188, 199.
- [39] 王立辉, 邹正禹, 张翔宇, 等. 土壤中汞的来源及土壤汞污染修复技术概述[J]. 现代化工, 2015, 35(5):43-47.
- WANG Li-hui, ZOU Zheng-yu, ZHANG Xiang-yu, et al. Review of sources of mercury in soil and remediation techniques for mercury contaminated soil[J]. *Modern Chemical Industry*, 2015, 35(5):43-47.
- [40] 湛天丽, 黄阳, 滕应, 等. 贵州万山汞矿区某农田土壤重金属污染特征及来源解析, 土壤通报, 2017, 48(2):474-480.
- ZHAN Tian-li, HUANG Yang, TENG Ying, et al. Pollution characteristics and sources of heavy metals in farmland soil in Wanshan mining areas, Guizhou Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2017, 48(2):474-480.
- [41] 邓红艳, 陈刚才. 铬污染土壤的微生物修复技术研究进展[J]. 地球与环境, 2012, 40(3):466-472.
- DENG Hong-yan, CHEN Gang-cai. Progress in research on microbial remediation technologies of chromium-contaminated soil[J]. *Earth and Environment*, 2012, 40(3):466-472.