

李志涛, 王夏晖, 何俊, 等. 四川省江安县某硫铁矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(6): 1272–1279.

LI Zhi-tao, WANG Xia-hui, HE Jun, et al. Source identification and pollution assessment of heavy metals in farmland soils around a pyrite mining area in Jiang'an County, Sichuan Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(6): 1272–1279.

四川省江安县某硫铁矿区周边农田土壤 重金属来源解析及污染评价

李志涛^{1,2}, 王夏晖¹, 何俊¹, 季国华¹, 何军¹, 朱文会¹

(1. 生态环境部环境规划院, 北京 100012; 2. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:为全面了解四川省江安县某硫铁矿区对周边农田土壤的影响,系统采集207个表层土壤样品和10个背景土壤样品,对pH值和重金属含量进行测定,采用多元统计方法解析重金属的主要来源,并对土壤重金属污染指数评价、潜在生态风险进行研究。结果表明:研究区农田土壤重金属背景值受矿区影响普遍高于全国、四川省土壤背景值,存在不同程度的累积现象;多元统计分析结果显示Cr、Ni、Cu和Cd来源相似,主要受硫铁矿区工业活动影响;Hg和As主要来源于成土母质;Zn可能受人为活动和自然因素双重影响;研究区土壤Cd污染最严重,均值为 $1.55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,超标率高达99.03%,Cu次之,超标率为37.20%,整体以中度污染为主;背景参比值的选取显著影响潜在风险评价结果,以研究区土壤背景值作为参比时,79.71%采样点存在中等生态风险,主要是Cd和Hg的风险较高。研究表明,硫铁矿区工业活动导致周边农田镉污染严重,本研究为后续耕地土壤污染防治提供科学依据。

关键词:硫铁矿区;重金属;农田土壤;污染评价;来源解析

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)06-1272-08 doi:10.11654/jaes.2018-1076

Source identification and pollution assessment of heavy metals in farmland soils around a pyrite mining area in Jiang'an County, Sichuan Province, China

LI Zhi-tao^{1,2}, WANG Xia-hui¹, HE Jun¹, JI Guo-hua¹, HE Jun¹, ZHU Wen-hui¹

(1. Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: To investigate the comprehensive influence of a pyrite mine on farmland soils in Jiang'an county, Sichuan Province, 207 surface soil samples and 10 background samples were collected to determine pH values and heavy metal concentrations. A multivariate analysis was applied to identify the potential sources of heavy metals. Pollution index assessment and potential ecological risk were also analyzed. The following results were obtained: background heavy metal content in the studied farmland soils was higher than the background values nationwide and Sichuan Province owing to the influence of the mining area, indicating the enrichment of heavy metals in the soil to different degrees; multivariate analysis results showed similar sources for Cr, Ni, Cu, and Cd, which was related to the industrial activity of the pyrite mining area; Hg and As were mainly affected by the parent soil materials; and Zn might originate from two sources; Cd seriously polluted the studied farmland soils with an average content of $1.55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and the percentage of exceeding standard accounted for 99.03%, followed by Cu (37.20%); the study area was at a moderate pollution level as a whole; and the potential ecological risk assessment was significantly influenced by the background reference values; when the background content of heavy metals in the studied area was selected as the reference value, 79.71% of the samples were at the mild potential ecological risk level, which was mainly attributed to Cd and Hg. Therefore, the industrial activity of the pyrite mining area led to severe Cd pollution in the surrounding farmland soil and the present study showed the potential to provide a scientific basis for the prevention of subsequent pollution.

Keywords: pyrite mining area; heavy metal; farmland soil; pollution assessment; source identification

收稿日期:2018-08-21 录用日期:2018-12-07

作者简介:李志涛(1982—),男,湖北枣阳人,硕士,高级工程师,主要从事土壤污染风险管控与治理修复研究。E-mail: lizt@caep.org.cn

基金项目:生态环境部公益性行业科研专项(201509032)

Project supported: Special Fund for Scientific Research on Public Causes of Ministry of Ecology and Environment (201509032)

随着我国城市化、工业化和农业集约化的飞速发展,土壤污染问题日益凸显^[1],尤其是土壤重金属污染对局部生态系统、地下水乃至人体健康等构成严重威胁^[2-3]。在矿山开采、选矿、冶炼等生产过程中产生的废弃物不仅污染企业用地^[4-5],而且对周边耕地土壤带来生态风险^[6-7]。江安县是四川省宜宾市主要矿产工业区之一,相关探测表明硫铁矿储量达4600余万t,煤储量达4200余万t,还有碳磷矿等矿产品。对环境影响较大的为硫铁矿(主要矿物为黄铁矿),同时伴生有铜、镍、镉等重金属。长期的矿山不合理开采和尾矿库不规范建设、运营,导致农田土壤污染问题突出。现阶段国内对硫铁矿区土壤重金属污染情况研究主要体现在重金属含量、空间分布、环境质量等方面^[8];目前以宜宾市江安县为研究区的土壤重金属污染报道^[9-11]主要集中在不同乡镇稻田土壤、耕地整体的土壤重金属污染状况调研,而有关硫铁矿区对周边农田土壤质量的影响、重金属的主要来源及污染评价的系统性研究报道较少。

因此,本文以硫铁矿区周边农田土壤为研究对象,对不同点位表层土壤的pH值和8种重金属元素(Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn)含量进行检测分析,通过相关分析、主成分分析及聚类分析等多元统计分析方法全面解析重金属的主要来源,综合运用单因子、综合污染指数法和潜在生态风险评价法对矿区周边农田土壤重金属污染特征进行分析,探讨背景参比值对潜在生态风险评价结果的影响,旨在为矿区周边农田土壤重金属污染源头预防、风险管控、土壤修复、矿区综合治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况与样品采集

研究区地处江安县南侧,系“喀斯特”地貌,属中亚热带湿润季风气候区,矿产资源丰富。目前大部分矿山企业已关停废弃,在硫铁矿区周边选取五个自然村,在约225 hm²的采样区域内以120 m×120 m网格布点,污染源附近按80 m×80 m加密布点,共布设207个表层土壤点位,采用手持GPS进行采样定位,按照《农田土壤环境质量监测技术规范》(NY/T 395—2012)采集土壤,以对角线法或者梅花法采集5个以上采样分点,经充分混合后,四分法采集约2 kg土壤样品,带回实验室自然风干,去除杂质,玛瑙研磨、过筛备用。此外研究还布设10个背景土壤点位,根据NY/T 395—2012,坚持“哪里不污染在哪里布点”的原则,在

研究区域附近,选择未受污染或相对未受污染,且成土母质、土壤类型及农作历史等一致的区域布点。按照《农用地土壤样品采集流转制备和保存技术规定》(环办土壤[2017]59号)有关规定,山地丘陵地区土壤深层样取样深度需达到1.2 m,当出现某一样点在其附近多处采样未达到采样规定深度时,可根据实际深度采样。由于研究区域位于山地,且土层较薄,在约0.5 m深度即达母质层,故选取0.3~0.5 m土壤进行混合,作为背景点。采样点分布示意图如图1所示。

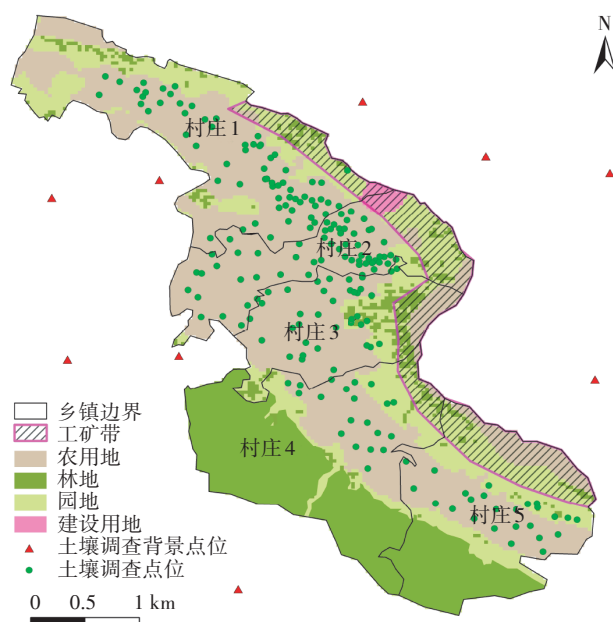


图1 研究区采样点分布图

Figure 1 Distribution of soil sampling sites in the study area

1.2 样品测定

土壤样品pH值测定参照《土壤pH的测定—电极法》(NY/T 1121.2—2006),采用固液比1:2.5玻璃电极法测定。土壤样品经HCl-HNO₃-HF-HClO₄消解后,采用火焰原子吸收光谱法测定Cu、Zn、Cr、Ni含量;利用石墨炉原子吸收光谱法测定Pb、Cd含量;用HCl-HNO₃进行消解,然后利用原子荧光法测定As、Hg含量。采用国家土壤成分标准物质(GSS系列)进行质量控制,回收率介于100%±10%之间。

1.3 重金属污染评价方法

目前土壤重金属评价方法众多,各种方法侧重点各异。为了客观科学地反映土壤重金属污染现状,本文在文献调研的基础上,综合选取了几种主要的评价方法。

1.3.1 单因子污染指数法

作为最基础的评价方法,单因子污染指数法是以

土壤环境质量标准值为评价标准来衡量单一重金属元素的污染程度^[12],计算公式为:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

式中: P_i 为污染物 i 的污染指数; C_i 、 S_i 分别为污染物 i 的实测含量和环境质量标准, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。环境质量标准参考《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)。污染等级根据 P_i 值划分^[13]为: $P_i \leq 1$ 无污染; $1 < P_i \leq 2$ 轻度污染; $2 < P_i \leq 3$ 中度污染; $P_i > 3$ 重度污染。

1.3.2 内梅罗综合污染指数法

为了突出高浓度污染物对土壤质量的影响,采用内梅罗综合污染指数法兼顾污染物的最大值和平均值,对多种重金属的污染进行评价,计算公式为:

$$P_n = \sqrt{\frac{P_{i\max}^2 + P_{i\text{ave}}^2}{2}} \quad (2)$$

式中: P_n 为综合污染指数; $P_{i\max}$ 、 $P_{i\text{ave}}$ 分别为各单项污染指数的最大值和平均值。根据 P_n 将污染程度划分为5个等级^[14]: $P_n \leq 0.7$ 安全; $0.7 < P_n \leq 1.0$ 警戒线; $1.0 < P_n \leq 2.0$ 轻度污染; $2.0 < P_n \leq 3.0$ 中度污染; $P_n > 3$ 重度污染。

1.3.3 潜在生态风险评价法

瑞典学者 Hakanson^[15]在考虑重金属含量的基础上,兼顾重金属的生物毒性,建立了一套评价重金属污染及生态危害的方法;该方法引入毒性响应系数,将重金属的环境效应、生态效应与毒理学有效联系起来^[8],反映多种重金属对生态环境的影响潜力,目前在重金属风险评价研究中应用较为广泛。计算公式为:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot C_j^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot \frac{C_p^i}{C_n^i} \quad (3)$$

式中: RI 为综合生态风险指数; E_i 为污染物 i 的单项潜在生态风险指数; T_r^i 为污染物 i 的毒性响应系数^[8](Cd:30;Hg:40;As:10;Pb、Cu、Ni:5;Cr:2;Zn:1); C_j^i 为污染物 i 的污染系数; C_p^i 、 C_n^i 分别为污染物 i 的实测含量和环境背景值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。重金属潜在生态风险指数分级标准见表1。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量

土壤背景值可以作为衡量土壤重金属累积和污染程度的依据^[16]。背景土壤样品的pH值及重金属含量信息见表2,与全国和四川省土壤背景值^[17]相比,8种重金属平均含量均明显超出背景值,其中Cd、Cu平均含量较高,分别为中国土壤背景值的3.9倍和3.8

表1 重金属潜在生态风险评价标准

Table 1 Grading standards of potential ecological risk of heavy metals

单项 Single item		综合 Synthesis	
E_i	生态危害等级 Ecological risk level	RI	生态危害等级 Ecological risk level
<40	低生态风险	<150	低生态风险
40~80	中等生态风险	150~300	中等生态风险
80~160	较高生态风险	300~600	高生态风险
160~320	高生态风险	≥ 600	极高生态风险
≥ 320	极高生态风险		

表2 背景土壤样品pH值和重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 2 pH value and heavy metal concentrations($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) in background soil

项目	pH	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
最大值	7.72	0.60	0.162	19.9	48.5	240	157	106	186
最小值	4.57	0.17	0.102	10.0	19.6	73	21	25	94
中位值	5.99	0.41	0.125	15.6	31.8	135	87	67	147
平均值	6.05	0.38	0.126	14.9	32.4	143	85	64	140
标准差	1.28	0.14	0.018	3.4	9.9	68	52	31	28
全国土壤背景值	—	0.097	0.065	11.2	26	61	22.6	26.9	74.2
四川省土壤背景值	—	0.079	0.061	10.4	30.9	79	31.1	32.6	86.5

倍,为四川省土壤背景值的4.8倍和2.7倍。硫铁矿的形成除了与S、Fe成矿元素供给与沉积密切相关外,通常还会伴生Cd、Cu等元素,矿产开采容易导致这些元素在土壤中累积,因此矿区周边农田土壤重金属背景值偏高。

对研究区207个表层土壤样品pH值和重金属含量进行分析,描述性统计结果见表3,农田土壤pH值变化范围为3.74~8.38,平均值为6.68,其中78.5%样品点位的土壤pH值在5.5~8.38之间,适合植物正常生长。从重金属含量来看,Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn的平均值分别为1.55、0.261、12.2、46.2、115、74、59、113 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,除了Cd,其他7种元素的平均值均未超过《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)限定的筛选值。为研究土壤污染的次生与原生问题,文章对表层样品的变异系数进行了讨论。变异系数(CV)通常用于衡量样品之间的差异程度,CV越大,变异程度就越大^[18]; $CV > 100\%$ 为强变异, $10\% < CV \leq 100\%$ 为中等变异, $CV \leq 10\%$ 为弱变异^[19]。从表3可以看出,8种重金属的变异系数范围为21.31%~71.57%,均属于中等变异强度。其中Cd的变异系数最大,表明矿区周边不同点

位农田土壤中Cd含量空间分布差异明显,离散性较大,受外界影响较大。其他7种重金属变异程度大小顺序为Pb>Hg>As>Zn>Cu>Ni>Cr,Pb的变异系数为52.76%,在一定程度上受外界活动影响;Hg、As、Zn、Cu变异系数接近,表明外界活动对4种元素含量分布的影响比较一致;Ni、Cr变异系数均小于30%,说明其分布相对均匀,受外界的影响较小。

2.2 土壤重金属来源解析

对研究区农田土壤8种重金属含量之间相关关系进行Pearson相关性分析,结果见表4。Cd与Cr、Cu、Ni、Zn之间存在显著正相关性($P<0.01$),当元素之间相关性显著时,同源性较高,因此推测这5种元素在来源上可能具有一致性。Cd与另外3种元素(Hg、As、Pb)相关性较弱,说明Hg、As、Pb的来源途径与Cd有显著的差异。

为探究土壤重金属的来源成因,基于相关性矩阵^[20],对8种元素进行主成分分析,结果见表5。可以提取3个特征值大于1的主成分(PC,principal component),累积解释总变量方差的68.8%,其中第一主成分(PC1)的方差贡献率为33.1%,在3类主成分中所

占比例最大,表明PC1显著影响研究区域土壤重金属分布。PC1的主要成分载荷包括Cd、Cr、Cu、Ni和Zn,分别为0.619、0.796、0.731、0.915和0.501。在同一主成分上具有较高载荷的元素可能存在同源性^[21],土壤重金属来源主要有成土母质(自然因素)与人类活动等,何沛南等^[10]针对江安县耕地土壤Cd含量异常高的现象研究发现,形成土壤的母岩中Cd均值低于背景值,表明成土母质并不是Cd的污染源。由于研究区的喀斯特地貌,原生矿中呈分散状态存在的Cd在后期成矿作用下会在溶洞矿中次生富集;在早期矿山开采过程中伴生的Cd硫化物转移到烟气和废渣里,烟气中的Cd经过净化处理后进入酸性废水^[22],在后续处理工艺后,最终也转移到冶炼废渣里。目前矿区关停废弃的部分厂区内仍堆放着硫铁矿原矿和废渣,矿渣淋溶水随着降水和地表径流进入周边农田土壤

表5 土壤重金属主成分分析成分矩阵

Table 5 Factor loadings of principal component analysis for heavy metals in soils

元素 Element	初始因子载荷 Component matrix			旋转后因子载荷 Rotated component matrix		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
Cd	0.622	-0.164	-0.011	0.619	-0.162	0.063
Hg	0.055	0.768	-0.096	0.007	0.709	0.314
As	-0.061	0.750	-0.464	-0.018	0.883	-0.030
Pb	0.125	0.607	0.673	-0.090	0.181	0.892
Cr	0.754	0.095	-0.321	0.796	0.213	-0.035
Cu	0.763	-0.317	0.157	0.731	-0.384	0.162
Ni	0.886	0.040	-0.262	0.915	0.130	0.019
Zn	0.637	0.258	0.399	0.501	-0.003	0.617
特征值	2.749	1.725	1.033	2.648	1.552	1.307
累积方差 贡献率/%	34.4	55.9	68.8	33.1	52.5	68.8

表3 土壤pH值与重金属含量(mg·kg⁻¹)统计表

Table 3 Statistical analysis of pH value and heavy metal concentrations(mg·kg⁻¹) in soils

项目	pH	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
最大值	8.38	9.65	0.831	44.3	294.4	186	226	135	609
最小值	3.74	0.36	0.011	4.6	25.1	34	21	24	54
中位值	6.89	1.31	0.235	11.6	42.3	114	75	58	108
平均值	6.68	1.55	0.261	12.2	46.2	115	74	59	113
标准差	1.11	1.11	0.110	4.9	24.4	25	26	17	42
变异系数/%	16.65	71.57	42.07	40.12	52.76	21.31	35.91	29.09	37.62

表4 土壤重金属元素相关性分析

Table 4 Correlation analysis for the heavy metals in soils

元素 Element	Cd	Hg	As	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
Cd	1	-0.059	-0.111	-0.028	0.217**	0.309**	0.549**	0.316**
Hg		1	0.380**	0.319**	0.112	-0.108	0.075	0.077
As			1	0.147*	0.088	-0.356**	0.092	0.074
Pb				1	0.022	0.013	-0.001	0.315**
Cr					1	0.522**	0.665**	0.303**
Cu						1	0.571**	0.355**
Ni							1	0.429**
Zn								1

注:双尾检验,**表示在P<0.01水平上显著,*表示在P<0.05水平上显著。
Notes: Two-tailed test and the symbols of ** and * indicate significant differences at P<0.01 and P<0.05 levels, respectively.

中,使得Cd在土壤中持续累积。综上认为研究区农田土壤Cd的主要来源是矿区内的硫铁矿原矿、矿渣及尾矿库。相关分析和主成分载荷结果均表明PC1的5种重金属可能具有相同来源,研究发现^[23]不仅Cd、Cr、Cu、Ni、Zn等重金属与硫铁矿开采和冶炼过程引发的污染有关,赋存在硫铁矿矿石中伴生元素的弱酸可交换态、易还原态和可氧化态在工矿业活动过程中,也能够发生迁移转化,进入周边环境,因此将工矿业人为活动视为PC1的主要来源较为合理。

Hg、As元素在PC2上有较大载荷,这2种元素含量平均值均明显低于GB 15618—2018规定的风险筛选值,表明土壤Hg、As污染风险低,可认为主要受成土母质自然因素影响。第三主成分中Pb、Zn的载荷较高,环境中Pb、Zn通常具有十分相似的来源^[24],被称为交通污染元素,是机动车污染的标志性元素^[25]。此外,Zn在PC1和PC3上载荷接近,当同一种元素在不同的主成分上载荷相当时,认为该元素具有两类主成分的来源^[26],因此Zn可能具有双重来源。

作为一种判别重金属来源的有效方法^[27],聚类分析根据元素之间的亲密程度进行分类,处于同一类中的元素,通常具有相近的行为、相同的来源^[21];聚类分析的距离越近,关系越密切。根据聚类分析结果(图2),当组间距离为15时,可将8种重金属划分为3类;Cr、Ni、Cu、Zn和Cd归为一大类,对应了PC1的主要载荷,并且与相关分析的显著性结果一致,因此这5种元素具有同源性,主要来源于硫铁矿区工矿业人为活动。Hg、As可划分为一大类,与PC2的主要载荷相对应。结合上文分析可知,该类元素受人为活动影响较小,主要来源于自然因素。第三类为Pb,表明Pb可能具有其他来源,与主成分分析结果吻合。

相关分析、主成分分析以及聚类分析结果基本一致,相互验证,综合3种多元统计分析方法,可以将矿

区周边农田土壤重金属来源划分为3组:(1)Cd、Cr、Cu和Ni主要来源于工矿业活动等人为因素;(2)Hg、As主要来源于成土母质自然因素;(3)Pb可能来源于交通污染,Zn可能具有双重来源,工矿业活动和交通污染。

2.3 土壤重金属污染评价

本文综合利用单因子和内梅罗污染指数法反映硫铁矿区周边农田土壤重金属污染状况。重金属单因子污染指数评价结果见表6。除Hg不超标外,其他7种重金属均有不同程度的超标情况,点位超标率顺序为Cd>Cu>Ni>Cr>Pb>As>Zn>Hg。Cd超标最严重,在207个点位中,有205个均出现超标情况,其中17个轻度污染,69个中度污染,119个重度污染。根据《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国土壤Cd超标率为7%,而研究区Cd超标率高达99.03%,最大超标16.1倍,平均超标3.8倍,Cd污染严重。研究结果与吴到懋等^[9]提出的江安县稻田土壤Cd污染程度最为严重,而As、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn总体情况良好这一结论一致。从Cd的污染指数空间分布(图3a)可以发

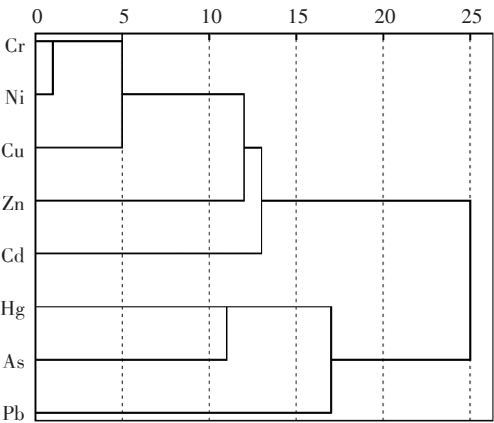


图2 土壤重金属聚类分析树状图

Figure 2 Cluster analysis of heavy metal dendrogram in soils

表6 单因子污染指数结果

Table 6 Result of single factor pollution index

元素 Element	土壤监测点数量 Sample number	超标点位数 Excessive point	污染指数 Pollution index				超标率/% Excessive proportion
			$P_i \leq 1.0$	$1 < P_i \leq 2$	$2 < P_i \leq 3$	$P_i > 3$	
Cd	207	205	2	17	69	119	99.03
Hg	207	0	207	0	0	0	0
As	207	2	205	2	0	0	0.97
Pb	207	3	204	1	2	0	1.45
Cr	207	4	203	4	0	0	1.93
Cu	207	77	130	69	8	0	37.20
Ni	207	16	191	15	1	0	7.73
Zn	207	1	206	0	0	1	0.48

现,总体上,靠近工矿带(污染源)的农田土壤Cd含量明显高于其他区域,同时随着灌溉水流或地表径流迁移到其他区域,导致研究区域Cd污染面积分布较大。

为了反映多种重金属元素对土壤的作用,采用内梅罗综合污染指数法进行评价(表7),在研究区207个土壤监测点位中,2个点位属于安全、未污染,2个点位处在警戒线,轻度、中度、重度污染点位数量分别为57、79、67个,占比分别为27.54%、38.16%、32.37%,以中度、重度污染为主,研究区受污染比例高达98.06%,因此硫铁矿区周边农田土壤受到了较严重的重金属污染,应该引起重视。土壤重金属综合污染指数空间分布如图3b所示,从区域分布来看,重度污染点位主要集中分布在硫铁矿区及尾矿库等重点污染源,即工矿带所在区域下游,而且随着距污染源距离的增加,污染程度呈逐渐降低的非均匀分布趋势。结合表7和图3b,重度污染点位超标率从高到低

依次为村庄2、村庄3、村庄4、村庄1和村庄5。经过现场实地勘查,村庄2和村庄3尚堆存有硫铁矿冶炼废渣,经地表径流进入农田土壤,使得该区域污染严重,另外3个村庄由于远离重点污染源,受到的污染程度相对较小。综合来看,土壤Cd污染是研究区农田土壤风险管控和治理修复需要关注的重点污染因子,尤其是村庄2和村庄3属于重点关注区域。

2.4 土壤重金属潜在生态风险

分别以四川省背景值和研究区土壤背景值作为参比标准,对8种重金属进行潜在生态风险评价(表8)。As、Pb、Cr、Cu、Ni和Zn等元素在两个背景参比下的单项潜在生态风险指数 E_i 平均值均低于40,属于低生态风险。而Cd、Hg的 E_i 平均值均高于40。与单因子、内梅罗综合污染指数结果相比较,Hg的单项潜在风险较高,这主要与潜在生态风险评价考虑了重金属生物毒性,Hg的毒性响应系数很高有关;类

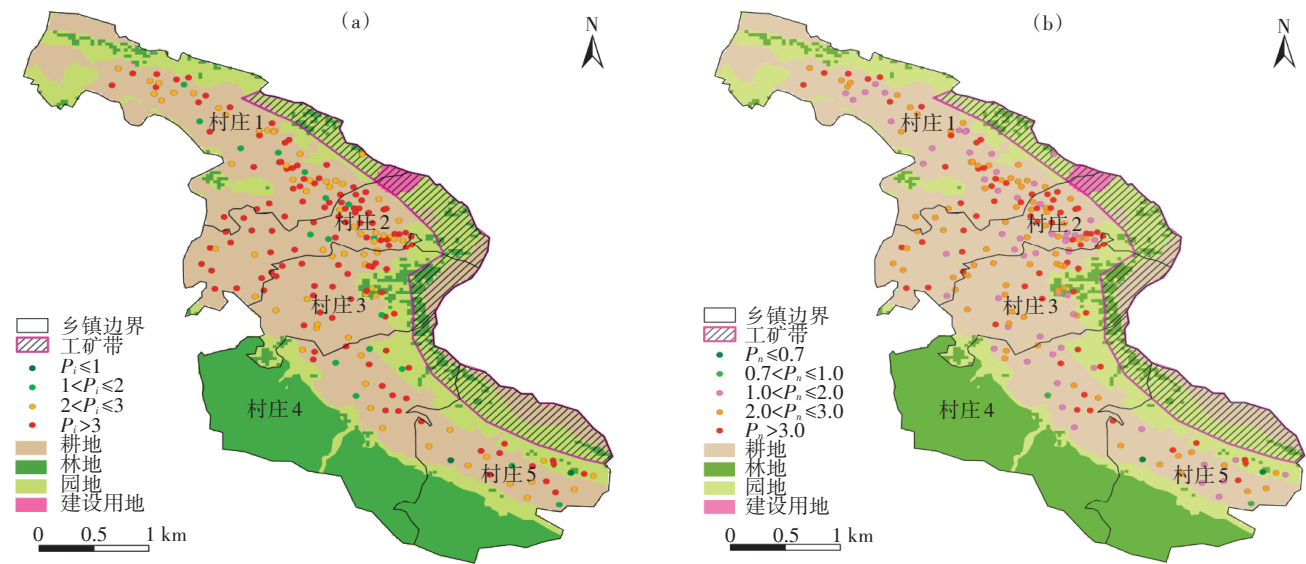


图3 研究区土壤Cd污染指数(a)及重金属综合污染指数(b)分布

Figure 3 Spatial distribution of Cd pollution index(a) and comprehensive pollution index of heavy metals(b) in the study area

表7 内梅罗综合污染评价结果

Table 7 Result of Nemerow comprehensive pollution index

采样区域 Sampling region	点位数量 Sample amount	P_n					评价等级比例 Classification proportion/%				
		$P_n \leq 0.7$	$0.7 < P_n \leq 1.0$	$1.0 < P_n \leq 2.0$	$2.0 < P_n \leq 3.0$	$P_n > 3$	安全 Clean	警戒线 Warning limit	轻度污染 Slight pollution	中度污染 Moderate pollution	重度污染 Heavy pollution
村庄1	62	0	0	19	25	18	0	0	30.65	40.32	29.03
村庄2	51	0	0	9	21	21	0	0	17.64	41.18	41.18
村庄3	46	0	0	13	18	15	0	0	28.26	39.13	32.61
村庄4	23	0	1	9	6	7	0	4.35	39.13	26.09	30.43
村庄5	25	2	1	7	9	6	8.00	4.00	28.00	36.00	24.00
合计	207	2	2	57	79	67	0.97	0.97	27.54	38.16	32.37

表8 潜在生态风险级别点位占点位总数的百分数(%)

Table 8 Percentages of sites at different potential ecological risk levels in the total sample sites (%)

环境背景值 Background	项目 Item	单项潜在生态风险等级 Ecological risk level of single-factor pollution					综合潜在生态风险等级 General level of potential ecological risk			
		低 Low	中等 Medium	较高 Considerable high	高 High	极高 Serious	低 Low	中等 Moderate	高 High	极高 Serious
四川省	Cd	0	0	0.48	12.08	87.44	0	0.48	29.95	69.57
	Hg	0.48	0.97	52.66	42.51	3.38				
研究区域	Cd	1.93	27.54	57.00	11.11	2.42	7.25	79.71	11.59	1.45
	Hg	2.42	53.62	41.06	2.90	0				

似地,虽然 Cu 的点位超标率较高(37.20%),仅次于 Cd,但 Cu 的毒性系数较低,因此 Cu 的单项潜在生态风险较小。

当以四川省背景值作为参比时,87.44%的土壤样品 Cd 潜在生态风险为极高,100%点位 Cd 的生态风险达到较高及以上,超过 98%的点位 Hg 潜在风险为较高及以上;而当以研究区土壤背景值作为参比时,由于土壤背景中 Cd、Hg 平均含量明显高于四川省背景值,因此 Cd、Hg 的单项潜在生态风险程度均有所降低,超过 80% 的样品中 Cd、Hg 潜在风险为中等和较高。综合潜在生态评价结果表明,参比为四川省背景值时,69.57% 采样点 *RI* 值处于极高生态风险;而以研究区土壤背景值作为参比,79.71% 采样点生态风险为中等。结合两个背景值的对比分析,发现在应用 Hakanson 潜在生态风险评价方法时,环境背景值 C_n 的选取会显著影响 E_i 和 RI ,进而影响潜在生态风险评价结果,尤其在研究矿区、尾矿库、污染场地周边土壤重金属污染特征时,需要合理、谨慎地选择背景参比值。以研究区土壤背景值作为背景参比计算的潜在风险指数,认为更能真实地反映研究区域的潜在生态风险。

3 结论

(1)江安县某硫铁矿区周边农田土壤重金属背景值含量明显高于全国土壤、四川省土壤背景值,存在不同程度的富集现象。

(2)研究区农田土壤中 Cr、Ni、Cu 和 Cd 含量主要受工矿业活动影响;Hg、As 主要来自自然因素;Zn 具有双重来源。

(3)农田土壤重金属整体以中度污染为主,其中 Cd 污染最严重,平均超标 3.8 倍;选取研究区土壤背景值为参比时,农田土壤潜在生态危害为中等,Cd、Hg 为主要生态危害因子。

参考文献:

[1] 王笑峰,蔡体久,张思冲,等. 不同类型工矿废弃地基质肥力与重金属污染特征及其评价[J]. 水土保持学报, 2009, 23(2): 157-161, 218. WANG Xiao-feng, CAI Ti-jiu, ZHANG Si-chong, et al. Characteristics and evaluation of matrix fertility and heavy metal pollution of different types of industrial and mining wasteland[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(2): 157-161, 218.

[2] Huang Y, Chen Q Q, Deng M H, et al. Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soils in a typical peri-urban area in southeast China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 207: 159-168.

[3] 李玉梅,李海鹏,张连科,等. 包头某铜厂周边土壤重金属分布特征及来源分析[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1321-1328. LI Yu-mei, LI Hai-peng, ZHANG Lian-ke, et al. Distribution characteristics and source analysis of heavy metals in soil around a copper plant in Baotou, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7): 1321-1328.

[4] Huang S H, Yuan C Y, Li Q, et al. Distribution and risk assessment of heavy metals in soils from a typical Pb-Zn mining area[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2017, 26(3): 1105-1112.

[5] Gao Y F, Liu H L, Liu G X. The spatial distribution and accumulation characteristics of heavy metals in steppe soils around three mining areas in Xilinhot in Inner Mongolia, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(32): 25416-25430.

[6] Zhang Y M, Li S, Chen Z, et al. A systemic ecological risk assessment based on spatial distribution and source apportionment in the abandoned lead acid battery plant zone, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 354: 170-179.

[7] Huang D W, Gui H R, Lin M L, et al. Chemical speciation distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in soil from Sunan mining area, Anhui Province, China[J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2018, 24(6): 1694-1709.

[8] 周 艳,陈 楠,邓绍坡,等. 西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价[J]. 环境科学, 2018, 39(6): 2884-2892. ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, et al. Principal component analysis and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils around a Pb-Zn mine in southwestern China[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(6): 2884-2892.

- [9] 吴到懋,李茂洁,熊春莲,等. 宜宾市江安县稻田土壤重金属现状评价[J]. 四川环境, 2015, 34(4):128-135.
WU Dao-mao, LI Mao-jie, XIONG Chun-lian, et al. Current status assessment of paddy soil heavy metals in Jiang'an County, Yibin City[J]. *Sichuan Environment*, 2015, 34(4):128-135.
- [10] 何沛南,何明友,白宪洲. 基于GIS耕地土壤重金属元素异常信息提取及其污染源探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2018, 37(5):1-6.
HE Pei-nan, HE Ming-you, BAI Xian-zhou. GIS-based extraction of informations of heavy metal elemental anomalies in farm soil and a discussion of their pollution sources[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2018, 37(5):1-6.
- [11] Guo G H, Wu F C, Xie F Z, et al. Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in urban soils from southwest China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3):410-418.
- [12] 尹国庆,江宏,王强,等. 安徽省典型区农用地土壤重金属污染成因及特征分析[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1):96-104.
YIN Guo-qing, JIANG Hong, WANG Qiang, et al. Analysis of the sources and characteristics of heavy metals in farmland soil from a typical district in Anhui Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1):96-104.
- [13] 陈凤,董泽琴,王程程,等. 锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价[J]. 环境科学, 2017, 38(10):4360-4369.
CHEN Feng, DONG Ze-qin, WANG Cheng-cheng, et al. Heavy metal contamination of soils and crops near a zinc smelter[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(10):4360-4369.
- [14] 郭鹏飞,仇雁翎,周仰原,等. 杭州某污染场地土壤重金属污染调查及风险评价[J]. 云南化工, 2018, 45(5):212-216.
GUO Peng-fei, QIU Yan-ling, ZHOU Yang-yuan, et al. Pollution investigation and risk assessment of heavy metals in soils from a contaminated site in Hangzhou[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2018, 45(5):212-216.
- [15] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975-1001.
- [16] 张海珍,唐宇力,陆骏,等. 西湖景区土壤典型重金属污染物的来源及空间分布特征[J]. 环境科学, 2014, 35(4):1516-1522.
ZHANG Hai-zhen, TANG Yu-li, LU Jun, et al. Sources and spatial distribution of typical heavy metal pollutants in soils in Xihu scenic area[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(4):1516-1522.
- [17] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990.
China National Environmental Monitoring Centre. The background concentrations of soil elements in China[M]. Beijing:Chinese Environment Science Press, 1990.
- [18] 石兰英,田新民,王永林,等. 兴凯湖地区天然沼泽和森林土壤重金属分布特征及潜在生态风险[J]. 湖北农业科学, 2017, 56(22):4299-4303.
SHI Lan-ying, TIAN Xin-min, WANG Yong-lin, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals under natural marsh and forest soil in Xingkai Lake, China[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2017, 56(22):4299-4303.
- [19] 李三中,徐华勤,陈建安,等. 某矿区砷碱渣堆场周边土壤重金属污染评价及潜在生态风险分析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(6):1141-1148.
LI San-zhong, XU Hua-qin, CHEN Jian-an, et al. Pollutions and potential ecological risk of heavy metals in soils around waste arsenic-containing alkaline sites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(6):1141-1148.
- [20] 吴劲楠,龙健,刘灵飞,等. 某铅锌矿区农田重金属分布特征及其风险评价[J]. 中国环境科学, 2018, 38(3):1054-1063.
WU Jin-nan, LONG Jian, LIU Ling-fei, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metal pollution in farmland soil of a lead-zinc mining area[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3):1054-1063.
- [21] 段续川,李苹,黄勇,等. 北京市密云区农业土壤重金属元素地球化学特征及生态风险评价[J]. 现代地质, 2018, 32(1):95-104.
DUAN Xu-chuan, LI Ping, HUANG Yong, et al. Geochemical characteristics and risk assessment of heavy metals in agricultural soils in Miyun district of Beijing[J]. *Geoscience*, 2018, 32(1):95-104.
- [22] 易求实,李敦顺. 从国家危险废物标准角度思考硫酸厂酸性废水处理技术[J]. 硫酸工业, 2009(2):39-44.
YI Qiu-shi, LI Dun-shun. Consideration on treatment technology of acidic wastewater in sulphuric acid plant from the national emission standards for hazardous waste[J]. *Sulphuric Acid Industry*, 2009(2):39-44.
- [23] 刘娟,王津,陈永亨,等. 硫铁矿和冶炼废渣中毒害重金属形态分布特征及环境效应的研究[J]. 地球环境学报, 2013, 4(2):1243-1248.
LIU Juan, WANG Jin, CHEN Yong-heng, et al. Study on heavy metals distribution in different geo-chemical species of pyrite mineral and smelting slag and their environmental effect[J]. *Journal of Earth Environment*, 2013, 4(2):1243-1248.
- [24] 郑袁明,宋波,陈同斌,等. 北京市不同土地利用方式下土壤锌的积累及其污染风险[J]. 自然资源学报, 2006, 21(1):64-72.
ZHENG Yuan-ming, SONG Bo, CHEN Tong-bin, et al. Zinc accumulation and pollution risk in soils under different land use types in Beijing[J]. *Journal of Natural Resources*, 2006, 21(1):64-72.
- [25] Sun C Y, Zhao W J, Zhang Q Z, et al. Spatial distribution, sources apportionment and health risk of metals in topsoil in Beijing, China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13(7):727-740.
- [26] 吕建树,何华春. 江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布[J]. 环境科学, 2018, 39(6):2853-2864.
LÜ Jian-shu, HE Hua-chun. Identifying the origins and spatial distributions of heavy metals in the soils of the Jiangsu coast[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(6):2853-2864.
- [27] 李卫平,王非,杨文焕,等. 包头市南海湿地土壤重金属污染评价及来源解析[J]. 生态环境学报, 2017, 26(11):1977-1984.
LI Wei-ping, WANG Fei, YANG Wen-huan, et al. Pollution assessment and source apportionment of heavy metals in Nanhai wetland soil of Baotou City[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(11):1977-1984.