

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019073103

韦壮绵, 陈华清, 张煜, 等. 湘南柿竹园东河流域农田土壤重金属污染特征及风险评价[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2753-2764.

WEI Zhuangmian, CHEN Huaqing, ZHANG Yu, et al. Pollution characteristics and risk assessment of heavy metals in farmland soils at Shizhuyuan Donghe River basin of Southern Hunan[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(10): 2753-2764.

湘南柿竹园东河流域农田土壤重金属污染特征及风险评价*

韦壮绵^{1,2} 陈华清^{2,3**} 张煜⁴ 周彦兆² 谭晓玲² 石柳²

(1. 广西博世科环保科技股份有限公司, 南宁, 530007; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉, 430074;
3. 塔里木大学水利与建筑工程学院, 阿拉尔, 843300; 4. 中冶南方都市环保工程技术股份有限公司, 武汉, 430205)

摘要 以湘南柿竹园东河流域农田土壤为研究对象, 分析了土壤重金属元素 Pb、Zn、As、Cu、Hg、Cd 的总量和赋存形态特征, 并运用 3 类评价方法对研究区土壤重金属污染进行风险评价. 结果表明, 研究区 6 种重金属含量均超过了农用地土壤污染风险筛选值, 超标率最低为 50%, 最高达 90.91%. 土壤中 As、Cu、Hg 以残渣态为主, Pb 以残渣态和可还原态为主, Cd 则以弱酸提取态和可还原态占绝对优势, 而 Zn 表现出多种形态分布特征. 基于总量的潜在生态风险指数法结果表明, 研究区上中下游段农田土壤的潜在生态风险等级分别为中等、高等、中等, 潜在生态危害为 Cd>Hg>Pb>As>Cu>Zn; 基于模型的投影寻踪等级评价法结果表明, 研究区上下游段主要为轻污染, 中段为重-极重污染, 其中以 Cd、Pb 为主要污染因子; 基于形态的风险评估编码法价结果显示: Cd 属于高-极高风险, Zn、Hg 属于中等风险, Pb、As、Cu 属于低风险. 综合 3 种评价结果表明, 研究区上中下游段的潜在生态风险分别处于中等、高-极高、中等风险水平, Cd 是整个研究区的主要污染元素, 急需采取防控措施.

关键词 柿竹园, 农田土壤, 重金属, 风险评价.

Pollution characteristics and risk assessment of heavy metals in farmland soils at Shizhuyuan Donghe River basin of Southern Hunan

WEI Zhuangmian^{1,2} CHEN Huaqing^{2,3**} ZHANG Yu⁴ ZHOU Yanzhao²
TAN Xiaoling² SHI Liu²

(1. Guangxi Bossco Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanning, 530007, China;
2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, 430074, China;
3. College of Water and Architectural Engineering, Tarim University, Alaer, 843300, China;
4. WISDRI City Environment Protection Engineering Limited Company, Wuhan, 430205, China)

Abstract: In this study, the total concentration and speciation characteristics of Pb, Zn, As, Cu, Hg and Cd in farmland soils at Shizhuyuan Donghe River basin in southern Hunan were tested and analyzed. Three evaluation methods were used to evaluate the risk assessment of heavy metals in the farmland soil. The results showed that the total concentration of six heavy metals in the soil all exceeded the risk screening values for soil contamination of agricultural land, with the minimum exceeding rate being 50% and the maximum exceeding rate being 90.91%. The analysis of the speciations for soil heavy metals indicated that As, Cu and Hg gave priority to the residual fractions, Pb was mainly composed of the residual and reducible fractions, Cd was dominated by the acid-soluble fractions and reducible fractions, and Zn exhibited various morphological characteristics. The

2019年7月31日收稿(Received: July 31, 2019).

* 中国地质调查局地调协作项目(2017050030, 2018040034)资助.

Supported by the Assistance Project of China Geological Survey (2017050030, 2018040034).

** 通讯联系人, Tel: 13349838522, E-mail: hqchen@cug.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13349838522, E-mail: hqchen@cug.edu.cn

potential ecological risk index based on the total content showed that the potential ecological risk levels of the farmland soils in the upper, middle, and lower sections of the study area were medium, high, and medium levels, respectively, while the potential ecological hazard index was $Cd > Hg > Pb > As > Cu > Zn$. The model-based projection pursuit rating evaluation method showed that the upper and lower reaches of the study area were mainly light pollution, and the middle reaches was heavy to extremely heavy pollution level, while the main pollution factors were Cd and Pb. The risk assessment code based on chemical species showed that Cd belongs to high-pole high risk level, Zn and Hg were medium risk level, and Pb, As and Cu were low risk level. Therefore, the evaluation results of above three methods indicated that potential ecological risk of the soils in the upper, middle, and lower sections of the study area were medium, high to pole high and medium level, respectively. Notably, Cd was the main pollution factor in the farmland soil. It was urgent to take preventive and control measures to reduce its harm.

Keywords: Shizhuyuan, agricultural soil, heavy metal, risk assessment.

土壤是人类赖以生存的基础,是农业可持续发展的重要资源,农田土壤重金属污染不仅会直接影响农产品的质量,还会影响地下水质量、生态安全以及人体健康^[1]. 矿山开采与金属冶炼是农田土壤重金属的一个重要来源,矿山开采产生的“三废”会通过地表径流、大气沉降、降雨淋溶等作用进入土壤中,造成矿山周边及其流域的农田土壤重金属污染^[2]. 重金属对环境的影响和生物毒性不仅与重金属总量息息相关,还与重金属形态分布密不可分,农田土壤重金属形态之间的相互转化会产生环境污染,甚至直接影响到重金属的毒性以及在自然界中的迁移过程^[3]. 因此,结合重金属总量和形态分布特征,对矿区流域农田土壤重金属污染程度进行合理的评价是十分必要的.

土壤重金属污染风险评价的方法一般分为三类,第一类是一般指数法,包括基于总量或形态的评价方法,如单项污染指数法^[4]、内梅罗综合指数法^[5]、风险偏码法^[6]、TCLP 法^[7]. 第二类是模型指数法,如模糊数学模型^[8]、灰色聚类模型^[9]. 第三类是其他评价法,如基于 GIS 与地统计学的评价法^[10]、人体健康评价法^[11]. 这三类评价方法均各有使用局限,比如内梅罗综合指数法不适用于存在毒性差异较大的污染物的情况^[12];基于形态的 TCLP 法难以真实反映土壤重金属污染的真实状况^[13];灰色聚类法的白化方程涵盖的评价范围较窄,评价结果准确性低^[14];基于 GIS 与地统计学的评价法不适用于区域变量相关性较差的情况^[15]. 因此,为了对研究区农田土壤环境质量进行综合、全面的评价,本文以研究区实际情况为基础,择优选取潜在生态风险指数法(Potential ecological risk index, RI)、投影寻踪等级评价模型法(Projection Pursuit Grade Evaluation Model, PPE)以及风险评估编码法(Risk Assessment Code, RAC),三种不同类型、不同侧重点的方法对研究区农田土壤重金属污染进行评价. RI 法的优越性在于考虑了重金属毒性系数,将毒理学与环境效应结合起来,对重金属危害程度和潜在风险的做出详细评价,是目前土壤重金属污染主流的风险评价法之一^[16]. PPE 法优越性在于该法无需人为确定指标权重,客观性强,适用于研究区存在复合污染的情况,已被广泛用于气候和水文方面的研究,而在土壤重金属评价方面应用较少^[17]. RAC 评价法优点是考虑了重金属赋存形态,评价土壤重金属的活性形态对周围环境的影响,是近年来用于重金属形态评价的常用评价法^[18].

东河位于湖南省郴州市苏仙区,以矿种多、规模大而闻名的湘南柿竹园矿区就位于其右岸^[19]. 在上世纪 90 年代,柿竹园矿区出现了采矿企业众多、乱开滥采、尾砂广布及选矿废水随意排放的现象,造成矿区周边及其流域农田土壤环境质量明显下降^[20]. 目前,关于柿竹园矿区周边土壤的污染评价已有一些研究,肖玲珑等^[21]研究发现柿竹园某矿区周边土壤重金属 Pb、Zn 平均含量达 $900 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上, Cd 元素均值为标准限制的 100 多倍. 何卫平等^[20]研究发现对柿竹园公司的 4 个尾矿库中 Cd、As 含量偏高,部分外排废水中存在 As 超标现象. 已有研究中大部分采用重金属总量对柿竹园矿区周边土壤进行污染评价,但采用多种评价方法,结合重金属总量和形态对柿竹园区域内的整个东河流域的研究较少.

本文以湘南柿竹园东河流域农田土壤为研究对象,通过野外调查与室内实验,分析土壤中 Pb、Zn、As、Cu、Hg、Cd 总量和形态的分布特征. 运用 3 种评价方法对农田土壤重金属进行生态风险评价,并对评

价结果进行分析,旨在充分了解该流域农田土壤的污染现状、风险程度,为流域农田土壤重金属污染的防治与治理提供科学依据.

1 材料与方法 (Materials and Methods)

1.1 研究区概况

研究区位于湘南柿竹园东河流域,地处东经 $113^{\circ}7' - 113^{\circ}16'$,北纬 $25^{\circ}42' - 25^{\circ}55'$,全长 42.71 km,流域面积 150.96 km^2 ,多年平均径流量为 0.1 亿 m^3 ,平均年降雨量 1590.7 mm,年均气温 18.5°C ,全年主导风向为北风,年相对湿度 81%.东研究区上游地区受矿业活动遗留问题影响较大;中游地区为柿竹园工业区,选厂、冶炼厂较多,区域内分布有大型尾矿库;下游段主要为风景旅游区和居民区.

1.2 样品采集与分析

样品采集时间为 2018 年 7 月,具体的采样做法是将研究区分为上中下游三段,采用四分法从上游至下游沿东河两岸采集 0—20 cm 深的农田土壤样品,共采集 22 个样品.由于研究区地质条件的差异,区内地貌类型复杂多样,断裂崖及深切峡谷发育,所以采样密度主要考虑地形地貌、土壤类型、土地利用现状等因素,在东河上游区 9 个样品;中游区 7 个样品;下游区 6 个样品,采样点分布如图 1 所示.

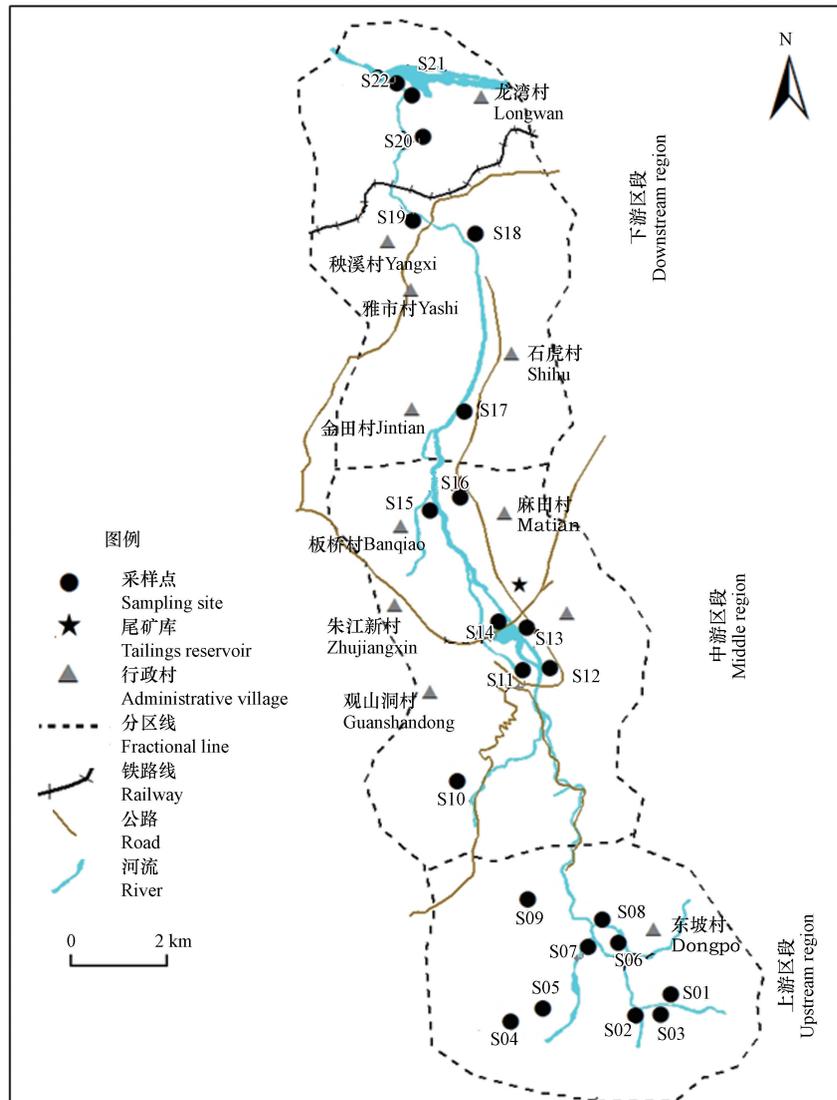


图 1 东河流域农田土壤样点分布

Fig.1 Sampling sites of farmland soil in DongHe River basin

表 1 改进 BCR 法-实验步骤

Table 1 Analysis process of modified BCR method

步骤 Steps	形态 Fractions	提取剂 Extractions	固液比 Solid-liquid ratio/ (g·mL ⁻¹)	提取时间 Extraction time
1	弱酸提取态	0.11 mol·L ⁻¹ HOAC	1:40	16 h
2	可还原态	0.50 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl	1:40	16 h
3	可氧化态	8.80 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , pH=2.0	1:10	1 h
		水浴 1 h(85 °C)后,再加 8.80 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , pH=2.0	1:10	1 h
		1.00 mol·L ⁻¹ NH ₄ AC	1:40	16 h
4	残渣态	HCl+HNO ₃ +H ₂ SO ₄ +HF 或王水	1:10	—

土壤样品经预处理后,重金属 Pb、Zn、As、Cu、Cd 用四酸法消解, Hg 用(1+1)王水消解.采用电感耦合等离子体发射光谱法对 Pb、Zn、Cu、Cd 总量进行测定,原子荧光法对 As 和 Hg 总量进行测定;采用电位法^[22](固液比 1:2.5)测定土壤 pH 值;采用改进 BCR 法^[23]对其中有代表性的 16 个土样中的 Pb、Zn、As、Cu、Hg、Cd 进行不同形态的提取,主要步骤如表 1 所示,提取得的形态测试方法同总量测试方法相同.

1.3 评价方法

1.3.1 潜在生态风险指数法

本文基于总量的生态风险选 RI 法^[24].RI 法中的参比值选用湖南土壤重金属背景值^[25], Pb、Zn、As、Cu、Hg、Cd 的毒性影响系数分别取 5、1、2、10、40、30^[26].

1.3.2 投影寻踪等级评价模型法

本文基于模型的风险评价选用 PPE 法,此法基于降维思想,运用计算机软件计算出最优的投影向量,将高维指标投影为一维指标,使样本的投影指标向量值达到最大,以达到在低维空间分析高维数据的目的^[27].

1.3.3 风险评估编码法

本文基于重金属形态的风险评价选用 RAC 法,该法通过计算重金属活性形态(弱酸提取态)在总量中的所占的比例来定量分析重金属的生态风险,其占比越高,对环境所造成的风险越大^[28].

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 农田土壤重金属分布特征

2.1.1 土壤重金属总量分布特征

研究区内农田土壤样品中重金属总量函数统计见表 2.土壤 pH 值为 5.0—7.2,平均值为 6.09,其中 pH 值小于 6.5 的点位占 86.36%,表明研究区土壤以弱酸性为主.

研究区上中下游段的 Pb、Zn、As、Cu、Hg、Cd 平均含量均远超过湖南土壤背景值^[25],其中中游的重金属超标倍数排序为 Cd>Pb>Zn>Cu>Hg>As, Cd 和 Pb 的超倍数达到了 140 倍和 42 倍, Cd 富集最为严重.与农用地土壤污染风险筛选值^[29]相比,除上下游的 Cu 和上游的 As 超标率低于 35%以外,其余上中下游段的 4 种重金属超标率均高于 50%,其中下游段土壤的 Cd 超标率达到了 100%.据梁雅雅等^[8]研究表明,在降雨作用下,铅锌尾矿中大量的 Pb、Zn 等重金属会部分溶出、渗入土壤中.武岳^[30]研究发现,汽车尾气是道路两侧土壤重金属富集的主要原因之一.研究区 6 种重金属超背景值倍数表现出中游>上游>下游.中游段分布有各种正在运行的金属冶炼厂、加工厂和采选厂,选矿废水粗排和尾矿堆积,加之区内存在道路开挖等大面积的施工作业,运输车辆来往不断,车辆的尾气排放较多,这可能是中游段土壤超背景值最大的原因.调查发现早期矿山活动主要集中在上游区,区内现分布有多座遗留矿洞,道路旁堆有废石、废渣,而下游段有村落和景区,无明显矿山活动,所以上游段较下游段超背景值高.韩亚芬等^[31]有研究发现,矿山活动与资源利用等人为活动可引起区域大气降尘 Cd、As 等金属含量明显升高,这些含高浓度金属元素的细微颗粒可随大气迁移,并以沉降的方式进入下游表土中.研究区下游段农田

表土中高含量的重金属可能受中上游地区的影响。

表 2 研究区土壤重金属总量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 函数统计

Table 2 Descriptive statistics of total heavy metals($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in soils of studied area

采样点 Sampling points	项目 Items	Pb	Zn	As	Cu	Hg	Cd	pH
上游 $n=9$	最小值	71.90	146.00	17.60	1.30	0.42	0.20	5.00
	最大值	1000.00	768.00	90.80	239.00	1.60	6.30	7.00
	平均值	440.57	371.33	44.48	52.60	1.02	2.28	6.02
	标准偏差	385.79	218.76	26.43	77.94	0.36	1.85	0.66
	变异系数	0.88	0.59	0.59	1.48	0.35	0.81	0.11
中游 $n=7$	最小值	52.40	169.00	12.50	13.80	0.35	0.20	5.80
	最大值	3000.00	3500.00	125.00	477.00	1.12	46.70	7.20
	平均值	1245.98	1517.25	72.16	199.21	0.81	18.19	6.23
	标准偏差	1218.67	1383.52	47.02	198.86	0.29	19.68	0.59
	变异系数	0.98	0.91	0.65	1.00	0.35	1.08	0.10
下游 $n=6$	最小值	79.60	75.40	14.90	1.70	0.32	1.10	5.90
	最大值	1200.00	1100.00	96.10	337.00	1.01	18.80	6.30
	平均值	386.32	392.68	51.58	77.82	0.67	5.48	6.06
	标准差	461.32	404.44	31.72	145.36	0.31	7.47	0.18
	变异系数	1.19	1.03	0.61	1.87	0.46	1.36	0.03
湖南土壤背景值 ^[25]		29.70	94.40	15.70	27.30	0.10	0.13	
风险筛选值 ^[29]		90.00	200.00	40.00	50.00	0.50	0.30	

变异系数(CV)值常被用于表征土壤重金属元素在空间上的变异和分散程度,CV值 <0.1 为弱变异,0.10—0.30为中等变异, >0.30 为强变异,CV值越大,可能受外界的人类活动影响就越大^[32]。研究区上中游土壤中Cu、中游段Cd的CV值均在100%以上,而下游段土壤中除了As、Hg的CV值相对低之外,其他元素的CV值均超过了100%,表明点源污染情况突出。下游段的变异系数最大,可能是因为有一采样点位靠近资许铁路和S322省道,该点位重金属含量较下游的其他点位要高,从而导致变异系数较大。

2.1.2 土壤重金属形态的分布特征

土壤中重金属元素的迁移、转化及其生态效应和环境的影响程度,除了与土壤中重金属的含量有关外,还与重金属元素在土壤中赋存的形态有很大关系,重金属弱酸提取态可被植物直接利用,可还原态和可氧化态在一定条件下可转化为弱酸提取态,而残渣态能长期稳定的存在于土壤中,不易被生物所利用,也不易发生迁移转,对环境危害较小^[33]。本文结合现场采样情况选取具有代表性的16个采样点位土壤,采用欧盟提出的BCR连续提取法,将土壤重金属元素的形态分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态、残渣态四种形态。6种重金属各形态分布情况见图2、图3。

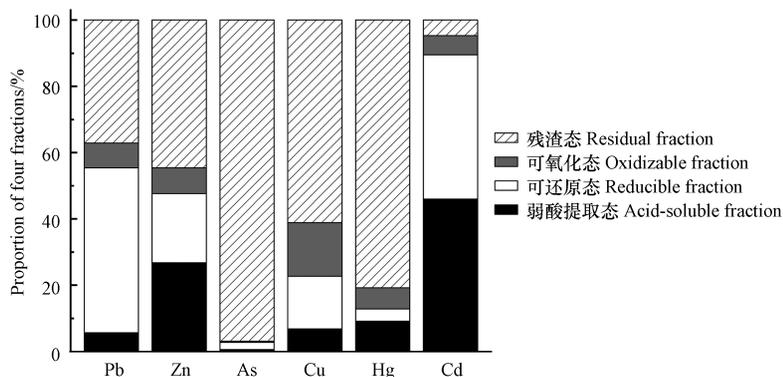


图 2 土壤重金属形态平均分布

Fig.2 Distribution of averages of heavy metal fraction in soils

由重金属 4 种形态的百分占比(图 2)可知,As、Cu、Hg 以残渣态为主,平均占比分别达到 96.90%、61.07%、80.79%。Pb 形态中 49.75%为可还原态,Zn 以可还原态和弱酸提取态为主,2 种形态之和占总量的 47.62%。弱酸提取态的 Cd 占比较大,达 46.03%,其次可还原态的 Cd 所占比例为 43.47%。表明研究区土壤重金属 Pb、Zn、Cd 易被土壤生物吸收利用,存在不同程度的潜在风险。

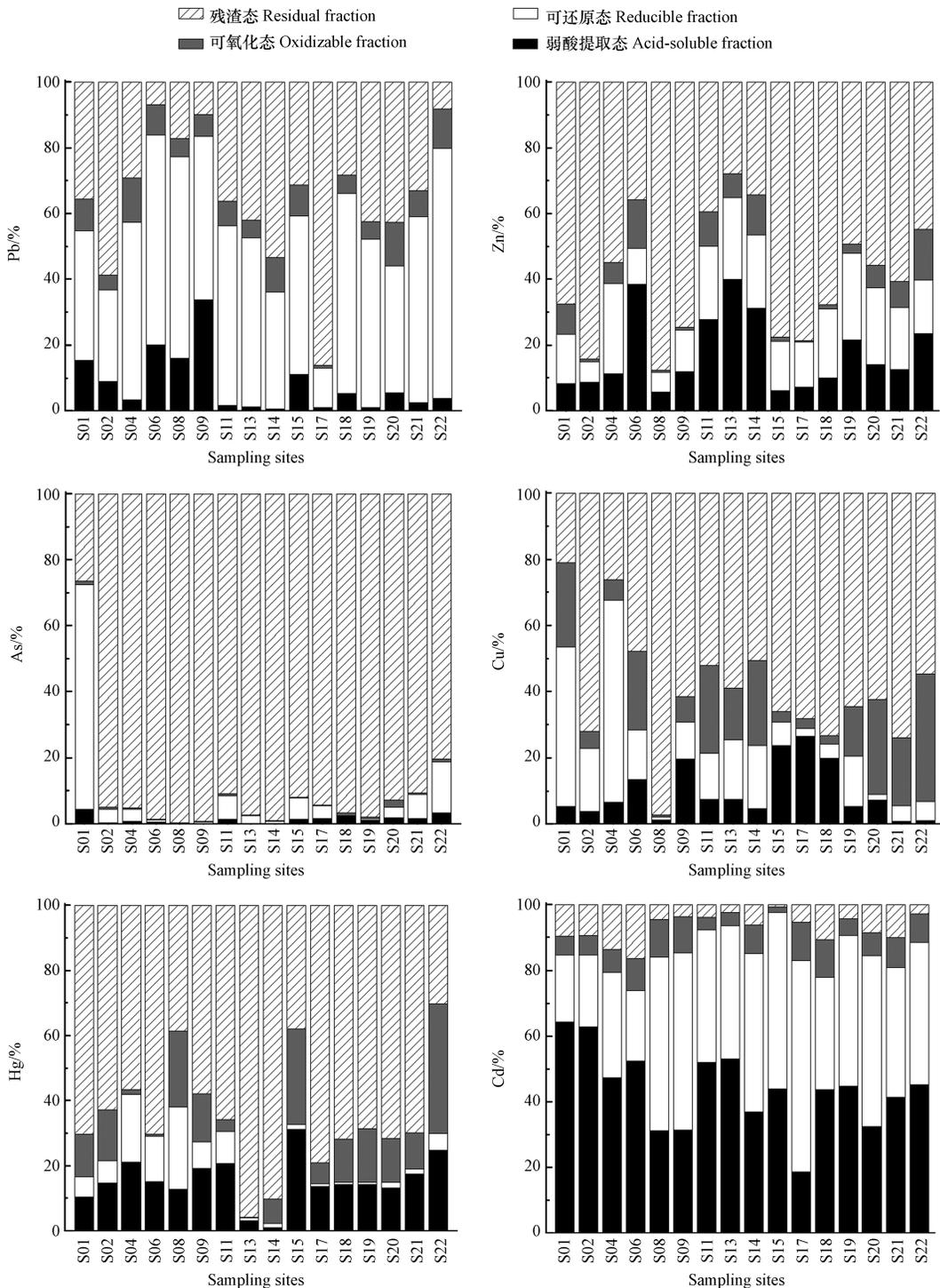


图 3 农田土壤采样点形态分布

Fig.3 Distribution of various fractions of heavy metals in the farmland soil

由每个采样点位的重金属形态含量百分占比(图 3)可知,多数采样点位的 Zn、Cu、As、Hg 以残渣态为主,对土壤环境危害程度小。还原环境中或 pH 值降低情况下,重金属还原态会向有效态转化而增加土

壤重金属污染^[34]. 研究区内除了采样点位 S02、S17 点以外, 大部分采样点中可还原态的 Pb 达 40% 以上, 是潜在的污染元素. 采样点 S01 的可还原态的 As 和 Cu 含量较高, 分别达到了 68.02%、48.12%, 表明 pH 值若出现变化, 该点位的 As、Cu 易于转化. 采样点位 S06、S11、S13、S14 中的弱酸提取态的 Zn 占比分别到达 38.50%、27.86%、40.02%、31.10%, 易于污染土壤环境. 采样点位 S11、S13、S14 中 Cu 的弱酸提取态和可还原态总量含量在 50% 以上, 可能是由于这 3 个点位于中游柿竹园矿区附近, 受到了矿区废水废渣的污染. 研究区中每个采样点位 Cd 元素的弱酸提取态与可还原态之和占总形态的比例高达 80%, 极易污染研究区环境.

2.2 农田土壤重金属的生态风险评价

2.2.1 基于总量的重金属生态风险评价

本研究以湖南土壤背景值为参比, 运用基于总量的 RI 法评价重金属污染程度, 研究区 Pb、Zn、As、Cu、Hg、Cd 单项潜在生态风险指数 E_r^i 值分别处于 8.82—505.05、0.8—37.08、8.01—80.13、0.24—87.36、129.20—640.00、46.15—10776.92 范围, E_r^i 值浮动较大. 据 E_r^i 均值, 农田土壤重金属风险高低依次为 Cd>Hg>Pb>As>Cu>Zn, Cd 处于极高生态风险水平, Pb 处于较高生态风险水平, 其他元素均为低生态风险. 各种金属元素 E_r^i 百分比图(图 4)表明, 58% 以上取样点 Zn、As、Cu 元素潜在生态风险指数为低等, Hg、Cd 元素高、极高生态风险水平占比较大, 45.45% 土壤样品 Pb 处于低等风险水平. 研究区内综合潜在生态风险指数值为 41.82—1978.30, 平均值为 426.97, Cd 是土壤重金属污染的主要风险源, 其对 RI 值的贡献率达到了 79.19%.

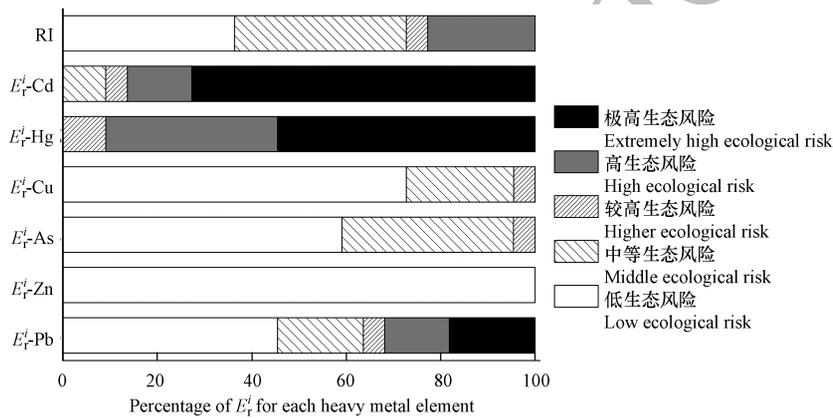


图 4 研究区潜在生态风险评价结果

Fig.4 Assessment of potential ecological risk in the study area

2.2.2 基于模型的重金属生态风险评价

本文将 22 个采样点中 Pb、Zn、As、Cu、Hg、Cd 等 6 种元素多维指标所对应的土壤环境质量分级值和实测值进行归一化处理, 建立投影寻踪模型, 借助 Matlab7.1 软件进行投影寻踪计算, 得出每个指标的最佳投影方向、每个采样点的综合投影值以及研究区等级分级情况, 再将最佳投影方向和综合投影值分别绘制成柱状图(图 5(a))和散点图(图 5(b)).

经投影寻踪计算, 投影寻踪综合值 $Z = (0, 0.044, 0.137, 0.325, 0.460)$, 因此, 研究区土壤重金属污染等级分级为清洁<0.044, 尚清洁 0.044—0.137, 轻度污染 0.137—0.325, 重污染 0.325—0.460. 评价指标的最佳投影方向绝对值越大, 对环境质量影响就越大^[35]. 由土壤样品各评价指标柱状图(图 5(a))可知, 最佳投影方向的向量值 $a = (0.4743, 0.3378, 0.3606, 0.3718, 0.3876, 0.4923)$, 可见 Pb 和 Cd 对研究区的土壤污染影响最大, 其次是 Hg, 6 种重金属对研究区影响强度排序为 Cd>Pb>Hg>Cu>As>Zn. 土壤重金属含量的投影值越大, 说明该采样点的土壤环境质量越差^[36]. 散点图(图 5(b))显示, 研究区中游段的投影值较大, 处于重-极重污染水平, 而上游和下游处于轻污染.

2.2.3 基于形态的重金属生态风险评价

本文结合实际采样情况, 采用 BCR 连续提取法对 16 个采样点位的农田土壤进行形态提取, 并运用基于形态的 RAC 法对研究区农田土壤中重金属的环境风险进行评价, 评价分级标准是弱酸提取态所占

比例<1%为对环境无风险,1%—10%为低风险,11%—30%为中等风险,30%—50%为高风险,>50%视为极高风险,不同采样点土壤中重金属 Pb、Zn、Cu、Cd、As、Hg 的弱酸提取态含量占总量的百分数见图 6。

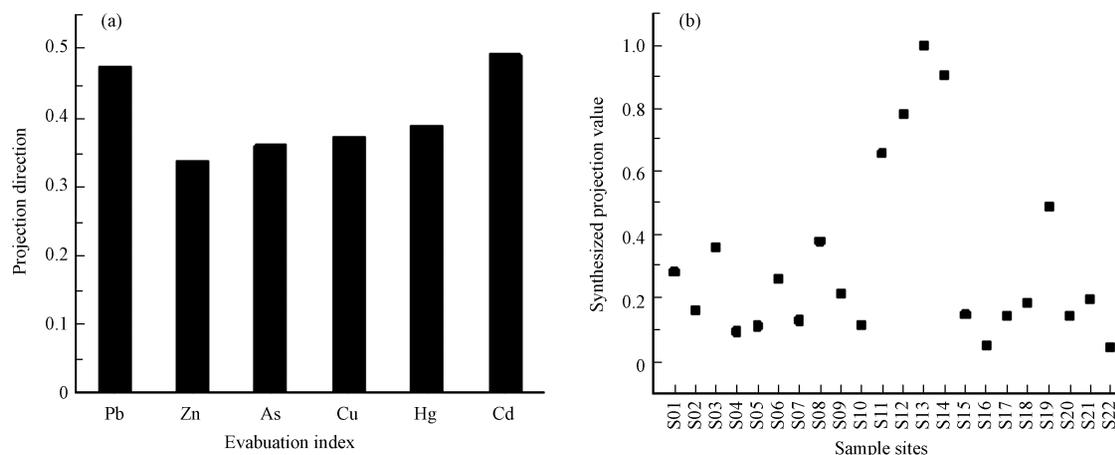


图 5 研究区投影寻踪等级评价模型法评价结果

Fig.5 Assessment of Projection Pursuit Grade Evaluation Model in the study area

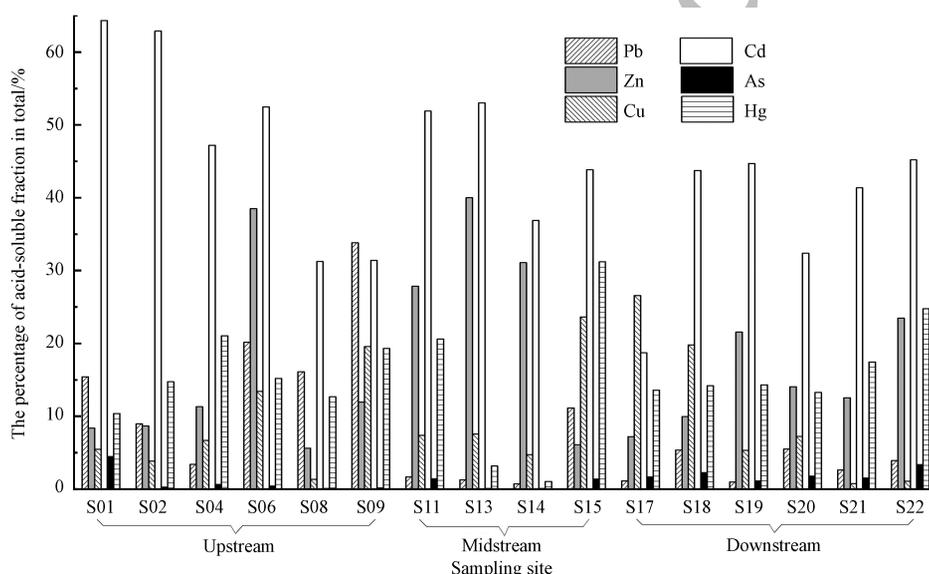


图 6 不同采样点土壤重金属的有效态含量占总量的百分数

Fig.6 Percentage of the effective state of the total heavy metal in soil from different sampling

由图 6 可以看出,研究区除了点位 S17 以外,其他点位 Cd 风险指数都大于 30%,最高达到 64.33%,处于高-极高风险水平,除了点位 S13、S14 的 Hg 风险指数低于 10%,其他点位的 Hg 风险指数均介于 11%—30%之间,处于中等风险,上下游区内所有采样点的 Cu 的风险指数处于 11%—30%之间,处于中等风险级,研究区所有点位 As 的风险指数都在小于 10%,处于低风险级.除点位 S15 的 Pb 风险指数介于 11%—30%,处于中等风险水平,中、下游区其他点位的 Pb 均处于低风险水平.上游区点位 S01、S06 的 Pb 风险指指数介于 11%—30%之间,处于中等风险,S09 的 Pb 风险指数为 33.83%,处于高风险.中游区的点位 S11、S15 的 Cu 处于中等风险级,S13、S14 处于低风险级.上游区点位 S01、S02、S08 的 Zn 处于低等风险,点位 S06、S13 和 S14 的 Zn 风险指数分别为 38.5%、40.03%、31.1%处于高风险水平,下游区大部分点位 Zn 风险指数介于 11%—30%之间,处于中等风险级.基于形态的 RAC 评级结果表明,整个研究区 Cd 存在对环境构成高-极高风险的可能性,这与他人研究结果一致^[37],急需采取治理措施.研究区上下游段 Hg、Cu 存在对环境构成中等风险的可能性,需引起关注.Cd 的酸提取态百分比高,活性较高,易于释放,对环境可能造成的有害效应较强,因此其风险较高,急需采取治理措施.研究区 Pb、Zn 元素的

赋存形态较复杂,因此其风险水平为低、中、高等级,需要采取针对性的防范。As 元素的弱酸提取态含量较低,对环境可能造成的有害效应有限,因此水平为低等。

2.3 生态风险评价结果对比分析

3 种评价方法均在各自侧重的角度上给出了风险评价果,其结果的等值线图如图 7 所示,3 种结果显现出一定的联系性和差异性,3 种方法均认定 Cd 为研究区主要污染元素。RI 法和 PPE 法得出的结论均为 Cd 是影响研究区土壤环境质量的主要元素,其次是 Pb、Hg,影响最小的是 Zn。RI 法等值线显示研究区上下游为中度潜在生态风险,中游为重-极重潜在生态风险,PPE 法等值线图显示研究区中游段为重-极重污染,上下游段为轻度污染。

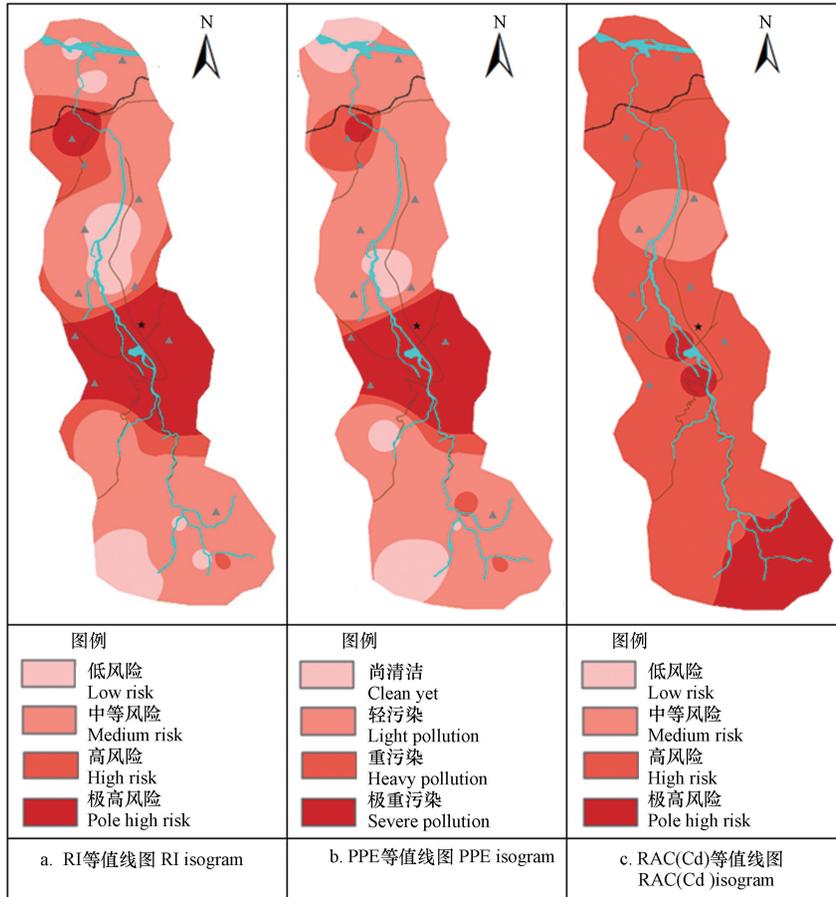


图 7 三种评价方法的评价结果

Fig.7 Evaluation results of three evaluation methods

有研究表明,PPE 的污染等级是以土壤环境质量分级标准为基础,其评价中的轻度污染,对农业生产、人体健康都存在危害,会导致中度潜在生态风险^[38]。由此可以得出研究区中游段为高-极高潜在生态风险,上下游段为中度潜在生态风险。但是 RI 法评价结果(图 7a)比 PPE 法(图 7b)划分的高生态风险范围更广,高度生态风险除了中游段有分布之外,延至下游点位 S19 附近。PPE 法划分的轻度污染范围更广,除了中游段外,其他位置均为轻度污染,是中等潜在生态风险。由重金属总量分析可知点位 S19 可能受到铁路和公里运输的原因,其重金属含量异常高,RI 法的等值线图(图 7c)表明该点位是属于高生态风险水平,但 PPE 法的等值线图表明该点位是中等生态风险。究其原因,PPE 法是经过归一化处理后进行投影寻踪计算,运用点位的综合投影值来表示污染程度,可能在计算机进行计算时将异常值归一掉了,以至于最终的结果未能表示出该点位的异常情况。因此认为 RI 法在评价研究区下游段的生态风险情况更为客观。由图 7(c),可以看出研究区上游和中游段的采样点位附近 Cd 均处于极高风险,而离采样点位稍有距离的范围内 Cd 处于高风险,这与前述的 RI 法和 PPE 法对于土壤中 Cd 元素的风险等级判定一致。由图 6 可知,只有 5 个采样点位的 Zn 元素处于低生态风险等级,其他点位的 Zn 元素的风险等级为中、高风险水平,且研究区内重金属除了 Cd 之外,Zn 的弱酸提取态的平均含量是最高的,但其毒

性响应系数最低,而 RI 法往往对毒性响应系数小的重金属的污染评价过于保护,所以本人认为 RAC 法对 Zn 的评价更为客观。

虽然,PPE 法避免了人为赋予权重的干扰,客观性强,但每种重金属的毒性强度不同;单项潜在 RI 法引入了重金属毒性系数,主观性强,但 RI 法对重金属含量高而毒性系数小的重金属污染评价过于保护;RAC 评价法考虑了重金属赋存形态对其迁移能力和生物有效性的影响,但未考虑重金属的绝对量。所以,在进行重金属污染评价时,需要考虑土壤重金属种类、总量、生物毒性、形态分布以及客观的指标权重,才能科学全面的评价研究区的土壤重金属的环境风险,进而能够采取合适的治理措施和土壤环境管理方法^[39]。本文采用 3 种评价方法对研究区进行评价,旨在更加全面客观的评定该区的潜在生态风险。综合以上分析,得出该区上游段的潜在生态风险水平为中等,可能是受采矿遗留问题影响,中游段为高-极高潜在生态风险水平,可能是受正在开采冶炼的矿场及大型尾矿库影响,下游段为中等潜在生态风险,可能是受中游段的采矿废气降尘影响。Cd 为主要污染因子,其次为 Hg、Pb、Zn,需要对中游采取防控措施,防止污染加剧和加重下游污染,急需控制 Cd 元素,防止其进一步迁移,其他元素的污染有增长的趋势,也需要引起重视。

3 结论 (Conclusion)

(1) 研究区土壤呈弱酸性,土壤中的 Pb、Zn、As、Cu、Hg、Cd 平均含量均远超湖南土壤背景值和农田土壤风险筛选值,6 种重金属均为强变异水平,Cu 的变异水平最大,表明研究区受人类活动的强烈影响。

(2) 研究区土壤重金属 As、Cu、Hg 以残渣态为主,对环境危害较小;在中游的柿竹园矿区附近的采样点中弱酸提取态的 Zn 含量较高;Pb 以可还原态为主,具有二次污染的危险;Cd 的弱酸提取态含量最高,可还原态次之,极易危害环境。

(3) 综合潜在生态风险评价结果表明研究区上中下游段的潜在生态风险等级分别为中等、高等、中等。投影寻踪等级评价得出研究区上下游段主要为轻污染,中游段为重-极重污染,风险偏码法评价结果表明 Cd 是研究区主要的污染元素,其次是 Hg 和 Zn。

(4) 3 种评价方法各有侧重点和各具合理性,其评价结果存在一定差异。本研究区农田土壤中重金属的含量高,形态含量分布多样,受人类活动影响大,显然,RI 法比 PPE 更适合于研究区下游的潜在生态风险等级的判定,RAC 法比 RI 法和 PPE 法更适合于 Zn 元素的风险水平的判定。

综合评价结果表明研究区中游段为高-极重生态风险等级,上游段和下游段为中等生态风险水平,需要优先对 Cd,其次是针对 Pb、Hg、Zn 采取污染治理措施。对于潜在生态风险水平非常高的中游段,应加强该段内选矿废水的达标排放管理,以及尾矿的堆积要做好防渗措施。对生物有效态占比最高的 Cd 元素和可氧化态和还原态较高的 Pb、Zn,先应采取土壤固化技术,防止重金属从土壤进入地下水造成大面积的污染扩散,其次再对已经污染的土壤进行原位或者异位修复,对残渣态占比较高的 As、Cu、Hg 元素,可直接对已经污染的土壤进行原位或异位修复,并且应尽量防止水土流失。

参考文献 (References)

- [1] 宋波,张云霞,庞瑞,等.广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析[J].环境科学,2018,39(9):4317-4326.
SONG B, ZHANG Y X PANG R, et al. Analysis of characteristics and sources of heavy metals in farmland soils in the Xijiang River draining of Guangxi [J]. Environmental Science, 2018, 39(9): 4317-4326 (in Chinese).
- [2] 徐芹磊,陈炎辉,谢团辉,等.铅锌矿区农田土壤重金属污染现状与评价[J].环境科学与技术,2018,41(2):176-182.
XU Q L, CHEN Y H, XIE T H, et al. Current situation and assessment of heavy metals pollution in farmland soils around a Pb-Zn mine [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(2): 176-182 (in Chinese).
- [3] 朱侠,铅锌矿区及农田土壤中重金属的化学形态与生物有效性研究[D].北京:中国科学院大学,2019.
ZHU X. Chemical speciation and bioavailability of heavy metals in soils of lead-zinc mining area and farmland [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019 (in Chinese).
- [4] 郭祥义,王永康,张必敏,等.内蒙古半干旱草原某铅锌矿区土壤性质及重金属污染生态风险评价[J].环境化学,2018,37(4):851-859.
GUO X Y, WANG Y K, ZHANG B M, et al. Soil properties and pollution assessment of heavy metals in a lead-zinc mining area of semiarid grassland in Inner Mongolia [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(4): 851-859 (in Chinese).

- [5] 陆金,赵兴青. 铜陵狮子山矿区土壤重金属污染特征及生态风险评价[J]. 环境化学, 2017, 36(9): 1958-1967.
LU J, ZHAO X Q. Characteristics and ecological risk assessment of polluted soil by heavy metals in Shizishan, Tonglinga [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(9): 1958-1967 (in Chinese).
- [6] 刘丹,赵永红,周丹,等. 赣南某钨矿区土壤重金属污染生态风险评价[J]. 环境化学, 2017, 36(7): 1556-1567.
LIU D, ZHAO Y H, ZHOU D, et al. Ecological risk assessment of heavy metals pollution in a tungsten mine soil in south of Jiangxi Province [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(7): 1556-1567 (in Chinese).
- [7] 陈春乐,王果,田甜. 基于 TCLP 法的钼矿区周边农田土壤重金属风险评价[J]. 福建农业学报, 2019, 34(4): 458-464.
CHEN C L, WANG G, TIAN T. Risk assessment based on TCLP extrated heavy metals in soil at farmlands near molybdenum mining area [J]. Fujian Journal of Agricultural Science, 2019, 34(4): 458-464 (in Chinese).
- [8] 梁雅雅,易筱筠,党志,等. 某铅锌尾矿库周边农田土壤重金属污染状况及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(1): 103-110.
LIANG Y Y, YI X Y, DANG Z, et al. Pollution and risk assessment of heavy metals in agricultural soils around a Pb-Zn tailing pond [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(1): 103-110 (in Chinese).
- [9] 郭绍英,林皓,谢好,等. 基于改进灰色聚类法的矿区土壤重金属污染评价[J]. 环境工程, 2017, 35(10): 146-150.
GUO S Y, LIN H, XIE Y, et al. Evaluation on heavy metal pollution in soil of mining area based on improved grey clustering method [J]. Environmental Engineering, 2017, 35(10): 146-150 (in Chinese).
- [10] 赖营帅,马媛媛,王卫,等. 新疆“金三角”地区重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 环境化学, 2016, 35(7): 1381-1389.
LAI Y S, MA Y Y, WANG W, et al. Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risks of soils in the “Golden Triangle” region, Xinjiang [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(7): 1381-1389 (in Chinese).
- [11] 孙立强,孙崇玉,刘飞,等. 淮北煤矿周边土壤重金属生物可给性及人体健康风险[J]. 环境化学, 2019, 38(7): 1453-1460.
SUN L Q, SUN C Y, LIU F, et al. Bioaccessibility and health risk assessment of heavy metals in the soil around Huaibei coal mining area [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(7): 1453-1460 (in Chinese).
- [12] 郭朝晖,涂卫佳,彭驰,等. 典型铅锌矿区河流沿岸农田土壤重金属分布特征及潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10): 2029-2038.
GUO Z H, TU W J, PENG C, et al. Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals in paddy soil along both sides of river from typical lead/zinc mine area [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(10): 2029-2038 (in Chinese).
- [13] 曹勤英,黄志宏. 污染土壤重金属形态分析及其影响因素研究进展[J]. 生态科学, 2017, 36(6): 222-232.
CAO Q Y, HUANG Z H. Review on speciation analysis of heavy metals in polluted soils and its influencing factors [J]. Ecological Science, 2017, 36(6): 222-232 (in Chinese).
- [14] 谢志宜,张雅静,陈丹青,等. 土壤重金属污染评价方法研究——以广州市为例[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1329-1337.
XIE Z Y, ZHANG Y J, CHEN D Q, et al. Research on assessment methods for soil heavy metal pollution: A case study of Guangzhou [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(7): 1329-1337 (in Chinese).
- [15] 秦顺超,张焕祺,郭伟,等. 土壤重金属污染评价方法研究进展[C]//环境工程 2018 年全国学术年会,北京, 2018.
QIN S C, ZHANG H Z, GUO W, et al. Progress of assessment methods of heavy metal pollution in soil [C]//Environmental Engineering 2019 National Academic Annual Conference, Beijing, 2018 (in Chinese).
- [16] 李明,冉景,安忠义,等. 广西某铅锌矿区周边农田土壤重金属污染特征及潜在生态风险评价[C]//环境工程 2019 年全国学术年会,北京, 2019.
LI M, RUAN J, AN Z Y, et al. Pollution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals in agricultural soil around a lead-zinc mine in Guangxi [C]//Environmental Engineering 2019 National Academic Annual Conference, Beijing, 2019 (in Chinese).
- [17] 谢贤健,韩光中. 基于普通克里格和投影寻踪模型的城市土壤重金属污染评价[J]. 生态环境学报, 2017, 26(9): 1584-1590.
XIE X J, HAN G Z. Evaluation of soil heavy metal pollution in Neijiang City based on ordinary kriging and projection pursuit model [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, 26(9): 1584-1590 (in Chinese).
- [18] 陈江军,刘波,蔡烈刚,等. 基于多种方法的土壤重金属污染风险评价对比——以江汉平原典型场区为例[J]. 水文地质工程地质, 2018, 45(6): 164-172.
CHEN J J, LIU B, CAI L G, et al. Comparison of risk assessment based on the various methods of heavy metals in soil: A case study for the typical field areas in the Jianghan Plain [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2018, 45(6): 164-172 (in Chinese).
- [19] 刘劲松,胡俊良,张鲲,等. 柿竹园矿区及周边农田土壤重金属形态分布与生物有效性研究[J]. 金属矿山, 2018, 54(11): 155-160.
LIU J S, HU J L, ZHANG K, et al. Study on speciation and bioavailability of heavy metals of agricultural soils in Shizhuyuan mining and its adjacent area [J]. Metal Mine, 2018, 54(11): 155-160 (in Chinese).
- [20] 何卫平,梅金华,李剑. 湘南柿竹园矿区尾矿库尾矿重金属含量特征及环境影响浅析[J]. 国土资源导刊, 2016, 13(3): 22-26.
HE W P, MEI J H, LI J. The property of heavy-metals' content in the Tailings pond and the simple analysis of environmental impact at Shizhuyuan mine in southern Hunan [J]. Land & Resources Herald, 2016, 13(3): 22-26 (in Chinese).
- [21] 肖玲珑,阳莲,尹纳洁,等. 郴州柿竹园某尾矿区不同层次的土壤重金属含量及优势植物富集特征[J]. 湖南文理学院学报(自然科学版), 2017, 29(3): 22-27.
XIAO L L, YANG L, YIN N J, et al. The characteristics of different levels of heavy metal contents and advantages of soil plant enrichment Chenzhou Shizhuyuan tailing area [J]. Journal of Human University of Arts Science (Science and Technology), 2017, 29(3): 22-27 (in Chinese).
- [22] 王瑞琨. 用电位法测定土壤 pH 值[J]. 山西化工, 2018, 38(3): 64-65, 76.
WANG R K. Determination of soil pH by potentiometry [J]. Shanxi Chemical Industry, 2018, 38(3): 64-65, 76 (in Chinese).
- [23] 胡德新,武素茹,刘跃勇,等. 改进 BCR 法-电感耦合等离子体发射光谱法测定矿产品堆场土壤中镉、铅、铜的化学形态[J]. 岩矿测

- 试, 2014, 33(3): 369-373.
- HU D X, WU S R, LIU Y Y, et al. Determination of chemical species of cadmium, arsenic and lead in mineral yard soil by modified BCR and ICP-AES method [J]. *Rock And Mineral Analysis*, 2014, 33(3): 369-373(in Chinese).
- [24] HAKANSON. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sediment ecological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [25] 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 Environmental Monitoring Station. Background value of soil elements in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990(in Chinese).
- [26] 徐争启, 倪师军, 庾先国, 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(in Chinese).
- [27] 许东阳, 任永泰, 王如意, 等. 基于 PSO-PPE 模型的黑龙江省水资源生态安全探析[J]. *中国环境监测*, 2019, 35(4): 1-6.
XU D Y, REN Y T, WANG R Y, et al. Analysis on the ecological security of Heilongjiang province water resources based on PSO-PPE model [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2019, 35(4): 1-6(in Chinese).
- [28] 杨新明, 庄涛, 韩磊, 等. 小清河灌区农田土壤重金属形态分析及风险评价[J]. *环境化学*, 2019, 38(3): 644-652.
YANG X M, ZHUANG T, HAN L, et al. Fraction distribution and ecological risk assessment of soil heavy metals in the farmland soil from the sewage irrigated area of Xiaoqing River [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(3): 644-652(in Chinese).
- [29] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB15618-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil environmental quality standard for risk control of soil pollution in agricultural land (trial implementation): GB 15618-2018 [S]. Beijing: China Standard Press, 2018(in Chinese).
- [30] 武岳. 南宁市 G325 国道良庆区路段农田重金属空间含量变化研究[D]. 南宁: 广西师范学院, 2016.
WU Y. A research on the spatial variation of heavy metal in the farmland in the Liangqing area Ssection of highway G325 in Nanning City [D]. Nanning: Guangxi Normal University, 2016(in Chinese).
- [31] 韩亚芬, 李琦, 黄淑玲. 宿州煤矿区大气降尘重金属的污染评价及来源解析[J]. *河北北方学院学报(自然科学版)*, 2015, 31(6): 33-37.
HAN Y F, LI Q, HUANG S L. Pollution assessment and source analysis of heavy metals in atmospheric deposition in Suzhou coal mine area [J]. *Journal of Hebei North University (Natural Science Edition)*, 2015, 31(6): 33-37(in Chinese).
- [32] 刘芳枝, 胡俊良, 刘劲松, 等. 南岭泡金山矿产集采区土壤重金属空间分布及风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(1): 86-95.
LIU F Z, HU J L, LIU J S, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil in the metal mining area of Paojinshan, Hunan, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1): 86-95(in Chinese).
- [33] 吴丽娟, 任兰, 陆喜红, 等. 南京市农用地土壤中重金属形态特征分析[J]. *环境监测管理与技术*, 2018, 30(4): 57-59, 64.
WU L J, REN L, LU X H, et al. Research on the chemical speciation of heavy metals in agricultural soil in Nanjing [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2018, 30(4): 57-59, 64(in Chinese).
- [34] 何凯灵. 典型工业化区域(邯郸市与珠江三角洲)土壤重金属空间分布特征及风险评价研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
HE K L. Spatial distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in soils of typical industrial regions (Handan and the Pearl River delta) [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Science, 2017(in Chinese).
- [35] 李欣欣. 投影寻踪模型的研究与应用[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2017.
LI X X. Research and application of projection pursuit model [D]. Wulumuqi: Xinjiang University, 2017(in Chinese).
- [36] 侯秀玲, 周益民, 王绍俊, 等. 基于投影寻踪模型的农田土壤重金属污染分析[J]. *三峡环境与生态*, 2012, 34(1): 60-62.
HOU X L, ZHOU Y M, WANG S J, et al. Soil heavy metal pollution investigation based on projection pursuit model analysis [J]. *Environment and Ecology in the Three Gorges*, 2012, 34(1): 60-62(in Chinese).
- [37] 黎伟田. 湖南柿竹园矿区及周边土壤镉污染分布特征与来源研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
LI W T. Distribution characteristics and sources of Cd-contamination in Shizhuyuan mine and its surrounding soils, Hunan Province [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2018(in Chinese).
- [38] 王历, 周忠发, 李丹丹, 等. 基于 PPC 模型与 RI 指数法的茶产地土壤重金属污染评价[J]. *土壤*, 2017, 49(6): 1203-1209.
WANG L, ZHOU Z F, LI D D, et al. Assessment of heavy metal pollution in tea-planting soils based on PPC model and RI index method [J]. *Soils*, 2017, 49(6): 1203-1209(in Chinese).
- [39] 王蕊, 陈明, 陈楠, 等. 基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比: 以龙岩市适中镇为例[J]. *环境科学*, 2017, 38(10): 4348-4359.
WANG R, CHEN M, CHEN N, et al. Comparison of ecological risk assessment based on the total amount and speciation distribution of heavy metals in soil: A case study for Longyan City, Fujian Province [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(10): 4348-4359(in Chinese).