DOI: 10.11766/trxb201804120050

# 基于环境地球化学基线的农用地重金属累积特征及其 潜在生态危害风险研究<sup>\*</sup>

卢新哲<sup>1,2</sup> 谷安庆<sup>2</sup> 张言午<sup>2</sup> 康占军<sup>2</sup> 褚先尧<sup>2</sup> 胡雪峰<sup>1†</sup>

(1上海大学环境与化学工程学院,上海 200444)

(2浙江省地质调查院,杭州 311200)

摘 要 为探明浙江东部某市周边农用地土壤重金属累积特征及潜在生态危害风险,系统采集研究区表土样品,测定重金属元素(As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn)和惰性元素(Li、Eu、Sc、Sm)含量。通过元素相关性分析,筛选出合适的标准因子,按标准化方法建立了研究区土壤重金属As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn环境地球化学基线,获得基线值分别为11.13、0.38、57.48、43.86、0.30、21.55、51.91和132.7 mg·kg<sup>-1</sup>。在应用单因子方法评价土壤重金属污染程度基础上,以环境地球化学基线值作为标准因子,采用富集因子方法判别因受人类活动影响的重金属污染点位,并对土壤重金属累积潜在的生态环境风险进行了评价。结果表明,研究区表层土壤普遍存在不同程度的重金属污染,以轻微至轻度污染级别为主,其中Cd和As存在少量重度污染点位,比例分别为3.00%和0.19%。研究区重金属富集主要受工矿企业活动影响,浓集中心集中在金属矿山和印染企业周边,具有沿水系向低地势平原区迁移趋势。研究区范围Cd和Hg具有潜在的较高生态风险。利用GIS系统,将各样点重金属土壤污染程度、富集因子(EF)和潜在生态危害评价结果,在研究区农用地土地利用现状图斑上进行空间叠加,可实现从地理空间上的土壤重金属污染范围界定、重金属人为成因污染判别和潜在生态危害风险空间预警。

关键词 重金属; 土壤; 环境地球化学基线值; 富集因子; 潜在生态危害风险中图分类号 S159;X53 文献标识码 A

环境地球化学基线最初被定义为地球表层物 质中化学物质(元素)浓度的自然变化<sup>[1]</sup>,环境 地球化学基线值不同于地球化学背景值,它探寻的 是环境的目前状态,表示在人类活动扰动地区即时 测量的元素浓度<sup>[2]</sup>,而地球化学背景值是指不受 人类活动影响的自然环境本身的元素浓度,反映的 是土壤原始沉积环境的状态<sup>[3]</sup>。随着人们对环境 地球化学基线问题研究的深入,进一步将环境地球 化学基线作为判别人为活动造成的环境扰动的标 准<sup>[4-5]</sup>。环境地球化学基线主要受样品粒度、样 品类型、地质背景和分析方法等因素的影响<sup>[6]</sup>, 常选择标准化方法计算。标准化方法要求选择的 标准因子必须是一种或者多种主要微量元素携带 者,并且能够反映沉积物或其他环境样品粒度的变 化<sup>[7]</sup>,一般选择铝(Al)和铁(Fe)等<sup>[8]</sup>;金属 冶炼、加工等工业活动发达地区,考虑Al、Fe因

<sup>\*</sup> 浙江省财政基金项目(2016009)和国家自然科学基金项目(41877005)资助 Supported by the Financial Fund of Zhejiang Province in China (No. 2016009) and the National Natural Science Foundation of China (No. 41877005)

<sup>†</sup> 通讯作者 Corresponding author, E-mail: xfhu@shu.edu.cn

作者简介: 卢新哲(1988-), 男, 江苏徐州人, 博士研究生, 工程师, 主要从事环境地球化学、土壤重金属污染防控等方 向研究。E-mail: luxinzhe2016@163.com

收稿日期: 2018-04-12; 收到修改稿日期: 2018-07-26; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2018-10-13

工业和人类活动输入的影响,常选择锂(Li)、铯 (Cs)、铕(Eu)、钪(Sc)和钐(Sm)等作为 富集微量元素的黏土矿物示踪剂<sup>[9]</sup>。

2 期

目前,关于环境地球化学基线研究主要表现 在理论和计算方法方面,如袁峰等<sup>[10]</sup>采用Fe元素 作为标准因子计算了铜陵铜矿周边农用地土壤重金 属环境地球化学基线,刘久臣等<sup>[11]</sup>采用Cs元素为 标准因子计算了上海崇明岛表层土壤重金属元素环 境地球化学基线。但是,对于环境地球化学基线 值在土壤重金属污染评价和预测预警等方面研究较 少。近年来,国外学者如Glennon等<sup>[12]</sup>引入地球 化学基线,对重金属元素在土壤中的累积程度进行 了研究,评价了人类活动对土壤重金属累积程度的 影响。我国关于土壤重金属污染的调查工作还很薄 弱,全国范围内已开展的1:25万多目标地球化学调 查工作,尚不能有效查清重金属污染范围和污染程 度<sup>[13]</sup>:尤其农用地土壤重金属污染评价的方法和技 术体系尚不完善<sup>[14]</sup>,已有的国家土壤环境质量农 用地土壤污染风险管控标准(GB15618—2018)<sup>[15]</sup>, 因不同地域、不同地质环境背景和农业生产利用类 型的土壤重金属累积引发生态环境风险的程度不 同,在采用统一限量值评价土壤重金属污染程度时 仍显局限性<sup>[16]</sup>。环境地球化学基线可以准确识别 土壤重金属地质背景来源与人为污染的叠加量,但 在土壤重金属生态危害风险评价和预警方面仍缺 乏应用和研究,同时现广泛应用的Hankanson等生 态危害评价方法<sup>[17]</sup>,主要是基于沉积学原理提出 来<sup>[18]</sup>,鉴于土壤类型多样、重金属在土壤中的迁 移转化过程复杂,并受土壤环境的有机质、pH和 阳离子交换量(CEC)等多种因素影响,在应用到 表层土壤重金属污染风险评价时,不应直接应用, 而需对其参数进一步修正和研究。本文选择浙东某 城镇工矿企业集聚区周边农用地,开展高精度土壤 地球化学调查工作,分析Cd、Hg、Cu、Ni、Cr、 Pb、Zn、As等8种重金属元素和Eu、Li、Sm、Sc 等4种地壳稳定元素含量,研究土壤重金属污染程 度, 尤其是受人为活动影响导致的土壤重金属累积 特征及其潜在生态危害风险。按标准化方法获得研 究区农用地土壤重金属环境地球化学基线值,并将 基线值合理应用到土壤重金属富集特征和潜在生态 危害风险评价中,通过GIS地理信息空间系统,实 现从地理空间上的土壤重金属污染范围界定、重

金属人为成因污染判别和潜在生态危害风险空间 预警。

## 1 材料与方法

## 1.1 研究区概况

研究区位于浙江东部沿海某县,覆盖A、B、 C和D等4个镇,研究区范围约70 km<sup>2</sup>,其中,农用 地面积约50  $km^2$ 。研究区地貌地形特征变化大, A镇-B镇-D镇西南部一带均为丘陵区,地势较 高:A镇东部和C镇为水网平原区,地势最低。研 究区气候属于东亚季风气候,四季分明,雨量充 沛,降水季节性明显,主要集中在5-6月。研究 区地质背景上位于扬子板块和华南板块两个一级构 造单元拼合带北东端,出露地层主要有中下元古界 基性岩变质岩系、中元古界细碧一角斑岩系以及中 生界侏罗系火山碎屑岩系<sup>[19]</sup>。经调查,研究区农 用地利用类型主要为水田、旱地和园地,种植单季 水稻和景观苗木等;土壤类型以水稻土为主,少量 潮土; 成土母质主要为湖沼相沉积物, 次为中更新 统红土(Q<sub>2</sub>)再积物。研究区轻工业、纺织业、乡 镇企业发达: A镇是浙江省重要的印染产业集聚中 心: B镇和D镇是浙江省重要的铁及铜铅锌多金属 矿产地,分别分布有规模较大的铁矿和铜铅锌多金 属矿; C镇靠近大城区, 居民生活区密集, 各种商 业活动频繁。

#### 1.2 样品采集

按照国土资源部《土地质量地球化学评价规 范》(DZ/T 0295—2016)<sup>[20]</sup>要求,采用网格加图 斑的方法,按1:5万比例尺的调查精度布设样品, 先进行网格布设以保障样品空间上的均匀,再通过 国土资源部第二次土地利用调查图斑调整样点位 置,保证样品布设在农用地范围(图1)。研究区 共采集耕作层土壤(0~20 cm)样品534件,采集 密度为每平方千米8件,样品采集时间是2016年12 月。每个样品均由5个分样等量均匀混合而成,各 分样点间距20~50 m不等。土壤样品使用不锈钢 铲直接采取,采集完后,均用竹铲清除与不锈钢铲 接触部分,剔除根系、秸秆、石块、虫体等杂物, 充分混合后,装入干净结实的棉布袋。所有样品经 自然风干后,过10目筛,充分混合后装入新的牛皮 纸袋,用于实验室测试。



图1 采样区域示意图 Fig. 1 Sketch map of sampling region

#### 1.3 样品分析与测试方法

土壤样品经自然风干,研磨过100目筛用于元 素分析,主要分析方法如下:(1)pH应用玻璃电极 测定,称取10.00 g原样品于50 mL烧杯中,加无 CO<sub>2</sub>的蒸馏水25 mL,搅拌后测定。(2)应用电感耦 合等离子体质谱法(ICP-MS)分析Cd、Cu、Ni、 Li、Eu、Sc和Sm:采用硝酸提取后,用电感耦合 等离子体质谱联用仪(Thermo X SeriesII, 热电 公司,美国)采用铑(Rh)、铱(Ir)双内标测 定<sup>[21]</sup>。(3)应用X荧光光谱法(XRF)分析Pb和 Zn: 样品经10 MPa压力压制成型, 使用经验系 数法和散射线内标法 [22] 校正元素间的吸收一增 强效应,用 X荧光光谱仪(ZSX100e,理学公 司, 日本)对试样进行多元素测定。(4)应用氢化 物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)分析As元 素<sup>[23]</sup>:称取试样用(1+1)王水100℃水浴1 h分 解,以硼氢化钾为还原剂,经硫脲-抗坏血酸还 原后,用原子荧光光度计(AFS-9800,中国地质 科学院物化探研究所)测定。(5)Hg元素采用冷蒸 气一原子荧光光谱法(CV-AFS)测定<sup>[24]</sup>:称取 试样用(1+1)王水100℃水浴1 h分解,冷却后加入 高锰酸钾溶液静置30 min,再加入草酸溶液定容, 用冷蒸气-原子荧光光谱仪(XGY-1011A,中国 地质科学院物化探研究所)测定。所有样品加工 和分析测试均在国土资源部杭州矿产资源监督检 测中心完成,通过副样重复测试和标准物质比对 控制确保质量,测定值和标准值之间的差异要求 小于5%。参考物质的精确度(RSD)变化范围为  $1.7\% \sim 9.95\%$  °

## 1.4 土壤重金属污染程度评价方法

按照国土资源部《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295-2016)规定的土壤环境地球化学等级划分方法,采用单因子方法评价土壤重金属污染程度。按照公式(1)计算土壤中污染物指标 *i* 的单项污染指数*Pi*:

$$Pi=Ci/Si \tag{1}$$

式中, Ci为土壤中污染物指标i的实测含量, mg·kg<sup>-1</sup>; Si为土壤中污染物指标i在GB15618-2018中给出的农用地土壤风险筛选值, mg·kg<sup>-1</sup>; 研究区农用地主要为水旱轮作地,按标准要 求,采用其中较严格的风险筛选值标准,各 重金属元素采用标准如表1。依据单项污染指 数Pi计算结果进行土壤重金属污染程度评价:  $Pi \leq 1$ ,为清洁级别;  $1 < Pi \leq 2$ ,为轻微污染级 别;  $2 < Pi \leq 3$ ,为轻度污染级别;  $3 < Pi \leq 5$ ,为 中度污染级别; Pi > 5,为重度污染级别; 每个 样点的污染程度Piz等同于单指标划分的最差 等级。

## 1.5 环境地球化学基线值计算方法

采用标准化方法<sup>[25]</sup>计算研究区的环境地球化 学基线值,以地球化学过程中的惰性元素作为标 准,将重金属元素Cd、Hg、Cu、Ni、Cr、Pb、 Zn、As与惰性元素进行相关性分析,判断活性元 素的富集情况,按照式(1)建立二者之间的线性回 归方程,即基线模型:

4	1	1

	Table 1 Risk sci	reening values for soil contam	ination of agricultural land				
重金属		风险筛选值Risk screening values/(mg·kg <sup>-1</sup> )					
Heavy metals	pH≤5.5	5.5 <ph≤6.5< td=""><td>6.5<ph≤7.5< td=""><td>pH&gt;7.5</td></ph≤7.5<></td></ph≤6.5<>	6.5 <ph≤7.5< td=""><td>pH&gt;7.5</td></ph≤7.5<>	pH>7.5			
As	30	30	25	20			
Cd	0.3	0.3	0.3	0.6			
Cr	150	150	200	250			
Cu	50	50	100	100			
Hg	0.5	0.5	0.6	1.0			
Ni	60	70	100	190			
Pb	70	90	120	170			
Zn	200	200	250	300			

表1 农用地土壤污染风险筛选值

$$C_{\rm m} = aC_{\rm N} + b$$

(2)

式中, C<sub>m</sub>为重金属元素的测量浓度, mg·kg<sup>-1</sup>; C<sub>N</sub> 为惰性元素的测量浓度, mg·kg<sup>-1</sup>; a、b为回归常 数,数据处理通过95%的统计检验,落在95%置信 区间内的样品代表基线的范围,将落在95%置信区 间外受到人为污染的样品剔除,统计分析获得回归 常数a、b的值。

进一步利用式(3),代入惰性元素的平均值, 求得活性元素的基线值B<sub>mN</sub>,即:

$$B_{\rm mN} = aC_{\rm N}, +b \tag{3}$$

式中, $B_{mN}$ 为元素m的基线,mg·kg<sup>-1</sup>; $C_N$ ,表示研 究区标准元素的平均含量,mg·kg<sup>-1</sup>。

由于研究区范围Fe、Cu等金属矿产采冶和加 工企业较多,标准因子选择时需要排除Fe和Al等 受矿业活动影响较大的元素,为了更为客观地表征 人类活动对环境的影响程度,分别测试了Eu、Li、 Sc和Sm等4种稳定元素含量,并研究它们作为标准 因子的可行性,通过皮尔森(Pearson)相关性分 析,计算不同重金属元素与Eu、Li、Sc和Sm等稳 定元素间相关系数,按照相关性系数大小分别确定 各重金属元素环境地球化学基线的标准因子,采 用剔除2倍离差的方法计算标准因子平均值 $C_{N'}$ , 按照式(3)计算各重金属元素的环境地球化学基 线值。

## 1.6 土壤重金属富集因子评价方法

基于环境地球化学基线值对传统富集因子(EF) 评价方法进行改进,评价土壤重金属累积受人类活 动的影响程度。前人研究<sup>[26]</sup>多选择Fe或者Al作为 标准因子,考虑到地质背景如岩性等变化的影响 方面,前人一般估计富集系数EF=1.5作为评价标 准<sup>[27]</sup>,EF水平大于1.5,认为重金属元素主要来 源于人类活动。EF计算方法如式(4):

$$EF = (C_s/B_s)/(C_{ba}/B_{ba})$$
(4)

式中, *C<sub>s</sub>*/*B<sub>s</sub>*为表层土壤重金属元素测试浓度相对标准因子测试浓度的比率; *C<sub>ba</sub>*/*B<sub>ba</sub>为重金属元素背 景值相对标准因子背景值的比率。本文选择Eu、 Li、Sc和Sm等稳定元素代替Fe和Al作为标准因 子,采用剔除2倍离差的方法计算标准因子平均值 作为其背景值,即作为式(4)<i>B<sub>ba</sub>*值;将以Eu、Li、 Sc和Sm作为标准因子计算的各重金属元素环境地 球化学基线值代替其背景值,即作为式(4)*C<sub>ba</sub>*值, 进一步修正EF评价标准。环境地球化学基线值的 计算过程本身已消除了因岩性等地质因素引起的背 景值差异,因此本文采用EF=1.0作为评价标准, EF值小于1.0时说明评价元素主要来源于地质背 景,EF值大于1.0时,说明评价元素主要来源于人 类活动。

## 1.7 土壤重金属污染潜在生态风险评价方法

采用Hakanson<sup>[28]</sup>潜在生态危害指数法对研究 区农用地土壤进行生态风险评价,潜在生态危害指 数PER计算方法如公式(5)、公式(6):

$$\text{PER} = \sum_{i}^{n} E_{r}^{i} \tag{5}$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_0^i / C_n^i \tag{6}$$

 $E_{r}^{i}$ 为重金属i单项潜在生态危害指数;  $T_{r}^{i}$ 为重 金属i的毒性响应系数(Hg=40, Cd=40, As=10, Cu=Ni=Pb=10, Cr=2, Zn=1)<sup>[29-31]</sup>;  $C_{0}^{i}$ 为土壤重 金属i的实测值, mg·kg<sup>-1</sup>;  $C_{n}^{i}$ 为当地土壤中重金属 i的背景值,本文背景值采用重金属i的对应的环 境地球化学基线值,更加合理评价人为活动引发 的土壤重金属生态环境风险。单项重金属潜在生 态危害指数E<sub>r</sub><sup>i</sup> 由低到高分为5个等级:  $E_{r}^{i} > 40$ , 表示低风险;  $40 \le E_{r}^{i} < 80$ , 中等风险;  $80 \le E_{r}^{i} <$ 160,较强风险;  $160 \le E_{r}^{i} < 320$ ,强风险;  $E_{r}^{i} \ge$ 320,极强风险。综合潜在生态危害指数PER是多 种重金属的潜在生态风险综合值,分为4个等级: PER < 50,表示低风险;  $50 \le PER < 300$ ,中等风 险;  $300 \le PER < 600$ ,强风险; PER  $\ge 600$ ,很强 风险。

2 结果与讨论

## 2.1 土壤重金属空间分布及其污染特征

研究区表层土壤以酸性为主,pH范围为 3.78~8.72, 其中419件样品pH≤5.5, 92件样品 5.5<pH≤6.5, 16件样品6.5<pH≤7.5, 仅7件样 品pH大于7.5。利用IBM Statistics SPSS 24.0软件 对样品测试数据进行统计分析(表2),研究区 农用地土壤As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn 等重金属含量范围分别为 2.28~106.0 mg·kg<sup>-1</sup>、  $0.04 \sim 4.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $16.00 \sim 221.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $12.90 \sim 216.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $0.03 \sim 2.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $6.76 \sim 102.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 12.40 ~ 245.0 mg · kg^{-1} 和 51.70~864.0 mg·kg<sup>-1</sup>。其中, A镇Cr、Ni和Hg 平均含量高于其他镇区; C镇As、Cd、Pb和Ni 平均含量高于其他镇区; D镇Cu平均含量高于 其他镇区。在空间分布上, A镇各元素空间变 异系数均低于50%,变异系数相对较高的元素 依次为: Cd(48%)>Hg(46%)>As(42%) >Zn(39%),B镇变异系数高于50%的元素依 次为: Cd (91%) >Zn (78%) >Hg (53.9%) >As(53.7%),C镇变异系数高于50%的元素 依次为: Cd(97%)>Hg(94%)>Zn(83%) >As(85%),D镇变异系数高于50%的元素依 次为: Cd (88%) >Hg (85%) >Zn (61%) >Cu (59%);整体上,各镇区Cd、Hg、As和Zn 等4种元素空间变异最大,显示了人为活动已对 城镇周边农用地土壤化学元素组成产生了较大 影响。

应用ArcGIS10.2软件,采用距离加权反比 差值方法,分15级绘制元素地球化学异常图, 按照传统地球化学异常圈定方法。结果显示: As、Cd、Cu、Pb和Zn元素地球化学异常空间分 布上具有一致性,高值靠近铁矿区和铜多金属矿 区,主要呈轴带状分布,异常有向低地势扩散趋 势,Cd、Cu和Zn元素在C镇水网平原区形成新 的浓集中心;Cr和Ni元素地球化学异常空间分 布上具有一致性,高值主要分布在A镇印染工业 集聚区周边,该区与C镇水网相连,且地势高于 C镇,异常主要沿水系呈面状扩散;Hg元素地球 化学异常主要分布在A镇、C镇和D镇北部水网 平原。

按照国土资源部《土地质量地球化学评价规 范》(DZ/T 0295-2016),以《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)规定的农用地土壤污染风险筛选值 为评价标准,采用单因子方法评价研究区土壤重金 属污染程度。结果表明,研究区表层土壤普遍存在 不同程度的重金属污染,清洁比例仅31.09%,轻 微污染比例为46.82%,轻度污染比例为12.17%, 中度污染比例为6.74%,重度污染比例为3.18%。 各元素轻微以上污染比例由大到小依次为: Cd 59.55%> Cu 24.34%>Hg 17.42%>Pb 13.11%>Zn 12.36%> As2.81%> Cr 0.37%=Ni 0.37%。轻度以 上污染元素主要为Cd、Cu、Pb、Hg、Zn和As, 对应污染比例为18.16%、Cu 3.93%、Pb 1.69%、 Hg 1.68%、Zn 3.18%和As 0.75%。重度污染 元素主要为Cd和As,对应污染比例为3.00%和 0.19%

#### 2.2 土壤重金属环境地球化学基线模型

为了筛选合适的标准因子,均匀选取1/8比例 (70件)表层土壤样品,测试稳定元素Li、Eu、 Sc和Sm含量,统计分析结果(表3)显示,4种元 素变异系数均小于25%,具有空间分布上的稳定 性,剔除2倍离差后计算Li、Eu、Sc和Sm平均值分 别为37.42、1.13、11.49和5.72 mg·kg<sup>-1</sup>。 表2 研究区农用地土壤重金属元素含量统计特征

	Ta	able 2 Stat	istical resul	ts of heav	y metal con	tents in the so	ils of the sur	vey region		
A镇 A Town (N=109)			B镇 B Town (N=117)							
重金属 Heavy metals	最大值 Max/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	最小值 Min/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	平均值 Mean/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	标准差 SD	变异 系数 CV/%	最大值 Max/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	最小值 Min/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	平均值 Mean/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	标准差 SD	变异 系数 C·V/%
As	37.6	4.34	10.85	4.51	42	53.8	3.69	12.39	6.65	54
Cd	1.44	0.04	0.33	0.16	48	4.91	0.06	0.57	0.51	91
Cr	221	24.9	72.61	19.4	27	101	40.2	65.52	13.53	21
Cu	129	12.9	38.07	10.76	28	183	19.2	48.73	20.18	41
Hg	1.33	0.03	0.46	0.21	46	1.52	0.03	0.42	0.22	54
Ni	102	10.3	29.42	9.46	32	57.8	13.7	26.37	8.78	33
Pb	70.9	21.6	51	8.71	17	220	12.4	68.74	28.59	42
Zn	476	51.7	126.23	48.67	39	864	60.8	163.56	127.55	78
C镇 C Town ( <i>N</i> =147 )			D镇 D Town(N=161)							
重金属 Heavy metals	最大值 Max/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	最小值 Min/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	平均值 Mean/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	标准差 SD	变异 系数CV/ (%)	最大值 Max/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	最小值 Min/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	平均值 Mean/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	标准差 SD	变异 系数 CV/%
As	106	3.35	16.1	13.74	85	21.7	2.28	6.73	3.19	47
Cd	3.73	0.06	0.62	0.6	97	2.47	0.05	0.35	0.31	88
Cr	180	28	57.69	22.15	38	113	16	45.42	17.18	38
Cu	162	15.9	39.28	19.38	49	216	16.4	52.91	30.97	59
Hg	2.31	0.05	0.25	0.24	94	1.99	0.03	0.26	0.22	85
Ni	85.5	11.2	22.13	10.43	47	37.5	6.76	15.21	5.09	33
Pb	245	27	61.78	27.47	44	183	14.9	44.83	20.13	45
Zn	839	56.5	171.36	142.94	83	572	54	124.19	75.86	61



图2 土壤重金属空间分布特征

Fig. 2 Spatial distributions of heavy metal contents in the topsoils of the survey region

Table 3         Statistical results of stable elements, Li, Eu, Sc and Sm contents in the soils of the studied areas						
重金属	最大值Max/	最小值Min/	平均值Average <sup>1)</sup> /	标准差SD	变异系数CV/%	样品数Sample
Heavy metals	(mg·kg )	(mg·kg )	(mg·kg )			number
Li	57.3	22.5	37.42	7.48	20	70
Eu	1.48	0.74	1.13	0.22	20	69
Sc	29.3	4.78	11.49	2.8	24	61
Sm	7.62	3.29	5.72	0.98	17	68

表3 土壤稳定元素锂(Li)、铕(Eu)、钪(Sc)和钐(Sm)含量统计特征

注: 1) 采用剔除2倍离差计算Note: 1)The calculation was carried out by eliminating the double deviation

利用SPSS软件对重金属元素和稳定元素进行 皮尔森相关性分析,显示Eu、Sc、Sm与重金属元 素的相关性均优于Li元素。Eu元素与Cd、Cr、Ni 相关性优于其他稳定元素,对应皮尔森相关系数分 别为0.11、0.77和0.72;Sc元素与Cu、Pb相关性优 于其他稳定元素,相关系数分别为0.47和0.15;Sm 元素与As、Hg、Zn相关性优于其他稳定元素,相 关系数分别为0.48、0.28和0.10。对各重金属元素 选择与其相关性最好的稳定元素作为标准因子,按 照前述标准化方法建立环境地球化学基线模型(表 4),并代入对应稳定元素平均值,获得研究区重 金属元素As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn环 境地球化学基线值分别为11.13、0.38、57.48、 43.86、0.30、21.55、51.91和132.7 mg·kg<sup>-1</sup>。

表4 表层土壤重金属元素环境地球化学基线值

重金属 Heavy metals	标准因子 Normalizedfactors	基线方程 Baseline equations	基线值 Baselines/(mg·kg <sup>-1</sup> )	调整回归系数 Coefficients of regression
As	Sm	As= -5.393+2.890Sm	11.13	0.192
Cd	Eu	Cd= 0.209+0.151Eu	0.38	0.014
Cr	Eu	Cr=-11.87+61.38Eu	57.49	0.441
Cu	Sc	Cu= 11.501+2.816Sc	43.86	0.285
Hg	Sm	Hg= 0.024+0.048Sm	0.30	0.075
Ni	Eu	Ni= -10.46+28.32Eu	21.55	0.443
Pb	Sc	Pb= 62.90-0.956Sc	51.91	0.046
Zn	Sm	Zn=184.7-9.098Sm	132.70	0.013

Table 4 Environmental geochemical baselines of the heavy metal elements in the soils of the studied areas

#### 2.3 土壤重金属富集因子及潜在生态风险评价

富集因子(EF)评价结果显示(表5),研 究区土壤重金属EF平均值由大到小依次为: Cd>Pb>Zn>Hg>Cu>Ni>As>Cr,对应的EF范 围分别为Cd 0.07~11.07(平均值1.25)、Pb 0.13~4.72(平均值1.16)、Zn 0.31~7.59(平 均值1.15)、Hg 0.10~7.33(平均值1.11)、Cu 0.19~6.74(平均值1.06)、Ni 0.30~4.40(平 均值1.022)、As 0.19~10.32(平均值1.016)和 Cr 0.32~3.17(平均值1.01),显示研究区范围 内表层土壤重金属污染受人类活动影响广泛;研究区范围内重金属累积因人类活动富集的比例均高于30%,各元素EF值大于1.0的比例从大至小依次为: Pb 51.87%、Cr 49.25%、Hg 48.50%、Ni 48.50%、Cd 41.76%、Cu 40.70%、Zn 37.27%和As 35.02%。综合富集因子和土壤重金属污染评价结果,96.54%样地重金属污染由人为活动输入引起,因人为活动造成的土壤重金属轻度以上污染点位比例高达22.86%。同时,研究区范围26%的样点虽然属于清洁土壤,但至少一种重金属元素EF

大于1.0,这些样点重金属元素累积主要由人类活动输入造成,现在尚未达到污染水平,随着重金属

元素的不断输入,土壤重金属污染的风险也会不断 提高。

重金属 Heavy metal	平均值Average	最小值 Min	最大值 Max	EF > 1.0/ %
As	1.02	0.19	10.32	35.02
Cd	1.25	0.07	11.07	41.76
Cr	1.01	0.32	3.17	49.25
Cu	1.06	0.19	6.74	40.07
Hg	1.10	0.10	7.33	48.50
Ni	1.02	0.30	4.40	48.50
Pb	1.16	0.13	4.72	51.87
Zn	1.16	0.31	7.59	37.27

表5 表层土壤重金属元素富集因子评价结果

 Table 5
 Enrichment factors of the heavy metal elements in the soils of the survey region

单指标(*E*<sub>r</sub>)潜在生态风险评价结果(图3)显示研究区范围表层土壤Cr、Cu、Ni、Pb和Zn元素潜在生态危害均为低风险;土壤As、Cd和Hg以低风险为主,但是存在不同比例中等、较强和强风险,所测

8种重金属元素均无极强风险。其中,As污染导致土 壤潜在生态危害最高为较强风险,中等至较强风险比 例为0.93%;Cd和Hg污染导致土壤潜在着较强的生态 风险,较强及以上风险比例分别为23.78%和10.48%。





Fig. 3 Potential ecological risk of individual heavy metal in the soils of the survey region

基于各重金属元素生态毒性和单指标潜在生态 危害指数计算出各样点8种重金属的综合潜在生态 风险值(PER),研究区范围土壤综合潜在生态风险 值范围为27.4~583.3,平均值122.6,无很强风险 级别,属于低风险、中度风险和强风险级别对应分 别5.06%、92.13%和2.81%;研究区中度以上综合 潜在生态风险点位占比较高,与研究区主要污染元 素Cd和Hg具有较高的生态毒性有关。利用ArcGIS 软件,将各土壤样点富集因子评价(EF)分别与重金 属污染评价和综合潜在生态危害风险(PER)评价结 果叠加分析,并与对应图斑空间位置信息进行关 联,采用距离反比加权的方法对研究区范围所有 农用地图斑进行评价数据空间插值。富集因子(EF) 叠加重金属污染评价图(图4a)显示,土壤重金属 中一重度污染空间分布上,在B镇—A镇沿铁矿石 运输沿线呈带状分布,在C镇环城镇中心沿水网集 中连片分布,在D镇则主要分布于铜矿尾矿库下游 沟谷盆地中;研究区土壤重金属污染主要受工矿企





业活动和城镇居民生活、商业活动频繁等人为活动 影响。富集因子 (EF)叠加综合潜在生态危害评价 (图4b)显示,研究区范围土壤重金属潜在生态危

## 3 结 论

研究区农用地土壤重金属元素As、Cd、 Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn含量范围分别为 2.28 ~ 106.0 \ 0.04 ~ 4.91 \ 16.00 ~ 221.0 \ 12.90 ~ 216.0 0.03 ~ 2.31 6.76 ~ 102.0 12.40~245.0和51.70~864.0 mg·kg<sup>-1</sup>。单因子污染 评价表明,土壤各重金属元素以轻微至轻度污染级 别为主; Cd和Hg存在较大范围的中-重度污染。Cd 污染主要分布在金属矿山周边及其运输沿线, Hg 污染主要分布在城镇居民活动聚集区,污染均具有 沿水系向低地势平原区迁移趋势。以Eu、Sm和Sc 元素作为标准因子,采用标准化方法获得的土壤重 金属环境地球化学基线值,可以更好的区分土壤重 金属背景来源和人为来源。以环境地球化学基线值 作为评价标准进行富集因子(EF)和潜在生态危 害风险评价(PER)结果显示,研究区土壤重金属污 染主要为人为活动成因,Cd和Hg污染存在较大范 围的较强及以上级别潜在生态危害风险,其余重金 属元素潜在生态危害主要为低风险级别。依托GIS 空间分析,可将土壤重金属污染和综合生态危害风 险评价结果分别叠加富集因子评价结果,实现从地 害风险主要由人为活动导致,较高及以上级别潜在 生态危害风险区主要分布在工矿企业活动频繁的A 镇铁矿运输沿线和D镇铜矿下游。

理空间上对研究区农用地土壤进行土壤重金属污染 范围圈定、土壤重金属污染人为活动成因判别和土 壤重金属污染风险预警,提升受人为活动影响的农 用地土壤重金属污染风险管控水平。

#### 参 考 文 献

- [1] Covelli S, Fontolan G. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. Environmental Geology, 1997, 30 (1/2): 34-45
- [2] Salminen R, Gregorauskien V. Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. Applied Geochemistry, 2000, 15 (5): 647-653
- [3] 汪庆华,董岩翔,周国华,等.浙江省土壤地球化学基准值与环境背景值.生态与农村环境学报,2007,23(2):81-88
   Wang Q H, Dong Y X, Zhou G H, et al. Soil geochemical baseline and environmental background values of agricultural regions in Zhejiang Province
- (In Chinese). Journal of Ecology and Rural Environment, 2007, 23 (2): 81-88
  [4] Chukwuma C. Evaluating baseline data for

traceelements, pH, organic mattercontent, and bulk

density in agricultural soils in Nigeria. Water Air & Soil Pollution, 1996, 86 (1/4) : 13-34

[5] 滕彦国, 倪师军, 张成江, 等. 环境地球化学基线研究简介. 物探化探计算技术, 2001, 23(2): 135-139

Teng Y G, Ni S J, Zhang C J, et al. Introduction to the study of environmental geochemical baseline (In Chinese). Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration, 2001, 23 (2): 135-139

- [6] Aftabi A, Shojaei S V, Nezhad R K. Erratum to: Geochemical and environmental baseline of major and trace elements in zarand coals, southeastern Iran. Environmental Earth Sciences, 2015, 73 (11): 7457-7476
- [7] Disspain M, Wallis L A, Gillanders B M. Developing baseline data to understand environmental change: A geochemical study of archaeological otoliths from the coorong, south Australia. Journal of Archaeological Science, 2011, 38 (8): 1842-1857
- [8] 李湘凌,张颖慧,周涛发,等.合肥地区典型城镇土 壤中As、Hg的环境地球化学基线.生态环境学报, 2009,18(1):154-159

Li X L, Zhang Y H, Zhou T F, et al. Environmental geochemical baselines of soil metal elements in typical towns in Hefei area, Anhui Province (In Chinese). Ecology and Environment Sciences, 2009, 18 (1): 154-159

- [9] 罗艳,何锦林,陈志伦,等.基于标准化方法的遵义东南部地区农业土壤重金属污染评价.中国农学通报,2012,28(2):257-260
  Luo Y, He J L, Chen Z L, et al. Heavy metal pollution evaluation in the agricultural soil in southeast area of Zunyi based on standardized method (In Chinese). Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, 28(2):257-260
- [10] 袁峰,张颖慧,周涛发,等.典型城镇土壤重金属元 素环境地球化学基线研究——以合肥地区为例.地质论 评,2010,56(1):114—123
   Yuan F, Zhang Y H, Zhou T F, et al. Environmental geochemical baseline of soil metallic elements in typical towns: A case of Hefei area (In Chinese).
- Geological Review, 2010, 56(1): 114—123
  [11] 刘久臣,刘晓端,徐清,等.上海崇明岛表层土壤重 金属元素分布特征与环境地球化学基线值研究. 岩矿测 试, 2010, 29(3): 245—249
  Liu J C, Liu X D, Xu Q, et al. Distribution

characteristics of heavy metals and their environmental geochemical baselines in top soils from Chongming Island of Shanghai City (In Chinese). Rock and Mineral Analysis, 2010, 29 (3): 245-249

- [12] Glennon M M, Harris P, Ottesen R T, et al. The dublin surge project: Geochemical baseline for heavy metals in topsoils and spatial correlation with historical industry in Dublin, Ireland. Environmental Geochemistry & Health, 2014, 36 (2): 235-254
- [13] 廖启林,吴新民,翁志华,等.南京地区多目标地 球化学调查基本成果及其相关问题初探.中国地质, 2004,31(1):70-77 Liao Q L, Wu X M, Weng Z H, et al. Basic results of multi-target geochemical survey in the Nanjing area and its relevant problems (In Chinese). Geology in China, 2004, 31(1):70-77
- [14] 聂静茹,马友华,徐露露,等.我国《土壤环境质量标准》中重金属污染相关问题探讨.农业资源与环境学报,2013(6):44-49
  Nie J R, Ma Y H, Xu L L, et al. Discussion about heavy metal pollution in soil environmental quality standard in China (In Chinese). Journal of Agricultural Resources and Environment, 2013(6): 44-49
- [15] 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.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: Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618-2018 (In Chinese). Beijing: Standards Press of China, 2018

 [16] 翁伯琦,刘朋虎,张伟利,等.农田重金属污染防 控思路与技术对策研究.生态环境学报,2015,24
 (7):1253—1258
 Weng B Q, Liu P H, Zhang W L, et al. Ideas and

countermeasures research on heavy metal pollution prevention and control for farmland (In Chinese). Ecology and Environment Sciences, 2015, 24 (7): 1253—1258

- [17] Xu F, Liu Z, Cao Y, et al. Assessment of heavy metal contamination in urban river sediments in the Jiaozhou Bay catchment, Qingdao, China. Catena, 2017, 150: 9-16
- [18] Islam M S, Ahmed M K, Raknuzzaman M, et al. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. Ecological Indicators, 2015, 48: 282-291
- [19] 毛景文,陈懋弘,袁顺达,等.华南地区钦杭成矿带 地质特征和矿床时空分布规律.地质学报,2011,85

(5): 636-658

Mao JW, Chen MH, Yuan SD, et al. Geological characteristics of the Qinhang (or Shihang) metallogenic belt in south China and spatial-temporal distribution regularity of mineral deposits (In Chinese). Acta Geological Sinica, 2011, 85(5): 636-658

- [20] 国土资源部.土地质量地球化学评价规范:DZ/T 0295-2016.北京:地质出版社,2016
   Ministry of Land and Resources. Specification of land quality geochemical assessment: DZ/T 0295-2016 (In Chinese). Beijing: Geological Publishing House, 2016
- [21] 孙朝阳,董利明,贺颖婷,等. 电感耦合等离子体质 谱法测定地质样品中钪镓锗铟镉铊时的干扰及其消除 方法. 理化检验-化学分册, 2016, 52(9): 1026— 1030
   Sun C Y, Dong L M, He Y T, et al. Elimination of

interferences in icp-ms determination of Sc, Ga, Ge, In, Cd and Tl in geological samples (In Chinese). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2016, 52 (9): 1026—1030

- [22] 邝荣禧,胡文友,何跃,等.便携式X射线荧光光谱法 (PXRF)在矿区农田土壤重金属快速检测中的应用研 究.土壤,2015,47(3):589—595
  Kuang R X, Hu W Y, He Y, et al. Application of portable X-ray fluorescence (PXRF) for rapid analysis of heavy metals in agricultural soils around mining area (In Chinese). Soils, 2015,47(3): 589—595
- [23] 赵振平,张怀成,冷家峰,等.王水消解蒸气发生-原 子荧光光谱法测定土壤中的砷、锑和汞.中国环境监 测,2004,20(1):44-46
  Zhao Z P, Zhang H C, Leng J F, et al. The method of vg-afs with clearing by aqua regia to determine As, Sb and Hg in the soil (In Chinese). Environmental Monitoring in China, 2004, 20(1):44-46
- [24] 梁立娜,胡敬田,江桂斌,等.悬浮液进样流动注射 在线微波消解-冷蒸气原子荧光光谱法测定生物和环境

样品中的汞. 分析化学, 2005, 33 (2): 229-232 Liang L N, Hu J T, Jiang G B, et al. Slurry sampling flow injection-microwave digestion with cold vapor generation-atomic fluorescence detection for the determination of mercury in biological and environmental samples (In Chinese). Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33 (2): 229-232

- [25] Salminen R, Tarvainen T. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. Journal of Geochemical Exploration, 1997, 60 (1): 91-98
- [26] 张秀芝,鲍征宇,唐俊红,等.富集因子在环境地 球化学重金属污染评价中的应用.地质科技情报, 2006,25(1):65-72
  Zhang X Z, Bao Z Y, Tang J H, et al. Application of the enrichment factor in evaluating of heavy metals contamination in the environmentalgeochemistry (In Chinese). Geological Science and Technology Information, 2006, 25(1):65-72
- [27] Zhao G, Ye S, Yuan H, et al. Surface sediment properties and heavy metal pollution assessment in the Pearl River estuary, China. Environmental Science & Pollution Research, 2016, 24 (3): 1–14
- [28] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach. Water Research, 1980, 14 (8): 975-1001
- [29] Tang Z, Zhang L, Huang Q, et al. Contamination and risk of heavy metals in soils and sediments from a typical plastic waste recycling area in North China. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 122: 343-351
- [30] Islam S, Ahmed K, Habibullah-Al-Mamun, et al. Potential ecological risk of hazardous elements in different land-use urban soils of Bangladesh. Science of the Total Environment, 2015, 512/513: 94-102
- [31] Wu S, Peng S, Zhang X, et al. Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 148: 71-78

2 期

## Sources and Risk Assessment of Heavy Metal in Agricultural Soils Based on the Environmental Geochemical Baselines

LU Xinzhe<sup>1,2</sup> GU Anqing<sup>2</sup> ZHANG Yanwu<sup>2</sup> KANG Zhanjun<sup>2</sup> CHU Xianyao<sup>2</sup> HU Xuefeng<sup>1†</sup>

(1 School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China) (2 Zhejiang Institute of Geological Survey, Hangzhou 311200, China)

[ Objective ] To study the characteristics and risk of heavy metal contents in the agricultural Abstract soils highly disturbed by anthropogenic activities in the suburbs of a City, Zhejiang Province, Southeast China, and to establish Environmental Geochemical Baseline models of heavy metal elements, a total of 534 topsoil samples were collected in the study areas. [Methods] The contents of heavy metals, As, Cr, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, and inert elements, Li, Eu, Sc and Sm in the soils were analyzed. As and Hg were measured with the atomic fluorescence spectrometry; Pb and Zn, with the X-ray fluorescent spectroscopy (XRF); Cd, Cu, Ni, Li, Eu, Sc and Sm, with the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Using Li, Eu, Sc and Sm as standard factors, the Environment Geochemical Baseline models of the heavy metal elements were established. According to the Risk Control Standard for Soil Contamination of Agricultural Land (GB 15618-2018), the method of Single Factor Pollution Index were applied to assess the degree of heavy metal pollution in the study areas. While the enrichment factor (EF) and the potential ecological risk (PER) by individual metal and combined effect of metals were determined, by using the Environment Geochemical Baseline Values as standard factors. [Results] The contents of heavy metal elements, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn in the soils were in the ranges of  $2.28 \sim 106.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $0.04 \sim 4.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $16.00 \sim 221.0$  $mg \cdot kg^{-1}$ , 12.90 ~ 216.0  $mg \cdot kg^{-1}$ , 0.03 ~ 2.31  $mg \cdot kg^{-1}$ , 6.76 ~ 102.0  $mg \cdot kg^{-1}$ , 12.40 ~ 245.0  $mg \cdot kg^{-1}$  and 51.70 ~ 864.0 mg  $kg^{-1}$ , respectively. Choose the inert elements with the best correlations to heavy metals as the standard factors to obtain the Environment Geochemical baselines of As 11.13mg·kg<sup>-1</sup>, Cd 0.38mg·kg<sup>-1</sup>, Cr 57.49 mg·kg<sup>-1</sup>, Cu 43.86 mg·kg<sup>-1</sup>, Hg 0.30 mg·kg<sup>-1</sup>, Ni 21.55 mg·kg<sup>-1</sup>, Pb 51.91 mg·kg<sup>-1</sup> and Zn 132.7 mg·kg<sup>-1</sup>. A polluted rate of the monitoring points of the different heavy metals was in the decreasing order of Cd 59.55%> Cu 24.34%>Hg 17.42%>Pb 13.11%>Zn 12.36%> As2.81%>Cr 0.37%=Ni 0.37%.The concentration of Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, and Pb were higher than the Environment Geochemical Baseline Values in more than 40% of samples; those heavy metal elements were anthropogenically loaded into the agricultural soils of the study areas. Although large area of he study areas experienced moderate to serious level of pollution, most of the heavy metals showed low risk to the environment. Only Cd and Hg showed moderate to high risk to the environment. [Conclusions] Spatial analyses of EF and PER of the heavy metal elements by applying the GIS information system can effectively determine the source and scope of heavy metal pollution, and assess the potential ecological risks of heavy metal pollution for early warning in the study areas. Over 68.91% of the agricultural soils in the study areas were polluted by heavy metals to different extents, and 3.18% were severely polluted due to intensive anthropogenic activities. The polluted areas were mainly distributed nearby metal mines and printing and dyeing companies.

Key words Heavy mentals; Soils; Environmental geochemical baselines; Enrichment factors (EF); Potential ecological risk (PER)