

doi: 10. 11720/wtyht. 2021. 1497
杨育振,刘森荣,杨勇,等. 黄石市城市边缘区土壤重金属分布特征、风险评价及溯源分析[J]. 物探与化探,2021,45(5):1147-1156. [http://doi.org/10. 11720/wtyht. 2021. 1497](http://doi.org/10.11720/wtyht.2021.1497)
Yang Y Z, Liu S R, Yang Y, et al. Heavy metals in peri-urban soil of Huangshi: Their distribution, risk assessment and source identification [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2021, 45(5): 1147-1156. [http://doi.org/10. 11720/wtyht. 2021. 1497](http://doi.org/10.11720/wtyht.2021.1497)

黄石市城市边缘区土壤重金属分布特征、 风险评价及溯源分析

杨育振^{1,2}, 刘森荣^{1,2}, 杨勇³, 李丽芬^{1,2}, 刘圣华^{4,5}, 亢益华⁵,
费新强^{1,2}, 高云亮^{1,2}, 高宝龙^{1,2}

(1. 中国冶金地质总局 中南地质调查院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国冶金地质总局 矿产资源研究院, 北京 101300; 3. 湖北省地质局, 湖北 武汉 430022; 4. 中国地质科学院 水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061; 5. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘 要: 为掌握黄石市城市边缘区农用土壤环境质量现状, 在高密度表、深层土壤采样的基础上, 重点分析了土壤重金属元素的分布规律和特征, 对其进行了生态环境风险评价, 并对重金属元素成因进行了溯源分析。结果表明: 研究区土壤中的重金属元素 As、Pb、Hg、Cd、Zn、Ni、Cu 和 Cr 含量范围分别为 $(5.2 \sim 155.9) \times 10^{-6}$ 、 $(19.2 \sim 426.1) \times 10^{-6}$ 、 $(0.012 \sim 1.823) \times 10^{-6}$ 、 $(0.03 \sim 4.59) \times 10^{-6}$ 、 $(34.8 \sim 529.6) \times 10^{-6}$ 、 $(8.5 \sim 86.2) \times 10^{-6}$ 、 $(16.52 \sim 104.39) \times 10^{-6}$ 和 $(51.2 \sim 145.5) \times 10^{-6}$, 平均含量均超过区域土壤环境背景值, 且 Cd 超过农用地土壤风险筛选值。重金属污染物主要集中在表层 40 cm 以上土壤中, 土地类型中以水田和旱地污染为主, 污染物中以 Cd、As 和 Pb 为主要特征。水田中 As、Pb、Cu 和 Zn 为轻度污染, Cd 和 Hg 为中度污染, 而 Cr 和 Ni 无污染; 旱地和林地中 As、Pb 和 Hg 为轻度污染, Cd 为中度污染, 而 Cr、Cu、Ni 和 Zn 无污染。多元统计分析表明, 研究区土壤中 Cr 和 Ni 为自然源成因, 与成土母质相关; Cd 和 Pb、As 和 Hg 主要为人为源污染, 与黄石市高强度工矿业生产和硫化物矿物酸化释放有关; 而 Cu 和 Zn 为混合源成因, 部分来源于土壤环境背景, 部分来源于人类活动和工业生产排放。

关键词: 城市边缘区; 重金属; 分布特征; 源解析; 风险评价

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2021)05-1147-10

0 引言

土壤作为陆地生态系统的重要组成部分, 在物质和能量循环方面起着至关重要的作用。土壤作为城市绿地生态环境的物质基础, 是城市污染物的汇集地, 对城市污染物具有缓冲和净化作用。城区内强烈的人类活动、工业生产废弃物以及大气沉降等均会向土壤中排放重金属污染物^[1], 由于重金属污染物难于降解, 长期排放量超过土壤的承载能力, 造成重金属在土壤中富集。受生物累积作用的影响,

重金属污染的土壤将直接威胁陆地生态系统的安全, 尤其是处于食物链顶端的人类^[2]。城市边缘区土壤不仅需要承载城区远距离迁移输入地外源性重金属污染物^[3], 还叠加了城市边缘区自身越来越强烈的人类生活和工业生产产生的重金属排放, 致使城市边缘区土壤重金属污染加剧恶化, 严重影响了城市可持续发展和人民群众的身心健康, 其生态环境风险问题不容忽视, 日益引起学者关注^[4-12]。
黄石市作为湖北省经济总量第二的资源型城市, 素以金属矿产闻名, 市区范围内有色金属和黑色金属等高耗能、高污染企业较多。研究表明黄石市

收稿日期: 2020-10-27; 修回日期: 2021-01-22
基金项目: 湖北省自然资源厅科研项目 (ZRZY2019KY06)
第一作者: 杨育振 (1986-), 男, 高级工程师, 现从事环境地球化学调查研究工作。Email: 527657213@qq.com
通讯作者: 高宝龙 (1979-), 男, 正高级工程师, 现从事矿产勘查及矿产应用地球物理工作。Email: 45371309@qq.com

区的大气降尘重金属含量严重超标,其中以 Cu、Zn、As、Pb 和 Cd 污染最为突出^[13-14]。在黄石市区内的水体、湖底沉积物、土壤和蔬菜中发现了 Cr、Ni、Cd、Cu、Pb、As 和 Zn 重金属污染,其中 Cr 是最主要的致癌因子^[15-18]。由此可见,黄石市区内重金属污染存在于多种环境介质中。近年来,随着黄石市城市化进程的加快和经济的快速发展,城区开发边界逐渐扩展到城市边缘区,高污染企业逐渐向城市边缘区迁移,但由于多种土地利用形式并存、人类活动多样化以及污染源多元化等条件的限制,现阶段对黄石市城市边缘区土壤中重金属污染特征、污染来源以及生态风险等基本问题尚缺乏足够的认识。本研究以黄石市经济开发区为研究对象,通过高密度土壤样品采集分析,试图阐述黄石市城市边缘区土壤中重金属污染特征,厘定污染物的主要源区及其贡献,并评估其生态环境风险状况。本文不仅为城市边缘区土壤重金属污染研究提供研究思路,也为当地环

境保护部门提供了基础环境调查数据,旨在保障人民群众的“菜篮子”和“粮仓”的食品安全。

1 材料与方法

1.1 样品采集

黄石市位于鄂东南,地势西南高,东北低,由西南向东北倾斜;属亚热带季风气候,四季分明,雨量充沛。研究区位于黄石市经济开发区,大王山—九两山南侧,大冶湖北侧。根据 1:25 万《湖北省鄂州—黄石经济带多目标地球化学调查》项目中黄石市表层土壤重金属元素空间分布规律,按照土地性质选取 15 个研究地块,分别为旱地地块 D1~D5,林地地块 F1~F3,水稻田地块 P1~P7,其中水稻田为水旱轮作地。选取其中 2 个水稻田地块 P6 和 P7 为重点研究区,进行纵剖面研究。研究区区域位置和采样点详细分布如图 1 所示。

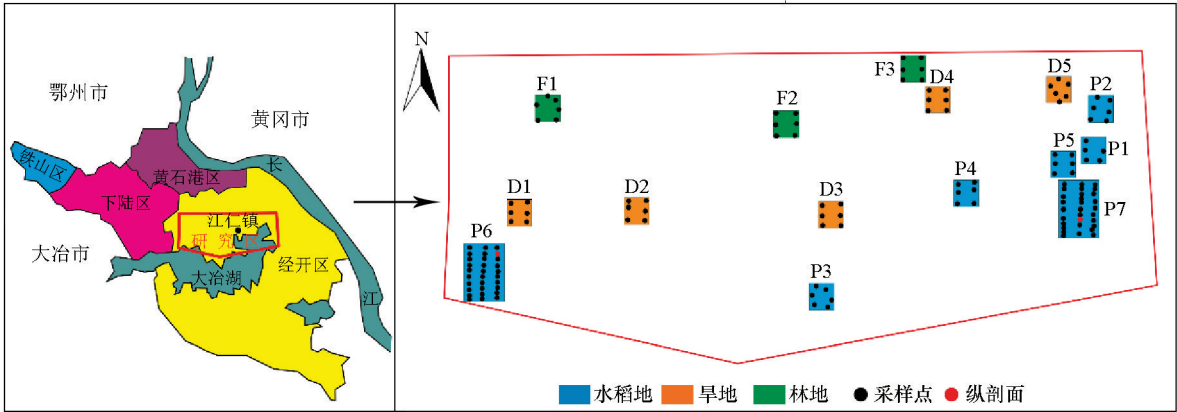


图 1 研究区区域位置和采样点位示意
Fig.1 Study area and location of sampling sites

一般研究区的每个地块面积为 6 000 m²,按照 200 m×100 m 网格布设采样点 6 个;重点研究区每个地块面积 10 000 m²,按照 100 m×40 m 网格布设采样点 30 个。根据每个地块布置的采样点位置,同点采集 0~20 cm 表层土壤样品和 20~40 cm 深层土壤样品,另外在 2 个重点研究区布置 1 m 纵深土壤剖面;按照 10 cm/样采集。按照不低于总样品数的 10%,共采集 30 件重复样品。为提高每个采样点上样品的代表性,样品为多点组合,采样时应在采样点附近 3~5 处分别采集。

1.2 样品处理与分析方法

在野外用竹铲剔除与金属采样器接触的部分土壤。样品经自然风干后,挑出根系、秸秆、石块、虫体等杂物。将各分样品充分混匀后合并成一个样品,采

用四分法留取 0.5~1.0 kg 样品。经玛瑙研磨后过 200 目(0.075 mm)筛,装入样品袋中送实验室测试。

pH 值采用 pHSJ-4f 型酸度计测定,分析方法及检出限执行 NY/T 1377—2007 标准。Cu、Cd、Cr、Pb、Zn 和 Ni 总量采用 M90 型电感耦合等离子体质谱仪分析,分析方法及检出限执行 HJ 803—2016 标准;As 和 Hg 总量采用 AFS3000 型氰化物发生—原子荧光光度计分析,分析方法及检出限执行 GB/T 22105.1—2008 和 GB/T 22105.2—2008 标准。本次测试工作通过外部监控和内部监控来控制分析质量。按照《农田土壤环境质量检测技术规范》(NY/T 395—2012)的要求,本批次样品共测试盲样样品 19 件,重复样 40 件;盲样样品所有检测项目均控制在合格范围内,合格率 100%,重复样样品所有检测

项目合格率均大于 90%。

1.3 统计分析与环境风险评价方法

数据统计分析采用 SPSS17.0 和 EXCEL2019 软件。相关分析计算 Pearson 相关系数,系统聚类分析采用 Pearson 相关性进行聚类,主成分分析采用相关性矩阵提取 3 个主因子。除特殊申明外,本文数据分析均采用实验室测试的重金属元素原始含量数据,而非标准化数据。

土壤重金属污染风险评价常用方法包括富集因子法、内梅罗指数法、地累积指数法以及潜在生态风险指数法。虽然富集因子法、内梅罗指数法以及潜在生态风险指数法均能判断表生环境介质中人为污染状况,但是参比元素含量的不确定性、人为夸大或缩小某些因子的影响以及忽视重金属毒性加权或拮抗作用等缺点的存在使得这些评价方法在大区域范围内应用时出现偏离客观事实的情况^[19-21]。本文拟采用地累积指数法(I_{geo})^[22]结合聚类分析对研究区土壤重金属污染风险进行定量评价。该方法除了考虑人为污染因素之外,还综合考虑了环境地球化学背景值以及成岩作用对土壤背景值的影响,客观地反映了土壤重金属富集程度。其计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2(C_n / KB_n)$$

式中: C_n 为污染物的实测浓度; B_n 为污染物的地球化学背景值,本研究的区域背景值是依据《湖北省鄂州—黄石沿江经济带多目标区域地球化学调查》项目报告中950件土壤样品计算所得; K 是考虑自

然成岩作用所引起背景值变动而选取的系数,通常情况下为 $1.5^{[23]}$ 。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属含量

从表 1 可知,研究区土壤 pH 值范围为 4.90~8.41,少部分处于强酸性状态,但从平均值6.72~7.26 和中位数 7.19 来看,土壤整体处于中性。研究区土壤中的重金属元素 As、Pb、Hg、Cd、Zn、Ni、Cu 和 Cr 含量范围分别为 $(5.2 \sim 155.9) \times 10^{-6}$ 、 $(19.2 \sim 426.1) \times 10^{-6}$ 、 $(0.012 \sim 1.823) \times 10^{-6}$ 、 $(0.03 \sim 4.59) \times 10^{-6}$ 、 $(34.8 \sim 529.6) \times 10^{-6}$ 、 $(8.5 \sim 86.2) \times 10^{-6}$ 、 $(16.52 \sim 104.39) \times 10^{-6}$ 和 $(51.2 \sim 145.5) \times 10^{-6}$,变异系数为 0.19~1.24,其中 Hg(1.24)的变异系数最高,As、Pb 和 Cd 次之(>0.60),Zn 为 0.50,Ni、Cu 和 Cr 较低(<0.40)。对研究区土壤重金属元素含量进行单样本 K-S 正态分布假设检验,发现 Hg、As、Pb 和 Cd 的概率均为 0,小于显著性水平 0.050,呈正偏非正态分布。进一步进行对数正态分布假设检验,Hg、As、Pb和Cd的概率分别为 0.076、0.950、0.143 和 0.469,且高于显著性水平 0.050,因此判断这些元素服从对数正态分布,含有部分高值异常点;而 Cu 和 Ni 的概率为 0.247、0.062,均大于显著性水平 0.050,呈正态分布(图 2)。表层土壤样本和深层土壤样本与总体样本相似,Hg、As、Pb 和 Cd 呈对数正态分布,Cu 和 Ni 呈正态分布。虽然在总样本中Zn(0.039)和Cr(0.023)呈对数正态分布,

表 1 研究区土壤样品重金属描述性统计数据
Table 1 Statistical summary of heavy metals in soil of study area

参数		pH	As	Pb	Hg	Cd	Zn	Ni	Cu	Cr
平均值	水田 (N=180)	7.26	26.7	70.7	0.170	0.55	152.9	42.6	51.99	96.4
	旱地 (N=60)	6.90	25.5	84.5	0.136	0.76	131.9	32.4	38.80	83.7
	林地 (N=36)	6.72	21.6	56.9	0.106	0.48	112.1	32.2	37.82	89.0
富集系数	水田 (N=180)		2.94	2.70	4.15	5.02	2.08	1.36	1.76	1.30
	旱地 (N=60)		2.81	3.22	3.32	6.95	1.79	1.04	1.32	1.13
	林地 (N=36)		2.38	2.17	2.58	4.32	1.52	1.03	1.28	1.20
	最大值	8.41	155.9	426.1	1.823	4.59	529.6	86.2	104.39	145.5
	最小值	4.90	5.2	19.2	0.012	0.03	34.8	8.5	16.52	51.2
	中位数	7.19	21.4	57.3	0.090	0.43	136.0	38.3	48.80	90.0
	变异系数	0.10	0.70	0.66	1.24	0.86	0.52	0.36	0.34	0.19
	区域背景值	6.87	9.1	26.2	0.041	0.11	73.6	31.2	29.5	74.2
风险筛选值	水田		25		0.6					
	其他		30	120	2.4	0.3	250	100	100	200

注:元素含量单位为 10^{-6} ;平均值按照土地使用性质分为水田、旱地和林地,包括表层土壤和深层土壤;最大值、最小值、中位数以及变异系数按照所有样品进行统计计算;区域背景值依据“湖北省鄂州—黄石沿江经济带多目标区域地球化学调查”项目报告中950件土壤样品计算所得;风险筛选值采用《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中 $6.5 < pH \leq 7.5$ 的值,对于水旱轮作地,采用其中较严格的风险筛选值。

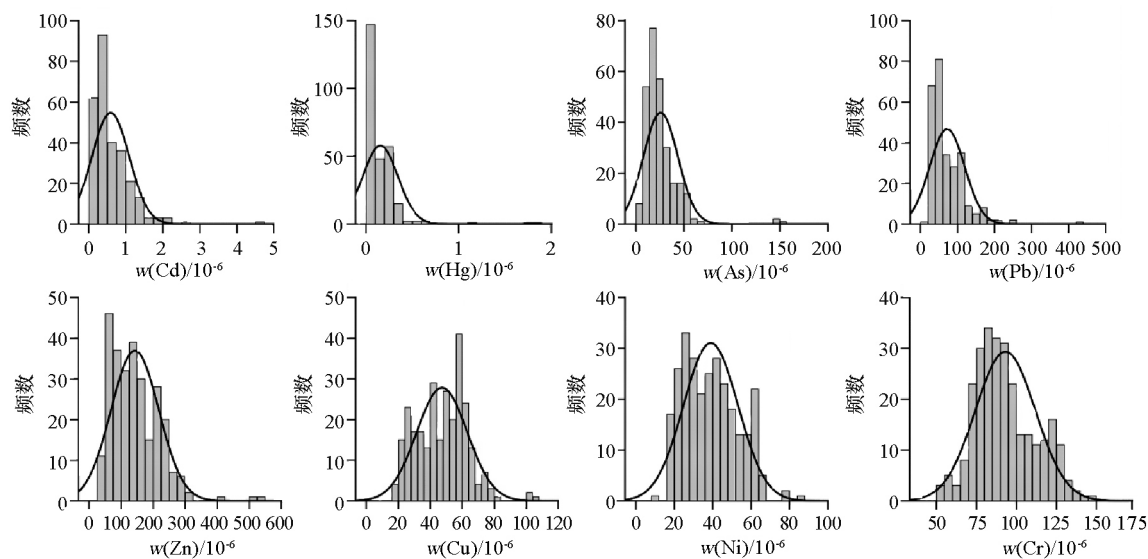


图 2 土壤样品中重金属元素含量的柱状图^[3-4] (n=276)
Fig. 2 Histogram of heavy metals in soil (n=276)

但是在表层土壤样本和深层土壤样本中 Zn(0.265 和 0.130) 和 Cr(0.059 和 0.099) 呈显著的正态分布。概率分布规律和变异系数说明 Hg、As、Pb 和 Cd 在土壤中的分布不均一,其分布受到明显的人为因素干扰,而 Cu、Ni、Cr 和 Zn 分布较均一,其分布主要受母岩自然风化控制。

同区域土壤环境背景值相比,水田和旱地土壤中重金属平均含量均超过背景值,其中水田以 As、Pb、Hg、Cd、Zn、Ni、Cu 和 Cr 富集较明显,旱地以 As、Pb、Hg 和 Cd 富集较明显。虽然林地土壤受人类活动影响较小,但各重金属含量平均值也超过区域土壤环境背景值,总体上 As、Pb、Hg 和 Cd 的富集程度小于水田和旱地,Zn、Ni、Cu 和 Cr 的富集程度小于水田,与旱地相当。由于研究区土壤整体处于中性范围,因此表 1 中风险筛选值采用《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中 $6.5 < \text{pH} \leq 7.5$ 的值。对于水旱轮作地,采用其中较严格的风险筛选值。从表 1 平均值可知,水田中 As 和 Cd,旱地和林地中 Cd 均超过农用地土壤污染风险筛选标准。从超标率来看,所有土壤中超标率排序为 $\text{Cd} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Hg}$ 。水田中 As、Cd 和 Pb 的超标率分别为 46%、68%和 7%;旱地中 As、Cd 和 Pb 的超标率分别为 37%、67%和 8%;林地中 As、Cd 和 Pb 的超标率分别为 25%、53%和 14%。

2.2 土壤重金属垂直分布特征

为了更好地认识研究区土壤中重金属的分布特征,对比分析了同点位的表层土壤(0~20 cm)和深层土壤(20~40 cm)中的重金属元素含量。为方便

比较和统一化原始数据的量纲,按照下列标准化规则对原始重金属含量数据进行标准化处理:
标准化值 = $\begin{cases} \lg(X_i) & (\text{pH、As、Pb、Cd、Zn、Ni 和 Cu}), \\ X_i & (\text{Hg 和 Cd}). \end{cases}$

式中: X_i 为 pH 和重金属元素的原始含量值。如图 3 所示,将标准化值制作箱形图。对比图 3 中水田、旱地和林地表层和深层土壤中重金属元素含量可知:在水田中,表层土壤中 As、Pb、Hg 以及 Cd 含量均要高于深层土壤,而其他重金属含量表层与深层土壤中含量相当;在旱地中,深层土壤中各重金属含量略微高于表层土壤,但 Hg 在深层土壤中的含量远高于表层土壤,是其中的 2 倍;在林地中,除 Zn 之外表层和深层土壤具有比较一致的重金属元素含量,但总体上深层土壤重金属元素含量分布范围要大于表层土壤。无论是水田还是旱地,Hg 和 Cd 都具有较大的(平均值-中位数)值、四分位差(Q3-Q1)以及最大值,说明在水田和旱地中存在极强的 Hg 和 Cd 污染点位,是水田和旱地的主要人为污染重金属元素。

由于水旱轮作的特点,水田土壤中的氧化还原环境相对不稳定,其中的重金属元素的迁移转化规律复杂多变;其次研究区典型重金属污染物主要分布在水田中;因此我们进一步选取水田地块中 P6 地块 6 号采样点和 P7 地块 23 号采样点作为重点研究点,分析了土壤重金属元素垂直剖面分布情况。从图 4 所示剖面中不难看出,重金属污染物主要分布在 40 cm 以上,Hg、As 和 Pb 含量高于区域背景值而低于风险筛选值,而 Cd 含量却远高于背景值,甚至高于风险筛选值。但 40 cm 以下重金属含量快速下降,90 cm~1 m 后逐渐接近区域背景值。Zn、Cu、

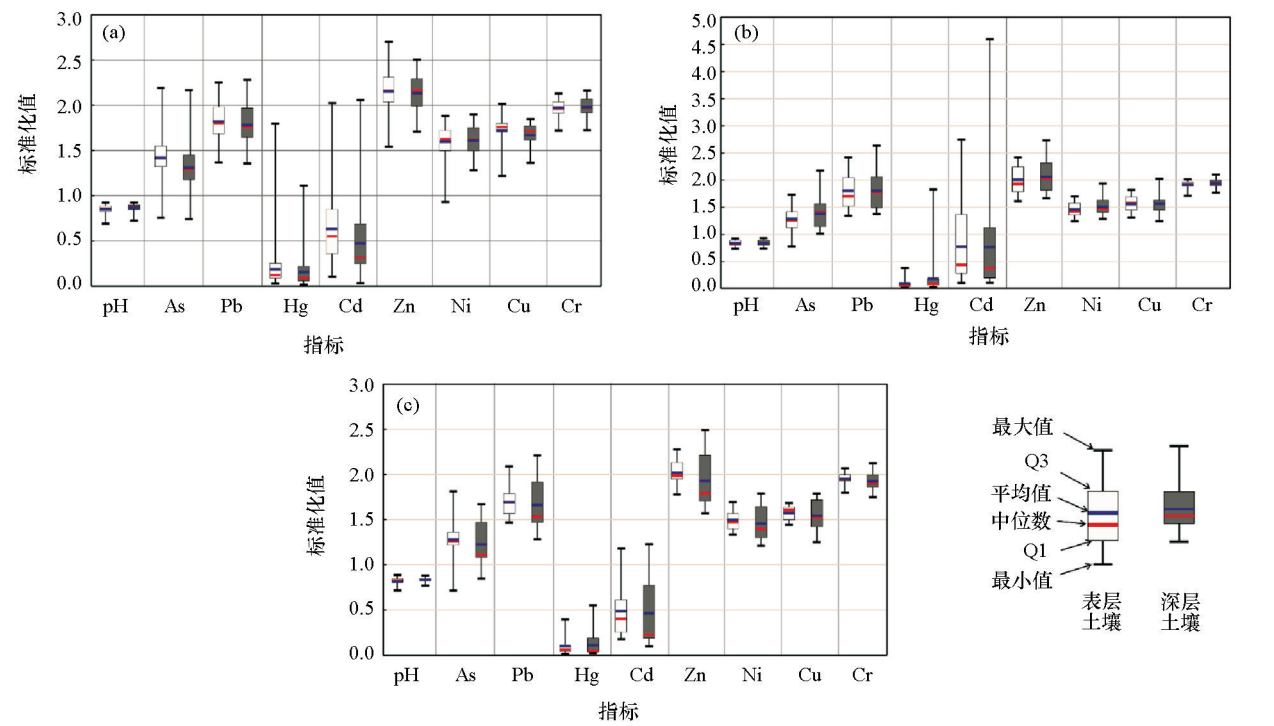


图 3 深层土壤与表层土壤中 pH 和各重金属对比

Fig. 3 Comparison of pH and heavy metals content between the topsoil and the deepsoil

Ni 和 Cr 在 70 cm 以上土壤中含量基本保持一致,均高于区域背景值而低于风险筛选值,但在 70 cm 以下深度含量开始下降,同样在 90 cm~1 m 后逐渐恢复到区域背景值附近。剖面中所有重金属含量均高于区域背景值的结果说明了研究区具有较高的重金属背景值,这与研究区的区域铜铁矿床富集有关,因为重金属元素常伴生于黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、辉钼矿等硫化物矿物中。因此,在进行研究区的重金属污染风险评价过程中不可忽视研究区高背景值对重金属元素含量的影响。

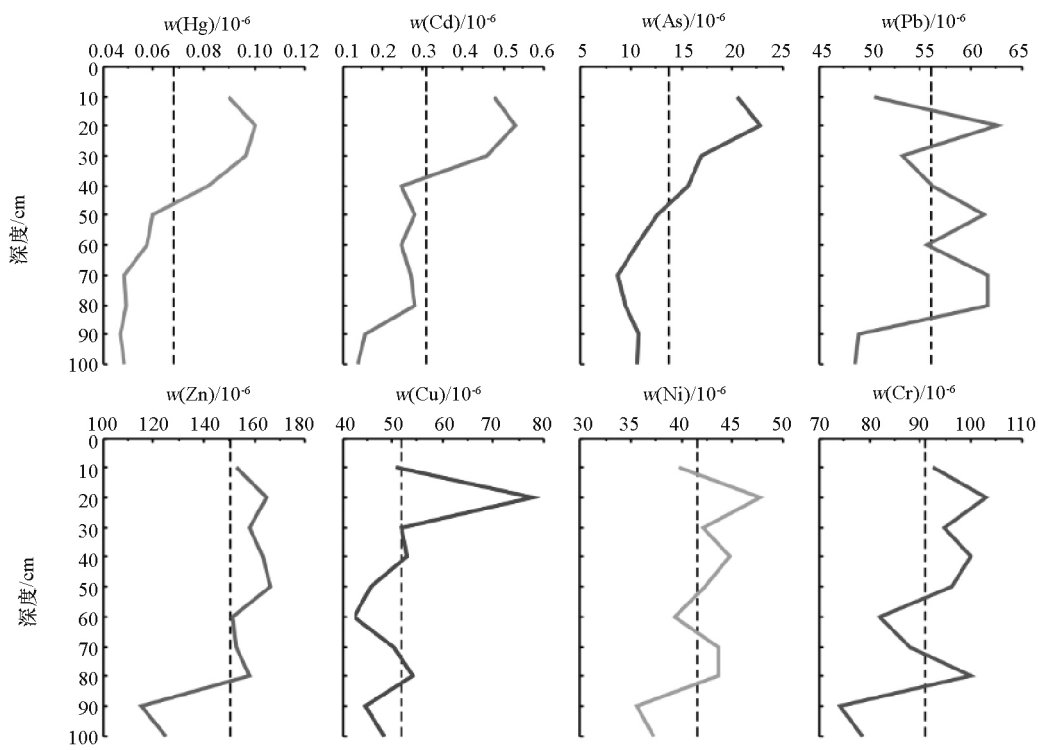
2.3 重金属污染生态环境风险评价

以鄂州—黄石区域环境地球化学背景值为标准,计算研究区表层土壤 8 种重金属的地累积指数(表 2)。从平均地累积指数来看,研究区表层土壤地累积指数大小依次为: Cd>Hg>As>Pb>Zn>Cu>Cr>Ni。从污染范围和污染程度来看,几乎所有的表层土壤都存在不同程度 Cd 污染,其中 71.7%在中度污染以上,9.4%处于强—较强污染程度;Hg 污染的表层土壤占比为 75.4%,主要集中处于轻度—中强污染程度(73.9%),但有 2 个采样点位受到了强—较强污染;As 污染的表层土壤占比为 85%,主要处于轻度—中度污染程度(81.9%);Pb 污染的表

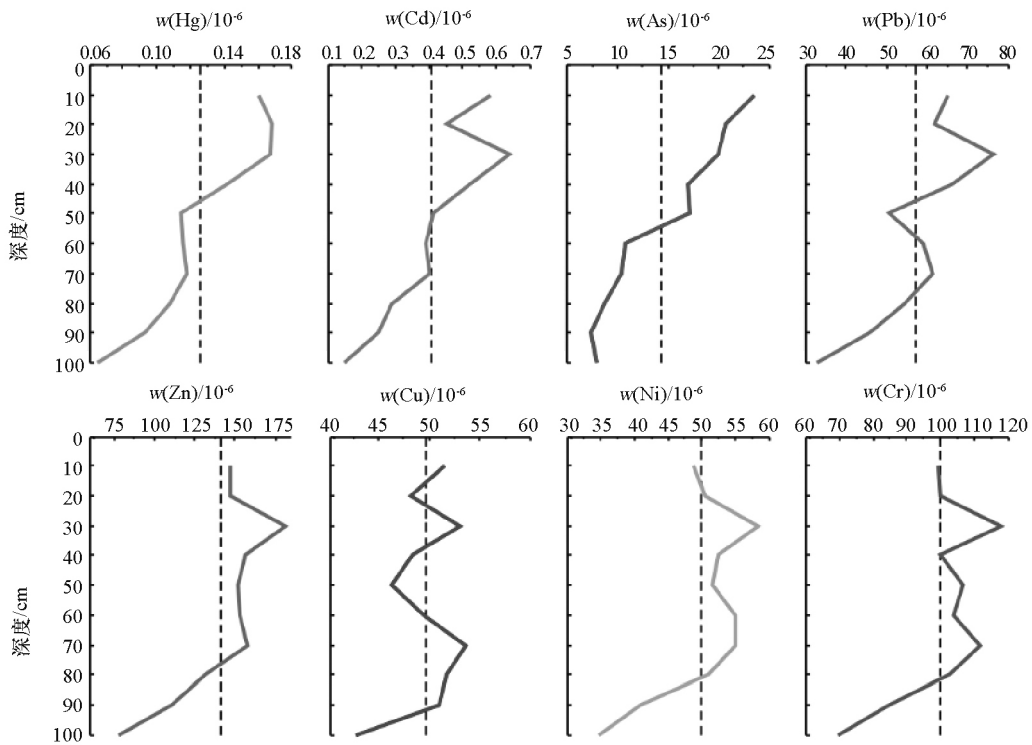
层土壤占比为 79%,主要为轻度—中度污染;Cu 和 Zn 污染的土壤占比分别为 61.6%和 63.7%,且主要为轻度污染,少部分为中度污染;而 Cr 和 Ni 污染的土壤占比最低,分别为 15.9%和 28.3%,基本为无污染—轻度污染。对比不同土地类型表层土壤重金属平均地累积指数不难发现(表 3),水田中 As、Pb、Cu 和 Zn 为轻度污染,Cd 和 Hg 为中度污染而 Cr 和 Ni 无污染;旱地和林地中 As、Pb 和 Hg 为轻度污染,Cd 为中度污染而 Cr、Cu、Ni 和 Zn 无污染。上述研究区表层土壤中重金属污染程度明显高于全国和湖北省农田土壤平均水平,但主要重金属污染元素相同^[24]。虽然 As、Pb、Cu、Zn、Cd 和 Hg 存在不同程度的轻—中度污染,但前人研究表明黄石市的农业土壤中重金属化学形态分布以稳定的残渣态为主^[25-26],不易迁移转化,其生物毒性也较小。

2.4 重金属污染源解析

多元统计分析主要用于从数量庞大、类型众多的样品数据中发现变量背后的相互关系和统计规律,已经广泛应用于土壤重金属污染源的识别,其中的相关分析、聚类分析以及主成分分析是识别土壤重金属自然源和人为源的主要方法。相关分析和聚类分析主要用以衡量重金属元素间的相关密切程



(a) P6地块6号采样点剖面



(b) P7地块23号采样点剖面

图 4 水田重金属元素含量(图中虚线表示在该剖面中重金属元素平均含量)

Fig. 4 Heavy metals content profiles in paddy land (the dotted line denoted average content in this profile)

度。主成分分析是将若干个主成分线性组合为各重金属元素含量。通常认为相关性高的元素组合具有同源性,因此,利用不同多元统计分析方法获得的元素组合信息,结合区域地球化学环境背景和人类活动特征可以对土壤重金属污染源进行多方位的解析。

土壤中重金属的来源分为自然源和人为污染源,其中人为污染源主要来源于工业生产活动、交通运输、煤炭燃烧、污水灌溉以及化肥农药使用等。表4为研究区各土壤重金属元素之间的相关关系情况。从表中可见,Ni与Cr呈显著正相关,As与Hg

表 2 研究区表层土壤重金属地累积指数统计

Table 2 Statistics of accumulation index of heavy metals in the surface soil of the study area

元素	≤0	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	平均值	中位数	最小值	最大值
	无污染	轻度污染	中度污染	中强污染	强污染	较强污染				
As	20(14.5)	67(48.6)	46(33.3)	4(2.9)	1(0.7)		0.78	0.77	-1.40	3.51
Cd	7(5.1)	31(22.5)	50(36.2)	37(26.8)	12(8.7)	1(0.7)	1.64	1.66	-0.66	4.05
Cr	116(84.1)	22(15.9)					-0.30	-0.30	-1.12	0.28
Pb	29(21.0)	63(45.6)	39(28.3)	7(5.1)			0.68	0.58	-0.86	2.71
Cu	53(38.4)	84(60.9)	1(0.7)				0.07	0.21	-1.42	1.23
Hg	34(24.6)	49(35.5)	26(18.8)	27(19.6)	1(0.7)	1(0.7)	0.81	0.72	-2.36	4.87
Ni	99(71.7)	39(28.3)					-0.38	-0.29	-2.46	0.70
Zn	50(36.2)	69(50.0)	18(13.0)	1(0.7)			0.20	0.33	-1.67	2.19

注:表中分级标准依据文献[24];括号外数字表示落在该统计范围内的样品数量,括号内数字表示数量百分比。

表 3 不同土地类型表层土壤重金属平均地累积指数对比

Table 3 Index of geo-accumulation for heavy metals in different land use types of topsoil

I_{geo}	As	Cd	Cr	Pb	Cu	Hg	Ni	Zn
水田	0.94	1.69	-0.25	0.75	0.25	1.19	-0.24	0.36
旱地	0.48	1.68	-0.44	0.68	-0.30	0.04	-0.71	-0.12
林地	0.47	1.30	-0.31	0.34	-0.24	0.17	-0.57	-0.08
表层土壤	0.78	1.64	-0.30	0.68	0.07	0.81	-0.38	0.20

表 4 研究区土壤重金属含量之间的 Pearson 相关系数矩阵($n=276$)

Table 4 Pearson correlation coefficient matrix for concentrations of heavy metals in study area soil($n=276$)

元素	As	Cd	Cr	Pb	Cu	Hg	Ni	Zn
As	1							
Cd	0.388	1						
Cr	0.331	0.356	1					
Pb	0.444	0.907**	0.400	1				
Cu	0.468	0.337	0.326	0.282	1			
Hg	0.877*	0.348	0.338	0.390	0.468	1		
Ni	0.507	0.539	0.721*	0.542	0.662	0.577	1	
Zn	0.672	0.736*	0.571	0.724*	0.649	0.717*	0.883*	1

注:“*”表示在 0.01 水平(双侧)上,相关系数>0.700 或<-0.700 则显著相关。

呈显著正相关,Cd 和 Pb 呈显著正相关,Zn 与 Cd、Pb、Hg 和 Ni 均为显著正相关,Cu 与 Ni、Zn 呈中等正相关。聚类分析显示 8 种重金属元素共聚为 3 类元素组合,分别为 Cd 和 Pb、Ni、Zn、Cu 和 Cr,以及 As 和 Hg,该聚类结果与相关性分析结果一致(图 5)。表 5 为对研究区土壤中 8 种重金属进行主成分分析的结果。提取前 3 个主成分,累积贡献率达到 86%,可以反映原始数据的绝大部分信息。第一主成分(PC1)具有较高载荷的元素为 Cr、Ni、Cu 和 Zn,第二主成分(PC2)具有较高载荷的元素为 Cd 和 Pb,第三主成分(PC3)具有较高载荷的元素为 As 和 Hg。结合上述 3 种多元统计分析结果可知,Cr、Ni、Cu 和 Zn 为同一污染源,Cd 和 Pb 为一污染源,而 As 和 Hg 为另一污染源。通过对土壤母质分析后认为,土壤中的 Ni 和 Cr 可能来源于土壤母质和

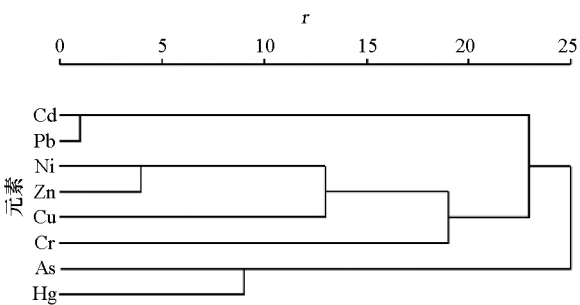


图 5 研究区土壤重金属聚类树状图($n=276$)

Fig.5 Hierarchical clustering of heavy metals in study area soil ($n=276$)

地球化学活动,而 Pb、Hg 和 Cd 等重金属元素的分布则多与人为活动因素相关^[27-31]。因此,笔者推断 Cr 和 Ni 来自于成土母质,主要受到元素地球化学性质和环境因素控制。Cr 和 Ni 含量具有相对较低

表 5 研究区土壤重金属主成分分析旋转成分矩阵 ($n=276$)

Table 5 Varimax-rotated factor (three-factor)

model for soil samples ($n=276$)

元素	PC1	PC2	PC3
Cr	0.858	0.180	0.034
Ni	0.857	0.297	0.312
Cu	0.635	0.110	0.458
Zn	0.606	0.574	0.490
Cd	0.200	0.948	0.158
Pb	0.228	0.934	0.195
Hg	0.186	0.138	0.913
As	0.203	0.236	0.848
方差/%	30.101	28.850	27.041
累积方差/%	30.101	58.951	85.992

的空间变异系数以及服从正态分布的结果同样支持其自然来源的推论。结合 Cu 和 Zn 含量的中等空间分异特征和部分采样点位的轻度污染情况,虽然 Cu 和 Zn 与 Cr 和 Ni 具有高度正相关关系,但是 Cu 和 Zn 为混合源,主要来源于岩石的风化和土壤母质,同时叠加了部分人类活动和工业生产的重金属排放特征。考虑到黄石市为工矿农业生产大市,矿产开采、金属冶炼加工企业较多,推断 Cd 和 Pb、As 和 Hg 主要为人为源,来源于黄石市工矿生产活动的无组织粉尘和烟气排放、开采过程中硫化物矿物中重金属元素的活化释放。该推断与这些重金属元素的空间高分异性以及呈对数正态分布的规律一致。

3 结论

1) 研究区土壤中所有重金属的平均含量均超过区域背景值,并且 Cd 还超过了《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618—2018)规定的风险筛选值,水田中的 As 同样超过风险筛选值。超标率表明,研究区土壤中以 Cd、As 和 Pb 为主要特征污染物。

2) 总体上,研究区表层土壤重金属元素含量高于深层土壤,土地类型水田和旱地污染风险大于林地。垂直剖面研究表明重金属污染物主要集中在表层 40 cm 以上土壤中。由于研究区处于沿长江区域铜铁矿床成矿带,土壤重金属元素背景值高于区域土壤环境背景值。

3) 生态风险评价表明,研究区土壤中的最主要污染物为 Cd,污染程度达中度污染,污染范围涵盖研究区所有土壤类型;As、Pb、Hg、Cu 和 Zn 在不同类型土壤中呈现轻度—中度不同程度的污染,而 Cr 和 Ni 在研究区土壤中几乎全部处于无污染现状。

4) 相关分析、聚类分析以及主成分分析结果均表明,研究区土壤中 Cr 和 Ni 为自然源成因,Cd 和 Pb、As 和 Hg 主要为人为源污染,而 Cu 和 Zn 为混合源成因。

致谢:感谢中国地质大学(武汉)地球科学学院李方林教授在本文写作过程中提出的意见和建议。

参考文献 (References):

[1] Pan L B, Wang Y, Ma J, et al. A review of heavy metal pollution levels and health risk assessment of urban soils in Chinese cities [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 1055 – 1069.

[2] Akinwunmi F, Akinhanmi T F, Atobatele Z A, et al. Heavy metal burdens of public primary school children related to playground soils and classroom dusts in Ibadan North-West local government area, Nigeria [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2017, 49:21 – 26.

[3] Yu G Y, Qin X F, Xu J, et al. Characteristics of particulate-bound mercury at typical sites situated on dust transport paths in China [J]. Science of the Total Environment, 2019, 648:1151 – 1160.

[4] Yuan G L, Sun T H, Han P et al. Environmental geochemical mapping and multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils of a closed steel smelter: Capital Iron & Steel Factory, Beijing, China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 130:15 – 21.

[5] Yuan G L, Sun T H, Han P, et al. Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: Typical urban renewal area in Beijing, China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 136:40 – 47.

[6] Duan X C, Yu H H, Ye T R, et al. Geostatistical mapping and quantitative source apportionment of potentially toxic elements in top-and sub-soils: A case of suburban area in Beijing, China [J]. Ecological Indicators, 2020, 112: 106085.

[7] Lin Y, Han P, Huang Y, et al. Source identification of potentially hazardous elements and their relationships with soil properties in agricultural soil of the Pinggu district of Beijing, China: Multivariate statistical analysis and redundancy analysis [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 173:110 – 118.

[8] Wang A T, Wang Qi, Li Jun, et al. Geo-statistical and multivariate analyses of potentially toxic elements' distribution in the soil of Hainan Island (China): A comparison between the topsoil and subsoil at a regional scale [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2019, 197:48 – 59.

[9] 邹玲,王翠红,李洪斌,等. 长沙市边缘带菜园土壤重金属含量及污染现状评价[J]. 湖南农业大学学报:自然科学版,2009, 35(1):107 – 110.

Zou L, Wang C H, Li H B, et al. Assessment on contents of heavy metal and its pollution situation in vegetable soils at peri-urban area of Changsha [J]. Journal of Hunan Agricultural University: Natural Sciences, 2009, 35(1):107 – 110.

- [10] 田帅,冯万忠,高彩云. 城市边缘区土壤重金属污染及其生态环境效应研究进展[J]. 宁夏农林科技,2013,54(3):52-55.
Tian S, Feng W Z, Gao C Y. Research progress of heavy metal pollution and its eco-environmental effect in the urban fringe area [J]. Ningxia Journal of Agricultural and Forest Science and Technology, 2013, 54(3):52-55.
- [11] 阎伍玖. 芜湖市城市边缘区土壤重金属污染空间特征研究[J]. 地理科学,2008,28(2):282-285.
Yan W J. Heavy metal pollution in soils of peri-urban zone of Wuhu city [J]. Scientia Geographica Sinica, 2008, 28(2):282-285.
- [12] 庄腾飞,柳云龙,章立佳,等. 上海城郊土壤重金属含量的空间变异与分布特征——以上海市闵行区为例[J]. 长江流域资源与环境,2012,21(S1):99-104.
Zhuang T F, Liu Y L, Zhang L J, et al. Spatial variability and distribution of soil heavy metals content in suburbs of Shanghai — A case study of Minhang Shanghai city [J]. Resources and Environmental in the Yangtze Basin, 2012, 21(S1):99-104.
- [13] 虎彩娇,成海容,李锦伦,等. 黄石市大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中元素特征及重金属生态风险评价[J]. 环境化学,2018,37(1):138-145.
Hu C J, Cheng H R, Li J L, et al. Characteristics of elements and ecological risk assessment of heavy metals in PM₁₀ and PM_{2.5} in Huangshi [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(1):138-145.
- [14] 姚瑞珍,张勇,王亚良,等. 黄石市大气降尘中重金属污染特征与评价[J]. 地球与环境,2016,44(2):212-218.
Yao R Z, Zhang Y, Wang Y L, et al. Distribution characteristics and risk assessment of heavy metals in atmosphere dustfall of Huangshi city, China [J]. Earth and Environment, 2016, 44(2):212-218.
- [15] 马鑫,尹刚,吴乐和. 黄石市某钢铁厂周边苔藓植物重金属含量研究及污染评价[J]. 湖北农业科学,2019,58(10):51-56.
Ma X, Yin G, Wu L H. Research on content of heavy metals in moss around a steel mill and its pollution assessment in Huangshi city [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2019, 58(10):51-56.
- [16] 许大毛,张家泉,占长林,等. 有色金属冶炼厂周边地表水和农业土壤中重金属污染特征与评价[J]. 环境化学,2016,35(11):2305-2314.
Xu D M, Zhang J Q, Zhan C L, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in surface water and agricultural soil around the Nonferrous Metal Smelter [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(11):2305-2314.
- [17] 年夫喜,陈会,黎南关,等. 黄石市青山湖底泥重金属污染评价分析[J]. 人民长江,2014,45(16):22-25.
Nian F X, Chen H, Li N G, et al. Analysis and assessment on heavy metal pollution in bottom mud of Qingshan Lake in Huangshi city [J]. Yangtze River, 2014, 45(16):22-25.
- [18] 尹晓蛟,唐利君,曾庆春,等. 黄石废弃采石场人工植被修复后重金属含量特征及污染评价[J]. 湖北林业科技,2018,47(1):34-44.
Yin X J, Tang L J, Zeng Q C, et al. Distribution and pollution assessment of heavy metals in soils after artificial vegetation restoration in abandoned quarries in Huangshi [J]. Hubei Forestry Science and Technology, 2018, 47(1):34-44.
- [19] 张秀芝,鲍征宇,唐俊红. 富集因子在环境地球化学重金属污染评价中的应用[J]. 地质科技情报,2006,25(1):65-72.
Zhang X Z, Bao Z Y, Tang J H. Application of enrichment factor in evaluation of heavy metals contamination in the environmental geochemistry [J]. Geological Science and Technology Information, 2006, 25(1):65-72.
- [20] 孟昭虹,高玉娟. 黑龙江生态省土壤重金属分布特征及其生态风险评价[J]. 安徽农业科学,2008,36(31):13819-13821, 13830.
Meng Z H, Gao Y J. Distribution characteristics of heavy metals in soil of Heilongjiang ecological province and its ecological risk assessment [J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2008, 36(31):13819-13821, 13830.
- [21] 郭笑笑,刘丛强,朱兆洲,等. 土壤重金属污染评价方法[J]. 生态学杂志,2011,30(5):889-896.
Guo X X, Liu C Q, Zhu Z Z, et al. Evaluation methods for soil heavy metals contamination: A review [J]. Chinese Journal of Ecology, 2011, 30(5):889-896.
- [22] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. Geojournal, 1969, 2(3):108-118.
- [23] Salomons W, Förstner U. Metals in the hydrocycle [M]. Berlin Heidelberg:Springer-Verlag, 1984:63-98.
- [24] 陈文轩,李茜,王珍,等. 中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价[J]. 环境科学,2020,41(6):2822-2833.
Chen W X, Li Q, Wang Z, et al. Spatial distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in arable land soil of China [J]. Environmental Science, 2020, 41(6):2822-2833.
- [25] 张丽,李秀,张家泉,等. 黄石市典型农业土壤中重金属污染水平及评价[J]. 环境科学与技术,2014,37(12):230-235.
Zhang L, Li X, Zhang J Q, et al. Concentration and assessment of heavy metals in the typical agricultural soil from Huangshi city [J]. Environmental Science and Technology, 2014, 37(12):230-235.
- [26] Förstner U, Ahlf W, Calmano W, et al. Sediment criteria development-contributions from environmental geochemistry to water quality management [M]. Berlin Heidelberg:Springer-Verlag, 1990:311-338.
- [27] Stafilov T, Šajin R, Boev B, et al. Distribution of some elements in surface soil over the Kavadarci region, Republic of Macedonia [J]. Environmental Earth Sciences, 2010, 61(7):1515-1530.
- [28] Micó C, Recatalá L, Peris M, et al. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis [J]. Chemosphere, 2006, 65(5):863-872.
- [29] 乔胜英,李望成,何方,等. 漳州市城市土壤重金属含量特征及控制因素[J]. 地球化学,2005,34(6):635-642.
Qiao S Y, Li W C, He F, et al. Characteristics and controlling factors of heavy metal contents in urban soils in Zhangzhou city, Fujian province [J]. Geochimica, 2005, 34(6):635-642.
- [30] 赵靓,梁云平,陈倩,等. 中国北方某市城市绿地土壤重金属空

间分布特征、污染评价及来源解析[J]. 环境科学,2020,41(12):5552-5561.

Zhao L, Liang Y P, Chen Q, et al. Spatial distribution, contamination assessment, and sources of heavy metals in urban green space soil of a Northern city in China [J]. Environmental Science,2020,41(12):5552-5561.

[31] Yang Q Q, Li Z Y, Lu X N, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2018, 642:690-700.

Heavy metals in peri-urban soil of Huangshi:
Their distribution, risk assessment and source identification

YANG Yu-Zhen^{1,2}, LIU Sen-Rong^{1,2}, YANG Yong³, LI Li-Fen^{1,2}, LIU Sheng-Hua^{4,5},
KANG Yi-Hua⁵, FEI Xin-Qiang^{1,2}, GAO Yun-Liang^{1,2}, GAO Bao-Long^{1,2}

(1. Central South Geological Survey Institute, China Metallurgical Geology Bureau, Wuhan 430074, China; 2. Institute of Mineral Resources Research, China Metallurgical Geology Bureau, Beijing 101300, China; 3. Hubei Geological Bureau, Wuhan 430022, China; 4. Institute of Hydrology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang 050061, China; 5. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: To study the quality of the arable soil in peri-urban area of Huangshi City, the present research focused on analyzing heavy metals distribution characteristics, assessed its risk to environment, and subsequently identified its sources by multivariate statistical analysis based on high-density topsoil and subsoil sampling. The results show that the content of heavy metals in the soil is as follows: As ($5.2\times10^{-6}\sim155.9\times10^{-6}$), Pb ($19.2\times10^{-6}\sim426.1\times10^{-6}$), Hg ($0.012\times10^{-6}\sim1.823\times10^{-6}$), Cd ($0.03\times10^{-6}\sim4.59\times10^{-6}$), Zn ($34.8\times10^{-6}\sim529.6\times10^{-6}$), Ni ($8.5\times10^{-6}\sim86.2\times10^{-6}$), Cu ($16.52\times10^{-6}\sim104.39\times10^{-6}$) and Cr ($51.2\times10^{-6}\sim145.5\times10^{-6}$). The average content of Cd exceeds the regional soil environmental background value, and Cd even exceeds the soil risk screening value of agricultural land. Heavy metal pollutants are mainly concentrated in the topsoil above 40 cm. Among the land use types, paddy lands and dry lands are heavily polluted, and Cd, As and Pb are the main pollutants. In paddy lands, As, Pb, Cu and Zn exhibit slight pollution, Cd and Hg exhibit moderate pollution, whereas Cr and Ni do not exhibit pollution. In dry lands and forest lands, As, Pb and Hg exhibit slight pollution, Cd exhibits moderate pollution and Cr, Cu, Ni and Zn do not exhibit pollution. The multivariate statistical analysis indicates that Cr and Ni in the soil of the study area are of natural origin and related to the parent material of the soil. Cd, Pb, As and Hg are mainly of anthropogenic pollutants, which is related to high-intensity industrial and mining production and sulfide mineral acidification release in Huangshi City. However Cu and Zn constitute mixed sources, partly from soil environmental background, and partly from human activities and industrial production emissions.

Key words: peri-urban; heavy metals; distribution characteristics; source identification; risk assessment

(本文编辑:蒋实)