

湖北利川耕地土壤重金属分布及风险评价

冉露*, 陈固, 周富忠#

利川市土壤肥料工作站, 湖北 恩施

收稿日期: 2024年5月13日; 录用日期: 2024年6月14日; 发布日期: 2024年6月21日

摘要

采集、检测、统计分析了湖北省利川市338个耕地土样的镉、砷、铬、铅、汞等重金属含量, 并运用单因子指数、地累积指数和潜在生态危害单项指数对单个重金属污染程度进行了评价, 还运用内梅罗指数、潜在生态危害指数进行了重金属污染程度的综合评价。结果表明, 利川耕地镉存在轻微污染, 且污染指数最高、程度最重, 均值超过GB15618-2018标准制定的最严风险筛选值, 56.80%的样点处于黄区, 1个样点为红区; 其次为砷, 有17.16%的样点处于黄区; 铬、铅、汞基本处于绿区, 未造成污染; 综合评价内梅罗指数为轻微污染、潜在生态危害指数为低污染水平。5种重金属间相关性极显著, 可能来源具有相似性; 镉与土壤有机质、pH极显著相关; 铅与土壤有机质显著相关、与pH极显著相关; 砷与土壤pH极显著相关。这为利川优质高山水稻、高山蔬菜、地道药材、“利川红”茶叶等特色产业的区域规划和健康发展提供了重要依据。

关键词

湖北利川, 重金属, 空间分布, 相关性, 地累积指数, 内梅罗指数, 潜在生态危害指数

Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland soil of Lichuan, Hubei Province

Lu Ran*, Gu Chen, Fuzhong Zhou#

Lichuan Soil and Fertilizer Workstation, Enshi Hubei

Received: May 13th, 2024; accepted: Jun. 14th, 2024; published: Jun. 21st, 2024

Abstract

The content of cadmium, arsenic, chromium, lead, mercury and other heavy metals in 338 culti-

*第一作者。

#通讯作者。

vated soil samples from Lichuan City, Hubei Province was collected, detected, and statistically analyzed. The single factor index, land accumulation index, and potential ecological hazard single index were used to evaluate the degree of individual heavy metal pollution. The Nemer index and potential ecological hazard index were also used to comprehensively evaluate the degree of heavy metal pollution. The results showed that there was slight cadmium pollution in the farmland of Lichuan, with the highest pollution index and the heaviest degree, with an average exceeding the strictest risk screening value set by the GB15618-2018 standard. 56.80% of the sampling points were in the yellow area, and one sampling point was in the red area; Next is arsenic, with 17.16% of the samples located in the yellow zone; Chromium, lead, and mercury are mostly in the green zone and have not caused pollution; The comprehensive evaluation shows that the Nemer index is slightly polluted and the potential ecological hazard index is at a low pollution level. The correlation between the 5 heavy metals is extremely significant, and their sources may be similar; Cadmium is significantly correlated with soil organic matter and pH; Lead is significantly correlated with soil organic matter and extremely significantly correlated with pH; Arsenic is significantly correlated with soil pH. This provides an important basis for the regional planning and healthy development of characteristic industries such as high-quality high-altitude rice, high-altitude vegetables, authentic medicinal herbs, and "Lichuan Red" tea in Lichuan.

Keywords

Lichuan, Hubei, Heavy Metals, Spatial Distribution, Correlation, Geoaccumulation Index, Nemer Index, Potential Ecological Hazard Index

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

重金属一般系指密度 4.0 以上约 60 种元素或密度在 5.0 以上的 45 种元素[1]。从环境污染方面看,主要是指生物毒性显著的镉(Cd)、铬(Cr)、铅(Pb)、汞(Hg)以及类金属砷(As) 5 种[2],它们进入土壤、水体等环境后易造成污染,引起农作物产量和质量的下降,并可通过食物链危害人类的健康。主要表现在三个方面[3]:一是毒性强,致毒剂量小。镉、汞、铅、铬、砷等具有显著的生物毒性,在天然水体中微量即可产生毒性效应,产生毒性的范围大约在 1~10 mg/L 之间,毒性较强的汞、镉等产生毒性的浓度在 0.01~0.001 mg/L 之间,可以说是看不见、闻不到、摸不着。二是危害大,危及人体健康。生物从环境中摄取重金属会经过食物链的放大作用,在较高级生物体内成千万倍富集,然后通过食物进入人体,在人体的某些器官中积蓄造成慢性中毒,危害人体健康。例如,日本发生的水俣病(汞污染)和骨痛病(镉污染)等公害病,都是由重金属污染引起的,所以应严控重金属污染。三是治理难,降解慢,污染周期长。汞、镉、铅、铬等在水体中不能被微生物降解,而只能发生各种形态相互转化和分散、富集过程(即迁移)。水体中的某些重金属可在微生物作用下转化为毒性更强的化合物,如汞的甲基化作用就是典型例子。土壤一旦被污染,恢复到去污染状态需要很长时间。目前的医学发展,还没有特效的解毒药物可供使用,而进入到人体的重金属生物学半衰期相当长,如镉长达 10~30 年。

土壤是农业生产过程中不可或缺的自然资源,掌握农田土壤重金属的空间分布特征及污染程度,对于农田生态系统安全及人类健康意义十分重大。恩施州成土母质重金属含量高[4],耕地土壤中镉、铬等

重金属主要来源于自然条件下成土母岩(二叠系黑色岩系地层, 俗称“煤矸石、石煤”)的风化和淋溶, 镉等重金属元素在耕地中超过风险筛选值, 个别地区超过风险管控值[5]。利川是恩施州人口最多、面积最大的县级农业大市, 也是恩施“硒都”的重要组成部分, 成土母质重金属背景值高, 导致耕地重金属含量相对较高, 增加了多种农产品重金属超标风险。比如, 因硒与镉存在伴生现象[4], 六大支柱产业之一的黄连存在个别产区镉超标现象[6]; 近几年, 时有稻谷镉超标的事故发生, 大米品质受到影响, 高山优质水稻产业发展明显受阻; 利川特色产业——团堡山药在绿色食品基地认证中也出现过个别点位汞超标现象。当前利川对重金属的研究及污染风险评价, 主要局限于工矿区[7]和绿色食品生产基地等局部区域, 未见系统全面的报道。因此, 全面摸清利川耕地重金属背景值含量、分布及污染状况, 在制定当地蔬菜、药材、茶叶、优质水稻等特色产业的发展规划时, 可充分利用耕地无重金属污染的绿区, 有效规避重金属污染红区, 或采取必要的防控、治理措施利用好重金属轻度污染的黄区, 为利川农业及特色产业稳定健康高质量发展提供理论依据。

2. 材料与方法

2.1. 研究区域概况

利川地处湖北西南边陲, 属云贵高原东延部分, 巫山余脉和武陵山北上余脉交汇部, 清江、郁江发源地。东南接恩施、咸丰, 西北与重庆市的奉节、云阳、万州、石柱、黔江、彭水相邻。南北跨北纬 $29^{\circ}42' \sim 30^{\circ}39'$, 长 105 km, 属亚热带; 东西贯东经 $108^{\circ}21' \sim 109^{\circ}18'$, 宽 92 km, 国土面积 4605.53 km²。辖 14 个乡镇(办事处), 2021 年户籍总人口 91.75 万, 常住人口 71.44 万。是恩施州面积最大、人口最多的县级市。境内山地、峡谷、丘陵、山间盆地及河谷平川相互交错, 120 余万亩耕地镶嵌其间, 占国土面积的 17.39%。城区位于中部盆地偏东部位, 海拔 1079.5 米, 高于周边各县市。

2.2. 土壤样品来源

2021 年度耕地质量等级评价土壤样品, 计 338 个, 其中水田 95 个、旱地 243 个, 覆盖全市 13 个乡镇(见图 1), 都亭办事处属城区, 耕地面积较小, 未采样; 佛宝山开发区归入汪营镇。采样时间为 2022 年 11~12 月, 作物收获后。以自然田块为采样单元, 按 NY/T1121.1-2006 要求采集耕层土样。

2.3. 土样检测方法 & 评价依据

土样委托湖北省地矿局恩施实验室检测, 按表 1 中标准检测了耕地土样的 pH、有机质及重金属镉、砷、铬、铅、汞等项目。按张敬雅等[8]的<10%为弱变异、10%~100%为中等变异、>100%为强变异划分变异系数。用《县域耕地资源管理信息系统》绘制采样点、重金属分级分布图, Excel 作数据统计及相关性分析。

《土壤环境质量 农用地土壤污染管控标准》(GB15618-2018) [5]根据土壤不同 pH 范围制定了农用地土壤污染风险筛选值和管制值, 筛选值指农用地土壤中污染物含量不高于该值的, 对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境的风险低, 一般情况下可以忽略; 超过该值但不高于管制值的, 对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境可能存在风险, 应加强土壤环境监测和农产品协同监测, 原则上应当采取农艺调控、替代种植等安全利用措施; 管制值指农用地土壤中污染物含量超过该值的, 食用农产品不符合质量安全标准等农用地土壤污染风险高, 且难以通过安全利用措施降低风险, 原则上应该采取禁止种植食用农产品、退耕还林等严格管控措施。本文按此标准中(表 2)最严(最低)风险筛选值和管制值将耕地划分为绿区(重金属含量不高于最低风险筛选值)、黄区(重金属含量在筛选值与管制值之间)、红区(重金属含量高于管制值), 并进行分区评价。

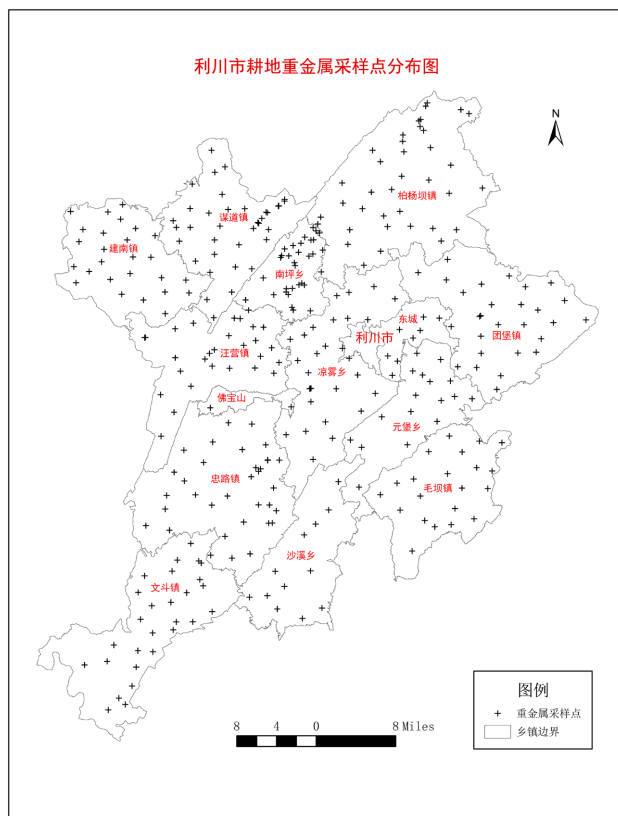


Figure 1. Distribution map of heavy metal sampling points on cultivated land in Lichuan City
图 1. 利川市耕地重金属采样点分布图

Table 1. Soil sample testing standards and methods
表 1. 土样检测标准与方法

序号	检测项目	检测标准	检测方法
1	pH	NY/T1121.2-2006	酸度计法
2	有机质	NY/T1121.6-2006	重铬酸钾 - 硫酸处理, 容量法
3	铅、镉	GB/T17141-1997	盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸消解, 石墨炉原子吸收法
4	总汞、总砷	GB/T22105-2008	盐酸 - 硝酸消解, 原子荧光法
5	铬	HJ491-2019	火焰原子吸收分光光度法

Table 2. Zoning standards for Cadmium, Chromium, Lead, Mercury, Arsenic and other heavy metal content in farmland soil
表 2. 耕地土壤镉、铬、铅、汞、砷等重金属含量分区标准

项目	绿区	黄区	红区
镉	$Cd \leq 0.300$	$0.300 < Cd \leq 1.500$	$Cd > 1.500$
砷	$As \leq 20.00$	$20.00 < As \leq 100.00$	$As > 100.00$
铬	$Cr \leq 150.00$	$150.00 < Cr \leq 800.00$	$Cr > 800.00$
铅	$Pb \leq 70.00$	$70.00 < Pb \leq 400.00$	$Pb > 400.00$
汞	$Hg \leq 0.500$	$0.500 < Hg \leq 2.000$	$Hg > 2.000$

本文运用单因子指数法(1) [9]和地累积指数法(2) [10]对利川耕地重金属镉、砷、铬、铅、汞污染分别作单项评价；内梅罗指数法(3) [11]和潜在生态危害指数法(4) [12]对 5 种重金属污染作综合评价，各指数分级评价标准见表 3，相关指数的计算方法如下。

$$P_i = C_i \div S_i \quad (1)$$

P_i 为单因子指数， C_i 为样品实测值， S_i 为参考标准值，因利川无耕地背景值数据作参考，且国家制定了风险筛选值及管制值，本文采用表 2 中绿区上限值为参考标准值，下同且相同符号表示相同值；

$$I_{geo} = \log_2 (C_i \div kS_i) \quad (2)$$

I_{geo} 为地累积指数， k 为修正系数，一般取 1.5；

$$P_N = \sqrt{(P_{ave}^2 + P_{max}^2) \div 2} \quad (3)$$

P_N 为内梅罗指数， P_{ave} 为单项污染指数平均值， P_{max} 为单项污染指数最大值；

$$RI = \sum E_i = \sum T_i P_i = \sum T_i \times C_i \div S_i \quad (4)$$

RI 为潜在生态危害综合指数， E_i 为重金属潜在单项危害指数， T_i 为重金属毒性响应系数，Cd = 30、As = 10、Cr = 2、Pb = 5、Hg = 40 [13]。

Table 3. Different index grading standards for heavy metal risk assessment [8]

表 3. 重金属风险评价不同指数分级标准[8]

指数	无污染 (清洁)	轻微污染 (较清洁)	轻度污染 (低)	中度污染 (中等)	重度污染 (较高)	强度污染 (高)	极强污染 (很高)
P_i	≤ 1	(1~2]	(2~3]	(3~5]	> 5	/	/
I_{geo}	≤ 0	(0~1]	(1~2]	(2~3]	(3~4]	(4~5]	> 5
P_N	≤ 0.7	(0.7~1]	(1~2]	(2~3]	> 3	/	/
E_i	/	/	< 40	[40~80)	[80~160)	[160~320)	≥ 320
RI	/	/	< 150	[150~300)	[300~600)	≥ 600	/

注：表中小括号表示不包含此值，中括号表示包含此值。

3. 结果与分析

3.1. 利川耕地镉、砷、铬、铅、汞含量特征

利川 338 个耕地样品的 5 种重金属统计分析结果见表 4。镉、砷、铬、铅、汞的平均含量分别为 0.368 ± 0.234 (标准差) mg/kg、 12.14 ± 7.11 mg/kg、 77.69 ± 25.72 mg/kg、 31.81 ± 8.86 mg/kg、 0.092 ± 0.049 mg/kg，分别是最低风险筛选值的 1.23、0.61、0.52、0.45、0.18 倍，相对含量 Cd > As > Cr > Pb > Hg，仅镉略高于筛选值，存在污染风险；变幅范围分别为 0.110~2.762 mg/kg、1.56~30.63 mg/kg、24.00~307.73 mg/kg、14.93~104.04 mg/kg、0.016~0.521 mg/kg，镉的极大值处于红区、其余 4 种极大值处于黄区，汞的极大值仅略高于筛选值(0.500 mg/kg)；变异系数(RSD%) 27.84%~63.52%，中等变异，Cd > As > Hg > Cr > Pb，变异系数能反映土壤性质受人类活动影响程度，中等变异说明空间分布比较均匀，离散性不显著，受外界因素影响较小[14]。

Table 4. Statistical analysis of Cadmium, Arsenic, Chromium, Lead, and Mercury content in Lichuan farmland samples
表 4. 利川耕地样品镉、砷、铬、铅、汞含量统计分析表

项目	Cd	As	Cr	Pb	Hg
均值 mg/kg	0.368	12.14	77.69	31.81	0.092
极大 mg/kg	2.762	30.63	307.73	104.04	0.521
极小 mg/kg	0.110	1.56	24.00	14.93	0.016
极差 mg/kg	2.652	29.07	283.73	89.10	0.505
标准差	0.234	7.11	25.72	8.86	0.049
变异系数(RSD%)	63.52	58.57	33.10	27.84	53.25
最低风险筛选值	0.300	20.00	150.00	70.00	0.500
最低风险管制值	1.500	100.00	800.00	400.00	2.000

与湖北恩施、湖北省、邻近省(市)重庆及全国的平均水平比较(表 5), 利川耕地镉、砷、铬、铅、汞的平均含量分别是恩施的 0.58、0.91、0.85、0.93、0.77 倍, 皆低于恩施的平均水平; 是湖北省的 1.42、1.18、1.16、1.00、0.95 倍, 镉高出较多、其它略高于或与湖北省的平均水平基本持平; 是重庆的 0.92、1.19、1.33、0.63、0.93 倍, 砷、铬高于重庆平均水平, 其它低于重庆; 是全国的 1.53、1.17、1.34、1.00、0.83 倍, 只有铅、汞低于全国平均水平或持平。

利川、恩施暂无背景值数据, 利川耕地镉、砷、铬、铅、汞的平均含量分别是湖北背景值的 2.14、0.99、0.90、1.19、1.15 倍; 重庆背景值的 2.63、1.74、1.58、1.35、2.30 倍; 全国背景值的 3.79、1.08、1.27、1.22、1.42 倍。利川紧靠重庆, 雨热条件等气候特征、成土母岩母质与其更相似或一致, 与重庆背景值比较, 利川耕地重金属都存在超标现象, 且镉最突出, 顺序为: Cd > Hg > As > Cr > Pb; 与湖北、全国比较, 镉超标的倍数最高。在 5 种重金属中, 镉污染对利川耕地及农业生产的影响最大(表 5)。

Table 5. Average and background values of heavy metals in farmland soils in China, Hubei, Chongqing, and Enshi, as well as comparison with the average values in Lichuan

表 5. 中国、湖北、重庆、恩施农田土壤重金属平均值、背景值及与利川均值比较

区域	Cd(mg/kg)		As(mg/kg)		Cr(mg/kg)		Pb(mg/kg)		Hg(mg/kg)	
	平均值	背景值	平均值	背景值	平均值	背景值	平均值	背景值	平均值	背景值
中国[15]	0.240	0.097	10.35	11.20	58.13	61.00	31.91	26.00	0.111	0.065
湖北[15]	0.259	0.172	10.33	12.30	67.11	86.00	31.75	26.70	0.097	0.080
重庆[15]	0.400	0.140	10.22	6.99	58.57	49.08	50.46	23.52	0.099	0.040
湖北恩施[4]	0.640	/	13.32	/	91.58	/	34.31	/	0.120	/
利川/恩施	0.58	/	0.91	/	0.85	/	0.93	/	0.77	/
利川/湖北	1.42	2.14	1.18	0.99	1.16	0.90	1.00	1.19	0.95	1.15
利川/重庆	0.92	2.63	1.19	1.74	1.33	1.58	0.63	1.35	0.93	2.30
利川/中国	1.53	3.79	1.17	1.08	1.34	1.27	1.00	1.22	0.83	1.42

3.2. 利川耕地镉、砷、铬、铅、汞空间分布特征

五种重金属中, 镉污染最为严重(图 2), 56.80%的样点处于黄区, 齐跃山脉以西的建南、谋道和东南部的毛坝三个镇分布相对较少, 齐跃山脉分布较密集, 其它乡镇较均匀分布; 1 个样点处于红区, 位于利川南部的沙溪乡石门村, 海拔 1188 m, 土类为碳酸盐岩发育的黄棕壤。其次为砷(图 2), 有 17.16%的样点处于黄区, 主要分布在柏杨坝(11 个点)、团堡(9 个点)、文斗(9 个点)、凉雾(7 个点)、汪营(6 个点)、元堡(5 个点)6 个乡镇; 忠路(4 个点)、南坪(3 个点)、东城(2 个点)、毛坝(1 个点)、谋道(1 个点)5 个乡镇零星分布; 建南、沙溪 2 个乡镇无分布。铬、铅、汞处于黄区样点较少, 铬黄区样点 4 个, 分别位于团堡镇的马鸣坝、龙台村, 海拔 1000 m 左右, 皆为碳酸盐岩发育的黄棕壤; 建南镇中部营村, 海拔 650 m, 为紫色页岩发育的酸性紫色土; 谋道镇上磁村, 海拔 800 m, 为紫色页岩发育的酸性紫色土。铅黄区样点 2 个, 分别位于建南镇平桥村, 海拔 967 m, 为紫色砂岩发育的中性紫色土; 柏杨坝镇龙河村, 海拔 821 m, 为紫色页岩发育的碱性紫色土。汞黄区样点 1 个, 位于柏杨坝镇响水村, 海拔 1117 m, 由第四纪黏土发育的黄棕壤(表 6)。

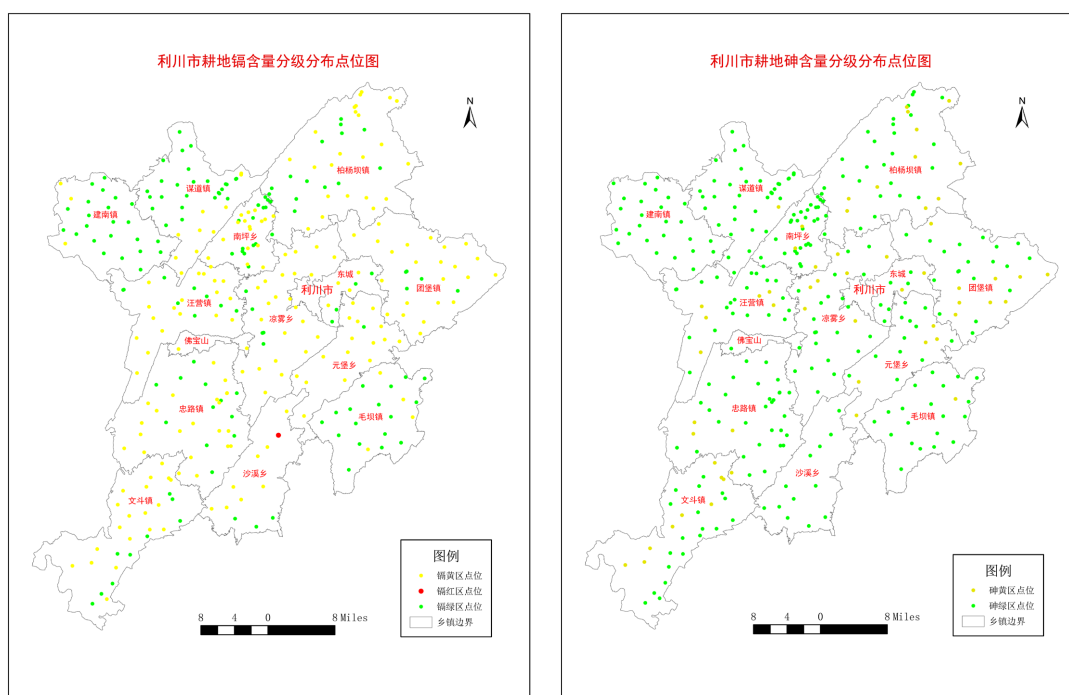


Figure 2. Location map of Cadmium and Arsenic content grading distribution points in Lichuan Farmland
图 2. 利川耕地镉、砷含量分级分布点位图

Table 6. Frequency statistics of Cadmium, Arsenic, Chromium, Lead, and Mercury content grading in Lichuan farmland samples
表 6. 利川耕地样品镉、砷、铬、铅、汞含量分级频次统计表

项目	绿区		黄区		红区	
	样品个数	%	样品个数	%	样品个数	%
Cd	145	42.90	192	56.80	1	0.30
As	280	82.84	58	17.16	0	0.00
Cr	334	98.82	4	1.18	0	0.00

续表

Pb	336	99.41	2	0.59	0	0.00
Hg	337	99.70	1	0.30	0	0.00

3.3. 利川耕地不同 pH 范围镉、砷、铬、铅、汞均值变化

该批耕地样品 338 个, pH 均值 5.99 ± 1.06 , 变幅范围 4.08~8.33, 变异系数 17.76% (中等偏低变异)。按 GB15618-2018 对土壤 pH 的分级范围界定, $\text{pH} \leq 5.5$ 的酸化样点 127 个、占 37.57%, $5.5 < \text{pH} \leq 6.5$ 的酸性样点 101 个、占 29.88%, $6.5 < \text{pH} \leq 7.5$ 的中性样点 75 个、占 22.19%, $\text{pH} > 7.5$ 的碱性样点 35 个、占 10.36%。按此分级范围对耕地重金属含量进行分类统计, 随着耕地 pH 升高, 镉、砷、铬、汞都表现为均值先升高再降低, 铅则一直呈升高之势; 耕地呈碱性时铬和汞均值最低, 耕地酸化时镉、铅、砷则最低; 几种重金属的均值最高水平都出现在中性范围。镉的极大值出现在中性耕地中, 极小值则出现在酸化耕地中; 砷的极大值出现在中性耕地中, 极小值则出现在微酸性耕地中; 铬的极大值出现在酸化耕地中, 极小值则出现在微酸性耕地中; 铅的极大值出现在碱性耕地中, 极小值则出现在微酸性耕地中; 汞的极大值出现在酸化耕地中, 极小值则出现在微酸性耕地中(表 7)。

Table 7. Statistical results of mean values of Cadmium, Arsenic, Chromium, Lead, and Mercury in different pH ranges of Lichuan Farmland

表 7. 利川耕地不同 pH 范围镉、砷、铬、铅、汞均值统计结果

项目(单位: mg/kg)	Cd	As	Cr	Pb	Hg
综合均值($\text{pH} = 5.99, n = 338$)	0.368	12.14	77.69	31.81	0.092
$\text{pH} \leq 5.5$ (酸化 $n = 127$)	0.285	9.83	77.41	30.26	0.091
$5.5 < \text{pH} \leq 6.5$ (微酸 $n = 101$)	0.398	12.05	78.45	31.92	0.094
$6.5 < \text{pH} \leq 7.5$ (中性 $n = 75$)	0.463	15.13	78.23	33.51	0.097
$\text{pH} > 7.5$ (碱性 $n = 35$)	0.376	14.33	75.40	33.50	0.079

3.4. 利川耕地不同海拔高度镉、砷、铬、铅、汞均值变化

利川习惯按海拔高度分区, 低于 800 m 的为低山, 国土面积占 7%; 800~1200 m 的为二高山, 国土面积占 41%; 1200 m 以上的为高山, 国土面积占 52%。耕地主要分布在二高山和高山地区, 低山、二高山、高山耕地占比约为 10%、40%、50% [16]。耕地土壤的镉、砷、铬、铅、汞均值垂直分布特征明显, 皆随海拔升高而升高, 重金属污染高山 > 二高山 > 低山, 特别是镉二高山及以上超过了 GB15618-2018 规定的最低风险筛选值, 处于黄区水平, 在作物种植的区域布局上应引起高度重视(表 8)。

Table 8. Statistical results of average Cadmium, Arsenic, Chromium, Lead, and Mercury at different altitudes in Lichuan Farmland (mg/kg)

表 8. 利川耕地不同海拔高度镉、砷、铬、铅、汞均值统计结果(mg/kg)

垂直分布	样品(个)	占比%	Cd	As	Cr	Pb	Hg
低山	58	17.16	0.281	7.30	74.79	28.09	0.067
二高山	196	57.99	0.374	12.40	77.29	31.99	0.094
高山	84	24.85	0.413	14.85	80.63	33.96	0.105

3.5. 利川耕地不同利用类型及土类镉、砷、铬、铅、汞均值变化

利川耕地利用类型分为水田和旱地(包括林地、草地和部分未利用地),土壤类型有9类,水田为水稻土,旱地有按海拔呈垂直地带分布的棕壤(1500 m 以上)、黄棕壤(800~1500 m)、黄壤(800 m 以下),呈微域分布的石灰土、紫色土,分布于河流两岸的潮土,以及高寒地带的草甸土和沼泽土。各土类面积占比为:黄壤 3.75%、黄棕壤 57.05%、棕壤 16.83%、紫色土 14.59%、石灰土 2.03%、潮土 0.04%、水稻土 5.69%、草甸土 0.01% (739 亩)、沼泽土 0.00% (200 亩),其中耕地面积占比分别为:黄壤 3.54%、黄棕壤 42.18%、棕壤 6.56%、紫色土 9.48%、石灰土 1.81%、潮土 0.27%、水稻土 36.15% [16]。

耕地中旱地的镉、砷、铬、铅、汞均值高于水田,其中镉都超过了 GB15618-2018 规定的最低风险筛选值,处于黄区水平,其它4种处于绿区水平。按不同土类划分,镉均值棕壤 > 潮土 > 石灰土 > 黄棕壤 > 水稻土 > 黄壤 > 紫色土,紫色土和低山的黄壤处于绿区水平,其它土类都高于 GB15618-2018 规定的最低风险筛选值,处于黄区水平;砷均值棕壤 > 石灰土 > 黄棕壤 > 潮土 = 水稻土 > 黄壤 > 紫色土,棕壤略高于 GB15618-2018 规定的最低风险筛选值,处于黄区水平,石灰土接近 GB15618-2018 规定的最低风险筛选值,其它土类处于绿区水平;铬均值棕壤 > 黄壤 > 黄棕壤 > 潮土 > 石灰土 > 紫色土 > 水稻土,都处于绿区水平;铅均值石灰土 > 棕壤 > 潮土 > 黄棕壤 > 黄壤 > 水稻土 > 紫色土,都处于绿区水平;汞均值棕壤 > 石灰土 > 黄棕壤 > 潮土 > 水稻土 > 黄壤 > 紫色土,都处于绿区水平。棕壤的重金属含量普遍较高,紫色土重金属含量普遍较低(表 9)。

Table 9. Statistical results of average Cadmium, Arsenic, Chromium, Lead, and Mercury in different utilization types and soil types of Lichuan Farmland (mg/kg)

表 9. 利川耕地不同利用类型及土类镉、砷、铬、铅、汞均值统计结果(mg/kg)

土类	样品(个)	占比%	Cd	As	Cr	Pb	Hg
水田/水稻土	95	28.11	0.311	8.68	66.19	28.67	0.080
旱地	243	71.89	0.390	13.48	82.19	33.04	0.097
黄壤	16	4.73	0.259	7.90	85.28	31.41	0.073
黄棕壤	144	42.60	0.406	15.13	83.98	32.78	0.108
棕壤	14	4.14	0.593	20.02	87.84	37.52	0.144
紫色土	38	11.25	0.230	4.83	73.99	28.63	0.039
石灰土	19	5.62	0.455	19.28	78.99	39.46	0.115
潮土	12	3.55	0.532	8.68	81.09	36.92	0.095

3.6. 利川耕地不同成土母质(母岩)镉、砷、铬、铅、汞均值变化

利川土壤成土母质(母岩)主要有碳酸盐岩残坡积物、泥(砂)质页岩残坡积物、紫色页(砂)岩残坡积物、石英砂岩残坡积物、第四纪黏土、河流冲(沉)积物等6大类,发育的土壤占比分别为:51.86%、17.32%、16.21%、12.89%、1.08%、0.64%;其中旱地占比分别为:60.22%、15.30%、14.86%、6.44%、2.77%、0.42%;水田占比分别为:17.43%、21.55%、28.43%、13.61%、8.53%、10.44%。旱地60%以上为碳酸盐岩发育,泥质(砂)页岩和紫色页(砂)岩发育的各占15%左右;各成土母质发育的水田较均匀分布,紫色页(砂)岩发育的约占30%,其它母质发育的在8%~22%之间[16]。

利川耕地按不同成土母质分类(表 10), 镉均值碳酸盐岩 > 河流冲积物 > 第四纪黏土 > 泥质页岩 > 石英砂岩 > 紫色岩, 石英砂岩和紫色岩发育的耕地镉均值处于绿区水平, 其它母质发育的处于黄区水平; 砷均值碳酸盐岩 > 第四纪黏土 > 河流冲积物 > 泥质页岩 > 石英砂岩 > 紫色岩, 都处于绿区水平; 铬均值碳酸盐岩 > 泥质页岩 > 第四纪黏土 > 紫色岩 > 河流冲积物 > 石英砂岩, 都处于绿区水平; 铅均值碳酸盐岩 > 第四纪黏土 > 河流冲积物 > 泥质页岩 > 紫色岩 > 石英砂岩, 都处于绿区水平; 汞均值碳酸盐岩 > 第四纪黏土 > 泥质页岩 > 河流冲积物 > 石英砂岩 > 紫色岩, 都处于绿区水平。碳酸盐岩和第四纪黏土发育的耕地重金属含量普遍较高, 石英砂岩与紫色岩发育的耕地重金属含量普遍较低。

Table 10. Statistical results of average Cadmium, Arsenic, Chromium, Lead, and Mercury in different soil forming materials (mother rock) of Lichuan Farmland (mg/kg)

表 10. 利川耕地不同成土母质(母岩)镉、砷、铬、铅、汞均值统计结果(mg/kg)

土类	样品(个)	占比%	Cd	As	Cr	Pb	Hg
碳酸盐岩	130	38.46	0.465	17.93	85.61	35.42	0.113
紫色岩	71	21.01	0.256	5.13	70.02	27.61	0.051
石英砂岩	24	7.10	0.261	6.14	63.40	25.55	0.081
泥质页岩	56	16.57	0.316	9.01	81.94	29.97	0.088
第四纪黏土	36	10.65	0.338	15.23	71.88	34.06	0.112
河流冲积物	21	6.21	0.453	9.80	69.62	31.89	0.087

3.7. 利川耕地重金属间及与土壤有机质、pH 等的相关分析

相关性分析是土壤重金属来源分析常用的一种分析方法, 通过土壤中各重金属之间的相关性可推测土壤重金属来源途径的相似性。重金属之间相关性越显著, 表明其来源途径越接近[7]。运用 Excel 数据分析中的相关系数分析求得各重金属间及与土壤有机质、pH 的相关系数(r), 公式 $z = r\sqrt{N-1}$ 计算统计量 z 值(n > 30), 再运用给定概率正态分布的区间点函数 NORMINV(分布概率为 0.05/2、0.01/2, 算术平均值为 0, 标准差为 1)求 z 的 95%、99% 临界值分别为 1.96、2.58, 对 338 个耕地土样重金属及 pH、有机质进行相关性分析, 结果见表 11。

Table 11. Correlation analysis between Cadmium, Chromium, Lead, Mercury, Arsenic and pH, organic matter in cultivated land

表 11. 耕地镉、铬、铅、汞、砷间及与 pH、有机质的相关分析

项目	Cr		Cd		Pb		As		Hg		有机质	
	r	z	r	z	r	z	r	z	r	z	r	z
Cd	0.29	5.39**										
Pb	0.25	4.68**	0.33	6.09**								
As	0.31	5.74**	0.43	7.83**	0.52	9.63**						
Hg	0.19	3.45**	0.42	7.77**	0.30	5.59**	0.55	10.11**				
有机质	0.01	0.16	0.25	4.59**	0.11	2.03*	0.05	1.01	0.27	4.88**		
pH	0.02	0.38	0.27	4.99**	0.16	3.00**	0.29	5.24**	-0.02	-0.37	0.08	1.41

注: “*” “**” 分别表示相关性显著、极显著。

从统计学意义上看, 利川耕地镉、砷、铬、铅、汞间皆呈极显著正相关, 可能具有相似的来源; 镉与土壤有机质和 pH 呈极显著正相关; 铅与土壤有机质呈显著正相关、与土壤 pH 呈极显著正相关; 砷与土壤 pH 呈极显著正相关。

3.8. 利川耕地重金属污染风险评价

单因子污染指数(表 12)均值 $Cd > As > Cr > Pb > Hg$, 仅镉处于轻微污染水平, 其余 4 种无污染。从污染程度占比看, 利川耕地镉污染相对最严重, 近一半样点有轻微污染、近 10% 在轻度污染以上, 并有 1 个样点为重度污染; 其次是砷污染, 近 20% 样点有轻微污染; 再次是铬, 超过 1% 有轻微至轻度污染; 铅、汞仅个别样点有轻微污染, 其余样点无污染。

5 种重金属内梅罗综合指数(表 12)均值处于轻微污染水平, 污染程度占比 30% 以上处于轻度污染、不足 5% 的样点为中度至重度污染。内梅罗指数法可以全面反映各重金属对土壤的不同作用, 突出高浓度重金属对环境质量的影响, 可以避免由于平均作用削弱污染金属权值现象的发生。然而, 随着该方法的应用, 人们发现由于其过分突出污染指数最大的污染物对环境质量的影响和作用, 在评价时可能会人为夸大浓度高的因子或缩小浓度低的因子的影响作用[17], 使其对环境质量评价的灵敏性不够高, 在某些情况下, 内梅罗污染指数的计算结果难以区分土壤环境质量污染程度的差别。同时, 这种方法没有考虑土壤中各种污染物对作物毒害性的差别, 出现异常值时对结果影响较大, 在某些地区可能会因此偏离客观情况[18]。

Table 12. Statistical analysis of single factor Nemer Index of heavy metal pollution in Lichuan Farmland
表 12. 利川耕地重金属污染单因子内梅罗指数统计分析

项目	单因子指数 P_i			污染程度分级占比%				
	均值	极大	极小	无	轻微	轻度	中度	重度
Cd	1.23	9.21	0.37	42.90	48.22	5.33	3.25	0.30
As	0.61	1.53	0.08	82.84	17.16	0.00	0.00	0.00
Cr	0.52	2.05	0.16	98.82	0.89	0.30	0.00	0.00
Pb	0.45	1.49	0.21	99.41	0.59	0.00	0.00	0.00
Hg	0.18	1.04	0.03	99.70	0.30	0.00	0.00	0.00
内梅罗综合指数 P_N	0.98	6.71	0.30	28.99	36.98	30.18	2.66	1.18

评价重金属的污染, 除必须考虑到人为污染因素、环境地球化学背景值外, 还应考虑到由于自然成岩作用可能会引起背景值变动的因素。地累积指数法既能反映元素自然变化特征, 同时又是判别人为活动影响的重要参数, 弥补了其他评价方法的不足[19] [20]。5 种重金属的地累积指数均值(表 13)都小于零, 处于无污染水平, $Cd > Cr > As > Pb > Hg$ 。从不同程度污染样点占比看, 镉同样是污染程度最重的元素, 轻微污染占近 20%, 少数样点处于轻度至中度污染水平; 砷、铬各有 1 个样点有轻微污染; 铅、汞所有样点皆无污染。

潜在生态风险指数法是根据重金属性质及其在环境中迁移转化沉积等行为特点, 从沉积学的角度对土壤或者沉积物中的重金属进行评价。此法首先要测得土壤中重金属的含量, 通过与土壤中重金属元素背景值(本文采用最低风险筛选值)的比值得到单项污染系数, 然后引入重金属毒性响应系数, 得到潜在生态危害单项指数, 再加权得到此区域土壤中重金属的潜在生态危害综合指数[21]。5 种重金属的潜在生态

危害单项指数均值都处于低水平(<40), Cd > Hg > As > Pb > Cr, 但镉是其它 4 种的 5 倍以上。潜在生态危害综合指数均值处于低水平(低于 150), 99%污染程度为低水平, 仅 1%为中等水平(表 14)。

Table 13. Statistical analysis of accumulation index of heavy metal pollution in Lichuan Farmland

表 13. 利川耕地重金属污染地累积指数统计分析

项目	地累积指数 I_{geo}				污染程度分级占比%					
	均值	极大	极小	无	轻微	轻度	中度	重度	强度	极强
Cd	-0.47	2.62	-2.03	78.11	18.34	3.25	0.30	0.00	0.00	0.00
As	-1.61	0.03	-4.26	99.70	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	-1.60	0.45	-3.23	99.70	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	-1.77	-0.01	-2.81	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hg	-3.22	-0.53	-5.56	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Table 14. Statistical analysis of potential ecological hazards index of heavy metal pollution in Lichuan Farmland

表 14. 利川耕地重金属污染潜在生态危害指数统计分析

项目	单项指数 E_i			污染程度分级占比%				
	均值	极大	极小	低	中等	较高	高	很高
Cd	36.77	276.16	11.01	71.30	24.85	3.55	0.30	0.00
As	6.07	15.32	0.78	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	1.04	4.10	0.32	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	2.27	7.43	1.07	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hg	7.36	41.67	1.28	99.70	0.30	0.00	0.00	0.00
综合指数 RI	53.50	299.17	16.64	99.00	1.00	0.00	0.00	/

4. 讨论

4.1. 利川耕地部分区域重金属超标属背景值高

恩施州成土母质重金属含量高, 风化和淋溶作用会使重金属进入耕地土壤, 导致部分区域超过农田土壤污染风险管控标准, 非人为活动造成, 不能称之为污染耕地, 农业部门叫“生产障碍”土壤[4]。利川是恩施州下辖最大的县级市, 其耕地镉、砷、铬、铅、汞均值都低于湖北恩施州平均水平, 镉、砷、铬高于湖北省和全国水平, 砷、铬高于重庆水平。与各地背景值比较, 利川耕地镉均值是湖北的 2.14 倍, 重庆的 2.63 倍, 全国的 3.79 倍; 砷与湖北、全国持平, 是重庆的 1.74 倍; 铬与湖北持平, 是重庆的 1.58 倍, 全国的 1.27 倍; 铅是湖北的 1.19 倍, 重庆的 1.35 倍, 全国的 1.22 倍; 汞是湖北的 1.15 倍, 重庆的 2.3 倍, 全国的 1.42 倍。

4.2. 土壤中镉、砷、铬、铅、汞等重金属往往具有同源性

万凯等[7]、王惠艳等[14]报道镉、铅、砷间存在显著正相关, 说明这些重金属可能具有同源性。从统计学意义上看, 利川耕地镉、砷、铬、铅、汞含量间相关性极显著, 其来源可能具有相似性。土壤中

多种重金属与土壤有机质、pH 相关性显著[14], 利川耕地镉与土壤有机质和 pH 呈极显著正相关; 铅与土壤有机质呈显著正相关、与土壤 pH 呈极显著正相关; 砷与土壤 pH 呈极显著正相关。

4.3. 常用的土壤重金属污染风险评价方法结果基本一致

常用的土壤重金属污染风险评价方法有单因子指数法、地累积指数法、内梅罗指数法、潜在生态危害指数法等[21], 评价方向略有不同, 其结果基本一致[7]。利川耕地用单因子污染指数、地累积指数、潜在生态危害单项指数评价重金属各单项污染程度, 污染程度排序分别为: $Cd > As > Cr > Pb > Hg$, $Cd > Cr > As > Pb > Hg$, $Cd > Hg > As > Pb > Cr$ 。前两个指数法评价结果基本一致, 后者因代入了毒性响应系数, 结果差异较大。3 种评价方法都是镉污染最严重, 但仅存在轻微污染或无污染, 其余 4 种基本无污染。内梅罗指数、潜在生态危害指数综合评价, 利川耕地重金属处于轻微污染或低污染水平。

5. 结论

1) 按 GB15618-2018 标准制定的最低风险筛选值及管制值评价, 利川耕地重金属以镉的相对平均含量最高, 略高于筛选值, 存在污染风险; 砷、铬、铅、汞的相对平均含量皆低于筛选值。56.80%的样点镉含量处于黄区, 齐跃山脉分布较密集, 该山脉以西和利川东南部的毛坝镇分布相对较少, 其它乡镇较均匀分布; 1 个样点镉处于红区, 位于利川南部的沙溪乡石门村二高山, 碳酸盐岩发育的黄棕壤。17.16%的样点砷含量处于黄区, 主要分布在柏杨坝、团堡、文斗、凉雾、汪营、元堡 6 个乡镇; 忠路、南坪、东城、毛坝、谋道 5 个乡镇有零星分布。绝大多数点位的铬、铅、汞含量处于绿区, 黄区样点很少。

2) 按 GB15618-2018 标准划定的土壤酸碱范围, 随着耕地 pH 升高, 镉、砷、铬、汞均值都表现为先升后降, 铅则一直呈升高之势。碱性耕地中的铬和汞均值最低, 酸化耕地的镉、铅、砷最低; 均值最高水平都出现在中性耕地中。极大值铬、汞分布于酸化耕地, 镉、砷分布于中性耕地, 铅分布于碱性耕地; 极小值镉出现在酸化耕地中, 砷、铬、铅、汞都出现在微酸性耕地中。

3) 利川耕地重金属垂直分布特征明显, 皆随海拔升高而升高, 特别是镉含量二高山及以上处于黄区水平。不同利用类型中, 旱地的镉、砷、铬、铅、汞均值高于水田。旱地、水田的镉含量均值都处于黄区水平, 其余处于绿区水平。

4) 利川耕地不同土类重金属均值含量排序略有差异, 棕壤普遍较高, 紫色土普遍较低。镉为: 棕壤 > 潮土 > 石灰土 > 黄棕壤 > 水稻土 > 黄壤 > 紫色土, 紫色土和低山的黄壤处于绿区, 其它土类处于黄区; 砷为: 棕壤 > 石灰土 > 黄棕壤 > 潮土 = 水稻土 > 黄壤 > 紫色土, 棕壤处于黄区, 其它都处于绿区; 铬、铅、汞在各土类中排序不完全一致, 都处于绿区。

5) 利川不同成土母岩母质发育的耕地重金属均值含量排序也有所不同, 碳酸盐岩和第四纪黏土发育的普遍较高, 石英砂岩与紫色岩发育的普遍较低。镉为: 碳酸盐岩 > 河流冲积物 > 第四纪黏土 > 泥质页岩 > 石英砂岩 > 紫色岩, 石英砂岩和紫色岩发育的处于绿区, 其它母质发育的处于黄区; 其余重金属均值在不同母岩母质中排序略有差异, 都处于绿区。

总体看, 在 5 种重金属中, 镉污染对利川耕地及农业生产的影响最大。除齐跃山以西的建南、谋道及利川南部的毛坝镇外, 其它乡镇在种植业规划中都应注意采取必要的农艺措施, 有效规避镉超标的风险。特别是齐跃山脉的高山蔬菜基地, 多为碳酸盐岩发育的棕壤, 更应加强其产品镉含量的监测。

参考文献

- [1] 何翊, 吴海. 生物修复技术在重金属污染治理中的应用[J]. 化学通报, 2005(1): 36-42.
- [2] 郑喜坤, 鲁安怀, 高翔, 等. 土壤中重金属污染现状与防治方法[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1): 79-84.

- [3] 窦红宾, 郭唯. 重金属污染及其对水土的危害[J]. 生态经济, 2022, 38(11): 5-8.
- [4] 李春辉, 田紫君, 向绍鹏, 等. 恩施州耕地生产障碍情况及安全利用[J]. 中南农业科技, 2024, 45(1): 80-85.
- [5] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB15618-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [6] 张健, 谭均, 赵晓, 等. 黄连中重金属污染分析及其健康风险评估[J]. 甘肃农业大学学报, 2024, 59(1): 1-11.
- [7] 万凯, 袁飞, 李光顺, 等. 恩施州矿山周边耕地土壤重金属污染特征及评价[J]. 资源环境与工程, 2020, 34(S1): 28-32.
- [8] 张敬雅, 李湘凌, 章凌曦, 等. 安徽庐江县砖桥潜在富硒土壤重金属元素空间变异与来源[J]. 环境科学研究, 2019, 32(9): 1594-1603.
- [9] 费利东, 张婷, 王艳芬, 等. 土壤重金属污染多种评价方法对比研究——以南京市龙潭沿江地区为例[J]. 有色金属(矿山部分), 2023, 75(4): 142-149+160.
- [10] Muller, G. (1969) Index of Geoaccumulation in Sediment of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108-118.
- [11] Nemerow, N.L. (1974) *Scientific Stream Pollution Analysis*. McGraw Hill, New York, 210-231.
- [12] Hakanson, L. (1980) An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control a Sedimentological Approach. *Nonferrous Metals (Mining Section)*, 14, 975-1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
- [13] 徐争启, 倪师军, 虞先国, 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(2): 112-115.
- [14] 王惠艳, 彭敏, 马宏宏, 等. 贵州典型重金属高背景区耕地土壤重金属生态风险评价[J]. 物探与化探, 2023, 47(4): 1109-1117.
- [15] 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.
- [16] 宋大伦, 刘祥林, 冉露, 等. 湖北利川耕地土壤交换性钙镁含量及空间分布[J]. 农业科学, 2024, 14(3): 337-350.
- [17] 师荣光, 赵玉杰, 刘凤枝, 等. 土壤重金属污染评价技术研究[C]//农业部环境监测总站. 全国耕地土壤污染监测与评价技术研讨会论文集. 北京: 中国环境科学出版社, 2006: 4.
- [18] 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.
- [19] 宁建凤, 邹献中, 杨少海, 等. 广东大中型水库底泥重金属含量特征及潜在生态风险评价[J]. 生态学报, 2009, 29(11): 6059-6067.
- [20] 姚志刚, 鲍征宇, 高璞. 洞庭湖沉积物重金属环境地球化学[J]. 地球化学, 2006(6): 629-638.
- [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.