

## 滇东喀斯特镉砷高背景值区耕地土壤重金属污染现状 及潜在生态风险评估

姚红胜, 杨涛明\*, 和丽萍, 吴见珣, 杨 赵, 魏 恒

(云南省生态环境科学研究院, 云南 昆明 650034)

**摘 要:**为了解滇东喀斯特区镉砷高背景值情况下耕地重金属污染状况及潜在生态风险,采集研究区耕地土壤表层(0~20 cm)样品 451 件、农产品样品 324 件,分析土壤和农作物样品中 As、Cd、Cr、Pb 含量,运用单因子指数法、内梅罗综合指数法、潜在生态危害指数法开展土壤重金属潜在生态风险评估。结果表明,研究区土壤重金属超标较为严重,As、Cd、Cr、Pb 筛选值超标率分别为 60.98%、88.25%、28.82%、24.17%,土壤 As、Cd 管制值超标率分别为 1.77%、12.42%;对比区域背景值,Cd、As 平均值超过背景值,Cr、Pb 平均值低于背景值,土壤 As 与 Cd 之间相关关系不显著,其他重金属间存在显著相关关系,研究区土壤重金属元素主要来源于区域高地质背景和成土作用,存在 Cd、As 外源污染。Pb、Cr、As、Cd 单指标符合单因子指数法清洁标准的样点占比分别为 75.83%、71.18%、38.80%、11.75%,Cd、As 污染较为严重,污染比例分别为 88.25%、61.20%;按照内梅罗综合指数法评价,清洁、尚清洁、轻度污染、中度污染、重度污染的样点数占比分别为 19.07%、5.32%、15.96%、12.20%、47.45%,接近 1/2 样点为重度污染;多金属潜在生态风险指数( $R_1$ )显示,研究区中等及以上风险等级样点数占比达到 23.95%,存在一定重金属潜在生态风险,潜在生态危害程度最大的元素是 Cd,其次为 As、Cr、Pb 的潜在生态危害程度较低;研究区农产品均未出现 As、Cr、Pb 超标情况,35 个样品出现 Cd 超标,种类主要为辣椒、小麦、大麦、豆类蔬菜,超标率分别为 53.66%、22.58%、10.53%、12.50%;农产品重金属含量与对应土壤重金属全量间无明显相关关系,农产品 Cd、Cr、Pb 与土壤 pH 存在显著相关关系;当地需对重金属 Cd 进行重点关注,科学管控,以保障区域农产品安全。

**关键词:**喀斯特;重金属;潜在生态风险;高背景值

**中图分类号:**S718.516

**文献标志码:**A

**文章编号:**1001-7461(2022)04-0029-08

Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risks of the Soils in Karst Farmland with High Background Levels of Cadmium and Arsenic in Eastern Yunnan

YAO Hong-sheng, YANG Tao-ming\*, HE Li-ping, WU Jian-xun, YANG Zhao, WEI Heng

(Yunnan Research Academy Eco-environmental Sciences, Kunming 650034, Yunnan, China)

**Abstract:** A total of 451 topsoil samples (from 0—20 cm soil layer) and 324 plant samples were collected from Karst farmland with high background levels of cadmium and arsenic in eastern Yunnan to analyze the contents of As, Cd, Cr and Pb in the samples. Single factor index method, Nemerow composite index method and Hankanson potential ecological hazard index method were adopted to carry out soil heavy metal pollution status and potential ecological risk assessment in this area. The results showed that the situation of heavy metal pollution was serious in the study area. The over standard rates of screening values of As, Cd, Cr and Pb were 60.98%, 88.25%, 28.82%, and 24.17%, respectively, and the over standard rates of con-

收稿日期:2021-07-06 修回日期:2021-09-02

基金项目:云南省重点研发计划土壤污染防治专项项目(2018BC003)。

第一作者:姚红胜,硕士,工程师。研究方向:土壤污染防治、水土保持。E-mail:409332081@qq.com

\* 通信作者:杨涛明,助理工程师。研究方向:土壤重金属污染治理与修复。E-mail:ytmlj@outlook.com

tol value of As and Cd were 1.77% and 12.42%, respectively. Compared with the regional background value, the average values of As and Cd exceeded the background values, Cr and Pb were lower than the background values, the correlation between As and Cd was not significant, but there existed significant correlations between other heavy metals. The soil heavy metal elements in the study area were mainly from the regional high geological background and pedogenesis, and there existed exogenous pollution sources of As and Cd. The results of single factor index method indicated that the proportions of the cleaning standards of Pb, Cr, As, Cd were 75.83%, 71.18%, 38.80% and 11.75%, respectively. The pollutions of Cd and As were more severe, with the pollution proportions of 88.25% and 61.20%, respectively. According to the Nemerow comprehensive index method, the proportions of still clean, clean yet, light pollution, moderate pollution and heavy pollution samples were 19.07%, 5.32%, 15.96%, 12.20%, and 47.45%, respectively, and nearly half of the samples were over the heavy pollution standard. The potential ecological risk analysis showed that the proportion of samples with intermediate or above risk level reached 23.95%. So there existed certain potential ecological risks of heavy metals. The most potential ecological risk was from Cd, followed by As, Cr and Pb. Furthermore, As, Cr and Pb in agricultural products in the study area did not exceed the standard, and Cd content in 35 samples exceeded the standard, mainly including pepper, wheat, barley and legume vegetables, with the exceeding rates of 53.66%, 22.58%, 10.53% and 12.50%, respectively. There was no significant correlation between the content of heavy metals in agricultural products and the total amount of heavy metals in soil, but there were significant correlations between Cd, Cr and Pb in agricultural products and soil pH. Therefore, the local government should focus on scientific control of Cd, to ensure the safety of regional agricultural products.

**Key words:** Karst; heavy metal; potential ecological risk; high background value

土壤是自然环境的重要组成部分,也是人类发展的重要物质基础<sup>[1-2]</sup>。近年来,随着经济社会的高速发展,土壤重金属污染也在不断加剧<sup>[3-5]</sup>。耕地土壤重金属主要来自于成土母质,同时与农药、化肥的使用,工业“三废”、交通污染物的排放等密切相关,重金属很难自然降解,且会在土壤中不断累积<sup>[6-9]</sup>。土壤重金属累积到一定程度时,会影响农产品的质量和产量,严重威胁食品安全和人类健康<sup>[10-14]</sup>。

我国有喀斯特地貌约 200 万 km<sup>2</sup>,各省区均有分布,大部分分布于我国南方,其中尤以广西、贵州、云南和重庆等地分布最广。前人研究表明,喀斯特地区土壤重金属元素主要来源于区域高地背景值和成土作用<sup>[15-18]</sup>,自然状态下多数重金属的活性都相对较低<sup>[19]</sup>。由于人类频繁的生产活动,土壤理化性质等发生了巨大的变化,部分重金属元素有效态占比相对升高,农产品安全受到严重威胁<sup>[20]</sup>。滇东作为云南粮食、蔬菜和水果等的主产区之一,刘娟等<sup>[21]</sup>、李洋等<sup>[22]</sup>开展了区域农田土壤 Pb、Cd 健康风险评价及基准研究,目前尚无针对研究区喀斯特区域耕地土壤重金属污染风险评价的相关报道。因此,开展区域喀斯特区耕地土壤重金属污染现状调查、重金属潜在生态风险评价具有十分重要的意义。

当前,国内外针对土壤重金属开展污染评价的方法较多,各种评价方法都有其优点及不足<sup>[23]</sup>,有

必要采用多种方法进行综合评价<sup>[24]</sup>。为使评价结果更贴合实际,本研究在对滇东喀斯特镉砷高背景值区耕地土壤和农产品重金属含量采样分析的基础上,选取单因子指数法、内梅罗综合指数法、潜在生态危害指数法进行土壤重金属潜在生态风险评价<sup>[25]</sup>,以为当地开展土壤污染防治、保障区域农产品安全等工作提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究区位于云南省昆明市东南部,区域地势起伏平缓,平均海拔 1 730 m,由东向西呈阶梯状逐级倾斜下降,山脉河流基本上由北向南伸展,区域主要包含喀斯特(岩溶)、山地、盆地 3 种地貌类型,其中 2/3 的地区属喀斯特地貌。区域属亚热带低纬高原山地季风气候,多年平均气温 15.6℃,多年平均降水量约 967.9 mm,多年平均日照时数为 2 318 h,无霜期 254 d,常年主导风向为西南风,次主导风向为南风,平均风速为 3.13 m·s<sup>-1</sup>;共有红壤、黄棕壤、紫色土、冲积土和水稻土 5 个土类,其中红壤分布最为广泛,占土地总面积的 80.05%;成土母质主要以碳酸盐类为主,主要种植粮食、蔬菜和水果等。

### 1.2 研究方法

1.2.1 点位布设及样品采集 原则按照 2 000 m

×2 000 m、1 000 m×1 000 m 网格布设点位。采样过程中采用多点采样法收集 20 m×20 m 范围内 0~20 cm 表层土壤,将 1 kg 左右等量混合土样装入聚乙烯密封袋内,并用 GPS(手持)记录采样点的实际位置信息。农产品与土壤按照点对点协同采集,单个样品量≤500 g,无作物区域暂不采集。土壤、农产品样品分别获得 451、324 件。

1.2.2 样品测定及数据处理 实验室内,将土壤样品在室温条件(25 ℃)下自然风干,挑除根茎、碎石等杂物,研磨过 0.149 mm 尼龙筛后分装备测;农产品可食部分洗净后于 105 ℃条件下杀青 0.5 h,恒温 75 ℃烘干至恒重,打碎研磨并通过 0.149 mm 尼龙筛后分装室温保存备测<sup>[22]</sup>。采用 pH 计法对土壤 pH 值进行测定,水土质量比为 2.5 : 1,土壤 Cd 分析用石墨炉原子吸收光谱法测定,As 采用原子荧光光谱法(HG-AFS)进行测试,土壤 Cr、Pb 采用等离子体原子发射光谱法进行测试<sup>[26]</sup>。测试过程中,于聚四氟乙烯坩埚中加入准确称取的 0.2 g 待测土样,以适量水润湿,继续加入 0.5 mL 王水(盐酸:硝酸=3 : 1)、1 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸,用沙浴炉加热至微沸(180 ℃左右),待赶白烟至黏稠状,视情况可继续加入少量高氯酸和盐酸,待白烟消失后加入 1 : 1 盐酸溶盐,待液体变至透明清亮时取下冷却,定容于 50 mL 比色管中供 Cd 等重金属项目的测定<sup>[27-28]</sup>。

农产品中 Cd 采用食品安全国家标准(GB 5009.15—2014)测定,As 采用食品安全国家标准(GB5009.11—2014)测定,Cr 采用食品安全国家标

准(GB5009.123—2014)测定,Pb 采用食品安全国家标准(GB5009.12—2017)测定<sup>[29]</sup>。

采用 Excel 2007、SPSS 17.0 及 Origin 9.0 对数据进行整理与分析。

1.2.3 评价方法 在对研究区耕地土壤和农产品重金属含量采样分析的基础上,选取单因子指数法(式 1)、内梅罗综合指数法(式 2)、潜在生态危害指数法(式 3)作为土壤重金属污染评价方法<sup>[23-24]</sup>,综合分析研究区土壤重金属的潜在生态风险。

$$P_i = C_i / S_i \tag{1}$$

$$P_{\text{综}} = \sqrt{(P_i^2 \times P_{i\text{max}}^2) / 2} \tag{2}$$

$$R_1 = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n (T_r^i \times C_f^i) = \sum_{i=1}^n (T_r^i \times \frac{C_i}{C_n^i}) \tag{3}$$

式中: $P_i$  为单因子污染指数, $C_i$  为土壤中重金属  $i$  指标的实测浓度, $S_i$  为某污染物参比值,采用污染物  $i$  在《GB15168—2018 土壤环境质量标准 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》中给出的筛选值<sup>[24,29]</sup>; $P_{\text{综}}$  为某点的内梅罗综合指数<sup>[30]</sup>, $P_i$  为平均单因子污染指数, $P_{i\text{max}}$  为最大单因子污染指数; $R_1$  为多金属潜在生态风险指数, $E_r^i$  为单金属潜在生态风险指数, $C_f^i$  为重金属  $i$  相对参比值的污染系数; $C_i$  为重金属含量, $C_n^i$  为背景值, $T_r^i$  为不同金属生物毒性响应因子(As、Cd、Pb、Cr 的响应因子分别为 10、30、5、2)<sup>[24,31]</sup>。生态风险分级见表 1。依据云南省地质调查局“1 : 25 万多目标区域地球化学调查”工作成果,研究区 A 层土壤元素背景值见表 2。

表 1 生态风险指数和分级<sup>[24,30-31]</sup>

Table 1 Ecological risk index and classification of risk intensity

$P_i$	描述	$P_{\text{综}}$	描述	$E_r^i$	描述	$R_1$	描述
$P_i \leq 1$	清洁	$P_{\text{综}} \leq 0.7$	清洁	$E_r^i < 40$	低	$R_1 \leq 150$	轻微
$1 < P_i \leq 2$	尚清洁	$0.7 < P_{\text{综}} \leq 1$	尚清洁	$40 \leq E_r^i < 80$	中	$150 \leq R_1 < 300$	中等
$2 < P_i \leq 3$	轻度污染	$1 < P_{\text{综}} \leq 2$	轻度污染	$80 \leq E_r^i < 160$	较重	$300 \leq R_1 < 600$	强
$3 < P_i \leq 5$	中度污染	$2 < P_{\text{综}} \leq 3$	中度污染	$160 \leq E_r^i < 320$	重	$600 \leq R_1$	很强
$5 < P_i$	重度污染	$3 < P_{\text{综}}$	重度污染	$320 \leq E_r^i$	严重		

表 2 研究区 A 层土壤元素背景值

Table 2 Background values of elements in topsoil of study area  
mg · kg<sup>-1</sup>

元素	含量范围	标准离差	平均值	全国均值 <sup>[32-33]</sup>
Cd	0.146~4.24	0.572	0.835	0.097
As	5.1~275	31.9	39.8	11.2
Cr	36~510	76.4	163.9	61.1
Pb	17.2~316.5	40.4	68.6	26.5

2 结果与分析

2.1 土壤重金属描述性统计分析

根据检测结果,土壤 As 检测最大值 308 mg ·

kg<sup>-1</sup>,最小值 3.28 mg · kg<sup>-1</sup>,平均 41.40 mg · kg<sup>-1</sup>,超筛选值样品个数 275 个,超标率 60.98%,其中 5.5 < pH ≤ 6.5 土壤样品砷超标率 80.83%,6.5 < pH ≤ 7.5 土壤样品 As 超标率 75%。超管制值样品个数为 8 个,超标率 1.77%。

土壤 Cd 检测最大值 32.7 mg · kg<sup>-1</sup>,最小值 0.05 mg · kg<sup>-1</sup>,平均 1.24 mg · kg<sup>-1</sup>,超筛选值样品个数 398 个,超标率 88.25%;其中 5.5 ≤ pH、5.5 < pH ≤ 6.5、6.5 < pH ≤ 7.5、7.5 < pH 土壤样品 Cd 超标率分别为 91.91%、95.83%、93.75%、72.17%。超管制值个数 56 个,超标率为 12.42%。

土壤 Cr 检测最大值 425 mg · kg<sup>-1</sup>,最小值 19

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均  $132.62 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 超筛选值样品个数 130 个, 超标率 28.82%, 其中  $5.5 \leq \text{pH}$ ,  $5.5 < \text{pH} \leq 6.5$ ,  $6.5 < \text{pH} \leq 7.5$ ,  $7.5 < \text{pH}$  土壤样品 Cr 超标率分别为 41.91%、48.33%、16.25%、1.74%。

土壤 Pb 检测最大值  $381 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 最小值  $14.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均  $68.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 超筛选值样品个数 109 个, 超标率 24.17%; 其中  $5.5 \leq \text{pH}$ ,  $5.5 < \text{pH} \leq 6.5$ ,  $6.5 < \text{pH} \leq 7.5$ ,  $7.5 < \text{pH}$  土壤样品 Pb 超标率分别为 44.85%、30.0%、13.75%、0.87%。

表 3 土壤重金属含量及超标情况

Table 3 Contents of heavy metal elements in soil and exceeding standards

指标	平均值 $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	标准差 $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	最小值 $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	最大值 $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	变异系数	超标率(%)
As	41.40	32.63	3.28	308	0.79	60.98
Cd	1.24	1.83	0.05	32.7	1.47	88.25
Cr	132.62	72.52	19	425	0.55	28.82
Pb	68.59	47.43	14.9	381	0.69	24.17
pH	6.35	1.17	3.78	8.33	0.18	/

## 2.2 土壤重金属污染评价

2.2.1 单因子指数法评价 研究区土壤 As、Cd、Cr 和 Pb 单项环境质量污染指标评价结果显示(表 4), Cr、Pb 单指标符合清洁标准的样点占比分别为 71.18%、75.83%, 轻微污染占比分别为 26.83%、21.06%, 轻度污染及以上占比分别为 2%、3.11%; Cd 单指标符合清洁标准的样点占比为 11.75%, 轻微污染、轻度污染、中度污染和重度污染占比分别为 28.60%、20.40%、20.84% 和 18.40%; As 单指标符合清洁标准的样点占比为 38.80%, 轻微污染、轻度污染、中度污染和重度污染占比分别为 36.59%、16.19%、6.87% 和 1.55%。结合采样情况, 样点均远离工矿企业, 未受工业污染, As、Cd 污染情况主要与土壤背景值较高等相关。

2.2.2 内梅罗综合指数法评价 表 4 显示, 研究区仅 86 件样品显示为清洁等级, 占比 19.07%; 尚清洁、轻度污染、中度污染、重度污染的样点数分别为 24、72、55、214 件, 占比分别为 5.32%、15.96%、12.20%、47.45%, 接近 1/2 样点为重度污染, 导致该结果的主要原因为 As、Cd 超标率较高。由此可见, 研究区土壤重金属高背景值情况下, 潜在风险较高, 需引起高度重视, 特别是对 Cd、As 的关注。

2.2.3 潜在生态危害指数法评价 根据潜在生态危害指数法评价分析, 研究区内所有土壤样品的 Cr、Pb 潜在生态危害都较低; 14 件样品的 As 潜在生态危害为中, 1 件样品的 As 潜在生态危害为较重, 其余样品 As 潜在生态危害为低; Cd 潜在生态

综上, 研究区土壤 As、Cd、Cr、Pb 均超标较为严重, 超标最严重的为 Cd。结合布点情况, 样点附近均无工矿企业, 说明研究区土壤重金属超标不是由工矿企业污染导致的, 主要由区域土壤重金属地质背景值高而导致; 对比区域背景值, As、Cd 平均值超过背景值, Cr、Pb 平均值低于背景值, 说明研究区可能存在 As、Cd 外源污染; 研究区主要种植粮食、蔬菜和水果等, 人类活动较为频繁, 施用化肥、农药等农业生产活动可能会导致土壤中 As、Cd 的累积, 也是导致研究区土壤重金属超标的原因之一。

危害最大, 其中低、中、较重、重、严重潜在生态危害等级样品数占比分别为 21.06%、31.93%、29.71%、11.09%、5.10%, 潜在生态危害指数( $E_i^p$ )均值为 111.42, 属较重潜在生态危害等级。343 件样品多金属潜在生态风险指数( $R_i$ )显示为轻微风险等级, 占比 76.05%; 中等、强、很强风险等级的样点数分别为 78、24、6 件, 占比分别为 17.29%、5.32%、1.33%, 中等风险等级及以上样点数占比合计 23.95%。由此可见, 研究区域存在一定的重金属潜在生态风险。

## 2.3 农产品重金属含量调查情况

经对采集的农产品样品进行 As、Cd、Cr 和 Pb 的含量检测, 对照《GB2762—2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量》, 农产品 As、Cr、Pb 均未出现超标。其中 35 个农产品样品出现 Cd 超标, 超标农产品类型主要为茄果类蔬菜(23 个, 其中辣椒 22 个, 茄子 1 个)、豆类蔬菜(3 个)、小麦(7 个)、大麦(2 个), 超标率分别为 51.11%、12.50%、22.58%、10.53%; 块茎类蔬菜、叶菜蔬菜、稻谷、玉米均未出现 Cd 超标情况。

研究区土壤 As、Cr、Pb 存在不同程度的超标, 农产品相应指标未出现超标情况, 说明研究区土壤 As、Cr、Pb 背景值虽高, 但活性不高。结合研究区土壤重金属污染描述统计以及污染评价, As 筛选值超标率达到 60.98%, 而且样品中还存在超管制值情况, 具有一定的潜在生态风险, 应加以持续关注。



表 4 研究区土壤重金属元素风险等级评价样品数占比统计

Table 4 Statistics on the proportion of samples for risk assessment of soil heavy metals in the study area

评价	指标	评价结果				
单因子污染评价	$P_i$	$P_i \leq 1$	$1 < P_i \leq 2$	$2 < P_i \leq 3$	$3 < P_i \leq 5$	$5 < P_i$
	描述	清洁	轻微污染	轻度污染	中度污染	重度污染
	Cd(%)	11.75	28.60	20.40	20.84	18.40
	As(%)	38.80	36.59	16.19	6.87	1.55
	Cr(%)	71.18	26.83	2.00	0.00	0.00
	Pb(%)	75.83	21.06	2.22	0.67	0.22
内梅罗综合评价	$P_{综}$	$\leq 0.7$	$0.7 < P_{综} \leq 1$	$1 < P_{综} \leq 2$	$2 < P_{综} \leq 3$	$3 < P_{综}$
	描述	清洁	尚清洁	轻度污染	中度污染	重度污染
	百分比(%)	19.07	5.32	15.96	12.20	47.45
潜在生态危害指数评价	$E_r^i$	$40 < E_r^i$	$40 \leq E_r^i < 80$	$80 < E_r^i \leq 160$	$160 \leq E_r^i < 320$	$320 \leq E_r^i$
	描述	低	中	较重	重	严重
	Cd(%)	21.06	31.93	29.71	11.09	5.10
	As(%)	96.67	3.10	0.22	0.00	0.00
	Cr(%)	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Pb(%)	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
多金属潜在生态风险评价	$R_1$	$R_1 \leq 150$	$150 \leq R_1 < 300$	$300 \leq R_1 < 600$	$600 \leq R_1$	
	描述	轻微	中等	强	很强	
	百分比(%)	76.05	17.29	5.32	1.33	

表 5 农产品重金属含量调查情况

Table 5 Contents of heavy metals in produce

重金属	镉	砷	铬	铅
检测样品数/个	324	324	324	324
检出率(%)	64.51	9.61	12.15	7.63
最大值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.50	0.04	0.69	0.14
最小值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.00	0.00	0.01	0.03
平均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.04	0.01	0.10	0.07
标准差/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.05	0.01	0.12	0.03
变异系数	1.23	0.83	1.17	0.36
超标数/个	35	0	0	0
超标率(%)	10.80	0.00	0.00	0.00

表 6 农产品 Cd 超标情况

Table 6 Current situation of over standard of cadmium in produce

农产品分类	样品总数	超标样品数	超标率(%)
块茎类蔬菜	7	0	0.00
茄果类蔬菜	45	23	51.11
叶菜蔬菜	10	0	0.00
豆类蔬菜	24	3	12.50
稻谷	11	0	0.00
大麦	19	2	10.53
小麦	31	7	22.58
玉米	87	0	0.00
水果	90	0	0.00
合计	324	35	10.80

研究区土壤 Cd 超标严重,多种农产品出现不同程度的超标,综合超标率达到 10.80%,尤以辣椒超标最为严重。已有研究表明茄果类蔬菜属高 Cd 积累型品种<sup>[34]</sup>,更有深入研究表明,辣椒对重金属

Cd 的富集能力较强<sup>[35-38]</sup>,因此不建议研究区种植茄果类蔬菜。同时,豆类蔬菜、小麦、大麦也存在一定程度 Cd 超标,种植区域应采取相应治理措施降低土壤 Cd 活性,减少土壤镉向农作物的迁移、累积,或选育低累积作物进行种植,以保障农产品质量安全。

2.4 农产品-土壤重金属相关分析

相关性分析结果显示,土壤 As 与 Cd 之间相关关系不显著,其他重金属间均存在显著相关关系,说明研究区土壤重金属元素主要来源于区域高地质背景和成土作用,存在一定 Cd、As 外源污染,由于采样点附近均无工矿企业,农业生产活动频繁,本研究考虑外部污染源主要来自于农药、化肥和塑料薄膜等的使用。农产品 As、Cd、Cr、Pb 与对应土壤重金属间均不存在显著相关关系,农产品重金属超标与否不直接决定于土壤重金属含量;土壤 As、Cr、Pb 与土壤 pH 显著负相关,说明研究区酸性越强土壤,其 As、Cr、Pb 含量越高;土壤 pH 与农产品 Cd、Cr、Pb 存在显著相关关系,说明土壤 pH 会在一定程度上影响重金属的有效性,进而影响农产品 Cd、Cr、Pb 的含量。

3 结论与讨论

3.1 结论

研究区土壤重金属 As、Cd、Cr 和 Pb 超标较为严重,Cd 超标最为严重,筛选值超标率 88.25%,超管制超标率 12.42%。对比区域背景值,As、Cd 平均值超过背景值,Cr、Pb 平均值低于背景值,土壤

表 7 农产品-土壤重金属 Spearman 相关性

Table 7 Spearman correlation analysis of heavy metals in produce-soil

指标	pH	土壤 Cd	土壤 As	土壤 Cr	土壤 Pb	农产品 Cd	农产品 As	农产品 Cr	农产品 Pb
pH	1								
土壤 Cd	-0.061	1							
土壤 As	-0.238 **	0.077	1						
土壤 Cr	-0.353 **	0.316 **	0.476 **	1					
土壤 Pb	-0.248 **	0.230 **	0.366 **	0.463 **	1				
农产品 Cd	-0.115 *	-0.020	0.067	0.003	-0.017	1			
农产品 As	0.065	-0.007	-0.042	-0.028	0.017	0.069	1		
农产品 Cr	0.174 **	-0.120 *	-0.056	0.000	-0.022	0.160 **	0.138 *	1	
农产品 Pb	0.131 *	-0.159 **	0.002	-0.056	0.023	0.194 **	0.034	0.125 *	1

注: \*\* 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关, \* 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

As 与 Cd 之间相关关系不显著,其他重金属间均存在显著相关关系,研究区土壤重金属元素主要来源于区域高地地质背景和成土作用,可能存在 As、Cd 外源污染。

研究区 Pb、Cr、As 和 Cd 单指标符合单因子指数法清洁标准的样点占比分别为 75.83%、71.18%、38.80% 和 11.75%,Cd、As 污染较为严重。

按照内梅罗综合指数法评价,研究区 19.07% 样品显示为清洁等级,尚清洁、轻度污染、中度污染和重度污染的样点数占比分别为 5.32%、15.96%、12.20% 和 47.45%,接近半数样点为重度污染。

潜在生态危害指数评价结果显示,轻微、中等、强和很强风险等级的样点数占比分别为 76.05%、17.29%、5.32% 和 1.33%,研究区存在一定重金属潜在生态风险,其中 Cd 潜在生态危害指数均值最大,达 111.42,属较重潜在生态危害等级;其次为 As,存在 1 件样品潜在生态危害程度等级为较重,14 件样品为中等。

研究区所有农产品均未出现 As、Cr 和 Pb 超标情况,35 个农产品样品出现 Cd 超标,种类主要为茄果类蔬菜、小麦、大麦和豆类蔬菜,超标率分别为 51.11%、22.58%、10.53% 和 12.50%;农产品重金属含量与对应土壤重金属全量间无明显相关关系,农产品 Cd、Cr、Pb 与土壤 pH 存在显著相关关系;当地需对土壤、农产品重金属 Cd 进行重点关注。

### 3.2 讨论

碳酸盐岩重金属背景值高和风化过程中的次生富集被认为是喀斯特地区土壤重金属的重要来源,发育的土壤普遍存在 Cd、As、Pb 和 Cr 等重金属富集的情况<sup>[39]</sup>。研究区内表层土壤重金属 Cd、As、Pb 和 Cr 背景含量为全国表层土壤的 8.61、3.55、2.59 和 2.68 倍,远高于全国平均水平(表 2),可见研究区土壤重金属背景含量普遍较高。

有研究表明,P 肥中含有比较多的重金属,施用 P 肥在增加土壤 P 素的同时也向土壤输入了一定量的重金属,当土壤净化及植物吸收量小于土壤重金属增加量时,重金属元素便于土壤中累积<sup>[40]</sup>。施用农药,引用工业废水和生活污水灌溉都会导致多种重金属元素含量的升高<sup>[41]</sup>。研究区主要种植粮食、蔬菜和水果等,人类活动较为频繁,施用化肥、农药等农业生产活动可能会导致土壤中 Cd、As 的累积,也是导致研究区土壤重金属超标的原因之一。

本研究中 3 种评价方法均显示研究区土壤重金属 Cd、As 污染较为严重,但研究区农产品重金属调查结果显示,As、Cr、Pb 均未出现超标,324 件样品中有 35 件 Cd 超标,超标率为 10.80%,造成评价结果与农产品重金属超标情况存在一定差异的原因可能与作物种类、重金属生物有效性等有关;有研究表明作物种类是决定农产品中重金属含量的最主要因素,大多数情况下农产品中元素含量与土壤元素全量间不存在直接的线性关系,作物对重金属的吸收、累积与影响土壤重金属生物有效性的土壤环境条件(有机质、酸碱度、氧化还原电位、阳离子交换量等)密切相关<sup>[42]</sup>。

研究区农产品虽未出现 As 超标情况,但评价结果显示区域存在一定 As 污染潜在风险,应加以持续关注。针对研究区土壤-农产品重金属 Cd 超标情况,当地在实际开展土壤污染防治工作过程中应加以重点关注。郭超等<sup>[43]</sup>认为,pH 是影响土壤重金属 Cd 生物有效性的最重要因素;pH 低时,土壤有效态 Cd 受其他离子的竞争作用、Cd<sup>2+</sup> 与正电荷的排斥作用等因素的影响,含量增加,重金属 Cd 活性增强;pH 高时,土壤中的 Cd 容易发生络合、螯合、沉淀和专性吸附等,有效态 Cd 含量降低,生物有效性下降<sup>[44]</sup>。蔡奎等<sup>[45]</sup>研究发现,土壤 pH 与 Cd 有效态呈显著负相关关系。

研究区土壤平均 pH 为 6.35,主要显酸性,农

产品 Cd 超标对应土壤点位 29 个显酸性,6 个显碱性,说明酸性土壤条件下,研究区一些作物易于 Cd 超标;碱性条件下,高 Cd 累积作物也可能超标。结合研究区实际情况,当地应禁止使用重金属含量高的化肥、农药,从源头控制区域土壤重金属含量的增加;合理调整种植结构,尽量避免种植高 Cd 累积作物,如辣椒等;选择合适农用肥料,合理施用改良剂,调节区域土壤 pH、土壤阳离子代换量(CEC)、土壤氧化还原状况等,降低 Cd 生物有效性,以减弱重金属对植物的毒害作用;积极开展土壤重金属高背景值情况下的作物重金属累积效应研究,选育低累积品种进行种植,保障区域农产品质量安全。

### 参考文献:

- [1] 韩晋仙,李二玲,班凤梅. 常规农业村土壤重金属污染及潜在生态风险评价——山西寿阳县为例[J]. 中国土壤与肥料, 2020(6):246-253.
- [2] 王飞,马剑平,马俊梅,等. 民勤不同林龄胡杨根区土壤理化性质及相关性分析[J]. 西北林学院学报, 2020, 35(3): 23-28. WANG F, MA J P, MA J M, *et al.* Physicochemical properties and correlations of the soils in the populus euphratica forests with different ages in Minqin [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2020, 35(3): 23-28. (in Chinese)
- [3] ZHANG S Z, MA Y B, ZHU Y G, *et al.* An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2524-2530.
- [4] 吴开华,黄敏通,金肇熙,等. 城市化进程中蔬菜基地土壤重金属污染评价与成因分析——以深圳市为例[J]. 中国土壤与肥料, 2011(4): 83-89.
- [5] CHENG X F, DROZDOVA J, DANEK T, *et al.* Pollution assessment of trace elements in agricultural soils around copper mining area[J]. Sustainability, 2018, 10(12): 4533.
- [6] 韩晋仙,马建华,魏林衡. 污灌对潮土重金属含量及分布的影响——以开封市化肥河污灌区为例[J]. 土壤, 2006, 38(3): 292-297. HAN J X, MA J H, WEI L H. Effect of Sewage Irrigation on Content and Distribution of Heavy Metals in Alluvial Meadow Soil[J]. Soil, 2006, 38(3): 292-297. (in Chinese)
- [7] 白玲玉,曾希柏,李莲芳,等. 不同农业利用方式对土壤重金属累积的影响及原因分析[J]. 中国农业科学, 2010, 43(1): 96-104.
- [8] HU Y A. Application of stochastic models in identification and apportionment of heavy metal pollution sources in the surface soils of a large-scale region [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(8): 3752-3760.
- [9] 陈轶楠,马建华,张永清. 晋南某钢铁厂及周边土壤重金属污染与潜在生态风险[J]. 生态环境学报, 2015, 24(9): 1540-1546. CHEN Y N, MA J H, ZHANG Y Q. Pollution and potential ecological risk assessment of soil heavy metals in and around a steel plant in the South of Shanxi, China [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(9): 1540-1546. (in Chinese)
- [10] CHEN H M, ZHENG C R. Heavy metal pollution in soils in China: status and countermeasures [J]. AMBIO, 1999, 28(2): 130-134.
- [11] RAGHUNATH R, TRIPATHI R M, KUMAR A V, *et al.* Assessment of Pb, Cd, Cu, and Zn exposures of 6-10-year-old children in Mumbai [J]. Environment Research, 1999, 80(3): 215-221.
- [12] 张小敏,张秀英,钟太洋,等. 中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究[J]. 环境科学, 2014, 35(2): 692-703.
- [13] 刘德良,王开峰,杨期和,等. 粤东北银锡矿尾矿区周边土壤重金属污染评价[J]. 西北林学院学报, 2015, 30(6): 65-70. LIU D L, WANG K F, YANG Q H, *et al.* Assessment and correlation analysis of heavy metals pollution in Northeastern Guangdong Ag-Sb deposit [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2015, 30(6): 65-70. (in Chinese)
- [14] 李联队,弥云,谢毓芬,等. 陕西花椒主产区部分土壤中重金属的分布规律研究[J]. 西北林学院学报, 2019, 34(5): 115-121. LI L D, MI Y, XIE Y F, *et al.* Distribution of heavy metals in the soils of the main prickly ash production area in Shaanxi Province [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2019, 34(5): 115-121. (in Chinese)
- [15] 罗慧,刘秀明,王世杰,等. 中国南方喀斯特集中分布区土壤 Cd 污染特征及来源[J]. 生态学杂志, 2018, 37(5): 1538-1544. LUO H, LIU X M, WANG S J, *et al.* Pollution characteristics and sources of cadmium in soils of the karst area in South China [J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, 37(5): 1538-1544. (in Chinese)
- [16] 张富贵,彭敏,王惠艳,等. 基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价[J]. 环境科学, 2020, 41(9): 4197-4209.
- [17] 张广映,吴琳娜,欧阳坤长,吴攀. 都柳江上游沿岸喀斯特地区土壤重金属污染特征及风险评价[J/OL]. 中国岩溶: 1-11 [2021-06-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/45.1157.P.20210419.1111.002.html>.
- [18] 杨永忠. 贵州环境异常元素地球化学研究[J]. 贵州地质, 1999, 16(1): 66-72.
- [19] 武永锋,刘丛强,涂成龙. 贵阳城市土壤重金属元素形态分析[J]. 矿物学报, 2008, 28(2): 177-180. WU Y F, LIU C Q, TU C L. Speciation of heavy metals in urban soil at Guiyang [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2008, 28(2): 177-180. (in Chinese)
- [20] TU C L, HE T B, LIU C Q, *et al.* Effects of land use and parent materials on trace elements accumulation in topsoil [J]. Journal of Environmental Quality, 2013, 42(1): 103-110.
- [21] 刘娟,李洋,张敏,等. 滇东农田土壤铅污染健康风险评价及基准研究[J]. 农业工程学报, 2021, 37(1): 241-250. LIU J, LI Y, ZHANG M, *et al.* Health risk assessment and benchmark of lead pollution in agricultural soils in East Yunnan, China [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(1): 241-250. (in Chinese)
- [22] 李洋,张乃明,魏复盛. 滇东镉高背景区菜地土壤健康风险评价与基准[J]. 中国环境科学, 2020, 40(10): 4522-4530.
- [23] 范拴喜,甘卓亭,李美娟,等. 土壤重金属污染评价方法进展[J]. 中国农学通报, 2010, 26(17): 310-315.
- [24] 周亚龙,郭志娟,王成文,等. 云南省镇雄县土壤重金属污染及潜在生态风险评估[J]. 物探与化探, 2019, 43(6): 1358-

- 1366.
- ZHOU Y L, GUO Z J, WANG C W, *et al.* Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risks of soils in Zhenxiong county, Yunnan Province[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2019, 43(6): 1358-1366. (in Chinese)
- [25] 刘二雄, 耿荣, 耿增超. 汉城湖绿化区土壤重金属污染评价[J]. 西北林学院学报, 2016, 31(4): 284-290.
- LIU E X, GENG R, GENG Z C. Pollution assessment on soil heavy metals in green belts of lake Hancheng[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2016, 31(4): 284-290. (in Chinese)
- [26] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2002: 477-488.
- [27] 韩琳, 徐夕博. 基于 PMF 模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价[J]. 环境科学, 2020, 41(11): 5114-5124.
- [28] 陈娜, 任楠. 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中重金属[J]. 云南地质, 2019, 38(1): 141-144.
- [29] 关于发布《食品安全国家标准 食品中镉的测定》(GB5009.15-2014)等 13 项食品安全国家标准的公告[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27(3): 321.
- Announcement on the release of 13 national food safety standards including "National Food Safety Standards-Determination of Cadmium in Foods" (GB5009.15-2014) [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2015, 27(3): 321. (in Chinese)
- [30] 姜菲菲, 孙丹峰, 李红, 等. 北京市农业土壤重金属污染环境风险等级评价[J]. 农业工程学报, 2011, 27(8): 330-337.
- JIANG F F, SUN D F, LI H, *et al.* Risk grade assessment for farmland pollution of heavy metals in Beijing[J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(8): 330-337. (in Chinese)
- [31] 李三中, 徐华勤, 陈建安, 等. 某矿区砷碱渣堆场周边土壤重金属污染评价及潜在生态风险分析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(6): 1141-1148.
- LI S Z, XU H Q, CHEN J A, *et al.* Pollutions and potential ecological risk of heavy metals in soils around waste arsenic-containing alkaline sites[J]. Journal of Agro-Environmental Science, 2017, 36(6): 1141-1148. (in Chinese)
- [32] 王红华, 严婷婷. 云南省高背景值耕地土壤现状与作物积累状况初探[C]//全国耕地土壤污染监测与评价技术研讨会论文集. 南京: 中国土壤学会, 2006: 127-132.
- [33] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 238-239.
- [34] 徐明飞, 郑纪慈, 阮美颖, 等. 不同类型蔬菜重金属(Pb, As, Cd, Hg)积累量的比较[J]. 浙江农业学报, 2008, 20(1): 29-34.
- XU M F, ZHENG J C, RUAN M L, *et al.* Comparison of the amounts of heavy metals accumulated by different groups of vegetables [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2008, 20(1): 29-34. (in Chinese)
- [35] 李非里, 刘丛强, 杨元根, 等. 贵阳市郊菜园土-辣椒体系中重金属的迁移特征[J]. 生态与农村环境学报, 2007, 23(4): 52-56.
- LI F L, LIU C Q, YANG Y G, *et al.* Characteristics of heavy metal transportation in vegetables soil and capsicum (*Capsicum frutescens* L. var. *bngum* Bailey) system in Guiyang, Southwest China[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2007, 23(4): 52-56. (in Chinese)
- [36] TIWARI K K, SINGH N K, PATEL M P, *et al.* Metal contamination of soil and translocation in vegetables growing under industrial waste water irrigated agricultural field of Vadodara, Gujarat, India[J]. Eco. Toxicology and Environmental Safety, 2011, 74(6): 1670-1677.
- [37] 张建, 杨瑞东, 陈蓉, 等. 贵州喀斯特地区土壤——辣椒体系重金属元素的生物迁移积累特征[J]. 食品科学, 2017, 38(21): 175-181.
- [38] 徐笠, 陆安祥, 田晓琴, 等. 典型设施蔬菜基地重金属的累积特征及风险评估[J]. 中国农业科学, 2017, 50(21): 4149-4158.
- [39] 马宏宏, 彭敏, 刘飞, 等. 广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J]. 环境科学, 2020, 41(1): 449-459.
- [40] 王改玲, 李立科, 郝明德, 等. 长期定位施肥对土壤重金属含量的影响及环境评价[J]. 水土保持学报, 2010, 24(3): 60-63, 70.
- WANG G L, LI L K, HAO M D, *et al.* Effects of long-term fertilization on heavy-metal contents of soil and environmental quality evaluation[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2010, 24(3): 60-63, 70. (in Chinese)
- [41] 赵东杰, 王学求. 滇黔桂岩溶区河漫滩土壤重金属含量、来源及潜在生态风险[J]. 中国环境科学, 2020, 40(4): 1609-1619.
- ZHAO D J, WANG X Q. Distribution, sources and potential ecological risk of heavy metals in the floodplain soils of the karst area of Yunnan, Guizhou, Guangxi [J]. China Environmental Science, 2020, 40(4): 1609-1619. (in Chinese)
- [42] 周国华, 汪庆华, 董岩翔, 等. 土壤-农产品系统中重金属含量关系的影响因素分析[J]. 物探化探计算技术, 2007(Supp. 1): 226-231.
- [43] 郭超, 文字博, 杨忠芳, 等. 典型岩溶地质高背景土壤镉生物有效性及其控制因素研究[J]. 南京大学学报: 自然科学, 2019, 55(4): 678-687.
- GUO C, WEN Y B, YANG Z F, *et al.* Factors controlling the bioavailability of soil cadmium in typical Karst areas with high geogenic background[J]. Journal of Nanjing University: Natural Science, 2019, 55(4): 678-687. (in Chinese)
- [44] 窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 土壤 pH 对镉形态影响的研究进展[J]. 土壤, 2020, 52(3): 439-444.
- [45] 蔡奎, 段亚敏, 栾文楼, 等. 石家庄农田区土壤重金属 Cd、Cr、Pb、As、Hg 形态分布特征及其影响因素[J]. 地球与环境, 2014, 42(6): 742-749.
- CAI K, DUAN Y M, LUAN W L, *et al.* Form distribution characteristics and influencing factors of Cd, Cr, Pb, As and Hg in farmland soil from the Shijiazhuang area, China[J]. Earth and Environment, 2014, 42(6): 742-749. (in Chinese)