

Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Soil of Ziyuan County of Guangxi Province

Yuqing Peng^{1,3} Qian Zhou² Junwu Xiong² Qianting Wei² Chaoke Qin^{1,3} Lihao Zhang^{1,2*}

1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China

2. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China

3. China Nonferrous Metals (Guilin) Geology and Mining Co., Ltd., Guilin, Guangxi, 541004, China

Abstract

The study collected 169 surface soils of different latitudes and elevations in Ziyuan County, Guangxi. By detecting content of heavy metals in soil samples, this study evaluated the chromium (Cr), nickel (Ni), arsenic (As), cadmium (Cd) and lead (Pb) content and pollution situation using the single factor index, the Nemerow pollution index and the Hakanson ecological risk index. The results showed that the over-standard rate of heavy metals in the surface soil of Ziyuan County was 49.1%, significantly higher than the national total over-standard rate of soil (16.1%), and Cd exceeded the standard most seriously. The Nemerow pollution index of heavy metals in the soil is 16.61, reaching the level of severe pollution. The heavy metal Cd is the leading factor leading to pollution. In terms of ecological risk, the potential ecological risk coefficients of Cd reached the level of serious risk, while Cr, Ni, As and Pb were low ($Eri < 40$). The potential ecological risk index (RI) of surface soil heavy metal pollution in Ziyuan County was 697.59, reaching the level of serious risk. It will be quite harmful to crops and humans in the long run. Mining activities and farming activities are the main causes of heavy metal pollution, and mining activities play a leading role, which may be the reason why Cd heavy metal exceeds the standard seriously.

Keywords

heavy metal; pollution; ecological risk; Ziyuan County

Fund Project

Guangxi Young and Middle-aged Teachers' Basic Ability Improvement Project (Project No.: 2019KY0298); The Project of Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology (Project No.: Gui Ke Neng 1701Z002); Guangxi Science and Technology Plan Project (Project No.: Gui Ke AD18126018); The "Specially Appointed Experts in Guangxi" Fund Project.

广西资源县表层土壤重金属污染风险评估

彭雨晴^{1,3} 周倩² 熊俊武² 韦茜婷² 覃朝科^{1,3} 张立浩^{1,2*}

1. 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 中国·广西 桂林 541004

2. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 中国·广西 桂林 541004

3. 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司, 中国·广西 桂林 541004

摘要

本研究采集中国广西省资源县不同纬度及海拔的170个表层土壤,并检测土壤样品中的重金属含量,运用单因子指数法、内梅罗综合污染指数法和Hakanson潜在生态风险指数,对资源县表层土壤中Cr、Ni、As、Cd、Pb重金属含量、污染及潜在生态风险进行评估。结果表明,资源县表层土壤重金属超标率为49.1%,明显高于中国土壤总超标率(16.1%),Cd超标最为严重;资源县土壤重金属的内梅罗综合污染指数为16.61,达到重度污染水平,Cd重金属是导致污染的主导因素;在生态风险方面,Cd的潜在生态风险系数均达到“严重”风险程度,Cr、Ni、As和Pb的潜在生态风险系数较低($Eri < 40$),资源县表层土壤重金属污染潜在生态风险指数(RI)为697.59,达到“严重”风险水平,长此以往势必会对农作物、人类产生毒害作用,应当引起人们的重视。矿业活动和农业生产活动是重金属污染的主要原因,其中矿业活动起主导作用,这也可能是导致资源县Cd重金属严重超标的原因。

关键词

重金属; 污染; 生态风险; 资源县

基金项目

广西中青年教师基础能力提升项目(项目编号:2019KY0298);广西环境污染控制理论与技术重点实验室项目(项目编号:桂科能1701Z002);广西科技计划项目(项目编号:桂科AD18126018);“广西特聘专家”专项经费资助项目。

1 引言

土壤是人类赖以生存的主要自然资源之一，也是生态环境的重要组成部分^[1]。随着国民经济的发展，土壤重金属污染日趋严峻，人类活动是土壤重金属污染的主要驱动因子，重金属的污染直接影响土壤性质（物理、化学性质），抑制土壤微生物活动，导致农作物的产品品质降低，最终危及人类健康^[2]。

资源县位于中国广西壮族自治区东北部越城岭山脉腹地，是广西的北大门，境内有华南第一高峰猫儿山，是长江水系和珠江水系的发源地之一。本研究以中国广西省资源县境内表层土壤为研究对象，依托桂林理工大学环境科学与工程学院实验中心平台，检测土壤中常见重金属的含量，参考国家分级标准，对资源县表层土壤重金属含量、污染及生态风险进行评价，为资源县重金属污染防治、修复等技术提供理论依据。

2 材料与方法

2.1 样品的采集和分析

基于对资源县全县土壤重金属污染的现状调查，对资源县表层土壤进行大面积的采样分析，采样点尽量覆盖整个资源县（如图1）。土壤样品采用五点采样法进行采集，分装标号运回实验室进行检测分析。

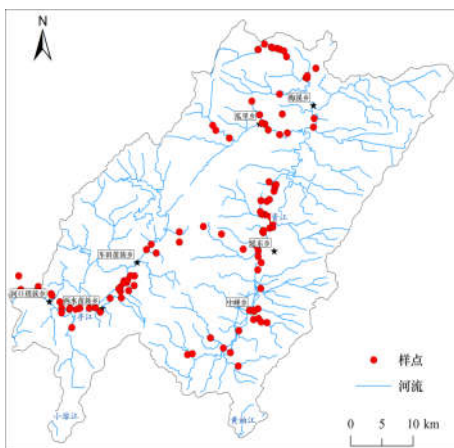


图1 资源县表层土壤样品采样点分布

2.2 样品处理与测量

样品的处理：自然风干土壤样品，取5.00g的风干土样，用三种强酸混合体系（硝酸-高氯酸-氢氟酸）对土壤样品进行消解，使待测元素全部进入试液，与此同时，所有的Cu都会被氧化，在消解液中加入氯化铵溶液后定容，以消除共

存金离子的干扰。

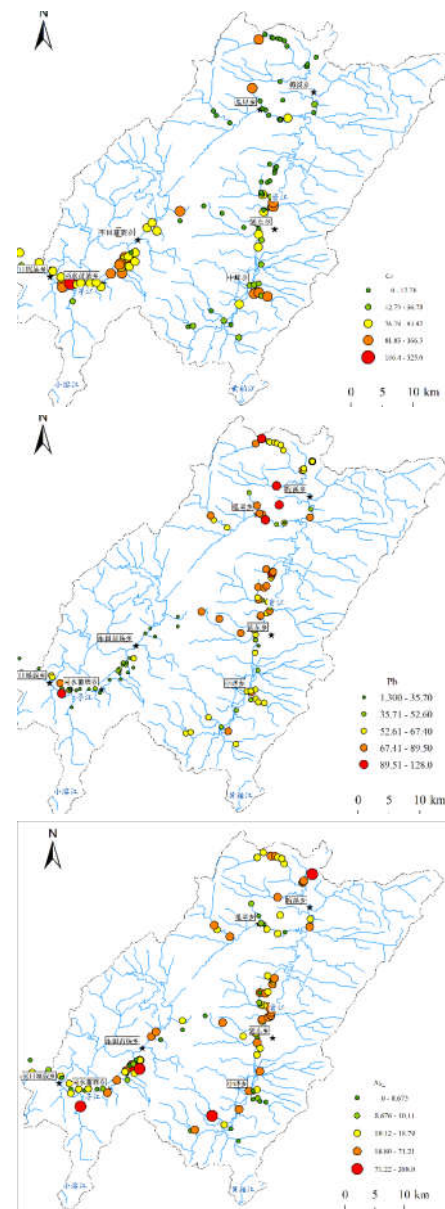
样品的测量：处理得到的最终样品用原子荧光光谱法测定样品中的砷（As）含量；用火焰原子吸收光谱法测定样品中铬（Cr）、镍（Ni）、镉（Cd）、铅（Pb）的含量。

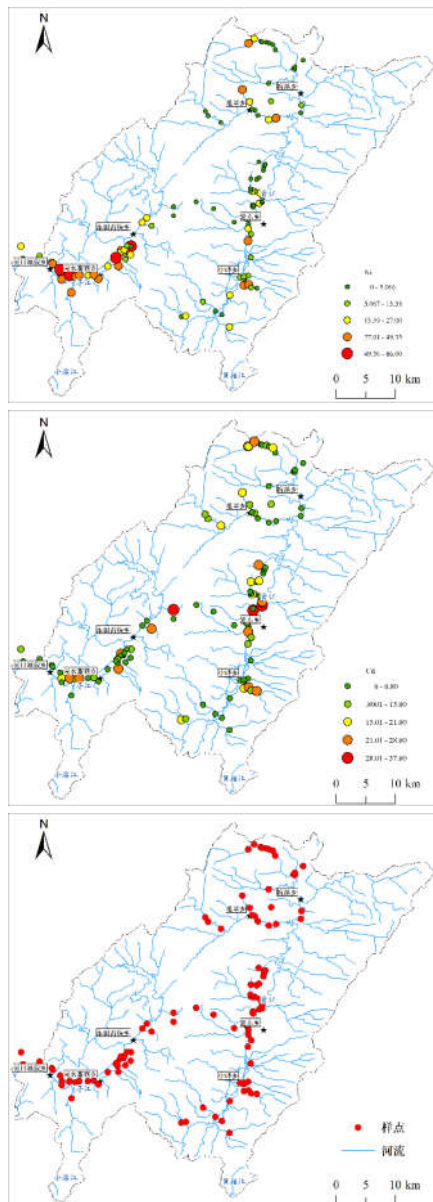
2.3 评价方法

土壤重金属污染状况采用单因子指数法^[3]和内梅罗综合污染指数法^[4]，生态风险评价采用Hakanson潜在生态风险指数^[5]，其中Cr、Ni、As、Cd、Pb毒性响应系数参照Hakanson提出的参考值^[6]。

3 结果与讨论

3.1 资源县表层土壤重金属元素含量





(a: Cr; b: Pb; c: As; d: Ni; e: Cd; f: 采样图)
图2 资源县表层土壤重金属污染分布图

研究表明,在160个土壤样本中,有83个土壤样本存在超标情况,超标率为49.1%,明显高于中国土壤总超标率(16.1%)^[7]。4种重金属均存在超标情况,超标率大小为: Cd > As > Ni > Cr, Pb未超标;所有样品中Cd超标最为严重,有37.1%的土壤样本超标,平均超标62倍,达到重度污染水平,是资源县土壤的主要污染元素;其次就是As,有10.0%的土壤样本超标,平均超标2.02倍,达到轻度污染水平;Ni、Cr、Pb的超标率依次为7.7%、3.5%、0。同时,由单因子指数法得到5种重金属元素污染程度大小为: Cd > As > Ni > Cr > Pb。总体而言,资源县土壤重金属的内梅罗综合污染指数为16.61,达到重度污染水平。

表1 资源县表层土壤重金属含量特征

项目	Cr	Ni	As	Cd	Pb
平均值	37.81	14.71	20.63	6.89	54.28
范围值	0~325	0~86	0~388	0~37	1.3~128
标准差	50.65	16.94	33.07	9.83	21.53
变异系数	1.34	1.15	1.60	1.43	0.40
广西背景值 ^[8]	82.1	26.6	20.5	0.267	24
平均值/背景值	0.46	0.55	1.01	25.82	2.26
土壤质量二级标准	150	40	40	0.3	250

3.2 土壤重金属污染评价

采用污染指数法评价资源县表层土壤中Cr、Ni、As、Cd和Pb重金属元素的污染状况,见表2。

表2 资源县各地区表层土壤污染指数

乡镇地名	单因子污染指数 Pi					综合污染指数 (P _x)
	Cr	Ni	As	Cd	Pb	
河口苗族乡	0.46	0.75	0.30	21.45	0.16	15.52
车田苗族乡	0.18	0.19	0.60	14.07	0.23	10.18
两水苗族乡	0.56	0.77	0.71	20.32	0.15	14.72
梅溪乡	0.07	0.10	0.78	18.33	0.26	13.25
瓜里乡	0.16	0.24	0.29	32.80	0.28	23.68
资源镇	0.10	0.10	0.50	24.58	0.25	17.75
中峰乡	0.16	0.28	0.48	25.15	0.22	18.17
平均值	0.24	0.35	0.52	22.39	0.22	16.18

评价结果表明,由单因子污染指数来看,资源县各乡镇重金属Cr、Ni、As和Pb的土壤中均属于安全等级(Pi均≤1),为清洁水平,但Cd因子综合污染指数全部超标且都属于重度污染状态,污染最重的为瓜里乡,达到32.80,如图3。由资源县各乡镇土壤重金属单因子、综合污染指数平均值可知,污染程度排序为: Cd(22.39) > As(0.52) > Ni(0.35) > Cr(0.24) > Pb(0.22)。

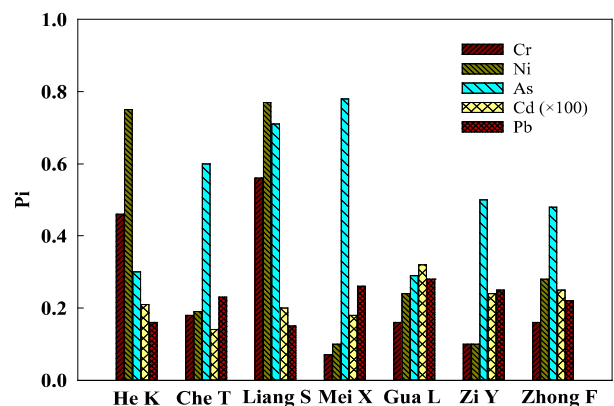


图3 资源县各地区表层土壤污染安全等级

结合综合污染指数可以看出:在资源县的土壤重金属污

染中, Cd 重金属是导致污染的主导因素, Cd 元素的单因子综合污染指数值全部大于其它三种重金属的污染指数值。7 个乡镇综合污染指数均大于 3, 均为重度污染, 其中瓜里乡最为严重, 指数为 23.68。从整体资源县土壤污染状态来看, 该县土壤质量已经处于重度污染。

3.3 重金属生态风险评价

世界常用的生态风险评价方法^[9]是瑞典学者 Hakanson 提出的潜在生态危害指数法^[5], 用来描述土壤重金属对生态环境造成的危害^[9]。该方法综合考虑了重金属毒性、在土壤中的迁移规律和评价区域对重金属污染的敏感性, 以及重金属区域背景值的差异, 消除了区域差异影响, 体现了生物有效性、相对贡献、地理空间等特点, 是综合反映重金属对生态环境影响潜力的指标^[10-11]。

潜在生态危害指数的计算公式为:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i$$

式中, RI 为多种重金属潜在生态危害指数, E_r^i 为重金属 i 的潜在生态危害系数, C_f^i 为重金属的富集系数 ($C_f^i = C_k^i / C_n^i$); C_k^i 为重金属 i 的实测数据, C_n^i 为计算所需的参比值, 一般应用中以国家土壤环境标准值作为参比值; T_r^i 为重金属 i 的毒性系数, 本次研究中 Cr、Ni、As、Cd、Pb 和五种重金属元素的毒性系数分别为 2、5、10、30 和 5^[6]。计算得到的每种重金属的潜在生态危害指数和综合潜在危害指数评价结果如表 3 所示。

表 3 金属潜在生态风险系数 (E_r^i) 和风险指数 (RI)

乡镇地名	单因子潜在生态风险系数 E_r^i					综合潜在生态风险指数 RI
	Cr	Ni	As	Cd	Pb	
河口苗族乡	0.91	3.77	3.01	643.48	0.78	651.95
车田苗族乡	0.36	0.97	5.99	422.22	1.13	430.67
两水苗族乡	1.12	3.86	7.07	609.66	0.73	622.44
梅溪乡	0.13	0.50	7.82	550.00	1.29	559.74
瓜里乡	0.33	1.20	2.91	984.00	1.41	989.85
资源镇	0.20	0.51	5.05	737.50	1.27	744.52
中峰乡	0.32	1.38	4.84	754.55	1.10	762.18
平均值	0.48	1.74	5.24	671.63	1.10	680.19

根据表 3, 从单因子潜在生态危害指数来看, 各乡镇的土壤重金属 Cr、Ni、As 和 Pb 的潜在生态风险系数均较低 (E_r^i

< 40), 属于低生态风险和生态危害程度, 但 Cd 的潜在生态风险系数均达到“严重”风险程度 ($E_r^i > 320$), 生态风险系数最高的为瓜里乡, 达到 989.85。各乡镇重金属 Cr、Ni、As、Cd 和 Pb 的单因子潜在生态风险系数的平均值可知, 生态风险程度排序为 Cd(671.63) > As (5.24) > Ni(1.74) > Pb(1.10) > Cr(0.48)。

资源县土壤重金属污染潜在生态风险指数 (RI) 为 697.59, 达到“严重”风险水平, 各个乡镇综合潜在生态风险指数 (RI) 均达到“重”或“严重”风险水平, 其中 Cd 为生态风险最主要的污染元素。内梅罗综合指数法的计算公式中含有评价参数中最大的单项污染分指数, 突出高污染重金属对土壤质量的影响, 资源县 Cd 重金属污染最为严重, 而在潜在生态风险评价中 Cd 重金属的毒性系数较高, 因而潜在生态风险分布和综合污染分布一致。详见表 4。

表 4 源县表层土壤重金属污染生态风险评价

项目	Cr	Ni	As	Cd	Pb
T_r^i	2	5	10	30	5
C_n^i	150	40	40	0.3	250
平均值	37.81	14.71	20.63	6.89	54.28
E_r^i	0.50	1.84	5.16	689.00	1.09
风险等级	低	低	低	严重	低
RI	697.59				
风险等级	严重				

4 讨论

4.1 重金属污染来源分析

中国广西省矿产资源丰富^[12], 是“有色金属之乡”, 资源县所在的桂北, 锡-钨-铜-镍-铅-锌成矿带^[13], 是矿业活动密集区域, 长期的矿山开采以及涉重金属的冶炼和开发使环境遭受到不同程度的重金属污染, 其中 Cd 污染最为严重, Cr、Ni、As 在某些地方出现超标情况。另外, Cd 重金属是农业生产过程中施用农药和化肥的标识元素^[14]。中国化肥与农药的利用效率较低, 约有 70% 流失到土壤、空气和水中^[15], 大量农用物资进入土壤, 可能会导致土壤重金属污染^[16-20], 即农业生产活动携入的重金属也是导致耕地土壤重金属累积的因素。

4.2 重金属污染风险

以污染指数、潜在生态风险指数法综合评定资源县重金属情况, 有更全面、更实时、更准确的优点。长期的矿业活

动产生诸多的环境污染问题,矿业“三废”的排放和生产管理严重地影响到周边的生态环境和生活环境,特别是矿区周边的农田更容易受到重金属污染,进而直接危害到居民的健康安全。资源县各乡镇重金属重度污染,存在严重生态风险,起主导作用的是Cd重金属;自1968年日本将“骨痛病”列为Cd危害引起的公害病之后,其安全摄入问题引起世界关注。Cd移动性强,与其他重金属污染物相比更容易进入植物体^[21],镉通过食物链途径会在食物链末端积累达到较高浓度^[22]。食物是人体摄入镉的主要来源,不同农作物对镉的吸收能力有较大差别,但是蔬菜、稻米相对能够富集更多的镉^[23,24]。李泽琴等^[25]的研究发现,土壤镉在潜在生态风险模式中,属于多种重金属生态风险的突出型,危害最为严重。资源县土壤重金属污染潜在生态风险指数(RI)为697.59,达到“严重”风险水平,长此以往势必会对农作物、人类产生毒害作用,应当引起人的重视。

5 结语

(1) 在170个土壤样本中,有83个土壤样本存在超标情况,超标率为48.8%,明显高于全国土壤总超标率(16.1%),Cd超标最为严重。

(2) 资源县土壤重金属的内梅罗综合污染指数为16.61,达到重度污染水平,Cd重金属是导致污染的主导因素。

(3) 资源县土壤Cd的潜在生态风险系数均达到“严重”风险程度,Cr、Ni、As和Pb的潜在生态风险系数较低,资源县土壤重金属污染潜在生态风险指数(RI)为697.59,达到“严重”风险水平,长此以往势必会对农作物、人类产生毒害作用,应当引起人的重视。

(4) 矿业活动和农业生产活动是重金属污染的主要原因,其中矿业活动起主导作用,这也可能是Cd重金属严重超标的原因。

参考文献

[1] 李静,常勇,潘淑颖.土壤重金属污染评价方法的研究[J].农业灾害研究,2012,2(7):50-52.
[2] 吕建树,张祖陆,刘洋,等.日照市土壤重金属来源解析及环境风险评价[J].地理学报,2012,67(7):971-984.
[3] 王幼奇,白一茹,王建宇.引黄灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价:以银川市兴庆区为例[J].环境科

学,2014,35(7):2714-2720.
[4] 刘艳红,张德刚,刘杰,等.云南锡矿区及周边部分农作物重金属污染评价[J].环境科学,2010,16(7):517-520.
[5] 王显炜,徐友宁,杨敏,等.国内外矿山土壤重金属污染风险评价方法综述[J].中国矿业,2009,18(10):54-56.
[6] Hakanson L.An ecological risk index for aquatic pollution-control.A sedimentologica approach[J].Water Research,1980,14(8):975-1001.
[7] 成杰民,张英,王岩.中国污染农地整理工程的环境问题及解决途径[J].农业工程学报,2016,8(16):1-5.
[8] 中国环境监测总站.中国土壤元素背景值[M].北京:中国环境科学出版社,1990.
[9] Sun Y B,Zhou Q X,Xie X K,et al.Spatial,sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang,China[J].Journal of Hazardous Materials,2010,174:455-462.
[10] Zhu H N,Yuan X Z,Zeng G M,et al.Ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Xiawan Port based on modified potential ecological risk index[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2012,22(6):1470-1477.
[11] 何云峰,朱广伟,陈英旭,等.运河(杭州段)沉积物中重金属的潜在生态风险研究[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2002,28(6):669-674.
[12] 广西简介.中国西部,1994(2):4-7.
[13] 杨斌,彭省临,李水如,等.广西有色金属成矿系列与成矿区带[J].矿产与地质,2007,21(1):8-11.
[14] Gray C W,Mc Laren R G,Roberts A H C.The effect of long-term phosphatic fertiliser applications on the amounts and forms of cadmium in soils under pasture in New Zealand. Nutrient Cycling in Agroecosystems,1999,54:267-277.
[15] 蔡立梅,马瑾,周永章,等.东莞市农田土壤和蔬菜重金属的含量特征分析[J].地理学报,2008,63(9):994-1003.
[16] Nogueirol R C,Alleoni L R F,Nachtigall G R,et al.Sequential extraction and availability of copper in Cu fungicide-amended vineyard soils from Southern Brazil[J].Journal of Hazardous Materials,2010,181(1-3):931-937.
[17] Chen W P,Krage N,Wu L S,et al.Arsenic,cadmium,and lead in California cropland soils:Role of phosphate and micronutrient

- fertilizers[J].*Journal of Environmental Quality*,2008,37(2):689-695.
- [18] 赵明,蔡葵,王文娇,等.施肥对大棚土壤有效态重金属含量及生物效应的影响[J].*农业环境科学学报*,2010,29(S1):26-31.
- [19] 商和平,李洋,张涛,等.畜禽粪便有机肥中Cu、Zn在不同农田土壤中的形态归趋和有效性动态变化[J].*环境科学*,2015,36(1):314-324.
- [20] 陈林华,倪吾钟,李雪莲,等.常用肥料重金属含量的调查分析[J].*浙江理工大学学报*,2009,26(2):223-227.
- [21] Satarug S,Baker J R,Urbenjapol S,et al.A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population[J].*Toxicology Letters*,2003,137(1-2):65-83.
- [22] 杨惠芬,李明元,沈文.食品卫生理化检验标准手册[M].北京:中国标准出版社,1997.126.
- [23] Watanabe T,Zhang Z W,Qu J B,et al.Background lead and cadmium exposure of adult women in Xian City and two farming villages in Shaanxi Province,China[J].*Science of the Total Environment*,2000,247(1):1-13.
- [24] Ishihara T,Kobayashi E,Okubo Y,et al.Association between cadmium concentration in rice and mortality in the Jinzu River basin,Japan[J].*Toxicology*,2001,163(1):23-28.
- [25] 李泽琴,侯佳渝,王奖臻.矿山环境土壤重金属污染潜在生态风险评价模型探讨[J].*地球科学进展*,2008,23(5):509-516.