

某铅锌矿周边农田土壤重金属污染评价及农产品污染特征

张丽^{1,2}, 蔡圣垚¹, 周阳¹, 申昕宇¹, 苗原^{1,2}, 苏鹏¹, 王松廷¹

(1.河南大学 生命科学学院,河南 开封 475004;2.河南省黄河流域小秦岭生态修复野外科学观测研究站,河南 三门峡 472000)

摘要:为探究云南某铅锌矿农田土壤重金属污染状况及其环境风险,测定了该区域农田土壤7种重金属元素(Pb、Cd、Cu、Ni、Zn、As、Hg)质量含量及其对应农产品重金属含量.采用污染指数法、潜在生态危害指数(RI)法和地质累积指数(I_{geo})法对重金属污染程度、潜在污染风险进行评价,利用主成分分析(PCA)和正定矩阵因子分解(PMF)模型对重金属来源进行定量解析.结果显示,研究区内Pb、Cd、Zn、As和Hg质量含量平均值均高于云南省土壤背景值,而Cu和Ni的平均质量含量则低于背景值,Cd、Zn、Pb和As的点位超标率分别为96.77%、45.16%、32.26%和16.13%.指数法显示,Cd属于重度污染,Pb处于警戒线,总体污染等级为重度污染;潜在生态危害指数法表明,Cd的生态危害程度为极强,总体潜在生态危害达到强污染级别;地质累积指数Cd、Zn、Pb均大于0,其中Cd污染最严重,Pb、Zn次之.来源解析分析可知,Cu、Ni主要来源于成土母质等自然因素;Pb、Cd、Zn主要来源于工矿业活动;As受自然与人为的共同影响;Hg主要来源于工农业生产.农产品中Pb的超标率高达100%,超标最为严重.云南应加大对工矿业活动的规范管理,以减小对生态环境和食品安全的影响.

关键词:农田土壤;重金属;污染评价;来源解析

中图分类号:X825

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2025)05-0060-10

据2014年全国土壤污染调查公报^[1]显示,我国耕地土壤环境质量堪忧,尤其是无机污染物超标严重,且重度污染企业用地及周边土壤超标点位占比最高.云南号称“有色金属”王国,伴随着经济快速发展、矿产资源的过度开发等,当地耕地土壤环境污染问题日益严峻^[2-3].矿产开采过程中,废水排放、废渣处理不当会导致周边土壤累积大量的重金属^[4-6],土壤中的重金属可以通过降雨淋溶到地下水,或通过植物进入食物链威胁到人类健康^[7-9].以往针对矿区土壤重金属污染评价的研究较多^[10-11],但进一步利用模型对重金属污染来源的定量解析的研究较少.

本研究区位于云南西北部,具有丰富的铅、锌、铜资源,其开采居全国首位、世界第二.随着勘探力度的进一步加大,矿区周边环境问题愈发严峻.因此,对研究区域周边农田土壤重金属进行综合污染风险评估和污染源解析是极其必要的.近年来,国内外学者对土壤中重金属污染风险评价方法进行了广泛的研究^[12-15].目前污染评价的方法包括单因子指数法、地累积指数法^[12]、潜在生态危害指数法^[13]等.文献^[14]利用地累积指数法,结合改进的内梅罗指数法和潜在的生态风险指数法对秘鲁两地的重金属污染风险进行综合评价;贾莉等^[15]以池州市某典型农用地为例,采用单因子指数法、潜在生态危害指数法和内梅罗综合污染指数法对农田土壤重金属污染进行生态风险评价.

收稿日期:2024-10-09;**修回日期:**2024-12-05.

基金项目:国家重点研发计划(2018YFD0800603);云南省重点研发计划(2018BC003).

作者简介:张丽(1989—),女,河南驻马店人,河南大学讲师,博士,主要从事土壤重金属污染防治的研究,E-mail:ZL02@henu.edu.cn.

通信作者:王松廷(1989—),男,河南太康人,河南大学实验师,主要从事农业环境保护研究,E-mail:wsthenu@126.com.

引用本文:张丽,蔡圣垚,周阳,等.某铅锌矿周边农田土壤重金属污染评价及农产品污染特征[J].河南师范大学学报(自然科学版),2025,53(5):60-69.(Zhang Li,Cai Shengyao,Zhou Yang,et al.The heavy metals pollution assessment of farmland soil around the lead-zinc mine and characteristics of agricultural product pollution[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2025,53(5):60-69.DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2024.10.09.0001.)

本文基于云南某铅锌矿周边农田土壤重金属含量的调查和分析,以 2018 年正式颁布实施的农田《土壤环境质量标准》^[16]结合评价多种土壤中重金属污染评估的方法综合评价了研究区农田土壤重金属污染情况,采用主成分分析(PCA)和正定矩阵因子分解(PMF)模型对该研究区表层土壤中 7 种重金属的来源进行了定量解析,研究了其空间变异情况,筛选主要污染源并统计了农产品重金属含量特征,能够从不同角度较为全面地了解研究区的土壤重金属污染现状,为该研究区重金属污染农田的安全利用和重金属污染治理提供科学依据和理论指导,为保障土地安全健康和土地资源的可持续利用提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于云南省西北部,26°22′~26°34′N, 99°13′~99°26′E. 采样区属于低纬高原季风气候,四季不分明,干湿季节分明.平均海拔超过 2 240 m,一年内有霜期 175 d,最高气温可达 31.5 ℃,土壤以紫色土为主,主要种植小麦、玉米、马铃薯等作物.在研究区采集了旱田土壤和农产品一对一的有效样点,共采集 31 对样点.采集玉米(*Zea mays* L.)等谷物类样品 12 个,马铃薯(*Solanumtuberosum* L.)等薯类作物样品 12 个,白菜(*Brassica rapa* var. *glabra* Regel)等叶菜蔬菜样品 7 个.

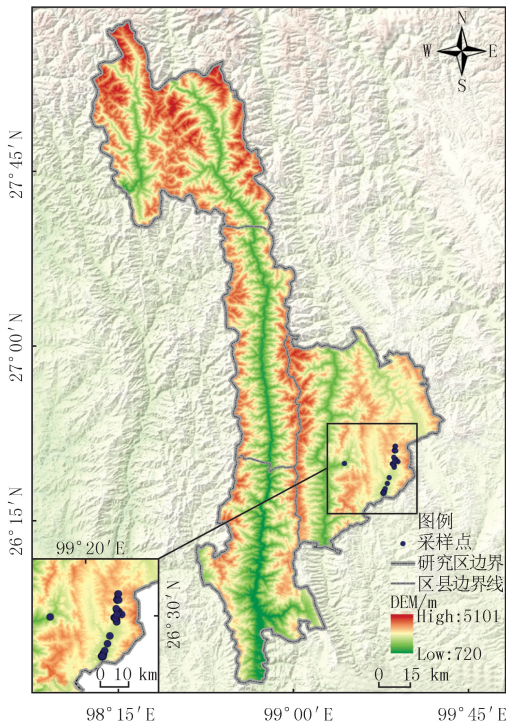
1.2 样品采集与分析

土壤采样以随机采样调查为主,采用梅花点采样法在研究区域内采集多点混合样,通常为 3~5 个具有代表性的采样点,使用土钻垂直钻取 0~20 cm 深度的表层土壤混合为单一样品,采样过程中去除大颗粒石块、植物根部及塑料等杂质后采用四分法取 2 kg 土壤样品,并将采集的土壤样本迅速封装于聚乙烯袋内,做好相应标识,随后在通风良好的环境中自然晾干.晾干后的土壤样本用木棍捣碎,确保土样能完全通过 0.149 mm 的尼龙筛,并充分混合以备检测.农产品采集时,将植株可食部分装入纸封袋内带回实验室,先用清水清洗,再用蒸馏润洗,晾干水分,105 ℃杀青后,70 ℃烘干,研磨过 0.149 mm 筛备用.土壤重金属 Cd、Cu、Ni、Pb、Zn 的测定,采用 HNO₃-HF-HClO₄ 法消解后,Pb 和 Cd 参照国家标准(GB/T 17141-1997),Cr 参照国家标准(GB/T 17137-1997),Cu 和 Zn 参照国家标准(GB/T 17138-1997),Ni 参照(GB/T 17139-1997),使用火焰原子吸收分光光度法对以上重金属进行含量测定;而 As 和 Hg 则经王水(硝酸($\rho=1.42$ g/mL)和盐酸($\rho=1.19$ g/mL)的体积比 1:3)消解后,参照国家标准(GB/T 22105.1-2008)采用 AFS-8520 型原子荧光光度计进行测定.农产品重金属 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni 含量测定参照国家标准(GB 5009.268-2016),采用 ICA-PRQ 型电感耦合等离子质谱仪进行测定;As、Hg 含量则分别参照(GB 5009.11-2014)和(GB 5009.17-2021),采用 AFS-8520 型原子荧光光度计进行测定.

1.3 评价标准与方法

1.3.1 评价标准

根据《土壤环境质量标准》(GB 15618-2018)^[16]中的分级及分类原则,农田土壤执行二级标准,按照 pH 值范围执行标准值.参照《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)^[17]对农产品中的 Pb、Cd、



注:该图基于GS(2024)0650号标准地图制作,底图无修改.

图1 研究区位置图及土壤采样点位图

Fig.1 Location map of the study area and soil sampling locations

Ni、As、Hg 重金属元素进行限量判别,Cu 元素依据《中华人民共和国国家标准 食品中铜限量卫生标准》(GB 15199-94)^[18],Zn 元素依据《中华人民共和国国家标准 食品中锌限量卫生标准》(GB 13106-91)^[19].

1.3.2 评价方法

(1)单因子污染指数法

计算方法为土壤中污染物*i* 的污染指数 P_i 等于污染物*i* 的实测值 $C_i(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ 与污染物*i* 的评价标准 $S_i(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ 之比,具体计算式为: $P_i = C_i/S_i$. 分级情况见表 1.

(2)内梅罗综合污染指数法

$P' = \sqrt{(\bar{P}^2 + P_{\max}^2)/2}$, 式中, P' 为监测指标的综合污染指数, $\bar{P}$ 为监测指标中单项污染指数的平均值, $P_{\max}$ 为监测指标中单项污染指数的最大值. 分级情况见表 1.

(3)潜在生态危害指数法

潜在生态危害指数法是由瑞典学者 HAKAN-SON 创立^[13],该方法基于重金属的理化性质和环境的相互作用,评价重金属污染程度及其潜在生态危害.此方法综合考量了重金属的生物毒性系数、元素背景值以及对环境的影响,利用一套具有可比的、统一的指数体系来评定土壤重金属的生态危害^[20]. 土壤重金属潜在生态危害指数 RI 的表达形式为: $RI = \sum E_r^i, E_r^i = T_r^i \times P_i$, 式中 E_r^i 为单因素元素*i* 的潜在生态风险指数, P_i 为重金属元素*i* 的单因子污染指数, T_r^i 为重金属*i* 的毒性响应系数,依据标准 Pb、Cu、Ni 的重金属毒性响应系数均为 5,Cr、As、Cd、Zn、Hg 分别为 2、10、30、1、40. 分级标准见表 2.

表 1 综合评价指数分级标准

Tab. 1 Comprehensive evaluation index grading standards

污染等级	污染程度	评价指数	
		P_i	P'
I	安全	$P_i \leq 1.0$	$P' \leq 0.7$
II	警戒级	$1.0 < P_i \leq 2.0$	$0.7 < P' \leq 1.0$
III	轻度污染	$2.0 < P_i \leq 3.0$	$1 < P' \leq 2.0$
IV	中度污染	$3.0 < P_i \leq 5.0$	$2 < P' \leq 3.0$
V	重度污染	$P_i > 5.0$	$P' > 3.0$

表 2 土壤重金属潜在生态风险分级

Tab. 2 Classification of heavy metals potential ecological risks in soil

生态危害程度	低	中等	强	很强	极强
E_r^i	$E_r^i < 40$	$40 \leq E_r^i < 80$	$80 \leq E_r^i < 160$	$160 \leq E_r^i < 320$	$E_r^i \geq 320$
RI	$RI < 150$	$150 \leq RI < 300$	$300 \leq RI < 600$	$600 \leq RI < 1\ 200$	$RI \geq 1\ 200$

(4)地质累积指数法

$I_{\text{geo}} = \log_2(C_i/1.5B_i)$, 式中 I_{geo} 为地质累积指数; B_i 为*i* 元素的云南土壤背景值($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_i 为重金属元素*i* 的实测值($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 根据 I_{geo} 的值划分污染程度: $(-\infty, 0)$, 未污染; $[0, 1)$, 无污染-中度污染; $[1, 2)$, 中度污染; $[2, 3)$, 中度污染-强度污染; $[3, 4)$, 强度污染; $[4, 5)$, 强度污染-极强度污染; $[5, +\infty)$, 极强度污染.

1.3.3 重金属源解析方法

主成分分析(PCA)是一种多变量统计方法,最常用的降维方法之一,通过正交变换将一组可能存在相关性的变量数据转换为一组线性不相关的变量.

PMF 模型为多变量分析方法,使用加权最小二乘法进行迭代计算,将样品数据集矩阵分解为源贡献率矩阵和源成分谱矩阵.基本计算公式如下: $x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$, 其中, x_{ij} 为样本*i* 中*j* 元素的值, g_{ik} 为第*k* 个污染源对样本*i* 的贡献率, f_{kj} 为污染源*k* 对*j* 元素的贡献率, e_{ij} 为残差矩阵.

1.4 数据处理与分析工具

数据经过 Excle 2007 初步汇总后,利用 IBM SPSS Statistics 27 软件对重金属元素进行描述统计分析、Pearson 相关性分析和主成分分析,并采用 ArcGIS 10.8 和 Origin Pro 2024b 软件完成图形绘制工作.

2 结果与讨论

2.1 研究区土壤重金属含量统计分析

通过调查分析,研究区土壤 pH 值范围在 6.3~7.7 之间,平均值为 7.1,总体呈中性,其中 2 个样点 pH<6.5,25 个样点 pH 值处于 6.5~7.5,4 个样点 pH>7.5.土壤有机质质量含量在 7.70~65.96 g·kg⁻¹之间,平均值为 30.36 g·kg⁻¹.

由表 3 可知,研究区域内土壤重金属 Pb、Cd 和 Zn 的质量含量范围分别为 17.60~778.00 mg·kg⁻¹、0.15~32.00 mg·kg⁻¹和 48.50~2 446.00 mg·kg⁻¹,其算术平均值分别为 164.23 mg·kg⁻¹、4.01 mg·kg⁻¹和 421.08 mg·kg⁻¹,均超过了国家土壤二级标准.从超标的样点数统计来看,Pb、Cd、Zn 3 种元素超标样点数分别占总样点数的 32.26%、96.77%和 45.16%;土壤 As 的算术平均值没有超标,但是点位超标率达到了 16.13%.调查区土壤 Cu、Ni 和 Hg 质量含量的算术平均值分别为 22.02 mg·kg⁻¹、23.39 mg·kg⁻¹和 0.09 mg·kg⁻¹,均没有超过国家土壤二级标准.云南省土壤背景值与“七五”期间的调查相比,研究区农田土壤 Pb、Cd、Zn、As 和 Hg 的平均值分别高于背景值的 2.87、15.71、3.49、0.37 和 0.87 倍,存在不同程度的富集现象,而 Cu 和 Ni 的平均质量含量均略有下降.

表 3 研究区土壤重金属含量描述性统计
Tab. 3 Descriptive statistics of heavy metal content in soil in the study area

项目	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	As	Hg
范围/(mg·kg ⁻¹)	17.60~778.00	0.15~32.00	13.80~36.80	48.50~2 446.00	12.00~37.40	3.16~153.00	0.02~0.40
平均值/(mg·kg ⁻¹)	164.23	4.01	22.02	421.08	23.39	22.03	0.09
标准差/(mg·kg ⁻¹)	207.84	6.38	6.12	551.23	6.21	28.21	0.08
CV/%	126.56	159.13	27.81	130.91	26.57	128.06	90.21
偏度	2.62	12.45	0.12	6.97	-0.34	16.08	4.94
峰度	1.90	3.31	0.75	2.58	0.51	3.70	2.12
云南省土壤背景值/(mg·kg ⁻¹)	42.42	0.24	47.20	93.76	43.61	16.04	0.05
国家土壤二级标准/(mg·kg ⁻¹)	120.00	0.30	100.00	250.00	100.00	30.00	2.40
点位超标率 a/%	32.26	96.77	0.00	45.16	0.00	16.13	0.00

注:由于研究区土壤 pH 整体呈现中性,因此参照农田《土壤环境质量标准》(GB 15618—2018)中 6.5<pH≤7.5 的重金属筛选值.

变异系数(CV)的大小能够反映某种元素含量在不同采样点分布的均匀性和变异性.由表 3 中的变异系数可知,7 种重金属元素间的变异系数差别显著,大小顺序依次为 Cd、Zn、As、Pb、Hg、Cu、Ni,其中 Pb、Cd、Zn 和 As 的变异系数均超 100%,为强变异性^[21],变异系数 CV 值越大,意味着重金属元素在空间分布上越不均匀,可能受人为活动干扰强烈;研究区土壤 Cu 和 Ni 的变异系数均较小,分别为 27.81%和 26.57%,说明其受外界扰动较小.一般情况下认为,标准正态分布的偏度系数为 0,峰度系数为 3.若某种重金属元素受人为因素影响较大而在土壤中累积,则偏度系数大于 0,说明这种重金属含量在平均值以上的样点多于平均值以下的样点数^[22].本研究中,除了 Ni 元素外,其他 6 种元素的偏度系数均为正,说明存在人类活动和工业化过程使得重金属元素不断在农田土壤中富集的现象.从峰度系数来看,Cd 和 As 峰度系数均超过 3,说明这两者的数据分布较为集中;而 Pb、Cu、Zn、Ni 和 Hg 的峰度系数较低,说明其数据分布较为分散.

2.2 研究区域土壤重金属污染评价

2.2.1 单项污染指数法和内梅罗综合污染指数法评价

采用单项污染指数和内梅罗综合污染指数分别对 6.5<pH≤7.5 和 pH>7.5 的土壤重金属污染进行评价.从评价结果来看(图 2),各重金属单项污染指数平均值大小顺序依次为 Cd、Zn、Pb、As、Cu、Ni、Hg.在 2 个土壤 pH 值范围内,Cu、Ni、As 和 Hg 的单项污染指数平均值均低于 0.8,表明这些元素处于无污染状态;Pb 的单项污染指数介于 1 到 2 之间,表明 Pb 污染处于警戒水平;而 Cd 的单项污染指数均超过 5,表明 Cd 的污染程度已达到重度污染级别.另外,土壤 pH 介于 6.5~7.5 之间的重金属 Zn 处于警戒级别,而 pH 大于 7.5

的 Zn 处于轻度污染级别.根据内梅罗综合污染指数法, $6.5 < \text{pH} \leq 7.5$ 和 $\text{pH} > 7.5$ 的土壤综合污染指数分别为 7.73、11.23,均处于重度污染级别.

2.2.2 潜在生态危害指数法评价

运用潜在生态危害指数法对研究区重金属污染程度进行评价,由图 3 可知,在 2 种不同 pH 值土壤中,Pb、Cu、Zn、Ni、As 和 Hg 这 6 种重金属元素的潜在生态危害指数均低于 10,潜在生态危害程度均处于低生态风险级别;而 Cd 元素的潜在生态危害指数均高于 320,处于极强的生态风险级别,表明 Cd 的污染最为严重,这与图 2 中单项污染指数法的评价结果基本一致.两种 pH 范围内的土壤,其总体潜在生态危害指数分别为 340.62 和 489.95,处于 300 到 600 之间,均属于强生态风险程度.

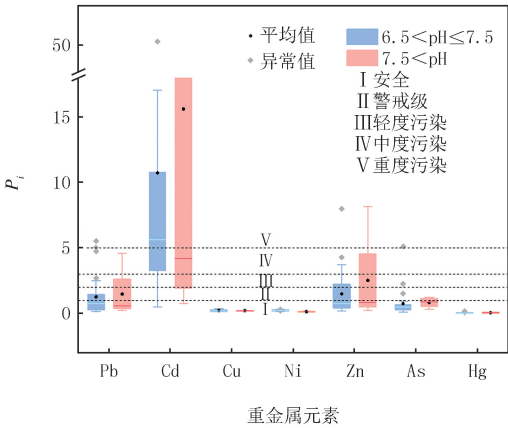


图2 研究区土壤重金属单因子污染指数

Fig.2 Single factor of soil heavy metals in study area

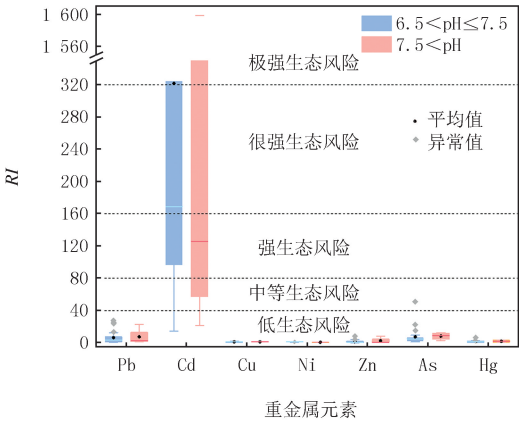


图3 土壤重金属潜在生态风险指数

Fig.3 Index of potential ecological risk of soil heavy metals

2.2.3 地质累积指数法

以云南省土壤环境背景值为基准值,采用地质累积指数法对研究区表层土壤重金属污染进行评价.由图 4 可知,研究区农田土壤重金属 As、Hg、Cu、Pb、Zn、Cd 和 Ni 的地质累积指数分布分别介于 $-2.93 \sim 2.67$ 、 $-2.00 \sim 2.46$ 、 $-2.36 \sim -0.94$ 、 $-1.85 \sim 3.61$ 、 $-1.53 \sim 4.12$ 、 $-1.29 \sim 6.47$ 、 $-2.45 \sim -0.81$ 之间,其均值由大到小依次为 2.44(Cd)、0.75(Zn)、0.47(Pb)、 -0.06 (Hg)、 -0.74 (As)、 -1.53 (Ni)和 -1.74 (Cu).依据地质累积指数的评价标准,研究区 Hg、As、Ni 和 Cu 的均值均低于 0,处于无污染级别;Pb 和 Zn 的均值处于 $[0, 1)$ 之间,处于无污染—中度污染级别;Cd 的均值介于 $[2, 3)$ 之间,处于中度污染—强度污染级别.由图 4 可知,研究区 Cu 和 Ni 的地质累积指数分布较为集中,表明各地区受污染程度相对均匀.相比之下,As、Hg、Pb、Zn 和 Cd 的地质累积指数分布较分散,表明不同地区受污染程度差异较大.

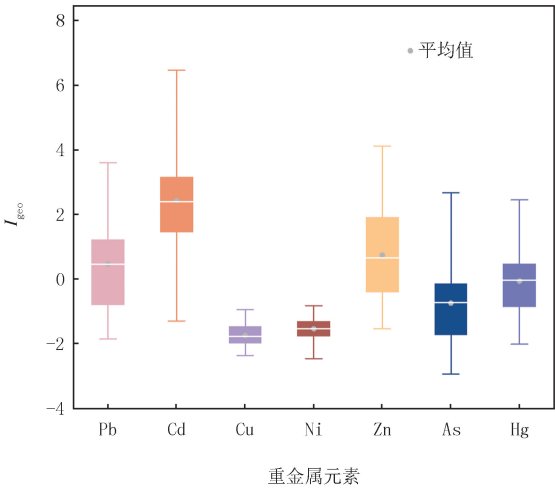


图4 研究区土壤重金属地质累积指数分布

Fig.4 Geological accumulation index distribution of heavy metals in soils of the study area

计算各污染级别样品数占总样品数百分比,结果表明,研究区不受 Cu 和 Ni 的污染;As、Hg、Pb 和 Zn 无污染区分别为 77.42%、48.39%、38.71%和 38.71%;Hg、Zn 和 Cd 中度污染区分别为 12.90%、12.90%和 22.58%;Pb、Zn 和 Cd 中度污染区以上分别为 19.35%、22.59%和 51.62%;Zn 和 Cd 强度污染以上分别为 3.23%和 6.46%.综上所述,研究区 Cd 污染最为严重,Zn 和 Pb 次之,这与图 2 中单项污染指数评价法的评价结果基本一致.

2.3 研究区土壤重金属元素来源解析

2.3.1 研究区土壤重金属相关性分析

相关性分析可以体现出任意两个元素之间存在一定但不完全确定的相关关系,通常意义上认为,两种元素之间的相关性越显著,它们之间具有相似来源的可能性越大^[23].据研究区土壤重金属全量的相关分析结果(表 4),Hg 与其他 6 种元素的相关性均不显著,表明其具有相同或相似来源的可能性较小.土壤中 Ni 与 Pb、Cd、Cu、Zn、Hg 的相关性均不显著,而 Pb 与 Cd、Cu、Zn、As 均存在显著的正相关性,Zn 与 Pb、Cd 极显著正相关,As 与 Pb、Cu、Zn、Ni 极显著正相关,说明土壤中 Pb、Cd、Cu、Zn 和 As 这几种元素可能具有相同或相似的来源.表 4 中 Pb 与 Zn、Cd 与 Zn 之间的相关系数分别达到 0.907 和 0.926,表明 Zn 与 Pb、Cd 可能具有相同的来源.

表 4 研究区农田土壤重金属全量相关分析
Tab. 4 Correlation analysis of total heavy metals in farmland soils in the study area

重金属	Pb	Cd	Cu	Ni	Zn	As	Hg
Pb	1.000						
Cd	0.768 * *	1.000					
Cu	0.407 *	0.061	1.000				
Ni	0.271	0.121	0.258	1.000			
Zn	0.907 * *	0.926 * *	0.303	0.265	1.000		
As	0.612 * *	0.313	0.534 * *	0.422 *	0.607 * *	1.000	
Hg	0.106	0.097	0.179	-0.113	0.083	0.149	1.000

注: * 表示在 0.05 水平(双侧检验)显著相关, * * 表示在 0.01 水平(双侧检验)显著相关.

2.3.2 研究区土壤重金属主成分分析

主成分分析(PCA)是利用数理统计方法简化并提取原始数据中隐藏的信息,揭示其内在的关联性,从而判断确认重金属的来源状况^[22,24-25],因此采用因子分析对研究区土壤重金属来源进行研究.对该研究区农田土壤重金属数据进行因子分析,采用方差最大旋转因子法进行因子旋转.在进行因子分析前,对研究区采集的土壤样点进行 KMO 和 Bartlett 球形检验,结果显示 KMO 值为 0.48, Bartlett 球形检验值为 182.582 ($df=21, p<0.001$),说明该因子分析是有效的.经因子分析后提取的 3 个主成分特征值均大于 1,旋转前后提取的 3 个主成分的累积总方差为 83.273%(表 5),没有发生任何改变,具有代表性.

从旋转后因子的载荷量分析结果来看(表 5),前 3 个因子概括了 7 种元素所包含的大部分土壤信息,其中 Pb、Cd、Zn 在因子 1 上均有较高的正载荷,贡献率为 39.867%,其平均值均高于云南省土壤背景值,所调查的样点中均存在不同程度的点位超标情况,且变异系数属于强变异性.另外,由表 4 的相关分析可知,研究区土壤重金属 Pb 与 Cd、Zn 之间均具有显著的正相关性,表明此 3 种重金属元素具有一定的同源性,且在当地异常富集,分布较不均匀,主要受人类活动和工矿活动的影响,因此,因子 1 被视为一种人为来源.研究区位于大型铅锌矿周边,矿产开采的过程中排放的废水、产生的矿渣及堆存的尾矿均向周边环境输入大量的重金属,导致重金属在土壤中富集.

因子 2 上的 Cu、Ni、As 均有较高的载荷,贡献率为 27.497%,调查区土壤重金属 Cu 和 Ni 平均值均低于云南省土壤背景值和国家土壤二级标准,变异系数均较低,两者之间没有相关性,说明这 2 种重金属未在本地富集,分布较为均匀,主要受气候、成土母质等自然因素的影响.而 As 平均值略高于云南省土壤背景值,低于国家土壤二级标准,变异系数较大,说明其在当地有所富集,取样点之间含量分布较不均匀.另外,As 不但在因子 2 上有较高的载荷,且在因子 1 上也有一定的载荷量($r=0.411$),同时 As 与 Cu、Ni 均有极显著的正相关关系,由此推测,As 可能存在双重来源,其不仅受到自然因素的影响,还在一定程度上受到人为活动的影响.这可能是由于研究区大多数采样点取自铅锌矿周边农田土壤,铅锌矿往往伴生硫砷铁矿,人为开矿过程中导致了砷元素在周边土壤中不断地累积.因此,Cu 和 Ni 被认为可能主要源于成土母质等自然因素,而 As 主要来源于自然因素与人为活动叠加的共同作用.

因子 3 上的 Hg 有较高的正载荷,贡献率为 15.908%,其平均值明显高于云南省背景值,且 Hg 的变异

系数为 90.21%，接近强变异性，表明其含量与人类活动有关.考虑到研究区土壤样品大多数采自铅锌矿区周边农田，几乎所有的矿物都含有汞，研究区进行着大规模的矿山开采和金属冶炼活动，必然产生大量含汞废矿渣和冶炼炉渣，侵占周边耕地，进而对矿区土壤产生污染^[26].另外，在实际的农业生产过程中，灌溉施肥必不可少，某些化肥和农药中含有 Hg 元素，长期以来农药化肥大量施加到农田中，以及采用含 Hg 的水源进行农业灌溉，使得 Hg 在土壤中不断累积^[27].因此，推测 Hg 的累积很有可能源于以上工农业生产活动.

综上，由主成分分析(PCA)结果可知，因子 1 的方差贡献率为 39.867%，因子 2 的方差贡献率为 27.497%，两者均远高于因子 3 的贡献率.因此，研究区土壤重金属 Cd、Zn、Pb 的输入对当地农田土壤环境的影响是最大的，是当地农田土壤环境质量的主要影响因子，这与地质累积指数评价结果($I_{geo}Cd>I_{geo}Zn>I_{geo}Pb$)和土壤中各重金属样点超标率的结果(表 3)($aCd>aZn>aPb>aAs>aCu=aNi=aHg$)基本相一致.

表 5 研究区土壤重金属主成分分析

Tab. 5 Principal component analysis of soil heavy metals in study area

项目	旋转变换前因子			旋转变换后因子		
	1	2	3	1	2	3
Pb	0.931	−0.158	−0.004	0.864	0.377	0.052
Cd	0.789	−0.567	−0.024	0.971	−0.041	0.016
Cu	0.516	0.641	0.224	0.070	0.807	0.267
Ni	0.423	0.506	−0.502	0.097	0.679	−0.465
Zn	0.949	−0.296	−0.049	0.957	0.273	0.006
As	0.765	0.414	0.019	0.411	0.763	0.074
Hg	0.168	0.082	0.894	0.057	0.118	0.904
特征值	3.447	1.278	1.104	2.791	1.925	1.114
方差/%	49.238	18.259	15.776	39.867	27.497	15.908
累积方差/%	49.238	67.497	83.273	39.867	67.364	83.273

注：旋转在 4 次迭代后收敛.

2.3.3 研究区土壤重金属来源定量解析

本研究在主成分分析的基础上，通过 PMF 模型对研究区内土壤中 7 种重金属元素的来源进行了定量解析.本文数据信噪比均大于 3，适合使用该模型，本文 PMF 模型的最佳因子数为 3.

主成分分析表明，研究区 7 种金属存在 3 种污染源，再进一步结合各重金属的污染源成分谱(图 5)，可对土壤重金属来源定量解析.Pb、Cd、Zn 的主要污染源为人类活动和工矿活动，因子 1 对 Pb、Cd、Zn 的贡献率较大，因此，判定 1 为人为源.因子 2 对 Cu、Ni、As 的贡献率较高，分别为 74.3%、86.4%、53.5%，结合源识别判定结果，因子 2 为自然母质源；Hg 污染来源主要为工农业生产活动，成分谱显示 Hg 污染来源中因子 3 的贡献率达到 89.3%，故判断因子 3 为工农业活动源.

从 3 种污染源对整个研究区土壤重金属污染的贡献率看(图 6)，自然母质源仅占 21.5%，人类活动影响占比为 68.3%，整体上，研究区人类活动源贡献率最高.这表明，

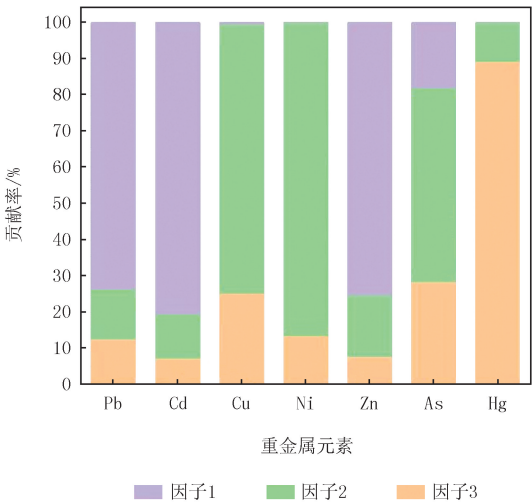


图5 土壤重金属污染源成分谱

Fig. 5 Compositional spectrum of soil heavy metal pollution sources

研究区重金属元素来源复杂多样,属于混合污染,其中受人类活动影响较大.

2.4 研究区农产品重金属含量特征

对研究区农产品重金属含量进行统计分析,如表 6 所示.参照食品安全标准研究区农产品中重金属 Pb 含量的点位超标率达到 100%,其中叶菜蔬菜重金属 Pb 平均质量含量最高为 1.02 mg · kg⁻¹.谷物、薯类和叶菜蔬菜类的重金属 Cd 的点位超标率分别为 16.67%、33.33% 和 66.67%,其中叶菜蔬菜类重金属 Cd 平均质量含量最高达 0.34 mg · kg⁻¹.另外,谷物和薯类农产品中重金属 Ni 的点位超标率分别达 91.67%和 16.67%,叶菜蔬菜类重金属 Ni 均未超标.而研究区农产品中的重金属 Cu、Zn、As 和 Hg 质量含量均未超标.由此可见,研究区农产品中重金属 Pb、Cd 和 Ni 存在一定的超标现象,其中农产品中 Pb 的超标情况最为严重.

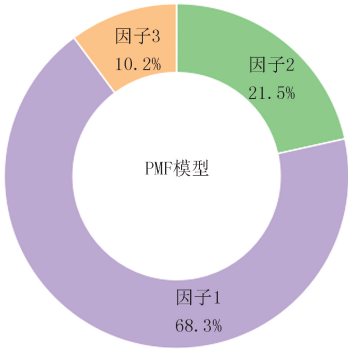


图6 不同污染物来源的总贡献率
Fig.6 Total contribution of different pollutant sources

表 6 研究区农产品重金属含量特征

Tab. 6 Characteristics of heavy metal content in agricultural products in the study area

农产品种类	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	As	Hg
谷物/(mg · kg ⁻¹)	0.58	0.10	1.37	9.42	0.41	0.00	0.00
标准差/(mg · kg ⁻¹)	0.17	0.19	1.19	4.45	0.15	0.00	0.00
点位超标率/%	100.00	16.67	0.00	0.00	91.67	0.00	0.00
薯类/(mg · kg ⁻¹)	0.54	0.09	1.46	6.06	0.30	0.02	0.00
标准差/(mg · kg ⁻¹)	0.22	0.04	0.80	3.50	0.11	0.02	0.00
点位超标率/%	100.00	33.33	0.00	0.00	16.67	0.00	0.00
叶菜蔬菜/(mg · kg ⁻¹)	1.02	0.34	0.66	13.37	0.21	0.05	0.00
标准差/(mg · kg ⁻¹)	0.17	0.04	0.02	2.06	0.01	0.01	0.00
点位超标率/%	100.00	66.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

3 结 论

研究区土壤重金属 Cd、Zn、Pb、As 点位超标率分别为 96.77%、45.16%、32.26%、16.13%,这 4 种金属在本地较为富集,均属于强变异.单项污染指数法和内梅罗综合污染指数法评价可知,Cd 属于重度污染,Zn 达到警戒线及其以上程度,Pb 也达到了警戒线程度,研究区总体为重度污染;潜在生态危害指数法评价得出 Cd 的生态危害程度为极强,潜在生态危害级别达到强;地质累积指数法显示,Cd 污染最为严重.源解析显示研究区土壤中重金属 Cu 和 Ni 主要受成土母质、气候等自然因素的影响;As 受自然因素与人为活动的共同影响;Pb、Cd、Zn 主要来源于工矿业活动产生的污染;Hg 主要来源于工农业生产.研究区农产品中存在不同程度的重金属 Pb、Cd 和 Ni 超标,其中 Pb 的超标率高达 100%.

参 考 文 献

[1] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[EB/OL].(2014-04-17)[2024-09-17].http://www.gov.cn/foot/2014-04/17/content_2661768.htm.
[2] 崔瀚文,杨广斌,崔文刚.贵阳市观山湖区喀斯特城乡交错区土壤重金属的分布特征及风险评价[J].云南农业大学学报(自然科学),2022,37(2):351-357.
CUI H W,YANG G B,CUI W G.Distribution characteristics and risk assessment of soil heavy metal in Karst peri-urban areas in Guanshan Lake district,Guiyang city[J].Journal of Yunnan Agricultural University(Natural Science),2022,37(2):351-357.

[3] WU Y F,LI X,YU L,et al.Review of soil heavy metal pollution in China:Spatial distribution,primary sources,and remediation alternatives[J].Resources,Conservation and Recycling,2022,181:106261.

[4] 廖泽源,李杰芹,沈智杰,等.重庆某铁矿区周边耕地土壤重金属污染评价及来源解析[J].环境科学,2024,45(4):2450-2460.

LIAO Z Y,LI J Q,SHEN Z J,et al.Assessment and source analysis of heavy metal pollution in arable land around an iron ore mining area in Chongqing[J].Environmental Science,2024,45(4):2450-2460.

[5] CHEN W D,YAO W W,HUANG Z X,et al.Assessment of soil trace metal pollution in the xuejiping mine area,Yunan,China[J].CLEAN-Soil,Air,Water,2021,49(4):2000093.

[6] ZHANG Y X,SONG B,ZHOU Z Y.Pollution assessment and source apportionment of heavy metals in soil from lead-Zinc mining areas of South China[J].Journal of Environmental Chemical Engineering,2023,11(2):109320.

[7] LI X W,DING D,XIE W Y,et al.Risk assessment and source analysis of heavy metals in soil around an asbestos mine in an arid plateau region,China[J].Scientific Reports,2024,14(1):7552.

[8] LI Z Y,MA Z W,VAN DER KUIJP T J,et al.A review of soil heavy metal pollution from mines in China:Pollution and health risk assessment[J].Science of the Total Environment,2014,468:843-853.

[9] 陈晨,红梅,施和平,等.内蒙古西部某铜尾矿周边土壤重金属污染特征及风险评价[J].土壤通报,2024,55(3):840-851.

CHEN C,HONG M,SHI H P,et al.Heavy metal contamination characteristics and risk assessment of soil around a copper tailing mine in western Inner Mongolia[J].Chinese Journal of Soil Science,2024,55(3):840-851.

[10] 林清,于茵,周迅,等.西南某铅锌选矿厂及尾矿库周边土壤和地下水环境风险分析[J].绿色科技,2024,26(22):152-158.

LIN Q,YU Y,ZHOU X,et al.Environmental risk analysis of soil and groundwater around a Pb-Zn concentrator and tailings pond in southwest China[J].Journal of Green Science and Technology,2024,26(22):152-158.

[11] 袁大留,孟文将.废弃铅锌矿区周边耕地土壤重金属污染特征及环境风险评价[J].绿色科技,2024,26(22):147-151.

YUAN D L,MENG W J.Characteristics and environmental risk assessment of heavy metal pollution in cultivated soil around abandoned lead-zinc mining areas[J].Journal of Green Science and Technology,2024,26(22):147-151.

[12] MULLER G.Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river[J].GeoJournal,1969,2(3):109-111.

[13] HAKANSON L.An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J].Water Research,1980,14(8):975-1001.

[14] SANTOS-FRANCÉS F,MARTINEZ-GRAÑA A,ALONSO ROJO P,et al.Geochemical background and baseline values determination and spatial distribution of heavy metal pollution in soils of the Andes mountain range(Cajamarca-huancavelica,Peru)[J].International Journal of Environmental Research and Public Health,2017,14(8):859.

[15] 贾莉,孙建平,何小青,等.农用地土壤重金属污染特征及其生态风险评价:以池州市某典型农用地为例[J].沈阳农业大学学报,2024,55(4):435-445.

JIA L,SUN J P,HE X Q,et al.Soil heavy metal pollution characteristics and ecological risk assessment;a case study of a typical agricultural land in Chizhou City[J].Journal of Shenyang Agricultural University,2024,55(4):435-445.

[16] 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):GB 15618—2018[S].北京:中国环境出版社,2018.

[17] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 食品中污染物限量:GB 2762—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.

[18] 中华人民共和国卫生部.食品中铜限量卫生标准:GB 15199—1994[S].北京:中国标准出版社,1994.

[19] 中华人民共和国卫生部.食品中锌限量卫生标准:GB 13106—1991[S].北京:中国标准出版社,1991.

[20] EL AZHARI A,RHOUIJATI A,EL HACHIMI M L,et al.Pollution and ecological risk assessment of heavy metals in the soil-plant system and the sediment-water column around a former Pb/Zn-mining area in NE Morocco[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2017,144:464-474.

[21] 马云霞,彭华,朱泽军,等.河南省北部某开发区周边耕地土壤重金属风险评价及源解析[J].河南师范大学学报(自然科学版),2025,53(1):66-74.

MA Y X,PENG H,ZHU Z J,et al.Risk assessment and source analysis of heavy metals in cultivated soil around a development zone in northern Henan Province[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2025,53(1):66-74.

[22] 崔闪闪,刘庆,王静.滨海开发带土壤重金属分布特征及来源分析[J].土壤,2019,51(2):352-358.

CUI S S,LIU Q,WANG J.Distribution and source analysis of soil heavy metals in coast development zone[J].Soils,2019,51(2):352-358.

[23] MANTA D S,ANGELONE M,BELLANCA A,et al.Heavy metals in urban soils;a case study from the city of Palermo(Sicily),Italy[J].Science of the Total Environment,2002,300(1/2/3):229-243.

[24] ZHU G X,GUO Q J,XIAO H Y,et al.Multivariate statistical and lead isotopic analyses approach to identify heavy metal sources in top-soil from the industrial zone of Beijing Capital Iron and Steel Factory[J].Environmental Science and Pollution Research,2017,24(17):14877-14888.

[25] LU A X,WANG J H,QIN X Y,et al.Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the

agricultural soils in Shunyi, Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2012, 425: 66-74.

[26] CHEN L, LUO X S, HE H R, et al. Hg-mining-induced soil pollution by potentially toxic metal(loid)s presents a potential environmental risk and threat to human health: a global meta-analysis[J]. Soil Ecology Letters, 2024, 6(4): 240233.

[27] TANG Z Y, FAN F L, WANG X, et al. Understanding the effects of long-term different fertilizer applications on methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) plants[J]. Science of the Total Environment, 2021, 777: 146125.

The heavy metals pollution assessment of farmland soil around the lead-zinc mine and characteristics of agricultural product pollution

Zhang Li^{1,2}, Cai Shengyao¹, Zhou Yang¹, Shen Xinyu¹, Miao Yuan^{1,2}, Su Peng¹, Wang Songting¹

(1. School of Life Sciences, Henan University, Kaifeng 475004, China; 2. Xiaoqinling Ecological Restoration Field Scientific Observation and Research Station of Yellow River Basin, Sanmenxia 472000, China)

Abstract: In order to investigate the heavy metals pollution status of farmland soil and its environmental risk in a lead-zinc mine in Yunnan, the mass contents of seven heavy metal elements (Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, As, Hg) in farmland soil and their corresponding heavy metal contents in agricultural products in the region were determined. The pollution index method, potential ecological hazard index (RI) and geological accumulation index (I_{geo}) were used to evaluate the degree of heavy metals pollution and potential pollution risk, and the principal component analysis (PCA) and positive definite matrix factorization (PMF) models were used to quantitatively analyze the sources of heavy metals. The results showed that the mean values of Pb, Cd, Zn, As and Hg contents in the study area were higher than the background values of soils in Yunnan Province, while the mean contents of Cu and Ni were lower than the background values, and the exceedance rates of Cd, Zn, Pb and As at the points were 96.77%, 45.16%, 32.26% and 16.13%, respectively. The index method showed that Cd belonged to heavy pollution, Pb was in the alert level, and the overall pollution level was heavy; the potential ecological hazard index method indicated that the ecological hazard level of Cd was extremely strong, and the overall potential ecological hazards reached the level of strong pollution; and the ground cumulative indexes of Cd, Zn, and Pb were greater than 0, with Cd being the most seriously polluted and Pb and Zn the next most seriously polluted. Source analysis shows that Cu and Ni mainly come from natural factors such as soil-forming parent material; Pb, Cd and Zn mainly come from industrial and mining activities; As is affected by both natural factors and anthropogenic activities; and Hg mainly comes from industrial and agricultural production. The exceeding rate of Pb in agricultural products is as high as 100%, which is the most serious. Yunnan should enhance the standardization and management of industrial and mining activities in order to reduce the impact on the ecological environment and food safety.

Keywords: farmland soil; heavy metals; pollution assessment; source analysis

[责任编辑 赵晓华 刘洋]