

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

马云霞¹, 彭华¹, 朱泽军¹, 张涛², 杨会军¹, 赵辉¹

(1. 河南省生态环境监测和安全中心; 河南省环境监测技术重点实验室, 郑州 450046;

2. 河南省焦作生态环境监测中心, 河南 焦作 454002)

摘要: 为了解开发区周边耕地土壤重金属污染状况、潜在风险特征及污染来源, 对耕地表层土壤中 8 种重金属含量进行了分析评价, 结果表明 40 个样品中 Cd 质量分数都超过农用地土壤污染风险筛选值; Zn、Pb、Cd 和 Hg 的地积累指数大于 1, 存在一定累积; 土壤重金属存在较强的潜在生态风险, 以 Cd 潜在生态风险水平最高, 其次为 Hg。土壤中重金属平均综合潜在生态风险等级为极强, Cd 和 Hg 的贡献率较高; 成人健康风险评价表明, 非致癌健康风险指数均小于 1, 风险可接受, 有 1 个土壤样品的 Cd 致癌风险指数大于 10^{-4} , 存在一定的致癌风险。利用受体模型进行重金属源解析, 结果显示, 土壤中 Cr、Ni、Cu 和 As 主要受成土母质等自然因素的影响, Cd、Pb、Hg、Zn 主要受涉重金属企业工业源的影响。综上所述, 该开发区周边耕地中 Cd 污染较重且主要来源于涉重金属企业, 建议针对企业重金属排放源采取措施确保耕地安全利用。

关键词: 土壤; 重金属; 健康风险; 源解析

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1000-2367(2025)01-0066-09

近年来, 随着开发区大量建设, 部分涉重金属开发区对周边耕地土壤产生了一定影响, 其中重金属污染最为突出^[1]。《全国土壤污染状况调查公报》指出耕地土壤点位超标率达到 19.4%, 以 Cd、Ni、Cu、As、Hg、Pb 为主^[2]; 2019 年农用地土壤污染状况详查结果表明, 农用地土壤主要污染物为重金属^[3]。土壤重金属污染具有隐蔽性强、难降解和持久性等特点^[4], 能够经过食物链、呼吸吸入及皮肤接触等途径被摄入, 从而对生态环境和人体健康造成损害^[5-6]。土壤重金属来源多样, 主要包括以土壤成土母质为主的自然来源, 矿产资源开采和冶炼、化石燃料的燃烧等涉重金属工业源, 汽车尾气排放、生活垃圾堆存产生的渗滤液等生活源, 以及施肥、喷洒农药、灌溉等农业源^[7-8]。判定土壤重金属来源对维护耕地土壤环境质量有着重要意义。

土壤重金属源解析的研究可分为源识别和源解析, 源识别为定性判断, 源解析为定量计算污染源的贡献率^[7]。源识别相关方法有主成分分析法(PCA)和聚类分析法(CA)等; 源解析相关方法包括正定矩阵因子分解法(PMF)和主成分分析-绝对主成分分数-多元线性回归(PCA-APCS-MLR)受体模型等^[8]。PCA 方法是将不同因子按相关性密切程度进行分类, 以判定该因子的来源, 是源识别较常见的方法^[9]。APCS-MLR 方法主要应用 PCA 分析得到的归一化因子得分与特征向量进行定量源解析, 该方法被广泛运用在不同环境要素的研究中^[10-12]。李笑路等^[13]研究表明江西省某涉金属冶炼工业园区附近的相关土壤污染较重, 重金属主要来源于工业园区企业生产活动。王建明等^[14]通过对四川铅锌冶炼工业区周边土壤重金属源解析得出, 土壤中 Pb、

收稿日期: 2024-02-27; **修回日期:** 2024-05-24.

基金项目: 河南省自然科学基金(232300421131).

作者简介: 马云霞(1986—), 女, 河南新密人, 河南省生态环境监测和安全中心工程师, 研究方向为土壤环境监测与评价, E-mail: mayunxia2013@163.com.

通信作者: 彭华(1967—), 女, 河南信阳人, 河南省生态环境监测和安全中心教授级高级工程师, 研究方向为土壤污染成因分析, E-mail: 878488070@qq.com.

引用本文: 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 Yunxia, Peng Hua, Zhu Zejun, et al. Risk assessment and source analysis of heavy metals in cultivated soil around a development zone of northern Henan Province[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2025, 53(1): 66-74. DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2024.02.27.0001.)

Zn、Hg 和 Cd 主要受工业生产因素影响,Ni、Cr 和 Cu 主要受自然因素影响.秦旭芝等^[15]研究表明广西有色金属冶炼区耕地土壤 Cd、Pb、Zn 主要受冶炼活动影响,Cr、Ni 主要受背景因素影响.相关学者对有色金属冶炼园区周边耕地土壤重金属的研究主要侧重污染特征及风险评价,或进行指数评价及源解析,而对有色金属冶炼工业园区周边耕地综合进行潜在生态风险和人体健康风险评价,并利用模型对各污染源进行定量解析的较少,也鲜有针对河南省有色金属冶炼企业或园区周边耕地土壤重金属源解析的报道.根据《河南统计年鉴 2023》,河南省规模以上有色金属冶炼和压延加工行业企业有 674 家,并且河南省也是全国重要的粮食核心生产区,本研究选择的开发区有 6 家金属废料和碎屑加工处理企业(涉及铅锌冶炼行业)和 1 家铅锌冶炼企业,周边耕地也是重要的粮食生产区,且已经出现重金属污染风险,进行土壤重金属风险评价和来源解析对后续耕地土壤环境质量保护尤为重要.

本文通过重金属单因子指数、地累积指数、潜在生态风险和成人健康风险评价等方法系统评估开发区周边耕地土壤重金属污染状况与风险情况,并运用 PCA-APCS-MLR 方法定量解析研究区土壤重金属污染来源,明确后续耕地环境保护工作方向,以期为涉及有色金属冶炼的开发区周边耕地土壤重金属污染来源判定,及重金属污染源头减量、风险管控、治理修复提供支撑.

1 材料与方法

1.1 开发区概况及样品采集

在河南省北部某开发区周边开展本研究,该地全年主导风向为 WSW 风,次主导风向为 NNE 风,土壤类型为褐土,pH 为弱碱性,地形地貌为丘陵区 and 冲积、洪积平原,种植结构为小麦和玉米轮作,也零星种植油菜和谷子等.研究区有 6 家金属废料和碎屑加工处理行业(主要利用铅锌冶炼废渣和钢厂烟道灰生产氧化锌,涉及铅锌冶炼行业)和 1 家铅锌冶炼企业.在开发区 7 家涉重金属企业周边约 3 km 范围内的耕地,选取研究区耕地面积约 18 km²,按照约 1 km×1 km 的网格进行点位布设,共布设 40 个土壤点位,采样深度为耕作层(0~20 cm),每个土壤点位利用对角线法采集 5 个样品,现场混合后取约 1 kg 样品,在距离开发区约 10 km 区域设置 3 个对照点位.采样点位示意图见图 1.

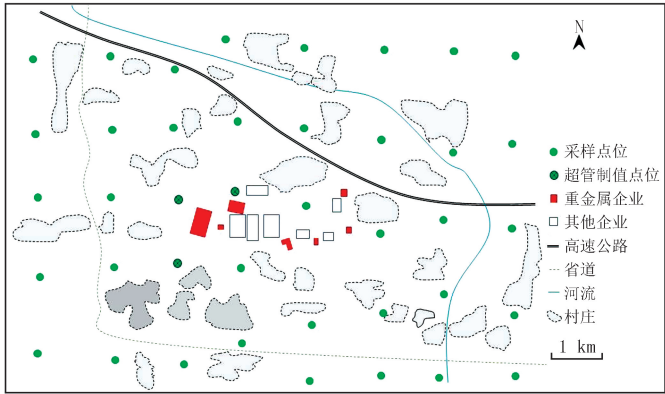


图1 采样点位分布示意图
Fig.1 Schematic diagram of the sampling point position distribution

1.2 样品处理及分析测试

土壤样品除去杂物置阴凉处自然风干,经粗磨过筛、细磨过筛(100 目)后进行测试.土壤样品分析测试方法见附录表 S1,分析测试期间,也同步进行了空白、平行样、标准物质等分析,测试结果误差都在允许误差范围内.

1.3 重金属污染评价方法

1.3.1 单因子污染指数

单因子污染指数是重金属含量和对应元素背景值的比值,也是评估土壤重金属污染程度的重要指标^[16],划分等级见附录表 S2.计算公式为:

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

式中, P_i 是重金属 i 的单因子污染指数; C_i 是重金属 i 的测定值(mg/kg); S_i 是重金属 i 的区域背景值^[17](mg/kg); P_{ave} 、 P_{imax} 和 P_{imin} 分别是重金属 i 的平均、最大和最小单因子指数.

1.3.2 地累积指数评价

地累积指数法普遍运用在评估土壤重金属污染程度^[18].

$$I_{\text{geo}} = \log_2 [C_i / (k \times S_i)], \tag{2}$$

式中, I_{geo} 是重金属 i 的地累积指数; C_i, S_i 意义同式(1); k 是转换系数, 通常为 1.5. 分级标准^[19] 见附录表 S2.

1.3.3 潜在生态风险指数法

潜在生态危害指数法将重金属浓度与环境、生态效应及毒理学多方面相互关联, 能够系统阐释重金属对生态环境的影响, 分级标准^[20] 见附录表 S2. 计算公式如下:

$$E_i = T_i \times (C_i / S_i), \tag{3}$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i, \tag{4}$$

式中, E_i 是重金属 i 的单项潜在生态风险指数; T_i 是重金属 i 的毒性系数, 通常取 40 (Hg)、30 (Cd)、10 (As)、5 (Pb, Cu, Ni)、2 (Cr)、1 (Zn)^[21]; C_i, S_i 意义同式(1); RI 是综合潜在生态危害指数.

1.3.4 人体健康风险评价

人体摄入重金属的途径包括经口摄取、皮肤接触及吸入接触, 人体致癌和非致癌风险评估参考中国生态环境部发布的《建设用土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3) 和美国环境保护署 (USEPA) 提出的评估模型. 3 种途径摄入量的计算分别见式(5)~(7). 非致癌和致癌健康风险指数计算^[19, 22] 分别见式(8)和(9).

$$ADD_{\text{ing}} = C_i \times \frac{R_{\text{ing}} \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}, \tag{5}$$

$$ADD_{\text{inh}} = C_i \times \frac{R_{\text{inh}} \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \times 10^{-6}, \tag{6}$$

$$ADD_{\text{iderm}} = C_i \times \frac{SA \times SL \times ABF \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-6}, \tag{7}$$

$$HI = \sum HQ_i = \sum \left(\frac{ADD_{\text{ing}}}{RFD_{\text{ing}}} + \frac{ADD_{\text{inh}}}{RFD_{\text{inh}}} + \frac{ADD_{\text{iderm}}}{RFD_{\text{iderm}}} \right), \tag{8}$$

$$CR = \sum CR_i = \sum (ADD_{\text{ing}} \times SF_{\text{ing}} + ADD_{\text{inh}} \times SF_{\text{inh}} + ADD_{\text{iderm}} \times SF_{\text{iderm}}), \tag{9}$$

式中, $ADD_{\text{ing}}, ADD_{\text{inh}}$ 和 ADD_{iderm} 分别代表重金属 i 经口、呼吸及皮肤摄入的平均每日摄入剂量, C_i 为重金属 i 的实测值, 其他参数见附录表 S3^[19]. HQ_i 和 CR_i 为重金属 i 在不同暴露途径下非致癌和致癌指数, HI 和 CR 为重金属的非致癌和致癌风险指数总和. RFD 和 SF 分别为重金属 i 的非致癌日均摄入量和致癌风险的斜率因子, 3 种暴露途径的 RFD 和 SF 值根据文献^[23-24] 确定.

当 HQ 或 $HI < 1$ 时代表无非致癌健康风险; HQ 或 $HI > 1$ 时代表有一定非致癌健康风险; 当 $CR > 10^{-4}$ 代表致癌风险不可接受^[19, 22].

1.3.5 PCA-APCS-MLR 模型

PCA-APCS-MLR 模型原理是将 PCA 分析中得到的主成分转化为绝对主成分得分, 再对受体中各个重金属浓度进行多元线性回归, 运用回归系数分别计算不同污染源的贡献率, 计算过程见文献^[25]. 本文采用 SPSS 21.0 统计学软件和 Microsoft Excel 2019 对土壤 8 种重金属测试结果进行 PCA-APCS-MLR 源解析.

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量统计分析

由表 1 可知, 研究区所有 40 个点位土壤 pH 值都大于 7.5, 呈弱碱性, Cd 质量分数大于风险筛选值标准, 其他 7 种重金属不超标, 且 Cd 质量分数最大值为筛选值的 21.33 倍, 管制值的 3.2 倍, 有 3 个土壤点位 Cd 质量分数大于管制值, 说明土壤中 Cd 受到一定程度的污染. 8 种重金属质量分数平均值分别为土壤背景值的 27.60 (Cd)、3.33 (Pb)、2.67 (Hg)、1.83 (Zn)、1.38 (Cu)、1.00 (Cr)、0.87 (Ni)、0.94 (As) 倍, 呈现一定程度的富集. 从空间分布上看, 距离 7 家涉重金属企业较近的点位 Cd 污染程度相对较重, 3 个超过管制值的点位都在企业周边 1 km 范围内 (见图 1), 说明研究区耕地土壤中重金属污染来源与开发区内企业有一定关系. 3 个对照点距离开发区约 10 km, 测试结果显示 8 种重金属值都未超过风险筛选值标准.

表 1 耕地表层土壤检测结果统计表
Tab. 1 Statistical table of surface soil test results of cultivated land

统计项	pH	重金属/(mg·kg ⁻¹)							
		Cu	Pb	Cr	Zn	Ni	Cd	Hg	As
最大值	8.80	37.70	94.00	71.50	206.00	30.10	12.80	0.17	13.70
最小值	8.02	19.50	35.30	59.70	63.70	19.90	0.71	0.05	7.93
平均值	8.27	24.61	62.24	65.59	108.05	25.11	2.76	0.08	10.94
对照点平均值	8.11	21.70	27.77	65.77	72.43	25.93	0.29	0.05	10.97
风险筛选值		100	170	250	300	190	0.60	3.40	25
风险管制值			1 000	1 300			4.00	6.00	100
背景值	8.25	17.80	18.70	65.60	59.10	28.95	0.10	0.03	11.65
标准偏差	0.19	4.34	17.64	3.59	45.62	2.34	3.05	0.03	1.63
变异系数	0.02	0.18	0.28	0.05	0.42	0.09	1.06	0.40	0.15

变异系数(CV)为标准偏差和平均值的比值.变异系数值越大,表明重金属分布越不均匀,受到人为因素影响越多,CV<0.1 是弱变异,0.1≤CV≤1 是中等变异,CV>1 是强变异^[26].8 种重金属含量的变异系数顺序为:CV_{Cd}(1.06)>CV_{Zn}(0.42)>CV_{Hg}(0.40)>CV_{Pb}(0.28)>CV_{Cu}(0.18)>CV_{As}(0.15)>CV_{Ni}(0.09)>CV_{Cr}(0.05).Cd 的 CV 值最高,为强变异,表明开发区周边土壤 Cd 受人为活动影响较大;Zn、Hg、Pb、Cu 和 As 是中等变异;Ni 和 Cr 是弱变异.王洋洋等^[1]开展河南省某铅锌冶炼厂周边耕地土壤污染状况研究得出,Cd 含量最小值大于背景值,污染较重,Cd 的变异系数也大于 1,为强变异.

2.2 土壤重金属含量污染指数评价

由表 2 可得,土壤中 Cd、Pb、Hg、Zn、Cu、Cr、As、Ni 的 P_i 范围分别为 7.10~128.00、1.89~5.03、1.67~5.67、1.08~3.49、1.10~2.12、0.91~1.09、0.68~1.18、0.69~1.04,Cd 所有点位是重度污染,Pb 是轻微—重度污染,Hg 是轻微—重度污染,Zn 是轻微—中度污染,Cu 是轻微—轻度污染.土壤重金属 P_{iave} 由大至小顺序依次是 Cd、Pb、Hg、Zn、Cu、Cr、As、Ni,且 Cd、Pb、Hg、Zn 和 Cu 的值均超过了背景值,表明人类活动已使得区域土壤中重金属呈现累积.王洋洋等^[1]发现河南省某铅锌冶炼厂周边耕地土壤中 Cd、Pb、Cr、Zn 均值都超过背景值,与本研究的重金属 Cd、Pb、Zn 指数评价结果类似,其他部分重金属指数评价结果有一定差别,这可能与周边其他企业有关.

2.3 土壤重金属地累积指数评价

由表 2 可得,Cu 的地累积指数为-0.45~0.50,部分点位达到了轻度污染等级;Pb 的地累积指数为 0.33~1.70,点位达到了轻度和中度污染等级;Cr 的地累积指数为-0.72~-0.46;Zn 的地累积指数为-0.48~1.22,部分点位达到了中度污染等级;Ni 的地累积指数为-1.13~-0.53;Cd 的地累积指数为 2.24~6.42,部分点位达到了极重度污染等级;Hg 的地累积指数为 0.15~1.92,点位达到了轻度和中度污染等级;As 的地累积指数为-1.14~-0.35.因此可得,Zn、Pb、Cd 和 Hg 在开发区周边的耕地土壤中存在一定的富集,同本文 2.1 得出的 4 种重金属具有较高的变异系数相吻合,农田土壤中重金属的累积可能是由周边涉重金属企业排放导致的.通过对比污染指数和地累积指数评价结果发现,Cd 的 P_i 和 I_{geo} 都最大,其次是 Hg 和 Pb.

2.4 土壤重金属潜在生态风险评价

由表 2 可得,8 种重金属的 E_i 平均值由大到小排序依次为:Cd(828.00)、Hg(106.67)、Pb(16.64)、As(9.39)、Cu(6.91)、Ni(4.34)、Cr(2.00)、Zn(1.83),土壤中 Cd 和 Hg 的平均潜在风险程度分别为极高和高中;RI 的范围为 307.72~4 125.01,风险程度为强-极强;RI 平均值为 975.78,平均潜在综合风险程度为极强,其中 Cd 的贡献率为 84.86%、Hg 的贡献率为 10.93%.Cd 的 E_i 范围为 213.00~3 840.00,所有点位都在高风险及以上水平,表明开发区周边耕地土壤 Cd 潜在生态风险水平普遍较高;Hg 的 E_i 范围为 66.67~226.67,也存在一定的潜在风险.研究区域 40 个样品的 Cu、Pb、Ni、Cr、Zn 和 As 都呈现轻度风险.因此表明开发区周边土壤中重金属存在较强的潜在生态风险,以 Cd 潜在生态风险水平最高,其次为 Hg.相关学者对有色金属冶炼企业或工业园区周边的耕地土壤重金属的生态风险研究^[1,13-15]也表明 Cd 存在极强生态风险水

平,且综合生态风险的贡献率最高,与本研究生态风险评价结果相似.

表 2 3 种指数评价结果
Tab. 2 Evaluation results of three indices of heavy metals

评价类别	评价指标	Cu	Pb	Cr	Zn	Ni	Cd	Hg	As	综合指数 RI
单因子指数	最大单因子指数 $P_{i\max}$	2.12	5.03	1.09	3.49	1.04	128.00	5.67	1.18	
	最小单因子指数 $P_{i\min}$	1.10	1.89	0.91	1.08	0.69	7.10	1.67	0.68	
	平均单因子指数 $P_{i\text{ave}}$	1.38	3.33	1.00	1.83	0.87	27.60	2.67	0.94	
地累积指数	地累积指数最大值	0.50	1.74	-0.46	1.22	-0.53	6.42	1.92	-0.35	
	地累积指数最小值	-0.45	0.33	-0.72	-0.48	-1.13	2.24	0.15	-1.14	
	地累积指数平均值	-0.12	1.15	-0.59	0.29	-0.79	4.20	0.83	-0.68	
生态危害指数	最小生态危害指数 $E_{i\min}$	5.48	9.44	1.82	1.08	3.44	213.00	66.67	6.81	307.72
	最大生态危害指数 $E_{i\max}$	10.59	25.13	2.18	3.49	5.20	3 840.00	226.67	11.76	4 125.01
	平均生态危害指数 $E_{i\text{ave}}$	6.91	16.64	2.00	1.83	4.34	828.00	106.67	9.39	975.78
	平均值贡献率 $c/\%$	0.71	1.71	0.20	0.19	0.44	84.86	10.93	0.96	100.00

2.5 土壤重金属人体健康风险评价

由表 3 可得, HQ 顺序都是: HQ (经口摄入) $>HQ$ (皮肤接触) $>HQ$ (呼吸吸入),与摄入量顺序保持一致,经口摄入为成人非致癌健康风险的主要途径.成人 HQ 贡献率顺序均为 $HQ_{As}>HQ_{Cr}>HQ_{Pb}>HQ_{Cd}>HQ_{Ni}>HQ_{Cu}>HQ_{Zn}>HQ_{Hg}$,其中,As、Cr 和 Pb 3 种元素的 HQ 贡献率的占比最高,为 93.31%.土壤样品的 HQ 均小于 1,表明开发区周边耕地土壤重金属尚未对成人产生明显的非致癌健康风险.

由表 4 可得,成人致癌健康风险指数顺序均为: CR (经口摄入) $>CR$ (皮肤接触) $>CR$ (呼吸吸入),也与摄入量顺序保持一致.4 种重金属的成人 CR 贡献率顺序均为 $CR_{Cd}>CR_{As}>CR_{Cr}>CR_{Ni}$.有 1 个样品的成人 Cd 的 CR 值为 1.35×10^{-4} ,大于 10^{-4} ,表明开发区周边部分耕地土壤中 Cd 对人体健康致癌健康风险不可接受,前文 2.4 土壤重金属潜在生态风险评价也表明 Cd 存在极强的潜在生态风险.王洋洋等^[1]开展河南省某铅锌冶炼厂周边耕地土壤重金属污染风险评估得出 Cd 和 Cr 存在致癌风险,与本研究相比致癌风险多了 Cr 元素,可能与其研究区周边存在涉 Cr 企业,导致土壤中 Cr 均值大于背景值,存在一定的致癌风险.

表 3 成人平均非致癌健康风险值
Tab. 3 Average non-carcinogenic health risk values for adults

途径	Cu	Pb	Cr	Zn	Ni	Cd	Hg	As	汇总(HQ)
经口摄入风险(HQ)	3.61×10^{-4}	1.04×10^{-2}	1.28×10^{-2}	2.11×10^{-4}	7.36×10^{-4}	1.62×10^{-3}	1.56×10^{-4}	2.14×10^{-2}	4.77×10^{-2}
呼吸吸入摄入风险(HQ)		1.11×10^{-12}	1.61×10^{-10}		6.82×10^{-11}	1.72×10^{-11}	1.67×10^{-14}	4.56×10^{-11}	2.93×10^{-10}
皮肤接触风险(HQ)	9.97×10^{-7}	1.90×10^{-4}	1.42×10^{-3}	5.84×10^{-7}	5.09×10^{-5}	1.79×10^{-4}	6.17×10^{-6}	5.91×10^{-5}	1.90×10^{-3}
单元素总风险(HQ)	3.62×10^{-4}	1.06×10^{-2}	1.42×10^{-2}	2.12×10^{-4}	7.87×10^{-4}	1.80×10^{-3}	1.62×10^{-4}	2.14×10^{-2}	4.96×10^{-2}

表 4 土壤重金属 Cd、As、Cr、Ni 平均致癌健康风险值
Tab. 4 Average carcinogenic health risk of heavy metals(Cd, As, Cr, Ni) in soi

途径	统计项	Cr	Ni	Cd	As	汇总(CR)
经口摄入风险(CR)	平均值			2.84×10^{-5}	2.77×10^{-5}	5.61×10^{-5}
呼吸吸入摄入风险(CR)	平均值	4.96×10^{-13}	3.80×10^{-15}	3.13×10^{-15}	8.47×10^{-18}	5.03×10^{-13}
皮肤接触风险(CR)	平均值			8.12×10^{-7}	7.66×10^{-7}	1.58×10^{-6}
单元素总风险(CR)	平均值	4.96×10^{-13}	3.80×10^{-15}	2.92×10^{-5}	2.85×10^{-5}	5.77×10^{-5}

2.6 土壤重金属监测结果源解析

2.6.1 PCA 分析

通过对土壤中 8 种重金属含量进行 PCA 分析,运用 KMO 和 Bartlett 法对结果进行检验,得出 KMO 值

为 0.64(当 $KMO<0.50$ 时不宜进行 PCA 分析),Bartlett 球形度检验的相伴概率为 0,小于显著性水平 0.05,说明测试结果符合正态分布,适宜进行 PCA 分析.按照特征值(见图 2)大于 1 的原则,确定前 2 个成分进行 PCA 分析,其累计贡献率为 74.39%,代表了 8 种重金属的大部分信息.

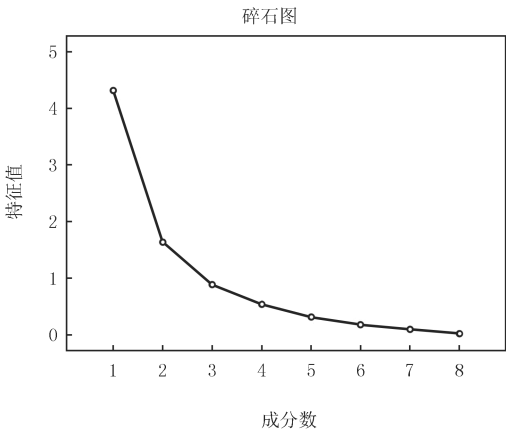


图2 各成分的特征值
Fig.2 The eigenvalue of each component

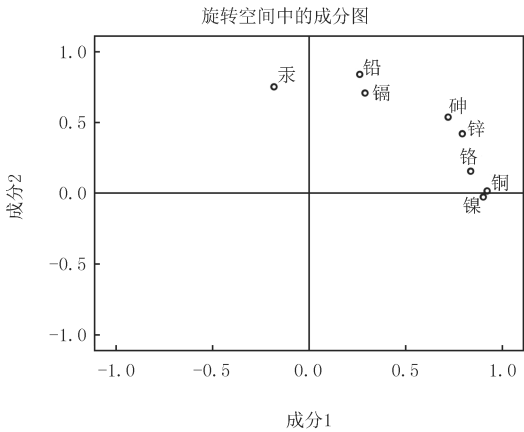


图3 各主成分的载荷图
Fig.3 Load diagram of each principal component

第一主成分贡献率是 46.08%,Cu、Ni、Cr 和 As 有较高的正载荷(见图 3 和表 5),具有同源性.土壤中 Ni、Cr、As 和 Cu 值均小于筛选值标准,Ni、Cr 和 As 的平均值也小于该区域背景值和 3 个对照点位的平均值,Cu 平均值也与背景值和对照点平均值接近(见表 1),由本文 2.1 可知,Ni、Cr、As 和 Cu 的变异系数也相对较小,通过对研究区域进行现场踏勘和相关企业资料的分析可知,周边也无涉 Ni、Cr、As 和 Cu 相关污染源,结合相关文献报道^[27-28]可知,Ni、Cr、Cu 和 As 主要受成土母质等自然因素的影响,因此推测主成分 1 为成土母质源等自然因素.

第二主成分贡献率是 28.31%,Pb、Cd、Hg 和 Zn 有较高的正载荷(见图 3 和表 5),具有同源性.由表 4 可知,Cd、Pb、Hg、Zn 测试结果平均值分别是研究区土壤元素背景值的 27.6、3.33、2.67 和 1.83 倍,分别是 3 个对照点位平均值的 9.52、2.24、1.60 和 1.49 倍,并且 Cd 的变异系数大于 1,受人为活动影响较大.研究区内有 7 家涉铅锌冶炼行业企业,企业日常生产过程中排放的 Pb、Cd、Zn、Hg 等重金属污染物,会造成周边耕地土壤中 Cd、Pb、Hg 和 Zn 等重金属的富集^[1,19,29].因此推测主成分 2 为涉重金属企业工业源.

表 5 土壤重金属含量的主成分载荷

Tab. 5 Principal component loading of heavy metal content in soil

初始特征值				提取平方和载入			旋转平方和载入			成分		
成分	合计	解释方差/%	累积/%	合计	解释方差/%	累积/%	合计	解释方差/%	累积/%	重金属	主成分 1	主成分 2
1	4.31	53.91	53.91	4.31	53.91	53.91	3.69	46.08	46.08	Cu	0.92	0.02
2	1.64	20.48	74.39	1.64	20.48	74.39	2.27	28.31	74.39	Pb	0.26	0.84
3	0.89	11.10	85.49							Cr	0.84	0.16
4	0.54	6.77	92.26							Zn	0.42	0.79
5	0.32	3.95	96.21							Ni	0.90	-0.03
6	0.18	2.24	98.45							Cd	0.29	0.71
7	0.10	1.25	99.70							Hg	-0.18	0.75
8	0.02	0.30	100.00							As	0.72	0.54

2.6.2 APCS-MLR 源解析

在 PCA 分析定性识别污染源的基础上,采用基于受体的 APCS-MLR 模型,估算污染源对土壤重金属含量的贡献率,解析得出主成分系数,根据回归方程中各主成分系数可计算其贡献率^[25].研究区各重金属含量的预测值与实测值的模拟效果 R^2 平均值大于 0.80,模拟结果可接受.APCS-MLR 源解析得出的各元素来源贡献率见图 4.研究区土壤污染物为 Cd,源 1 对 Cd 含量的贡献率为 23.40%,源 2 对 Cd 含量的贡献率为

62.90%，其他源贡献率为 13.70%（见图 4）。40 个采样点位和 3 个对照点位属同一行政区，灌溉水质都取自某水库，种植结构都类似，农业投入品也相差不大。根据当地水利部门开展的灌溉水质监测结果显示该水库水质监测结果满足灌溉水质标准要求，并且水质中污染物 Cd 等重金属未检出，土壤污染可基本排除灌溉水因素。3 个对照点位的测试结果的 Cd 都未超过筛选值，40 个点位 Cd 的平均值是 3 个对照点位平均值的 9.52 倍，可排除农业投入品和灌溉水质因素对点位土壤 Cd 超标的主要原因。

相关学者研究得出 Cr 和 Ni 受成土母质因素影响较大^[14,30]，源 1 对 Cu、Ni、Cr 和 As 的贡献率分别为 64.90%、71.56%、84.19%和 60.91%（见图 4），土壤 Ni、Cr 和 As 检测结果平均值都小于该区域背景值，并结合 PCA 分析中主成分 1 的影响因素，推测源 1 为成土母质源等自然因素。源 2 对 Pb、Cd、Hg 和 Zn 含量的贡献率分别为 56.40%、62.90%、65.71%和 57.92%（见图 4），Cd、Pb、Hg、Zn 测试结果平均值都大于土壤元素背景值和 3 个对照点位平均值，并且距离 7 家涉重金属企业较近的点位 Cd 污染程度相对较重。文献[1,14]研究发现铅锌冶炼企业排放的废气、废水和废渣中的 Zn、Pb、Cd 和 Hg 等重金属，是造成周边土壤重金属污染或累积的主要原因。因此结合主成分推测源 2 为涉重金属企业工业源。

通过源解析得出，源 1 是成土母质源等自然因素，源 2 是周边涉重金属企业污染源，其他源可能是交通源和农业源等；开发区周边耕地土壤中 Cd、Pb、Hg、Zn 受涉重金属企业工业源的影响较大，Cr、Ni、Cu 和 As 受成土母质源等自然因素的影响较大。建议以 Cd 为重点，在研究区开展农产品临田监测工作，对超标的农产品实施专储专运和有效处置，并对土壤采取安全利用和严格管控措施确保研究区农产品质量安全。

3 结 论

研究区域 40 个点位耕地土壤中 Cd 值都大于农用地风险筛选值标准；Cd、Pb、Hg 和 Zn 出现不同程度的富集；Cd 的变异系数最高为 1.06，受人为活动影响较大。土壤重金属含量污染指数评价发现土壤中 Cd、Pb、Hg、Zn、Cu 值均超过了背景值；地累积指数的评价结果可知，Zn、Pb、Cd 和 Hg 在开发区周边的农田土壤中存在一定的累积。潜在生态危害指数评价得出研究区域以 Cd 单项潜在生态风险水平最重，平均值为 828.00；人体健康风险评价结果表明，1 个土壤样品中 Cd 对成人健康致癌健康风险不可接受。源解析显示，开发区周边耕地土壤中 Cd、Pb、Hg、Zn 主要来源于源 2 涉重金属企业工业源，Cr、Ni、Cu 和 As 主要来源于源 1 成土母质源等自然因素。

附录见电子版(DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2024.02.27.0001)。

参 考 文 献

[1] 王洋洋,李方方,王笑阳,等.铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估[J].环境科学,2019,40(1):437-444.
WANG Y Y,LI F F,WANG X Y,et al.Spatial distribution and risk assessment of heavy metal contamination in surface farmland soil around a lead and zinc smelter[J].Environmental Science,2019,40(1):437-444.

[2] 中华人民共和国环境保护部,中华人民共和国国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[R].北京:出版者不详,2014.

[3] 中华人民共和国生态环境部.2019 中国生态环境状况公报[R].北京:出版者不详,2019:37.

[4] DUAN H J,PENG C Y,LIU Y H,et al.Spatial distribution,risk assessment and sources of heavy metals in roadside soils exposed to the Zhengzhou-Kaifeng intercity railway in Huanghuai Plain,China[J].Soil and Sediment Contamination,2024:1-22.

[5] AL OSMAN M,YANG F,MASSEY I Y.Exposure routes and health effects of heavy metals on children[J].Biometals,2019,32(4):563-573.

[6] 陈云飞,周金龙,胡艳,等.新疆塔里木盆地东南缘红枣产地土壤重金属污染及健康风险评价[J].环境化学,2022,41(11):3629-3639.

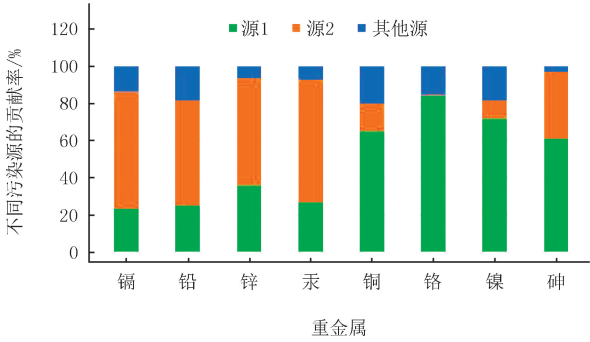


图4 不同污染源的贡献率图
Fig.4 Contribution rate of different pollution sources

- CHEN Y F,ZHOU J L,HU Y,et al.Heavy metal pollution and health risk assessment of the jujube producing area on the southeastern margin of the Tarim Basin in Xinjiang[J].Environmental Chemistry,2022,41(11):3629-3639.
- [7] 于旦洋,王颜红,丁获,等.近十年来我国土壤重金属污染源解析方法比较[J].土壤通报,2021,52(4):1000-1008.
- YU D Y,WANG Y H,DING F,et al.Comparison of analysis methods of soil heavy metal pollution sources in China in last ten years[J].Chinese Journal of Soil Science,2021,52(4):1000-1008.
- [8] 冯韶华,俞一帆,张旭峰,等.中国农田土壤重金属污染源解析研究进展[J].环境污染与防治,2023,45(9):1300-1306.
- FENG S H,YU Y F,ZHANG X F,et al.Source apportionment of heavy metals in agricultural soil in China:a review[J].Environmental Pollution & Control,2023,45(9):1300-1306.
- [9] 陈吉吉,陶蕾,席玥,等.北京潮白河冲洪积扇中下游地下水铁锰来源解析及成因分析[J].中国环境科学,2024,44(9):5016-2025.
- CHEN J J,TAO L,XI Y,et al.Quantitative source apportionment and origin analysis of Fe and Mn in the middle and lower reaches groundwater of Chaobai alluvial-proluvial fan, Beijing[J].China Environmental Science,2024,44(9):5016-2025.
- [10] MA J W,LANWANG K N,LIAO S Y,et al.Source apportionment and model applicability of heavy metal pollution in farmland soil based on three receptor models[J].Toxics,2023,11(3):265.
- [11] 程思茜.基于 PMF 和 PCA-APCS-MLR 受体模型的地下水污染源定性识别和定量解析[D].成都:西南交通大学,2021.
- CHENG S Q.Qualitative identification and quantitative analysis of groundwater pollution sources based on PMF and PCA-APCS-MLR receptor model[D].Chengdu:Southwest Jiaotong University,2021.
- [12] 刘小莉,高文华,魏婷,等.青藏高原地表土壤重金属元素组成分布特征及其影响因素研究[J].中国环境科学,2024,44(4):2198-2207.
- LIU X L,GAO W H,WEI T,et al.Distribution characteristics of heavy metals in Tibetan Plateau surface soils and its influencing factors [J].China Environmental Science,2024,44(4):2198-2207.
- [13] 李笑路,戴余优,郭先明,等.某工业园周边农田土壤重金属污染特征及潜在风险评价[J].中国矿业,2022,31(7):73-81.
- LI X L,DAI Y Y,GUO X M,et al.Characteristics and potential risk assessment of heavy metal pollution in the arable soils around an industrial park[J].China Mining Magazine,2022,31(7):73-81.
- [14] 王建明,施泽明,郑培佳,等.四川铅锌冶炼工业区周边土壤重金属地球化学特征及源解析[J].地球与环境,2023,51(3):287-298.
- WANG J M,SHI Z M,ZHENG P J,et al.Geochemical characteristics and source apportionment of heavy metals in soils around lead-zinc smelting industry in Sichuan Province[J].Earth and Environment,2023,51(3):287-298.
- [15] 秦旭芝,罗志祥,季文兵,等.桂西北地质高背景区有色金属冶炼对周边土壤重金属污染与生态风险评价[J].生态学杂志,2021,40(8):2324-2333.
- QIN X Z,LUO Z X,JI W B,et al.Pollution and ecological risk assessment of heavy metals in surrounding soil by nonferrous metal smelting with high geological background in Northwest Guangxi[J].Chinese Journal of Ecology,2021,40(8):2324-2333.
- [16] 刘佳伟,杨明生,段磊光,等.鄱阳湖西南边缘农田土壤重金属污染特征及环境现状[J].河南师范大学学报(自然科学版),2021,49(3):66-71.
- LIU J W,YANG M S,DUAN L G,et al.Pollution characteristics of heavy metals in farmland soil on the southwest edge of Poyang Lake and its environmental evaluation[J].Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition),2021,49(3):66-71.
- [17] 中国环境监测总站.中华人民共和国土壤环境背景值图集[M].北京:中国环境科学出版社,1994.
- [18] MULLER G.Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river[J]. Geological Journals, 1969 (2):109-11.
- [19] 王昌宇,张素荣,刘继红,等.雄安新区某金属冶炼区土壤重金属污染程度及风险评价[J].中国地质,2021,48(6):1697-1709.
- WANG C Y,ZHANG S R,LIU J H,et al.Pollution level and risk assessment of heavy metals in a metal smelting area of Xiongan New District[J].Geology in China,2021,48(6):1697-1709.
- [20] 史鹏,朱长军,王世岩,等.金沙江攀枝花河段土壤重金属污染状况及生态风险评价[J].河南师范大学学报(自然科学版),2022,50(4):91-100.
- SHI P,ZHU C J,WANG S Y,et al.Soil heavy metal pollution and ecological risk assessment in Panzhuhua reach of Jinsha River[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2022,50(4):91-100.
- [21] 徐争启,倪师军,庾先国,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,2008,31(2):112-115.
- XU Z Q,NI S J,TUO X G,et al.Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index[J].Environmental Science & Technology,2008,31(2):112-115.
- [22] 林苾,梁文静,焦旸,等.陕西潼关县金矿矿区周边农田土壤重金属生态健康风险评价[J].中国地质,2021,48(3):749-763.
- LIN J,LIANG W J,JIAO Y,et al.Ecological and health risk assessment of heavy metals in farmland soil around the gold mining area in Tongguan of Shaanxi Province[J].Geology in China,2021,48(3):749-763.
- [23] USEPA.Highlights of the Child-specific Exposure Factors Handbook(Final Report)[R].Washington,DC:U.S.Environmental Protection Agency,2009.
- [24] USEPA.Regional Screening Level (RSL) for Chemical Contaminants at Superfund Sites[R].Washington,DC:U.S. Environmental Protection Agency,2013.

[25] 霍明珠.基于 APCS-MLR 的农田重金属污染源解析[D].北京:中国农业科学院,2021.
HUO M Z.Analysis of heavy metal pollution sources in farmland based on APCS-MLR[D].Beijing:Chinese Academy of Agricultural Sciences,2021.

[26] 孙建伟,贾煦,刘向东,等.豫西金矿集区矿业活动对周边农田土壤重金属影响研究[J].岩矿测试,2023,42(1):192-202.
SUN J W,JIA X,LIU X D,et al.Influence of mining activities in the gold ore concentration area in western Henan on the heavy metals in surrounding farmland soil[J].Rock and Mineral Analysis,2023,42(1):192-202.

[27] 李强,曹莹,何连生,等.典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析[J].环境科学,2021,42(12):5930-5937.
LI Q,CAO Y,HE L S,et al.Spatial distribution characteristics and source analysis of soil heavy metals at typical smelting industry sites [J].Environmental Science,2021,42(12):5930-5937.

[28] WANG J,ZHOU Y T,DONG X H,et al.Temporal sedimentary record of thallium pollution in an urban lake:an emerging thallium pollution source from copper metallurgy[J].Chemosphere,2020,242:125172.

[29] 杨文聪,祁士华,邢新丽,等.大冶冶炼厂对周边土壤重金属贡献机制研究[J].环境科学与技术,2020,43(S1):110-115.
YANG W C,QI S H,XING X L,et al.Study on the contribution mechanism of Daye smelter to the heavy metals in the surrounding soil [J].Environmental Science & Technology,2020,43(S1):110-115.

[30] 尹芳,封凯,尹翠景,等.青海典型工业区耕地土壤重金属评价及源解析[J].中国环境科学,2021,41(11):5217-5226.
YIN F,FENG K,YIN C J,et al.Evaluation and source analysis of heavy metal in cultivated soil around typical industrial district of Qinghai province[J].China Environmental Science,2021,41(11):5217-5226.

Risk assessment and source analysis of heavy metals in cultivated soil around a development zone of northern Henan Province

Ma Yunxia¹, Peng Hua¹, Zhu Zejun¹, Zhang Tao², Yang Huijun¹, Zhao Hui¹

(1. Ecological Environment Monitoring and Security Center of Henan Province; Henan Key Laboratory of Environmental Monitoring Technology, Zhengzhou 450046, China; 2. Jiaozuo Ecological Environment Monitoring Center of Henan Province, Jiaozuo 454002, China)

Abstract: In order to evaluate the heavy metal pollution status, potential risk characteristics, and pollution sources in the farmland soil surrounding a development zone, the contents of 8 heavy metals in the topsoil were analyzed and assessed. The results showed that the Cd content in all 40 samples exceeded the screening value for agricultural soil pollution risk. The geo-accumulation indices of Zn, Pb, Cd, and Hg were greater than 1, indicating certain accumulation levels. Heavy metals in the soil presented a strong potential ecological risk, with Cd showing the highest potential ecological risk level, followed by Hg. The average comprehensive potential ecological risk level of heavy metals in the soil was extremely strong, with Cd and Hg contributing significantly. The health risk assessment for adults indicated that non-carcinogenic health risk indices were all less than 1, implying acceptable risk. However, the Cd carcinogenic risk index for one soil sample was greater than 10^{-4} , indicating a certain carcinogenic risk. A receptor model was used to analyze the sources of heavy metals, showing that Cr, Ni, Cu, and As were mainly influenced by natural factors such as soil parent material, while Cd, Pb, Hg, and Zn were primarily affected by industrial sources related to heavy metal enterprises. In conclusion, Cd pollution in the farmland surrounding the development zone was significant and mainly originated from heavy metal-related enterprises. Measures should be taken to ensure the safe use of farmland by controlling heavy metal emissions from these enterprises.

Keywords: soil; heavy metals; health risk; source analysis

[责任编辑 赵晓华 刘洋]

附 录

表 S1 土壤样品分析测试方法
Tab. S1 Test methods for analysis of soil samples

测试项目	分析方法
pH	《土壤检测 第二部分 土壤 pH 的测定》(NY/T 1121.2-2006)
Pb、Cr、Cu、Zn、Ni	《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780-2015)
Cd	《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB 17141—1997)
Hg	《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第 1 部分：土壤中总汞的测定》(GB/T 22105.1—2008)
As	《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第 2 部分：土壤中总砷的测定》(GB/T 22105.2—2008)

表 S2 土壤重金属 3 种指数污染等级划分标准
Tab. S2 Classification criteria for three indices of soil heavy metal pollution levels

单因子指数		地累积指数		潜在生态危害指数			
P_i	污染程度	I_{geo}	污染程度	E_i	风险程度	RI	风险程度
$P_i \leq 1$	无	$I_{\text{geo}} < 0$	无	$E_i < 40$	低	$RI < 150$	轻微
$1 < P_i \leq 2$	轻微	$0 \leq I_{\text{geo}} < 1$	无—中度	$40 \leq E_i < 80$	中	$150 \leq RI < 300$	中等
$2 < P_i \leq 3$	轻度	$1 \leq I_{\text{geo}} < 2$	中度	$80 \leq E_i < 160$	中高	$300 \leq RI < 600$	强
$3 < P_i \leq 5$	中度	$2 \leq I_{\text{geo}} < 3$	中度—重度	$160 \leq E_i < 320$	高	$RI \geq 600$	极强
$P_i > 5$	重度	$3 \leq I_{\text{geo}} < 4$	重度	$E_i \geq 320$	极高		
		$4 \leq I_{\text{geo}} < 5$	重度—极重度				
		$I_{\text{geo}} \geq 5$	极重度				

表 S3 健康风险评估模型暴露因子参数
Tab. S3 Exposure factor parameters of health risk assessment model

参数	含义	单位	成人参考值	参数	含义	单位	成人参考值
R_{ing}	每日摄入量	mg/d	100	ABF (致癌)	皮肤吸附因子		0.01
R_{inh}	每日吸入量	m ³ /d	14.5	ED	暴露时长	a	25
PEF	颗粒物释放因子	m ³ /kg	1.36×10 ⁹	EF	暴露频率	d/a	350
SA	皮肤暴露面积	cm ²	3 950	BW	平均体质量	kg	56.8
SL	皮肤黏附因子	mg/(cm ² ·d)	0.07	AT (非致癌)	非致癌效应平均时长	d	26 280
ABF (非致癌)	皮肤吸附因子		0.001	AT (致癌)	致癌效应平均时长	d	9 125