

河南省柿主产区土壤重金属污染及其生态风险分析

金 钰¹, 叶令帅², 李华威², 黄 琳², 李臻渊³, 樊雄飞², 张春玲⁴, 傅建敏², 刁松锋²

(1. 河南省林业科学研究院 国家林业和草原局林产品质量检验检测中心, 河南 郑州 450008; 2. 中国林业科学研究院 经济林研究所 经济林种质创新与利用国家林业和草原局重点实验室, 河南 郑州 450003; 3. 河南黄河湿地国家级自然保护区三门峡管理处, 河南 三门峡 411202; 4. 新密市林业局科技推广站, 河南 新密 452370)

摘要: 【目的】探讨河南省柿 *Diospyros kaki* 主产区土壤重金属污染及其生态风险, 为评价土壤环境安全状况以及防治重金属污染提供科学依据。【方法】从安阳、济源和三门峡等 3 个柿主产区的 90 个柿园采集了 450 个土壤样品, 测定砷、汞、铅、镉、铬和铜等 6 种重金属元素的质量分数。采用污染负荷指数 (I_{PL})、综合潜在生态风险指数 (I_R) 和生态风险预警指数 (I_{ER}) 对柿园土壤重金属污染及生态风险进行评价。【结果】在河南省柿主产区, 土壤砷、汞、铅和铜质量分数的平均值分别为背景值的 1.26、2.01、1.86 和 1.64 倍。柿园土壤汞表现为中度污染, 砷、铅和铜轻度污染, 镉和铬无污染。在河南省柿主产区, 土壤砷、汞、铅和铜受到人类活动影响较大, 其中砷主要是受农业生产活动的影响, 汞、铅和铜则受工业活动影响较大。在河南省柿主产区, I_{PL} 、 I_R 和 I_{ER} 平均值分别为 1.08、136.95 和 2.33, 呈现轻度污染、轻微风险和轻度预警等级。济源产区污染最为严重, 生态风险等级和预警等级均为最高, I_{PL} 、 I_R 和 I_{ER} 分别达 1.32、154.10 和 3.79; 13.33% 的果园处于中度或重度污染状态, 33.33% 的果园处于中等或较强潜在生态风险等级, 66.67% 和 26.67% 的果园分别呈现中度和重度预警。在河南省柿主产区, 6 种重金属中汞的单因子污染指数 (C_F)、潜在生态风险指数 (I_R) 和污染生态风险预警等级 (I_{ER}) 均最高, 分别为 2.01、80.31 和 1.01。【结论】汞是河南省柿主产区土壤重金属生态风险等级和预警级别最高的重金属元素。济源产区柿园污染水平、潜在生态风险程度与生态风险预警等级在 3 个产区中最高, 均达到中等水平。图 2 表 8 参 30

关键词: 柿; 河南省; 土壤重金属; 污染; 生态风险

中图分类号: S665.2 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2022)06-1303-10

Soil heavy metal pollution and its ecological risk analysis in the main *Diospyros kaki* producing areas of Henan Province

JIN Yu¹, YE Lingshuai², LI Huawei², HUANG Lin², LI Zhenyuan³,
FAN Xiongfei², ZHANG Chunling⁴, FU Jianmin², DIAO Songfeng²

(1. Quality Testing Center for Forestry Products of National Forestry and Grassland Administration, Henan Academy of Forestry, Zhengzhou 450008, Henan, China; 2. Key Laboratory of Non-timber Forest Germplasm Enhancement & Utilization of National Forestry and Grassland Administration, Institute of Non-timber Forestry, Chinese Academy of Forestry, Zhengzhou 450003, Henan, China; 3. Sanmenxia Management Office of Henan Yellow River Wetland National Nature Reserve, Sanmenxia 411202, Henan, China; 4. Science and Technology Promotion Station of Xinmi Forestry Bureau, Xinmi 452370, Henan, China)

Abstract: [Objective] The objective is to investigate the soil heavy metal pollution and its ecological risk in *Diospyros kaki* main producing areas in Henan Province, so as to provide scientific basis for evaluation of soil

收稿日期: 2021-10-30; 修回日期: 2022-07-04

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFD1000700); 河南省国家重点科研项目奖励资金项目 (2022); 国家林业和草原局林产品质量安全监测项目 (2022)

作者简介: 金钰 (ORCID: 0000-0003-1735-0800), 工程师, 从事林产品检测与分析。E-mail: yujin309@163.com。通信作者: 刁松锋 (ORCID: 0000-0002-9690-6290), 副研究员, 博士, 从事经济林栽培育种研究。E-mail: dsf@caf.ac.cn

environmental safety and heavy metal prevention in the main producing areas. [Method] 450 soil samples were collected from 90 *D. kaki* plantations in 3 major producing areas, including Anyang, Jiyuan and Sanmenxia, and the contents of 6 heavy metal elements such as As, Hg, Pb, Cd, Cr, and Cu were determined. Pollution load index (I_{PL}), potential ecological risk index (I_R) and ecological risk warning index (I_{ER}) were used to evaluate the heavy metal pollution and ecological risk in *D. kaki* orchard. [Result] The average contents of As, Hg, Pb and Cu in soil were 1.26, 2.01, 1.86, and 1.64 times of the background values, respectively. The soil in *D. kaki* orchard was moderately polluted by Hg, slightly polluted by As, Pb and Cu. Cd and Cr were pollution-free. Soil As, Hg, Pb and Cu in the main producing areas were greatly affected by human activities, among which As was mainly affected by agricultural activities, while Hg, Pb and Cu were greatly affected by industrial activities. The average values of I_{PL} , I_R and I_{ER} were 1.08, 136.95 and 2.33, respectively, showing mild pollution, slight risk and mild warning grade. Jiyuan producing area had the most serious pollution, and the highest I_R and I_{ER} level, with I_{PL} , I_R and I_{ER} reaching 1.32, 154.10 and 3.79, respectively. 13.33% of the orchards were moderately or severely polluted, and 33.33% were in moderate or strong I_R level. 66.67% and 26.67% of orchards showed moderate and severe warnings respectively. Among the 6 heavy metals, Hg had the highest single factor pollution index (C_F), I_R and I_{ER} , which were 2.01, 80.31 and 1.01, respectively. [Conclusion] Hg is the heavy metal element with the highest I_R and I_{ER} level in the soil of the main *D. kaki* producing areas. Jiyuan has the highest I_{PL} , I_R and I_{ER} among the 3 producing areas, all reaching the medium level. [Ch, 2 fig. 8 tab. 30 ref.]

Key words: *Diospyros kaki*; Henan Province; heavy metals in soil; pollution; ecological risk

近年来,人类对土地和矿物资源的过度开发利用以及对农药和化肥的不合理使用,破坏了原生态土壤^[1-2],引起了土壤质量严重下降,甚至导致了土壤污染,其中重金属是土壤污染的主要来源之一^[3]。农田中土壤重金属具有潜伏性强、难去除、毒害性高等特点,不仅可以通过积累影响土壤和农产品质量,阻碍植物生长,还可以通过食物链被人体吸收,威胁人体健康^[1,4]。果园土壤作为生产果品的载体,其中有毒有害重金属不仅会对树体生长和果实产量产生影响,而且会影响果品质量安全并带来生态风险。

麦尔哈巴·图尔贡等^[5]研究发现:镉是吐鲁番盆地葡萄 *Vitis vinifera* 种植园土壤中污染水平及生态风险级别最高的重金属,而且受不合理施肥影响最大。王敏等^[6]研究认为:早期铜矿开采以及长期过度施肥,特别是磷肥和有机肥的过度施用是香榧 *Torreya grandis* ‘Merrillii’ 多种重金属超标的重要原因。潜在生态风险评价表明:浙江省会稽山脉附近的香榧集中种植区土壤整体处于轻度危害状态,其中以镉的潜在风险最大^[6]。ZINICOVSCAIA 等^[7]研究摩尔多瓦苹果 *Malus pumila* 种植园土壤中 37 种元素的富集情况,并通过计算富集因子、污染因子、地累积指数和污染负荷指数等评价重金属元素对土壤污染的生态风险,发现矿区土壤中的砷等处于严重超标状态,而且具有较高的潜在生态风险等级。DONG 等^[8]对白水苹果种植园土壤中 8 种重金属元素进行测定,并采用单因素污染指数、内梅罗综合指数和潜在生态风险指数等方法评价土壤重金属存在的潜在风险,发现随着经营年限的增加,苹果园土壤中镍、铜、砷和汞的含量逐渐升高,表明人工干预促进了土壤重金属的积累,存在严重的生态风险性。YAN 等^[9]以重庆市黔江地区 5 个猕猴桃 *Actinidia chinensis* 品种为研究对象,测定了土壤和果实中 8 种重金属元素的含量,结果发现:猕猴桃种植园重金属从岩石向土壤,从土壤向果实迁移显著,其中锌和铬是果实中超标较严重的元素,存在中等潜在生态风险。由此可知:果园土壤重金属污染来源多样,危害极大,不仅是人类目前面临的重要环境问题之一,而且对食品安全具有极大威胁^[10]。

柿 *Diospyros kaki* 适应性强,分布范围广,为中国重要的传统木本粮食树种,也是国家目前重点支持的特色经济林树种之一^[11]。河南省柿栽培历史悠久,是中国柿主产区之一,柿产量长期位居中国前 3 位。位于太行山区的济源市、安阳市和三门峡市是河南省柿的主产区,占据该省总产量的 72.0%,已成为当地农村经济发展和农民增收的支柱之一。但果农在生产中,为了追求产量,过度使用化肥和农药,引起土壤质量明显退化。另外,济源市、安阳市和三门峡市均为重要的矿产区,农业生产和矿产开采提高了土壤重金属污染风险,对柿产品带来潜在安全隐患和生态安全风险^[12]。为探讨河南省柿主产区

土壤重金属污染情况及生态风险, 本研究调查了河南省柿主产区代表性果园土壤样品, 测定其中砷、镉、铬、铜、铅和汞等 6 种重金属元素的质量分数; 采用污染负荷指数、潜在生态风险指数和生态风险预警指数法, 对柿园土壤重金属来源及潜在生态风险进行评估, 以期对河南省柿主产区土壤环境安全评价和重金属污染防治提供科学依据, 为其他柿产区土壤重金属研究提供参考。

1 材料和方法

1.1 研究区域概况

研究区域属于豫西北的太行低山丘陵地区 (33°31'~36°21'N, 110°21'~114°59'E), 平均海拔为 705.0 m。该区气候属暖温带季风性大陆气候, 光热资源较丰富, 年平均气温为 14.1 ℃, 年平均日照时数为 2 370.0 h, 年平均降水量为 600 mm, 年平均蒸发量为 1 700 mm, 无霜期为 200 d, 年辐射总量为 518 kJ·cm⁻²。山体以沉积岩为主, 土壤以褐土为主, pH 7.0~8.5。

1.2 样品采集与检测

2020 年 11 月柿果采收后, 在济源、安阳和三门峡等 3 个河南省柿主产区, 选取正常经营、果树病虫害较轻、果品质量上乘的果园 90 个 (每个产区 30 个)。在每个果园中间位置设置 1 个 25 m×25 m 的样地, 并在样地内按照“对角线五点采样法”采集 200 g 土样, 采样深度为 0~20 cm。将采集的样品装入清洁自封袋, 记录采样点的立地条件、土壤情况、农户施药和施肥管理情况等^[13]。

土样在室内常温下风干, 拣出杂物, 磨碎并充分混合, 过 100 目尼龙筛后用于检测土壤样品中的砷、汞、镉、铬、铜与铅的质量分数及土壤 pH^[14]。测试过程中加入国家标准土壤参比物质 (GSS-12) 进行质量控制, 各重金属的回收率均在国家标准参比物质的允许范围内^[1]。各个参数以每个果园 5 个点的平均值代表该果园的表征值。

1.3 土壤重金属污染及生态风险评价方法

以河南省太行山果树种植园土壤重金属的背景值 (重金属砷、汞、铅、镉、铬、铜的背景值分别为 7.79、0.049、19.60、0.374、63.80、19.70 mg·kg⁻¹, 以下简称“背景值”) 为评价依据^[15], 采用单因子污染指数 (contamination factor, C_F) 和污染负荷指数 (pollution load index, I_{PL}) 对柿园土壤重金属进行污染评价^[16]。以 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》中的国家农用地土壤污染风险筛选值 [重金属砷、汞、铅、镉、铬、铜污染风险筛选值 (pH>7.5) 分别为 25.00、3.400、170.00、0.600、250.00、100.00 mg·kg⁻¹, 简称“筛选值”] 为评价依据^[14], 采用综合潜在生态风险指数 (potential ecological risk index, I_R) 评价土壤重金属污染的潜在生态风险, 并采用生态风险预警指数 (ecological risk warning index, I_{ER}) 对土壤生态风险进行预警评估^[1, 3, 13], 其中砷、汞、铅、镉、铬、铜的毒性系数分别为 10.0、40.0、5.0、30.0、2.0 和 5.0, 潜在生态风险指数分级标准^[17]见表 1。

表 1 土壤重金属污染评价指标及其分级标准

Table 1 Evaluation indexes and grading standards of soil heavy metal pollution

C_F	I_{PL}	污染等级	E	I_R	风险等级	I_{ER}	预警等级
(0, 1]	(0, 1]	无	(0, 40]	(0, 150]	轻微	(-∞, 0]	无需
(1, 2]	(1, 2]	轻度	(40, 80]	(150, 300]	中等	(0, 1]	预警
(2, 3]	(2, 3]	中度	(80, 160]	(300, 600]	较强	(1, 3]	轻度
(3, +∞)	(3, +∞)	重度	(160, 320]	(600, 1 200]	很强	(3, 5]	中度
			(320, +∞)	(1 200, +∞)	极强	(5, +∞)	重度

说明: C_F 为单因子污染指数; I_{PL} 为污染负荷指数; E 为各重金属单项潜在生态风险指数; I_R 综合潜在生态风险指数; I_{ER} 为生态风险预警指数

1.4 数据处理

采用 Excel 2019 对数据进行初步整理和计算, 采用 SPSS 20.0 进行数据统计分析和 $K-S$ 正态分布检验, 属于正态分布的数据用 Pearson 相关性分析, 非正态分布的用 Spearman 进行相关性分析。

2 结果与分析

2.1 河南省柿主产区土壤重金属质量分数特征

由表 2 可知: 砷和汞质量分数在安阳产区土壤中最高, 分别为 13.84 和 $0.105 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 三门峡产区土壤中砷质量分数仅为 $2.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 铅和镉质量分数在济源产区土壤中最高, 分别为 54.80 和 $0.492 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 铬和铜质量分数在三门峡产区土壤中最高, 分别为 53.10 和 $38.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别是济源产区的 1.36 和 1.30 倍。这说明 6 种重金属在河南省 3 个柿主产区土壤中的积累特征不同。与背景值相比, 砷仅在三门峡产区低于背景值, 汞在 3 个主产区均高于背景值, 且汞在整个主产区高达背景值的 2.00 倍; 铅在三门峡和济源产区是背景值的 $2.00 \sim 3.00$ 倍; 镉仅在济源产区超过背景值, 而铜在 3 个主产区均高于背景值, 其中在三门峡产区最高, 为背景值的 2.00 倍。6 种重金属质量分数平均值在 3 个主产区均低于筛选值, 但砷在安阳产区, 铅和镉在济源和三门峡产区以及铬和铜在安阳和三门峡产区均存在某些柿园大于筛选值, 处于污染状态, 其中镉在济源产区甚至高达筛选值的 3.07 倍。这说明不同重金属在 3 个产区的积累程度不同。方差分析表明: 砷、铅、镉和铬在 3 个主产区的 F 值分别为 59.70 、 6.60 、 8.50 、 5.85 , 说明它们的积累程度均达极显著差异 ($P < 0.01$)。

表 2 河南柿主产区土壤重金属质量分数统计

Table 2 Statistics of the heavy metals in soils from the main *D. kaki* producing area in Henan Province

产区	参数	质量分数/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)						产区	参数	质量分数/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)					
		砷	汞	铅	镉	铬	铜			砷	汞	铅	镉	铬	铜
安阳产区	均值	13.84	0.105	16.87	0.167	46.34	29.79	济源产区	均值	13.33	0.092	54.80	0.492	39.15	29.24
	标准差	6.70	0.072	5.57	0.076	24.33	19.70		标准差	3.67	0.087	55.75	0.516	8.25	10.64
	极小值	1.55	0.020	5.34	0.000	17.09	2.56		极小值	2.97	0.015	7.04	0.048	14.82	6.10
	极大值	25.12	0.373	25.45	0.335	93.87	111.04		极大值	21.36	0.399	276.45	1.839	51.07	53.14
三门峡产区	均值	2.34	0.099	37.74	0.277	53.10	38.01	整个主产区	均值	9.84	0.099	36.47	0.312	46.20	32.35
	标准差	2.30	0.097	42.18	0.131	9.38	19.72		标准差	7.01	0.085	42.97	0.336	16.63	17.50
	极小值	1.22	0.032	9.64	0.081	35.29	18.71		极小值	1.22	0.015	5.34	0.000	14.82	2.56
	极大值	14.12	0.543	204.00	0.847	87.12	128.90		极大值	25.12	0.543	276.45	1.839	93.87	128.90

2.2 河南省柿主产区土壤重金属质量分数的变异系数及频率分布

土壤重金属质量分数变异分为小 ($0 \sim 0.15$)、中 ($0.16 \sim 0.35$) 和高 (> 0.36) 等 3 类^[18-19]。由表 3 可知: 6 种重金属在河南省柿主产区的变异均达到高度等级, 仅砷在济源、铅在安阳、铬在济源和三门峡产区为中等变异。这说明 6 种重金属元素在河南省柿主产区的空间变异程度较高, 分布存在一定的随机性。依据 Grubbs 准则剔除 90 个果园土壤重金属数据异常值^[3], 然后绘制河南省柿主产区土壤 6 种重金属质量分数的频次分布图 (图 1)。砷和铬的偏度和峰度均在 $[-1, 1]$ 附近, 且中位数都较接近均值 (表 3), 铬总体符合的近正态分布, 砷存在一定的偏正态分布。汞、铅、镉和铜的中位值都小于均值, 且偏度分别为 2.72 、 3.32 、 2.60 和 2.95 , 说明样本的铅、镉质量分数左偏, 为右尾分布, 表明多数柿园土壤的铅、镉质量分数较低, 也印证了河南省柿主产区重金属空间分布变异较大的特征。

2.3 河南省柿主产区土壤重金属来源分析

相关性分析法可以用来解析土壤中重金属来源^[3]。对河南省柿主产区土壤重金属质量分数的 Pearson 相关分析 (表 4) 表明: 铅与汞、镉、铜, 以及汞与镉表现为极显著相关 ($P < 0.01$)。铜与砷、镉、铬, 以及砷与铬达显著相关 ($P < 0.05$)。推断铅和汞、镉、铜可能来自相同的途径, 铜与砷、镉、铬的来源也有很大的相似性。整体而言, 铅和铜可能是这 6 种重金属积累的主导元素, 或是诱导其他元素在土壤中积累的主要元素, 而 6 种元素间也呈现出相互伴随的复杂积累效应。

土壤重金属质量分数数据经 KMO 和巴特力 (Bartlett) 检验及因子分析和主成分分析表明: 第 1 主成分可解释总方差的 37.1% , 主要包括铅、镉和汞, 其中铅的载荷更是高达 0.900 ; 第 2 主成分可解释 34.4% 的总方差, 其中铬和铜是主要变量, 两者载荷分别为 0.730 和 0.608 (表 5)。主成分散点图表明 (图 2): 汞、铅和镉以及铬和铜分别具有高度相似的同源性。这与相关性分析的结果一致。

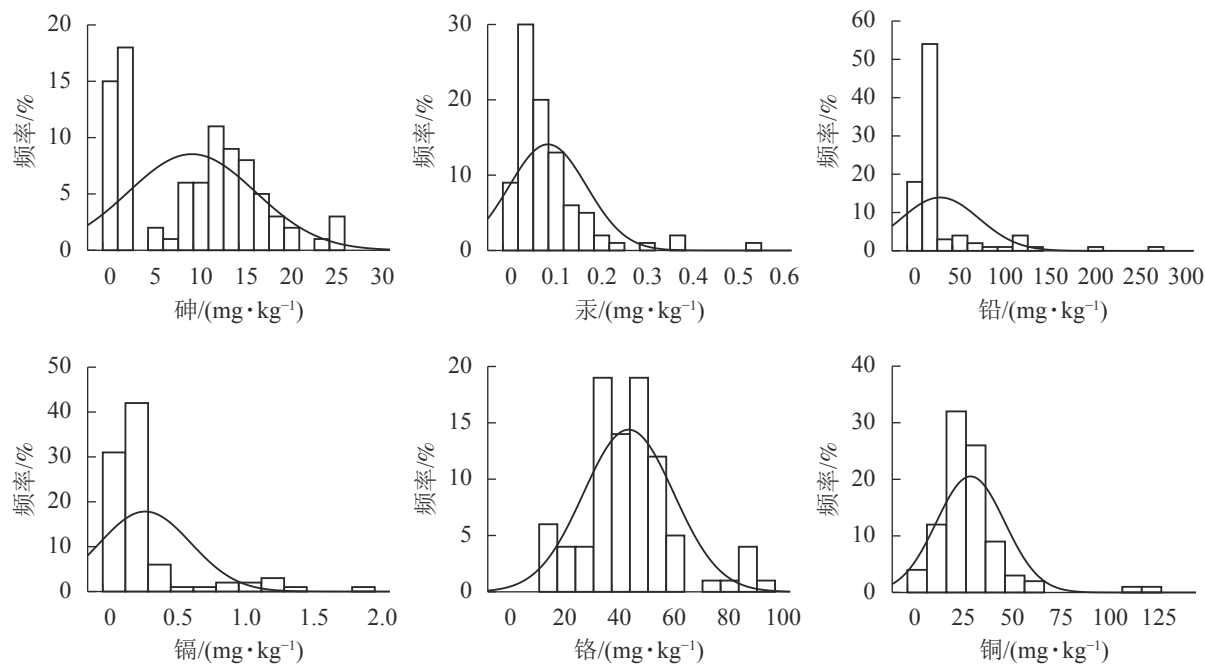


图 1 河南省柿主产区土壤重金属质量分数分布频次
Figure 1 Frequency distribution of the heavy metals in soils from the main producing area of *D. kaki* of Henan Province

表 3 河南省柿主产区土壤重金属变异系数和分布频次

Table 3 Coefficients of variation and frequency distribution of the heavy metals in soils from the main producing area of <i>D. kaki</i> of Henan Province							
参数	产区	砷	汞	铅	镉	铬	铜
变异系数	安阳产区	0.48	0.69	0.33	0.45	0.53	0.66
	济源产区	0.28	0.94	1.02	1.05	0.21	0.36
	三门峡产区	0.98	0.98	1.12	0.47	0.18	0.52
	整个主产区	0.71	0.86	1.18	1.08	0.36	0.54
中位数	整个主产区	11.41	0.08	22.42	0.21	44.72	29.47
偏度	整个主产区	0.25	2.72	3.32	2.60	0.77	2.95
峰度	整个主产区	-0.98	9.79	12.94	6.74	1.23	13.60

表 4 河南省柿主产区土壤重金属之间相关系数矩阵

Table 4 Correlations matrix of the heavy metals in soils from the main producing area of <i>D. kaki</i> of Henan Province							
重金属	pH	砷	汞	铅	镉	铬	铜
pH	1.000						
砷	0.177	1.000					
汞	-0.119	0.105	1.000				
铅	-0.116	0.123	0.410**	1.000			
镉	-0.184	0.170	0.397**	0.784**	1.000		
铬	-0.191	-0.237*	0.176	0.006	-0.042	1.000	
铜	-0.085	-0.209*	0.085	0.299**	0.218*	0.264*	1.000
说明：* 表示显著相关 ($P<0.05$), ** 表示极显著相关 ($P<0.05$)							

2.4 河南省柿主产区土壤重金属污染分析

根据分级标准对河南省柿主产区土壤重金属进行污染评价。结果(表 6)可知：3 个产区土壤单因子污染指数 (C_F) 最大的重金属分别为：安阳汞 (2.13)、济源铅 (2.80) 和三门峡汞 (2.02)。另外，安阳产区所有柿园均处于无镉污染状态，76.67% 的柿园也处于无铬污染状态，而砷和汞的污染比例均高达 83.33%，其中重度污染的比例达到 13.33%。济源产区柿园砷、铅和汞的污染比例较高，其中铅的重度污染比例高达 30%。三门峡产区大部分柿园表现为无污染或仅轻度污染，但也分别有 16.67%、13.33% 和 6.67% 的柿园处在汞、铅和铜的重度污染状态。从整个主产区来看，汞和铜是最主要的重金属污染元素，镉和铬最低。

土壤重金属污染负荷指数 (I_{PL}) 表明 (表 6)：河南省柿主产区 I_{PL} 为 1.08，说明河南省柿主产区土壤整体处于重金属轻度污染状态，其中济源产区 I_{PL} 值最大 (1.32)，安阳和三门峡表现为无污染。从污染等级的比例来看，安阳产区无污染柿园最多，达到 76.67%，济源产区土壤重金属污染程度最高。

2.5 河南省柿主产区土壤重金属污染的生态风险分析

以筛选值作参比标准，计算河南省柿主产区各柿园土壤重金属潜在生态风险指数 (E) 及综合潜在生

表 5 河南省柿主产区土壤重金属主成分分析

Table 5 Principal component analysis of the heavy metals in soils from the main producing area of <i>D. kaki</i> of Henan Province									
项目	因子	砷	汞	铅	镉	铬	铜	方差贡献率/%	累计贡献率/%
因子载荷	第1主成分	0.173	0.648	0.900	0.880	0.124	0.418	37.1	37.1
	第2主成分	-0.726	0.006	-0.078	-0.173	0.730	0.608	34.4	71.5

态风险指数 (I_R)^[3]。结果发现：在 3 个产区，汞的生态风险指数最高，达 80.31，铬最低 (仅 1.45)，说明汞处于较强风险的等级。3 个产区的 I_R 最大值为济源产区的 581.24，最小值为三门峡产区 126.99。这说明：3 个产区均为轻微生态风险等级，其中济源产区风险最高，三门峡产区最低，但各产区均出现了处于中等及较强生态风险等级的柿园 (表 7)。

2.6 河南省柿主产区土壤重金属生态风险预警分析

土壤生态风险预警分析是基于环境生态风险评估中而发展来的，它更侧重于对土壤系统、农林植物及其产品可能存在的生态风险研究，具有精准、定量和定性评价的优点^[3]。以筛选值作参比标准，计算河南省柿主产区土壤重金属污染生态风险预警等级 (I_{ER})，结果如表 8。整个主产区 I_{ER} 平均值为 2.33，为轻度预警，其中济源产区 I_{ER} 最大 (3.79)，为中度预警，三门峡和安阳产区均为轻度预警等级。6 种重金属中，仅汞在安阳和三门峡产区以及铅在济源产区表现为轻度预警等级，且这 2 种重金属均存在处于重度预警的柿园，其中济源产区处于汞和铅重度预警的柿园高达 20%。这也与各元素在整个主产区的 C_F 、 I_{PL} 、 E 以及 I_R 等的格局基本一致。

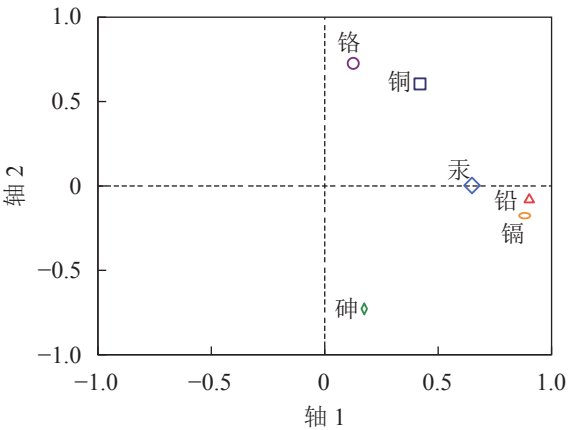


图 2 河南省柿主产区土壤重金属主成分分析散点图

Figure 2 Spatial scatter plot of principal component analysis for the heavy metals in soils from the main producing area of *D. kaki* of Henan Province

表 6 不同区域单因子污染指数值及污染等级样点百分比

Table 6 Percentages of sites at different pollution levels in the total sample sites												
各重金属污染指数	安阳产区						济源产区					
	平均值	标准差	无/%	轻度/%	中度/%	重度/%	平均值	标准差	无/%	轻度/%	中度/%	重度/%
$C_{F,砷}$	1.78	0.86	16.67	50.00	20.00	13.33	1.71	0.47	6.67	63.33	30.00	0
$C_{F,汞}$	2.13	1.46	16.67	36.67	33.33	13.33	1.87	1.76	43.33	26.67	13.33	16.67
$C_{F,铅}$	0.86	0.28	63.33	36.67	0	0	2.80	2.84	10.00	53.33	6.67	30.00
$C_{F,镉}$	0.45	0.20	100	0	0	0	1.32	1.38	66.67	3.33	13.33	16.67
$C_{F,铬}$	0.73	0.38	76.67	23.33	0	0	0.61	0.13	100	0	0	0
$C_{F,铜}$	1.51	1.00	30.00	53.33	10.00	6.67	1.48	0.54	20.00	63.33	16.67	0
I_{PL}	0.95	0.34	76.67	20.00	3.33	0	1.32	0.70	50.00	36.67	10.00	3.33

各重金属污染指数	三门峡产区						整个主产区					
	平均值	标准差	无/%	轻度/%	中度/%	重度/%	平均值	标准差	无/%	轻度/%	中度/%	重度/%
$C_{F,砷}$	0.30	0.29	96.67	3.33	0	0	1.26	0.90	40.00	38.89	16.67	4.44
$C_{F,汞}$	2.02	1.97	26.67	46.67	10.00	16.67	2.01	1.73	28.88	36.67	18.89	15.56
$C_{F,铅}$	1.93	2.15	30.00	53.33	3.33	13.33	1.86	2.19	34.45	47.78	3.33	14.44
$C_{F,镉}$	0.74	0.35	96.67	3.33	0	0	0.83	0.90	87.78	2.22	4.44	5.56
$C_{F,铬}$	0.83	0.15	96.67	3.33	0	0	0.72	0.26	91.11	8.89	0	0
$C_{F,铜}$	1.93	1.00	3.33	73.33	16.67	6.67	1.64	0.89	17.78	63.34	14.44	4.44
I_{PL}	0.96	0.35	50.00	50.00	0	0	1.08	0.52	58.89	35.56	4.44	1.11

表 7 不同区域潜在生态风险指数及污染等级样点百分比

Table 7 Percentages of sites at different risk levels in the total sample sites														
各重金属 风险指数	安阳产区							济源产区						
	平均值	标准差	轻微/%	中等/%	较强/%	很强/%	极强/%	平均值	标准差	轻微/%	中等/%	较强/%	很强/%	极强/%
$E_{\text{砷}}$	17.76	8.60	100	0	0	0	0	17.11	4.71	100	0	0	0	0
$E_{\text{汞}}$	85.25	58.44	20.00	33.33	36.67	10.00	0	74.86	70.39	43.33	26.67	23.33	3.33	3.33
$E_{\text{铅}}$	4.30	1.42	100	0	0	0	0	13.98	14.22	96.67	3.33	0	0	0
$E_{\text{镉}}$	13.44	6.07	100	0	0	0	0	39.50	41.40	66.67	10	23.33	0	0
$E_{\text{铬}}$	1.45	0.76	100	0	0	0	0	1.23	0.26	100	0	0	0	0
$E_{\text{铜}}$	7.56	5.00	100	0	0	0	0	7.42	2.70	100	0	0	0	0
I_{R}	129.77	63.51	73.33	23.33	3.33	0	0	154.10	121.43	66.67	23.33	10	0	0

各重金属 风险指数	三门峡产区							整个主产区						
	平均值	标准差	轻微/%	中等/%	较强/%	很强/%	极强/%	平均值	标准差	轻微/%	中等/%	较强/%	很强/%	极强/%
$E_{\text{砷}}$	3.00	2.95	100	0	0	0	0	12.63	9.00	100	0	0	0	0
$E_{\text{汞}}$	80.83	78.84	26.67	46.67	16.67	6.67	3.33	80.31	69.07	30.00	35.56	25.56	6.67	2.22
$E_{\text{铅}}$	9.63	10.76	96.67	3.33	0	0	0	9.30	10.96	97.78	2.22	0	0	0
$E_{\text{镉}}$	22.22	10.48	96.67	3.33	0	0	0	25.05	26.92	87.78	4.44	7.78	0	0
$E_{\text{铬}}$	1.66	0.29	100	0	0	0	0	1.45	0.52	100	0	0	0	0
$E_{\text{铜}}$	9.65	5.00	100	0	0	0	0	8.21	4.44	100	0	0	0	0
I_{R}	126.99	85.31	76.67	20.00	3.33	0	0	136.95	92.95	72.22	22.22	5.56	0	0

3 讨论

3.1 河南省柿主产区土壤重金属来源

土壤重金属来源主要有成土母质和人类活动^[20]，其中人类活动引起的土壤污染主要包括工业废弃物、肥料和农药以及采用重金属超标的水灌溉农田等^[21-22]。河南省柿整个主产区土壤中铅、铜、汞和砷质量分数约为背景值的 1.26~2.01 倍，铬和镉均低于背景值，说明铅、铜、汞和砷受人为因素影响更

表 8 不同区域生态风险预警指数及预警级别样点百分比

Table 8 Percentages of sites at different warning levels in the total sample sites														
各重金属 预警指数	安阳产区							济源产区						
	平均值	标准差	无需/%	预警/%	轻度/%	中度/%	重度/%	平均值	标准差	无需/%	预警/%	轻度/%	中度/%	重度/%
$I_{\text{ER,砷}}$	0.78	0.86	16.67	50.00	33.33	0	0	0.71	0.47	6.67	63.33	30.00	0	0
$I_{\text{ER,汞}}$	1.13	1.46	16.67	36.67	36.67	6.67	3.33	0.87	1.76	43.33	26.67	23.33	0	6.67
$I_{\text{ER,铅}}$	-0.14	0.28	63.33	36.67	0	0	0	1.80	2.84	10.00	53.33	16.67	6.67	13.33
$I_{\text{ER,镉}}$	-0.55	0.20	100	0	0	0	0	0.32	1.38	66.67	3.33	26.67	3.33	0
$I_{\text{ER,铬}}$	-0.27	0.38	76.67	23.33	0	0	0	-0.39	0.13	100	0	0	0	0
$I_{\text{ER,铜}}$	0.51	1.00	30.00	53.33	13.33	3.33	0	0.48	0.54	20.00	63.33	16.67	0	0
I_{ER}	1.45	2.36	33.33	13.33	33.33	10.00	10.00	3.79	6.14	33.33	23.33	6.67	10.00	26.67

各重金属 预警指数	三门峡产区							整个主产区						
	平均值	标准差	无需/%	预警/%	轻度/%	中度/%	重度/%	平均值	标准差	无需/%	预警/%	轻度/%	中度/%	重度/%
$I_{\text{ER,砷}}$	-0.70	0.29	96.67	3.33	0	0	0	0.26	0.90	40.00	38.89	21.11	0	0
$I_{\text{ER,汞}}$	1.02	1.97	26.67	46.67	16.67	6.67	3.33	1.01	1.73	28.89	36.67	25.56	4.44	4.44
$I_{\text{ER,铅}}$	0.93	2.15	30.00	53.33	6.67	0	10	0.86	2.19	34.44	47.78	7.78	2.22	7.78
$I_{\text{ER,镉}}$	-0.26	0.35	96.67	0	3.33	0	0	-0.17	0.90	87.78	1.11	10.00	1.11	0
$I_{\text{ER,铬}}$	-0.17	0.15	96.67	3.33	0	0	0	-0.28	0.26	91.11	8.89	0	0	0
$I_{\text{ER,铜}}$	0.93	1.00	3.33	73.33	20.00	3.33	0	0.64	0.89	17.78	63.33	16.67	2.22	0
I_{ER}	1.75	3.98	43.33	23.33	13.33	6.67	13.33	2.33	4.51	36.67	20.00	17.78	8.89	16.67

大,也有可能是土壤本身理化性质不同^[20]。在一定区域内,相关性强的重金属可能具有相同来源途径^[23-25]。从相关分析与主成分分析结果来看,铅、镉和汞之间分别呈现为极显著性相关,铬和铜呈现为显著性相关,说明铅、镉、汞三者以及铜与铬两者可能具有相同的来源,这与河南省典型工业区周边农田^[13]、新疆地区辣椒 *Capsicum annuum* 种植基地^[3] 以及吉林省果树基地^[21] 等研究结果一致。

汞和铅是燃煤排放的标志物,空气中的汞和铅以大气沉降的方式进入土壤^[13]。铅和铜是农药、化肥以及农家有机肥等的标志性元素之一^[2],也是电池等工业生产的废气原料^[13]。河南省3个柿主产区土壤6种重金属质量分数及其主要特征差异较大,这说明各产区重金属来源存在较大差异,这种差异可能是人类活动的差异引起的^[25]。砷受人类活动,特别是农药和水肥影响较大^[7,26]。安阳是河南省重工业基地之一,冶金建材、煤炭化工以及化肥农药生产等是安阳市的主产业,也是导致安阳产区土壤重金属砷和汞质量分数较高的主要原因。济源市有铅都之称,铅和铜分别是济源和三门峡的支柱产业,导致了济源产区土壤铅等重金属质量分数升高,而铅、锌、砷和镉等也是近10a来国内金属冶炼引起的土壤污染的高浓度重金属^[27]。安阳和济源农药和农家肥的施用量约为三门峡的1.8倍,灌溉水中砷和汞含量严重超标,当地政府把治理水中重金属砷作为重中之重的民生项目。安阳是全国重要的化肥生产基地,域内有多个国家重点化肥、化工生产企业,安阳产区的果园施肥以复合肥为主。济源产区的果园在生产中施用了较多的腐熟不彻底的牲畜粪便等农家肥,而且使用了含有较多无机砷的杀菌剂和除草剂。以上这些人类活动都对土壤中砷和铜等重金属的富集具有重要的促进作用^[7,25-26],也与3个产区土壤重金属含量特征相一致。

3.2 河南省柿主产区土壤重金属污染及风险特征

虽然60%的柿园土壤处于铜、汞、铅和砷污染状态,但从土壤重金属污染负荷指数来看,河南省柿主产区目前处于轻度污染($1.0 < I_{PL} < 2.0$)状态,其中济源产区污染较为严重,砷是该产区重金属污染贡献最大的元素之一。这与砷是河南省典型工业城市土壤重金属污染最重要的元素的结论一致^[13]。总体来看,6种重金属在各个产区的污染程度不同,但汞是安阳和三门峡产区重金属污染最主要的来源,铅是济源产区污染最严重的重金属元素。不同重金属元素在吐鲁番盆地葡萄园土壤^[5]以及新疆焉耆盆地辣椒地土壤^[3]的污染特征也不同,这可能是各产区土壤背景值及人类活动特征不同有关^[6]。

汞是6种重金属中生态风险等级最高的元素,表现为较强的风险等级($E > 80$),70%的柿园处于汞污染的中等风险及以上等级,镉次之。但济源产区23.33%的柿园均处于镉较强污染风险等级之上,在3个主产区中最高。各元素对 I_R 和 I_{ER} 的贡献率与各元素的污染程度并不完全一致,如镉污染程度相对较低,但济源产区重金属污染风险等级最高,这不仅与不同产区的人为干扰活动存在差异相关^[28],还可能与不同重金属元素毒性系数相差较大有关。一般来说,元素毒性系数越高,其潜在生态风险指数越大^[17];各元素的背景值及国家标准值也是重要影响因素^[29]。另外,有些重金属虽然在土壤中的污染程度较高,但其容易伴随其他颗粒物迁移进入土壤中矿化埋藏^[30],使其对生物的毒性降低,从而降低了潜在生态风险^[5,28]。

4 结论

河南省柿主产区土壤砷主要受农业生产活动的影响,汞、铅和铜则受工业活动影响较大。河南省整个柿主产区土壤重金属污染为轻微风险等级,生态风险预警属于轻度预警等级,但济源产区土壤重金属污染水平、潜在生态风险程度与生态风险预警等级均达到中等水平。汞是河南省柿主产区土壤污染程度最严重的重金属,也是生态风险等级和预警级别最高的重金属元素。

5 参考文献

- [1] 张红桔,赵科理,叶正钱,等.典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及其风险评价[J].环境科学,2018,39(6):2893-2903.
ZHANG Hongju, ZHAO Keli, YE Zhengqian, et al. Spatial variation of heavy metals in soils and its ecological risk evaluation in a typical *Carya cathayensis* production area [J]. *Environ Sci*, 2018, 39(6): 2893-2903.
- [2] 杨子鹏,肖荣波,陈玉萍,等.华南地区典型燃煤电厂周边土壤重金属分布、风险评估及来源分析[J].生态学报,2020,40(14):4823-4835.

- YANG Zipeng, XIAO Rongbo, CHEN Yuping, *et al.* Heavy metal distribution, risk assessment and source analysis of soil around a typical coal-fired power plant in South China [J]. *Acta Ecol Sin*, 2020, **40**(14): 4823 – 4835.
- [3] 麦麦提吐尔逊·艾则孜, 阿吉古丽·马木提, 艾尼瓦尔·买买提. 新疆焉耆盆地辣椒地土壤重金属污染及生态风险预警[J]. *生态学报*, 2018, **38**(3): 1075 – 1086.
- Mamattursun Eziz, Ajigul Mamut, Anwar Mohammad. Soil heavy metal pollution and ecological risk warning assessment of pepper field in Yanqi Basin, Xinjiang [J]. *Acta Ecol Sin*, 2018, **38**(3): 1075 – 1086.
- [4] ISLAM M S, AHMED M K, RAKNUZZAMAN M, *et al.* Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country [J]. *Ecol Indic*, 2015, **48**: 282 – 291.
- [5] 麦尔哈巴·图尔贡, 麦麦提吐尔逊·艾则孜, 王维维. 吐鲁番盆地葡萄园土壤重金属污染状况及其潜在生态风险[J]. *中国环境监测*, 2021, **37**(1): 112 – 119.
- Marhaba Turhun, Mamattursun Eziz, WANG Weiwei. Heavy metal contamination and potential ecological risk of vineyard soil in Turpan Basin [J]. *Environ Monit China*, 2021, **37**(1): 112 – 119.
- [6] 王敏, 董佳琦, 白龙龙, 等. 浙江省香榧主产区土壤重金属空间异质性及其生态风险[J]. *环境科学*, 2021, **42**(12): 5949 – 5957.
- WANG Min, DONG Jiaqi, BAI Longlong, *et al.* Spatial variation and risk assessment of heavy metals in soils of main *Torreya grandis* plantation region in Zhejiang Province [J]. *Environ Sci*, 2021, **42**(12): 5949 – 5957.
- [7] ZINICOVSCAIA I, STURZA R, DULIU O, *et al.* Major and trace elements in Moldavian orchard soil and fruits: assessment of anthropogenic contamination[J/OL]. *Int J Environ Res Public Health*, 2020, **17**: 7112[2021-09-21]. doi: 10.3390/ijerph17197112.
- [8] DONG Hongmei, ZHAO Jingbo, XIE Mengping. Heavy metal concentrations in orchard soils with different cultivation durations and their potential ecological risks in Shaanxi Province, Northwest China [J]. *Sustainability*, 2021, **13**(9): 1 – 9.
- [9] YAN Mingshu, DING Xianglun, LEI Jiali, *et al.* Potential ecological and health risk assessment of different kiwifruit orchards in Qianjiang district, Chongqing City, China [J]. *Environ Sci Poll Res*, 2021, **28**(3): 3088 – 3105.
- [10] 马佳燕, 马嘉伟, 柳丹, 等. 杭嘉湖平原水稻主产区土壤重金属状况调查及风险评价[J]. *浙江农林大学学报*, 2021, **38**(2): 336 – 345.
- MA Jiayan, MA Jiawei, LIU Dan, *et al.* Survey and risk assessment of soil heavy metals in the main rice producing areas in Hangjiahu Plain [J]. *J Zhejiang A&F Univ*, 2021, **38**(2): 336 – 345.
- [11] 刁松锋, 孙晓薇, 韩卫娟, 等. 柿 12 个品种苗期抗旱性综合评价及指标筛选[J]. *分子植物育种*, 2019, **17**(18): 6213 – 6227.
- DIAO Songfeng, SUN Xiaowei, HAN Weijuan, *et al.* Comprehensive evaluation and screening indexes of the drought resistance of twelve cultivars of *Diospyros kaki* at seedling stage [J]. *Mol Plant Breeding*, 2019, **17**(18): 6213 – 6227.
- [12] 李世亮, 倪张林, 莫润宏, 等. 云贵川主产区核桃中重金属污染水平及其风险评估[J]. *林业科学*, 2017, **53**(11): 52 – 59.
- LI Shiliang, NI Zhanglin, MO Runhong, *et al.* The contents and risk assessments of heavy metals in walnuts from the main producing areas of Yunnan, Guizhou, Sichuan Provinces [J]. *Sci Silv Sin*, 2017, **53**(11): 52 – 59.
- [13] 崔丽娟, 张曼胤. 鄱阳湖与长江交汇区陆域重金属含量研究[J]. *林业科学研究*, 2006, **19**(3): 307 – 310.
- CUI Lijuan, ZHANG Manyin. The content of heavy metals in the terrestrial area at the intersection of Poyanghu Lake and Yangtse River [J]. *For Res*, 2006, **19**(3): 307 – 310.
- [14] 生态环境部. 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: 中国标准出版社, 2018.
- Ministry of Ecology and Environment. *Soil Environment Quality Risk Control Standard for Soil Contamination of Agriculture Land (Trial Implementation): GB 15618—2018*[S]. Beijing: China Standards Press, 2018.
- [15] 郑国璋. 农业土壤重金属污染研究的理论与实践[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- ZHENG Guozhang. *Theory and Practice of Research on Heavy Metal Pollution in Agricultural Soil*[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007.
- [16] TOMLINSON D L, WILSON J G, HARRIS C R, *et al.* Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index [J]. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 1980, **33**(1/4): 566 – 575.
- [17] 张怀志, 冀宏杰, 徐爱国, 等. 潍坊市菜地重金属调查与环境风险评价研究[J]. *生态环境学报*, 2017, **26**(12): 2154 – 2160.
- ZHANG Huaizhi, JI Hongjie, XU Aiguo, *et al.* Investigation and environmental risk assessment of heavy metal elements in

- vegetable farmland of Weifang City [J]. *Ecol Environ Sci*, 2017, **26**(12): 2154 – 2160.
- [18] 赵斌, 朱四喜, 杨秀琴, 等. 贵州草海菜地表层土壤重金属污染特征及生态风险评价[J]. 生态环境学报, 2018, **27**(4): 776 – 784.
- ZHAO Bin, ZHU Sixi, YANG Xiuqin, *et al.* Characteristics of heavy metals pollution and ecological risk assessment of the surface soils in the vegetable fields around Caohai in Guizhou [J]. *Ecol Environ Sci*, 2018, **27**(4): 776 – 784.
- [19] CAO Z H, ZHANG H C. Phosphorus losses to water from lowland rice fields under rice-wheat double cropping system in the Tai Lake region [J]. *Environ Geochem Health*, 2004, **26**(2): 229 – 236.
- [20] 杨硕, 阎秀兰, 冯依涛. 河北曹妃甸某农场农田土壤重金属空间分布特征及来源分析[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(9): 3064 – 3072.
- YANG Shuo, YAN Xiulan, FENG Yitao. Spatial distribution and source identification of heavy metals in the farmland soil of the Caoheidian in Hebei Province [J]. *Acta Sci Circumstant*, 2019, **39**(9): 3064 – 3072.
- [21] 苏姝, 王颖, 刘景, 等. 长期施肥下黑土重金属的演变特征[J]. 中国农业科学, 2015, **48**(23): 4837 – 4845.
- SU Shu, WANG Ying, LIU Jing, *et al.* Evolution characteristics of heavy metals in the black soil under long-term fertilization [J]. *Sci Agric Sin*, 2015, **48**(23): 4837 – 4845.
- [22] MENG Weiqing, WANG Zuwei, HU Beibei, *et al.* Heavy metals in soil and plants after long-term sewage irrigation at Tianjin, China: a case study assessment [J]. *Agric Water Manage*, 2016, **171**: 153 – 161.
- [23] GUO Guanghui, WU Fengchang, XIE Fazhi, *et al.* Spatial distribution, and pollution assessment of heavy metals in urban soils from southwest China [J]. *J Environ Sci*, 2012, **24**(3): 410 – 418.
- [24] 秦鱼生, 喻华, 冯文强, 等. 成都平原北部水稻土重金属含量状况及其潜在生态风险评价[J]. 生态学报, 2013, **33**(19): 6335 – 6344.
- QIN Yusheng, YU Hua, FENG Wenqiang, *et al.* Assessment on heavy metal pollution status in paddy soils in the northern Chengdu Plain and their potential ecological risk [J]. *Acta Ecol Sin*, 2013, **33**(19): 6335 – 6344.
- [25] 郭晓东, 孙岐发, 赵勇胜, 等. 珲春盆地农田重金属分布特征及源解析[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(9): 1875 – 1883.
- GUO Xiaodong, SUN Qifa, ZHAO Yongsheng, *et al.* Distribution and sources of heavy metals in the farmland soil of the Hunchun basin of Jilin Province, China [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2018, **37**(9): 1875 – 1883.
- [26] CAI Limei, XU Zhencheng, REN Mingzhong, *et al.* Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of Huizhou, Guangdong Province, China [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2012, **78**: 2 – 8.
- [27] LUO Xinghua, WU Chuan, LIN Yongcheng, *et al.* Soil heavy metal pollution from Pb/Zn smelting regions in China and the remediation potential of biomineralization[J/OL]. *J Environ Sci*, 2022 [2021-09-21]. doi:10.1016/j.jes.2022.01.029.
- [28] ZERIZGHI T, GUO Qingjun, TIAN Liyan, *et al.* An integrated approach to quantify ecological and human health risks of soil heavy metal contamination around coal mining area[J/OL]. *Sci Total Environ*, 2022, **814**: 152653 [2021-09-21]. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152653.
- [29] 王小彬, 闫湘, 李秀英, 等. 燃煤烟气脱硫石膏农用的环境安全风险[J]. 中国农业科学, 2018, **51**(5): 926 – 939.
- WANG Xiaobin, YAN Xiang, LI Xiuying, *et al.* Environment risk for application of flue gas desulfurization gypsum in soils in China [J]. *Sci Agric Sin*, 2018, **51**(5): 926 – 939.
- [30] QIN Guowei, NIU Zhaodong, YU Jiangdong, *et al.* Soil heavy metal pollution and food safety in China: effects, sources and removing technology[J/OL]. *Chemosphere*, 2021, **267**: 129205 [2021-09-21]. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129205.