

李 雪, 李佳桐, 孙宏飞, 等. 琼北农田土壤重金属水平及潜在生态风险[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(11):2248–2256.

LI Xue, LI Jia-tong, SUN Hong-fei, et al. The levels and potential ecological risk of heavy metals in farmland soils in Northern Hainan Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11):2248–2256.

琼北农田土壤重金属水平及潜在生态风险

李 雪¹, 李佳桐¹, 孙宏飞^{1*}, 俞花美¹, 葛成军^{1,2}

(1.海南大学热带农林学院资源环境学院, 海口 570228; 2.浙江大学生命科学学院, 杭州 310058)

摘 要:以琼北高背景区农田土壤为研究对象,共采集 103 个样品,分析农田土壤中 12 种重金属(As、Cu、Cr、Zn、Pb、Ni、Hg、V、Mn、Co、Cd、Se)的含量,并采用地累积指数法及潜在生态危害指数法评价该地区农田重金属累积程度和潜在的生态风险。结果表明:该地区 4 类农田土壤(赤红壤、砖红壤、水稻土和火山灰土)中 Ni、Cr、Co、Cu、V、Mn 平均含量比海南省背景值高 1.11~11.06 倍,比全国背景值高 1.01~5.92 倍;和国家土壤环境质量标准比较,Ni、Cr、Cu、Co、V、Mn 存在普遍的超标现象;基于三角模糊数的地累积指数表明 Ni、Co、Cr 和 Mn 存在累积现象;除火山灰土外,其余 3 类农田土壤重金属的潜在生态危害综合指数均为轻微生态危害,其中重金属 Ni、Hg 和 Co 的累积水平较高。

关键词:琼北农田土壤;重金属;三角模糊数;地累积指数;潜在生态风险

中图分类号:X820.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)11-2248-09 doi:10.11654/jaes.2017-1022

The levels and potential ecological risk of heavy metals in farmland soils in Northern Hainan Province, China

LI Xue¹, LI Jia-tong¹, SUN Hong-fei^{1*}, YU Hua-mei¹, GE Cheng-jun^{1,2}

(1.College of Resources and Environment, Institute of Tropical Agriculture and Forestry, Hainan University, Haikou 570228, China; 2.College of Life Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: In this study, a total of 103 soil samples were collected from farmland located in Northern Hainan Province, where high concentrations of heavy metals occur naturally. The concentrations of 12 heavy metals (i.e., As, Cu, Cr, Zn, Pb, Ni, Hg, V, Mn, Co, Cd, Se) in the soil were measured. The accumulation and potential ecological risk of heavy metals in the soil were assessed using geo-accumulation and potential ecological risk indexes. The results showed that the average Ni, Cr, Co, Cu, V, and Mn concentrations in four types of farmland soils (latosolic red, lateritic, paddy, and volcano lime soils) were 1.11~11.06 times higher than the local background values, and 1.01~5.92 times higher than the national background values. Ni, Cr, Cu, Co, V, and Mn concentrations were higher than the environmental quality standards. Moreover, the geo-accumulation index based on triangular fuzzy numbers showed that Ni, Co, Cr, and Mn accumulated in the soil. Except for the higher background level in volcano lime soil, a slight potential ecological risk was detected in the other farmland soils, where Ni, Hg and Co accumulation levels were higher than those of the other heavy metals.

Keywords: farmland soils in Northern Hainan Province; heavy metals; triangular fuzzy number; geo-accumulation index; potential ecological risk

土壤重金属水平不仅影响土壤的可持续利用,还直接影响粮食安全^[1],可通过土壤-地表水-人、土壤-植物-人、土壤-动物-人等多种途径迁移、富集,最终对人体健康产生持久性或突发性的危害^[2-3]。农业生产

收稿日期:2017-07-22 录用日期:2017-09-12

作者简介:李 雪(1994—),女,江西上饶人,硕士研究生,研究方向为重金属污染修复。E-mail:978050785@qq.com

*通信作者:孙宏飞 E-mail:646210235@qq.com

基金项目:国家自然科学基金项目(21467008);海南省重大科技计划(ZDKJ2017002)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (21467008); Major Science and Technology Programme of Hainan Province (ZDKJ2017002)

活动如施用化肥和农药等造成的农田土壤重金属累积一直被广泛关注,以及由于地质原因引起的土壤中地球化学元素尤其是重金属元素偏高,因其分布区域较大、多元素共存、分布区人员众多更应该引起关注,及早开展对这些区域的调查和生态风险评价对全面认识区域的重金属水平,采取进一步措施降低风险具有重要意义。

琼北地区是我国冬季瓜菜、热带水果和热带经济作物的重要产区,该区也是我国第四纪火山岩分布面积最大的地区,分布面积为4160 km²^[4]。前人的点位研究和相关的调查表明该地区因广泛分布的基性火山岩而出现多种重金属元素异常现象。比如应卫明和章申^[5]发现海口琼山区土壤母岩中重金属含量较高,其上发育的风化壳和砖红壤中的Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Pb和Zn等也明显偏高。海南岛地球化学调查也发现北部地区表层土壤出现大面积重金属元素综合异常区,与海南岛区域基性火山岩分布范围十分吻合^[6]。近年来,也有学者调查研究了海南岛土壤重金属的污染现状^[7-9],但这些研究仅限于从单个角度评价区域内的重金属污染状况,且包含的采样点较少,无法全面系统地分析琼北高背景值区域重金属含量的详细分布特征。

本文以琼北高背景值区为研究区域,采集琼北市县的农田土壤,测定多种重金属元素含量,运用地累积指数法和潜在生态风险指数法综合评价该区域土壤的重金属潜在生态风险,从而为该区域农田土壤重金属的污染防控和种植作物类型选择等提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于海南省北部,面积约为4000 km²,北面与广东省隔海相望,行政区域上涉及海口、定安、文昌、琼海、澄迈和临高等市县。琼北地区具有典型热带季风气候特征,年平均气温23~24℃,≥10℃年积温8500~8700℃,年降雨量140~1800 mm^[10]。琼北地形平坦,多低丘与台地分布,成土母质主要为第四纪玄武岩风化残积物和运积物。土壤类型以砖红壤为主,水稻土零星分布,局部有火山灰土和石质土。土地利用类型以耕地为主(42.11%),其次为园地和林地^[6]。

1.2 样品采集与处理

参照《土壤环境监测技术规范》^[11]进行网格法布点,同时充分考虑土地利用方式和土壤类型,采集0~20 cm的耕作层土壤,本研究在琼北地区共布设103

个采样点,详见图1。结合琼北的实际情况,采样点由环保部门研究人员采用ArcGIS软件在电子地图上布点。在103个采样点中有55个点位为赤红壤,30个点位为砖红壤,11个点位为水稻土,7个点位为火山灰土。在样点周围50 m的区域内采集3~5个土壤样品进行均匀的混合,然后用聚乙烯塑料袋包装。自然风干后,将其中的植物残根、石块和杂物剔除干净,用玛瑙研钵磨细,过100目尼龙筛,装袋密封后备用。

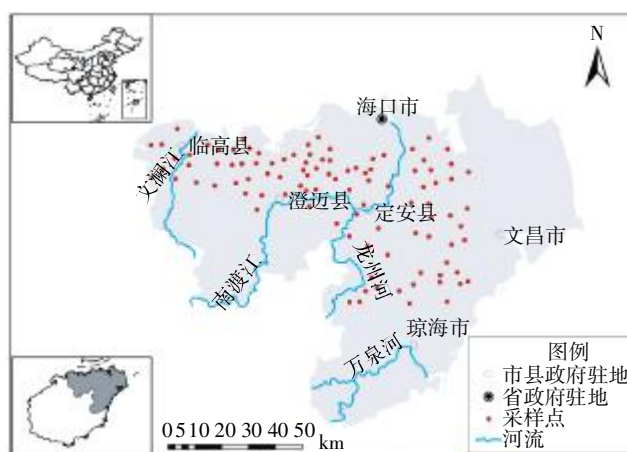


图1 采样点分布图

Figure 1 Sketch map of sampling sites

土壤样品预处理采用硝酸-氢氟酸消解法^[12-13]。准确称取0.5000 g土样于50.00 mL具盖聚四氟乙烯消解管中,依次加入硝酸、氢氟酸微波消解(ETHOS A14型微波消解仪),硝酸和氢氟酸的体积比为9:2。预处理后的土壤样品用ICP-OES(VARIAN 720-ES型)测定As、Cd、Cr、Cu、Pb、Zn、Ni、Hg、V、Mn、Co、Se的含量。分析方法准确度和精密度采用国家土壤标准物质GSS-15和平行样品进行控制,回收率在95%~105%之间。数据处理使用Excel和SPSS 18.0处理。

1.3 评价方法

1.3.1 基于三角模糊数的地累积指数评价模型

地累积指数(Index of geo-accumulation),又称Muller指数,被广泛用于对沉积物或土壤中重金属污染的评价^[14],其计算公式如下:

$$I_{geo i} = \log_2(C_i/kB_i) \quad (1)$$

式中: C_i 为土壤中重金属*i*的实测含量,mg·kg⁻¹;参数*k*为修正造岩运动引起的背景波动而设定的系数,此处取*k*=1.5; B_i 为*i*元素的地球化学背景值,mg·kg⁻¹,本研究采用海南省土壤重金属背景值^[15]。根据 $I_{geo i}$ 把土壤重金属污染程度划分为7个等级,见表1。

表1 地累积指数的土壤重金属污染程度分级
Table 1 Pollution level of heavy metals based on index of geoaccumulation

$I_{geo i}$	级别	污染程度
≤ 0	0	清洁
0~1	1	轻度污染
1~2	2	偏中度污染
2~3	3	中度污染
3~4	4	偏重度污染
4~5	5	重度污染
≥ 5	6	严重污染

模糊理论由美国科学家 Zadeh 于 1965 年提出^[16], 近年来被广泛应用于环境质量评价的研究^[17-18]。该方法通过隶属度解决模糊的污染分级边界, 以此来控制评价结果的误差^[19-20]。

三角模糊数的定义: 设 a 、 b 、 c 分别为某一模糊变量 A 的最小可能值、最可能值和最大可能值, 则这 3 个数组成三角模糊数 $A=(a, b, c)$ 。其中 a, b, c 为实数, 且 $a \leq b \leq c$; 当 $a=b=c$ 时, A 是一个实数。隶属函数^[21]定义为:

$$\mu_A(x) = \begin{cases} 0 & x < a \\ \frac{x-a}{b-a} & a \leq x \leq b \\ \frac{c-x}{c-b} & b \leq x \leq c \\ 0 & x > c \end{cases} \quad (2)$$

在计算中通常将三角模糊数转换为 α -截集简化计算。 α -截集的定义为: 对 $\alpha \in [0, 1]$, $A = \{x | \mu_A(x) \geq \alpha\}$, 称为 A 的 α -截集。 α 称为置信水平, 一般 α 取 0.9, 是人们易于接受的可信度水平^[22], 应用 α -截集将三角模糊数转化为可信度水平下的置信水平区间, 即:

$$A_\alpha = [A_\alpha^L, A_\alpha^R] = [(b-a)\alpha + a, c - (c-b)\alpha] \quad (3)$$

实数区间 $[A_\alpha^L, A_\alpha^R]$ 满足如下运算法则:

$$A_{\alpha 1} + A_{\alpha 2} = [A_{\alpha 1}^L + A_{\alpha 2}^L, A_{\alpha 1}^R + A_{\alpha 2}^R] \quad (4)$$

$$A_{\alpha 1} \times A_{\alpha 2} = [A_{\alpha 1}^L \times A_{\alpha 2}^L, A_{\alpha 1}^R \times A_{\alpha 2}^R] \quad (5)$$

$$A_{\alpha 1} \div A_{\alpha 2} = [A_{\alpha 1}^L / A_{\alpha 2}^L, A_{\alpha 1}^R / A_{\alpha 2}^R] \quad (6)$$

三角模糊数中 a 、 b 和 c 的确定结合数理统计方法和数值上下限分析原理^[23]得到, a 为比较数据的最小值和均值减去 2 倍标准差的值取的较大值, 最可能值 b 取数据的统计均值, c 值为比较数据的最大值和均值加上 2 倍标准差的值取的较小值。

污染物浓度和地球化学背景值分别表示为: $C_i = (C_{1i}, C_{2i}, C_{3i})$ 、 $B_i = (B_{1i}, B_{2i}, B_{3i})$ 。把三角模糊数参数带入式(1)中, 得到三角模糊化的土壤重金属污染的地累

积指数评价模型:

$$I_{geo i} = \log_2 [C_i / k B_i] \quad (7)$$

经过截集处理得到一个区间数, 并通过计算隶属度确定重金属污染等级。设一个地累积指数为 $[I_{geo 1}, I_{geo 2}]$, 则 $[I_{geo 1}, I_{geo 2}]$ 对 $[I_{geo 1}^*, I_{geo 2}^*]$ 的隶属度^[24]可定量表示为:

$$A(\lambda) = \frac{|[I_{geo 1}, I_{geo 2}] \cap [I_{geo 1}^*, I_{geo 2}^*]|}{|[I_{geo 1}, I_{geo 2}]|} \quad (8)$$

式中: $\cap$ 表示两个区间的交集; $|$ 表示区间的几何长度; $[I_{geo 1}^*, I_{geo 2}^*]$ 表示评价等级的第 λ 等级所对应的区间数, 其中, $\lambda = 1, 2, \dots, n$, 故 $A(\lambda)$ 为 $I_{geo i}$ 对于第 λ 等级的隶属度。

由式(8)得到 $I_{geo i}$ 对各个等级的隶属度, 基于地累积指数污染等级划分得出 $I_{geo i}$ 的重金属污染程度, 见式(9)。

$$\tilde{I}_{geo i} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda} A(\lambda) \times V(\lambda) \quad (9)$$

式中: $\tilde{I}_{geo i}$ 是重金属 i 的模糊地累积指数值; $V(\lambda)$ 为各污染等级的赋值。

地累积指数法只能给出单一重金属的污染指数, 无法分析重金属的综合污染。为了反映研究区重金属的综合污染程度, 一般采用重金属生物毒性赋权^[24-25]的方法。考虑到各种重金属生物毒性的差异, 本文根据重金属对环境影响程度的分类标准^[26], 对一类、二类、三类元素分别赋值为 3、2、1 作为权重^[25]。本研究涉及的 12 种重金属元素的权重分配如表 2 所示。

表 2 各重金属权重

Table 2 The weight of heavy metal

元素	As	Cr	Pb	Hg	Cd	Se	Cu	Ni	Zn	V	Mn	Co
权重 W_i	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1

通过对各重金属进行加权计算, 最终得到区域土壤重金属 i 的污染综合评价值为:

$$R_i = W_i \times I_{geo i} \quad (10)$$

1.3.2 潜在生态危害指数模型

潜在生态危害指数法是瑞典学者 Hakanson^[27]提出的, 是一种较快速、简便和标准的评价方法。其计算公式如下:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i^i = \sum_{i=1}^n (T^i \times C_r^i) = \sum_{i=1}^n (T^i \times \frac{C_s^i}{C_n^i}) \quad (11)$$

式中: RI 为多种重金属综合潜在生态风险指数; E_i^i 为重金属 i 的单项潜在风险系数; T^i 为采样点重金属 i 的毒性响应系数, 本研究涉及的重金属毒性响应系数

为 $V=Cr=2$ 、 $As=10$ 、 $Cd=30$ 、 $Pb=Ni=Cu=Co=5$ 、 $Hg=40$ 、 $Mn=Zn=1^{[27]}$; C_i^p 为重金属 i 的污染指数; C_i^s 为重金属 i 的实测含量, $mg \cdot kg^{-1}$; C_n^s 为重金属 i 的参比值, $mg \cdot kg^{-1}$, 本研究中采用海南省土壤重金属背景值^[15]。土壤潜在生态风险指数和生态危害分级见表 3。

2 结果与讨论

2.1 琼北农田土壤中重金属含量

琼北地区农田土壤重金属水平如表 4 所示, 其中 Cd、Se 未检出, 除 As 外其他 9 种元素含量空间变异

性较大,不同类型的农田土壤中重金属含量存在一定差异。与海南省土壤背景值^[15]比较发现,四类农田土壤中 Cu、Cr、Ni、Zn、V、Mn 和 Co 含量均值均高于背景值;赤红壤中 Ni 和 Co 富集最为明显,分别为对应背景值的 6.01 倍和 4.84 倍,其他依次为 Cu(2.95 倍)、Cr(4.17 倍)、Zn(1.59 倍)、V(2.46 倍)和 Mn(3.01 倍);砖红壤中 Ni 富集最为明显,其他依次为 Cu(2.51 倍)、Cr(3.75 倍)、Zn(1.36 倍)、V(2.06 倍)、Mn(2.27 倍)和 Co(3.22 倍);水稻土中 7 种重金属分别为对应背景值的 1.34、2.04、2.85、1.13、1.30、1.11 倍和 2.12 倍;火山灰土中 7 种重金属分别为对应背景值的 3.68、6.51、11.06、3.14、3.34、6.29 倍和 10.70 倍,呈富集和强富集状态。和全国土壤背景值^[15]相比,四类农田土壤中 Cu、Cr、Ni、Zn、Hg、V、Mn 和 Co 的平均含量超过全国背景值,55 个赤红壤点位中分别有 75%、

表 3 潜在生态风险指数法分级标准

Table 3 Classification criteria of potential ecological risk index					
生态危害	轻微	中等	强	很强	极强
E_i^p	<40	40~80	80~160	160~320	>320
RI	<150	150~300	300~600	>600	

表 4 琼北不同类型农田土壤重金属含量

Table 4 Concentration of heavy metals in different types of farmland soils													
项目	含量范围/ $mg \cdot kg^{-1}$	赤红壤			火山灰土			砖红壤			水稻土		
		均值/ $mg \cdot kg^{-1}$	超标率/ %	变异 系数	均值/ $mg \cdot kg^{-1}$	超标率/ %	变异 系数	均值/ $mg \cdot kg^{-1}$	超标率/ %	变异 系数	均值/ $mg \cdot kg^{-1}$	超标率/ %	变异 系数
As	1~16	3.37±1.90	0	0.57	1.63±0.25	0	0.15	4.03±3.33	0	0.83	3.21±1.20	0	0.62
Cr	8.8~607	210.46±125.80	64	0.60	329.00±103.38	100	0.29	189.35±157.97	50	0.77	102.95±116.44	18	0.94
Cu	1.4~124	50.13±30.02	51	0.60	62.59±18.43	71	0.31	42.65±32.66	47	0.83	22.80±21.50	9	1.13
Pb	0.8~27.2	11.02±4.31	0	0.59	8.53±1.66	0	0.35	11.59±5.16	0	0.86	15.78±8.02	0	1.15
Ni	1.7~252	86.56±51.27	73	0.39	159.20±56.10	100	0.19	74.03±64.03	60	0.45	41.02±47.28	27	0.51
Zn	7.7~194	75.12±39.06	0	0.52	148.70±34.20	0	0.23	64.31±38.94	0	0.61	53.39±27.57	0	0.52
Hg	0.05~0.22	0.07±0.03	0	0.38	0.06±0.01	0	0.13	0.07±0.04	0	0.61	0.07±0.02	0	0.29
V	11~270	160.36±75.92		0.47	218.29±35.25		0.16	134.39±72.99		0.54	84.63±78.71		0.93
Mn	27.9~3360	840.41±689.47		0.82	1 754.14±695.58		0.40	634.40±534.87		0.84	309.52±283.45		0.92
Co	0.6~150	33.88±30.60		0.90	74.87±28.70		0.38	22.54±21.35		0.95	14.83±14.22		0.96
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
项目	土壤环境质量标准/ $mg \cdot kg^{-1}$		海南省土壤背景值/ $mg \cdot kg^{-1}$		全国土壤背景值/ $mg \cdot kg^{-1}$		全国土壤污染状况评价技术规范/ $mg \cdot kg^{-1}$						
As	40		8.9		11.2								
Cr	150		50.5		61								
Cu	50		17		22.6								
Pb	250		36		26								
Ni	40		14.4		26.9								
Zn	200		47.3		74.2								
Hg	0.3		0.078		0.065								
V	—		63.5		82.4		130(加拿大土壤环境质量农用地标准值)						
Mn	—		279		583		1500(澳大利亚保护土壤调研值)						
Co	—		7		12.7		40(加拿大土壤环境质量农用地标准值)						
Cd	0.3		0.056		0.097								
Se	—		0.288		0.29		1(加拿大土壤环境质量农用地标准值)						

注:ND 表示浓度低于检出限,Cd、Se 检测限分别为 $0.2 mg \cdot kg^{-1}$ 和 $0.5 mg \cdot kg^{-1}$;—表示无评价标准。

85%、80%、58%、16%、76%、56%和73%的点位超过背景值,30个砖红壤点位中分别有60%、73%、63%、43%、17%、73%、43%和53%的点位超过背景值,11个水稻土点位中分别有36%、36%、36%、18%、64%、27%、27%和27%的点位超过背景值,火山灰土7个点位中,除Hg外其他7种重金属都超过背景值。由此可见,琼北地区农田土壤确实存在多种重金属严重偏高现象。

由于研究区土壤属于弱酸性^[6],选择土壤环境质量标准(GB 15618—1995)二级标准($\text{pH}<6.5$)进行评价^[28]。赤红壤样点中,Cr、Cu、Ni点位的超标率分别达到了64%、51%和73%,均值分别为 (210.46 ± 125.80) 、 (50.13 ± 30.02) 、 (86.56 ± 51.27) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;砖红壤样点中,Cr、Cu、Ni的超标率分别达到了50%、47%和60%;水稻土样点中,Cr、Cu、Ni的超标率分别达到了18%、9%和27%;火山灰土壤样点中,这3种元素的超标率分别为100%、71%和100%。在所有点位中,Hg、Pb、As、Zn的含量均低于土壤环境质量标准(GB 15618—1995)二级标准限值。

V、Co、Mn 3种元素在土壤环境质量标准(GB 15618—1995)中无限值规定,因此,按照《全国土壤污染状况评价技术规范》^[29]中推荐的澳大利亚和加拿大的指导值进行评价。除火山灰土外,其余3种农田土壤Mn的平均含量均低于澳大利亚的指导值,赤红壤、火山灰土、砖红壤中分别有16%、71%、7%的点位超标;与加拿大的指导值比较,赤红壤中V、Co点位的超标率分别达到64%和31%,砖红壤中V、Co点位的超标率分别达到50%和17%,火山灰土壤中V、Co点位的超标率分别达到100%和71%,水稻土中V的超标率为18%。

变异系数在一定程度上反映研究区土壤重金属含量的变化,变异系数 <0.10 为弱变异,0.10~0.30为中等变异, >0.30 为强变异^[30]。由表4可知,赤红壤、水稻土、砖红壤中10种重金属变异系数均超过了0.3,属强变异程度,其中V、Mn、Co、Cr、Cu、Ni变异系数明显高于其他元素,火山灰土壤中10种重金属的变异系数介于0.13~0.40之间。琼北地区雨量充沛,农田基本上采用水库水和地下水灌溉,总的来看不存在污水灌溉。结合该区的工业较少且集中,无污灌历史,考虑农田土壤重金属变化强度可能主要是由于广泛分布的第四纪玄武岩风化残积物、运积物和局部有火山灰土和石质土的地质背景有关,同时不排除有人为干扰的影响^[6,31]。

综上所述,琼北农田土壤的Cr、Cu、Ni、V、Co、Mn含量普遍偏高,这种现象可能与该地区成土形成过程引起的重金属较高含量有关;另外,研究区内的农业生产活动亦有可能导致重金属含量增加。

2.2 基于三角模糊数的土壤重金属污染评价

2.2.1 污染物浓度参数的确定

根据1.3.1节的数据处理方法,求算土壤中各种重金属含量的模糊数,并利用 α -截集技术将数据转化为较明确的区间数形式,取 $\alpha=0.9$,结果见表5。

2.2.2 其他参数的确定

本研究中 B_i 采用海南省土壤重金属背景值^[15],将该值三角模糊化,并通过 α -截集($\alpha=0.9$)转化为区间数,见表6。

2.2.3 基于三角模糊数的地累积指数评价

根据式(7)、表5和表6计算得到土壤中各重金属 I_{geo_i} 的区间值,结果见表7。

结合表1和表7可知,土壤中部分重金属的地累

表5 经 α -截集处理后的研究区不同类型农田土壤重金属含量数据($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 5 Heavy metal concentration data treated by α -cut set in different types of farmland soils($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

元素	赤红壤含量	火山灰土含量	砖红壤含量	水稻土含量
As	[3.13, 3.75]	[1.61, 1.66]	[3.73, 4.69]	[3.01, 3.55]
Cu	[45.26, 56.14]	[60.11, 65.31]	[38.73, 48.48]	[20.94, 27.10]
Cr	[190.30, 235.62]	[314.40, 342.70]	[171.33, 220.94]	[94.26, 126.23]
Ni	[78.13, 95.41]	[153.02, 168.48]	[66.79, 86.83]	[37.22, 50.47]
Pb	[10.16, 11.88]	[8.32, 8.71]	[10.61, 12.63]	[14.98, 16.92]
Zn	[68.36, 82.92]	[143.72, 152.93]	[58.88, 71.58]	[49.46, 58.15]
Hg	[0.07, 0.08]	[0.05, 0.06]	[0.07, 0.08]	[0.068, 0.072]
V	[146.70, 169.92]	[212.76, 223.46]	[122.05, 144.85]	[78.18, 100.37]
Mn	[759.24, 978.30]	[1 651.53, 1 820.73]	[574.29, 741.37]	[281.36, 363.37]
Co	[30.61, 40.00]	[70.72, 77.22]	[20.35, 26.81]	[13.45, 17.19]

积指数区间值介于 2 个级别之间,存在较大的不确定性。四类土壤中 Ni、Cr 和 Co 的地累积指数较高,处于较强富集的级别。As、Pb 和 Hg 的地累积指数较低,说明这 3 种重金属在土壤中含量较低。赤红壤和砖红壤中重金属 Ni 富集较多。

根据式(8)和式(9),将得到的地累积指数分级,与确定性模型下的分级结果进行对比分析,见表 8。表中结果排列顺序分别为模糊地累积指数模型结果($\tilde{I}_{geo i}$)、确定地累积指数评价结果($I_{geo i}$)以及单因子污染指数评价结果($I_i, I_i=C_i/S_i$, 其中 I_i 为重金属 i 的污染指数; C_i 为重金属 i 的实测含量, $mg \cdot kg^{-1}$; S_i 为重金属 i 的评价标准值, $mg \cdot kg^{-1}$, 采用土壤环境质量标准中的二级标准)。

从表 8 可以看出, As 和 Pb 在四类农田土壤中累积程度都处在 0 级, 属于清洁程度, 说明研究区土壤未富集 As 和 Pb。Ni、Cr 和 Co 在赤红壤、砖红壤和火

山灰土中已达到 2~3 级, 属于中到强富集等级。Cu、Zn、V 和 Mn 在四类农田土壤中的富集差异较大。10 种重金属元素在四类农田土壤中的富集程度由高至低排序为火山灰土>赤红壤>砖红壤>水稻土。根据表 8 还可看出, 本研究区 10 种重金属和类金属元素在确定性污染评价下的污染程度评价结果与模糊评价下的评价结果基本一致, 但也存在差异。Mn 风险水平, 在模糊评价下为 1 级, 而在确定性评价下为 2 级。造成前者在评价级别上比后者偏低的原因是模糊评价中重金属浓度和背景值的选取范围更大, 比采用统计平均浓度和单一背景值包含了更多信息。

表 8 研究区不同类型农田土壤中重金属的污染程度分级
Table 8 Rankings of the heavy metal pollution
in different types of farmland soils

元素	$\tilde{I}_{geo i}/I_{geo i}/I_i$ 分级结果			
	赤红壤	火山灰土	砖红壤	水稻土
As	0/0/0.08	0/0/0.04	0/0/0.10	0/0/0.08
Cu	1/1/1.00	2/2/1.25	1/1/0.85	0/0/0.46
Cr	2/2/1.40	3/3/2.19	2/2/1.26	1/1/0.69
Ni	2/2/2.16	3/3/3.98	2/2/1.85	1/1/1.03
Pb	0/0/0.04	0/0/0.03	0/0/0.05	0/0/0.06
Zn	1/1/0.38	2/2/0.74	0/0/0.32	0/0/0.27
Hg	0/0/0.24	0/0/0.18	0/0/0.24	0/0/0.23
V	1/1/1.23	2/2/1.68	0/1/1.03	0/0/0.65
Mn	1/2/0.56	2/2/1.17	1/1/0.42	0/0/0.21
Co	2/2/0.85	3/3/1.87	2/2/0.56	1/1/0.37

常用的单因子污染指数 I_i 虽然能在一定程度上反映富集程度, 但有极大的不确定性。根据表 8, 重金属和类金属元素的 I_i 均和地累积指数的模糊评价和确定性评价存在较大差异, 比如 Cr, 其单因子污染指数 I_i 未考虑重金属的空间浓度的差异而导致结果偏低。

根据式(10)和表 2 的各种重金属的污染权重, 得到研究区土壤重金属的污染综合评价值, 见表 9。

四类农田土壤中火山灰土壤重金属综合污染程度最严重, 其重金属污染综合评价值排序为 $Cr>Ni>Mn>Co>Cu>V>Zn>Hg>Pb>As$ 。结合表 8 及表 9 分析可知, 研究区土壤 Ni、Cr、Co 和 Mn 的污染综合评价值较大, 在土壤中有较高的富集度, 故很可能对周围人群产生较大危害。

地累积指数以研究区域的背景值作为参比, 反应人为输入土壤的累积程度。在本研究中, 因并无琼北地区早期的背景资料, 故采用的是广东地区包括海南在内的被拉低的平均背景值, 导致计算结果较实际偏

表 6 地球化学背景值($mg \cdot kg^{-1}$)
Table 6 Heavy metal concentration in the geochemistry
background($mg \cdot kg^{-1}$)

元素	背景值
As	[8.19, 10.44]
Cu	[15.33, 20.82]
Cr	[45.79, 61.17]
Ni	[12.97, 17.79]
Pb	[32.47, 40.68]
Zn	[42.91, 55.20]
Hg	[0.07, 0.09]
V	[58.88, 58.99]
Mn	[251.20, 251.30]
Co	[6.32, 6.34]

表 7 研究区不同类型农田土壤重金属的地累积指数区间数
Table 7 Geoaccumulation indexes of the heavy metals in different
types of farmland soil

元素	赤红壤	火山灰土	砖红壤	水稻土
As	[-2.32, -1.71]	[-3.28, -2.89]	[-2.07, -1.39]	[-2.38, -1.79]
Cu	[0.54, 1.29]	[0.94, 1.51]	[0.31, 1.08]	[-0.58, 0.24]
Cr	[1.05, 1.78]	[1.78, 2.32]	[0.90, 1.69]	[0.04, 0.88]
Ni	[1.55, 2.29]	[2.52, 3.11]	[1.32, 2.16]	[0.48, 1.38]
Pb	[-2.59, -2.04]	[-2.88, -2.48]	[-2.52, -1.95]	[-2.03, -1.53]
Zn	[-0.28, 0.37]	[0.80, 1.25]	[-0.49, 0.15]	[-0.74, -0.15]
Hg	[-1.01, -0.44]	[-1.39, -0.94]	[-1.01, -0.38]	[-1.07, -0.57]
V	[0.31, 0.94]	[0.85, 1.34]	[0.05, 0.71]	[-0.59, 0.18]
Mn	[0.52, 1.38]	[1.64, 2.27]	[0.12, 0.98]	[-0.91, -0.05]
Co	[1.30, 2.08]	[2.51, 3.03]	[0.71, 1.50]	[0.11, 0.86]

表9 研究区不同类型农田土壤重金属的污染综合评价
Table 9 Integrated assessment results of soil heavy metal in different types of farmland soils

元素	综合风险值 R_i			
	赤红壤	火山灰土	砖红壤	水稻土
As	[-6.97, -5.14]	[-9.84, -8.66]	[-6.21, -4.16]	[-7.14, -5.38]
Cu	[1.07, 2.58]	[1.89, 3.01]	[0.62, 2.15]	[-1.15, 0.47]
Cr	[3.16, 5.34]	[5.33, 6.96]	[2.70, 5.06]	[0.12, 2.63]
Ni	[3.10, 4.59]	[5.04, 6.23]	[2.65, 4.32]	[0.96, 2.75]
Pb	[-7.76, -6.11]	[-8.63, -7.45]	[-7.57, -5.84]	[-6.08, -4.58]
Zn	[-0.55, 0.73]	[1.59, 2.50]	[-0.98, 0.31]	[-1.49, -0.29]
Hg	[-3.02, -1.31]	[-4.16, -2.83]	[-3.02, -1.15]	[-3.20, -1.71]
V	[0.63, 1.89]	[1.70, 2.68]	[0.10, 1.43]	[-1.19, 0.37]
Mn	[1.04, 2.75]	[3.28, 4.55]	[0.23, 1.95]	[-1.82, -0.10]
Co	[1.30, 2.08]	[2.51, 3.03]	[0.71, 1.50]	[0.11, 0.86]

高,因此,在综合评价结果中,包括了母岩的风化输入、可能的农业活动的人为输入和虚高的部分。国内学者有研究表明,不合理施用有机肥、化肥均可给农田土壤带来大量的 Hg、Pb、Cu 和 Zn^[32-33]。海南农用化肥中 Cu、Pb、Zn 等有害重金属元素含量存在超标现象^[34]。野外调查发现部分农田距离公路、住宅区较近,且农田土壤均有农家肥(猪、牛粪等)、化肥(磷肥、复合肥、尿素等)、有机肥和农药的施用,灌溉水以水库水为主(部分为地下水)。但根据表8可知,Hg、Pb、As的地累积指数并不高于1,综合的轻度输入主要来自于 Ni、Co、Cr、Cu,其中 Cu、Cr、Ni 主要属于自然来源,与以往研究一致^[6,31],施用化肥、农药等农业活动给研究区土壤带来了 Cu 的外源输入。

2.3 基于潜在生态危害指数的土壤重金属污染评价

对研究区域的 103 个样本点进行重金属潜在生

态危害评价,经计算研究区土壤中 10 种金属的潜在生态危害指数(E_i^p)和潜在生态危害综合指数(RI)如表10所示。

从单元素风险指数来看,赤红壤、砖红壤和水稻土中各重金属单项潜在风险系数均值小于 40,均表现为轻微生态危害,火山灰土中的 Ni 和 Co 表现为中等生态危害。Ni 和 Co 在四类农田土壤的富集水平为火山灰土>赤红壤>砖红壤>水稻土。在采集的 55 个赤红壤样品中,Ni、Co 和 Hg 属于中等生态危害的点位分别有 8、20 个和 5 个,Ni 有 2 个点位达到较强生态危害;30 个砖红壤样品中,Ni、Co 和 Hg 属于中等生态危害的点位分别有 4、9 个和 1 个;11 个水稻土样品中,Co 和 Hg 处于中等生态危害的点位均有 1 个;7 个火山灰土壤样品中,Co 处于中等和较强生态危害的点位分别有 4 个和 1 个。从多元素角度综合分析,赤红壤、砖红壤和水稻土的重金属潜在生态危害综合指数均值分别为 129.70、113.22 和 82.41,均表现为轻微生态危害。火山灰土整体处于中等生态危害,属于轻微和中等生态危害的点位分别占总点位数的 29%和 71%。

根据以上分析及基于三角模糊数的地累积指数法计算结果表明,在含量偏高的土壤重金属 Ni、Co、Cr、Cu、V、Mn 中,Ni、Co、Cr 存在累积现象。研究区潜在生态风险整体上为轻微生态危害等级,Hg、Ni、Co 的潜在生态危害相对较大。值得一提的是,尽管琼北地区土壤中 As 的含量并不高,由于其毒性较大,其潜在的生态危害仍然较高,需要和其他有累积现象、含量高及生态危害较大的元素同时得到关注。

综合两种评价方法可以看出,该研究区四类农田

表10 不同类型农田土壤重金属潜在生态危害系数及综合指数
Table 10 E_i^p and RI of heavy metal in different types of farmland soils

项目	赤红壤			火山灰土			砖红壤			水稻土		
	最小值	最大值	均值	最小值	最大值	均值	最小值	最大值	均值	最小值	最大值	均值
E_i^p (As)	1.12	11.80	3.78	1.57	2.13	1.84	1.12	17.98	4.53	1.35	7.42	3.61
E_i^p (Cu)	0.41	36.47	14.75	11.12	26.41	18.41	1.03	29.71	12.54	1.24	22.00	6.71
E_i^p (Cr)	0.35	20.00	8.34	7.25	18.46	13.03	0.36	24.04	7.50	0.64	15.21	4.08
E_i^p (Ni)	0.76	60.76	30.06	33.82	87.50	55.28	0.59	79.51	25.70	1.04	48.96	14.24
E_i^p (Pb)	0.11	3.28	1.53	0.89	1.43	1.18	0.25	3.18	1.61	1.08	3.78	2.19
E_i^p (Zn)	0.16	4.10	1.59	2.09	4.04	3.14	0.21	2.90	1.36	0.30	2.14	1.13
E_i^p (Hg)	25.64	71.79	37.54	25.64	30.77	28.21	25.64	112.82	37.49	25.64	46.15	35.90
E_i^p (V)	0.73	7.84	4.91	4.99	8.27	6.69	0.34	7.32	4.12	0.62	7.84	2.59
E_i^p (Mn)	0.10	12.04	3.01	2.61	8.67	6.29	0.12	8.75	2.27	0.10	3.04	1.11
E_i^p (Co)	0.86	107.14	24.20	23.86	70.29	53.48	0.43	53.57	16.10	0.79	27.50	10.59
RI	30.30	261.34	129.70	93.46	223.38	187.54	32.70	222.57	113.22	21.30	163.77	82.41

土壤重金属含量水平较高的是 Ni 和 Co,其他重金属元素的评价有一定差异。地累积指数法中将重金属含量与背景值比较进行评价,而 Hakanson 潜在生态风险指数法在评价过程中考虑了各种重金属的生物毒性,因此两种方法的评价结果会有差异。在实际运用当中可结合使用,综合评价土壤重金属的污染状况。

3 结论

(1)琼北农田土壤重金属元素 Ni、Cr、Co、Cu、V、Hg、Mn 在一定程度上富集,四类农田土壤中重金属综合富集程度由高至低排序为火山灰土>赤红壤>砖红壤>水稻土。

(2)琼北四类农田土壤中,Ni、Cr、Co、Cu、V、Mn 元素主要在火山灰土壤富集;赤红壤中主要富集 Hg。

(3)研究区基于三角模糊数的土壤重金属地累积指数的结果表明,Ni、Cr、Co 和 Mn 为主要污染因子,造成该区域重金属较强富集的主要原因可能是母岩发育过程引起的,以及农业活动如施用肥料等;研究区潜在生态危害综合指数的评价结果为火山灰土壤处于中等生态危害,赤红壤、砖红壤和水稻土三类农田土壤均表现为轻微生态危害,其中重金属 Ni、Hg 和 Co 的累积水平较高。

参考文献:

- [1] 余小芬,陈军,彭荣珍,等.滇中农用地土壤重金属影响因素研究[J].西南农业学报,2012,25(5):1765-1769.
YU Xiao-fen, CHEN Jun, PENG Rong-zhen, et al. Study on influencing factors of farmland soil heavy metals in Central Yunnan Province[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2012, 25(5):1765-1769.
- [2] Kelepertzis E. Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: Insights from Argolid basin, Peloponnese, Greece [J]. *Geoderma*, 2014, 221/222(27):82-90.
- [3] Bortey-Sam N, Nakayama S M M, Akoto O, et al. Accumulation of heavy metals and metalloids in foodstuffs from agricultural soils around Tarkwa area in Ghana, and associated human health risks[J]. *International Journal of Environmental Research & Public Health*, 2015, 12(8):8811-8827.
- [4] 龚子同,黄成敏.海南岛北部火山岩分布区土壤-景观关系研究[J].土壤,2001,33(1):13-17.
GONG Zi-tong, HUANG Cheng-min. Study on soil-landscape relationship of volcanic rock distribution area in Northern Hainan Island[J]. *Soils*, 2001, 33(1):13-17.
- [5] 应卫明,章申.海南岛琼山热带土壤中重金属分布和矿物特征的关系[J].土壤学报,1988,25(4):366-373.
YING Wei-ming, ZHANG Shen. Relationship between distribution and mineralogical properties of heavy metals in tropical soils of Qiongsan, Hainan Island[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1988, 25(4):366-373.
- [6] 郭跃品,傅杨荣,何玉生,等.琼北火山岩区农田土壤重金属和硒含量评价及来源研究[J].安全与环境学报,2015,15(1):330-334.
GUO Yue-pin, FU Yang-rong, HE Yu-sheng, et al. Evaluation and source analysis of the heavy metals and selenium in the farmland soils of volcanic area, North of Hainan Island[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 15(1):330-334.
- [7] 廖金凤.海南省五指山土壤中的重金属元素含量[J].山地学报,2003,21(2):169-172.
LIAO Jin-feng. Heavy metal in soils of Wuzhi Mountain in Hainan Province[J]. *Journal of Mountain Science*, 2003, 21(2):169-172.
- [8] 朱维晃,杨元根,毕华,等.海南土壤中 Zn、Pb、Cu、Cd 四种重金属含量及其生物有效性的研究[J].矿物学报,2004,24(3):239-244.
ZHU Wei-huang, YANG Yuan-gen, BI Hua, et al. Research on the total bioavailable concentrations and bioavailability of Zn, Pb, Cu and Cd in soils in Hainan Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2004, 24(3):239-244.
- [9] 赵志忠,Rate A W,唐少霞,等.海南岛农用地土壤重金属元素的空间分布特征及其环境意义[J].农业环境科学学报,2007,27(1):182-187.
ZHAO Zhi-zhong, Rate A W, TANG Shao-xia, et al. Characteristics of heavy metals distribution in agricultural soils of Hainan Island and its environment significances[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 27(1):182-187.
- [10] 黄成敏,龚子同,杨德涌.海南岛北部玄武岩发育而成的土壤粘土矿物研究[J].西南农业学报,2001,14(增刊):1-4.
HUANG Cheng-min, GONG Zi-tong, YANG De-yong. Comparison of clay minerals in soils derived from basalt materials in Northern Hainan Island[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2001, 14(Suppl):1-4.
- [11] 中国环境保护部. HJ/T 166—2004 土壤环境监测技术规范[S].北京:中国环境科学出版社,2005.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. HJ/T 166—2004 The technical specification for soil environmental-monitoring[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2005.
- [12] United State Environmental Protection Agency, USEPA[S]. Method 6010C, 2007.
- [13] United State Environmental Protection Agency, USEPA[S]. Method 7470A, 1994.
- [14] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. *Geochemical Journal*, 1969, 2(3):109-118.
- [15] 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,1990:329-381.
China National Environmental Monitoring Centre. China's soil element background values[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990:329-381.
- [16] Zadeh L A. Fuzzy sets, information and control[J]. *Information & Control*, 1965, 8(3):338-353.
- [17] Han L, Song Y H, Duan L, et al. Risk assessment methodology for Shenyang Chemical Industrial Park based on fuzzy comprehensive evaluation[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(9):5185-5192.

- [18] Xu Y Z, Du P, Wang J Z. Research and application of a hybrid model based on dynamic fuzzy synthetic evaluation for establishing air quality forecasting and early warning system: A case study in China[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223:435–448.
- [19] Xu L, Luo W, Lu Y L, et al. Status and fuzzy comprehensive assessment of metals and arsenic contamination in farmland soils along the Yanghe River, China[J]. *Chemistry & Ecology*, 2011, 27(5):415–426.
- [20] Gu Y G, Wang X N, Lin Q, et al. Fuzzy comprehensive assessment of heavy metals and Pb isotopic signature in surface sediments from a bay under serious anthropogenic influences: Daya Bay, China[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2016, 126:38–44.
- [21] Ronald E G, Roben E Y. A parametric representation of fuzzy numbers and their arithmetic operators[J]. *Fuzzy Sets & Systems*, 1997, 91(2): 185–202.
- [22] Ronald E G, Robert E Y. Analysis of the error in the standard approximation used for multiplication of triangular and trapezoidal fuzzy numbers and the development of a new approximation[J]. *Fuzzy Sets & Systems*, 1997, 91(1):1–13.
- [23] Han J K, Micheline K. Data Mining: Concepts and techniques[J]. *Data Mining Concepts Models Methods & Algorithms Second Edition*, 2006, 5(4):1–18.
- [24] 李 飞, 黄瑾辉, 曾光明, 等. 基于三角模糊数和重金属化学形态的土壤重金属污染综合评价模型[J]. 环境科学学报, 2012, 32(2): 432–439.
LI Fei, HUANG Jin-hui, ZENG Guang-ming, et al. An integrated assessment model for heavy metal pollution in soil based on triangular fuzzy numbers and chemical speciation of heavy metal[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(2):432–439.
- [25] 周广柱, 杨锋杰, 程建光, 等. 土壤环境质量综合评价方法探讨[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2005, 24(4):113–115.
ZHOU Guang-zhu, YANG Feng-jie, CHENG Jian-guang, et al. Research on synthetic assessment method for soil environmental quality[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science)*, 2005, 24(4):113–115.
- [26] Swaine D J. Why trace elements are important[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65(1):21–33.
- [27] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975–1001.
- [28] 中华人民共和国环保部. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
Ministry of Environmental Protection of PRC. GB 15618—1995 Environmental quality standard for soils[S]. Beijing: China Standards Press, 1995.
- [29] 中华人民共和国环保部. 全国土壤污染状况评价技术规定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Ministry of Environmental Protection of PRC. Technical regulations for the assessment of soil pollution in China[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [30] 李一蒙, 马建华, 刘德新, 等. 开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2015, 36(3):1037–1044.
LI Yi-meng, MA Jian-hua, LIU De-xin, et al. Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risks of urban soils in Kaifeng City, China[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(3):1037–1044.
- [31] 郭跃品, 傅杨荣, 白雪梅, 等. 海南胡椒种植基地土壤重金属评价及来源分析[J]. 土壤通报, 2012, 43(3):711–717.
GUO Yue-pin, FU Yang-rong, BAI Xue-mei, et al. Source analysis and evaluation of soil heavy metals in pepper fields in Hainan Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(3):711–717.
- [32] 陈玉东, 王火焰, 周健民, 等. 黑龙江省海伦市农田土壤重金属分布特征及污染评价[J]. 土壤, 2012, 44(4):613–620.
CHEN Yu-dong, WANG Huo-yan, ZHOU Jian-min, et al. Heavy metals distribution characteristics and pollution assessment in farmland soils of Hailun City, Heilongjiang Province[J]. *Soils*, 2012, 44(4):613–620.
- [33] 韦绪好, 孙庆业, 程建华, 等. 焦岗湖流域农田土壤重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(12):2304–2311.
WEI Xu-hao, SUN Qing-ye, CHENG Jian-hua, et al. Pollution and potential ecological risk assessment of heavy metals in farmland soils in Jiaogang Lake basin, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(12):2304–2311.
- [34] 赵 文, 潘运舟, 兰 天, 等. 海南商品有机肥中重金属和抗生素含量状况与分析[J]. 环境化学, 2017, 36(2):408–419.
ZHAO Wen, PAN Yun-zhou, LAN Tian, et al. Analysis of heavy metals and antibiotics content in Hainan commercial organic fertilizers[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(2):408–419.