

师荣光, 张又文, 许萌萌, 等. 天津市郊区土壤重金属的污染评价与来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5): 1069–1078.

SHI Rong-guang, ZHANG You-wen, XU Meng-meng, et al. Pollution evaluation and source apportionment of heavy metals in soils from Tianjin suburbs, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5): 1069–1078.

天津市郊区土壤重金属的污染评价与来源解析

师荣光¹, 张又文^{1,3}, 许萌萌², 郑向群¹, 赵宗山^{2*}

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 生物基材料重点实验室, 青岛 266101; 3. 沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866)

摘要: 为了研究城市郊区土壤重金属的污染水平与来源, 选取天津市郊区——西青区和滨海新区为研究区域, 采集了农田、水塘/河边附近土地、道路绿化带、居民区和工厂附近土地等约 2000 km² 范围内三类用地类型(农业用地、居住用地和工业用地)的 286 个土壤样品, 调查了 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb 和 Cd 7 种重金属的含量水平; 通过多种污染和风险评估方法探讨土壤重金属的污染和风险水平; 并通过多元统计分析方法进行重金属的来源解析。结果表明: 该区域土壤中 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb 和 Cd 的含量分别为 71.47±20.49、32.15±19.66、27.77±12.77、99.78±53.20、17.59±8.69、30.27±9.72 mg·kg⁻¹ 和 0.19±0.17 mg·kg⁻¹; 天津郊区土壤整体处于中度污染和低风险水平, 以 Cd 和 As 为主要的污染物质; Cr 和 Ni 主要为自然源, Cu、Zn、Pb 和 Cd 来自自然源和人为源, As 则主要为人为源。具有人为输入的土壤 Cd 和 As 占研究区土壤的半数以上, 因此需要对当地土壤中的 Cd 和 As 进行重点监控。

关键词: 重金属; 土壤; 天津市郊区; 污染评价; 多元统计分析; 来源解析

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)05-1069-10 doi:10.11654/jaes.2018-1152

Pollution evaluation and source apportionment of heavy metals in soils from Tianjin suburbs, China

SHI Rong-guang¹, ZHANG You-wen^{1,3}, XU Meng-meng², ZHENG Xiang-qun¹, ZHAO Zong-shan^{2*}

(1. Agro-Environment Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Key Laboratory of Biobased Materials, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China; 3. School of Land and Environment, Shenyang Agriculture University, Shenyang 110866, China)

Abstract: To research the contamination level and sources of heavy metals in soil in suburban areas of Tianjin City, a total of 286 soil samples were collected from three land types (agricultural land, residential land, and industrial land) of soil over an area of 2000 km², such as farmland, ponds, rivers, green belts, residential land, and manufacturing land. The contents of Cr, Ni, Cu, Zn, As, Pb, and Cd were determined. In addition, the contamination and risk level of heavy metals were discussed using several contamination evaluation and risk assessment methods. Moreover, the source apportionment of heavy metals was carried out by multivariate statistical analysis. The contents of seven heavy metals in these soil samples were 71.47±20.49, 32.15±19.66, 27.77±12.77, 99.78±53.20, 17.59±8.69, 30.27±9.72 mg·kg⁻¹ and 0.19±0.17 mg·kg⁻¹ for Cr, Ni, Cu, Zn, As, Pb and Cd, respectively. The results of the contamination level and ecological risk assessment showed that the soils in the suburbs of Tianjin were generally at moderate pollution and low ecological risk levels, with Cd and As as the main contaminants. The results of the multivariate statistical analysis revealed that Cr and Ni mainly originated from lithogenic sources, the origins of Cu, Zn, Pb, and Cd were a combination of lithogenic sources and anthropogenic sources, and As mainly originated from anthropo-

收稿日期: 2018-09-07 录用日期: 2018-11-29

作者简介: 师荣光(1980—), 男, 河北临城人, 研究员, 主要从事农产品产地土壤重金属监测与防控、农业环境信息化技术等方面的研究。

E-mail: winsomesky@163.com

*通信作者: 赵宗山 E-mail: zhaozs@qibebt.ac.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0201200, 2016YFD0201201, 2016YFD0201203); 农业农村部农产品质量安全环境因子控制重点实验室开放课题

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (2016YFD0201200, 2016YFD0201201, 2016YFD0201203); Open Fund Supported by Key Laboratory for Environmental Factors Control of Agro-product Quality Safety, Ministry of Agriculture and Rural Affairs

genic sources. Our results indicate that the soils with anthropogenic inputs of Cd and As accounted for more than half of the soil samples in the study area; therefore, it is necessary to focus on the monitoring of Cd and As in the local soil.

Keywords: heavy metal; soil; Tianjin suburbs; contamination evaluation; multivariate statistical analysis; source apportionment

土壤质量与农业生产、食品安全、人类健康以及生态安全息息相关^[1]。作为土壤中主要的污染物质之一,土壤重金属具有生物积累性、持久性、遗传毒性及难降解性等特点^[2],对人类健康和生态系统的可持续发展造成极其不利的影响,因而受到了国内外学者的广泛关注与研究。除成岩源外,土壤重金属主要来源于工业和城市废物排放、采矿活动、化肥和农药的不当使用以及污水灌溉等^[3-4]。已有文献报道,截止2014年,美国地区有70%以上的土壤(数十万采样点)遭受到污染物的侵害^[5],而中国同样也有数万公顷的耕地被重金属污染^[5-6]。因此研究土壤重金属的含量特征及其污染状况(包括污染水平和生态风险)对土壤重金属的有效防控非常重要。

天津市地处中国的“首都经济圈”,作为直辖市、国家中心城市、环渤海地区经济中心,工业、农业、运输业较发达,人口密度较大^[7-8]。自20世纪中叶后,天津市郊农田土壤长期使用污水灌溉,使得天津成为我国五大污灌区之一;另外随着工业的发展和城市的扩张,天津市郊土壤重金属污染日益严重^[9]。西青区位于天津市西南部,是我国最大的副食品生产基地之一,蔬菜、渔业是当地的支柱产业。滨海新区位于天津东部沿海地区、环渤海经济圈的中心地带,拥有世界吞吐量第四的天津港,工业企业较为集中^[10],经济发展潜力巨大。快速的工业化、农业集约化及城市人口的迅速增长加速了重金属对土壤和环境的污染^[5]。许萌萌等^[11]对天津郊区农田土壤重金属进行了含量分析、污染及来源评价和雨水沥浸探讨,但样品数量相对较少,且集中于单一的农田土壤,难以代表研究区的综合土壤状况。

为了全面调查天津市郊土壤的综合污染状况,本文以天津市郊区——西青区和滨海新区(包括原大港区、汉沽区、塘沽区)为研究区域,采集了农田、道路绿化带、民宅及厂区周边等多种用地类型的286个土壤样品,旨在:(1)对研究区土壤重金属的含量与空间分布进行分析;(2)以新颁布的、较为严格的农用地土壤重金属风险筛选值^[12]和天津土壤重金属背景值^[13]为基准,进一步开展对研究区土壤重金属的污染水平和生态风险的评估;(3)通过多元统计分析方法,根据7种重金属之间的内在相关性,探讨重金属的可能来

源,以期为研究区土壤重金属监控管理提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

天津市属温带季风气候,四季分明,降雨主要集中在每年的6—8月,年平均降雨量为577.8 mm^[14]。天津地区土壤类型属于潮土,pH平均值为7.81,有机质平均值为2.25%。采样区域约2000 km²,介于北纬38.56°~39.33°和东经116.91°~118.05°(图1)。为了使样品能够更好地代表研究区域内整体的土壤状况,我们选取了多种用地类型的土壤进行采集,包括农田(耕地、园地、林地)、芦苇地、鱼塘/水塘/水库/河岸边土地、道路绿化带、民宅周围土地、油田/工厂/盐场附近土地等,并根据各位点所处位置的用地类型,将其分为农业用地、居民用地和工业用地,并进行分类探讨。

1.2 样品采集与预处理

土壤样品的采样时间为2017年7月中旬至8月上旬。采样点的设置采用网格布点和随机布点相结合的方式,通过土壤采集器收集0~20 cm深度的表层土壤。为了提高样品的代表性,将每个采样单元采集的5份土壤样品组成一个混合样品,每个混合土样的质量为1 kg。采集的土壤样品总数为286个,其中农业、居民和工业用地的样品分别为154、89个和43个。将样品分别标记并包好后,低温转移至实验室。土样去除植物残体、砂砾等组分后,经室温风干、研磨、过100目尼龙筛后,密封常温保存待用。

1.3 样品分析与质量保证

将定量的土壤样品与混酸(HCl:HNO₃:HClO₄:HF=1:2:1:1)充分混合后,放置于微波消解仪中消解,消解溶液经赶酸后,于0.45 μm的滤膜过滤,定容至一定体积,利用ICP-MS(Agilent 7900)测定溶液中7种重金属(Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb和Cd)的含量。土壤重金属的测定分析采取平行样和标准物质加入法(国家土壤标准样品GSS-8、GSS-23和GSS-27)进行质量控制。Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb和Cd的回收率分别为72%~87%、81%~94%、84%~89%、80%~95%、90%~131%、85%~109%和90%~106%;As的精密度为7.52%,其余6种重金属的精密度均小于5%。

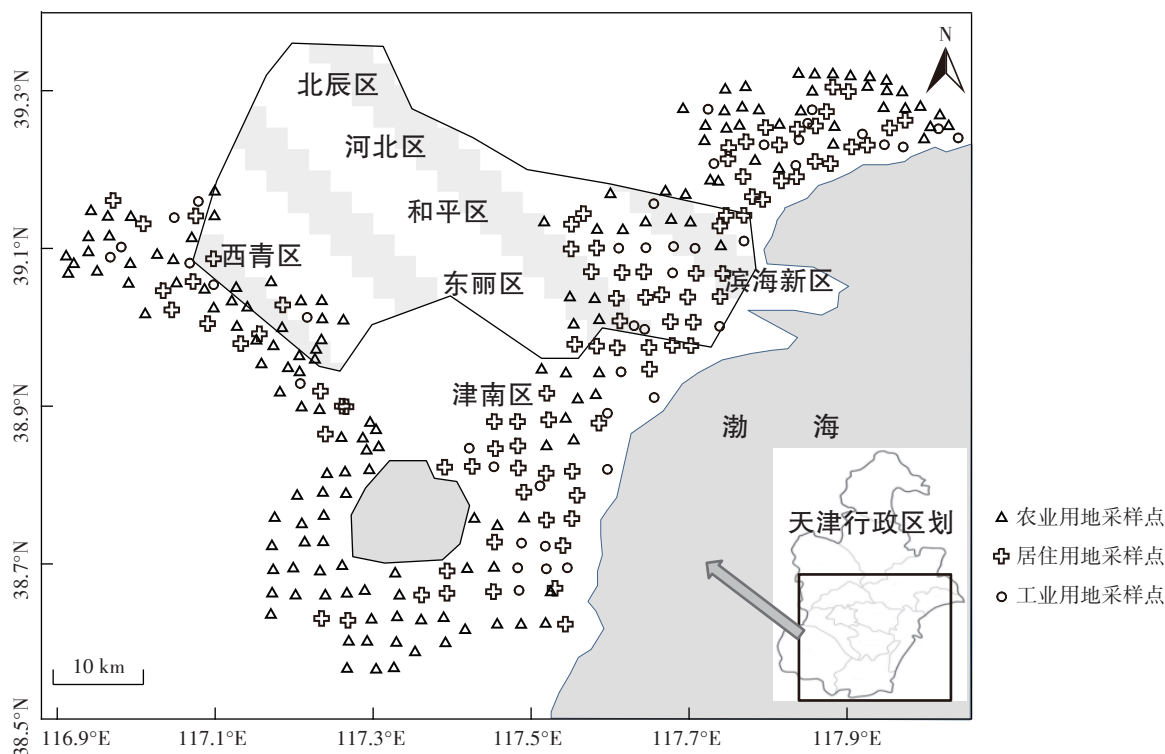


图1 研究区地理位置及采样点示意

Figure 1 Location of the study area and the sampling sites

1.4 土壤重金属污染评价

1.4.1 地质累积指数

地质累积指数^[14-15]又称地积累指数(Geo-accumulation index),是以自然地质过程造成的背景值为基准,评估人为活动对重金属污染的影响,见公式1。本文采用1990年中国环境监测总站编写的《中国土壤元素背景值》中天津地区7种重金属的土壤背景统计值^[7](平均值,见表1)。

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_i}{1.5B_i} \right) \quad (1)$$

式中: I_{geo} 为重金属的地质累积指数; C_i 和 B_i 分别为重金属 i 的实测值和背景值, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;1.5为补偿系数,通常表示由成岩效应引起的自然波动^[16]和轻微的人为输入^[15]。地质累积指数可分为7个级别, $I_{geo} < 0$ 、 $0 \leq I_{geo} < 1$ 、 $1 \leq I_{geo} < 2$ 、 $2 \leq I_{geo} < 3$ 、 $3 \leq I_{geo} < 4$ 、 $4 \leq I_{geo} < 5$ 和 $I_{geo} \geq 5$;污染级别为0~6级,分别表示无污染、无污染到中度污染、中度污染、中度污染到强污染、强污染、强污染到极强污染和极强污染。

1.4.2 污染负荷指数

土壤中重金属的污染负荷指数(Pollution load index, PLI)涵盖土壤中7种重金属的污染因子,可以用于评估土壤重金属的整体污染状态,是一种土壤重金

属污染简单、有效、综合的表征手段^[2,17]。 PLI 的计算公式见公式(2)和公式(3)。

$$C_i^i = C_i/B_i \quad (2)$$

$$PLI = \sqrt[n]{C_1^1 \times C_2^2 \times C_3^3 \times \dots \times C_n^n} \quad (3)$$

式中: C_i^i 为重金属 i 的含量因子; C_i 和 B_i 同公式(1);在本文中, $n=7$ 。污染负荷指数可分为4个级别, $PLI \leq 1$ 、 $1 < PLI \leq 2$ 、 $2 < PLI \leq 3$ 、 $PLI > 3$,分别表示无污染、中度污染、重度污染和极强污染。

1.4.3 内梅罗综合指数

土壤中7种重金属的风险水平可以通过单因子指数法(Uni-index, P_i)(公式4)和内梅罗综合指数法(Nemerow Index, P_c)(公式5)进行评价。

$$P_i = C_i/S_i \quad (4)$$

式中: P_i 为重金属 i 的单因子指数; C_i 为土壤重金属含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; S_i 为农用地土壤重金属风险筛选值(GB 15618—2018), $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (当 $C_i \leq S_i$ 时,则认为该土壤污染物对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境的风险低)^[12]。

$$P_c = \sqrt{0.5P_{\text{mean}}^2 + 0.5P_{\text{max}}^2} \quad (5)$$

式中: P_c 为重金属的内梅罗综合指数; P_{mean} 为单因子指数平均值; P_{max} 为单因子指数最大值。内梅罗综合指数分为5个级别, $P_c \leq 0.7$ 、 $0.7 < P_c \leq 1.0$ 、 $1.0 < P_c \leq 2.0$ 、

2.0<P_c≤3.0和P_c>3.0,分别表示安全、警戒、轻度污染、中度污染和重度污染。

1.4.4 生态风险指数

土壤重金属的生态风险指数可以用于评估生物群落对有毒金属的敏感性及重金属引起的潜在生态风险^[2]。本文采用单一的生态风险因子(公式6)和综合的生态风险指数(Ecological risk index, RI)(公式7)进行评价。

$$E_i = T_i \times C_i \tag{6}$$

$$RI = \sum E_i \tag{7}$$

式中: E_i为重金属*i*的生态风险因子; T_i为重金属*i*的毒性因子; C_i为重金属*i*的含量因子(同公式2)。Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb和Cd的毒性因子分别为2、5、5、1、10、5和30^[18]。生态风险因子分为5个等级, E_i<40、40≤E_i<80、80≤E_i<160、160≤E_i<320和E_i≥320,分别表示低风险、中度风险、较高风险、高风险和超高风险。生态风险指数分为4个级别, RI<65、65≤RI<130、130≤RI<260和RI≥260,分别表示低风险、中度风险、较高风险和超高风险^[2,18]。

1.5 数据分析

利用Origin 9.0软件进行三类用地类型的土壤重金属含量图的绘制;利用Surfer 8.0软件进行土壤重金属含量经纬度分布图的绘制;利用IBM SPSS statistics 20软件进行土壤重金属含量的独立样本*T*检验和多元统计分析(包括相关性分析、主成分分析和聚

类分析)。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量分析

表1为研究区域土壤重金属的含量统计值。采样点各重金属含量与北京郊区农田土壤相比偏高或相当^[19]。与天津污灌区相比,Pb的含量值高一倍,Cr、Ni和Cu的含量相当,Zn和Cd的含量偏低^[20]。以上结果表明京津地区土壤重金属含量比较接近,差异不明显。与重金属的农用地土壤污染风险筛选值^[12]对比可知(表1),除As外,其他6种重金属基本处于风险筛选值之下。以该值为参考值,5种金属超标率排序情况为As(18.53%)>Cd(2.10%)>Zn(1.05%)>Ni(0.70%)>Cu(0.35%)。这表明研究区土壤中Cr、Ni、Cu、Zn、Pb和Cd对农用地来讲,风险较低,处于较安全的水平;而As元素的超标情况较为严重。

为了直观地区分不同用地类型中土壤重金属的差异,我们将土壤用地类型分为三类,如表1所示,三类用地类型的重金属含量并无明显差异。通过对重金属进行两两的独立样本检验来鉴别三类重金属是否存在显著差异,该显著性差异检验结果同样显示,三类土壤类型的土壤重金属之间不存在显著性差异(表1)。对超标较为严重的As来讲,三类用地类型的As超标率依次为居住用地(28.09%)>工业用地(25.58%)>农业用地(11.04%)。

表1 土壤中7种重金属的含量统计值、对应的土壤背景值和风险筛选值及显著性差异概率

Table 1 Content statistics values, background values and risk screening values of seven heavy metals in soils

项目 Items	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Cd
样品实测值							
农业用地/mg·kg ⁻¹	72.87±15.70	30.70±6.65	30.36±15.16	101.97±46.06	16.62±7.83	30.14±9.70	0.21±0.21
居住用地/mg·kg ⁻¹	71.69±18.29	33.12±20.88	25.08±7.48	97.10±63.02	18.84±9.16	30.86±9.54	0.16±0.07
工业用地/mg·kg ⁻¹	66.03±34.81	35.31±39.09	24.10±9.85	97.49±55.83	18.48±10.27	29.51±10.31	0.16±0.11
总/mg·kg ⁻¹	71.47±20.49	32.15±19.66	27.77±12.77	99.78±53.20	17.59±8.69	30.27±9.72	0.19±0.17
北京郊区/mg·kg ^{-1[19]}	58.15±6.74	21.22±2.35	26.78±9.21	78.03±17.56	7.99±1.31	22.64±6.51	0.20±0.10
天津污灌区/mg·kg ^{-1[20]}	64.19±12.25	32.08±7.42	28.15±9.45	129.08±56.23	—	15.62±6.34	0.46±0.22
中国背景值/mg·kg ^{-1[13]}	61	26.9	22.6	74.2	11.2	26	0.097
天津背景值/mg·kg ^{-1[13]}	84.2	33.3	28.8	79.3	9.6	21	0.090
风险筛选值/mg·kg ^{-1[12]}	250	190	100	300	25	170	0.6
差异概率(P值)							
农业与居住	0.596	0.292	0	0.490	0.057	0.572	0.002
居住与工业	0.222	0.674	0.528	0.972	0.841	0.459	0.699
农业与工业	0.216	0.445	0.011	0.592	0.273	0.714	0.119

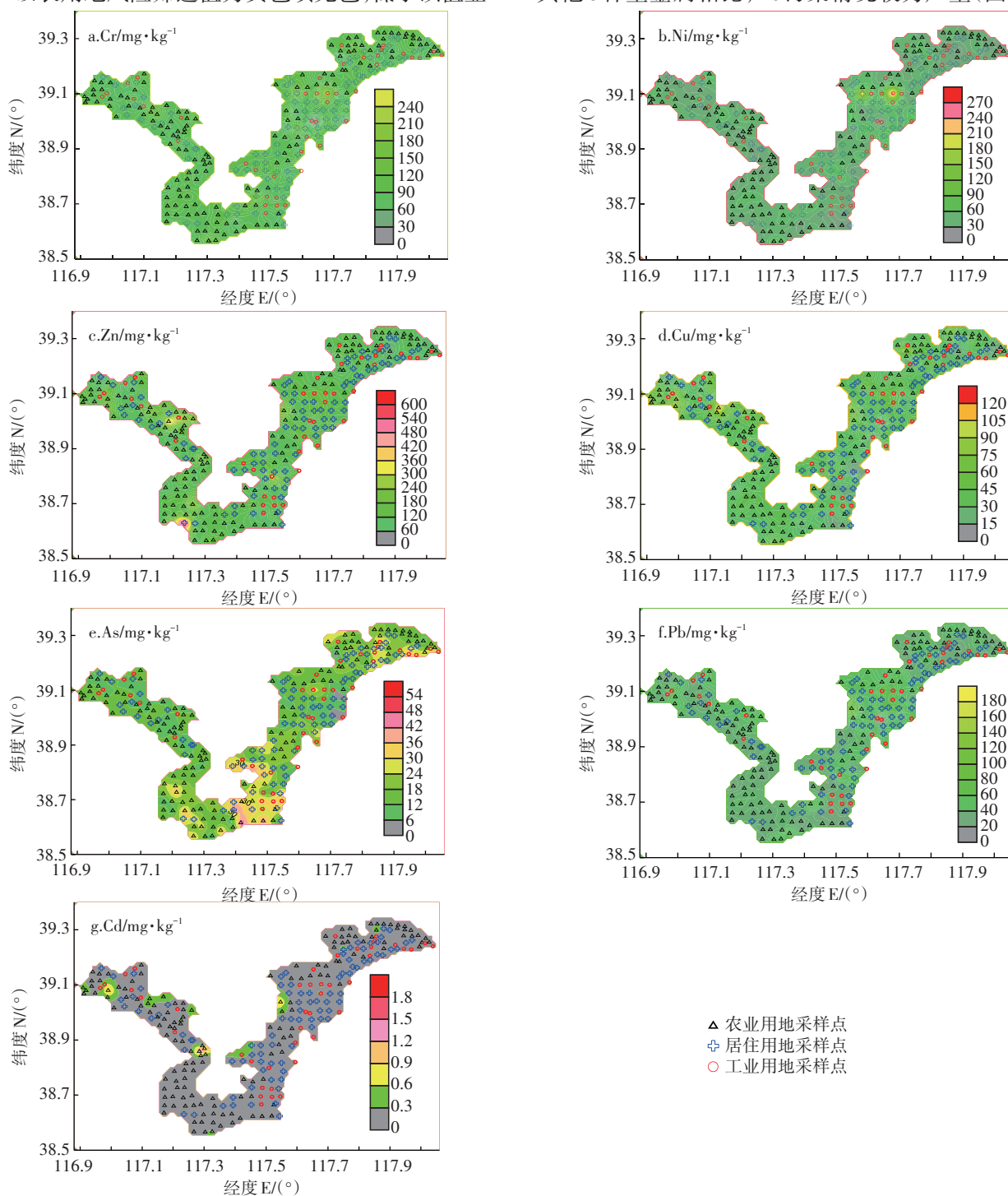
注: P>0.05表示两者不存在显著性差异。

Note: P>0.05 represents no significant difference.

2.2 土壤重金属的空间分布

图2为研究区土壤中7种重金属含量的空间分布图。以农用地风险筛选值为黄色填充色,低于该值显

示为灰色和绿色,高于该值则显示为粉色和红色。由图2可以看出,研究区域内未见明显的点源污染。与其他6种重金属相比,As污染情况较为严重(图2e),



等值线填充5个值,从小到大分别以灰色、绿色、黄色、粉红和红色填充,其中灰色和红色设置为0和对应重金属的最大值、黄色为对应的农用地重金属风险筛选值、绿色对应为风险筛选值的1/2、粉红色对应为最大值与风险筛选值的平均数

The five isolines are filled with gray, green, yellow, pink and red respectively, in which the values of gray and red corresponded to 0 and the max content of heavy metals (HMs), and value of yellow is the risk screening value (RSV) of HMs. The value of green is half of the RSV of HMs, while that of pink is the average of RSV and the max content of HMs

图2 天津市郊区土壤中7种重金属的空间分布图

Figure 2 Spatial distributions of seven heavy metals in soils from the suburb of Tianjin

且污染区域主要集中在研究区的南部(原大港区)和东北部(原汉沽区),表现为较为明显的面源污染。大港区为工业区,该地聚集了许多工业企业(包括大港油田),汉沽区邻近港口且农田较多,农药使用^[21]、污水灌溉^[22]以及频繁的工业活动^[23],导致当地土壤中As污染较为普遍。土壤Ni、Cu、Zn和Pb在个别采样点存在超标污染情况,这可能主要是受到人为活动的影响^[24]。土壤Cr和Pb在整个研究区内未出现超标情况,表明其对该区域土壤生态系统风险较低。

2.3 土壤重金属污染评价

土壤污染状况通常以对应的地学背景值或环境标准值为参考进行评估。本文采用多种评价手段(包括地质累积指数、污染负荷指数、内梅罗综合指数和生态风险指数)对土壤重金属污染进行综合、全面的评价。

2.3.1 地质累积指数

研究区土壤中7种重金属的地质累积指数(I_{geo})平均值排序为Cd(0.22)>As(0.10)>Pb(-0.12)>Zn(-0.38)>Ni(-0.73)>Cu(-0.76)>Cr(-0.88)(表2)。土壤中As和Cd的 I_{geo} 平均值介于0和1之间,而其他5种重金属的 I_{geo} 平均值小于0,这表示As和Cd在整个研究区的土壤中处于无污染到中度污染的水平,Cr、Ni、Cu、Zn和Pb在土壤中处于无污染的水平。各重金属的 I_{geo} 值主要集中在无污染($I_{geo}<0$)水平(Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb和Cd分别为98.60%、97.90%、92.31%、80.77%、43.36%、67.83%和35.31%)和无污染到中度污染($0<I_{geo}<1$)水平(Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb和Cd分别为1.40%、1.40%、6.99%、16.78%、44.06%、31.82%和52.80%)。综上所述,从整体情况看,半数以上的土壤采样点中As和Cd有新的人为污染源的加入,同时

可认为其他5类重金属未对土壤造成明显的人为污染^[2]。

2.3.2 污染负荷指数

土壤的污染负荷指数(PLI)涵盖土壤中7种重金属的污染因子,可以更加直观、综合地评估研究区内的土壤污染水平。研究区内土壤的PLI范围为0.34~2.59(均值 1.21 ± 0.32),表明该区域土壤整体处于中度污染的水平。根据PLI的分类依据,大部分的土壤样品(74.48%)处于中度污染的水平,24.48%和1.05%的土壤样品则分别处于无污染和重度污染的水平。

农业、居民和工业用地的PLI范围分别为0.55~2.54(均值 1.24 ± 0.30)、0.62~1.86(均值 1.18 ± 0.28)和0.35~2.59(均值 1.14 ± 0.43),该数据显示三类用地类型对土壤的污染影响不明显。研究区内土壤PLI的空间分布见图3a,PLI高值点主要位于原塘沽区和西青区:塘沽某园区内(2.59)、小枣树林(2.54)、油田边荒地(2.07)、西青大沽排污河旁某农田菜地(1.97)。高值点污染物主要来源于工业活动、污水渗漏、农药化肥的使用等。从整体来看,研究区域污染水平差异不大,这表明当地没有明显的点源污染,大气沉降和降雨可能是该地区土壤重金属的主要传输方式^[25-28]。

2.3.3 内梅罗综合指数

内梅罗综合指数以农用地风险筛选值^[6]为参考值,可以用于评估单一重金属对土壤的风险水平,结果如表2所示。研究区土壤重金属内梅罗综合指数排序为Cd(2.22)>As(1.56)>Zn(1.49)>Ni(1.04)>Cu(0.87)>Cr(0.72)>Pb(0.45)。结果显示研究区内土壤Cd处于中度风险水平;As、Zn和Ni处于轻度风险水平;Cu和Cr处于警戒水平;Pb处于安全水平。对比三类用地类型土壤的内梅罗污染指数结果,农业用地

表2 土壤中7种重金属的地质累积指数、内梅罗综合指数和生态风险因子

Table 2 Geo-accumulation indexes, Nemerow indexes and ecological risk factors of seven heavy metals in soils

项目 Items		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Cd
地质累积指数 I_{geo}	农业用地	-0.83±0.32	-0.74±0.32	-0.64±0.59	-0.33±0.53	0.06±0.65	-0.12±0.39	0.37±0.83
	居民用地	-0.86±0.35	-0.70±0.48	-0.86±0.50	-0.42±0.54	0.19±0.83	-0.09±0.42	0.07±0.61
	工业用地	-1.12±0.82	-0.75±0.67	-0.99±0.73	-0.44±0.63	0.03±1.19	-0.19±0.55	0.01±0.84
	总体	-0.88±0.45	-0.73±0.44	-0.76±0.60	-0.38±0.55	0.10±0.81	-0.12±0.43	0.22±0.79
内梅罗综合指数	农业用地	0.40	0.22	0.88	0.96	1.56	0.45	2.22
	居民用地	0.44	0.80	0.34	1.49	1.36	0.28	0.63
	工业用地	0.72	1.05	0.41	0.83	1.21	0.26	0.75
	总体	0.72	1.04	0.87	1.49	1.56	0.45	2.22
生态风险因子 E_i	范围	0.20~5.80	2.07~41.86	0.76~20.90	0.43~7.86	0.57~54.59	1.44~25.01	11.37~623.37
	平均值±标准偏差	1.70±0.49	4.83±2.95	4.82±2.22	1.26±0.67	18.32±9.05	7.21±2.31	62.74±55.78

的Cd处于中度风险水平,居民用地和工业用地分别处于安全和警戒水平;研究区内土壤中的其他6种重金属基本处于相同或相近的水平,结果再次证实三类用地类型对土壤重金属污染无明显差异。该结果与上述2.3.1和2.3.2所得结论基本一致。

2.3.4 生态风险指数

经过对土壤中单一重金属对土壤的风险评价后,本文还采用生态风险指数进行了重金属对土壤生态风险的整体评估。土壤生态风险指数(RI)范围为39.63~660.81(均值为 100.87 ± 57.76),表明研究区土壤重金属基本处于低风险水平(92.31%)。另外,有6.30%、0.70%和0.35%的位点分别处于中度风险、较高风险和超高风险。土壤 RI 值的空间分布见图3b, RI 高值点主要为耕地、林地,且Cd含量较高,这可能是杀虫剂、杀菌剂等的不当使用造成的^[25]。引起土壤潜在生态风险的重金属元素主要为Cd,其 E_i 平均值为62.74(表2),表明土壤中Cd主要处于中度风险水平。其中有27.62%和55.59%的土壤采样点Cd处于低风险和中度风险水平;另外,13.99%、1.75%和1.05%的采样点中Cd对土壤具有较高风险、高风险和超高风险。全部位点的Cr、Cu、Zn和Pb的 E_i 值均小于40,因此可认为这4种重金属对土壤具有很低的生态风险。综上所述,7种重金属中,Cd对土壤造成的生态风险最为严重,因此需要重点监控。

2.4 重金属的来源解析

为了更好地监测、控制重金属对土壤的污染,本文采用多元统计分析法(相关性分析、主成分分析和聚类分析)探究重金属之间的关联,并以此推测土壤重金属的来源与途径。

2.4.1 相关性分析

重金属之间的相关性分析通常作为其来源鉴别

的依据之一^[29-30]。根据土壤中重金属的Spearman相关性分析(表3)可以得出,除As外,Cr、Ni、Cu、Zn、Pb和Cd两两均具有显著的相关性($P < 0.01$),表明土壤中这6种重金属具有相同或相似的来源^[29]。As元素较为特殊,与Cr呈现显著相关的关系,与Ni、Pb不相关,与Cu、Zn、Cd则呈现负相关的关系。该结果与天津某区域农田重金属的相关性分析结果较为一致^[11],表明两区域重金属空间变化影响因素可能相同,污染来源相似或较为相关。

2.4.2 主成分分析

为了进一步明确研究区土壤中7种重金属的来源,本文进行了重金属的主成分分析。首先,我们对数据进行了KMO和Bartlett检验,KMO值为0.673,Bartlett值为719.186, P 值 < 0.05 ,表明数据基本适合主成分分析。主成分分析得到了两个提取因子,成分1以Zn(0.999)、Pb(0.573)、Cu(0.542)和Cd(0.512)为主导,其整体贡献率为67.01%;成分2的贡献率占比为21.67%,主要反映的是Ni(0.883)、Cr(0.872)和As(0.200)的作用(图4a)。上述分析可以得出,Pb、Cu和Cd可能具有相同的来源,Zn与这3种金属来源相似;As、Cr和Ni均为成岩元素^[31],且Ni和Cr的污染源更为相近,As与Ni和Cr的来源差异较大。该结果与重金属的相关性分析结果较为相近。

2.4.3 聚类分析

为了更全面、可靠地分析土壤中7种重金属的关系,本文还进行了重金属的系统聚类分析(图4b)。本研究中,7种重金属被分为了三簇,第一簇为Cr和Ni,第二簇为Zn、Pb、Cu和Cd,As单独为第三簇。距离簇可以用于表示重金属之间的关联程度,距离簇上的值越低,关联就越显著^[32]。第一簇中Cr和Ni的距离值(值为1)非常小,表明两者来源非常相似,有着

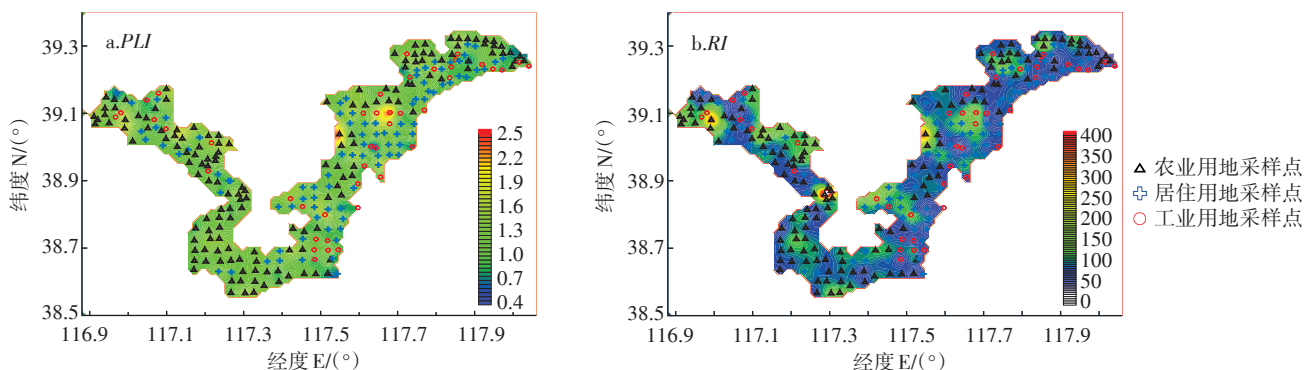


图3 土壤重金属的污染载荷指数(PLI)和生态风险指数(RI)的空间分布图

Figure 3 Spatial distributions of pollution load index and ecological risk index of heavy metals in soil

显著的关联;As与前两簇的距离值(值为25)很大,表明As与其他6种重金属的关联小,来源差异较大。该结果与相关性分析和主成分分析具有较好的一致性。综合3种统计分析方法可以得出,Cr和Ni具有相同或极其相似的来源;Zn、Pb、Cu和Cd具有较为相似的来源;As与其余6种重金属的来源差异较大。已有文献中介绍天津农田中As与其余6种重金属来源差异较大,不同的是As主要为自然源^[11]。

研究区西青区是天津市主要的蔬菜产区之一,且具有多年的污泥填埋和污水灌溉历史^[33]。由于传统污水处理方法无法有效去除污水中的重金属,使得大量重金属通过灌溉方式进入田地。滨海新区为北方制造业、国际航运中心和国际物流中心,拥有世界第四大吞吐量的天津港,聚集着大量的工业企业和丰富的油田、天然气资源。大量的工业生产和运输活动会不可避免地对土壤环境产生一定的污染。Cr和Ni为成岩元素,且在土壤中的含量与当地的土壤环境背景

值接近,空间分布结果显示Cr和Ni未出现或仅存在个别点的超标情况,表明土壤中Cr和Ni主要为自然源(成岩过程);除Cu外,Zn、Pb和Cd在土壤中的含量均高于环境背景值,空间分布结果显示Cu、Zn和Cd存在个别采样点的超标情况,表明除自然源以外,土壤中Zn、Pb、Cu和Cd还有少量人为源的输入(包括工业活动、交通运输^[25]、城市来源^[26]和农业活动^[31,34])。As的含量明显高于背景值,且采样区域土壤中As的含量超标情况较为严重,表明除成岩过程外,As的主要来源包括农业化学品的使用^[35]、污水灌溉、工业生产等人为因素。

3 结论

- (1)研究区内土壤重金属未见较为明显的点源污染,且用地类型对土壤重金属的存在水平无明显影响。
- (2)4种土壤重金属污染评价方法表明研究区土壤重金属整体处于中度污染和低风险水平;Cd和As

表3 土壤中7种重金属含量的Spearman相关性分析
Table 3 Spearman correlation analysis of seven heavy metals in soils

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Cd
Cr	1.000						
Ni	0.791**	1.000					
Cu	0.675**	0.783**	1.000				
Zn	0.578**	0.725**	0.724**	1.000			
As	0.285**	0.052	-0.117*	-0.168**	1.000		
Pb	0.597**	0.773**	0.689**	0.687**	-0.087	1.000	
Cd	0.470**	0.588**	0.746**	0.766**	-0.285**	0.560**	1.000

注:**表示 $P<0.01$,*表示 $P<0.05$ 。
Note:** represents $P<0.01$, * represents $P<0.05$.

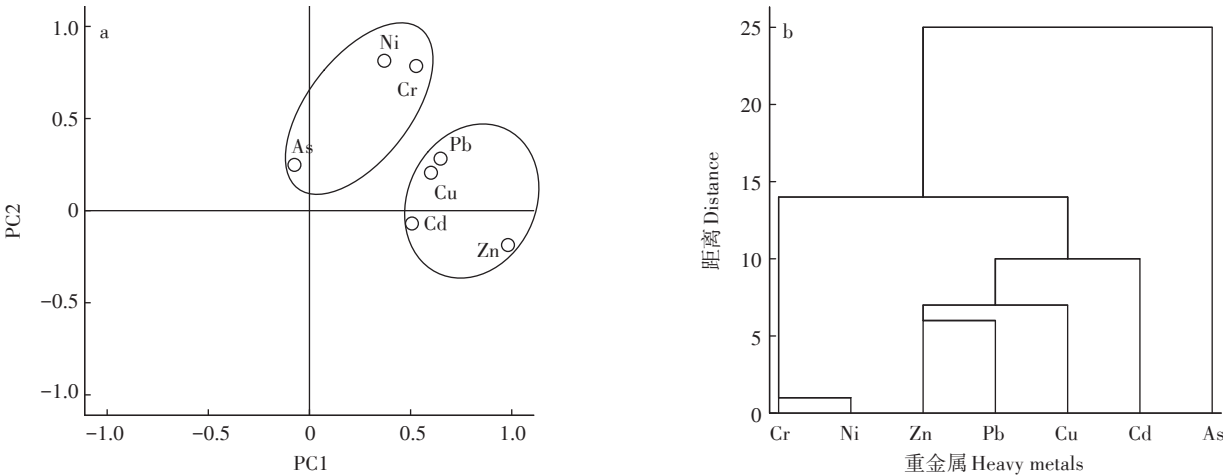


图4 土壤中7种重金属的主成分图(a)和聚类分析的系统树图(b)
Figure 4 Principal component diagram(a) and dendrogram(b) of seven heavy metals in soils

处于轻度或中度的污染水平、低等或中等风险的水平;Cr、Ni、Cu、Zn和Pb则整体处于无污染和低风险水平。

(3)多元统计分析结果显示,Cr和Ni主要来源为自然源;Zn、Pb、Cu和Cd受自然源和人为源的共同影响;As与以上6种重金属的来源差异较大。

(4)相较于其他5种重金属,Cd和As对研究区土壤的污染贡献最大,含有人为来源的Cd和As的土壤样品数量占总样品的一半以上,因此需要对当地土壤中的Cd和As进行重点监控。

参考文献:

- [1] He K L, Sun Z H, Hu Y A, et al. Comparison of soil heavy metal pollution caused by e-waste recycling activities and traditional industrial operations[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24 (10):9387-9398.
- [2] Barkett M O, Akün E. Heavy metal contents of contaminated soils and ecological risk assessment in abandoned copper mine harbor in Yedigöller, northern Cyprus[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, 77 (10):378.
- [3] Tang Z, Zhang L, Huang Q, et al. Contamination and risk of heavy metals in soils and sediments from a typical plastic waste recycling area in north China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 122: 343-351.
- [4] Song B, Zeng G, Gong J, et al. Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals[J]. *Environment International*, 2017, 105:43-55.
- [5] He Z, Yang X, Zhang T, et al. Heavy metal contamination of soils: Sources, indicators and assessment[J]. *Journal of Environmental Indicators*, 2015, 9:17-18.
- [6] Chen R, Ye C. Land management: Resolving soil pollution in China[J]. *Nature*, 2014, 505(7484):483.
- [7] Shi R G, Xu M M, Liu A F, et al. Characteristics of PAHs in farmland soil and rainfall runoff in Tianjin, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2017, 189(11):558.
- [8] Han W, Gao G H, Geng J Y, et al. Ecological and health risks assessment and spatial distribution of residual heavy metals in the soil of an e-waste circular economy park in Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 2018, 197:325-335.
- [9] 宇妍. 天津市近郊叶菜类蔬菜和菜地土壤重金属含量调查及风险评估[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2013.
YU Yan. The survey of heavy metal concentrations in vegetables and soils in Tianjin and the potential risks to human health[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2013.
- [10] Han B, Liu Y T, Wu J H, et al. Characterization of industrial odor sources in Binhai New Area of Tianjin, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(14):14006-14017.
- [11] 许萌萌, 刘爱凤, 师荣光, 等. 天津农田重金属污染特征分析及降雨淋溶影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(3):1095-1101.
- XU Meng-meng, LIU Ai-feng, SHI Rong-guang, et al. Characteristics of heavy metals pollution of farmland and leaching effect of rainfall in Tianjin[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(3):1095-1101.
- [12] 中华人民共和国生态环境部. 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:中国环境科学出版社, 2018.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agriculture land GB 15618—2018[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2018.
- [13] 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, 1990:330-381.
China National Environmental Monitoring Centre. Background value of soil environment in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990:330-381.
- [14] Haris H, Looi L J, Aris A Z, et al. Geo-accumulation index and contamination factors of heavy metals (Zn and Pb) in urban river sediment[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39(6):1259-1271.
- [15] Hong H L, Dai M Y, Lu H L, et al. Risk assessment and driving factors for artificial topography on element heterogeneity: Case study at Jiangsu, China[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233:246-260.
- [16] Ghrefat H, Yusuf N. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11):2114-2121.
- [17] Burges A, Epelde L, Garbisu C. Impact of repeated single-metal and multi-metal pollution events on soil quality[J]. *Chemosphere*, 2015, 120:8-15.
- [18] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975-1001.
- [19] Zou J, Liu X, Dai W, et al. Pollution assessment of heavy metal accumulation in the farmland soils of Beijing's suburbs[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(27):27483-27492.
- [20] Hu B, Zhou J, Liu L, et al. Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risk in soils of Tianjin sewage irrigation region, north China[J]. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 2017, 7(1):1000425.
- [21] Lever J H. Paget's disease of bone in Lancashire and arsenic pesticide in cotton mill wastewater: A speculative hypothesis[J]. *Bone*, 2002, 31(3):434-436.
- [22] Meharg A A, Rahman M M. Arsenic contamination of bangladesh paddy field soils: Implications for rice contribution to arsenic consumption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(2):229-234.
- [23] Liu J W, Chen Y J, Chao S H, et al. Emission control priority of PM_{2.5}-bound heavy metals in different seasons: A comprehensive analysis from health risk perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 644:20-30.
- [24] Jiang Y X, Chao S H, Liu J W, et al. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Prov-

- ince, China[J]. *Chemosphere*, 2017, 168:1658–1668.
- [25] Chen T, Chang Q R, Liu J, et al. Identification of soil heavy metal sources and improvement in spatial mapping based on soil spectral information: A case study in northwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 565:155–164.
- [26] Alloway B J. Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013:15–45.
- [27] Wang X L, Sato T, Xing B S, et al. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 350(1/2/3):28–37.
- [28] Pan Y P, Wang Y S. Atmospheric wet and dry deposition of trace elements at 10 sites in northern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(2):951–972.
- [29] Chai Y, Guo J, Chai S L, et al. Source identification of eight heavy metals in grassland soils by multivariate analysis from the Baicheng–Songyuan area, Jilin Province, Northeast China[J]. *Chemosphere*, 2015, 134:67–75.
- [30] Sungur A, Soylak M, Yilmaz E, et al. Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure: The relationship between soil properties and heavy metal fractions[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2015, 24(1):1–15.
- [31] Liu P, Zhao H J, Wang L L, et al. Analysis of heavy metal sources for vegetable soils from Shandong Province, China[J]. *Agricultural Sciences in China*, 2011, 10(1):109–119.
- [32] Qin F X, Wei C F, Zhong S Q, et al. Soil heavy metal(loid)s and risk assessment in vicinity of a coal mining area from southwest Guizhou, China[J]. *Journal of Central South University*, 2016, 23(9):2205–2213.
- [33] 李晓婧, 郑向群, 郑顺安. 污灌区盐渍化土壤重金属Cd的形态分析及影响因素[J]. 中国农学通报, 2017, 33(12):43–47.
LI Xiao-jing, ZHENG Xiang-qun, ZHENG Shun-an. Soil heavy metal Cd in sewage-irrigated saline soil: Chemical forms and influencing factors[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2017, 33(12):43–47.
- [34] Yang Y, Christakos G, Guo M W, et al. Space-time quantitative source apportionment of soil heavy metal concentration increments[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223:560–566.
- [35] Wei B G, Yang L S. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China[J]. *Microchemical Journal*, 2010, 94(2):99–107.

新书推荐



《现代农业与生态文明》

上海交通大学曹林奎教授与江西农业大学黄国勤教授联合主编的《现代农业与生态文明》一书由科学出版社于2017年10月正式出版,并于2018年10月第二次印刷。根据编者多年的教学和科研经验,结合当今全球现代农业与生态文明研究领域的发展前沿,系统地阐述了现代农业发展与生态文明建设的关系,农耕文化与生态文明建设,现代农业的特征和发展趋势,生态文明建设的研究与实践,农村生态文明建设,休闲农业与乡村旅游,农业信息化与精准农业,农业产业结构调整策略,现代农业的可持续发展战略等内容。作者在国内首次提出了现代农业与生态文明的相关性、协同性和辩证性观点,认为现代农业的产生是人们对人与自然关系反思的成果;生态文明是人们对人与自然关系审视的产物,是一种后工业文明;只有建设高度的农业生态文明,农业现代化才能得以实现。

本书可作为农业院校本科生通识课程教材,以及现代农业与生态文明研究领域相关专业本科生和研究生的参考书,并可供从事以上相关专业研究的高校教师、农业科研和农村技术人员及农村第一线领导干部参考。



长按识别二维码可购买本书
当当、京东等平台也均有销售