

苏南经济快速发展区土壤 Ni 的形态分布影响因素 ——以昆山市为例

万红友¹, 周生路², 赵其国³

(1. 郑州大学水利与环境学院, 郑州 450001; 2. 南京大学地理与海洋科学学院, 南京 210093; 3. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要:以江苏省昆山市为典型区,通过现场采样及室内分析测定,定量研究了几种因素对农田土壤 Ni 形态分布的影响。结果表明:(1)土壤有效态 Ni 含量为 $1.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,土壤全 Ni 含量为 $40.95 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,土壤 Ni 的活化率为 3.38%。(2)土壤重金属 Ni 各形态含量相对大小为残渣态($36.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>有机质结合态($2.80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>铁锰氧化物结合态($1.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)>可交换态($0.54 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、碳酸盐结合态($0.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),残渣态含量明显高于其他形态,达 88.16%。(3)pH 值是影响可交换态 Ni 含量的最主要因素,达极显著负相关水平;全 Ni 含量是影响碳酸盐结合态 Ni 含量、铁锰氧化物结合态 Ni 含量和残渣态 Ni 含量的最主要因素,达极显著正相关水平;有机质含量是影响有机质结合态 Ni 含量的最主要因素,呈显著正相关水平。(4)<0.01 mm 粘粒含量是影响可交换态 Ni 含量的重要因素,有机质含量是碳酸盐结合态 Ni 含量的重要影响因素,pH 值和有机质含量都是影响铁锰氧化物结合态 Ni 含量的重要因素,<0.01 mm 粘粒含量、pH 值都是影响有机质结合态 Ni 含量的重要因素,pH 值是影响残渣态 Ni 含量的重要因素。

关键词:土壤;Ni;形态;有效态;影响因素;苏南

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2010)10-1953-07

Factors Influencing Chemical Forms of Soil Ni in the Rapidly Developing Region of South Jiangsu Province ——A Case Study from Kunshan City

WAN Hong-you¹, ZHOU Sheng-lu², ZHAO Qi-guo³

(1.School of Water Conservancy and Environment Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2.School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093,China; 3.Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Taking Kunshan city of Jiangsu Province as study area, the chemical forms of Ni in the agricultural soils were identified and the factors influencing content distribution of soil Ni forms were studied. The results showed that, average content of available Ni in the studied soils was $1.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, while average content of total Ni $40.95 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, indicative of an available rate of 3.38%. The different forms of Ni followed in order of their contents in soil: residue Ni>that bound to organic matter> bound to iron and manganese oxides> exchangeable and bound to carbonates. Amongst all sorts of the detected Ni forms, content of the residue Ni had a dominant percentage(88.16%) of the total Ni in studied soils. It was found that pH value had extremely significant negative correlation with the content of soil exchangeable Ni, demonstrating its important influence on this Ni form, while the contents of Ni bound to carbonates, bound to oxides, and residue Ni were all positively tied to that of total soil Ni. As expected, a higher SOM content commonly led to a higher content of Ni bound to SOM. Besides pH value, soil clay (< 0.01 mm) content also was one of important factors influencing the content of soil exchangeable Ni. And, SOM content not only had the dominant influence on content of Ni bound to SOM, but also exert an influence on Ni bound to carbonates and to Fe-Mn oxides. Besides exchangeable Ni, contents of Ni bound to SOM, to Fe-Mn oxides and soil residue Ni were affected by pH value to different degree.

Keywords: soil; Ni; chemical forms; availability; influencing factors; South Jiangsu Province

收稿日期:2010-05-14

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410810);江苏农用地质量动态监测研究(2004LY001);国家科技基础性工作专项项目(2008FY110600);河南省教育厅自然科学研究计划项目(2009B61008)

作者简介:万红友(1977—),男,江西进贤人,博士,主要从事水土资源与环境研究。E-mail:hywan@zzu.edu.cn

通讯作者:周生路

镍(Ni)是土壤中重要的重金属元素,影响作物的产量与品质。除受土壤母质和成土过程影响以外,施肥、固体废物、大气沉降、灌溉等人为活动也是土壤中 Ni 的重要来源。Ni 很容易与各种有机配位基和无机配位基相络合,中国土壤 Ni 元素平均含量为 $24.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。随着工农业生产的快速发展, Ni 大量进入环境将影响土壤质量与农产品品质^[1]。我国东南沿海经济快速发展地区面临严峻的资源与环境问题,世界各国越来越关注环境质量退化对人类生存与经济生活的直接威胁,将人类强烈干扰引起环境质量退化的经济发达区列入生态环境保护的重要和先导地区^[2]。昆山市是土地利用高效协调区,其土地利用社会效益和经济效益均居江苏省前列^[3]。近年来,对于经济快速发展区的重金属全量的研究相对较多^[4-6],土壤重金属的有效性研究一直是人们关注的内容^[7-9],过去 10 a,中国一些城市的重金属(包括 Ni 在内)在城市土壤和农业土壤中均高于背景值^[10],对经济发达的北京市和珠江三角洲地区农田土壤的空间结构和分布特征的研究表明,北京近郊土壤 Ni 的空间结构性较好具有明显的可迁移性^[11],东莞市农田土壤 Ni 的空间结构表现为明显的几何各向异性^[12]。也有研究对江苏省土壤进行了区域性的地球化学调查,并对土壤重金属污染作了初步评价^[13]。然而,经济快速发展区土壤重金属形态影响因素及其定量关系尚不清楚,本文对苏南经济快速发展区土壤 Ni 含量特征与基本性质进行了研究,分析了土壤 Ni 形态分布及其影响因素,为了解该地区土壤 Ni 各形态含量与调控提供理论依据与支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

昆山市位于江苏省东南端的太湖下游。周围与常熟、太仓、吴县、吴江和上海的嘉定、青浦区接壤,地理位置优越。该区地势平坦,自然坡度较小,由西南微向东北倾斜,其特点是:北部为低洼圩区,成土母质以湖积物为主,因受近代长江泛滥的影响,在湖积母质上覆盖着长江冲积物质;中部为平原区,成土母质以河湖相母质为主;南部为湖荡地区,地势较高,成土母质均为湖相沉积物。昆山东西宽约 33 km,南北长约 48 km,全市面积 921.3 km^2 ,其中平原面积 643.2 km^2 ,水域面积 278.1 km^2 ,耕地面积 410 km^2 。昆山是著名的江南水乡,河道密布,湖泊众多。气候属于北亚热带季风气候区,温和湿润,四季分明,光照

充足,雨量充沛。土壤共分 4 个土类(水稻土、沼泽土、潮土和黄棕壤),以水稻土占绝大多数,约占各类土壤总数的 93.8%。水稻土又以潴育型水稻土(黄泥土)为主,约占水稻土面积的 77.3%。昆山市在经济快速发展的长江三角洲地区具有重要的地位,并具有相当的典型性和代表性。

1.2 土壤样品的采集

本研究所用土壤样品采自位于我国东南沿海的经济快速发展的江苏省昆山市,分两组在该市不同地貌区取样。土样基本采自水稻土,部分为传统菜地和由水稻土改种的大棚菜地土壤,取样时兼顾地貌与附近工矿企业等因素对土壤的影响。用土钻在多点采样后组成混和土样,共采集土壤样点 126 个(计 249 个样品),采用随机并适当考虑均匀分布的原则,选取分析用于本文各形态含量测定的样品共 30 个,均取自表层 0~15 cm。样品经风干,研磨,过筛后贮于磨口广口瓶中备用。

1.3 土壤样品的测定

(1)土壤基本性质:土壤 pH 采用电位法^[14],有机质采用重铬酸钾法^[15],阳离子交换量(CEC)采用 EDTA-铵盐快速法^[15],质地采用英国马尔文土壤颗粒激光粒度仪进行测定。

(2)土壤 Ni 全量的测定:采用三酸($\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$)消化法制备待测液^[16],ICP 法测定。为保证分析质量,用国家地球化学标准样(GSS2、GSS5 和 GSS8)进行质量控制。

(3)土壤 Ni 不同形态的测定:Tessier 连续提取法^[17],中科院南京土壤研究所火焰原子吸收分光光度计测定。

(4)土壤有效态 Ni 含量的测定^[14]:采用 DTPA 提取($\text{DTPA}-\text{CaCl}_2-\text{TEA}$ 体系, $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 调节 pH7.3),土液比为 1:2,恒温 25°C 振荡,浸提时间为 2 h,过滤取上清液,中国科学院南京地理与湖泊研究所 ICP-AES 法测定。

各土样测定时重复 2 次,测定全量和形态的土样均过 100 目筛,测定土壤有效态含量的土样均过 20 目筛。

2 结果与分析

2.1 研究区土壤 Ni 含量特征与基本性质概况

如表 1 所示,昆山市土壤有效态 Ni 含量为 $0.25 \sim 2.38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值为 $1.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,变异系数为 39.91%。土壤全 Ni 含量为 $40.95 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,变异系数为

表 1 研究区农田土壤 Ni 含量特征($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 1 Character of the content of soil Ni in Kunshan City($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

特征值 Eigenvalue	有效态 Available	全量 Total	活化率 Available rate/%	可交换态 exchangeable	碳酸盐结合态 bound to carbonates	Fe-Mn 氧化物结合态 bound to iron and manganese oxides	有机质结合态 bound to organic matter	残渣态 residue
平均值 Average	1.31	40.95	3.38	0.54	0.10	1.31	2.80	36.20
标准差 ST.D	0.52	8.73	1.68	0.61	0.30	1.63	1.02	8.03
变异系数 Coefficient variance/%	39.91	21.32	49.65	112.46	299.52	124.68	36.64	22.19
最大值 Max	2.38	74.28	9.19	2.03	1.62	9.42	5.03	62.17
最小值 Min	0.25	25.86	0.51	0.01	0.01	0.35	1.08	20.15

21.32%, 土壤 Ni 的活化率为 0.51%~9.19%, 平均值为 3.38%, 变异系数为 49.65%, 表明土壤 Ni 活化率总体较低, 土壤 Ni 活化率差异较明显, 部分土壤 Ni 的环境风险相对较大^[8]。珠江三角洲典型区域农业土壤 Ni 平均值为 $27.79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Ni 的含量主要受成土母质的影响, 小于本研究区的 Ni 含量^[9]。

土壤重金属 Ni 各形态含量平均值相对大小顺序为残渣态>有机质结合态>铁锰氧化物结合态>可交换态>碳酸盐结合态, 残渣态含量明显高于其他形态, 占 88.16%, 所测各重金属元素碳酸盐结合态含量与可交换态含量相对较小, Ni 的可交换态含量稍大于碳酸盐结合态含量。这与该研究区内 Cu 的碳酸盐结合态含量稍大于 Cu 的可交换态含量略有出入^[20]。在成都平原采集 86 个土样对稻麦轮作下水稻土重金属形态特征研究结果表明: 残渣态>有机质结合态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态>可交换态^[21]。本研究结果与此基本一致。

本研究采用 SPSS 软件进行多元统计回归分析, 以相应元素的各形态含量为因变量 $y(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$, 选取的几个主要自变量中 x_1 代表 pH 值、 x_2 代表有机质含量(%)、 x_3 代表 <0.01 mm 粘粒含量(%)、 x_4 代表 CEC ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)、 x_5 代表土壤重金属全量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。偏相关系数(Partial Correlation)表示在排除其他变量的影响后, 自变量(x)与因变量(y)之间的相关程度, 可用作筛选自变量的指标, 即通过比较偏相关系数的大小, 判别哪些变量对因变量具有较大的影响力。

研究区内 0~15 cm 土壤 pH 值平均为 6.42, 变异系数 15.8%; 有机质含量平均为 2.83%, 变异系数 22.5%; <0.01 mm 粘粒含量平均为 31.59%, 变异系数 13.7%; CEC 平均为 $17.8 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 变异系数 13.7%^[22]。

2.2 土壤可交换态 Ni 含量影响因素定量分析

先用 SPSS 强行进入法(Enter 法)综合考虑所有因子对可交换态 Ni 含量的影响。

各因子对土壤可交换态 Ni 含量 $\hat{y}(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ 影响的多元回归方程为:

$$\hat{y}=2.086-0.403x_1-0.016 \ 1x_2+0.025 \ 2x_3+0.004 \ 3x_4+0.003 \ 16x_5$$

复相关系数 $R=0.854$, 判定系数 $R^2=0.730$, 经调整的 R^2 即 Adjusted $R^2=0.674$, 方程 F 值为 12.980, P 为大于 F 值的概率。方差分析结果表明, 当回归方程包含不同的自变量时, 其显著性概率值 <0.001, 拒绝总体回归系数均为 0 的假设, 因此回归方程应包括这 5 个自变量。常数项和 x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 、 x_5 的偏回归系数 t 的 P 分别为 0.031、<0.001、0.913、0.225、0.831、0.744, 从偏回归系数(t 值)看, 以 pH 值与可交换态 Ni 关系最为密切。方程的偏相关系数(Partial Correlation)是 $x_1(-0.783)>x_3(0.247)>x_5(0.067)>x_4(0.044)>x_2(-0.023)$, 说明 pH 值(x_1)对可交换态 Ni 含量的影响最大, pH 值为负效应, 即随着 pH 值的不断减小(酸化的进行), 可交换态 Ni 含量将不断上升, <0.01 mm 粘粒含量(x_3)影响次之, 全 Ni 含量(x_5)、CEC(x_4)和有机质含量(x_2)影响依次减小。

然后用 SPSS 逐步回归法(Stepwise 法)得出土壤可交换态 Ni 含量的主要影响因子。

按照所设定的 $P<0.05$ 一定进入方程, $P>0.1$ 一定不进入方程原则, pH 值(x_1)和 <0.01 mm 粘粒含量(x_3)先后进入方程, 则回归方程为:

$$\hat{y}=2.051-0.397x_1+0.030 \ 4x_3$$

复相关系数 $R=0.853$, 判定系数 $R^2=0.728$, 经调整的 R^2 即 Adjusted $R^2=0.708$, F 值为 36.170。方差分析结果表明, 其显著性概率值小于 0.001, 拒绝总体回归系数均为 0 的假设。常数项、 x_1 和 x_3 的偏回归系数 t 的 P 分别为 0.003、<0.001 和 0.048, 偏相关系数是 $x_1(-0.826)>x_3(0.370)$, 表明 x_1 (pH)和 x_3 (<0.01 mm 粘粒含量%)都是影响可交换态 Ni 含量的重要因素, 与前者呈极显著负相关 ($r=0.828>r_{0.01}=0.463, n=30$),

且指数模型比线性模型拟合更好(图 1),与后者呈显著正相关,又以 pH 成为影响可交换态 Ni 含量的最主要因素。pH 是影响有效态 Ni 含量的最主要因素^[18],而可交换态 Ni 含量是影响有效态 Ni 的最主要因素,二者呈极显著正相关^[23],因此控制土壤 pH 是降低土壤 Ni 环境风险的有效措施。

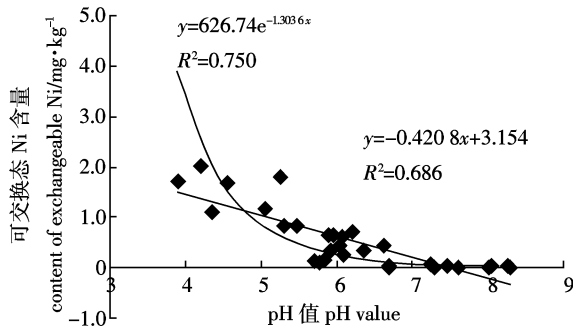


图 1 土壤可交换态 Ni 含量与 pH 值的关系

Figure 1 Relationship between the content of soil exchangeable Ni and soil pH

2.3 土壤碳酸盐结合态 Ni 含量影响因素定量分析

先用 SPSS 强行进入法(Enter)综合考虑所有因子对碳酸盐结合态 Ni 含量的影响。

各因子对土壤碳酸盐结合态 Ni 含量 $\hat{y}$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 影响的多元回归方程为:

$$\hat{y} = -0.521 + 0.00115x_1 - 0.130x_2 + 0.0114x_3 - 0.0173x_4 + 0.0218x_5$$

复相关系数 $R=0.845$, 判定系数 $R^2=0.714$, 经调整的 R^2 即 Adjusted $R^2=0.655$, 方程 F 值为 11.999, P 为大于 F 值的概率。方差分析结果表明, 当回归方程包含不同的自变量时, 其显著性概率值 <0.001 , 拒绝总体回归系数均为 0 的假设, 因此回归方程应包括这 5 个自变量。常数项和 x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 的偏回归系数 t 的 P 分别为 0.265、0.972、0.089、0.272、0.095、 <0.001 , 从偏回归系数(t 值)看, 以全 Ni 与碳酸盐结合态 Ni 关系最为密切。方程的偏相关系数(Partial Correlation) x_5 (0.678) $> x_2$ (0.340) $> x_4$ (-0.334) $> x_3$ (0.224) $> x_1$ (0.007), 说明全 Ni (x_5) 含量对碳酸盐结合态 Ni 含量的影响最大, 全 Ni 含量为正效应, 有机质含量 (x_2)、CEC (x_4) 和 <0.01 mm 粘粒含量 (x_3) 的影响次之, pH 值 (x_1) 的影响最小。

然后用 SPSS 逐步回归法(Stepwise 法)得出土壤碳酸盐结合态 Ni 含量的主要影响因子。

按照所设定的 $P < 0.05$ 一定进入方程, $P > 0.1$ 一定不进入方程原则, 全 Ni (x_5) 和有机质含量 (x_2) 先后进

入方程, 回归方程为:

$$\hat{y} = -0.496 - 0.159x_2 + 0.0242x_5$$

复相关系数 $R=0.820$, 判定系数 $R^2=0.673$, 经调整的 R^2 即 Adjusted $R^2=0.648$, F 值为 44.037。方差分析结果表明, 其显著性概率值 <0.001 , 拒绝总体回归系数均为 0 的假设。常数项、 x_2 和 x_5 偏回归系数 t 的 P 分别为 0.076、0.033 和 <0.001 , 偏相关系数是 x_5 (0.782) $> x_2$ (-0.456), 说明全 Ni (x_5) 和有机质含量 (x_2) 都是碳酸盐结合态 Ni 的重要影响因素, 全 Ni (x_5) 成为影响碳酸盐结合态 Ni 含量的最主要因素(图 2), 并呈极显著正相关 ($r=0.782 > r_{0.01}=0.463, n=30$)。

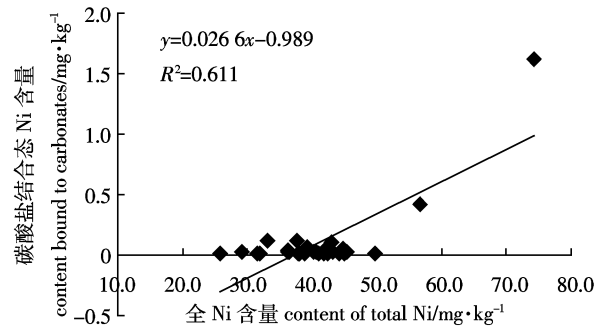


图 2 土壤碳酸盐结合态 Ni 含量与全 Ni 含量的关系

Figure 2 Relationship between the content of soil Ni bound to carbonates and the content of total Ni

2.4 土壤铁锰氧化物结合态 Ni 含量影响因素定量分析

先用 SPSS 强行进入法(Enter)考虑所有因子对铁锰氧化物结合态 Ni 含量的影响。

各因子对土壤铁锰氧化物结合态 Ni 含量 $\hat{y}$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 影响的多元回归方程为:

$$\hat{y} = -2.189 + 0.455x_1 - 0.844x_2 + 0.0195x_3 - 0.0709x_4 + 0.0838x_5$$

复相关系数 $R=0.815$, 判定系数 $R^2=0.663$, 经调整的 R^2 即 Adjusted $R^2=0.593$, 方程 F 值为 9.461, P 为大于 F 值的概率。方差分析结果表明, 当回归方程包含不同的自变量时, 其显著性概率值 <0.001 , 拒绝总体回归系数均为 0 的假设, 因此回归方程通过显著性检验, 包括这 5 个自变量。常数项和 x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 的偏回归系数 t 的 P 分别为 0.430、0.029、0.065、0.750、0.243、0.008, 从偏回归系数(t 值)看, 以全 Ni 与铁锰氧化物结合态 Ni 含量关系最为密切。方程的偏相关系数(Partial Correlation) x_5 (0.512) $> x_1$ (0.428) $> x_2$ (-0.367) $> x_4$ (-0.237) $> x_3$ (0.066), 说明以全 Ni (x_5) 含量对铁锰氧化物结合态 Ni 含量的影响最大, 全 Ni 含量为正效应, pH 值 (x_1) 和有机质含量 (x_2) 影响次之, CEC (x_4)

和<0.01 mm 粘粒含量(x_3)影响最小。

然后用 SPSS 逐步回归法(Stepwise)得出土壤铁锰氧化物结合态 Ni 含量的主要影响因子。

按照所设定的 $P<0.05$ 一定进入方程, $P>0.1$ 一定不进入方程原则, 全 Ni(x_5)、pH 值(x_1)和有机质含量(x_2)先后进入方程, 回归方程为:

$$\hat{y} = -3.107 + 0.517x_1 - 0.927x_2 + 0.0853x_5$$

复相关系数 $R=0.802$, 判定系数 $R^2=0.643$, 经调整的 R^2 即 Adjusted $R^2=0.602$, F 值为 15.632。方差分析结果表明, 其显著性概率值<0.001, 拒绝总体回归系数均为 0 的假设, 方程通过显著性检验。常数项、 x_1 、 x_2 和 x_5 的偏回归系数 t 的 P 分别为 0.119、0.005、0.038 和 0.001, 偏相关系数是 $x_5(0.583)>x_1(0.513)>x_2(-0.394)$, 说明全 Ni(x_5)、pH 值(x_1)和有机质含量(x_2)都是影响铁锰氧化物结合态 Ni 含量的重要因素, 以全 Ni(x_5)成为影响铁锰氧化物结合态 Ni 含量的最主要因素(图 3), 二者呈极显著正相关($r=0.629>r_{0.01}=0.463, n=30$)。

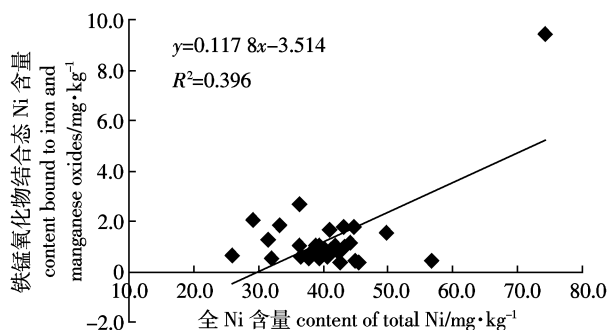


图 3 土壤铁锰氧化物结合态 Ni 含量与土壤全 Ni 含量的关系
Figure 3 Relationship between the content of soil Ni bound to iron and manganese oxides and the content of total Ni

2.5 土壤有机质结合态 Ni 含量影响因素定量分析

先用 SPSS 强行进入法(Enter)综合考虑所有因子对土壤有机质结合态 Ni 含量的影响。

各因子对有机质结合态 Ni 含量($\hat{y}$ (mg·kg⁻¹))影响的多元回归方程为:

$$\hat{y} = 0.526 + 0.401x_1 + 0.939x_2 - 0.0875x_3 + 0.0507x_4 - 0.0171x_5$$

复相关系数 $R=0.758$, 判定系数 $R^2=0.575$, 经调整的 R^2 即 Adjusted $R^2=0.487$, 方程 F 值为 6.499, P 为大于 F 值的概率。方差分析结果表明, 当回归方程包含不同的自变量时, 其显著性概率值为 0.001, 拒绝总体回归系数均为 0 的假设, 因此回归方程应包括这 5

个自变量。常数项和 x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 、 x_5 的偏回归系数 t 的 P 分别为 0.786、0.008、0.005、0.051、0.236、0.401, 从偏回归系数(t 值)看, 以有机质含量与有机质结合态 Ni 关系最为密切。方程的偏相关系数(Partial Correlation) $x_2(0.529)>x_1(0.509)>x_3(-0.386)>x_4(0.241)>x_5(-0.170)$, 说明以有机质(x_2)、pH 值(x_1)对有机质结合态 Ni 含量的影响最大, 有机质含量为正效应, <0.01 mm 粘粒含量(x_3)影响次之, CEC(x_4)和全 Ni(x_5)含量影响最小。

然后用 SPSS 逐步回归法(Stepwise 法)得出土壤有机质结合态 Ni 含量的主要影响因子。

按照所设定的 $P<0.05$ 一定进入方程, $P>0.1$ 一定不进入方程原则, <0.01 mm 粘粒含量(x_3)、pH 值(x_1)和有机质含量(x_2)先后进入方程, 回归方程为:

$$\hat{y} = 1.266 + 0.311x_1 + 1.034x_2 - 0.093x_3$$

复相关系数 $R=0.731$, 判定系数 $R^2=0.534$, 经调整的 R^2 即 Adjusted $R^2=0.480$, F 值为 9.937。方差分析结果表明, 其显著性概率值为<0.001, 拒绝总体回归系数均为 0 的假设。常数项、 x_1 、 x_2 和 x_3 偏回归系数 t 的 P 分别为 0.501、0.019、0.002 和 0.010, 偏相关系数是 $x_2(0.556)>x_3(-0.479)>x_1(0.441)$, 说明有机质含量(x_2)、<0.01 mm 粘粒含量(x_3)和 pH 值(x_1)都是影响有机质结合态 Ni 含量的重要因素, 其中又以有机质含量(x_2)成为影响有机质结合态 Ni 含量的最主要因素(图 4), 二者呈显著正相关($r=0.437>r_{0.05}=0.361, n=30$), 这不同于全 Cu 成为影响有机质结合态 Cu 含量的最主要因素^[20]。

2.6 土壤残渣态 Ni 含量影响因素定量分析

先用 SPSS 强行进入法(Enter 法)综合考虑所有因子对土壤残渣态 Ni 含量的影响。

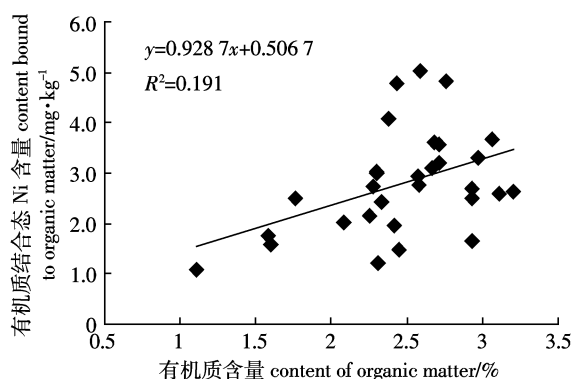


图 4 土壤有机质结合态 Ni 含量与土壤有机质含量的关系
Figure 4 Relationship between the content of soil Ni bound to organic matters and the content of organic matter

各因子对残渣态 Ni 含量 $\hat{y}$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 影响的多元回归方程为:

$$\hat{y}=0.078-0.453x_1+0.050x_2+0.031x_3+0.033x_4+0.909x_5$$

复相关系数 $R=0.981$, 判定系数 $R^2=0.962$, 经调整的 R^2 即 Adjusted $R^2=0.954$, 方程 F 值为 122.486, P 为大于 F 值的概率。方差分析结果表明, 当回归方程包含不同的自变量时, 其显著性概率值为 <0.001 , 拒绝总体回归系数均为 0 的假设, 因此回归方程应包括这 5 个自变量。常数项和 x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 的偏回归系数 t 的 P 分别为 0.986、0.174、0.944、0.755、0.733、 <0.001 , 从偏回归系数 (t 值) 看, 以全 Ni 与残渣态 Ni 关系最为密切。方程的偏相关系数 (Partial Correlation) $x_5(0.969) > x_1(-0.275) > x_4(0.070) > x_3(0.064) > x_2(0.014)$, 说明以全 Ni (x_5) 对残渣态 Ni 含量的影响最大, 全 Ni 含量为正效应, pH 值 (x_1) 和 CEC (x_4) 影响次之, <0.01 mm 粘粒含量 (x_3) 和有机质含量 (x_2) 影响最小。

然后用 SPSS 逐步回归法 (Stepwise 法) 得出土壤残渣态 Ni 含量的主要影响因子。

按照所设定的 $P < 0.05$ 一定进入方程, $P > 0.1$ 一定不进入方程原则, 全 Ni (x_5) 和 pH 值 (x_1) 先后进入方程, 回归方程为:

$$\hat{y}=1.960-0.544x_1+0.919x_5$$

复相关系数 $R=0.981$, 判定系数 $R^2=0.962$, 经调整的 R^2 即 Adjusted $R^2=0.959$, F 值为 603.377。方差分析结果表明, 其显著性概率值 <0.001 , 拒绝总体回归系数均为 0 的假设。常数项、 x_1 和 x_5 的偏回归系数 t 的 P 分别为 0.314、0.047 和 <0.001 , 偏相关系数是 $x_5(0.980) > x_1(-0.372)$, 说明全 Ni (x_5) 和 pH 值 (x_1) 都是影响残渣态 Ni 含量的重要因素, 与全 Ni (x_5) 呈正相关, 与 pH 呈负相关, 全 Ni (x_5) 成为影响残渣态 Ni 含量的最主要因素 (图 5), 残渣态 Ni 与全 Ni 含量达极显著正相关水平 ($r=0.978 > r_{0.01}=0.463, n=30$)。

本研究区另有研究采用 BCR 法提取重金属各形态, 结果表明, Ni 主要以残渣态存在, 不同形态的 Ni 元素受土壤理化性质的影响差异较大, 残渣态 Ni 含量主要受 FeO_x 含量和 MnO_x 含量 2 种土壤理化性质的影响^[24]。

3 结论与讨论

(1) 研究区内 30 个样本土壤有效态 Ni 含量为 0.25~2.38 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值为 1.31 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 变异系数

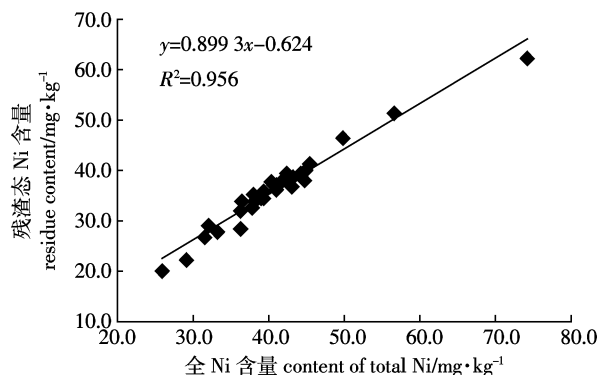


图 5 土壤残渣态 Ni 含量与全 Ni 含量的关系

Figure 5 Relationship between the content of soil residual Ni and the content of total Ni

为 39.91%, 土壤全 Ni 含量平均值为 40.95 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 土壤 Ni 的活化率为 3.38%。土壤 Ni 各形态含量平均值相对大小为残渣态 ($36.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > 有机质结合态 ($2.80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > 铁锰氧化物结合态 ($1.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > 可交换态 ($0.54 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、碳酸盐结合态 ($0.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 残渣态含量明显高于其他形态, 达 88.16%。

(2) pH 值和 <0.01 mm 粘粒含量都是影响可交换态 Ni 含量的重要因素, pH 值是影响可交换态 Ni 含量的最主要因素, 二者呈极显著负相关。全 Ni 含量和有机质含量都是碳酸盐结合态 Ni 含量的重要影响因素, 全 Ni 含量是影响碳酸盐结合态 Ni 含量的最主要因素, 并呈极显著正相关。全 Ni 含量、pH 值和有机质含量都是影响铁锰氧化物结合态 Ni 含量的重要因素, 全 Ni 含量是影响铁锰氧化物结合态 Ni 含量的最主要因素, 二者呈极显著正相关。 <0.01 mm 粘粒含量、pH 值和有机质含量都是影响有机质结合态 Ni 含量的重要因素, 有机质含量是影响有机质结合态 Ni 含量的最主要因素, 二者呈显著正相关。全 Ni 含量和 pH 值都是影响残渣态 Ni 含量的重要因素, 全 Ni 含量是影响残渣态 Ni 含量的最主要因素, 二者极显著正相关。

参考文献:

- [1] 王 云, 魏复盛, 杨国志, 等. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
WANG Yun, WEI Fu-sheng, YANG Guo-zhi, et al. Soil environment element chemistry[M]. Beijing: Environmental Science of China Press, 1995.
- [2] 赵其国. 解决我国东南沿海经济快速发展区资源与环境质量问题的刻不容缓——关于该区资源与环境质量问题的建议[J]. 土壤, 2001(3): 113-118.
ZHAO Qi-guo. It is no time to delay to solve the problem of resources

- and environment in the region with high economy development of Southeast China[J]. *Soils*, 2001(3):113-118.
- [3] 韩书成, 濮励杰. 江苏土地利用综合效益空间分异研究[J]. 长江流域资源与环境, 2008, 17(6):853-859.
HAN Shu-cheng, PU Li-jie. Spatial differentiation of comprehensive land use efficiency in Jiangsu Province[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2008, 17(6):853-859.
- [4] Wong S C, Li X D, Zhang G, et al. Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River delta, South China [J]. *Environmental Pollution*, 2002 (119):33-44.
- [5] 万红友, 周生路, 赵其国. 苏南经济快速发展区土壤重金属含量的空间变化研究[J]. 地理科学, 2005, 25(3):329-334.
WAN Hong-you, ZHOU Sheng-lu, ZHAO Qi-guo. Spatial variation of content of soil heavy metals in region with high economy development of south Jiangsu Province[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2005, 25(3):329-334.
- [6] Rafael C, Nicholas M D, Nicholas W L. Mobility of metals and metal-loids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 155(2):254-261
- [7] 马建军, 于凤鸣, 朱京涛. 潮土施镍对小白菜的生物效应及其临界值研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(3):64-67.
MA Jian-jun, YU Feng-ming, ZHU Jing-tao. Biological effects on Chinese cabbage and critical concentration of Ni application in the calcareous soil[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, 6(3):64-67.
- [8] 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 等. 长江三角洲地区土壤重金属生物有效性的研究——以江苏昆山市为例[J]. 土壤学报, 2008, 45(2):240-248.
ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, LI Jiang-tao, et al. Bioavailability of soil heavy metals in the Yangtze river delta: A case study of Kunshan city in Jiangsu Province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(2):240-248.
- [9] Neza F, Domen. The two-phase leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and electrochemical treatment of the washing solution [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9):1484-1491.
- [10] 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, 94:99-107.
- [11] 郑袁明, 陈同斌, 陈煌, 等. 北京市近郊区土壤镍的空间结构及分布特征[J]. 地理学报, 2003, 58(3):470-476.
ZHENG Yuan-ming, CHEN Tong-bin, CHEN Huang, et al. The satial structure and distribution of Ni contents in soils of suburbs of Beijing [J]. *Acta Geographica Sinica*, 2003, 58(3):470-476.
- [12] 蔡立梅, 马瑾, 周永章, 等. 珠江三角洲典型区农业土壤镍的空间结构及分布特征[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2008, 47(4):100-104.
CAI Li-mei, MA Jin, ZHOU Yong-zhang, et al. Spatial structure and distribution of Ni contents in agricultural soils in a typical area of the Pearl river delta, China[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2008, 47(4):100-104.
- [13] Liao Q L, Evans L J, Gu X Y, et al. A regional geochemical survey of soils in Jiangsu Province, China: Preliminary assessment of soil fertility and soil contamination[J]. *Geoderma*, 2007, 142:18-28.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000:12-14, 226-227.
LU Ru-kun. Analytical methods of soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000:12-14, 226-227.
- [15] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978:132-136, 169-177.
Institute of Soil Science, Chinese Cademy of Sciences. Methods for soil physical and chemical analysis[M]. Shanghai: Shanghai Sci and Tech Press, 1978:132-136, 169-177.
- [16] 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1996:85-86.
LIU Guang-song. Soil physical and chemical analysis&description of soil profiles[M]. Beijing: Standards Press of China, 1996:85-86.
- [17] Tessier A, Campbell P G, Bisson M. Sequential extration procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [18] 万红友, 周生路, 赵其国. 苏南经济快速发展区土壤有效态铅、镍含量影响因素及分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4):1566-1573.
WAN Hong-you, ZHOU Sheng-lu, ZHAO Qi-guo. Influencing factors and distributing characteristics of soil available Pb and Ni in the region with high economy development of south Jiangsu province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4):1566-1573.
- [19] 杨国义, 罗薇, 张天彬, 等. 珠江三角洲典型区域农业土壤中镍的含量分布特征[J]. 生态环境, 2007, 16(3):818-821.
YANG Guo-yi, LUO Wei, ZHANG Tian-bin, et al. The distribution of Ni contents in agricultural soils in the Pearl River Delta, China[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(3):818-821.
- [20] 万红友, 周生路, 赵其国. 苏南经济快速发展区土壤 Cu 形态含量影响因素定量分析[J]. 长江流域资源与环境, 2010, 19(4):438-444.
WAN Hong-you, ZHOU Sheng-lu, ZHAO Qi-guo. Quantitative analysis of influencing factors on chemical form of soil Cu in the region with high economy development of south Jiangsu province: A case study in Kunshan City[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2010, 19(4):438-444.
- [21] 王昌全, 代天飞, 李冰, 等. 稻麦轮作下水稻土重金属形态特征及其生物有效性[J]. 生态学报, 2007, 27(3):889-897.
WANG Chang-quan, DAI Tian-fei, LI Bing, et al. The speciation and bioavailability of heavy metals in paddy soils under the rice-wheat cultivation rotation[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(3):889-897.
- [22] 万红友, 周生路, 赵其国. 苏南典型区土壤基本性质的时空变化——以昆山市为例[J]. 地理研究, 2006, 25(2):303-310.
WAN Hong-you, ZHOU Sheng-lu, ZHAO Qi-guo. Study on spatial and temporal variability of soil basic properties in typical area of Southern Jiangsu Province: A case study in Kunshan City[J]. *Geographical Research*, 2006, 25(2):303-310.
- [23] 万红友. 苏南典型区土壤基本性质与重金属污染时空变化规律研究[D]. 南京: 南京大学博士学位论文, 2005.
WAN Hong-you. Study on spatial and temporal variability of soil basic property and heavy metals contamination in typical region of South Jiangsu Province[D]. Nanjing: Doctor Dissertation of Nanjing University, 2005.
- [24] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4):1266-1273.
ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, HUANG Ming-li, et al. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18 (4):1266-1273.