

吕悦风, 孙 华. 浙北某县域耕地土壤重金属空间分异特征、污染评价及来源分析[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(1): 95–102.

LÜ Yue-feng, SUN Hua. Spatial differentiation characteristics, pollution evaluation, and source analysis of heavy metals in farmland soil in a county in northern Zhejiang Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(1): 95–102.

浙北某县域耕地土壤重金属空间分异特征、 污染评价及来源分析

吕悦风, 孙 华*

(南京农业大学资源环境与城乡规划系, 南京 210095)

摘 要:以浙江省北部某产粮县的267个耕地土壤样本的5种土壤重金属As、Hg、Cr、Cd、Pb为研究对象,综合运用结合GIS手段、单因素、内梅罗综合评价法以及改进模糊综合评价法,分析研究区土壤重金属污染的空间分异、污染评价以及来源分析。结果表明:As、Hg、Cr、Cd、Pb平均含量分别为8.17、0.211、67.03、0.224、37.26 mg·kg⁻¹,均符合国家相应的土壤环境质量二级标准。土壤重金属半方差函数拟合块基比大小顺序为Hg>Pb>Cd>As>Cr,其中Pb、Cd、As、Cr处于中等程度相关,Hg则表现出了较弱的空间相关性,受人类活动影响较大。该县土壤整体清洁,仅少数样点出现污染情况。这部分污染主要分布在县城周边,以Hg–Cd复合污染的形式存在,主要来源于工矿企业长期燃煤导致的粉尘挥发以及当地蓄电池产业发展所带来的负面影响。

关键词:重金属;空间分异;耕地土壤;模糊综合评价法;GIS

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672–2043(2019)01–0095–08 doi:10.11654/jaes.2018–0373

Spatial differentiation characteristics, pollution evaluation, and source analysis of heavy metals in farmland soil in a county in northern Zhejiang Province, China

LÜ Yue-feng, SUN Hua*

(Department of Resource Environment and Urban and Rural Planning, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: The evaluation of heavy metal pollution and spatial pattern characteristics on cultivated land is of great significance for regional farmland protection and agricultural product safety. Five kinds of soil heavy metals, As, Hg, Cr, Cd, and Pb, from 267 soil samples in a grain producing county of northern Zhejiang Province were analyzed. GIS technology, the single factor and Nemero indexes, and an improved fuzzy comprehensive evaluation method were used to analyze the spatial differentiation, pollution assessment, and source analysis of heavy metal pollution in the study area. The results showed that the average contents of As, Hg, Cr, Cd, and Pb were 8.17, 0.211, 67.03, 0.224, and 37.26 mg·kg⁻¹, respectively, which were all in line with the secondary grade standard of national soil environmental quality. The soil heavy metal block ratio of semivariance function fitting results showed that Hg>Pb>Cd>As>Cr, where Pb, Cd, As, and Cr were moderately related. At the same time, Hg showed a weaker spatial correlation, which is greatly influenced by human activities; the soil in this county was pretty clean and only a few samples were polluted. Pollution mainly occurred in the surrounding areas of the county town, and existed in the form of Hg–Cd multiple contamination. This pollution was mainly due to dust settlement caused by long-term coal combustion in local industrial and mining enterprises, as well as the development of the local battery industry.

Keywords: heavy metals; spatial differentiation; cultivated soil; fuzzy comprehensive evaluation method; GIS

收稿日期:2018–03–21 录用日期:2018–06–12

作者简介:吕悦风(1993—),男,浙江杭州人,硕士研究生,主要研究方向为环境评价与地理信息系统。E-mail:373104707@qq.com

*通信作者:孙 华 E-mail:sh@njau.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41371484);公益性行业(农业)科研专项经费项目(201503121);广东省环境污染控制与修复技术重点实验室开放基金资助项目(2018K01)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41371484); Public Welfare Industry (Agriculture) Special Funds for Scientific Research Projects (201503121); The Research Foundation Program of Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology (2018K01)

据原环保部和原国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国整体耕地土壤环境质量堪忧,其中以重金属造成的污染最为严重^[1]。目前由重金属污染导致我国每年粮食减产超过1000万t,直接经济损失高达200亿元,同时镉米、砷毒、血铅等重金属污染事件更是带来了经济利益和人类健康的双重损害,土壤重金属污染已成为社会各界关注的热点^[2-3]。土壤重金属污染比较复杂,污染来源多途径,既有来自区域地球化学与成土过程的内源影响,又有工矿企业快速发展和农业生产等人为活动的外源影响,而且不同重金属元素的空间分布特点差异较大,常规方法又往往难以清晰描述。土壤重金属污染的评价方法多种多样,归纳起来主要有:得分指数法^[4]、富集因素法^[5]、模糊综合评价法^[6-7]、地累积指数法^[8]、BP神经网络模型^[9]等等,这些评价方法依托相关标准,通过量化各类重金属污染得分对点位污染情况进行分等定级。近年来,地统计学的快速发展推动了土壤重金属空间分布特征方面的研究,可以从空间角度对重金属来源与影响作出解释^[10]。我国的重金属污染调查、分析评价与治理大多以县域为单位开展,因此,研究县域范围土壤重金属的含量与空间分布特征,综合污染评价对耕地保护利用、污染治理与农产品安全生产具有重要的现实意义与指导作用^[11]。

本文选择浙江省北部一个典型的农业产粮大县为研究对象,通过采样与检测As、Hg、Cr、Cd、Pb五种重金属的含量,结合地统计学与GIS技术,从数值统计、空间分布特征与污染评价等方面深入探索研究区耕地土壤重金属污染与成因。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于浙江省北部,地理坐标为北纬30°43′~31°11′,东经119°33′~120°06′,总面积1430 km²,其中耕地面积443.7 km²。该区域地属亚热带气候,光照充足、气候温和、雨热同季、温光协调,年平均气温15.6℃,年降水量达到1309 mm,土壤以水稻土与红壤为主,主要由河流冲积母质、石质低山丘陵残积母质发育而来^[13-14]。研究区域总体农业生产水平较高,是重要的粮油鱼桑基地^[14],区域内工矿企业尤其是耐火材料、石矿、水泥、蓄电池等产业发展成熟^[12]。

1.2 样品采集与分析

土壤样品采集时间为2015年6月,综合考虑连片

耕地面积大小、种植方式与土壤类型,共采集水田土壤有效采样点87个,旱地土壤有效采样点180个(用土钻垂直取0~20 cm耕层土样),采样点总计267个,具体分布如图1所示。

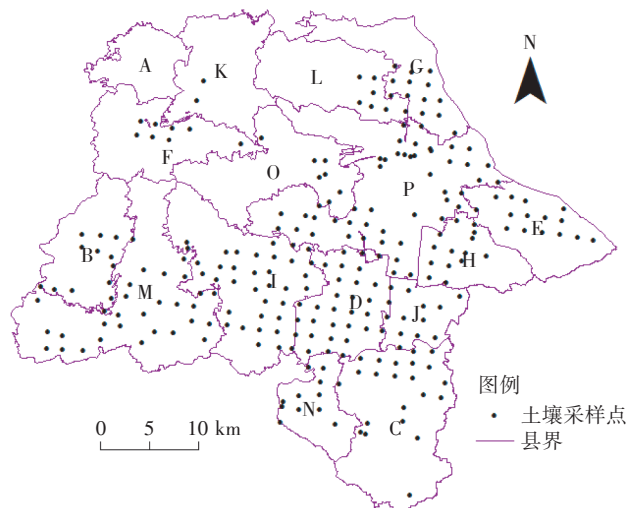


图1 研究县区土壤采样点分布图

Figure 1 Distribution of soil sampling points in the county area

样本通过风干与粗筛后,用木棍碾碎,使其全部通过2 mm的尼龙筛后充分混合待测。As、Hg含量分析用原子荧光光谱法(GBT 22105—2008);Pb、Cd含量分析用石墨炉原子吸收光谱法(GB/T 17141—1997);Cr含量分析用火焰原子吸收光谱法(NY/T 1121.21—2006)^[15],测定过程中,所有样品均平行试验2次,且相对误差控制在5%范围内,确保实验结果真实可信。

1.3 土壤重金属污染评价方法

1.3.1 单因子及内梅罗污染指数法

土壤中某一重金属元素污染评价常采用单因子污染指数法。其计算公式如下:

$$P_i = C_i / S_i \quad (1)$$

式中: P_i 为土壤中重金属元素*i*的环境质量指数; C_i 为污染物实测浓度; S_i 为土壤环境质量标准。

单因子污染指数只能反映单个污染物对土壤的污染程度,不能综合反映土壤整体污染状况^[16]。而综合污染指数法(又称内梅罗综合污染指数法)既考虑了单因子污染指数的平均值以及最高值,又能突出多种污染物的综合作用。综合污染指数法计算公式如下:

$$P_{\text{综}} = \sqrt{(P_{\text{ave}}^2 + P_{\text{max}}^2) / 2} \quad (2)$$

式中: $P_{\text{综}}$ 为内梅罗综合指数, P_{ave} 与 P_{max} 分别为单因子污染指数中的平均值与最大值。综合评价指数分级

标准见表1,土壤重金属标准见表2。

1.3.2 改进的模糊综合评价法

土壤重金属污染具有很强的渐变性与模糊性,而模糊综合评价法能够很好地消除污染因子间相互作用带来的误差影响^[6],因此该方法被广泛运用于以采样点为评价主体的重金属污染评价中。由于传统模糊综合评价法通过人为设定权重评价各类重金属污染分级,客观性较弱,也无法反映某些低浓度高毒性污染物的影响程度^[5]。为此,本研究引入熵值法的研究思路与毒性响应系数的概念,构建基于污染物毒性系数与熵值法加权改进的模糊综合评价法,使之能更加准确地反映重金属污染的实际情况与影响,改进后的模糊综合评价方法构建如下:

(1)隶属函数设定:本文利用降半梯形分布设定分段隶属函数,构建因子评价矩阵。

一级土壤重金属环境质量的隶属度函数可以用公式3表示:

$$r_{ij}=\begin{cases}1 & X_i\leq S_{i,j}\\(S_{i,j+1}-X_i)/(S_{i,j+1}-S_{i,j}) & S_{i,j}<X_i\leq S_{i,j+1}\\0 & X_i>S_{i,j+1}\end{cases}\quad (3)$$

污染因子从2级到j级的隶属度函数可以用公式

4表示:

$$r_{ij}=\begin{cases}0 & X_i\leq S_{i,j-1},X_i\geq S_{i,j+1}\\(X_i-S_{i,j-1})/(S_{i,j}-S_{i,j-1}) & S_{i,j-1}<X_i\leq S_{i,j}\\(S_{i,j+1}-X_i)/(S_{i,j+1}-S_{i,j}) & S_{i,j}<X_i\leq S_{i,j+1}\end{cases}\quad (4)$$

第j级的隶属度函数详见公式5:

$$r_{ij}=\begin{cases}0 & X_i\leq S_{i,j-1}\\(X_i-S_{i,j-1})/(S_{i,j}-S_{i,j-1}) & S_{i,j-1}<X_i\leq S_{i,j}\\1 & X_i\geq S_{i,j}\end{cases}\quad (5)$$

将各单因子评价集的隶属度组成单因子评价矩阵R:

$$R=\begin{bmatrix}r_{11}&\cdots&r_{1m}\\\cdots\\\cdots\\r_{n1}&\cdots&r_{nm}\end{bmatrix}\quad (6)$$

式中: X_i 为土壤中第*i*个重金属因子含量的实测值; $S_{i,j}$ 为第*i*个重金属评价因子对应的第*j*级评价标准值;*m*为设定的整数目,1<*m*<=*j*。以本研究地区土壤背景值^[17]、《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ-233—2006)和《土壤环境质量标准》(GB 15618—2018)作为主要评价依据,构建土壤样点重金属污染程度三级标准^[6],即*j*=3。

(2)权重向量设定:考虑到熵权法能够根据决策

表1 综合评价指数分级标准

Table 1 Comprehensive evaluation index grading standard

污染等级 Class of pollution	污染程度 Degree of pollution	污染水平 Pollution level	评价指数 Evaluation index	
			P_i	$P_{\text{综}}$
I	安全	清洁	$P_i\leq 1.0$	$P_{\text{综}}\leq 0.7$
	警戒级	尚清洁	$1.0 < P_i\leq 2.0$	$0.7 < P_{\text{综}}\leq 1.0$
II	轻污染	土壤污染物超过背景值,作物开始受到污染	$2.0 < P_i\leq 3.0$	$1 < P_{\text{综}}\leq 2$
III	中污染	土壤、作物受到中度污染	$3.0 < P_i\leq 5.0$	$2 < P_{\text{综}}\leq 3$
IV	重污染	土壤、作物受到严重污染	$P_i > 5.0$	$P_{\text{综}} > 3$

表2 土壤重金属元素相关标准(mg·kg⁻¹)

Table 2 Soil heavy metal elements related standards(mg·kg⁻¹)

重金属 Heavy metal	I类(背景值) Grade I (Background value)	II类(食用农产品产地环境质量评价标准) Grade II (Environmental quality evaluation standards for farmland of edible agricultural products)	III类(GB 15618—2018中二级标准) Grade III (The standard of level two in GB 15618—2018)
As	7.59	30	40
Cd	0.152	0.3	0.5
Cr	77.55	150	250
Pb	30.35	50	80
Hg	0.16	0.25	0.5

注:由于样本点pH值在3.86~7.27之间分布,整体跨度较大,故选用《食用农产品产地环境质量评价标准》pH范围中的最高标准以及《土壤环境质量标准》pH值范围内的最低标准,以形成等级差异。

Note: Due to the sample pH value distribution between 3.86~7.27, The total span is large, so we choose the highest standard in the range of pH of the environmental quality assessment of edible agricultural products, and the minimum standard in the pH value of soil environmental quality standard, so as to form grade difference.

者信息量大小确定各重金属评价因子权重,能有效消除最大值与异常值的相关影响,同时毒性响应系数可以更好地体现不同浓度与毒性重金属产生的综合影响^[18],因此本研究引入熵权法与毒性响应系数,对传统模糊综合评价法中的权重向量设定进行改进,使最终的评价结果更为合理客观。具体步骤如下:

第一步:构建原始数据向量矩阵:

$$X=(x_{ij})_{m \times n}, 1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n \quad (7)$$

式中: x_{ij} 为第*i*个采样点第*j*项污染物因子的实测浓度。

第二步:标准化处理,将污染物浓度与毒性响应系数加权叠加的和进行归一化处理。

$$P_i = \frac{C_i/T_i}{\sum_{i=1}^n C_i/T_i} \quad (8)$$

$$C_i = \frac{x_{ij}/\sum_{j=1}^m s_{ij}}{\sum_{i=1}^n \frac{x_{ij}}{\sum_{j=1}^m s_{ij}}} \quad (9)$$

式中: P_i 与 C_i 均为过程向量且 $\sum_{i=1}^n C_i = 1$ 、 $\sum_{i=1}^n r_i = 1$, T_i 为重金属*i*的毒性响应系数^[19],其中 $T_{As}=10$ 、 $T_{Hg}=40$ 、 $T_{Cr}=2$ 、 $T_{Cd}=30$ 、 $T_{Pb}=5$;

考虑到熵值计算中 $P_{ij}=0$ 时 $\ln P_{ij}$ 没有意义,需要对 P_{ij} 进行修正:

$$P'_{ij} = P_{ij} + 1 \quad (10)$$

第三步:计算各指标的熵值和权重:

$$e_j = (-\sum_{i=1}^m P'_{ij} \ln P'_{ij}) / \ln m \quad (11)$$

$$W_j = (1 - e_j) / (n - \sum_{j=1}^m e_j) \quad (12)$$

式中: e_j 表示第*j*个重金属因子的信息熵; W_j 表示第*j*个重金属因子的指标权重。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量统计分析

对267个土样中的As、Hg、Cr、Cd、Pb五种重金属元素进行描述性统计(表3)。五种重金属元素的含量均值分别为8.17、0.211、67.03、0.224、37.26 mg·kg⁻¹,均符合国家土壤环境质量二级标准,同时各重金属中位数值均小于平均值,浓度整体偏向最小值方向。

通过标准差与均值的比值可以有效反映各采样点平均变异程度。五种重金属变异系数分别为0.37、0.52、0.19、0.63、0.20,其中重金属元素Cd、Hg变异系数较大,空间变异相对显著,属于强变异,易受人为活动影响;Pb、Cr的变异系数较小,分别为0.20和0.19,空间变异相对不显著,属于弱变异,说明这两种元素受外界影响较小,可能具有一定的同源性。

2.2 土壤重金属污染空间分异特征

2.2.1 重金属元素正态性检验

自然背景下,土壤中的元素含量一般呈正态分布或对数正态,但在人为活动的干扰下会造成土壤元素含量的偏态分布。可以运用半方差分析进行空间分异研究,但前提需对数据进行正态分布检验以减小数据本身带来的估计误差。本研究采用非参数检验法检验数据正态性,并对无法通过K-S检验的重金属做对数转换后再次进行K-S检验,检验结果见表4。

结果显示:研究区内的各类重金属都呈现一定程度的右高偏,说明当地土壤存在一定程度的重金属元素的富集现象。其中Cr元素通过K-S检验($P>0.05$),符合正态分布,As、Hg、Cd、Pb元素经过对数转换后可以通过K-S检验,分布类型属于对数正态分布。

2.2.2 土壤重金属空间异质性分析

采用地统计学软件GS+9.0,选择线性(Linear)、球状(Spherical)、指数(Exponential)、高斯(Gaussian)

表3 研究区域土壤重金属元素描述性统计($n=267$)

Table 3 Descriptive statistics of heavy metal elements in the study area($n=267$)

重金属元素 Heavy metal	极小值 Minimum value /mg·kg ⁻¹	极大值 Maximum value/mg·kg ⁻¹	均值 Mean value/ mg·kg ⁻¹	中值 Median/mg·kg ⁻¹	标准差 Standard deviation/mg·kg ⁻¹	变异系数 CV	平均污染程度 Average pollution degree	背景值 Background value/mg·kg ⁻¹
As	3.66	29.9	8.17	7.65	3.04	0.37	1.14	7.59
Hg	0.061	0.944	0.211	0.192	0.11	0.52	1.50	0.16
Cr	28	109	67.03	65.8	12.79	0.19	0.84	77.6
Cd	0.024	1.41	0.224	0.212	0.14	0.63	1.59	0.152
Pb	23.0	81.5	37.26	36.5	7.39	0.20	1.28	30.4

表4 土壤重金属含量数据分布特征参数及其K-S检验

Table 4 Soil heavy metal content data distribution parameter and K-S test pressure

重金属元素 Heavy metal	原始数据			对数转换			分布类型 Distribution type
	偏度 Skewness	峰度 Kurtosis	K-S 检验 P 值 L-K-S test P value	偏度 Skewness	峰度 Kurtosis	K-S 检验 P 值 L-K-S test P value	
As	3.35	21.06	0	0.75	5.96	0.062	对数正态
Hg	2.83	16.70	0.001	0.24	3.78	0.667	对数正态
Cr	0.05	3.16	0.396	—	—	—	正态
Cd	3.98	29.77	0	-0.54	5.60	0.010	对数正态
Pb	1.83	9.78	0	0.69	5.11	0.009	对数正态

四种模型对土壤重金属进行空间拟合,并根据拟合度 R^2 值、残差平方和RSS为依据选取拟合度最好的模型(表5)。

根据半方差函数拟合模型可知,As、Hg、Cr的最佳拟合模型为指数模型,Cd最佳拟合模型为高斯模型,Pb最佳拟合模型为球状模型。拟合模型反映了土壤重金属的空间分布特征,其空间变异主要由其所处的区域因素与人类社会经济活动因素等共同作用决定。比较五种重金属的块金值/基台值(其值大小反映了系统变量的空间相关程度)可以发现,As、Hg、Cr、Cd、Pb的块基比 $C_0/(C+C_0)$ 分别为0.352、0.780、0.315、0.413与0.446,Hg元素的块基比大于0.75,属于空间弱相关,其空间变异受随机因子影响显著,较易受到外源污染物影响。As、Cr、Cd、Pb的块基比均

处于0.25~0.75之间,区域内这些重金属元素除了受内在成土因子影响之外,也受到了一些外在因子(耕作、施肥、人为污染)的相对影响。

2.3 土壤重金属污染评价

根据土壤pH与重金属测定数据,结合相关土地质量评价标准,计算得到单因子污染物指数法与内梅罗综合指数法下的污染指数值(表6)。根据结果可知:单因子指数 P_i 均值均小于1,由大到小顺序为 $Hg>Cd>Pb>As>Cr$;整体内梅罗综合指数 $P_{综}$ 为0.631<1,研究区重金属含量较低,整体符合农业部土壤环境质量二级标准,属于清洁水平;对比污染点位可知,As、Hg、Cr、Cd、Pb超标样点数量分别为1、26、0、16、0个,污染主要以Hg、Cd为主;比较污染程度可知,污染主要为轻微污染,污染程度较低。与环境保护部公布的

表5 土壤重金属的半方差函数模型类型及参数

Table 5 The type and parameters of the semi variance function model of heavy metals in soil

重金属元素 Heavy metal	拟合模型 Theoretical model	块金值 C_0 Nugget	基台值 $C+C_0$ Sill	块基比 $C_0/(C+C_0)$ Nugget per sill	变程/m Range	拟合度 R^2 Coefficient of determination	残差平方和RSS Residual error
As	Exponential	0.040 6	0.115 2	0.352	37 470.0	0.964	1.67×10^{-4}
Hg	Exponential	0.076 5	0.098 1	0.780	65 850.0	0.955	1.053×10^{-3}
Cr	Exponential	0.008 5	0.027 0	0.315	20 100.0	0.950	1.55×10^{-5}
Cd	Gaussian	0.132 8	0.321 6	0.413	23 451.9	0.980	1.195×10^{-3}
Pb	Spherical	0.015 1	0.034 0	0.446	15 950.0	0.943	2.768×10^{-5}

表6 基于单因子与内梅罗指数法的重金属污染评价结果

Table 6 Evaluation of heavy metal pollution based on single factor and Nemerow index method

评价指标 Evaluating indicator	最小值 Minimum value	最大值 Maximum value	均值 Mean value	点位超标率/% Point rate exceeding standard rate	轻微污染/% Minor pollution	轻度污染/% Mild pollution	中度污染/% Moderate pollution	重度污染/% Severe pollution
单因子指数	As	0.122	1.196	0.284	0.4	—	—	—
	Hg	0.098	3.103	0.651	9.7	8.2	1.1	0.4
	Cr	0.112	0.436	0.261	0	—	—	—
	Cd	0.080	3.180	0.624	6.0	4.1	1.5	0.4
	Pb	0.146	0.863	0.384	0	—	—	—
$P_{综}$	0.236	2.354	0.631	6.0	5.2	0.8	—	—

《全国土壤污染状况调查公报》结果相比,该县 Hg 的点位超标率达到 9.7%,高于全国平均水平,Cd 的点位超标率达到 6.0%,接近全国平均水平,As、Cr、Pb 元素较为清洁。

为了进一步反映土壤重金属污染空间分布,准确描述重金属的空间分布特征及地理位置,通过 Arc-GIS 的空间插值得到重金属污染分布情况(图 2)。研究区域内属清洁土地占全县土地面积的 74.96%,同时也有 21.90% 的耕地土壤重金属污染已处于“警戒级”与“尚清洁”状态,需要引起相关部门的重视。另有 3.14% 的土地出现轻度污染及以上等级,出现的污染区域主要以该县政府所在地的 P 镇(实地调查发现该镇是研究区内电镀与蓄电池行业重点分布区块)以及南部工业重镇 C 镇为中心向外呈现面状分布。

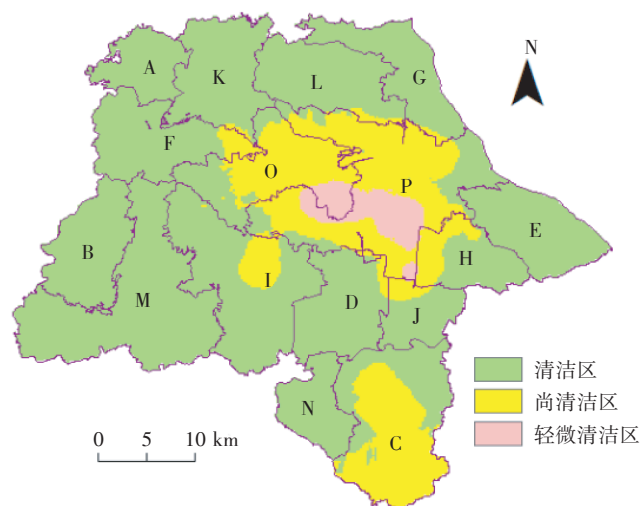


图2 内梅罗指数空间分布

Figure 2 Spatial distribution of Nemero exponent

由于内梅罗综合指数法在评价过程中会突出污染指数最大的污染物对环境质量的影响和作用,故此方法对环境质量评价的灵敏度欠佳,会在一定程度上增加重度污染的范围。为此,本文进一步用模糊综合评价法,对采样点污染程度进行计算分析。结果如图 3 所示,在研究区 267 个采样点中,有 9 个样点偏向Ⅲ级标准,178 个样点偏向Ⅱ级标准,80 个样点偏向Ⅰ级标准。由此可见研究区内大部分土壤采样点符合国家《食用农产品产地环境质量评价标准》,仅有少量采样点偏向Ⅲ级标准,存在一定的污染情况。这与内梅罗污染评价的结果基本一致,进一步说明研究区内土壤整体状况良好,仅少量污染主要分布在蓄电池与电镀行业等密集分布的县城周围,且污染主要以 Hg-

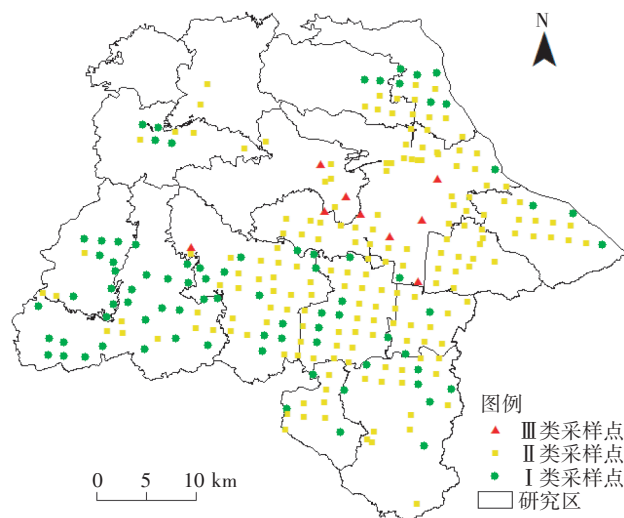


图3 模糊综合评价法不同等级样点分布

Figure 3 Different grade point distribution of fuzzy comprehensive evaluation method

Cd 元素伴生的形式存在。

2.4 土壤重金属来源分析

2.4.1 重金属相关性与主成分分析

不同重金属元素之间存在相互联系,并能通过元素间的相关性得到体现。观察表 7 重金属相关性分析可发现,Cd-As、Cd-Hg、Pb-As、Pb-Hg、Pb-Cd 在 0.01 或 0.05 水平上显著相关,其相关系数分别为 0.167、0.121、0.240、0.140 与 0.480。考虑到皮尔逊系数表示的是线性相关性系数,可以说明除 Cr 元素外,其他四种重金属元素之间存在更为复杂的非线性关联。为了更精确地判断重金属来源,有必要作重金属元素进一步的验证分析。

借助因子分析,能够将多个变量进行简化,可用于进一步分析土壤重金属的具体来源。经过主成分分析后得到各重金属因子分析结果(表 8)。由于重金属元素种类较少,评价结果中前 2 个因子能反映 5 种重金属 61.39% 的相关信息。第 1 因子的贡献率为

表7 土壤重金属相关性分析(n=267)

Table 7 Heavy metal correlation analysis(n=267)

	As	Hg	Cr	Cd	Pb
As	1				
Hg	0.058	1			
Cr	0.076	-0.087	1		
Cd	0.167**	0.121*	-0.031	1	
Pb	0.240**	0.140**	0.101	0.480**	1

注:*表示在 0.05 水平(双侧)相关,**表示在 0.01 水平(双侧)相关。
Note: * indicated significant correlation at the 0.05 level (bilateral) correlation, ** indicated significant correlation at the 0.01 level (bilateral).

表8 土壤重金属最大方差法旋转成分矩阵

Table 8 The rotation component matrix of the soil heavy metal maximum variance method

元素 Elements	第一主成分 First principal component	第二主成分 Second principal component
As	0.297	0.682
Hg	0.516	-0.564
Cr	0.374	0.561
Cd	0.792	-0.155
Pb	0.909	0.001
特征值	1.948	1.121
方差贡献率/%	38.97	22.42
累积贡献率/%	38.97	61.39

38.97%,因子在元素Hg、Cd、Pb的含量上有较高的正载荷,第2因子的贡献率为22.42%,因子在元素As、Cr的含量上有较高的正载荷。

2.4.2 重金属来源解析

依据因子分析结果,可将当地重金属污染划分为As-Cr复合污染以及Hg-Pb-Cd复合污染两类,结合相关文献资料以及当地实际调查,可以将两类复合污染归因于不同的来源。

(1)农业源污染。该县作为国家粮油大县以及长江三角洲商品粮基地,属化肥、农药的高投入区。长期施用化肥导致土壤中Cr元素的积累,除草剂、杀虫剂、畜禽粪便以及城市垃圾都会导致As元素的富集。因此,除当地成土母质等自然因素外,其As-Cr元素复合污染主要来源于农业生产过程中。

(2)工业源污染。该县工业发达,整体工业产业以耐火材料、水泥、蓄电池、电镀、采矿业等为主。作为“中国耐火之乡”的研究区内各类耐火炉窑企业众多,年均煤炭消耗量数千吨,长期的人为燃煤排放产生了大量的粉尘,最终以大气干湿沉降的形式污染土壤,造成该县土壤中Hg元素的大量累积。另外,该县作为全国最大的蓄电池产业生产基地和集散地,蓄电池行业蓬勃发展时期,蓄电池企业超过百家。在蓄电池的生产与回收过程中,难免会有含Hg、Pb、Cd的废水废料向外排放,从而对当地耕地土壤环境造成污染。

2.4.3 重金属变化趋势分析

相关学者^[12,20]分别于2003年和2013年对该研究区进行了耕地土壤重金属研究,通过两期数据与本研究对比可知,耕层土壤中的Cr、Cd浓度并未发生显著性变化,Pb、Hg元素含量虽然在均值上出现了少量升高(Pb、Hg元素含量分别由2003年的33.32 mg·kg⁻¹

与0.16 mg·kg⁻¹上升至本研究于2015年测得的37.26 mg·kg⁻¹与0.211 mg·kg⁻¹),但主城区与工矿企业周边测定样点的超标幅度较过往出现了显著的下降。这可归因于2004年与2011年相继颁布的环境保护政策对当地以铅蓄电池厂为主的工矿企业进行大规模的整治和转型优化,淘汰关闭了一大批落后不达标企业,致使铅汞元素点排放量大幅减少;同时,研究区内铅汞元素均值的增加也很好说明了重金属污染存在着一定的累积性与滞后性,单纯的污染物减排并不能从根本上解决重金属的污染问题,需协同一些污染治理的技术与措施,从多方面共同提升耕地土壤质量。

此外,当地As元素的平均含量呈现出持续上升态势,这可能与当地化肥投入与畜禽粪便排放紧密相关,加之土壤重金属污染又存在累积性与不可逆性,致使当地As污染日趋严重,需引起相关部门高度重视。

3 结论

(1)研究区耕地土壤整体清洁,绝大部分样点符合国家《食用农产品产地环境质量评价标准》,仅小部分点位出现污染状况。这些点位主要分布在该县县城周围,并主要以Hg-Cd污染的形式存在。

(2)研究区土壤中的As、Cr元素的积累主要受农药化肥施用、畜禽粪便排放及成土母质等共同作用,土壤中的重金属Hg、Pb、Cd元素的富集主要来源于工矿企业长期燃煤导致的粉尘挥发沉降以及当地蓄电池产业发展带来的污染影响。研究区农业面源污染排放呈现不断加重的趋势,工业源污染排放则已经得到一定的控制。

参考文献:

- [1] 蔡美芳,李开明,谢丹平,等.我国耕地土壤重金属污染现状与防治对策研究[J].环境科学与技术,2014,37(增刊2):223-230.
CAI Mei-fang, LI Kai-ming, XIE Dan-ping, et al. The status and protection strategy of farmland soils polluted by heavy metals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(Suppl2):223-230.
- [2] 刘需珈,吴克宁,罗明,等.农用地土壤重金属超标评价与安全利用分区[J].农业工程学报,2016,32(23):254-262.
LIU Pei-jia, WU Ke-ning, LUO Ming, et al. Evaluation of agricultural land soil heavy metal elements exceed standards and safe utilization zones[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(23):254-262.
- [3] 杨军,陈同斌,雷梅,等.北京市再生水灌溉对土壤、农作物的重金属污染风险[J].自然资源学报,2011,26(2):209-217.

- YANG Jun, CHEN Tong-bin, LEI Mei, et al. Assessing the effect of irrigation with reclaimed water; The soil and crop pollution risk of heavy metals[J]. *Journal of Natural Resources*, 2011, 26(2):209-217.
- [4] 夏敏, 赵炳梓, 张佳宝. 基于GIS的黄淮海平原典型潮土区土壤重金属积累研究[J]. *土壤学报*, 2013, 50(4):684-692.
- XIA Min, ZHAO Bing-zi, ZHANG Jia-bao. GIS-based research on soil heavy metal accumulation in a fluvo-aquic soil area typical of the Huang-Huai-Hai Plain[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(4):684-692.
- [5] 于洋, 高宏超, 马俊花, 等. 密云县境内潮河流域土壤重金属分析评价[J]. *环境科学*, 2013, 34(9):3572-3577.
- YU Yang, GAO Hong-chao, MA Jun-hua, et al. Analysis and evaluation of heavy metals along the Chaohe River in Miyun County[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9):3572-3577.
- [6] 张金婷, 谢贵德, 孙华. 基于改进模糊综合评价法的地质异常区土壤重金属污染评价:以江苏灌南县为例[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(11):2107-2115.
- ZHANG Jin-ting, XIE Gui-de, SUN Hua. Evaluation of soil heavy metal pollution of geological anomaly area based on improved fuzzy comprehensive evaluation method: A case study of Guannan in Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(11):2107-2115.
- [7] 陈晓杰, 何政伟, 薛东剑. 基于模糊综合评价的土壤环境质量研究:以九龙县里伍铜矿区为例[J]. *水土保持研究*, 2012, 19(1):130-133.
- CHEN Xiao-jie, HE Zheng-wei, XUE Dong-jian. Study on soil environmental quality based on Fuzzy comprehensive evaluation: A case study of Liwu copper area in Jiulong county[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2012, 19(1):130-133.
- [8] 朱爱萍, 陈建耀, 江涛, 等. 北江流域横石河-翁江沿岸土壤重金属污染特征分析[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(2):506-515.
- ZHU Ai-ping, CHEN Jian-yao, JIANG Tao, et al. Characteristics analysis of heavy metal pollution in soil alongside Hengshihe and Wengjiang river in Beijiang Basin[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(2):506-515.
- [9] 李向, 管涛, 徐清. 基于BP神经网络的土壤重金属污染评价方法:以包头土壤环境质量评价为例[J]. *中国农学通报*, 2012, 28(2):250-256.
- LI Xiang, GUAN Tao, XU Qing. The evaluation of soil heavy metal pollution based on the BP neural network: Taking soil environmental quality assessment in Baotou as an example[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2012, 28(2):250-256.
- [10] 李春芳, 王菲, 曹文涛, 等. 龙口市污水灌溉区农田重金属来源、空间分布及污染评价[J]. *环境科学*, 2017, 38(3):1018-1027.
- LI Chun-fang, WANG Fei, CAO Wen-tao, et al. Source analysis, spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in sewage irrigation area farmland soils of Longkou City[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(3):1018-1027.
- [11] 孙华, 季余佳, 吴群. 无锡市耕地毁坏综合鉴定案例研究[J]. *中国土地科学*, 2017, 31(1):48-54.
- SUN Hua, JI Yu-jia, WU Qun. Comprehensive identification of cultivated land damage: Case study[J]. *China Land Science*, 2017, 31(1):48-54.
- [12] 施加春, 刘杏梅, 于春兰, 等. 浙北环太湖平原耕地土壤重金属的空间变异特征及其风险评价研究[J]. *土壤学报*, 2007, 44(5):824-830.
- SHI Jia-chun, LIU Xing-mei, YU Chun-lan, et al. Spatial variability and risk evaluation of soil heavy metals in Taihu Lake region of north Zhejiang Province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(5):824-830.
- [13] 付传城, 王文勇, 潘剑君, 等. 城乡结合带土壤重金属时空变异特征与源解析:以南京市柘塘镇为例[J]. *土壤学报*, 2014, 51(5):1066-1077.
- FU Chuan-cheng, WANG Wen-yong, PAN Jian-jun, et al. Spatial-temporal variation and source apportionment of soil heavy metals in Peri-urban area: A case study of Zhetang town, Nanjing[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(5):1066-1077.
- [14] 刘莎, 任红艳, 史学正, 等. 水稻土有机碳密度的空间预测分析:以浙江省浙北某县为例[J]. *地球信息科学学报*, 2010, 12(2):2180-2185.
- LIU Sha, REN Hong-yan, SHI Xue-zheng, et al. Different methods for prediction of spatial patterns of paddy soil organic carbon density in Changxing county, Zhejiang Province[J]. *Journal of Geo-information Science*, 2010, 12(2):2180-2185.
- [15] 宋金茜, 朱权, 姜小三, 等. 基于GIS的农业土壤重金属风险评价研究:以南京市八卦洲为例[J]. *土壤学报*, 2017, 54(1):81-91.
- SONG Jin-xi, ZHU Quan, JIANG Xiao-san, et al. GIS-based heavy metals risk assessment of agricultural soils: A case study of Baguazhou, Nanjing[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(1):81-91.
- [16] 许桂苹, 王晓飞, 付洁. 土壤重金属污染评价方法研究综述[J]. *农村经济与科技*, 2014, 25(1):71-74.
- XU Gui-ping, WANG Xiao-fei, FU Jie. Review on evaluation methods of heavy metal pollution in soil[J]. *Rural Economy and Science and Technology*, 2014, 25(1):71-74.
- [17] 汪庆华, 董岩翔, 周国华, 等. 浙江省土壤地球化学基准值与环境背景值[J]. *生态与农村环境学报*, 2007, 23(2):81-88.
- WANG Qing-hua, DONG Yan-xiang, ZHOU Guo-hua, et al. Base value and background value of soil geochemistry in Zhejiang Province[J]. *Journal of Ecological and Rural Environment*, 2007, 23(2):81-88.
- [18] 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.
- [19] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8):975-1001.
- [20] 李鹏. 县域尺度耕地土壤重金属的时空变异特征及污染源识别研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- LI Peng. County-scale spatial-temporal variations and source identification of heavy metals in the cropland soils[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.