

城郊农业土壤重金属不同尺度空间分布及源分析 ——以宁镇交界带为例

胡 孙, 袁旭音*, 陈红燕, 李天元, 刘 情

(河海大学环境学院, 南京 210098)

摘要: 为了研究城郊农业土壤重金属空间分布特征和来源, 以宁镇城郊农业土壤为研究对象, 利用 Arcgis 中地统计学方法研究了三种尺度下重金属 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb 的空间变化特征, 运用 PCA 法分析土壤重金属的来源及尺度差异。研究结果表明: 除了 Ni 之外, 土壤中 Cr、Cu、Zn、As、Pb 的含量均超过了南京土壤背景值, 土壤重金属的空间格局呈现明显差异; Ni、As 在小尺度下能更好地反映其本身的空间分布格局, 而 Cr、Pb 在大尺度下能更好地反映出主要的空间分布特征, Cu、Zn 在 3 种尺度下均没有明显差异。通过主成分分析和周边环境分析, 认为 Pb、As 主要受交通运输活动的影响, Cu、Zn 主要受农业活动的影响, Ni、Cr 则受土壤成土母质的影响, 但不同尺度显示的土壤成分与重金属关联性存在差异, 小尺度要明显好于中、大尺度。

关键词: 农业土壤; 重金属; 空间变化; 地统计学; 不同尺度

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2015)12-2295-09 doi:10.11654/jaes.2015.12.007

Multi-scale Spatial Distribution and Source Discrimination of Heavy Metals in Suburb Soils: A Case Study of Junctional Zone between Nanjing City and Zhenjiang City

HU Sun, YUAN Xu-yin*, CHEN Hong-yan, LI Tian-yuan, LIU Qing

(College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Studying the spatial distribution characteristics of heavy metals in soils provides valuable information not only for pollution source identification, but also for soil quality assessment. In this study, we investigated the multi-scale spatial distribution and source discrimination of Cr, Ni, Cu, Zn, As and Pb in agricultural soils in a junctional zone between Nanjing City and Zhenjiang City, using geostatistics method. Heavy metal concentrations in most of the studied soils exceeded the soil background values of Nanjing, except Ni, indicating the enrichment of heavy metals in the suburb soils. The semivariance analysis showed that the spatial patterns of heavy metals had obvious differences at different scales. Nickel and As displayed the spatial patterns at the small scale, while Cr and Pb had the spatial patterns preferably at the large scale. The spatial patterns of Cu and Zn showed no significant difference at different scales. Principal component analysis (PCA) showed that Pb and As were influenced by traffic source, whereas agricultural activities were the main source of Zn and Cu pollution. Nickel and Cr were mainly associated with parent materials. The association between heavy metals and soil composition was different at different scales, with better association at smaller scales than at moderate and large scales.

Keywords: agricultural soil; heavy metal; spatial variation; geostatistics; different scales

城郊是城市与乡村地区的过渡地带, 随着城市化进程的发展, 城郊区域显示土地利用的多样性、污染来源的复杂性以及高度变异性, 为这特殊的区域土壤

利用和保护带来了诸多影响^[1]。城郊土壤特性不同于城市土壤和农村土壤, 不仅受到小型工业活动、农业活动的影响, 还受到交通、居民生活的明显影响, 导致土壤中重金属来源的不确定, 重金属本身的空间结构也变得更为复杂, 使得城郊农业土壤重金属的分布特征和来源研究不同于单一的城市土壤和农村土壤。

土壤重金属分布及其空间变异的研究不但有利于找到高环境风险的元素, 而且往往是区域土壤质量评价的必要步骤^[2]。由于土壤是一个不均匀、具有高度

收稿日期: 2015-06-12

基金项目: 国土资源部公益性项目(201111021); 中国地质调查局工作项目(12120114092001)

作者简介: 胡 孙(1989—), 男, 研究生, 从事土壤重金属污染控制研究。E-mail: hchs1018@sina.cn

* 通信作者: 袁旭音 E-mail: yxy_hjy@hhu.edu.cn

空间异质性的复合体,因而描述土壤特性的变化相当复杂,往往包含各种尺度及各种层次的变化^[3]。有研究表明:土壤特性的空间变异是尺度的函数,不同尺度下变量之间的相关性不一样,且随采样间距的加大,半方差函数的随机成分也在不断增加,更小尺度下的结构特征将被掩盖。然而采样密度并非越大越好,因为过多的样品将消耗大量的资金和人力物力。因此,单一尺度下的研究不利于深入分析土壤特性的空间变异结构特征,若在多尺度下分析,则能够很好地解决此问题^[4-5]。目前土壤特性的空间尺度效应已广泛应用在土壤养分、水分、盐分等的研究^[6],对城郊农业土壤重金属空间分布和来源研究的关注也在加深。霍霄妮等^[7]对北京耕作土壤重金属进行多尺度研究,发现多尺度研究要优于单一尺度研究;王圣伟等^[8]运用多嵌套空间尺度农田土壤重金属空间变异研究,结果表明农田土壤重金属元素的空间依赖性随着尺度的增大而降低。

本研究以宁镇交界带的农业土壤为研究对象,通过普通克里格法对该地区农业土壤中 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb 6 种重金属含量进行三种尺度含量分析、空间因子分析、主成分分析;通过地统计学探讨不同尺度下重金属空间结构是否受到研究尺度的影响,重金属的来源与研究尺度的关联,分析变异的缘由,探讨城郊土壤重金属的有效评估手段,为城镇化背景下的土壤重金属现状评估提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区域位于南京市栖霞区与镇江市接壤地带, $119^{\circ} 2' 7.62'' \sim 119^{\circ} 18' 18.06'' E$, $32^{\circ} 10' 32.05'' \sim 32^{\circ} 14' 16.80'' N$, 属于北亚热带季风气候,年平均气温 $15.6^{\circ} C$,降水量 $1\ 088.2\ mm$,其中梅雨量 $263.3\ mm$,日照时数 $2\ 000.9\ h$,极端最高气温 $40.2^{\circ} C$,极端最低气温 $-10.1^{\circ} C$ 。长江沿区域北边从西向东穿过,区域面积为 $196\ km^2$ 。土壤类型主要是水稻土和潮土,土壤母质受长江中上游冲积物影响比较明显,土壤呈现弱碱性,具有营养元素和有毒元素同富集的趋势^[9]。研究区域属于城乡过渡带,工农业、居民区交错相间,农业占主导,工业影响不可忽略,大型交通线路穿梭其中。土壤利用类型主要有林地、农地、居民区、工业用地,土壤主要受农业活动影响,农业活动主要集中在南部和东南部,东北方向小型工业园区相对集中,小型码头相对集中在长江沿岸,研究区域主要有宁镇线、龙靖线等交通线路通过,宁镇线自东向西穿过研究地带,居民区相对集中在交通线附近。

1.2 样品采集与分析方法

研究区域位于宁镇城郊,建筑物相对稀少,依据地形和空间位置选取具有代表性的农业土壤作为取样地点,以网格法于 2013 年 12 月采用 GPS 定位采样(图 1),取农业土壤表层 $0\sim 20\ cm$ 处土样,每个取

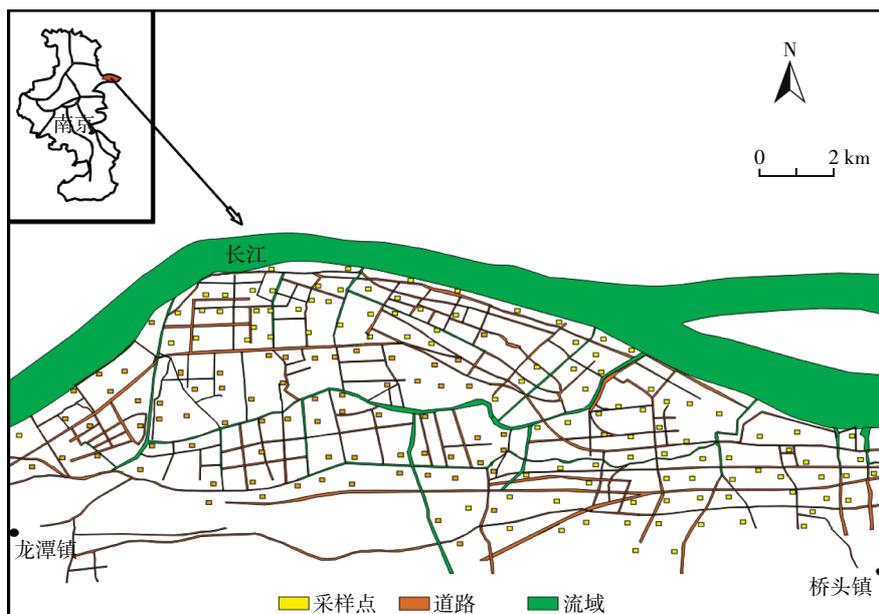


图 1 小尺度土壤采样布点示意图

Figure 1 Soil sampling sites in studied area at small scale

样点均按对角线采集5点土样并混匀,四分法取样约1 kg。共采集174个农业表层高密度土壤样品,采样密度大约每1 km²一个混合样;88个中等密度土壤样品,采样密度为每2 km²一个混合样;44个小密度土壤样品,采样密度为4 km²一个混合样。为防止采样过程导致样品污染,采集土壤样品时剔除与金属采样器接触的部分,放入内衬聚乙烯塑料袋的棉布专用样品袋,带回实验室。将土壤样品置于阴凉通风处自然风干,剔除可见的有机残渣、植物根系等,用玛瑙研钵碾碎,过100目尼龙筛备用。

土壤重金属总量测定:准确称取0.5 g土壤于聚四氟乙烯干锅中,加入10 mL HNO₃,加盖浸泡过夜,第2 d加5 mL HF、3 mL HClO₄并摇匀,加热板上加热消解1 h后开盖,视消解效果再加入3 mL HF、3 mL HClO₄重复上述过程,消煮到白烟基本冒尽,取下冷却后,用0.2% HNO₃定容至50 mL容量瓶中采用ICP-AES测定。土壤As通过称取0.2 g土壤,采用5 mL HNO₃、1 mL HClO₄加热消解8 h,然后过滤取5 mL滤液,再加入2 mL HCl和2 mL 硫脲后用原子荧光光谱测定。土壤中CaO、Fe₂O₃、Al₂O₃的分析见文献[10],有机质采用重铬酸钾外加热法测定。实验用水为超纯水,分析过程中所用的塑料瓶及玻璃容器均在15%的HNO₃溶液中浸泡24 h以上。

1.3 数据处理

运用SPSS19对土壤重金属的总量进行描述性统计、正态分布检验,以及土壤重金属元素之间的相关性分析。根据Arcgis中地统计学模块,按照距离组方法计算土壤重金属的半方差函数,对该区域不同尺度下土壤中重金属空间结构和分布特征进行描述,绘制土壤重金属空间格局,然后进行对比分析。

1.4 尺度的定义和划分

尺度通常是指空间(或时间)幅度或粒度^[11],本文重点讨论的是空间尺度问题。在土壤科学中,尺度效应指的是土壤特征(水分、盐分、成分等)的变化对采样网格尺度大小的依赖,某一种采样尺度揭示相应的变化规律,某一种空间结构特征只能在一定采样尺度下表现出来^[12]。本研究用采样密度的高低来表示空间粒度的变化,即空间尺度的变化,从而研究土壤重金属在空间分布上的变异特征。S尺度表示空间粒度较小(小尺度),采样密度较大,采样密度为1个·km⁻²,样点数174个;M尺度居中,表示空间粒度中等(中等尺度),采样密度0.5个·km⁻²,样点数88个;L尺度表示空间粒度较粗(大尺度),采样密度小,采样密度为

0.25个·km⁻²,样点数44个。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量与分析

土壤中重金属含量测定结果的描述性统计分析和南京市土壤背景值见表1。三种不同尺度下土壤样品中6种重金属(Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb)的平均值没有显著性差异。不同尺度下样品中重金属的实验值与南京市土壤背景值^[13]进行对比,Cr、Cu、Zn、As、Pb的实验值大部分超过了南京市土壤背景值,各种尺度下的超标率没有显著性差异,Ni在三种尺度下超标率均较小。实验中采用变异系数(CV)来反映总体样本中各采样点的平均变异程度,区域内重金属含量变异系数的大小,可以反映该区域内重金属分布和污染程度的差异^[14],CV>36为高度变异,16<CV≤36为中等变异,CV≤16为低度变异。由表1可以看出,在三种尺度下Cr、Ni的变异系数为低度变异,Ni的变异系数最小,主要是由于农业土壤中Ni的超标率很小,污染程度和分布相对均一。Pb的变异系数最大(中度变异),主要是由于在三种尺度下受到交通流和大气降尘的影响都大^[15],输入源的分布较散,使Pb在M、L尺度下表现的变异系数相对S尺度下较大。其他重金属的变异系数相对较小。尺度变大会使重金属的变异系数发生改变,可能是受到采样尺度变化的直接影响。其他5种重金属的变异系数在10.45%~24.39%之间,表明这6种重金属的分布相对比较均匀。

2.2 土壤重金属的空间变化特征

2.2.1 土壤重金属空间变异结构分析

常见的描述性统计和直方图并不能对土壤中重金属的空间性作出描述,一个变量呈现空间分布,表现为一定的空间变化特征,即可称为区域化变量^[16]。这种变量反映空间某种属性的分布特征,土壤中的重金属就是典型的区域化变量^[17]。采用地统计中的克里格法能很好地反映区域变量的空间变异性。半方差方法可以衡量一个区域化变量的空间变异性,并可以为克里格空间插值法提供输入参数^[18],其变差函数有3个基本参量:一是变程(*a*),用来度量空间相关性的最大距离,是变差函数达到某一稳定值时的空间距离;二是块金值(*C₀*),表示*h*=0时的变差函数值,当*h*=0时,变异函数 $\gamma(h)$ 不等于0,而是等于一个常数*C₀*,这种现象称为“块金效应”,表示随机因素所引起的空间变异性;三是基台值(*C₀+C*),是变差函数在变程处达到的平稳值,表示在取得的有效数据中,可观测到的变

表1 土壤重金属的描述性统计分析

Table 1 Description statistics of heavy metal concentrations in soils

元素	尺度	最小值/mg·kg ⁻¹	最大值/mg·kg ⁻¹	平均值/mg·kg ⁻¹	标准偏差/mg·kg ⁻¹	变异系数/%	超标率/%	南京土壤背景值/mg·kg ⁻¹
Cr	S	57.95	124.48	85.10	13.19	15.49	98.85	59.0
	M	58.14	125.55	85.60	13.54	15.81	97.73	
	L	59.11	112.20	85.01	13.06	15.36	98.11	
Ni	S	21.91	39.05	30.82	3.23	10.48	13.22	35.0
	M	22.24	38.77	30.67	3.69	12.03	11.36	
	L	23.01	38.21	30.84	3.21	10.41	11.30	
Cu	S	21.45	77.45	41.80	9.30	22.25	85.63	32.2
	M	23.10	78.76	41.86	9.83	23.41	84.09	
	L	23.05	78.55	41.04	9.77	23.81	83.02	
Zn	S	65.40	155.88	110.36	20.74	18.79	92.53	76.8
	M	68.14	156.23	110.11	21.99	19.97	90.91	
	L	65.11	138.07	107.02	20.24	18.91	86.79	
As	S	6.85	20.65	12.95	2.08	16.06	91.38	10.6
	M	7.20	21.20	13.01	2.42	18.60	88.64	
	L	7.11	21.11	12.94	2.35	18.16	86.79	
Pb	S	12.89	61.23	33.14	8.08	24.38	86.78	24.8
	M	13.11	51.45	32.75	8.25	25.19	86.38	
	L	13.07	49.11	32.76	8.10	24.73	83.02	

异性幅度大小,该比值 $Col/(Co+C)$ 越大,表明空间自相关性越弱,受人为因素影响越大。当 $Col/(Co+C) < 25\%$ 时,表明变量具有强烈的空间自相关;当 $25\% \leq Col/(Co+C) \leq 75\%$ 时,变量具有中等自相关;当 $Col/(Co+C) > 75\%$ 时,变量的空间自相关性很弱以随机变异为主^[19]。

在一维条件下变异函数定义为:当空间点 x 在一维 x 轴上变化时,区域化变量 $Z(X)$ 在点 i 和 $i+h$ 处的值 $Z(X_i)$ 与 $Z(X_{i+h})$ 差的平方的一半为区域化变量 $Z(X)$ 在 X 轴方向上的变异函数,记为 $\gamma(h)$,即:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(X_i) - Z(X_{i+h})]^2$$

式中: $N(h)$ 是步长为 h 数据对的数目; $Z(X_i)$ 和 $Z(X_{i+h})$ 分别为点 i 、 $i+h$ 处实验值。

利用半变异函数计算公式,分别算出用不同模型拟合得到的模型的相关参数值,进而选取离差平方和标准误差最小、决定系数最大的模型^[20]。

对原数据进行异常值探测,得到重金属 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb 不存在异常值,利用 SPSS19 中的 kolmogorov-smirnov 检验对数据进行正态性检验,结果表明这 6 种重金属元素的样本数据均不服从正态分布。依据地统计分析的正态假设前提,对样本数据进行对数转换和 Box-Cox 等多种转换实现检验后发现,经对数转换后均服从正态分布。利用半变异函数公

式,算出选用不同模型拟合,得出模型的相关参数,选取离差平方和、标准误差最小、决定系数(R^2)最大的模型^[21-22],不同空间尺度土壤中不同重金属的半方差理论模型及相关参数见表 2。

从表 2 可以看出,Cr 在三种尺度下的模型分别为球形、球形、指数模型,在小尺度下的块金系数最大,达到 56%,属于中等变异,而在 L 尺度下 Cr 的块金值和块金系数均变小,块金系数为 16.25%,受人类活动影响较小。在 S、M 尺度下 Pb 的模型没有变化,块金系数分别为 81.97%、46.28%,说明小尺度下空间自相关性很弱,受外源输出的影响大。L 尺度下 Pb 块金值和块金系数均变小,这点与 Cr 相似,说明 Pb 空间结构在小尺度下受到的人类活动影响更大,其在大尺度下所受外在因素的影响会因尺度的变化而被掩盖。L 尺度下 Pb 的空间结构部分可相对反映土壤自然成因 Pb 的空间格局。

As、Ni 在三种尺度下呈现的变化与 Cr 不同。在 S 尺度下 As、Ni 的块金值和块金系数最小,自相关性较强,函数拟合结果也好,结合表 1 的结果,Ni 的总量在该地区只有小部分超过了土壤背景值,说明小尺度下 Ni 的函数拟合的结构反映的是其土壤母质下的空间结构。而在 M、L 尺度下 Ni 的空间相关性属于中等相关性,受外在因素影响较大,一般来说 Ni 是我国土壤污染程度最低的重金属,本研究区域中 Ni 的含量

表 2 土壤重金属半方差函数理论模型及其相关参数

Table 2 Theoretical semivariance models and their correlation coefficients of soil heavy metals

元素	尺度	理论模型	块金值(C_0)	基台值($C+C_0$)	块金系数 $C_0/(C+C_0)$	残差(RSS)	R^2
Cr	S	球形	0.014	0.025	56.00	23 585	0.20
	M	球形	0.013	0.029	44.83	13 517	0.15
	L	指数	0.003 9	0.024	16.25	8441	0.05
Ni	S	球形	0.001	0.009	11.11	35.12	0.98
	M	高斯	0.009 1	0.018	51.41	896.7	0.24
	L	指数	0.004 7	0.011	47.27	455.3	0.16
Cu	S	三角	0.036	0.041	88.54	13 178	0.12
	M	三角	0.032	0.062	51.61	7678	0.09
	L	高斯	0.042	0.066	63.64	4279	0.14
Zn	S	线性	0.020	0.051	39.22	45 667	0.39
	M	高斯	0.028	0.058	48.27	28 911	0.31
	L	指数	0.017	0.058	29.31	14 613	0.31
As	S	高斯	0.007	0.021	33.33	537.9	0.28
	M	指数	0.024	0.033	73.40	455.8	0.10
	L	指数	0.017	0.031	54.83	262.0	0.09
Pb	S	高斯	0.050	0.061	81.97	10 406	0.08
	M	高斯	0.056	0.120	46.28	5780	0.11
	L	指数	0.019	0.067	28.36	2992	0.12

只有很少超过南京土壤背景值,也说明了研究区域土壤重金属 Ni 主要受土壤母质影响。As 在小尺度下的块金值和块金系数虽也相对较小,不过 As 小尺度下的块金系数也超过了 25%,说明 As 受到一定程度人为源的影响,随尺度的增大,As 的块金系数变化较大,M 尺度下的 As 块金系数为 73.40%,接近 75%。这表明对于 Ni、As 这类在小尺度下块金值、块金系数都小的元素来说,尺度的增大不一定适合其空间结构分析。

Cu、Zn 在三种尺度下的拟合结果呈现一定的相似性,三种尺度下拟合的块金值和块金系数没有呈现太大的变化。Cu 在 S 尺度下的块金系数达 88.54%,超过了 75%,空间自相关性很弱,在 M、L 尺度下的块金系数均在 25%~75%之间,属于中等自相关性。Zn 在三种尺度下的块金系数变化不大,没有明显的跨越,在 25%~75%之间,也属于中等相关性。这说明本研究中三种尺度的变化,对于 Cu、Zn 来说空间结构并无显著改变。

2.2.2 土壤重金属空间格局

利用 ArcGis 扩展功能模块(Geostatistical Analyst)的地统计分析功能,采用普通克里格(Ordinary Kriging)插值模式,得到半变异函数的模型及其参数,绘制土壤重金属元素的空间变异分布格局,其三种尺度下土壤重金属空间分布见图 2。小尺度下 Cr、Ni、Zn、Cu、As、Pb 的空间分布格局大致表现为东北向西

南逐渐递减,高浓度主要集中在东北区域。与 1979 年中国科学院对南京地区土壤调查的结果^[13]相比,该地区的重金属 Cr、Cu、Zn 有了很大程度的富集。

从表 2 可以看出,Cr、Pb 在 S、M 尺度下的块金值和块金系数都相对较大,而在 L 尺度下都相对较小。在 S、M 尺度下 Cr 的空间分布没有明显的差异性,其高值点分布在东北区域,沿东北方向向其他方向逐渐递减;Pb 在 S、M 两种尺度下均呈线状、条状分布格局,分布相对均匀,小尺度下受人为因素影响较大。这也与付传城等^[15]对南京市城乡结合带土壤重金属的研究结果一致,该地区没有明显的 Pb 排放源,Pb 常被用作机动车污染源的标识元素^[23],主要受大气降尘、交通的影响。而在 L 尺度下,Cr、Pb 的空间结构出现显著的差别,高值点呈现多岛状分布,同时根据表 2 可以看出,Cr、Pb 在 L 尺度下的块金值和块金系数相对于其他尺度较小,块金系数分别为 16.25%、28.36%。这说明 L 尺度相对于其他尺度来说,反映了该地区农业土壤中自然成因 Cr、Pb 的空间格局,而其他尺度反映的是受人为因素影响改变了的空间结构。

As、Ni 不同尺度下的空间结构变化有一定的相似性,其高值点大部分都集中在研究区域的东北方向。根据表 2 可以看出,小尺度下 Ni 的块金值和块金系数很小,土壤中的 Ni 大部分低于背景值,说明 Ni 主要受土壤母质影响,靠近长江沿岸区域的含量明显

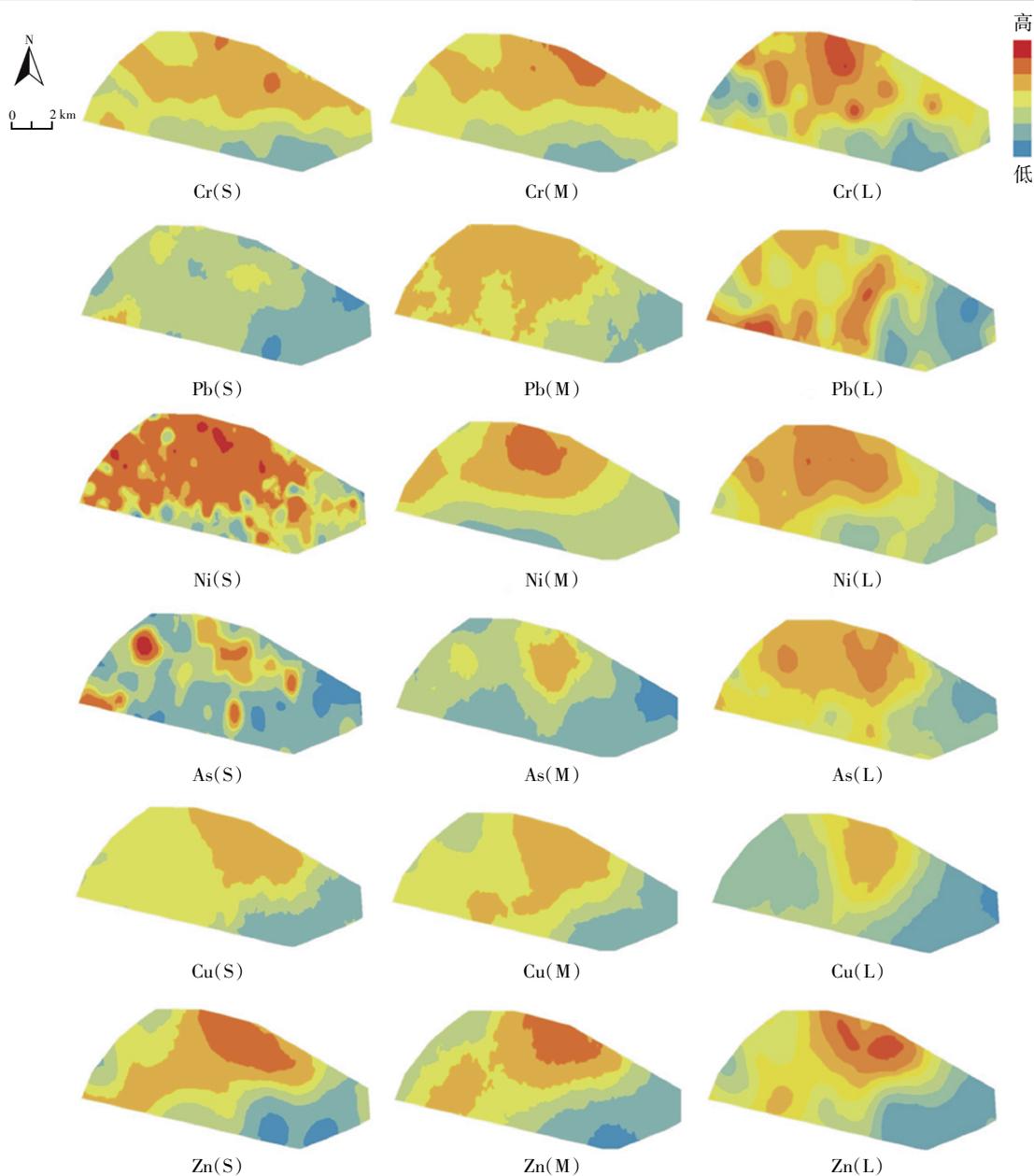


图2 不同尺度下土壤中6种重金属含量的空间变化格局

Figure 2 Spatial distributions of six heavy metals in soils at different scales

高于其他区域,说明长江沉积物与长江底层土壤对研究区域 Ni 的含量产生了不均匀的影响。S 尺度下重金属 As 呈现多岛状,高含量区域呈现多点状,应该是冲积物、原地土壤、异地土壤等来源的不同导致的^[24], As 在 S 尺度下本身的块金系数(33.33%)介于 25%~75%,有中等空间自相关性,受成土母质的影响较大;另一方面由于受到一定的人类活动的影响,As 经常以伴随元素的方式存在于多种重金属矿中,在这些重金属矿物运输过程中均可能造成周边土壤的 As 污染,小尺度下的高值点大致集中在长江沿岸区域,说

明长江沿岸码头矿石原料的运输已经造成了该地区 As 含量的增加。Ni、As 的 S 尺度空间结构与 M、L 尺度下的空间分布明显不同,尺度增加,小尺度下影响 Ni、As 空间格局的一些因素被掩盖,说明尺度的增大不一定都适合土壤重金属的空间分布研究,对于 Ni、As 在 S 尺度下研究其分布的效果更好。

Cu、Zn 在不同尺度下的变化趋势相似,均呈岛状分布,没有显著性差异。高值点集中在东北向,该地区主要有码头和小型的工业园区,整体趋势没有太大的变化,分布相对均匀。这是由于该地区的工业不发达,

土壤中 Cu、Zn 主要受到农业活动的影响,且农业活动分布比较均匀,对土壤的影响由来已久。因此,对于农业活动占主导地位土壤,长久的农业活动已经改变了 Zn、Cu 本身的空间结构,尺度改变所呈现的大部分都是人为影响下的空间格局。

2.3 不同尺度土壤重金属污染源解析

因子分析是将多个实测的变量简化为较少变量的方法,可用来判别土壤中元素的来源。通过对三种尺度下的数据进行主成分分析,选取旋转后的 3 个主成分,该研究结果见图 3。三种尺度下的 3 个主成分累积贡献率均超过了 86%,能够反映全部数据的大部分信息。从图 3 可以看出,Cu、Zn、As、Pb、TOM 之间的距离较近,Cr、Ni 之间的距离较近,Cu、Zn、As、Pb 在 S、M、L 尺度下的分布均离 P1 较远,Cr、Ni 离 P2 较远,均有较高的载荷,而 Al_2O_3 、CaO、 Fe_2O_3 、TOM 在各种尺度下并不都在同一个成分。

尽管 Cu、Zn、As、Pb 在 S、M 尺度下因子的得分分布都相对较近,三种尺度下 P1 在 Cu、Zn、As、Pb、TOM 上的载荷均超过了 0.7,没有显著性差距,但可能受到不同源的影响^[25]。Cu、Zn 常作为禽畜饲料的添加剂,用来防治疾病和促进生长^[26],但添加的 Cu、Zn 并不能完全被利用,其中 95% 以上随粪便排出体外^[27],Chen 等^[28]的研究亦发现,农业土壤中 Cu、Zn 与总磷的含量呈一定程度的相关关系,并认为化肥和农药的使用是 Cu、Zn 的来源,由于该地区工业化程度不高,土壤中的 Cu、Zn 应该主要受农业活动影响。

煤炭燃烧和汽车尾气排放是土壤中 Pb 的重要来源,研究区东北部有小型发电厂,燃烧产生的粉煤灰中含有大量的 Pb,陆晓华等^[29]的研究表明粉煤灰中的 Pb 含量可达 $139.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,尽管发电厂都有除尘设备,但仍然有一定比例的粉煤灰逃逸,对周围区域的土壤造成威胁。土壤中 As 一部分受到自然源的影响,同时在金属矿开采、运输过程中都会对周围和道路沿线的土壤造成 As 污染。因此,通过 S、M 尺度下的重金属因子得分分布图可以看出,该地区 As、Pb 的来源受到交通运输的影响。

S、L 尺度下 P1 在有机质上的载荷比较高,表明 Cu、Zn、As、Pb 主要存在于土壤中的有机质类化合物内,可以推断伴随有机质的降解,金属离子的释放是土壤中重金属元素的又一来源^[30]。而 L 尺度下 P1 在有机质上的载荷和 S 尺度下没有显著性差别,说明在不同尺度下土壤重金属受土壤中有机质的影响没有显著性区别,人类农业活动已经改变了土壤中有机质

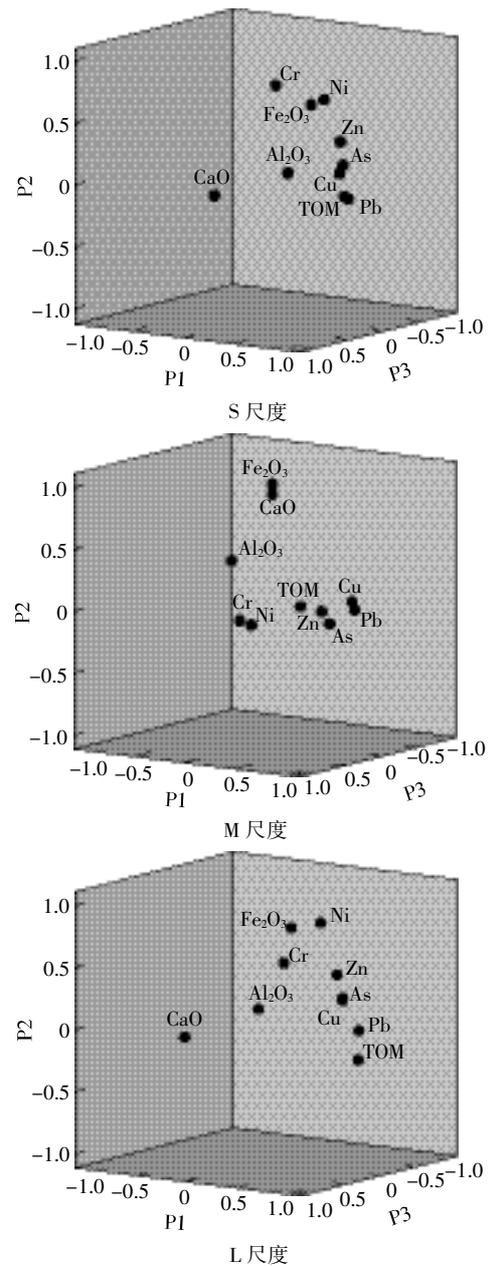


图 3 不同尺度下土壤化学成分与重金属的主成分图

Figure 3 Principal component plots of soil chemical composition and heavy metals in soils at different scales

的原本空间结构。

S、L 尺度下 Ni、Cr、 Fe_2O_3 的得分分布较近,在 P2 上的载荷高,P2 上的 Cr、Ni 载荷均超过了 0.65,而 Fe_2O_3 主要存在于铁锰氧化物中,土壤中 Fe 一般来自土壤本身、肥料等,说明土壤中 Cr、Ni 同土壤中铁锰氧化物关联性较好,可能源于土壤本身和肥料。M 尺度下 Cr、Ni、 Al_2O_3 的得分分布较近,P3 上的 Cr、Ni、 Al_2O_3 载荷较高,而 Al_2O_3 主要存在粘土中,M 尺度下的 Cr、Ni 与黏土关联性较好,而其他尺度下可能是荷

载的增大,导致这种关联性没有显示出来。S、M、L 尺度下的 Cr、Ni 都在一个主成分中,通常土壤矿物中 Cr 与 Ni 是相伴出现的,土壤 Cr、Ni 含量受土壤矿物的影响^[31]。这与本研究的结果相似,说明 Cr、Ni 受长江冲积物和丘陵土壤的控制。

3 结论

宁镇城郊农业土壤样品中重金属大部分超过了南京市土壤背景值,表明城市化进程显著影响了城郊的农业土壤,不同尺度下的重金属含量和空间结构的分析显示,重金属对空间尺度的依赖程度不同: Ni、As 在小尺度显示的是土壤母质下的空间结构,呈现多点状,不均匀分布; Cr、Pb 在空间结构上随尺度的变化呈现出相似性都是块金值和块金系数减小,大尺度下呈现多岛状,受交通线分布影响的 Pb 在较大尺度下掩盖了小尺度状况,总体上显示道路的空间格局;而 Cu、Zn 在该地区主要受范围广的农业施肥活动影响,原本的土壤母质下的空间结构已经被破坏,总体呈现岛状向其他方向递减分布。

土壤化学成分与重金属的主成分分析结果表明: Cr、Ni 主要受长江冲积物和丘陵土壤的控制; Cu、Zn 受有机质和粘土成分影响明显,主要为区域农业活动的结果; Pb 则主要来自交通源和部分燃烧源的影响; As 可能受到码头矿石原料运输的影响。

总体上说,选择采样密度的差异会使金属元素在不同尺度下呈现差异性的空间格局,本文研究农业土壤的尺度主要是 S 尺度相对较好,具体选取何种采样密度需结合土壤重金属主要输入源特征和人类活动强度因素考虑,正确选择采样密度对于重金属的空间分布和来源的研究具有重要作用。

参考文献:

- [1] 陈涛,施加春,刘杏梅,等. 杭州市城乡结合带蔬菜地土壤铅铜含量的时空变异研究[J]. 土壤学报, 2008, 45(4): 608-615.
CHEN Tao, SHI Jia-chun, LIU Xing-mei, et al. Spatial-temporal variability of lead and copper contents in vegetable soil in the peri-urban area of Hangzhou City[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(4): 608-615.
- [2] 赵彦锋,孙志英,吴克宁,等. 郑州市郊土壤重金属的分布变异及来源[J]. 土壤通报, 2008, 39(2): 416-420.
ZHAO Yan-feng, SUN Zhi-ying, WU Ke-ning, et al. Spatial variation of heavy metals in soils of Zhengzhou suburb and their origin[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(2): 416-420.
- [3] 谭万能,李志安,邹碧,等. 地统计学方法在土壤学中的应用[J]. 热带地理, 2005, 25(4): 307-311.
TAN Wan-neng, LI Zhi-an, ZOU Bi, et al. The application of geostatistics to soil science[J]. *Tropical Geography*, 2005, 25(4): 307-311.
- [4] Mallarino A P. Spatial variability patterns of phosphorus and potassium in no-tilled soils for two sampling scales[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, 60(5): 1473-1481.
- [5] 雷咏雯,危常州,李俊华,等. 不同尺度下土壤养分空间变异特征的研究[J]. 土壤, 2004, 36(4): 376-381.
LEI Yong-wen, WEI Chang-zhou, LI Jun-hua, et al. Characters of soil nutrient spatial variability in different scales[J]. *Soils*, 2004, 36(4): 376-381.
- [6] Sylla M, Stein A, Van Breemen N, et al. Spatial variability of soil salinity at different scales in the mangrove rice agro-ecosystem in West Africa[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 1995, 54(1): 1-15.
- [7] 霍霄妮,李红,张微微,等. 北京耕作土壤重金属多尺度空间结构[J]. 农业工程学报, 2009, 25(3): 223-229.
HUO Xiao-ni, LI Hong, ZHANG Wei-wei, et al. Multi-scale spatial structure of heavy metals in Beijing cultivated soils[J]. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(3): 223-229.
- [8] 王圣伟,冯娟,刘刚,等. 多嵌套空间尺度农田土壤重金属空间变异研究[J]. 农业机械学报, 2013, 44(6): 128-135.
WANG Sheng-wei, FENG Juan, LIU Gang, et al. Multi-nesting spatial scales of soil heavy metals in farmland[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(6): 128-135.
- [9] 廖启林,刘聪,金洋,等. 江苏土壤地球化学分区[J]. 地质学刊, 2011, 35(3): 225-235.
LIAO Qi-lin, LIU Cong, JIN Yang, et al. On geochemical regionalization of soils in Jiangsu[J]. *Geological Journals*, 2011, 35(3): 225-235.
- [10] 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.
LIU Guang-song. Soil physical and chemical analysis and cross-section description[M]. Beijing: Standards Press of China, 1996.
- [11] 申卫军,邹建国,林永标,等. 空间粒度变化对景观格局分析的影响[J]. 生态学报, 2003, 23(12): 2507-2519.
SHEN Wei-jun, ZOU Jian-guo, LIN Yong-biao, et al. Effects of changing grain size on landscape pattern analysis[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2003, 23(12): 2507-2519.
- [12] 徐英,陈亚新,史海滨,等. 土壤水盐空间变异尺度效应的研究[J]. 农业工程学报, 2004, 20(2): 1-5.
XU Ying, CHEN Ya-xin, SHI Hai-bin, et al. Scale effect of spatial variability of soil water-salt[J]. *Transactions of the CSAE*, 2004, 20(2): 1-5.
- [13] 中国科学院土壤背景值协作组. 北京、南京地区土壤中若干元素的自然背景值[J]. 土壤学报, 1979, 16(4): 319-328.
The Group of Natural Background Values of Soil, Academia Sinica. The natural background values of some trace elements in the important soil types of Beijing and Nanjing areas [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1979, 16(4): 319-328.
- [14] 王美青,章明奎. 杭州市城郊土壤重金属含量和形态的研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(5): 603-608.
WANG Mei-qing, ZHANG Ming-kui. Concentrations and chemical associations of heavy metals in urban and suburban soils of the Hangzhou City, Zhejiang Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22

- (5):603-608.
- [15] 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:以南京市栖霞镇为例[J].土壤学报,2014,51(5):153-164.
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):153-164.
- [16] Yang P, Mao R, Shao H, et al. The spatial variability of heavy metal distribution in the suburban farmland of Taihang Piedmont Plain, China[J]. *Comptes Rendus Biologies*, 2009, 332(6):558-566.
- [17] 吕连宏,张 征,迟志淼,等.地质统计学在环境科学领域的应用进展[J].地球科学与环境学报,2006,28(1):101-105.
LÜ Lian-hong, ZHANG Zheng, CHI Zhi-miao, et al. Application and development of geostatistics in environmental sciences[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2006, 28(1):101-105.
- [18] Isaaks E H, Srivastava R M. Applied geostatistics[M]. New York: Oxford University Press, 1989.
- [19] 张仁铎.空间变异理论及应用[M].北京:科学出版社,2005.
ZHANG Ren-duo. Spatial variability theory and application[M]. Beijing: Science Press, 2005.
- [20] 景 儒,竞 先.地质统计学的理论与方法[M].北京:地质出版社,1990.
JING Ru, JING Xian. Geostatistics theory and method[M]. Beijing: Geological Press, 1990.
- [21] 张金屯.“城-郊-乡”生态样带森林土壤重金属变化格局[J].中国环境科学,1997,17(5):410-413.
ZHANG Jin-tun. Heavy metal pattern in forest soils along an urban-rural ecological transect[J]. *China Environment Science*, 1997, 17(5):410-413.
- [22] 钟晓兰,周生路,赵其国.长江三角洲地区土壤重金属污染特征及潜在生态风险评价[J].地理科学,2007,27(3):395-400.
ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, ZHAO Qi-guo. Spatial characteristics and potential ecological risk of soil heavy metals contamination in the Yangtze River Delta[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2007, 27(3):395-400.
- [23] 王学松,秦 勇.徐州城市表层土壤中重金属元素的富集特征与来源识别[J].中国矿业大学学报,2006,35(1):84-88.
WANG Xue-song, QIN Yong. Accumulation and identification of heavy metals in Xuzhou urban topsoil[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2006, 35(1):84-88.
- [24] 曾希柏,苏世鸣,吴翠霞,等.农田土壤中砷的来源及调控研究与展望[J].中国农业科技导报,2014,16(2):85-91.
ZENG Xi-bai, SU Shi-ming, WU Cui-xia, et al. Research and prospect of arsenic source and its regulation in arable land soil[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2014, 16(2):85-91.
- [25] 吕建树,张祖陆,刘 洋,等.日照市土壤重金属来源解析及环境风险评价[J].地理学报,2012,67(7):971-984.
LÜ Jian-shu, ZHANG Zu-lu, LIU Yang, et al. Sources identification and hazardous risk delineation of heavy metals contamination in Rizhao City[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2012, 67(7):971-984.
- [26] 朱亦君,郑袁明,贺纪正,等.猪粪中铜对东北黑土的污染风险评价[J].应用生态学报,2009,19(12):2751-2756.
ZHU Yi-jun, ZHENG Yuan-ming, HE Ji-zheng, et al. Risk assessment of pig manure Cu-contamination of black soil in Northeast China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 19(12):2751-2756.
- [27] 闫秋良,刘福柱.通过营养调控缓解畜禽生产对环境的污染[J].家畜生态,2002,23(3):68-70.
YAN Qiu-liang, LIU Fu-zhu. Reduction environmental pollution of animal production by adjustment of nutrition[J]. *Ecology of Domestic Animal*, 2002, 23(3):68-70.
- [28] Chen T, Liu X, Zhu M, et al. Identification of trace elements sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban rural transitional area of Hangzhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 151(1):67-78.
- [29] 陆晓华,张保军.燃煤电厂排放细微灰粒中微量元素分布与富集规律[J].环境化学,1995,14(6):489-493.
LU Xiao-hua, ZHANG Bao-jun. The distribution and enrichment of trace elements in particles released from coal combustion [J]. *Environmental Chemistry*, 1995, 14(6):489-493.
- [30] Loska K, Wiechuła D. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir[J]. *Chemosphere*, 2003, 51(8):723-733.
- [31] 郑袁明,陈 煌,陈同斌,等.北京市土壤中Cr、Ni含量的空间结构与分布特征[J].第四纪研究,2003,23(4):436-445.
ZHENG Yuan-ming, CHEN Huang, CHEN Tong-bin, et al. Spatial distribution patterns of Cr and Ni in soils of Beijing[J]. *Quaternary Sciences*, 2003, 23(4):436-445.