

基于PCA和地统计的西南烟田土壤重金属源解析

伍海闻, 罗婷, 马瑾, 黄成毅, 李位波, 陈俊朴

引用本文:

伍海闻, 罗婷, 马瑾, 等. 基于PCA和地统计的西南烟田土壤重金属源解析[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(5): 1010-1018.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1181>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁矿废弃地复垦土壤重金属来源解析研究

刘慧琳, 葛畅, 沈强, 黄元仿, 张世文

农业环境科学学报. 2019, 38(2): 317-324 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0499>

淮东煤田周边农田土壤重金属污染生态风险评估与来源分析

李乔, 王淑芬, 曹有智, 王卫, 洪成林

农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1537-1543 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1639>

珲春盆地农田重金属分布特征及源解析

郭晓东, 孙岐发, 赵勇胜, 蔡贺

农业环境科学学报. 2018, 37(9): 1875-1883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1718>

安徽省典型区农用地土壤重金属污染成因及特征分析

尹国庆, 江宏, 王强, 聂静茹, 马友华, 胡宏祥

农业环境科学学报. 2018, 37(1): 96-104 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0911>

天津市郊区土壤重金属的污染评价与来源解析

师荣光, 张又文, 许萌萌, 郑向群, 赵宗山

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1069-1078 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1152>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

伍海闻, 罗婷, 马瑾, 等. 基于PCA和地统计的西南烟田土壤重金属源解析[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(5): 1010–1018.
WU Hai-wen, LUO Ting, MA Jin, et al. Principal component analyses and geostatistical analyses to estimate source apportionment of heavy metal(oids) in tobacco-growing soils in the Southwest region of China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(5): 1010–1018.



开放科学 OSID

基于PCA和地统计的西南烟田土壤重金属源解析

伍海闻^{1,2}, 罗婷^{1*}, 马瑾^{2*}, 黄成毅³, 李位波¹, 陈俊朴¹

(1. 四川农业大学水利水电学院, 四川 雅安 625000; 2. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 3. 四川农业大学机电学院, 四川 雅安 625000)

摘要:为定性、定量地分析西南某地区烟田土壤中重金属污染来源及源贡献得分的空间分布特征,用四分法采集研究区内256个表层土壤样品,利用数理统计方法[相关性分析、主成分分析(PCA)和PMF受体模型],定量分析研究区域内Cd、Hg、Ni、Pb和Zn重金属的来源;并结合地统计方法对PMF得到的三种源的成分因子贡献率进行克里格空间插值,验证数理统计源解析结果。结果表明:重金属Hg、Pb、Ni、Zn的平均值(0.19、41.99、38.43、106.66 mg·kg⁻¹)均未超过农用地质量标准的风险筛选值(1.80、90.00、70.00、200.00 mg·kg⁻¹),Cd的平均浓度(0.66 mg·kg⁻¹)与当地背景值(0.66 mg·kg⁻¹)持平,但超过了该金属对应的农用地风险筛选值(0.30 mg·kg⁻¹),此外,Cd和Hg的空间变异性(81.21%、84.21%)较大,在土壤中积累较明显;数理统计分析可得,五种重金属归因为三个主要来源,其中Pb、Ni和Zn主要来源于交通源,Cd主要来源于成土母质自然源,Hg主要来源于工业源;地学统计分析表明,PC1(Pb、Ni和Zn)主要积累在研究区交通量多的东部地区,PC2(Cd)分布较为均匀,PC3(Hg)主要积累在研究区工矿业密集的东北和东南方向。研究区烟田土壤中重金属整体污染程度较轻,但需要对Hg和Cd采取适当措施降低其风险,多元统计与地统计学的结果相印证土壤中重金属的来源主要是工矿业开采、交通和地质背景,受体模型与地质统计学相结合,可以有效地估计土壤中重金属的来源及分布。

关键词:重金属;源解析;多元统计分析;地统计分析;烟田土壤

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)05-1010-09 doi:10.11654/jaes.2019-1181

Principal component analyses and geostatistical analyses to estimate source apportionment of heavy metal (oids) in tobacco-growing soils in the Southwest region of China

WU Hai-wen^{1,2}, LUO Ting^{1*}, MA Jin^{2*}, HUANG Cheng-yi³, LI Wei-bo¹, CHEN Jun-pu¹

(1. Water Resources and Electric Power, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625000, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Electrical and Mechanical college, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625000, China)

Abstract: To qualitatively and quantitatively analyze the spatial distribution characteristics and contributions of heavy metal (oids) in tobacco-growing soil in the Southwest region, 256 topsoil samples were collected and mathematical methods [correlation analysis, principal component analysis (PCA), and positive matrix factorization (PMF)] were used to analyze the sources of Cd, Hg, Ni, Pb, and Zn; previously obtained results were verified by geostatistical methods. The results showed the following. The average contents of Hg, Pb, Ni, and Zn (0.19, 41.99, 38.43, and 106.66 mg·kg⁻¹, respectively) in tobacco-growing soils were lower than their risk screening values (1.8, 90.0, 70.0, and 200.0 mg·kg⁻¹, respectively). For Cd, the average concentration (0.66 mg·kg⁻¹) was equal to the local background value (0.66 mg·kg⁻¹) but

收稿日期:2019-10-27 录用日期:2020-01-17

作者简介:伍海闻(1995—),女,陕西汉中,硕士研究生,从事土壤重金属污染及人体健康研究。E-mail:heavenww@126.com

*通信作者:罗婷 E-mail:tingluo02@aliyun.com;马瑾 E-mail:majin@craes.org.cn

基金项目:国家重点研发计划(2016YFD0800302);中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2019YSKY006)

Project supported: The National Key R&D Program of China (2016YFD0800302); The Central Level Scientific Research Institutes for Basic R&D Special Fund Business (2019YSKY006)

exceeded the risk screening value ($0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). The variable coefficients of Cd and Hg (81.21%, 84.21%) were big, clearly indicating the accumulation of these metals. The three main sources of the metals were parent materials (Cd), transportation (Pb, Zn, and Ni), and industrial sources (Hg). PC1 metals (Pb, Ni, and Zn) were mainly accumulated in the east of the study area, which had a high volume of traffic; the PC2 metal (Cd) was distributed uniformly, and the PC3 metal (Hg) was accumulated mainly in the northeast and southeast of the study area, which have a high concentration of industry and mining operations. The degree of overall pollution of the heavy metal (loids) in tobacco-growing soils was negligible; however, it was necessary to take appropriate measures to control the risk of Hg and Cd contamination. The systematic combination of GIS with multivariate statistical analysis proved to be an efficient method for determining the anthropogenic and natural sources of heavy metal (loids).

Keywords: heavy metal (loids); source identification; multivariate statistics; geo-statistics; tobacco-growing soil

土壤是农业生产的基础,恰当的农业措施是提高土壤生产力的关键。一些金属和类金属物质作为微量元素对生物体的生长是必需的,但浓度过高时,会对动植物和人体产生有害影响^[1]。农业土壤容易受到污泥施用、污水灌溉、尾气沉降等人为因素和自然因素释放有毒元素的污染^[2]。研究表明,中国约82%受污染的农业土壤中含有有毒无机污染物,如Pb、Cd、Cr、As等^[3]。Wang等^[4]发现江汉平原土壤中重金属的来源主要包括冶炼或精炼金属、煤炭燃烧、农业活动和自然地质因素。另外,我国东南部农业土壤主要受到Cd、Hg、As和Pb等金属的污染,作物中的重金属积累以茶叶>大米>蔬菜的顺序降低^[5]。从“镉大米”事件起,小麦、玉米等粮食作物重金属污染问题受到世界广泛关注。我国作为烟草产销大国,每年卷烟、烟叶的产销量均占世界总量的三分之一左右^[5],烟叶的品质与烟田土壤质量息息相关^[6]。需要注意的是,烟草是一种易于吸收和富集重金属的植物,重金属常常以气溶胶或金属氧化物的形式通过烟雾进入人体^[7],因此,烟田土壤重金属污染问题也需要重点关注。蒋佳磊等^[8]对113个主要县级产区的烟叶样品中重金属含量进行检测,研究表明烟叶重金属高值区主要集中在湖南、广西、贵州和四川,西南地区占比较大,重金属Cr在烟草中累积贡献率较高。张仕祥等^[9]对东南烟草种植区域进行研究发现,大气沉降可能是我国烟叶中Pb的另一重要来源。

确定重金属来源是科学有效治理重金属污染的前提。相关分析、主成分分析、聚类分析等数理统计方法,从定量的角度以经验分析污染物可能的来源。而地统计分析,可以研究多变量受体模型的空间结构和变异因子^[10]。它是基于与理论模型相适应的稳健实验变差图,利用GIS技术将APCS/MLR和PMF等方法产生的因子得分图叠加到辅助环境数据(如土地利用类型和母质)上^[10]。半方差分析应用在土壤特性空

间变异性规律的研究中,能够有效地将土壤性质与空间分布结合,从定性的角度判定污染物积累的空间分布和浓度高低变化规律,为精细化农业的开展提供科学指导和依据。

西南地区是我国烟草种植主要区域,对其经济发展有重要影响,烟田土壤环境问题越来越受到重视。保证土壤环境质量的前提是控制土壤中重金属的积累。为了更有效地控制污染,掌握西南地区烟田土壤中重金属的来源和分布情况十分重要。本文以中国典型烟田土壤进行来源解析的探索,对西南某市烟田土壤中Hg、Cd、Pb、Zn、Ni 5种重金属的污染水平进行研究,采用相关性分析、主成分分析相结合的方式,初步确定重金属来源,再基于克里金和半方差分析的地理统计学方法对PMF因子得分进行分析,利用克里金插值确定得分因子的空间分布,确定其土壤特性空间变异性规律,从多种角度探寻研究区土壤中重金属的来源,为该地区土壤重金属控制和农业可持续发展提供指导方案和建议。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区位于西南地区,地处云贵高原东北部向湖南丘陵和四川盆地过渡的斜坡地带,地形起伏大,地貌类型复杂。研究区跨越东西长达247.5 km,南北相距232.5 km。属亚热带湿润季风气候,年平均气温15.1℃。

1.2 样品采集和处理

根据土壤类型、烟草品种分布情况,于2017年9—10月集中采集了研究区内的十个主要县区的烟田土壤,共256个样点,采样点如图1所示。样品用木铲取自耕层0~5 cm表层土壤,按梅花采样法采集,土样充分混合,按四分法保留1.0 kg土壤样品。样品摊放在室内经自然风干,研磨,过200目尼龙网筛,供分析

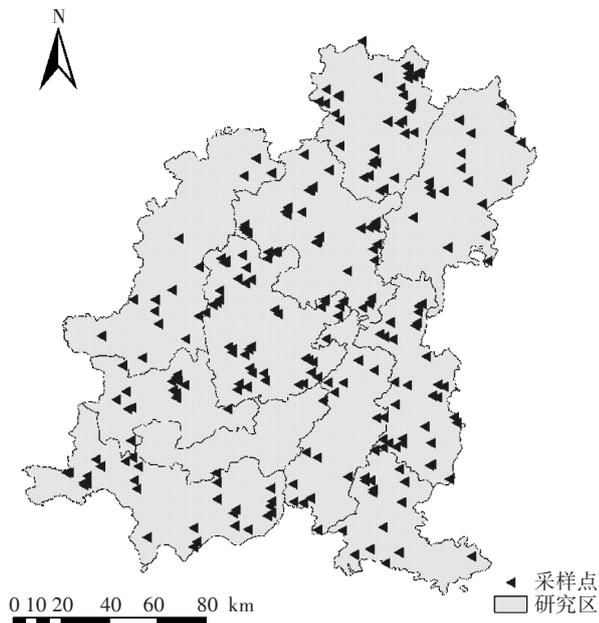


图1 采样点分布图

Figure 1 Locations of the sampling points

测试用。

1.3 样品分析

每个样品测量重金属(Cd、Hg、Pb、Ni、Zn)含量、有机质(OM)和pH的浓度;土壤pH值(水:土=2.5:1)用pH计测定;土壤有机质(OM)用重铬酸钾-分光光度法测定。土壤重金属测试时,准确称取0.3 g土壤样品至微波消解罐中,加入6 mL 65%的HNO₃(优级纯,Merck)、1 mL 30%的H₂O₂(优级纯,国药)和1 mL 40%的HF(优级纯,国药),放入微波消解仪进行消解,消解液过滤待测。重金属含量采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS, Thermo i-CAP 6000系列)测定。同时,每20次测量后进行校准和空白样品分析。

1.4 半方差函数及理论模型

半方差函数是描述土壤特性空间变异结构的一个函数,其功能在于反映区域化变量的空间相关性。具有复杂变化的区域化变量的空间变异性不能用一个简单的理论模型来描述,而需要用两个或两个以上的理论模型来描述,假设随机函数均值稳定,方差存在且有限,该值仅和间距 h 有关,则半方差函数 $r(h)$ 可定义为随机函数 $Z(x)$ 增量方差的一半^[10],即:

$$r(h) = \frac{1}{2} e^2 [Z(x+h) - Z(x)] \quad (1)$$

计算式为:

$$r(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i+h) - Z(x_i)] \quad (2)$$

式中: h 为样本间距,又称位差(Lag); $N(h)$ 为间距为 h 的“样本对”数。

当定量描述整个研究区域的变异特征时,还需要建立变异函数的理论模型,该模型将直接参与克里格计算,常用的理论模型是球面模型、高斯模型和线性有基台值的模型^[10]。利用交叉验证得到的方差比平方(Squared deviation ratio, SDR)的中值,寻找与理论模型拟合的实验方差图的最佳关联,当使用最佳关联进行kriging时,SDR的中值应接近0.455^[11]。利用方差图和协方差函数检验空间自相关,即中间值对空间邻近性的统计依赖性。

1.5 数据分析

本研究采用Excel 2010对元素浓度数据进行计算分析,SPSS 13.0进行统计分析和主成分分析,利用Person相关分析估计变量之间的线性相关关系,PMF模型采用EPAPMF 5.0。采用GS+软件进行半方差函数计算与理论模型的选择;采用ArcGis 10.2中的Geostatistic模块进行空间插值;用ArcView 3.2进行图形绘制。有关地统计学的原理和方法,参考相关文献[12-13]。

2 结果与讨论

2.1 重金属含量特征

研究区土壤pH、有机质和重金属含量特征如表1所示。结果表明,研究区土壤pH在3.78~8.05,平均值6.15,整体偏酸性。土壤有机质含量范围为0.55%~8.31%,均值为3.33%,有机质参与土壤重金属的络合与螯合作用,会影响重金属的迁移与转化^[14]。除金属Cd以外,其余重金属平均值均未超过《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)。变异系数的大小反映各样点重金属含量分布的差异,其大小与人类活动有关^[15],其中Cd与Hg的变异系数最大,说明土壤样品中Hg和Cd的空间变异性较大^[16]。参照研究区当地土壤背景值,重金属Hg的超背景值率达到了83.98%,土壤Hg积累较为明显,可能是因为研究区拥有多个大型汞矿,并且能源大部分来自燃煤,燃煤向大气中释放大量挥发性有害元素,其中包含重金属Hg^[17]。金属Cd的超背景值率最低,只有30.86%,这可能与西南地区的喀斯特地貌所导致的高背景值有关,但重金属Cd空间变异性大,部分点位的浓度超过《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)的管

表1 研究区烟田土壤中重金属含量描述性统计($n=256$)Table 1 Descriptive statistics for heavy metal(loids) concentrations of tobacco planting soils($n=256$)

项目	Cd	Hg	Pb	Ni	Zn	OM/%	pH
最大值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.81	2.21	118.57	85.21	315.74	8.31	8.50
最小值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.18	0.03	17.56	16.92	47.72	0.56	3.78
平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.66	0.19	41.99	38.43	106.66	3.33	6.50
中值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.50	0.17	39.42	35.94	103.80	3.20	6.60
标准差/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.54	0.16	13.46	12.62	30.15	1.12	1.04
变异系数/%	81.21	84.21	32.04	32.85	28.26	0.34	0.16
背景值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^a	0.64	0.11	35.20	39.10	99.50		
超背景值率/%	30.86	83.98	69.92	36.33	58.20		
土壤筛选值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^b	0.3	1.8	90.0	70.0	200.0		
土壤管控值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^b	2.0	2.5	500.0	—	—		

注:^a 研究区土壤背景值(CNEMS,1990);^b选用《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中 $5.5<\text{pH}\leq 6.5$ 范围的标准。

Note:^a Soil background values of the study area(CNEMS,1990);^b The standard of $5.5<\text{pH}\leq 6.5$ in *Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agricultural land*(GB 15618—2018) was chosen.

控值($2.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),存在一定的富集。

2.2 土壤中重金属元素相关性分析和PCA源解析

2.2.1 相关性分析

重金属元素之间的相关性程度可以反映出重金属的来源或元素污染程度的相似性^[18]。利用SPSS对土壤重金属总含量的相关分析表明(表2),土壤中的Ni与pH值呈负相关,说明土壤酸性越强,土壤对Ni的吸附作用越弱。由表2的Person相关系数可知,Pb与Zn、Ni与Zn呈极显著正相关,Cd与Hg、Cd与Ni呈显著相关,表明它们的来源或释放规律相似。各元素的来源及其之间的相关关系需通过主成分分析进行进一步验证。

2.2.2 主成分分析

主成分分析(PCA)是基于主变量和次变量之间的相互关系进行矢量估计^[19],可以用于判定土壤元素

中的来源。由表3可得,主成分分析结果5种重金属污染源的信息基本可由3个主成分表示,3个主成分因子可以解释总变量的82.48%,说明前3个因子能够反映全部数据的大部分信息。

表3 土壤重金属元素因子载荷

Table 3 Factors matrix of the heavy metal(loids) in the soils

元素 Elements	主成分因子 Factors		
	1	2	3
Cd	0.07	0.94	0.14
Hg	0.10	0.11	0.99
Pb	0.85	-0.09	0.16
Ni	0.69	0.49	0.15
Zn	0.87	0.16	0.19
贡献率/%	39.10	23.23	20.14
累计贡献率/%	39.10	62.34	82.48

表2 研究区烟田土壤重金属的皮尔森相关系数

Table 2 Pearson correlation coefficients of the heavy metal(loids) concentrations in the study area

	Cd	Hg	Pb	Ni	Zn	OM	pH
Cd	1						
Hg	0.36**	1					
Pb	0.21**	0.31**	1				
Ni	0.31**	0.16**	0.33**	1			
Zn	0.27**	0.28**	0.53**	0.67**	1		
OM	0.23**	0.16*	0.05	0.13*	0.20**	1	
pH	0.07	0.04	0.02	-0.07	0.04	0.12	1

注:**在0.01水平(双侧)上显著相关;*在0.05水平(双侧)上显著相关。

Note:**Correlation is significant at the level of 0.01 (two tailed); * Correlation is significant at the level of 0.05(two tailed).

主成分1(PC1)的贡献率是39.10%,PC1上载荷较大的重金属有Ni、Zn和Pb,由相关性可知,Pb与Zn、Ni与Zn之间呈显著性相关关系,所以,推测这三种重金属的同源可能性很大。研究表明,Zn和Pb在刹车片、油箱、燃料箱和头盔生产时广泛使用,由于车辆部件的机械磨损,进入环境,随着大气沉降在土壤中积累^[20]。Pulles等^[21]研究发现公路路基表层土壤中Pb、Cd、Cu、Zn、Ni含量升高的主要原因是与汽油有关的污染源。自2000年起,我国按照政策要求停产并且停售含Pb汽油,但是重金属Pb仍然可以从发动机和催化剂中释放出来^[22]。所以推测因子1为“交通污染因子”。由表3可得,PC3在重金属Ni、Zn和Pb有

一定载荷,推测PC3代表的源也对重金属Ni、Zn和Pb的积累有一定影响。Shi等^[31]研究发现,从2006年开始,Pb含量的高值区普遍出现在云贵高原等东南丘陵地区。这可能是由于铅锌矿相关产业的快速发展,包括铅冶炼、铅酸电池生产和回收、钢丝绳生产。与此同时,研究区所在地区的采矿业和工业总产值与2016年相比,分别增长了3.7%和5.2%^[23],推测重金属Ni、Zn和Pb的积累同时受到工矿业开采的影响。推测PC3为“工业源”。

主成分2(PC2)以Cd为主,重金属负荷为0.94,PC2的方差贡献率是23.23%。由表1可得,金属Cd的超背景值率较低且平均值未超过当地背景值,成土母质因素影响较大,中国西南地区喀斯特地貌造成的岩石风化,导致土壤背景值偏高,重金属元素迁移扩散比非喀斯特地区更加迅速,如云贵高原、长江南部地区等^[24],且这些地方Cd的背景值也比其他地区要高。例如,罗慧等^[25]研究贵州省农业土壤中Cd,发现其背景值为 $0.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,该值高于河南、山西、西藏等地的相应背景值,甚至是全国土壤Cd背景值的3.4倍。所以推测PC2主要是“母质源”。

主成分3(PC3)与Hg有较高的相关性。对于金属Hg来说,特殊的地质化学背景和人类活动造成研究区土壤内Hg的积累^[26]。研究指出,全球金属Hg相对富集在Hg矿化带的土壤中,是全球区域内占比较多的大气Hg释放源,而我国的Hg矿化带主要位于西南及东南地区^[27]。研究区所在省份是我国的Hg矿产大国,矿山开采导致大量重金属Hg在矿山周围土壤以及烟田土壤中积累。根据煤炭消费统计数据显示,研究区内大型燃煤电厂、工业部门和居民消费分别占煤炭消费总量的30%、48%和22%左右^[23],煤炭燃烧释放Hg离子在蒸汽中,随风迁移,并最终降落在土壤、水中,造成金属Hg的积累。除此之外,燃煤和有色金属冶炼是我国两个最大的人为Hg释放源,年均排放量约占总释放量的80%^[28-29]。所以因子3主要受工业开采、煤炭燃烧活动的影响,结合对重金属Ni、Zn和Pb源的分析,可以将因子3归为“工业污染

因子”。

2.3 重金属PMF分析及因子半方差分析

2.3.1 PMF模型

PMF解析出了3个因子(图2),Ni、Pb、Zn受F1影响最大,贡献率在76%左右。Cd对F2的贡献率最高,占到69.7%,推测金属Cd几乎由F2所表示的源代表。F3对Hg变异的贡献率为86.7%,是3个因子中占比最大的1个因子,所以F3代表的源对金属Hg影响较大。不仅如此,金属Pb、Zn和Ni在F3因子中有大约16%左右的贡献率,所以推测Pb、Zn和Ni受到两个来源的共同影响。PMF的计算结果与PCA在3个因素上一致,则F1主要代表交通影响,F2主要代表地质影响,F3主要代表工业活动影响。

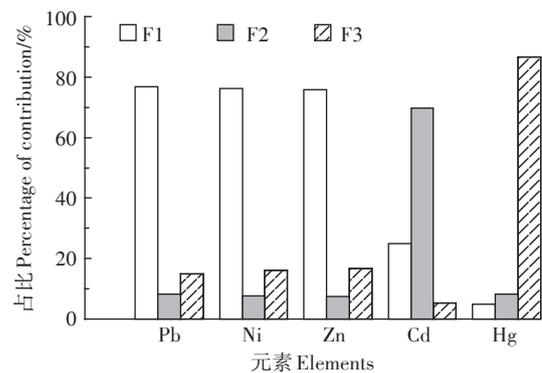


图2 PMF模型3个因子占比图

Figure 2 Percentage contributions of three factor profiles derived from PMF

2.3.2 地统计分析

将预处理的PMF因子得分数据及其坐标数据导入地统计学软件进行半方差分析,模拟出因子得分的半方差方程,计算Kriging插值最优模型参数(表4)。

由表4可得,PMF的因子1和3空间变异结构均以指数模型拟合最佳,但因子3的 R^2 更大,因子3的拟合效果最佳,因子2以高斯模型拟合最佳。基底方差(C_0)与基台值(C_0+C)的比值能够表示区域化变量的空间相关程度。比值 <0.25 表示强空间自相关; $0.25\sim 0.75$ 表示中度空间自相关; >0.75 表示空间自相

表4 因子得分半方差分析结果

Table 4 Results of semi-variogram analysis of factors score

参数 Parameter	模型 Model	基底方差(C_0) Nugget	基台(C_0+C) Sill	变程(A) Range/km	残差 RSS	决定系数 R^2	$\frac{C_0}{C_0+C}$
PMF-F1	指数模型	0.25	0.29	12.30	7.58E-03	0.40	0.85
PMF-F2	高斯模型	0.14	0.70	9.35	0.07	0.57	0.20
PMF-F3	指数模型	0.25	0.28	6.60	8.34E-03	0.99	0.90

关较弱或不存在^[30]。土壤元素的空间分布受区域的结构性因素(如成土母质、地形、气候等)和随机性因素(如工农业生产、交通等)共同作用影响,结构性因素会使土壤元素的空间相关性增强,而随机性因素则会使其空间相关性减弱^[31]。由表4可知,因子1和因子3的得分块金基台比值较高,其空间自相关性较弱,表明土壤来源主要由随机因素(人为作用)影响,而因子2的比值 <0.25 ,表示其空间自相关性较强,表明土壤来源主要受区域的结构性因素(成土母质)影响较大^[12]。半方差分析与受体模型分析结果一致。

2.3.3 克里金插值及空间分析

图3~图5是土壤重金属来源解析3个因子克里格化结果。将这3个因子的范围分为5个量子位,并考虑了它们的最大值和最小值。

如图3a所示,因子1(Pb、Zn和Ni)的空间分布呈现出多个局域热点。其浓度呈现明显的由东南向西北递减的趋势。可以得出,因子1的高值区位于研究区东部的几个区县。因子1的空间分布趋势与其交通线路走势相似(如图3b所示),其高值区与交通网密集区吻合。研究区东南方向的风冈县和余庆县拥有较多的交通枢纽段,车辆交汇较多,另外,交通车辆枢纽站位于务川县,人流量和车流量位居该市的前列^[23],道路交叉口区域高负荷的汽车排放造成环境中

Pb、Zn和Ni的积累^[32]。Kibblewhite等^[33]研究发现高速公路对邻近的农业土壤是主要的、开放的和动态的污染源,车辆排放的污染物以及车辆与公路的磨损所产生的污染物通过空气中的微粒、灰尘以飞溅、喷雾和径流的方式转移到土壤中,使金属Pb、Zn、As、Ni等造成累积。另一方面,研究区所在的省份拥有长久铅锌矿开采的历史,工矿业开采导致Pb和Zn在农业土壤中有较为明显的积累^[29]。

克里金插值图阐述了因子2的空间分布,如图4所示。前文分析可得,因子2与Cd的相关性较高,主要来自于成土母质的影响。如图所示,因子2的几个高值区位置和成土母质以泥质岩类和紫色岩类为主的位置相似,而其他地区以碳酸岩类为主,这些碳酸岩类分布的区域中因子2的得分较低,且分布较为均匀,因此,因子2可能是成土母质的局部变化造成的^[34]。由前文研究可得,研究区位于典型的喀斯特地貌地区,碳酸盐岩、铅锌矿等岩石、矿石风化形成的土壤更易于Cd、Hg等重金属的沉淀、吸附和富集^[35]。罗慧等^[25]的研究也证明人为活动、矿业开发、城镇化、农业活动均不是中国南方喀斯特地区土壤Cd含量高的主要因素;碳酸盐岩Cd背景值高及碳酸盐岩风化成土Cd的相对富集,是中国南方喀斯特地区土壤Cd含量高的主要自然因素。

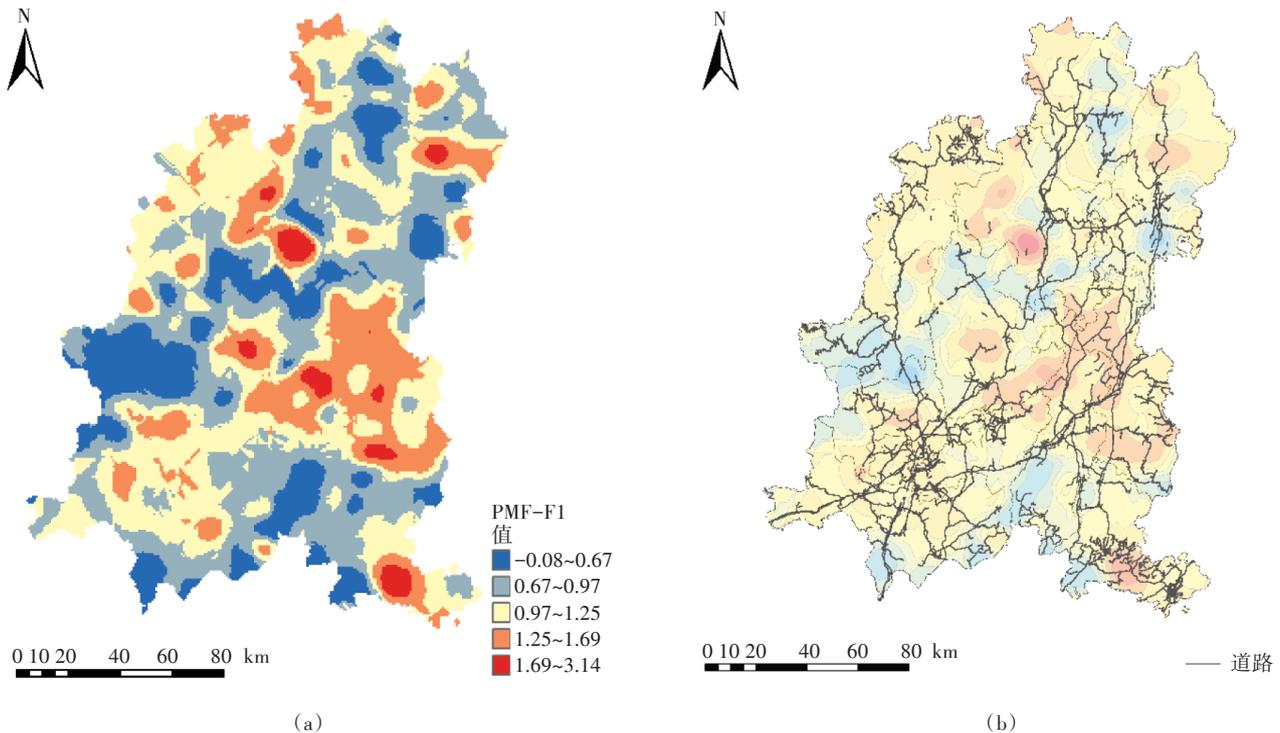


图3 因子1的区域因素图(a)和研究区道路分布图(b)

Figure 3 Maps of regionalized factor 1(a) and roads distribution(b)

因子3的空间分布有明显的地理特征(图5a), 高值区集中在研究区东部区县的边缘, 由四周向中间呈递减的趋势。由前文研究分析可知, 该地区Hg矿开

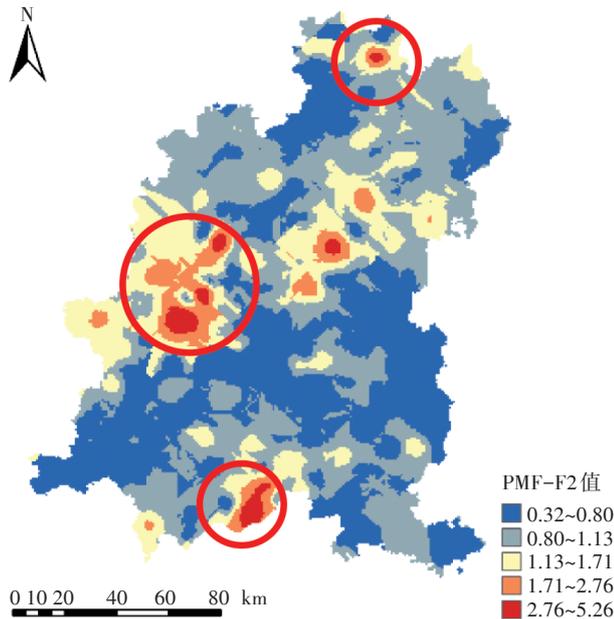
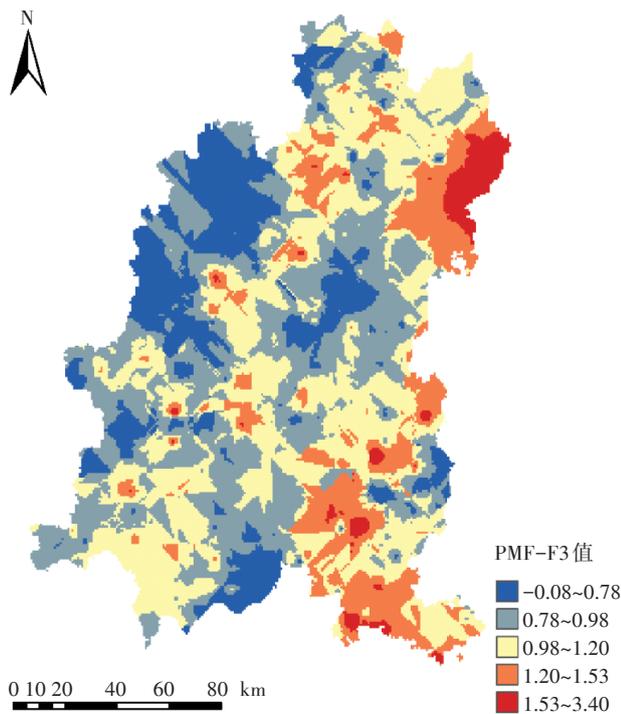


图4 因子2的区域因素图
Figure 4 Maps of regionalized factor 2

采及煤炭燃烧规模大且历史悠久, 由图5b可以看出, 务川地区的Hg矿床分布在罗溪、老虎沟、三坑、台坝等含Hg矿区。Feng等^[26]对贵州金属Hg的现状研究发现, 从老虎沟和罗溪采集的农田样品中总Hg含量一直在上升, 从15~320 mg不等。与此同时, 研究区2017年的原煤消耗量达到0.15亿t, 主要用于工业生产的消费^[23], 前人研究可知, 西南地区与煤有关的Hg排放比较突出, 主要是由于原煤中Hg含量高, 且缺少燃烧污染控制设备^[36]。此外, 杨皓等^[14]的研究也有相同结论, 他们发现在黔北电厂的燃煤发电厂附近农田中, 重金属Hg在春、夏季分别超标6.33倍和4.75倍, 这可能与贵州燃煤在地质化学中表现为亲硫有关, 根据元素地球化学亲和性原理, 高硫煤也可能是高Hg煤。

本研究结合相关性分析、主成分分析等的数理统计方法及PMF因子得分的地统计分析, 对研究区内烟田土壤中重金属的来源和分布进行了研究和分析。从相关性分析可得, Pb和Zn、Ni和Zn相关性较高, 可能有相同来源, 通过主成分分析与因子空间分析证明, Ni、Pb和Zn大多来自于交通源的影响, 也存在工业活动的部分影响; Cd和Ni有相关性, 通过源解析佐证, Cd主要受喀斯特地貌的影响, 成土母质来源的



(a)

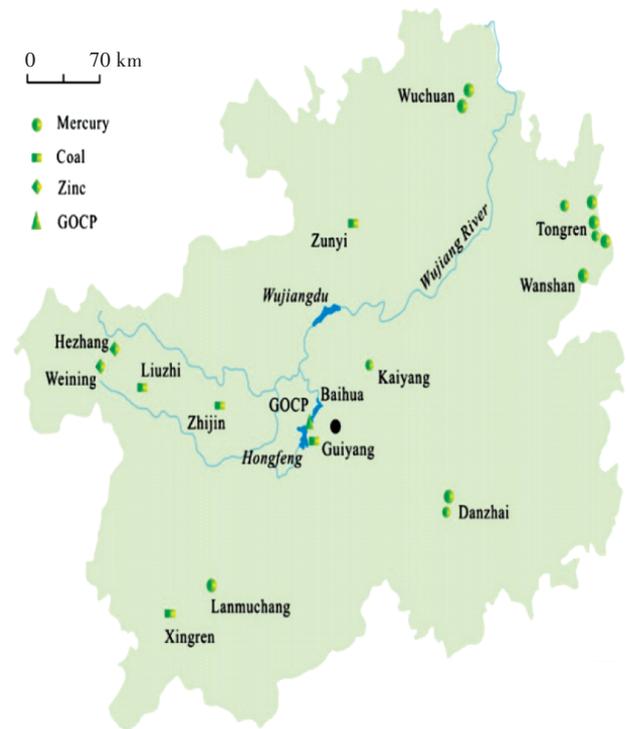
(b)^[29]

图5 因子3的区域因素图(a)和汞矿分部图(b)
Figure 5 Maps of regionalized factor 3(a) and map of Hg-mining areas(b)

影响较多;对于重金属Hg,3种分析方法都印证了其
主要受工业活动的影响,来自于工业源。通过3种方
法的相互比较可以看出,相关性分析得出的结论比
较宏观,需要通过更详细的多元统计与地统计等方
法的补充,以探索重金属的来源问题,为污染防治、土
壤修复等工作提供指导性的方向和建设性的意见。

3 结论

(1)研究区烟田土壤中,Ni、Pb和Zn含量较低,空
间变异性程度不高;Cd和Hg的积累较为明显,且由
于地貌原因,容易在土壤中造成积累,在今后土壤污
染治理当中,需要增加关注度。

(2)通过相关性分析、PCA模型的统计学分析和
地统计学分析,土壤Zn、Pb和Ni主要来源于交通污
染,铅锌矿开采也是Pb和Zn进入农田土壤的一个来
源;重金属Hg主要来自于工业活动,人为源的影响主
要集中在研究区东部的区座城市;土壤中Cd主要由
于地质背景的积累。

(3)本案例研究表明,多元统计与地理统计分析
相结合可以作为表征重金属空间分布特征和确定重
金属来源的一种有效工具。此外,本研究可以为制定
有效的土壤重金属长期积累保护政策提供理论指导
和科学依据。

参考文献:

[1] Antoniadis V, Evangelis E, Golia, et al. Soil and maize contamination by trace elements and associated health risk assessment in the industrial area of Volos, Greece[J]. *Environment International*, 2019, 124:79-88.

[2] Li Y P, Wang S L, Nan Z R, et al. Accumulation, fractionation and health risk assessment of fluoride and heavy metals in soil-crop systems in northwest China[J]. *Science of the Total Environment Journal*, 2019, 663:307-314.

[3] Shi T R, Ma J, Zhang Y Y, et al. Status of lead accumulation in agricultural soils across China (1979-2016) [J]. *Environment International*, 2019, 129:35-41.

[4] Wang P C, Li Z G, Liu J L, et al. Apportionment of sources of heavy metals to agricultural soils using isotope fingerprints and multivariate statistical analyses[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249:208-216.

[5] Ying H, Chen Q Q, Deng M H, et al. Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soils in a typical peri-urban area in southeast China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 207:159-168.

[6] 武小净,李德成,胡 锋,等.福建典型烟区土壤、灌溉水和肥料中重金属含量调查[J]. *土壤*, 2013, 45(2):246-249.

WU Xiao-jing, LI De-cheng, HU Feng, et al. Heavy metal contents in soil, irrigation water and fertilizers of typical tobacco-planting region of Fujian Province[J]. *Soils*, 2013, 45(2):246-249.

[7] Talhout R, Schulz T, Florek E, et al. Hazardous compounds in tobacco smoke[J]. *Journal of Environmental Research and Public Health*, 2011, 8:613-628.

[8] 蒋佳磊,汤晓东,陈晓水,等.烟叶重金属综合水平评价及其典型标志物研究[J]. *河南农业大学学报*, 2018, 52(5):692-702.

JIANG Jia-lei, TANG Xiao-dong, CHEN Xiao-shui, et al. Research on the evaluation of comprehensive level of heavy metal in tobacco leaves and its typical marker[J]. *Journal of Henan Agricultural University*, 2018, 52(5):692-702.

[9] 张仕祥,李小龙,刘恩锋,等.东南植烟区不同类型农区大气金属元素沉降通量差异分析[J]. *烟草科技*, 2018, 51(7):1-7.

ZHANG Shi-xiang, LI Xiao-long, LIU En-feng, et al. Different deposition fluxes of atmospheric metals among tobacco-planting regions in southeast China[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2018, 51(7):1-7.

[10] Lv J S. Multivariate receptor models and robust geostatistics to estimate source apportionment of heavy metals in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244:72-83.

[11] 张淑娟,何 勇,方 慧.基于GPS和GIS的田间土壤特性空间变异性的研究[J]. *农业工程学报*, 2003, 19(2):39-44.

ZHANG Shu-juan, HE Yong, FANG Hui. Spatial variability of soil properties in the field based on GPS and GIS[J]. *Transactions of the CSAE*, 2003, 19(2):39-44.

[12] 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.

[13] 王政权.地统计学及在生态学中的应用[M].北京:科学出版社, 1999:65-98.

WANG Zheng-quan. Application of geo-statistics in ecology[M]. Beijing: Science Press, 1999:65-98.

[14] 杨 皓,范明毅,黄先飞,等.喀斯特山区燃煤型电厂周边农业土壤中重金属的污染特征及评价[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(5):893-902.

YANG Hao, FAN Ming-yi, HUANG Xian-fei, et al. Pollution characteristics and evaluation for agriculture soils around the coal-fired power plant located in Karst mountainous area[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(5):893-902.

[15] Chen H Y, Teng Y G, Lu S J, et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 512-513:143-153.

[16] 刘海伟,白化军,石 屹.潍坊典型烟区土壤重金属含量调查与外源分析[C].盐城:第四届重金属污染防治及风险评价研讨会暨重金属污染防治专业委员会2014年学术年会论文集,2014.

LIU Hai-wei, BAI Hua-jun, SHI Yi. Contents and input analysis of heavy metal in soil of typical tobacco-planting region of Weifang, Shandong Province[C]. Yancheng: The Fourth Seminar on Prevention and Control of Heavy Metal (Loids) Pollution and Risk Assessment, 2014.

[17] 冯新斌,洪业汤,倪建宇,等.贵州煤中汞的分布、赋存状态及对环境的影响[J]. *煤炭地质与勘探*, 1998, 26(2):12-14.

FENG Xin-bin, HONG Ye-tang, NI Jiang-yu, et al. Distribution and

- occurrence of mercury in some coals of Guizhou Province and its environmental impact[J]. *Coal Geology & Exploration*, 1998, 26(2): 12-14.
- [18] 李瑞平, 郝英华, 李光德, 等. 泰安市农田土壤重金属污染特征及来源解析[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(10): 2012-2017.
LI Rui-ping, HAO Ying-hua, LI Guang-de, et al. Characteristics and sources analysis of soil heavy metal pollution in Taian City, Shandong, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(10): 2012-2017.
- [19] Khosravi Y, Zamani A A, Parizanganeh A H, et al. Assessment of spatial distribution pattern of heavy metals surrounding a lead and zinc production plant in Zanjan Province, Iran[J]. *Geoderma Regional*, 2018, 12: 10-17.
- [20] Alsoub E M E, Al-Khashman O A. Heavy metal concentrations in roadside soil and street dust from Petra region, Jordan[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, 190(48): 1-13.
- [21] Pulles T, Denier van der G H, Appelman W, et al. Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 61: 641-651.
- [22] Men C, Liu R M, Wang Q, et al. The impact of seasonal varied human activity on characteristics and sources of heavy metals in metropolitan road dusts[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 637-638: 844-854.
- [23] 遵义市统计局. 遵义统计年鉴2018[M]. 北京: 中国统计出版社, 2017.
Zunyi Statistics Bureau. Zunyi statistice yearbook 2018[M]. Beijing: China Statistics Press, 2017.
- [24] Shi T R, Zhang Y Y, Gong Y W, et al. Status of cadmium accumulation in agricultural soils across China (1975—2016): From temporal and spatial variations to risk assessment[J]. *Chemosphere*, 2019, 230: 136-143.
- [25] 罗 慧, 刘秀明, 王世杰, 等. 中国南方喀斯特集中分布区土壤 Cd 污染特征及来源[J]. 生态学杂志, 2018, 37(5): 1538-1544.
LUO Hui, LIU Xiu-ming, WANG Shi-jie, et al. Pollution characteristics and sources of cadmium in soils of the karst area in South China [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37(5): 1538-1544.
- [26] Feng X B, Qiu G L. Mercury pollution in Guizhou, Southwestern China: An overview[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 400: 227-237.
- [27] Ericksen J A. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 1613-1622.
- [28] 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 等. 环境汞污染[J]. 化学进展, 2009, 21(23): 436-455.
FENG Xin-bin, QIU Guang-le, FU Xue-wu, et al. Mercury pollution in the environment[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(23): 436-455.
- [29] Qiu Q L, Feng X B. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142: 549-558.
- [30] Jin Y L, O' Connor D, Ok Y S, et al. Assessment of sources of heavy metals in soil and dust at children's playgrounds in Beijing using GIS and multivariate statistical analysis[J]. *Environment International*, 2019, 124: 320-328.
- [31] 蒲 佳, 马 龙, 吉力力·阿不都外力, 等. 常规方法对新疆地方土壤元素空间分析及重金属风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1166-1176.
PU Jia, MA Long, JILILI·Abuduwaili, et al. The spatial analysis of soil elements and a risk assessment of heavy metals based on regular methods in the Xinjiang local region[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6): 1166-1176.
- [32] 张一修, 王 济, 秦樊鑫, 等. 贵阳市道路灰尘和土壤重金属来源识别比较[J]. 环境科学学报, 2012, 32(1): 204-212.
ZHANG Yi-xiu, WANG Ji, QIN Fan-xin, et al. Comparison of sources of metals in road-dust and soil in Guiyang[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(1): 204-212.
- [33] Kibblewhite M G. Contamination of agricultural soil by urban and peri-urban highways: An overlooked priority?[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 1331-1336.
- [34] Lu A X, Wang J H, Qin X Y, et al. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 425: 66-74.
- [35] 罗 艳, 谭 红, 何锦林, 等. 遵义东南部地区农业土壤重金属污染预警模型[J]. 生态与农村环境学报, 2011, 27(3): 15-19.
LUO Yan, TAN Hong, HE Jin-lin, et al. Early warning model for heavy metal contamination of agricultural soil in Southeast Zunyi[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2011, 27(3): 15-19.
- [36] Feng X B, Sommar J, Lindqvist O, et al. Occurrence, emissions and deposition of mercury during coal combustion in the province Guizhou, China[J]. *Water Air Soil Pollution*, 2002, 139: 311-24.