

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

万红友¹, 周生路², 赵其国³

(1. 郑州大学环境与水利学院, 河南 郑州 450001; 2. 南京大学地理与海洋科学学院, 江苏 南京 210093; 3. 中国科学院南京土壤研究所, 江苏 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测试,研究了农田土壤有效态铅、镍含量的影响因素及分布特征。结果表明:(1)昆山市土壤全 Pb 含量平均值为 $28.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,变异系数为 38.60%,全 Ni 含量平均值为 $35.96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,变异系数为 18.24%。土壤有效态 Pb 含量为 $1.04 \sim 12.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值为 $3.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,变异系数为 56.26%。土壤 Pb 的活化率平均值为 15.64%,变异系数为 46.88%。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 Ni 的活化率平均值为 3.38%,变异系数为 49.65%。(2)回归分析表明,pH、有机质含量对土壤有效态 Pb 含量影响相对更为重要,pH 对土壤有效态 Ni 含量的影响最大,达极显著负相关,<0.01 mm 黏粒含量影响次之,pH 是影响有效态 Ni 含量的主要因素。CEC 对土壤 Pb 活化率的影响相对较大,pH 值是影响 Ni 活化率的主要因素。(3)土壤有效态 Pb、Ni 含量在不同功能区和地貌区差异均不显著,土壤 Pb、Ni 的活化率在不同功能区和地貌区差异均不显著。(4)土壤有效态 Pb、Ni 含量和土壤 Pb 活化率和 Ni 活化率均随剖面深度的增加而下降。

关键词:土壤有效态 Pb;土壤有效态 Ni;影响因素;分布特征;土壤 Pb 活化率;土壤 Ni 活化率;苏南

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)04-1566-08

Influencing Factors and Distributing Characteristics of Soil Available Pb and Ni in the Region with High Economy Development of South Jiangsu Province

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

(1.School of Environment and Water Conservancy 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: Influencing factors and distributing characteristics of soil available Pb and Ni in Kunshan city of Jiangsu Province are studied. The results show that: (1) Average of soil total Pb is $28.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the coefficient variance of soil total Pb is 38.60%, the average of soil total Ni is $35.96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the coefficient variance of soil total Ni is 18.24%. Soil available Pb ranges from $1.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $12.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the average is $3.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the coefficient variance is 56.26%, the average of available rate of soil Pb is 15.64%, the coefficient variance is 46.88%, Soil available Ni ranges from $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $2.38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the average is $1.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the coefficient variance is 39.91%, the average of available rate of soil Ni is 3.38%, the coefficient variance is 49.65%. (2) The regression analysis shows soil pH and content of organism are relatively important factors for soil available Pb, Soil pH is the most important one for soil available Ni. CEC is relatively important for available rate of soil Pb. Soil pH is the most important factor for available rate of soil Ni. (3) Soil available Pb and Ni have no obvious difference among different function areas and physiognomy areas. Available rate of soil Pb and Ni has no obvious difference among different function areas and physiognomy areas. (4) Soil available Pb, Ni and available rate of soil Pb, Ni are relatively higher in upper layer in the

收稿日期:2007-11-13

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410810);郑州市科技攻关项目(074SCCG22106-13)

作者简介:万红友(1977—),男,江西进贤人,博士,硕导,从事土壤资源与环境等方面研究。E-mail:hywan@zzu.edu.cn

通讯作者:周生路

studied soil profiles.

Keywords: soil available Pb; soil available Ni; influencing factors; distributing characteristics; available rate of soil Pb; available rate of soil Ni; south Jiangsu Province

随着工农业生产的快速发展,铅、镍等重金属元素大量进入环境将影响土壤质量与农产品品质。除受土壤母质和成土过程影响以外,施肥、固体废物、施用农药、大气沉降、灌溉等人为活动也是土壤中铅、镍的重要来源^[1,2]。有研究表明,有效铅的含量随磷施入量的增加而显著降低^[3],蚯蚓对土壤有效态铅含量也能产生影响^[4]。目前,对于经济快速发展区土壤有效态镉含量影响因素及分布特征已有研究^[5],受高强度人类活动影响的经济快速发展区土壤性质对农田土壤有效态铅、镍含量的研究尚未见报道。而土壤重金属形态和潜在毒性与土壤化学性质密切相关^[6]。本文选择经济快速发展的江苏省昆山市为研究区,研究了土壤有效态铅、镍含量的影响因素及分布特征,有助于探明该区的土壤铅、镍的含量与迁移特征,对农业生产及人体健康均有重要意义。

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,四周与常熟、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 km²,其中平原面积 643.2 km²,水域面积 278.1 km²,耕地面积 410 km²。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,2003 年 4 月底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),用于本文有效态含量测定的样品共 30 个,均取自表层 0~15 cm,另外采集了剖面样品 5 个。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)土壤基本性质测定:土壤 pH 采用电位法^[7],有机质采用重铬酸钾法^[8],阳离子交换量(CEC)采用 EDTA-铵盐快速法^[9],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 Pb、Ni 全量的测定:采用三酸(HF-HNO₃-HClO₄)消化法制备待测液^[9],ICP 法测定。为保证分析质量,用国家地球化学标准样进行质量控制。

(3)土壤有效态 Pb、Ni 含量的测定^[7,10,11]:采用 DTPA 提取(DTPA-CaCl₂-TEA 体系,6 mol·L⁻¹ HCl 调节 pH7.3),土液比为 1:2,恒温 25℃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 结果分析

2.1 土壤中铅、镍的含量及其活化率

对昆山市 126 个表层样品的分析结果显示(图 1、图 2),土壤全 Pb 含量为 12.14~83.85 mg·kg⁻¹,平均值为 28.11 mg·kg⁻¹,高于全国土壤平均值(26.0 mg·kg⁻¹)^[1],其中高于土壤环境质量标准(GB 15618—1995)背景值所规定的 35 mg·kg⁻¹ 的样品达 19.8%,变异系数为 38.60%。全 Ni 含量为 19.39~74.28 mg·kg⁻¹,平均值为 35.96 mg·kg⁻¹,明显高于中国土壤平均值(24.9 mg·kg⁻¹)^[1],其中高于土壤环境质量标准(GB 15618—1995)背景值所规定的 40 mg·kg⁻¹ 的样品达 19.05%,变异系数为 18.24%,表明研究区内土壤 Pb、Ni 污染较为突出。

研究区内 30 个土壤样品有效态 Pb、Ni 含量及土壤 Pb、Ni 活化率如表 1、图 3、图 4 所示。有效态 Pb 含量为 1.04~12.04 mg·kg⁻¹,平均值为 3.75 mg·kg⁻¹,变异系数

为 56.26%,大于土壤全 Pb 含量变异系数 38.60%。将有效态含量除以样品的全量所得的值称为活化率,即:某元素的活化率=样品的元素有效态含量/样品的元素全量 $\times 100\%$ 。土壤 Pb 的活化率为 2.24%~28.78%,平均值为 15.64%,变异系数为 46.88%,其中 80.0%的土壤样品的活化率在 10%~30%之间,表明土壤 Pb 活化率总体而言较高,不同土壤间差异也较明显,环境风险较大。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 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,变异系数为 39.91%,Ni 的活化率为 0.51%~9.19%,平均值为 3.38%,变异系数为 49.65%,其中 73.33%的土壤样品的活化率在 2%~5%之间,13.33%的土壤样品的活化率在 1%~2%之间,表明土壤 Ni 活化率差异较明显,明显小于土壤 Pb 的活化率。

表 1 土壤有效态 Pb、Ni 含量与全量						
Table 1 Available Content and total Content of soil Pb and Ni						
样号	有效态 Pb/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	全 Pb/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Pb 活化率/ %	有效态 Ni/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	全 Ni/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Ni 活化率/ %
1	5.40	30.00	18.01	0.86	40.7	2.13
2	3.18	31.02	10.25	1.79	37.7	4.75
3	3.21	17.10	18.78	1.03	40.3	2.57
4	2.07	24.23	8.56	1.13	42.5	2.66
5	2.06	12.42	16.56	0.25	49.8	0.51
6	3.41	12.14	28.09	2.38	25.9	9.19
7	2.79	15.74	17.72	1.53	39.3	3.89
8	3.34	12.34	27.07	0.78	38.9	2.00
9	6.67	32.04	20.83	1.04	36.3	2.86
10	2.63	24.23	10.87	1.61	44.3	3.63
11	7.58	39.85	19.03	1.06	41.0	2.58
12	12.04	46.98	25.62	0.61	44.8	1.36
13	3.52	16.08	21.86	1.45	39.4	3.69
14	3.90	29.33	13.29	1.22	33.2	3.68
15	2.69	19.13	14.07	2.02	36.3	5.55
16	4.28	20.49	20.88	1.33	36.5	3.64
17	3.08	13.36	23.02	1.82	43.1	4.22
18	3.94	13.70	28.78	1.03	41.1	2.51
19	4.16	19.47	21.39	1.41	45.4	3.12
20	3.43	19.48	17.59	1.68	31.5	5.35
21	4.33	36.46	11.88	0.48	41.9	1.14
22	2.35	17.78	13.25	1.41	32.0	4.41
23	1.93	19.14	10.11	1.20	37.9	3.16
24	4.62	27.29	16.94	1.56	42.4	3.67
25	1.90	39.91	4.75	0.84	29.1	2.88
26	2.87	45.83	6.26	1.80	38.2	4.73
27	2.73	47.02	5.81	2.17	56.7	3.83
28	1.04	46.33	2.24	2.09	45.0	4.66
29	2.19	43.80	4.99	1.09	74.3	1.47
30	5.30	50.05	10.58	0.65	43.3	1.49

2.2 土壤有效态 Pb、Ni 含量影响因素

(1)EXCEL 分析各因子对有效态 Pb、Ni 含量(y)的影响。

土壤有效态 Pb 含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)与全 Pb($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

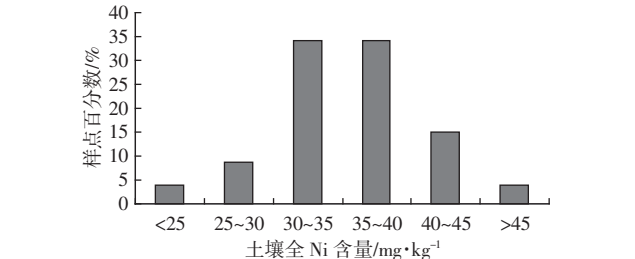
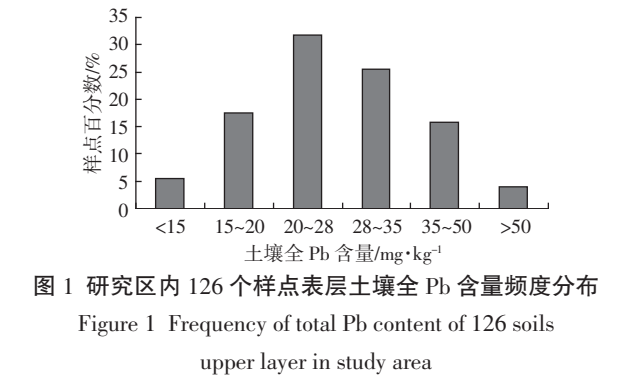


图 1 研究区内 126 个样点表层土壤全 Pb 含量频度分布

Figure 1 Frequency of total Pb content of 126 soils upper layer in study area

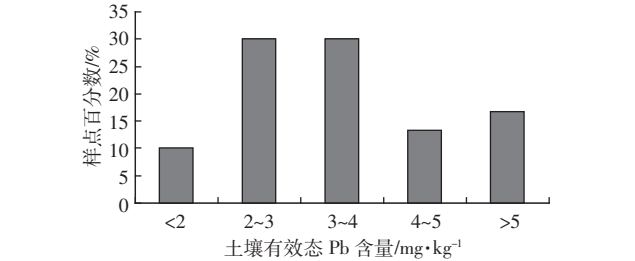


图 3 研究区内 30 个样点表层土壤有效态 Pb 含量频度分布

Figure 3 Frequency of available Pb content of 30 soils upper layer in study area

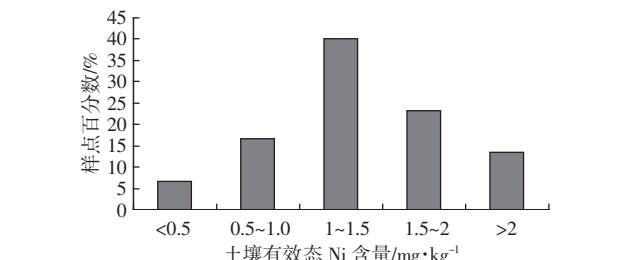


图 4 研究区内 30 个样点表层土壤有效态 Ni 含量频度分布

Figure 4 Frequency of available Ni content of 30 soils upper layer in study area

含量关系为 $y=0.0515x+2.341$, $R^2=0.0934$ ($r=0.3056 < r_{0.05}=0.361$, $n=30$), 二者呈正相关, 未达显著水平。

土壤有效态 Pb 含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 与 pH 值关系为 $y=0.588x+0.104$, $R^2=0.1111$ ($r=0.3333 < r_{0.05}=0.361$, $n=30$), 二者呈正相关, 未达显著水平。

土壤有效态 Pb 含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 与有机质 (%) 关系为 $y=1.1442x+0.933$, $R^2=0.0683$ ($r=0.2613 < r_{0.05}=0.361$, $n=30$), 二者相关性较弱。

土壤有效态 Pb 含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 与 $<0.01\text{ mm}$ 黏粒 (%) 关系为 $y=-0.1132x+7.318$, $R^2=0.0523$ ($r=0.2287 < r_{0.05}=0.361$, $n=30$), 二者相关性较弱。

土壤有效态 Pb 含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 与 CEC ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 关系为 $y=-0.0525x+4.709$, $R^2=0.0088$ ($r=0.0938 < r_{0.05}=0.361$, $n=30$), 二者相关性极弱。

土壤有效态 Ni 含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 与全 Ni ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 含量关系为 $y=-0.0093x+1.6909$, $R^2=0.024$ ($r=0.1549 < r_{0.05}=0.361$, $n=30$), 二者相关性极弱。

土壤有效态 Ni 含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 与 pH 值关系为 $y=-0.3122x+3.249$, $R^2=0.5108$, ($r=0.7147 > r_{0.01}=0.463$, $n=30$), 二者呈极显著负相关, 如图 5 所示。

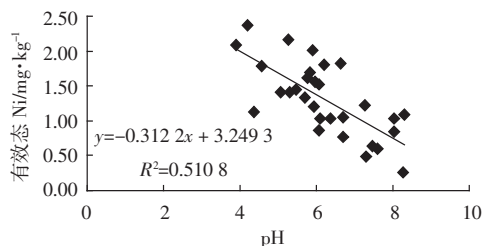


图 5 土壤有效态 Ni 与 pH 值的关系

Figure 5 Relationship between soil available Ni and pH

土壤有效态 Ni 含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 与有机质 (%) 关系为 $y=0.233x+0.736$, $R^2=0.0462$ ($r=0.2149 < r_{0.05}=0.361$, $n=30$), 二者相关性较弱。

土壤有效态 Ni 含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 与 $<0.01\text{ mm}$ 黏粒 (%) 关系为 $y=0.0026x+1.228$, $R^2=0.0005$ ($r=0.0224 < r_{0.05}=0.361$, $n=30$), 二者相关性极弱。

(2) SPSS 强行进入法 (Enter 法) 综合考虑所有因子对有效态 Pb、Ni 含量的影响。

各因子对土壤有效态 Pb 含量 ($\hat{y}$) ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 影响的多元回归方程为:

$$\hat{y} = -2.808 + 0.02399x_1 + 0.672x_2 + 1.287x_3 - 0.0674x_4 + 0.0374x_5$$

复相关系数 $R=0.522$, 判定系数 $R^2=0.272$, 经调

整的 R^2 即 Adjusted $R^2=0.120$ 。式中 x_1 代表全量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、 x_2 代表 pH、 x_3 代表有机质 (%)、 x_4 代表 $<0.01\text{ mm}$ 黏粒含量 (%)、 x_5 代表 CEC ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)。方程 F 值 = 1.794, sig 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 $0.152 > 0.05$, 不能拒绝总体回归系数均为 0 的假设, 因此回归方程不应包括这 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 sig 分别为 0.604、0.493、0.083、0.179、0.502、0.747, 从偏回归系数 (t 值) 看, 以 pH 与有效态 Pb 关系较为密切。偏相关可以消除因素间的相互影响, 它是指其他因素保持不变时, 两个因素之间的相互关系, 表现的是一种更为直接的关系, 与简单的相关系数可能有很大的、甚至是本质上的不同。方程的偏相关系数 (Partial Correlation) $x_2(0.347) > x_3(0.272) > x_1(0.141) > x_4(-0.138) > x_5(0.066)$, 说明以 pH (x_2) 对有效态 Pb 含量的影响较大, 为正效应, 但未达显著水平, 且多元回归方程本身未能通过显著性检验。这可能与有效态 Pb 主要受交通影响有关^[12]。有人在研究城市土壤时指出, 土壤条件如 pH 和有机质含量能改变重金属形态, 有机质含量对土壤 Pb 的提取态影响较大^[13], 这与本研究结果相一致。

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

$$\hat{y} = 4.239 + 0.0101x_1 - 0.369x_2 + 0.0190x_3 - 0.0251x_4 - 0.0168x_5$$

复相关系数 $R=0.748$, 判定系数 $R^2=0.559$, 经调整的 R^2 即 Adjusted $R^2=0.467$ 。方程 F 值 = 6.082, sig 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 sig 分别为 <0.001 、0.348、 <0.001 、0.907、0.270、0.447, 从偏回归系数 (t 值) 看, 以 pH 与有效态 Ni 关系最为密切。从方程的偏相关系数 (Partial Correlation) 看 $x_2(-0.724) > x_4(-0.225) > x_1(0.192) > x_5(-0.156) > x_3(0.024)$, 说明以 pH (x_2) 对有效态 Ni 含量的影响最大, 为负效应, $<0.01\text{ mm}$ 黏粒 (%) (x_4) 和全 Ni (x_1) 含量影响次之, CEC (x_5) 和有机质含量 (x_3) 影响最小。

(3) SPSS 逐步回归法 (Stepwise 法) 得出有效态 Pb、Ni 含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的主要影响因子。

按照所设定的 sig < 0.05 一定进入方程, sig > 0.1 一定不进入方程原则, 各因子均未能进入方程, 说明各因子对有效态 Pb 含量的影响均不显著。为了确定各

因子的相对重要性, 把条件设定为 $\text{sig} < 0.1$ 一定进入方程, $\text{sig} > 0.2$ 一定不进入方程原则, 则有 pH (x_2) 和有机质 (x_3) 进入方程, 回归方程为: $\hat{y} = -5.291 + 0.783x_2 + 1.696x_3$, 复相关系数 $R = 0.499$, 判定系数 $R^2 = 0.249$, 经调整的 R^2 即 $\text{Adjusted } R^2 = 0.194$ 。 F 值 = 4.485, 方差分析结果表明, 其显著性概率值为 $0.021 < 0.05$, 拒绝总体回归系数均为 0 的假设。常数项和 x_2 、 x_3 偏回归系数 t 的 sig 分别为 0.094、0.017、0.034, 偏相关系数 (Partial Correlations) 是 x_2 (0.441) $> x_3$ (0.394), 表明 pH 值、有机质含量相对更为重要。

按照所设定的 $\text{sig} < 0.05$ 一定进入方程, $\text{sig} > 0.1$ 一定不进入方程原则, 只有 pH (x_2) 进入方程, 回归方程为: $\hat{y} = 3.248 - 0.312x_2$, 复相关系数 $R = 0.714$, 判定系数 $R^2 = 0.510$, 经调整的 R^2 即 $\text{Adjusted } R^2 = 0.492$ 。 F 值 = 29.112, 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。常数项和 x_2 偏回归系数 t 的 sig 均 < 0.001 , 偏相关系数 (Partial Correlations) 是 x_2 (-0.714), 表明 pH 是影响有效态 Ni 含量的主要因素, 与 pH 呈负相关。

2.3 土壤 Pb、Ni 活化率的影响因素

(1) EXCEL 分析各因子对土壤 Pb、Ni 活化率 (y) 的影响。

土壤 Pb 活化率 (%) 与 pH 值关系为 $y = 0.1816x + 14.508$, $R^2 = 0.0009$ ($r = 0.03 < r_{0.05} = 0.361$, $n = 30$), 二者相关性极弱。

土壤 Pb 活化率 (%) 与有机质含量 (%) 关系为 $y = 0.4879x + 14.433$, $R^2 = 0.001$ ($r = 0.0316 < r_{0.05} = 0.361$, $n = 30$), 二者相关性极弱。

土壤 Pb 活化率 (%) 与 $< 0.01 \text{ mm}$ 黏粒含量 (%) 关系为 $y = -0.2514x + 23.549$, $R^2 = 0.0214$ ($r = 0.1463 < r_{0.05} = 0.361$, $n = 30$), 二者相关性极弱。

土壤 Pb 活化率 (%) 与阳离子交换量 ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 关系为 $y = 0.3187x + 9.836$, $R^2 = 0.027$ ($r = 0.1643 < r_{0.05} = 0.361$, $n = 30$), 二者相关性较弱。

土壤 Ni 活化率 (%) 与 pH 值关系为 $y = -0.9159x + 9.064$ ($r = 0.6542 > r_{0.01} = 0.463$, $n = 30$), 二者呈负相关, 达极显著水平, 活化率随 pH 值下降而增大, 如图 6。

土壤 Ni 活化率 (%) 与有机质含量 (%) 关系为 $y = 0.514x + 2.109$, $R^2 = 0.0219$ ($r = 0.1480 < r_{0.05} = 0.361$, $n = 30$), 二者相关性极弱。

土壤 Ni 活化率 (%) 与 $< 0.01 \text{ mm}$ 黏粒含量 (%) 关系为 $y = -0.0303x + 4.331$, $R^2 = 0.0059$ ($r = 0.0768 < r_{0.05} = 0.361$, $n = 30$), 二者相关性极弱。

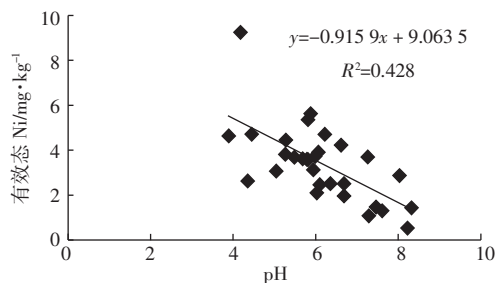


图 6 土壤 Ni 活化率与 pH 值关系

Figure 6 Relationship between available rate of soil Ni and pH

土壤 Ni 活化率 (%) 与阳离子交换量 ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 关系为 $y = 0.0515x + 2.44$, $R^2 = 0.0135$ ($r = 0.1162 < r_{0.05} = 0.361$, $n = 30$), 二者相关性极弱。

(2) SPSS 强行进入法 (Enter 法) 综合考虑所有因子对 Pb、Ni 活化率的影响。

各因子对 Pb 活化率 ($\hat{y}$) (%) 影响的多元回归方程为:

$$\hat{y} = 16.083 + 0.517x_1 - 0.494x_2 - 0.395x_3 + 0.550x_4$$

复相关系数 $R = 0.286$, 判定系数 $R^2 = 0.082$, 经调整的 R^2 即 $\text{Adjusted } R^2 = -0.065$ 。式中 x_1 代表 pH 、 x_2 代表有机质 (%)、 x_3 代表 $< 0.01 \text{ mm}$ 黏粒含量 (%)、 x_4 代表 CEC ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)。方程 F 值 = 0.556, sig 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 0.696, 不能拒绝总体回归系数均为 0 的假设, 因此回归方程不应包括这 4 个自变量, 即方程未通过显著性检验。常数项和 x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 的偏回归系数 t 的 sig 分别为 0.423、0.701、0.877、0.288、0.212, 从偏回归系数 (t 值) 看, 以 CEC 与 Pb 活化率的关系较为密切。方程的偏相关系数 (Partial Correlation) x_4 (0.248) $> x_3$ (-0.212) $> x_1$ (0.077) $> x_2$ (-0.031), 也说明以 CEC 对 Pb 活化率的影响相对较大, $< 0.01 \text{ mm}$ 黏粒含量 (%) 影响次之, pH 值和有机质含量影响最小, 但回归方程本身未能通过检验。

各因子对 Ni 活化率 ($\hat{y}$) (%) 影响的多元回归方程为:

$$\hat{y} = 14.216 - 1.070x_1 - 0.277x_2 - 0.0867x_3 - 0.0431x_4$$

复相关系数 $R = 0.703$, 判定系数 $R^2 = 0.494$, 经调整的 R^2 即 $\text{Adjusted } R^2 = 0.413$ 。方程 F 值 = 6.095, sig 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 4 个自变量, 即方程通过显著性检验。常数项和 x_1 、 x_2 、

x_3 、 x_4 的偏回归系数 t 的 sig 分别为 <0.001 、 <0.001 、 0.609 、 0.173 、 0.560 , 从偏回归系数(t 值)看, 以 pH 值与 Ni 活化率的关系最为密切。方程的偏相关系数(Partial Correlation) $x_1(-0.688)>x_3(-0.270)>x_4(-0.117)>x_2(-0.103)$, 也说明以 pH 值对 Ni 活化率的影响最大, $<0.01\text{mm}$ 黏粒含量(%)影响次之, CEC 和有机质含量影响最小。

(3) SPSS 逐步回归法(Stepwise 法)得出 Pb、Ni 活化率(%)的主要影响因子。

按照所设定的 sig <0.05 一定进入方程, sig >0.1 一定不进入方程原则, 未能有因子进入方程, 把条件放到 sig <0.20 进入方程, sig >0.40 一定不进入方程, 则仍未有因子能进入方程, 说明此 4 个因子均不是影响 Pb 活化率的主要因素。

按照所设定的 sig <0.05 一定进入方程, sig >0.1 一定不进入方程原则, 只有 $x_1(\text{pH})$ 进入方程, 回归方程为 $\hat{y}=9.067-0.916x_1$, 复相关系数 $R=0.654$, 判定系数 $R^2=0.428$, 经调整的 R^2 即 Adjusted $R^2=0.408$ 。方程 F 值=20.973, 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。常数项和 x_1 偏回归系数 t 的 sig 分别为 <0.001 和 <0.001 , x_1 偏相关系数分别为 -0.654 , 表明 pH 值是各因子中影响 Ni 活化率的主要因素。

2.4 不同经济功能区、地貌区和剖面层次土壤有效态 Pb、Ni 含量分布特征

不同经济功能区和地貌区土壤 Pb、Ni 含量及活化率如表 2、表 3 所示。

土壤全 Pb 含量在不同功能区和地貌区差异均不显著, 在不同功能区以化工区含量较高, 在不同地貌区以中部平原区较高。全 Ni 含量在不同功能区和地貌区差异均不显著, 在不同功能区以印染造纸区含量较高, 在不同地貌区以南部湖荡区较高。

土壤有效态 Pb 含量在不同功能区和地貌区差异均不显著, 在不同功能区以养殖区含量较高, 在不同地貌区平均值以中部平原区较高。有效态 Ni 含量在不同功能区和地貌区差异均不显著, 在不同功能区以菜地区含量较高, 这可能与菜地区较低的 pH 值(上层平均值 5.97)有关^[12], 在不同地貌区平均值以南部湖荡区较高。

土壤 Pb 的活化率在不同功能区和地貌区差异均不显著, 在不同功能区以印染造纸区含量较高, 在不同地貌区平均值以北部洼区较高。Ni 的活化率在不同功能区和地貌区差异均不显著, 在不同功能区以菜地区(5.04%)较高, 在不同地貌区以南部湖荡区较高。

土壤有效态 Pb、Ni 的剖面分布特征如表 4 所示。土壤全 Pb 和全 Ni 总体上是上层含量高于下层, 具有一定的表聚亚表聚特征。

土壤有效态 Pb 和有效态 Ni 含量随着剖面深度的增加而下降, 以 20 cm 以下下降明显。这可能一方面与全量的剖面变化有关, 另一方面与土壤基本性质的剖面变化有关, 剖面上层土壤具有较低的 pH 值和较高的有机质含量^[14]。土壤 Pb 活化率和 Ni 活化率均随着剖面深度的增加而下降, 以 20 cm 以下下降明显。

表 2 不同经济功能区和地貌区土壤 Pb 含量及活化率

Table 2 Content of soil Pb and its available rate in different economy function area and hysionomy area

项目	不同经济功能区				不同地貌区		
	化工区(14)	印染造纸区(6)	养殖区(6)	菜地区(4)	北部洼区(8)	中部平原区(16)	南部湖荡区(6)
有效态 Pb /mg·kg ⁻¹	4.01 a	3.53 a	4.36 a	2.29 a	3.27 a	4.39 a	2.69 a
全 Pb/mg·kg ⁻¹	29.99a	23.95a	25.37a	26.70a	18.75b	31.83a	27.23ab
Pb活化率/%	15.44a	17.38a	16.48a	12.44a	18.56 a	14.94 a	13.60 a

注:表中各数据均为上层土壤平均值,括号内数字表示样本数,方差分析显著性检验时,小写字母表示 0.05 水平,大写字母表示 0.01 水平(LSD 法)。

表 3 不同经济功能区和地貌区土壤 Ni 含量及活化率

Table 3 Content of soil Ni and its available rate in different economy function area and physiognomy area

项目	不同经济功能区				不同地貌区		
	化工区(14)	印染造纸区(6)	养殖区(6)	菜地区(4)	北部洼区(8)	中部平原区(16)	南部湖荡区(6)
有效态 Ni/mg·kg ⁻¹	1.25 a	1.28 a	1.15 a	1.80 a	1.22 a	1.27 a	1.55 a
全 Ni/mg·kg ⁻¹	40.76a	42.33a	41.08a	39.43a	39.66a	40.84a	43.02a
Ni活化率/%	3.25a	3.01a	2.95a	5.04a	3.41 a	3.27 a	3.61 a

注:表中各数据均为上层土壤平均值,括号内数字表示样本数,方差分析显著性检验时,小写字母表示 0.05 水平,大写字母表示 0.01 水平(LSD 法)。

表 4 土壤有效态 Pb、Ni 的剖面分布特征

Table 4 Distributing characteristics of soil available Pb and Ni in soil profiles

剖面	深度	Pb			Ni		
		有效态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	全量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	活化率/%	有效态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	全量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	活化率/%
石牌镇夏东村	0~10 cm	3.72	44.30	8.39	1.25	46.96	2.67
	10~20 cm	3.26	39.91	8.18	0.89	47.71	1.87
	>20 cm	2.03	39.06	5.19	0.25	44.49	0.57
张浦镇周巷村	0~10 cm	3.69	42.28	8.72	0.64	34.35	1.85
	10~20 cm	4.29	46.33	9.26	0.44	40.48	1.09
	20~40 cm	3.34	43.46	7.69	0.13	43.91	0.29
	>40 cm	0.94	29.76	3.15	0.02	40.11	0.05
淀山湖镇红星村	0~10 cm	5.58	51.66	10.80	1.58	48.78	3.24
	10~20 cm	4.64	43.30	10.72	1.32	44.80	2.94
	20~40 cm	4.50	40.25	11.19	0.93	46.58	2.00
	>40 cm	1.63	32.29	5.06	0.16	43.71	0.37
蓬朗镇蓬南村	0~10 cm	8.46	46.50	18.20	0.33	32.63	1.02
	10~20 cm	9.87	64.26	15.36	0.27	45.47	0.60
	20~40 cm	2.06	35.00	5.87	0.10	40.70	0.25
	>40 cm	2.15	37.03	5.80	0.49	42.95	1.13
花桥镇金城村	0~10 cm	3.26	37.70	8.65	1.50	35.79	4.18
	10~20 cm	2.63	35.68	7.38	0.77	40.17	1.92
	>20 cm	2.15	34.50	6.23	0.41	41.24	0.99

3 结论

(1) 昆山市土壤全 Pb 含量为 12.14~83.85 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 28.11 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 变异系数为 38.60%, 全 Ni 含量为 19.39~74.28 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 35.96 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 变异系数为 18.24%。有效态 Pb 含量为 1.04~12.04 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 3.75 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 变异系数为 56.26%, 土壤 Pb 的活化率为 2.24%~28.78%, 平均值为 15.64%, 变异系数为 46.88%, 土壤 Pb 活化率较高, 环境风险相对较大。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 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 变异系数为 39.91%, Ni 的活化率为 0.51%~9.19%, 平均值为 3.38%, 变异系数为 49.65%。

(2) 回归分析表明, 各因子均未与土壤有效态 Pb 含量达显著相关, 以 pH、有机质含量对有效态 Pb 含量影响相对更为重要, pH 对有效态 Ni 含量的影响最大, 达极显著负相关, <0.01 mm 黏粒含量影响次之, pH 是影响有效态 Ni 含量的主要因素。

(3) 回归分析表明, 以 CEC 对土壤 Pb 活化率的影响相对较大, <0.01 mm 黏粒含量影响次之, 以 pH 值对土壤 Ni 活化率的影响最大, <0.01 mm 黏粒含量影响次之, pH 值是影响 Ni 活化率的主要因素。

(4) 土壤全 Pb、全 Ni 含量在不同功能区和地貌

区差异均不显著。土壤有效态 Pb 含量在不同功能区和地貌区差异均不显著, 在不同功能区以养殖区含量较高, 在不同地貌区平均值以中部平原区较高。有效态 Ni 含量在不同功能区和地貌区差异均不显著, 在不同功能区以菜地区含量较高, 在不同地貌区平均值以南部湖荡区较高。土壤 Pb 的活化率在不同功能区和地貌区差异均不显著, 在不同功能区以印染造纸区含量较高, 在不同地貌区平均值以北部洼区较高。Ni 的活化率在不同功能区和地貌区差异均不显著, 在不同功能区以菜地区较高, 在不同地貌区以南部湖荡区较高。

(5) 土壤有效态 Pb 和有效态 Ni 含量随着剖面深度的增加而下降, 土壤 Pb 活化率和 Ni 活化率也随着剖面深度的增加而下降。

参考文献:

- [1] 王 云, 魏复盛, 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, et al. Element chemistry of soil environment[M]. Beijing: Chinese environment science press, 1995.
- [2] 陈怀满, 等. 土壤植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
CHEN Huai-man, et al. Heavy metal pollution of soil-plant system[M]. Beijing: Science press of China, 1996.
- [3] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 不同磷处理对污染土壤中有效态铅及磷

- 迁移的影响[J]. 环境科学学报, 2006, 26(7): 1140-1144.
- CHEN Shi-bao, ZHU Yong-guan, MA Yi-bing. Effects of phosphate amendments on Pb extractability and movement of phosphorus in contaminated soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(7): 1140-1144.
- [4] 朱宇恩. 蚯蚓对土壤中有效态 Pb、Zn 含量的影响及其机理研究[D]. 山东师范大学, 2005.
- ZHU Yu-en. Effects of earthworm on available pool of Pb, Zn in soils and its mechanism[D]. Shandong normal university, 2005.
- [5] 万红友, 周生路, 赵其国, 等. 苏南经济快速发展区土壤有效态镉含量影响因素及分布特征 [J]. 长江流域资源与环境, 2006, 15(2): 213-218.
- WAN Hong-you, ZHOU Sheng-lu, ZHAO Qi-guo, et al. Characteristics in the distribution of available cadmium in soil with analysis of its influential factors in fast economy developing region of south Jiangsu province[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2006, 15(2): 213-218.
- [6] Sebastien H, Vera I, Jerome P. Terrestrial ecotoxicity and effect factors of metals in life cycle assessment (LCA) [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(8): 1489-1496.
- [7] 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. Analysis method of soil agricultural chemistry[M]. Beijing: Chinese agricultural science and technology press, 2000. 12-14, 226-227.
- [8] 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 of Chinese academic science. Physical and chemical analysis of soil[M]. Shanghai: Shanghai science and technology press, 1978. 132-136, 169-177.
- [9] 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. Physical and chemical analysis and profile depiction of soil[M]. Beijing: Chinese standard press, 1996. 85-86.
- [10] 刘 铭, 刘凤枝, 刘保峰. 土壤中有效态铅和镉的测定[C]. 内蒙古海拉尔: 全国耕地土壤污染监测与评价技术研讨会. 2006. 7.
- LIU Ming, LIU Feng-zhi, LIU Bao-feng. Determination of Available Lead and Cadmium in Soil[C]. Hailaer, Neimenggu, China: Seminar on inspection and estimation technology of land soil in China. 2006. 7.
- [11] 马建军, 于凤鸣, 朱京涛, 等. 4 种浸提剂对土壤有效态镍提取条件的比较与选择[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(增刊): 746-750.
- MA Jian-jun, YU Feng-ming, ZHU Jing-tao, et al. Comparison and selection of four extractants for active extraction of nickel from soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(supplement): 746-750.
- [12] 张庆利, 史学正, 黄 标, 等. 南京城郊蔬菜基地土壤有效态铅、铜和镉的空间分异及其驱动因子研究[J]. 土壤, 2005, 37(1): 41-47.
- ZHANG Qing-li, SHI Xue-zheng, HUANG Biao, et al. Characteristics of spatial variability of soil available lead, zinc, copper and cadmium in a vegetable base in the suburbs of Nanjing[J]. *Soils*, 2005, 37(1): 41-47.
- [13] Judit G, Julita M, Andrew H, et al. Metal uptake by woodlice in urban soils[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, 69(1): 139-149.
- [14] 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.