环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2020
Vol.41 No.9
第41卷 第9期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第9期
2020年9月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第9期 2020年9月
Vol.41, No.9 Sep., 2020

雄安新区土壤重金属地球化学监测关键问题探讨

郭志娟[1,2,3], 周亚龙[1,2,3*], 杨峥[1,2,3], 赵传冬[1,2,3], 成杭新[1,2,3*], 孔牧[1,2,3], 彭敏[1,2,3]
(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 廊坊 065000; 2. 中国地质调查局土地质量地球化学调查评价研究中心, 廊坊 065000; 3. 中国地质科学院地球表层碳-汞地球化学循环重点实验室, 廊坊 065000)

摘要: 为构建雄安新区土壤环境质量监控网,系统获取雄安新区建设前后土壤重金属地球化学数据,长期监测新区建设过程中土壤重金属的变化趋势,在分析雄安新区土地质量地球化学调查监测数据和土壤重金属元素地球化学空间变异特征的基础上,采用统计学方法估算构建新区土壤地球化学监测网所需要的采样密度、采样数量和采样周期等参数,为后续新区土壤重金属地球化学长期监测工作提供参考. 结果表明,调查区重金属 As、Cd、Cu、Hg 和 Pb 元素变异系数 >36%,属于高度变异元素; Cd、Cu 和 Pb 元素块金系数均 >75%,其高度富集是在较高自然背景上出现了人为源的叠加. 在置信水平 P 为 95% 和 90% 时,对样本平均值允许误差 Δ 分别为 5%、10% 和 15% 的条件下,同时对新区土壤中 8 种重金属 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 进行土壤环境质量监测,最少合理采样数分别为1 077个、270 个、120 个和 767 个、192 个、86 个. 土壤各重金属元素可监测最小变化量(MDC)介于 0.0025 ~ 2.54 $mg \cdot kg^{-1}$ 之间. 在不同的重金属年变化速率下土壤重金属监测所需要的重访间隔时间不同,在目前调查区重金属年变化速率条件下,调查区土壤监测所需要的重访间隔时间在 2 a 左右.

关键词: 土壤监测; 重金属; 合理采样数; 最小可监测变化量; 雄安新区
中图分类号: X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)09-4169-11 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202002134

Discussion on Key Issues of Geochemical Monitoring of Soil Heavy Metal in Xiong'an New District

GUO Zhi-juan[1,2,3], ZHOU Ya-long[1,2,3*], YANG Zheng[1,2,3], ZHAO Chuan-dong[1,2,3], CHENG Hang-xin[1,2,3*], KONG Mu[1,2,3], PENG Min[1,2,3]
(1. Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 2. Research Center of Geochemical Survey and Assessment on Land Quality, China Geological Survey, Langfang 065000, China; 3. Key Laboratory of Geochemical Cycling of Carbon and Mercury in the Earth's Critical Zone, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: To build a soil environmental quality monitoring network and collect the systematic soil geochemical data of heavy metals before and after the construction of Xiong'an New District (XND), long-term variations in soil heavy metal levels during the XND construction were monitored based on the land quality geochemical survey monitoring data and the geochemical distribution of heavy metals. Parameters such as sampling density, sampling quantity, and sampling period were estimated to construct the geochemical monitoring network, which provides a reference for the future long-term monitoring of soil heavy metal geochemistry in XND. The results indicate that variations in the amount of heavy metals As, Cd, Cu, Hg, and Pb are greater than 36%, while the nugget coefficients of Cd, Cu, and Pb are greater than 75% because of the superposition of manmade sources on the high natural background levels. At the 95% and 90% confidence levels, while the allowable error Δ of the sample mean value is 5%, 10%, and 15% and heavy metals as As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn is monitored in soil environmental quality monitoring network, the proper numbers in the study area are 1 077, 270, 120 and 767, 192, 86, respectively. The minimum detectable change (MDC) of each heavy metal species is between 0.002 5 and 2.54 $mg \cdot kg^{-1}$. Soil heavy metal monitoring requires different revisit intervals under different annual change rates, but in the study area, revisit intervals of soil monitoring are approximately two years under the current conditions of constant annual change rates.

Key words: soil monitoring; heavy metal; reasonable sampling number; minimum detectable change; Xiong'an New District

土壤是人类赖以生存和文明建设的重要基础资源[1~2]. 随着工业化和城镇化的推进,土壤环境问题对区域生态系统、食品安全、人类健康等问题的影响愈发严峻[3~9]. 开展土壤环境质量监测和预警是土地资源可持续开发利用与环境监管的基础,也是落实生态文明建设和土壤污染防治等的基本体现. 目前,针对不同空间尺度(区域、城市、县和乡镇等)和不同土地利用类型(耕地、林地、建设用地和采矿用地)的土壤环境质量变化预警开展了大量研究[10~17],而土壤环境监测方法体系的研究相对较少[18~20]. 近年来,高光谱遥感技术在土壤环境监测和评估中被广泛应用[21~24],但土壤中重金属元素的光谱信息较为微弱,利用高光谱遥感测定土壤反射

收稿日期: 2020-02-20; **修订日期**: 2020-03-20
基金项目: 中国地质调查局地调项目(DD20189123, DD20190527)
作者简介: 郭志娟(1986 ~),女,硕士,工程师,主要研究方向为环境地球化学,E-mail: guozhijuan@igge.cn
* 通信作者,E-mail: zhouyalong@igge.cn; chenghangnxin@igge.cn

光谱数据影响因素众多[21],反演重金属元素含量的定量模型仍然存在预测精度不高的问题[22]. 因此开展高精度土壤重金属环境监测,仍然需以土壤样品的地球化学测试为主要手段[20]. 尽管世界各国根据本国的实际情况建立了许多土地质量监测网络,但是目前对于监测点位布设、监测对象、监测指标、监测时间间隔及样品采样方法(采样深度等)等关键问题仍然没有达成一致的认识[25,26]. 如何高效、客观地获取具有代表性的土壤环境质量监测样品,是开展土壤环境监测点位布设时首要考虑的问题. 在系统采集与分析土壤环境监测点样品的基础上,利用数理统计等方法,监测土壤重金属地球化学变化趋势,其关键问题是如何根据各重金属元素最小可监测变化量,确定监测样点的密度、数量和采样时间间隔等基本参数,以期高效和客观地反映监测区土壤环境质量的变化情况.

选择作为中国城镇化探路者的雄安新区为研究区,以新区土地质量地球化学调查监测数据为基础,分析其土壤重金属元素地球化学空间变异特征,探讨构建能客观反映新区土壤重金属元素空间分布和变化趋势的土壤环境质量监测网所需要的采样密度、采样数量、采样周期等监测参数,以期为雄安新区土壤重金属地球化学长期监测和科学评估新区建设过程中的长期生态环境效应提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

雄安新区地处北京、天津和保定腹地,行政区划包括河北省雄县、容城和安新三县及周边部分区域. 区内地势相对平坦,地形开阔,植被覆盖率较低,农田生态系统较为优越. 西部和北部略高、东部和南部稍低,地面高程 5 ~ 20 m,坡降 0.2‰~ 0.7‰. 地形地貌以低海拔平原、洼地为主,容城-雄县一线以北为冲(湖)积微倾斜平原,上部为近代河流冲积层或扇前洼地堆积物,下覆冲洪积层; 容城-雄县一线以南为冲(湖)积低平原,由近代河流冲积和湖沼沉积形成,主要分布于白洋淀周边地带. 区内第四系地层覆盖,以冲洪积、冲湖积和冲积为主,发育沉积旋回,主要由砂、黏土以及砾石组成,层厚 348 ~ 437 m[27]. 雄安新区土地利用类型分为耕地、园地、林地、草地、交通运输用地、水域及水利设施用地、城镇村住宅用地及工矿用地 8 种类型,主要为耕地,占监测区面积的 53.33%(图 1). 研究区内土壤类型相对单一,主要为潮土; 容城北部零散分布少量褐土,白洋淀周边地区发育少量沼泽土.

雄安新区包含雄县、容城和安新这 3 个县现有开发程度较低,发展空间充裕. 雄县形成了塑料包装、压延制革、乳胶制品和电器电缆四大支柱产业;

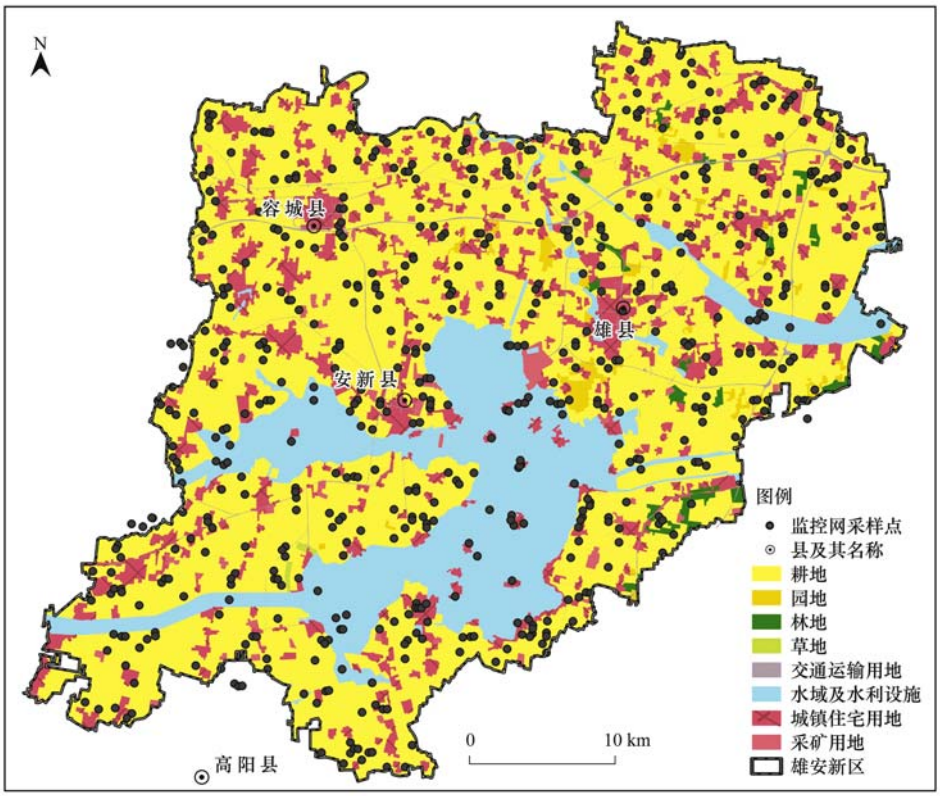


图 1 雄安新区土地利用类型及监测点位

Fig. 1 Land use types and monitoring sites in Xiong'an New District

容城县以服装产业、机械制造和汽车零部件产业、箱包和毛绒玩具产业以及食品加工产业为支柱产业；安新县形成了集回收、电解、线缆加工、精密仪器制造于一体的废旧有色金属集散地. 雄安新区废旧有色金属的回收、电解和机械制造等人类生产活动可能对土壤环境存在一定的影响.

1.2　样品采集与分析

1.2.1　样品采集

雄安新区土壤重金属地球化学监测网在综合考虑监测区面积、网格密度、数据统计分析意义、与多目标调查数据套合程度以及经济效率等因素后，采用一种分层错列非平衡套合采样部署模式[28,29]. 通过分层错列非平衡套合采样方案，可以高效率、低成本地获取监测区一系列地球化学统计参数，利用方差分析等统计分析手段对不同地理空间尺度下元素含量的变化程度进行评估，从而确定监测区元素含量的时空变异[30,31]. 在布设的采样点上，以 GPS 定位点为中心，向四周辐射确定 3 ~ 5 个分样点，等份组合成一个混合样，采集地表以下 0 ~ 20 cm 深度土壤样品 600 件. 土壤样品采集和加工严格按照 DZ/T 0295-2016[32] 的相关要求进行.

1.2.2　样品分析与质量控制

土壤样品分析测试指标包括：砷（As）、镉（Cd）、铬（Cr）、汞（Hg）、铅（Pb）、镍（Ni）、锌（Zn）、铜（Cu）和土壤酸碱度（pH 值）等元素指标，分析测试工作由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室完成. 土壤中各重金属元素的分析测试配套方法和检出限见表 1，测试中采用国家一级标准土样监控分析测试的准确度，采用重复样监控分析测试的精密度. 分析测试数据通过中国地质调查局地球化学样品分析质量监控中心的验收，所有分析测试元素一级标准物质合格率为 100%，重复性样品检验总体合格率为 99.7%；异常点样品检验总体合格率为 98.9%，样品分析测试质量和各元素指标检出限均满足生态地球化学评价样品分析技术规范[33] 要求，分析数据可靠.

表 1　土壤样品重金属元素配套分析方法和检出限

Table 1　Instrumental methods and detection limit for heavy metals in soil samples

序号	元素指标	样品分析配套方案	
		分析方法	检出限
1	As	原子荧光光谱法（AFS）	1 mg·kg^{-1}
2	Cd	电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）	0.03 mg·kg^{-1}
3	Cr	X 射线荧光光谱法（XRF）	5 mg·kg^{-1}
4	Cu	电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）	1 mg·kg^{-1}
5	Hg	原子荧光光谱法（AFS）	0.000 5 mg·kg^{-1}
6	Ni	电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）	2 mg·kg^{-1}
7	Pb	电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）	2 mg·kg^{-1}
8	Zn	电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）	4 mg·kg^{-1}
9	pH	电位法（POT）	0.1

1.3　监测参数统计方法

1.3.1　合理采样数

Cochran[34] 提出了针对区域随机采样而构建的合理样本容量的计算［公式（1）］，其主要原理：当采样是独立且数目足够多时，中心极限定理成立.

$$N = (t \times \sigma)^2 / d^2 \tag{1}$$

式中，N 为需要的采样数，t 为与显著水平相对应的学生 t-分布（Student's t-distribution）值，σ 为样本标准差，d 为样本平均值与允许误差的积.

1.3.2　元素最小可监测变化量

设 N 为雄安新区构建土壤地球化学监测的监测站点数（基期或者第 0 期），假设在第二次或后期重访时样品采集密度不变，则每个监测站点至少访问两次，存在成对样本，可以计算每个监测站点的变化. 监测站点 i 的元素指标 X 在 t_0 和 t_1 两期监测中的平均变化量（$\bar{d}$）为：

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (X_{i,t_0} - X_{i,t_1})}{N} = \sqrt{\frac{S_d^2}{N}} \tag{2}$$

式中，X_{i,t_0} 和 X_{i,t_1} 为监测元素 X 在时间 t_0 和 t_1 时监测样点 i 处的测量值. 变化量（$\bar{d}$）用数据的标准差来估算，S_d^2 表示方差估计值.

基于已有的理论分析[35,36]，雄安新区土壤地球化学元素可监测最小变化量（minimal detectable change，MDC）：

$$\mathrm{MDC} = Z_\alpha S \sqrt{2/N} \tag{3}$$

式中，Z_α 是在概率为 α（本文 $\alpha = 0.05$）时的标准正态分布值；S 是一定元素含量的样本标准差的估计值，N 为重访采样样本数.

1.3.3　监测时间间隔

假设元素含量变化速率为 k，并设定在整个时间间隔 t 内 k 是常数，则监测时间间隔 t：

$$t > Z_\alpha S\sqrt{2}/k\sqrt{N} \quad (4)$$

可监测到这一给定变化速率 k 的最小时间为：

$$t = Z_\alpha S\sqrt{2}/k\sqrt{N} \quad (5)$$

1.3.4 地统计学方法

本次监测区土壤重金属元素空间分析采用地统计学方法，其能很好地描述重金属含量的空间变异结构. 方差函数也称为半变异函数，是地统计学中研究土壤重金属变异性重要函数之一[37~39]，是用来描述土壤性质的空间连续变异的一个连续函数，反映土壤性质的不同距离观测值之间的变化. 所谓半方差函数就是两点间差值方差的一半，可以表示为：

$$\lambda(h) = \frac{1}{2N(h)} \times \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad (6)$$

式中，$\lambda(h)$ 为实验半方差函数；$Z(x_i + h)$ 和 $Z(x_i)$ 为某变量的测定值；$N(h)$ 是以 h 为间距的所有观测点的成对数目.

在通常情况下，半方差函数值都随着样点间距的增加而增大，并在样点间距大于相关距离(a)时，该值趋于一个基本稳定的常数($b_0 + b$).

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属元素特征

2.1.1 土壤重金属元素统计特征

雄安新区表层土壤以碱性和强碱性为主，土壤重金属 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 元素含量的平均值分别为 11.2、0.23、69.7、31.1、0.049、32.9、27.81 和 82.9 mg·kg^{-1}(表 2). 研究区表层土壤 Cd 含量远高于全国和河北省表层土壤平均水平[40]. 依据 GB 15618-2018(土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准)[41]，雄安新区 600 件监控点土壤重金属 Cr、Hg、Ni 和 Zn 含量均小于农用地土壤污染风险筛选值，为安全无污染风险等级；部分监测点土壤 As、Cd、Cu 和 Pb 含量超过农用地土壤污染风险筛选值，但均小于农用地土壤污染风险管控值，其中 Cd 含量超农用地土壤污染风险筛选值监控点 22 个，主要位于雄安新区西南部地区.

土壤科学中变异系数(Cv)的大小可以反映元素在土壤中的均匀性和变异程度，Cv 值在 0~15% 为小变异，15%~35% 为中等变异，大于 36% 为高度变异[42~44]. 调查区土壤 pH 属于小变异变量，重金属 Cr、Ni 和 Zn 属于中等变异元素，As、Cd、Cu、Hg 和 Pb 属于高度变异元素，其中 Cd 变异系数最大，不均匀性最高.

2.1.2 土壤重金属元素空间分布特征

重金属元素含量空间分布特征可以指示污染来源及污染分布，反映元素空间异常程度的影响因素. 为研究监测区土壤中重金属元素含量水平及其空间分布特征，利用监测数据，采用幂指数加权插值法绘制了研究区土壤重金属元素地球化学图(图 2). 除 Hg 元素外，研究区土壤 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量空间分布具有很大的相似性. 土壤 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 元素含量高值区主要分布于雄安新区西南部地区，含量低值区主要分布于安新县白洋淀和雄县等地区. 土壤 Hg 元素含量空间分布特征与其他 7 种重金属元素不同，其含量高值区除分布于新区西南部地区外，在人类生活活动区的容城和安新县城周边地区同样存在土壤 Hg 高值区，反映土壤 Hg 明显受人类活动影响.

表 2 雄安新区土地质量地球化学调查表层土壤重金属元素含量特征1)

Table 2 Characteristics of heavy metal content in surface soil in Xiong'an New District land quality geochemical survey

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	pH
最大值	44.8	2.73	107.0	156.0	0.274	58.9	198.0	329.0	9.1
最小值	3.9	0.06	47.9	11.6	0.015	13.5	8.9	33.8	7.3
平均值(X)	11.2	0.23	69.7	31.1	0.049	32.9	27.8	82.9	8.2
中位数(M)	10.3	0.19	68.1	26.3	0.043	31.5	24.8	76.3	8.2
标准差(S)	4.1	0.20	11.0	16.3	0.026	7.4	13.2	26.7	0.2
变异系数(Cv)/%	36.3	83.5	15.8	52.3	53.7	22.5	47.3	32.2	2.8
背景值($\overline{X}$)	10.6	0.19	69.6	27.5	0.044	32.7	25.0	79.0	8.2
全国背景值[40]	11.2	0.097	61.0	22.6	0.065	26.9	26.0	74.2	6.7
河北省背景值[40]	13.6	0.094	68.3	21.8	0.036	30.8	21.5	78.4	7.9
农用地筛选值[41]	25	0.6	250	100	3.4	190	170	300	/
农用地管控值[41]	100	4	1 300	/	6	/	1 000	/	/

1) pH 无量纲，其他元素单位为 mg·kg^{-1}

2.1.3 土壤重金属元素空间变异特征

地统计学方法能最大限度保留空间变异信息[45]，半方差函数是地统计学中研究土壤特征值变异性的关键函数. 通过 Kolmogorov-Smirnov 法正态分布检验，发现各重金属元素均不符合正态分布，经对数转换后各指标呈对数正态或近似对数正态分布，满足地统计学分析的要求，因此半方差函数计算

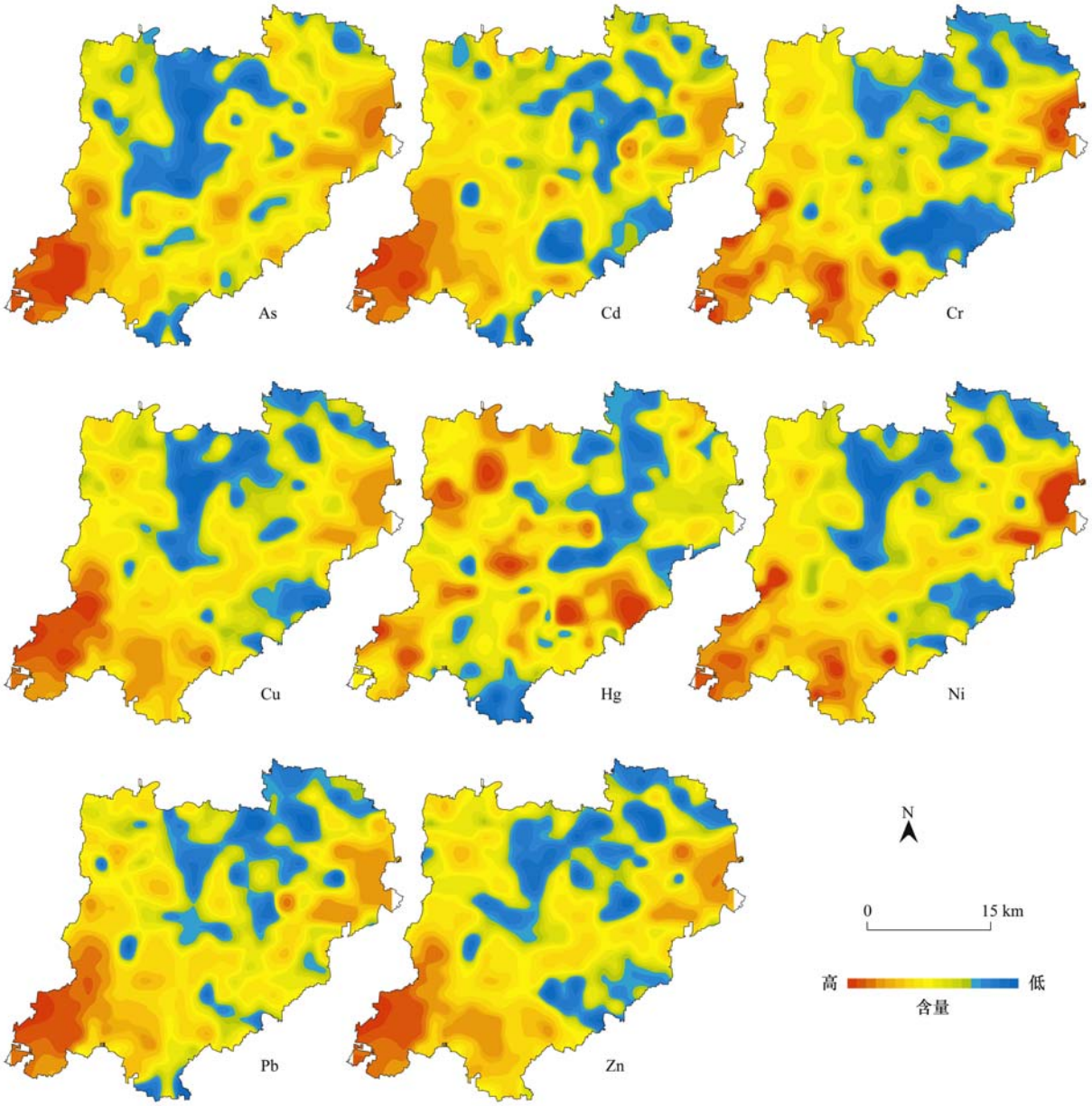


图 2　雄安新区土壤重金属元素地球化学分布

Fig. 2　Geochemical map of heavy metal elements in Xiong'an New District

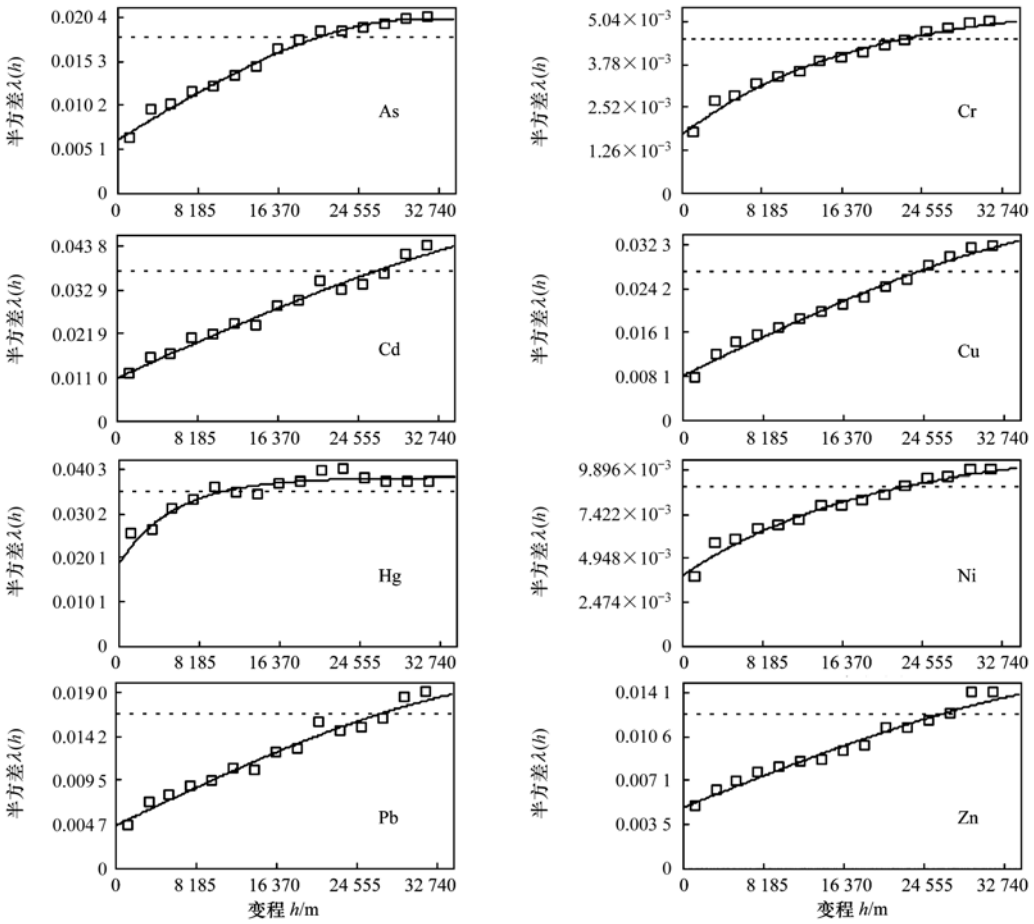
均采用对数转换后的数据. 利用地学统计软件 GS + 对调查区土壤重金属元素含量进行半方差分析,分析结果见图 3 和表 3.

调查区土壤重金属各元素变程在17.58 ~ 58.44 km 之间,拟合度介于 0.908 ~ 0.988 之间,块金系数(块金值与基台值的比值)在 50.1% ~ 78.7% 之间. 一般认为块金系数 < 25% 说明变量具有强烈的空间相关性;25% ~ 75% 时变量具有中等

表 3　土壤重金属理论模型和半方差函数的拟合参数

Table 3　Fitting parameters of theoretical models and semi-variance functions model parameters of semivariogram function of heavy metal elements

元素	理论模型	变程 /m	块金值 (C_0)	基台值 ($C_0 + C$)	块金值/基台值 [C_0/($C_0 + C$)]	R^2	残差 (SS)
As	Spherical	30 830	0.006 26	0.020 22	0.690	0.986	3.780E − 06
Cd	Spherical	56 640	0.011 1	0.052	0.787	0.976	3.101E − 05
Cr	Exponential	53 010	0.001 73	0.005 61	0.692	0.982	2.302E − 07
Cu	Spherical	48 370	0.008 34	0.036 18	0.769	0.988	9.378E − 06
Hg	Exponential	17 580	0.019 2	0.038 5	0.501	0.908	2.718E − 05
Ni	Exponential	58 440	0.004 03	0.011 23	0.641	0.972	1.145E − 06
Pb	Spherical	46 920	0.004 67	0.020 34	0.770	0.971	7.593E − 06
Zn	Spherical	50 620	0.004 93	0.015 46	0.681	0.973	2.901E − 06



虚线表示 $C_0 + C$

图 3 土壤重金属元素半方差拟合

Fig. 3 Plot of semi-variance fitting of soil heavy metal elements

空间相关性；>75% 时变量空间相关性微弱，变异主要以随机变异为主[38,39,46]. 调查区土壤 Cd、Cu 和 Pb 块金系数均 >75%，呈现微弱的空间相关性，以随机变异为主，主要受外在因子的影响（人为活动，如施肥、农药喷洒及污水灌溉和工业排放等），反映了在人类活动强烈影响和干扰下会使土壤重金属的空间相关性减弱. 有研究者利用河北省多目标地球化学调查数据，开展了白洋淀洼地环境地球化学物源判断[47~49]，结果显示浅层土壤 Cu、Pb 和 Cd 元素的高度富集是在较高自然背景上出现了人为源的叠加，空间上与 Cu、Pb 和 Cd 有关的污染企业具有对应关系，污染物与污染源相吻合. 土壤 As、Cr、Hg、Ni 和 Zn 具有中等空间相关性，既受到内在因素（如地质环境、地形地貌和土壤类型等）控制，又受到外在因素控制，说明该重金属元素既受本地沉积环境影响，还受外来物质影响.

2.2 土壤地球化学监测参数

2.2.1 采样数分析

采用 Cochran 经典统计学公式（1），t 氏分布置信水平（P）分别取 95% 和 90%，对样本平均值允许误差（Δ）分别为 5%、10% 和 15% 计算调查区各重金属元素采样数.

从表 4 计算结果可以看出：①当置信水平 P 和允许误差 Δ 恒定时，调查区土壤重金属 Cd 采样数最大，土壤重金属 Cr 采样数最小，这反映元素的采样数随元素变异系数的增大而增加，元素的空间变异性越强，所需的采样数越大. ②当置信水平 P 相同时，各元素采样数随允许误差 Δ 减小而增加；当允许误差恒定时，采样数随着置信水平 P 的提高而增加，95% 置信水平所需采样数量为 90% 置信水平的 1.4 倍左右. ③随着置信水平 P 降低和允许误差 Δ 增大，各土壤重金属元素所要求的采样数大幅度地下降. 虽然减少了监测成本，但是同时也降低对调查区土壤特征空间变异性的表达度和可信度，增加了新区土壤重金属生态环境效应评估的误差. 因此，在确保新区土壤环境质量监测的准确度，在确定采样数时，建议在高置信水平条件下，选取合适的允许误差.

为了探讨土壤重金属元素不同空间变异程度下对土壤重金属环境质量监测样本数的影响，根据研

表 4　雄安新区全区土壤重金属元素采样数

Table 4　Reasonable sampling numbers of soil heavy metal elements of the whole region in Xiong'an New District

置信水平 (P)/%	允许误差 (Δ)/%	元素合理采样数							
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
95	5	203	1 077	39	421	433	79	344	160
	10	51	270	10	106	109	20	86	40
	15	23	120	5	47	49	9	40	18
90	5	144	767	28	300	309	56	245	114
	10	36	192	7	75	78	14	62	29
	15	16	86	4	34	35	7	27	13

究区土壤重金属元素的空间变异特征，将雄安新区划分为安新、容城和雄县这 3 个区域，分地区估算不同空间变异程度下的土壤重金属监测样本数. 本研究结果显示(表 5)：安新、容城和雄县这 3 个区域各重金属元素空间变异程度明显不同，安新地区 8 种重金属元素中空间变异程度最大的元素是 Cd，变异系数 95.3%，属于高度变异场. 容城和雄县地区 8 种重金属元素中空间变异程度最大的元素均为 Hg，其变异系数分别为 43.4% 和 47.3%，Cd 元素则为中等变异程度. 安新、容城和雄县这 3 个区土壤重金属元素的空间变异程度的差异，也进一步证实其受人类生产活动的影响，安新地区 Cd、Cu 和 Pb 的高度空间变异是受到了该地区存在的废旧有色重金属回收、加工等人类生产活动影响.

由于各区土壤重金属元素空间变异程度的显著差异，导致各区估算的土壤重金属环境质量监测所需样本数不同，如在 95% 的置信水平和允许误差 Δ 为 5% 时，安新、容城和雄县地区 Cd 元素监测所需的样本数分别为1 395、91 和 172 个. 与雄安新区全区 Cd 元素监测所需的样本数对比，在相同的置信水平 P 和允许误差 Δ 条件下，分区监测所需的样本数较高. 虽然分区监测的总面积和整体监测的面积是相同的，但是造成这种分区监测所需样本数高于全区监测所需样本数的原因是各分区域监测中为控制其分区边界需增加边界监测控制点，导致在各分区接壤处每个监测点监控的实际面积变小，监测作用叠置.

表 5　雄安新区不同地区土壤重金属元素采样数1)

Table 5　Reasonable sampling numbers of soil heavy metal elements of different areas in Xiong'an New District

区域	元素	平均值	标准差(S)	变异系数(Cv)/%	合理采样数 N					
					置信水平(P=95%)			置信水平(P=90%)		
					Δ=5%	Δ=10%	Δ=15%	Δ=5%	Δ=10%	Δ=15%
安新	As	11.9	4.96	41.6	266	67	30	190	48	22
	Cd	0.28	0.26	95.3	1395	349	155	993	249	111
	Cr	72.2	11.98	16.6	43	11	7	31	8	4
	Cu	35.4	20.25	57.2	503	126	56	359	90	40
	Hg	0.051	0.03	56.0	483	121	54	344	86	39
	Ni	34.4	7.58	22.0	75	19	9	54	14	6
	Pb	30.9	17.37	56.3	487	122	55	347	87	39
	Zn	88.9	31.56	35.5	194	49	22	139	35	16
容城	As	9.1	1.73	19.0	57	15	7	40	10	5
	Cd	0.19	0.04	24.0	91	23	11	64	16	8
	Cr	66.8	5.73	8.6	12	3	2	9	3	1
	Cu	25.0	6.41	25.6	103	26	12	73	19	9
	Hg	0.057	0.02	43.4	296	74	33	208	52	24
	Ni	29.5	4.00	13.6	29	8	4	21	6	3
	Pb	24.2	3.14	13.0	27	7	3	19	5	3
	Zn	74.0	11.59	15.7	39	10	5	27	7	3
雄县	As	11.0	2.92	26.5	109	28	13	87	20	9
	Cd	0.19	0.06	33.4	172	43	20	132	31	14
	Cr	66.5	10.68	16.1	40	10	4	32	8	4
	Cu	26.8	8.42	31.4	152	38	17	130	28	13
	Hg	0.039	0.02	47.3	345	87	39	302	62	28
	Ni	32.0	7.97	24.9	96	24	11	80	17	8
	Pb	24.6	5.86	23.8	88	22	10	71	16	7
	Zn	77.3	22.00	28.5	127	32	14	102	23	10

1) 重金属元素单位为 $mg \cdot kg^{-1}$，安新调查样本数 N=313，容城调查样本数 N=109，雄县调查样本数 N=178，Δ 为允许误差

2.2.2 最小可监测变化量分析

基于已有的理论分析[35,36]，根据本次调查区600件数据特征，在标准正态分布 $\alpha=0.05$ 时，计算调查区各重金属元素最小可监测变化量（MDC，表6）. 数据显示，土壤各重金属可监测最小变化量（MDC）介于0.002 5～2.54 mg·kg^{-1}之间，与各元素分析测试检出限值对比，As、Cd、Cr、Ni、Pb 和 Zn 元素可监测最小变化量均小于其分析测试检出限；而 Cu 和 Hg 元素可监测最小变化量均大于其分析测试检出限. 由于调查区各重金属元素空间变异差别比较大，其可监测最小变化量（MDC）差别较大. 对比调查区各土壤重金属元素背景值，在监测点位 $N=600$ 的条件下，土壤 Cr 含量变化 1.51%，即可以被监测；土壤 Cd 含量变化 9.83%，才可以被监测到. 因此在进行监测点位部署时，需要考虑 MDC 值的影响.

表6 土壤重金属元素可监测最小变化量/mg·kg^{-1}

Table 6 Monitored minimum variations in soil heavy metal elements/mg·kg^{-1}

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
调查区背景值	10.60	0.189	69.55	27.46	0.044	32.74	25.01	79.03
MDC	0.386	0.019	1.047	1.55	0.002 5	0.7	1.25	2.54
MDC/背景值/%	3.64	9.83	1.51	5.65	5.63	2.15	5.01	3.21
分析检出限	1	0.03	5	1	0.000 5	2	2	4

2.2.3 监测时间间隔分析

如何确定再次采样（重访）所需要的间隔时间（t）是进行土壤重金属地球化学监测的重要问题之一. 重访间隔时间（t）太小，一方面可能获得监测结果无法起到有效监管的作用，另一方面增加了土壤监测的人力投入和物资消耗；重访间隔时间（t）太大则无法切实有效地进行土壤监测，造成土壤环境变化信息的遗漏.

根据公式（5），土壤监测需要的重访间隔时间（t）取决于样本标准差（S）、假定的年变化速率（k）以及重访的样品数量. 样本标准差可由实测样品数据求出，重访的样品数根据前文合理采样数进行计算，年变化速率可以根据各元素性质和经验来进行合理设定，故可求出在假定的变化速率下土壤监测所需要的重访间隔时间（t）.

本文土壤重金属年变化速率 k 采用两次方式确定，一是根据董同喜等[50]对华北农田小麦-玉米轮作体系下土壤重金属积累特征和累积速率的研究结果确定（k_1）；二是根据河北省在 2004～2007 年开展的多目标地球化学调查结果[51]与本次土地质量地球化学调查的结果，在不考虑两次调查结果的分析误差等条件下，估算土壤重金属元素年变化速率（k_2）.

土壤监测所需要的重访间隔时间（t）计算结果显示（表7）：两种不同资料来源确定的土壤重金属元素年变化速率 k 差异显著，在不考虑其他突发因素的影响，两种年变化速率（k）条件下，调查区土壤重金属 Pb 所需重访间隔时间均为最长，其次为土壤重金属 Cr；在年变化速率 k_1 条件下，土壤重金属 Hg 所需重访间隔时间最短，调查区仅经过 1.7 a 就需要重访监测；在变化速率 k_2 条件下，调查区土壤重金属 Ni 所需重访间隔时间最短，调查区仅经过 2.36 a 就需要重访监测. 在恒定的元素年变化速率条件下，土壤地球化学监测重访样本数越大，所需重访间隔时间越短；在相同的重访样本量条件下，随着土壤重金属元素年变化速率的增大，土壤监测所需重访时间间隔减小. 综合两种年变化速率条件，调查区土壤监测所需要的重访间隔时间在 2 a 左右.

随着雄安新区未来城市建设的大规模实施、土地利用类型的变化、生态文明的建设和生态环境的修复治理、有色金属冶炼等小微污染企业的关闭等人类生产活动都可能影响研究区未来土壤重金属的年变化速率，因此其土壤环境质量监测所需要的时间都将产生相应地变化.

表7 土壤重金属年变化速率和地球化学监测重访间隔时间（$N=1\,077$）

Table 7 Annual rates of change in soil heavy metal amounts and revisit intervals for soil geochemical monitoring（$N=1\,077$）

元素	年变化速率（k_1）/mg·(kg·a)$^{-1}$	重访间隔时间（t_1）/a	年变化速率（k_2）/mg·(kg·a)$^{-1}$	重访间隔时间（t_2）/a
As	0.029 8	9.66	0.076 9	3.74
Cd	0.002 38	5.82	0.003 1	4.51
Cr	0.050 2	15.57	0.080 8	9.68
Cu	0.11	10.52	0.176 9	6.54
Hg	0.001 09	1.70	0.000 3	6.01
Ni	0.039 3	13.39	0.223 1	2.36
Pb	0.050 7	18.44	0.096 2	9.72
Zn	0.348	5.45	0.461 5	4.11

2.3　合理监测站点数探讨

基于已有的理论分析[35,36]，在恒定的土壤重金属的年变化速率(k)条件下，到某一变化水平(y)所需要的重访采样数目为：

$$N > \frac{2Z_{\alpha}^{2}S^{2}}{y^{2}} \tag{7}$$

因此利用式(7)确定的所需重访采样数与利用 Cochran 公式计算的区域随机采样而构建的合理样本容量相互印证，进一步判断调查区土壤监测的最佳合理样本量.

假定调查区土壤重金属的年变化速率恒定条件下，对调查区土壤重金属元素地球化学含量变化至其背景值的 5% 或其平均值 5% 时所需要重访的采样数进行了测算. 结果显示(表 8)，当调查区 8 种重金属元素其背景值变化 5% 时，所需重访样本数最大的元素为 Cd，需要 2319 件样品，所需重访样本数最小的元素为 Cr，仅需要 55 件样本就可监测调查区土壤 Cr 的变化. 当调查区 8 种重金属元素其含量平均值变化 5% 时，所需重访样本数最大为 Cd 元素的1 526件样本，才能科学监测其变化. 监测的土壤重金属元素含量变化量越小，所需的重访样本数越大，监测的土壤重金属元素含量变化量越大，所需的重访样本数越小.

利用公式(7)计算等监测样本数与利用 Cochran 公式(1)计算的监测样本数对比发现，调查区土壤重金属元素地球化学含量变化至其背景值或平均值的 5% 时，利用公式(7)计算出的监测所需重访样本数高于利用 Cochran 公式(1)计算的区域随机采样而构建的合理样本容量，其原因是调查区土壤重金属元素背景值或平均值 5% 的变化量小于在置信区间 P 为 95% 和 90% 时，对样本平均值允许误差 $\Delta = 5\%$ 的变化量，因此变化量越小，所需重访的样本数越大.

表 8　土壤地球化学监测所需重访采样数

Table 8　Revisiting sample numbers for soil geochemical monitoring

元素	平均值(X) /mg·kg^{-1}	背景值($\bar{X}$) /mg·kg^{-1}	背景值变化 5% (y_1) /mg·kg^{-1}	重访采样数 N_1	平均值变化 5% (y_2) /mg·kg^{-1}	重访采样数 N_2
As	11.165	10.603	0.53	318	0.558	287
Cd	0.233	0.189	0.009 45	2 319	0.011 65	1 526
Cr	69.659	69.548	3.477 5	55	3.483	55
Cu	31.115	27.461	1.373	766	1.556	597
Hg	0.049	0.044	0.002 2	761	0.002 45	614
Ni	32.845	32.735	1.637	112	1.642	111
Pb	27.814	25.008	1.250 5	602	1.390 7	487
Zn	82.894	79.029	3.951 5	249	4.144 7	226

前面讨论了不同置信区间和允许误差条件下监测样本量、最小可探测变化量(MDC)和重访间隔时间. 从结果可以看出，同一个监测参数，调查区不同重金属元素间相差较大，反映了调查区不同重金属元素的空间变异性存在差异，当元素空间变异程度越大时，要科学、客观地监测土壤环境质量的变化情况，需要的合理采样数越大. 在实际监测活动中，通常希望多元素同时监测，这就需要协调多元素间的监测参数，在监测精度(MDC)、样本量(N)和重访时间间隔(t)这 3 个参数间相互协调，综合确定采样参数.

3　结论

(1)雄安新区土壤重金属 As、Cd、Cu、Hg 和 Pb 元素变异系数 >36%，属于高度变异元素. 8 种重金属块金系数介于 50.1% ~ 78.7% 之间，其中 Cd、Cu 和 Pb 元素的块金系数均 >75%，呈现微弱的空间相关性，以随机变异为主，主要受外在因子的影响，Cd、Cu 和 Pb 元素高度富集是在较高自然背景上出现了人为源的叠加.

(2)元素的合理采样数随元素变异系数的增大而增加，元素的空间变异性越强，所需的合理采样数越大. 在置信水平 $P = 95\%$ 和 90% 时，对样本平均值允许误差 Δ 分别为 5%, 10% 和 15% 计算新区重金属监测合理采样数分别为1 077个、270 个、120 个和 767 个、192 个、86 个.

(3)土壤各重金属元素可监测最小变化量(MDC)介于 0.0025 ~ 2.54 mg·kg^{-1}之间. As、Cd、Cr、Ni、Pb 和 Zn 元素可监测最小变化量均小于其分析测试检出限；而 Cu 和 Hg 元素可监测最小变化量均大于其分析测试检出限.

(4)在不同的重金属年变化速率下土壤重金属监测所需要重访时间间隔不同，在相同的重访样本量条件下，随着土壤重金属元素年变化速率的增大，土壤监测所需重访时间间隔减小. 在目前调查区重金属年变化速率条件下，调查区土壤监测所需要的重访间隔时间在 2 a 左右.

致谢：感谢河北省地质调查院对本研究的支持.

参考文献：

[1] 朱永官，李刚，张甘霖，等. 土壤安全：从地球关键带到生态系统服务[J]. 地理学报，2015，**70**(12)：1859-1869.
Zhu Y G, Li G, Zhang G L, *et al*. Soil security: from earth's critical zone to ecosystem services[J]. Acta Geographica Sinica, 2015, **70**(12): 1859-1869.

[2] Drobnik T, Greiner L, Keller A, *et al*. Soil quality indicators-From soil functions to ecosystem services [J]. Ecological Indicators, 2018, **94**: 151-169.

[3] 李春芳，曹见飞，吕建树，等. 不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险[J]. 环境科学，2018，**39**(12)：5628-5638.
Li C F, Cao J F, Lü J S, *et al*. Ecological risk assessment of soil heavy metals for different types of land use and evaluation of human health [J]. Environmental Science, 2018, **39** (12): 5628-5638.

[4] 姬超，侯大伟，李发志，等. 耕地土壤重金属健康风险空间分布特征[J]. 环境科学，2020，**41**(3)：1440-1448.
Ji C, Hou D W, Li F Z, *et al*. Assessment and spatial characteristics analysis of human health risk of heavy metals in cultivated soil [J]. Environmental Science, 2020, **41** (3): 1440-1448.

[5] Cheng S P. Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2003, **10**(3): 192-198.

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

[7] Liu X M, Song Q J, Tang Y, *et al*. Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: a multi-medium analysis[J]. Science of the Total Environment, 2013, **463-464**: 530-540.

[8] Yang Q Q, Li Z Y, Lu X N, *et al*. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: pollution and risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2018, **642**: 690-700.

[9] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuijp T J, *et al*. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2013, **468-469**: 843-853.

[10] 李笑诺，丁寿康，陈卫平，等. 土壤环境质量预警体系构建与应用[J]. 环境科学，2020，**41**(6)：2834-2841.
Li X N, Ding S K, Chen W P, *et al*. Construction and application of early warning system for soil environmental quality [J]. Environmental Science, 2020, **41**(6): 2834-2841.

[11] 蒋红群，王彬武，刘晓娜，等. 北京市土壤重金属潜在风险预警管理研究[J]. 土壤学报，2015，**52**(4)：731-746.
Jiang H Q, Wang B W, Liu X N, *et al*. Early warning of heavy metals potential risk governance in Beijing[J]. Acta Pedologica Sinica, 2015, **52**(4): 731-746.

[12] 周永章，沈文杰，李勇，等. 基于通量模型的珠江三角洲经济区土壤重金属地球化学累积预测预警研究[J]. 地球科学进展，2012，**27**(10)：1115-1125.
Zhou Y Z, Shen W J, Li Y, *et al*. A study of prediction and early-warning forecast on geochemical accumulation of soil heavy metals based on flux model in pearl river delta economic zone [J]. Advances in Earth Sciences, 2012, **27**(10): 1115-1125.

[13] 高彦鑫，王夏晖，李志涛，等. 我国土壤环境风险评估与预警机制研究[J]. 环境科学与技术，2015，**38**(S1)：410-414.
Gao Y X, Wang X H, Li Z T, *et al*. Environmental risk assessment of soil and early warning system research for China [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **38** (S1): 410-414.

[14] 侯彦林. 中国农田重金属污染预警系统研究[J]. 农业环境科学学报，2012，**31**(4)：697-705.
Hou Y L. The warning system of heavy metal pollution in the farmland of China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, **31**(4): 697-705.

[15] 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 Y, Tan H, He J L, *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.

[16] 严加永，吕庆田，葛晓立. GIS 支持下的土壤重金属污染预测预警研究[J]. 吉林大学学报(地球科学版)，2007，**37**(3)：592-596.
Yan J Y, Lü Q T, Ge X L. The research about soil heavy metal pollution forecast and early warning support by GIS[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition) 2007, **37**(3): 592-596.

[17] 何绘宇，夏斌，陈琴俐，等. 珠江三角洲土壤重金属预警与决策支持信息系统设计[J]. 农业环境科学学报，2006，**25**(S1)：13-16.
He H Y, Xia B, Chen Q L, *et al*. Early-warning and decision-making system for heavy metals in soils of pearl river delta[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, **25**(S1): 13-16.

[18] 吴健生，宋静，郑茂坤，等. 土壤重金属全量监测方法研究进展[J]. 东北农业大学学报，2011，**42**(5)：133-139.
Wu J S, Song J, Zheng M K, *et al*. Review of methods for monitoring soil heavy metal concentrations [J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2011, **42**(5): 133-139.

[19] 胡冠九，陈素兰，王光. 中国土壤环境监测方法现状、问题及建议[J]. 中国环境监测，2018，**34**(2)：10-19.
Hu G J, Chen S L, Wang G. Environmental monitoring methods for soil in China: situation, problems and suggestions [J]. Environmental Monitoring in China, 2018, **34**(2): 10-19.

[20] 夏新，姜晓旭. 中国土壤环境监测方法体系现状分析与对策[J]. 世界环境，2018，(3)：33-35.
Xia X, Jiang X X. Analysis of current soil environmental monitoring method system in China and relevant countermeasures [J]. World Environment, 2018, (3): 33-35.

[21] 贺军亮，张淑媛，查勇，等. 高光谱遥感反演土壤重金属含量研究进展[J]. 遥感技术与应用，2015，**30**(3)：407-412.
He J L, Zhang S Y, Zha Y, *et al*. Review of retrieving soil heavy metal content by hyperspectral remote sensing [J]. Remote Sensing Technology and Application, 2015, **30**(3): 407-412.

[22] 肖捷颖，王燕，张倩，等. 土壤重金属含量的高光谱遥感反演方法综述[J]. 湖北农业科学，2013，**52**(6)：1248-1253，1259.
Xiao J Y, Wang Y, Zhang Q, *et al*. Review on methods of monitoring soil heavy metal based on hyperspectral remote sensing data[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2013, **52** (6): 1248-1253, 1259.

[23] Wang J J, Cui L J, Gao W X, *et al*. Prediction of low heavy metal concentrations in agricultural soils using visible and near-infrared reflectance spectroscopy[J]. Geoderma, 2014, **216**: 1-9.

[24] Wu Y Z, Chen J, Ji J F, *et al*. A mechanism study of reflectance spectroscopy for investigating heavy metals in soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 2007, **71**(3): 918-926.

[25] Winder J. Soil quality monitoring programs: a literature review [EB/OL]. Alberta Agriculture, Food and Rural Development Conservation and Development Branch, Edmonton, Canada. https://www1.agric.gov.ab.ca/MYMdepartment/deptdocs.nsf/all/aesa8531/MYMFILE/8398.pdf, 2003.

[26] Van Duijvenbooden W. Soil monitoring systems and their suitability for predicting delayed effects of diffuse pollutants[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 1998, **67**(2-3): 189-196.

[27] 何登发, 单帅强, 张煜颖, 等. 雄安新区的三维地质结构: 来自反射地震资料的约束[J]. 中国科学: 地球科学, 2018, **48**(9): 1207-1222.

[28] Severson R C, Tidball R R. Spatial variation in total element concentration in soil within the northern great plains coal region [R]. U. S.: Geological Survey Professional Paper 1134-A, 1979. A1-A18.

[29] Garrett R G, Goss T I. Uanova: a fortran IV program for unbalanced nested analysis of variance [J]. Computers & Geosciences, 1980, **6**(1): 35-60.

[30] Strand G H. A study of variance estimation methods for systematic spatial sampling[J]. Spatial Statistics, 2017, **21**: 226-240.

[31] Brus D J. Balanced sampling: a versatile sampling approach for statistical soil surveys [J]. Geoderma, 2015, **253-254**: 111-121.

[32] DZ/T 0295-2016, 土地质量地球化学评价规范[S].

[33] DD2005-03, 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)[S].

[34] Cochran W G. Sampling techniques (3rd ed.)[M]. New York: Wiley, 1977. 57-66.

[35] Saby N P A, Bellamy P H, Morvan X, *et al*. Will European soil-monitoring networks be able to detect changes in topsoil organic carbon content? [J]. Global Change Biology, 2008, **14**(10): 2432-2442.

[36] De Gruijter J J, Bierkens M F P, Brus D J, *et al*. Sampling for natural resource monitoring[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. 13-63.

[37] Warrick A W, Myers D E, Nielsen D R. Geostatistical methods applied to soil science[A]. In: Klute A (Ed.). Methods of Soil Analysis, Part I (2nd ed.)[C]. Madison: Soil Science Society of America, 1986. 53-82.

[38] 薛正平, 杨星卫, 段项锁, 等. 土壤养分空间变异及合理取样数研究[J]. 农业工程学报, 2002, **18**(4): 6-9.
Xue Z P, Yang X W, Duan X S, *et al*. Spatial variability of soil nutrient and reasonable sampling number[J]. Transactions of the CSAE, 2002, **18**(4): 6-9.

[39] 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 S J, He Y, Fang H. Spatial variability of soil properties in the field based on GPS and GIS[J]. Transactions of the CSAE, 2003, **19**(2): 39-44.

[40] 国家环境保护局, 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 326-359.

[41] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].

[42] Wilding L P. Spatial variability: its documentation, accommodation and implication to soil surveys[A]. In: Nielson D R, Bouma J (Eds.). Soil Spatial Variability [M]. Wageningen: Purdoc, 1985. 166-193.

[43] Wollenhaupt N C, Mulla D J, Gotway C A. Soil sampling and interpolation techniques for mapping spatial variability of soil properties[A]. In: Pierce F J, Sadler E J (Eds.). The State of Site Specific Management for Agriculture [M]. Madison: American Society of Agronomy, 1997. 19-57.

[44] 张仁铎. 空间变异理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 23-39.

[45] 柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 等. 上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价[J]. 环境科学, 2012, **33**(2): 599-605.
Liu Y L, Zhang L J, Han X F, *et al*. Spatial variability and evaluation of soil heavy metal contamination in the urban-transect of Shanghai[J]. Environmental Science, 2012, **33**(2): 599-605.

[46] 谢志宜, 罗小玲, 郭庆荣, 等. 耕地土壤环境质量监测网最优网格尺度识别研究——以珠三角耕地土壤镉为例[J]. 生态环境学报, 2015, **24**(9): 1519-1525.
Xie Z Y, Luo X L, Guo Q R, *et al*. Identify optimal grid scale on soil environmental quality monitoring network as an example of cultivated soil cadmium in the Pearl River Delta[J]. Ecology and Environment Sciences, 2015, **24**(9): 1519-1525.

[47] 张秀芝, 郭海全, 李宏亮, 等. 河北省白洋淀洼地环境地球化学物源判断[J]. 地学前缘, 2008, **15**(5): 90-96.
Zhang X Z, Guo H Q, Li H L, *et al*. Distinguishing origins of elements in environmental geochemistry of Baiyangdian billabong of Hebei province, north China[J]. Earth Science Frontiers, 2008, **15**(5): 90-96.

[48] 张丽红, 徐慧珍, 于青春, 等. 河北清苑县及周边农田土壤及农作物中重金属污染状况与分析评价[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(11): 2139-2146.
Zhang L H, Xu H Z, Yu Q C, *et al*. The investigation and evaluation of the heavy metal pollution in farmland soil and crop in the Qingyuan of Hebei, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, **29**(11): 2139-2146.

[49] 郭海全, 郝俊杰, 李天刚, 等. 河北平原土壤重金属人为污染的富集因子分析[J]. 生态环境学报, 2010, **19**(4): 786-791.
Guo H Q, Hao J J, Li T G, *et al*. Application of an enrichment factor in determining anthropogenic pollution of heavy metal in topsoil in Hebei plain[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, **19**(4): 786-791.

[50] 董同喜, 杨海雪, 李花粉, 等. 华北农田小麦-玉米轮作体系下土壤重金属积累特征研究[J]. 农业资源与环境学报, 2014, **31**(4): 355-365.
Dong T X, Yang H X, Li H F, *et al*. Accumulation characteristics of heavy metals in the soil with wheat-corn rotation system in north China[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2014, **31**(4): 355-365.

[51] 崔邢涛, 秦振宇, 栾文楼, 等. 河北省保定市平原区土壤重金属污染及潜在生态危害评价[J]. 现代地质, 2014, **28**(3): 523-530.
Cui X T, Qin Z Y, Luan W L, *et al*. Assessment of the heavy metal pollution and the potential ecological hazard in soil of plain area of Baoding City of Hebei Province[J]. Geoscience, 2014, **28**(3): 523-530.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 9
Environmental Science (monthly) Sep. 15, 2020

CONTENTS