

小尺度农田土壤中重金属的统计分析与时空分布研究

陆安祥, 王纪华*, 潘瑜春, 马智宏, 赵春江

(国家农业信息化工程技术研究中心, 北京 100097)

摘要:对北京市东南郊大兴区某生态农场的 4 个地块进行了采样分析, 测定了表层土壤中 Cu、Zn、Cr、Pb 和 Cd 的含量. 统计结果表明, 3 块大田的土壤性质之间没有显著差异, 而大田与菜地间的差异较大. 大田的重金属含量低于国家一级土壤质量标准, 而菜地个别采样点的 Cu 高于一级标准, Cd 高于二级标准. 进一步通过相关性分析和主成分分析, 研究区域土壤中的重金属可以由 3 个主成分反映, Cu、Zn 和 Cd 为第一主成分, Pb 和 Cr 为第二和第三主成分. 对 3 个主成分因子进行空间分析, 用高斯模型来拟和主成分因子的半方差函数效果最佳. 第一主成分有较好的空间相关性, 而第二和第三主成分的空间相关性较弱. 在 GIS 平台上, 应用克里格插值法作图分析了主成分因子的空间分布特性. 第一主成分在菜地的值高于大田, 第二和第三主成分从东向西逐渐降低. 这一分布结果表明, 土壤中 Cd、Cu 和 Zn 积累来源于蔬菜生产中的农业投入, Pb 和 Cr 受外界影响较小.

关键词: 重金属; 土壤; 主成分分析; 小尺度

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1578-06

Multivariate Geostatistical and GIS-based Approach to Study the Spatial Distribution of Soil Heavy Metals in Field Scale

LU An-xiang, WANG Ji-hua, PAN Yu-chun, MA Zhi-hong, ZHAO Chun-jiang

(National Engineering Research Center for Information Technology in Agriculture, Beijing 100097, China)

Abstract: One hundred and two surface soil samples were collected from four fields in a farm in Daxing district of Beijing, and analyzed for concentration of Cu, Zn, Pb, Cr and Cd. Soil pH, OM, the concentration of Fe and Mn was also analyzed. The results of statistical analysis indicated there was no significant difference among three wheat fields, but the difference between wheat field and vegetable field was evident. In the wheat fields, the concentration of heavy metals in soil was all below the critical value of first level in environmental quality standard for soils. On the contrary, the concentration of Cd in some plots of vegetable field exceeded the critical value of second first level in environmental quality standard for soils. Principal component analysis was applied to estimate the sources of heavy metals. The results grouped Cu, Cd, and Zn in factor 1, Cr in factor 2, Pb in factor 3. Semivariogram of factors in the whole farm was fitted well by Gaussian model. Further analysis showed good spatial correlation of factor 1, and poor spatial correlation of factor 2 and factor 3. The approach of ordinary kriging interpolation approved the Cu, Cd, Zn in the soil was associated with the agricultural landuse. The distribution of heavy metals was mainly attributed to the excessive input of fertilizer and pesticide in vegetable product practice.

Key words: heavy metals; soil; principal component analysis; field scale

随着工业化、城市化的发展, 土壤环境污染问题越来越突出. 土壤中重金属不仅对植物的生长造成影响, 还通过食物链危害人类健康. 受重金属污染的土壤进入到大气和水体中, 还会造成大气污染和水污染等环境问题. 对土壤中的重金属污染进行分析和评价, 目前已有许多报道^[1~4]. 这些研究工作集中于对农田或者城市土壤中重金属的含量进行统计, 并对环境质量进行评价. 如何利用监测数据进一步提取特征信息, 用以辅助环境管理与农业种植决策, 已成为对环境监测、评价工作的新要求.

近几年来, 越来越多的工作利用多元统计和地统计学的手段来分析环境中的污染分布、归趋和来源问题^[5~7]. 统计分析和地统计学在土壤中重金属污染的分析和评价方面有以下的应用: 通过主成分

分析简化数据, 用综合指标代替一类相关性较高的数据, 从而反映原始数据的大部分信息, 并揭示数据之间的关联^[8,9]; 地统计学被广泛地应用于环境调查和污染物的空间分析, 并用来预测未采样点的土壤属性, 通过地理信息系统软件制作相应的地图来直观表达污染的程度^[10~12].

目前相当多的工作都以中尺度乃至大尺度区域为研究对象, 但是由于外源重金属元素的进入可使土壤中的重金属空间分布特征发生一系列的变化,

收稿日期: 2006-09-21; 修订日期: 2006-11-29

基金项目: 北京市自然科学基金重点项目 (4061002); 农业部 948 项目 (2006-G63); 北京市科委科技创新能力项目

作者简介: 陆安祥 (1980 ~), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: luax@nercita.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: wangjh@nercita.org.cn

并且由于农业活动的方式改变了土壤性质和质地,从而形成小尺度的空间分异^[13].因此,在小尺度农场范围内研究土壤中的重金属的分布特征并分析污染成因,对于指导农业生产和种植结构调整,有着积极的意义.将主成分分析与地统计学结合起来,研究农田尺度上土壤中重金属元素的空间分布,还鲜见相关报道.

1 材料与方法

1.1 研究区域

研究区域位于北京市东南郊大兴区,农场北距风港河 100 m,在农田与河流间有绿化隔离带,区域向南为居民区,东部离京津塘高速公路 200 m,西部为其他村庄的农田.该区域属永定河冲击平原,成土母质为永定河冲积物,土壤类型主要为潮土.地势平坦,常年地下水位在 1.5 m 左右,地下水资源丰富,农田的日常灌溉使用浅层地下水.本研究采样点可分为 3 处大田地块(主要种植玉米和小麦)和 1 处蔬菜地.

1.2 样品分析

根据田块的大小,共设定采样点 102 个.大田 1 和大田 2 按照 100 m × 100 m(长 × 宽,下同)的间隔进行采样,大田 3 按照 50 m × 50 m 的间隔进行采样,菜地按照 50 m × 100 m 的间隔进行采样.利用 GPS 获得采样点的地理坐标,并通过 GIS 技术将采样点在地图上标注出来,如图 1 所示.采取表层土壤(0 ~ 20 cm),土样在室内风干,磨碎,过 100 目尼龙网筛后测定.样品的混合、装袋、粉碎、研磨等处理都采用木头、陶瓷或玛瑙用具.土壤样品的重金属(Cu、Pb、Zn、Cd、Cr)分析测定都按照国家标准进行,分析过程中均加入国家标准土壤样品(GSS-1)进行分析质量控制,并重复 3 次,分析测试使用美国热电 Solaar-M 原子吸收石墨炉.土壤的 pH、有机质含量、Fe 及 Mn 含量也都按照国家标准方法进行测定^[14].

1.3 数据统计

数据的统计分析使用 Excel 和 SPSS 软件,空间分析使用 Variowin 和 ArcGIS 软件.

2 结果与讨论

2.1 土壤中重金属含量状况

采样区土壤中重金属的统计结果如图 2 所示.从图 2 可见,3 处大田的差异并不明显,而菜地与大田土壤间性质差异较大.具体而言,菜地的 pH 值小于大田,有机质高于大田.菜地土壤中 Cu、Zn 和 Cd

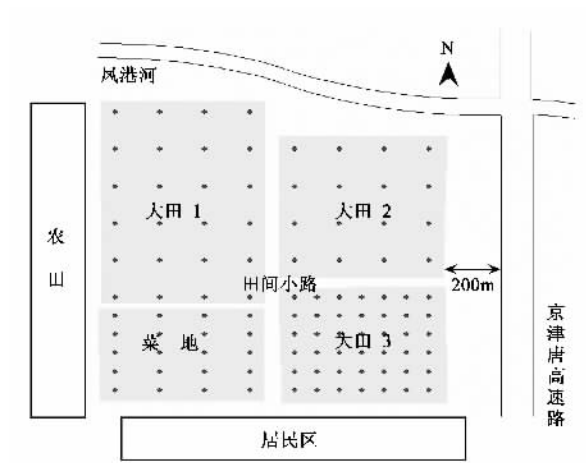


图 1 采样点分布

Fig.1 Distribution pattern of collected soil samples

的含量高于大田,Pb、Cr 以及 Fe 和 Mn 的含量菜地和大田的差别不明显.通过 Anova 检验验证,同属大田的 3 块土壤,在土壤性质上没有差异;在菜地和大田土壤间,Fe、Pb 和 Cr 无显著性差异,而 pH、有机质、Mn、Cu、Zn 和 Cd 有着显著差异.图 2 通过 Box-Whisker 图,更加直观地比较了 4 处田块间的性质差异.

与相关的调查研究报道相比,除 Zn 元素外,大田中的重金属含量都低于大兴区土壤重金属的平均含量,与北京市土壤重金属背景值相当.而菜地中的重金属含量高于或略低于大兴区土壤重金属的平均含量,高于北京市土壤重金属背景值^[15,16].对照文献^[17],大田土壤中的 5 种重金属都低于一级标准,而菜地土壤中,已有个别采样点的 Cu 超过了土壤一级标准,Cd 超过了土壤二级标准,存在着农业生产隐患.

表 1 和表 2 计算了土壤 pH、有机质、Fe、Mn 和土壤重金属元素间的相关系数.从表 1 可以看出,菜地中的土壤 pH 与 Cd、Cu 与 Zn、Cr、Mn, Cr 与 Fe,有较好的相关性;从表 2 可以看出,大田中的土壤 pH 与 Cu、Mn,有机质与 Mn,Cu 与 Pb、Zn、Cr、Cd、Fe、Mn,Pb 与 Zn、Cd、Mn,Zn 与 Cr、Mn,Cr 与 Fe、Mn,Fe 与 Mn 存在较好的相关性.这表明菜地中土壤 pH 的改变和 Cd 的积累可能存在一定的同源关系,Cu、Zn、Cr 和 Fe、Mn 可能有着同源关系;而大田土壤性质间的相关性与菜地有不同,Cu 和 Pb、Zn、Cr、Cd、Fe、Mn 的相关性都较好,而与 pH、有机质的关系不大,这表明大田土壤中的重金属分布较均一,受外界影响较小,可能都来源于成土母质.比较菜地土壤和大田土壤性质间相关系数的差异,可以推测菜地土壤中的 Cd

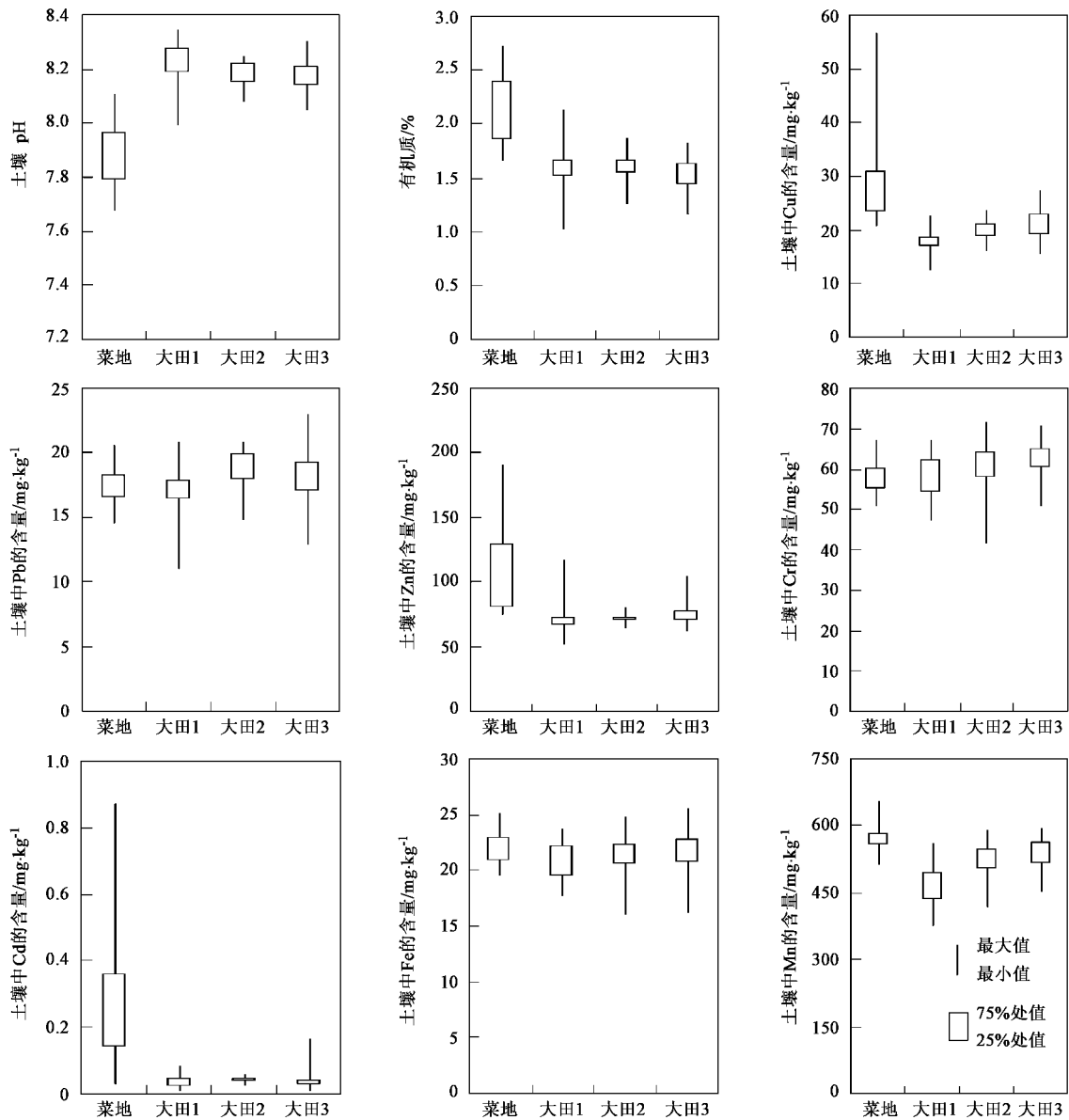


图2 土壤中 pH、有机质、重金属以及 Fe、Mn 在 4 个不同地块间的 Box-Whiskers 图

Fig.2 Box-Whisker plots of pH, OM and heavy metals in the four different plots of the studied farms

表 1 菜地土壤 pH、有机质、Fe、Mn 和土壤重金属元素间相关系数 ¹⁾									
Table 1 Correlations matrix for the heavy metals, pH, SOM and Fe, Mn in the vegetable field									
	pH	SOM	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Fe	Mn
pH	1	0.376	-0.116	-0.226	-0.100	-0.276	0.453 *	-0.265	-0.170
SOM		1	-0.155	0.177	-0.046	-0.305	0.094	-0.223	-0.059
Cu			1	0.057	0.933 * *	0.726 * *	0.264	0.152	0.755 * *
Pb				1	0.061	0.379	-0.343	0.052	0.204
Zn					1	0.676 * *	0.345	0.174	0.775 * *
Cr						1	-0.027	0.514 *	0.722 * *
Cd							1	-0.075	0.067
Fe								1	0.432
Mn									1

1) * * 表示 99% 置信区间显著, * 表示 95% 置信区间显著, 下同

表 2 大田土壤 pH、有机质、Fe、Mn 和土壤重金属元素间相关系数

Table 2 Correlations matrix for the heavy metals, pH, SOM and Fe, Mn in the wheat field									
	pH	SOM	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Fe	Mn
pH	1	0.103	-0.262 *	-0.062	-0.017	-0.053	0.099	-0.139	-0.228 *
SOM		1	-0.078	-0.089	0.028	-0.075	0.014	-0.139	-0.249 *
Cu			1	0.611 * *	0.349 * *	0.499 * *	0.308 * *	0.392 * *	0.668 * *
Pb				1	0.326 * *	0.176	0.222 *	0.170	0.468 * *
Zn					1	0.319 * *	-0.022	0.101	0.232 *
Cr						1	-0.075	0.301 * *	0.433 * *
Cd							1	-0.096	0.101
Fe								1	0.419 * *
Mn									1

主要来自于外界的大量农业投入,这种投入不仅带来了土壤中 Cd 的积累,且造成了土壤 pH 值向酸性变化.

2.2 主成分分析

主成分分析方法可以用来判别土壤中的重金属的来源,是来源于污染的进入,还是来源于土壤母质^[18].表 3 和表 4 列出了对 102 个采样点土壤中重金属 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 5 个变量主成分分析的结果.通过主成分分析,5 种重金属可以由 3 个主成分反映 88.9 %,即对前 3 个主成分进行分析就可以反映 5 种重金属含量数据的大部分信息.

第一主成分的贡献率为 46.4 %,在 Cu、Zn 和 Cd 上有较高的正载荷,第二主成分的贡献率为 26.8 %,

包括了 Pb 和 Cr,第三主成分则只包括了 Pb.旋转变换后,Cr 和 Pb 则分别单独在第二和第三主成分.

对照 2.1 讨论结果,第一主成分的构成为 Cu、Zn 和 Cd 都是菜地土壤中含量高于大田的重金属元素,可以推断,第一主成分与农业土地利用类型有关,反映了农业生产活动对土壤污染的影响.Cr 与土壤中的 Fe 和 Mn 有着较好的相关性,该研究区域的土壤中 Cr 含量均一,Fe 和 Mn 作为成土母质的重要元素,表明第二主分成反映了随土壤的母质形成的重金属 Cr 分布.土壤中 Pb 与空气中的 Pb 沉降有一定的关系,在本研究中,Pb 与其他重金属均不属于同一主成分,与 pH、有机质、Fe 和 Mn 等属性也无良好的相关性,可能来源于大气中的 Pb 沉降^[19].

表 3 主成分特征值

Table 3 Eigenvalues of factor for the studied farm						
主成分	旋转变换前			旋转变换后		
	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	2.32	46.4	46.4	2.28	45.5	45.5
2	1.34	26.8	73.2	1.12	22.3	67.9
3	0.786	15.7	88.9	1.05	21.1	88.9
4	0.357	7.13	96.1			
5	0.197	3.95	100			

表 4 主成分负荷

Table 4 Component matrixes						
重金属	旋转变换前主成分因子			旋转变换后主成分因子		
	1	2	3	1	2	3
Cu	0.933	0.053	-0.002	0.901	0.197	0.149
Pb	0.180	0.716	0.664	0.043	0.097	0.988
Zn	0.906	0.011	-0.034	0.883	0.184	0.094
Cr	0.255	0.744	-0.580	0.081	0.969	0.097
Cd	0.728	-0.520	0.084	0.822	-0.307	-0.193

2.3 空间分布研究

有关地统计学方面模型的选择和计算可参考文献[20,21].利用 Variowin 软件计算主成分因子的变异函数,计算结果列入表 5.通过对几种模型的计算

比较,高斯模型的拟合度最好.这一结果与文献[22]的报道一致,高斯模型优于球形模型和指数模型.块金值与基台值的比值可以反映区域内土壤性质的空间变异影响因素中去区域因素和非区域因素的作

用,又被称为块金效应.当比值小于 0.25 时,表明相关属性的空间相关性较强;在 0.25 和 0.75 间表明有中等程度的空间相关;大于 0.75,表明属性的空间相关性较弱^[23].从表 5 中结果看出,第一主成分因子的块金值/基台值低于 0.25,为 0.197,而第二和

第三主成分因子的块金值/基台值到在 0.75 上下,为 0.719 和 0.808.这表明,在本研究的取样尺度内,第一主成分(Cu、Zn 和 Cd)有较强的空间相关性,而第二(Cr)和第三主成分(Pb)的空间相关性较弱,随机变化较多.

表 5 主成分因子的半变异函数

Table 5 Semivariogram models for principal component factors						
主成分因子	模型	块金值 C_0	基台值 $C_0 + C_1$	有效变程/m	块金值/基台值	决定系数 R^2
第一主成分	高斯模型	0.245	1.24	168	0.197	0.966
第二主成分	高斯模型	0.748	1.04	322	0.719	0.975
第三主成分	高斯模型	0.857	1.06	360	0.808	0.988

应用 ArcGIS 软件,对采样区土壤中的主成分因子进行普通克里格方法插值.插值结果如图 3 所示.

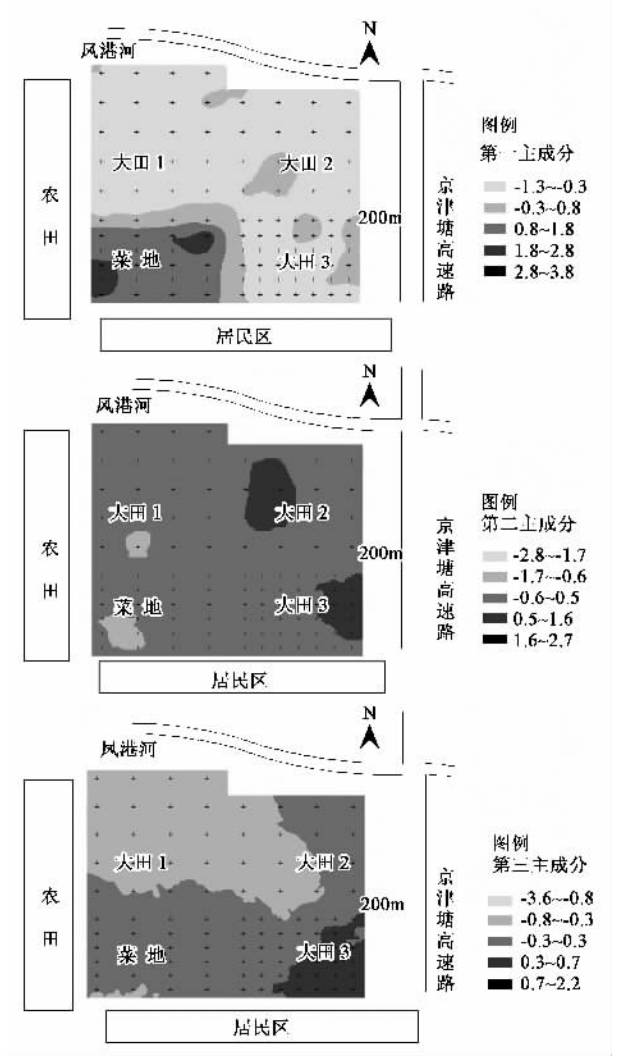


图 3 农场土壤中主成分因子分布

Fig.3 Kriging interpolation map of principal component factors in the studies farm

第一主成分因子在菜地区域明显地高于大田区域.这一结果在空间分布特征上证实了前文中关于不同的农业土地利用类型,影响了土壤中重金属含

量的推断.谢正苗等对杭州市郊的蔬菜基地土壤中 Pb、Zn 和 Cu 含量进行和环境质量评价,亦发现 Cu、Pb、Zn 在土壤中积累,并远超过当地的背景值^[24].徐京萍等对九台市不同利用方式下土壤铬含量进行分析后发现,菜地中的 Cr 含量明显高过旱地,旱地大田种植对土壤中 Cr 含量影响不大^[25].Nan 等也得到同样的结论,在长期耕种的地区,由于农业的大量投入,土壤中的 Cu、Zn 和 Pb 有着较高的相关性^[26].在本研究中,第一成分因子包括了 Cd、Cu 和 Zn,这 3 种重金属受土地利用影响较大,而 Pb 和 Cr 受影响较小.这一结果与其他研究报道略有差异,可能与具体的耕作实践有关.菜地土壤中重金属的积累,已成为值得关注的现象.

第二和第三主成分的空间自相关性较弱.从图 3 中看,并没有显著的空间变异特征.研究区域北面的风港河,虽是污水河,但并没有给农田带来重金属污染.分析其原因,可能与农田与污水河之间存在隔离林带有关,同时也与当地重视农业安全生产知识普及,不使用污水而采用清洁的地下水灌溉等措施有关.研究区从东向西,第二和第三主成分呈逐渐降低的趋势.研究区域东临高速路,西边为农田,高速路往往带来重金属烟尘,随空气扩散进而沉降到地面被土壤固定而导致土壤中重金属积累,因此形成东高西低的空间分布^[19].

土壤中重金属的空间分布特征受到土壤质地、地形、大气沉降和人类活动等多种影响.王学军等研究了多种尺度的土壤微量金属元素含量的空间结构,从小尺度的北京东郊污灌区,中尺度的深圳地区到大尺度的内蒙古^[27].小尺度的土壤微量金属元素含量的空间结构,污染性的元素和非污染型元素的分析明显,受外界影响显著,在北京东郊污灌区主要表现为污灌对土壤微量金属空间分布特征起主导作用^[13],在本研究中,则表现为不同的土地利用方式

对土壤中重金属的空间分布起主导作用,而其他作用在小尺度下的表现不明显.在中尺度和大尺度的情况下,成土母质成为影响土壤中微量金属元素空间分布的首要因素.

3 结论

(1) 对研究区域的 4 块田地进行了统计分析,同属大田的 3 块土壤,在土壤性质上没有差异.在菜地和大田土壤间,Fe、Pb 和 Cr 无显著性差异,而 pH、有机质、Mn、Cu、Zn、Cd 有着显著差异.在土壤性质间,菜地中的土壤 pH 与 Cd 间有较好相关性,Cu 与 Zn、Cr、Mn、Cr 与 Fe,有较好的相关性;大田的土壤 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Fe、Mn 间都存在较好的相关性,而与 pH 值关系不大.

(2) 土壤中的重金属可以被分为 3 个主成分,Cu、Cd 和 Zn 为第一主成分,Pb 和 Cr 分别为第二和第三主成分.第一主成分受土地利用的影响,在菜地有着较高的分布,而第二和第三组成分在小尺度内表现为随机分布,空间相关性较弱.

(3) 通过对该生态农场的采样分析,可以清楚地看出,目前农业生产、特别是蔬菜生产中的高投入,给当地的农田环境带来了安全隐患.

参考文献:

[1] Burt R, Wilson M, Mays M D, *et al.* Major and trace elements of selected pedons in the USA [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, **32**: 2109 ~ 2121.

[2] 刘红樱,谢志仁,陈德友,等. 成都地区土壤环境质量初步评价[J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(2): 297 ~ 303.

[3] Anderson M K, Refsgaard A, Raulund-Rasmussen, *et al.* Content, distribution, and solubility of Cadmium in arable and forest soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, **66**: 1829 ~ 1835.

[4] Wong C S C, Wu S C, Duzgoren-Aydin N S, *et al.* Trace metal contamination of sediments in an e-waste processing village in China [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **145**(2): 434 ~ 442.

[5] 李玉,俞志明,宋秀贤. 运用主成分分析(PCA)评价海洋沉积物中重金属污染源[J]. *环境科学*, 2006, **27**(1): 137 ~ 141.

[6] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils [J]. *Environmental Pollution*, 2001, **114**: 313 ~ 324.

[7] Cattle J A, Mcbratney A B, Minasny B. Kriging method evaluation for assessing the spatial distribution of urban soil lead contamination [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, **31**: 1576 ~ 1588.

[8] Loska L, Wiechula 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**:

723 ~ 733.

[9] Garcia R, Maiz I, Millan E. Heavy metal contamination analysis of roadsoils and grasses from Gipuzkoa (Spain) [J]. *Environmental Technology*, 1996, **17**(7): 763 ~ 770.

[10] McGraph D, Zhang C S, Carton O. Geostatistical analyses and hazard assessment on soil lead in Silvermines, area Ireland [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **127**: 239 ~ 248.

[11] Saby N, Arrouays D, Boulonne L, *et al.* Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France [J]. *Science of Total Environment*, 2006, **367**: 212 ~ 221.

[12] Liu X, Wu J, Xu J. Characterizing the risk assessment of heavy metals and sampling uncertainty analysis in paddy field by geostatistics and GIS [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **141**: 257 ~ 264.

[13] 王学军,邓宝山,张泽溥. 北京东郊污灌区表层土壤微量元素的小尺度空间结构特征[J]. *环境科学学报*, 1997, **17**(4): 412 ~ 416.

[14] 刘凤枝. 农业环境监测使用手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2001.

[15] 胡克林,张凤荣,吕贻忠,等. 北京市大兴区土壤重金属含量的空间分布特征[J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(3): 463 ~ 468.

[16] 陈同斌,郑袁明,陈煌,等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. *环境科学*, 2004, **25**(1): 117 ~ 122.

[17] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S].

[18] Romic M, Romic D. Heavy metal distribution in agricultural topsoil in urban area [J]. *Environmental Geology*, 2003, **43**: 795 ~ 805.

[19] 朱建军,崔保山,杨志峰,等. 纵向岭谷区公路沿线土壤表层重金属空间分异特征[J]. *生态学报*, 2006, **26**(1): 146 ~ 153.

[20] Webster R, Heuvelink G B M. Modeling soil variation: past, present, and future [J]. *Geoderma*, 2001, **100**: 269 ~ 301.

[21] Goovaerts P. Geostatistics in soil science: state-of-the-art and perspectives [J]. *Geoderma*, 1999, **89**: 1 ~ 45.

[22] Martin J A R, Arias M L, Corbi J M G. Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **144**(3): 1001 ~ 1021.

[23] Cambardella C A, Moorman T B, Novak J M. Field scales variability of soil properties in central Iowa soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, **58**: 1501 ~ 1511.

[24] 谢正苗,李静,徐建民,等. 杭州市郊蔬菜基地土壤和蔬菜中 Pb, Zn 和 Cu 含量的环境质量评价 [J]. *环境科学*, 2006, **27** (4): 742 ~ 747.

[25] 徐京萍,张柏,王宗明,等. 九台市不同利用方式下土壤铬含量及其空间分布特征 [J]. *水土保持学报*, 2006, **20**: 36 ~ 39.

[26] Nan Z R, Zhao C Y, Li J J, *et al.* Relationship between soil properties and selected heavy metal concentration in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soil [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, **133**: 205 ~ 213.

[27] 王学军,李本纲,陶澍. 土壤微量金属含量的空间分析 [M]. 北京: 科学出版社, 2005. 22 ~ 101.