

长三角典型区土壤重金属有效态的协同区域化分析、空间相关分析与空间主成分分析

钟晓兰^{1,2}, 周生路^{1*}, 赵其国³, 李江涛¹, 廖启林⁴

(1. 南京大学地理与海洋科学学院, 南京 210093; 2. 华南农业大学信息学院, 广州 510642; 3. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 4. 江苏省地质调查研究院, 南京 210018)

摘要:以昆山市为典型区, 采集了 126 个表层土壤样品, 通过多元统计学、地统计学与 GIS 技术相结合, 采用基于协同区域化理论的因子克立格法探讨了长三角多个土壤重金属有效态的区域分异, 并在剖析不同空间尺度有效态重金属的空间结构特征基础上, 应用空间相关分析和空间主成分分析来揭示引起这种分布格局的成因和污染来源, 结果表明, 昆山土壤有效态重金属服从正态或对数正态分布, 变异系数较大, 有效态 Cd 污染最重. 重金属有效态在空间上可划分为块金尺度、小空间尺度(15 km 左右)和大空间尺度(40 km 左右), 它可用 3 个尺度的实验(交叉)变异函数的协同区域化模型线性拟合. 空间相关分析中, Cd 和 Zn 在 3 个尺度中的相关性均极显著, 且元素在小尺度和大尺度的相关性比块金尺度更强, 大尺度的负相关特征较其它尺度明显. 空间主成分分析表明, 不同尺度的空间污染来源不同. 重金属有效态第一、二主成分的空间分布格局结果表明重金属有效态含量与工业活动、污水灌溉和土壤性质密切相关.

关键词:土壤重金属有效态; 因子克立格; 协同区域化; 空间相关分析; 空间因子分析

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)12-2758-08

Coregionalization, Spatial-Correlation and Spatial-Factor Analysis of Soil Available Heavy Metals in a Typical Region of the Yangtze River Delta

ZHONG Xiao-lan^{1,2}, ZHOU Sheng-lu¹, ZHAO Qi-guo³, LI Jiang-tao¹, LIAO Qi-lin⁴

(1. School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. College of Informatics, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 3. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 4. Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China)

Abstract: The method of factorial kriging based on the theory of coregionalization is developed by the combination of multi-statistics, geostatistics and GIS. Soil available heavy metals of 126 topsoil samples in Kunshan city, a typical region of Yangtze River Delta, were analyzed, and the spatial distribution pattern was investigated by the method of factorial kriging. Based on the analysis of multi-scale spatial structure characteristics of available heavy metals, we discussed the pollution source and cause of this spatial distribution by means of spatial scale-correlation analysis and spatial principal component analysis. Our results show that all the available heavy metals distribute normally or lognormally with great variability, and the contamination of available Cd is the biggest. The available heavy metals are categorized into three spatial scales, i. e. nugget, short-range (15 km) and long-range (40 km), respectively, and a linear model of coregionalization comprising these three spatial scales is fitted to the experimental auto-and cross-variograms of the soil available heavy metals. Significant relationship is found between Cd and Zn in the three scales. The spatial correlation of available heavy metals in short-range and long-range are stronger than it in nugget, while the long-range has more obvious negative correlation than the other two spatial scales. The results of spatial principal component analysis show the pollution sources are different in the three spatial scales. The kriging interpolation method was applied to work out the distribution maps of first and second principal component of available heavy metal, which indicate that available heavy metal concentrations in the soils are closely related to their industry activity, sewage irrigation and soil characteristics.

Key words: soil available heavy metals; factorial kriging; coregionalization; spatial scale correlation analysis; spatial principal component analysis

长江三角洲是我国经济最发达的区域之一, 该区城市化、工业化和农业集约化的快速发展引起土壤重金属污染, 导致生态环境恶化, 影响人体健康.

土壤重金属总量作为评估土壤污染的重要指标, 广泛用于各国土壤环境标准. 但众多研究结果表明, 仅以重金属总量并不能准确评估土壤重金属的潜在环境风险和人类健康风险^[1]. 应用单一提取方

法测定的重金属形态能提供重金属移动性、毒性与生物有效性信息^[2], 是污染土壤风险评估的重要手

收稿日期: 2006-10-16; 修订日期: 2006-12-20

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410810); 国土资源部中国地质调查局与江苏省人民政府合作项目(20031230008)

作者简介: 钟晓兰(1978~), 女, 博士, 主要研究方向为土地资源和土壤环境质量, E-mail: zxnju@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhousl@nju.edu.cn

段^[3].用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 提取的重金属可较好地反映植物对酸性土壤重金属的吸收,被认为是土壤重金属有效态,此种方法与植物重金属含量相关性较好,通常用来评价重金属的短期或中期存在的危害,广泛地用于植物有效性的评价^[4, 5].

重金属元素间同时具有空间相关性和统计相关性,但传统多元统计法忽略了采样数据间的空间相关性,而传统地统计学没有考虑变量间的统计相关性.因此,用多元统计学或传统地统计学分析多个重金属元素的空间变异性有较多的局限性,通过主成分分析结合地统计学和 GIS 技术的因子克立格法,可反映不同尺度的具有特定空间变异特征的影响因素,该因子是若干重金属元素中相关变量的线性组合,当因子的影响符合线性迭加性假定时,拟合的结果可以显示因子的相对影响^[6~8].由于很少有能够指示特定源的重金属元素,故具有能同时利用多种重金属元素含量在多维空间中的关系信息的因子克立格,对污染源类别解析时具有明显的优势^[9, 10].

目前,研究多集中在单个土壤重金属元素的空间分布上,多个重金属元素间的空间结构的特点和成因的研究很少,关于多个尺度重金属元素间的空间相关特征和空间污染源分析的研究还相当缺乏.本研究以昆山市为典型区,通过因子克立格法对不同尺度的长三角土壤重金属有效态含量进行空间相关分析、空间因子分析和协同区域化分析,以期为该区重金属空间污染源的判断、污染的风险评估和污染治理提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

昆山市位于江苏东南端太湖下游,地势平坦,港河纵横,属北亚热带季风气候区,是长三角外资企业和乡镇企业最发达、城市化水平最高和人口密度最大的地区之一,经济实力多年位居全国百强县(市)5 强之内.随着经济的快速发展,昆山的土壤重金属污染问题也较重^[11].

1.2 样品的采集和分析

用 GPS 定位,在研究区范围内,根据昆山市土地利用的现状 & 工业企业分布特点采集表层土壤样点 126 个(图 1).重金属元素的有效态均采用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 浸提制备待测液^[12],有效态镉、铬、镍、铅、钴采用石墨炉原子吸收法测定,有效态铜、锌采用等离子发射光谱(ICP)法测定,汞采用还原气态-原子荧光光谱法测定.

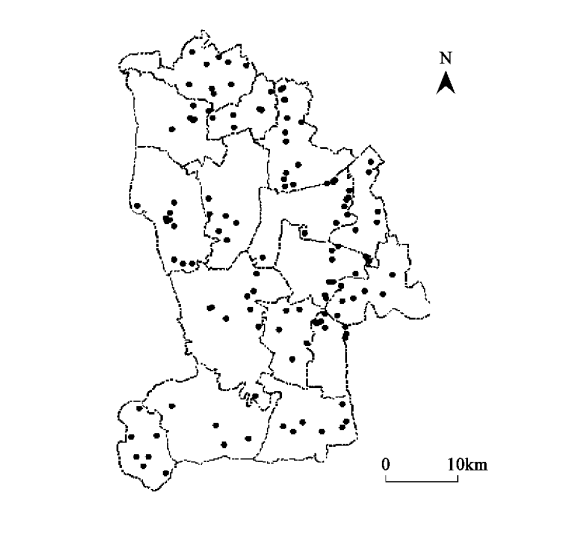


图 1 昆山土壤重金属有效态样点分布
Fig.1 Sampling locations of soil available heavy metals

1.3 统计学分析

土壤重金属有效态的平均值、标准差、变异系数、偏度、峰度及正态分布检验、相关分析和主成分分析采用统计软件 SPSS13.0 计算.实验(交叉)变异函数的拟合及相关参数的确定、克里格插值采用 ESRI 的 ArcGIS 9.0 的地统计模块进行分析.

2 结果与分析

2.1 土壤重金属有效态的总体特征

参照文献[12],取置信度 95%,精度为均值的 20%,得到了重金属元素有效态的合理取样数目.由表 1 的合理取样数可知,126 个样点能够代表昆山市土壤重金属有效态含量的分布状况.

从表 1 可知,除 Co 元素服从正态分布外,其它元素均服从对数正态分布.变异系数除 Co、Ni 在 0.5 以下外,其它元素均超过 0.6,以 Cd 最大,达 0.88.

重金属有效态含量最高值与最低值可相差 12~91 倍,以 Cd 最大,达 91 倍,说明昆山土壤重金属有效态含量受耕作、管理措施、种植制度、污染等强烈人为活动的影响很显著.

土壤重金属有效态 Cd 含量较高,超出了当地全量背景值,其中最大值高达 2.45 mg·kg⁻¹,是全量背景值的 21 倍.而其它重金属元素的有效态含量均较低,尤以 Hg 最小,只有 0.000 9 mg·kg⁻¹.8 种重金属有效态含量中,只有 8 个样点有效态 Cd 的含量超过了国家《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)二级标准限值 0.3 mg·kg⁻¹,而其余重金属有效态含量均没有超过其二级标准.

表 1 土壤重金属有效态含量的描述性统计分析

Table 1 Descriptive analysis of available concentrations of soil heavy metals

项目	算术平均 /mg•kg ⁻¹	标准差	最小值 /mg•kg ⁻¹	最大值 /mg•kg ⁻¹	变异 系数	偏度	峰度	K-S 检验 ¹⁾		合理 取样数	当地背景值 /mg•kg ⁻¹
								Asymp Sig. (2-tailed)	对数转换 Sig. (2-tailed)		
Cd	0.154	0.136	0.027	2.45	0.88	6.10	42.25	0.000	0.206	74	0.12
Cr	0.352	0.215	0.125	1.74	0.61	3.34	15.76	0.000	0.566	38	65.7
Cu	5.56	3.336	0.87	18.44	0.60	1.76	3.89	0.001	0.238	30	22.8
Ni	1.53	0.737	0.59	7.42	0.48	4.40	32.02	0.001	0.396	22	29.1
Pb	3.83	2.557	0.42	18.65	0.67	2.72	10.56	0.000	0.247	43	20.4
Zn	7.86	6.117	1.58	46.85	0.78	2.83	13.05	0.000	0.232	59	73.0
Co	0.78	0.327	0.21	2.47	0.42	1.32	4.49	0.529	—	17	13.0
Hg	9×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	4×10 ⁻³	0.79	2.30	7.32	0.001	0.228	60	0.16

1) K-S 表示单样本柯尔莫洛夫-斯米诺夫检验

2.2 重金属元素有效态含量的协同区域化分析

2.2.1 因子的选择

多个区域化变量经主成分分析得到的各个主成分在间距为 0 处是互不相关(正交)的,而当间距大于 0 时,主成分之间的空间相关特征则较为复杂^[7].对昆山市土壤重金属有效态的含量进行主成分分析,并求得最大方差旋转前后的因子载荷(表 2、表 3)和第一、二主成分得分的交叉变异函数(式 1、式 2).

旋转前:

$$\gamma(h) = 0.265 + 0.826 \times \left(\frac{3}{2} \times \frac{h}{14.36} - \frac{1}{2} \times \frac{h^3}{14.36^3} \right) \quad (1)$$

旋转后:

$$\gamma(h) = 1.314 \times \left(\frac{3}{2} \times \frac{h}{0.48} - \frac{1}{2} \times \frac{h^3}{0.48^3} \right) \quad (2)$$

由式(1)、(2)可知,第一、二主成分旋转后的交

叉变异函数块金常数为 0,小于旋转前块金常数 0.265,变程 0.48 km 远小于旋转前变程 14.36 km,因此,最大方差旋转可减小第一、二主成分得分间的空间相关性,应选择旋转后的主成分得分构造基础半变异函数模型.

根据最大方差旋转后的因子载荷矩阵的结果,得出 Cd、Cu 和 Pb 为第一主成分,Cr、Ni 和 Zn 为第二主成分,Co 为第三主成分,Hg 为第四主成分.

2.2.2 实验(交叉)变异函数的拟合与协同区域化模型的建立

按照最小二乘法的原则,对旋转后的第一、二主成分,所有有效态重金属的实验(交叉)变异函数进行拟合,发现第一主成分和大部分元素用球状套合模型拟合的效果比单一结构模型更好,由于变量为 8 个,共 64 个实验(交叉)变异函数,限于篇幅,部分结果见表 4.

表 2 因子分析总方差解释

Table 2 Total variance explanation of factor analysis

因子	初始特征根			提取值(旋转前)			提取值(旋转后)		
	特征根	方差/%	累积方差/%	特征根	方差/%	累积方差/%	特征根	方差/%	累积方差/%
1	3.178	39.723	39.723	3.178	39.723	39.723	2.613	32.663	32.663
2	1.272	15.895	55.617	1.272	15.895	55.617	1.503	18.782	51.445
3	1.003	12.536	68.154	1.003	12.536	68.154	1.109	13.867	65.313
4	0.818	10.224	78.377	0.818	10.224	78.377	1.045	13.065	78.377

表 3 因子载荷矩阵

Table 3 Non- and rotated component matrix

元素	旋转前				旋转后			
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
Cd	0.696	-0.363	-0.198	-0.035	0.809	0.031	0.009	-0.021
Cr	0.724	0.255	0.181	0.033	0.444	0.510	0.340	0.223
Cu	0.845	-0.112	-0.087	0.060	0.783	0.323	0.116	0.074
Ni	0.372	0.771	0.030	0.246	-0.081	0.849	0.258	-0.022
Pb	0.783	-0.429	0.006	-0.283	0.882	-0.120	0.259	0.135
Zn	0.683	0.067	-0.275	0.461	0.582	0.605	-0.223	-0.063
Hg	0.189	-0.239	0.902	0.252	0.063	0.006	-0.011	0.983
Co	0.450	0.471	0.181	-0.629	0.140	0.191	0.892	-0.023

套合模型把分别出现在不同距离 h 上或不同方向上同时起作用的变异性组合起来,它可用反映各种不同尺度变化的多个变异函数之和来表示,其理论模型为:

$$\gamma(h) = \gamma_0(h) + \gamma_1(h) + \cdots + \gamma_n(h)$$
$$= \sum_{i=0}^n \gamma_i(h)$$

(3)

由表 4 可知,8 种有效态重金属的实验(交叉)变异函数中绝大部分元素都表现为 3 个明显的变异尺度,即块金尺度,小空间尺度(15 km 左右),大空间尺度(40 km 左右).因此,无论是变异函数模型还是交叉变异函数模型,模型各尺度变程是统一的,可用统一的模型,即协同区域化的线性模型(LMC)来拟合.这个线性模型可以表示为:

$$\gamma(h) = c_0 + c_1 \left\{ \frac{3h}{2a_1} - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a_1} \right)^3 \right\}$$
$$+ c_2 \left\{ \frac{3h}{2a_2} - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a_2} \right)^3 \right\} \quad (0 < h \leq a_1)$$
$$\gamma(h) = c_0 + c_1 + c_2 \left\{ \frac{3h}{2a_2} - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a_2} \right)^3 \right\}$$
$$(a_1 < h \leq a_2)$$
$$\gamma(h) = c_0 + c_1 + c_2 \quad (h > a_2)$$
$$\gamma(0) = 0$$

(4)

式中, h 为步长, c_0 为块金常数, c_1 为小变程变异函

数的结构方差, c_2 为大变程变异函数的结构方差.

Goovaerts 等^[6,13],对协同区域化的基本理论进行了详细的描述.假定所有的实验(交叉)变异函数均符合 1 个由 3 个基础变异函数组成的简单线性模型,定义为 $g^k(h)$, $k=1,2,3$, $k=1$ 表示 $h=0$ 时即块金常数时的变异, $k=2$ 和 $k=3$ 分别表示小变程和大变程时的变异.对于任意 2 个变量 u 和 v ,则有:

$$\gamma_{uv}(h) = \sum_{k=1}^3 b_{uv}^k g^k(h)$$

(5)

b_{uv}^k 为转换系数.通常,式(5)必须满足:

$$b_{uu}^k \geq 0, \quad b_{vv}^k \geq 0$$

(6)

并且

$$|b_{uv}^k| = |b_{vu}^k| \leq \sqrt{b_{uu}^k b_{vv}^k}$$

(7)

式(7)就是 Schwarz 不等式.因此,将式(4)代入式(5)中,则各实验(交叉)变异函数的由块金常数和 2 个不同变程组成的球状套合模型可表示为:

$$\gamma_{uv}(h) = b_{uv}^1 + b_{uv}^2 \{ \text{sph}(a_1) \} + b_{uv}^3 \{ \text{sph}(a_2) \}$$

(8)

式中, $\text{sph}(a_k)$ 定义为 $\frac{3h}{2a_k} - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a_k} \right)^3$,在本研究中, a_1 和 a_2 分别为 15 km 和 40 km, b_{uv}^k 组成的矩阵 $\mathbf{B}^k$ 称为协同区域化矩阵,它是表征变量在不同尺度上相关的矩阵.

表 4 部分有效态重金属元素的实验(交叉)变异函数理论模型的拟合结果

Table 4 Double-models and parameters of experimental auto-and cross-variograms of soil available heavy metals

变量	块金常数	模型 1			模型 2		
		类型	结构方差	变程/km	类型	结构方差	变程/km
Cu	0.048 6	球状	0.033 2	14.42	球状	0.034 5	43.30
Cd	0.050 1	球状	0.037 9	16.82	球状	0.037 9	31.64
Cd-Cu	0.049 0	球状	0.033 3	14.57	球状	0.035 1	43.30
Cr-Cu	0.123 0	球状	0.077 6	14.19	球状	0.111 6	43.30
Cu-Hg	0.128 2	球状	0.102 4	14.10	球状	0.194 9	34.98
Pb-Cu	0.157 1	球状	0.174 9	12.99	球状	0.187 8	43.30
Zn-Cd	21.693 0	球状	16.840 0	14.40	球状	18.290 8	43.30
Hg-Cd	0.170 0	球状	0.000 8	15.88	球状	0.001 4	43.30
Co-Cu	0.095 2	球状	0.006 6	15.02	球状	0.141 9	43.30
F1	0.355 2	球状	0.758 6	14.01	球状	0.758 6	31.63
F2	0.626 0	球状	0.565 8	12.99	—	—	—

2.3 重金属元素有效态含量空间相关分析

普通的线性相关分析表明,除有效态 Hg 外,其它重金属元素间均存在显著或极显著的正相关(表 5).但是,普通线性相关分析自身具有一定的缺陷,这是因为它把相关性大小随不同空间尺度而存在的明显变化给平均化了,同时,普通线性相关系数也包含了存在于块金效应里的误差,因此,它无法准确表

达变量间实际存在的相关性^[14].

根据协同区域化矩阵计算出的有效态重金属元素的空间相关性分析将元素的相关性随不同空间尺度的变化区分开了,它可以表达为尺度的函数.

由表 6~8 可知,土壤有效态重金属元素在不同空间尺度的相关性差别较大.各元素在小尺度和大尺度时的相关性比块金尺度时更强,并且大尺度中

元素的负相关性特征较其它尺度更明显.在块金尺度中,元素间显著相关性可说明该尺度重金属污染源的情况,可认为是小范围的单一污染源.但是,在块金尺度上,由于采样、测定的系统误差的影响,还难以对变量之间的相关关系做出非常准确的解释.在小尺度和大尺度的空间相关关系中,大部分元素之间均呈显著或极显著的正/负相关,相关的正负性可能是由于污染来源不一,多种污染源相互叠加后的结果.大尺度的负相关特征较其它特征更明显表明大尺度下污染来源更多.

3 个尺度中 Cd 和 Zn 的相关性均极强,相关系

数分别达 0.990、0.986 和 0.599,这与 Zn 和 Cd 均为元素周期表中第 2 族的次副族中的元素有关,Zn 和 Cd 的离子半径、电负性等方面具有某种程度的共同之处,它们之间的类质同象作用可使他们在不同尺度的内生和外生地球化学过程中有着更多的一致性^[15].3 个尺度中的 Hg、Pb 与其它重金属元素主要呈显著或极显著的负相关,这可能是因为 Hg、Pb 的污染来源与其它元素不同所致,Hg、Pb 均为气迁移元素,他们的来源可能主要为气迁移污染物在地表的沉降,而其它元素可能来源于污水灌溉、废渣堆放、施肥、耕作等强烈的人为活动.

表 5 土壤有效态重金属的相关系数¹⁾

Table 5 Correlation coefficient of available concentrations of soil heavy metals								
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Co
Cd	1.000	0.375 * *	0.396 * *	0.090	0.669 * *	0.422 * *	0.060	0.115
Cr		1.000	0.510 * *	0.401 * *	0.422 * *	0.341 * *	0.156	0.317 * *
Cu			1.000	0.175 *	0.702 * *	0.633 * *	0.110	0.283 * *
Ni				1.000	0.000	0.266 * *	-0.021	0.290 * *
Pb					1.000	0.289 * *	0.168	0.250 * *
Zn						1.000	0.038	0.178 *
Hg							1.000	0.032
Co								1.000

1) $n = 126$, $r_{(0.05, 126)} = 0.174$, $r_{(0.01, 126)} = 0.216$, * 表示 $p < 0.05$ 下的显著性水平, * * 表示 $p < 0.01$ 下的显著性水平,下同

表 6 块金尺度下土壤有效态重金属的相关系数

Table 6 Correlation coefficients of available metal concentrations at nugget effect structure								
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Co
Cd	1.000	0.440 * *	0.144	0.197 *	-0.095	0.990 * *	0.168	0.181 *
Cr		1.000	0.541 * *	0.050	-0.504 * *	0.434 * *	-0.433 * *	-0.048
Cu			1.000	-0.375 * *	-0.168	0.146	-0.114	-0.443 * *
Ni				1.000	0.291 * *	0.261 * *	-0.253 * *	0.867 * *
Pb					1.000	-0.069	-0.223 *	0.409 * *
Zn						1.000	0.133	0.280 * *
Hg							1.000	-0.275 * *
Co								1.000

表 7 小尺度下土壤有效态重金属的相关系数

Table 7 Correlation coefficients of available metal concentrations at short-range structure								
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Co
Cd	1.000	0.337 * *	-0.251 * *	0.295 * *	-0.170	0.986 * *	0.114	0.254 * *
Cr		1.000	0.300 * *	0.007	-0.343 * *	0.355 * *	-0.370 * *	0.716 * *
Cu			1.000	-0.265 * *	-0.246 * *	-0.212 *	0.023	0.206 *
Ni				1.000	0.321 * *	0.266 * *	-0.229 * *	0.392 * *
Pb					1.000	-0.106	-0.288 * *	-0.393 * *
Zn						1.000	0.152	0.274 * *
Hg							1.000	0.267 * *
Co								1.000

表 8 大尺度下土壤有效态重金属的相关系数

Table 8 Correlation coefficients of available metal concentrations at long-range structure

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Co
Cd	1.000	-0.008	-0.321**	0.638**	-0.435**	0.599**	0.372**	-0.032
Cr		1.000	-0.162	0.553**	-0.206*	-0.178*	-0.297**	-0.669**
Cu			1.000	-0.527**	-0.471**	-0.366**	0.088	-0.307**
Ni				1.000	-0.114	0.559**	-0.244**	-0.196*
Pb					1.000	0.120	-0.438**	0.638**
Zn						1.000	0.201*	0.429**
Hg							1.000	0.217*
Co								1.000

2.4 不同空间尺度的空间主成分分析及污染源分析

根据不同尺度的协同区域化矩阵可以得到不同尺度的空间主成分,这种不同尺度的空间主成分可更好地理解研究变量的空间特性^[8].

由表 9 可知,3 个尺度特征值大于 1 的主成分均为 3 个,前 3 个主成分的累积方差贡献率达 78% 以上,说明各尺度前 3 个主成分足以解释有效态重金属的绝大多数信息.从图 2 各尺度的因子得分来看,块金尺度下第一主成分主要是 Cd、Ni、Zn 和 Co,第二主成分为 Cr、Cu 和 Pb,第三主成分为 Hg.由于块金效应存在采样和测定等方面的系统误差,且结构分析无法揭示更细小的变化,因此块金尺度上无法非常准确地进行主成分污染源的分析.

小尺度下(15 km)第一主成分主要表现为 Cd、Cr、Zn 和 Co 具有较高的正载荷(图 2).重金属 Cd、Cr、Zn 和 Co 主要来自电镀工业污水排放.从表 7 各污染物的相关系数中可以看出,Cd、Cr、Zn 和 Co 具有极显著的正相关关系,尤其是 Cd 和 Zn 的相关性达 0.986,可知第一主成分主要支配着重金属 Cd 和 Zn 的来源,同时也部分支配着 Cr 和 Co 的来源.因此,主因子 F1 反映了电镀污染源带来的污染.第二主成分 Cu 和 Pb 的载荷较大(图 2),由表 6 可知,Cu 和 Pb 呈显著负相关(-0.246),并且 Cu 和 Pb 载荷方向相反,这与农业中含 Cu、含铅农药(如波尔多液和砷酸铅等)的施用状况有关,由于含铅农药的停止施用以及含铜农药的不断增加,使得两者在土壤中的浓度呈相反趋势^[16, 17].因此,主因子 F2 主要反映了农业面源污染.第三主成分为 Ni、Hg,由于 Ni 和 Hg 均为化石燃料燃烧后的主要产物,如北京表层土壤中 Hg 主要来源于自燃煤^[18, 19],火力电厂和汽车化石燃料的燃烧产生的飞灰能使大气中镍含量高达 120~170 ng/m³^[20],因此,因子 F3 可能主要来源于大气降尘污染.

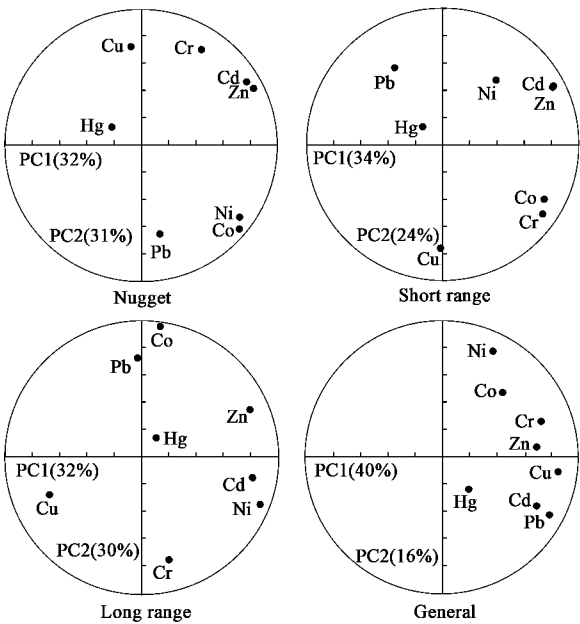


图 2 由第一、二主成分得分组成的不同尺度协同区域化矩阵的因子载荷单位

Fig.2 Circles of component matrix computed from the principal component scores of variance-covariance matrix (correlation matrix) and the three coregionalization matrices in the plane of the first two components

由图 2 可知,大尺度下(40 km)第一主成分是 Cd、Cu、Ni 和 Zn,它们均为电镀工业污染源的标识元素,电镀工业中铬铁(钢)、镀铜(镍)、镀锌等中含有大量的 Cd、Cu、Ni 和 Zn 等重金属元素,因此,大尺度下因子 F1 的污染源为电镀工业污染源.第二主成分为 Cr、Pb 和 Co(图 2),Pb 常被用作机动车污染源的标识元素^[19],所以这组元素可能主要来源于交通因子,润滑油在高温条件下与空气发生氧化反应生成的有机酸、醇、酮、醛及其它有机化合物能够腐蚀与其接触的含铬、钴、锌、镍等合金的金属部件和油泵^[19],导致其向环境中释放金属元素,因此,F2 因子中铜、镍和锌的载荷也相对较高.第三主成分为 Hg,

表 9 不同尺度因子分析总方差解释

Table 9 Total variance explanation of factor analysis at different scales						
因子	块金尺度		小尺度		大尺度	
	特征根	累积方差/%	特征根	累积方差/%	特征根	累积方差/%
1	2.573	32.156	2.719	33.981	2.587	32.337
2	2.494	63.334	1.910	57.861	2.368	61.941
3	1.483	81.868	1.607	77.951	1.883	85.478

如小尺度因子 F3 分析,可能主要来源于大气降尘污染.

2.5 总体重金属有效态含量的克里格插值

与第一、二主成分相比,第三、四主成分不仅方差贡献率低,而且只反映某种元素含量(钴和汞)的分布特征.就多元分析本来目的而言,该主成分得分不具有实用价值.因此本研究仅限于对第一、二主成分制图(图 3).

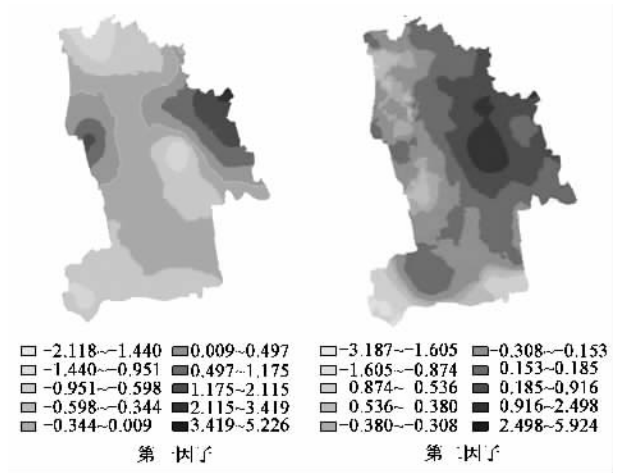


图 3 土壤有效态重金属元素的第一和第二主成分得分的空间分布格局

Fig.3 Maps of kriged estimates of the first and second principal components

由图 3 可知,第一主成分 Cd、Cu 和 Pb 的最高值区域位于东部蓬阁镇和西部正仪镇.东部蓬阁朗镇紧临石油化工、精密机械、电子、生物制药、纺织印染、冶金、电镀等企业密集的昆山市“国家经济技术开发区”,开发区内承纳了昆山市 85% 以上“三废”排放物,污染企业排放的大量污水汇集于太仓港(四类水),而蓬阁镇又位于太仓港的下游位置,当地农民引用该河河水灌溉农田,导致了该区有效态重金属含量最高.昆山西部的正仪镇 Cd、Cu、Pb 和 Zn 偏高与该区紧临工业密集的“苏州市工业园”有关.相关分析表明,第一主成分得分与土壤 pH 值、有机质和砂粒含量均极显著正相关,相关系数分别为 0.289、0.323 和 0.222.因此,决定第一主成分空间分

布格局的主要因素为工业污水灌溉和土壤理化性质.

第二主成分所代表的关联包括 Cr、Ni 和 Zn 3 个元素,其空间分布格局大致表现为东北向西南逐渐减少,其中最高值区域位于中部经济开发区的电镀专营区及周围区域,昆山市希兵电镀专营区是国内最早建立的电镀工业园之一,电镀企业生产的铬铁(钢)、镀镍、镀锌产品等产生含各种金属的废水废渣导致 Cr、Ni 和 Zn 3 个元素相对富集.因此,第二主成分的得分图确切地表现出决定该区多种重金属元素含量的主导因素为电镀工业污染.

3 结论

(1)昆山土壤重金属有效态在空间上可划分为块金尺度、小空间尺度(15 km 左右)和大空间尺度(40 km 左右).研究区主要由 4 个空间因子组成,第一因子为 Cd、Cu 和 Pb,第二因子为 Cr、Ni 和 Zn, Co 为第三因子,Hg 为第四因子.第一、二因子的空间分布格局表明,土壤重金属有效态含量与工业活动,污水灌溉和土壤理化性质密切相关.

(2)普通的相关分析中,除有效态 Hg 外,其它重金属元素间均存在显著或极显著的正相关.空间相关分析中,Cd 和 Zn 在 3 个尺度中的相关性均极强,重金属元素在小尺度和大尺度时的相关性比块金尺度时更强,并且大尺度中元素的负相关性特征较其它尺度更为明显,大部分元素间都存在显著或极显著的相关.

(3)空间主成分分析的结果表明,小尺度下第一主成分主要来自电镀工业污水排放,第二主成分主要反映了农业面源污染,第三主成分可能主要来源于大气降尘污染.大尺度下第一主成分的污染源为电镀工业污染源,第二主成分可能主要来源来交通因子,第三主成分可能主要来源于大气降尘污染.

致谢:本研究在重金属样品的测定过程中得到了中国科学院南京土壤研究所刘兆礼高级工程师和南京大学地理与海洋学院 2002 级本科生王伟霞和赖文浩的帮助.

参考文献:

[1] Sauve S, Hendershot W, Allen H E. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal metal burden, and organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**: 1125 ~ 1131.

[2] McLaughlin M J, Zarcinas B A, Stevens D P, *et al.* Soil testing for heavy metals [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2000, **31**: 1661 ~ 1700.

[3] Impellitteri C A, Saxe J K, Cochran M, *et al.* Predicting the bioavailability of copper and zinc in soils: modeling the partitioning of potential bilavailable copper and zinc from solid to soil solution [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, **22**(6): 1380 ~ 1386.

[4] 李恋卿, 郑金伟, 潘根兴, 等. 太湖地区不同土地利用影响下水稻土重金属有效性库变化[J]. 环境科学, 2003, **24**(3): 101 ~ 104.

[5] Page A L, Chang A C, 潘根兴. 土壤-作物污染物迁移分配与食物安全的评价模型及其应用[J]. 应用生态学报, 2002, **13**(7): 854 ~ 858.

[6] Goovaerts P. Factorial Kriging Analysis: a useful tool for exploring the structure of multivariate spatial information[J]. Journal of Soil Science, 1992, **43**: 597 ~ 619.

[7] Goovaerts P. Spatial orthogonality of the principal components computed from coregionalized variables[J]. Mathematical Geology, 1993, **25**(3): 281 ~ 302.

[8] Webster R, Atteia O, Dubois J P. Coregionalization of trace metals in the soil in the Swiss Jura[J]. European Journal of Soil Science, 1994, **45**: 205 ~ 218.

[9] Goovaerts P, Sonnet P, Navarre A. Factorial Kriging Analysis of springwater contents in the Dyle River Basin, Belgium[J]. Water Resource Research, 1993, **29**: 2115 ~ 2125.

[10] Dobermann A, Goovaerts P, George T. Sources of soil variation in an acid Ultisol of the Philippines[J]. Geoderma, 1995, **68**: 149 ~ 172.

[11] 万红友, 周生路, 赵其国. 苏南经济快速发展区土壤重金属含量的空间变化研究[J]. 地理科学, 2005, **25**(3): 329 ~ 334.

[12] 国家环境保护总局. 中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T 166-2004——土壤环境监测技术规范[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004. 8 ~ 11.

[13] Goovaerts P, Webster R. Scale-dependent correlation between topsoil copper and cobalt concentrations in Scotland[J]. European Journal of Soil Science, 1994, **45**: 79 ~ 96.

[14] 刘瑞民, 王学军, 陶澍, 等. 利用因子克立格方法研究天津土壤 PAHs 和土壤理化参数空间多尺度相关性[J]. 环境科学, 2005, **26**(1): 141 ~ 144.

[15] 刘英俊. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984. 372 ~ 378.

[16] Zhou C Y, Wong M K, Koh L L, *et al.* Soil lead and other metal levels in industrial residential and nature reserves areas in Singapore [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1997, **44**: 605 ~ 615.

[17] Martin L. Urban land use influences on heavy metal fluxes and surface sediment concentrations of small lakes[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2001, **126**: 363 ~ 383.

[18] 刘俊华. 北京市汞污染特征的初步研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 1997. 45 ~ 60.

[19] 王学松, 秦勇. 徐州城市表层土壤中重金属元素的富积特征与来源识别[J]. 中国矿业大学学报, 2006, **35**(1): 84 ~ 88.

[20] Kasprzak K S, Sunderman J F W. Nickel carcinogenesis [J]. Mutation Research Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutogenesis, 2003, **533**(1-2): 67 ~ 97.