

DOI: 10.12401/j.nwg.2022022

基于最小数据集的周至地区土壤重金属 地球化学特征及成因分析

冯博鑫¹, 徐多勋^{1,*}, 张宏宇², 杨生飞¹, 甘黎明¹, 门倩妮¹

(1. 中国地质调查局西安矿产资源调查中心, 陕西西安 710100; 2. 西北大学地质系, 陕西西安 710069)

摘要: 周至县是陕西省乃至全国的猕猴桃主产区之一, 为了查明周至地区土壤重金属地球化学特征及其成因, 采集了周至地区 8 个典型农用田中 226 件土壤样品, 分析测试了 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr、As、Hg、Sn、Co、Mn、V 和 Fe 含量, 通过地球化学数据分析、主成分分析、Norm 值计算, 构建由 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr 和 As 组成的最小数据集对周至地区土壤重金属生态风险进行评价, 并分析了其成因。结果显示, 最小数据集 7 种重金属的单因子污染指数和综合污染指数值均小于 1, 潜在生态风险指数为 30.90, 说明研究区土壤重金属属于安全级别。通过相关性分析及主成分分析认为, 第 1 主成分包括 Cu、Ni、Cr、Co、Mn 和 V, 其含量与地质背景密切相关; 第 2 主成分包括 Pb、Zn 和 Cd, 主要受人为活动影响; 第 3 主成分是 As、Sn 和 Hg, 可能受土壤组成的影响或者人为活动的影响。
关键词: 地球化学; 重金属; 最小数据集; 周至地区

中图分类号: P595

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2023)01-0284-09

Geochemical Characteristic of Heavy Metal in Zhouzhi Area and Analysis of Their Causes Based on Minimum Data Set

FENG Boxin¹, XU Duoxun^{1,*}, ZHANG Hongyu², YANG Shengfei¹,
GAN Liming¹, MEN Qianni¹

(1. Xi'an Center of Mineral Resources Survey, China Geological Survey, Xi'an 710100, Shaanxi, China;

2. Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China)

Abstract: Zhouzhi County is an important kiwifruit base in Shanxi Province and even in China. 226 samples were collected from eight typical agriculture land, the contents of Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Cr, As, Hg, Sn, Co, Mn, V and Fe in soils were analyzed. The geochemical characteristic, potential ecological risk and origin of heavy metal elements in Zhouzhi County were investigated through constructing the minimum data set (MDS), based on correlation analysis, principal component analysis and Norm value calculation by using Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Cr and As. The results revealed that the single-factor pollution index was less than 1, and aggregate pollution index was 30.90, indicated the concentrations of heavy metals in soil meet the safety standard. The correlation analysis and the principal components analysis were made to discuss the cause of the heavy metals. It is believed that the first cluster including Cu, Ni, Cr, Co, Mn and V were mainly influenced by geological background; the sec-

收稿日期: 2022-01-05; 修回日期: 2022-05-19; 责任编辑: 贾晓丹

基金项目: 中国地质调查局项目“西安城市群周边健康地质调查试点”(DD20211574)资助。

作者简介: 冯博鑫(1986-), 男, 硕士研究生, 从事环境地球化学及分析测试工作。E-mail: 359793056@qq.com。

* 通讯作者: 徐多勋(1986-), 男, 工程师, 从事健康地质研究工作。E-mail: 515561996@qq.com。

ond cluster including Pb, Zn and Cd were mainly related to human agricultural production; the third cluster including As, Sn and Hg were affected by geological background and human activities.

Keywords: geochemistry; heavy metals; minimum data set; Zhouzhi area.

土壤作为自然环境的一个基本要素,是农作物生长的基础,是农业可持续发展的保障。在自然条件下,土壤重金属的来源主要是母岩风化和动植物残骸通过微生物降解进入土壤(阿吉古丽·马木提等, 2018)。但随着区域经济的快速发展及人类活动的加剧,各种途径释放的重金属元素进入土壤系统(邓文博等, 2015)。由于重金属本身不易迁移,不被微生物降解等特点,故其进入土壤后容易发生聚集,形成污染(王成军等, 2014)。土壤重金属污染可导致土壤肥力退化,降低农产品的产量及质量,甚至引起食品安全问题。然而,重金属种类较多,评价土壤风险较为繁琐、耗时。实现最少指标对土壤重金属进行全面、科学、快速的评价已经成为研究的重要课题。最小数据集是解决该问题的重要方法之一。最小数据集(Minimum Data Set, MDS)是指在大量需要收集或处理的数据中,运用统计学手段,选出最少的数据来描述和解决问题,其核心是构建符合实际的最小数据集(姜龙群等, 2018)。

西安周至县地处秦岭北麓,气候温和,雨量充沛,是中国猕猴桃主要产区之一,猕猴桃已经成为当地的支柱产业,对改善农村经济起到了重要作用。土壤元素尤其是重金属被认为是影响猕猴桃品质的重要因素,也是影响果品中重金属含量的主要因素。随着中国工业和城市化的不断发展,生活废水排放、污水灌溉、汽车废气排放等造成土壤重金属污染问题也日益严重,重金属污染不仅能够引起土壤结构和功能的变化,还能抑制植物生长和光合作用,甚至通过食物链迁移到动物、人体内。土壤重金属污染已经成为备受关注的公共问题之一(李晓彤等, 2015)。本试验对周至地区猕猴桃果园土壤重金属含量进行系统分析,构建最小数据集来评价该地区的土壤重金属是否有污染,同时探讨了重金属的来源,为该地区大力发展猕猴桃产业提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于秦岭北麓陕西省周至县,域内海拔为

482~680 m,属温带大陆性季风气候,年均气温为 13.2℃,无霜期约为 225 d,年均降水量 665 mm,且 75%集中于 5~9 月,年均光照时数为 2 154.7 h,日照充足,光热资源丰富,灌溉方便,是猕猴桃的优质栽种区(路永莉等, 2021)。

1.2 样品采集与测试及统计

样品是在 2021 年 4~6 月采集于周至地区 8 块猕猴桃种植田,共采集 226 件土壤样品,每个采样点用 GPS 定位,并记录该点地理、地形、水文、污染等概况。采样点布设依据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166—2004)进行布点,采用 4~7 点混合取样法,采样深度为 0~20 cm,经自然风干,除去杂质后用木棒碾碎,用干净布袋封装,注明采样点编号、位置等信息。土壤样品放入烘箱烘干至质量恒定,在实验室采用高铝钵粉碎均匀,过 200 目筛。

采用粉末压片 X 射线荧光光谱仪(帕纳科 PW4400/40)测定 Pb、Zn、Cr、Fe。称取 0.200 0 g 试料,采用 HNO₃-HCl-HF-HClO₄ 溶样,定容后取 25 ml 溶液用 ICP-OES(ICAP-Pro)测定 Mn、Cu、V。取 20 ml 溶液,稀释后用 ICP-MS(X Series 2)测定 Co、Ni、Cd。称取 0.500 0 g 试料,采用王水溶样,用原子荧光光谱仪(海光 230e)测定 As、Hg。称取 0.100 0 g 试料,按照 1:1 比例加缓冲剂采用发射光谱(WP1)测定 Sn。用 PHS-2 型酸度计测定土壤 pH。

所用试剂均为优级纯,测试过程中使用国家一级标准物质进行(GSS-2、GSS-5、GSS-12、GSS-17、GSS-22)准确度检验,土壤样品按 10% 的比例进行重复性检验,样品分析结果符合《DZ/T0295—2016 土地质量地球化学评价规范》要求。所有数据均由中国地质调查局西安矿产资源调查中心分析测试实验室报出。

所得数据用 Excel 2016 和 SPSS 25.0 进行描述性统计、正态性检验、相关性分析和主成分分析,对数据进行 K-S 正态检验,对不符合正态分布的数据使用对数转换。

1.3 最小数据集(MDS)的构建

用 13 种重金属 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr、Co、Mn、V、Fe、Sn、As 和 Hg 构建土壤重金属评价数据集

(TDS), 利用主成分分析和 Norm 值确定最小数据集。Norm 值是指在主成分的多维空间中矢量常模(Norm)长度, 其值越大对主成分的综合载荷越大, 对综合信息的解释能力越强。其计算公式为(Imaz M J et al., 2010):

$$N_{ik} = \sqrt{\sum_1^k (u_{ik}^2 \lambda_k)} \quad (1)$$

构建最小数据集主要依据主成分分析结果, 将特值 ≥ 1 , 载荷值 ≥ 0.5 的重金属元素归为一组。选取每组 Norm 值最大的元素及与之相差 10% 以内的元素。最终保留下来的指标为即能反映该全数据集(TDS)的最小数据集(MDS)。

1.4 土壤重金属污染风险评价

以关中地区土壤背景值及《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB15618-2018)作为土壤重金属生态风险的评价标准, 采用单因子污染指数法和综合污染指数法以及潜在生态危害指数法对研究区重金属生态风险情况进行评价(陈京都等, 2012)。单因子污染指数评价公式为:

$$P_i = C_i/S_i \quad (2)$$

式中: P_i 代表污染物 i 的单因子污染指数; C_i 代表污染物 i 的实测浓度; S_i 代表该元素的评价指标。采用综合污染指数法评价, 该评价法综合考虑多种污染元素, 其模型为:

$$P = \sqrt{\frac{(P_a + P_{max})}{2}} \quad (3)$$

式中: P 为综合污染指数, P_a 为各单因子污染指数的平均值, P_{max} 为各单因子污染指数中的最大值。其中 $P \leq 1$ 表示无污染, $1 < P \leq 2$ 表示轻度污染, $2 < P \leq 3$ 表示中度污染, $P > 3$ 表示重度污染(李晓彤等, 2015)。

潜在生态危害指数法是瑞典地球化学家 Hakanson 提出的评价沉积物中重金属潜在风险程度的方法, 认为影响潜在生态的因素有: ①表层沉积物重金属的浓度; ②重金属污染的种类数; ③重金属的毒性水平; ④生态对重金属污染的敏感性(张江华等, 2018)。潜在生态污染指数可以综合反映重金属对土壤的污染情况, 现已被广泛应用于土壤重金属潜在风险评价(庄玉婷等, 2018; 陈继平等, 2021)。其计算公式为(Hakanson L et al., 1980):

$$Ei = T_r^i C_i/S_i \quad (4)$$

式中: T_r^i 表示第 i 种重金属的毒性系数, Cu、Pb、

Zn、Cd、Ni、Cr、As 的 T_r 分别为 5、5、1、30、5、2、10; C_i 表示污染物 i 的实测值, 单位为 mg/kg; S_i 表示污染物 i 的评价标准, 单位为 mg/kg; Hakanson 潜在生态风险指数(RI)的计算公式如下:

$$RI = \sum Ei \quad (5)$$

式中: Ei 和 RI 的分级标准见表 1 所示。

表 1 Hakanson 潜在生态风险指数法分级标准表

Tab. 1 Hakanson's classification criteria for potential ecological hazards

| 危害程度 | Ei 取值范围 | RI 取值范围 |
|------|---------------------|---------------------|
| 轻微 | $Ei < 40$ | $RI < 150$ |
| 中等 | $40 \leq Ei < 80$ | $150 \leq RI < 300$ |
| 强 | $80 \leq Ei < 160$ | $300 \leq RI < 600$ |
| 很强 | $160 \leq Ei < 320$ | $RI > 600$ |
| 极强 | $Ei > 320$ | |

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属污染评价最小数据集的构建

利用 KMO 与 Barlett 对所用数据进行有效度和球度检验, KMO 检验值为 0.827, Bartlett 检验 P 值为 0.00, 说明研究数据满足因子分析的要求。根据特征值大于 1 的原则, 选取 3 个主成分对变量进行贡献率描述, 根据特征根百分比(方差贡献)得到累计百分比。本研究前 3 个因子的累计百分比为 39.839%、13.552% 和 11.090%, 累积贡献率 64.48%(表 2), 即用前 3 个因子的分布特征就可以基本解释研究取土壤重金属的生态风险(易文利等, 2018; 王敏等, 2021)。

如表 3 所示, 重金属 Cu、Ni、Cr、Co、Mn 和 V 为第一主成分(PC1), 重金属 Pb、Zn 和 Cd 为第二主成分(PC2), As、Hg 和 Sn 为第三主成分(PC3), 载荷值小于 0.5 且 Norm 值较低的 Fe 直接去除。第一主成分里 Cu、Ni、Cr、Co、Mn 和 V 的特征值均大于 0.5, Norm 值最大的是 Cu, Ni 和 Cr 的 Norm 值与 Cu 相差在 10% 以内, 故保留 Ni 和 Cr, 其余元素不满足此条件, 故舍去; 第二主成分里 Pb、Zn 和 Cd 的特征值均大于 0.5, Norm 值最大的是 Zn, Pb 和 Cd 的 Norm 值与之相差均在 10% 以内, 均保留; 第三主成分里, As、Hg 和 Sn 的特征值均大于 0.5, Norm 值最大的是 As, Hg 和 Sn 的 Norm 值与相之差大于 10%, 故舍去, 保留 As。最终, 确定最小数据集为 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr 和 As。

表 2 主成分特征值分析表

Tab. 2 Principal component analysis values

| 因子 | 初始值特征 | | | 提取荷载平方和 | | | 旋转荷载平方和 | | |
|----|-------|--------|---------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|
| | 总计 | 方差百分比 | 累积(%) | 总计 | 方差百分比 | 累积(%) | 总计 | 方差百分比 | 累积(%) |
| 1 | 5.321 | 40.931 | 40.931 | 5.321 | 40.931 | 40.931 | 5.179 | 39.838 | 39.838 |
| 2 | 1.686 | 12.971 | 53.902 | 1.686 | 12.971 | 53.902 | 1.762 | 13.552 | 53.390 |
| 3 | 1.375 | 10.578 | 64.480 | 1.375 | 10.578 | 64.480 | 1.442 | 11.090 | 64.480 |
| 4 | 0.925 | 7.117 | 71.597 | | | | | | |
| 5 | 0.847 | 6.518 | 78.115 | | | | | | |
| 6 | 0.748 | 5.758 | 83.873 | | | | | | |
| 7 | 0.634 | 4.877 | 88.750 | | | | | | |
| 8 | 0.552 | 4.244 | 92.994 | | | | | | |
| 9 | 0.433 | 3.330 | 96.324 | | | | | | |
| 10 | 0.228 | 1.757 | 98.081 | | | | | | |
| 11 | 0.098 | 0.752 | 98.832 | | | | | | |
| 12 | 0.079 | 0.607 | 99.440 | | | | | | |
| 13 | 0.073 | 0.560 | 100.000 | | | | | | |

表 3 主成分载荷矩阵与 MDS 确定

Tab. 3 Principal component load matrix and the determination of the minimum data set

| 元素 | PC1 | PC2 | PC3 | 分组 | Norm值 | MDS |
|----|--------------|--------------|--------------|----|-------|-----|
| Cu | <u>0.938</u> | 0.016 | -0.092 | 1 | 2.14 | 进入 |
| Pb | 0.135 | <u>0.782</u> | 0.398 | 2 | 1.18 | 进入 |
| Zn | 0.467 | <u>0.559</u> | 0.182 | 2 | 1.31 | 进入 |
| Cd | 0.144 | <u>0.846</u> | -0.175 | 2 | 1.22 | 进入 |
| Ni | <u>0.892</u> | -0.138 | 0.062 | 1 | 2.04 | 进入 |
| Cr | <u>0.854</u> | -0.018 | -0.056 | 1 | 1.94 | 进入 |
| As | 0.323 | -0.409 | <u>0.520</u> | 3 | 1.11 | 进入 |
| Hg | -0.024 | 0.126 | 0.536 | 3 | 0.67 | |
| Sn | 0.166 | -0.129 | 0.704 | 4 | 0.94 | |
| Co | 0.756 | 0.000 | -0.155 | 1 | 1.73 | |
| Mn | 0.645 | -0.024 | 0.071 | 1 | 1.47 | |
| V | 0.714 | -0.039 | -0.229 | 1 | 1.65 | |
| Fe | 0.385 | -0.329 | -0.050 | | 0.98 | |

2.2 土壤重金属含量描述性统计

土壤地球化学背景值是指土壤在未受或者少受任何污染的情况下的原始含量,由于人类活动的范围越来越大,自然情况下绝对未受污染的土壤实际上是不存在的,因此地球化学背景值只是一个概念(鲍丽然等,2015)。地球化学背景值是以表层土壤(0~20

cm)地球化学数据为基础,剔除异常值后的平均值。在地球化学中,算术平均值和背景值均是反映地球化学指标的重要参数,当样本呈正态分布时,算术平均值实际上和背景值相等,当样本呈偏态分布时,两者数据有一定差异,此差异具有一定的环境指示意义(陈兴仁等,2012)。对 13 种重金属含量进行 K-S 检验(表 4),分析发现只有 Ni、As、Mn、Fe 不符合正态分布,其余 9 种元素均符合正态分布,对 Ni、As、Mn、Fe 进行对数转换后,均满足 $P>0.05$,符合正态分布。

研究区土壤样品的 pH 值为 7.05~7.68,平均为 7.35,为碱性土壤。土壤重金属含量见表 4,其中 Cu 元素含量为 13.90~59.50 mg/kg, Pb 元素含量为 15.70~57.50 mg/kg, Zn 元素含量为 51.50~363 mg/kg, Cd 元素含量为 0.1~0.77 mg/kg, Ni 元素含量为 17.50~103.00 mg/kg, Cr 元素含量为 36.70~218.00 mg/kg, As 元素含量为 5.55~23.00 mg/kg, Hg 元素含量为 0.01~1.06 mg/kg, Sn 元素含量为 2.14~12.5 mg/kg, Co 元素含量为 7.66~24.6 mg/kg, Mn 元素含量为 479~1309 mg/kg, V 元素含量为 27.6~154 mg/kg, Fe 元素含量为 2.02%~5.11%。重金属含量平均值大小为 $Fe>Mn>V>Cr>Zn>Ni>Cu>Pb>Co>As>Sn>Cd>Hg$ 。与关中地区土壤背景值相比, Cu、Zn、Cd、Ni、Cr、Hg、Sn、Co、Mn 和 V 均超出背景值(表 4)(任蕊等,2013),分别是关中地区土壤背景值

表4 土壤重金属含量描述性统计表

Tab. 4 Descriptive statistics of heavy metals of soil

| 元素 | 平均值 | 最小值 | 最大值 | 标准偏差 | 变异系数 | P(K-S) | 关中地区 土壤背景* | 关中地区 土壤基准值** | GB15618-2018 | 超标率 |
|----|--------|--------|---------|--------|-------|--------------|---------------|-----------------|--------------|------|
| Cu | 39.53 | 13.90 | 59.50 | 8.17 | 20.66 | 0.085 | 28.57 | 26.7 | 200 | 0 |
| Pb | 27.61 | 15.70 | 57.50 | 5.03 | 18.23 | 0.15 | 27.78 | 24.8 | 120 | 0 |
| Zn | 89.24 | 51.50 | 363.00 | 14.05 | 15.75 | 0.12 | 78.65 | 73.5 | 250 | 8% |
| Cd | 0.23 | 0.10 | 0.77 | 0.07 | 29.64 | 0.13 | 0.094 | 0.097 | 0.3 | 17% |
| Ni | 39.93 | 17.50 | 103.00 | 6.11 | 15.30 | 0.05(0.064) | 32.14 | 33.13 | 100 | 0.5% |
| Cr | 89.69 | 36.70 | 218.00 | 12.92 | 14.40 | 0.08 | 75.68 | 74.2 | 200 | 1.3% |
| As | 10.89 | 5.55 | 23.00 | 2.16 | 19.86 | 0.03(0.054) | 12.97 | 13.1 | 30 | 0 |
| Hg | 0.08 | 0.01 | 1.06 | 0.07 | 88.85 | 0.23 | 0.049 | 0.065 | 2.4 | - |
| Sn | 3.35 | 2.14 | 12.50 | 0.69 | 20.74 | 0.16 | 3.10 | 3.07 | - | - |
| Co | 17.41 | 7.66 | 24.60 | 3.09 | 17.73 | 0.06 | 13.55 | 13.55 | - | - |
| Mn | 835.06 | 479.00 | 1309.00 | 113.49 | 13.59 | 0.029(0.061) | 695.39 | 688.5 | - | - |
| V | 112.29 | 27.60 | 154.00 | 18.55 | 16.52 | 0.07 | 84.29 | 86.9 | - | - |
| Fe | 4.10 | 2.02 | 5.11 | 0.48 | 11.81 | 0.046(0.072) | 4.86 | 4.86 | - | - |

注: Fe含量单位是%; 其他元素含量为 10^{-6} ; 变异系数 $Cv=(\text{标准偏差}/\text{平均值})\times 100\%$; 括号内为取对数后的K-S检验值; *和**表示数据均引自任蕊(2013)。

的1.38倍、1.13倍、2.44倍、1.24倍、1.19倍、1.63倍、1.08倍、1.28倍、1.20倍和1.33倍,说明研究区背景值受极端数据的影响较大。其中,Cd的平均值高出关中地区土壤背景值的2.44倍,最小值已经超过关中地区土壤背景值,最大值是背景值的8.19倍,此含量对于果园土来讲,应该引起重视,Cd在超低剂量的情况下就会对人体造成危害。与环境质量《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB15618-2018)中8种元素的筛选值相比($6.5 < \text{pH} \leq 7.5$),Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr、As和Hg的平均含量均在标准以下。值得注意的是,Zn、Cd、Ni和Cr分别有8%、17%、0.5%、1.3%的超标率[超标率=(超标点位数/总点位数) $\times 100\%$],显示出不同程度的富集(张江华等,2020)。

周至地区土壤重金属含量平均值与关中地区土壤基准值相比,差异较大。Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr、Hg、Sn、Co、Mn和V的平均值分别为关中地区土壤基准值的1.48倍、1.11倍、1.21倍、2.37倍、1.20倍、1.21倍、1.23倍、1.09倍、1.28倍、1.21倍和1.29倍,说明这11种元素不同程度受人为活动影响较大。变异系数的大小反映了土壤中地球化学指标的分布均匀程度,是土壤中元素含量分布状态的重要指标(来雪慧等,2020)。该区13种重金属的变异系数按其大小排序为Hg(88.85%)>Cd(29.64%)>

Sn(20.74%)>Cu(20.66%)>As(19.86%)>Pb(18.22%)>Co(17.73%)>V(16.52%)>Zn(15.74%)>Ni(15.30%)>Cr(14.41%)>Mn(13.59%)>Fe(11.81%),除Hg变异系数达88.85%,属于强变异之外;其余均属于中等变异($Cv=10\% \sim 30\%$)(庞妍等,2014;李晓彤等,2015;王庆鹤等,2021)。

2.3 基于最小数据集的重金属生态风险评价

研究重金属风险指数采用前文所构建的最小数据集Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr和As。为了对比研究区不同区块土壤重金属含量差异,将研究区划分为8个采样区块,每个区块的耕作方式、灌溉条件和施肥量略有差异,采样点数见表5,重金属含量取算术平均值。用《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB15618-2018)中的农用地污染筛选值作为阈值对结果进行单因子污染指数、综合污染指数以及潜在生态危害指数评价。从结果分析来看,8个不同的采样区污染指数没有明显差异,说明重金属总体较为平均。各元素的单因子污染指数平均值排序为Cd>Zn=Cr>As>Ni>Cu>Pb,均未超过1,显示无污染。研究区内8个采样区块的综合污染指数值均小于1,说明研究区的重金属属于安全级别。

潜在生态危害指数法能够综合考虑各重金属的浓度、毒性水平、生态敏感性以及协同作用(陈江奖

表 5 土壤污染指数表

Tab. 5 The index of soil pollution

| 采样区 | 单因子指数 | | | | | | | | 综合污染指数 |
|----------------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------------|
| | 样品数 | Cu | Pb | Zn | Cd | Ni | Cr | As | |
| S1 | 23 | 0.20 | 0.23 | 0.36 | 0.76 | 0.39 | 0.45 | 0.37 | 0.77 |
| S2 | 29 | 0.21 | 0.15 | 0.43 | 0.65 | 0.34 | 0.51 | 0.47 | 0.73 |
| S3 | 27 | 0.28 | 0.05 | 0.54 | 0.78 | 0.38 | 0.53 | 0.49 | 0.79 |
| S4 | 29 | 0.24 | 0.10 | 0.53 | 0.74 | 0.33 | 0.465 | 0.72 | 0.74 |
| S5 | 29 | 0.34 | 0.05 | 0.42 | 0.68 | 0.38 | 0.48 | 0.37 | 0.76 |
| S6 | 33 | 0.37 | 0.08 | 0.67 | 0.69 | 0.32 | 0.56 | 0.34 | 0.76 |
| S7 | 28 | 0.44 | 0.10 | 0.61 | 0.71 | 0.32 | 0.42 | 0.41 | 0.72 |
| S8 | 28 | 0.21 | 0.05 | 0.38 | 0.65 | 0.38 | 0.56 | 0.37 | 0.77 |
| 平均值 | / | 0.29 | 0.10 | 0.50 | 0.71 | 0.35 | 0.50 | 0.44 | 0.75 |
| 潜在生态危害指数 E_i | | 1.45 | 0.50 | 0.50 | 21.3 | 1.75 | 1.00 | 4.40 | $RI=30.90$ |

注: 潜在生态危害指数 E_i 采用《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB15618-2018) 风险筛选值 ($6.5 < \text{pH} \leq 7.5$)。

等, 2007)。用《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB15618-2018) 中的农用地土壤污染筛选值作为标准, 各元素的潜在生态危害指数排序为 $\text{Cd} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Zn} = \text{Pb}$, 污染指数最大的是 Cd (21.3), 属于轻微级别, 潜在污染综合指数为 30.90, 说明该地区土壤重金属是轻微级别。因此以最小数据集为代表的本地区重金属生态风险属于轻微级别, 其中 Cd

在一定程度上存在富集, 应该引起重视。

2.4 土壤重金属含量相关性分析

对土壤重金属含量的相关性进行了 Pearson 相关分析, 结果见表 6, 以此可初步推断重金属的同源性。从表 5 可以看出, Cu 与 Ni、Cr、Co、Mn、V、Zn、As、Fe 含量显著相关, 其中与 Ni、Cr、Co、Mn、V 达到极显著相关性, Cu、Ni、Zn 都属于亲硫元素, 性质和构型

表 6 土壤重金属相关性分析

Tab. 6 Correlation of heavy metals of soil

| 重金属元素 | 相关系数 | | | | | | | | | | | | |
|-------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----|
| | Cu | Pb | Zn | Cd | Ni | Cr | As | Hg | Sn | Co | Mn | V | Fe |
| Cu | 1 | | | | | | | | | | | | |
| Pb | 0.063 | 1 | | | | | | | | | | | |
| Zn | 0.396** | 0.325** | 1 | | | | | | | | | | |
| Cd | 0.153** | 0.356** | 0.367** | 1 | | | | | | | | | |
| Ni | 0.778** | 0.060 | 0.349** | -0.032 | 1 | | | | | | | | |
| Cr | 0.745** | 0.031 | 0.407** | 0.092** | 0.886** | 1 | | | | | | | |
| As | 0.210** | 0.065* | 0.054 | -0.201** | 0.360** | 0.207** | 1 | | | | | | |
| Hg | 0.017 | 0.143** | 0.062 | 0.011 | -0.009 | -0.050 | 0.045 | 1 | | | | | |
| Sn | 0.109** | 0.092** | 0.133** | -0.131** | 0.164** | 0.102** | 0.235** | 0.152** | 1 | | | | |
| Co | 0.898** | 0.126** | 0.321** | 0.139** | 0.749** | 0.696** | 0.189** | -0.070* | 0.056 | 1 | | | |
| Mn | 0.777** | 0.124** | 0.349** | 0.124** | 0.698** | 0.616** | 0.357** | -0.012 | 0.160** | 0.758** | 1 | | |
| V | 0.902** | -0.017 | 0.289** | 0.089** | 0.738** | 0.718** | 0.095** | -0.069* | 0.064 | 0.883** | 0.747** | 1 | |
| Fe | 0.316** | -0.072* | 0.007 | -0.059 | 0.290** | 0.275** | 0.176** | -0.004 | 0.047 | 0.341** | 0.299** | 0.286** | 1 |

注: **. 在 0.01 级别 (双尾), 相关性显著; *. 在 0.05 级别 (双尾), 相关性显著。

相似, 极容易伴生(庞绪贵等, 2014); Pb与Zn、Cd达到显著相关性, Zn与Cd、Ni、Cr达到显著相关性; Cd与As达到较为显著的负相关性; Ni与Cr、As、Co、Mn、V达到显著相关性, 其中与Cr、Co、Mn、V达到极显著相关性, 说明以上组合的元素可能具有同源性。

2.5 土壤重金属含量主成分分析

前文所述, KMO检验值为0.827, Bartlett检验P值为0.00, 说明研究数据满足因子分析的要求。根据特征值大于1的原则, 选取3个主成分对变量进行贡献率描述, 根据特征根百分比(方差贡献)得到累计百分比, 取特征值较大且累计贡献率达60%以上的前若干因子选作主要因子。本研究中前3个因子的累计百分比为64.48%, 即用前3个因子的分布特征就基本可以代表土壤13种原始变量的分布特点。3个主成分的贡献率分别为39.838%, 13.552%和11.090%, 累积贡献率为64.480%(陈兴仁等, 2012)。

第一主成分包括Cu、Ni、Cr、Co、Mn和V, 贡献率为39.838%。根据相关性分析可知, 这6种重金属具有极显著的相关性, 与主成分分析结果吻合。Ni、Cr、Co、Mn和V是亲铁元素, 它们在自然界与铁共生。从地质背景分析, 它们一般由基性或超基性岩等岩浆来源较深的岩石发育而来。从化学性质分析, 这5种元素活泼性较弱, 难以与氧或弱酸发生化学反应, 它们在氧化、弱酸-碱性环境下, 母岩风化产物较难发生迁移与转化, 只能分布在母岩附近, 因此这6种元素与地质背景密切相关(庞绪贵等, 2018)。

第二主成分包括Pb、Zn和Cd, 贡献率为13.552%。Pb和Zn、Zn和Cd、Pb和Cd之间的相关性分别为0.325、0.367和0.356, 显示较强同源性; Pb、Zn和Cd的变异系数分别为18.22%、15.74%和30.44%; Pb、Zn属于中等变异, Cd属于较强变异, 说明这3种重金属受人为影响较大。采样区大部分属于村庄附近的耕作土, 属于人为活动高密度区, 人为施用农药或者化肥会带来Cd的超标。有研究表明饲料添加剂和过度使用有机肥都可能是Cd和Zn的人为来源(罗启清等, 2018)。该地区交通发达, 车流量较多, 轮胎磨损、汽车尾气都可能是Pb的人为来源, 因此可以推断, 这3种重金属主要受人为活动影响。

第三主成分包括As、Hg和Sn, 属于类金属, 在特定的地质背景下有伴生关系, 3种元素累积贡献率为11.090%, 本地区土壤As含量为 10.89×10^{-6} , 接近陕西省土壤背景值。3种元素的变异系数分别为19.86%、

88.85%和20.74%, Hg的变异程度达到较强变异, 有可能是受人为活动影响。自然界的As主要是岩石、矿物风化释放, 成土过程中的黏粒和铁铝氧化物对As有较强的吸附作用。此外, 工业废物、化石燃料燃烧及大量使用含As化肥、农药和杀虫剂等人类生产活动也是As的来源。本研究中As与Hg、Sn的相关性并不显著, 与当地充分发育的黑色岩系相关, 属于风化产物。因此, 认为这3种金属可能受人为影响及母岩发育的双重影响。

3 结论

(1)以确定的最小数据集Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr和As来评价研究区重金属生态风险, 各元素的单因子污染指数平均值排序为 $Cd > Zn = Cr > As > Ni > Cu > Pb$, 均未超过1, 属于无污染, 研究区内8个采样区的综合污染指数值均小于1, 说明研究区土壤重金属属于安全级别。最小数据集7种重金属的综合潜在生态危害指数为30.90, 说明该地区重金属总体属于轻微级别。

(2)相关性分析显示, Cu元素与Ni、Cr、Co、Mn、V、Zn、As、Fe含量显著相关, 其中与Ni、Cr、Co、Mn、V达到极显著相关性; Pb元素与Zn、Cd达到显著相关性, Zn元素与Cd、Ni、Cr达到显著相关性; Cd元素与As达到较为显著的负相关性; Ni元素与Cr、As、Co、Mn、V达到显著相关性, 其中与Cr、Co、Mn、V达到极显著相关性。说明以上组合的元素可能具有同源性。

(3)主成分分析显示, 第一主成分包括Cu、Ni、Cr、Co、Mn和V, 其中Ni、Cr、Co、Mn和V是亲铁元素, 它们在自然界与铁共生, 从地质背景分析, 它们一般由基性或超基性岩等岩浆来源较深的岩石发育而来, 由此推断这6种元素与地质背景密切相关。第二主成分包括Pb、Zn和Cd, 采样区大部分属于村庄附近的耕作土, 属于人为活动高密度区, 这3种重金属主要受人为活动影响。第三主成分包括As、Hg和Sn, 属于类金属, 在特定的地质背景下有伴生关系, 属于风化产物, 因此这3种重金属可能受人为影响及母岩发育的双重影响。

参考文献(References):

阿吉古丽·马木提, 麦麦提吐尔逊·艾则孜, 艾尼瓦尔·买买提,

- 等. 开都河下游绿洲农田土壤微量元素污染及潜在健康风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(10): 2142–2149.
- AJIGUL Mamut, MAMATTURSUN Eziz, ANWAR Mohammad, et al. Assessment of trace element pollution of farmland soils in the oases along the lower reaches of the Kaidu River and its potential health risks[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10): 2142–2149.
- 鲍丽然, 龚媛媛, 严明书, 等. 渝西经济区土壤地球化基准值与背景值及元素分布特征[J]. *地球与环境*, 2015, 1: 31–40.
- BAO Liran, GONG Yuanyuan, YAN Mingshu, et al. Element Geochemical Baseline and Distributions in Soil in Chongqing West Economic Zone, China[J]. *Earth and Environment*, 2015, 1: 31–40.
- 陈江奖, 林守雄, 欧阳通, 等. 厦门湖里工业区土壤重金属污染特征及淋溶特征分析[J]. *厦门大学学报*, 2007, 46(3): 376–381.
- CHEN Jiangjiang, LIN Shouxiong, OUYANG Tong, et al. The Contaminated Properties and Potential Leachability of Heavy Metals in Soils from Huli Industrial Estate in Xiamen City[J]. *Journal of Xiamen University*, 2007, 46(3): 376–381.
- 陈京都, 戴其根, 许学宏, 等. 江苏省典型农田土壤及小麦中重金属含量与评价[J]. *生态学报*, 2012, 11: 787–3496.
- CHEN Jingdu, DAI Qigen, XU Xuehong, et al. Heavy metal contents and evaluation of farmland soil and wheat in typical area of Jiangsu Province[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, 11: 787–3496.
- 陈继平, 钞中东, 任蕊, 等. 陕西关中富硒土壤区农作物重金属含量及安全性评价[J]. *西北地质*, 2021, 54(2): 274–281.
- CHEN Jiping, CHAO Zhongdong, REN Rui, et al. Correlation and safety Evaluation of Crop Heavy Metal Content in Shanxi Guanzhong Selenium-enriched Areas[J]. *Northwestern Geology*, 2021, 54(2): 274–281.
- 陈兴仁, 陈富荣, 贾十军, 等. 安徽省江淮流域土壤地球化学基准值与背景值研究[J]. *中国地质*, 2012, 39(2): 302–310.
- CHEN Xingren, CHEN Furong, JIA Shijun, et al. Soil geochemical baseline and background in Yangtze River - Huaihe River basin of Anhui Province[J]. *Geology in China*, 2012, 39(2): 302–310.
- 邓文博, 李旭祥. 关中地区土壤重金属空间分布及其污染评价[J]. *地球环境学报*, 2015, 6(4): 220–223.
- DENG Wenbo, LI Xuxiang. Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in soil from Guanzhong area[J]. *Journal of Earth Environment*, 2015, 6(4): 220–223.
- 姜龙群, 侯贵廷, 黄淇, 等. 基于因子分析和最小数据集的土壤养分评价—以房山平原为例[J]. *土壤通报*, 2018, 49(5): 1034–1040.
- JIANG Longqun, HOU Guiting, HUANG Qi, et al. Evaluation of Soil Fertility Quality with a Minimum Data Set and Factor Analysis in the Fangshan Plain of Beijing[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(5): 1034–1040.
- 来雪慧, 刘子婧, 闫彩, 等. 太原市郊区农田土壤重金属的形态特征及其风险分析[J]. *山东农业大学学报*, 2020, 51(2): 242–248.
- LAI Xuehui, LIU Zijing, YAN Cai, et al. Morphological Characteristics and Risk Analysis of Heavy Metals in Farmland Soil in the Suburb of Taiyuan[J]. *Journal of Shandong Agricultural University*, 2020, 51(2): 242–248.
- 李晓彤, 岳田利, 胡仲秋, 等. 陕西省猕猴桃园土壤重金属含量及污染风险评价[J]. *西北农林科技大学*, 2015, 43(2): 173–176.
- LI Xiaotong, YUE Tianli, HU Zhongqiu, et al. Concentrations of soil heavy metals in kiwi fruit orchards in Shaanxi and risk evaluation[J]. *Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition)*, 2015, 43(2): 173–176.
- 路永莉, 周建斌, 海龙, 等. 基于猕猴桃树体养分携出量确定果园合理施肥量—以周至县俞家河流域为例[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(8): 1765–1772.
- LU Yongli, ZHOU Jianbin, HAI Long, et al. Determination of optimal fertilizer quantities based on nutrient removal in kiwi vines: A case study of Yujiahe catchment, in Zhouzhi County[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(8): 1765–1772.
- 罗启清, 王少鹏, 王英辉, 等. 南宁市市郊农业土壤中重金属元素含量的多元统计分析[J]. *安全与环境工程*, 2018, 25(2): 81–87.
- LUO Qiqing, WANG Shaopeng, WANG Yinghui, et al. Multivariate Statistical Analysis of Heavy Metal Concentration in Suburb Agricultural Soils of Nanning City[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2018, 25(2): 81–87.
- 庞绪贵, 宋娟娟, 代杰瑞, 等. 日照市土壤地球化学元素分布规律及成因探讨[J]. *山东国土资源*, 2018, 34(4): 43–49.
- PANG Xugui, SONG Juanjuan, DAI Jierui, et al. Study on the Distribution Law and the Origin of Soil Geochemical Elements in Rizhao City[J]. *Shandong Land and Resources*, 2018, 34(4): 43–49.
- 庞绪贵, 王晓梅, 代杰瑞, 等. 济南市大气降尘地球化学特征及污染源研究[J]. *中国地质*, 2014, 1(1): 258–293.
- PANG Xugui, WANG Xiaomei, DAI Jierui, et al. Geochemical characteristics and pollution sources identification of the atmosphere-

- ic dust-fall in Jinan city[J]. *Geology in China*, 2014, 1(1): 258–293.
- 庞妍, 同延安, 梁连友, 等. 矿区农田土壤重金属分布特征与污染风险研究[J]. *农业机械学报*, 2014, 45(11): 165–171.
- PANG Yan, TONG Yan'an, LIANG Lianyou, et al. Distribution of Farmland Heavy Metals and Pollution Assessment in Mining Area[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(11): 165–171.
- 任蕊, 王会锋, 卢婷, 等. 关中平原土壤地球化学基准值与背景值研究[J]. *西北大学学报*, 2013, 43(5): 742–748.
- REN Rui, WANG Huifeng, LU Ting, et al. Study on the soil geochemical reference values and background values in Guanzhong Plain[J]. *Journal of Northwest University*, 2013, 43(5): 742–748.
- 王成军, 孙大林, 刘勇, 等. 铅锌厂周围土壤中重金属空间分布特征[J]. *地球环境学报*, 2014, 5(1): 36–41.
- WANG Chengjun, SUN Dalin, LIU Yong, et al. Spatial distribution of the soil heavy metal around the lead-zinc plant[J]. *Journal of Earth Environment*, 2014, 5(1): 36–41.
- 王敏, 董佳琦, 白龙龙, 等. 浙江省香榧主产区土壤重金属空间异质性及其生态风险[J]. *环境科学*, 2021, 42(12): 5949–5957.
- WANG Min, DONG Jiaqi, BAI Longlong, et al. Spatial Variation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of Main *Torreya grandis* Plantation Region in Zhejiang Province[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(12): 5949–5957.
- 王庆鹤, 颜雄, 蔡深文, 等. 贵州某垃圾填埋场及其附近农田土壤中重金属形态分析和评价[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(6): 741–745.
- WANG Qinghe, YAN Xiong, CAI Shenwen, et al. Speciation analysis and assessment of heavy metals in soil of landfill and its surrounding agricultural land in Guizhou[J]. *Environment Pollution and Control*, 2021, 43(6): 741–745.
- 易文利, 董奇, 杨飞, 等. 宝鸡市不同功能区土壤重金属污染特征、来源及风险评价[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(11): 2142–2149.
- YI Wenli, DONG Qi, YANG Fei, et al. Pollution Characteristics, Sources Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Different Functional Zones of Baoji City[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(11): 2142–2149.
- 张江华, 王葵颖, 徐友宁, 等. 小秦岭太峪水系沉积物重金属污染生态危害评价[J]. *地质通报*, 2018, 37(12): 2224–2232.
- ZHANG Jianghua, WANG Kuiying, XU Youning, et al. Ecological hazard assessment of heavy metal pollution in sediments of Taiyu water system in Xiaolinling[J]. *Geological Bulletin of China*, 2018, 37(12): 2224–2232.
- 张江华, 徐友宁, 陈华清, 等. 小秦岭金矿区土壤-小麦重金属累积效应对比研究[J]. *西北地质*, 2020, 53(3): 284–294.
- ZHANG Jinghua, XU Youning, CHEN Huaqing, et al. Comparative Study of the Accumulated Effect of Heavy Metals on Soil and Wheat in Xiaolinling Gold Mining Area[J]. *Northwestern Geology*, 2020, 53(3): 284–294.
- 庄玉婷, 冯嘉仪, 储双双, 等. 粤西地区不同林分类型土壤重金属含量及生态风险评价[J]. *华南农业大学学报*, 2018, 39(5): 25–31.
- ZHUANG Yuting, FENG Jiayi, CHU Shuangshuang, et al. Contents and ecology risk assessments of heavy metals in different forest soils in West Guangdong[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2018, 39(5): 25–31.
- Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975–1001.
- Imaz M J, Virto I, Bescansa P, et al. Soil quality indicator response to tillage and residue management on semi-arid Mediterranean cropland[J]. *Soil & Tillage Research*, 2010, 107(1): 17–25.