

江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布

吕建树^{1, 2, 3} 何华春²

(1. 山东师范大学地理与环境学院, 济南 250014; 2. 南京大学海岸与海岛开发教育部重点实验室, 南京 210023; 3. 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室, 上海 200062)

【摘要】以江苏省响水如东段海岸带为研究区,系统采集了239个表层土壤样品,分析测试了Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn等7种重金属元素,综合运用多元统计和地统计方法,探讨了研究区土壤重金属的主要来源,绘制了重金属的空间分布图。结果表明:①江苏响水如东段海岸带土壤Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn的平均含量分别为0.14、64.23、24.15、0.026、29.16、22.24和77.94mg·kg⁻¹,Cd、Cu、Hg、Pb和Zn存在较为明显的富集,Cr和Ni的平均值低于江苏滨海土壤背景值。②Cd、Cr、Cu、Ni、Pb和Zn在海积物母质发育土壤中的含量显著低于河流冲积物、潟湖相沉积物和三角洲沉积物母质;Cd、Cu、Hg、Pb和Zn在城镇建设用地的平均含量显著高于其他地类。③Cr和Ni为自然来源元素,受到成土母质的控制;Cd、Cu、Pb和Zn受到成土母质和人类活动的共同影响,人为源主要包括工业、交通排放和农业活动;Hg为人为来源,受到人为排放的大气沉降的影响。④Cd、Cu、Pb和Zn的高值区分布在研究区的北部、南部和西部,Hg的高值区分布在研究区的西部和南部的城镇密集区。

【关键词】重金属;来源;空间分布;土壤;江苏海岸带

【中图分类号】X53

【文献标识码】A

【文章编号】0250-3301(2018)06-2853-12

重金属是土壤地球化学元素的重要组成部分^[1~3],具备生物毒性和在介质中的稳定性^[4, 5],可通过食物链产生累积,进而危害人体。随着工农业的快速发展,重金属污染已经成为威胁区域生态系统健康的重要因素,受到学术界的广泛关注,已经为地理科学、环境科学和海洋科学的共同研究热点,是区域环境质量评价的重要指标^[3, 6]。重金属含量主要受到自然和人为因素的影响^[7]。自然因素主要受到本底自然背景的控制;人为因素主要包括农业生产中农业化肥施用、工业排放、污水灌溉、大气降尘、汽车尾气以及采矿活动等^[8]。很多研究表明,人类活动对土壤重金属含量的贡献率超过了其本底自然背景^[9~12]。海岸带是人类工农业生产及居住的集中地带,强烈的人类活动胁迫必然使土壤及沉积物环境受到影响。我国的海岸带开发历史悠久,尤其是改革开放以来,海岸带已经成为我国经济社会发展的精华地带,同时也受到强烈、密集的人类活动胁迫^[13, 14],分布有大量的工业企业和密集的交通线。因此,研究海岸带土壤和沉积物重金属的来源、空间分布和环境风险,可以为海岸带的环境质量评价、开发利用及环境管理提供参考和依据。特别地,随着海岸带开发愈演愈烈,人地关系日趋紧张,在此背景下在海岸带综合管理(ICZM)的理念变得尤为重要^[15],海岸带重金属的环境评价作为环境评价的重要组成部分,可为开展海岸带综合管理提供支撑。

多元统计分析(相关分析和主成分分析)是辨识土壤重金属自然和人为来源的经典统计方法^[3, 16],用综合性指标代替一类相关性较高的数据,可以简化数据,从而反映出数据之间的关联,两者方法可以相互验证,进而得出符合客观实际的结果。地统

收稿日期:2017-07-25;修订日期:2017-12-01

基金项目:国家自然科学基金项目(41601549, 41701604);山东省自然科学基金项目(ZR2016DQ11);河口海岸学国家重点实验室开放基金项目(SKLEC-KF201710)

作者简介:吕建树(1986~),男,博士,主要研究方向为海岸海洋科学, E-mail:lvjianshu@126.com

计方法将变异函数拟合(variogram fitting) 和克里格插值估计(Kriged interpolation) 相结合, 模拟土壤中重金属的空间结构和变异, 可以直观地展示重金属含量的空间分布, 在此基础上可以追溯造成土壤重金属高值热点区的原因^[3, 17]. 地统计方法(geostatistics) 和多元统计方法(multivariate analysis) 相结合是辨识重金属人为、自然来源以及空间分布的有力工具^[12, 18]. 江苏海岸带是我国典型的平原海岸之一^[19].

近年来, 江苏沿海快速城市化、工业化和围垦开发的进程, 给土壤生态系统带来了巨大隐患^[20]. 因此, 选取江苏海岸带为研究区, 采用单因素方差分析不同土地利用类型、土壤母质之间的重金属的含量差异, 利用多元统计分析来识别重金属来源, 应用克里格技术探讨研究区的重金属环境风险的空间分异, 旨在为江苏海岸带土壤环境评价与管理提供依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本文的研究区域包括响水—如东的海岸带区域, 西界大致为沿海高速公路, 东到海岸线, 面积约 9000km², 包括响水、滨海、射阳、大丰、东台和如东等 6 个县市的海岸带区域 [图 1、图 2(a)]. 研究区处于苏北—南黄海凹陷带, 基底是扬子沉陷带的一整套古生代地层, 发育有巨厚的中、新生代大型盆地沉积层. 研究区成土母质主要有河流冲积母质、潟湖相沉母质、海相沉积母质和三角洲沉积母质, 自北向南依次分布 [图 2(b)]; 土壤类型主要为潮土和滨海盐土. 研究区有一定的工业基础, 主要工业门类有机械制造、汽车、新能源、化工、纺织、冶金、发电、环保等. 随着江苏沿海开发上升为国家战略, 为了加快经济发展, 江苏沿海引进了一些高耗能、高耗水、重污染的企业, 如化工、冶金、电力等, 尤其是大量重污染化工企业正在向江苏沿海地区快速转移^[21], 仅涉及化工产业的工业园区就多达 40 个.

1.2 土壤样品采集分析测试

在充分分析江苏省海岸带土地利用图、成土母质图、土壤类型图和地质图的基础上, 在响水—如东的海岸带区域, 设置间隔相对均匀的 15 条断面; 在沿海高速公路以东至老海堤以每条剖面上以约 6km 间隔采样, 老海堤以东大约 2km 设置采样点, 共设置 239 个采样点. 实地采样过程中, 根据预设采样点周边实际环境进行适当调整, 利用 GPS 确定采样点的实际坐标位置, 并生成采样点位置示意图(图 1); 在采样点周围利用多点采样方式, 垂直采集 0~20cm 的表层土壤, 等量混合后, 装入干净布袋, 样品原始重量大于 1 kg.

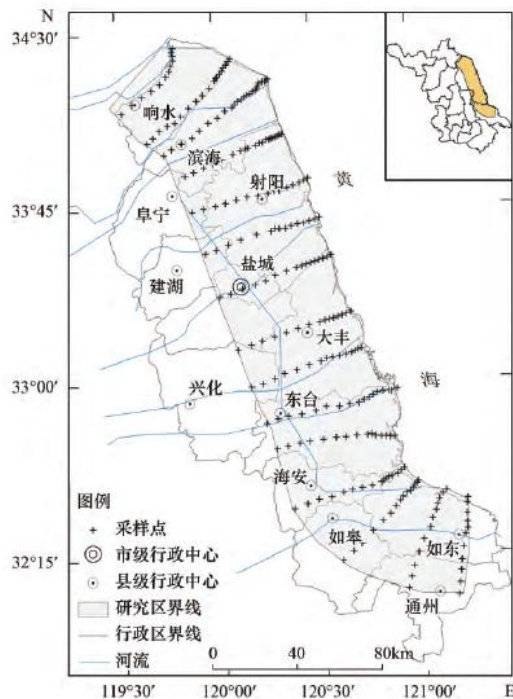


图1 江苏海岸带表层土壤采样区域及采样点位置

Fig. 1 Study area with sampling points in surface soils of the Jiangsu coast



图2 江苏海岸带土地利用及成土母质

Fig. 2 Land use and soil parent materials of the Jiangsu Coast

土壤样品经过室温自然风干、去除杂物、敲碎，首先过2mm尼龙筛，然后取10g样品用玛瑙研钵研磨至0.149mm，备用。土壤样品经 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解，利用等离子体发射光谱仪(Agilent5100)测定Cd、Cr、Cu、Ni、Zn、Pb的含量；用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-KMnO}_4$ 进行消解，然后采用原子荧光分光光度计(AFS-2202)测定Hg的含量。Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn和Li的检出限分别为0.01、0.4、0.3、0.002、0.1、0.3、0.5和 $0.1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 采用X荧光光谱仪进行测试。分析方法的准确度采用土壤标准物质进行测试精度的验证。Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn的回收率均在 $100\%\pm 10\%$ ，说明测试精度较高，符合本研究的要求。

1.3 研究方法

1.3.1 描述性与多元统计分析

描述性统计 (descriptive statistics) 的基本参数包括范围、均值、中值、标准差、变异系数、峰度和偏度, 用于了解重金属数据的基本结构和分布. K-S 检验 (Kolmogorov-Smirnov test) 用于分析相关数据的正态性. 富集系数 (enrichment factor) 是土壤及沉积物重金属及其背景值之间的元素比例, 辨别重金属的富集程度, 其计算公式为:

$$EF = \left(\frac{M_x}{N_{ref}} \right)_{sample} / \left(\frac{M_x}{N_{ref}} \right)_{background} \quad (1)$$

式中, M_x 为重金属的含量, N_{ref} 为参考元素的含量, 本研究采用 Li 作为参考元素. 单因素方差分析 (analysis of variance, ANOVA) 用来进行不同土地利用类型和土壤母质之间重金属含量差异的比较. 采用相关性分析 (correlation analysis) 和主成分分析 (principal component analysis, PCA) 等经典的多元统计方法解析重金属的主要来源. 描述性统计和多元统计分析采用 SPSS16.0 软件进行.

1.3.2 地统计学

地统计方法将变异函数和克里格插值估计相结合, 可以模拟环境变量空间结构、变异以及风险评价. 本研究利用普通克里格 (Ordinary Kriging) 进行海岸带表层土壤重金属的空间结构、变异进行研究. 变异函数拟合采用 GS+ 软件, 普通克里格利用 ArcGIS10.1 软件的地统计模块.

2 结果与分析

2.1 土壤重金属含量描述性统计及富集系数

研究区土壤重金属描述性统计见表 1. 研究区土壤 Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 的平均值分别为 0.14、64.23、24.15、0.026、29.16、22.24 和 77.94 mg · kg⁻¹, 均未超过国家二级标准值 (pH > 7.5) [22]. Cr 和 Ni 的平均值低于江苏省滨海平原土壤背景值 [23], 说明这两种元素受的人为干扰较小, 能保持自然本底状态; Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 的平均值高于江苏滨海平原土壤背景值 [23], 说明研究区土壤中重金属集聚趋势比较明显, 可能受到人类活动的影响. 变异系数可反映出数据的波动状况, 较高的变异系数可以反映出人类活动的影响 [3]. Cd、Hg、Pb 和 Zn 的变异系数分别为 39.2%、61.4%、80.1% 和 51.4%, 属于高度变异, 这 4 种元素的数据分布不均匀, 可能受到人为来源的影响; Cu、Ni 和 Cr 的变异系数相对较小, 分别为 31.0%、31.8% 和 16.8%, 属于中等变异. 从偏度来看, Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 的偏度分别为 1.20、0.71、0.73、2.73、1.84、13.53、10.89, 其大小顺序为 Pb > Zn > Hg > Ni > Cd > Cu > Cr, 其中 Pb、Zn 和 Hg 的偏度较大, 可能受到人类活动产生较大幅度的正偏度. K-S 检验表明研究区 Cr 含量服从正态分布, 而其他 6 种元素则不服从正态分布. 经过对数变换 (log-transformation) 后, Cd、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 均符合正态分布.

表 1 江苏海岸带土壤重金属描述性统计/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Table 1 Descriptive statistics of heavy metals in soils of the Jiangsu coast/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

重金属	最小值	最大值	平均值	中值	SD	变异系数 /%	偏度	峰度	国家二级标准 (GB 15618-1995) [22]	滨海平原 背景值 [23]
Cd	0.05	0.36	0.14	0.14	0.06	39.2	1.20	1.90	0.60	0.089
Cr	46.06	94.85	64.23	62.15	10.79	16.8	0.71	-0.19	250	72.00
Cu	10.25	53.49	24.15	23.05	7.48	31.0	0.73	0.37	100	21.00
Hg	0.002	0.139	0.026	0.023	0.02	61.4	2.73	12.42	1.00	0.022
Ni	16.88	78.66	29.16	27.70	9.28	31.8	1.84	5.59	60	30.70
Pb	12.17	284.40	22.24	20.23	17.80	80.1	13.53	199.61	350	19.50
Zn	48.47	623.80	77.94	71.40	40.05	51.4	10.89	146.16	300	67.00

本研究选取江苏省滨海地区土壤基准值^[22]作为土壤富集系数的评价参考值,选取 Li 元素作为参考元素. 研究区土壤 Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 富集系数平均值为 1.68、0.95、1.18、1.27、0.98、1.19 和 1.23(图 3),其顺序由大到小分别为 Cd > Hg > Zn > Pb > Cu > Ni > Cr. Cd、Hg、Zn、Pb 和 Cu 的富集系数大于 1,其富集系数的最大值分别为 6.28、6.12、9.86、14.09 和 1.65,说明这 5 种重金属元素受到人为来源的输入,因而在土壤中产生富集明显;Cr 和 Ni 的富集系数平均值接近 1,说明 Cr 和 Ni 可能为自然来源.

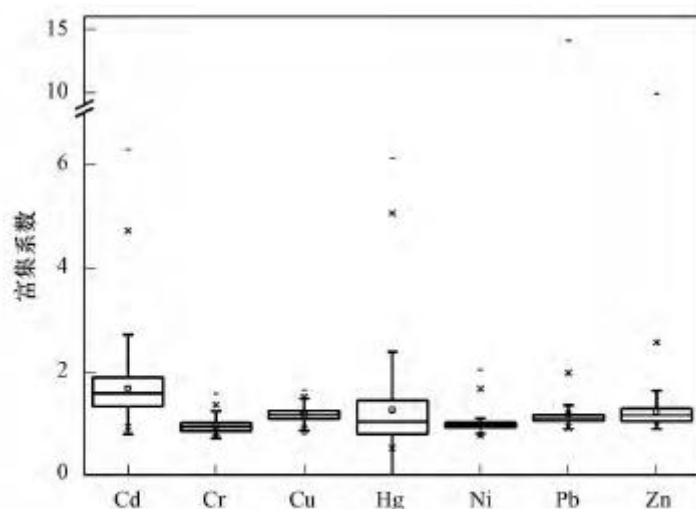


图 3 海岸带土壤重金属富集系数箱线

Fig. 3 Box plot of enrichment factor of heavy metal coastal soils

2.2 不同土地利用方式和成土母质下重金属含量的差异

土地利用和土壤母质分别是人类活动和地质背景的最具代表性的因素,分析两者与重金属含量之间的关系可以更加深入的探讨重金属来源^[3, 6]. 单因素方差分析结果见表 2. 结果表明, Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 的含量在不同土地利用类型间有显著的差别,通过了 0.05 水平上的显著性检验,说明土地利用对 Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 含量有显著的影响. Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 在城镇建设用地的平均含量为 0.18、28.83、0.033、27.35 和 90.96 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,显著高于其他地类,并通过了 0.05 水平显著性检验,说明在城镇区域,密集的工业及交通造成了土壤重金属的明显富集. 菜地、水田、旱地等地类的重金属平均值均高于滨海平原背景值,主要由于农药化肥的施用;其中 Cd、Cu 和 Zn 在菜地和水田的含量高于旱地,主要是菜地和水田的施肥量较大造成了重金属积累高于旱地,这与 Lu et al. 在北京顺义区农田的研究相一致 [18]. Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 在滩涂中的含量最低,分别为 0.10、20.63、0.019、18.49、64.61 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,接近于各自的背景值. Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 等 5 种重金属在土地利用类型含量

的基本顺序大致为城镇建设用地>菜地>水田>旱地>滩涂。Cr 和 Ni 在不同的土地利用类型没有显著的差异。Cr 在水田、旱地、菜地、城镇建设用地和滩涂的平均含量分别为 65.39、64.07、60.79、62.02 和 60.23mg·kg⁻¹;Ni 在水田、旱地、菜地、城镇建设用地和滩涂的平均含量分别为 27.06、29.37、26.74、28.94 和 25.90mg·kg⁻¹, 均接近于各自的土壤背景值;未反映出人类活动的影响。研究区 7 种重金属元素含量在不同成土母质类型上有显著的差别, 并且通过了 0.05 水平上的显著性检验。海积物发育的土壤 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的含量显著低于河流冲积物、潟湖相沉积物和三角洲沉积物发育的土壤;而 Cd、Cr 和 Pb 的含量在河流冲积物、潟湖相沉积物和三角洲沉积物差别不大, Cu 含量在河流冲积物母质明显高于潟湖相沉积物和三角洲沉积物;说明研究区重金属元素含量受到成土母质的影响。这与前人的研究结果一致。廖启林等^[24]发现连云港、灌南一带冲积海积沉积亚区的 Cr、Cu、Zn、Fe 和 Al 含量较高, 部分成土母质与潟湖相沉积有关。吕建树等^[3]和 Lv 等^[6]的研究发现 Co、Cr、Cu、Mn 和 Ni 元素在海积物母质土壤上明显低于花岗岩母质和变质岩母质发育的土壤。王关玉等^[25]的研究表明重金属含量在海积物小于其他的母质。这说明海积物母质发育的土壤本底的重金属含量较低。Hg 的含量在 4 种母质之间的差别不大, 仅在三角洲沉积母质中含量略高于其他母质。

表 2 不同土地利用类型和成土母质的重金属含量¹⁾/mg·kg⁻¹

Table 2 Result of ANOVA for heavy metal contents by parent material and land usage/mg·kg ⁻¹								
项目	类型	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
土地利用	水田	0.15b	65.39a	25.51b	0.030a	27.06a	21.46b	77.39c
	旱地	0.12c	64.07a	24.91b	0.023b	29.37a	21.44b	75.97c
	菜地	0.16b	60.79b	26.46b	0.026b	26.74a	22.04b	82.64b
	城镇建设用地	0.18a	62.02ab	28.83a	0.033a	28.94a	27.35a	90.96a
	滩涂	0.10c	60.23b	20.63c	0.019c	25.90a	18.49c	64.61d
成土母质	河流冲积物	0.18a	71.35a	30.69a	0.026b	37.64a	25.23a	84.96b
	潟湖相沉积物	0.17a	70.25a	27.99b	0.025b	32.11b	24.24a	82.32b
	海积物	0.12c	59.03b	20.00c	0.022b	24.27c	20.24b	72.48c
	三角洲沉积物	0.15b	72.05a	25.83b	0.031a	27.60c	23.84a	90.20a
R ²	土地利用类型/%	29.5	8.6	15.8	28.7	3.2	32.5	42.1
	成土母质类型/%	22.7	37.1	27.2	7.2	51.3	25.7	30.0

1)不同小写字母代表 0.05 水平上差异显著

R² 为组间平方和与总误差平方和之比, 可以反映不同因素对重金属含量的贡献率^[3]。土地利用因素对 Cd、Cu、Pb 和 Zn 解释的方差为 29.5%、15.8%、32.5%和 42.1%, 成土母质对以上 4 种元素解释的方差分别为 22.7%、27.2%、25.7%和 30.0%。可以看出, 土地利用和成土母质解释的 Cd、Cu、Pb 和 Zn 方差差别不大, 说明 Cd、Cu、Pb 和 Zn 等元素的含量受到土地利用和成土母质的共同影响。成土母质解释的 Cr 和 Ni 方差明显大于土地利用因素, 说明成土母质对这些元素的累积起到主要作用;而土地利用对 Hg 的贡献率远大于成土母质, 说明土地利用对 Hg 的含量有明显影响。

2.3 土壤重金属的多元统计分析

2.3.1 土壤重金属相关分析

重金属元素之间的相关性可反映出有关元素之间的关联情况, 有助于重金属来源的辨识。表 3 为重金属两两之间的相关系数。Cd-Cr、Cd-Cu、Cd-Ni、Cd-Zn、Cr-Cu、Cr-Ni、Cu-Ni、Cu-Zn、Pb-Zn 之间的 Pearson 相关系数分别为 0.403、0.475、0.556、0.400、0.466、0.831、0.467、0.387 和 0.436, 并通过了 0.01 水平的显著性检验, 说明 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 元素两两之间关联性较强, 元素之间的同源性较高。Cr 和 Ni 之间的相关性最高, 达到 0.831;Cr 和 Ni 为铁族元素, 具备亲铁性质, 一般来说在土壤中具有较高的相关性;已有研究对土壤重金属进行相关性分析发现 Cr 和 Ni 均有较高的相关性^[3, 12, 26~28]。Hg 是较为孤立的元素, 仅仅与 Pb、Zn 存在一定的相关性, 分别为 0.528 和 0.437, 并且通过了 0.01 水平上的显著性检验;Hg 与其他元素的相关性较低, 均在 0.299 以下。Hg 的性质与其他重金属有所不同, 常温下为液态元素, 在大气中的移动扩散性较强, 通常呈现出与其他元素较低的相关性。有研究表明土壤中 Hg 为相对孤立元素^[3, 11, 12], 与其他元素的相关性较低。Fe₂O₃和 Al₂O₃是成土过

程中母岩风化形成的重要产物，通常自然来源的元素与这些元素有较高相关性，而人为源的重金属元素与这些元素相关性较低 [12, 16]. 从表 3 可以看出，Cr、Ni 与 Fe2O3 与 Al2O3 的相关性在 0.8 以上，并通过了 0.01 水平上的检验，这说明 Cr 和 Ni 主要为自然来源. Cd、Cu、Pb、Zn 与 Fe2O3、Al2O3 的相关性在 0.3~0.5 之间，通过 0.01 水平的显著性检验;说明 Cd、Cu、Pb、Zn 可能受到成土母质的影响，同时又可能受到外源输入的影响. Hg 与 Fe2O3、Al2O3 的相关性均较低，小于 0.2，说明 Hg 可能主要是人为来源.

表 3 海岸带土壤重金属相关性分析¹⁾
Table 3 Correlation analysis for the heavy metals in soils from the coastal area

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Cd	1						
Cr	0.403 **	1					
Cu	0.475 **	0.466 **	1				
Hg	0.229 **	0.258 **	0.299 **	1			
Ni	0.556 **	0.831 **	0.467 **	0.061	1		
Pb	0.215 **	0.256 **	0.331 **	0.528 **	0.194	1	
Zn	0.400 **	0.353 **	0.387 **	0.437 **	0.286 **	0.436 **	1
Al ₂ O ₃	0.454 **	0.927 **	0.499 **	0.179 **	0.810 **	0.305 **	0.304 **
Fe ₂ O ₃	0.538 **	0.944 **	0.417 **	0.137 *	0.873 **	0.318 **	0.313 **

1) * 表示 0.05 水平上显著，**表示 0.01 水平上显著

2.3.2 土壤重金属主成分分析

土壤重金属主要来源于成土母质与人类活动，通过主成分分析方法可以有效的判别重金属元素的污染来源. 由表 4 和图 4 可以看出，前 2 个主成分的特征值均大于 1，累计贡献率达 86.2%，可以代表数据所包含的信息. 主成分 1(principalcomponent1, PC1)的方差贡献率为 61.1%(表 4)，Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 在 PC1 上有较大载荷，分别为 0.656、0.897、0.911、0.958、0.846 和 0.747. 主成分 2(principalcomponent2, PC2)的方差贡献率为 25.1%，Hg 在 PC2 上有较大载荷(0.950)，Cd、Cu、Pb 和 Zn 在 PC2 上有中等载荷，分别为 0.488、0.305、0.431 和 0.537. 当同一种元素在不同的主成分上均有相当的载荷时，可认为具备两种主成分的来源^[3];Cd、Cu、Pb 和 Zn 在 2 个主成分上均有相当的载荷，说明是具备 PC1 和 PC2 的共同来源.

表 5 为两个主成分的变异函数拟合结果. PC1 和 PC2 均符合球状模型，其决定系数分别为 0.888 和 0.552，残差平方(RSS)较小，说明拟合精度较好. PC1 的变程较小，为 11000m，而 PC2 的变程较大，为 25700m. PC1 的块金值/基台值 [C0/(C0+C)] 为 0.120，说明空间变异为结构性变异为主，主要受成土母质地形等影响，而 PC2 的块金值/基台值为 0.500，兼有结构性变异和随机性变异，可能受到人为因素的影响.

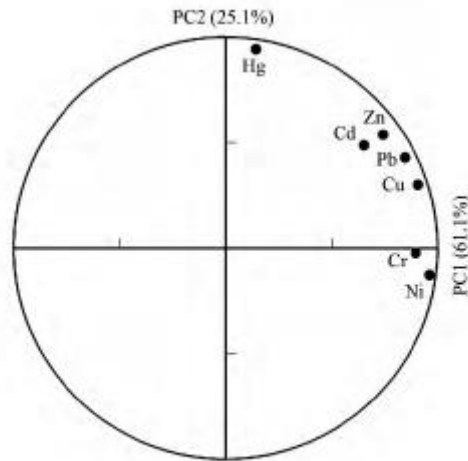


图 4 海岸带土壤重金属主成分载荷

Fig. 4 Factors matrix of heavy metals in coastal soils

表 4 海岸带土壤重金属主成分载荷

Table 4 Factors matrix of heavy metals in coastal soils

重金属元素	PC1	PC2
Cd	0.656	0.488
Cr	0.897	-0.025
Cu	0.911	0.305
Hg	0.144	0.950
Ni	0.958	-0.129
Pb	0.846	0.431
Zn	0.747	0.537
特征值	4.276	1.760
方差贡献率 / %	61.1	25.1
累计方差贡献率 / %	61.1	86.2

表 5 海岸带土壤重金属各主成分的变异函数拟合

Table 5 Variograms fitting the principal components of heavy metals in coastal soils

变量	理论模型	块金值 (C_0)	基台值 ($C_0 + C$)	块金值 / 基台值 [$C_0 / (C_0 + C)$]	有效变程 (R) / m	残差平方 (RSS)	决定系数 (R^2)
PC1	Spherical	4.800	40.120	0.120	11 000	0.001	0.888
PC2	Spherical	2.700	5.400	0.500	25 700	0.003	0.552

克里格插值可以直观地表示出两个主成分得分的高低。图 5 为各个主成分的插值。PC1 高值区主要分布在北部的河流冲积母质、潟湖相沉积物和南部的三角洲沉积物母质发育的土壤，低值区域主要分布在海积物母质的土壤；海积物母质的土壤较低的自然背景，这与前面的单因素方差分析的结果相一致，因此 PC1 的分布格局可能受到成土母质的控制。PC2 的高值区主要分布在北部的响水、滨海，西部的盐城、东台，以及南部的水田区域。研究区西部经济发达，是经济发展较早的区域，人口密集、厂矿众多，工业污染和交通尾气排放造成了典型的高值区。研究区北部的响水和滨海，随着近年来的沿海大开发，工业区密集布局，尤其是化工工业园区较多。南部地区主要是水稻田，化肥和农药施用量较高，使得重金属含量升高。

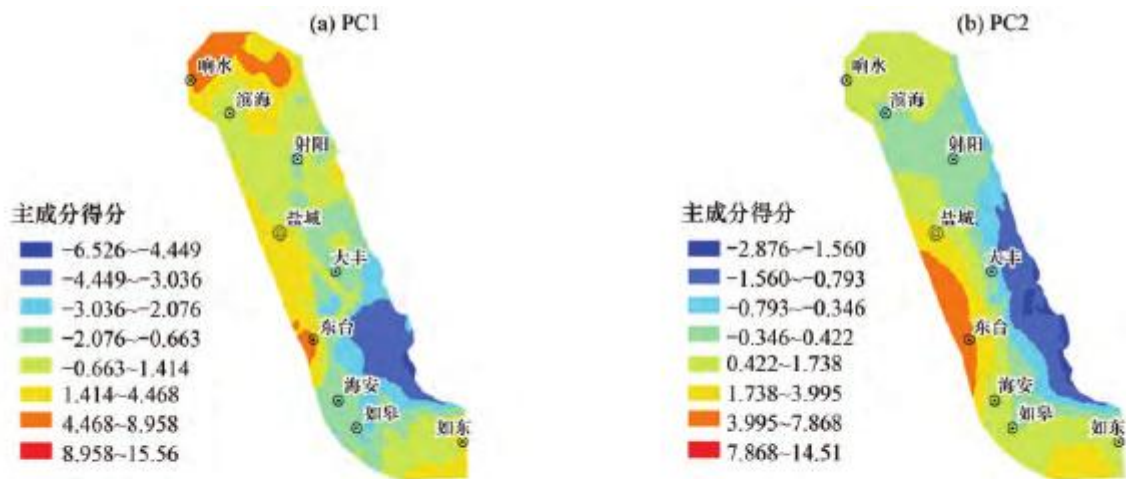


图 5 海岸带土壤重金属各主成分克里格插值

Fig. 5 Kriged interpolation of principal components of heavy metals in coastal soils

3 讨论

3.1 土壤重金属来源解析

基于相关分析、主成分分析的结果,本研究可以将重金属元素分为 3 组:Cr 和 Ni 受到成土母质的控制,为自然来源;Cd、Cu、Pb 和 Zn 为混合来源,受到成土母质和人类活动的共同影响,其中人为源主要包括工业、交通排放和农业活动;Hg 为人为来源,主要受到人为排放的大气沉降的影响。

第一组重金属元素包括 Cr 和 Ni,两者之间具有较高的相关性(表 3),均在第一个主成分上有较高的载荷(表 4)。Cr 和 Ni 的平均含量低于江苏省滨海平原背景值,变异系数也较低(表 1),富集系数的平均值小于 1(图 3),且与代表土壤性质的 Fe2O3 和 Al2O3 呈显著的正相关关系。PC1 的分布主要与成土母质的分布格局一致,低值区域主要分布在海积物母质发育的土壤;单因素相关分析表明,河流冲积物、潟湖相沉积物和三角洲沉积物母质发育的土壤中 Cr 和 Ni 含量明显高于海积物母质(表 2)。通常来说,土壤 Cr 和 Ni 的含量取决于其在成土母质中的含量,在基性岩和超基性岩中的含量大大高于其他母质(花岗岩、石灰岩);而且化肥、石灰和有机肥料的施用对其含量的影响小于土壤中的本底含量^[1, 6, 29, 30];在冲积平原为主的区域,可能与土壤中基性矿物(橄榄石、角闪石)的含量有关^[1, 31]。一般来说,Cr 和 Ni 是我国土壤污染程度最低的重金属^[6, 28];Lv 等^[7]对山东五莲、Cai 等^[11]对广东惠州以及 Sun 等^[28]对吉林德惠的研究均发现土壤中 Cr 和 Ni 未受到明显的人类活动影响。Facchinelli 等^[29]对意大利西北部 Piemonte 地区的研究发现 Co、Cr 和 Ni 这 3 种元素被分在一个主成分,并且来源于成土母质。Facchinelli 等^[29]对西班牙西北部牧草地土壤重金属进行了研究,表明 Cr 和 Ni 虽然处于两个主成分,但均为自然来源。吕建树等^[3]和 Lv 等^[6]的研究均表明,在山东东部沿海典型的日照市,土壤中 Cr 和 Ni 含量接近于自然背景值,受到成土母质的控制。综上所述,本研究土壤中的 Cr 和 Ni 为自然来源的元素,受到成土母质的控制。

第二组重金属元素包括 Cd、Cu、Pb 和 Zn,在 PC1 和 PC2 两个主成分上均有相当的载荷(表 4、图 4),说明这 4 种元素是两个主成分的混合来源。尽管 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的平均值高于江苏省滨海平原背景值(表 1),但富集系数均在 1~2 之间(图 3),并且与代表土壤成土因子的 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 有一定的相关性(表 3)。Cd、Cu、Pb 和 Zn 在海积物母质发育的土壤的含量明显低于其他母质的土壤(表 2),因此这 4 种元素受到自然地质背景影响。有研究表明 Cd、Pb、Cu 和 Zn 均属同一主成分,受到成土母质的影响^[12, 26, 32, 33]。

Cd、Cu、Pb 和 Zn 的平均值高于江苏省滨海平原背景值, 最大值分别为背景值的 4.24、2.29、12.93 和 9.63 倍(表 1), 因此受到人为来源的影响。单因素方差分析表明, Cd、Cu、Pb 和 Zn 不同土地利用类型有显著的差别(表 2)。PC2 的高值区主要在西部的盐城和东台、北部的响水以及南部的水田[图 5、图 2(a)]。研究区西部是城镇的集中区, 是经济发展较早、较快的区域, 人口和工业密集分布, Cd、Cu、Pb 和 Zn 在城镇建设用地的平均含量高于其他地类, 反映了城镇人类活动的影响; 同时这 4 种元素在水田、旱地和菜地等农业用地的平均含量也高于背景值, 指示了农业活动的影响。因此, Cd、Cu、Pb 和 Zn 除了成土母质的内在影响, 也受到人类活动的外在影响。一般来说, 多元统计分析中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的组合表征人类活动的影响^[3, 16]。很多研究也证实了这一点。Franco-Uría 等^[16]发现西班牙西北部牧草地 Cd、Cu、Pb 和 Zn 主要为人为来源; Rodríguez 等^[26]在西班牙 Ebro 的流域的研究表明, 密集的农业活动显著影响 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的含量; Micó 等^[34]发现在地中海区域的农田中 Cd、Cu、Pb 等元素受到人类活动的影响; Lu 等^[18]的研究表明在北京顺义区的农田中 Cd、Cu、Zn 等元素主要来源于化肥和农药的施用; Lv 等^[12]对山东省莒县的研究表明 Cd、Cu、Pb 和 Zn 受到人为和自然来源的双重影响, 工业、交通活动和农业活动是主要的人为来源; Cai 等^[11]对惠州的研究表明 Cd、Pb 和 Zn 在第一主成分有较大载荷, 为人类来源的元素。

尽管 Cd、Cu、Pb 和 Zn 存在较强的相关关系, 并且同一主成分均有较大载荷, 但可能受到不同人为源的影响^[6, 12]。一般来说, 工业“三废”排放是土壤中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的重要来源, 如钢铁冶炼和金属加工^[1, 12, 26]。盐城市有较为发达的钢铁工业、金属加工和制造业, 可能造成土壤中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 等重金属含量的积累。煤炭燃烧和汽车尾气排放是土壤中 Pb 的重要来源^[35~37]。研究区有 10 个热电厂, 煤炭燃烧产生的粉煤灰中含有大量的 Pb; 陆晓华等^[38]的研究表明粉煤灰中的 Pb 含量可达 $139.4\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[38]; 尽管发电厂都有除尘设备, 但仍然有一定比例的粉煤灰逃逸, 对周围区域的土壤造成威胁^[37, 39]。四乙基铅常常加入汽油中作为抗爆剂, 我国 2000 年已经全面禁用含铅汽油, 但汽车尾气排放对土壤中 Pb 累积的影响仍存在^[37, 40]。交通汽车尾气排放也是城市土壤环境中 Zn 的普遍来源。Zn 是汽车轮胎硬度添加剂, 同时汽车上有很多镀锌组件, 汽车轮胎和镀锌组件磨损会产生含锌粉尘^[6, 41], 进而进入土壤。

农业活动主要包括化肥和农药的施用, 是造成农田土壤中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 富集的重要因素^[6, 26]。盐城市 2012 年的单位面积耕地化肥负荷为 $381.40\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ^[42], 远高于国际公认的指导施用量^[43]。Cd 常常作为磷矿石中的杂质而存在于磷肥中^[44], 通过施用而进入到土壤中, 因而是化肥施用的标志元素; 据鲁如坤等的研究表明^[45], 我国磷矿中 Cd 平均含量为 $0.98\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 磷肥中 Cd 的平均含量为 $0.6\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Lv 等^[12]和 Chen 等^[46]的研究发现, 土壤中 Cd、Cu 和 Zn 的含量与总磷的含量呈一定程度的相关, 并认为化肥与农药的施用是 Cd、Cu 和 Zn 来源。动物粪便等有机肥料的施用也是 Cd、Cu 和 Zn 的重要来源, 采样调查发现研究区普遍存在动物粪便等有机肥料的施用, 尤其在菜地, 存在牛粪、猪粪的大量施用现象。Cu 和 Zn 常作为禽畜饲料的微量元素添加剂, 用来防治其疾病和促进生长; Cu 在猪的饲养过程中作为抗菌作用的添加剂, Zn 主要用于治疗猪幼崽断奶后的腹泻^[47]; 但是添加的 Cu 和 Zn 并不能完全得到利用, 95% 以上的 Cu 和 Zn 随粪便排出体外^[48, 49]。姜萍等^[50]的研究发现成年猪的粪便中 Cu 和 Zn 的含量分别为 $679\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1570\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 仔猪粪便中的 Cu 和 Zn 含量更是分别达到 $892\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $3200\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Nicholson 等^[51]在英国的研究表明动物有机肥料的施用显著提高了农业土壤中 Cd 含量, 动物饲料中 Cd 含量可达到 $1\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Cu 及其化合物还是杀虫剂的重要组成部分^[26, 28], 随着杀虫剂的使用进入土壤。此外, 污水灌溉也是造成土壤重金属富集的原因, 工业废水中含有大量的重金属元素, 虽然经过处理但仍然有残留, 我国 2000~2010 年污灌污水 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的平均值为 0.2、2.0、0.51 和 $3.8\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[52]。因此, 可以认为农业活动显著增加了土壤重金属的含量。总的来看, Cd、Cu、Pb 和 Zn 受到成土母质和人类活动的共同影响。单因素方差分析也表明, 土地利用和成土母质对 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的贡献率相当, 与主成分分析的结果基本一致; 特别地, Cd、Cu、Pb 和 Zn 人为来源包括工业、交通排放和农业活动。

第三组元素仅仅包括 Hg, 仅在 PC2 上有较大载荷, 为孤立的元素。Hg 的平均值高于江苏滨海平原土壤背景值(表 1), 与 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 的相关性较低(表 3), 说明 Hg 为人为来源的元素。煤炭燃烧和金属冶炼是 Hg 排放的重要来源, 研究区有多个热电厂和钢铁厂, 其工业排放是造成土壤中 Hg 积累的重要因素。此外, 研究区有大量的化工园区, 主要分布在响水和滨海^[53], 尤其石油化工是 Hg 的重要来源^[12, 37]。有研究表明^[9, 11, 12, 54], Hg 在主成分分析中为孤立的元素, 主要受到人类活动的影响。Hg 是生态危害较大、主要来自于人为源的元素, 人类排放可占到全球汞排放的 60%~80%^[55]。Hg 在大气中具有较强的稳定性和可移动性, 同时具有较低的水溶性, 在一定气压条件下可以在大气中存在 0.5~2.0a, 其传输距离能达到 40km, 因此能在离排放源较远的区域积

累, 主要通过大气干湿沉降进入土壤中^[6]. 王起超等^[56]的计算结果表明煤炭中的 Hg 含量达到 $0.22\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 蒋靖坤等^[57]基于两组数据建立了我国燃煤汞排放清单, 其计算结果表明我国燃煤汞排放量分别为 161.6t 和 219.5t. 因此, Hg 主要来自于人为排放的大气干湿沉降.

3.2 土壤重金属的空间分布

变异函数及克里格插值要求数据符合正态分布^[12]. 本研究 Cr 符合对数分布, 可直接进行变异函数拟合, 对 Cd、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 进行对数变换(log-transformation)后进行变异函数拟合和插值. Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的变异函数理论模型均符合球状模型, Hg 符合指数模型. 各变量的有效变程介于 10200~189300m 之间. 所有元素的决定系数均大于 0.580, 残差的平方均接近 0, 说明理论模型的选取基本符合要求. Ni 的块金值/基台值 $[C_0/(C_0+C)]$ 均小于 0.25, 因此这些元素及元素组合的空间变异以土壤母质、地形等结构性变异为主; Cd、Cr、Cu、Hg、Pb 和 Zn 的块金值/基台值分别为 0.317、0.333、0.398、0.415、0.471 和 0.375, 介于 0.25~0.75 之间, 具有中等的空间相关性.

图 6 为土壤中 7 种重金属的分布. Cr 和 Ni 的分布趋势相似, 与 PC1 的分布基本一致 [图 5(a)、图 6(b)、图 6(e)], 为“南北高、中部低”; 高值区主要分布在北部的河流冲积物、潟湖相沉积物和南部的三角洲母质发育的土壤, 低值区主要分布在中部的海积物母质发育的土壤; 这也与江苏省海积物母质土壤中 Cr 和 Ni 平均含量低于其他母质的结果相一致^[24], 可见 Cr 和 Ni 的空间分布与成土母质的格局 [图 2(b)] 基本一致, 受到成土母质的控制.

Cd、Cu、Pb 和 Zn 的空间分布格局大体一致, 兼有 PC1 和 PC2 的特点 [图 5、图 6(a)、图 6(c)、图 6(f)、图 6(g)]; 高值区主要分布在研究区的北部、南部和西部, 低值区主要分布在研究区的中部; 除了西部存在的高值区以外, 与 Cr 和 Ni 的高值区分布相一致, 在海积物母质发育的土壤中的含量显著低于河流冲积物、潟湖相沉积物和三角洲母质, 说明成土母质控制着 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的基本分布格局. Cd、Cu、Pb 和 Zn 在研究区西部的高值区大致与研究区西部的城镇密集区域相一致, 可归因于人类活动的影响. 研究区的西部主要分布有盐城、东台、海安和如皋; 交通线密集, 主要有 G204 和沈海高速等; 工业污染和交通排放造成了西部的重金属含量高值区. 此外, Cd、Cu、Pb 和 Zn 在北部的高值区还可能与研究区北部有大量的工业企业布局有关.

Hg 的分布格局与 PC2 一致 [图 5(b)、图 6(d)], 其高值区域主要分布在研究区的西部和南部的城镇密集区, 说明了人类活动的强烈干扰是其主要的来源.

成土母质的分布格局控制着 Cr 和 Ni 的分布格局, 受成土母质和人类活动的共同影响, Hg 主要受人类活动的影响. 土壤重金属空间分布图与单因素方差分析的结果基本一致. 人类活动造成的高值区域主要分布在城镇密集区周边, 主要来自于工业和交通排放. 从重金属空间分布(图 6)可以看出, 长期以来农业活动造成的重金属的升高并没有改变整体重金属的分布格局, 尽管研究区工业在 80 年代后期起步, 但已经超过了历史悠久的农业活动的影响, Cd、Hg、Pb、Zn 在城镇周边地区的富集较为严重, 应引起警惕. 这与 Lv 等^[12]在莒县的研究结果一致.

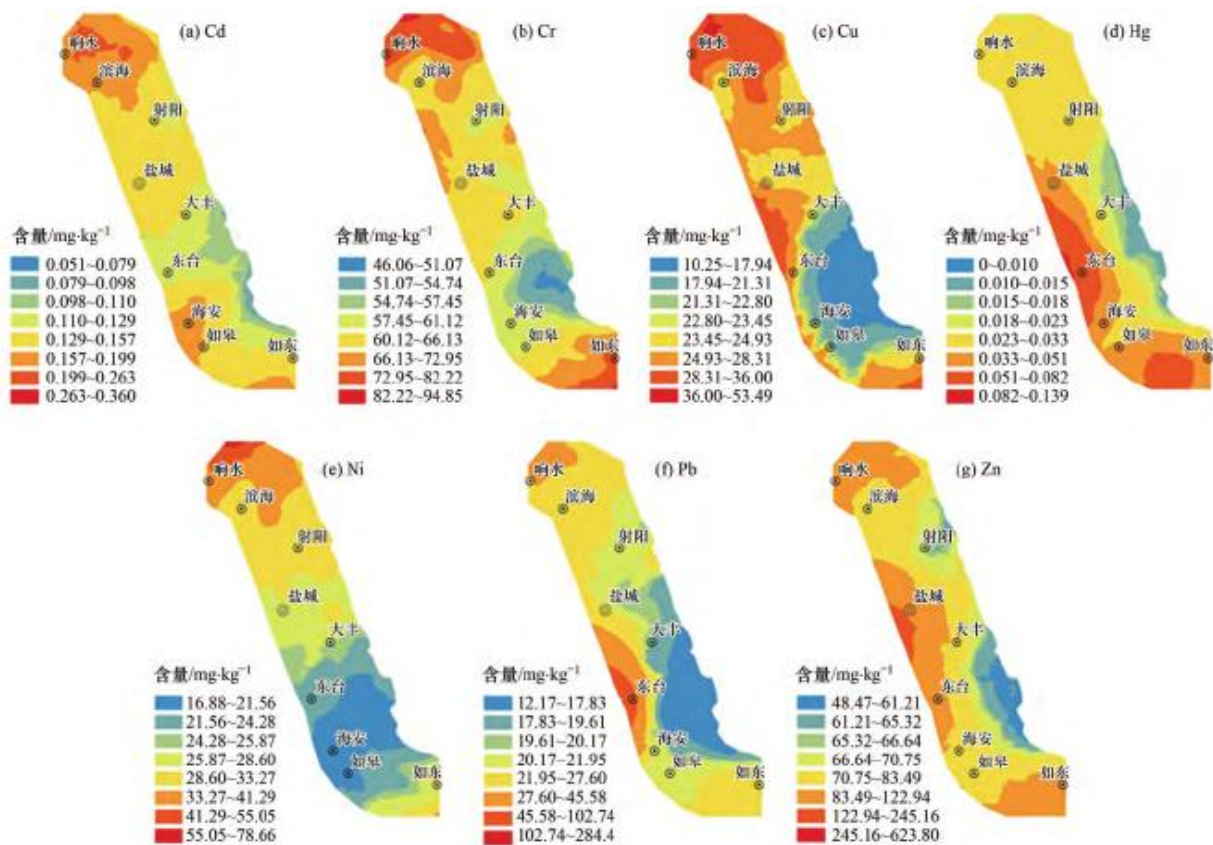


图 6 江苏海岸带土壤重金属空间分布
Fig. 6 Spatial distribution of heavy metals in the soils of the Jiangsu coast

4 结论

(1) 土壤 Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 的平均值分别为 0.14、64.23、24.15、0.026、29.16、22.24 和 77.94 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，均未超过国家二级标准值。Cr 和 Ni 的平均值低于江苏省滨海平原土壤背景值，Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 的平均值高于江苏滨海平原土壤背景值，说明研究区土壤中重金属集聚趋势比较明显。

(2) 海积物母质发育土壤的 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量显著低于河流冲积物、潟湖相沉积物和三角洲沉积物母质。Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 在城镇建设用地的平均含量显著高于其他地类，并通过了 0.05 水平显著性检验，说明在城镇区域，密集的工业及交通造成了土壤重金属的明显富集。

(3) Cr 和 Ni 为自然来源元素，受到成土母质的控制；Cd、Cu、Pb 和 Zn 受到成土母质和人类活动的共同影响，其中人为源主要包括工业、交通排放和农业活动；Hg 是人为来源，受到人为排放的大气沉降的影响。

(4) Cr 和 Ni 的分布趋势相似，为“南北高、中部低”；高值区主要分布在北部的河流冲积物、潟湖相沉积物和南部的三角洲母质发育的土壤。Cd、Cu、Pb 和 Zn 的空间分布格局大体一致，高值区主要分布在研究区的北部、南部和西部。Hg 的高值区域主要分布在研究区的西部和南部的城镇密集区。

参考文献:

- [1] Alloway B J. Heavy metals in soils [M]. London: Chapman and Hall, 1995.
- [2] Siegel F R. Environmental geochemistry of potentially toxic metals [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2002.
- [3] 吕建树, 张祖陆, 刘洋, 等. 日照市土壤重金属来源解析及环境风险评价 [J]. 地理学报, 2012, 67(7):971-984.
- Lv J S, Zhang Z L, Liu Y, et al. Sources identification and hazardous risk delineation of heavy metals contamination in Rizhao city [J]. Acta Geographica Sinica, 2012, 67 (7) : 971-984.
- [4] Salomons W, Stigliani W M. Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and non-linear responses [M]. New York: Springer-Verlag, 1995.
- [5] 宋波, 刘畅, 陈同斌. 广西土壤和沉积物砷含量及污染分布特征 [J]. 自然资源学报, 2017, 32(4):654-668.
- Song B, Liu C, Chen T B. Contents and pollution distribution characteristics of arsenic in soils and sediments in Guangxi Zhuang autonomous region [J]. Journal of Natural Resources, 2017, 32(4) : 654-668.
- [6] Lv J S, Liu Y, Zhang Z L, et al. Factorial kriging and stepwiseregression approach to identify environmental factors influencing spatial multi-scale variability of heavy metals in soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 387-397.
- [7] Lv J S, Liu Y, Zhang Z L, et al. Multivariate geostatistical analyses of heavy metals in soils: spatial multi-scale variations in Wulian, Eastern China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 107: 140-147.
- [8] Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants [M]. London: CSC Press, 2001.
- [9] Chen T B, Zheng Y M, Lei M, et al. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China [J]. Chemosphere, 2005, 60(4) : 542-551.
- [10] Rodríguez Martín J A, Ramos-Miras J J, Boluda R, et al. Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain) [J]. Geoderma, 2013, 200-201: 180-188.
- [11] Cai L M, Xu Z C, Ren M Z, et al. Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of Huizhou, Guangdong Province, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 78: 2-8.
- [12] Lv J S, Liu Y, Zhang Z L, et al. Identifying the origins and spatial distributions of heavy metals in soils of Ju country (Eastern China) using multivariate and geostatistical approach [J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(1) : 163-178.
- [13] 郭伟, 朱大奎. 深圳围海造地对海洋环境影响的分析 [J]. 南京大学学报(自然科学), 2005, 41(3):286-296.

Guo W, Zhu D K. Reclamation and its impact on marine environment in Shenzhen area, China [J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences) , 2005, 41(3) : 286-296.

[14] 王颖, 季小梅. 中国海陆过渡带——海岸海洋环境特征与变化研究 [J]. 地理科学, 2011, 31(2):129-135.

Wang Y, Ji X M. Environmental characteristics and changes of coastal ocean as land-ocean transitional zone of China [J]. Scientia Geographica Sinica, 2011, 31(2) : 129-135.

[15] Lau M. Integrated coastal zone management in the People's Republic of China—an assessment of structural impacts on decision-making processes [J]. Ocean & Coastal Management, 2005, 48(2) : 115-159.

[16] Franco-Uría A, López-Mateo C, Roca E, et al. Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1-3) : 1008-1015.

[17] 戴彬, 吕建树, 战金成, 等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价 [J]. 环境科学, 2015, 36(2):507-515.

Dai B, Lü J S, Zhan J C, et al. Assessment of sources, spatial distribution and ecological risk of heavy metals in soils in a typical industry-based city of Shandong Province, Eastern China [J]. Environmental Science, 2015, 36(2) : 507-515.

[18] Lu A X, Wang J H, Qin X Y, et al. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China [J]. Science of the Total Environment, 2012, 425: 66-74.

[19] 王颖. 黄海陆架辐射沙脊群 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2003.

Wang Y. Radiative sandy ridge field on continental shelf of the Yellow Sea [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2003.

[20] 王建. 江苏省海岸滩涂及其利用潜力 [M]. 北京:海洋出版社, 2012.

[21] 于文金, 邹欣庆. 江苏海岸带新兴开发区环境预警模式研究 [J]. 长江流域资源与环境, 2007, 16(6):775-780.

Yu W J, Zou X Q. Research on environmental early-warning mode of coastal newly development area in Jiangsu Province [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2007, 16(6) :775-780.

[22] GB15618-1995, 土壤环境质量标准 [S]. GB15618-1995, Environmental quality standard for soils [S].

[23] 廖启林, 刘聪, 许艳, 等. 江苏省土壤元素地球化学基准值 [J]. 中国地质, 2011, 38(5):1363-1378.

Liao Q L, Liu C, Xu Y, et al. Geochemical baseline values of elements in soil of Jiangsu province [J]. Geology in China, 2011, 38(5) : 1363-1378.

- [24] 廖启林, 刘聪, 金洋, 等. 江苏土壤地球化学分区 [J]. 地质学刊, 2011, 35(3):225-235.
- Liao Q L, Liu C, Jin Y, et al. On geochemical regionalization of soils in Jiangsu [J]. Journal of Geology, 2011, 35 (3) : 225-235.
- [25] 王关玉, 潘懋, 刘锡大, 等. 山东省土壤中元素含量与母质的关系 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 1992, 28(4):475-485.
- Wang G Y, Pan M, Liu X D, et al. On the relationship between the concentrations of elements in soil and the types of soil-forming parent material in Shandong Province, China [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1992, 28 (4) :475-485.
- [26] Rodríguez Martín J A, Arias M L, Corbi J M G. Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain) . Application of the multivariate geoestatistical methods to study spatial variations [J]. Environmental Pollution, 2006, 144(3) :1001-1012.
- [27] Sajn R, Halamic' J, Peh Z, et al. Assessment of the natural and anthropogenic sources of chemical elements in alluvial soils from the Drava River using multivariate statistical methods [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2011, 110(3) : 278-289.
- [28] Sun C Y, Liu J S, Wang Y, et al. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, Northeast China [J]. Chemosphere, 2013, 92(5) : 517-523.
- [29] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils [J]. Environmental Pollution, 2001, 114(3) : 313-324.
- [30] Rodríguez J A, Nanos N, Grau J M, et al. Multiscale analysis of heavy metal contents in Spanish agricultural topsoils [J]. Chemosphere, 2008, 70(6) : 1085-1096.
- [31] Li J L, He M, Han W, et al. Analysis and assessment on heavy metal sources in the coastal soils developed from alluvial deposits using multivariate statistical methods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2-3) : 976-981.
- [32] Davies B E. Heavy metal contaminated soils in an old industrial area of Wales, Great Britain: source identification through statistical data interpretation [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1997, 94(1-2) : 85-98.
- [33] Brūmelis G, Lapi 衡 a L, Nikodemus O, et al. Use of the O horizon of forest soils in monitoring metal deposition in Latvia [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 135(1-4) : 291-309.
- [34] Micó C, Recataló L, Peris M, et al. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis [J]. Chemosphere, 2006, 65 (5) : 863-872.
- [35] Chen T B, Wong J W C, Zhou H Y, et al. Assessment of trace metal distribution and contamination in surface

soils of Hong Kong [J]. *Environmental Pollution*, 1997, 96(1) : 61-68.

[36] Lee C S I, Li X D, Shi W Z, et al. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: a study based on GIS and multivariate statistics [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 356(1-3) : 45-61.

[37] Lv J S, Liu Y, Zhang Z L, et al. Distinguishing anthropogenic and natural sources of trace elements in soils undergoing recent 10-year rapid urbanization: a case of Donggang, Eastern China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(14) : 10539-10550.

[38] 陆晓华, 曾汉才, 欧阳中华, 等. 燃煤电厂排放细微灰粒中痕量元素的分布与富集规律[J]. *环境化学*, 1995, 14(6) : 489-493.

Lu X H, Zeng H C, Ouyang Z H, et al. The distribution and enrichment of trace elements in particles released from coal combustion [J]. *Environmental Chemistry*, 1995, 14 (6) : 489- 493.

[39] Nanos N, Rodríguez Martín J A. Multiscale analysis of heavy metal contents in soils: spatial variability in the Duero river basin (Spain) [J]. *Geoderma*, 2012, 189-190: 554-562.

[40] Chen X D, Lu X W, Yang G. Sources identification of heavy metals in urban topsoil from inside the Xi'an Second Ringroad, NW China using multivariate statistical methods [J]. *CATENA*, 2012, 98: 73-78.

[41] Smolders E, Degryse F. Fate and effect of zinc from tire debris in soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(17) : 3706-3710.

[42] 江苏省统计局. 江苏统计年鉴(2010) [M]. 北京:中国统计出版社, 2010.

Bureau of Statistics of Jiangsu Province. Jiangsu statistical yearbook (2010) [M]. Beijing: China Statistics Press, 2010.

[43] 吕建树, 吴泉源, 张祖陆, 等. 基于 RS 和 GIS 的济宁市土地利用变化及生态安全研究[J]. *地理科学*, 2012, 32(8) : 929-935.

Lv J S, Wu Q Y, Zhang Z L, et al. Land use change and ecological security assessment in Jining City based on R S and GIS [J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2012, 32(8) : 929-935.

[44] Sabiha-Javied, Mehmood T, Chaudhry M M, et al. Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan [J]. *Microchemical Journal*, 2009, 91(1) : 94-99.

[45] 鲁如坤, 时正元, 熊礼明. 我国磷矿磷肥中镉的含量及其对生态环境影响的评价 [J]. *土壤学报*, 1992, 29(2) : 150-157.

Lu R K, Shi Z Y, Xiong L M. Cadmium contents of rock phosphates and phosphate fertilizers of China and their effects on ecological environment [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1992, 29(2) : 150-157.

[46] Chen T, Liu X M, Zhu M Z, et al. Identification of trace element sources and associated risk assessment

in vegetable soils of the urban-rural transitional area of Hangzhou, China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 151(1) : 67-78.

[47] Roberts P, Abel M, Rosen L, et al. Practice parameters for sigmoid diverticulitis [J]. *Dis Colon Rectum*, 1995, 38 (2) :125-132.

[48] 闫秋良, 刘福柱. 通过营养调控缓解畜禽生产对环境的污染 [J]. *家禽生态*, 2002, 23(3):68-70.

Yan Q L, Liu F Z. Reduction environmental pollution of animal production by adjustment of nutrition [J]. *Ecology of Domestic Animal*, 2002, 23(3) : 68-70.

[49] 朱亦君, 郑袁明, 贺纪正, 等. 猪粪中铜对东北黑土的污染风险评价 [J]. *应用生态学报*, 2008, 19(12):2751-2756.

Zhu Y J, Zheng Y M, He J Z, et al. Risk assessment of pig manure Cu-contamination of black soil in Northeast China [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19 (12) : 2751-2756.

[50] 姜萍, 金盛杨, 郝秀珍, 等. 重金属在猪饲料-粪便-土壤-蔬菜中的分布特征研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(5):942-947.

Jiang P, Jin S Y, Hao X Z, et al. Distribution characteristics of heavy metals in feeds, pig manures, soils and vegetables [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(5) : 942-947.

[51] Nicholson F A, Smith S R, Alloway B J, et al. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 311(1-3) : 205-219.

[52] 辛术贞, 李花粉, 苏德纯. 我国污灌污水中重金属含量特征及年代变化规律[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(11):2271-2278.

Xin S Z, Li H F, Su D C. Concentration characteristics and historical changes of heavy metals in irrigation sewage in China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30 (11) :2271-2278.

[53] 尹荣尧, 孙翔, 许文雯, 等. 江苏沿海化工快速发展的空间格局、环境响应和战略管理对策 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(5):1105-1114.

Yin R Y, Sun X, Xu W W, et al. Spatial pattern of rapid chemical industrialization, environmental response, and macromanagement strategies in coastal areas of Jiangsu [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(5) : 1105-1114.

[54] Davis H T, Aelion C M, Mc Dermott S, et al. Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8-9) : 2378-2385.

[55] Liu R H, Wang Q C, Lu X G, et al. Distribution and speciation of mercury in the peat bog of Xiaoxing' an Mountain, northeastern China [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 124(1) : 39-46.

[56] 王起超, 沈文国, 麻壮伟. 中国燃煤汞排放量估算 [J]. 中国环境科学, 1999, 19(4):318-321.

Wang Q C, Shen W G, Ma Z W. The estimation of mercury emission from coal combustion in China [J]. ChinaEnvironmental Science, 1999, 19(4) : 318-321.

[57] 蒋靖坤, 郝吉明, 吴烨, 等. 中国燃煤汞排放清单的初步建立 [J]. 环境科学, 2005, 26(2):34-39.

Jiang J K, Hao J M, Wu Y, et al. Development of mercury emission inventory from coal combustion in China [J]. Environmental Science, 2005, 26(2) : 34-39.