

城乡结合带土壤重金属时空变异特征与源解析*

——以南京市柘塘镇为例

付传城¹ 王文勇¹ 潘剑君^{1†} 王恒钦¹ 尹正宇²

(1 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

(2 南京农业大学公共管理学院, 南京 210095)

摘要 为了解城乡结合带土壤重金属污染特征与规律,以南京市溧水区柘塘镇为例,就表层土壤中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 等 8 种重金属的含量、时空变化特征及来源分别进行了研究。结果表明:柘塘镇 8 种重金属元素的平均含量为 14.0、0.20、77.6、44.7、0.17、33.9、36.2 和 103.7 mg kg⁻¹,空间分布以低于绿色标准为主,维持背景含量的区域较少。与 2002 年含量相比,绝大部分面积出现了 8 种重金属不同程度的富集,增长率分别为 56.91%、61.06%、6.07%、60.15%、38.69%、19.94%、23.92% 和 56.17%。人类活动较为密集的地区富集程度较大,其中 Cd、Cr、Cu、Ni 和 Zn 的富集区基本均集中在城镇和工厂驻地;Hg 和 Pb 的富集区多集中在交通干道,As 元素的富集区主要集中在村镇区域。Cr、Cu、Ni 和部分 Zn 可能来源于工业生产,Hg 和部分 Pb、Zn 可能来源于交通运输以及禄口机场的运营,Cd 和部分 Zn 可能来源于城市扩张和秦淮河渔业发展,As 则可能来源于畜禽养殖、生活污水排放和污泥施用。南京城乡结合带正面临土壤重金属不断富集的问题,应摸清来源,尽早防治。

关键词 南京市;城乡结合带;土壤;重金属;时空变化;源解析

中图分类号 X821 **文献标识码** A

随着城镇化、工业化的不断推进,含重金属的污染物通过各种途径进入农田,使土地资源面临土壤污染、土地生态化学性质恶化等严峻挑战。重金属污染具有多源性、隐蔽性、污染后果严重等特点,并可通过食物链危害人类的健康,也可导致大气和水环境质量的进一步恶化^[1]。我国的土壤重金属污染现象较为严重,被污染的耕地约占耕地总面积的 1/10 以上,每年由于粮食遭受重金属污染,直接经济损失超过 200 亿元^[2]。因此,准确地了解土壤重金属的污染状况与积累特征,确定重金属的来源并积极应对是防治土壤重金属污染的基础,也是促进国民健康发展、社会和谐稳定的重要举措。

城乡结合带是兼具城市和乡村土地利用性质的城市与乡村地区的过渡地带,是城市化进程中乡村向城市发展的重要阶段。城乡结合带作为城市-农村交互作用的界面,环境问题集城市工业污染与农业生态破坏于一身,土地利用多样性、污染来

源复杂性及高度的变异性,为这一特殊地区的土壤保护与利用带来了诸多影响^[3]。前人基于不同地区、不同尺度开展了大量的土壤重金属污染调查,但面向城乡结合带这个特殊地区的研究较少,且涉及的重金属元素种类也有限。这对于人们了解城镇化、工业化进程中城乡结合带的土壤重金属污染规律,开展城乡结合带的环境保护是十分不利的。

溧水区柘塘镇为南京市城市扩张的边缘地区,该区以农业为基础,工业为主体,内外经贸相结合,是典型的城乡结合带。城市化稳步推进,经济快速发展必然带来土壤环境的重金属污染问题。但由于长期对土壤环境问题的忽视,目前柘塘镇十分缺乏土壤重金属污染的调查与系统研究。为此,本研究选取对人类健康有重要影响且较为常见的 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 等 8 种重金属元素为研究对象,分析了柘塘镇这 8 种元素的含量状况与时空变化特征,并探讨了污染来源,以期南京市城

* 国家科技支撑计划(2012BAJ22B02-03)和江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)资助

† 通讯作者,E-mail: jpan@njau.edu.cn

作者简介:付传城(1989-),男,山东邹城人,硕士研究生,研究方向为资源环境遥感与信息系统。E-mail: alexandergreene@163.com

收稿日期:2013-12-24;收到修改稿日期:2014-05-18

市扩张过程中的重金属污染防治提供指导,为东部地区其他城乡结合带的土壤重金属污染调查、环境保护和治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

南京市溧水区柘塘镇,地处东经 $118^{\circ}53'17'' \sim 118^{\circ}59'44''$,北纬 $31^{\circ}40'57'' \sim 31^{\circ}47'37''$ 之间,总面积 71.2 km^2 ,人口 4.5 万,下辖 14 个村。北亚热带季风气候,年平均气温 21°C ,雨水充足,四季分明。地势平坦,土壤类型主要有水稻土和黄棕壤两种,主要由河流冲积母质、石质低山丘陵残积母质、下蜀黄土母质发育而来^[4]。柘塘镇水、陆、空运输便利,是古城金陵通往皖南和苏杭地区的交通要道。境内有宁高高速公路、宁杭高速公路、S123 和 S234 省级公路交汇贯穿,南邻南京禄口国际机场仅 2.7 km,秦淮河环镇而通达长江。经济发达,拥有工业企业 40 多家,工业门类主要有化工、轻工、建材、机械、医疗设备和电子等。

1.2 样品采集与分析方法

2012 年 11 月—12 月,对柘塘镇进行野外考察和土壤样品采集。以耕地为主,同时涵盖其他主要土地利用类型,覆盖研究区内所有土壤类型和成土

母质,并考虑样点均匀性,共布设样点 109 个,见图 1。采样时,在每个采样点位 50 m 范围内采用梅花形采样法采集 5 个以上子样组成一个混合样品,采样深度为 0~20 cm,并使用差分 GPS 记录采样中心位置。采样工具为竹勺,用聚乙烯塑料袋盛放样品并注明编号,带回实验室在木质抽屉中自然风干。剔除样品中植物根系、残渣以及可见侵入体,用木质工具碾碎,并用玛瑙研钵研磨至通过 0.149 mm 孔径尼龙筛^[5]。分析测定时,设置 2 次重复^[6],并用标准土样(GSS-3,黄棕壤)监控样品分析质量水平,使各元素回收率符合美国环境保护署(USEPA)标准要求的 80%~120% 的范围。Cr、Cu、Pb、Cd、Ni、Zn 采用盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸消解,电感耦合等离子体光谱(ICP-OES)法测定;As、Hg 采用王水-水浴消解,原子荧光光谱(AFS)法测定^[7-10]。

为分析柘塘镇表层土壤的时空变化,本研究收集了 1:25 万江苏省国土生态地球化学调查项目的柘塘镇数据,采样时间为 2002 年秋季。等间距网格化布点,每 1 km^2 采集一个样品,每 4 个样组成 1 个分析样,即每 4 km^2 一个分析样点,共 21 个样点(其中有 4 个样点由部分柘塘镇土样混合而成),采样深度为 0~20 cm。As、Hg 采用王水-水浴消解,原子荧光光谱法;Cd 采用石墨炉原子吸收光谱法;Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 采用 X 射线荧光光谱法测定。

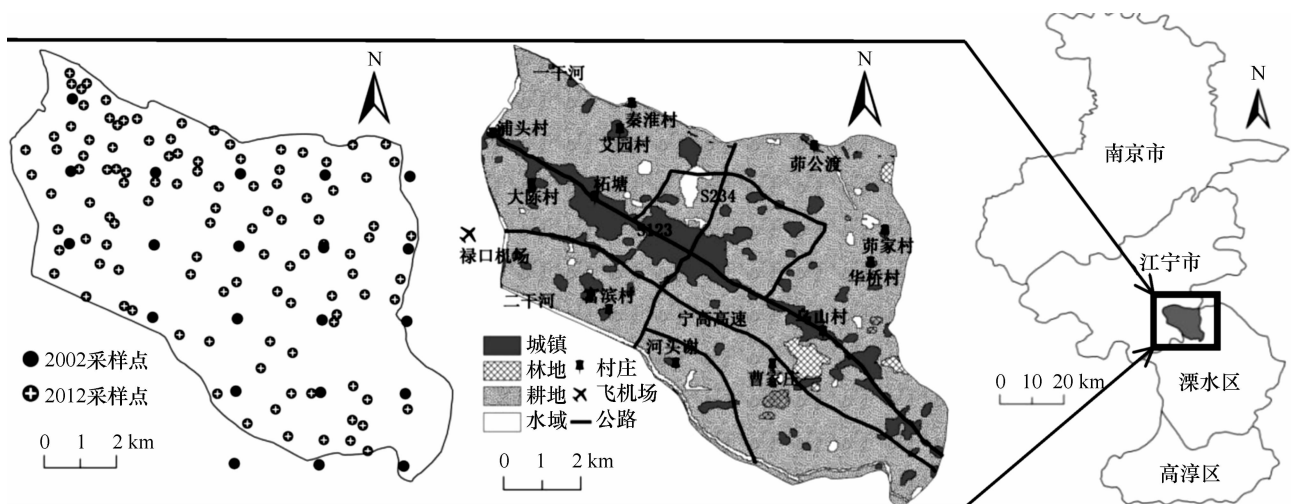


图 1 柘塘镇 2002 和 2012 年采样点分布(左)、土地利用类型(中)与地理位置(右)图

Fig. 1 Distribution map of soil sampling sites in 2002 and 2012 (left), land use (middle) and geographical location (right) map

1.3 数据处理

重金属含量数据的记录、统计分析采用 SPSS 20.0 和 EXCEL 2010 完成。重金属含量的空间分析采用 ArcGIS 9.3 完成。空间插值采用反距离权重

(Inverse Distance Weighted, IDW) 法,在地统计模块(Geostatistical Analyst)完成。该法是基于相近相似的原理,它以插值点与样本点间的距离为权重进行加权平均,离插值点越近的样本点赋予的权重越

大,是一种广泛使用的插值方法^[11]。时空变化特征图通过将两期数据的插值结果以 50 m × 50 m 的栅格导出,在空间分析模块(Spatial Analyst)栅格计算获得。

2 结果与讨论

2.1 表层土壤重金属含量

对土壤重金属含量实测值进行描述性统计,结果见表 1。8 种重金属元素的含量均值分别为 14.0、0.20、77.6、44.7、0.17、33.9、36.2、103.7 mg kg⁻¹,均高于柘塘镇背景值而低于绿色标准值。重金属元素的极大值均高于绿色标准,除 Cr 和 Pb 的极大值低于二级标准外,其余均高于二级标准值。与背景含量相比,8 种重金属元素的超标样点数分别为 88、50、106、4、78、96、105 和 103 个,可以看出,As、Cr、Hg、Ni、Pb 和 Zn 存在着普遍的积累现象。而与绿色标准相比,8 种重金属元素的超标样点数分别为 10、17、1、12、12、7、2 和 1 个,这说明绝大部分样点的元素积累尚在绿色标准以下。变异

系数的大小是统计数波动特征的参数,可以反映该元素在各个地区的分布情况,元素在土壤中含量的均匀性和变异性,8 种重金属元素的变异系数大小为 Cd > Hg > Cu > Ni > As > Zn > Cr > Pb,介于 0.15 ~ 0.57 之间,均在中等空间变异 0.1 ~ 1 的范围内。其中 Cd 和 Hg 的变异系数均在 0.4 以上,说明样点 Cd 和 Hg 的含量值波动幅度较大,受外界影响相对较为显著,空间分异较大;Cr 和 Pb 的变异系数均低于 0.2,说明这两种元素受外界影响相对较小,空间分异相对不显著。统计特征值中的偏度反映了正态分布双尾特征,峰度反映了样本的集中程度,标准正态分布偏度为 0,峰度为 3^[12]。通常认为,微量元素在自然背景环境中含量很低,而在人为污染情况下富集,容易造成概率分布的正偏,使得含量偏高的样点偏多,柘塘镇 8 种重金属元素的偏度系数均为正,说明存在人类活动和工业化过程使得重金属元素不断富集的现象^[13]。从峰度系数来看,Cd、Cr、Cu 和 Ni 的数据较为集中,As、Hg、Pb 和 Zn 的数据较为分散。

表 1 柘塘镇土壤重金属统计参数 ($n = 109$) 及相关标准^[14-17]

Table 1 Statistical parameters of soil heavy metals in Zhetang Town ($n = 109$) and related standards

重金属元素 Heavy metal	极小值 Min (mg kg ⁻¹)	极大值 Max (mg kg ⁻¹)	均值 Mean (mg kg ⁻¹)	标准差 Std. D	变异系数 CV	偏度 Skewness	峰度 Kurtosis	背景值	一级标准	绿色标准	二级标准
								Background value (mg kg ⁻¹)	Criteria Grade I (mg kg ⁻¹)	Green Standard (pH < 6.5) (mg kg ⁻¹)	Criteria Grade II (pH < 6.5) (mg kg ⁻¹)
As	7.9	30.5	14.0	4.26	0.30	1.51	2.84	10.6	15	20	30
Cd	0.01	0.93	0.20	0.11	0.57	2.58	14.06	0.19	0.2	0.3	0.3
Cr	57.7	160.7	77.6	12.67	0.16	2.68	16.01	59	90	120	250
Cu	29.4	193.0	44.7	16.67	0.37	7.00	59.59	32.2	35	50	50
Hg	0.03	0.44	0.17	0.07	0.44	0.70	1.01	0.12	0.15	0.25	0.3
Ni	24.5	137.3	33.9	10.94	0.32	7.91	74.87	27.4	40	40	40
Pb	21.8	52.6	36.2	5.35	0.15	0.10	1.11	24.8	35	50	250
Zn	37.2	227.2	103.7	23.13	0.22	1.56	7.11	76.8	100	200	200

注:柘塘镇背景值源自夏增禄等在《土壤元素背景值及其研究方法》中提出的南京地区若干元素的背景值。一级标准和二级标准源自《土壤环境质量标准》(GB15618 - 1995)。柘塘镇为绿色无公害农产品产地,结合《绿色食品产地环境质量标准》(NY/T391 - 2000)和《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ/T 332 - 2006)制定研究区的绿色标准。因柘塘镇的土壤 pH 为 5.66,所以采用 pH < 6.5 条件下的二级标准和绿色标准 Note: Heavy metal background values of Zhetang Town were quoted from "Background Values of and Research Methods for Soil Elements" (Xia Zenglu, et al.). Criteria Grade I and II were cited from "Standard for Soil Environmental Quality (GB15618 - 1995)". The Green Standard for production of green hazard-free agricultural produce in Zhetang Town was established on the basis of "Standard for Environmental Quality for Green Food Production Sites (NY/T391 - 2000)" and "Standard for Evaluation of Environmental Quality of Edible Agricultural Produce Production Sites (HJ/T 332 - 2006)". Soil pH of Zhetang Town is 5.66, so Criteria Grade II and Green Standards, both of which require soil pH < 6.5, are adopted

2.2 符合不同标准的土壤重金属含量空间分布

土壤重金属含量的不同标准有不同的功能,基于不同的标准去研究土壤重金属的含量可以了解区域环境状况。现有背景值标准、一级标准、绿色标准和二级标准可用于柘塘镇重金属含量的评价,各标准含量见表 1。将低于或等于背景值的区域定义为 I 类,高于背景值低于或等于一级标准的区域定义为 II 类,高于一级标准低于或等于绿色标准的区域定义为 III 类,高于绿色标准低于或等于二级标准的区域定义为 IV 类,高于二级标准的区域定义为 V 类,并分别统计各类面积,结果见表 2。由于在各标准中,Cd、Cu 和 Zn 的绿色标准与二级标准相同,Ni 的一级标准、绿色标准和二级标准均相同,因此这 4 种元素中的某些标准类别会缺失,但不影响对重金属含量的评价。不同级别重金属含量的空间分布见图 2,结果显示不同级别的土壤重金属含量均存在空间分布连续性,其中 As、Cd 和 Hg 的分布较为分散,而 Cr、Cu 和 Ni 的分布则较为均一。As 元素分布以 II 类和 III 类为主,合占 94.35%,维持背景含量的区域面积占 2.79%,V 类区域面积仅为 0.01%。Cd 元素的空间分布规律性十分明显,I 类区域主要集中东部,III 类区域主要分布在西部,V 类区域主要分布在城镇用地上。Cr 元素可维持背景含量的区域仅为 0.05%,II 类区域面积可达 96.15%,无超过二级标准的区域出现。Cu 元素分

布以 III 类为主,绿色标准含量以下区域面积可达 89.40%,10.60% 的区域超过二级标准,主要分布在城镇区域。Hg 元素分布以 I 类、II 类和 III 类为主,合占柘塘镇总面积的 96.54%,超过二级标准的区域面积仅占 0.80%,主要分布在城镇区域。Ni 元素分布有 4.79% 的面积超过安全风险,其余 95.21% 的面积可以维持绿色标准,不会出现 Ni 污染问题。Pb 和 Zn 元素分布以 II 类和 III 类为主,维持背景值的区域面积均较小,分别占 0.19% 和 0.84%,Pb 未出现超过二级标准的区域,Zn 超过二级标准的区域面积仅有 0.12%。

总体来看:柘塘镇 8 种重金属元素的含量均以低于绿色标准为主,可以基本保证食用农产品无重金属污染问题。可以维持背景含量的区域,除 Cd 元素外,其余均较低,说明人类的影响下,重金属的积累几乎遍布全镇。Cd 元素低于背景值的区域面积可达 49.26%,说明这些区域 Cd 的积累程度较弱,尚可以保持背景水平。8 种元素含量较高,超过二级标准的区域极少,且多分布在城镇用地上,说明人类活动密集的地方重金属元素更容易富集。可见,在南京市城市扩张和工业发展的过程中,常伴随重金属的不断富集,难以维持背景含量的问题。虽然目前大部分区域尚在绿色标准内,但含量超标区域将会日渐增多,以城镇用地为中心,逐渐向周围农用地、林地等蔓延。

表 2 符合不同重金属含量标准的柘塘镇面积占总面积的百分比

Table 2 Percentage (%) in area of soils in compliance with various standards for heavy metal contents in Zhetang Town

类别 Classification	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
I 类 Class I	2.79	49.26	0.05	0.30	12.16	3.01	0.19	0.84
II 类 Class II	65.94	8.35	96.15	1.28	31.21	92.20	30.97	43.29
III 类 Class III	28.41	38.31	3.60	87.81	53.18	—	68.78	55.75
IV 类 Class IV	2.85	—	0.20	—	2.66	—	0.06	—
V 类 Class V	0.01	4.07	0	10.60	0.80	4.79	0	0.12

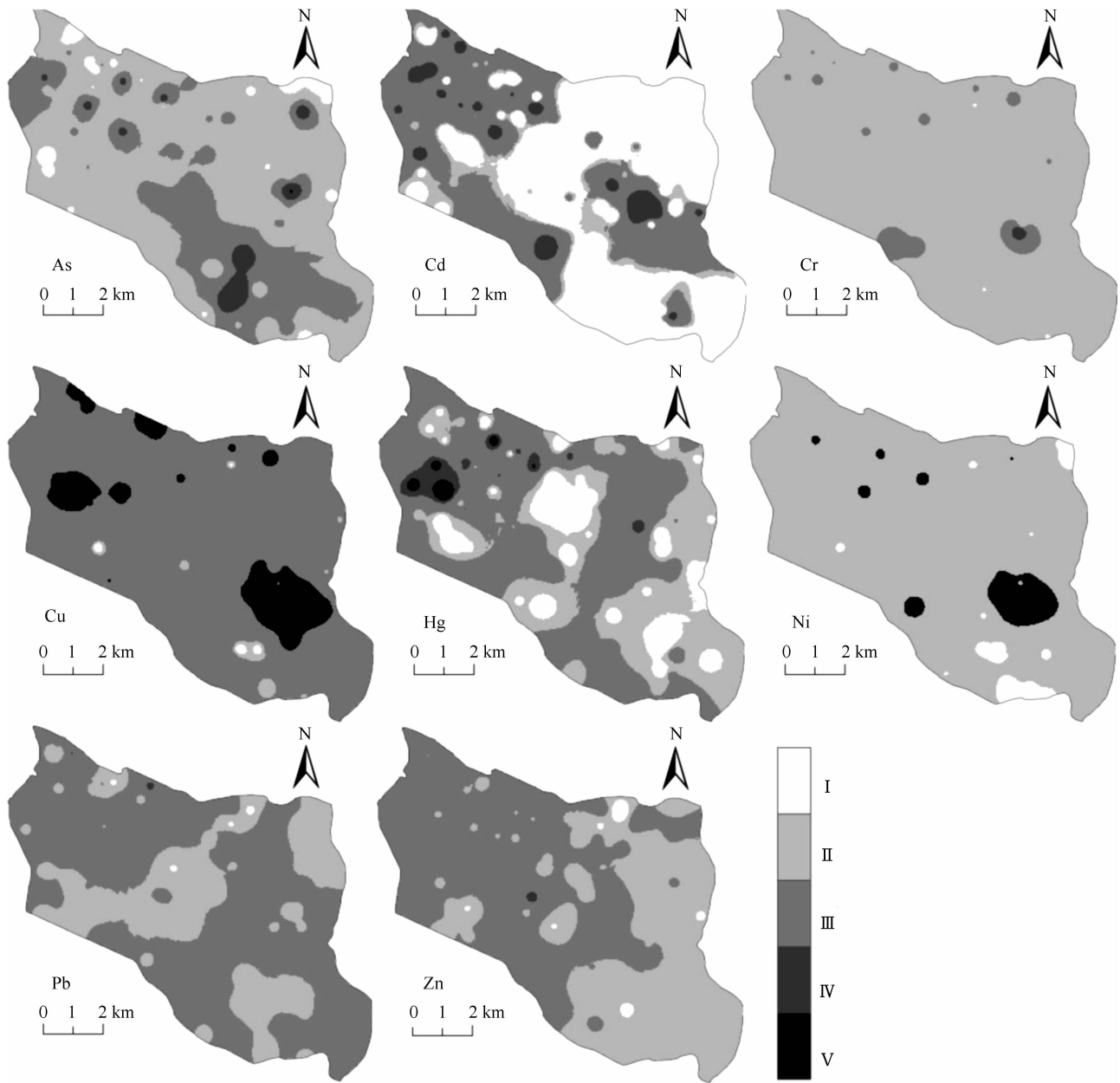


图2 柘塘镇8种重金属符合不同含量标准的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of the 8 heavy metals in the soil of Zhetang Town by the criteria of various standards

2.3 表层土壤重金属的时空变化特征

2002年柘塘镇重金属含量的统计特征见表3。可以看出,2002年8种重金属含量的变化范围明显小于2012年相应元素的含量变化范围,表现在2012年有些元素极小值的减小和所有元素极大值的增加。极小值较2002年小,是因为2012年采样范围更广,采样数量有所增加,且没有2002年样品混合成分分析样的问题,因此对柘塘镇土壤重金属的调查更加精确。2012年极大值较2002年全部增大是因为重金属通过各种途径逐年进入土壤,使含量

上升,均值的全部增大同样也反映出这个问题。2002年元素含量均值与背景值相比,除Cr、Ni和Pb外其余5种元素均低于背景值。8种重金属元素含量的极大值均低于绿色标准,除Cd和Hg外,其余元素的极大值均低于一级标准。2012年所有元素的变异系数均大于2002年,一方面由于采样密度的增加,使得柘塘镇重金属含量的调查更加细致深入,含量的离散程度有所增强;另一方面,由于重金属的不断积累和富集,人类活动的影响更为明显,含量的变异性有所增加。

表 3 柘塘镇 2002 年重金属含量统计参数 ($n=21$)Table 3 Statistical parameters of heavy metals contents in Zhetang Town ($n=21$), 2002

重金属元素 Heavy metal	极小值 Min(mg · kg ⁻¹)	极大值 Max(mg · kg ⁻¹)	均值 Mean(mg · kg ⁻¹)	标准差 Std. D	变异系数 CV
As	8	13	9.1	1.28	0.14
Cd	0.06	0.22	0.12	0.03	0.28
Cr	59	90	72	8.29	0.11
Cu	23	34	27.9	3.20	0.11
Hg	0.06	0.22	0.12	0.04	0.38
Ni	22	35	28.1	3.96	0.14
Pb	23	34	29.1	2.76	0.09
Zn	50	88	65.0	9.23	0.14

基于 2002 年 21 个和 2012 年 109 个采样数据进行插值,将插值结果以 50 m × 50 m 的栅格导出,共得到约 28 500 个有效网格值。以 2002 年含量为基准,将重金属的含量变化分为 ≤0、0 ~ 20% (>0 且 ≤20%,下同)、20% ~ 40%、40% ~ 60%、60% ~ 80%、80% ~ 100%、>100% 等七个级别,面积统计结果见表 4,空间分布状况见图 3。

2002 年至 2012 年,柘塘镇 8 种元素除 Cu 外,均有含量“减少”的区域,主要因为采样密度的提高,对重金属元素的调查更加深入,原来含量低而未有涉及到的区域 2012 年调查也有所覆盖,因此这并非真正的元素含量减少。含量“减少”的面积比除 Cr 达 32.26% 外,其余元素均较小,可说明这种小面积的现象是由调查方法等引起的。柘塘镇绝大部分面积出现了 8 种重金属不同程度的含量增长问题,部分区域的增长极快,元素的增长率达 80% 以上。城镇、村庄、公路等人类活动较为密集的地区富集程度较大,外围逐渐减小,呈缓冲

区状。As 元素增长率达 56.91%,大部分区域的增长率介于 20% ~ 80%。增长率 80% 以上的地区主要分布在柘塘镇西部的浦头村、艾园村、柘塘和东部的乌山村、曹家庄等,增长率 40% ~ 80% 的区域横贯柘塘镇东西,面积比达 61.20%。Cd 元素含量每个增长率区间的面积较为接近,增长率高达 61.06%。乌山村、华桥村、浦头村、艾园村、富滨村的增长率均在 80% 以上,秦淮河沿岸地区的增长率多在 40% 以上,柘塘镇东北部 Cd 增长率较低。Cr 元素负增长面积较大,达 32.26%,其余绝大部分区域增长率均低于 20%,总增长率仅为 6.07%。乌山村和富滨村是 Cr 的增长最快的区域,增长率大于 20%。Cu 元素含量的增长率达 60.15%,柘塘镇大部分区域的增长率在 20% ~ 80% 之间,其中东部的乌山村、河头谢与西部的柘塘、大陈村增长较快。Hg 元素含量增长率为 38.69%,以 20% ~ 40% 和 40% ~ 60% 增长区间的面积最大,增长较快的区域主要在交通发达地区,并呈带状分布。在南部与江宁区相接的地区增长率达 60% 以上。柘塘镇 Ni 和 Pb 元素约 90% 以上面积的增长率在 0 ~ 40% 之间,增长率分别为 19.94% 和 23.92%。Ni 元素时空变化与 Cr 较为相似,乌山村和富滨村的 Ni 增长最快,增长率大于 20%,有较明显地向中部工厂密集区扩张的趋势。Pb 以增长率在 20% ~ 40% 的面积最大,占柘塘镇总面积的 55.78%;柘塘、秦淮村、茆家村以及中部工厂密集区的部分区域增长率在 40% 以上,其中,秦淮村的部分区域增长率在 60% 以上。Zn 元素增长率达 56.17%,增长遍布全镇,大部分区域的增长率介于 20% ~ 80%。增长较快区域总体沿 S123 省道呈梭形分布,柘塘镇中部工厂密集区与乌山村的增长率较高,可达 80% 以上,二干河岸也出现了增长率 60% 以上的区域。

表 4 柘塘镇土壤重金属含量不同增幅的变化面积百分比

Table 4 Percentages in area of soils sorted by extent of augmentation of heavy metals in Zhetang Town

重金属元素 Heavy metal	≤0	0 ~ 20%	20% ~ 40%	40% ~ 60%	60% ~ 80%	80% ~ 100%	>100%	增长率 Concentration rate(%)
As	0.84	5.90	18.98	29.41	31.79	8.16	4.92	56.91
Cd	11.49	10.07	11.94	17.87	18.58	11.92	18.14	61.06
Cr	32.26	59.64	6.33	1.06	0.35	0.17	0.18	6.07
Cu	0	0.77	14.50	54.87	18.26	4.61	6.98	60.15
Hg	12.13	16.87	24.43	20.30	15.13	7.22	3.92	38.69
Ni	3.01	64.55	24.57	3.92	1.35	0.78	1.82	19.94
Pb	1.24	36.27	55.78	6.54	0.16	0	0	23.92
Zn	0.32	1.43	18.08	44.31	24.96	7.45	3.45	56.17

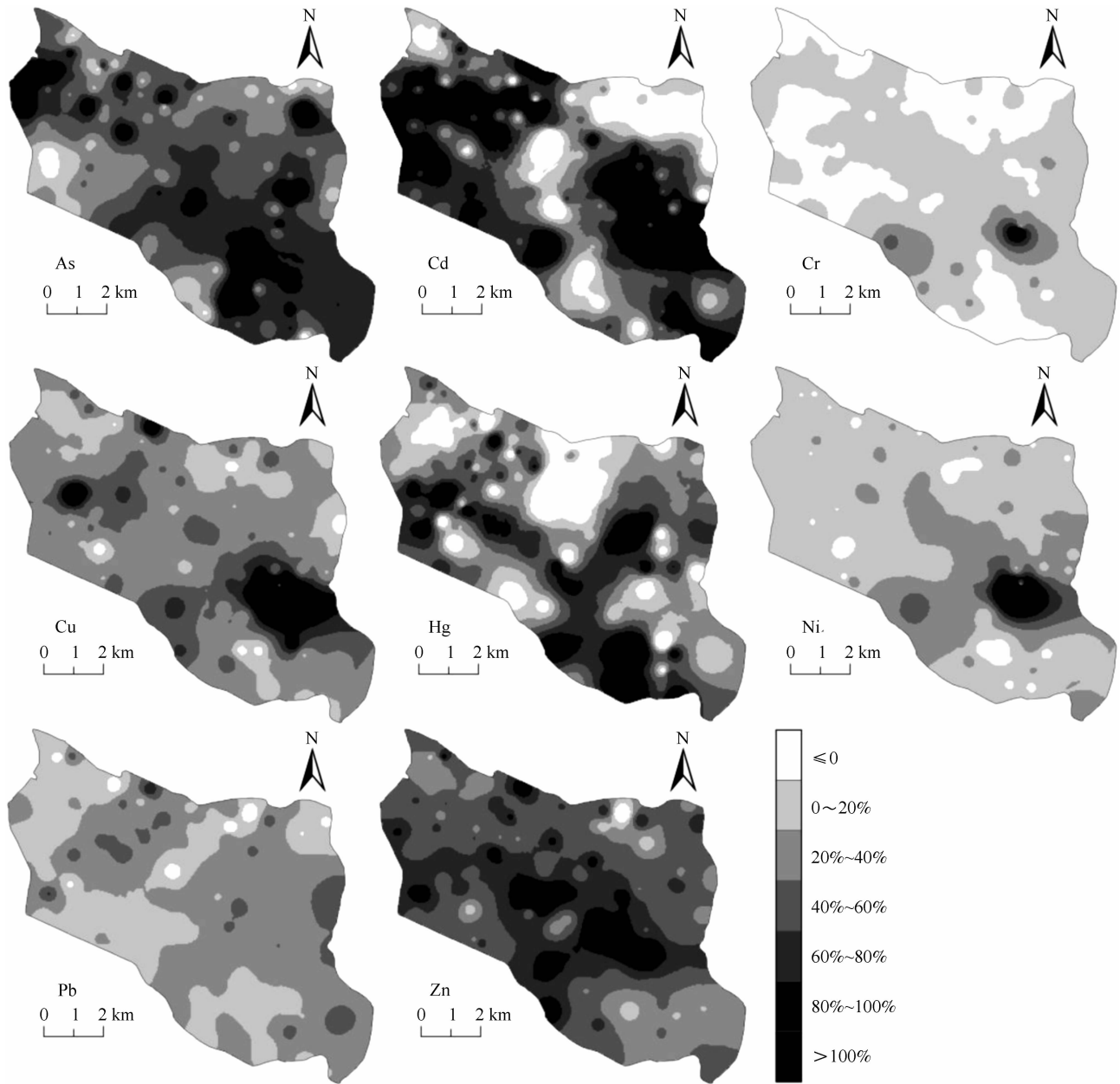


图3 柘塘镇8种重金属元素的时空变化格局

Fig. 3 Spatial variations of the 8 heavy metals in the soil of Zhetang Town

2.4 土壤重金属污染源解析

元素间相关性显著和极显著,说明元素间一般具有同源关系或是复合污染,否则来源可能不止一个^[18]。Pearson相关性分析(表5)表明:柘塘镇As元素与其他7种元素无相关性,说明As有单独的来源,且与其他几种元素不同。Cd元素与Pb、Zn显著相关,与其余5种元素无相关性。Cr、Cu、Ni和Zn

四者之间呈极显著相关,Hg元素仅与Pb极显著相关,Pb还与Cr、Cu和Zn极显著相关,但与Ni无相关性。以上说明:Cr、Cu、Ni和Zn来源相同,常以复合污染存在。Pb和Zn的来源较为复杂:Pb的一小部分来源可能与Cd相同,一部分来源可能与Hg相同,一部分来源可能与Cr、Cu、Zn相同;Zn的一部分来源与Cr、Cu、Ni相同,一部分来源与Pb、Cd相同。

表 5 柘塘镇土壤重金属元素间的 Pearson 相关性系数
Table 5 Pearson's correlation matrix of soil heavy metals in Zhetang Town

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1.00							
Cd	-0.07	1.00						
Cr	-0.07	0.14	1.00					
Cu	-0.04	0.11	0.76**	1.00				
Hg	-0.06	0.11	-0.07	0.11	1.00			
Ni	-0.05	0.09	0.86**	0.90**	-0.07	1.00		
Pb	0.07	0.21*	0.39**	0.27**	0.35**	0.14	1.00	
Zn	-0.03	0.20*	0.50**	0.37**	0.14	0.33**	0.52**	1.00

注: * 在 0.05 水平(双侧)上显著相关, ** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关 Note: * Significantly correlated at the 0.05 level, ** significantly correlated at the 0.01 level

因子分析是将多个实测变量简化为较少变量的方法,用来判别土壤中元素的来源^[19]。通过主成分分析计算,结果见表 6,选取旋转后特征值大于 1 的 4 个主成分,这 4 个主成分对各变量的方差贡献率分别为 36.27%、19.42%、13.74% 和 12.94%,累积可反映 82.36% 的信息,可以解释 8 种重金属含量数据的大部分信息。由旋转后因子负荷(表 7)

可知,第一主成分主要由 Cr、Cu、Ni 和部分 Zn 组成,这些元素在第一主成分上有较高的正负载,可见第一主成分反映了这些元素的富集程度;第二主成分反映了 Hg 和 Pb 以及部分 Zn 的富集信息;第三主成分主要反映了 Cd 的富集信息,同时也包含了少部分 Zn;第四主成分主要反映了 As 的富集信息。因子分析与相关性分析结果是一致的。

表 6 柘塘镇土壤重金属含量的主成分分析
Table 6 Principal component analysis for heavy metals in Zhetang Town

成分 Component	初始特征值 Initial eigenvalues			提取后特征值 Extraction sums of squared loadings			旋转后特征值 Rotation sums of squared loadings		
	特征值 ^①	贡献率 ^② (%)	累积贡献率 ^③ (%)	特征值 ^①	贡献率 ^② (%)	累积贡献率 ^③ (%)	特征值 ^①	贡献率 ^② (%)	累积贡献率 ^③ (%)
1	3.16	39.54	39.54	3.16	39.54	39.54	2.90	36.27	36.27
2	1.49	18.57	58.11	1.49	18.57	58.11	1.55	19.42	55.69
3	1.05	13.07	71.18	1.05	13.07	71.18	1.10	13.74	69.43
4	0.90	11.18	82.36	0.90	11.18	82.36	1.04	12.94	82.36
5	0.76	9.48	91.84						
6	0.42	5.30	97.14						
7	0.18	2.28	99.42						
8	0.05	0.58	100.00						

①Eigenvalues, ②Contribution rate, ③Cumulative contribution

表 7 柘塘镇土壤重金属含量主成分分析成分矩阵

Table 7 Component matrix of principal component analysis of heavy metals contents in Zhetang Town

重金属元素 Heavy metal	初始因子负荷 Initial component factor				旋转后因子负荷 Rotated component factor			
	1	2	3	4	1	2	3	4
	As	-0.069	0.035	0.931	0.209	-0.062	-0.006	-0.077
Cd	0.259	0.389	-0.336	0.749	0.028	0.072	0.938	-0.090
Cr	0.914	-0.218	0.021	0.029	0.924	0.100	0.144	0.025
Cu	0.878	-0.235	-0.009	-0.151	0.908	0.147	-0.016	-0.056
Hg	0.132	0.704	-0.110	-0.502	-0.121	0.839	-0.115	-0.213
Ni	0.870	-0.425	-0.020	-0.050	0.967	-0.060	0.001	-0.046
Pb	0.532	0.648	0.211	-0.047	0.249	0.755	0.258	0.223
Zn	0.654	0.366	0.090	0.093	0.458	0.488	0.336	0.135

根据对以上数据的分析,结合重金属含量的空间分布与时空变化特征可以推断重金属元素的来源。第一主成分反映的 Cr、Cu、Ni 和部分 Zn 的富集,可能来源于工业生产。由图 2 和图 3 可见,这 4 种元素的高值区及快速增长区基本均集中在城镇区域,以柘塘和乌山村为主。研究区的城镇用地主要沿 S123 省道呈带状分布,其中包括 40 余家工厂。这些化工、建材、机械等企业生产过程中会产生大量含 Cr、Cu、Ni 和 Zn 的“三废”污染物,不加处理则排放进入土壤是该区 Cr、Cu、Ni 和 Zn 不断富集的原因。Lin 等研究表明:城市化和工业化对污染格局有很大影响,城市土壤经过人类长期高度集约化土地利用的影响,重金属积累和污染的原因较多,而工业活动的影响最为重要^[20]。因此,南京城乡结合带城市化建设、工厂的“三废”排放与生产规模的不断扩大可能导致 Cr、Cu、Ni 和 Zn 的更大面积富集。

第二主成分反映的 Hg 和部分 Pb、Zn 的富集,可能源自于交通运输。钱建平等发现桂林公路旁约 200 m 范围内的土壤汞含量明显高于外围区域,认为交通运输会带来 Hg 的严重污染^[21]。从图 3 可以看出,柘塘镇宁高高速(机场高速)等交通干道周围 Hg 的增长率均在 40% 以上,一定程度上说明 Hg 可能来自于大量汽车的通行与交通密集度的日渐增加。同时,Pb 和 Zn 常被作为交通污染源的标识元素^[22]。S123、S234 和宁高高速等车流量大,且多为工商业运输的重型车辆,尾气的排放,轮胎磨损颗粒的沉降等是柘塘镇 Hg、Pb 和 Zn 富集的重要原因。此外,柘塘镇距南京禄口国际机场仅 2.7 km,航班众多,飞机起降时航油燃烧会产生含重金属的

废气,轮胎磨损会产生大量吸附 Pb、Zn、Cu 等重金属的颗粒物,因此机场的运营可能也是柘塘镇 Pb 和 Zn 富集的重要原因。这与陈涛等和章立佳分别就杭州笕桥机场和上海虹桥机场周围土壤重金属的研究一致^[3,23]。

柘塘镇南北西三个方向均被秦淮河支流包围,镇内河网密集。秦淮河水体功能为景观用水,执行《地面水环境质量标准》(GB 3838-2002)中的 V 类标准^[24]。柘塘镇属秦淮河中游,城镇用地在不断扩大,渔业是该镇重要的经济来源。李冬林等研究发现,秦淮河中下游 Cd、Zn 的富集可能与城市扩张和渔业发展相关^[25]。这与本研究第三主成分反映的 Cd 和 Zn 富集一致,因此推断柘塘镇 Cd、Zn 来源与南京市城乡结合带的城市扩张和秦淮河的渔业发展有关。

第四主成分反映的 As 元素的富集,主要由畜禽养殖、生活污水排放和污泥施用引起。从图 2 和图 3 可以看出,As 元素的富集区域主要集中在研究区的村镇,所在的村镇多有畜禽养殖个体。戚洁等认为,畜禽粪便的农田施用是 As 输入农田土壤的途径之一^[26]。柘塘镇居民多用畜禽粪便沤肥,并用粪水浇灌农田,可能导致了 As 元素的累积。此外,以城市垃圾、污泥为原料的肥料常混杂有 As、Cr、F 等元素^[22],而作为城乡结合带,柘塘镇存在生活污水排放,污泥农田施用等问题,这可能也是土壤 As 富集的原因。

3 结 论

柘塘镇 8 种重金属元素的平均含量处于背景值

与绿色标准值之间,存在着普遍的积累现象,但大部分区域的含量富集尚在绿色标准以下,可以保证食用农产品无重金属污染问题。在人类活动较为密集的地区重金属富集程度较大,Cd、Cr、Cu、Ni和Zn多集中在城镇和工厂密集区,Hg和Pb的富集区多集中在交通干道周围,As元素的富集区主要集中在村镇区域。柘塘镇Cr、Cu、Ni和部分Zn可能来源于工业生产过程中的“三废”排放,Hg、Pb和部分Zn可能来源于交通运输以及禄口机场的运营,Cd和部分Zn可能来自于城市扩张和秦淮河渔业发展,As可能主要来自于畜禽养殖、生活污水排放和污泥施用。

综上所述,城镇化、工业化进程中,南京市城乡结合带正面临土壤重金属富集、含量超标等问题。重金属来源复杂,但以人类活动为主,常以复合污染形式出现。人们应及时摸清土壤重金属含量状况,采取防治措施,保护生态环境,保障城乡结合带城市化、工业化的稳步、健康、持续发展。

参考文献

- [1] 张雷,秦延文,郑丙辉,等. 丹江口水库迁建区土壤重金属分布及污染评价. 环境科学, 2013, 34(1): 108—115. Zhang L, Qin Y W, Zheng B H, et al. Distribution and pollution assessment of heavy metals in soil of relocation areas from the Danjiangkou Reservoir (In Chinese). Environmental Science, 2013, 34(1): 108—115
- [2] 路子显. 粮食重金属污染对粮食安全、人体健康的影响. 粮食科技与经济, 2011, 36(4): 14—17. Lu Z X. The influence of heavy metal pollution of grain on food security and human health (In Chinese). Grain Science and Technology and Economy, 2011, 36(4): 14—17
- [3] 陈涛,施加春,刘杏梅,等. 杭州市城乡结合带蔬菜地土壤铅铜含量的时空变异研究. 土壤学报, 2008, 45(4): 608—615. Chen T, Shi J C, Liu X M, et al. Spatial-temporal variability of lead and copper contents in vegetable soil in the peri-urban area of Hangzhou City (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(4): 608—615
- [4] 溧水县土壤普查办公室. 江苏省溧水县土壤志. 1985: 17—51. Soil Survey Office of Lishui County. Local soil of Lishui County in Jiangsu Province (In Chinese). 1985: 17—51
- [5] 鲍士旦. 土壤农化分析. 第3版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 20—22. Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis (In Chinese). 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 20—22
- [6] 夏敏,赵炳梓,张佳宝. 基于GIS的黄淮海平原典型潮土区土壤重金属积累研究. 土壤学报, 2013, 50(4): 684—692. Xia M, Zhao B Z, Zhang J B. Gis-based research on soil heavy metal accumulation in a Fluvo-aquic soil area typical of the Huang-Huai-Hai Plain (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2013, 50(4): 684—692
- [7] 吴葆存,王焯,王苏明. 电感耦合等离子体光谱法测定农业地质调查土壤样品中铈的不确定度评定. 岩矿测试, 2006, 25(4): 365—368. Wu B C, Wang Y, Wang S M. Uncertainty evaluation of measurement results of cerium in soil samples from agricultural geological survey by ICP-AES (In Chinese). Rock and Mineral Analysis, 2006, 25(4): 365—368
- [8] 闫书诚,胡子文,冯立. ICP-OES法测成都市三环内表层土壤13种金属元素含量. 化学研究与应用, 2009, 21(7): 1050—1055. Yan S C, Hu Z W, Feng L. Determination of 13 kinds of metal content in surface soil within third ring of Chengdu City by ICP-OES (In Chinese). Chemical Research and Application, 2009, 21(7): 1050—1055
- [9] 李艳. 双道氢化物发生原子荧光光谱法同时测定土壤中的砷和汞. 农业环境与发展, 2004(1): 41—42. Li Y. Dual channel hydride generation atomic fluorescence spectrometry method for simultaneous determination of arsenic and mercury in soil (In Chinese). Agro-Environment & Development, 2004(1): 41—42
- [10] 王红慧,许学宏. 双道原子荧光光谱法同时测定土壤中的砷和汞. 江苏农业科学, 2003(3): 88—90. Wang H H, Xu X H. Simultaneous determination of arsenic and mercury in soil by Dual Channel Atomic Fluorescence Spectrometry (In Chinese). Jiangsu Agricultural Sciences, 2003(3): 88—90
- [11] 汤国安,杨昕. ArcGIS地理信息系统空间分析实验教程. 第2版. 北京: 科学出版社, 2012: 419—454. Tang G A, Yang X. GIS spatial analysis and experiment course of ArcGIS (In Chinese). 2nd ed. Beijing: Science Press, 2012: 419—454
- [12] 宁茂岐,刘洪斌,武伟. 两种取样尺度下土壤重金属空间变异特征研究. 中国生态农业学报, 2007, 15(3): 86—91. Ning M Q, Liu H B, Wu W. Determination of the characteristics of soil heavy metal spatial variability with two soil sampling scales (In Chinese). Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2007, 15(3): 86—91
- [13] 夏学齐,陈骏,廖启林,等. 南京地区表土镉铅含量的空间统计分析. 地球化学, 2006, 35(1): 95—102. Xia X Q, Chen J, Liao Q L, et al. Spatial statistics for cadmium, mercury and lead contents in topsoil of Nanjing (In Chinese). Geochimica, 2006, 35(1): 95—102
- [14] 夏增禄,李森照,李延芳,等. 土壤元素背景值及其研究方法. 北京: 气象出版社, 1987: 295. Xia Z L, Li S Z, Li Y F, et al. Background values and the research method of soil elements (In Chinese). Beijing: China Meteorological Press, 1987: 295
- [15] 国家环境保护总局. 土壤环境质量标准(GB15618 - 1995). 北京: 中国环境科学出版社, 1995. State Environmental Protection Administration of China. Environmental quality standard for soil (GB15618 - 1995). Beijing: China Environmental Science Press, 1995
- [16] 国家农业部. 绿色食品产地环境质量标准(NY/T391 - 2000). 北京: 中国农业出版社, 2000. Ministry of Agriculture of China. Green food-Technical conditions for environmental of area (NY/T391 - 2000). Beijing: China Agricultural Press, 2000

- [17] 国家环境保护总局. 食用农产品产地环境质量评价标准 (HJ/T 332 - 2006). 北京: 中国环境科学出版社, 2006. State Environmental Protection Administration of China. Farmland environmental quality evaluation standards for edible agricultural products (HJ 332 - 2006). Beijing: China Environmental Science Press, 2006
- [18] 柴世伟, 温琰茂, 韦献革, 等. 珠江三角洲主要城市郊区农业土壤的重金属含量特征. 中山大学学报: 自然科学版, 2004, 43(4): 90—94. Cai S W, Wen Y M, Wei X G, et al. Heavy metal content characteristics of agricultural soils in the Pearl River Delta (In Chinese). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2004, 43(4): 90—94
- [19] 李晋昌, 张红, 石伟. 汾河水库周边土壤重金属含量与空间分布. 环境科学, 2013, 34(1): 116—120. Li J C, Zhang H, Shi W. Concentrations of soil heavy metals and their spatial distribution in the surrounding area of Fenhe Reservoir (In Chinese). Environmental Science, 2013, 34(1): 116—120
- [20] Lin Y P, Teng T P, Chang T K. Multivariate analysis of soil heavy metal pollution and landscape pattern in Changhua County in Taiwan. Landscape and Urban Planning, 2002, 62(1): 19—35
- [21] 钱建平, 张力, 刘辉利, 等. 桂林市及近郊土壤汞的分布和污染研究. 地球化学, 2000, 29(1): 94—99. Qian J P, Zhang L, Liu H L, et al. Soil mercury distribution and pollution in urban and suburbs of Guilin (In Chinese). Geochimica, 2000, 29(1): 94—99
- [22] 王军, 陈振楼, 王初, 等. 上海崇明岛蔬菜地土壤重金属含量与生态风险预警评估. 环境科学, 2007, 28(3): 647—653. Wang J, Chen Z L, Wang C, et al. Heavy metal content and ecological risk warning assessment of vegetable soils in Chongming Island, Shanghai City (In Chinese). Environmental Science, 2007, 28(3): 647—653
- [23] 章立佳. 上海城市土壤重金属空间变异结构和分布特征. 上海: 上海师范大学, 2011: 52—56. Zhang L J. Spatial variability and distribution characteristics of soil heavy metals in Shanghai (In Chinese). Shanghai: Shanghai Normal University, 2011: 52—56
- [24] 陈磊, 徐颖, 朱明珠, 等. 秦淮河沉积物中重金属总量与形态分析. 农业环境科学学报, 2008, 27(4): 1385—1390. Chen L, Xu Y, Zhu M Z, et al. Total contents and species of heavy metals in sediment of Qinhuai River (In Chinese). Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(4): 1385—1390
- [25] 李冬林, 金雅琴, 张纪林, 等. 秦淮河河岸带典型区域土壤重金属污染分析与评价. 浙江林学院学报, 2008, 25(2): 228—234. Li D L, Jin Y Q, Zhang J L, et al. Heavy metal soil pollution in the Qinhuai River riparian zone (In Chinese). Journal of Zhejiang Forestry College, 2008, 25(2): 228—234
- [26] 戚洁, 王美娥, 汪自强, 等. 北京市近郊区土壤砷累积特征. 环境科学, 2012, 33(8): 2849—2854. Qi J, Wang M E, Wang Z Q, et al. Accumulation characteristics of arsenic in suburban soils of Beijing (In Chinese). Environmental Science, 2012, 33(8): 2849—2854

SPATIAL-TEMPORAL VARIATION AND SOURCE APPORTIONMENT OF SOIL HEAVY METALS IN PERI-URBAN AREA —A CASE STUDY OF ZHETANG TOWN, NANJING

Fu Chuancheng¹ Wang Wenyong¹ Pan Jianjun^{1†} Wang Hengqin¹ Yin Zhengyu²

(1 College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

(2 College of Public Administration, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract Peri-urban areas are not only a buffer protecting the zoology, environment, and climate of a city, but also a supplier of large amounts of food to city residents and a dump site for disposal of city waste and garbage as well. Recently, the peri-urban areas of this country are facing an increasingly serious problem of soil heavy metal pollution due to rapid development of urbanization and industrialization of the areas. Therefore, it is very urgent to conduct investigations of soil heavy metal pollution in the areas. A case study of Zhetang Town of Nanjing was carried out with a view to exploring status quo, spatio-temporal variation and source apportionment of the soil heavy metal pollution in the peri-urban area. A total of 109 soil samples were collected in 2012 and 21 in 2002 from the topsoil layer for analysis of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. With the aid of the GIS spatial analysis technology and related standards for soil heavy metal contents as reference, such as natural background values, green standard, Criteria Grade I and II, status quo and spatio-temporal variation of the pollutions of the 8 soil heavy metals were analyzed. Probable sources of the soil heavy metals were also apportioned through Pearson's correlation and principal component analysis. Results show that continuous accumulation of the soil heavy metals accompanied urban expansion and industrial development of the city of Nanjing. The average content of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn in Zhetang Town was 14.0, 0.20, 77.6, 44.7, 0.17, 33.9, 36.2 and 103.7

mg kg⁻¹, respectively. Most of the area was lower than the criteria of the Green Standard in heavy metals concentration, and only a very few regions maintained their background values. So, safety of agricultural produce was not a problem at the time of the study. The area of the soil with excessive heavy metals content is increasing with each passing day, gradually expanding from the urban outwards to surrounding farmlands and woodlands in the suburbs. Compared with 2002, 2012 witnesses varying extent of heavy metal accumulation in most of the area. The concentration of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn increased at a rate of 56.91%, 61.06%, 6.07%, 60.15%, 38.69%, 19.94%, 23.92% and 56.17%, respectively. Areas intense in human activity like down town area, villages and buffer zones along traffic ways, were high in heavy metals concentration, while the concentrations declined gradually outwards, forming a downward gradient towards peripheral areas and rural areas. Cd, Cr, Cu, Ni and Zn were concentrated mostly in the urban area and around factory sites; Cd, along river banks; Hg and Pb alongside traffic arteries, and As in towns and villages. Cr, Cu, Ni and a part of Zn probably came from urbanization construction and discharge of waste water, slag and gases from industrial production, which kept on expanding in scale; Hg, Pb and part of Zn from heavy traffic on highways and operation of the Lukou Airport, where so many flights a day generated large volumes of exhaust from the jet engines and dust from tire abrasion; Cd and part of Zn from urban construction and expansion, and development of fishery in the Qinhuai River, which is an important economic sector of Zhetang town; As from livestock and poultry breeding, discharge of sewage and application of sludge as manure. Through the case study of Zhetang Town, it is not difficult to find the characters and trends of the heavy metals pollution in the peri-urban areas of Nanjing. The soil environment of that region was deteriorating in the process of urbanization and industrialization. The existence of heavy metals in the soil is often accompanied by environmental pollution, of which its sources are complex but ultimately attributed to various intense human activities. It is essential and urgent for scientists to determine the status of soil heavy metals, where they come from and what kind of countermeasures should be taken as soon as possible to protect the ecological environment and assure steady, healthy and sustainable development of the peri-urban areas in the country.

Key words Nanjing; Peri-urban area; Soil; Heavy metal; Spatial-temporal variability; Source apportionment

(责任编辑:陈德明)