

DOI: 10.11766/trxb202206130187

邓源, 樊亚男, 吴秋梅, 胡文友, 俞越明, 王华, 朱春梧, 李汛, 田康, 黄标. 基于便携式 X 射线荧光光谱速测的设施菜地土壤重金属污染诊断与评价[J]. 土壤学报, 2024, 61 (1): 174–186.

DENG Yuan, FAN Yanan, WU Qiumei, HU Wenyu, YU Yueming, WANG Hua, ZHU Chunwu, LI Xun, TIAN Kang, HUANG Biao. Rapid Diagnosis and Assessment of Heavy Metal Pollution in Greenhouse Vegetable Production Soils Based on Portable X-ray Fluorescence Spectroscopy[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61 (1): 174–186.

基于便携式 X 射线荧光光谱速测的设施菜地土壤重金属污染诊断与评价*

邓 源^{1, 2}, 樊亚男¹, 吴秋梅¹, 胡文友^{1†}, 俞越明², 王 华^{2†},
朱春梧³, 李 汛³, 田 康¹, 黄 标¹

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 2. 河海大学环境学院, 南京 210098; 3. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘 要: 土壤重金属污染快速诊断与评价是污染防控与风险管理的前提。以广东省典型设施蔬菜产地土壤为研究对象, 采用便携式 X 射线荧光光谱法(portable X-ray fluorescence spectroscopy, PXRF)原位快速获取土壤重金属(镉(Cd)、铜(Cu)、铬(Cr)、铅(Pb)、锌(Zn)、砷(As)、镍(Ni)及汞(Hg))含量, 在传统实验室方法验证 PXRF 的准确性和稳定性的基础上, 对广东省设施菜地表层土壤重金属的污染状况进行快速诊断, 并对土壤重金属污染风险进行评价。结果表明:(1)异位 PXRF 法对土壤 Cd、Cu、Cr、Pb、Zn、As 及 Ni 的测定值与传统实验室方法测定值极显著相关($P<0.01$), 土壤 Pb 和 As 含量的 PXRF 原位测定值与传统实验室方法测定值极显著相关($P<0.01$); (2)土壤含水量为 $150\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 200\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, Cr、Pb、Zn 和 As 的 PXRF 原位测定值与实验室测定值的相关性达到了极显著水平($P<0.01$); (3)土壤 Cd 和 Cu 的超标现象较为突出, 其点位超标率分别为 20.9%和 10.0%。设施菜地土壤 Cd 的平均含量为 $0.21\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 约为露天农田土壤的 1.2 倍。珠江三角洲地区设施土壤中各重金属的含量整体较其他地区高; (4)土壤 Cd、Cu、Cr、Pb、Zn、As、Ni 及 Hg 的单项污染指数均小于 1, 由高到低依次为 $\text{Cd}>\text{Cu}>\text{Pb}>\text{Zn}>\text{Cr}>\text{As}>\text{Ni}>\text{Hg}$, 内梅罗综合污染指数的均值为 0.69。就整体平均值而言, 土壤重金属污染程度处于清洁水平。PXRF 实现了广东省设施菜地土壤重金属污染的快速诊断, 并快速识别出 Cd 和 Cu 为设施菜地污染风险较高的潜在污染元素, 研究结果可为设施农业土壤重金属污染快速诊断与评价提供方法和数据支撑。

关键词: 便携式 X 射线荧光光谱法; 设施农业; 快速检测; 空间分布; 风险评价

中图分类号: X833 **文献标志码:** A

* 广东省重点研发计划项目(2020B0202010006)、中国博士后科学基金资助项目(2021M703301)和中国科学院青年创新促进会会员项目(2019312)资助 Supported by the Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province, China (No.2020B0202010006), the Postdoctoral Science Foundation of China (No. 2021M703301), and the Youth Innovation Promotion Association of the Chinese Academy of Sciences (No. 2019312)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: wyhu@issas.ac.cn; wanghua543543@163.com

作者简介: 邓 源(1998—), 女, 青海海东人, 硕士研究生, 主要从事区域土壤重金属污染快速检测与评价研究。E-mail: dy18262629259@163.com

收稿日期: 2022-06-13; 收到修改稿日期: 2022-09-09; 网络首发日期(www.cnki.net): 2022-11-09

Rapid Diagnosis and Assessment of Heavy Metal Pollution in Greenhouse Vegetable Production Soils Based on Portable X-ray Fluorescence Spectroscopy

DENG Yuan^{1,2}, FAN Yanan¹, WU Qiumei¹, HU Wenyong^{1†}, YU Yueming², WANG Hua^{2†}, ZHU Chunwu³, LI Xun³, TIAN Kang¹, HUANG Biao¹

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. State Key Laboratory of Soil & Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: 【Objective】Guangdong is a major province of vegetable production and consumption in China, and is also an important vegetable production base for Hong Kong, Macao, and the ‘Southern Vegetables and Northern Transportation’. Therefore, rapid diagnosis and assessment of soil heavy metal pollution is the premise of soil pollution prevention and control and risk management. This study aimed to investigate the applicability of *in situ* and *ex situ* portable X-ray fluorescence spectroscopy (PXRF) for rapid detection of heavy metals in greenhouse vegetable production soils of Guangdong Province and to diagnose and evaluate heavy metal pollution in greenhouse vegetable production soils based on portable X-ray fluorescence spectroscopy. 【Method】A total of 110 greenhouse vegetable production soil sampling sites and 26 open-field soil sampling sites were set up in the study area. PXRF was used *in situ* to rapidly detect soil heavy metal contents (Cd, Cu, Cr, Pb, Zn, As, Ni and Hg). The accuracy of the PXRF method was verified by analyzing the correlation between the values of soil heavy metals measured by the PXRF and the traditional laboratory analysis and based on this, the soil heavy metal pollution status was quickly diagnosed. The risk of soil heavy metal pollution was evaluated by the single factor pollution index and the Nemerow composite pollution index method. 【Result】The results indicated that: (1) the concentrations of Cd, Cu, Cr, Pb, Zn, As and Ni detected by the *ex situ* PXRF method were significantly correlated with those determined by traditional laboratory methods ($P < 0.01$), and the R^2 were 0.69, 0.50, 0.56, 0.58, 0.47, 0.54 and 0.62, respectively. Also, the results of *in situ* determination of Pb and As in soil by the PXRF method were significantly correlated with those by traditional laboratory methods ($P < 0.01$), and the R^2 were 0.73 and 0.74, respectively. (2) When the soil moisture content was 150 g·kg⁻¹-200 g·kg⁻¹, the results of *in situ* determination of Cr, Pb, Zn and As in soil by the PXRF method were significantly correlated with those by traditional laboratory methods ($P < 0.01$), and the R^2 were 0.77, 0.94, 0.72 and 0.93, respectively. (3) Soil Cd and Cu pollutions were prominent in greenhouse vegetable production soils of Guangdong Province. The point exceeding rates were 20.9% and 10.0%, respectively, according to the Soil Environmental Quality Risk Control Standard for Soil Contamination of Agricultural Land (GB 15618-2018). In addition, the average content of Cd in greenhouse vegetable production soil was 0.21 mg·kg⁻¹, which was 1.2 times greater than that in open-field soil. The contents of Cd, Cu, Cr, Pb, Zn, As and Ni in the greenhouse vegetable production soil in the Pearl River Delta were generally higher than those in other areas. (4) The single pollution index of Cd, Cu, Cr, Pb, Zn, As, Ni and Hg were all less than 1, and the order was Cd > Cu > Pb > Zn > Cr > As > Ni > Hg. The mean value of the Nemerow comprehensive pollution index was 0.69. From the overall average, the degree of soil heavy metal pollution was at a clean level. 【Conclusion】In summary, PXRF is an effective method for the rapid diagnosis of heavy metal pollution in greenhouse vegetable production soils in Guangdong Province. Furthermore, Cd and Cu can be quickly identified as the primary pollution elements with high risk in greenhouse vegetable production soils of Guangdong Province. The results of this study will serve as a reference for the evaluation of soil environmental quality and sustainable development of greenhouse agriculture.

Key words: Portable X-ray fluorescence spectroscopy (PXRF); Greenhouse agriculture; Rapid detection; Spatial distribution; Risk assessment

设施农业是一种高产出、高效益的现代农业方式，克服了北方冬春季和南方夏秋季“两个淡季”

的蔬菜生产技术难题,解决了蔬菜周年均衡供应的问题,也在促进农民增收和高效利用农业资源等方面做出了重要贡献^[1]。设施农业具有复种指数高、物料投入大和环境封闭等特点,加之施肥和耕作管理不当,设施土壤次生盐渍化、酸化和重金属污染等问题日益突出^[2-3]。重金属累积已严重影响设施土壤的可持续利用,设施蔬菜重金属超标问题也日益凸显,食品安全面临威胁。土壤中累积的重金属可能通过食物链或者环境暴露等方式传递并累积,最终危害人体健康^[4]。因此,开展设施农业土壤重金属快速诊断及风险评估的相关研究,对设施土壤重金属污染防治、保障蔬菜安全生产和设施农业持续发展意义重大。

现阶段土壤重金属含量的检测主要采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和原子荧光光谱(AFS)等传统实验室方法,但该方法通常检测费用高、周期长、耗时耗力,无法实现土壤重金属的快速检测^[5]。随着光谱技术的发展,便携式X射线荧光光谱(portable X-ray fluorescence spectroscopy, PXRF)技术逐渐被应用于土壤重金属污染的快速诊断与评价。PXRF方法主要基于元素特征谱线的波长及强度信息实现元素的定性和定量分析^[6],该技术能快速采集数据、结果可靠、成本低,是当前重金属快速检测中较为常见的技术^[7],被广泛应用于矿物勘探、环境评价和考古分析^[8-10]。但其测定精度受含水量、粒径、样品厚度、土壤类型及检测时间等因素的影响^[11-12],其中土壤含水量是影响PXRF测定精度的主要因素之一^[13]。目前的研究给出的PXRF检测精度较好的水分范围太过宽泛,关于土壤含水量对PXRF原位检测精度具体影响的相关研究也相对较少。快速诊断和评价土壤重金属污染风险对正确认识土壤污染状况、保护土壤环境质量和人体健康有着重要意义^[14]。

本文以广东省典型设施菜地土壤为研究对象,结合原、异位PXRF法和传统实验室方法对土壤中重金属含量进行快速检测,分析原、异位PXRF法快速诊断土壤重金属污染的可行性,继而采用综合污染指数法对土壤重金属污染风险进行评价。研究结果可为设施农业土壤重金属污染快速诊断与评价提供技术手段,服务设施农业土壤环境质量评价及设施农业健康可持续发展。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

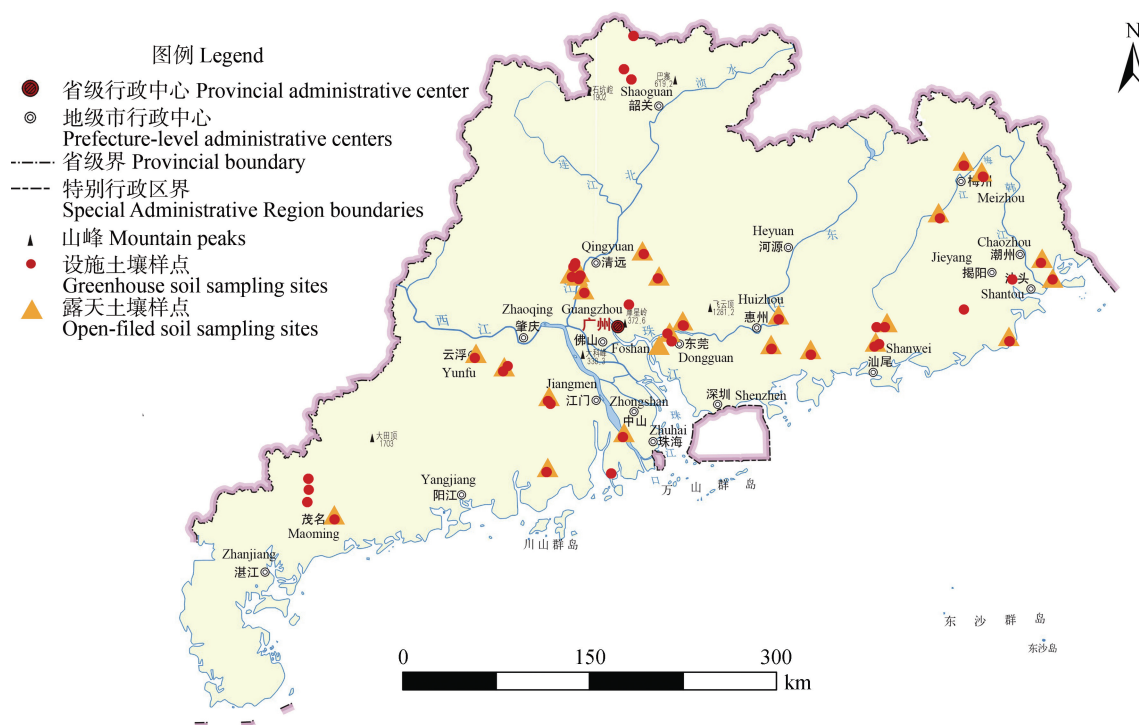
广东省是我国蔬菜生产和消费大省,同时也是重要的供港澳和“南菜北运”蔬菜生产基地^[15]。广东省地处中国大陆最南部,全境位于20°13'N~25°31'N, 109°39'E~117°19'E,属东亚季风区,雨热同季,降水主要集中于4—9月,全省年均降水量1 777 mm,年均气温22.3℃;地貌类型复杂多样,地势大体上呈北高南低,山地和丘陵面积占全省总面积1/2以上。其土壤类型分布与纬度变化相一致,自北向南依次分布着红壤、赤红壤和砖红壤^[16],土壤整体呈酸性,pH均值在5.5左右。广东省经济发达,但发展极不平衡,经济发达区及人口主要集中在珠江三角洲(珠三角)区域。

1.2 土壤样品采集与分析

综合考虑广东省设施蔬菜产地分布、土壤类型、土地利用方式、种植年限、设施蔬菜生产基地特点等因素设置了110个代表性设施大棚采样点,26个露天农田采样点(图1)。为了提高样品的代表性,采样时按照等量、随机和多点混合的原则采集采样田块表层0~20 cm的土壤样品。设施大棚以长方形地为主,采取Z字形和五点采样法进行取样,采集土壤样品时,使用GPS定位至样点坐标位置,使用PXRF(XL5, Thermo Scientific Niton, 美国)对土壤进行原位测定后,将土样混匀、缩分至1~2 kg装袋送至实验室,经室内自然风干,剔除杂物,研磨后过10目和100目筛备用。

土壤pH采用玻璃电极法测定,称取过10目筛的土样2.5 g于烧杯中,加无CO₂的蒸馏水12.5 mL(1:5土水比溶液),电磁搅动器搅拌1 min使水和土充分混合,静置30 min后,用pH计(PHS-3C, 上海)测定土水界面的pH。土壤有机质使用重铬酸钾氧化外加热法测定,土壤含水量的测定使用烘干法。

为了对比原位、异位PXRF法对土壤重金属的检测效果,进一步探究原位条件下土壤水分对PXRF检测效果的影响。在野外采样过程中使用PXRF对土壤重金属含量进行原位测定,对仪器进行校正后,将样品装入自封袋中后置于X射线发射口直接测试,每个样品测定三次,测定时间为每次90 s,测



注：该图基于自然资源部标准地图服务网站下载的审图号为 GS (2019) 3333 号的标准地图制作，底图无修改，下同。Note: The map is made based on the standard map with the approval number GS (2019) 3333 downloaded from the standard map service website of the National Administration of Surveying, Mapping and Geographic Information, and the base map is not modified, and the same as below.

图 1 研究区及土壤采样点分布图

Fig. 1 Spatial distribution of soil sampling sites in the study area

得数据通过专用软件以 Excel 表格的形式输出，结合土壤含水量对数据进行水分校正后用于分析。样品带回实验室进行预处理后进行异位 PXRF 测定，取 1 g 过 100 目筛的风干土样置于样品杯，压片后放入 PXRF (E-Max 500, XOS, 美国) 仪器内，测量时间设置为 300 s。PXRF 方法检测限基于重复 10 次测定空白标样 SiO₂ 结果计算得出，为了保障测试结果的准确性和稳定性，测定过程中加入土壤成分分析标准物质 (GSS1~GSS8) 进行质量监控，同时每 20 个检测样品中抽取 1 个样品作为平行样。

传统实验室方法检测土壤重金属时，Zn、Pb、Cr、Cu、Ni 和 Cd 的含量用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS; X7, Thermo Scientific, 美国) 测定，As 和 Hg 的含量用原子荧光分光光度计 (AFS; AFS-820, 北京) 测定。测定过程中加入标准样品 GSS-33、GSS-37、GSS-38 和 GSS-39 进行质量监控，同时每 20 个检测样品中抽取 1 个样品作为平行样。上述四个标准样品中 As、Hg、Cd、Cr、Cu、Ni、

Pb 和 Ni 的回收率均值分别为 100%、102%、106%、101%、105%、103%、103% 和 102%。

1.3 土壤重金属污染评价方法

结合单因子污染指数和内梅罗综合污染指数^[17]对研究区设施菜地土壤重金属污染状况进行评价。其计算公式分别为：

$$SPI = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

式中，SPI 为重金属的单项污染指数； C_i 为待测土壤重金属 i 的浓度， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ； S_i 为重金属 i 的标准值， $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，本研究参照《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准（试行）》(GB5618-2018)^[18]中规定的农用地土壤污染风险筛选值为评价标准。单项污染指数的分级标准为：SPI ≤ 1，无污染；1 < SPI ≤ 2，轻度污染，2 < SPI ≤ 3，中污染；SPI > 3 重污染。

$$NCPI = \sqrt{\frac{(SPI_{me})^2 + (SPI_{max})^2}{2}} \quad (2)$$

式中, NCPI 为重金属综合污染指数; SPI_{me} 每种重金属单项污染指数的平均值; SPI_{max} 是每种重金属单项污染指数的最大值。综合污染指数的分级标准为: $NCPI \leq 0.7$, 清洁; $0.7 < NCPI \leq 1$, 尚清洁; $1 < NCPI \leq 2$, 轻污染; $2 < NCPI \leq 3$, 中污染; $NCPI > 3$, 重污染。

1.4 数据处理与分析

采用 Excel 2016、SPSS 23.0 和 Origin 2021 进行统计分析和相关性分析并绘图, 相关性分析采用皮尔森 (Pearson) 双侧检验。采用 Arc GIS 10.7 软件绘制土壤采样点分布、土壤重金属含量和污染风险的空间分布图。

2 结果

2.1 PXRF 快速检测土壤重金属的准确性及稳定性评价

土壤重金属含量的原位、异位 PXRF 测定值与传统实验室测定值之间的相关性如图 2 所示。原位、异位 PXRF 法下研究区土壤中 As、Pb 和 Zn 的测定值均与实验室检测浓度极显著相关 ($P < 0.01$); 对土壤中 Cr、Cu、Cd 及 Ni 含量的测定中, 异位 PXRF 的测定值与实际浓度的相关性也达到了极显著相关 ($P < 0.01$)。传统实验室方法测定与 PXRF 法原位测定的 Pb、Zn 和 As 含量间的 R^2 分别为 0.73、0.23 和 0.74, 与异位 PXRF 法测定的 Cd、Cu、Cr、Pb、Zn、As 及 Ni 含量间的 R^2 分别为 0.69、0.50、0.56、0.58、0.47、0.54 和 0.62。基于以上结果, 以线性拟

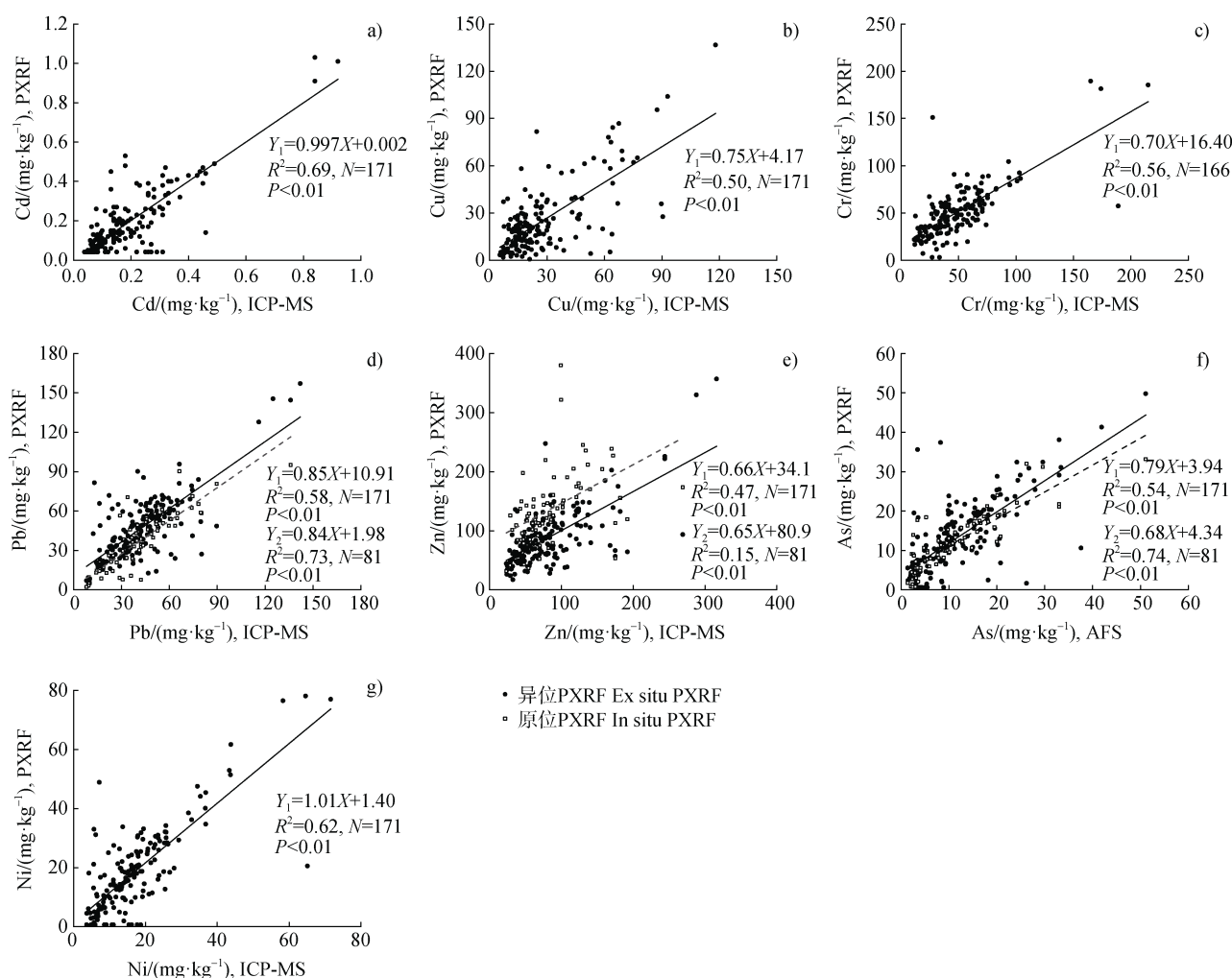


图 2 土壤重金属的便携式 X 射线荧光光谱(PXRF)原位、异位测定值与传统实验室测定值之间的相关性

Fig. 2 Correlations between concentrations of heavy metals measured by in situ portable X-ray fluorescence spectroscopy (PXRF), ex situ PXRF and laboratory analysis

合 $R^2>0.5$ 作为采用 PXRF 法测定数据的筛选条件, 最终确定后续研究内容中 As 和 Pb 含量采用原位 PXRF 测定值, Cu、Cd 和 Ni 的含量采用异位 PXRF 测定值, Cr、Zn 和 Hg 含量采用常规实验室方法测定值。

2.2 土壤含水量对 PXRF 快速检测精度的影响

为了明确 PXRF 原位测定过程中土壤含水量对 PXRF 快速检测精度的影响, 对不同水分梯度上原位 PXRF 测定值与传统实验室测定值之间的相关性进行分析(表 1)。原位条件下土壤含水量低于 $150\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 原位 PXRF 法对土壤中 As 和 Pb 的测定值与传

统实验室方法测定值极显著相关 ($P<0.01$), R^2 分别为 0.95 和 0.82。土壤含水量为 $150\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 200\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, Cr、Pb、Zn 和 As 的 PXRF 原位测定值与实验室方法测定值的相关性达到了极显著相关 ($P<0.01$), R^2 分别为 0.77、0.94、0.72 和 0.93。土壤含水量为 $200\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 250\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, Pb、Zn 和 As 的 PXRF 原位测定值与实验室测定值极显著相关 ($P<0.01$), R^2 分别为 0.88、0.77 和 0.89。土壤含水量高于 $250\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, Cr、Pb 和 As 的 PXRF 原位测定值与实验室测定值间的相关性达到了极显著相关 ($P<0.01$), R^2 分别为 0.93、0.85 和 0.92。

表 1 不同土壤含水量条件下原位 PXRF 测定值与传统实验室测定值的相关性 (决定系数, R^2)

Table 1 The correlation between the heavy metals measured by in situ PXRF and laboratory analysis under different soil moisture (coefficient of determination, R^2)

	<150 g·kg ⁻¹ (N=12)	150~200 g·kg ⁻¹ (N=41)	200~250 g·kg ⁻¹ (N=14)	>250 g·kg ⁻¹ (N=14)
Cu	-0.031	0.168	0.148	0.272
Cr	0.075	0.767**	0.106	0.928**
Pb	0.816**	0.939**	0.883**	0.854**
Zn	0.340	0.719**	0.765**	0.049
As	0.948**	0.933**	0.886**	0.917**

注: **表示 $P<0.01$ 。Note: ** indicates $P<0.01$.

2.3 设施菜地土壤重金属的累积与分布特征

广东省设施菜地土壤性质和重金属含量结果如表 2 所示。设施土壤中有有机质 (OM) 的含量为 $24.71\pm 11.65\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, pH 为 6.06 ± 1.01 。参照《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB5618—2018) [18] 中规定的农用地土壤污染风险筛选值, Cd、Cu、Cr、Pb、Zn、As 和 Ni 的点位超标率分别为 20.90%、10.00%、4.55%、4.55%、3.64%、2.73% 和 2.00%, 存在重金属超标的点位共有 36 个。其中 Cd 的超标率最大, 其超标点位共有 23 个, 约占重金属超标点位的 64%。以上 8 种重金属的变异系数均大于 36%, 呈现高等变异性。

粤东地区设施菜地土壤中 Zn 含量较露天农田土壤中的平均含量高 24.00%, Cd、Cu、Cr、Pb、As、Ni、Hg 和有机质含量与露天农田土壤中的平均含量相当。粤西地区设施土壤中 Cd、Cr、Hg 及有机质含量分别较露天农田土壤中的含量高 55.56%、219.54%、20.00% 和 32.83%。珠三角地区设施菜地

土壤中 Cu、Zn 和 Ni 含量分别较露天农田土壤中的含量高 34.60%、10.85% 和 21.63%, Cr、Pb、As、Hg 和有机质含量与露天农田土壤中的含量大致相当; 粤东地区设施土壤中 Zn 和 Hg 含量较其他地区高, 而粤西地区设施土壤中 Cr 含量较高, 其他元素的含量在三大区域间差别不明显。

研究区设施土壤重金属的空间分布如图 3 所示。设施菜地土壤中 As 含量整体小于 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 珠三角地区少数点位 (东莞、佛山市) 土壤 As 含量较为突出, 达到了 $40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Pb 含量整体小于 $70\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分布特点与 As 相似, 最高点含量超过 $120\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤 Cu 含量大于 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的样点主要分布于珠三角和粤东地区。珠三角和粤东地区设施菜地土壤中 Zn 含量较其他地区高, 最高点含量达 $316\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 位于广东省东部的汕头市。多数样点土壤 Cd 浓度小于 $0.30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 珠三角和粤北地区 Cd 含量大于 $0.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的样点较多, 但 Cd 含量最高的点在粤东地区的汕头市, 其含量高达 $1.03\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

表 2 研究区设施菜地土壤性质和重金属含量特征

研究区 The study area	pH		OM/ (g·kg ⁻¹)		Cd/ (mg·kg ⁻¹)		Cu/ (mg·kg ⁻¹)		Cr/ (mg·kg ⁻¹)	
	设施 ^①	露天 ^②	设施 ^①	露天 ^②	设施 ^①	露天 ^②	设施 ^①	露天 ^②	设施 ^①	露天 ^②
粤东 Eastern Guangdong	6.31 ± 1.06	6.57 ± 0.85	24.01 ± 6.48	23.96 ± 11.25	0.20 ± 0.27	0.16 ± 0.15	31.23 ± 26.84	32.54 ± 24.37	55.28 ± 48.10	63.73 ± 50.58
粤西 Western Guangdong	6.12 ± 1.06	5.40 ± 0.21	27.47 ± 9.16	20.68 ± 3.10	0.14 ± 0.08	0.09 ± 0.02	24.29 ± 12.41	19.69 ± 12.24	164.47 ± 203.40	51.47 ± 21.21
珠江三角洲 Pearl River Delta	5.98 ± 0.99	6.04 ± 1.01	25.35 ± 14.57	20.07 ± 6.83	0.21 ± 0.13	0.21 ± 0.12	30.11 ± 25.33	22.37 ± 11.55	48.67 ± 25.54	46.34 ± 16.35
总体 Total	6.06 ± 1.01	6.12 ± 0.97	24.71 ± 11.65	21.21 ± 8.23	0.21 ± 0.18	0.18 ± 0.13	29.17 ± 23.57	24.90 ± 16.88	63.04 ± 79.09	51.67 ± 31.24
研究区 The study area	Pb/ (mg·kg ⁻¹)		Zn/ (mg·kg ⁻¹)		As/ (mg·kg ⁻¹)		Ni/ (mg·kg ⁻¹)		Hg/ (mg·kg ⁻¹)	
	设施 ^①	露天 ^②	设施 ^①	露天 ^②	设施 ^①	露天 ^②	设施 ^①	露天 ^②	设施 ^①	露天 ^②
粤东 Eastern Guangdong	27.09 ± 19.67	32.43 ± 14.08	125.13 ± 70.32	100.91 ± 67.71	6.59 ± 4.17	8.56 ± 4.49	18.68 ± 22.86	22.55 ± 13.83	0.16 ± 0.12	0.19 ± 0.14
粤西 Western Guangdong	25.49 ± 10.74	30.34 ± 7.93	53.72 ± 21.48	59.97 ± 5.72	7.05 ± 3.46	10.37 ± 9.82	15.06 ± 7.29	16.00 ± 6.80	0.12 ± 0.008	0.10 ± 0.02
珠江三角洲 Pearl River Delta	39.53 ± 30.93	38.84 ± 15.87	80.63 ± 42.57	72.74 ± 26.75	12.64 ± 9.10	13.31 ± 7.28	20.92 ± 14.29	17.20 ± 10.16	0.11 ± 0.05	0.11 ± 0.04
总体 Total	34.25 ± 25.77	36.19 ± 15.14	88.63 ± 53.51	79.19 ± 43.66	10.85 ± 8.13	11.69 ± 7.28	19.83 ± 16.06	18.56 ± 11.31	0.13 ± 0.08	0.13 ± 0.09

注：表中数值为各项指标的“平均值 ± 标准差”。OM，有机质。Note: Each value in the table is the mean ± standard deviation of each indicator. OM, organic matter. ① Greenhouse, ② Open-field.

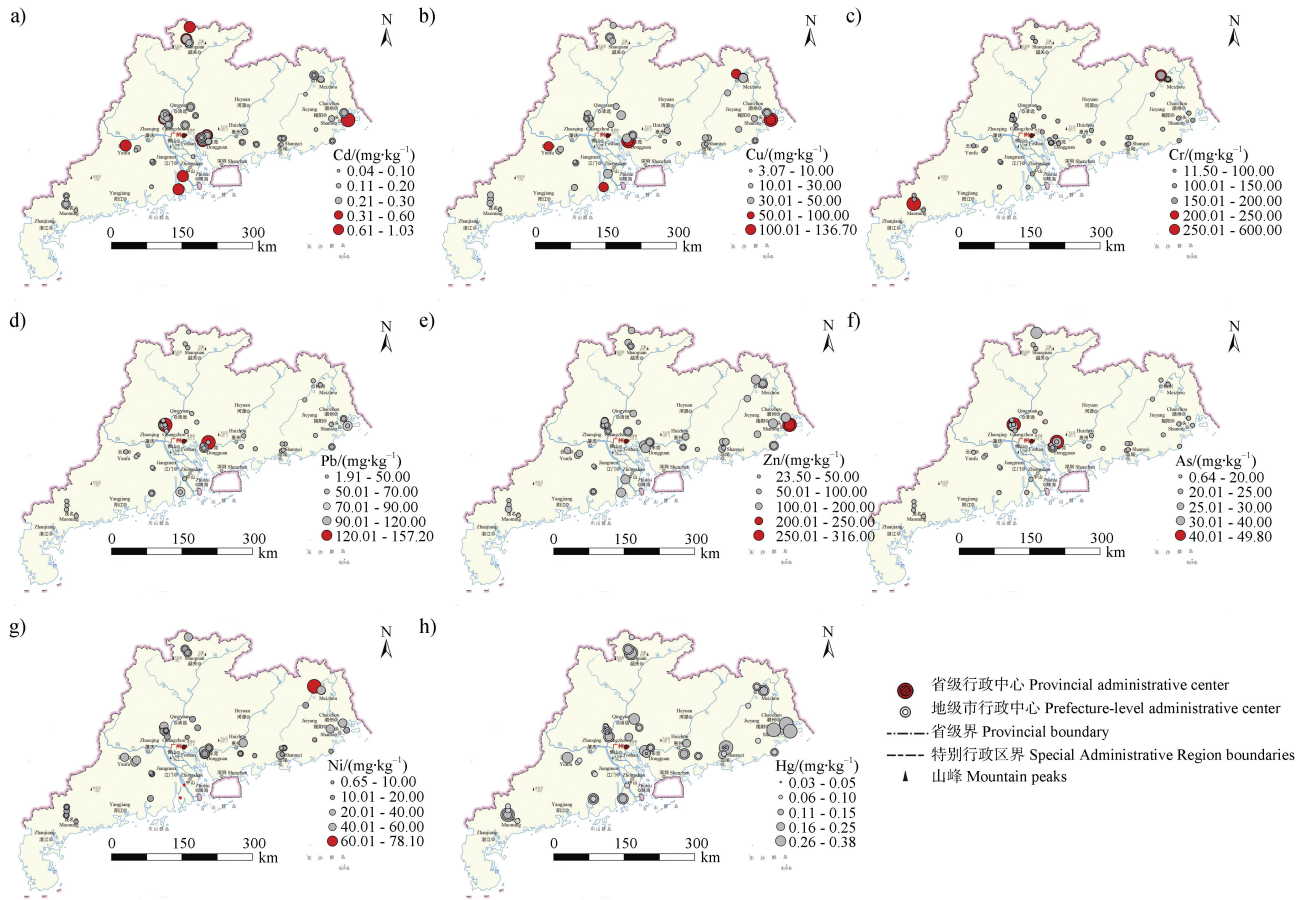


图3 研究区设施菜地土壤重金属空间分布特征

Fig. 3 Spatial distribution of heavy metals in greenhouse vegetable production soils of the study area

广东省设施土壤中 Ni、Cr 和 Hg 的含量整体较低，其含量最高的点分别在粤东地区的梅州市、汕头市和粤西地区茂名市，其最高点含量分别为 78.10、6.00 和 $0.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。综合而言，珠三角地区设施土壤中 Cu、Zn、Ni、Cr、Cd、As 和 Pb 含量整体较高，粤东地区的 Cu、Zn、Ni 含量较高，而粤北地区的 Cd 和粤西地区的 Cr 含量整体较高。

2.4 设施菜地土壤重金属污染风险评价

研究区土壤设施菜地重金属的单项污染指数结果如图 4 所示，土壤 Cd、Cu、Cr、Pb、Zn、As、Ni 及 Hg 的单项污染指数分别为 0.67 ± 0.52 、 0.49 ± 0.39 、 0.38 ± 0.52 、 0.46 ± 0.27 、 0.41 ± 0.26 、 0.36 ± 0.28 、 0.23 ± 0.16 和 0.08 ± 0.06 。8 种重金属的单项污染指数按照大小依次为 $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Hg}$ ，就整体平均值而言，重金属污染程度均属于无污染水平。土壤存在 Cd、Cu、Cr、Pb、Zn 和 As 轻度污染的样点比例分别为 18.18%、9.09%、1.82%、4.55%、3.64% 和 3.64%，分别有 18.2%、0.91%

和 0.91% 的样点存在 Cd、Cu 和 Cr 的中度污染，0.91%

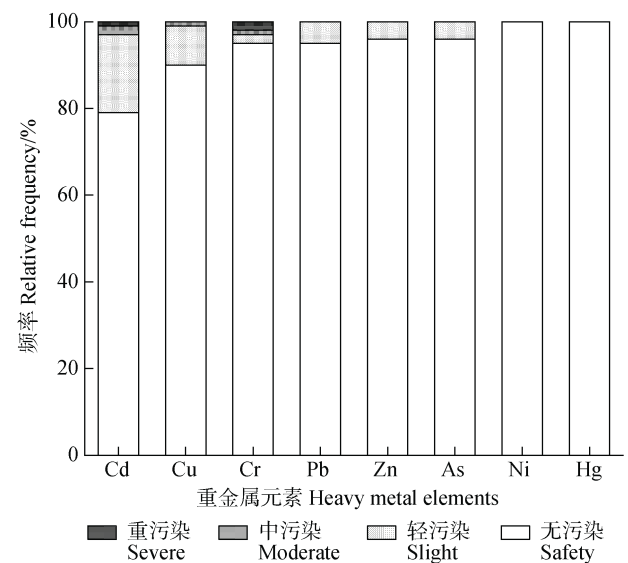


图4 研究区设施菜地土壤重金属单项污染指数频率分布

Fig. 4 Frequency distribution of single factor pollution index of heavy metals in greenhouse vegetable production soils of the study area

和 18.2% 的土壤样点上 Cd 和 Cr 的污染程度达到了重度污染水平。

研究区设施菜地土壤重金属内梅罗综合污染指数的空间分布如图 5 所示。设施菜地土壤重金属内梅罗综合污染指数的均值为 0.69, 表明广东省设施菜地表层土壤重金属总体污染程度处于清洁水平,

其中清洁、尚清洁、轻度污染和中度污染的比例分别为 61.82%、21.82%、11.81% 和 4.55%, 达到污染级别的土壤样点占总点位的 16.36%。珠三角、粤东和粤西地区部分点位土壤重金属综合污染程度为轻度污染, 粤东和粤西地区部分点位重金属综合污染程度达到了中度污染水平。

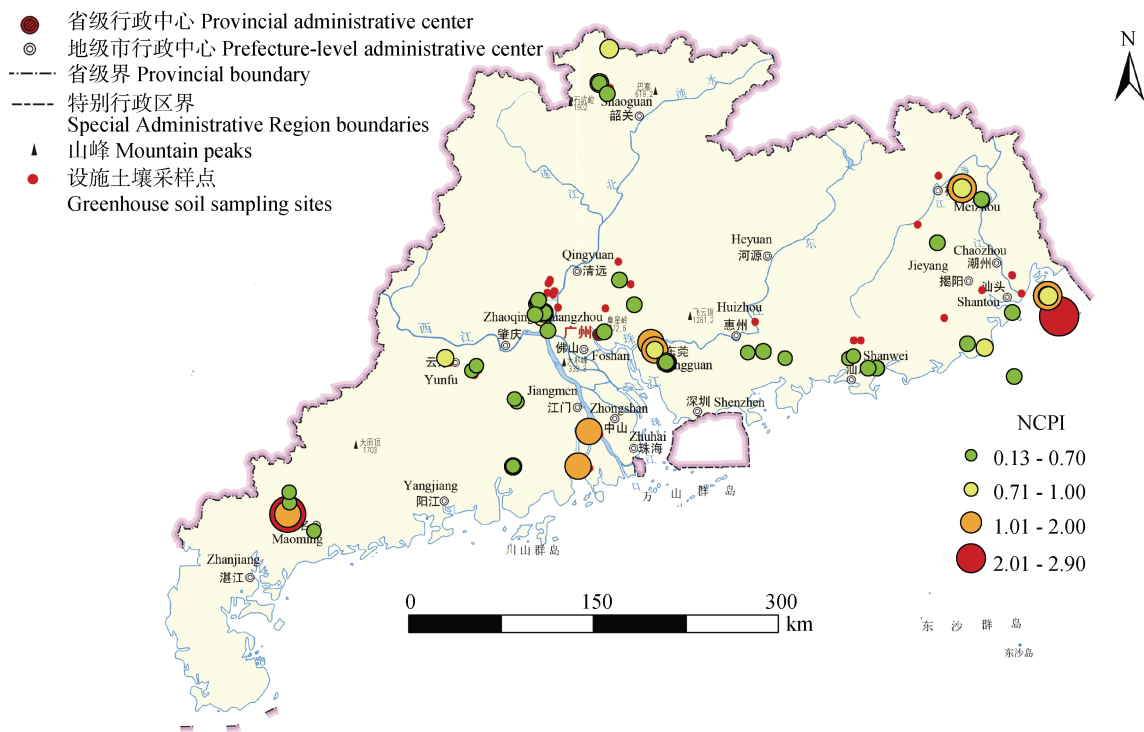


图 5 研究区设施菜地土壤重金属内梅罗综合污染指数 (NCPI) 空间分布

Fig. 5 Spatial distribution of Nemerow composite pollution index (NCPI) of heavy metals in greenhouse vegetable production soils of the study area

3 讨 论

3.1 PXRF 方法的适用性及土壤含水量对重金属检测精度的影响

传统实验室方法和原位、异位 PXRF 法对研究区土壤重金属测定结果的相关性分析表明: 异位 PXRF 方法对土壤中 Cd、Cu、Cr、Pb、Zn、As 和 Ni 的检测结果良好, 原位 PXRF 方法也可满足对土壤中 Pb、Zn 和 As 污染状况的快速诊断需求。万梦雪等^[9]和邝荣禧等^[10]对土壤标准物质中 Cd、Cr、Pb、Zn、As 和 Ni 的 PXRF 测定值与标准值的相关性研究也得出了相似的结论。但 PXRF 对 Cd、Ni 和 Hg 的检测限高于研究区部分土壤样品中的含量, 而且 Cu 的原位 PXRF 检测值与实际浓度的相关性不显著。这是因为 PXRF 检测土壤中重金属的

精度受土壤类型、粒径、含水量、样品厚度、污染物浓度及测试时间等因素的综合影响^[19-20]。其中土壤含水量是影响 PXRF 检测精度的重要因素^[13], 因为样品裂隙和空隙中的水分吸收 X 射线的能力较强, 样品元素的特征 X 射线强度会随水分的增加而降低。其次, 随着样品含水量的增加, 源散射的初级 X 射线强度会增加, 这两种机制会使分析元素特征 X 射线的净峰面积减少, 从而导致检测精度和准确性降低^[21]。本研究发现 PXRF 法对土壤重金属的异位测定值与传统实验室测定值的相关性更好 (图 2), 这是因为 PXRF 异位分析之前对土壤样品进行的一系列预处理会显著减弱土壤水分和均匀性等土壤基质效应对测定精度的影响^[22-23], 这进一步证实了土壤含水量对于 PXRF 检测结果的重要影响。

本研究中野外采集的土壤样品中约有 51% 的土壤样品含水量在 $150 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 而且在此范围内 PXRF 对土壤中 Cr、Pb、Zn 和 As 的原位测定值与传统实验室测定值的相关性最好, 即此时原位 PXRF 的检测结果最佳 (表 1)。当土壤含水量低于 $150 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 仅有 As 的 PXRF 测定值与实验室测定值相关性显著 (表 1); 含水量在 $150 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, Zn 的相关性不显著 (表 1)。Ran 等^[24]发现当土壤含水量大于 $200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时可导致荧光剥蚀及元素报告的误差, 建议 PXRF 原位测定时控制土壤含水量在 $250 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以内。一般情况下, 土壤含水量越低, PXRF 的原位测定精度就会越高。本研究获得的 PXRF 检测的最佳的水分范围为 $150 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 主要也与野外原位测定过程中设施菜地不同含水量土壤的实际样本量有关。因此, 在今后工作中可通过建立针对土壤不同田间含水量的拟合模型进一步达到提高 PXRF 检测准确性的目的。

3.2 广东省设施菜地土壤重金属累积趋势及其污染风险

广东省设施菜地土壤中 Cd、Cu、Cr、Zn 和 Ni 的含量分别较露天农田土壤中的含量高 16.67%、17.15%、22.00%、11.92% 和 6.84% (表 2), 说明广东省设施菜地表层土壤中重金属累积趋势明显。诸多学者对广东省土壤重金属的相关研究也得出了相似的结论, 例如 Hu 等^[25]通过文献综述对中国省级土壤重金属污染状况进行研究发现, 广东省是重金属污染最严重的省份之一, 也是表层土壤中 Cd、Pb、Zn 和 As 富集比最高的地区之一。Cai 等^[26]对广东省典型乡镇农业土壤中的重金属污染进行研究时发现, Cd、Pb、Zn、Ni、Cu 和 Hg 的平均浓度均高于广东省土壤背景值, 污染指数和富集因子相对较高, 表明 Cd、Pb、Zn 和 Hg 等重金属在土壤中具有累积趋势。

贾丽等^[27]通过文献查阅和采集土壤样品分析发现肥料投入是我国设施菜地土壤中 Cd、Zn 和 Cu 等重金属累积的重要因素。研究区设施菜地主要施用磷肥、复合肥、鸡粪和羊粪等有机肥, 而有机肥中 Cd、Cu 和 Zn 含量较高^[28], 有可能通过畜禽粪肥的大量施用导致重金属在土壤中不断积累。研究^[29-30]发现珠江流域土壤 Pb 含量与空间分布明显受大气沉降和区域酸雨作用的影响, 因此可推断研究区内

铅锌矿的开采、燃煤、交通尾气及铁路交通运输产生的 As、Pb、Ni 通过大气沉降的方式进入了土壤。孙慧等^[31]对广东省土壤重金属的源解析研究发现土壤 Cr 元素基本不受人为主观作用的影响; 韩志轩等^[32]在珠江三角洲冲积平原的相关研究也得出了类似的结论, 因此研究区土壤中 Cr 可能主要受到地质背景的影响。

研究区 8 种重金属的单项污染指数的平均值均小于 1, 污染程度均属于无污染, 由高到低依次为 $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Hg}$ (图 4)。内梅罗综合污染指数的均值为 0.69, 广东省设施菜地表层土壤重金属污染程度属于清洁安全水平, 但 Cd 污染程度较为突出 (图 4)。黄志伟等^[33]对东江流域土壤重金属污染风险的单因子指数评价结果显示污染水平为无污染, 内梅罗综合指数评价结果显示污染风险为无污染接近轻度污染, 得出了与本研究相似的结论。Jia 等^[34]对珠江口 100 年开垦时间序列中 5 种农田土壤中六种重金属 (Cd、Cr、Ni、Cu、Zn 和 Pb) 的污染风险进行评价的结果表明, 土壤 Cr、Ni、Cu、Zn 和 Pb 的污染程度为轻度至中度污染, Cd 的污染程度较高。

本研究仅基于 110 个典型蔬菜生产基地土壤样本中重金属的含量进行分析, 结果并不能完全代表广东全省设施菜地土壤重金属的污染水平。通过与上述研究结果的对比, 可以发现广东省设施菜地表层土壤中重金属总体污染程度较轻, 但土壤 Cd 的潜在污染风险需要引起关注。此外, 本研究主要采用重金属全量对土壤重金属累积特征及污染风险进行分析, 但一般地, 重金属有效态含量更能反映其生物可利用性。根据相关研究, 设施种植过程中复合肥、有机肥和化肥的大量施用会增加重金属有效态含量及重金属从土壤向作物中的迁移, 农作物面临重金属污染的风险也随之增加^[35]。因此, 未来建议从设施菜地土壤重金属有效态角度分析重金属总量与有效态的关系及其差异, 以进一步分析和明确土壤重金属累积对蔬菜重金属吸收和农产品安全的影响。

广东省设施菜地虽然有部分区域或点位存在土壤 Cd 等重金属超标情况, 但未达到明显恶化的程度。建议设施蔬菜生产过程中合理使用肥料、农药等农业投入品, 加强设施菜地土壤环境质量和农产品的协同监测, 并在土壤重金属超标的地区种植低

累积蔬菜品种, 结合农艺调控、土壤钝化修复等措施, 保障设施菜地土壤安全利用和蔬菜安全生产。

4 结 论

异位 PXRF 法测定土壤 Cd、Cu、Cr、Pb、Zn、As 和 Ni 的准确度和精确度较好, 原位 PXRF 法测定的土壤 Pb、Zn 和 As 含量与实验室测定值也有很好的一致性。土壤样品含水量在 $150 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间时 Cr、Pb、Zn 和 As 的 PXRF 原位测定值与实验室测定值极显著相关 ($P < 0.01$)。研究区设施菜地土壤中 Cd、Cu、Cr、Pb、Zn、As 及 Ni 的点位超标率分别为 20.9%、10%、4.55%、4.55%、3.64% 和 2%。设施蔬菜生产导致了表层土壤中 Cd、Cu、Cr、Zn 和 Ni 等重金属的明显积累。珠三角地区设施菜地土壤中 Cd、Cu、Cr、Pb、Zn、As 和 Ni 的含量整体较其他地区高。研究区设施菜地土壤重金属总体污染程度为清洁水平, 但土壤 Cd 的潜在污染风险较高。空间分布上, 粤东和粤西地区部分点位重金属综合污染程度达到了中度污染水平。

参考文献 (References)

- [1] General Office of the Ministry of Agriculture. Notice of the General Office of the Ministry of Agriculture on printing and distributing the "National development plan for key areas of facility vegetables (2015-2020)" [J]. Gazette of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China, 2015 (3): 33—46. [农业部办公厅. 农业部办公厅关于印发《全国设施蔬菜重点区域发展规划 (2015—2020 年)》的通知[J]. 中华人民共和国农业农村部公报, 2015 (3): 33—46.]
- [2] Zhang J L, Zhang J Z, Shen J B, et al. Soil health and agriculture green development: Opportunities and challenges[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57 (4): 783—796. [张俊伶, 张江周, 申建波, 等. 土壤健康与农业绿色发展: 机遇与对策[J]. 土壤学报, 2020, 57 (4): 783—796.]
- [3] Chen W P, Yang Y, Xie T, et al. Challenges and countermeasures for heavy metal pollution control in farmlands of China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, 55 (2): 261—272. [陈卫平, 杨阳, 谢天, 等. 中国农田土壤重金属污染防治挑战与对策[J]. 土壤学报, 2018, 55 (2): 261—272.]
- [4] Qin L J, Zhang B Y, Wang W X. Specificity and potential ecological risk of heavy metals pollution in greenhouse vegetable soils—A case study of Lanzhou City[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2013, 40 (12): 175—178. [秦丽娟, 张伯尧, 王万雄. 设施菜地土壤重金属污染特征及其潜在生态风险评价——以兰州市为例[J]. 广东农业科学, 2013, 40 (12): 175—178.]
- [5] Chen Z S C, Xu Y, Lei G Y, et al. Influence factors, correction mode and method of heavy metal detection in PXRF soil[J]. China Environmental Science, 2020, 40 (2): 708—715. [陈曾思澈, 徐亚, 雷国元, 等. PXRF 土壤重金属检测的影响因素、模式与校正方法[J]. 中国环境科学, 2020, 40 (2): 708—715.]
- [6] VanCott R J, McDonald B J, Seelos A G. Standard soil sample preparation error and comparison of portable XRF to laboratory AA analytical results[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 1999, 422 (1/3): 801—804.
- [7] Yu Y M, Wan M X, Hu W Y, et al. Progress and prospect in soil multi-parameter rapid detection based on spectroscopic technology[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2020, 12 (3): 26—32. [俞越明, 万梦雪, 胡文友, 等. 基于光谱技术的土壤多参数快速检测进展与展望[J]. 环境监控与预警, 2020, 12 (3): 26—32.]
- [8] Hu W Y, Huang B, Weindorf D C, et al. Metals analysis of agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2014, 92 (4): 420—426.
- [9] Wan M X, Hu W Y, Huang B, et al. Application of portable X-ray fluorescence (PXRF) for rapid determination of heavy metals in fertilizers[J]. Soils, 2019, 51 (6): 1137—1143. [万梦雪, 胡文友, 黄标, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法 (PXRF) 在肥料重金属快速检测中的应用[J]. 土壤, 2019, 51 (6): 1137—1143.]
- [10] Kuang R X, Hu W Y, He Y, et al. Application of portable X-ray fluorescence (PXRF) for rapid analysis of heavy metals in agricultural soils around mining area[J]. Soils, 2015, 47 (3): 589—595. [邝荣禧, 胡文友, 何跃, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法 (PXRF) 在矿区农田土壤重金属快速检测中的应用研究[J]. 土壤, 2015, 47 (3): 589—595.]
- [11] Hu M Q. Influence factors in the determination of heavy metals in soil by XRF[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2016, 8 (2): 23—24, 27. [胡明情. XRF 法检测土壤重金属的影响因素[J]. 环境监控与预警, 2016, 8 (2): 23—24, 27.]
- [12] Zhu M J. Application of portable XRF analyzer in soil detection and its influencing factors[J]. Environmental Monitoring in China, 2019, 35 (6): 129—137. [朱梦杰. 便携式 XRF 测定仪在土壤检测中的应用及其影响因素[J]. 中国环境监测, 2019, 35 (6): 129—137.]
- [13] Yang G L, Ni X F, Zhang C B. Rapid determination of heavy metals in soils based on portable X-ray fluorescence spectroscopy[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2019,

- 31 (11): 1903—1908. [杨桂兰, 倪晓芳, 张长波. 基于便携式 X 射线荧光光谱法的土壤重金属快速检测[J]. 浙江农业学报, 2019, 31 (11): 1903—1908.]
- [14] Hu W Y, Tao T T, Tian K, et al. Status and prospect of farmland soil environmental quality management in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58 (5): 1094—1109. [胡文友, 陶婷婷, 田康, 等. 中国农田土壤环境质量管理现状与展望[J]. 土壤学报, 2021, 58 (5): 1094—1109.]
- [15] Hong J J, Lin W J, Liu W N, et al. Development situation and countermeasures of Guangdong vegetable industry in 2014[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2015, 42 (12): 9—14. [洪建军, 林伟君, 刘蔚楠, 等. 2014 年广东蔬菜产业发展形势与对策建议[J]. 广东农业科学, 2015, 42 (12): 9—14.]
- [16] Xu L F, Liu T H. The zonal differentiation of soil environmental background values and critical contents in Guangdong[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 1996 (4): 58—62. [许炼烽, 刘腾辉. 广东土壤环境背景值和临界含量的地带性分异[J]. 华南农业大学学报, 1996 (4): 58—62.]
- [17] Song H F, Wu K N, Liu P J. Progress of assessment methods of heavy metal pollution in soil [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2017, 45 (15): 11—14. [宋恒飞, 吴克宁, 刘需珈. 土壤重金属污染评价方法研究进展[J]. 江苏农业科学, 2017, 45 (15): 11—14.]
- [18] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618-2018[S]. Beijing: China Environment Publishing Group, 2018. [中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准 (试行): GB 15618-2018[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2018.]
- [19] Qu M, Chen J, Li W, et al. Correction of *in situ* portable X-ray fluorescence (PXRF) data of soil heavy metal for enhancing spatial prediction[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 112993.
- [20] Ravansari R, Lemke L D. Portable X-ray fluorescence trace metal measurement in organic rich soils: PXRF response as a function of organic matter fraction [J]. *Geoderma*, 2018, 319: 175—184
- [21] Horta A, Malone B, Stockmann U, et al. Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review[J]. *Geoderma*, 2015, 241: 180—209.
- [22] Tan H P, Gao Y, Lv H, et al. The research of non-standard test method in soil heavy metal by X-Ray fluorescence pectrometry[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21 (4): 760—763. [谭和平, 高杨, 吕昊, 等. 土壤重金属 X 射线荧光光谱非标样测试方法研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21 (4): 760—763.]
- [23] Rouillon M, Taylor M P. Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research? [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 214: 255—264.
- [24] Ran J, Wang D J, Wang C, et al. Comparison of soil heavy metals determined by AAS/AFS and portable X-ray fluorescence analysis[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34 (11): 3113—3118.
- [25] Hu B, Shao S, Ni H, et al. Current status, spatial features, health risks, and potential driving factors of soil heavy metal pollution in China at province level[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 114961.
- [26] Cai L M, Wang Q S, Wen H H, et al. Heavy metals in agricultural soils from a typical township in Guangdong Province, China: Occurrences and spatial distribution[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 168: 184—191.
- [27] Jia L, Qiao Y H, Chen Q, et al. Characteristics and affecting factors of heavy metals content in greenhouse vegetable soils in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39 (2): 263—274. [贾丽, 乔玉辉, 陈清, 等. 我国设施菜田土壤重金属含量特征与影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39 (2): 263—274.]
- [28] Dong L R, Hu W Y, Huang B, et al. Sources of heavy metals in soils of a typical vegetable production system along Yangtze River in Nanjing[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51 (6): 1251—1261. [董驷睿, 胡文友, 黄标, 等. 南京沿江典型蔬菜生产系统土壤重金属异常的源解析[J]. 土壤学报, 2014, 51 (6): 1251—1261.]
- [29] Chen J J, Zhang H H, Liu J M, et al. Spatial distributions and controlled factors of heavy metals in surface soils in Guangdong based on the regional geology[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20 (4): 646—651. [陈俊坚, 张会化, 刘鉴明, 等. 广东省区域地质背景下土壤表层重金属元素空间分布特征及其影响因子分析[J]. 生态环境学报, 2011, 20 (4): 646—651.]
- [30] Li T T, Liu Z N, Zhu X, et al. Origin of heavy metal element anomalies in soils of the Pearl River Delta and its environmental quality assessment[J]. *Land & Resources Herald*, 2016, 13 (2): 30—35. [李婷婷, 刘子宁, 朱鑫, 等. 珠三角地区土壤重金属元素异常来源浅析及其环境质量评价[J]. 国土资源导刊, 2016, 13 (2): 30—35.]
- [31] Sun H, Bi R T, Guo Y, et al. Source apportionment analysis of trace metal contamination in soils of Guangdong Province, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38 (2): 704—714. [孙慧, 毕如田, 郭颖, 等. 广东省土壤重金属溯源及污染源解析[J]. 环境科学学报, 2018, 38 (2): 704—714.]
- [32] Han Z X, Wang X Q, Chi Q H, et al. Occurrence and source identification of heavy metals in the alluvial soils of Pearl River Delta region, South China[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38 (9): 3455—3463. [韩

- 志轩, 王学求, 迟清华, 等. 珠江三角洲冲积平原土壤重金属元素含量和来源解析[J]. 中国环境科学, 2018, 38 (9): 3455—3463.]
- [33] Huang Z W, Li W J, Li W J, et al. Evaluation of heavy metal pollution characteristics and the potential risks of soil in the Dongjiang River basin[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(3): 504—515. [黄志伟, 李文静, 李伟杰, 等. 东江流域土壤重金属污染特征及潜在风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41 (3): 504—515.]
- [34] Jia J, Bai J, Xiao R, et al. Fractionation, source, and ecological risk assessment of heavy metals in cropland soils across a 100-year reclamation chronosequence in an estuary, South China[J]. Science of the Total Environment, 2022, 807: 151725.
- [35] Tian K, Xing Z, Liu G, et al. Cadmium phytoavailability under greenhouse vegetable production system measured by diffusive gradients in thin films (DGT) and its implications for the soil threshold[J]. Environmental Pollution, 2018, 241: 412—421.

(责任编辑: 陈荣府)