

土壤重金属源解析研究方法与应用

秦建桥, 凡宸, 黄涛, 黄嘉健, 黄家丽 (深圳市自由度环保科技有限公司, 广东深圳 518000)

摘要 以肇庆市端州区为例, 运用主成分方法对当地的表层土壤中重金属污染物的来源进行分析。结果表明, 肇庆市端州区表层土壤中不同重金属元素来源明显存在着差异, 其中重金属 Cu、Zn、Cr、Hg 主要来源于工业; Pb 主要来源于城区的交通运输污染; Ni 来源于冶炼行业的污染排放最后由大气沉降到底层土壤当中。今后土壤环境将会是污染整治的一个重要方面, 因此清楚了解土壤中污染物的来源, 就可以使整治更加有成效, 使土壤环境趋于正常。

关键词 土壤; 重金属; 源解析; 主成分分析法

中图分类号 X53 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)20-0080-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.20.021



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Analytical Method and Application of Soil Heavy Metal Source

QIN Jian-qiao, FAN Chen, HUANG Tao et al (Shenzhen Degree of Freedom Sci-Tech Co., Ltd., Shenzhen, Guangdong 518000)

Abstract Taking Duanzhou District of Zhaoqing City as an example, the main component method was used to analyze the sources of heavy metal pollutants in the local surface soil. The results show that there are obvious differences in the sources of different heavy metals in the surface soil of Duanzhou District, Zhaoqing City. The heavy metals Cu, Zn, Cr and Hg are mainly from industry; Pb is mainly from urban transportation pollution; Ni is from the smelting industry. The pollution discharge is finally settled by the atmosphere into the topsoil. In the future soil environment will be an essential direction of the pollution treatment, so clear realize the source of pollution in the soil, will make the treatment more efficacious, let the soil environment tend to normal.

Key words Soil; Heavy metal; Source identification; Principal component analysis

伴随着社会经济和科学技术的快速发展, 环境的污染也日益严重。城市化的不断加快, 随之而来的是城市人口的急剧增加, 城市环境土壤质量问题越来越受到重视。含重金属的污染物会通过各种途径积累到土壤中, 并在土壤中富集, 这样不仅会影响土壤的活化性质, 而且还会影响植物等农产品的质量并通过食物链最终影响到人类的生命健康安全, 会对人类的可持续发展带来危害。而且, 珠江三角洲是我国的经济发达地区和人口稠密地区之一, 日益频繁的人类活动带来的土壤环境质量应该得以重视。在此之前, 对土壤重金属污染的现状、治理技术与修复方面已有大量文献进行了综述, 但关于土壤重金属源解析的方面较少。追踪土壤重金属污染物质的来源, 采取相应措施从源头上加以控制, 对于土壤中重金属污染治理具有重大的意义。

土壤是环境的一个重要组成部分, 是人类活动中的重要自然资源。重金属指的是相对密度等于或大于或等于 5.0 的金属元素, 如镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、铅(Pb)、铬(Cr)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)等。这些重金属可以分别通过自然和人类两种途径进入到土壤中。其中, 人类活动导致重金属进入土壤是主要成因, 例如, 工业生产排放的含重金属污水、废气等, 会向周边土壤扩散; 农业生产中的化肥中也含有重金属, 当不合理使用时, 会导致土壤中重金属的污染; 城市中汽车尾气也是导致土壤含有重金属的一个主要成因, 城市道路两侧土壤中的重金属污染物主要来自城市交通中汽车尾气的排放含有大量含重金属的有害气体和粉尘的沉降, 而污染主要为 Pb、Cu、Zn 等元素, 一般以道路为中心呈带状

分布。

研究者对污染物来源的认识存在 2 个层次: 一种只定性判断出主要污染物来源类型, 称之为源识别(source identification), 另一种不仅判断出主要的污染源类型, 还要定量计算各类排放源的贡献大小, 称之为源解析(source apportionment), 很多研究人员把两者统称为源解析^[1]。区别土壤中重金属源解析的方法有计算机成图法^[2]、同位素示踪^[3-4]、多元统计分析法^[5]和主成分分析法^[6-10], 该研究重点讲解主成分分析法。大多数研究者运用主成分分析法时只是针对研究的目标元素进行分析, 忽视了从专业知识角度出发挖掘其他更多土壤数据反映的信息, 例如土壤的基本理化性质等, 这些信息提供给研究人员大量有关土壤发生的一些自然地质条件、母土理化性质和人为影响的强度等有关信息。主成分分析法作为一种统计分析方法, 它与样品的代表性有着很大的关系, 因此, 主成分分析法可以揭示的信息量是比较大和比较全面的。

1 材料与方法

1.1 研究区概况 肇庆市端州区(112°23'~112°34'E, 23°2'~23°11'N)位于珠江三角洲平原, 西江中下游北岸, 南临西江, 北靠北岭山, 东邻鼎湖山。端州区内拥有星湖风景名胜, 因此水质达标率常年来都保持优良, 空气质量还是良好水平, 可是 2014 年后肇庆的空气质量曾经跌至全国最低, 雾霾天数逐渐增加, 空气质量的低下随之而来的问题就是土壤环境质量的下降, 因此, 研究土壤中污染物的来源进而从源头上减少污染物的排放量已经日益迫切。该研究针对的是肇庆市的中心城区端州区, 针对端州区的建设用地、林地、居民用地、商业用地、工业用地、商业区这 6 个功能区进行采样分析。采样详细地点如表 1 所示。

1.2 采样处理与分析 采样各个功能区分别取 3 个地点采

基金项目 深圳市科技研发资金资助项目(深科技创新[2016]100号)。

作者简介 秦建桥(1979—), 男, 湖北黄冈人, 高级工程师, 博士, 从事生态环境管理、污染生态系统修复理论与技术研究,

收稿日期 2019-05-19

样,采样时先去除表层 0~20 cm 的表层土壤,然后在取未受干扰的土壤,取样时 3 个地点的土壤要混合均匀,代表一个功能区的土壤。3 个地点相隔超过 50 m,防止随机误差导致数据的异常偏差。同时,要携带 GPS 记录样本的位置坐标。采样时要尽量避开外来土壤和新近扰动过的土层并去掉表面的杂物和土壤中的砾石等,所采样品置于干净的聚乙烯袋中,并写上编号。最后采得 6 个功能区的样品后,经过风干、研磨以及过筛,然后在进行测试。按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)进行土壤重金属含量检测。检测参数包括 8 种重金属元素 (Cu、Zn、Ni、Cr、As、Hg、Cd 和 Pb) 含量以及 pH。其中 Cu、Zn、Ni、Cr 采用火焰原子吸收光谱法测定,As、Hg 采用原子荧光法测定,Cd、Pb 采用石墨炉原子吸收光谱法测定。

1.3 研究方法 主成分分析法(PCA)是一种研究变量相互间关系的一种多变量分析技术。各个主成分的信息反映了不同原始变量之间的组合,主成分分析所解释的总信息量的

容量可以用特征值来表现,特征值大于 1 的主成分可以解释单个原始变量的更多信息,具有比较高的综合性,特征值小于 1 的因子只能解释比单个原始变量还要少的信息。这样可以用来研究原始变量之间的一种内在联系,从这些数据中就可以归纳出几条相对客观的成因线索,提供了一个相对准确的逻辑推理方向,用来正确推导出成因结论。很多研究表明,主成分分析法在区分土壤中重金属元素主要来源的方面有优势,就是不需要对重金属元素形态进行太细致的分析,而且主成分分析法对数据量没有什么特别的要求,更加不需要对历史数据进行对比,就可以推断出哪些土壤中的元素含量更加受到人为因素的影响。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属含量统计性分析

2.1.1 各功能区土壤重金属含量。测得肇庆市端州区各功能区土壤重金属含量见表 1。

表 1 肇庆市端州区表层土壤重金属含量检测结果

Table 1 Test results of heavy metals in surface soil in Duanzhou District, Zhaoqing City

序号 No.	检测点位 Detection point	pH	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	As	Hg
1	北岭山	7.17	6.21	23.9	19.3	0.01	32.5	46.1	6.23	0.127
2	西江河滩地	7.99	36.4	67.3	75.3	0.49	58.4	50.2	9.82	0.360
3	居民区集中地	8.11	50.5	86.2	103	0.55	76.1	44.8	18.30	0.408
4	商业集中区	8.47	43.2	32.1	38.0	0.15	45.6	39.9	23.40	0.279
5	星湖风景名胜	8.16	40.2	37.8	45.6	0.33	51.8	34.4	17.70	0.341
6	工业用地	7.81	76.2	373.7	59.8	0.63	78.2	61.7	34.80	1.518
平均值 Mean	—	7.95	42.2	103.5	56.8	0.36	57.1	46.2	18.40	0.506

2.1.2 土壤环境质量标准。该研究采用土壤环境质量标准 (GB 15618—2008, pH>7.5) 作为评价标准 (表 2)。

对照广东省土壤中重金属含量的背景值^[11]和国家土壤重金属含量背景值^[12],背景值参考数值见表 3。

表 2 土壤环境质量标准

Table 2 Soil environmental quality standards

用地类型 Land use type	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	As	Hg
农业用地 Agricultural land	100	300	50	0.60	250	90	20	0.8
居民用地 Residential land	300	500	300	10	400	150	50	4.0
商业用地 Commercial land	500	700	600	20	800	200	70	20
工业用地 Industrial land	500	700	600	20	1000	200	70	20

表 3 土壤重金属含量背景值

Table 3 Background value of soil heavy metal content

地区 Area	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	As	Hg
广东 Guangdong	14.38	48.75	34.38	0.034	43.25	13.00	10.50	0.075
中国 China	20.00	67.70	23.60	0.070	53.90	17.30	9.20	0.040

对测得的土壤重金属含量数据进行分析,综合表 1~3,可以看出所测土壤中重金属含量均未超出国家标准。由表 4 可以了解到,采得土壤中,全部样点的重金属含量均超出背景值,超出比例由大到小排列分别是 Ni=Hg>Cu=Pb=Cr>As>Cd=Zn,比例分别是 100%、83.3%、66.7%、50%。由此可得,所测区域内的土壤中重金属均有一定程度的累积趋势。Zn 的变异系数最大,说明 Zn 受外界因子干扰特别是人类活动

的影响最大;其次依次是 Hg、Cd、As、Cu。

2.2 土壤重金属来源分析 采用主成分分析法对肇庆市端州区表层土壤中重金属污染物的来源进行分析。分析之前,要对数据进行主成分分析的适宜性检验。该研究采用 KMO 和 Bartlett 法对数据进行适宜性检验。经过计算,数据的 KMO 值为 0.61 (大于 0.5 的最小值要求),Bartlett 检验统计量小于 0.05,所以认为相关系数矩阵与单位矩阵有显著差异,以上检验

结果都表明原始数据可以进行主成分分析。

表4 土壤中重金属描述性统计

Table 4 Descriptive statistics of heavy metals in soil

元素 Element	重金属质量分数 Heavy metal mass fraction//mg/kg					变异系数 Coefficient of variation//%	超过背景值比例 Exceeding the background value ratio//%
	最大值 Max	最小值 Min	平均值 Mean	标准差 Standard deviation	背景值 Background value		
Cu	76.2	6.21	42.2	22.62	14.38	53.6	83.3
Zn	373.7	23.9	103.5	134.44	48.75	130	50
Pb	103	19.3	56.8	29.57	34.38	52.1	83.3
Cd	0.63	0.01	0.36	0.24	0.03	66.7	50
Cr	78.2	34.4	57.1	17.74	43.25	31.1	83.3
Ni	61.7	39.9	46.2	9.35	13.00	2.0	100
As	34.8	6.23	18.4	10.16	10.50	55.2	66.7
Hg	1.518	0.127	0.506	0.51	0.075	100	100

主成分分析结果见表5和表6。由表5可知,肇庆市端州区表层土壤前3个主成分累积提取了总方差的82.453%,所提取的主成分能够较好地代表原数据所隐含的信息。

表5 肇庆市端州区表层土壤因子分析特征值和累积方差贡献率

Table 5 Characteristic values and cumulative variance contribution rate of surface soil factor analysis in Duanzhou District, Zhaoqing City

因子 Factor	初始特征值 Initial eigenvalue		
	特征值 Eigenvalues	方差贡献率 Variance contribution rate//%	累积方差贡献率 Cumulative variance contribution rate//%
1	3.712	49.397	49.397
2	1.438	27.976	70.373
3	0.726	15.080	82.453
4	0.090	3.130	86.647
5	0.033	0.417	89.474
6	0.013	0.275	95.534
7	0.003	0.156	98.641
8	0.001	0.017	100.000

表6 主成分载荷系数

Table 6 Principal component load factor

元素 Element	主成分1 Principal component 1	主成分2 Principal component 2	主成分3 Principal component 3
Cu	0.940	0.017	-0.327
Zn	0.912	-0.378	0.128
Pb	0.569	0.808	0.098
Cd	0.891	0.405	0.084
Cr	0.925	0.367	-0.018
Ni	0.721	-0.320	0.597
As	0.809	-0.319	-0.477
Hg	0.921	-0.373	0.036

肇庆市端州区表层土壤主成分分析结果见表6。由表6可知,重金属Cu、Zn、Cr、Hg在主成分1中含有比较高的因子载荷,重金属Pb在主成分2上具有比较高的因子载荷,而重金属Ni在主成分3上具有相对较高的因子荷载。而且,主成分2和主成分3都是只有1个重金属元素具有较高的因子载荷,可以认为,其重金属的来源可能具有跟其他元素不同的特别来源。

在主成分1中,解释的原变量方差是最大的,而其他后面的主成分所解释的方差比例依次减少,一般认为主成分1是

污染的主要来源。因此,由表6可以得出,重金属Cu、Zn、Cr、Hg是造成城区中土壤的主要元素,分析出,这些重金属主要来源于工业污染和大气的沉降,Hg主要来自含Hg废水的排放。主成分2中解释出Pb是污染的主要来源,可以分析出Pb的主要来源主要是由于城区的交通运输方面所造成的,城区路面上汽车汽油燃烧不充分等,导致重金属中的Pb大量排放到大气中,最后通过大气沉降落到土壤中。主成分3中解释出Ni是污染的主要来源,但由于主成分3所占的方差贡献率没有前2个主成分高,得出其污染的重要性不及前2个主成分,但是,可以解释出,Ni也是土壤中相对污染比较严重的重金属元素之一。分析得出土壤中的Ni主要来源于化工冶炼的时候,大量含Ni污染物排放到大气中,最后通过大气沉降进入到城区土壤中。

3 结论

(1)肇庆市端州区表层土壤中各个重金属元素质量分数在不同功能区域的数值变化范围较大,而且很多都超过所测区域表层土壤重金属含量背景值,其中重金属元素的变异系数也比较大,表明肇庆市端州区表层土壤中重金属元素已经受到了人为活动的影响。

(2)主成分分析结果表明,肇庆市端州区表层土壤中不同重金属元素来源存在明显差异,其中重金属Cu、Zn、Cr、Hg主要来源于工业污染;Pb主要来源于城区的交通运输污染;Ni主要来源于冶炼行业的污染。

(3)由于2014年佛山颁布了新的陶瓷行业的排放法规,很多企业因为达不到标准而把产业迁移到了肇庆,导致肇庆的污染更加严重,所以,工业污染成了第一主成分。污染行业的排放会一直累积,污染也会一直累积,因此,分析其主要成因可以有针对性地进行污染控制。

(4)值得注意的是,主成分分析所得到的源解析的结论来源于总体上的数据,这个结论反映的是所测区域的总体情况。但是,由于该研究所采取的样品数量不多,因此用来判断肇庆市端州区表层土壤的重金属元素来源解析的能力有限。在进行区域重金属源解析时,数据应该更加详细,尽可能代表更加全面的区域土壤重金属含量。

1.7 m)、2株秋茄(均高1.5 m)和1株露兜树(高2.0 m)。

3.2.11 木榄+秋茄群落。该群落主要分布于泻湖内靠近桃花亭一侧的木栈道东面,群落外貌深绿色,由木榄和秋茄组成,覆盖度60%左右。在100 m²样方中,有木榄51株,均高1.5 m,覆盖度40%;秋茄70株,均高0.6 m,覆盖度30%。

3.2.12 海漆+黄槿+老鼠簕群落。该群落主要分布于泻湖内靠近桃花亭一侧的木栈道入口处,群落外貌黄绿色,郁闭度0.6。海漆高5.0 m,平均胸径20 cm;黄槿高2.5 m,平均胸径30 cm;老鼠簕高0.7 m,覆盖度20%。林内还生长有4株无瓣海桑,均高6.0 m,平均胸径20 cm;10株秋茄,均高2.5 m;4株木榄,均高2.0 m;4株假茉莉,均高1.0 m;2株桐花树,高分别为3.0、1.5 m。

4 讨论

4.1 深圳鹿咀红树林资源现状评价 2006年李海生^[4]曾对深圳鹿咀的红树林进行了调查,当时鹿咀的红树林属天然林,面积较小,红树植物种类较少,群落类型也较为单一,仅有海漆+桐花树+老鼠簕群落、海杧果+黄槿等群落类型。经人工改造后,该地已建成湿地公园,除原有红树植物种类外,还引种了其他多种红树植物,不仅红树植物种类大大增加,而且群落类型更加丰富。鹿咀湿地公园建有桃花亭、木栈道、竹排桥等多处设施,给人们提供了近距离观赏红树林的场所。

鹿咀红树植物总体长势良好,但人工营造出来的部分红树植物群落结构过于简单,种植过密,人工化较为明显,而且有多个地段模块化种植,丧失了原有红树林的自然美。部分群落更新能力差,林下很少见到幼苗。特别是引种了外来物种无瓣海桑,因无瓣海桑具有较强的种间竞争能力和一定的天然扩散更新能力,可快速繁殖和生长,是否具有入侵性存在广泛争议^[6-8]。

(上接第82页)

4 结语

通过土壤中重金属来源的解析,可以知道其污染的主要来源,从而尽早地想出对应的方法来减少这种污染对土壤的伤害,为人类活动与自然环境的关系提供重要的证据。主成分分析就是利用科学的计算,分析土壤中各个重金属之间的相关性,根据得到的数据分析出土壤重金属污染的来源,从而使污染治理更具针对性。但是,土壤当中重金属的污染是长期性的,而且污染来源很复杂,对其正确的识别是一个比较困难的过程。目前土壤中重金属污染源解析的方法还有不足之处,所以,将来的研究有必要对土壤重金属污染源解析问题进行更加系统性、全面性的研究,还可以多种分析方法交叉结合,使得土壤重金属污染源解析的方法更加完善,更加全面,更加科学。

参考文献

[1] 张长波,骆永明,吴龙华.土壤污染源解析方法及其应用研究进展[J].土壤,2007,39(2):190-195.

4.2 深圳鹿咀红树林保护和管理建议 对生长不良、更新能力差的红树林群落加以改造,改造时要尽量考虑本土红树植物,以促进形成稳定的红树林群落。对长势良好的群落要加强管护。建议拔除扩散到本土红树植物群落内的无瓣海桑,并对已种植在无瓣海桑林加以密切监控^[9]。

加强公众宣传教育,使人们意识到红树林的重要性,并逐渐树立起强烈的保护意识^[10]。利用该地旅游资源丰富、游客众多的优势,向游客宣传和普及红树林的有关知识,可在湿地公园主要景点设立宣传牌,介绍红树林的概念、生态功能及其生态效益、景观效益;在红树林主要树种旁设立标牌,介绍红树植物的名称、学名、科属、产地、应用价值等,并在标牌上附上二维码,便于公众了解更详细的信息。另外,湿地公园部分地段木栈道、竹排桥基础设施破旧,存在安全隐患,需及时修缮,以更好地促进生态旅游的开展。

参考文献

- [1] 王伯荪,张炜银,咎启杰,等.红树植物之诠释[J].中山大学学报(自然科学版),2003,42(3):42-46.
- [2] 陈桂珠.研究和开发利用红树林生态系统[J].生态科学,1991,11(1):116-119.
- [3] 郑晓敏.1985~2015年中国典型红树林自然保护区遥感监测与分析[D].福州:福建农林大学,2017.
- [4] 李海生.深圳龙岗的红树林[J].广东教育学院学报,2006,26(3):67-69.
- [5] 李海生,陈桂珠,咎启杰.深圳市红树林的保护及其恢复[J].城市环境与城市生态,2007,20(4):10-12.
- [6] 彭友贵,徐正春,刘敏超.外来红树植物无瓣海桑引种及其生态影响[J].生态学报,2012,32(7):2259-2270.
- [7] 李玫,廖宝文.无瓣海桑的引种及生态影响[J].防护林科技,2008(3):100-102.
- [8] 廖宝文,李玫,郑松发,等.外来种无瓣海桑种内、种间竞争关系研究[J].林业科学研究,2003,16(4):418-422.
- [9] 李海生,曾婷,吴灿雄,等.广州南沙坦头村红树林资源现状与保护[J].广东第二师范学院学报,2018,38(5):67-71.
- [10] 姚铁锋,廖文波,宁晓彦,等.海南三亚铁炉港红树林资源现状与保护[J].海洋通报,2010,29(2):150-155.

- [2] LEE C S L, LI X D, SHI W Z. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hongkong: A study based on GIS and multivariate statistics [J]. Science of the total environment, 2006, 356(1/2/3): 45-61.
- [3] 高志友,尹观.铅同位素在东莞城市环境污染源研究中的应用[J].广东微量元素科学,2005,12(7):17-21.
- [4] 杨元根,刘从强,张国平,等.在土壤和沉积物中重金属累积及其Pb、S同位素示踪[J].地球与环境,2004,32(1):76-81.
- [5] 乔胜英,李望成,何方,等.漳州市城市土壤重金属含量特征及控制因素[J].地球化学,2005,34(6):635-641.
- [6] 咏梅,张漫,王圣伟,等.山东省滨城区农田土壤重金属来源解析及评价[J].中国农业大学学报,2014,19(6):119-125.
- [7] 杨忠平,卢文喜,刘新荣,等.长春市城区表层土壤重金属污染源解析[J].城市环境与城市生态,2009,22(5):29-33.
- [8] 姚晓飞,周岩梅,于晓华,等.南沙河表层沉积物重金属污染评价及来源解析[J].环境科学与技术,2011,34(12):197-200,216.
- [9] 何瑞婷.福州市某区土壤重金属污染特征及成因解析[J].云南民族大学学报(自然科学版),2013,22(6):414-417.
- [10] 段雪梅,蔡焕兴,巢文军.南京市表层土壤重金属污染特征及污染来源[J].环境科学与管理,2010,35(10):31-34,77.
- [11] 张山岭,杨国义,罗薇,等.广东省土壤无机元素背景值的变化趋势研究[J].土壤,2012,44(6):1009-1014.
- [12] 魏复盛,杨国治,蒋德珍,等.中国土壤元素背景值基本统计量及其特征[J].中国环境监测,1991,7(1):1-6.