

Environmental Geochemical Baseline of Soil Metallic Elements in Agricultural Soil

Xinzhe Lu, Zhanjun Kang, Anqing Gu, Yanwu Zhang

Zhejiang Institute of Geological Survey, Hangzhou Zhejiang
Email: luxinzhe2016@163.com

Received: Jul. 24th, 2018; accepted: Aug. 8th, 2018; published: Aug. 16th, 2018

Abstract

In order to determine the source of exception of heavy metal in agricultural soil, As, Cr, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn and Fe in surface soil samples taken from Haiyan Count, Zhejiang province were detected. With Fe as a canonical factor, the author adopted the standard method to establish environment geochemistry baseline models of above-mentioned eight elements of agricultural soil in the research area. The results show that the environment geochemistry baseline values are As 7.48 mg/kg, Cd 0.19 mg/kg, Cr 82.06 mg/kg, Cu 33.03 mg/kg, Hg 0.18 mg/kg, Ni 35.18 mg/kg, Pb 31.27 mg/kg and Zn 94.54 mg/kg. With baseline value as the major factor, single factor index was adopted to make a systematic assessment on the heavy metal pollution state. Results show that mild to moderate heavy metal pollution is widely existed in surface agricultural soil of Haiyan. Polluted ratio of some minor pollution in descending order is Hg 3.63%, Cd 3.04%, Cu 1.08%, As 1.89%, Zn 0.36% and Pb 1.14%.

Keywords

Environmental Geochemical Baselines, Heavy Metal, Haiyan

农用地土壤重金属环境地球化学基线研究

卢新哲, 康占军, 谷安庆, 张言午

浙江省地质调查院, 浙江 杭州
Email: luxinzhe2016@163.com

收稿日期: 2018年7月24日; 录用日期: 2018年8月8日; 发布日期: 2018年8月16日

摘要

为探究农用地表层土壤重金属污染受人为活动影响的程度和范围, 研究了海盐县表层土壤中As、Cd、Cr、

Cu、Hg、Ni、Pb、Zn和Fe等元素分布特征。以Fe为标准因子,采用标准化方法计算了表层土壤重金属元素环境地球化学基线值,基线值为As 7.48 mg/kg、Cd 0.19 mg/kg、Cr 82.06 mg/kg、Cu 33.03 mg/kg、Hg 0.18 mg/kg、Ni 35.18 mg/kg、Pb 31.27 mg/kg和Zn 94.54 mg/kg。应用基线值作为评价因子,采用单因子指数法,评价了研究区表层土壤重金属污染程度,结果显示海盐县农用地范围各重金属元素均有不同程度污染,轻度以上点位污染率依次为Hg (3.63%) > Cd (3.04%) > Cu (1.08%) > As (1.89%) > Zn (0.36%) > Pb (1.14%); Cr和Ni无轻度污染。

关键词

环境地球化学基线, 重金属, 海盐

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

环境地球化学基线(Environmental geochemical baseline)最早出现在国际地质对比计划的国际地球化学填图项目(IGCP259)和全球地球化学基线项目[1] [2], Fontolan 等[3]将其表述为区分地球化学背景和异常的单一的基线。即低于基线的部分作为地球化学背景,高于基线的部分作为地球化学异常,而且这些异常是由人类活动引起的。环境地球化学基线可以判别人为活动造成的环境扰动的标准,其探索的是环境目前状态,并提供将来环境扰动的对比标准或尺度,对评价人为活动影响化学物质浓度的变化及环境的演变具有现实意义和需求[4]。环境地球化学基线主要受样品粒度、样品类型、地质背景和分析方法等因素的影响[5],最常选择标准化方法计算,标准化方法要求选择的标准因子必须是一种或者多种主要微量元素携带者并且能够反映沉积物或其它环境样品粒度的变化[6],能够代表粒度变化的元素并不广泛,要取决于研究地区及与人类活动有关的废弃物条件,还要根据研究区的地质特征和人类开发状况以及环境特点来进行选择,选择元素受外源影响较小、且服从正态分布。一般 Al 或 Fe 常被选作标准元素,Al 是硅酸盐矿物最主要的组成之一,Fe 是铁锰氧化物主要成分,都常代表粒度变化标准[7]。目前,环境地球化学基线研究主要表现在理论和基线计算方法方面[8] [9],对于不同地质背景区、工矿活动区和农业生产区环境地球化学基线建立方法及其应用于污染评价方面研究薄弱。

本文系统采集海盐县主要农用地范围表层土壤样品,分析 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Ni 和 Zn 等 8 种重金属元素和 Fe 元素含量,运用标准化方法计算环境地球化学基线,与海盐地区表层土壤平均值和地球化学背景值进行对比,获得的合理且符合实际的环境地球化学基线值,并应用基线值作为评价因子,采用单因子评价法评价了海盐水网平原区农用地范围土壤重金属污染情况,利用 GIS 系统,通过距离反比加权方法对评价结果进行空间差值,直观反映了海盐县农用地土壤重金属污染分布特征。

2. 研究区概况

研究区位于浙江省北部海盐县(图 1),介于北纬 30°21'~30°32',东经 120°40'~121°02'之间,陆地总面积 530 km²,东濒杭州湾,西南邻海宁市,北连平湖市和秀洲区,为典型水网平原区。境内河道纵横,骨干河流有盐嘉河、盐平塘、长山河、大横港等,海盐作为杭嘉湖南部排水口,来自海宁、嘉兴等的河水,从西或西北入境排入钱塘江杭州湾。海盐县电子、电镀、轻纺等工业发达,上游及本地区的金属制造、造纸、纺织、皮革、生活用水等加重了境内河流水系和土壤的环境压力。研究区是浙江省重要的水稻生

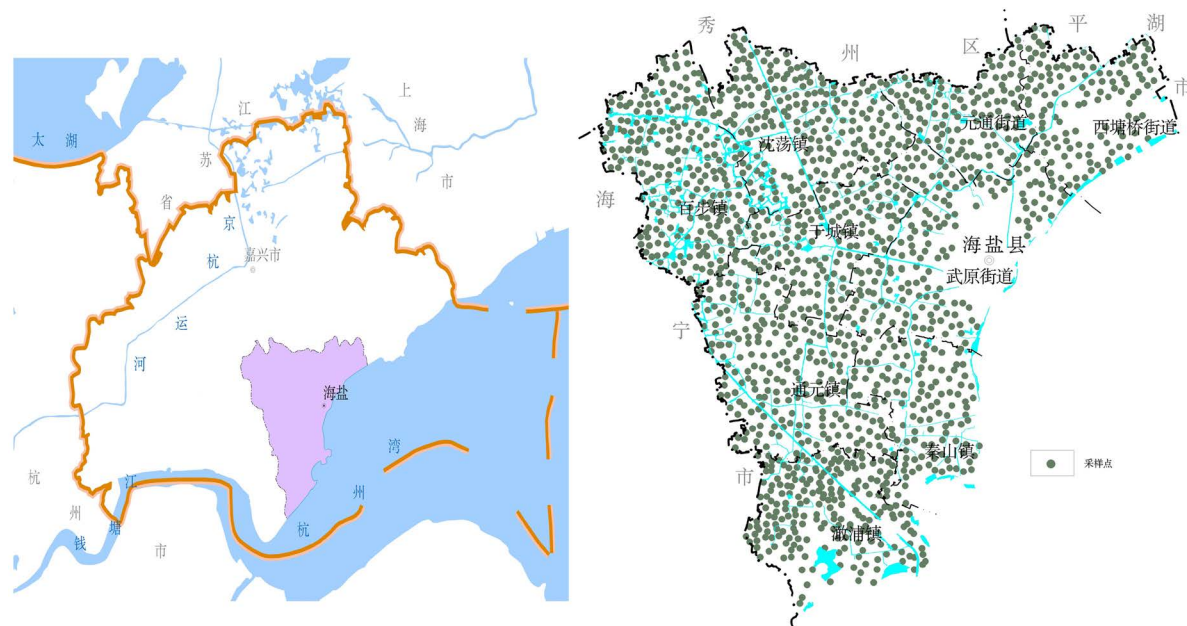


Figure 1. Location of the study area and sampling sites
图 1. 研究区采样点位图

产地，耕种历史悠久，土地利用以水田为主，土壤类型主要为水稻土和潮土等。

3. 材料和方法

3.1. 样品采集与分析测试

按照国土资源部《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295-2016)要求[10]，采用“网格法”和“图斑法”结合的方法，按 1:5 万比例尺的调查精度布设样品，先进行网格布设以保障样品空间上的均匀，再通过国土资源部第二次土地利用调查图斑调整样点位置，保证样品布设在农用地范围。样品采集选择代表性地块，离开主干公路、沟渠，同时避开垃圾、堆积土、肥堆、粪坑和其他可能存在污染的土壤等。用竹铲采集耕作层(0~20 cm)土壤，在同一田块中按“X”或“S”型，采集 3~5 个子样点组合成一个样品，去除碎石、杂物后，原始样重 ≥ 1000 g，林(茶园)地剥离上覆落叶层、腐殖质层，样品采集点使用 GPS 定点，定点误差小于 15 m。水网平原区土地利用类型、土壤类型相对均匀，采样密度为 8~10 件/km²，本次共采集表层土壤样品 2202 件，采样点位如图 1。

样品加工在充分自然风干、揉碎后，用 20 目筛过筛。土壤样品送国土资源部合肥矿产资源监督检测中心分析，主要分析 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Ni、Zn 和 Fe 等 9 项指标，分析测试方法如下：As、Hg、Zn、TFe₂O₃ 和 Cr 元素采用原子荧光光谱法[11]，Cd、Cu、Pb、Ni、Zn 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) [12]。所有样品加工和分析测试均在国土资源部杭州矿产资源监督检查中心完成，通过副样重复测试和标准物质比对控制确保质量，测定值和标准值之间的差异要求小于 5%。参考物质的精确度(RSD%)变化范围为 1.7%至 4.87%。

3.2. 环境地球化学基线值计算方法

采用标准化方法[13]计算研究区的环境地球化学基线值，标准化方法是将地球化学过程中的惰性元素作为标准，用活性元素(重金属元素 Cd、Hg、Cu、Ni、Cr、Pb、Zn、As 等)与惰性元素(常选择 Al、Fe)的相关性来判断活性元素的富集情况，并消除粒度和其他因素的影响，按公式(1)建立二者之间的线性回

归方程；进一步利用公式(2)，计算出基线值。

$$C_m = aC_n + b; \tag{1}$$

C_m 为重金属元素的测量浓度，单位为 mg/kg； C_n 为惰性元素的测量浓度，单位为 mg/kg； a 、 b 为回归常数。数据处理通过 95% 的统计检验，95% 置信区间内的样品代表基线的范围。

$$B_m = aC_n' + b; \tag{2}$$

B_m 即为元素 m 的基线， C_n' 表示研究区标准元素的平均含量，单位为 mg/kg。

3.3. 土壤重金属污染评价方法

首先按照环境地球化学基线值对人为活动引起的土壤重金属异常与地质背景异常进行区分，以污染物的累积程度为依据，采用单因子评价法[14]对土壤污染程度进行评价，按照公式(3)，计算土壤污染物 i 的单项污染指数 P_i ：

$$P_i = C_i / S_i \tag{3}$$

式中， C_i 为土壤中 i 指标的实测浓度，单位为 mg/kg； S_i 为污染物 i 的评价标准值，单位为 mg/kg，评价标准值采用本文计算的环境地球化学基线值，更加合理评价本区土壤重金属污染受人为活动扰动的程度。按照表 1 所示的土壤单项污染指数环境地球化学等级划分界限值，分别进行单指标土壤环境地球化学等级划分。在单指标土壤环境地球化学等级划分基础上，每个评价单元的土壤环境地球化学综合等级等同于单指标划分出的环境等级最差的等级。

4. 结果与讨论

4.1. 研究区表层土壤重金属元素地球化学异常特征分析

海盐县农用地表层土壤重金属元素含量范围(表 2)分别为 As 2.30~30.30 mg/kg，Cd 0.04~2.93 mg/kg，

Table 1. Classification standards of single factor index method

表 1. 单因子指数法评价标准

等级	1 级	2 级	3 级	4 级	5 级
污染程度	$P \leq 1$ 清洁	$1 < P \leq 2$ 轻微污染	$2 < P \leq 3$ 轻度污染	$3 < P \leq 3$ 中度污染	> 5 重度污染

Table 2. The statistical results of soil heavy metal content

表 2. 土壤重金属元素含量统计特征 N = 2202

元素	最大值(mg/kg)	最小值(mg/kg)	均值(mg/kg)	标准差	变异系数(%)	背景值[15] (mg/kg)
As	30.30	2.30	7.45	1.63	22%	7.01
Cd	2.93	0.04	0.19	0.11	59%	0.15
Cr	119.80	10.70	81.39	14.37	18%	77.50
Cu	259.80	6.00	32.87	11.85	36%	30.90
Hg	1.26	0.03	0.17	0.10	55%	0.16
Ni	82.35	5.50	34.79	7.55	22%	32.40
Pb	71.00	17.48	31.22	4.08	13%	30.30
Zn	332.50	35.00	94.02	19.59	21%	92.70

Cr 10.70~119.80 mg/kg, Cu 6.00~259.80 mg/kg, Hg 0.03~1.26 mg/kg, Ni 5.50~82.35 mg/kg, Pb 17.48~71.00 mg/kg, 和 Zn 35.00~332.50 mg/kg。总体上,海盐县表层土壤重金属含量除 As 元素略低于杭嘉湖地区背景值,其余重金属元素均高于杭嘉湖地区背景值[15]。变异系数在一定程度上可以描述元素异常特征,对重金属元素而言,可以指示污染特征[16],研究区 Cd 元素空间变异性最大,高达 59%;其次为 Hg、Cu、Ni、Zn 元素,空间变异系数均超过 20%,说明这些元素存在一定的人为污染。

表层土壤中重金属元素全量及其变异系数揭示了研究区 Hg、Cu、Pb、Zn 和 Cd 等重金属元素的地球化学异常,但是并不能揭示元素间的组合关系,元素间组合关系可间接反映元素来源是否相同[16],元素间相关性越高,其相同来源可能性越大。进一步对表层土壤重金属元素数据进行 pearson 相关系数分析(表 3),Cr、Ni 和 Zn 三者间相关系数均超过 0.50,关系密切;其中 Cr 和 Ni 相关系数高达 0.96,具有同源特征。

通过 SPSS 软件对元素间的相关性进行 Hierarchical 聚类分析(图 2),组间距离小于 16 时,重金属元素异常组合为 Cr-Ni-As、Cu-Zn-Cd 和 Pb-Hg 三种元素组合特征,说明这些组合元素同源可能性较高。根据海盐地区重金属元素可能来源特征,Cr-Ni-As 元素组合来源于纺织类工业企业排放可能性较大;Cu-Zn-Cd 元素组合来源于电镀及金属加工类工业企业可能性较大;而 Pb-Hg 可能主要来源于大气降尘,受汽车尾气排放影响较大。

Table 3. The pearson correlation coefficient between heavy metal elements
表 3. 表层土壤重金属元素 Pearson 相关系数表

元素	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
As	1.00	0.13	0.33	0.28	0.03	0.37	0.31	0.35
Cd		1.00	0.20	0.41	0.10	0.20	0.20	0.37
Cr			1.00	0.35	0.13	0.96	0.32	0.52
Cu				1.00	0.16	0.31	0.34	0.77
Hg					1.00	0.10	0.34	0.17
Ni						1.00	0.29	0.51
Pb							1.00	0.42
Zn								1.00

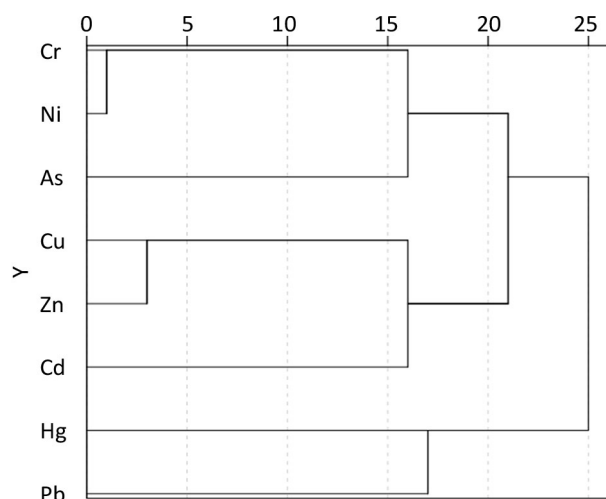


Figure 2. Dendrogram using average linkage (between groups)

图 2. 平均联接(组间)方法聚类分析图

4.2. 环境地球化学基线值

海盐县农用地土壤类型以水稻土为主, A 层土壤中常见铁锈斑锈纹和铁锰结核, Fe 受外源影响较小, 统计分析 Fe 平均值 3.58 mg/kg, 变异系数为 17%, 空间变异较小, 空间分布上具正态分布特征(图 3), 是理想的标准因子。选择 Fe 元素作为标准元素, 计算土壤重金属元素与 Fe 元素的相关关系(图 3), 将 95% 置信区间以外的样品剔除, 利用剩余样品作为基线样品, 根据上述基线模型公式计算出土壤中重金属元素的环境地球化学基线, 并将 Fe 平均值代入模型, 计算出各个重金属元素对应的环境地球化学基线值(表 4), 分别为: As 7.48 mg/kg、Cd 0.19 mg/kg、Cr 82.06 mg/kg、Cu 33.03 mg/kg、Hg 0.18 mg/kg、Ni 35.18 mg/kg、Pb 31.27 mg/kg 和 Zn 94.54 mg/kg。

将 As、Cd、Cu、Cr、Hg、Ni、Pb 和 Zn 等 8 种重金属元素环境地球化学基线值与区域土壤背景值、异常下限值进行对比。背景值同表 2 采用杭嘉湖地区背景值; 异常下限值[17]根据本次调查数据按平均值与两倍标准离差之和计算。检验表明, 应用标准化方法计算的 Hg、Cd、Ni、Cu 重金属元素环境地球化学基线值, 均高于背景值(表 5), 同时又低于异常下限值, 符合环境地球化学基线值的定义。

4.3. 基于环境地球化学基线值的土壤重金属污染评价

采用单因子评价方法, 以环境地球化学基线值作为评价因子进行土壤重金属污染评价, 结果显示研究区范围内农用地表层土壤重金属污染受人类活动影响广泛; As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 等重

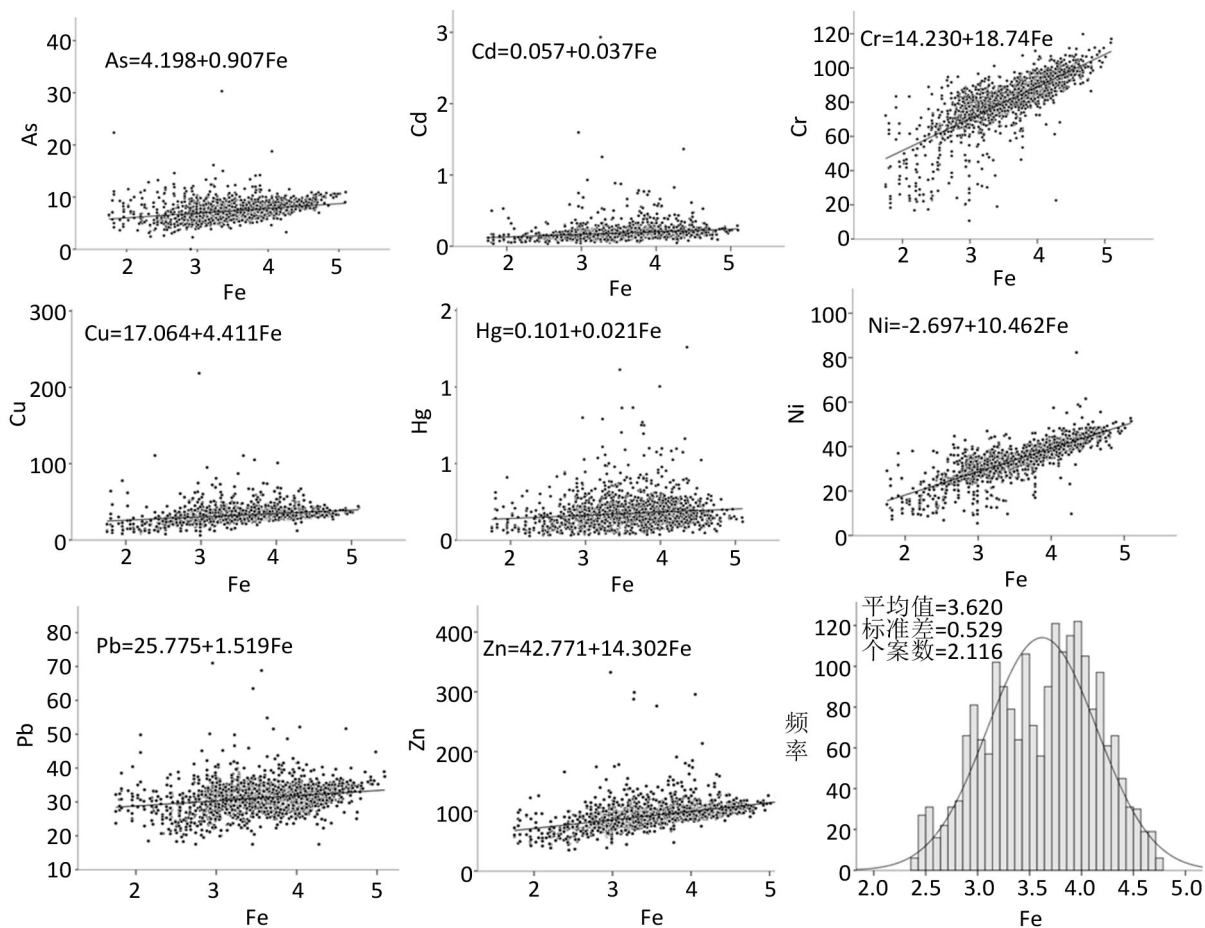


Figure 3. The correlation coefficient between heavy metal elements and Fe of the surface soil

图 3. 表层土壤重金属元素与 Fe 元素相关关系

金属元素均存在不同程度污染, 各元素以轻微污染为主, 各元素轻微污染点位污染率均高于 30%; 轻度以上污染的元素主要为 Hg、Cd、Cu、As、Zn 和 Pb 元素, 轻度以上点位污染率依次为 Hg (3.6%) > Cd (3.1%) > Cu (1.1%) > As (1.9%) > Zn (0.3%) > Pb (0.1%); Cr 和 Ni 无轻度污染。综合污染评价结果显示海盐县农用地范围表层土壤轻度以上点位污染率为 12.6% (表 6)。

利用 Arcgis 软件, 根据海盐县土地利用现状图斑, 遵循地质背景、土壤类型、地形地貌、行政权属一致的原则, 按照调查精度, 划分评价单元, 每个评价单元面积 20~150 亩, 且至少有一个土壤调查数据, 评价单元界限由土地利用现状地类界限连接闭合。通过空间差值的方法, 将点位评价数据转化为对应地块的面状数据, 以环境地球化学基线值作为标准因子, 对所有单元进行评价(图 4), 实现精确识别人为活动引发的土壤重金属污染空间分布特征。海盐县土壤重金属中-重度污染主要集中分布在中西部沈荡镇 - 百步镇 - 于城镇一带, 该区运河港口密集, 是海盐重要的工业生产基地和运输基地, 土壤重金属污染因水网发育呈面状扩散特征。

5. 结论

海盐县农用地表层土壤重金属元素组合显示 Cr-Ni-As、Cu-Zn-Cd 和 Pb-Hg 同源特征, 采用标准化方法, 以 Fe 作为标准因子计算的表层土壤环境地球化学基线值能够较好地识别农用地表层土壤重金属由人为活动引起的重金属累积部分; 以基线值作为主要因子, 采用单因子法可有效评价表层土壤重金属

Table 4. The environmental geochemical baseline of the surface soil

表 4. 表层土壤重金属元素环境地球化学基线

元素	基线值(mg/kg)	回归方程	R ²
As	7.48	As = 4.198 + 0.907 Fe	0.11
Cd	0.19	Cd = 0.049 + 0.039 Fe	0.04
Cr	82.06	Cr = 14.23 + 18.74 Fe	0.60
Cu	33.03	Cu = 17.06 + 4.41 Fe	0.05
Hg	0.18	Hg = 0.10 + 0.021 Fe	0.02
Ni	35.18	Ni = -2.70 + 10.462 Fe	0.68
Pb	31.27	Pb = 25.78 + 1.52 Fe	0.05
Zn	94.54	Zn = 42.78 + 14.30 Fe	0.19

Table 5. Comparison of the environmental geochemical baseline with the background value and the abnormal lower limit

表 5. 重金属元素环境地球化学基线值、背景值和异常下限值对比

元素	基线值(mg/kg)	背景值(mg/kg)	异常下限值(mg/kg)
As	7.48	7.01	9.23
Cd	0.19	0.15	0.23
Cr	82.06	77.50	98.77
Cu	33.03	30.90	36.82
Hg	0.18	0.16	0.23
Ni	35.18	32.40	45.12
Pb	31.27	30.30	35.82
Zn	94.54	92.70	106.68

Table 6. Evaluation results of heavy metal by single factor index method
表 6. 土壤重金属单因子评价结果

元素	清洁(%)	轻微污(%)	轻度污染(%)	中度污染(%)	重度污(%)
As	52.8	47.0	1.9	/	/
Cd	63.3	33.7	2.1	0.8	0.2
Cr	44.1	55.9	/	/	/
Cu	60.0	38.9	0.8	0.2	0.1
Hg	64.4	32.0	2.5	1.0	0.1
Ni	48.6	51.4	/	/	/
Pb	49.9	50.0	0.1	/	/
Zn	54.8	44.9	0.2	0.1	/
综合级别	1.4	86.0	9.6	2.5	0.5

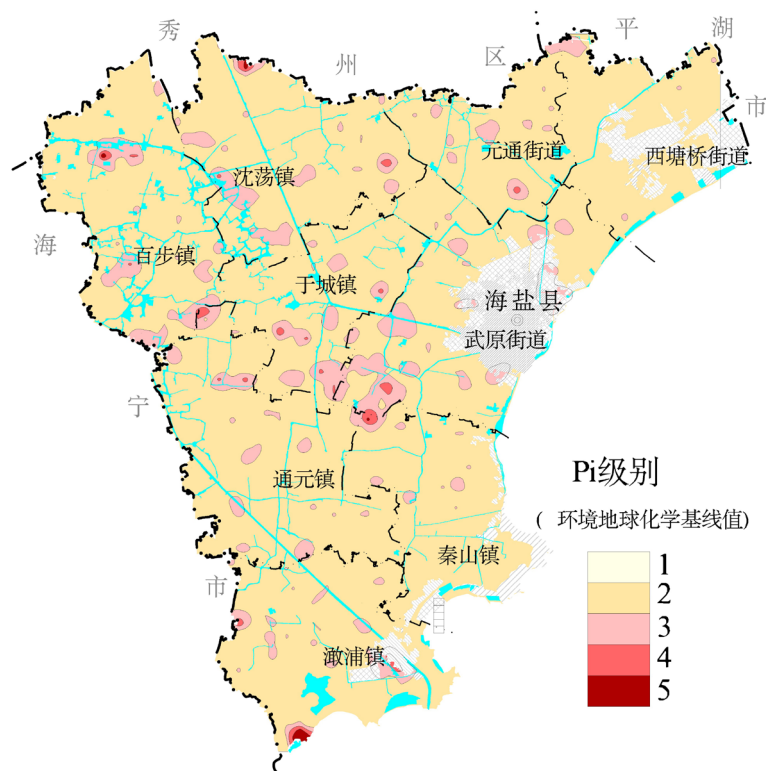


Figure 4. Assessment of the pollution degree of the surface soil
图 4. 表层土壤重金属污染程度评价图

污染受人类活动影响的程度，评价结果表明，海盐县农用地表层土壤重金属 Hg、Cd、Cu、As、Zn 和 Pb 污染受人类活动影响广泛，评价土壤重金属污染空间分布上有沿港口中心向四周扩散趋势。

基金项目

本文由浙江省财政基金支持(项目编号: [省资]2016009)。

参考文献

- [1] 滕彦国, 倪师军, 张成江. 环境地球化学基线研究简介[J]. 物探化探计算技术, 2001, 23(2): 135-139.
- [2] 张志强. 国际科学界跨世纪的重大研究主题——国际全球变化研究实施十年进展与现状[J]. 地学前缘, 1997(Z1): 259-266.
- [3] Covelli, S. and Fontolan, G. (1997) Application of a Normalization Procedure in Determining Regional Geochemical Baselines. *Environmental Geology*, **1-2**, 34-45. <https://doi.org/10.1007/s002540050130>
- [4] Chrysanthus, C. (1996) Evaluating Baseline Data for Trace Elements, pH, Organic Matter Content, and Bulk Density in Agricultural Soils in Nigeria. *Water, Air, and Soil Pollution*, **1-4**, 13-34.
- [5] Aftabi, A., Shojaei, S.V. and Nezhad, R.K. (2015) Erratum to: Geochemical and Environmental Baseline of Major and Trace Elements in Zarand Coals, Southeastern Iran. *Environmental Earth Sciences*, **73**, 1-1. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4198-9>
- [6] Disspain, M., Wallis, L.A. and Gillanders, B.M. (2011) Developing Baseline Data to Understand Environmental Change: A Geochemical Study of Archaeological Otoliths from the Coorong, South Australia. *Journal of Archaeological Science*, **38**, 1842-1857. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.03.027>
- [7] 李湘凌, 张颖慧, 周涛发, 等. 合肥地区典型城镇土壤中 As、Hg 的环境地球化学基线[J]. 生态环境学报, 2009, 18(1): 154-159.
- [8] 袁峰, 张颖慧, 周涛发, 等. 典型城镇土壤重金属元素环境地球化学基线研究——以合肥地区为例[J]. 地质论评, 2010, 56(1): 114-123.
- [9] 刘久臣, 刘晓端, 徐清, 等. 上海崇明岛表层土壤重金属元素分布特征与环境地球化学基线值研究[J]. 岩矿测试, 2010, 29(3): 245-249.
- [10] 刘国栋, 崔玉军, 刘立芬, 等. 土地质量地球化学评价方法研究与应用: 以黑龙江省宏胜镇为例[J]. 现代地质, 2017(1): 167-176.
- [11] 赵振平, 张怀成, 冷家峰, 等. 王水消解蒸气发生-原子荧光光谱法测定土壤中的砷、镉和汞[J]. 中国环境监测, 2004, 20(1): 44-46.
- [12] 芮玉奎, 孔祥斌, 秦静, 等. 应用 ICP-MS 检测不同种植制度土壤中重金属含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1201-1203.
- [13] 罗艳, 何锦林, 陈志伦, 等. 基于标准化方法的遵义东南部地区农业土壤重金属污染评价[J]. 中国农学通报, 2012, 28(2): 257-260.
张乃明. 环境土壤学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2013: 236-237.
- [14] 梁玉凯, 苏小四, 宋铁军, 等. 土壤重金属元素的空间分布特征与来源分析——以三江平原某农业耕作区为例[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(25): 145-150.
- [15] 董岩翔, 郑文, 周建华, 等. 浙江省土壤地球化学背景值[M]. 北京: 地质出版社, 2007.
- [16] 祁铁宏. 基于 GIS 的铜陵地区土壤重金属元素的空间分布及污染评价[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
- [17] 夏增禄, 等著. 土壤元素背景值及其研究方法[M]. 北京: 气象出版社, 1987.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-3967, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ag@hanspub.org