

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021122903

万梦雪, 焦文涛, 胡文友, 等. 城市工业区土壤重金属累积特征与来源解析——以上海市闵行区典型工业区为例[J]. 环境化学, 2023, 42(6): 1886-1898.

WAN Mengxue, JIAO Wentao, HU Wenyong, et al. Accumulation and source apportionment of heavy metals in urban-industrial soils – A case study in Minhang District of Shanghai[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (6): 1886-1898.

## 城市工业区土壤重金属累积特征与来源解析——以上海市闵行区典型工业区为例\*

万梦雪<sup>1</sup> 焦文涛<sup>1\*\*</sup> 胡文友<sup>2</sup> 吕明超<sup>3</sup> 黄洪辉<sup>4</sup> 刘亚凤<sup>5</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085; 2. 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; 3. 广东省环境科学研究院, 广州, 510045; 4. 广东省渔业生态环境重点实验室(中国水产科学研究院南海水产研究所), 广州, 510300; 5. 复旦大学环境科学与工程系, 上海, 200438)

**摘要** 为了掌握城市工业区土壤重金属污染状况与来源, 以上海市闵行区典型工业区为例, 对该工业区表层土壤(0—20 cm)重金属(As、Pb、Cu、Zn、Cr、Cd、Hg和Ni)的累积状况、空间分布特征与污染来源进行分析与评价. 结果表明, 土壤重金属As、Pb、Cu、Zn、Cr、Cd、Hg和Ni的含量均值分别为7.80、9.49、41.11、150.67、90.48、0.27、0.14、35.57 mg·kg<sup>-1</sup>. 与上海市土壤背景值相比, 除As、Pb外, 其余重金属平均含量均高于其背景值. 空间上, As元素含量的分布西部区域低于东部区域; Cr、Hg和Ni在空间分布上具有一定程度的相似性, 在研究区东北部含量低于其他区域; Cr元素在空间上呈带状分布与局部岛状分布, 位于研究区中部的工业区累积集中程度相对较高; Hg和Ni元素在空间上主要呈带状分布; Pb元素空间变异大, 高值区位于东部的食品工业区和印刷工业区. 综合单因子污染指数、内梅罗综合污染指数和地累积指数评价结果表明, Zn、Cd和Cu的累积程度较高. 总体上, 研究区土壤重金属尚未达到污染水平. 主成分-多元线性回归模型(PCA-MLR)表明, 人为源占主体, 约为93.2%.

**关键词** 工业区, 土壤, 重金属, 累积特征, 空间分布, 来源解析.

## Accumulation and source apportionment of heavy metals in urban-industrial soils – A case study in Minhang District of Shanghai

WAN Mengxue<sup>1</sup> JIAO Wentao<sup>1\*\*</sup> HU Wenyong<sup>2</sup> LYU Mingchao<sup>3</sup>  
HUANG Honghui<sup>4</sup> LIU Yafeng<sup>5</sup>

(1. Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008, China; 3. Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou, 510045, China; 4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Fishery Ecology and Environment, South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou, 510300, China; 5. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai, 200438, China)

**Abstract** To study the situation of urban-industrial soils, the spatial distribution, sources, and pollution level of heavy metals (Cd, Hg, As, Pb, Cu, Cr, Zn, and Ni) in Minhang District of Shanghai,

2021年12月29日收稿(Received: December 29, 2021).

\* 国家重点研发计划专项(2020YFC1807405)资助.

Supported by the National Key Research and Development Project (2020YFC1807405).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, Tel: 13910796093, E-mail: wtjiao@rcees.ac.cn

as a case study, were investigated. The results showed that: (1) The average contents of soil As, Pb, Cu, Zn, Cr, Cd, Hg, and Ni were 7.80, 9.49, 41.11, 150.67, 90.48, 0.27, 0.14, and 35.57 mg·kg<sup>-1</sup>, respectively. Compared with the background values of heavy metals in soil in Shanghai, except for As and Pb, the average contents of other heavy metals were higher than their background values. (2) Spatially, the distribution of As contents in the western region were lower than that of the eastern region. Cr, Hg, and Ni had a certain degree of similarity in spatial distribution, and the contents of them in the northeast of the study area were lower than other regions. Distribution of Cr contents were in the shape of band and island, the accumulation concentration of the industrial area in the middle of the study area was relatively high. Hg and Ni contents were mainly banded in space. Pb had spatial variation significantly, and the high-value areas were located in the eastern food industry area and printing industry area. (3) Combined single factor pollution index, Nemerow comprehensive pollution index, and index of geo-accumulation to evaluate the polluted levels comprehensively, the results demonstrated the accumulation level of Cu, Zn, and Cd were high. In general, soil in the studied area is dominated by uncontaminated soil samples. (4) Principal component analysis - multiple linear regression model (PCA-MLR) showed that the anthropogenic source was attributed to 93.2%.

**Keywords** industrial area, soil, heavy metals, accumulative characteristics, spatial distribution, source identification.

在城市经济快速发展进程中,工业生产逐渐成为城市土壤重金属污染的主要驱动力,生产排放的污染物中重金属在土壤中累积,使土壤重金属含量逐渐高于其自然背景值,呈现土壤重金属污染现象,造成生态破坏和环境质量恶化<sup>[1]</sup>.同时,加速的城市化进程带来城市人口的急剧增长,土壤中重金属的累积对居民的身体健康和城市发展也构成了潜在威胁<sup>[2-4]</sup>,因此,对城市工业区土壤中重金属的污染状况及其来源进行分析具有重要意义.

近年来,城市土壤的重金属污染现象日益严重,城市土壤环境质量评价、生态风险以及污染源解析等引起国内外学者的广泛关注<sup>[5-8]</sup>.长江三角洲是我国经济最发达的区域之一,高强度经济开发和人类活动造成的土壤环境质量下降问题亟需解决<sup>[9]</sup>.上海市作为长江三角洲人口密度最大的城市,其土壤重金属的污染风险对居民生活和生态环境的影响应该引起高度重视.目前对上海市土壤的研究主要集中在农田土壤<sup>[10-11]</sup>和公园土壤<sup>[3]</sup>的环境质量评价,对工业区土壤的关注度还很低.同时,土壤作为时空连续的变体,具有较高的空间异质性,而城市工业区土壤重金属含量受到人为高强度利用的影响,其空间变异更为复杂.因此,应提高对城市工业区土壤重金属污染风险的关注度.

本研究对城市工业区(以上海市闵行区为例)土壤进行采样调查,对重金属砷(As)、铅(Pb)、铜(Cu)、锌(Zn)、铬(Cr)、镉(Cd)、汞(Hg)和镍(Ni)的含量进行测定,应用反距离加权法(inverse distance weighting)分析土壤重金属元素的空间分布特征,综合利用单因子污染指数、内梅罗综合污染指数和地累积指数对上海城市工业区土壤重金属污染现状进行评价,并利用相关性分析和主成分-多元线性回归(PCA-MLR)受体模型进行来源解析,有助于对上海典型城市工业区土壤质量进行全面了解,以期在城市工业区土壤重金属污染防控与修复提供基础的数据支撑.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 研究区概况

研究区位于上海市中部的闵行区,中心位置地理坐标为北纬 31°5',东经 121°25',总面积 372.56 km<sup>2</sup>,截至 2019 年底,闵行区常住人口为 254.93 万人,人口高度密集.闵行区属于北亚热带海洋性季风气候,年均温约 17.4 °C,年降水量约 956—1263 mm.地势平坦,西部处于湖积平原,中东部和吴泾地区处于滨海平原上.黄浦江贯穿的闵行区,水利交通便利.区内有莘庄工业区、4 个区级工业区和

13 个镇级工业园区, 工业企业 3400 多家. 20 世纪 90 年代以来, 工业园区在推动经济的同时可能带来土壤重金属污染的潜在风险<sup>[12]</sup>. 因此, 城市工业区土壤的环境质量与居民生活和城市生态环境密切相关.

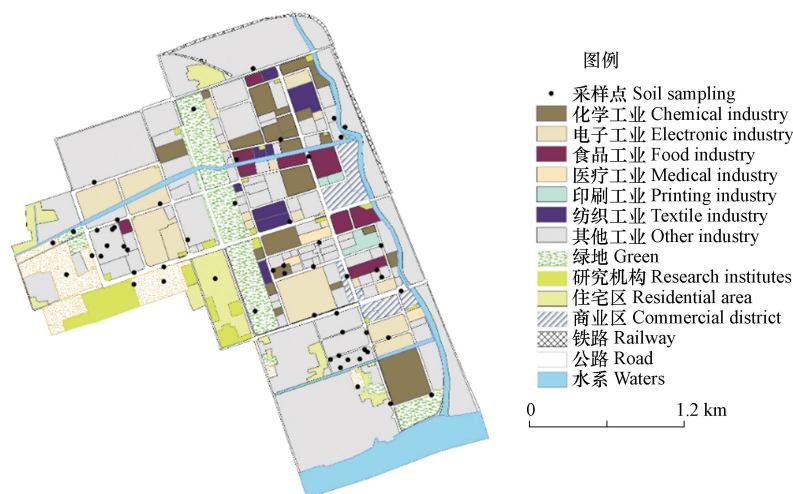


图 1 研究区域与土壤采样点分布图

Fig.1 Study area and distribution of soil sampling sites

## 1.2 样品采集与制备

根据研究区不同类型工业进行布点(图 1), 在工业园区内花坛采集表层土壤(0—20 cm)样品共 56 个, 每个样点采用 5 点取样法, 均匀混合后取 1 kg 混合样放入自封袋. 在土壤采集过程中, 利用手持 GPS 对实际采样点进行定位. 将采集的土壤样品带回实验室自然风干后, 剔除样品中的植物根系、有机残渣和可见侵入体, 以减少对土壤有机质等理化性质及其重金属元素含量测定的影响. 将风干的土壤样品分别研磨过 2 mm 和 0.149 mm 孔径筛后存放, 以备土壤 pH 和重金属元素(As、Pb、Cu、Zn、Cr、Cd、Hg 和 Ni)分析.

## 1.3 实验分析方法

土壤 pH 采用玻璃电极法测定, 称取过 2 mm 孔径筛的土样 10 g 于烧杯中, 加入 25 mL 去 CO<sub>2</sub> 水(1:2.5 土水比溶液), 轻轻摇动后用电磁搅拌器搅拌 1 min, 使水和土充分混合均匀, 放置 30 min, 用 pH 计测定上部溶液的 pH 值<sup>[13]</sup>.

土壤的 Cd、Pb、Cu、Cr、Ni、Zn 用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS; American Thermo Scientific, X7)测定, 测定前对样品进行前处理, 称取 0.1000 g 精确到 0.0002 g 过 0.149 mm 孔径筛的土样于聚四氟乙烯烧杯中, 用少量去离子水润湿, 摇匀样品后加入 5 mL HNO<sub>3</sub>、5 mL HF、1 mL HClO<sub>4</sub> 后加盖, 于电热板上 150 °C 加热 2 h, 升温至 180 °C 加热 1 h, 用少许水冲洗盖子后, 再加入 3 mL HNO<sub>3</sub>、3 mL HF、1 mL HClO<sub>4</sub>, 于电热板上 200 °C 加热值白烟冒尽, 加入 1% HNO<sub>3</sub> 温热溶解, 溶解盐类后, 用 1% HNO<sub>3</sub> 定容至 50 mL 容量瓶, 摇匀并静置 4 h 后, 用 ICP-MS 测定<sup>[14]</sup>. As 和 Hg 用原子荧光光度计测定(AFS; Beijing Jitian Instruments Co., Ltd. production, AFS-820), 测定前取 0.250 g 土样放入 25 mL 比色管, 用少许去离子水润湿后, 加入(1+1)王水(HNO<sub>3</sub>:HCl=3:1) 10 mL, 摇匀后冷消化过夜. 次日沸水浴 2 h 后用去离子水定容至刻度, 摇匀后静置, 待溶液澄清后上机测定<sup>[14]</sup>. 标准物质 GBW07363 和 GBW07429 用于实验结果质量控制.

## 1.4 研究方法

应用指数评价法对研究区土壤重金属累积特征进行评价, 指数法是将实际测得的重金属元素浓度值代入公式得到相应得污染指数并与相应的评价标准作比较以确定污染等级的方法, 本研究使用的指数法包括单因子污染指数法、内梅罗综合污染指数法和地累积指数法. 土壤重金属来源解析采用主成分分析-多元线性回归(principal component analysis-multivariate linear regression, PCA-MLR)模型解析法进行分析. 土壤重金属累积的空间分布特征采用地统计方法.

#### 1.4.1 单因子污染指数法

单因子指数法是目前通用的一种重金属污染评价方法,一般以土壤元素的背景值或标准限值作为评价标准<sup>[15]</sup>,方法表达式如式(1):

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

其中  $P_i$  为土壤中污染物  $i$  的单项污染指数,  $C_i$  为土壤中污染物  $i$  的实测数据,  $S_i$  为污染物  $i$  的评价标准(表1)。根据污染指数的大小将土壤重金属污染程度划分为5类(表2)。

表1 土壤重金属评价参照标准(mg·kg<sup>-1</sup>)

Table 1 Assessment of standard reference on soil heavy metal(mg·kg<sup>-1</sup>)

	第二类用地 Land use	As	Pb	Cu	Zn	Cd	Cr	Hg	Ni
土壤环境质量标准 <sup>[16]</sup>	筛选值	60	800	18000	—	65	—	38	900
	管制值	140	2500	36000	—	172	—	82	2000
上海市土壤背景值 <sup>[17]</sup>		9.10	25.47	28.59	86.10	0.13	75.00	0.10	31.90

表2 土壤重金属污染分级标准

Table 2 Criteria for classification of soil heavy metal pollution

级别 Class	$P_i$	$P_m$	污染等级 Grade
1	$\leq 1$	$\leq 0.7$	未污染
2	$1 < P_i \leq 2$	$0.7 < P_m \leq 1.0$	轻度污染
3	$2 < P_i \leq 3$	$1.0 < P_m \leq 2.0$	中度污染
4	$3 < P_i \leq 5$	$2.0 < P_m \leq 3.0$	重度污染
5	$> 5$	$> 3.0$	严重污染

#### 1.4.2 内梅罗综合污染指数法

内梅罗综合指数法能够全面反映土壤环境中各项重金属污染指标综合后总的土壤环境质量状况,并突出高浓度污染物对环境质量的影响<sup>[18]</sup>,是土壤重金属污染评价应用较为广泛的方法之一,方法表达式如式(2):

$$P_m = \sqrt{\frac{(P_{i\max})^2 + (P_{i\text{mean}})^2}{2}} \quad (2)$$

式中,  $P_m$  为重金属综合污染指数,  $P_i$  为土壤重金属单因子污染指数,  $P_{i\max}$  为土壤重金属元素单因子污染指数最大值,  $P_{i\text{mean}}$  为土壤重金属元素单因子污染指数平均值。内梅罗综合污染指数分为5个等级(表2)。

#### 1.4.3 地累积指数法

采用德国科学家 Muller 在 1969 年提出的地累积指数(index of geo-accumulation,  $I_{\text{geo}}$ )对重金属污染程度进行定量分析<sup>[19]</sup>。地累积指数不仅考虑了自然地质过程造成的背景值对重金属污染的影响,也考虑了人为活动对重金属污染的影响。该指数不仅反映了重金属分布的自然变化特征,还可以判别人为活动对环境的影响,是区分人为活动影响的重要参数。方法表达式如式(3):

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left( \frac{C_n}{1.5 \times B_n} \right) \quad (3)$$

式中,  $I_{\text{geo}}$  为重金属地累积指数,  $C_n$  为重金属元素实测值,  $B_n$  为该元素背景值(表1),本研究中元素背景值采用上海土壤环境背景值<sup>[10, 17, 20]</sup>,并将地累积指数分为7个级别<sup>[19, 21-22]</sup>(表3)。

表 3 地累积指数分级标准

Table 3 Criteria for classification of geo-accumulation index for soil heavy metal

Level	$I_{geo}$	污染等级 Contamination class
1	$I_{geo} \leq 0$	无污染
2	$0 < I_{geo} \leq 1$	无污染到中度污染
3	$1 < I_{geo} \leq 2$	中度污染
4	$2 < I_{geo} \leq 3$	中度污染到强度污染
5	$3 < I_{geo} \leq 4$	强度污染
6	$4 < I_{geo} \leq 5$	强度污染到极强污染
7	$I_{geo} > 5$	极强污染

#### 1.4.4 主成分分析-多元线性回归模型解析法

PCA-MLR 模型是一种重要的受体模型,能够定性识别进而定量解析大气、土壤中污染物的来源,本研究利用该模型分析闵行工业区土壤中主要污染源类型及贡献率<sup>[23]</sup>. PCA-MLR 的基本原理是通过分析受体信息,提取多个因子并对应识别为不同的污染源类型,估算污染源对受体的贡献值<sup>[24]</sup>. 首先利用“降维”的方法,通过主成分分析提取因子特征根大于 1 的因子,根据主成分在土壤重金属各组分上的载荷,推断该主成分所反映的污染源,再通过最小二乘法,在识别源的基础上(式 4),将自变量和因变量标准化后对等式进行回归分析后(式 5),根据式 6 得到土壤重金属污染源  $i$  的平均贡献率<sup>[25]</sup>.

$$Y = \sum_{i=1}^n a_i X_i + b \quad (4)$$

式中,  $Y$  为土壤重金属元素浓度,  $n$  为主成分个数,  $X_i$  为主成分分析中因子得分变量,  $b$  为未被因子解释的剩余变量信息.

$$Z = \sum_{i=1}^n B_i X_i \quad (5)$$

式中,  $B_i$  为多元线性回归系数.

$$C_i = \left( B_i / \sum_{i=1}^n B_i \right) \times 100\% \quad (6)$$

式中,  $C_i$  为土壤重金属污染源  $i$  贡献率.

#### 1.4.5 地统计方法

反距离加权法<sup>[26]</sup>(Inverse distance weighting)是基于两个物体之间的距离,根据相似相近原理的基本属性,两者之间的距离越近,则他们之间的属性就会越相似;反之,两者之间属性的差异就会越大.其计算公式如下:

$$\hat{Z}_{(S_0)} = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z_{(S_i)} \quad (7)$$

其中,  $\hat{Z}_{(S_0)}$  为预测点  $S_0$  的预测值,  $Z_{(S_i)}$  为预测点  $S_i$  的预测值,  $\lambda_i$  为估计过程中测量点  $S_i$  的权重,与  $S_0$  和  $S_i$  的距离呈反比,  $N$  为参与估计的测量点数.

反距离加权法是空间插值最常用的方法之一<sup>[27]</sup>,通过反距离加权法可以进行土壤重金属空间结果分析、模拟和估值,进而揭示土壤重金属累积的空间分布特征<sup>[28]</sup>.

#### 1.5 数据统计与分析

土壤基础理化性质和重金属含量、污染指数、相关性以及主成分分析等采用 Excel 2016 和 SPSS 19.0 软件完成;采用 ArcGIS 10.2 对土壤采样点、重金属空间分布进行分析和作图.



## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 土壤重金属含量的描述性统计

通过表4可以看出,该研究区土壤pH值的范围为7.18—8.49,呈碱性.戴彬等<sup>[29]</sup>的研究表明,土壤重金属在碱性条件下不易发生迁移.但是随着时间的推移,土壤重金属累积显著,说明在研究区工业化和城市化迅速发展的背景下,土壤重金属累积主要受到外源输入的影响.土壤中As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn的平均值分别为7.80、0.27、90.48、41.11、0.14、35.57、9.49、150.67 mg·kg<sup>-1</sup>,参照《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB36600—2018)<sup>[16]</sup>和上海市土壤背景值<sup>[17]</sup>,As和Pb的平均值低于土壤背景值,Cd、Cr、Cu、Hg、Ni和Zn平均含量均高于其背景值,但低于国家标准<sup>[16]</sup>.

表4 城市工业区土壤重金属含量描述性统计分析

Table 4 Descriptive statistics of soil heavy metal concentrations in urban-industrial soils

	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean	标准差 Standard deviation	变异系数 Coefficient of variation
pH	7.18	8.49	8.09	0.28	0.03
As/(mg·kg <sup>-1</sup> )	5.62	13.20	7.78	1.36	0.17
Cd/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.09	0.94	0.27	0.20	0.73
Cr/(mg·kg <sup>-1</sup> )	72.60	142.00	90.48	14.34	0.16
Cu/(mg·kg <sup>-1</sup> )	23.90	120.00	41.11	18.45	0.45
Hg/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.01	0.78	0.14	0.13	0.94
Ni/(mg·kg <sup>-1</sup> )	26.70	48.60	35.57	5.04	0.14
Pb/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.00	166.00	9.49	34.89	3.68
Zn/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.00	519.00	150.67	101.14	0.67

变异系数(coefficient of variation, CV)为标准差与平均值的比值,可以用来表征数据的离散程度,也可以直观地反映出样本的空间变异性大小.按照张庆利等<sup>[30]</sup>对变异系数的分类,CV < 0.1时为弱变异,0.1 < CV < 0.9时为中等变异,CV > 0.9时为高程度变异.根据表4可知,pH的变异系数分别为0.03,为弱变异,说明其空间变异不显著;土壤As、Cd、Cr、Cu、Ni和Zn的变异系数分别为0.17、0.73、0.16、0.45、0.14和0.67,呈中等变异;Hg和Pb的变异系数分别为0.94和3.68,为高程度变异.8种重金属的变异系数大小为Pb > Hg > Cd > As > Zn > Cu > Cr > Ni,较大的空间分异说明土壤中重金属分布不均匀,空间变异显著,可能因为人为活动增加了城市工业区土壤中重金属含量<sup>[31]</sup>.

### 2.2 土壤重金属空间分布特征

在ArcMap中利用反距离加权插值方法对8种土壤重金属的空间分布进行插值(图2).As元素含量的分布西部区域低于东部区域,研究区无As污染,As的高值区主要集中在其他工业园区.Cr、Hg和Ni在空间分布上具有一定程度的相似性,在研究区东北部含量低于其他区域.Cr元素在空间上呈带状分布与局部岛状分布,位于研究区中部的工业区累积集中程度相对较高,Cr的高值区主要集中在电子工业园区.Hg和Ni元素在空间上主要呈带状分布.Pb元素空间变异大,高值区位于东部的食品工业区和印刷工业区.Cd元素在空间上呈带状分布,中部区域含量高于其他区域.Cu元素西部区域高于东部区域,并在局部区域形成独立且封闭的高值分布.Zn元素在空间上呈带状分布,西部区域低于东部区域.

由于食品工业样点中仅有一个样点Pb含量为166 mg·kg<sup>-1</sup>,电子工业和食品工业区土壤Pb含量低于仪器检测限,因此该处未对Pb进行对比分析.对比化学工业、电子工业和食品工业区土壤重金属含量(图3),不同类型工业区土壤重金属含量范围不同.电子工业区土壤重金属除As以外,其余重金属(Cd、Cr、Cu、Hg、Ni和Zn)含量平均值均大于化学工业区和食品工业区,可见电子工业可能成为该区土壤重金属污染的重要来源之一.食品工业区土壤As含量平均值和含量范围大于化学工业和电子工业,结合该区域土壤As的空间分布特征,食品工业和其他工业可能成为As累积的重要来源.

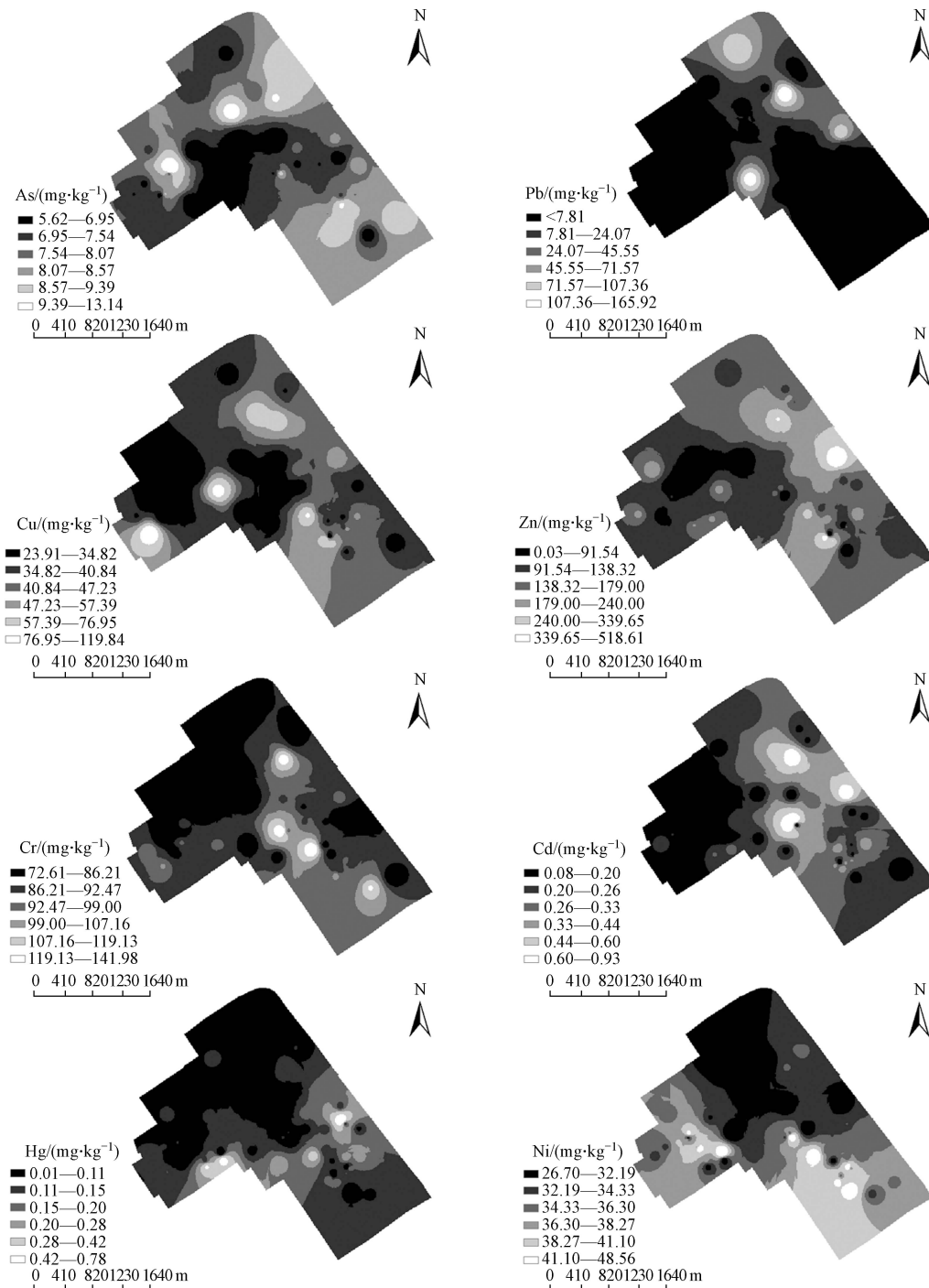


图2 土壤重金属含量空间分布图

Fig.2 Spatial distribution of heavy metals in urban-industrial soils

## 2.3 土壤重金属累积特征

### 2.3.1 单因子污染特征

与最新发布的《土壤环境质量—建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)<sup>[16]</sup>中各种金属评价指标筛选值相比,单因子污染指数分布结果显示(图4), $P_i$ 值均小于0.7,即As、Cd、Cu、Hg、Ni和Pb重金属均不超标,说明该地区土壤重金属含量均未超过建设用地土壤污染风险管控标准。

### 2.3.2 多因子综合污染特征

以最新发布的《土壤环境质量—建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)<sup>[16]</sup>的土壤重金属评价指标筛选值为参照,综合污染指数分布结果显示,重金属综合污染指数( $P_m$ )值介于0.07—0.16之间。从各样点内梅罗综合污染指数的频数分布可以看出(图5),研究区土壤处于未污染状态。

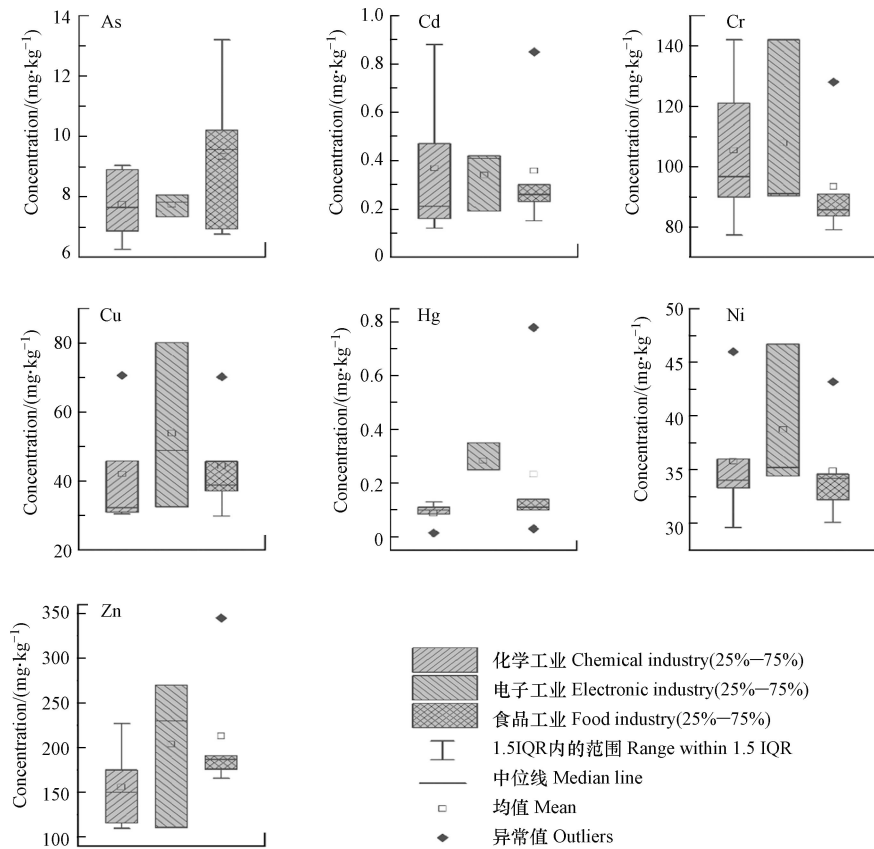


图 3 不同类型工业土壤重金属含量对比分析

Fig.3 Comparison of soil heavy metal concentrations in different-type industrial soils

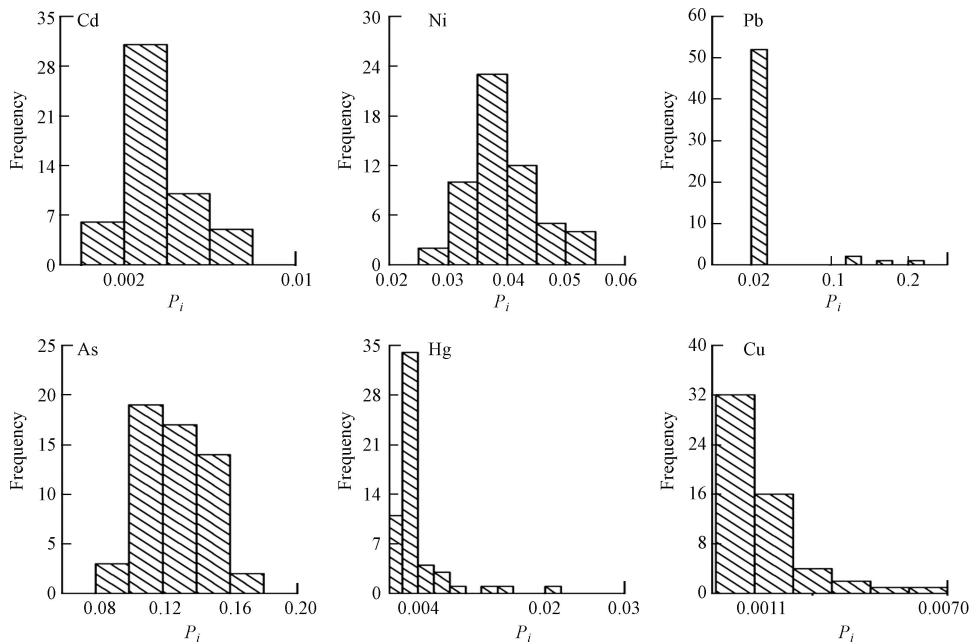


图 4 土壤重金属元素单因子污染指数分布特征

Fig.4 Distribution characteristics of single pollution index of soil heavy metals in urban-industrial soils

### 2.3.3 地累积特征

应用地累积指数法对研究区土壤重金属的污染程度进行进一步评价, 评价结果用如图 6 所示. 依据表 3 地累积指数分级标准, 从均值看, 除了 Cd、Pb 和 Zn 的平均地累积指数大于 0, 其余重金属的平均地累积指数均小于 0. 从地累积指数评价结果可以看出 (图 6), 土壤重金属含量累积程度顺序依次为: Zn > Cd > Cu > Hg > Cr > Pb > Ni > As, 且所有土壤样品均未受到 As 污染. 其中, Zn、Cd 和 Cu 的累



积程度较大,处于无污染到中度污染水平( $0 < I_{\text{geo}} \leq 1$ )的样点数分别为 43%、36% 和 25%,处于中度污染水平( $1 < I_{\text{geo}} \leq 2$ )的样点数分别为 7%、7% 和 4%。Cr、Hg 和 Ni 的污染情况则以无污染为主,但是 Cd、Hg、Pb 和 Zn 有极少数样点处于中度污染范畴,表明部分区域土壤中这 4 种重金属元素呈现累积现象。

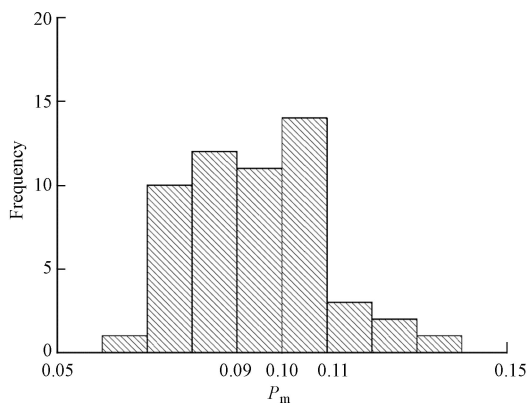


图 5 土壤重金属元素综合污染指数分布特征

Fig.5 Distribution characteristics of Nemerow pollution index of soil heavy metals in urban-industrial soils

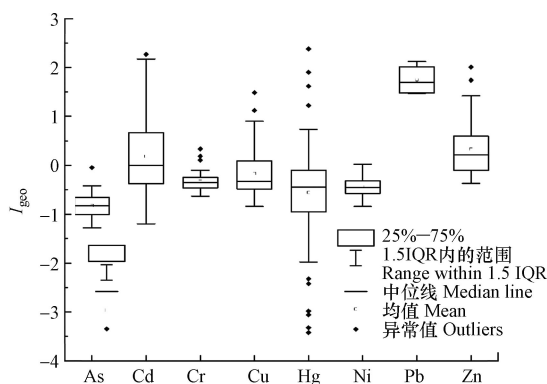


图 6 土壤重金属地累积指数评价结果箱式图

Fig.6 Boxplot of index of Geoaccumulation for heavy metals in urban-industrial soils

3 种污染指数法采用不同的评价体系(表 1),综合以上评价方法可以看出,Zn、Cd 和 Cu 是研究区土壤中累积程度较高的重金属元素.结合相关文献<sup>[32]</sup>,初步认为,研究区内土壤 Zn、Cd 和 Cu 的积累可能主要来源电子工业和沿河的印刷工业。

## 2.4 土壤重金属来源解析

### 2.4.1 土壤 pH 和重金属的相关性分析

土壤基本性质和重金属之间的关系可以反映出相互之间的关联情况,有助于重金属来源的辨识<sup>[33]</sup>.重金属元素之间的显著相关性,能够反映出各元素具有相同的来源或地球化学过程<sup>[34]</sup>,也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<sup>[35]</sup>.由表 5 可知,土壤 pH 与 Cu 和 Hg 之间呈极显著负相关,说明 Cu 和 Hg 可能存在同源关系,但是重金属有背景值、工矿源和面源等不同来源,来源分析还需要进一步验证.Zn 和 Cd、Cr、Cu、Hg、Pb 之间呈极显著正相关,可初步判断它们之间可能存在同源关系.Cr 和 Ni 之间呈显著正相关,主要是受地球化学成因的影响<sup>[36-37]</sup>.Hg 与其他元素的相关性较低,可能因为土壤中 Hg 为相对孤立元素<sup>[38]</sup>.

### 2.4.2 基于 PCA-MLR 模型的土壤重金属来源解析

通过 PCA-MLR 受体模型对研究区土壤中各重金属的分布特征进行了研究.主成分分析旋转矩阵结果显示(式 8—10,图 7),可以将研究区土壤重金属分为 3 类,其主成分贡献率达 68.7%,第一主成分总变异解释度为 33.2%,Cr、Cu、Zn、Cd 元素载荷较高,且累积程度较高,主要分布在化学工业区,可归结为人为源中的工业源<sup>[39-40]</sup>;第二主成分总变异解释度为 21.1%,Ni 和 As 具有较高的载荷,且以无污

染为主,地累积指数较低,可归结为自然源中的母质<sup>[41]</sup>;第三主成分总变异解释度为 14.4%,Pb 在该主成分中具有较高的载荷,且 Pb 变异系数比较大,高值区主要分布在工业区和住宅区附近,说明受人为影响比较大,可归结为人为源中的工业源和生活源<sup>[42]</sup>.

$$P_1 = 0.05 \times As + 0.68 \times Cd + 0.77 \times Cr + 0.75 \times Cu + 0.44 \times Hg + 0.11 \times Ni + 0.12 \times Pb + 0.75 \times Zn \quad (8)$$

$$P_2 = 0.75 \times As - 0.02 \times Cd + 0.32 \times Cr - 0.04 \times Cu - 0.06 \times Hg + 0.80 \times Ni + 0.03 \times Pb - 0.22 \times Zn \quad (9)$$

$$P_3 = 0.09 \times As + 0.53 \times Cd + 0.02 \times Cr - 0.04 \times Cu - 0.03 \times Hg - 0.43 \times Ni + 0.85 \times Pb + 0.36 \times Zn \quad (10)$$

通过建立多元线性回归方程定义了城市工业区土壤重金属 3 个主成分的源贡献率(式 11),分别为 58.0%、6.8% 和 35.2%.

$$Z = 0.79 \times P_1 - 0.093 \times P_2 + 0.48 \times P_3 \quad (11)$$

Z 为每个土壤样品中重金属元素综合, $P_1$ 、 $P_2$  和  $P_3$  分别为 3 个主成分因素.

表 5 土壤 pH 和重金属元素间的相关性

Table 5 Correlation analysis of soil pH, organic matter and heavy metal concentrations in urban-industrial soils

	pH	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
pH	1								
As	0.178	1							
Cd	-0.062	0.059	1						
Cr	-0.116	0.065	0.585**	1					
Cu	-0.410**	0.007	0.315*	0.410**	1				
Hg	-0.366**	-0.215	0.142	0.080	0.180	1			
Ni	0.050	0.449**	-0.211	0.313*	0.011	-0.211	1		
Pb	-0.090	0.044	0.376**	0.130	0.102	-0.059	-0.194	1	
Zn	-0.199	0.016	0.627**	0.351**	0.535**	0.325*	-0.223	0.326*	1

注: \*\* 表示在置信度(双测)为0.01时显著相关, \* 表示在置信度(双测)为0.05时显著相关.

Note: \*\*: Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed); \*: Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

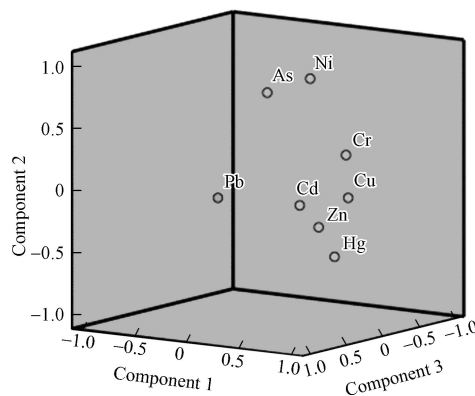


图 7 城市工业区土壤重金属元素主成分

Fig.7 Loading plots of the three principal components that influenced the variation in urban-industrial soils

### 3 结论(Conclusion)

(1) 城市工业区(以上海市闵行区为例)土壤中 As 和 Pb 的平均值低于土壤背景值, Cd、Cr、Cu、Hg、Ni 和 Zn 平均含量均高于其背景值,但低于国家标准. As、Cd、Cu、Hg、Ni 和 Pb 重金属含量均未超过建设用地土壤污染风险管控标准筛选值(GB 36600—2018).

(2) 城市工业区(以上海市闵行区为例)土壤环境质量总体良好,少量受到污染的土壤与 Cu、Cd 和 Zn 等 3 种重金属污染有关,其地累积指数相对较高,处于无污染到中度污染水平( $0 < I_{geo} \leq 1$ )的

样点数均大于 25%, 处于中度污染水平( $1 < I_{\text{geo}} \leq 2$ )的样点数均大于 4%。综合利用单因子污染指数、内梅罗综合污染指数和地累积指数可以更加全面的对土壤重金属污染进行评价, 更具有科学性与合理性。

(3) Cr、Cu、Zn、Cd、Hg 和 Pb 在城市工业区土壤中的累积可能来源于人为活动的工业源、生活源和交通源。Ni 和 As 在土壤中未形成高含量的积累, 在城市工业区土壤中可能来源于土壤母质和地球化学活动。PCA-MLR 模型解析来源显示, 人为源占主体, 约为 93.2%。自然状态下, 土壤中重金属含量主要受成土母质影响, 然而随着城市化工业化的不断发展, 人类活动已成为城市工业区土壤重金属不断累积的主要驱动因素。

(4) 综合应用污染指数分析方法、地统计学空间分析方法和 PCA-MLR 模型来源解析法, 对全面评估土壤重金属风险、了解区域土壤重金属空间差异具有十分重要的意义。

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] LEE C S, LI X, SHI W, 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.
- [ 2 ] ZHAO Y, SHI X, HUANG B, et al. Spatial distribution of heavy metals in agricultural soils of an industry-based peri-urban area in Wuxi, China [J]. *Pedosphere*, 2007, 17(1): 44-51.
- [ 3 ] 史贵涛, 陈振楼, 许世远, 等. 上海市区公园土壤重金属含量及其污染评价 [J]. *土壤通报*, 2006, 37(3): 490-494.  
SHI G T, CHEN Z L, XU S Y, et al. Heavy metal concentrations of soils in Shanghai urban parks and their assessment [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(3): 490-494(in Chinese).
- [ 4 ] 蔡立梅, 马瑾, 周永章, 等. 东莞市农业土壤重金属的空间分布特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2008, 29(12): 3496-3502.  
CAI L M, MA J, ZHOU Y Z, et al. Multivariate geostatistics and GIS-based approach to study the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in the Pearl River Delta, China [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(12): 3496-3502(in Chinese).
- [ 5 ] 赵靓, 梁云平, 陈倩, 等. 中国北方某市城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析 [J]. *环境科学*, 2020, 41(12): 5552-5561.  
ZHAO L, LIANG Y P, CHEN Q, et al. Spatial distribution, contamination assessment, and sources of heavy metals in the urban green space soils of a city in North China [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(12): 5552-5561(in Chinese).
- [ 6 ] NEZAT C A, HATCH S A, UECKER T. Heavy metal content in urban residential and park soils: A case study in Spokane, Washington, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 78: 186-193.
- [ 7 ] XIA X, CHEN X, LIU R, et al. Heavy metals in urban soils with various types of land use in Beijing, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2-3): 2043-2050.
- [ 8 ] WEI B, YANG L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China [J]. *Microchemical Journal*, 2010, 94(2): 99-107.
- [ 9 ] 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 等. 长江三角洲地区土壤重金属污染的空间变异特征—以江苏省太仓市为例 [J]. *土壤学报*, 2007, 44(1): 33-40.  
ZHONG X L, ZHOU S L, LI J T, et al. Spatial variability of soil heavy metals contamination in the Yangtze River delta—A case study of Taicang City in Jiangsu Province [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(1): 33-40(in Chinese).
- [ 10 ] 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 [J]. *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 [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(3): 647-653(in Chinese).
- [ 11 ] 孟飞, 刘敏, 史同广. 上海农田土壤重金属的环境质量评价 [J]. *环境科学*, 2008, 29(2): 428-433.  
MENG F, LIU M, SHI T G. Evaluation on environmental quality of heavy metals in agricultural soils of Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(2): 428-433(in Chinese).
- [ 12 ] 柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 等. 上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价 [J]. *环境科学*, 2012, 33(2): 599-605.  
LIU Y L, ZHANG L J, HAN X F, et al. Spatial variability and evaluation of soil heavy metal contamination in the urban-transect of Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(2): 599-605(in Chinese).
- [ 13 ] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.  
LU R K. Soil agrochemistry analysis protocols [M]. Beijing: China Agriculture Science Press, 1999(in Chinese).
- [ 14 ] 张甘霖, 龚子同. 土壤调查实验室分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2012.  
ZHANG G L, GONG Z T. Soil survey laboratory methods [M]. Beijing: Science Press, 2012(in Chinese).
- [ 15 ] 刘申, 刘凤枝, 李晓华, 等. 天津公园土壤重金属污染评价及其空间分析 [J]. *生态环境学报*, 2010, 19(5): 1097-1102.  
LIU S, LIU F Z, LI X H, et al. Pollution assessment and spatial analysis on soil heavy metals of park in Tianjin [J]. *Ecology and*

- Environmental Sciences*, 2010, 19(5): 1097-1102 (in Chinese).
- [16] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量-建设用土壤污染风险管控标准(试行) (GB 36600—2018) [S]. China National Environmental Protection Agency. Soil environmental quality: Risk control standard for soil contamination of development land (GB36600—2018) [S] (in Chinese).
- [17] 王云, 汪雅谷, 罗海林, 等. 上海市土壤环境背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.  
WANG Y, WANG Y G, LUO H L, et al. The background value of soil environment in Shanghai [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1992 (in Chinese).
- [18] NEMEROW N. Stream, lake, estuary, and ocean pollution [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 275: 1985.
- [19] MULLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. *Geojournal*, 1969, 2: 108-118.
- [20] 林啸, 刘敏, 侯立军, 等. 上海城市土壤和地表灰尘重金属污染现状及评价 [J]. *中国环境科学*, 2007, 27(5): 613-618.  
LIN X, LIU M, HOU L J, et al. Soil and surface dust heavy metal pollution state and assessment in Shanghai City [J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(5): 613-618 (in Chinese).
- [21] 李娇, 陈海洋, 滕彦国, 等. 拉林河流域土壤重金属污染特征及来源解析 [J]. *农业工程学报*, 2016, 32(19): 226-233.  
LI J, CHEN H Y, TENG Y G, et al. Contamination characteristics and source apportionment of soil heavy metals in Lalin River basin [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(19): 226-233 (in Chinese).
- [22] 韦壮绵, 陈华清, 张煜, 等. 湘南柿竹园东河流域农田土壤重金属污染特征及风险评价 [J]. *环境化学*, 2020, 39(10): 2753-2764.  
WEI Z M, CHEN H Q, ZHANG Y, et al. Pollution characteristics and risk assessment of heavy metals in farmland soils at Shizhuyuan Donghe River basin of Southern Hunan [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(10): 2753-2764 (in Chinese).
- [23] 陈晓红, 唐湘博, 田耘. 基于PCA-MLR模型的城市区域PM<sub>2.5</sub>污染来源解析实证研究——以长株潭城市群为例 [J]. *中国软科学*, 2015(1): 139-149.  
CHEN X H, TANG X B, TIAN Y. Urban PM<sub>2.5</sub> pollution source apportionment and control countermeasures based on PCA-MLR model: An example of Chang-Zhu-Tan City cluster [J]. *China Soft Science*, 2015(1): 139-149 (in Chinese).
- [24] 边璐, 李田, 侯娟. PMF和PCA/MLR法解析上海市高架道路地表径流中多环芳烃的来源 [J]. *环境科学*, 2013, 34(10): 3840-3846.  
BIAN L, LI T, HOU J. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons using two mathematical models for runoff of the Shanghai elevated inner highway, China [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(10): 3840-3846 (in Chinese).
- [25] ARKLEY R J. Quantitative and numerical methods in soil classification and survey [J]. *Soil Science*, 1978, 126(6): 372.
- [26] 袁峰, 白晓宇, 周涛发, 等. 元素空间分布插值方法的对比研究: 以铜陵地区土壤中的重金属元素为例 [J]. *地学前缘*, 2008, 15(5): 103-109.  
YUAN F, BAI X Y, ZHOU T F, et al. Comparison between methods for interpolation of studying spatial distribution of elements: a case study of soil heavy metals in Tongling area, south China [J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(5): 103-109 (in Chinese).
- [27] 李秀梅, 周时学, 罗胜军, 等. 地统计学在生态学中的应用 [J]. *现代农业科技*, 2014, 13: 245+247.  
LI X M, ZHOU S X, LUO S J, et al. Application of geostatistics in ecology. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2014, 13: 248+247.
- [28] 谢龙涛, 潘剑君, 白浩然, 等. 基于GIS的农田土壤重金属空间分布及污染评价——以南京市江宁区某乡镇为例 [J]. *土壤学报*, 2020, 57(02): 316-325.  
XIE L T, PAN J J, BAI H R, et al. GIS-based spatial distribution and risk assessment of heavy metals in farmland soils - A case study of a town of Jiangning, Nanjing [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57(02): 316-325 (in Chinese).
- [29] 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 (in Chinese).
- [30] 张庆利, 史学正, 黄标, 等. 南京城郊蔬菜基地土壤有效态铅、锌、铜和镉的空间分异及其驱动因子研究 [J]. *土壤*, 2005, 37(1): 41-47.  
ZHANG Q L, SHI X Z, HUANG B, et al. Characteristics of spatial variability of soil available lead, zinc, copper and cadmium in a vegetable base in the suburbs of Nanjing [J]. *Soils*, 2005, 37(1): 41-47 (in Chinese).
- [31] 陈艺, 蔡海生, 曾君乔, 等. 袁州区表层土壤重金属污染特征及潜在生态风险来源的地理探测 [J]. *环境化学*, 2021, 40(4): 1112-1126.  
CHEN Y, CAI H S, ZENG J Q, et al. Characteristics of heavy metal pollution in surface soil and geographical detection of potential ecological risk sources in Yuanzhou District [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(4): 1112-1126 (in Chinese).
- [32] 邹萌萌, 周卫红, 张静静, 等. 我国东部地区农田土壤重金属污染概况 [J]. *中国农业科技导报*, 2019, 21(1): 117-124.  
ZOU M M, ZHOU W H, ZHANG J J, et al. Heavy metal pollution of cultivated soil in Eastern China [J]. *Journal of Agricultural*

- Science and Technology*, 2019, 21(1): 117-124(in Chinese).
- [33] 宋金茜, 朱权, 姜小三, 等. 基于GIS的农业土壤重金属风险评价研究—以南京市八卦洲为例 [J]. *土壤学报*, 2017, 54(1): 81-91.  
SONG J X, ZHU Q, JIANG X S, et al. GIS-based heavy metals risk assessment of agricultural soils—A case study of Baguazhou, Nanjing [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(1): 81-91(in Chinese).
- [34] ZAHARESCU D G, HOODA P S, SOLER A P, et al. Trace metals and their source in the catchment of the high altitude Lake Respomuso, Central Pyrenees [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(11): 3546-3553.
- [35] 付传城, 王文勇, 潘剑君, 等. 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 [J]. *土壤学报*, 2014, 51(5): 1066-1077.  
FU C C, WANG W Y, PAN J J, et al. Spatial-temporal variation and source apportionment of soil heavy metals in peri-urban area—A case study of Zhetang town, Nanjing [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(5): 1066-1077(in Chinese).
- [36] MARTÍN J A R, ARIAS M L, CORBÍ J M G. Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geochemical methods to study spatial variations [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(3): 1001-1012.
- [37] ZHAO Y, WANG Z, SUN W, et al. Spatial interrelations and multi-scale sources of soil heavy metal variability in a typical urban-rural transition area in Yangtze River Delta region of China [J]. *Geoderma*, 2010, 156(3-4): 216-227.
- [38] CAI L, XU Z, REN M, 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.
- [39] 李娇, 吴劲, 蒋进元, 等. 近十年土壤污染物源解析研究综述 [J]. *土壤通报*, 2018, 49(1): 232-242.  
LI J, WU J, JIANG J Y, et al. Review on source apportionment of soil pollutants in recent ten years [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(1): 232-242(in Chinese).
- [40] ZHANG H, HUANG B, DONG L, et al. Accumulation, sources and health risks of trace metals in elevated geochemical background soils used for greenhouse vegetable production in southwestern China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 137: 233-239.
- [41] 卢鑫, 胡文友, 黄标, 等. 基于UNMIX模型的矿区周边农田土壤重金属源解析 [J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1421-1429.  
LU X, HU W Y, HUANG B, et al. Source apportionment of heavy metals in farmland soils around mining area based on UNMIX model [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(3): 1421-1429(in Chinese).
- [42] 董騷睿, 胡文友, 黄标, 等. 基于正定矩阵因子分析模型的城郊农田土壤重金属源解析 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35(7): 2103-2111.  
DONG L R, HU W Y, HUANG B, et al. Source appointment of heavy metals in suburban farmland soils based on positive matrix factorization [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(7): 2103-2111(in Chinese).