

李文明, 孙朝, 陈霄燕, 等. 青海省典型高山农业区域土壤重金属污染评价及来源探析[J]. 岩矿测试, 2023, 42(3): 598–615. doi: 10.15898/j.ykcs.202209170174.

LI Wenming, SUN Zhao, CHEN Xiaoyan, et al. Evaluation and Source of Heavy Metal Pollution in Surface Soils in Typical Alpine Agricultural Areas of Qinghai Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(3): 598–615. doi: 10.15898/j.ykcs.202209170174.

青海省典型高山农业区域土壤重金属污染评价及来源探析

李文明¹, 孙朝², 陈霄燕¹, 杨晓燕^{3*}, 李健强¹, 李天虎¹

(1. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054;

2. 北京市生态地质研究所, 北京 100120;

3. 北京市应对气候变化管理事务中心, 北京 100086)

摘要: 土壤中重金属污染往往是多种成因来源和作用途径叠加综合的结果, 简单地判别重金属元素来源不足以以为区域土壤重金属污染治理提供足够信息, 需定量计算各类排放源对元素的相对贡献率, 确定主要污染源。中国青藏高原表土重金属含量近年来有聚集趋势, 但是对于重金属来源的定量解析缺乏, 位于青藏高原东部区域以及农业土壤的研究也有待补充。为深入了解青藏高原东部典型高山农业区的土壤重金属分布特征、生态风险及污染来源, 本文对青海省泽库县的表层土壤(0~20cm)样品进行了采集, 对 As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb、Zn 等 10 种重金属含量进行了分析。采用原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体质谱/发射光谱法(ICP-MS/OES)等方法测定元素含量, 结合基础统计分析方法及对比分析法, 研究了重金属含量和空间分布特征; 应用富集因子(EF)、地累积指数(I_{geo})和潜在生态风险指数(PERI)确定了研究区土壤重金属污染程度和生态风险情况, 并利用主成分分析-绝对主成分分数-多元线性回归模型(PCA-APCS-MLR)定量解析了重金属主要潜在来源。结果表明: ①As 元素的含量均值高于土壤国家环境质量标准, 其他重金属含量均小于土壤环境质量标准值。②与中国土壤环境背景值与青海省表层土壤背景值相比, Cd、Hg 含量均小于背景值, As、Mn 均值含量远超背景值, Co、Cr、Ni、Pb、Zn 含量略大于背景值, Cu 基本接近于背景值。③富集因子(EF)、地累积指数(I_{geo})和潜在生态风险指数(PERI)分析结果基本一致, As 表现出的危害趋势最高, 其他重金属均较低。④空间分布上, 泽库北部重金属含量明显要高于其他区域, 位于泽库县东北部的麦秀镇表现出多种重金属含量高的现象。⑤与青海湖流域、公路沿线土壤、玉树县等青藏高原其他区域相比, 泽库县表层土壤中 As、Mn 含量较高。Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 元素含量基本上要高于青海湖流域地区, 但是与公路沿线、玉树县等人为活动较为丰富的区域相比则含量低。与三江平原、淮北平原等典型平原地区农田土壤相比, 泽库县作为典型高山区域的农田区域, 其重金属含量绝大部分要低于平原地区农田土壤。⑥根据相关性分析、主成分分析和 PCA-APCS-MLR 的结果, 研究区重金属主要有 4 个来源, 自然源对 Cr、Co、Mn、Ni 贡献率分别为 64.49%、48.35%、67.68%、77.99%, 交通源对 Cd、Pb、Zn 影响大, 贡献率分别为 75.46%、50.75%、55.54%, 矿业冶炼对于 As、Cu 影响较大, 贡献率分别为 43.52%、37.29%, 大气沉降的远源因素对 Hg 的影响最显著, 贡献率达到 43.39%。其他源对 As、Cr、Hg、Cu 和 Pb 的影响也较大, 需进一步研究明确。综上, 对于泽库县, As 较其他重金属元素富集明显, 但富集程度不高, 需进一步预防土壤中 As 的深度污染。研究区内重金属有自然源、交通源、矿业冶

收稿日期: 2022-09-17; 修回日期: 2023-01-05; 接受日期: 2023-03-24

基金项目: 国家自然科学基金面上项目“黄土丘陵区植被淤地坝调控重力侵蚀的协同作用机制”(42177346); 中国地质调查局地质调查项目“黄河源地区生态地质调查”(DD20190539); “黄河中上游生态地质调查”(DD20221774); 陕西省重点研发项目“陕北毛素沙地依赖地下水植被生态系统动态监测评价及其管控关键技术”(2022SF-327)

第一作者: 李文明, 硕士, 正高级工程师, 从事生态环境地质、表生地球化学与环境效应研究。E-mail: cgs_wenming@126.com。

通信作者: 杨晓燕, 博士, 副研究员, 从事第四纪地质、环境地球化学研究。E-mail: yxy8412@foxmail.com。

炼及大气沉降的远源等主要4种来源,其他源的定性未能明确需进一步加强研究,而4个主要来源中有3个来源属于人类活动性质,因此人类活动对于泽库县这类典型高山农业土壤的重金属影响需受到关注,采取相关措施避免重金属污染富集现象加重。

关键词: 高山农业区;表土;重金属;污染来源;电感耦合等离子体质谱/发射光谱法;PCA-ACPS-MLR

要点:

(1)表层土壤中重金属As污染趋势较其他重金属明显,其潜在生态风险趋势偏高。

(2)泽库县表层土壤重金属整体呈现北部、东北部偏高的空间分布特征。

(3)表层重金属污染主要来源于自然、交通、冶炼和大气沉降等4个来源。

中图分类号: O657.63; S151.93

文献标识码: A

重金属在土壤中具有潜伏性强、迁移速率慢、难降解的特性^[1],通过食物链累积可危害人类健康,成为各界关注的热点。由于平均海拔高、特殊的地理位置和气候环境作用,青藏高原目前仍然是受人类活动影响最少的地区之一^[2],自然条件下青藏高原生态系统中重金属元素含量相对较低^[3],但是随着自然资源的开发利用、相邻地区的工业活动传输、宗教活动频繁、旅游活动等的影响,青藏高原土壤生态系统也遭受到了一定程度的重金属污染^[4],存在局部土壤重金属污染现象。根据Wu等^[5]对于青藏高原重金属生态环境风险评价研究结果显示,其采集的青藏高原土壤样品中接近50%的采样区域受到中度或重度重金属污染,其中青海地区土壤污染较严重,西藏地区污染相对较弱。而引起青藏高原土壤重金属累积的源解析结果主要认为人为活动和地质成土作用是最重要来源^[6]。目前青藏高原土壤重金属的研究整体上有待补充,现有的大量研究成果多集中于青海湖^[7]、黑河^[8]等流域的周边土壤和道路运输附近的^[9-10]土壤重金属污染,受区域地貌、范围广泛等影响,研究人员对其他地区的关注度有限,总体上存在研究覆盖范围相对较窄或采样数据较早等问题^[11-12]。

青藏高原的东部区域,在中国东南季风的边缘地区,是气候和生态环境敏感、脆弱和过渡地区。与青藏高原其他区域相比,人类活动、农业生产、工业活动对此区域的影响相对显著,但是整体对于该区域的研究热度较低,目前少有的部分研究显示青藏高原东北部分地区土壤重金属污染严重^[13],污染原因主要有工业、矿业、交通和农业影响等。事实上,土壤重金属污染往往是多种成因来源和作用途径叠加综合的结果,就目前的研究成果而言,仅仅简单地判别重金属元素来源类型已经不足以为区域土壤重金属污染治理提供足够的信息,需定量计算各类排

放源对元素累积的相对贡献率,确定主要污染源。全面了解青藏高原土壤中重金属的污染模式、分布及来源,是土壤污染防治的有效前提。因此,本文针对青藏高原东部区域的典型高山农业县—泽库县土壤重金属的潜在生态风险评价及来源解析开展研究,采用电感耦合等离子体质谱法和发射光谱法(ICP-MS/OES)、原子荧光光谱法(AFS)等技术手段,结合多元统计分析方法和地理信息系统技术研究了土壤重金属元素(As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb、Zn)分布特征规律,运用富集因子法(EF)、地累积指数(I_{geo})、潜在生态危害指数(PERI)等进行土壤污染程度分析,通过主成分分析法(PCA)和绝对因子分析/多元线性回归分析法(ACPS-MLR)进行重金属源解析并定量阐释主要影响因素贡献率,确定主要污染源,为制定该地区环境保护、资源有效利用政策、措施落实提供科学支撑,以充实青藏高原东部区域土壤重金属的研究内容,补充区域土壤重金属评价的理论基础。

1 研究区概况

青海省泽库县为典型的高山农业区,位于青海省东南部、青藏高原东北部,隶属于青海省黄南藏族自治州南部,地处西倾山北麓,麦秀山西南部,西秦岭西部与黄土高原的过渡地带。区域海拔在3500m以上,高差200~800m,全境东西较狭长,地势由东向西倾斜,经历了长期的地质演化,构造特点极其复杂,形成了全县不同海拔高度的植被、土壤、气候的地域差异和垂直变化,有高山带、亚高山带、滩地、河谷阶地、低山丘陵五大地带。气候为高原大陆性季风气候,属高原亚寒带湿润气候区。

研究区隶属秦、祁、昆复合造山链东段秦岭复合造山带西部,地处泛华夏大陆早古生代秦祁昆构造区和泛华夏大陆晚古生代藏北(羌塘)三江弧—盆

系两大构造单元的结合部位^[14],位于青海省二级大地构造分区——宗隆务—青海南山晚古生代—早中生代裂隙槽内。出露地层,从老到新有中生界的三叠系、侏罗系和白垩系、新生界的古近系、新近系和第四系。从分布情况看,三叠系为研究区分布最广的地层,分布于区中、南、西北部,岩性为一套浅海滨海相的碎屑岩,以砂岩、板岩为主的浅变质岩系及少量泥灰岩与生物碎屑灰岩。其他区域地层岩性为以砂岩、砂砾岩为主的碎屑岩。第四系主要分布在山间洼地和山前洪积扇裙,河湖相黄土、灰黄色亚砂土、亚黏土层、冰碛沉积物均有广泛分布。复杂的地质构造和地层分布造成了研究区内土壤元素地球化学特征的复杂性。由于海拔偏高,研究区域的土壤发育程度整体普遍偏低,以物理风化为主^[15]。

2 实验部分

2.1 样品采集与分析

在充分考虑了土壤发育厚度、受人为影响少、采样难易度等情况下,采样点位尽量覆盖不同地质单元(图1a)、地貌(图1b)及土壤类型(图1c),对青海省典型高山农业县——泽库县内的表层土壤样品(0~20cm)进行采集。整体受青藏高原地质构成和气候条件限制,泽库县的土壤风化物剖面发育厚度有限,关键带样品尽量找寻发育良好的剖面进行采集,采集表层土壤每件样品不少于1kg,共采集到表层土壤43件。样品参照《生态地质调查技术要求(1:50000)

(试行)》(DD2019-09)中的土样保存要求运送到实验室进行测试分析,样品取样后用自封袋排空空气后密封保存,带回实验室后自然风干、研磨,过2mm筛去杂质后进行化学测试。分析过程中按照规范每15件样品中插入国家一级标准物质(GBW07447、GBW07385和GBW07387)和重复样1件用于控制分析数据的准确度和精密度。

样品分析和质量控制按照《区域地球化学样品分析方法》(DZ/T 0279—2016)和《碳酸盐岩石化学分析方法 第30部分:44个元素量测定》(GB/T 14506.30—2010)执行。样品测试分析在有色金属西北矿产地质测试中心完成,其中:pH值使用玻璃电极法测试(水土比例为2.5:1);土壤有机碳含量使用重铬酸钾容量法测试;重金属元素As、Hg采用原子荧光光谱法(AFS)测试,测试仪器为AFS2202E原子荧光光谱仪;Cr、Cu、Mn、Ni、Zn采用iCAP 6300电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试;Cd、Co、Pb采用7700X电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测试。

对重金属As、Cr、Cu、Mn、Ni、Zn、Hg含量分析,样品前处理方法主要是盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸消解法;Cd、Co、Pb含量分析,样品前处理方法主要为硝酸+氢氟酸消解法。分析方法的测试检出限:Hg为0.005μg/g,As、Cr、Ni、Mn为0.2μg/g,Cu、Pb为0.5μg/g,Zn为0.03μg/g,Cd为0.021μg/g,Co为0.2μg/g。元素分析的准确度和精密度均超过95%

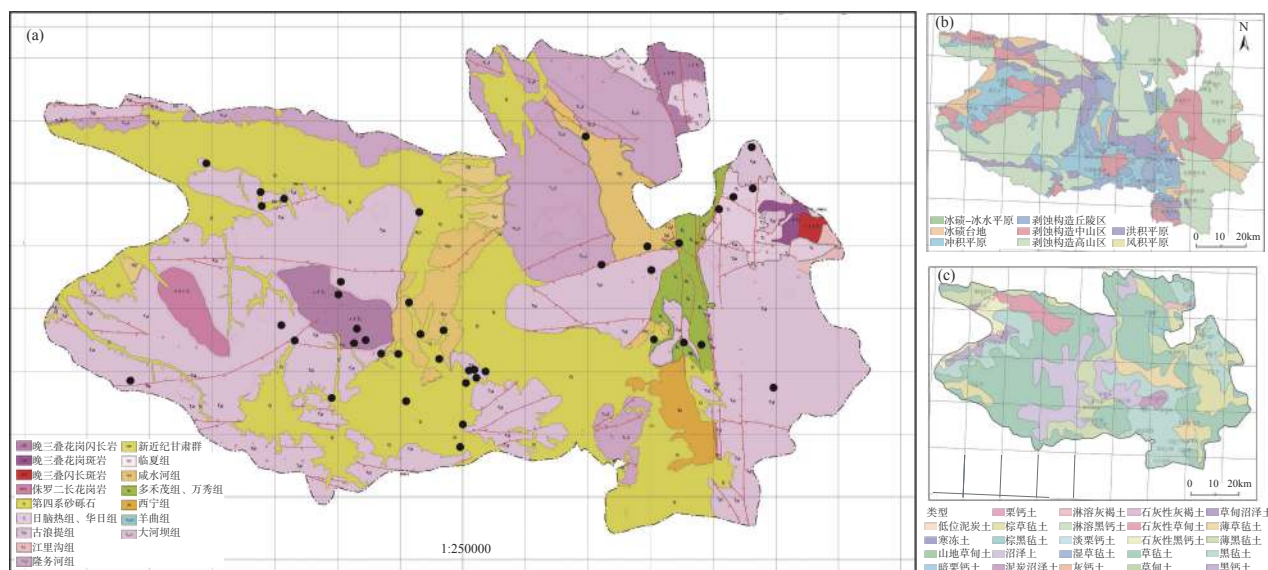


图1 研究区地质地貌和土壤类型分布示意图及采样点位图

Fig. 1 Map of geology (a), geomorphology (b) and soil types (c) in Zeku County. Soils sampled in different geological units (a), with different geomorphic types (b) and soil types (c) as far as possible.

以上, 达到或优于 DZ/T 0279—2016 和 GB/T 14506.30—2010 的要求, 分析数据可靠。

2.2 数据处理及评价方法

2.2.1 数据处理方法

数据采用 Origin 进行处理与分析, 采用 IBM SPSS statistics 19 软件对数据进行平均值、最小值、变异系数、相关性分析及主成分分析等, 采用富集因子(EF)、地累积指数(I_{geo})、重金属潜在生态危害指数法(PERI)来评价重金属污染状况, 并用绝对因子分析/多元线性回归(PCA-APCS-MLR)分析重金属元素的主要来源及相关贡献率。

2.2.2 评价方法

(1)富集因子法(EF)

富集因子法(Enrichment Factor, EF)是一种简便、易行的重金属污染评价方法, 能较为准确地判断人类活动对土壤污染的贡献, 进而从自然异常中分离出人为异常^[16]。计算公式为:

$$EF = \frac{\left(\frac{C_i}{C_{\text{ref}}}\right)_s}{\left(\frac{B_i}{B_{\text{ref}}}\right)_B}$$

(1)

式中: $(C_i/C_{\text{ref}})_s$ 是元素 i 的实测浓度与参比元素实测浓度的比值, $(B_i/B_{\text{ref}})_B$ 是元素 i 背景值与参比元素背景值的比值。参比元素通常选择地壳中普遍大量存在的、人为污染源较少、化学稳定性好、挥发性低的元素, 多数选用 Th、Sc、Fe、Al 等元素, 因 Th 稳定性好、挥发性低、人为污染源少, 本文将 Th 作为参比元素。

选取青海省土壤元素背景值作为元素背景值。元素富集程度受人类影响的大小分为 6 级(表 1): EF≤1 表示土壤元素较参考背景而言并未发生富集。由于在自然成土状态下, EF 均一般小于 2, 较高的 EF 可能指向较为显著的人为输入。

(2)地累积指数(I_{geo})

地累积指数(Geoaccumulation Index, I_{geo})最早由 Müller^[17]提出, 用于定量评价沉积物等中重金属污染程度, 计算公式如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2[C_i/(k \times B_i)]$$

(2)

式中: C_i 为元素 i 的测定值(mg/kg); B_i 为元素 i 的背景值(mg/kg); k 为修正系数 1.5。

本文选择青海省土壤元素背景值作为地球化学背景值。 I_{geo} 与污染程度之间的对应关系具体见表 1。

(3) 重金属潜在生态风险指数(PERI)

潜在生态风险指数(Potential Ecological Risk

Index, PERI)由瑞典著名地球化学家 Hakanson^[18]提出, 计算公式为:

$$E_r^i = T_r^i \cdot (C_d^i/C_i^i)$$

(3)

$$\text{PERI} = \sum_{i=1}^m E_r^i$$

(4)

式中: E_r^i 为重金属 i 的潜在生态危害系数; C_d^i 为重金属 i 的实测量(mg/kg); C_i^i 为重金属 i 的土壤背景值(mg/kg); T_r^i 为 i 的毒性响应系数。Hakanson^[18]提出的重金属毒性水平顺序为: Hg>Cd>As>Pb=Cu>Cr>Zn, 给出的毒性响应系数为: Hg=40, Cd=30, As=10, Pb=Cu=5, Cr=2, Zn=1。徐争启等^[19]按照 Hakanson 的计算原则, 将 Co、Ni、Ti、Mn、V 等元素进行了毒性响应系数计算, 得出的结果是 Co=Ni=5, V=2, Ti=Mn=1。

潜在生态危害系数(E_r^i)由低到高分 5 个等级(表 2), 用来描述某一元素的生态危害程度。潜在生态危害指数(PERI)用来表示某一点多个元素的潜在生态危害综合值, 分值由低到高分 4 个等级(表 2)。

(4)绝对因子分析/多元线性回归受体模型(ACPS-MLR)

绝对因子分析/多元线性回归受体模型(APCS-MLR)^[20-21]的基本原理是将因子分析的主因子得分

表 1 富集因子(EF)和地累积指数(I_{geo})与污染程度关系

Table 1 Relationship between enrichment factor (EF), geoaccumulation (I_{geo}) and contamination grades.

EF	富集程度等级	I_{geo}	污染程度判定
EF≤1	未富集	$I_{\text{geo}} \leq 0$	未污染
1<EF≤2	轻微富集	$0 < I_{\text{geo}} \leq 1$	未污染至中度污染
2<EF≤5	中度富集	$1 < I_{\text{geo}} \leq 2$	中度污染
5<EF≤20	显著富集	$2 < I_{\text{geo}} \leq 3$	中度至高度污染
20<EF≤40	强烈富集	$3 < I_{\text{geo}} \leq 4$	重度污染
40<EF	极强富集	$4 < I_{\text{geo}} \leq 5$	重度至极度污染
		$I_{\text{geo}} > 5$	极度污染

表 2 潜在生态危害系数(E_r^i)及危害指数(PERI)与风险程度

Table 2 Potential ecological risk efficient (E_r^i), potential ecological risk index (PERI) and risk level.

E_r^i	危害程度	PERI	危害程度
$E_r^i \leq 40$	轻微	PERI<150	轻微
$40 \leq E_r^i < 80$	中等	$150 \leq \text{PERI} < 300$	中等
$80 \leq E_r^i < 160$	强	$300 \leq \text{PERI} < 600$	强
$160 \leq E_r^i < 320$	很强	PERI≥600	很强
$E_r^i > 320$	极强		

转化为绝对主因子得分(APCS),各重金属含量再分别对所有的 APCS 进行多元线性回归,回归系数用于计算各个主因子对应的污染源对土壤中每件样本点位某重金属含量的贡献量。主要步骤为:首先对所有金属元素含量进行标准化;然后引入一件浓度为 0 的人为样本,得到 0 浓度样本的因子分数后,将因子分析得到的元素主因子得分减去 0 浓度样本的主因子分数后得到主成分因数 APCS;以 APCS 为自变量,重金属含量为因变量进行多元线性回归分析,利用得到的回归系数计算每个重金属的污染源贡献量。具体计算方法详见 Guo 等^[22]的描述。

3 结果与讨论

3.1 表层土壤重金属含量变化特点

3.1.1 研究区农业土壤重金属含量特征

泽库县表层土壤中重金属含量的统计情况列于表 3,其中土壤环境质量标准采用《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中其他土地利用类型在 pH>7.5(研究区的土壤 pH 均在 8 以上)情况下的农用地土壤污染风险筛选值,中国土壤背景值采用《中国土壤地球化学参数》中的第二环境土壤元素地球化学值^[23-24],青海省表层土壤重金属背景值采用《中国土壤地球化学参数》中青海省表层土壤地球化学参数中的几何平均值^[23]。变异系数分为三个等级,分别为:低度变异(CV<0.16)、中等变异(0.16<CV<0.36)和高度变异(CV>0.36)^[25]。

As 含量的变化范围为 8.66~254.00mg/kg,均值 28.95mg/kg,超过了全国、青海省土壤背景值,从单件样品含量判断,42 件表层样品均超过了中国土壤背景值,也明显高于青海省土壤表层背景值,只有 1

件样品 As 含量为 8.66mg/kg,接近中国土壤背景值 9.1mg/kg。与土壤环境质量标准相比,As 含量均值超过了环境质量标准 25mg/kg。变异系数可以反映区域重金属元素的分布差异。As 的变异系数 1.36 超过 1,属于高度变异,偏度和峰度较高,受外界影响相对较大,分布不均匀。Cd、Cr、Cu 含量均值接近全国背景值,低于青海省表层土壤背景值含量,远低于土壤环境质量标准;变异系数均小于 0.36,时空分散程度较小,说明含量分布空间变异性不大。Co、Ni、Zn 含量均值均大于全国背景值和青海省背景值,远小于土壤环境质量标准要求。Co、Ni、Zn 的变异系数分别为 0.27、0.41、0.14,时空分散程度存在元素差异。Pb 含量均值未超过中国土壤和青海省表层土壤背景值,从单件样品判断,25% 左右的样品超过了中国背景值。根据土壤环境质量判断,所有样点值均未超过农用地土壤质量标准含量。从变异系数判断,变异系数在 0.14 以下,属于低度变异,Pb 峰度和偏度变化较小,时空分散有差异但是不大。样品中 Hg 含量均较低,最大值 0.05mg/kg,均值 0.02mg/kg,小于全国土壤背景值,接近青海省背景值。其变异系数、峰度和偏度都较高,有受到外界影响的可能。Mn 含量的变化范围为 448.00~1286.00mg/kg,平均含量(774.14mg/kg)明显超过了全国和青海省背景值。但 Mn 的变异系数较小,分散度不大,分布整体比较均匀,偏度和峰度较小。综上,除 As 外,其他各重金属均值含量均未超过且远远小于土壤环境质量值,与中国土壤环境背景值和青海省表层土壤背景值相比,Cd、Hg 含量均小于背景值,As、Mn 均值含量远大于背景值,Co、Cr、Ni、Pb、Zn 含量略大于背景值,Cu 基本接近于背景值。

表 3 研究区土壤重金属含量统计特征

Table 3 Statistical characteristics of soil heavy metal concentrations.

重金属含量统计值	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
样本数(件)	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
平均值(mg/kg)	28.95	0.14	13.85	63.15	23.84	0.017	774.14	30.65	23.20	74.96
标准差(mg/kg)	39.35	0.05	3.77	21.49	6.95	0.008	150.26	12.56	3.32	10.16
方差	1548.65	0.00	14.21	461.94	48.32	0.00	22579.12	157.80	11.00	103.13
峰度	26.73	6.94	7.75	19.77	12.99	6.016	2.55	20.88	0.47	2.11
偏度	4.90	2.09	2.02	3.56	2.76	1.975	0.73	3.87	0.29	0.26
最小值(mg/kg)	8.66	0.08	7.45	25.20	11.80	0.009	448.00	11.10	16.40	46.60
最大值(mg/kg)	254.00	0.36	30.20	178.00	57.70	0.049	1286.00	98.70	31.30	105.00
变异系数(CV)	1.36	0.35	0.27	0.34	0.29	0.450	0.19	0.41	0.14	0.14
土壤环境质量标准(mg/kg)	25	0.6	-	250	100	3.4	-	190	170	300
中国土壤背景值(mg/kg)	9.1	0.15	11.7	63	23	0.050	552	26	25	67
青海省表层土壤背景值(mg/kg)	13.0	0.184	12.7	73	24	0.021	654	28	22	69

3.1.2 表层土壤重金属的时空分布特征

因受不同的自然环境和人类活动影响,泽库县

不同区域土壤重金属元素地球化学含量在时空分布上差异显著(图2)。As(图2a)、Cu(图2b)在泽库县

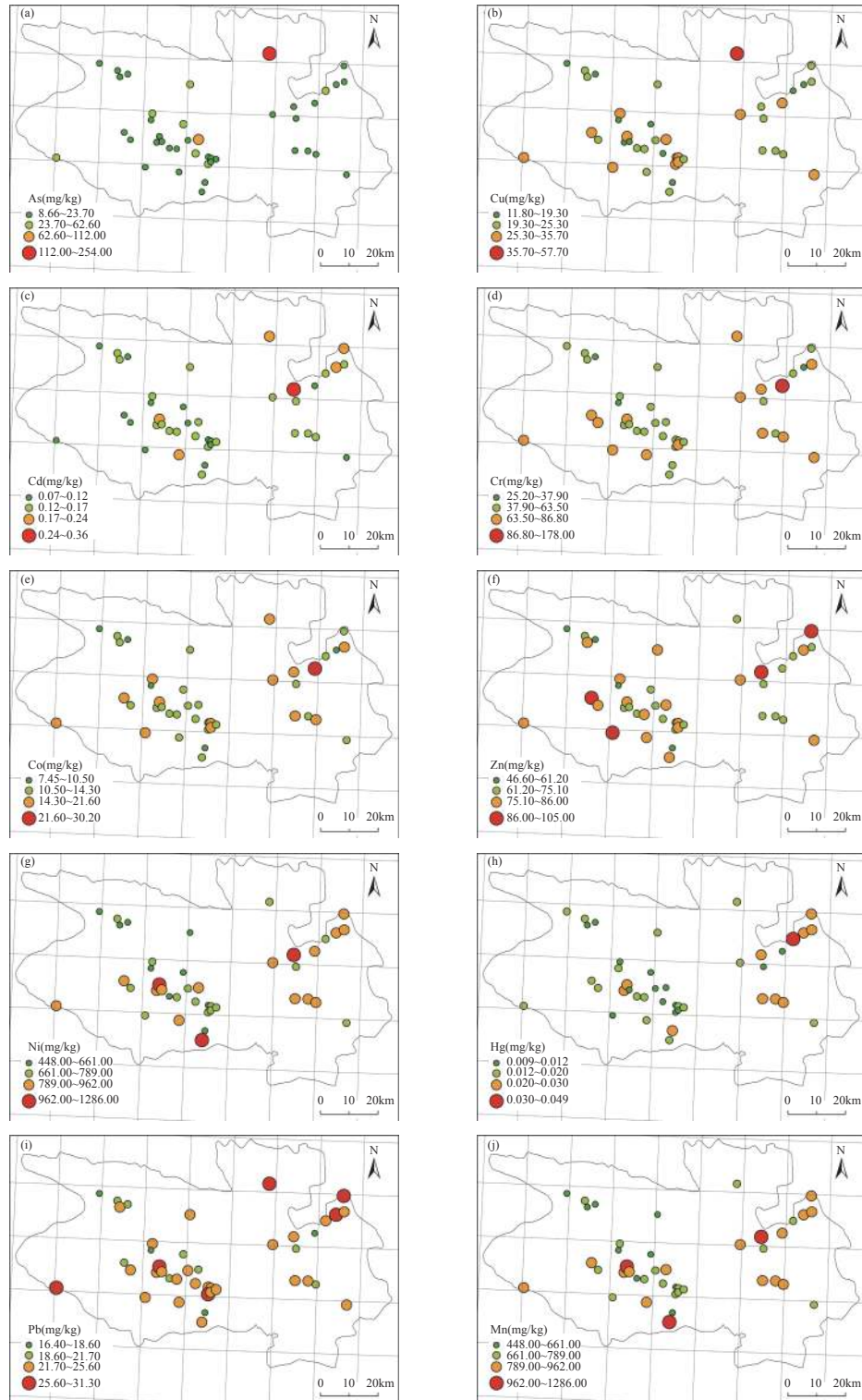


图2 表层土壤重金属元素(a) As、(b) Cu、(c) Cd、(d) Cr、(e) Co、(f) Zn、(g) Ni、(h) Hg、(i) Pb、(j) Mn 地球化学空间分布图

Fig. 2 Spatial distribution of geochemical content with (a) As, (b) Cu, (c) Cd, (d) Cr, (e) Co, (f) Zn, (g) Ni, (h) Hg, (i) Pb and (j) Mn in surface soils for sampling sites. The larger the diameter of the circle, the greater the content. The different colors represented different levels of element content.

北部的浓度最高,随着逐渐南移,含量逐渐降低,中部和西南区域内的含量较南部和西部高。Cd(图 2c)、Cr(图 2d)浓度空间分布特征具有相似性,在偏北部区域含量最高,从北到南、从东到西的含量有逐渐减少的趋势,空间差异特征明显。Co(图 2e)、Zn(图 2f)、Ni(图 2g)在东北部的麦秀镇周边的浓度含量最高,以圆形扩散方式向四周逐渐降低,西南区域含量略低于麦秀镇,为第二高区域,西北到西南方向带含量整体较低。泽库县整体的 Hg 含量(图 2h)偏低,但区域含量变化较为明显,西部区域 Hg 含量明显低于东部地带,在西部和东部区域零星分布个别高含量点位,东北部麦秀镇附近含量最高。Pb 含量明显表现出在泽库县正北部、西南角、东北角区域偏高,在西北、南部区域含量偏低(图 2i)。在东部区域内整体的 Mn 含量(图 2j)高于西部,由东向西逐渐降低,但在西南方向的县域附近含量也较高,接近东部最高值,北部含量最低。整个研究区内,北部、东北部区域呈现出明显的多种重金属含量高于其他区域的特点。根据区域土地利用方式调研显示,北部、东北部采样点位是泽库县两个重要矿业公司所在地附

近,初步判断北部、东北部区域多种重金属含量高与矿业开发有较大关系。

3.1.3 与其他区域农业表层土壤重金属含量对比

将本研究与青藏高原其他区域、其他平原地区农业土壤重金属含量进行对比分析(表 4)。与青海湖流域表土相比,本研究区域内的 As 含量明显较高,与玉树县、高速公路附近的土壤相比,As 含量也明显偏高,与当地岩石本底 As 含量偏高有关^[6];Cd 和 Hg 含量与其他区域对比发现明显偏低;Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 含量除比青海湖地区及其流域表层土壤稍高外,均低于青藏高原其他地区;Mn 含量处于高水平,由于 Mn 的亲石特性,其元素特征一般较为稳定,因此泽库县 Mn 含量高于其他青藏高原地区很可能与泽库县当地的岩石本底 Mn 含量高有很大关系。湖泊流域内的土壤元素地球化学迁移特性较非流域内土壤影响因素复杂,青海湖流域内的表层土壤重金属含量变化与本研究及青藏高原其他地区有明显区别。对于其他青藏高原地区的表层土壤来说,泽库县的旅游业和工业活动发展有限,与表 4 中列出的其他地区如高速公路附近、旅游业发展地区等相比^[15,28-31],

表 4 研究区与其他地区表层土壤的重金属含量对比

Table 4 Comparison of heavy metals content in topsoil between the study area and other areas.

重金属元素	本研究区含量(mg/kg)	青藏高原其他地区重金属含量(mg/kg)						
		青海省玉树县 ^[26]	青藏高原东北部地区 ^[27]	青藏高原东北—西南方向 ^[15]	环青海湖地区 ^[28]	青海湖流域表层土壤 ^[29]	青海省重要交通沿线 ^[30]	一江两河流域中部地区 ^[31]
As	28.95	20.95	-	-	11.73	11.66	21.60	-
Cd	0.14	0.24	0.68	0.17	0.62	-	0.19	0.21
Co	13.85	-	11.59	11.39	12.38	12.73	10.50	-
Cr	63.15	72.84	83.10	70.84	41.35	54.17	74.60	82.95
Cu	23.84	24.18	40.74	23.92	19.33	19.72	22.00	34.67
Hg	0.017	0.046	0.280	-	-	-	0.050	-
Mn	774.14	735.06	-	639.64	546.96	626.28	-	697.39
Ni	30.65	-	54.73	31.64	21.18	24.96	39.40	49.99
Pb	23.20	26.93	72.49	28.65	21.86	20.47	32.90	35.81
Zn	74.96	85.10	145.64	73.31	63.51	-	100.30	75.31

重金属元素	本研究区含量(mg/kg)	其他平原地区农田土壤含量(mg/kg)					
		三江平原 ^[32]	江苏省 ^[33]	浙江省 ^[33]	淮北平原 ^[34]	长三角地区 ^[35]	江汉平原 ^[36]
As	28.95	16.87	10.24	7.25	12.1	8.14	-
Cd	0.14	0.18	0.18	0.23	0.48	0.25	0.48
Co	13.85	-	-	-	-	-	-
Cr	63.15	69.83	71.49	47.84	72.24	68.84	-
Cu	23.84	35.28	26.56	23.96	23.73	32.58	48.2
Hg	0.017	0.072	0.070	0.120	0.046	0.140	0.120
Mn	774.14	-	-	-	-	-	-
Ni	30.65	22.29	29.68	21.31	33.23	33.02	48.80
Pb	23.20	18.26	28.80	36.79	24.65	32.32	36.50
Zn	74.96	68.21	75.87	91.39	131.79	92.35	96.80

人为活动影响有限,因此整体地除 As、Mn 外的其他重金属含量明显偏低,高山农业区域土壤的重金属含量有其特殊性。

与中国其他平原地区农业土壤相比,本研究的 As 含量明显要高于其他平原地区,极大可能与青藏高原地区本底 As 含量高有较大关系。其他元素,在江汉平原、长三角地区、淮北平原的含量均大于本研究。浙江省和江苏省除了 Ni 元素略低外,Co、Cr、Cu、Cd、Hg、Pb、Zn 等重金属含量均超过本研究。三江平原的 Ni、Pb、Zn 略低于本研究外,其余重金属含量明显高于本研究。综上,与人类活动频繁、经济相对发达地区相比,典型高山区域的农业土壤中重金属含量绝大部分要低于平原地区的典型农田土壤。泽库县内的农业方式是以牧业为主,种植次之,

相对于其他平原地区高度发达的以种植型农业为主的农业方式,对于土壤中重金属富集产生的影响较小。

3.2 重金属污染评价

3.2.1 富集因子(EF)

计算 EF 时,土壤背景值采用表 1 中的青海省表层土壤背景值。泽库县表层土壤重金属富集程度为:As(2.33)>Mn(1.27)>Ni(1.17)>Co(1.16)>Zn(1.15)>Pb(1.11)>Cr(0.92)>Cd(0.82)(图 3a)。As 表现为中度富集,近 29% 的样点为中度及以上富集,提高了整体的富集等级,但是中、高富集样点较为分散,值得注意的是本次采集的样品只有一个点位的富集程度大于 10 以上,是由 As 引起的(图 4),位于泽库县北部的多隆滩—越秀镇附近。Mn、Ni、Co、Zn、Pb

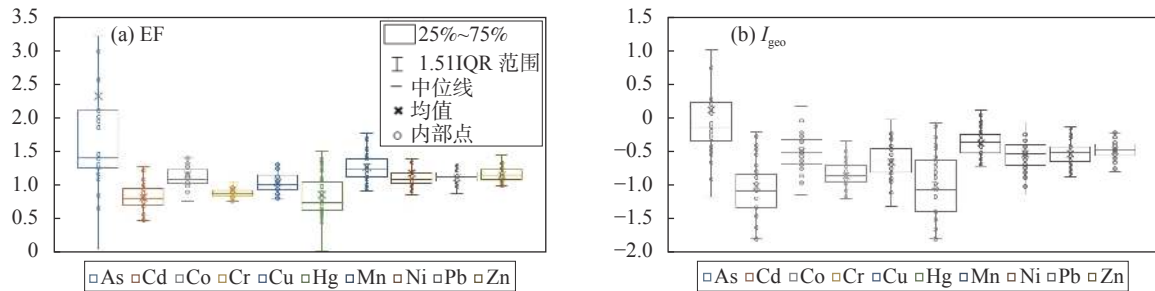


图3 泽库县表层土壤重金属(a)EF 和(b) I_{geo} 箱线图

Fig. 3 Box-line diagrams of (a) EF and (b) I_{geo} for heavy metals in topsoil from Zeku County.

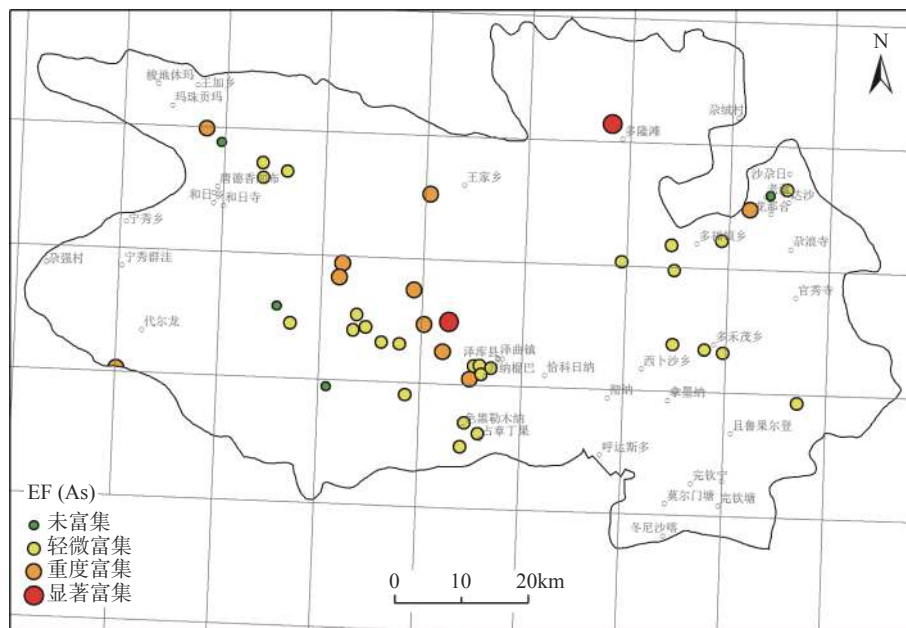


图4 泽库县表层土壤重金属 As 的富集系数(EF)空间分布图

Fig. 4 Spatial distribution of enrichment factor (EF) of As in topsoil from Zeku County. ●: indicating the value of EF was lower than 1. ●: indicating EF varied in 1-2. ●: indicating the value of EF varied in 2-5. ●: indicating the value of EF is between 5-20.

表现为轻微富集,其中只有近 2%~3% 的点位为中度富集,未有点位出现高度富集。Cr、Cd 的富集因子均小于 1,与青海省表层土壤相比,没有发生明显富集。根据 EF 值结果,泽库县的土壤重金属元素除 As 外的富集程度均属于轻微富集,表明表层土壤受到的人为活动较小,As 的富集程度最为突出也仅表现为中度富集,后期需持续关注。

3.2.2 地累积指数(I_{geo})

地累积指数分析结果显示:泽库县表土重金属均处于未受污染范围至中度污染范围($-2.12 < I_{\text{geo}} < 3.70$),污染程度为 $\text{Cd}(-1.02) < \text{Hg}(-1.00) < \text{Cr}(-0.86) < \text{Cu}(-0.64) < \text{Ni}(-0.53) < \text{Pb}(-0.52) < \text{Co}(-0.50) < \text{Zn}(-0.48) < \text{Mn}(-0.37) < \text{As}(0.13)$ (图 3b)。与 EF 分析结果基本一致,泽库县表土重金属污染以 As 为主($-1.17 \sim 3.7$),Cd 污染分布范围广,但是污染程度普遍不高,分别有 21%、11%、2% 的样点处于未受污染-中度污染状态、中度污染状态、中度-高度污染状态。Pb、Zn 表现为所有样点均未受污染。其他重金属结果显示大部分样点处于未受污染状态,仅有个别 1~2 个点位表示有轻微污染-中度污染的趋势。需要

注意的是,部分地区出现复合污染的趋势,如北部的多隆滩—麦秀镇即点位(D073T)附近出现了 As 重度污染、Cu 轻微污染的状态(图 5),东北部分样点也出现 Co、Cr、Ni 三种元素轻微-中度复合污染的状态。

3.3 潜在生态风险指数(PERI)

单元素的潜在生态风险系数结果(表 5)显示,除了 As 和 Hg 的个别点位的风险系数大于 40 外,其他 8 个元素的生态风险指数均小于 40,属于轻度危险范围内。对于 As 来说,具有重度及中度危险的点分别位于东北部(D073T)和中北部(D029T)。Hg 元素的生态风险指数最大值 62.22,属于中度风险,但只有位于东北部的一个样点风险系数达到了该值,其他 42 件样点均处在低风险水平,可以看出 Hg 的整体生态风险趋势不高。

从多金属生态风险指数(PERI)空间分布(图 6)来看,表层土壤的重金属(PERI 变化范围为 40~200)处于轻微-中度危害的范围内:42 件样品处于轻度危险内,仅有 1 件样品的生态危害指数处于中度危害范围内,与 As 的最高生态风险系数点位对应。整体

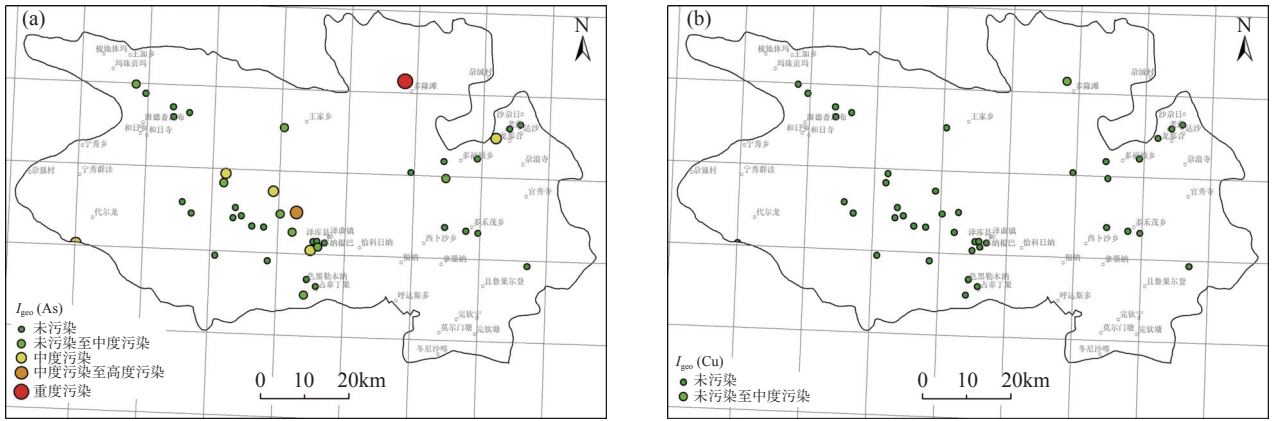


图5 泽库县表层土壤重金属(a)As 和(b)Cu 地累积指数(I_{geo})空间分布特征图

Fig. 5 Spatial distribution of Geoaccumulation index of heavy metals (a) As and (b) Cu in topsoil in Zeku County. Heavy As pollution combined with moderate Cu pollution occurred in the northern sampling sites.

表 5 土壤中重金属元素的潜在生态风险系数统计

Table 5 Comprehensive potential ecological risk coefficients of heavy metals in the soils.

潜在生态风险系数(E_r^i)统计值	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
平均值	14.85	15.59	3.64	1.15	3.31	21.59	0.79	3.65	3.52	0.72
中位数	9.08	14.13	3.52	1.11	3.24	19.05	0.78	3.45	3.53	0.72
众数	8.46	16.30	3.54	1.16	3.64	15.24	0.70	3.58	3.58	0.68
标准差	20.18	5.52	0.99	0.39	0.97	9.71	0.15	1.50	0.50	0.10
最小值	4.44	8.59	1.96	0.46	1.64	11.43	0.46	1.32	2.48	0.45
最大值	130.26	39.13	7.93	3.25	8.01	62.22	1.31	11.75	4.74	1.01

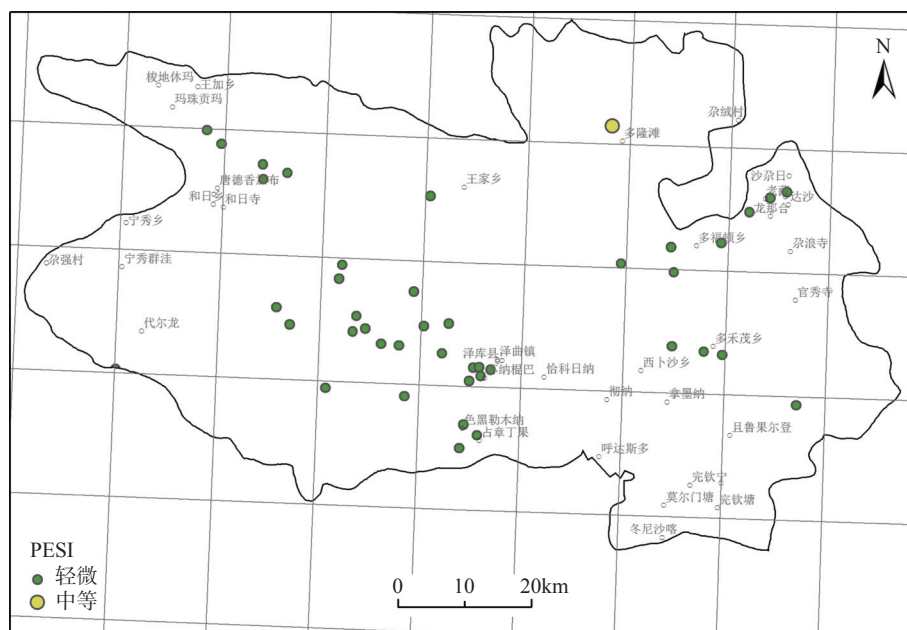


图6 潜在生态危害指数(PERI)的空间分布图

Fig. 6 Spatial distribution of potential ecological risk index (PERI) for the topsoil in Zeku County. In the northern site, the value of PERI showed higher than the other sites.

判断,与富集系数、地累积指数的结果类似,表层土壤的10个重金属元素的生态危害指数处于较小危害程度,个别样品有潜在生态风险。

3.4 土壤重金属来源解析

相关性分析和主成分分析是重金属源解析最为成熟的定性分析方法,两种方法的分析结果可以互为验证、互为补充,共同使用能保证源解析的定性分析更准确,不漏掉相似的源成分。PCA-APCS-MLR模型可有效地应用主成分分析结果,是目前重金属源解析重要的定量分析方法之一。本研究选用三种方法相结合的方式对重金属源解析,充分利用各个方法的分析结果,定性与定量相结合,保证了解析结果的科学性与利用性。

3.4.1 各重金属元素间的相关性分析

相关性分析是研究变量之间相关关系,可以对诸多因子影响下某个因子的显著性进行判断的一种数理统计方法。土壤重金属间的相关性见表6,其中As-Cu、Cd-Cu、Cd-Pb、Co-Cr、Co-Cu、Co-Mn、Co-Ni、Co-Zn、Cr-Ni、Mn-Pb、Mn-Zn、Pb-Zn呈现极显著正相关($p < 0.01$),Cd-Hg、Cr-Cu、Cd-Zn、Cr-Mn、Cu-Ni、Cu-Zn、Hg-Mn、Mn-Ni呈显著正相关关系($p < 0.05$)。显著相关的重金属,相关系数越大说明这些元素之间关系越强,可能具有共同或相似来源。元素Co、Ni、Cu、Zn由于在地球化学行为相似、赋存状态相似或相同、亲和力强,其相关性较好。Cr-

Ni、Co-Ni相关系数最大分别达到了0.97、0.93,地球化学行为相似,极大可能有相同来源。As只与Cu表现出极显著的正相关关系,相关系数达到0.82,从地球化学特性来说两者都具有亲硫性,具有较大的可能性具有相同的来源或者污染特性。As-Hg、As-Ni/Cr/Cd、Hg-Cr/Cu等没有显著相关性,表明As与Hg和Ni及其相似元素等来源有差异。因10种重金属间不完全显著相关,则可能具有多种来源。

3.4.2 基于主成分分析(PCA)的重金属来源分析

为了进一步明确各土壤中重金属的来源,采用主成分分析法对研究区内的重金属含量进行解析。主成分分析是在保留原始数据大部分信息的情况下,把一些信息重叠、具有错综复杂关系的可观测变量归结为少数具有代表性且不具有相关性的潜在因子,对重金属含量进行提取和汇总,从而可以消除评价指标间相关影响并减少指标工作量的选择。环境学领域中经常利用这些潜在因子来研究土壤重金属的来源^[37]。研究区重金属含量的巴特利特球形度(Bartlett球形度)检验结果($p = 0.00 < 0.05$)与KMO度量值检验结果($0.66 > 0.5$)表明各个元素原始变量间存在相关性且相关程度无太大差异,数据适合进行主成分分析(表7)。对Kaiser标准化的因子进行Varimax正交旋转后,得到4个特征值大于1的主成分,贡献率分别为33.91%、22.85%、16.05%、12.18%,累积贡献率为84.98%,可解释所有重金属的

表 6 土壤重金属元素间相关性分析

Table 6 Correlation analysis of heavy metals in the soils.

元素	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
As	1									
Cd	0.24	1								
Co	0.03	0.15	1							
Cr	-0.00	-0.10	0.90**	1						
Cu	0.82**	0.21	0.44**	0.36*	1					
Hg	-0.09	0.38*	0.06	0.03	-0.18	1				
Mn	-0.05	0.44**	0.53**	0.32*	0.20	0.31*	1			
Ni	-0.02	0.01	0.93**	0.97**	0.34*	0.02	0.33*	1		
Pb	0.21	0.52**	0.04	-0.17	0.22	0.17	0.42**	-0.17	1	
Zn	-0.06	0.38*	0.48**	0.28	0.32*	0.12	0.62**	0.27	0.43**	1

注：“*”表示 $p<0.05$ ，“**”表示 $p<0.01$ 。

表 7 土壤重金属主成分分析矩阵

Table 7 Principal component analysis matrix of heavy metals in the soils.

元素	主成分			
	F1	F2	F3	F4
As	0.14	0.28	0.88	0.28
Cd	0.26	0.67	-0.06	0.44
Co	0.95	-0.18	-0.03	-0.02
Cr	0.88	-0.45	0.00	0.01
Cu	0.53	0.24	0.78	0.00
Hg	0.15	0.29	-0.48	0.68
Mn	0.64	0.46	-0.33	-0.03
Ni	0.88	-0.44	-0.02	0.07
Pb	0.16	0.79	0.01	-0.02
Zn	0.60	0.52	-0.20	-0.39
初始特征值	4.07	2.74	1.93	1.46
方差贡献率(%)	33.91	22.85	16.05	12.18
累积贡献率(%)	33.91	56.76	72.80	84.98

大部分信息。

第一主成分(F1)贡献率(33.91%)远高于其他主成分,载荷较高的重金属为 Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Zn,分别为 0.95、0.88、0.53、0.64、0.88、0.60。由表 1 可知,这几种元素的平均含量与青海省的背景值、国家土壤背景值较接近,变异系数较小,受人为影响较小。相关性分析中也显示几种元素间有较好的相关性(表 7)。大量研究表明,Ni、Cr、Cu、Mn 等在土壤中主要源于地壳,在风化活动较小的区域内,含量与其在成土母质中含量相近,与成岩成分有关,主要受自然影响较大^[38],人为影响较小,因此 F1 主要受以岩石风化、成土母质等为主的自然因素的影响。

第二主成分(F2)贡献率为 22.85%,其中 Cd、Pb、Zn 具有较大载荷。由相关分析(表 7)可知,Cd、Pb、Zn 两两之间有相关关系,从空间分布关系来看,三者

空间具有相关性。其中,Pb、Zn、Cd 在交通运输中的燃料不完全燃烧和轮胎的磨损都将会释放出来^[39]。Pb 常作为来自机动车污染的标识性元素,Zn 常作为交通污染源的标识元素,被广泛用作清洁剂和抗氧化剂,轮胎与地面的摩擦会产生含 Zn 的颗粒^[40]。而车辆润滑油氧化后生成的有机化合物能够腐蚀含 Cd、Zn 等元素的金属部件及油泵,导致其向环境中释放重金属元素^[41]。在青藏高原公路沿线表层土壤中的 Cd、Pb、Zn 含量较高,且相关性良好,根据研究区内三者之间的相关性判断主要是受交通源的影响。因此 F2 主要表示交通影响因素。Zn 在第一和第二主成分均有一定载荷,表明其可能存在双重来源。

第三主成分(F3)贡献率为 16.05%,其中 As 和 Cu 的载荷较大。As 在研究区内表现出的污染趋势最为明显,且变异系数最大,As 受到人为活动的影响最大。研究表明,As 进入土壤主要是通过农药、灌溉、煤炭燃烧、有色金属冶炼等方式^[28],Cu 的富集来源主要是金属冶炼、交通尾气排放等^[6]。根据相关性分析可知,Cu 与 As 之间有正相关性,空间分布特征具有相似性,高值区集中于泽库县北部。经调查,在泽库县北部区域,分布着该县有名的金矿开发地——瓦勒根金矿,瓦勒根金矿位置与 As 和 Cu 含量高值区高度重合,表明金矿的开发利用引起了该地土壤中 As 和 Cu 的富集。因此,认为 F3 主要为本地金属冶炼的工业源。Cu 在第一和第三主成分均有一定载荷,表明其可能受双重来源的影响。

第四主成分(F4)贡献率为 12.18%,载荷较大的重金属只有 Hg。从相关性分析和载荷距离来看,Hg 与其他元素距离较远,表明 Hg 来源有别于其他元素。从空间分布看,Hg 的平均含量基本上与当地

背景值相近,个别样点表现出轻微的富集现象。有研究显示,Hg 主要通过大气干沉降和湿沉降进入土壤中^[42];同时煤炭燃烧和钢铁冶炼也是 Hg 的主要来源^[43]。从泽库县的土地利用方式、产业结构等调研来看,在泽库东北部与同仁县扎毛乡接壤处是老藏沟铅锌矿,其位置与 Hg 最高值位置一致。另外,泽库的冬季取暖等基本上还是以燃煤为主,交通尾气、燃煤燃烧等释放的 Hg 通过大气沉降等进入到区域表层土壤中,但是由于大气传输的具有局里稀释作用,对于土壤中 Hg 含量增幅的影响有限,所以整体上从研究区来看,Hg 平均含量与当地背景值基本接近。综上,F4 归为“远源大气传输”。

3.4.3 基于 APCS-MLR 模型的重金属来源解析

利用主成分分析识别污染源后,在获得 4 个污染源因子数量后,对各示踪元素的浓度进行多元线性回归(MLR),得到重金属浓度与各元素浓度的回归式,回归系数用于计算各源的相对贡献率。结算结果列于表 8,其中 R^2 为拟合的相关性,ET 为重金属的估计值,OT 为重金属的实测值,E/O 接近 1 说明拟合度越好,即 APCS-MLR 分析的可靠性高。

重金属 As 等的多元回归拟合的误差均较小,从模型的拟合参数的相关系数来看,相关性均较好(模型相关性 R^2 均大于 0.8),说明多元线性回归的拟合度好且准确性高。从贡献率分析结果(表 8),F1 对 Cr、Co、Mn、Ni 的影响最大,贡献率分别为 64.49%、48.35%、67.68%、77.99%,结合主成分分析结果以及元素间的地球化学特征,自然因素是这几种元素的主要来源;F2 作为交通源因素对 Cd 和 Pb、Zn 的影响最大,贡献率分别为 75.46%、50.75%、55.54%;F3 为本地冶炼因素对 As 和 Cu 的影响最大,贡献率分别为 43.53% 和 37.29%;而 F4 的大气远源因素对 Hg 的影响贡献率达到了 49.39%。其他源对 As、Cr、Hg、Cu、Pb 的贡献也较大,分别为 42.85%、32.7%、

45.69%、39.47%、42.97%,表明这几种重金属还有其他来源影响到土壤中的含量,还需要结合重金属同位素示踪等方法进一步研究分析。从 APCS-MLR 分析结果来看,与主成分分析的结果基本保持一致,但是根据受体模型的结果显示其他源对 As、Cr、Hg、Cu、Pb 的贡献也较大,在主成分分析时通常选特征值大于 1 的因子作为主成分因子,忽略了其他重要但是特征值未大于 1 的因子,造成了其他源的忽略而未能识别出来。同时需要注意的是,表层土壤中的元素是多种来源的集合,针对单一某种金属通常受多元影响^[20-21,44]。

4 结论

选择中国典型高山农业区域——青海省泽库县采集表层土壤样品,通过测定 10 种重金属元素含量,根据数据统计分析结果,结合富集因子、地累积指数、潜在生态危害指数对土壤重金属污染进行评价,运用相关性系数、主成分分析、APCS-MLR 模型,定性定量解析泽库县重金属来源。结果表明:研究区表层土壤重金属 As 含量均值超过了国家背景值和青海省的表层土壤背景值,变异系数最大,受到人为影响较大。Cd、Pb、Co、Cr、Cu、Ni、Zn、Hg 则表现为低于青海省背景值或与之持平,时空分散程度均较小,受人为影响比较小。Mn 平均含量明显超过了背景值,空间分散度不大,整体分布均匀。重金属含量变化在空间分布上有差异,整体上北部、东北部区域偏高,其他区域偏低。从生态危害程度来看,EF 和 I_{geo} 结果显示,As 的富集程度最高,污染最严重,后续要持续关注 As 的污染程度变化;其他重金属在个别点位上存在污染,全域基本上处于中度污染状态及以下。从潜在生态危害(PESI)分析来看,单个重金属元素潜在生态风险系数,As 的危害程度最大,有重度及中度危害点位,其他重金属则均处于中度及以

表 8 泽库县表层土壤重金属污染源贡献分析结果

Table 8 Analysis of contribution of heavy metal pollution sources in the soils.

重金属 元素	贡献率(%)					ET	OT	E/O (%)	R^2
	F1	F2	F3	F4	其他源				
As	9.38	4.08	43.52	0.18	42.85	28.95	28.95	99.997	0.98
Cd	3.79	75.46	2.00	1.10	17.65	0.14	0.14	100.418	0.85
Co	48.35	36.91	0.57	0.16	14.01	13.85	13.85	99.986	0.97
Cr	64.49	2.36	0.36	0.09	32.70	63.14	63.15	99.983	0.99
Cu	17.51	5.51	37.29	0.22	39.47	23.84	23.84	99.996	0.97
Hg	1.53	1.34	2.06	49.39	45.69	0.02	0.02	100.00	0.90
Mn	67.68	13.70	0.36	0.20	18.07	774.13	774.15	99.998	0.86
Ni	77.99	0.94	0.43	0.05	20.59	30.63	30.65	99.931	0.99
Pb	5.51	50.75	0.62	0.15	42.97	23.17	23.21	99.828	0.81
Zn	18.07	55.54	0.14	0.03	26.22	74.95	74.96	99.993	0.91

下危害,其结果与富集系数、地累积指数结果基本一致;重金属整体生态危害系数显示,42件样品点位处于轻度危害内,1件样品点位处于中度危害,与As的最高生态风险系数点位重合。与人为活动频繁、经济发达等区域相比,泽库县这种典型的牧业为主的高山农业区域,大部分重金属含量在表层土壤中偏低。泽库县农业区域土壤重金属来源主要有4类,自然源、交通源、矿业等工业源和大气沉降的远源影

响等,同时还有其他源对于As、Cr、Hg、Cu、Pb的影响也较大,后续要持续加强对于其他源的解析及确定。

针对研究结果,后期有必要持续关注As元素的生态危害程度,有效地预防其污染程度加重,还需进一步研究重金属的其他来源及成土母质、母岩的影响,以及关注人类活动对于重金属地球化学特征的影响,更科学合理地解释高山农业土壤的重金属来源,保证土地的安全利用。

Evaluation and Source of Heavy Metal Pollution in Surface Soils in Typical Alpine Agricultural Areas of Qinghai Province

LI Wenming¹, SUN Zhao², CHEN Xiaoyan¹, YANG Xiaoyan^{3*}, LI Jianqiang¹, LI Tianhu¹

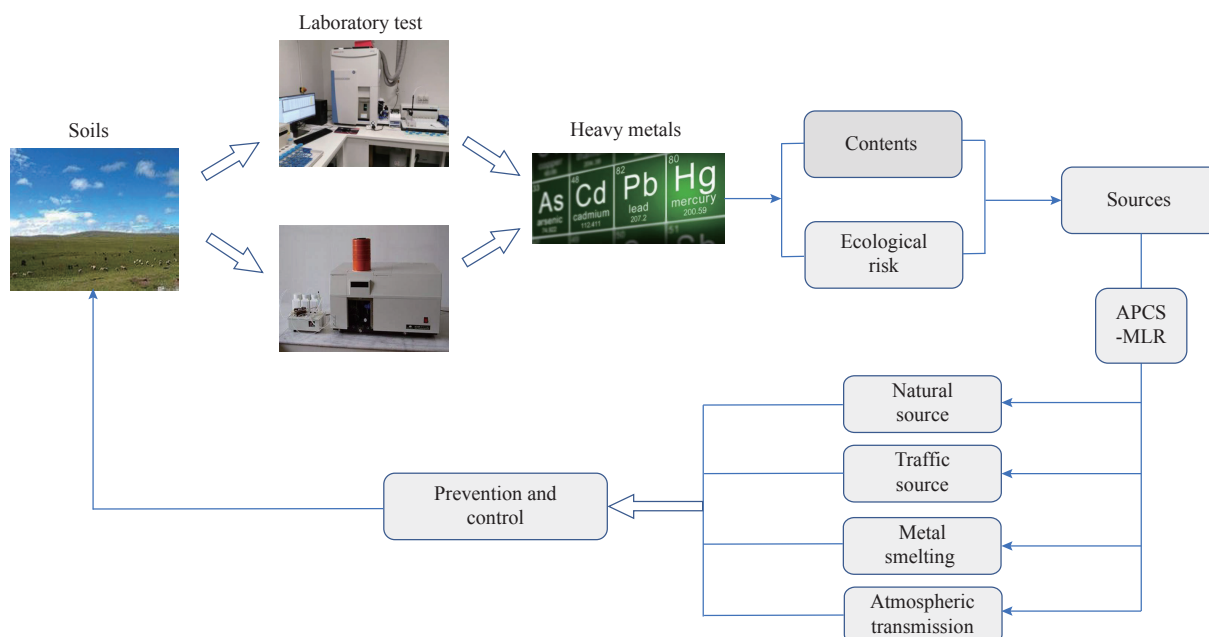
(1. Xi'an Center, China Geological Survey, Xi'an 710054, China;

2. Beijing Institute of Ecological Geology, Beijing 100120, China;

3. Beijing Climate Change Management Center, Beijing 100086, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Arsenic (As) had a more obvious pollution trend and potential ecological risk than other heavy metals of the study soils.
- (2) The heavy metal contents were higher in the northern and northeastern region than the other regions for the spatial distribution.
- (3) Natural sources, transportation, smelting, and atmospheric deposition were the main four sources of the heavy metals in Zeku surface soils.



ABSTRACT

BACKGROUND: Heavy metal pollution in soils is often the result of multiple genetic sources and action paths. Simple identification of the sources of heavy metals is not enough to provide sufficient information for the control of regional heavy metal pollution. So, it is necessary to quantitatively calculate the relative contribution rate of various emission sources to determine the main pollution sources. The heavy metal contents in the surface soils of the Qinghai—Tibet Plateau (QTP) have a tendency of aggregation, and quantitative analysis of the sources of heavy metals should be emphasized.

OBJECTIVES: To understand the contents, spatial distribution, ecological risk and sources of heavy metals with the surface soils in a typical alpine agricultural area in Qinghai Province.

METHODS: The surface soil (0-20cm) samples were collected from Zeku County in the eastern Qinghai—Tibet Plateau (QTP). AFS, ICP-MS/OES were used to determine the contents of 10 heavy metals (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn). The contents and spatial distribution of heavy metals in the soils, as well as the comparison with the other typical agricultural soils in plain areas were studied. The level of contamination and ecological risks was analyzed using the enrichment factor (EF), geo-accumulation index (I_{geo}) and the potential ecological risk index (PERI). The principal component analysis-absolute principal component score-multiple linear regression (PCA-APCS-MLR) receptor model was identified as the potential source of heavy metals for the study area.

RESULTS: (1) The average content of As exceeded the soil environment standard and the national background value. The average contents of Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Zn, Pb and Hg were 0.14, 63.15, 23.84, 13.85, 30.65, 74.96, 23.2, and 0.02mg/kg, respectively, that were all far lower than the screening standard of soil environmental quality. Compared with the national surface soil background values and the surface soil background values of Qinghai Province, the contents of Cd and Hg were lower, while the contents of Co, Cr, Ni, Pb and Zn were slightly higher, and the content of Cu was close to the background value. The content of Mn ranged from 448mg/kg to 1286mg/kg, with the average 774mg/kg, which exceeds the national and Qinghai provincial background values. The spatial distribution characteristics of heavy metals were obvious. The contents of As, Cu, Cd and Cr were higher in the northern region. The highest contents of Co, Zn and Ni were around Maixiu Town in the northwest region for the study area. The content of Hg was low in the whole region, but slightly higher in the west than in the east. Pb showed the characteristics of sporadic high points. Mn was significantly higher in the eastern region than in the western region. In the whole study area, the contents of heavy metals in the northern and northeastern regions were higher than those in the western and southern regions. Compared with other regions of QTP, such as Qinghai Lake Basin, soils along highways, Yushu County, the surface soils of Zeku County had higher contents of As and Mn. The contents of Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn in the study area in Qinghai Province were higher than those in the soils around Qinghai Lake Basin, but lower than those along the highways and in Yushu County where human activities were abundant. Compared with the farmland soils in Sanjiang Plain, Huaibei Plain and other typical plain areas, the contents of heavy metals in Zeku County, as a typical alpine farmland area, were mostly lower.

(2) The ecological risk of heavy metals in soils of Zeku County was evaluated by EF , I_{geo} and PERI. The results showed the value of EF was in the order of $As(2.33) > Mn(1.27) > Ni(1.17) > Co(1.16) > Zn(1.15) > Pb(1.11) > Cr(0.92) > Cd(0.82)$, which indicates that As has moderate enrichment and other elements have mild enrichment in the soils. The I_{geo} of 10 heavy metals was in the order of $Cd(-1.02) < Hg(-1.00) < Cr(-0.86) < Cu(-0.64) < Ni(-0.53) < Pb(-0.52) < Co(-0.50) < Zn(-0.48) < Mn(-0.37) < As(0.13)$, in which As showed moderate pollution and the other elements showed slightly contaminated. The PERI of As was up to 130, and PERI of the other elements was all less than 100. The PERI of all heavy metals ranged from 40 to 200, which indicates that the soil is in slight to moderate hazard. Among 43 sampling sites, 42 sites were in mild risk, and only 1 site was in moderate risk. The moderate risk

site corresponds to the site with the highest ecological risk coefficient of As.

(3) Correlation analysis results of each element showed that As-Cu, Cd-Cu, Cd-Pb, Co-Cr, Co-Cu, Co-Mn, Co-Ni, Co-Zn, Cr-Ni, Mn-Pb, Mn-Zn and Pb-Zn had extremely significant positive correlation with $p < 0.01$ and Cd-Hg, Cr-Cu, Cd-Zn, Cr-Mn, Cu-Ni, Cu-Zn, Hg-Mn and Mn-Ni were significantly positively correlated with $p < 0.05$. The larger the correlation coefficient, the stronger the relationship between these heavy metals, indicating that the heavy metals have common or similar sources. Based on correlation analysis, the principal component analysis was carried out. The results of principal component analysis showed that there were four principal components with eigenvalues greater than 1, whose contribution rates were 33.91%, 22.85%, 16.05% and 12.18%, respectively. The cumulative contribution rates of the four principal components, which could explain most information for the studied heavy metals, were 84.98%. The first principal component (F1) had the highest load on heavy metals Co, Cr, Cu, Mn, Ni and Zn. The second (F2) had a larger load on Cd, Pb and Zn. The third (F3) had a larger load on As and Cu. The fourth (F4) was only highly loaded on the heavy metal Hg. According to the comprehensive analysis of the geochemical characteristics of elements, correlation analysis results and land use research results, F1 represented the influence of natural sources, F2 represented the influence of traffic sources, F3 represented the smelting industrial sources, and F4 represented the remote atmospheric transmission. After the pollution sources were identified by principal component analysis, multiple linear regression (MLR) was performed for the concentrations of each tracer element to calculate the relative contribution rate of each source. From the analysis results of the rate of contribution, F1 had the greatest influence on Cr, Co, Mn and Ni, with the contribution rate of 64.49%, 48.35%, 67.68% and 77.99%, respectively. F2 had the greatest influence on Cd, Pb and Zn, contributing 75.46%, 50.75% and 55.54%, respectively. F3 had the greatest influence on As and Cu, contributing 43.53% and 37.29%, respectively. The contribution rate of F4 to Hg reached 49.39%. The model showed that the contribution of other sources to As, Cr, Hg, Cu and Pb was also higher, which were 42.85%, 32.7%, 45.69%, 39.47% and 42.97%, respectively. According to correlation analysis, principal component analysis and regression model analysis, the soil heavy metals are a collection of many sources, and an element is usually affected by multiple factors.

CONCLUSIONS: For the surface soils in Zeku, As was more enriched than the other heavy metals, but the degree of enrichment was not high. So, it is necessary to pay attention to the content change of As. The sources of heavy metals in the study area are mainly influenced by the 4 sources of natural, traffic, mining smelting and atmospheric subsidence, and the uncertain sources should be further researched. It is also important to note that three of the four major sources were attributable to human activities. Therefore, the influence of human activities on heavy metals in Zeku County should be addressed, and the relevant measurements should be taken to avoid the enrichment of heavy metal pollution.

KEY WORDS: alpine agricultural area; topsoil; heavy metals; pollution sources; ICP-MS/OES; PCA-APCS-MLR

参考文献

- [1] 李春芳, 曹见飞, 吕建树, 等. 不同土地利用类型土壤重金属生态环境风险与人体健康风险[J]. 环境科学, 2018, 39(12): 5628–5638.
Li C F, Cao J F, Lyu J S, et al. Ecological risk assessment of soil heavy metals for different types of land use and evaluation of human health[J]. Environmental Science, 2018, 39(12): 5628–5638.
- [2] Yan X, Gao D, Zhang F, et al. Relationships between heavy metal concentrations in roadside topsoil and distance to road edge based on field observations in the Qinghai—Tibet Plateau, China[J]. International Journal of Environmental Research & Public Health, 2013, 10(3): 762.
- [3] 王冠星, 闰学东, 张凡, 等. 青藏高原路侧土壤重金属含量分布规律及影响因素研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(2): 431–438.
Wang G X, Yan X D, Zhang F, et al. Influencing factors of heavy metal concentration in roadside-soil of Qinghai—Tibet Plateau[J]. Acta Scientiae

- Circumstantiae*, 2014, 34(2): 431–438.
- [4] 杜昊霖, 王莺, 王劲松, 等. 青藏高原典型流域土壤重金属分布特征及其生态风险评价[J]. *环境科学*, 2021, 42(9): 4422–4431.
- Du H L, Wang Y, Wang J S, et al. Distribution characteristics and ecological risk assessment of soil heavy metals in typical watersheds of Qinghai—Tibet Plateau[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(9): 4422–4431.
- [5] Wu J, Duan D, Lu J, et al. Inorganic pollution around the Qinghai—Tibet Plateau: An overview of the current observations[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 550: 628–636.
- [6] Wang W, Ji X, Abakumov E, et al. Assessing sources and distribution of heavy metals in environmental media of the Tibetan Plateau: A critical review[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2022, 10: 874635.
- [7] Wang P, Cao J, Han Y, et al. Elemental distribution in the topsoil of the Lake Qinghai catchment, NE Tibetan Plateau, and the implications for weathering in semi-arid areas[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 152: 1–9.
- [8] Bu J, Sun Z, Zhou A, et al. Heavy metals in surface soils in the upper reaches of the Heihe River, northeastern Tibetan Plateau, China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13(3): 247.
- [9] 刘洪舟. 环青海湖地区主要公路沿线表层土壤重金属污染评价[D]. 西宁: 青海师范大学, 2016.
- Liu H Z. Assessment of heavy metal pollution in the surface soil along the main road in the area around the Qinghai Lake[D]. Xining: Qinghai Normal University, 2016.
- [10] Guan Z H, Li X G, Wang L. Heavy metals enrichment in roadside soils in the eastern Tibetan Plateau[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 7625–7637.
- [11] 夏增禄, 李森照, 罗金发. 喀喇昆仑山—西昆仑山地区土壤元素的自然含量特征[J]. *应用生态学报*, 1992, 3(1): 28–35.
- Xia Z L, Li S Z, Luo J F. Characteristics of natural contents of soil elements in Karakoram and West-Kunlun Mountains of Qinghai—Tibet Plateau[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1992, 3(1): 28–35.
- [12] Zhang X P, Deng W, Yang X M. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2002, 21(2): 167–174.
- [13] Wu J, Lu J, Li L, et al. Pollution, ecological-health risks, and sources of heavy metals in soil of the northeastern Qinghai—Tibet Plateau[J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 234–242.
- [14] 李兴振, 许效松, 潘桂棠. 泛华夏大陆群与东特提斯构造域演化[J]. *岩相古地理*, 1995, 15(4): 1–13.
- Li X Z, Xu X S, Pan G T. Evolution of the pan-cathaysian landmass group and eastern Tethyan tectonic domain[J]. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 1995, 15(4): 1–13.
- [15] 杨安, 王艺涵, 胡健, 等. 青藏高原表土重金属污染评价与来源解析[J]. *环境科学*, 2020, 41(2): 886–894.
- Yang A, Wang Y H, Hu J, et al. Evaluation and source of heavy metal pollution in surface soil of Qinghai—Tibet Plateau[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(2): 886–894.
- [16] Zoller W H, Gladney E S, Duce R A. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole[J]. *Science*, 1974, 183(4121): 198–200.
- [17] Müller G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971[J]. *Umschau in Wissenschaft und Technik*, 1979, 79(24): 778–783.
- [18] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975–1001.
- [19] 徐争启, 倪师军, 庾先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(2): 112–115.
- Xu Z Q, Ni S J, Tuo X G, et al. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(2): 112–115.
- [20] 霍明珠, 高秉博, 乔冬云, 等. 基于APCS-MLR受体模型的农田土壤重金属源解析[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(5): 978–986.
- Huo M Z, Gao B B, Qiao D Y, et al. Source apportionment of heavy metals in farmland soil based on the APCS-MLR model[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(5): 978–986.
- [21] 瞿明凯, 李卫东, 张传荣, 等. 基于受体模型和地统计学相结合的土壤镉污染源解析[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(5): 854–860.
- Qu M K, Li W D, Zhang C R, et al. Source apportionment of soil heavy metal Cd based on the combination of receptor model and geostatistics[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(5): 854–860.
- [22] Guo H, Wang T, Louie P K K. Source apportionment of

- ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: Application of a principal component analysis (PCA)/ absolute principal component scores (APCS) receptor model[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 129: 489–498.
- [23] 侯青叶, 杨忠芳, 余涛, 等. 中国土壤地球化学参数[M]. 北京: 地质出版社, 2020.
- Hou Q Y, Yang Z F, Yu T, et al. Soil geochemical parameters in China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2020.
- [24] 奚小环, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 基于大数据的中国土壤背景值与基准值及其变化特征研究——写在《中国土壤地球化学参数》出版之际[J]. 物探与化探, 2021, 45(5): 1095–1108.
- Xi X H, Hou Q Y, Yang Z F, et al. Big data based studies of the variation features of Chinese soil's background value *versus* reference value: A paper written on the occasion of <Soil Geochemical Parameters of China's Publication>[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2021, 45(5): 1095–1108.
- [25] 才项措毛, 周强, 毛旭锋, 等. 高原城市梯级湿地底泥重金属时空分布及生态风险评估[J]. *安徽农业科学*, 2020, 48(9): 88–92.
- Caixiang C M, Zhou Q, Mao X F, et al. Temporal and spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in sediment of Plateau City cascade wetlands[J]. *Journal of Anhui Agriculture Science*, 2020, 48(9): 88–92.
- [26] 何林华, 高小红. 三江源区土壤重金属的累积特征及潜在生态风险评估——以青海省玉树县为例[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(6): 1071–1080.
- He L H, Gao X H. Assessment of potential ecological risk for soil heavy metals in Sanjiang Source Region: A case study of Yushu County, Qinghai Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6): 1071–1080.
- [27] 李雷明. 青藏高原东北部土壤痕量元素环境地球化学行为[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2020.
- Li L M. Environmental geochemical behaviors of trace elements in soils of the northeastern Qinghai—Tibet Plateau[D]. Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [28] 卫佩茹. 环青海湖地区表层土壤中重金属污染研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2020.
- Wei P R. Heavy metal pollution in surface soil around Qinghai Lake[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2020.
- [29] 王平, 曹军骥, 吴枫. 青海湖流域表层土壤环境背景值及其影响因素[J]. *地球环境学报*, 2010, 1(3): 189–200.
- Wang P, Cao J J, Wu F. Environmental background values and its impact factors of topsoils within the Lake Qinghai catchment, northeast Tibetan Plateau, China[J]. *Journal of Earth Environment*, 2010, 1(3): 189–200.
- [30] 安思危. 青藏高原重要交通沿线土壤-植被重金属累积特征与过程解析[D]. 重庆: 西南大学, 2021.
- An S W. Accumulation characteristics and progresses of heavy metals in soil-vegetation system along the important roads in the Tibet Plateau[D]. Chongqing: Southwest University, 2021.
- [31] 王伟鹏, 卢宏伟, 冯三三. 西藏一江两河流域中部地区土壤重金属生态风险评估[J]. *农业资源与环境学报*, 2020, 37(6): 970–980.
- Wang W P, Lu H W, Feng S S. Ecological risk assessment of soil heavy metals in the middle of the “One River and Two Tributaries” Basin in Tibet[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(6): 970–980.
- [32] 张继舟, 吕品, 于志民, 等. 三江平原农田土壤重金属含量的空间变异与来源解析[J]. *华北农学报*, 2014, 29(Supplement): 353–359.
- Zhang J Z, Lyu P, Yu Z M, et al. Spatial variability and source analysis of heavy metal content of agricultural soil in Sanjiang Plain[J]. *Acta Agriculturae Boreo-Sinica*, 2014, 29(Supplement): 353–359.
- [33] 杨书慧. 江浙农田土壤重金属污染特征及环境基准研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2021.
- Yang S H. Study on heavy metal(loid)s pollution characteristics and environmental criteria of agricultural soil in Jiangsu and Zhejiang Provinces[D]. Beijing: China Research Academy of Environmental Sciences, 2021.
- [34] 王钦, 缪春晖, 张洁, 等. 淮北平原农田土壤重金属污染生态风险评估[J]. *安徽理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 42(2): 20–29.
- Wang Q, Miu C H, Zhang J, et al. Ecological risks of the heavy metals pollution in the farmland soils in Huaibei Plain[J]. *Journal of Anhui University of Science and Technology (Natural Science)*, 2022, 42(2): 20–29.
- [35] 张昕. 长三角地区土壤环境质量监测[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
- Zhang X. Soil environmental quality monitoring in the Yangtze River Delta[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016.
- [36] 王鹏聪. 江汉平原农田土壤重金属的分布特征、源解析及与可溶性有机质的相互作用[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2019.

- Wang P C. Distribution, source and interaction with soluble organic matter of heavy metals in agricultural soils of Jiangnan Plain[D]. Wuhan: University of Geosciences (Wuhan), 2019.
- [37] 袁宏, 钟红梅, 赵利, 等. 基于PCA/APCS受体模型的崇州市典型农田土壤重金属污染源解析[J]. 四川环境, 2019, 38(6): 35–43.
- Yuan H, Zhong H M, Zhao L, et al. Analysis of heavy metal pollution sources of typical farmland soils in Chongzhou City based on PCA/APCS receptor model[J]. Sichuan Environment, 2019, 38(6): 35–43.
- [38] 柏建坤, 王建力, 李潮流, 等. 藏北可可西里地区土壤元素背景值研究[J]. 环境科学, 2014, 35(4): 1498–1501.
- Bai J K, Wang J L, Li C L, et al. Study on soil element background values of the Hoh Xil area in North Tibet[J]. Environmental Science, 2014, 35(4): 1498–1501.
- [39] 彭琪贵, 王新宇, 施泽明. 基于乡镇尺度的农田土壤中污染物来源解析及风险评价[J]. 地球与环境, 2021, 49(6): 694–706.
- Peng Q G, Wang X Y, Shi Z M. Source apportionment and risk assessment of pollutants in farmland soil based on township scale[J]. Earth and Environment, 2021, 49(6): 694–706.
- [40] Sheng J J, Wang X P, Gong P, et al. Heavy metals of the Tibetan top soils[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19(8): 3362–3370.
- [41] Zhang H, Wang Z F, Zhang Y L, et al. Identification of traffic-related metals and the effects of different environments on their enrichment in roadside soils along the Qinghai—Tibet highway[J]. Science of the Total Environment, 2015, 521: 160–172.
- [42] Lv J S, Liu Y, Zhang Z L, et al. Identifying the origins and spatial distributions of heavy metals in soils of Ju Country (eastern China) using multivariate and geostatistical approach[J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(1): 163–178.
- [43] Streets D G, Hao J M, Wu Y, et al. Anthropogenic mercury emissions in China[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(40): 7789–7806.
- [44] 徐国栋, 葛建华, 杜谷, 等. 成都市中心城区地表沉积物中重金属分布及矿物学特征[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 418–428.
- Xu G D, Ge J H, Du G, et al. The heavy metal distribution and mineralogical characteristics of surface sediments in Chengdu City[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4): 418–428.