

丘陵红壤重金属复合污染的空间变异分析

曹尧东^{1, 2} 孙 波^{2*} 宗良纲¹ 汤勇辉³

(1 南京农业大学资源与环境学院 南京 210095; 2 中国科学院南京土壤研究所
南京 210008; 3 江西省贵溪市环境保护局 江西贵溪 335400)

摘要 本文以江西省贵溪市江西铜冶炼厂周围的土壤重金属污染区(面积 7.7 km²)为例, 研究了基于 GIS 的地统计学方法在丘陵红壤区土壤重金属复合污染空间变异分析上的应用, 提出了一个空间变异分析步骤: (1) 利用 DGPS 定位, 以 50~200 m 的随机网格采集土壤样品; (2) 分析土壤重金属含量数据的分布类型和空间分布趋势, 通过数据转换去除数据趋势; (3) 计算半方差函数并选择最佳的拟合模型和参数; (4) 通过交叉验证选择合适的克立格方法; (5) 通过空间插值, 绘制重金属污染空间分布图, 分析空间变异规律和影响因素。空间分析结果表明, Cu 和 Cd 的复合污染是铜冶炼厂污染区的主要污染特征, 基于 ArcGIS 的地统计学分析模块可以较准确地分析丘陵区土壤重金属复合污染的空间变异特征。

关键词 丘陵红壤; 重金属复合污染; 空间变异; GIS; 地统计分析

中图分类号 X53

重金属的复合污染是环境污染中出现最早也是危害最大的环境污染问题^[1, 2], 重金属复合污染的空间分布规律及其控制因素是重金属迁移转化研究中的一个重要方面, 是表征污染的一种有效方法^[3, 4], 同时也是实施区域污染治理的前提。

近年来地统计学 (geostatistics) 已被广泛用于分析土壤质量的空间分布特征及其变异规律^[5]。20世纪 80 年代地统计学主要用于研究和预测土壤性质的空间分布及其与作物产量之间的关系, 90 年开始用于土壤重金属污染的空间变异研究^[6~8], 近期开展了红壤丘陵区土壤肥力的空间变异^[9]和土壤重金属复合污染的评价研究^[10], 但在景观尺度上 (几至几十平方公里) 需要进一步研究红壤重金属复合污染的空间变异规律。目前, 地理信息系统 (GIS) 结合空间模型分析已经成为区域环境过程研究的一个重要手段, 这种集成的研究方法在环境污染过程的时空变异分析方面提高了定量性和可视化程度, 为重金属污染的原位治理提供决策基础。

本文以丘陵红壤区江西铜冶炼厂周围水稻田为复合污染研究区域 (前期的研究表明^[11], 该区域土壤重金属污染比较严重, 尤其是 Cu 和 Cd, 已经引起水稻减产和糙米品质下降), 着重探讨基于 GIS 的地统计采样和分析方法在重金属复合污染空间变

异特征和影响因素分析中的应用。

1 试验方案和步骤

1.1 研究区域概况

江西铜冶炼厂位于贵溪市城郊的滨江乡, 排放的污染物主要为二氧化硫、粉尘和含重金属的废水。研究区选择在冶炼厂的周围, 总面积为 7.7 km², 其中冶炼厂 3.44 km², 村庄 0.32 km², 水塘 0.05 km²; 土地利用主要是水稻田 (2.58 km²), 其次荒地 (0.95 km²) 和林地 (0.36 km²) (图 1)。研究区域地形为低丘, 坡度在 5°~8° 之间; 土壤主要为红砂岩母质发育的红壤和水稻土。贵溪市气候属于亚热带季风湿润气候, 年均温为 18.2 °C, 年均降水量为 1836 mm (集中在 4~6 月, 占全年总降水量的 48.3%), 年平均风速为 2.1 m/s, 多为偏东风。其气候特征在春夏季有利于大气污染物的稀释扩散, 而秋冬季相反。

1.2 土壤样品的采集

根据冶炼厂的污染特征以及研究区的地形和小气候因素, 选择了两个采样区域: 一是受废渣场渗滤液污染的区域, 分布在冶炼厂东北方向的苏门村; 另一个是受污水灌溉和粉尘污染的区域, 分布在冶炼厂西南方向的水泉村。根据研究区域的面积和地形变化情况, 采样选择了随机采样网格, 采样点间

国家自然科学基金项目“丘陵红壤重金属复合污染的空间变化规律与环境风险指示”(40271104)资助。

*通讯作者(bsun@issas.ac.cn)

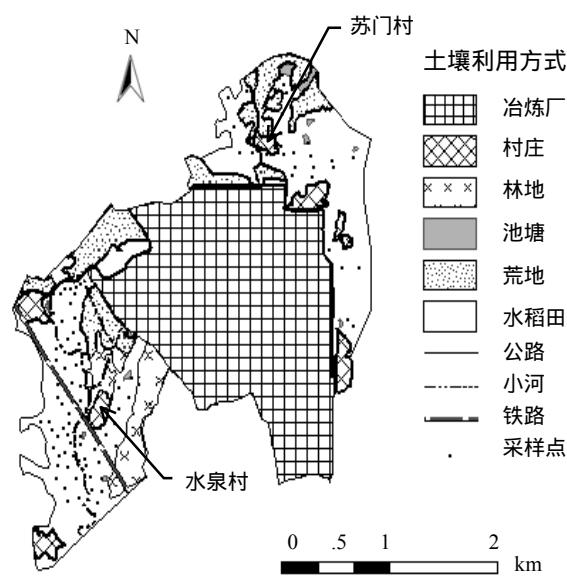


图1 研究区域土地利用方式和采样点分布

Fig. 1 Sampling sites and land use pattern in the study area

隔控制在 50 ~ 200 m，并利用差分全球定位系统 (DGPS2000, 美国思壮公司) 精确定采样点位置 (误差控制在 0.5 m 以内)。每个采样点在 30 cm 的

直径范围内，用土钻采取不同层次 (0 ~ 15 cm, 15 ~ 30 cm) 的 3 个土样，混合后采集 500 克土壤样品。研究区共采集了 96 个样点。

1.3 土壤样品的化学分析

土壤经过 4:1 (体积比) 的 HCl 和 HNO₃ 消化^[12]，利用等离子体质谱仪 (ICP-MS, 美国 Thermo Electron) 测定重金属元素含量。土壤 pH 用电极法在 1:2.5 土水比条件下测定，土壤有机质采用重铬酸钾湿烧法测定^[13]。

1.4 空间变异分析方法

地统计学分析^[14]利用 ArcGIS8.1^[15]进行，包括半方差函数 (semi-variogram) 的计算和拟合模型比较、克立格法 (kriging) 空间插值和模拟误差分析。

2 结果与讨论

2.1 统计分析

从土壤重金属含量的变异系数看，Cu、Zn、Cd 的变异较 Pb、Cr 大 (表 1)。土壤有机质的变异系数与 Pb、Cr 相当，而土壤 pH 的变异系数较小。

根据土壤环境质量标准 (GB15618-1995)，pH < 6.5 时，土壤 Cd、Cu、Pb、Cr、Zn 的二级污染标

表1 表层土壤 (0 ~ 15 cm) 重金属元素、有机质含量和 pH 的统计分析

Table 1 Statistical analysis of soil heavy metal, organic matter contents and pH in the surface layer (0 ~ 15 cm)

项 目	最 小 值	最 大 值	平 均 值	中 值	标 准 偏 差	变 异 系 数 CV(%)	偏 度	峰 度
Cu (mg/kg)	40.6	565.0	167.9	138.2	99.7	59.4	1.56	2.94
Zn (mg/kg)	15.5	222.7	39.8	31.6	31.7	79.5	4.40	21.6
Cd (mg/kg)	0.360	2.85	1.28	1.20	0.55	42.7	0.69	0.06
Pb (mg/kg)	13.5	64.7	25.5	24.8	7.81	30.6	2.16	7.86
Cr (mg/kg)	6.20	24.0	14.5	14.5	3.72	25.6	0.35	0.14
有机质 (g/kg)	1.30	37.1	22.4	23.0	6.50	29.0	-0.48	0.91
pH	3.85	5.07	4.37	4.35	0.24	5.4	0.39	0.03

准 (保障农业生产、维护人体健康的土壤环境质量限制值) 分别为 0.30、50、250、250 和 200 mg/kg，因此，研究区的土壤 Cu 和 Cd 达到严重污染水平，Zn 为局部污染，而 Pb 和 Cr 处于自然背景值范围，尚未达到污染水平，说明研究区主要为 Cu 和 Cd 的复合污染。

2.2 数据分布类型分析及趋势消除

分析土壤重金属含量数据的分布特征包括 3 个步骤：数据分布频率分析 (直方图, Histogram)、数学生存概率分析 (Normal Q-Q Probability Plot) 和空间分布趋势分析 (Trend Analysis) (表 2)。表 2 和图 2 表明，表层土壤 Cu 含量数据属于对数正态分布，在东西和南北方向上的分布趋势均为二次函数分布。

表2 表层土壤(0~15 cm)重金属元素、有机质含量和pH的分布类型和趋势

Table 2 Patterns and trends of distribution of soil heavy metals, organic matter contents and pH in the surface layer (0~15 cm)

项目	分布类型	分布趋势的函数
Cu	对数正态分布	二次
Zn	非正态分布	一级
Cd	对数正态分布	一级
Pb	对数正态分布	一级
Cr	正态分布	一级
有机质	正态分布	常量
pH	正态分布	二级

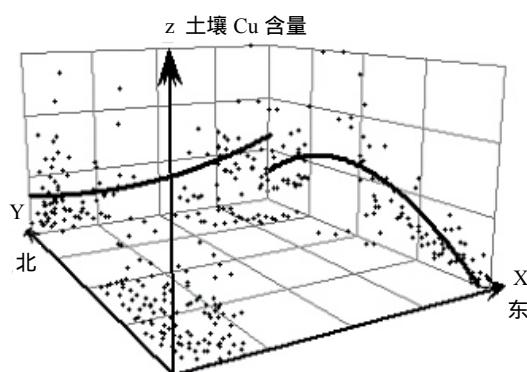


图2 表层土壤Cu含量的空间分布趋势

Fig. 2 The spatial variation of total soil Cu

2.3 克里格法(Kriging)空间插值

在分析了土壤重金属含量数据的分布类型和趋势后, 进行土壤重金属空间变异分析, 步骤包括:

计算土壤重金属含量的半方差函数, 选择模型进行拟合; 确定土壤重金属含量的空间分布特性(各向同性 Isotropy, 或者各向异性 Anisotropy); 选择克里格法进行空间插值分析; 进行模拟值与实际值的交叉验证(Cross Validation), 确定最佳的空间插值结果。

表3的结果表明, 土壤重金属含量、有机质和pH的基底方差(Nugget)均为正值, 说明存在着采样误差、测定和短距离的变异引起的随机变异。从基底方差与基台值(基底方差+结构方差, Sill)的比值看, 土壤pH空间相关性很强(比值<25%), Cr的空间相关性最弱(比值>75%), 其他重金属元素和土壤有机质的空间相关性中等。说明土壤pH的空间变异主要受母质和地形等内在因素决定, 而土壤Cr的空间变异主要受耕作施肥等外在因素决定, 其他重金属元素和土壤有机质同时受内在因素和外在因素的影响。

从变程(包括长轴和短轴变程)和长轴方位角的结果分析, 除Cr外的土壤重金属元素长轴与短轴的变程比值较大, 具有明显的各向异性; 长轴方位角在17.3°~38.5°之间, 说明其空间变异主要反映在西南-东北方向上。这与研究区的地势变化(东北高, 西南低)和灌溉方向十分吻合(图1), 与常年偏东风的方向也相似, 说明灌溉和飘尘是引起土壤重金属污染的主要途径。而土壤有机质和pH变化说明其空间变异主要反映在南-北方向上, 这与土壤重金属污染的主要变化方向并不完全一致。

表3 表层土壤(0~15 cm)重金属元素、有机质含量和pH的地统计学分析

Table 3 Geostatistical analysis of soil heavy metal, organic matter contents and pH in the surface layer (0~15 cm)

土壤性质	变异函数模型	Kriging方法*	变程		长轴方位角(°)	基底方差	结构方差	基底方差/基台值**
			长轴	短轴				
Cu	球型	OK	711	309	28.0	0.060	0.066	0.476
Zn	球型	SK	711	207	17.3	0.651	0.260	0.714
Cd	球型	OK	948	508	34.7	0.109	0.054	0.671
Pb	球型	OK	711	456	38.5	0.039	0.023	0.626
Cr	球型	OK	2134	2111	309	12.2	3.374	0.783
有机质	球型	OK	1024	406	2.6	23.2	23.4	0.498
pH	球型	OK	573	219	0.2	0.013	0.041	0.246

*OK: 普通克里格(Ordinary Kriging); SK: 简单克里格(Simple Kriging); **基台值 = 基底方差 + 结构方差。

2.4 交叉验证

交叉验证 (Cross Validation) 是在所有样点数据中, 每次去掉其中一个点, 用剩余点的值预测该点的值, 通过比较实测值和预测值之间的差异验证空间插值分析的准确程度, 从而选择最佳的克立格分析方法。理论上, 最佳预测结果等于实际测定值, 它们之间的线形相关斜率应该为 1。由于空间插值

过程中的平滑 (smoothing) 效果, 实测值和预测值的线形相关斜率通常低于 1。例如土壤 Cu 的预测值和实测值的相关方程为 $Y = 0.58X + 70.4$, 相关系数 R^2 为 0.603 (图 3)。除了土壤 Zn 和 Cr 外, 其他重金属元素、土壤有机质和 pH 的实测值和预测值相关性显著 (表 4)。

表 4 表层土壤性质预测值与实测值之间的相关性

Table 4 Correlation between measured and predicted values of the soil properties

土壤性质	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	有机质	pH
相关系数 r	0.881**	0.362	0.2	0.612**	0.551**	0.537**	0.645**

**相关显著性 $p < 0.01$

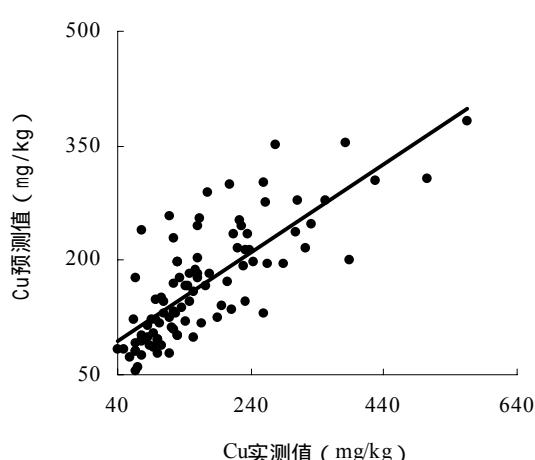


图 3 表层土壤 Cu 含量的克里格法预测值和实测值对比

Fig. 3 Measured values verse predicted values by kriging of total soil Cu in the surface layer

Kriging 模型及其参数的合适程度需要进行综合评价。标准包括: 预测值的平均误差 (ME) 的绝对值最接近于 0; 标准化平均误差 (MSE) 最

接近于 0; 平均标准误差 (ASE) 与均方根误差 (RMSE) 最接近, RMSE 越小, 模拟的越好; 标准化均方根误差 (RMSE) 最接近于 1。根据上述标准, 表 5 的结果表明所选择的 Kriging 模型参数对土壤重金属的空间插值结果很好。其中, 土壤 Cu 预测值的均方根误差较大, 可能与土壤 Cu 的空间分布变幅较大 ($40 \sim 565 \text{ mg/kg}$) 有关。

2.5 土壤重金属含量的空间变异

从土壤重金属含量的空间变化图看 (图 4), 土壤 Cu、Cd 的污染程度与距污染源的距离有关。离冶炼厂越近, 土壤重金属污染程度越高。在冶炼厂的周围土壤 Cu 含量均超过 200 mg/kg , 局部地方超过 400 mg/kg 。冶炼厂的西南角是废水、废气排放口所在地, 由于西南方向地势降低, 加之偏东风的扩散, 因此由冶炼厂向南的方向上土壤 Cu 污染程度随距离的增加而降低; 工厂的东北角是废渣堆放场, 紧临的农田地势较低, 通过渗滤液和污水灌溉, 形成了一个弧形土壤 Cu 污染区, 污染程度向外逐渐

表 5 克立格法空间插值的预测误差^{*}

Table 5 Prediction errors by Kriging

土壤性质	ME	RMSE	ASE	MSE	RMSSE
Cu	-0.081	62.6	62.6	-0.0090	0.991
Zn	0.001	31.2	29.7	0.0003	1.06
Cd	-0.012	0.513	0.51	-0.0690	1.15
Pb	-0.174	7.42	6.06	-0.0425	1.19
Cr	-0.051	3.82	3.69	-0.0120	1.04
有机质	0.119	6.24	5.87	0.0125	1.05
pH	-0.002	0.219	0.193	-0.0063	1.09

*ME: 平均误差; RMSE: 均方根误差; ASE: 平均标准误差; MSE: 标准化平均误差; RMSSE: 标准化均方根误差。

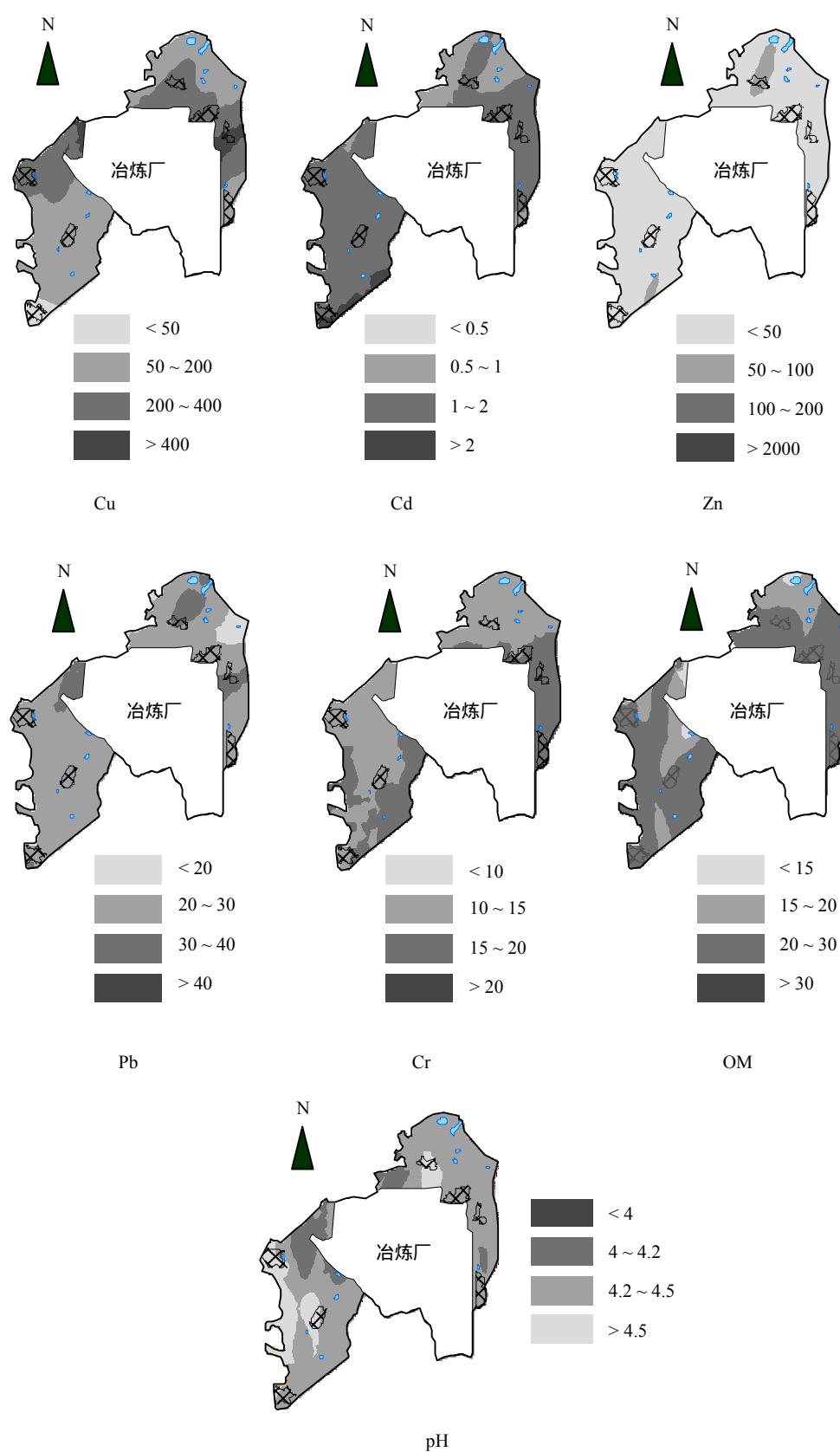


图4 表层土壤重金属、有机质含量 (mg/kg) 和 pH 的克立格空间插值图

Fig. 4 Kriging maps of soil heavy metals, organic matter contents and pH in the surface

降低。

研究表明土壤酸性越强,土壤有机质含量越低,农田土壤复合污染的重金属元素淋失和迁移量越大^[16]。由于研究区的土壤pH较低(平均值为4.37),土壤中Cd的迁移性较高,同时研究区的东南角地势最低,位于灌溉水渠的下游,因此污水灌溉和迁移扩散的作用导致东南角土壤Cd的污染最大(>2mg/kg)。

通过对土壤重金属元素、有机质和pH模拟图的叠加分析表明,土壤有机质和pH的空间分布与不同重金属元素的分布并不完全一致。在冶炼厂西南方向的污水灌溉区,土壤Cu含量高的区域与土壤pH和有机质含量低的区域重合;而土壤Cd含量高的区域与土壤有机质含量较高的区域重合。虽然田间试验发现土壤重金属的污染程度受土壤有机质含量和pH的影响^[12-17],表明土壤吸附性能和化学环境条件影响土壤中重金属的形态和迁移转化。但在点源污染区,土壤重金属污染的来源以及影响其空间迁移的环境因素(气候、地形、灌溉、土壤孔隙)可能同时影响了土壤中重金属的空间分布特征。

从土壤Zn含量的分布看,研究区土壤Zn未达到污染水平,但实测数据表明,局部地区的土壤Zn已经超标。这是由于用克里格法进行空间插值时对一些极值的平滑效应,同时也说明克里格方法对非正态分布的数据模拟误差较大。研究区土壤Pb和Cr的含量均未达到污染水平,这是由于冶炼厂的废渣废水中Pb和Cr的含量较低,土壤Pb和Cr的含量分布主要受土壤母质中含量的影响。

3 结论

(1) 对江西铜冶炼厂重金属复合污染区的地统计学分析表明,研究区域主要分布着土壤Cu、Cd的复合污染,其污染程度不仅与土壤pH值和有机质含量有关,也与污染物来源、扩散途径以及影响污染物迁移扩散的环境和土壤条件有关。

(2) 基于ArcGIS8.1的地统计学分析模块能够很好的模拟预测重金属污染的空间分布特征。利用DGPS定位以及随机网格采样,通过分析土壤重金属含量的数据分布特征和趋势去除,选择不同的半方差函数模型和参数,最后利用不同的Kriging法进行空间插值,并通过交叉验证得出最佳的土壤重金属空间分布图。

致谢:本文在实施过程中得到四川农业大学张世熔教授和南京信息工程大学沈润平教授的帮助。

参考文献

- 1 何勇田,熊先哲.复合污染研究进展.环境科学,1994,15(6):79~83
- 2 孟昭福,薛澄泽,张增强,唐新保.土壤中重金属复合污染的表征.农业环境保护,1999,18(2):87~91
- 3 Andreas Sehuartz, Wolfgang Wilcke, Jozef Kobza, Wolfgang Zech. Special distribution of soil heavy metal concentrations as indicator of pollution sources at Mount Krizna (Great Fatra, Central Slovakia). J. Plant Nutr. Soil Sci., 1999, 162: 421~428
- 4 Juang KW, Lee DY. Simple indicator Kriging for estimating the probability of incorrectly delineating hazardous areas in a contaminated site. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 2487~2493
- 5 Webster R. Quantitative spatial analysis of soil in the field. Adv. Soil Sci., 1985, 3: 1~70
- 6 Goovaerts P. Geostatistics in soil science: State-of-the-art and perspectives. Geoderma, 1999, 89:1~45
- 7 Goovaerts P, Webster R. Scale-dependent correlation between topsoil copper and cobalt concentrations in Scotland. Eur. J. Soil Sci., 1994, 45: 79~95
- 8 张乃明,李保国,胡克林.太原污灌区土壤重金属和盐分含量的空间变异特征.环境科学学报.2001, 21(3): 349~353
- 9 孙波,赵其国,阎国年.低丘红壤肥力的时空变异.土壤学报,2002,39(2):190~197
- 10 Chen HM, Zheng CR, Wang SQ, Tu C. Combined pollution and pollution index of heavy metals in red soil. Pedosphere, 2000, 10(2): 117~124
- 11 孙华,张桃林,孙波.江西省贵溪市污灌水田重金属污染状况评价研究.农业环境保护,2001,20(6):405~407
- 12 McGrath SP, Culiffe CH. A simple method for the extraction of metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludge. J. Sci. Fd. Agric., 1985, 36: 794~798
- 13 中国科学院南京土壤研究所编.土壤理化分析.上海:上海科学技术出版社,1978,1~283
- 14 王政权编著.地统计学及在生态学中的应用.北京:科学出版社,1999,1~197

- 15 Johnston K, Jay M, Ver Hoef, et al. Using ArcGIS Geostatistical Analyst. GIS by ESRITM, 2001, 1 ~ 300
- 16 吴燕玉, 王新, 梁仁禄, 陈怀满, 谢玉英. Cd、Pb、Cu、Zn、As 复合污染在农田生态系统的迁移动态研究. 环境科学学报, 1998, 18 (4): 407 ~ 414
- 17 陈怀满等著. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996, 71 ~ 119

SPATIAL VARIATION OF COMBINED HEAVY METAL POLLUTION OF RED SOILS IN A HILL REGION

CAO Yao-dong^{1,2} SUN Bo² ZONG Liang-gang¹ TANG Yong-hui³

(1 College of Resource and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095;

2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008;

3 Environment Protection Bureau in Guixi County, Guixi, Jiangxi 335400)

Abstract A GIS-based geostatistical method was put forward for analyzing spatial variation of combined heavy metal pollution in soils. As a case study, an area, about 7.7 km², around the Jiangxi Copper Smeltery in a red soil hill region in Guixi County, Jiangxi Province was selected. The sequence of the analysis method goes as follows: a) collect soil, plant or water samples by random grid from 50m to 200m with DGPS, and analyze the samples for heavy metal contents and other properties; b) explore distribution pattern and spatial variation of the data, then transform the data to get rid of the trend; c) calculate semivariogram, and select the best model and appropriate parameters; d) select the best kriging method based on cross validation; e) interpolate soil heavy metal contents and draw a heavy metal pollution map, then analyze spatial distribution characteristics and their controlling factors. The results show that there is combined Copper and Cadmium pollution in the study area, and the above method based on the geostatistical module in ArcGIS can exactly predict the spatial distribution pattern of combined heavy metal pollution in the hill region.

Keywords Red soil hill region, Combined heavy metal pollution, Spatial variability, Geostatistics, GIS