

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.02.021

梅雪, 刘鸿雁, 吴龙华, 等. 基于 HDXRF 和 ICP-MS 的黔西北土壤重金属空间分布及影响因素研究. 土壤, 2023, 55(2): 399–408.

基于 HDXRF 和 ICP-MS 的黔西北土壤重金属空间分布及影响因素研究^①

梅雪¹, 刘鸿雁^{1,2*}, 吴龙华³, 罗雅雪¹, 张秋野², 敬鹏², Faustino Dinis¹, 宋砦⁴

(1 贵州大学农学院, 贵阳 550025; 2 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳 550025; 3 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; 4 江苏萤火虫环境科技有限公司, 南京 210038)

摘要: 高精度 X 射线荧光光谱仪(HDXRF)是一种准确度较高的金属元素快速检测仪器。本研究将 HDXRF 法与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法进行对比研究, 探究 HDXRF 法在土壤重金属调查评估中的适用性。选取威宁县黑石头镇某地为研究区, 基于地理探测器, 以土壤理化性质(pH、有机质、CEC、黏粒、粉粒、砂粒)和地形因素(高程、坡度、坡向) 9 个因子为自变量, 重金属(Cd、Pb、Zn、Cr、Cu、Ni)含量为因变量, 分析两种检测方法下耕地土壤重金属空间分布规律及其影响因素。结果表明: 6 种重金属的 HDXRF 法与 ICP-MS 法检测值均服从正态分布, 两种方法检测得到的土壤重金属在耕层和剖面的分布规律基本一致, 从数据统计上看, 仅 HDXRF 法 Cu 的值比 ICP-MS 法高约 16%, 其他元素无显著差异。HDXRF 法与 ICP-MS 法所测相同重金属间均存在极显著正相关关系($P < 0.01$), 与各影响因子间相关性分析结果基本一致, Cd、Pb、Zn、Ni 与土壤理化性质, Cr 与土壤理化性质、高程和坡向, Cu 与 CEC 和高程间均存在极显著相关关系($P < 0.01$)。地理探测器交互探测结果显示, 影响因子间交互作用均显示增强效应, pH、有机质、CEC 与其他影响因子间交互作用是土壤 Cd、Pb、Zn 空间分异的主导因素, 土壤 Cr、Cu、Ni 的空间分异是土壤理化性质和地形因素共同作用的结果, 交互作用 q 值在 0.200 ~ 0.700。综上, HDXRF 法土壤重金属检测值的准确度和精密度较高, 土壤重金属空间分布规律及影响因素与 ICP-MS 法结果一致, 可用于土壤重金属的快速检测与评估。后续, 可通过建立其与土壤 pH、有机质、CEC 和地形因子等的变量模型与 ICP-MS 法检测结果进行系统校正。

关键词: HDXRF(高精度 X 射线荧光光谱仪); ICP-MS; 土壤重金属; 土壤理化性质; 地形因子; 地理探测器

中图分类号: X833 文献标志码: A

Spatial Distribution of Soil Heavy Metal Contents and Influencing Factors in Northwest of Guizhou Based on HDXRF and ICP-MS

MEI Xue¹, LIU Hongyan^{1,2*}, WU Longhua³, LUO Yaxue¹, ZHANG Qiuye², JING Peng², FAUSTINO Dinis¹, SONG Wei⁴

(1 College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2 Key Laboratory of Karst Geological Resources and Environmental Ministry of Education, Guiyang 550025, China; 3 CAS Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 4 Jiangsu Firefly Environmental Science & Technology Co. Ltd., Nanjing 210038, China)

Abstract: Identifying the factors influencing heavy metal contents in soil could reveal the pollution sources of heavy metals, and can lead to pollution mitigation opportunities. In this study, Heishitou Town in Weining County was selected as the study area, the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and high-definition X-ray fluorescence spectrometer (HDXRF) were used to determine soil heavy metal contents, and then the spatial distribution and influencing factors (including soil topographic factors and soil physiochemical properties) of soil heavy metals were analyzed in order to explore the applicability of HDXRF in assessing soil heavy metal pollution. The results show that both the contents of Cd, Pb, Zn, Cr, Cu and Ni determined by HDXRF and ICP-MS follow the normal distribution. Cu determined by HDXRF is about 16% higher than by ICP-MS, no significant difference is found in the determined contents of other elements but a significant correlation between the same heavy metals by ICP-MS and HDXRF, with the correlation coefficient ranged from 0.702 to 0.940 ($P < 0.01$), and the similar results are found

①基金项目: 国家自然科学基金项目(42067028)和贵州省科技计划项目(黔科合后补助[2020]3001)资助。

* 通讯作者(hyliu@gzu.edu.cn)

作者简介: 梅雪(1997—), 女, 贵州大方人, 硕士研究生, 主要研究方向为农业资源与环境土壤学。E-mail: 2654961758@qq.com

between the contents by ICP-MS and HDXRF and the influencing factors, in which, Cd, Pb, Zn, Ni significantly correlated with soil physiochemical properties, Cr significantly correlated with soil physiochemical properties, slope aspect and elevation, and Cu significantly correlated with cation exchange capacity (CEC) and elevation ($P < 0.01$). The interactive detection results of geographical detector show that the interaction of influencing factors has enhancement effect, the interaction between pH, organic matter, CEC and other factors are the dominant factors for the spatial differentiation of Cd, Pb and Zn, while spatial differentiation of Cr, Cu and Ni are resulted from soil physiochemical properties and terrain, with interaction value from 0.200 to 0.700. In conclusion, the accuracy and precision of HDXRF is good, and the spatial distribution of soil heavy metals is greatly influenced by the interaction of topography and soil physiochemical properties. HDXRF can be used for rapid detection and assessment of soil heavy metals, the variable models related to soil pH, organic matter and topographic factors should be established to correct systematically the results by ICP-MS.

Key words: HDXRF (high-definition X-ray fluorescence spectrometer); ICP-MS; Soil heavy metals; Soil physiochemical properties; Terrain factor; Geographical detector

土壤重金属含量检测一般采用湿法消解进行前处理, 然后通过吸收光谱(AAS)法、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法或电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法等进行测定。这些实验室分析方法结果准确, 但测定过程耗时长、费用高、相对误差较大, 且对检测人员的技术水平要求较高^[1], 不适宜大规模的野外调查研究工作。X 射线荧光光谱(XRF)法可对样品进行无损分析, 检测过程中无二次废物产生, 具有检测方法简单、效率高、检测成本低、检测范围广等特点, 在定量、半定量分析中具有显著优势^[2-3]。

XRF 法检测原理是入射 X 射线与样品发生作用产生 X 荧光强度, 样品中不同元素发射具有特定能量特征的次级 X 射线, 检测系统测量这些二次射线的能量和数量, 然后仪器软件将控制系统收集的信息转换为样品中各种元素的类型和含量^[4]。XRF 仪器精度取决于硬件, 如探测器分辨率、X 射线能量和强度、电源波动和仪器漂移随时间的变化等^[5]。有研究将便携式 X 射线荧光光谱(p-XRF)法测定的数据与实验室检测数据进行对比发现, p-XRF 法可作为电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法与 ICP-OES 法的替代^[6-7]。随着 XRF 技术的改进与发展, XRF 法测定土壤重金属含量的精密度和准确度逐渐接近 ICP-MS 法^[8]。此外, 有研究将 XRF 与 ICP-MS 两种检测方法结合空间模型分析, 成功验证了 p-XRF 在土壤重金属调查绘图中的可靠性^[9]。近年来, XRF 法已在土壤重金属污染调查评估^[10-11]、沉积物地球化学特征分析^[12]、废弃物处理定性分析^[1]、肥料重金属快速检测^[13]等方面成功应用。然而, 由于 p-XRF 对某些重金属的检测限高、准确度低, 以及容易受到环境条件或其他土壤特性的干扰, 其进一步应用受到了阻碍^[9]。而高精度 X 射线荧光光谱仪(HDXRF), 在

传统 XRF 的基础上, 使用双曲面弯晶(DCC)光学晶体捕获来自发散源的 X 射线并重新引导其形成强聚焦光束, 测量强度增强。其主要优点是单色激发消除了荧光峰下的 X 射线散射本底, 大大提高了检测性能。

威宁县黑石头镇作为当地粮食主产区, 主要种植玉米、马铃薯等粮食作物和烤烟、中草药等经济作物。区内土壤重金属污染严重, 针对该区域开展土壤重金属污染调查与分析势在必行。然而大规模的土壤重金属调查通常需耗费大量的人力物力, 若 HDXRF 法能替代传统实验室检测方法测定重金属含量, 将节约大量时间和费用。因此, 本研究拟通过对比 HDXRF 法与 ICP-MS 法对重金属含量检测值的差异, 并结合地理探测器探究土壤重金属空间分布的影响因子, 以揭示各因子交互作用对土壤重金属空间分布的影响, 验证 HDXRF 法运用于快速分析调查的可行性, 为 HDXRF 应用于土壤调查与评估提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 研究区概况

研究区位于贵州省威宁县黑石头镇水平村典型农业耕作区。黑石头镇位于贵州省威宁县城西南部, 最高海拔 2 400 m, 最低海拔 1 600 m, 属亚热带季风湿润气候区, 年均气温 16 °C, 年均降水量 626 mm, 无霜期 191 d。镇内地势总体呈现南高北低, 地处扬子准地台南边缘, 黔北台隆六盘水断陷晋安旋扭构造变形区内, 含矿岩系为峨眉山玄武岩。因峨眉山玄武岩出露区分布铜矿床, 黑石头地区玄武岩中铜元素含量高于背景值数倍。研究区内主要分布地层为二叠系阳新统梁山、栖霞及茅口组, 主要土壤类型为黄棕壤和棕壤。区域内及周边视力可及范围均无在产工业污染源, 土壤受农业生产的影响相对较大, 同时存在一

定历史遗留土法炼锌的镉、铅、锌污染的影响。

1.2 样品采集与测定

本研究以 100 m×100 m 的方形网格进行布点采样，依据《土壤环境监测技术规范》^[14]共采集研究区内耕地表层土壤样品 48 个和剖面样品 4 个(包括 1 个自然植被土壤剖面 and 3 个耕地土壤剖面)，采样点分布如图 1 所示。耕地表层样品采用五点混合法取 0~20 cm 表层土样，剖面采样深度自然剖面为 1.2 m，耕地剖面为 2.0 m，间隔 20 cm 取样。土壤样品于室外通风干燥处自然风干，剔除杂物后研磨过 20 目尼龙筛，混匀备用。另取出部分样品继续研磨过 100 目尼龙筛，混匀备用。

其中，土壤重金属(Cd、Pb、Zn、Cr、Cu、Ni) 全量同时采用 HDXRF 法及 ICP-MS 法测定；pH 采用离子选择电极法测定；有机质采用重铬酸钾容量法测定；阳离子交换量(CEC)采用氯化六氨合钴浸提-分光光度法(HJ 889—2017)测定^[15]，该方法测定的 CEC 为有效态阳离子交换量；土壤粒度组成采用 Mastersizer 2000 激光粒度仪检测。样品分析质量控制措施包括采取空白样、平行样，插入标准物质等。试验所用试剂和药品纯度均满足试验要求。另外，研究用地形因子数据(坡度、坡向、高程)通过地理空间数据云(<http://www.gscloud.cn/>)获取。

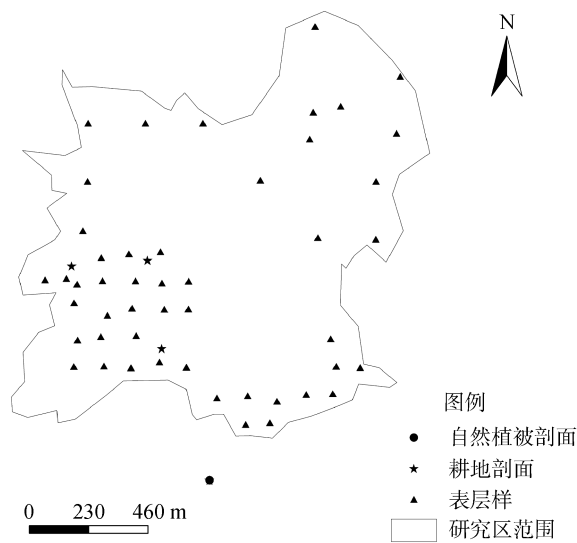


图 1 研究区采样点分布图
Fig. 1 Sampling points in study area

ICP-MS 法中湿法消解步骤^[16]：称取过 100 目样品 0.100 0 g 于消解罐内，加入 1 mL 浓盐酸、4 mL 浓硝酸、1 mL 氢氟酸和 1 mL 双氧水，于微波消解装置中 175 °C 消解 20 min；冷却至室温，打开消解罐的盖子，将消解罐放在赶酸仪中，于 150 °C 敞口赶酸，

至内容物近干；冷却后转移至 50 mL 容量瓶，定容过滤；取 10 mL 滤液于 ICP-MS 测定重金属含量。

本研究使用的 HDXRF 仪型号为 E-max500 (西安佳谱电子科技有限公司)，与传统能量色散 X 荧光光谱(EDXRF)相比，检测性能显著提升，可快速准确定量分析土壤中 Cd 等重金属元素，0.05 mg/kg 检出限可应对 Cd 的农用地土壤污染风险管控标准^[17]中最低限值 0.3 mg/kg 的要求，其他金属检出限也远高于标准限值的要求。ICP-MS (iCAP RQ/S-475，美国赛默飞世尔科技有限公司)是通过前期加入混合酸溶液，以加热方式消解有机物和无机物，将不同价态的重金属变为离子态转移到溶液中进行测定^[18]。两种检测仪器重金属检出限见表 1。

表 1 两种检测方法重金属检出限值(mg/kg)
Table 1 Detection limits of heavy metals by HDXRF and ICP-MS

检测方法	Cd	Pb	Zn	Cr	Cu	Ni
HDXRF	0.05	0.800	0.50	5.000	0.50	1.000
ICP-MS	0.01	0.005	0.02	0.005	0.01	0.005

1.3 地理探测器法检测不同因子的交互作用

地理探测器是探测空间分异性以及揭示其背后驱动力的一组统计学方法，在 GeoDetector 软件中实现^[19]。地理探测器包括 4 个探测器：因子探测器、交互作用探测器、风险探测器和生态探测器。本研究主要使用交互作用探测器。交互作用探测器用于识别不同影响因子之间的交互作用，如影响因子 X_1 和 X_2 共同作用时是否会增加或减弱对因变量 Y 的解释力，或这些因子对 Y 的影响是否是相互独立的^[20]。两个因子间交互作用的类型见表 2。

表 2 两个自变量(X_1 、 X_2)对因变量交互作用的类型
Table 2 Types of interaction between two independent variables (X_1 , X_2) and dependent variables

判断	交互作用
$q(X_1 \cap X_2) < \min[q(X_1), q(X_2)]$	非线性减弱
$\min[q(X_1), q(X_2)] < q(X_1 \cap X_2) < \max[q(X_1), q(X_2)]$	单因子非线性减弱
$q(X_1 \cap X_2) > \max[q(X_1), q(X_2)]$	双因子增强
$q(X_1 \cap X_2) = q(X_1) + q(X_2)$	独立
$q(X_1 \cap X_2) > q(X_1) + q(X_2)$	非线性增强

1.4 数据处理与统计分析

利用 Excel 2016 进行数据初步处理，Origin 2018 作图，SPSS 19.0 进行相关性分析，ArcGIS 10.8 进行污染物空间分布可视化及地形因子数据提取。

2 结果与讨论

2.1 HDXRF 法与 ICP-MS 法土壤重金属测定结果对比

2.1.1 土壤重金属含量 由图 2 可知, HDXRF 法与 ICP-MS 法测得的 6 种重金属元素值均服从正态分布, 符合地统计分析的前提假设。受喀斯特地区重金属地质高背景的影响, 两种测定方法得到的 6 种重金属含量绝对值均较高, HDXRF 法相对较高的检出限未影响结果的准确度和精密度。大量研究数据证实, p-XRF 法检测结果与实验室检测值之间具有良好的相关性^[21-22], 且 p-XRF 法的精密度和准确度基本满足环境调查的基本要求^[23], 本研究结果与之相似。但 HDXRF 法的检测值与 ICP-MS 法检测值相比还存在一定差异。研究区土壤 Cd 含量相对较高, HDXRF 法检测样品在重金属浓度较高情况下会发生 X 荧光的自吸收^[24], 造成 HDXRF 法 Cd 检测值整体偏低, 而 Pb、Zn、Cr、Ni 检测值则更加接近。除了仪器自身原因, Cd 含量检测值偏低还与有机质的影响有关^[22]。有研究认为, XRF 信号随样品有机物含量的

增加而衰减^[6], 土壤有机质中大量的官能团作为 Cd 的载体与 Cd²⁺形成稳定的含 Cd 有机螯合物^[25], 土壤细颗粒中高含量的有机质和铁铝氧化物使这部分重金属更加稳定^[26]。HDXRF 法测定的 Cu 含量整体偏高, 可能与其母质存在较大关系。研究区分布的铜矿造成该区域 Cu 含量较高, 对于富含 Cu (高自然背景水平)的土壤, 因其含有较高比例的矿物态元素, 实验室消解所用混酸不能完全消解含金属硅酸盐^[27], 因此与 HDXRF 法检测值相比, ICP-MS 法的检测值偏低^[6]。在大多数人为污染土壤中, 由硅酸盐消解不完全对重金属检测结果带来的系统误差较小^[27], 不会对环境风险评估造成影响。

2.1.2 土壤重金属空间分布 为进一步比较两种仪器检测值出现差异的原因, 将受外界环境影响较大的耕地表层土壤与剖面样品分开进行比较, 异常值根据《区域性土壤环境背景含量统计技术导则(试行)》^[28]进行处理。研究区耕层土壤重金属空间分布如图 3 所示, 基于 HDXRF 法与 ICP-MS 法的土壤重金属空间分布规律存在一定差异。两种测定方法的 Cd、Pb、Cu 检测值空间分布趋势相同, 而 Zn、Cr、

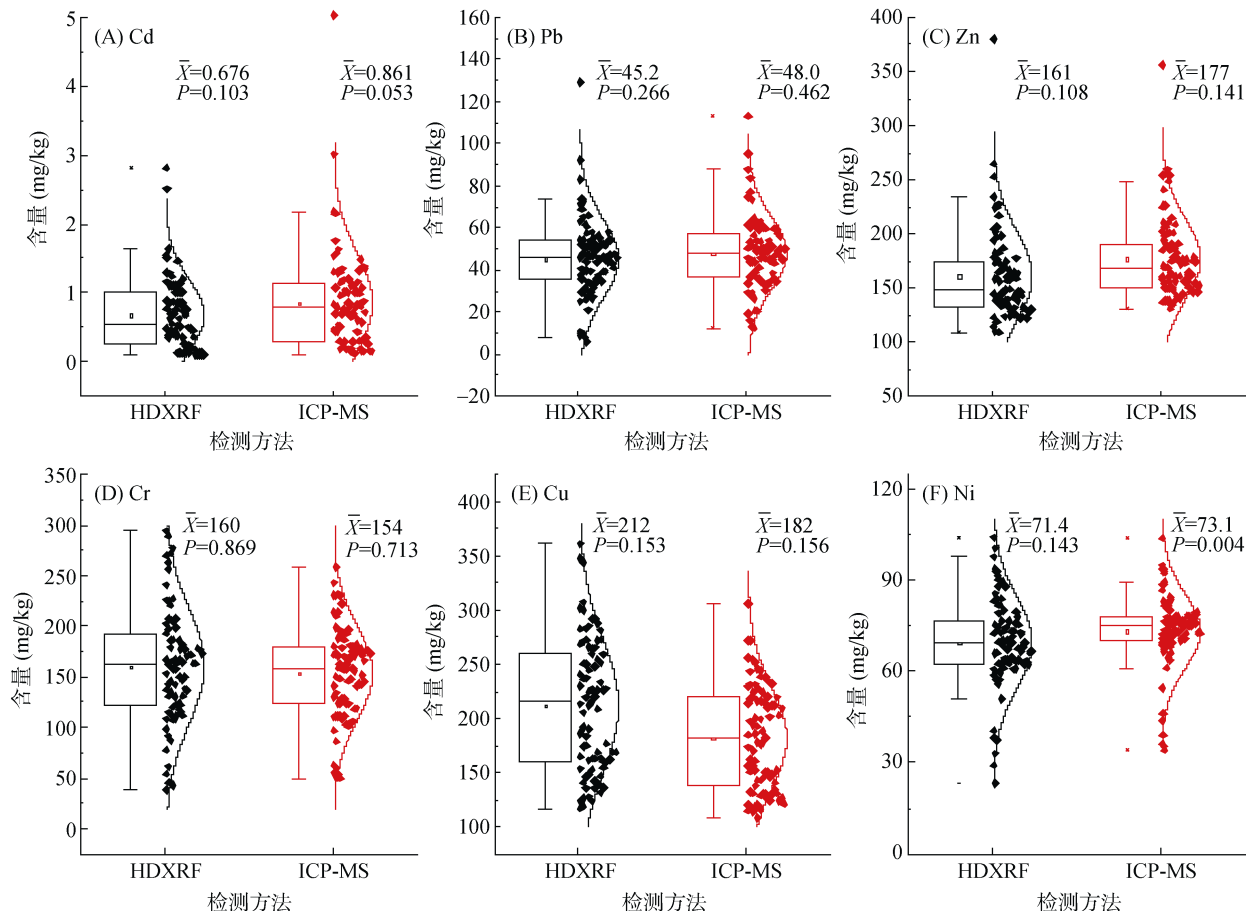


图 2 土壤重金属含量分布对比

Fig. 2 Distributions comparison of soil heavy metal contents

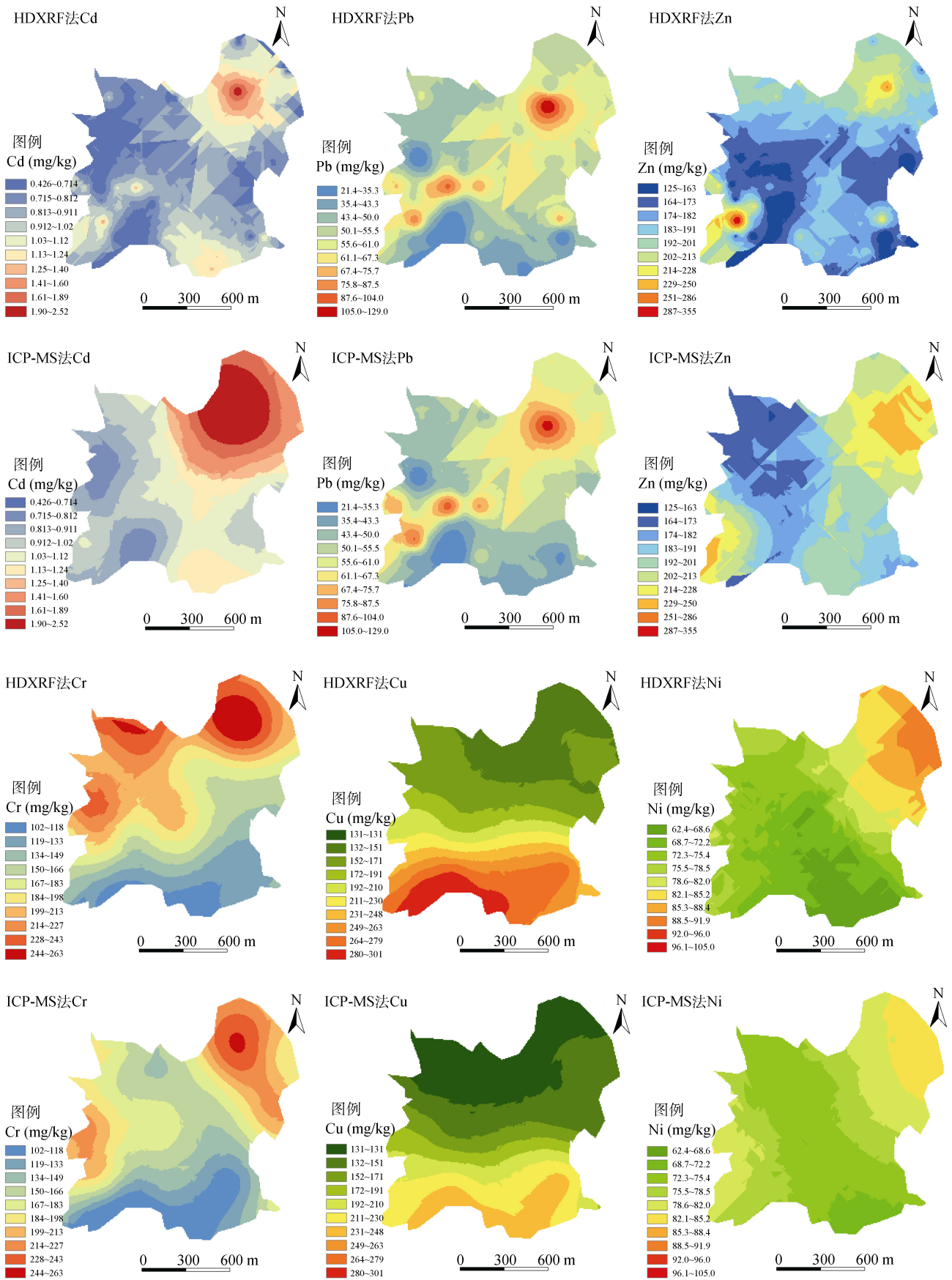


图 3 表层土壤重金属空间分布
Fig. 3 Spatial distributions of topsoil heavy metal contents

Ni 检测值则含量相对一致,在空间分布上存在略微差异,具有一定的系统误差。研究表明,土壤 Cd 测定结果主要受土壤有机质含量与土壤颗粒粒径的影响,土壤有机质含量超过 100 g/kg 时影响更加明显^[29]。比表面积和有效成分的增加以及土壤粒径的减小使更多的非矿物态重金属累积在土壤细颗粒中,而实验室消解所用的混酸能消除有机质的影响,由此推测 HDXRF 法测定 Cd 含量时,与有机质络合的土壤 Cd 未完全检出^[30],导致 HDXRF 法 Cd 测定值略低于 ICP-MS 法 Cd 测定值。后续在使用 HDXRF 法检测土壤 Cd 含量时,可建立与有机质关系的校正模型与 ICP-MS 法检测结果进行系统校正^[31],以保证分析结果的准确性。

2.1.3 土壤剖面重金属含量变化趋势 由图 4 可知,两种方法测定的土壤重金属含量剖面分布趋势相同,整体呈耕地剖面重金属含量高于自然植被土壤剖面,表现出人为耕作条件下地质高背景土壤的重金属输入量大于输出量的变化特征。0~20 cm 表层土壤 Cd、Pb、Zn 含量为自然植被土壤剖面高于耕地剖面,这可能与当地 20 世纪 90 年代历史遗留土法炼锌污染有关,使在非耕作条件下外源 Cd、Pb、Zn 在自然植被土壤表层仍然呈现富集现象。在 30 余年的耕作条

件下,耕地表层重金属含量与底层基本趋于一致。此外,不同深度剖面样品中 Cu 的检测方法与表层土壤检测结果趋势相同,表现出 HDXRF 法检测值高于 ICP-MS 法检测值。整体上看, HDXRF 法对表层以下剖面样品的检测值优于表层土壤。有研究用 p-XRF 法及 ICP-MS 法对标准土壤样品检测发现,两种方法的精密度均能满足测定标准的要求^[8],说明 HDXRF 法在检测受干扰较少的土壤时精度更高,表层土壤受理化性质及各外在因素的影响,检测结果的准确度有所降低^[3]。

2.1.4 两种方法测定结果的相关性 由表 3 可知, HDXRF 法与 ICP-MS 法测定值的相关性在 $P < 0.01$ 水平均为显著正相关, Cd、Pb、Zn、Cr、Cu、Ni 的相关系数分别为 0.909、0.932、0.858、0.866、0.940、0.702。两种检测方法下所测得的重金属含量间相关性分析结果相似,相关性较强。在 ICP-MS 法检测结果中,除 Cu 与 Cd、Zn 外, Cu 与 Ni 在 $P < 0.05$ 水平上相关性显著,其余重金属间在 $P < 0.01$ 水平上两两之间相关性显著;在 HDXRF 法检测结果中,除 Cd 与 Cr 以及 Cu 与 Cd、Zn、Ni 外,其余重金属间在 $P < 0.01$ 水平上两两之间相关性显著,表现出复合污染特性或重金属同源性^[32]。

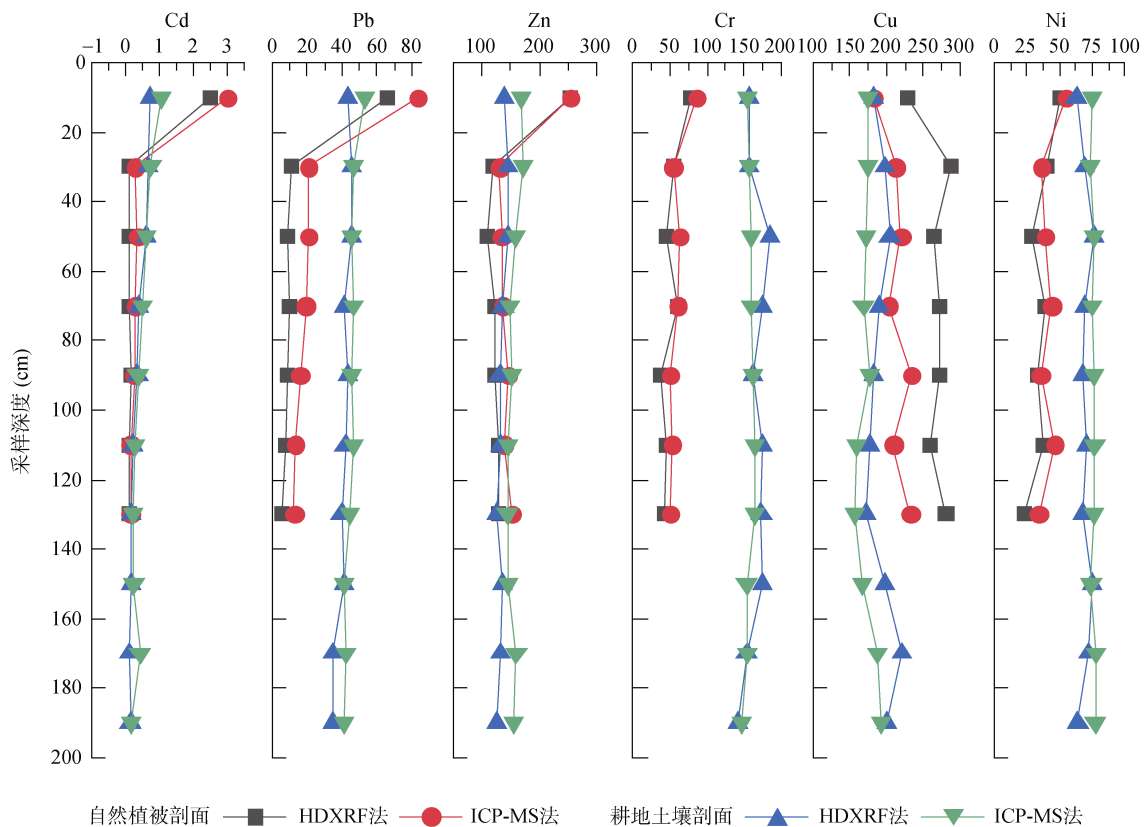


图 4 土壤剖面重金属含量变化趋势

Fig. 4 Variations of heavy metal contents in soil profile

表 3 不同重金属元素之间的相关系数
Table 3 Correlation coefficient matrix between different heavy metals

	HDXRF 法						ICP-MS 法					
	Cd	Pb	Zn	Cr	Cu	Ni	Cd	Pb	Zn	Cr	Cu	Ni
HDXRF 法	Cd	1										
	Pb	0.561**	1									
	Zn	0.721**	0.584**	1								
	Cr	0.208	0.565**	0.333**	1							
	Cu	0.029	-0.402**	0.143	-0.569**	1						
	Ni	0.310**	0.530**	0.625**	0.743**	-0.151	1					
ICP-MS 法	Cd	0.909**	0.599**	0.737**	0.257*	-0.002	0.243*	1				
	Pb	0.470**	0.932**	0.562**	0.636**	-0.406**	0.519**	0.574**	1			
	Zn	0.635**	0.562**	0.858**	0.323**	0.040	0.365**	0.725**	0.606**	1		
	Cr	0.279**	0.591**	0.251*	0.866**	-0.601**	0.676**	0.323**	0.670**	0.400**	1	
	Cu	-0.088	-0.477**	0.064	-0.618**	0.940**	-0.303**	-0.109	-0.475**	0.064	-0.607**	1
	Ni	0.276*	0.459**	0.417**	0.655**	-0.266*	0.702**	0.257*	0.524**	0.480**	0.817**	-0.241*

注: *、**分别表示在 $P<0.05$ 、 $P<0.01$ 水平上显著相关(双侧), 下同。

2.1.5 土壤重金属与各影响因子的相关性 由表 4 可知, 两种测定方法所测重金属含量与各影响因素间相关性分析结果在 $P<0.01$ 水平上相同, Cd 与有机质、CEC 相关性显著, Pb 与有机质、各粒径土壤颗粒相关性显著, Zn 与有机质、CEC 和各粒径土壤颗粒相关性显著, Cr 与 pH、CEC、各粒径土

壤颗粒、坡向、高程均存在显著相关性, Cu 与 CEC、高程相关性显著, Ni 与各粒径土壤颗粒相关性显著。两种测定方法所测重金属含量与各影响因素间相关性分析结果在 $P<0.05$ 水平上出现细微差异, 但不影响分析结果, 说明 HDXRF 法可应用于土壤重金属的检测。

表 4 土壤重金属与各影响因子的相关系数
Table 4 Correlation coefficients between soil heavy metals and influencing factors

影响因子	HDXRF 法						ICP-MS 法					
	Cd	Pb	Zn	Cr	Cu	Ni	Cd	Pb	Zn	Cr	Cu	Ni
pH	0.249*	-0.013	0.134	-0.328**	0.141	-0.273*	0.134	0.03	0.183	-0.285**	0.191	-0.211
有机质	0.710**	0.451**	0.478**	0.060	0.014	0.202	0.589**	0.483**	0.441**	0.054	0.013	0.131
CEC	0.424**	-0.067	0.381**	-0.296**	0.481**	-0.173	0.319**	-0.048	0.430**	-0.266*	0.468**	-0.218*
黏粒	0.123	0.289**	0.234*	0.452**	-0.224*	0.495**	0.107	0.265*	0.181	0.419**	-0.204	0.461**
粉粒	-0.108	-0.324**	-0.239*	-0.510**	0.194	-0.578**	-0.118	-0.289**	-0.216*	-0.495**	0.171	-0.584**
砂粒	-0.034	-0.076	-0.109	-0.134	0.145	-0.126	-0.037	-0.099	-0.039	-0.106	0.164	-0.045
高程	0.027	-0.25	0.143	-0.378**	0.434**	-0.113	-0.097	-0.164	0.078	-0.385**	0.436**	-0.141
坡度	-0.261	0.011	-0.173	0.115	-0.033	0.058	-0.266	0.083	-0.096	0.209	-0.071	0.130
坡向	0.271	-0.212	0.047	-0.355**	0.145	-0.192	0.22	-0.133	0.007	-0.486**	0.102	-0.336*

2.2 基于地理探测器的土壤重金属空间分布及影响因素

为进一步探究两种检测方法的差异, 选取影响因子包括土壤理化指标(pH、有机质、CEC、粒径)、地形因素(坡度、坡向、高程), 利用地理探测器研究各影响因子对两种检测方法的影响差异, 各影响因子分布趋势见图 5。地理探测器可揭示单一因素对因变量的影响以及双因素相互作用的影响, 不用考虑线性, 避免多变量共线性的影响, 可定量确定各因子对土壤

重金属空间异质性的影响, 能更直观地衡量各因子的贡献^[20]。

地理探测器交互作用探测结果如图 6 所示, 各因子间交互作用对研究区土壤重金属的影响均高于单个影响因子的作用, 多数为非线性增强, 少数为双因子增强。表明土壤重金属累积量受多种因素的控制, 多因素复合导致累积量的升高^[33]。两种检测方法下各影响因子对土壤重金属的交互作用相似, Cd 受 pH、有机质、CEC 与各因素交互作用的

影响情况突出, CEC∩坡度的交互作用达到最强, 交互作用 q 值为 0.691; Pb 受粒径、坡向与各因素交互作用影响强烈, 其中 pH∩砂粒的交互作用突出 (0.659); Zn 受 pH、CEC 与各因素交互作用的影响情况突出, 其中 pH∩砂粒、pH∩CEC、有机质∩CEC、CEC∩坡向的交互作用值均不低于 0.500; 对于 Cr、Cu、Ni, 各影响因子间交互作用 q 值均在 0.200 以上, 各因子间交互作用对于 Cr、Cu、Ni 的空间分异均具有重要影响。总体而言, 本研究结果与周伟等^[32]及戴倩倩等^[34]的研究相似, 土壤性质、高程与其他因子间交互作用是重金属空间分异的主导因素, 推测地势分布差异导致土壤颗粒的二次分

配, 如地势较低的部分土壤有机质高、黏粒少、含水量大, 从而对重金属空间分布造成差异。在 XRF 法检测过程中, 受土壤收缩膨胀特性、临界厚度、能够入射到检测器上的荧光退射角范围等的影响^[35], 以及土壤样品颗粒间隙和孔隙中的水对 X 射线的吸收, 导致土壤样品的特征 X 射线强度随含水量的增加而降低等^[36]。从 HDXRF 法所得土壤重金属的分布规律来看, 其可以反映土壤理化性质和地形因素的共同作用结果, 证实 HDXRF 法可用于土壤重金属快速检测与评估。后续可通过建立其与土壤 pH、有机质和地形因子等的变量模型来与 ICP-MS 法检测结果进行系统校正。

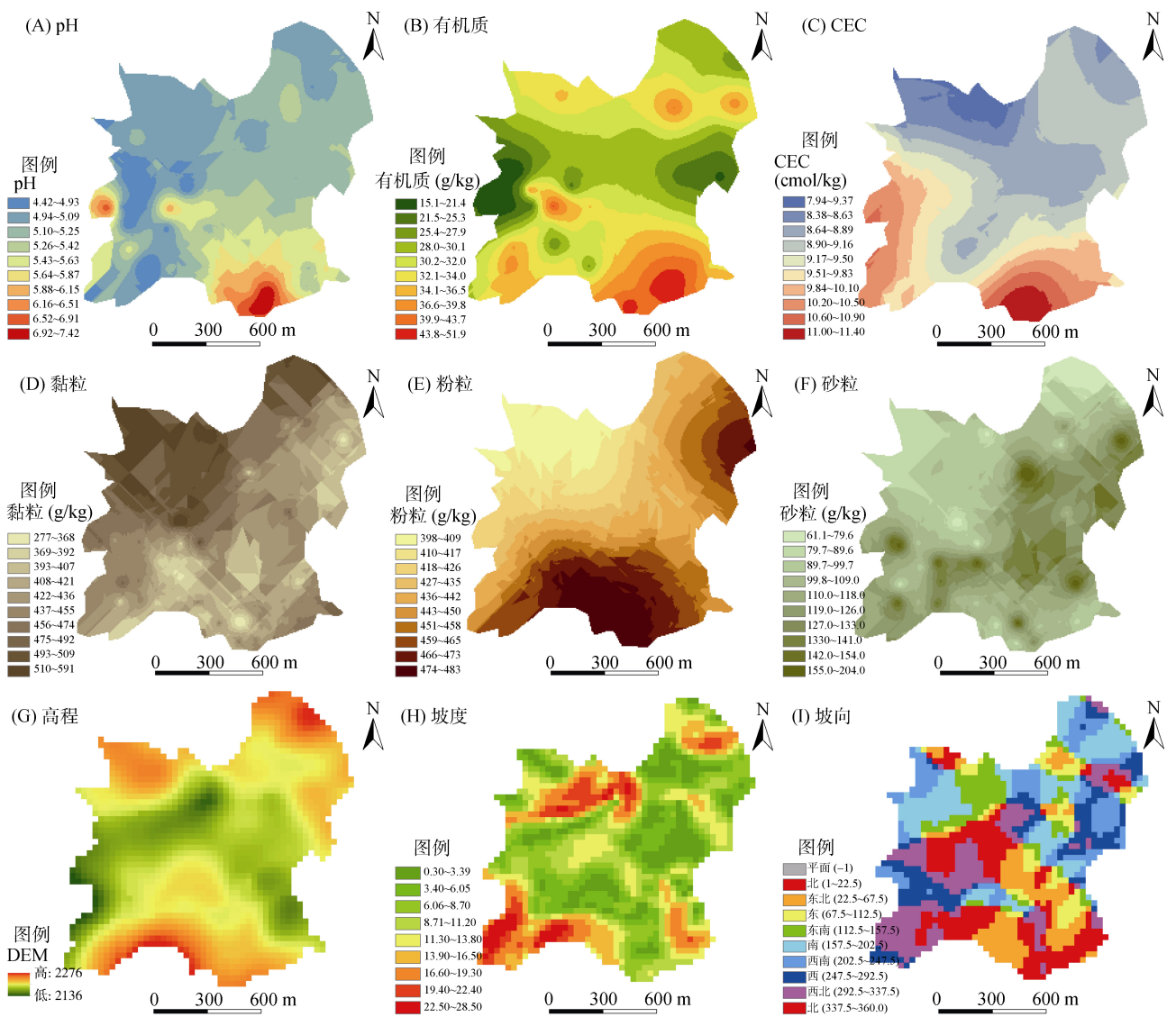


图 5 研究区地形特征及土壤理化指标空间分布

Fig. 5 Spatial distributions of topographic characteristics and soil physicochemical indexes in study area

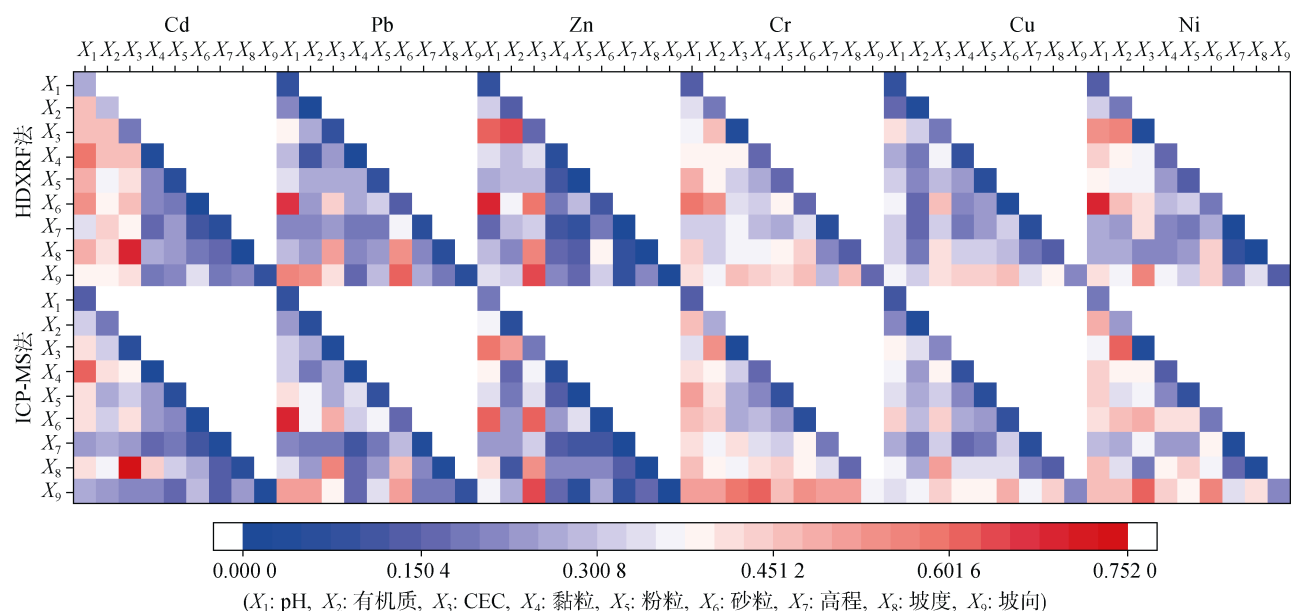


图 6 各影响因子对土壤重金属影响的交互作用
Fig. 6 Interaction of influencing factors on soil heavy metals

3 结论

1) HDXRF 法测定的土壤重金属全量与 ICP-MS 法相似，具有较高的准确度和精密度，HDXRF 法对本研究中土壤重金属含量相对较高的土壤样品适宜性更好。

2) HDXRF 法与 ICP-MS 法测定的土壤重金属在表层土壤和表层以下剖面土壤上的分布规律和影响因素一致，pH、有机质、CEC 与其他影响因子间交互作用是土壤 Cd、Pb、Zn 空间分异的主导因素，而土壤 Cr、Cu、Ni 的空间分异是土壤理化性质和地形因素共同作用的结果。

3) HDXRF 法可用于土壤重金属的快速检测与评估，后续可通过建立其与土壤 pH、有机质、CEC 和地形因子等的变量模型与 ICP-MS 法测定结果进行系统校正。

参考文献：

- [1] Havukainen J, Hiltunen J, Puro L, et al. Applicability of a field portable X-ray fluorescence for analyzing elemental concentration of waste samples[J]. Waste Management, 2019, 83: 6–13.
- [2] 白影冬. XRF 分析技术在土壤重金属检测中的应用探讨[J]. 节能, 2020, 39(11): 69–70.
- [3] 陈曾思澈, 徐亚, 雷国元, 等. Pxf 土壤重金属检测的影响因素、模式与校正方法[J]. 中国环境科学, 2020, 40(2): 708–715.
- [4] Oyedotun T D T. X-ray fluorescence (XRF) in the investigation of the composition of earth materials: A review and an overview[J]. Geology, Ecology, and Landscapes, 2018, 2(2): 148–154.
- [5] Li F, Lu A X, Wang J H, et al. Back-propagation neural network-based modelling for soil heavy metal-Based modelling for soil heavy metal[J]. International Journal of Robotics and Automation, 2021, 36(10): 1–7.
- [6] Ravansari R, Lemke L D. Portable X-ray fluorescence trace metal measurement in organic rich soils: PXRF response as a function of organic matter fraction[J]. Geoderma, 2018, 319: 175–184.
- [7] Rouillon M, Taylor M P. Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research?[J]. Environmental Pollution, 2016, 214: 255–264.
- [8] Li W Y, Niu N, Guo N, et al. Comparative Study on the Determination of heavy metals in Soil by XRF and ICP-MS[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 2009(1): 012075.
- [9] Xia F, Hu B F, Zhu Y W, et al. Improved mapping of potentially toxic elements in soil via integration of multiple data sources and various geostatistical methods[J]. Remote Sensing, 2020, 12(22): 3775.
- [10] Silva E A, Weindorf D C, Silva S H G, et al. Advances in tropical soil characterization via portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. Pedosphere, 2019, 29(4): 468–482.
- [11] Silva S H G, Weindorf D C, Faria W M, et al. Proximal sensor-enhanced soil mapping in complex soil-landscape areas of Brazil[J]. Pedosphere, 2021, 31(4): 615–626.
- [12] Fang X H, Peng B, Zhang K, et al. Geochemistry of major and trace elements in sediments from inlets of the Xiangjiang and Yuanjiang River to Dongting Lake, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2018, 77(2): 16.

- [13] 万梦雪, 胡文友, 黄标, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法 (PXRF) 在肥料重金属快速检测中的应用[J]. 土壤, 2019, 51(6): 1137-1143.
- [14] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2004[S]. 中国环境出版社, 2004.
- [15] 中华人民共和国环境保护部. 土壤 阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法: HJ 889—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [16] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 土壤和沉积物 13 个微量元素形态顺序提取程序: GB/T 25282—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [17] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [18] 徐伊莎, 夏新, 李欣, 等. 消解体系对土壤重金属测定的影响[J]. 环境工程, 2019, 37(5): 66-69, 154.
- [19] 王劲峰, 徐成东. 地理探测器: 原理与展望[J]. 地理学报, 2017, 72(1): 116-134.
- [20] 龚仓, 王亮, 王顺祥, 等. 基于地理探测器的镇域尺度土壤重金属含量空间分异及其影响因素分析[J]. 环境科学, 2022, 43(10): 4566-4577.
- [21] 陈云, 应蓉蓉, 孔令雅, 等. 手持式 X 射线荧光光谱快速测定仪的实践应用评价及建议[J]. 土壤, 2022, 54(3): 586-593.
- [22] 彭洪柳, 杨周生, 赵婕, 等. 高精度便携式 X 射线荧光光谱仪在污染农田土壤重金属速测中的应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1386-1395.
- [23] Ding L, Wang S, Cai B J, et al. Application of portable X-ray fluorescence spectrometry in environmental investigation of heavy metal-contaminated sites and comparison with laboratory analysis[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018, 121: 032031.
- [24] McIntosh K G, Guimarães D, Cusack M J, et al. Evaluation of portable XRF instrumentation for assessing potential environmental exposure to toxic elements[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2016, 96(1): 15-37.
- [25] 宋波, 曾炜铨. 土壤有机质对镉污染土壤修复的影响[J]. 土壤通报, 2015, 46(4): 1018-1024.
- [26] Liu G N, Wang J, Liu X, et al. Partitioning and geochemical fractions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions[J]. Geoderma, 2018, 312: 104-113.
- [27] Caporale A G, Adamo P, Capozzi F, et al. Monitoring metal pollution in soils using portable-XRF and conventional laboratory-based techniques: Evaluation of the performance and limitations according to metal properties and sources[J]. Science of the Total Environment, 2018, 643: 516-526.
- [28] 中华人民共和国生态环境部. 区域性土壤环境背景含量统计技术导则: HJ 1185—2021[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2021.
- [29] Sikora A L, Maguire L W, Nairn R W, et al. A comparison of XRFs and ICP-OES methods for soil trace metal analyses in a mining impacted agricultural watershed[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2021, 193(8): 490.
- [30] 迟伟伟, 徐蕾. 土壤中重金属样品的前处理研究现状[J]. 广州化工, 2018, 46(2): 16-18.
- [31] Qu M K, Liu H B, Guang X, et al. Improving correction quality for *in-situ* portable X-ray fluorescence (PXRF) using robust geographically weighted regression with categorical land-use types at a regional scale[J]. Geoderma, 2022, 409: 115615.
- [32] 周伟, 李丽丽, 周旭, 等. 基于地理探测器的土壤重金属影响因子分析及其污染风险评估[J]. 生态环境学报, 2021, 30(1): 173-180.
- [33] 齐杏杏, 高秉博, 潘瑜春, 等. 基于地理探测器的土壤重金属污染影响因素分析[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(11): 2476-2486.
- [34] 戴倩倩, 徐梦洁, 庄舜尧, 等. 基于地理探测器的封丘县农田土壤重金属分布影响因素研究[J]. 土壤, 2022, 54(3): 564-571.
- [35] Ravansari R, Wilson S C, Tighe M. Portable X-ray fluorescence for environmental assessment of soils: Not just a point and shoot method[J]. Environment International, 2020, 134: 105250.
- [36] Peralta E, Pérez G, Ojeda G, et al. Heavy metal availability assessment using portable X-ray fluorescence and single extraction procedures on former vineyard polluted soils[J]. Science of the Total Environment, 2020, 726: 138670.