

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.07.2016103101

何姜毅, 张东, 赵志琦. 豫北大田蔬菜种植区地下水重金属的分布特征及来源解析[J]. 环境化学, 2017, 36(7): 1537-1546.

He Jiangyi, Zhang Dong, Zhao Zhiqi. Distributions and sources of heavy metals in groundwater of vegetable fields in North Henan Province [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(7): 1537-1546.

豫北大田蔬菜种植区地下水重金属的分布特征及来源解析*

何姜毅¹ 张东^{2,3**} 赵志琦³

(1. 陇东学院能源工程学院, 庆阳, 745000; 2. 河南理工大学资源环境学院, 焦作, 454000;
3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002)

摘要 选择豫北山前平原大田蔬菜种植区地下水为研究对象,分枯水期(5月)和丰水期(10月)采集地下水样品,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析重金属含量,借助空间分布特征,并结合主成分分析方法,对地下水重金属进行源解析.结果表明:(1)研究区枯水期和丰水期浅层地下水pH值均值分别为7.26和7.15,电导率(EC值)均值分别为 $1200\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1256\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,丰水期浅层地下水表现为较低的pH值和较高的EC值.(2)研究区枯水期和丰水期浅层地下水重金属含量均低于《地下水质量标准》Ⅲ类标准,枯水期浅层地下水重金属含量均值大小依次为Ni>Zn>V>Cu>Cr>Co>As>Pb>Cd,丰水期浅层地下水重金属含量均值大小依次为V>Ni>Zn>Co>Cu>Cr>Pb>As>Cd.除V、Co和Ni外,其余重金属含量均值在枯水期和丰水期差异不显著.(3)受人类活动影响的Pb、Zn和As等重金属的空间分析结果表明,区内浅层地下水重金属含量较大的区域主要分布在区内东南部以及丹河和沁河交汇处附近,这两个区域土地利用方式主要为蔬菜用地,显示化学肥料对地下水重金属的影响.(4)采用主成分分析方法,提取4个主成分,主成分1包括Cr、Pb、Cd和V,其来源一致,可能与施用磷肥有关等;主成分2包括Ni和Cu,显示成土母质以及复合肥等肥料的混合作用;主成分3包括Co,显示其来自成土母岩;主成分4包括As和Zn,显示锌肥以及有机肥等肥料使用的影响.

关键词 大田蔬菜种植区,地下水,重金属,分布,来源解析,豫北.

Distributions and sources of heavy metals in groundwater of vegetable fields in North Henan Province

HE Jiangyi¹ ZHANG Dong^{2,3**} ZHAO Zhiqi³

(1. Institute of Energy Engineering, Longdong University, Qingyang, 745000, China; 2. Institute of Resources & Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454000, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang, 550002, China)

Abstract: Shallow groundwater of vegetable fields in North Henan Province was sampled during dry and wet season, and the heavy metal concentrations in groundwater were determined by ICP-MS. Spatial distributions of heavy metals in groundwater and principle component analysis were used to analyze the sources of heavy metals. The results demonstrated that the mean pH values of the shallow groundwater during dry season and wet season were 7.26 and 7.15, and the mean EC values were $1200\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and $1256\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectively. The groundwater during wet season had low mean pH values and high mean EC values. The heavy metal concentrations in shallow groundwater in the two

2016年10月31日收稿(Received: October 31, 2016).

* 国家自然科学基金(41573095,41103053)和河南省高校科技创新团队支持计划(15IRTSTHN027)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41573095, 41103053) and Technological Innovation of Colleges and Universities in Henan Province of China (15IRTSTHN027).

** 通讯联系人, Tel: 13203946590; E-mail: zhangdong@hpu.edu.cn.

Corresponding author, Tel: 13203946590; E-mail: zhangdong@hpu.edu.cn

seasons did not exceed the "Groundwater Quality Standard" Class III standard. Mean heavy metal concentrations decreased in the order of Ni>Zn>V>Cu>Cr>Co>As>Pb>Cd in dry season, and V>Ni>Zn>Co>Cu>Cr>Pb>As>Cd in wet season, respectively. Except for V, Co and Ni, the mean concentrations of other heavy metals had no obvious differences between dry and wet seasons. (3) The spatial distributions of Pb, Zn and As of shallow groundwater in the two seasons demonstrated that groundwater with high heavy metal concentrations mainly distributed in the southeast and west part of studied area which were mainly covered by vegetable fields with high application of fertilizers. Four major components could be extracted through PCA analysis. The first component, including Cr, Pb, Cd and V, might derive from phosphate fertilizer use, and the second component including Ni and Cu may reflect sources from both parent soil and rock and compound fertilizer, and the third one was Co mainly derived from parent soil and rock, and the last one included As and Zn from Zn fertilizer and organic fertilizer.

Keywords: vegetable fields, groundwater, heavy metals, distributions, sources analysis, North Henan.

地下水是我国北方地区重要的工业、农业和生活饮用水水源,地下水的保护对于地区经济持续发展和人民生活质量提高意义重大.地下水环境中重金属因其毒性及长期累积性而备受关注,如 As 和 Cd 在很低浓度下就可以产生很大毒性^[1],长时间饮用含 As 水会导致膀胱癌、肺癌以及前列腺癌^[1-3],故需要对地下水环境中重金属健康风险进行评估^[4-10].地下水重金属来源主要包括自然来源和人为来源,地下水重金属自然源包括岩石风化、土壤淋溶和大气降水等,如上部地壳中 Ba 和 Mn 含量最高,As 和 Cd 含量最低,辉长石和玄武岩中 Cu、Mn、V 和 Zn 含量较高,而 Co、Cr 和 Ni 通常在橄榄岩和蛇纹岩中含量较高^[11].地下水重金属人为源主要包括化学肥料、有机肥、农药施用、生活污水、工业废水以及固体废物等排放和堆砌,其中农业活动施用大量化学肥料,如复合肥和磷肥中含有大量的 Cd,最大值为 10.42 mg·kg⁻¹ 和 6.74 mg·kg⁻¹^[12],硫酸锌肥中 Pb 和 As 的最大含量分别为 18.16 mg·kg⁻¹ 和 3.2 mg·kg⁻¹^[12].

大田蔬菜集中种植区是化学肥料、人畜粪肥以及农药等的集中施用地,随着种植年限增加,土壤中重金属含量也逐渐升高^[13].农药、化肥、塑料薄膜等农用化学品以及有机肥的施用,均可能是蔬菜土壤重金属的重要输入来源,其中磷肥对土壤 Cd 有较大贡献,有机肥对土壤 Zn 和 Cu 贡献较大^[14],化肥等在大田蔬菜地土壤中长期累积,会随着大气降水以及灌溉水下渗,进而造成地下水重金属含量和硝酸盐含量升高^[15-16].虽然大田蔬菜种植区土壤重金属已经引起广泛关注,但是地下水重金属含量的变化特征以及来源等问题却没有引起足够重视.

本次研究选择豫北山前平原地带某大田蔬菜种植区地下水为研究对象,通过对丰水期和枯水期浅层地下水采样,分析重金属含量水平,借助空间分布特征,并结合主成分分析方法,对地下水重金属来源进行源解析.

1 材料与方 法(Materials and methods)

1.1 研究区水文气象条件

研究区位于河南省博爱县某大田蔬菜种植基地,紧邻丹河和沁河,浅层地下水分为 2 个含水层,上部潜水含水层埋深 10 m 左右,岩性一般为上更新统和全新统中细砂;下部为微承压水,含水层埋深 20—40 m,岩性一般为中更新统冲洪积砂砾石,中粗砂和中细砂^[17].区内地下水流向为北西—南东向.浅层地下水主要接受大气降水、河渠渗漏、侧向地下水径流及农灌水回渗补给^[17].大气降水主要集中在 7—9 月份,占全年降水量的 67.8%,年均降水量最小为 314.40 mm,最大为 798.30 mm^[17].

1.2 样品采集与分析

区内大田蔬菜种植面积 3.5 万亩,品种繁多,主要包括甘蓝、茄子、花菜、菜豆、青花菜、洋白菜等,种植品种季节性变化明显.5 月份为枯水期,降雨少,需要大量抽取地下水灌溉大田蔬菜,地下水水位下降

明显.10月份为丰水期,地下水经过7月至9月间大气降水补给,水位升高.区内长期抽水灌溉已经导致上部潜水含水层基本疏干,本次地下水样品主要取自下部微承压含水层,井深在20—40 m左右.2013年5月采集浅层地下水样品22个,地表水样品5个.2014年10月采集浅层地下水样品12个,地表水样品4个,采样布点见图1.浅层地下水主要取自区内正在灌溉的农灌井,地表水采集沁河和丹河河水,现场测定水温、pH值和EC值.水样24 h内用0.45 μm 混合纤维滤膜过滤,重金属样品加入1滴纯硝酸($\text{pH} < 2$),置于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存待测.重金属离子采用等离子体质谱仪(ICP-MS, Varian)测定,测试精度优于0.5%.测试在河南理工大学生物遗迹与成矿过程省级重点实验室完成.

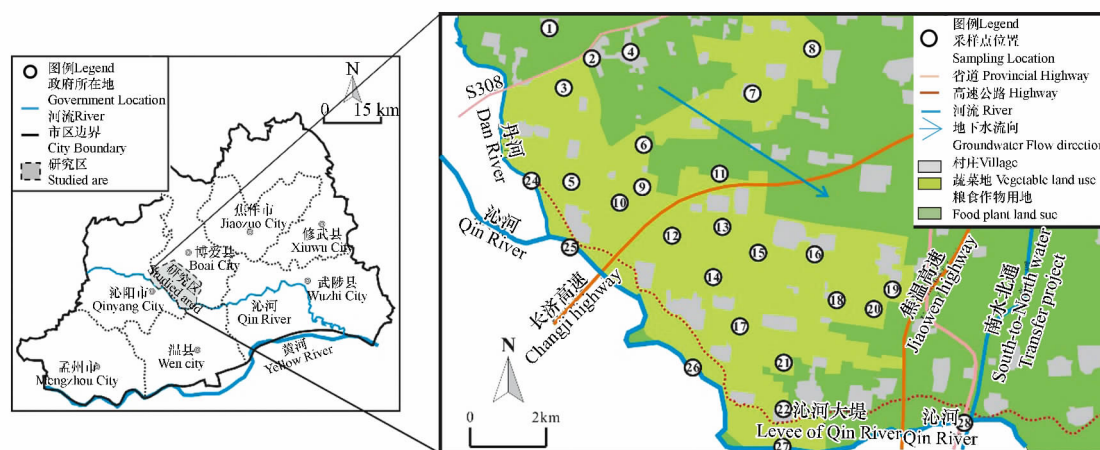


图1 研究区位置及采样布点图

Fig.1 Location and sampling sites in the studied area

1.3 数据分析方法

结合地下水pH值、EC值以及重金属含量测试结果,借助SPSS16.0软件做主成分分析(PCA),采用旋转极大方差法,并统计不同指标之间的相关性和显著性水平^[18],采用单因素方差分析(ANOVA),检验丰水期和枯水期浅层地下水重金属含量均值的差异性.地下水重金属含量空间分布特征借助surfer10.0软件完成,空间插值方法采用Kriging法.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 研究区地下水化学性质和重金属含量的描述性统计分析

研究区地下水化学性质以及重金属含量统计如表1所示,参与统计的样品数量为34.变异系数反映采样总体中各样点之间平均差异程度^[19],枯水期(5月)浅层地下水重金属含量变异系数大小顺序依次为Pb、Zn、Cr、Cd、Cu、Co、As、Ni和V,地下水中pH和EC值的变异系数较小,丰水期(10月)浅层地下水重金属变异系数大小顺序依次为Cr、Cu、Co、Pb、Ni、Cd、As、V和Zn(表1).

K-S检验是检验单一样本是否来自某一特定分布的方法,以样本数据的累积频数分布与特定理论分布比较,若两者间的差距很小,则推论该样本取自某特定分布.SPSS统计结果给出样本符合正态分布的相伴概率值小于或等于显著性水平(0.05),则认为样本总体与正态分布有显著差异,反之则认为符合正态分布^[20].研究区枯水期和丰水期地下水的化学性质以及重金属含量指标均符合正态分布(表1).

统计特征值中的峰度系数(Kurtosis)表示分布曲线的拖尾规模,反映样本的集中程度,其中标准正态分布为3,当峰度系数大于3时,分布形态比正态分布更尖,为相对肥尾的“尖峰”分布,反之则为相对瘦尾的“平峰”分布^[19].由表1可以看出,研究区枯水期浅层地下水理化指标中除Pb和Cu的峰度系数大于3外,其余指标均小于3,分布形态均比正态分布更平缓,为“平峰”分布,丰水期浅层地下水理化指标中除Pb和Zn的峰度系数大于3外,其余指标均小于3,为“平峰”分布.

偏度系数(Skewness)用于描述数据分布的对称性,反映正态分布的双尾特征,其中标准正态分布应为0.如果偏度系数大于0,表明分布曲线右侧拖尾较长,有较多的大值分布,为正偏斜,反之则为负偏

斜^[19].区内枯水期地下水指标的偏度系数均大于0,表明区内地下水理化指标分布曲线右侧拖尾,为正偏斜.丰水期地下水理化指标中除pH和Zn的偏度系数小于0外,其余均大于0,为正偏斜.

表1 研究区地下水化学性质以及重金属含量统计表

Table 1 Descriptive statistics of heavy metal contents in groundwater in local area

时间 Time	内容 Content	单位 Unit	最大值 Max	最小值 Min	平均值 Mean	中间值 Median	变异系数 CV/%	K-S 检验 K-S test	峰度系数 Kurtosis	偏度系数 Skewness	背景值 GB/T
May n=22	pH	—	7.68	6.90	7.26	7.25	2.46	0.480	0.46	0.23	6.5-8.5
	EC	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1996	628	1200	1153	27.13	0.587	1.01	0.57	—
	V	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	6.19	2.13	3.97	3.75	28.97	0.697	-0.59	0.42	—
	Cr	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	7.94	0.50	2.46	1.99	81.87	0.885	1.76	1.50	50
	Co	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	3.72	0.76	2.09	2.08	40.24	0.443	-0.55	0.36	50
	Ni	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	30.64	8.08	18.93	20.29	33.20	0.785	-0.76	0.18	50
	Cu	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	10.00	1.35	3.78	3.40	51.49	1.203	4.27	1.87	1000
	Zn	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	18.08	0.39	4.56	3.08	109.66	1.441	2.51	1.81	1000
	As	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	3.78	1.07	1.86	1.72	38.40	0.630	0.83	1.01	50
	Cd	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.05	0.01	0.02	0.02	53.03	1.432	1.11	1.19	10
Pb	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	6.21	0.08	0.85	0.34	157.34	1.325	13.33	3.40	50	
Oct n=12	pH	—	7.38	6.85	7.15	7.17	2.32	0.605	-0.82	-0.27	6.5-8.5
	EC	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1922	907	1256	1155	27.49	0.710	0.68	1.27	—
	V	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	14.58	4.58	9.26	8.95	34.20	0.448	-1.02	0.24	—
	Cr	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	12.05	0.00	3.44	1.97	123.84	0.899	-0.02	1.17	50
	Co	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	7.90	0.70	3.81	3.52	56.68	0.573	0.15	0.63	50
	Ni	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	16.66	2.56	8.89	8.38	51.25	0.515	-1.22	0.27	50
	Cu	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	9.95	0.00	3.64	2.96	94.68	0.591	-0.31	0.80	1000
	Zn	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	6.83	0.57	5.45	5.99	32.64	1.047	5.32	-2.26	1000
	As	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.96	0.61	1.11	0.88	41.09	0.908	-0.49	0.97	50
	Cd	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.06	0.01	0.03	0.02	51.23	0.786	0.73	1.14	10
Pb	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	6.30	1.56	2.30	1.88	56.07	1.271	10.52	3.17	50	

注: GB/T: 地下水质量标准(GB/T14848-93) III类水标准 Groundwater Quality Standard Class III standard

2.2 不同季节地下水和地表水 pH 值和 EC 值

研究区枯水期地下水pH值范围为6.90—7.68,均值为7.26,变异系数(CV)为2.46%,EC值范围为628—1996 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,均值为1200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,变异系数为27.13%(表1).丰水期地下水pH值范围为6.85—7.38,均值为7.15,变异系数(CV)为2.32%,EC值范围为907—1922 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,均值为1256 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,变异系数为27.49%(表1).枯水期地下水pH均值较丰水期地下水pH均值略高,而EC值略低,区内地下水pH值和EC值总体呈现负相关关系($R^2=0.44$)(图2).

研究区枯水期地表水pH值范围为7.64—8.68,均值为8.23,EC值范围为1008—1192 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,均值为1126 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;丰水期pH值范围为7.99—8.24,均值为8.15,EC值范围为902—931 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,均值为922 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.枯水期地表水pH均值和EC均值均大于丰水期地下水pH均值和EC均值,区内地表水pH值和EC值总体呈现正相关关系($R^2=0.34$)(图2).

2.3 不同季节地下水和地表水重金属含量水平及差异性

研究区浅层地下水重金属含量变化范围如表1所示,与地下水质量标准(GB/T14848—93) III类标准比较,研究区浅层地下水重金属含量变化范围均未超过标准值.枯水期浅层地下水重金属含量均值大小顺序依次为Ni>Zn>V>Cu>Cr>Co>As>Pb>Cd,丰水期其含量均值大小顺序依次为V>Ni>Zn>Co>Cu>Cr>Pb>As>Cd(表1).其中浅层地下水中As、Cu和Ni平均含量枯水期大于丰水期,其余重金属均值含

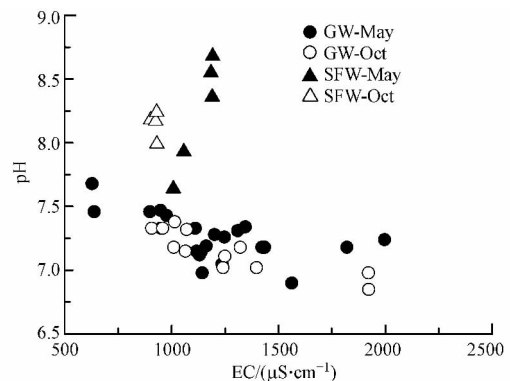


图2 不同季节地下水和地表水 pH 值和 EC 值关系图
Fig.2 Relationship between pH and EC values of groundwater (GW) and surface water (SFW) in different seasons

量则为枯水期小于丰水期。

枯水期地表水重金属含量均值小于丰水期地表水重金属含量均值的有: Cd、Co、Ni、Pb、V 和 Zn, 大于丰水期重金属含量均值的有: As、Cr 和 Cu(图 3)。

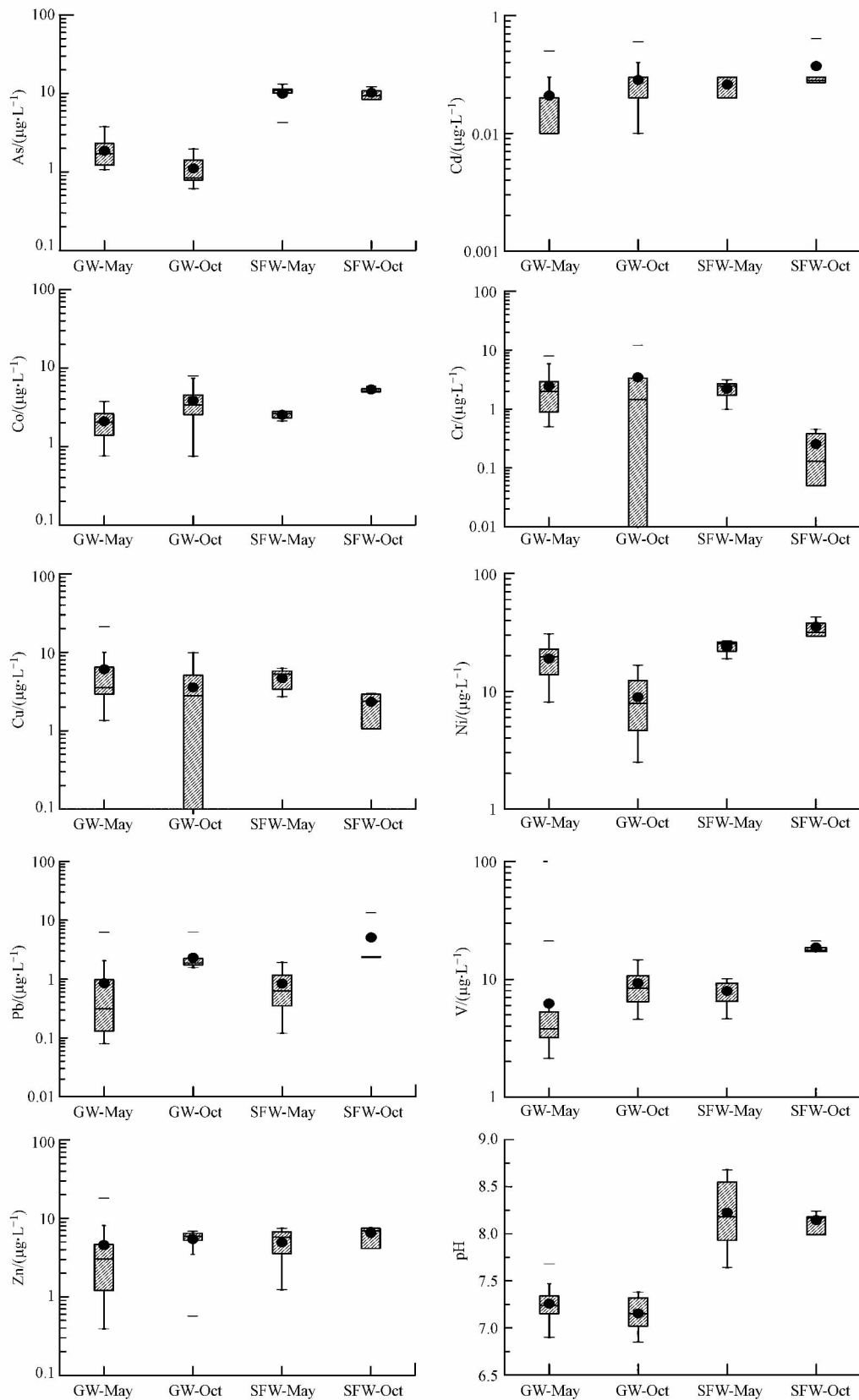


图 3 不同季节地下水和地表水重金属含量分布图

Fig.3 Distributions of heavy metal in groundwater (GW) and surface water (SFW) in different seasons

枯水期地表水与枯水期地下水相比具有较高的 As 和 Cu 含量均值,丰水期地表水与丰水期地下水相比也具有较高的 Pb、Co、Zn、V 和 Cd 含量均值.

单因素方差分析(ANOVA)常用来比较两个样本平均数之间的差异性,从而确定因素对试验结果有无显著性影响.结合丰水期和枯水期浅层地下水 pH 值、EC 值以及重金属含量水平,借助单因素方差分析方法,说明不同季节对研究区浅层地下水 pH 值、EC 值以及重金属含量的影响.结果表明,浅层地下水中除 V、Co 和 Ni 外,其余重金属指标以及 pH 值和 EC 值在丰水期和枯水期浅层地下水的含量差异不明显;地表水中除水体 pH 值、V 和 Ni 含量在丰水期和枯水期河水的表现差异明显外,其余指标均不明显.

2.4 研究区不同季节浅层地下水重金属含量相关性分析

枯水期研究区浅层地下水理化指标间相关系数如表 2 所示,可以看出 pH 值与 EC 值具有负相关关系($P<0.01$),pH 值与 V 和 Ni 呈现正相关关系($P<0.05$),与 As 呈现负相关关系($P<0.05$).V 与 Zn 和 Cd 呈现正相关关系($P<0.01$),Cr 与 Zn 和 Pb 呈现正相关关系($P<0.01$),Co 与 Ni 和 Cu 呈现正相关关系($P<0.01$),Cd 和 Pb 呈现正相关关系($P<0.01$).可见 V、Zn、Pb、Cd 和 Cr 具有较好的相关性,而 Co、Ni 和 Cu 具有较好的相关性.

表 2 枯水期研究区浅层地下水理化指标相关性

Table 2 Correlation between chemical compositions of shallow groundwater in dry season

	pH	EC	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd
EC	-0.58**									
V	0.40*	-0.52**								
Cr	0.15	-0.20	0.27							
Co	0.24	0.31	0.23	-0.23						
Ni	0.41*	0.21	-0.03	-0.05	0.65**					
Cu	0.18	0.40*	0.16	-0.06	0.83**	0.53**				
Zn	0.18	-0.31	0.70**	0.53**	0.03	-0.28	0.16			
As	-0.43*	-0.02	0.31	-0.13	-0.05	-0.35	-0.06	0.33		
Cd	0.16	-0.38*	0.77**	0.36*	0.00	-0.19	0.05	0.75**	0.31	
Pb	0.00	-0.16	0.33	0.71**	-0.18	-0.05	0.01	0.49*	0.00	0.58**

注: * $P<0.05$; ** $P<0.01$.

丰水期研究区浅层地下水理化指标间相关系数如表 3 所示,可以看出 pH 值与 EC 值仍具有负相关关系($P<0.01$),pH 值与 Cr 呈现正相关关系($P<0.01$).V 与 Pb 和 Cd 呈现正相关关系($P<0.05$),Cr 与 Zn 呈现负相关关系($P<0.05$),Co 与 Ni 呈现正相关关系($P<0.05$),Ni 与 Cd 呈现正相关关系($P<0.05$),Cu 和 Zn 呈现负相关关系($P<0.01$),与 Cd 呈现正相关关系($P<0.05$),Zn 和 Cd 呈现负相关关系($P<0.05$),Cd 和 Pb 呈现正相关关系($P<0.05$).可见 V、Pb、Cd、Cu 有较好的相关性,Co 和 Ni 有较好的相关性.

表 3 丰水期研究区浅层地下水理化指标相关性

Table 3 Correlation between chemical compositions of shallow groundwater in wet season

	pH	EC	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd
EC	-0.85**									
V	0.23	-0.18								
Cr	0.78**	-0.60*	0.43							
Co	-0.38	0.40	-0.33	-0.16						
Ni	-0.40	0.64*	0.15	-0.10	0.59*					
Cu	-0.01	0.14	-0.10	0.17	0.32	0.48				
Zn	-0.44	0.34	-0.25	-0.58*	0.10	-0.27	-0.71**			
As	-0.18	0.36	-0.11	-0.41	-0.20	0.01	0.01	0.29		
Cd	0.21	-0.12	0.52*	0.42	0.29	0.54*	0.52*	-0.61*	0.00	
Pb	0.30	-0.28	0.56*	0.35	0.12	0.15	-0.03	-0.10	-0.10	0.61*

注: * $P<0.05$; ** $P<0.01$.

不同理化指标之间具有较好的正相关关系表明这些指标受控因素是一致的,如 pH 值降低可能与酸性物质输入有关,如酸雨或化学肥料等,酸性物质可能同时携带重金属,输入到土壤进而对浅层地下水造成影响,同时引起地下水 EC 值升高.研究区属于我国北方典型的大田蔬菜种植区,据现场调查,区内灌溉用水主要来自浅层地下水.由图 3 可知,与地下水相比,河水中 As、Cd、Co、Ni、Pb 和 V 含量较高,但是丹河河水由于受污染严重,一般不作为灌溉用水,沁河河水则受沁河大堤以及距离影响,居民不采用河水进行灌溉,且区内也未见良好的引河水灌溉系统,因此排除河水直接灌溉带来的重金属影响.据张东等研究^[21],河水侧渗对区内地下水的影响主要局限在采样点 17 号附近,因此区内地下水中重金属主要受人为影响,来源包括化学肥料、有机肥以及农药等.人类活动对土壤 Cd 的贡献中,磷肥所占比例超过 50%^[14],同时磷肥中含有较高的 Pb 含量,均值为 $0.93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,会引起土壤中 Pb 含量增加^[22].复合肥往往具有较高 Zn 和 Cu 含量,均值分别为 $348.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $10.79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[22],锌肥中除含有大量 Zn 外,还有较高含量的 Cd、Pb、Cu 和 As 含量^[9,22],因此不同肥料可引起土壤和地下水不同种类重金属富集.

2.5 研究区地下水重金属的空间分布特征

选择研究区枯水期和丰水期浅层地下水中受人为活动影响较严重的 Pb、Zn 和 As 含量做空间分析,如图 4 所示.结果表明:(1) 枯水期 Pb 含量较高的地下水集中分布在研究区东南部(图 4a),丰水期则主要分布在西部(丹河和沁河交汇附近)(图 4b);(2) 枯水期 Zn 含量较高的地下水主要分布在研究区东南部以及西部(丹河与沁河交汇处附近)(图 4c),丰水期 Zn 含量虽然较枯水期低,但是相对高值区域仍集中在研究区东南部以及丹河与沁河交汇处附近(图 4d);(3) 枯水期 As 含量较高的地下水分布在区内东南部和西部(丹河与沁河交汇处附近)(图 4e),丰水期 As 含量也较枯水期低,相对高值区除研究区东南部外,7 号居民点附近 As 含量相对较高(图 4f);(4) 结合图 1 中土地利用情况,可以发现区内地下水重金属 Pb、Zn 和 As 的高值区主要分布在蔬菜集中种植区,说明大田蔬菜种植过程中大量使用的磷肥、复合肥、硫酸锌肥以及有机肥等已经引起区内地下水重金属含量局部升高.同时对研究区枯水期地下水主要阴离子和溶解性无机碳同位素的研究也表明,过量使用化学肥料已经引起地下水酸化,产生的酸性物质已经参与地下水中碳酸盐岩矿物化学风化过程^[21].

造成研究区枯水期和丰水期地下水重金属含量空间分布差异性可能因素主要包括:蔬菜种植种类、化学肥料施用种类和施用量、大气降水的量以及地下水运移过程等.由于缺乏详细的蔬菜种植种类以及化学肥料使用种类和施用量资料,其对枯水期和丰水期地下水重金属含量的空间变化的影响程度尚不清楚.大气降水在枯水期和丰水期差异明显,枯水期降雨量少,丰水期降雨量多,丰水期多次持续降雨虽然会导致地表污染物随雨水下渗,但是大量的降雨反而稀释了地下水重金属含量,造成丰水期地下水重金属含量均小于枯水期,这一点在地下水 Zn 和 As 含量上表现明显(图 4c 和图 4d,图 4e 和图 4f).同时地下水一直处于运动状态,污染物会沿着地下水流动方向扩散,如果污染源持续存在,污染羽会变大,如果污染源间断存在或者持续时间短,那么随着地下水的运移,污染物浓度会逐渐降低.

2.6 研究区地下水重金属来源辨析

主成分分析法将多个变量转化为少数且互不相关的几个变量,通过较少的变量得到最多的信息^[23],从而将研究对象控制在几个主要变量影响范围以内.因此主成分分析方法常用来识别污染物来源,辨别自然源和人为源的贡献.鉴于丰水期和枯水期浅层地下水重金属含量差异不明显,本次研究不再对研究区枯水期和丰水期地下水重金属含量分别进行主成分分析,而是将研究区所有地下水样品的重金属含量进行主成分分析.结果表明,KMO 值(Kaiser-Meyer-Olkin)为 0.646,说明研究区地下水重金属数据较适合主成分分析,同时 Bartlett 球度检验给出的相伴概率为 0.000,小于显著性水平 0.05,因此拒绝 Bartlett 球度检验的零假设,适合主成分分析^[18].

经 SPSS 软件计算,方差极大法旋转后,共提取 4 个主成分,累计方差贡献率为 79.15(表 4),所提取的信息能够反映区内地下水重金属来源的信息.主成分 1(PC1)包括 Cr、Pb、Cd 和 V 4 个重金属元素,表明这些重金属潜在来源一致,结合前人研究成果^[14,24],磷肥中普遍存在较高含量的 Cr、V、Cd 和 Pb,因此 PC1 表明这些重金属与磷肥施用有关.主成分 2(PC2)包括 Ni 和 Cu 2 个重金属元素,表明其来源一致,Ni 元素在化学肥料中含量低,主要来自于成土母质以及岩石,因此显示自然因素以及复合肥等化学

肥料的混合影响.主成分3(PC3)包括Co,Co主要来源于成土母质,化学肥料等对其影响较小.主成分4(PC4)包括As和Zn,显示硫酸锌肥以及有机肥等化学肥料使用的影响.

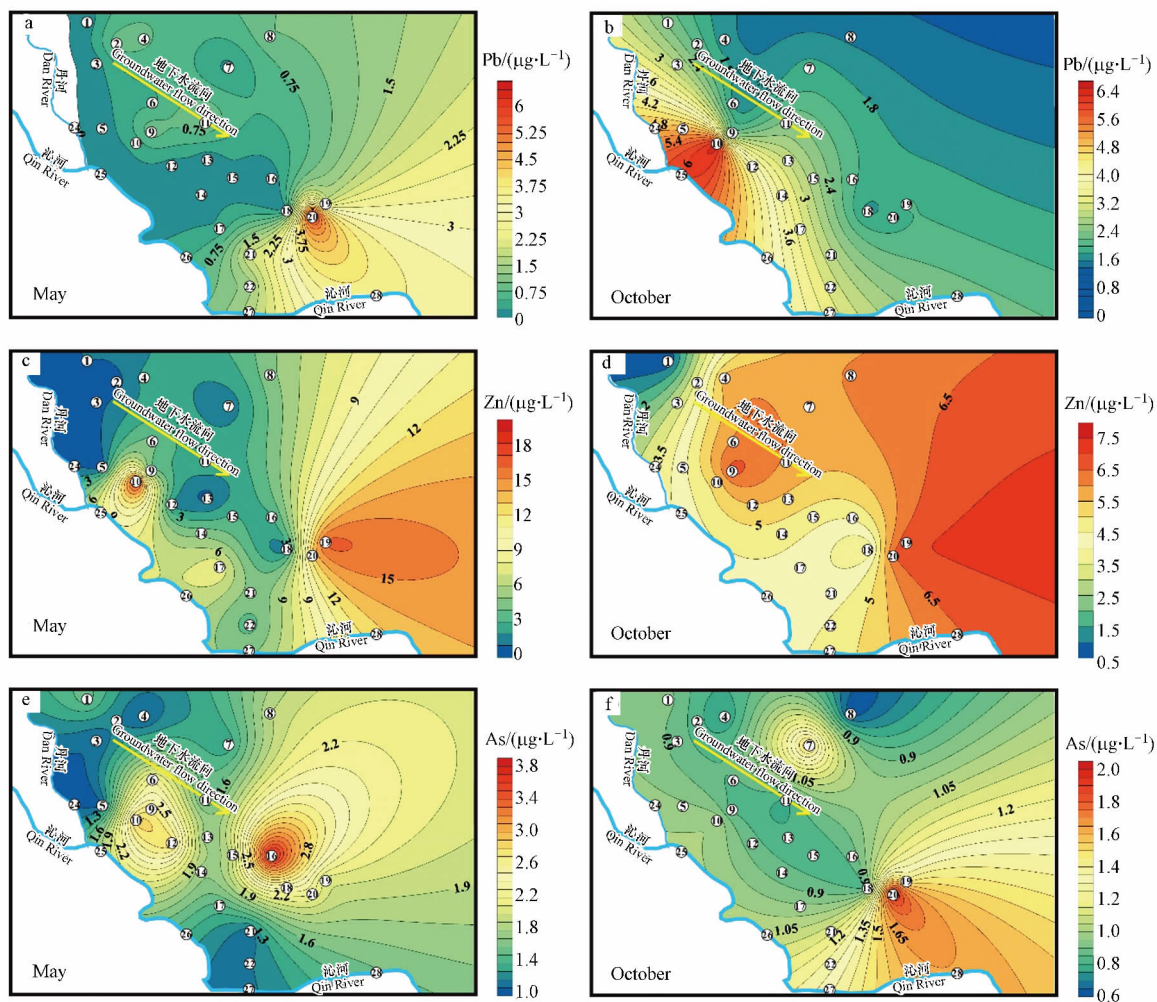


图4 研究区不同季节地下水中Pb、Zn和As含量的空间分布图

Fig.4 Spatial distribution of Pb and Zn in groundwater during different seasons

表4 研究区浅层地下水重金属主成分分析结果

Table 4 Results of Principal Component Analysis for heavy metal in groundwater during two seasons

变量 Variable	主成分1 PC1	主成分2 PC2	主成分3 PC3	主成分4 PC4	变量共同度 Variable commonality
Cr	0.86	0.08	-0.29	-0.18	0.86
Pb	0.80	-0.22	0.21	0.08	0.74
Cd	0.75	0.10	0.32	0.37	0.81
V	0.65	-0.42	0.38	-0.06	0.75
Ni	-0.23	0.83	-0.10	-0.06	0.75
Cu	0.15	0.77	0.41	0.03	0.79
Co	0.08	0.11	0.92	-0.09	0.87
As	-0.28	0.18	-0.32	0.79	0.84
Zn	0.35	-0.23	0.14	0.73	0.73
特征值 Eigenvalues	2.63	1.63	1.51	1.35	—
贡献率 Contribution rate/%	29.22	18.10	16.82	15.02	—
累积贡献率 Cumulative contribution rate/%	29.22	47.32	64.13	79.15	—
KMO=0.646; Bartlett 的球形度检验 Sig=0.000					

3 结论(Conclusion)

(1) 研究区浅层地下水重金属含量均未超过《地下水质量标准》Ⅲ类标准,除 V、Co 和 Ni 外,其余重金属含量均值在枯水期和丰水期无明显差异。

(2) 研究区河水重金属对地下水重金属含量影响不大,区内有两个重金属分布高值区,分别位于东南部和西部靠近丹河和沁河交汇地带,化学肥料的过量施用是影响区内地下水重金属含量的重要原因。

(3) 结合空间分布特征以及主成分分析结果,研究区浅层地下水中 Cr、Pb、Cd 和 V 等 4 种重金属主要来自磷肥等化学肥料,Co 主要来源于成土母质,Ni 和 Cu 则是成土母质和复合肥等混合的结果,Zn 和 As 来源于锌肥和有机肥等。

参考文献(References)

- [1] WONGSASULUK P, CHOTPANTARAT S, SIRIWONG W, et al. Heavy metal contamination and human health risk assessment in drinking water from shallow groundwater wells in an agricultural area in Ubon Ratchathani province, Thailand [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2014, 36(1): 169-182.
- [2] CARLSON-LYNCH H, BECK B D, BOARDMAN P D. Arsenic risk assessment [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1994, 102(4): 354-356.
- [3] MUSHAK P, CRROCETTI A F. Risk and revisionism in arsenic cancer risk assessment [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1995, 103(7-8): 684-689.
- [4] 高继军, 张力平, 黄圣彪, 等. 北京市饮用水源水重金属污染物健康风险的初步评价 [J]. *环境科学*, 2004, 25(2): 47-50.
GAO J J, ZHANG L P, HUANG S B, et al. Preliminary health risk assessment of heavy metals in drinking waters in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2004, 25(2): 47-50 (in Chinese).
- [5] 杨彦, 于云江, 魏伟伟, 等. 常州市浅层地下水重金属污染对城区, 城郊居民健康风险评价 [J]. *环境化学*, 2013, 32(2): 202-211.
YANG Y, YU Y J, WEI W W, et al. Health risk assessment of heavy metals in shallow groundwater in urban and suburban areas of Changzhou [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(2): 202-211 (in Chinese).
- [6] 王若师, 许秋瑾, 张娴, 等. 东江流域典型乡镇饮用水源地重金属污染健康风险评价 [J]. *环境科学*, 2012, 33(9): 3083-3088.
WANG R S, XU Q J, ZHANG X, et al. Health risk assessment of heavy metals in typical township water sources in Dongjiang River Basin [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(9): 3083-3088 (in Chinese).
- [7] 王铁军, 查学芳, 熊威娜, 等. 贵州遵义高坪水源地岩溶地下水重金属污染健康风险初步评价 [J]. *环境科学研究*, 2008, 21(1): 46-50.
WANG T J, CHA X F, XIONG W N, et al. Primary study of health risk assessment of heavy metals in karst groundwater in Gaoping area in Zunyi City, Guizhou Province [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008, 21(1): 46-50 (in Chinese).
- [8] 张妍, 李发东, 欧阳竹, 等. 黄河下游引黄灌区地下水重金属分布及健康风险评估 [J]. *环境科学*, 2013, 34(1): 121-128.
ZHANG Y, LI F D, OUYANG Z, et al. Distribution and health risk assessment of heavy metals of groundwater in the irrigation district of the lower reaches of Yellow River [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(1): 121-128 (in Chinese).
- [9] 丁昊天, 袁兴中, 曾光明, 等. 基于模糊化的长株潭地区地下水重金属健康风险评价 [J]. *环境科学研究*, 2009, 22(11): 1323-1328.
DING H T, YUAN X Z, ZENG G M, et al. Health risk assessment from heavy metals in groundwater of Changsha-Zhuzhou-Xiangtan district base on fuzzy theory [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(11): 1323-1328 (in Chinese).
- [10] 张芳, 常春平, 李静, 等. 胶东半岛农村地区地下水重金属健康风险评价——以山东省莱阳市为例 [J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(9): 180-186.
ZHANG F, CHANG C P, LI J, et al. Health risk assessment of heavy metals in groundwater in rural area of jiaodong peninsula: A case study in Laiyang City, Shandong Province [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(9): 180-186 (in Chinese).
- [11] ALLOWAY B J. Sources of heavy metals and metalloids in soils, in heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability [M]. Springer Netherlands: Dordrecht, 2013: 11-50.
- [12] ATAFAR Z, MESDAGHINIA A, NOURI J, et al. Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 160(1-4): 83-89.
- [13] 李德成, 李忠佩, 周祥, 等. 不同使用年限蔬菜大棚土壤重金属含量变化 [J]. *农村生态环境*, 2003, 19(3): 38-41.
LI D C, LI Z P, ZHOU X, et al. Contents of heavy metal elements in soils of vegetable greenhouse different in age [J]. *Rural Eco-Environment*, 2003, 19(3): 38-41 (in Chinese).
- [14] 曾希柏, 李莲芳, 梅旭荣. 中国蔬菜土壤重金属含量及来源分析 [J]. *中国农业科学*, 2007, 40(11): 2507-2517.
ZENG X B, LI L, MEI X R. Heavy metal content in soils of Chinese vegetable land and source analysis [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40(11): 2507-2517 (in Chinese).

- [15] 刘海军,李艳,张睿昊,等.北京市集约化种植土壤硝态氮分布和迁移速率研究[J].北京师范大学学报:自然科学版,2013,49(2): 266-270.
LIU H J, LI Y, ZHANG R H, et al. Nitrate distribution and movement in soil profile under intensive cropping system in Beijing [J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science), 2013, 49(2): 266-270 (in Chinese).
- [16] 侯晶,陈振楼,许世远,等.大田蔬菜地春季硝态氮淋溶特征研究[J].土壤通报,2006,37(4): 691-695.
HOU J, CHEN Z L, XU S Y, et al. NO₃-N leaching character from vegetable land in springtime [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2006, 37(4): 691-695 (in Chinese).
- [17] 蒋辉.河南省博爱县平原区地下水环境质量数字化综合评价[J].水文地质工程地质,2004,31(3): 46-50.
JIANG H. Integrated digitization evaluation of environmental quality of groundwater in the Bo'ai country plain area in Henan Province [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2004, 31(3): 46-50 (in Chinese).
- [18] 宋志刚,谢蕾蕾,何旭洪. SPSS16 使用教程[M].北京:人民邮电出版社,2008.
SONG Z G, XIE L L, HE X H. SPSS 16.0 Guide to Data Analysis [M]. Beijing: Posts & Telecom Press, 2008 (in Chinese).
- [19] 李姗姗,曹广超,石平超,等.青岛城区土壤重金属元素空间分布及其现状评价[J].生态与农村环境学报,2015,31(1): 112-117.
LI S S, CAO G C, SHI P C, et al. Status quo and evaluation of the spatial distribution of heavy metals in urban soil of Qingdao City [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2015, 31(1): 112-117 (in Chinese).
- [20] MICO C, RECATALA L, PERIS M. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis [J]. Chemosphere, 2006, 65(5): 863-872.
- [21] 张东,刘从强,汪福顺,等.农业活动干扰下地下水无机碳循环过程研究[J].中国环境科学,2015,35(11): 3359-3370.
ZHANG D, LIU C Q, WANG F S, et al. Inorganic carbon cycling in subsurface environment influenced by agricultural activities [J]. China Environmental Science, 2015, 35(11): 3359-3370 (in Chinese).
- [22] 王起超,麻壮伟.某些市售化肥的重金属含量水平及环境风险[J].农村生态环境,2004,20(2): 62-64.
WANG Q C, MA Z W. Heavy metals in chemical fertilizer and environmental risks [J]. Rural Eco-Environment, 2004, 20(2): 62-64 (in Chinese).
- [23] 咏梅,张漫,王圣伟,等.山东省滨城区农田土壤重金属来源解析及评价[J].中国农业大学学报,2014,19(6): 119-125.
YONG M, ZHANG M, WANG S W, et al. Farmland soil heavy metal source analysis and evaluation in Bincheng country of Shandong Province, China [J]. Journal of China Agricultural University, 2014, 19(6): 119-125 (in Chinese).
- [24] MORTVEDT J J. Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers [J]. Fertilizer Research, 1995, 43(1): 55-61.