

喀斯特地区小尺度农业土壤砷的空间分布及污染评价

汪花^{1,2}, 刘秀明^{1,3*}, 刘方², 唐启琳^{1,2}, 王世杰^{1,3}

(1. 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 550081; 2. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 3. 中国科学院普定喀斯特生态系统观测研究站, 普定 562100)

摘要: 贵州岩溶地貌分布广泛, 部分地区的土壤砷(As)污染问题比较突出. 为了解高As背景地区农业土壤As含量分布特征, 选取贵州省兴义市西南部具有代表性的As污染区(典型喀斯特区、亚喀斯特区)为研究对象, 并以非喀斯特区作为对照组, 采用地统计分析与GIS相结合的方法研究农业土壤As的空间变异和污染状况, 并采用Moran's I系数分析在小尺度下土壤As的空间自相关性及其方向性特征. 结果表明, 不同地貌区土壤中As含量从高到低依次为: 典型喀斯特区 > 亚喀斯特区 > 非喀斯特区, 其中典型喀斯特区农业土壤As的算术均值与几何均值分别为47.9 mg·kg⁻¹和43.3 mg·kg⁻¹, 亚喀斯特区其值分别为36.8 mg·kg⁻¹和30.1 mg·kg⁻¹, 两个区域农业土壤As含量明显高于贵州土壤As背景值, As的超标率分别为98.5%和96.7%, 表现出明显的As累积, 而非喀斯特区As超标率仅为6.7%; 独立样本T检验结果表明, 在3个不同地貌类型中, 农业土壤与自然土壤As含量均无显著性差异($P > 0.05$). 农业土壤As的Moran's I系数为0.45, Z值为11.61, 在本采样尺度下具有显著的正空间自相关($P < 0.05$), 存在空间聚集, 尤其是东北-西南方向空间自相关性较好, 以结构性变异为主. 农业土壤样本As总体上处于轻微污染至轻度污染之间, 分别占27.10%、29.02%, 部分地区处于中度污染级别, 而处于无污染状态的样本占41.94%.

关键词: 砷; 农业土壤; 空间变异; 地统计学; 喀斯特

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)06-2895-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201811032

Spatial Distribution and Pollution Assessment of As at a Small Scale in Agricultural Soils of the Karst Region

WANG Hua^{1,2}, LIU Xiu-ming^{1,3*}, LIU Fang², TANG Qi-lin^{1,2}, WANG Shi-jie^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. Puding Karst Ecosystem Observation and Research Station, Chinese Academy of Sciences, Puding 562100, China)

Abstract: The karst landforms in Guizhou are widely distributed, and the problem of soil arsenic (As) pollution is prominent in these areas because of the high environmental background levels. In order to study the distribution characteristics of As contents in agricultural soils with high background values of As, representative As polluted regions (typical karst region, semi-karst region) in southwestern Xingyi City of Guizhou Province were selected as the research objects, and the non-karst region served as the control group. Geostatistical analyses were then combined with GIS data to study the spatial variability and pollution conditions of As in agricultural soils. Furthermore, Moran's I statistic was used to analyze the spatial autocorrelation and directional characteristics of As at a small scale in the soil. The results showed that As contents in soils from different geomorphological regions were ranked as follows: typical karst region > semi-karst region > non-karst region. The arithmetic mean value and geometric mean value of As in agricultural soils in the typical karst region were 47.9 mg·kg⁻¹ and 43.3 mg·kg⁻¹, respectively. Meanwhile, the arithmetic mean value and geometric mean value of As in agricultural soils in the semi-karst region were 36.8 mg·kg⁻¹ and 30.1 mg·kg⁻¹, respectively. The As content in agricultural soils from these two regions was significantly higher than the background values of As in Guizhou. In addition, the standard exceedance rates of As in those two regions were 98.5% and 96.7%, respectively, thus demonstrating a high degree of As accumulation. In contrast, the standard exceedance rate of As in the non-karst region was only 6.7%. Among these three aforementioned landform types, the results of independent sample T tests showed that there were no significant differences in the content of As between agricultural soil and (natural) soil ($P > 0.05$). The Moran's I coefficient of the As content in agricultural soil was 0.45, and the Z value was 11.61, thus suggesting that there was a significant positive spatial autocorrelation at the small scale ($P < 0.05$), especially in the northeast-southwest direction, and the structural variation was dominant. The As polluted agricultural soils were generally at the slight pollution and mild pollution levels, which accounted for 27.10% and 29.02% of the samples, respectively. However, some regions were at the level of moderate pollution. The non-polluted samples accounted for 41.94% of the samples.

Key words: arsenic; agricultural soil; spatial variability; geostatistics; karst

As 元素是一种类金属元素, 具有毒性高、危害大、难降解等特点, 一直是国内外土壤重金属污染

收稿日期: 2018-11-05; 修订日期: 2019-01-11

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800600); 贵州省高层次创新型人才培养计划“十”层次人才项目(黔科合平台人才[2016]5648)

作者简介: 汪花(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为砷的环境地球化学, E-mail: wanghua2403@163.com

* 通信作者, E-mail: liuxiuming@vip.skleg.cn

研究的热点. 在农业活动中, As 可通过土壤-农作物-人体的食物链方式逐级累积和吸收最终危害人体健康^[1,2]. 我国土壤 As 的分布呈不均一性, 土壤中 As 背景值为 $11.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[3]. 不同地区土壤 As 背景含量差异较大, 尤其是我国西南喀斯特地区(云南、贵州和广西等)土壤 As 的累积较为明显, 平均含量为 $18.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 变化范围介于 $9.8 \sim 28.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间^[4], 这种富集是自然形成的, 主要存在于高背景含量碳酸盐岩风化发育的土壤中^[5,6]. 贵州省是我国典型的喀斯特地貌区之一, 碳酸盐岩分布广泛, 土壤 As 背景值为 $14.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 具有地球化学高背景分布特性^[7]. 近年来, 众多学者对土壤 As 含量特征的研究主要侧重于采矿区^[8-10], 冶炼厂密集区^[11,12] 和人工种植基地^[13,14] 等人为活动引起的 As 污染, 针对地质高背景地区农业土壤 As 累积状况的研究报道较少. 在进行空间变异分析时也多集中在中尺度到大尺度的区域和流域^[15-17], 由于不同的土地利用类型和农业活动方式可引起小尺度区域的空间分异^[18], 若采用较大的研究尺度去预测小区域的空间分布趋势, 对于精准管理和利用土地资源及指导农业生产, 其精度较为有限. 基于此, 本次研究区的选取贯穿典型喀斯特、亚喀斯特和非喀斯特这 3 个地貌区, 在小尺度采样单元下采用 Moran's *I* 系数与半变异函数模型, 分别对土壤 As 含量进行空间自相关性和变异性分析, 并采用 Kriging 插值法对其含量数据进行空间插值, 揭示喀斯特地区土壤 As 的空间变化规律; 通过地累积指数法对土壤进行 As 污染评价, 揭示高背景下农业土壤 As 的污染状况, 以期对喀斯特山区农业土壤污染防治工作、农产品质量安全及农业生态结构调整等提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于贵州省兴义市西南部, 地理坐标为: 东经 $104^{\circ}40' \sim 104^{\circ}49'$, 北纬 $24^{\circ}43' \sim 25^{\circ}01'$, 研究区总面积为 282.09 km^2 , 包括七舍镇、仓更镇、猪场坪乡这 3 个乡镇, 全区无矿点分布. 气候属于亚热带季风型, 年平均温度为 $14.5 \sim 20^{\circ}\text{C}$, 降水量 $1350 \sim 1600 \text{ mm}$, 具有光照充足, 雨量充沛等特点. 区内地形起伏较大, 平均海拔介于 $980 \sim 1880 \text{ m}$ 之间, 地势由东北向西南呈阶梯状递减. 在典型喀斯特区沉积地层主要包括三叠系杨柳井组 (T_2y)、花溪组 (T_2h)、垄头组 (T_2l), 部分嘉陵江组 (T_{1-2j}) 和黑苗湾组 (T_{2-3hm}), 以碳酸盐岩沉积为主, 分布有大面积的石灰土. 而在亚喀斯特区主要以碳酸盐岩夹碎屑岩

沉积, 地层大部分为三叠系夜郎组 (T_1y), 白垩系茅台组 (K_2m) 和二叠系龙潭组 (P_3l) 零星分布, 土壤类型主要为黄棕壤, 在其西北部分布有少量的黄壤. 非喀斯特区仅包括三叠系边阳组 (T_2b) 和许满组 (T_2xm) 地层, 主要以碎屑岩沉积, 土壤类型主要为黄壤, 红壤在其西南部有少量分布.

1.2 样品采集与分析

根据土壤环境质量监测规范 (HJ/T 166-2004)^[19], 遵循样点均匀性、代表性的原则, 本次土壤采样点的布设方法采用网格布点法 (图 1). 农业土壤样品主要采集旱地土壤, 部分为水田土壤和果园土壤, 其中水田土壤为排干水后取样; 采样单

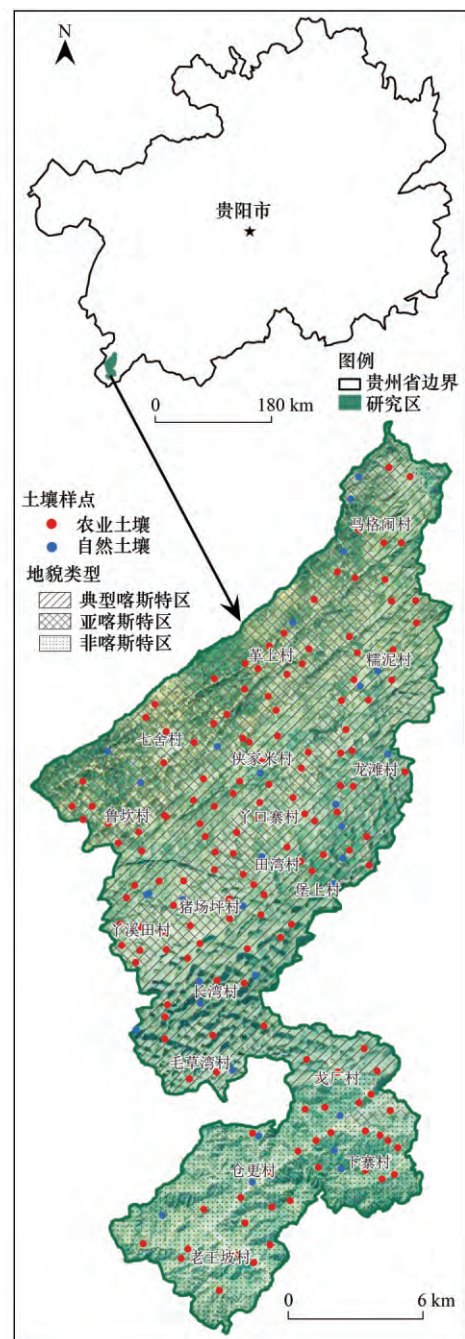


图 1 土壤 As 调查样点示意

Fig. 1 Map of sampling sites for As in soil

元按 800 m × 800 m 密度均匀布点, 采集 0 ~ 20 cm 的耕作层。自然土壤采用单点采样, 均选择在远离污染源、表土不被破坏且上风向处的自然林地, 刨去枯枝落叶和腐殖质层, 取 0 ~ 20 cm 的土层, 以自然土壤为对照组, 以便了解农业土壤受人为作用的影响程度。共采集土壤样品 186 个, 其中农业土壤和自然土壤分别为 155 个和 31 个。在野外采样过程中, 考虑土地利用方式的变化与地形因素, 对中心样点进行适当调整, 并在其周围 20 ~ 30 m 范围内采集 5 ~ 7 个土壤样混合成一个组合样, 每个样品重量约 1 kg 左右。利用 GPS 定位仪进行中心点定位, 并记录经纬度。野外采集回来的土壤样品, 置于牛皮纸上摊开, 自然风干后用木棒碾碎, 剔除草根、砾石和粉料团等杂物, 混匀后采用四分法取适量土样于玛瑙研磨中进行细磨, 全部通过 200 目 (粒径: 0.074 mm) 尼龙筛。

采用秦海波等^[20]推荐的高压密闭消解法对土壤样品进行前处理, 并选用等离子体质谱 (ICP-MS, NexION 300X, 美国 PE 公司) 测定 As 等微量元素, As 检出限为 0.2 mg · kg⁻¹, 在分析过程中选用空白样、平行样与国家土壤标准物质 (GBM908-10、MRGeo08 和 OCGeo08) 进行质量控制, 空白样结果均低于仪器检测限, 标准物质回收率均在 90% ~ 110% 之间, 平行样相对偏差均小于 10%, 结果符合质控要求。

1.3 空间自相关性分析方法

空间自相关是指同一个变量在不同空间位置上的相关性, 在母质呈斑块状分布的区域内, 土壤某一点的 As 含量变化并非是随机分布的, 往往会存在空间自相关特征, 而在不同的采样距离下, 空间自相关特征有所差异, 小尺度下的结构特征容易被掩盖^[21]。为了解土壤 As 含量在本采样密度下是否具有空间自相关性, 其分布是否具有空间结构性和各向性, 采用 Moran's *I* 系数描述土壤 As 含量的自相关性系数随距离的变化, 计算公式如下:

$$I = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n w_{ij}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (x_i - \bar{x})(x_j - \bar{x})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

式中, n 是参与分析的土壤样品数目, x_i 、 x_j 分别为变量在单元 i 处与 j 处的观测值, (\bar{x} 为观测点的平均值, w_{ij} 为空间权重函数 ($i \neq j$)。 I 值介于 -1 ~ 1 之间, $I > 0$ 表示变量在空间上存在正相关, $I < 0$ 表示变量在空间上存在负相关, $I = 0$ 表示不存在空间自相关。

空间自相关性分析要求数据以近似正态分

布为前提, 通常将 Moran's *I* 系数标准化为 Z 值, 以判断自相关的正负性和显著性。以 95% 置信区间双侧检验阈值 1.96 为界限, 若 $Z > 1.96$ 时, 为显著正自相关, 表明某观测值与周围待估值趋于空间聚集, 若 $Z < -1.96$ 时, 为显著负自相关, 表明某观测点与周围待估值趋于空间孤立, Z 介于 $[-1.96, 1.96]$ 之间, 表明区域内空间既不相关也不显著, 趋于随机分布^[22]。本文不仅分析了土壤 As 含量在全方位的空间自相关性, 而且分析了其在南北向、东北-西南向、东西向、西北-东南向的空间自相关性, 以揭示 As 空间变化与自然和人为作用影响的关系。

1.4 评价方法与数据处理

1.4.1 土壤污染评价

地积累指数法 (index of geoaccumulation, I_{geo}) 是德国科学家 Muller 在 1969 年提出的, 该方法同时考虑了人为活动与自然地质过程对背景值的影响, 可用于定量评价沉积物或其它物质中重金属污染程度^[23], 其表达式为:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_i}{k B_i} \right)$$

式中, I_{geo} 为土壤 As 含量的地累积指数值, C_i 为土壤 As 含量的实测值, B_i 为土壤 As 含量的地球化学背景值, 本研究背景值参照何邵麟等对贵州省区域化探扫描面的研究结果, 采用贵州省土壤 As 背景值 (14.89 mg · kg⁻¹)^[7], k 为考虑成岩作用可能引起背景值的变动而取的常数 (通常取值为 1.5)。当 $I_{geo} \leq 0$ 时, 无污染; $0 < I_{geo} \leq 1$ 时, 轻微污染; $1 < I_{geo} \leq 2$ 时, 轻度污染; $2 < I_{geo} \leq 3$ 时, 中度污染; $3 < I_{geo} \leq 4$ 时, 偏重污染; $4 < I_{geo} \leq 5$ 时, 重污染; $I_{geo} > 5$ 时, 高度污染^[24]。

1.4.2 数据处理

采用 SPSS 17.0 对原始数据进行正态分布检验与描述性统计, 采用 $X \pm 3S$ 方法 (X 为算术平均值, S 为算术标准偏差) 对特异值进行识别与剔除^[25], 利用 GS + 10.0 进行半变异函数的拟合及其参数的确定、空间自相关性分析, 其中空间自相关性图通过 Origin 8.6 进行绘制; 样点分布图、Kriging 插值图采用 ArcGIS 10.2 软件完成。

2 结果与分析

2.1 土壤砷含量的描述性统计

土壤 As 含量统计分析结果 (表 1), 除了亚喀斯特区农业土壤 As 经对数转换符合对数正态分布外, 其余地貌区土壤 As 原数据均服从正态分布。在 3 个不同地貌类型中, 农业土壤与自然土壤 As

含量均无显著性差异 ($P > 0.05$), 土壤 As 含量趋势为: 典型喀斯特区 > 亚喀斯特区 > 非喀斯特区. 根据独立样本 T 检验分析结果, 典型喀斯特区与亚喀斯特区自然土壤 As 含量无显著性差异 ($P > 0.05$), 而典型喀斯特区与非喀斯特区自然土壤 As 含量存在显著性差异 ($P < 0.05$), 同样, 亚喀斯特区与非喀斯特区自然土壤 As 含量也存在显著性差异 ($P < 0.05$). 两种类型土壤中自然土壤 As 含量较高, 在典型喀斯特区与非喀斯特区其算术均值分别为 $63.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $38.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 已远超过了我国土壤 As 背景值 ($11.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[3] 和贵州省土壤 As 背景值 ($14.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[7]. 农业土壤 As 含量分别为 $47.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $30.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 若以 GB

15618-2018 临界值 ($30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[26] 为标准, 典型喀斯特区样点超标率为 69.2%, 以 GB 15618-2018 临界值 ($40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[26] 为标准, 亚喀斯特区样点超标率为 26.7%; 若以贵州省土壤 As 背景值为标准, 两者样点超标率分别高达 98.5% 和 96.7%, 表明喀斯特地区大部分农业土壤存在不同程度的 As 累积. 两类土壤变异系数均在 0.1~1 之间, 属于中等程度变异, 其中非喀斯特区土壤变异系数较低, 说明土壤 As 含量受到不同程度的人为活动和自然因素的共同影响. 总体上, 研究区土壤 As 含量的变化介于 $10.1 \sim 140.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 其几何均值为 $30.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 显著高于贵州省土壤 As 背景值, 表现出明显的累积现象 ($P = 0.000$).

表 1 不同地貌类型中土壤 As 含量统计值

Table 1 Statistics for As contents in different geomorphological types of soil

地貌类型	用地类型	n	范围 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	算术均值 \pm 标准差 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	几何均值 \pm 标准差 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	变异系数	偏度	峰度	分布类型
典型喀斯特区	农业土壤	65	14.5~92.4	47.9 ± 20.5	43.3 ± 1.6	0.43	0.241	-1.009	正态分布
	自然土壤	16	22.5~96.1	63.7 ± 20.9	59.6 ± 1.5	0.33	-0.620	-0.146	正态分布
亚喀斯特区	农业土壤	60	10.1~140.0	36.8 ± 27.2	30.1 ± 1.9	0.74	1.792	3.019	对数正态
	自然土壤	8	21.6~62.7	38.2 ± 18.8	34.7 ± 1.6	0.49	0.795	-1.859	正态分布
非喀斯特区	农业土壤	30	10.1~16.0	12.7 ± 1.7	12.6 ± 1.1	0.13	0.332	-1.182	正态分布
	自然土壤	7	10.6~17.3	14.1 ± 2.4	13.9 ± 1.2	0.17	-0.279	-0.566	正态分布
总体		186	10.1~140.0	38.0 ± 25.6	30.4 ± 2.0	0.67	0.977	0.403	对数正态

2.2 土壤砷的空间自相关性分析

采用 ArcGIS 中的分析模块对农业土壤 As 含量进行标准化检验, 得到 Z 值. 结果表明, 土壤 As 的 Moran's I 系数为 0.45, Moran's I 统计量 Z 值为 11.61, 显著性大于 1.96, 说明土壤 As 含量在结构上呈显著的正空间自相关 ($P < 0.05$), 各样点土壤 As 含量值趋于空间聚集, 表明在本采样尺度下, 土壤 As 含量的空间结构性得到了较好地反映.

土壤 As 含量的空间自相关性与滞后距离关系显示 (图 2), 在 100~700 m 范围内, 土壤 As 含量的 Moran's I 系数均大于零, 在结构上呈正自相关, 存在空间聚集, 在 700~1400 m 范围内, 随着滞后距离的增大, Moran's I 系数逐渐向负方向增长, 在此结构上呈负自相关, 存在空间孤立, 其中在 800~1200 m 范围内, Moran's I 系数保持在 $-0.05 \sim -0.02$ 之间趋于恒定, 自相关性越来越弱. 正相关反映的是斑块的平均半径, 负相关则反映相反性质斑块间的平均距离^[21]. 从图 2 可看出, 土壤 As 含量的斑块平均大小约在 800 m 左右, 这与研究区地貌反映的特征相似. 在典型喀斯特区与亚喀斯特区主要以岩溶山地分布为主, 碳酸盐岩广泛出露, 形成的土层较薄且含砾石较多, 而在非喀斯特区主要为高山谷地, 形成的土层较厚, 含砂粒较少, 它们

在 800 m 半径范围内均存在相似的结构特征. 从地统计学角度来说, 近距离的样点具有相同的表生作用、气候条件、岩性及土壤类型等, 这些因素呈斑块状或连续性分布, 自相关性较强, 反映出的空间结构性较好, 而远距离的样点对于这些因素存在明显的差异, 空间结构性会受到影.

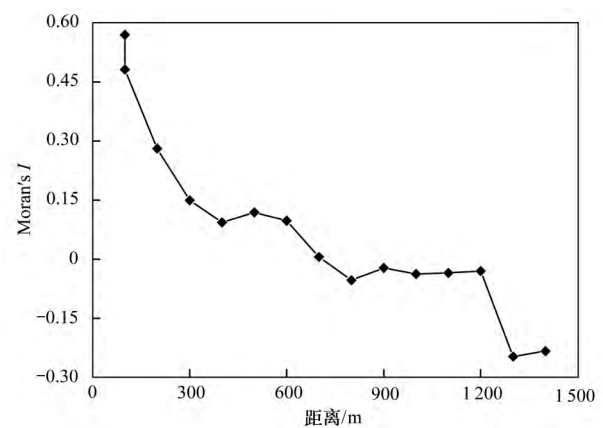


图 2 土壤 As 含量的空间自相关性

Fig. 2 Spatial correlogram of the As content in the soil

由于不同方向空间自相关指标会互相抵消, 对空间自相关进行方向性研究, 可反映不同方向上土壤 As 含量的空间聚集和空间孤立现象^[21]. 从图 3 可看出, 不同方向上的样点均有空间自相关性, 在

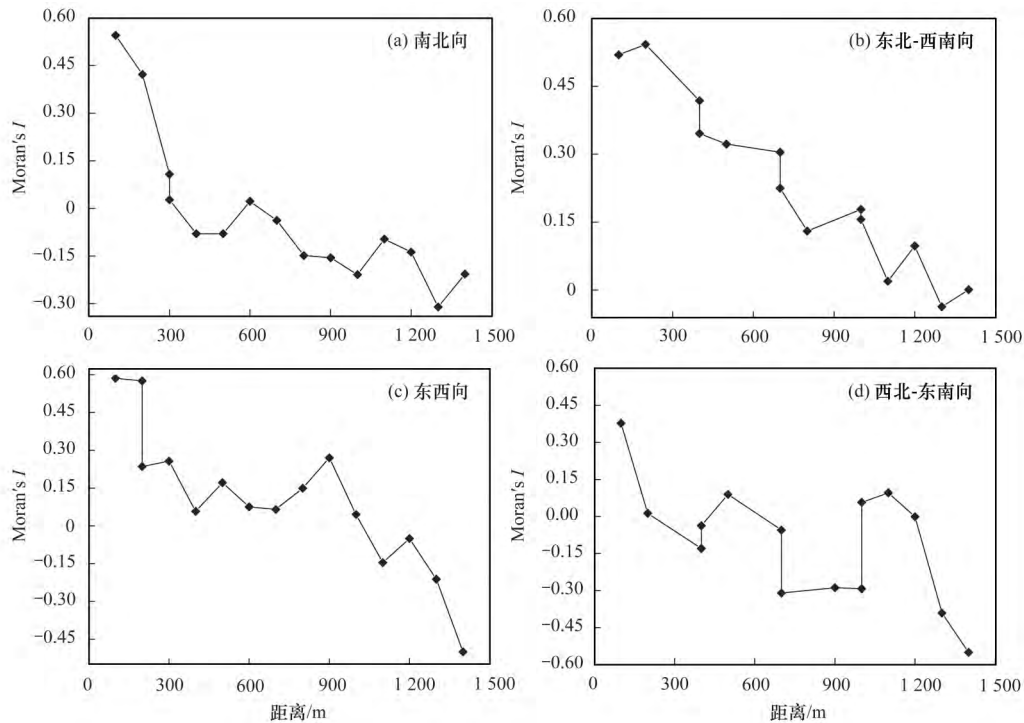


图3 土壤 As 含量空间自相关的方向性

Fig. 3 Directional spatial correlogram of the As content in the soil

南北方向上,土壤 As 含量的 Moran's I 系数在 100 ~ 300 m 范围内呈正自相关,在 300 ~ 1 400 m 范围内呈负自相关,土壤 As 含量呈“低-高”和“高-低”空间孤立现象,说明该方向上超过 300 m 以上表现为不同性质的斑块,从南至北地貌由非喀斯特过渡到典型喀斯特区,土壤类型和海拔高度均有所差异.在东西方向上,在 100 ~ 1 000 m 范围内,土壤 As 含量的 Moran's I 系数基本大于 0,呈正自相关,存在“高-高”和“低-低”空间聚集,但在 1 000 m 以上,负自相关呈先减弱后增强趋势,说明在 1 000 m 以内该方向的地貌类型、岩性类型及土壤类型等因素较为相似.在西北-东南方向上, Moran's I 系数在 200 m 以上负自相关主要占主导,土壤 As 含量主要以“低-高”和“高-低”空间孤立分布,基本为随机波动现象,说明在不同滞后距离上土壤 As 含量受到多种因素的影响,空间结构性相对较差.而在东北-西南方向上,土壤 As 含量在 100 ~ 1 400 m 范围内主要呈正自相关,以“高-高”和“低-低”空间聚集分布,负自相关不显著.究其原因,研究区地层岩性和土壤类型的分布均呈东北-西南走向,在斑块性质相同的条件下,土壤元素的空间自相关性程度就更加显著,且土壤 As 含量分布特征可在等值线图得到直观体现,在长湾、堡上、龙滩、鲁坎、侠家米和革上等地区土壤 As 含量偏高,猪场坪、丫口寨、老王坡、仓更和下寨等地区土壤 As 含量偏低,它们组成的走向也均为东北-西南向,土壤 As 含量的空间结构性在此方向上得到

了较好地反映.

2.3 土壤砷的空间分布

对农业土壤 As 含量进行半变异函数拟合,4 种模型拟合参数如表 2 所示.块金值(C_0)表示由实验误差及采样尺度产生的随机性变异,基台值($C_0 + C$)表示由随机性因素与结构性因素共同引起的空间变异,块金系数 [$C_0 / (C_0 + C)$] 表示随机部分引起的空间变异在总系统变异中所占的比例,也可表示空间相关性程度大小.若块金系数 < 25%,表明变量具有强烈的空间相关性,以结构性变异为主,包括成土母质、土壤类型、地形、气候条件等结构性因素,若块金系数 > 75%,表明变量的空间相关性弱,主要受耕作施肥、种植制度等随机性因素的影响,若块金系数介于 25% ~ 75% 之间,表明变量具有中等程度的空间相关性,说明结构性和随机性因素共同引起的变异^[27].本研究根据决定系数(R^2) 越大,残差平方和(RSS) 越小,拟合精度越高的原则选取理论模型^[28].由此可见,土壤 As 含量以指数模型的拟合效果最佳.块金值和基台值分别为 0.023 和 0.094,从块金系数来看,土壤 As 含量块金系数为 24.47%,具有强烈的空间相关性,说明结构性因素对土壤 As 含量的影响较为显著.

使用指数模型拟合得到的参数绘制农业土壤 As 的空间分布(图 4).土壤 As 含量的分布具有空间异质性,从东北向西南呈带状分布.在长湾、堡上、龙滩、鲁坎及革上等地土壤 As 含量均大于 40

mg·kg⁻¹,尤其是堡上,其土壤 As 含量高者可达 140 mg·kg⁻¹. 而从丫溪田延伸至糯泥再蜿蜒至革上与七舍部分地区土壤 As 含量介于 15 ~ 40 mg·kg⁻¹之间,在下寨、仓更和老王坡等地土壤 As 含量大多数低于 15 mg·kg⁻¹. 结合地貌类型分布来

看(图 1),土壤 As 含量的空间分布特征与地貌类型呈高度吻合,As 含量的高值在典型喀斯特区分布广泛,As 含量低值主要分布在非喀斯特区,说明不同的地貌类型对土壤 As 含量特征存在不同程度的影响.

表 2 半变异函数模型拟合参数

Table 2 Parameters for the models of the theoretic semivariogram

模型名称	块金值 (C ₀)	基台值 (C ₀ + C)	块金系数 [C ₀ / (C ₀ + C)] %	变程 /m	决定系数 (R ²)	残差平方和 (RSS)
线性模型	0.039	0.096	40.63	1 440	0.884	5.616E-04
球面模型	0.035	0.094	37.23	1 710	0.897	5.020E-04
指数模型	0.023	0.094	24.47	1 740	0.911	4.298E-04
高斯模型	0.040	0.088	45.45	1 160	0.862	6.720E-04

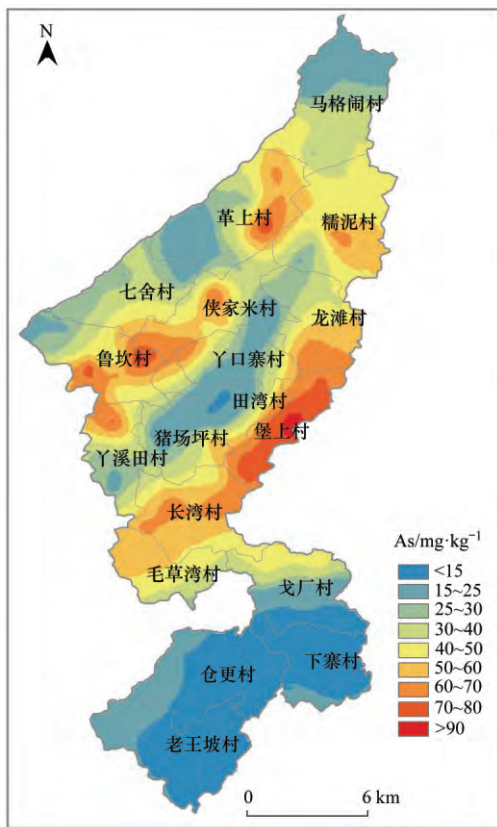


图 4 农业土壤中砷含量空间分布

Fig. 4 Spatial distribution of the As content in agricultural soils

2.4 土壤砷污染评价

对农业土壤和自然土壤 As 的地累积状况进行分析(表 3),农业土壤与自然土壤处于 0 级的样本分别占 41.94% 和 38.71%,无 As 累积现象,而达到中度污染等级的样本分别占 1.94% 和 3.23%,其余样点处于轻微污染到轻度污染级别. 总体上, I_{geo} 处于 0 级以下的有 41.39% 的样本,而处于 0 ~ 1 级、1 ~ 2 级和 2 ~ 3 级的样本占比分别为 24.73%、31.72 和 2.16%,在整个研究区内并未发现重污染到高度污染的 As 累积. 结合农业土壤 As 的地累积指数空间分布来看(图 5), I_{geo} 处于 1 ~ 2 级的样本

主要分布在长湾、堡上、龙滩、鲁坎和革上等地,而 I_{geo} 小于 0 的样本大部分分布于仓更、下寨和老王坡等地.

表 3 土壤 As 地累积指数结果 /%

Table 3 Geoaccumulation index of As in soil /%

I _{geo}	累积程度	农业土壤	自然土壤	总体
≤0	无污染	41.94	38.71	41.39
0~1	轻微污染	27.10	12.90	24.73
1~2	轻度污染	29.02	45.16	31.72
2~3	中度污染	1.94	3.23	2.16

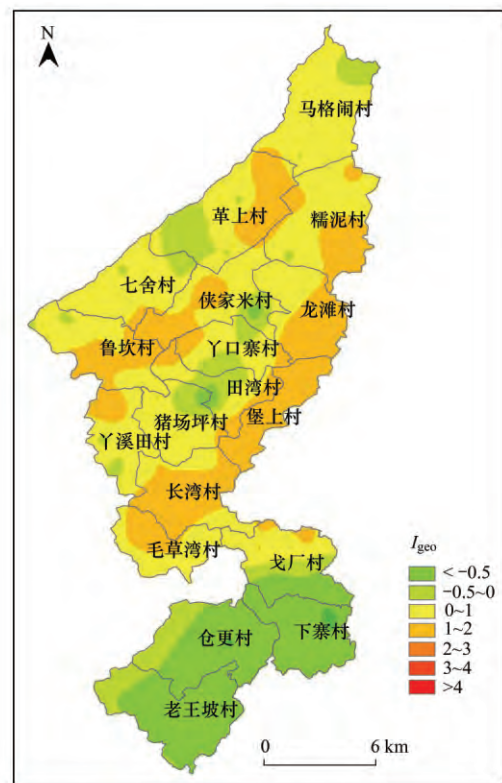


图 5 农业土壤 As 的地累积指数(I_{geo})空间分布

Fig. 5 Spatial distribution of the As content I_{geo} in agricultural soil

3 讨论

土壤中 As 的分布特征受施肥、耕作方式、种

植制度和矿产开采等随机性因素及气候、地形、成土母质、土壤类型等结构性因素共同影响,其空间分布是成土母质和外源长期输入的结果。农业土壤 As 含量的影响因素众多,除草剂、杀虫剂等农药的长期使用对土壤 As 的累积有一定的贡献。据资料显示,贵州省 2005 年农药使用量为 9 764 t,相比于 1995 年的农药使用量,其增长率达到 21.7%^[29]。施用化肥造成土壤 As 富集的程度取决于化肥中 As 的含量及施肥量,尤其是磷肥对土壤 As 含量的影响较大^[30]。我国磷肥中 As 平均含量为 19.83 mg·kg⁻¹,变化范围为 0.03 ~ 90.10 mg·kg⁻¹,但超标率仅为 1.9%^[31]。据兴义市 2017 年统计年鉴^[32]数据显示,研究区每公顷耕地氮肥、磷肥与钾肥年平均输入量分别为 62.04、29.36 和 43.59 kg,由于喀斯特地貌和坡耕地等特殊原因,易受雨水冲刷的影响,化肥的使用率均低于全国水平^[33]。另外,含 As 烟尘通过大气沉降也可进一步增大土壤 As 的累积^[34]。尽管化肥、农药及大气沉降等外源性输入会对土壤 As 含量产生一定的影响,但不是造成该研究区土壤 As 呈空间异质性的主要原因。在本研究典型喀斯特区自然土壤 As 平均含量高达 63.7 mg·kg⁻¹,明显高于非喀斯特区自然土壤 As 含量,与任明强等^[35]研究结果一致。在同一地质背景下,表生土壤与下伏基岩的地球化学特征相似^[36]。喀斯特区碳酸盐岩中富含 CaO、MgO 等氧化物,在风化成土过程中,易导致 Ca、Mg 等盐基性离子淋失殆尽,形成富含 Fe、Al、Mn 等氧化物/氢氧化物组分的黏土矿物,对砷酸根离子具有较强的吸附作用^[37]。在此环境中,土壤 pH 值一般呈弱碱性,随着土壤 pH 的升高,As 的解吸量随之增大^[38],从而造成碳酸盐岩发育的土壤中的 As 处于高背景分布状态。亚喀斯特区岩性为碳酸盐岩夹碎屑岩沉积,土壤 As 的平均含量介于典型喀斯特区与非喀斯特区之间,可能与岩性的矿物成分有关,碎屑岩的矿物成分主要为石英和长石,自身 Ca、Mg 等微量元素相对贫乏,铝化度和风化指数也相对较低^[39],说明岩性的化学组成对土壤 As 含量具有重要影响。不同的地貌类型中农业土壤 As 含量均低于自然土壤 As 含量,从理论上来说,不同耕作措施如深翻土壤与秸秆还田均有助于减少土壤 As 的累积^[40]。但从土壤 As 含量分布来看(图 4),研究区大范围农业土壤均呈不同程度的 As 累积。因此,从地质背景角度,可能是由于农业土壤主要处于坡耕地和谷地等平坦区域,岩石经受自然侵蚀风化作用,加上喀斯特地区多雨、温差大等气候特征和复杂的水文条件为岩石的风化提供了有利条件,易导致低洼

处的耕地聚集多种岩性发育的土壤^[41]。不同母岩发育的土壤中 As 含量差异较大,灰岩发育的土壤 As 含量达到 21.71 mg·kg⁻¹,但砂岩发育的土壤 As 含量为 10.35 mg·kg⁻¹^[42]。

通过空间自相关性分析可以看出,在本采样尺度下,土壤 As 具有显著的正空间自相关性,且反映在东北-西南方向上。研究区 3 个地貌类型走向均为东北-西南方向,在成土母质呈斑块状的区域内,地形地貌、土壤类型等因素具有相同的性质,喀斯特区岩石裸露较多,土壤较贫瘠,且含砾石较多,发育的土壤主要为石灰土,在非喀斯特区分布主要以碎屑岩沉积,形成的土层较厚,砾石较少,易发育成黄壤。有研究表明,石灰土中 As 含量(27.8 mg·kg⁻¹)高于黄壤和黄棕壤中 As 含量(7.5 mg·kg⁻¹和 7.7 mg·kg⁻¹)^[43]。因此,这种特性在空间自相关性分析上表现为相同性质的斑块内近距离的样点土壤 As 含量值较为接近,呈“高值-高值”和“低值-低值”空间聚集,空间自相关性较显著,反映出空间结构性较好。在 Kriging 插值图上表现为典型喀斯特区的长湾、堡上、龙滩、鲁坎、侠家米和革上等地土壤 As 含量均偏高,而分布于非喀斯特区的老王坡、仓更和下寨等地区土壤 As 含量偏低,它们组成的走向均为东北-西南向。由此推断,不同的成土母岩可能是导致土壤 As 含量呈不同程度累积的主要原因。

不同的地貌类型和土壤类型均会导致区域上土壤理化特征的差异,研究区统一以贵州省土壤 As 背景值作为地球化学背景评价 3 个地貌区,可能会存在一些问题,在不同的 pH 环境下,农业土壤标准限值不一样。因此,典型喀斯特区、亚喀斯特区和非喀斯特区土壤 As 的评价分别采用 GB 15618-2018^[26]的风险筛选值(30、40 和 40 mg·kg⁻¹)和风险管控值(120、150 和 150 mg·kg⁻¹)作为参照,针对土壤 As 含量高于风险筛选值的区域,土壤生态环境、农作物生长及农产品质量安全可能存在 As 污染风险,应加强土壤环境监测和农产品协同监测,采取必要的安全利用措施;对于超过风险管控值的区域,农用地土壤污染存在高风险,应采取禁止种植食用农产品、退耕还林等严格管控措施,尤其是堡上、鲁坎等地区;而土壤 As 含量介于两者限值之间的区域,应采取农艺调整、替代种植等措施。高背景地区农产品监测将是笔者下一步的工作。

4 结论

(1) 在 3 个不同地貌类型中,农业土壤与自然

土壤 As 含量均无显著性差异 ($P > 0.05$), 典型喀斯特区与非喀斯特区自然土壤 As 含量存在显著性差异 ($P < 0.05$), 亚喀斯特区与非喀斯特区自然土壤 As 含量也存在显著性差异 ($P < 0.05$); 若分别以 GB 15618-2018 临界值 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [26] 为标准, 典型喀斯特区和亚喀斯特区农业土壤 As 超标率分别为 69.2% 和 26.7%。

(2) 农业土壤 As 的 Moran's I 统计量为 0.45, 标准化 Z 值为 11.61, 显著性大于 1.96, 表明在小尺度的采样单元下, 土壤 As 含量具有显著的正空间自相关 ($P < 0.05$), 尤其是东北-西南向空间自相关性较好, 这与土壤 As 含量的结构性特征有关。

(3) 农业土壤 As 含量空间变异主要呈结构性变异, 说明土壤中 As 含量受成土母岩、土壤类型、气候条件、坡度等自然因素的影响显著, 尤其是成土母岩的影响较为突出, 且土壤 As 的高值主要分布于典型喀斯特区, 低值分布于非喀斯特区。

(4) 地累积指数污染评价结果显示, 农业土壤中 As 处于轻微污染、轻度污染和中度污染等级分别占 27.10%、29.02% 和 1.94%, 而自然土壤中 As 的累积程度分别为 12.9%、45.16% 和 3.23%, 大部分集中在喀斯特地区, 而在非喀斯特区土壤基本处于清洁状态。

参考文献:

- [1] Alam M O, Chakraborty S, Bhattacharya T. Soil arsenic availability and transfer to food crops in Sahibganj, India with reference to human health risk [J]. *Environmental Processes*, 2016, **3**(4): 763-779.
- [2] Sharifi R, Moore F, Keshavarzi B, et al. Assessment of health risks of arsenic exposure via consumption of crops [J]. *Exposure and Health*, 2018, **10**(2): 129-143.
- [3] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究 [J]. *环境科学*, 1991, **12**(4): 12-19.
Wei F S, Chen J S, Wu Y Y, et al. Study on the background contents on 61 elements of soils in China [J]. *Environmental Sciences*, 1991, **12**(4): 12-19.
- [4] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 1-501.
- [5] 陈武, 任明强, 王宁宁. As、Hg 元素对土壤环境质量和农产品质量安全的影响 [J]. *贵州农业科学*, 2009, **37**(2): 164-166, 169.
Chen W, Ren M Q, Wang N N. The effects of arsenic and mercury on soil environmental quality and the quality security of agricultural products [J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2009, **37**(2): 164-166, 169.
- [6] 王宇, 彭淑惠, 杨双兰. 云南岩溶区 As、Cd 元素异常特征 [J]. *中国岩溶*, 2012, **31**(4): 377-381.
Wang Y, Peng S H, Yang S L. The anomaly features of As and Cd in the karst area in Yunan province [J]. *Carsologica Sinica*, 2012, **31**(4): 377-381.
- [7] 何邵麟. 贵州表生沉积物地球化学背景特征 [J]. *贵州地质*, 1998, **15**(2): 149-156.
He S L. Geochemical background of supergene sediments in Guizhou [J]. *Guizhou Geology*, 1998, **15**(2): 149-156.
- [8] Morales N A, Martínez D, García-Meza J V, et al. Total and bioaccessible arsenic and lead in soils impacted by mining exploitation of Fe-oxide-rich ore deposit at Cerro de Mercado, Durango, Mexico [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **73**(7): 3249-3261.
- [9] Qi J Y, Zhang H L, Li X P, et al. Concentrations, spatial distribution, and risk assessment of soil heavy metals in a Zn-Pb mine district in southern China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, **188**(7): 413.
- [10] Posada-Ayala I H, Murillo-Jiménez J M, Shumilin E, et al. Arsenic from gold mining in marine and stream sediments in Baja California Sur, Mexico [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**(11): 996.
- [11] Cárcamo V, Bustamante E, Trangolao E, et al. Simultaneous immobilization of metals and arsenic in acidic polluted soils near a copper smelter in central Chile [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**(4): 1131-1143.
- [12] Cai L M, Xu Z C, Bao P, et al. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and source of arsenic and heavy metals in the agricultural soils in Shunde, southeast China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, **148**: 189-195.
- [13] McBride M B, Shayler H A, Russell-Anelli J M, et al. Arsenic and lead uptake by vegetable crops grown on an old orchard site amended with compost [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015, **226**(8): 265.
- [14] Dumat C, Pierart A, Shahid M, et al. Collective conceptualization and management of risk for arsenic pollution in urban community gardens [J]. *Review of Agricultural, Food and Environmental Studies*, 2018, **99**(2): 167-187.
- [15] Buttafuoco G, Tarvainen T, Jarva J, et al. Spatial variability and trigger values of arsenic in the surface urban soils of the cities of Tampere and Lahti, Finland [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**(10): 896.
- [16] 刘畅, 宋波, 张云霞, 等. 西江流域土壤砷含量空间变异与污染评价 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 899-908.
Liu C, Song B, Zhang Y X, et al. Spatial variability and contamination of arsenic in soils of Xijiang river basin [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 899-908.
- [17] 刘庆, 杜志勇, 史衍玺, 等. 基于 GIS 的山东寿光蔬菜产地土壤重金属空间分布特征 [J]. *农业工程学报*, 2009, **25**(10): 258-263.
Liu Q, Du Z Y, Shi Y X, et al. Spatial distribution characteristics of soil heavy metals in vegetable growing area based on GIS in Shouguang city, Shandong province [J]. *Transactions of the CSAE*, 2009, **25**(10): 258-263.
- [18] 金修齐. 小尺度农田土壤重金属空间分布、来源解析及污染评价 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [19] HJ/T 166-2004, 土壤环境监测技术规范 [S].
- [20] 秦海波, 朱建明, 李社红, 等. 高压密闭罐溶样-氢化物原子荧光法测定环境样品中的砷 [J]. *矿物学报*, 2010, **30**(3): 398-402.
Qin H B, Zhu J M, Li S H, et al. Determination of total arsenic in environmental samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry with PTFE bomb [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2010, **30**(3): 398-402.
- [21] 张朝生, 陶澍, 袁贵平, 等. 天津市平原土壤微量元素含量的空间自相关研究 [J]. *土壤学报*, 1995, **32**(1): 50-57.
Zhang C S, Tao S, Yuan G P, et al. Spatial autocorrelation analysis of trace element contents of soil in Tianjin plain area [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1995, **32**(1): 50-57.

- [22] 刘庆, 夏江宝, 谢文军. 半方差函数与 Moran's I 在土壤微量元素空间分布研究中的应用—以寿光市为例[J]. 武汉大学学报(信息科学版), 2011, **36**(9): 1129–1133.
Liu Q, Xia J B, Xie W J. Application of semi-variogram and Moran's I to spatial distribution of trace elements in soil: a case study in Shouguang county [J]. Geomatics and Information Science of Wuhan University, 2011, **36**(9): 1129–1133.
- [23] 滕彦国, 虞先国, 倪师军, 等. 应用地质累积指数评价沉积物中重金属污染: 选择地球化学背景的影响[J]. 环境科学与技术, 2002, **25**(2): 7–9.
Teng Y G, Tu X G, Ni S J, et al. Applying geo-accumulation index to assess heavy metal pollution in sediment: Influence of different geochemical background [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **25**(2): 7–9.
- [24] 张云霞, 宋波, 陈同斌, 等. 广西西江流域土壤铅空间分布与污染评价[J]. 环境科学, 2018, **39**(5): 2446–2455.
Zhang Y X, Song B, Chen T B, et al. Spatial distribution study and pollution assessment of Pb in soils in the Xijiang river drainage of Guangxi [J]. Environmental Science, 2018, **39**(5): 2446–2455.
- [25] 雷凌明, 喻大松, 陈玉鹏, 等. 陕西泾惠渠灌区土壤重金属空间分布特征及来源[J]. 农业工程学报, 2014, **30**(6): 88–96.
Lei L M, Yu D S, Chen Y P, et al. Spatial distribution and sources of heavy metals in soils of Jinghui irrigated area of Shaanxi, China [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, **30**(6): 88–96.
- [26] GB 15618–2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行) [S].
- [27] 马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 等. 典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价[J]. 环境科学, 2018, **39**(10): 4684–4693.
Ma H H, Yu T, Yang Z F, et al. Spatial interpolation methods and pollution assessment of heavy metals of soil in typical areas [J]. Environmental Science, 2018, **39**(10): 4684–4693.
- [28] 师荣光, 赵玉杰, 周启星, 等. 苏北优势农业区土壤砷含量空间变异性研究[J]. 农业工程学报, 2008, **24**(1): 80–84.
Shi R G, Zhao Y J, Zhou Q X, et al. Spatial variability analysis of soil arsenic content in predominant agricultural area in the north of Jiangsu province [J]. Transactions of the CSAE, 2008, **24**(1): 80–84.
- [29] 张建江, 杨胜元, 王林. 贵州土壤环境污染现状及其防治建议[J]. 贵州地质, 2008, **25**(4): 292–296.
Zhang J Z, Yang S Y, Wang L. The edatope pollution situation and prevention suggestions of Guizhou province [J]. Guizhou Geology, 2008, **25**(4): 292–296.
- [30] Zhou Y T, Niu L L, Liu K, et al. Arsenic in agricultural soils across China: Distribution pattern, accumulation trend, influencing factors, and risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2018, **616–617**: 156–163.
- [31] 余焱, 朱丽娜, 郭天亮, 等. 我国含磷肥料中镉和砷土壤累积风险分析[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(7): 1326–1331.
Yu Y, Zhu L N, Guo T L, et al. Risk assessment of cadmium and arsenic in phosphate fertilizer [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(7): 1326–1331.
- [32] 兴义市统计局. 2017 年兴义市统计年鉴 [Z]. 贵州: 兴义市统计局, 2017.
- [33] 阮玉龙, 李向东, 黎廷宇, 等. 喀斯特地区农田土壤重金属污染及其对人体健康的危害[J]. 地球与环境, 2015, **43**(1): 92–97.
Ruan Y L, Li X D, Li T Y, et al. Heavy metal pollution in agricultural soils of the karst areas and its harm to human health [J]. Earth and Environment, 2015, **43**(1): 92–97.
- [34] Huang M J, Sun H R, Liu H T, et al. Atmospheric arsenic deposition in the pearl river delta region, south China: Influencing factors and speciation [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(5): 2506–2516.
- [35] 任明强, 张家德, 卢正艳, 等. 贵州喀斯特与非喀斯特农业生态地质环境质量对比研究[J]. 中国岩溶, 2009, **28**(4): 397–401.
Ren M Q, Zhang J D, Lu Z Y, et al. Contrastive studies on agro-ecological geology environment quality between karst and non-karst area in Guizhou [J]. Carsologica Sinica, 2009, **28**(4): 397–401.
- [36] 刘秀明, 王世杰, 冯志刚, 等. 贵州岩溶区镶嵌景观上覆土层的粒度分布特征及其指示意义[J]. 中国岩溶, 2002, **21**(4): 245–251.
Liu X M, Wang S J, Feng Z G, et al. The grain-size distributing features of soil layers on a carbonate-noncarbonate rock contact karst landscape in Guizhou province and their indication [J]. Carsologica Sinica, 2002, **21**(4): 245–251.
- [37] 成晓梦. 云南不同成土母质土壤剖面中重金属元素地球化学行为与风险分析[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
- [38] 唐豆豆, 袁旭音, 汪宜敏, 等. 地质高背景农田土壤中水稻对重金属的富集特征及风险预测[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(1): 18–26.
Tang D D, Yuan X Y, Wang Y M, et al. Enrichment characteristics and risk prediction of heavy metals for rice grains growing in paddy soils with a high geological background [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(1): 18–26.
- [39] 谢代兴, 杨杨, 苏春田, 等. 碳酸盐岩与碎屑岩母质土壤地球化学特征及质量差异[J]. 贵州农业科学, 2015, **43**(4): 128–132.
Xie D X, Yang Y, Su C T, et al. Contrasts of geochemical characteristics and environmental quality between soils of carbonate and elastic matrix [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2015, **43**(4): 128–132.
- [40] 张燕, 铁柏清, 刘孝利, 等. 玉米秸秆生物炭对水稻不同生育期吸收积累 As、Cd 的影响[J]. 生态环境学报, 2017, **26**(3): 500–505.
Zhang Y, Tie B Q, Liu X L, et al. Effects of corn stalk biochar on absorption and accumulation of arsenic and cadmium in rice at different growth stages [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, **26**(3): 500–505.
- [41] 张春荣, 庞绪贵, 高宗军, 等. 鱼台区域土壤中砷的分布特征及其成因分析[J]. 安徽农业科学, 2010, **38**(11): 5755–5757, 5820.
Zhang C R, Pang X G, Gao Z J, et al. Distribution of arsenic in soil of Yutai region and analysis on its causes [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, **38**(11): 5755–5757, 5820.
- [42] 何腾兵, 董玲玲, 李广枝, 等. 喀斯特山区不同母质(岩)发育的土壤主要重金属含量差异性研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, **27**(1): 188–193.
He T B, Dong L L, Li G Z, et al. Differences of heavy metal contents in soils derived from different parent materials/rocks in karst mountain area [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, **27**(1): 188–193.
- [43] 李雨辉, 王宝禄. 云南省土壤 As、Cd 元素地球化学特征[J]. 物探与化探, 2008, **32**(5): 497–501.
Li L H, Wang B L. Geochemical characteristics of As and Cd in soils of Yunnan province [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2008, **32**(5): 497–501.