

DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2021086

引用格式: 李全坤, 赵万伏, 文字博, 郭超, 刘连文, 季峻峰. 2022. 基于可见-近红外反射光谱的典型农田重金属污染风险分类研究[J]. 高校地质学报, 28(6): 799–813

## 基于可见—近红外反射光谱的典型农田重金属污染风险分类研究

李全坤, 赵万伏, 文字博, 郭超, 刘连文, 季峻峰

表生地球化学教育部重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210023

**摘要:** 对于人为因素或自然因素造成的农田土壤重金属元素污染, 需要进行大面积的土壤环境质量调查和分类管控, 然而传统的采样测试方法存在工作量大、代价高等问题。可见—近红外 (Vis-NIR) 反射光谱是一种快速低成本获取土壤理化信息的手段。为研究 Vis-NIR 反射光谱预测模型划分土壤重金属污染风险类别的能力, 文章以典型人为污染地区 (浙江温岭) 和典型地质高背景地区 (广西横县) 的 390 份农田土壤为样本, 测定 8 种重金属元素 (As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn) 的含量和 pH 值, 并测定土壤 Vis-NIR 光谱。使用偏最小二乘 (PLS) 和支持向量机 (SVM) 算法建立回归模型, 对土壤重金属含量和 pH 值进行预测, 并基于预测值进行土壤重金属污染风险分类。结果显示, 温岭土壤主要污染元素 Cd 和 Cu 的光谱模型回归预测偏差 (RPD) 分别为 1.23 和 1.19, 预测机制与有机质有关。横县土壤主要污染元素 As 和 Cd 的 RPD 分别为 1.98 和 1.93, 预测机制与铁氧化物和粘土矿物有关。地质高背景土壤重金属与铁氧化物的正相关性普遍较强, 使得光谱模型对重金属含量预测准确度较高。温岭和横县土壤 pH 值的光谱模型 RPD 分别为 1.76 和 1.68。土壤重金属污染风险光谱分类的总体准确度分别为 75.0%~100% (温岭) 和 80.0%~100% (横县)。将 Vis-NIR 光谱与遥感技术相结合, 对农田土壤重金属污染风险进行快速分类总体是可行的。

**关键词:** 土壤重金属; 污染风险分类; Vis-NIR 反射光谱; pH 值; 高光谱遥感

中图分类号: TE991.3 文献标识码: A 文章编号: 1006-7493 (2022) 06-799-15

## Classification of Heavy Metal Contamination Risk in Typical Agricultural Soils by Visible and Near Infrared Reflectance Spectroscopy

LI Quankun, ZHAO Wanfu, WEN Yubo, GUO Chao, LIU Lianwen, JI Junfeng

Key Laboratory of Surface Geochemistry, Ministry of Education, School of Earth Sciences and Engineering,  
Nanjing University, Nanjing 210023, China

**Abstract:** The contamination of heavy metals in agricultural soils caused by natural or anthropogenic factors strengthens the importance of soil environmental quality survey and managements. Nevertheless, the conventional methods of sampling and analysis are time-consuming and costly. Visible and near-infrared (Vis-NIR) reflectance spectroscopy is a rapid and inexpensive alternative to measure soil physical and chemical parameters. This study explored the capacity of Vis-NIR reflectance spectroscopy models for soil heavy metal contamination risk classification. We collected 390 agricultural soils from a typical anthropogenic contaminated area (Wenling, Zhejiang) and a typical high geological background area (Hengxian, Guangxi),

收稿日期: 2021-08-15; 修回日期: 2021-10-13

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFD0800303); 中国地调局地质调查工作项目 (12120114092001); 广西壮族自治区国土资源厅项目 (桂国土资函[2017]2676号) 联合资助

作者简介: 李全坤, 男, 1996年生, 硕士研究生, 地球化学专业; E-mail: qkl\_nj@163.com

examining the concentrations of eight soil heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn), soil pH values, as well as soil Vis-NIR reflectance spectroscopy. Partial least square regression (PLSR) and support vector machine (SVM) algorithms were used to calibrate regression models for predicting the concentrations of soil heavy metals and pH values. Based on the predicted values of spectral models, soil heavy metal contamination risk types were classified. Results showed that, the regression prediction deviation (RPD) values of spectral models for Cd and Cu, the major pollutant elements in Wenling soils, were 1.23 and 1.19, respectively. The spectral prediction mechanism is the correlation between Cd and Cu with organic matter. The two major pollutant elements in Hengxian soils are As and Cd, which had the RPD values of 1.98 and 1.93, respectively. The spectral prediction mechanism is the correlation between As and Cd with iron oxides and clay minerals. In the high geological background soils at Hengxian, there were generally strong positive correlations between soil heavy metals and iron oxides, where spectral models gave more accurate predictions for heavy metals. The RPD values of spectral models for soil pH values were 1.76 at Wenling and 1.68 at Hengxian. Spectral classification of soil contamination risk has reliable overall accuracy (75.0%~100% at Wenling, 80.0%~100% at Hengxian). Therefore, the spectral method combining with remote sensing technology is helpful for rapid classification of heavy metal contamination risk in agricultural soils.

**Key words:** soil heavy metals; contamination risk classification; visible and near infrared (Vis-NIR) reflectance spectroscopy; pH values; hyperspectral remote sensing

**First author:** LI Quankun, Graduate Student; E-mail: qkl\_nj@163.com

## 1 引言

农田土壤重金属元素污染已成为全球关注的问题,它不仅影响农作物生长,还可能通过食物链对人类健康造成风险。全国土壤污染状况调查公报(环境保护部和国土资源部,2014)显示,我国部分地区农田土壤重金属超标严重,与人为污染和地质高背景有关。为保护土壤环境质量,管控土壤污染风险,大规模农田污染调查和分类管控正在全国开展。传统的土壤重金属污染调查方法主要基于野外实地采样和室内化学分析,整个工作耗时长、花费多,而且不适用于大范围监测(Wu et al., 2005a)。可见—近红外(Vis-NIR)反射光谱作为一种新兴技术被越来越广泛地应用于土壤重金属含量分析中(Shi et al., 2014; Wang et al., 2018; Nawar et al., 2019)。该技术快速、无损且成本较低,特别是与遥感技术结合,被称为高光谱定量遥感,可制作高时空分辨率的土壤数字地图(Mulder et al., 2011)。随着无人机等新兴遥感平台的发展,土壤重金属反射光谱分析技术有了更广阔的应用前景。

虽然重金属在农田土壤中通常含量较低,在Vis-NIR区域(400~2500 nm)内不产生光谱特征(Wu et al., 2007),但它们会被吸附于有机质、铁锰氧化物和粘土矿物等具有明显光谱吸收特征的土壤光谱活性组分中,从而与光谱反射率存在一定的

间接相关性,这使得土壤反射光谱能成功建模预测重金属含量并进行遥感地球化学填图(吴昀昭, 2005)。因此,土壤重金属的光谱预测机制是重金属元素与光谱活性组分之间的相关性(Xia et al., 2007),例如铁氧化物(Kemper and Sommer, 2002; Wu et al., 2005a)、粘土矿物(Kooistra et al., 2001; Choe et al., 2008)和有机质(Malley, 1997; Wang et al., 2014; Hong et al., 2019)等。土壤重金属和光谱活性组分的关系在不同研究区之间往往不一致,这给推广其应用带来了挑战(Manley, 2014)。对重金属的土壤反射光谱预测研究通常在人为污染地区进行,污染源包括农业施肥灌溉(Wu et al., 2005b; Wang et al., 2017)、工厂排污(Xie et al., 2012; St. Luce et al., 2017)和矿业开采(Frank et al., 2017; Zhang et al., 2019)等。在中国西南地区,土壤重金属的富集主要与地质高背景有关(Chen et al., 2015)。地质高背景土壤Vis-NIR光谱与重金属含量之间的关系研究目前还相对较少。

土壤重金属污染风险不仅与重金属总含量有关,重金属的生物有效性也是需要评估的指标之一。土壤pH值是影响重金属生物有效性的最重要因素(Antoniadis et al., 2017)。基于土壤重金属含量和pH值范围,国家土壤环境质量标准(GB 15618-2018)(生态环境部和国家市场监督管理总局

局, 2018) 规定了农用地土壤污染风险筛选值和管制值, 作为土壤分类保护、利用和管控依据。因此, 研发预测土壤重金属和 pH 值的光谱模型, 对于发展高光谱遥感进行高时空分辨率土壤污染风险分类具有重要意义。

基于这些原因, 本文研究了 Vis-NIR 反射光谱技术在中国浙江温岭地区人为污染土壤和广西横县地区地质高背景土壤中的应用, 论证了 Vis-NIR 光谱法划分农田土壤重金属污染风险类别的可行性。

## 2 材料与方法

### 2.1 研究区概况

本文选取了两个研究区, 分别位于浙江温岭市(东经 121°10′~121°44′, 北纬 28°13′~28°32′) 和广西横县(东经 108°48′~109°37′, 北纬 22°08′~23°30′), 其地理、地质概况简述如下。

温岭市位于浙江省东南部、台州市南部, 属中亚热带季风气候, 海洋性气候影响明显年平均气温约为 17.3℃, 年平均降水量约 1660 mm。地层为第四纪海相沉积层及近代河流冲积层。土壤类型主要有水稻土、黄壤和红壤等。作为中国东南沿海城市, 当地第一、第二产业发达, 人类活动对自然环境的扰动频繁。同时, 温岭是典型的电子垃圾拆解区, 拆解过程会使土壤受到重金属污染(赵科理等, 2016)。因此, 温岭研究区土壤重金属的异常富集主要与人类活动有关, 属人为成因(Ma et al., 2020)。

横县位于广西壮族自治区中部、南宁市东部, 属亚热带季风气候, 年平均气温约 21.6℃, 年平均降雨量为 1460 mm。区内岩溶地貌广泛分布, 以石灰岩山峰和溶蚀残丘为典型存在。土壤类型主要有水稻土、红壤和棕色石灰土等。由于湿润温暖的地理环境, 当地岩石和土壤经受着强烈的风化和淋溶作用, 从成土母质中继承的重金属元素往往异常富集在土壤中(Jia et al., 2020)。因此, 横县研究区土壤重金属异常主要是岩溶成因, 属地质高背景地区(Wen et al., 2020a, 2020b)。

### 2.2 土壤样品采集和处理

土壤样品采集按照中国地质调查局土地质量地球化学评价规范(DZ/T 0295-2016)标准执行。在温岭和横县研究区分别采集了 300 件和 90 件农田表层土壤样品(深度为 0~20 cm)。将土壤样品放

置于 23℃ 左右的阴凉处自然风干, 然后用橡胶锤将干燥的样品粉碎, 使其通过 2 mm 的聚乙烯筛, 进一步去除石块、人造物或生物体等杂质。将粒径小于 2 mm 的土壤样品放入纸样品袋中保存, 用于后续实验分析。

### 2.3 实验方法

土壤样品的化学实验分析包括土壤主微量元素含量和 pH 值测试, 在安徽地质实验研究所和广西地质矿产勘查局测试中心完成。使用粉末压饼法, 通过 X 射线荧光光谱(XRF)测定  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、Ti、Cr、Pb 和 Zn 含量。使用  $\text{HCl-HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$  消解粉末样品后, 通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、Mn、Ni 和 Cu 含量; 对液体样品进一步稀释, 通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定 Cd 含量。使用王水消解和氢化法, 通过原子荧光光谱(AFS)测定 As 和 Hg 含量。使用氧化还原容量法(VOL)测定土壤有机碳( $\text{C}_{\text{org}}$ )含量。以水为浸提剂, 通过离子选择性电极(ISE)测定土壤 pH 值。为保证土壤元素含量测试准确度和精密度, 使用国家标准物质(GBW07446、GBW07451、GBW07454 和 GBW07456 等)、空白样和重复样(三次)来进行质量保证和质量控制(QA/QC)。重复样和标准样的测试结果显示, 样品测试的相对偏差低于 5%。

土壤样品的反射光谱实验分析在南京大学地理与海洋科学学院完成, 所用仪器为 ASD FieldSpec 3 便携式野外光谱仪。在测试之前进行样品制备, 将土壤样品放入玻璃皿中, 并用洁净的直尺将样品表面刮平。为了避免杂散光的影响, 测试是在黑暗的房间中进行的。使用 50 W 卤素灯作为光源。本次光谱采集过程中, 设置仪器所测的波段范围为 350~2500 nm, 光谱分辨率值为 2 nm, 采样间隔为 1 nm。在采集光谱之前, 先进行暗电流去除和归零校定, 将标准 Spectralon 白板作为参照背景, 然后将样品一个接一个地放置在载物台上。为了最小化基线漂移的影响, 每隔 15 分钟重新进行一次白板校准。对每个样品重复测量 5 次, 各得到 5 条光谱曲线。

### 2.4 数据分析

光谱数据预处理: 使用 ViewSpecPro 软件, 对



所测光谱曲线进行断点校正,并对每个样品的5条光谱曲线求平均。由于光谱仪器自身的不稳定性,Vis和NIR边缘区域(350~400 nm和2401~2500 nm)的信噪比较低,所以去除了这些波段的数据。随后对光谱数据进行重采样到2 nm的间隔,获得400~2400 nm范围内1001个光谱点,数据是原始反射率(raw reflectance)。为减少重叠吸收对于光谱信息的掩盖,对原始反射率做一阶微分(first derivative, FD)处理,并使用了Satitzky-Golay(S-G)卷积平滑(二阶多项式拟合,窗口宽度为20)以消除微分过程中可能产生的噪声。此外,对原始反射率做了标准正态变量(standard normal variate transformation, SNV)变换,以避免基线偏移的影响;对原始反射率做连续统去除(continuum remove, CR)处理,以减少背景吸收对光谱的影响。这样一共得到了四种形式的光谱数据,分别记为RAW(原始反射率)、FD(一阶导数)、SNV(标准正态变量变换数据)和CR(连续统去除数据),用于进一步分析。光谱数据的FD和S-G处理通过Origin 2018完成,SNV和CR处理通过R语言(3.5.3)中的prospectr程序包完成。

相关性分析:为研究土壤地球化学参数之间的相关性,对各参数做皮尔逊(Pearson)相关分析,通过R语言(3.5.3)中的corrplot程序包完成。

回归建模与验证:使用Kennard-Stone(K-S)算法将原始样本按2:1的比例分为建模集和验证集。从温岭和横县的原始样本集中分别挑选出200个和60个代表性样本构成建模集,剩余的100个和30个样本被划分为验证集。将建模集样本用于训练模型,验证集样本用于测试模型。将土壤光谱RAW、FD、SNV和CR等四种形式的数据作为自变量,土壤重金属含量和pH值作为因变量,使用偏最小二乘(partial least squares, PLS)和支持向量机(support vector machines, SVM)这两种算法来做回归建模和预测。训练PLS模型时,采用“留一交叉验证”法来确定最佳模型的主成分(PC)数量,选取过多的PC可能会导致过拟合并降低模型的稳定性,因此规定PC数量不超过15个。训练SVM模型时,通过多次尝试,发现使用线性(linear)核函数建立的模型预测效果优于其他几种核函数,因此“kernel”参数设定为“linear”,

“type”参数设定为“nu-regression”,“gamma”参数设定为默认值。K-S、PLS和SVM算法均通过R语言(3.5.3)完成,分别使用了prospectr、pls和e1071程序包。

本文计算了均方根误差(RMSE)、决定系数( $R^2$ )和回归预测偏差(RPD),以评估模型的预测效果。它们的计算公式如下:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{N}} \quad (1)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (2)$$

$$RPD = \frac{SD}{RMSE_v} \quad (3)$$

其中 $y_i$ 和 $\hat{y}_i$ 分别是因变量的实测值和预测值;N是建模集或验证集中的样本数; $\bar{y}$ 是 $y_i$ 的平均值;SD是验证集中实测值的标准偏差。建模集中的均方根误差和决定系数记为 $RMSE_c$ 和 $R_c^2$ ,验证集中的均方根误差和决定系数记为 $RMSE_v$ 和 $R_v^2$ 。

对于回归模型而言,RMSE越小, $R^2$ 和RPD越大,说明模型的预测效果越好。本文结合Chang等(2001)和Viscarra Rossel等(2006)提出的模型预测效果界定标准,将模型划分为四个等级:RPD>2.0,对应了很好的定量预测模型;RPD在1.4~2.0之间,对应了较好的模型,有一定的估测能力;RPD在1.0~1.4之间,对应了较差的模型,只能区分高值和低值;RPD<1.0,代表了很差的模型,不能对目标参数进行预测。

### 3 结果

#### 3.1 土壤地球化学特征

温岭土壤类型主要是水稻土和黄壤。如表1所示,土壤pH值范围是4.65~8.40,平均值为6.04,低于全国土壤背景值。土壤常量元素中CaO相对于全国土壤背景值的富集系数最低(0.39), $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $K_2O$ 、 $MgO$ 、Ti和Mn的富集系数在1.21~1.41之间。土壤 $C_{org}$ 含量范围是0.65%~3.97%,平均值为1.90%,略高于全国土壤背景值。温岭土壤重金属元素中Cd、Hg和Cu的富集系数较高,分别为3.29、2.51和2.35。根据GB15618-2018,

表1 温岭研究区土壤地球化学参数 (n=300)  
Table 1 The descriptive statistics of soil chemical properties at Wenling study site (n=300)

参数	单位	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数	全国土壤背景值 <sup>a</sup>	富集系数	点位超标率/%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	12.81	16.04	15.08	0.54	0.04	12.51	1.21	—
CaO	%	0.56	2.95	0.85	0.29	0.34	2.15	0.39	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	3.77	7.02	5.77	0.54	0.09	4.20	1.37	—
K <sub>2</sub> O	%	2.41	3.36	2.90	0.15	0.05	2.24	1.29	—
MgO	%	0.81	2.60	1.74	0.27	0.16	1.29	1.35	—
Na <sub>2</sub> O	%	0.80	1.51	1.15	0.13	0.11	1.37	0.84	—
SiO <sub>2</sub>	%	60.37	71.68	65.03	1.88	0.03	—	—	—
Ti	%	0.34	0.58	0.54	0.02	0.04	0.38	1.41	—
C <sub>org</sub>	%	0.65	3.97	1.90	0.53	0.28	1.8	1.06	—
Mn	×10 <sup>-6</sup>	342.60	1496.40	809.69	239.61	0.30	583	1.39	—
As	×10 <sup>-6</sup>	4.23	13.43	7.44	1.75	0.23	11.2	0.66	0
Cd	×10 <sup>-6</sup>	0.09	2.68	0.32	0.33	1.04	0.097	3.29	17.33
Cr	×10 <sup>-6</sup>	42.00	176.70	88.62	10.77	0.12	61	1.45	0
Cu	×10 <sup>-6</sup>	26.60	592.60	53.13	41.08	0.77	22.6	2.35	26.00
Hg	×10 <sup>-6</sup>	0.04	2.34	0.16	0.15	0.89	0.065	2.51	0.67
Ni	×10 <sup>-6</sup>	21.00	89.20	41.14	6.49	0.16	26.9	1.53	0.67
Pb	×10 <sup>-6</sup>	27.40	131.00	43.28	10.76	0.25	26	1.66	0.67
Zn	×10 <sup>-6</sup>	90.80	341.30	135.99	31.31	0.23	74.2	1.83	4.33
pH	无量纲	4.65	8.40	6.04	0.76	0.13	6.7	—	—

a, 数据引自《中国土壤元素背景值》(国家环境保护局和中国环境监测总站, 1990)

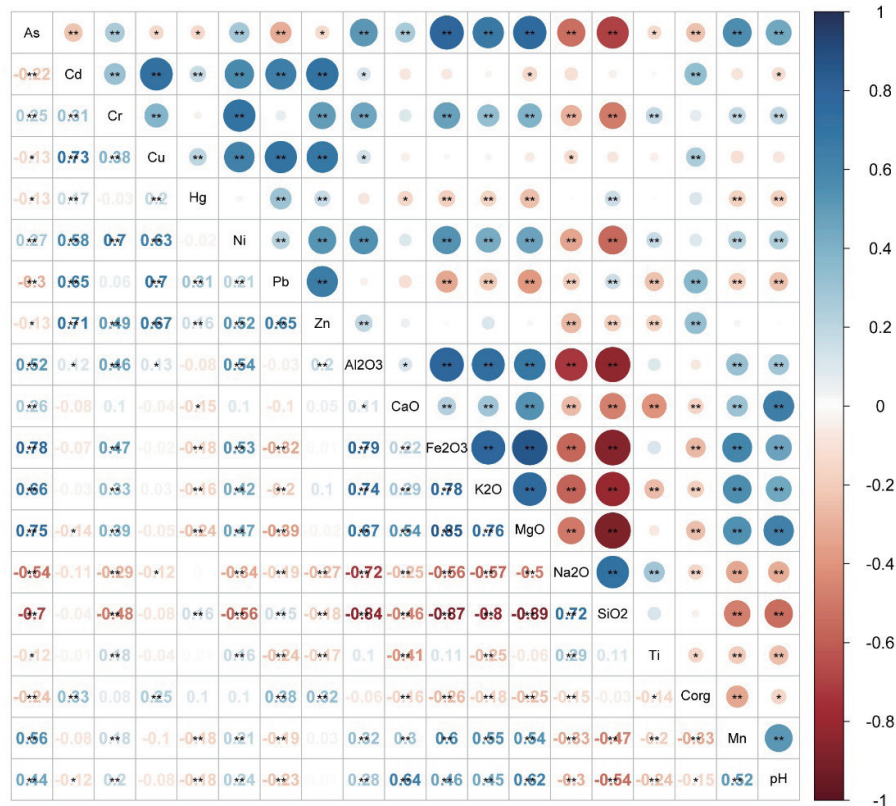
土壤 Cu 和 Cd 的点位超标率较高, 分别有 26.00% 和 17.33% 的样品超过了 Cu 和 Cd 的筛选值, 其中有 5 个样品超过了 Cd 的管制值。土壤 Zn 的点位超标率为 4.33%, Hg、Ni 和 Pb 的点位超标率均为 0.67%, As 和 Cr 的点位超标率均为 0。因此, 温岭土壤的主要污染元素是 Cu 和 Cd、Zn 超标率中等, 其他元素基本不超标。

温岭土壤地球化学参数的相关性分析见图 1。土壤 Cd、Cu、Pb 和 Zn 之间有很强显著正相关性 ( $0.65 \leq r \leq 0.73$ ,  $p < 0.01$ ), 它们都与 C<sub>org</sub> 呈正相关 ( $0.25 \leq r \leq 0.38$ ,  $p < 0.01$ ), 与其他常量元素和 pH 值的相关性较低。土壤 As、Cr 和 Ni 彼此呈正相关, 而且均与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有显著正相关性 ( $0.46 \leq r \leq 0.78$ ,  $p < 0.01$ )。土壤 Hg 与其他地球化学参数的相关性普遍较低。土壤 pH 值与 CaO、MgO 的相关系数较高, 分别为 0.64 和 0.62 ( $p < 0.01$ )。因此, 温岭土壤 Cd、Cu、Pb 和 Zn 含量主要与 C<sub>org</sub> 有关, As、Cr 和 Ni 含量主要与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有关, pH 值主要与 CaO 和 MgO 有关。

横县的土壤类型以铁铝土和淋溶土为主, 土壤样品中常见铁锰结核和铝土矿等风化产物。如表 2 所示, 土壤 pH 值范围是 5.32~7.95, 平均值为 6.68, 高于温岭土壤平均值, 较高的 pH 值可能与当地灰岩地质背景有关。土壤常量元素中 Na<sub>2</sub>O、CaO、

MgO 和 K<sub>2</sub>O 相对于全国土壤背景值呈亏损状态, 富集系数分别为 0.10、0.40、0.65 和 0.67。土壤 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti、Mn 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的富集系数均大于 1。这是因为受到长期的侵蚀和淋溶作用, 土壤中原生矿物(石英、斜长石、钾长石等)风化, 不断形成次生粘土矿物和铁铝氧化物, 造成了表层土壤中 Ca、K、Mg 和 Na 元素的流失, 以及 Al、Fe、Ti 和 Mn 元素的富集。土壤 C<sub>org</sub> 含量范围是 0.69%~3.97%, 平均值为 2.41%, 高于温岭土壤平均值。横县土壤重金属元素中 Cd、As、Cr、Hg、Pb 和 Zn 的富集系数较高, 分别为 8.26、5.48、4.03、3.25、2.98 和 2.38。根据 GB15618-2018, 土壤 As 和 Cd 的点位超标率较高, 分别有 72.22% 和 55.56% 的样品超过了 As 和 Cd 的筛选值, 其中分别有 8 个和 1 个样品超过了 As 和 Cd 的管制值。土壤 Cr、Zn、Cu、Pb 和 Ni 的点位超标率分别为 27.78%、22.22%、7.78%、6.67% 和 3.33%。土壤 Hg 的点位超标率为 0。因此, 横县土壤 As 和 Cd 是主要污染元素, Cr 和 Zn 超标程度中等, Cu、Pb、Ni 和 Hg 的超标程度相对较轻。

横县土壤地球化学参数的相关性分析见图 2。土壤 As、Cd、Cr、Ni、Pb 和 Zn 之间有明显正相关性 ( $0.40 \leq r \leq 0.91$ ,  $p < 0.01$ ), 它们与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的正相关系数较高 ( $0.45 \leq r \leq 0.88$ ,  $p < 0.01$ )。土壤 Cu 和 Hg 与其他重金属元素的相关系数较低, 它们与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相



其中: \*\*表示 $p < 0.01$ 显著; \*表示 $p < 0.05$ 显著

图1 温岭研究区土壤地球化学参数的相关系数图 (n=300)

Fig. 1 The correlation plot of soil chemical properties at Wenling study site (n=300)

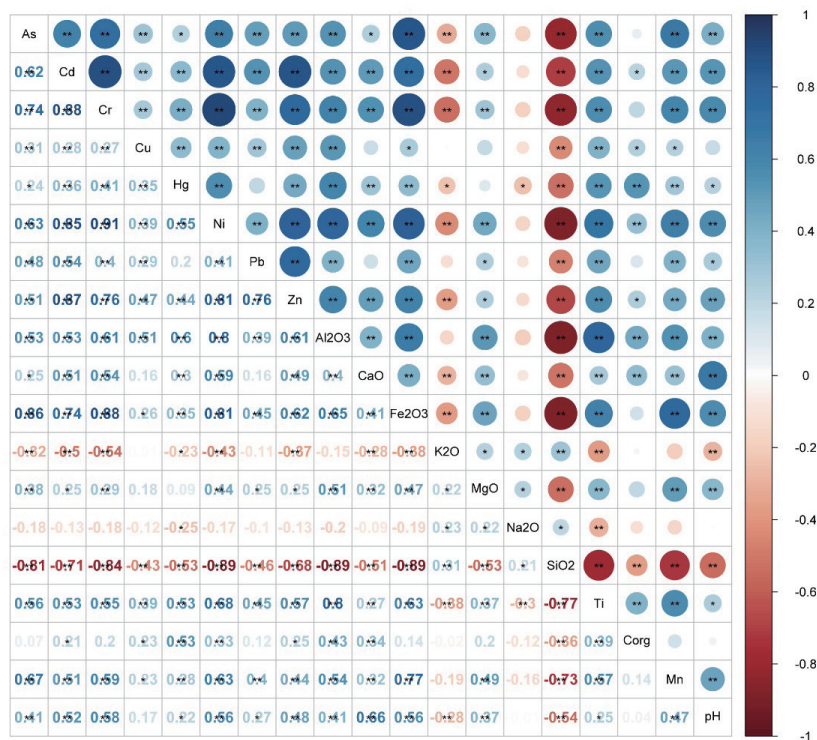
表2 横县研究区土壤地球化学参数 (n=90)

Table 2 The descriptive statistics of soil chemical properties at Hengxian study site (n=90)

参数	单位	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数	全国土壤背景值 <sup>a</sup>	富集系数	点位超标率/%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	7.51	28.92	17.38	4.77	0.27	12.51	1.39	—
CaO	%	0.20	4.56	0.86	0.86	1.00	2.15	0.40	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	2.22	32.26	12.74	7.36	0.58	4.20	3.03	—
K <sub>2</sub> O	%	0.35	3.28	1.49	0.57	0.38	2.24	0.67	—
MgO	%	0.26	1.86	0.84	0.26	0.31	1.29	0.65	—
Na <sub>2</sub> O	%	0.07	1.11	0.14	0.13	0.87	1.37	0.10	—
SiO <sub>2</sub>	%	27.82	83.75	54.54	15.36	0.28	—	—	—
Ti	%	0.35	1.85	0.95	0.31	0.32	0.38	2.51	—
C <sub>org</sub>	%	0.69	3.97	2.41	0.64	0.27	1.8	1.34	—
Mn	×10 <sup>-6</sup>	39.10	2961.90	921.55	753.24	0.82	583	1.58	—
As	×10 <sup>-6</sup>	9.42	226.95	61.39	42.79	0.70	11.2	5.48	72.22
Cd	×10 <sup>-6</sup>	0.16	3.22	0.80	0.71	0.89	0.097	8.26	55.56
Cr	×10 <sup>-6</sup>	38.30	908.10	245.76	191.67	0.78	61	4.03	27.78
Cu	×10 <sup>-6</sup>	18.20	162.00	42.34	17.48	0.41	22.6	1.87	7.78
Hg	×10 <sup>-6</sup>	0.08	0.51	0.21	0.08	0.40	0.065	3.25	0
Ni	×10 <sup>-6</sup>	12.40	166.40	51.60	30.63	0.59	26.9	1.92	3.33
Pb	×10 <sup>-6</sup>	23.40	446.00	77.58	54.23	0.70	26	2.98	6.67
Zn	×10 <sup>-6</sup>	41.20	732.10	176.59	132.15	0.75	74.2	2.38	22.22
pH	无量纲	5.32	7.95	6.68	0.66	0.10	6.7	—	—

a, 数据引自《中国土壤元素背景值》(国家环境保护局和中国环境监测总站, 1990)





其中：\*\*表示 $p < 0.01$ 显著；\*表示 $p < 0.05$ 显著

图2 横县研究区土壤地球化学参数的相关系数图 ( $n=90$ )

Fig. 2 The correlation plot of soil chemical properties at Hengxian study site ( $n=90$ )

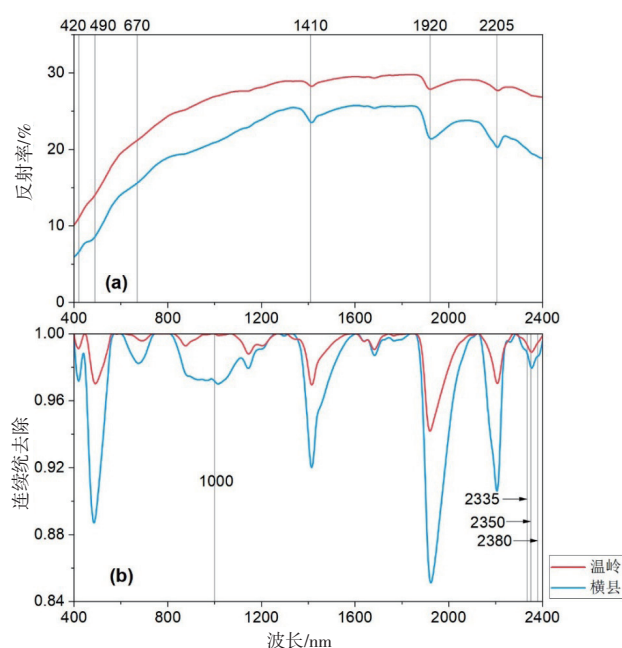
关系系数较高, 分别为 0.51 和 0.60 ( $p < 0.01$ )。土壤 pH 值与 CaO 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的相关系数较高, 分别为 0.66 和 0.56 ( $p < 0.01$ )。因此, 横县土壤 As、Cd、Cr、Ni、Pb 和 Zn 含量主要与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  有关, Cu、Hg 含量主要与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有关, pH 值主要与 CaO 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  有关。

### 3.2 土壤光谱特征

温岭和横县研究区土壤光谱的平均原始反射率 (RAW) 和连续统去除 (CR) 曲线见图 3。

温岭土壤光谱反射率在 400~760 nm 呈急剧上升趋势; 随着波长增大, 反射率上升趋势减缓, 在 900~2400 nm 波段呈较平缓的先上升后下降的趋势。在 Vis 区域 420 nm、490 nm、670 nm 和 850 nm 波段附近的吸收峰较为微弱且平缓, 主要是由赤铁矿和针铁矿所含  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的电子跃迁而吸收光能所引起的 (吴昫昭, 2005)。在 NIR 区域的 1410 nm、1920 nm 和 2205 nm 吸收峰相对窄而尖锐, 产生于土壤粘土矿物层间吸附水及其羟基 ( $-\text{OH}$ ) 振动的倍频和合频 (Stenberg et al., 2010)。连续统去除曲线显示, 在 2250~2400 nm 之间还存在一些弱吸收和重叠吸收, 其中 2335 nm 是碳酸盐矿物的特征吸收

峰, 2350 nm 和 2380 nm 吸收峰与高岭石、伊利石和蒙脱石等粘土矿物有关 (Stenberg et al., 2010)。



(a) 平均原始反射率曲线; (b) 连续统去除曲线

图3 温岭和横县研究区土壤光谱特征

Fig. 3 The soil spectrum characteristics at Wenling and Hengxian study site

横县土壤光谱平均反射率整体低于温岭土壤光谱,这要归因于横县土壤较高的有机质含量。土壤有机质含量的增加会使整个 Vis-NIR 区域反射率降低 (Xia et al., 2007)。横县光谱在 Vis 区域呈更明显的波浪形, 420 nm、490 nm 和 670 nm 吸收峰清晰可见。这是因为横县土壤的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量高, 铁元素的电子跃迁吸收强烈。连续统去除曲线显示, 横县光谱在 420 nm、490 nm、670 nm、1410 nm、1920 nm、2205 nm 和 2250~2400 nm 处的吸收峰深度均大于温岭光谱, 表明横县土壤中氧化物、粘土矿物和碳酸盐矿物的含量相对更高。此外, 横线光谱有一个中心在 1000 nm 附近的宽大吸收峰, 应为针铁矿 (960 nm) 和赤铁矿 (892 nm) 吸收峰的组合, 证实了土壤中的铁氧化物含量非常高。

### 3.3 光谱模型预测土壤重金属含量和pH值

温岭研究区土壤光谱模型对重金属含量和 pH 值的预测结果如表 3 所示。最佳光谱模型预测重金属的 RPD 值按照大小排序分别为: As (2.03)、Pb (1.48)、Zn (1.27)、Ni (1.24)、Cd (1.23)、Cu (1.19)、Cr (1.13) 和 Hg (1.13)。其中 As 有很好的定量预测模型, Pb 有较好的预测模型, 但 Zn、Ni、Cd、Cu、Cr 和 Hg 的预测模型较差。土壤 pH 值也有较好的预测模型 (RPD=1.76)。图 4a 展示了温岭土壤主要污染元素 Cd、Cu 以及 pH 值

的光谱模型预测值与化学实测值的对比。可以看到, 光谱模型对 Cd 和 Cu 只能区分低值和高值, 其中 Cd 的  $R^2_c$  和  $R^2_v$  略高于 Cu; 对 pH 值有一定的估测能力,  $R^2_c$  和  $R^2_v$  分别为 0.820 和 0.675, 建模集和验证集的数据点都较好地分布于 1:1 线两侧。

横县研究区土壤光谱模型对重金属含量和 pH 值的预测结果如表 4 所示。最佳光谱模型预测重金属的 RPD 值按照大小排序分别为: Ni (2.64)、Cr (2.30)、As (1.98)、Cd (1.93)、Pb (1.74)、Zn (1.63)、Cu (1.56) 和 Hg (1.23)。其中, 土壤 Ni 和 Cr 有很好的定量预测模型, As、Cd、Pb、Zn 和 Cu 有较好的预测模型, Hg 的预测模型较差。土壤 pH 值的预测模型较好 (RPD=1.68)。图 4 (b) 展示了横县土壤主要污染元素 As、Cd 以及 pH 值的光谱模型预测值与化学实测值的对比, 可以看到光谱模型对三者都具有一定的估测能力,  $R^2_c$  和  $R^2_v$  均高于 0.5, 建模集和验证集的数据点较好地分布于 1:1 线两侧。

## 4 讨论

### 4.1 土壤重金属的光谱预测机制

土壤中的铁氧化物、粘土矿物和有机质, 既是外源重金属的重要吸附剂 (Acosta et al., 2011; Jia et al., 2020), 也是影响土壤光谱特征的主要光谱

表3 温岭研究区土壤光谱模型预测重金属含量和pH值结果  
Table 3 Spectral prediction results for soil heavy metals and pH at Wenling study site

元素	建模算法	最佳光谱数据形式	建模集 (n=200)		验证集 (n=100)		RPD
			$R^2_c$	RMSE <sub>c</sub>	$R^2_v$	RMSE <sub>v</sub>	
As	PLS	CR	0.822	0.79	0.755	0.72	2.03
	SVM	RAW	0.839	0.75	0.729	0.76	1.93
Cd	PLS	RAW	0.450	0.24	0.332	0.28	1.23
	SVM	RAW	0.198	0.29	0.157	0.31	1.09
Cr	PLS	FD	0.352	9.81	0.099	6.74	1.06
	SVM	RAW	0.258	10.49	0.203	6.34	1.13
Cu	PLS	CR	0.107	45.13	0.046	21.39	1.03
	SVM	RAW	0.133	44.46	0.292	18.43	1.19
Hg	PLS	RAW	0.044	0.17	0.205	0.05	1.13
	SVM	SNV	0.076	0.17	0.200	0.05	1.12
Ni	PLS	FD	0.461	5.26	0.145	4.46	1.09
	SVM	RAW	0.364	5.71	0.344	3.91	1.24
Pb	PLS	RAW	0.627	6.99	0.542	6.20	1.48
	SVM	RAW	0.349	9.24	0.391	7.14	1.29
Zn	PLS	RAW	0.515	22.41	0.376	23.09	1.27
	SVM	RAW	0.365	25.64	0.315	24.18	1.21
pH	PLS	SNV	0.820	0.34	0.675	0.38	1.76
	SVM	SNV	0.709	0.43	0.645	0.40	1.69



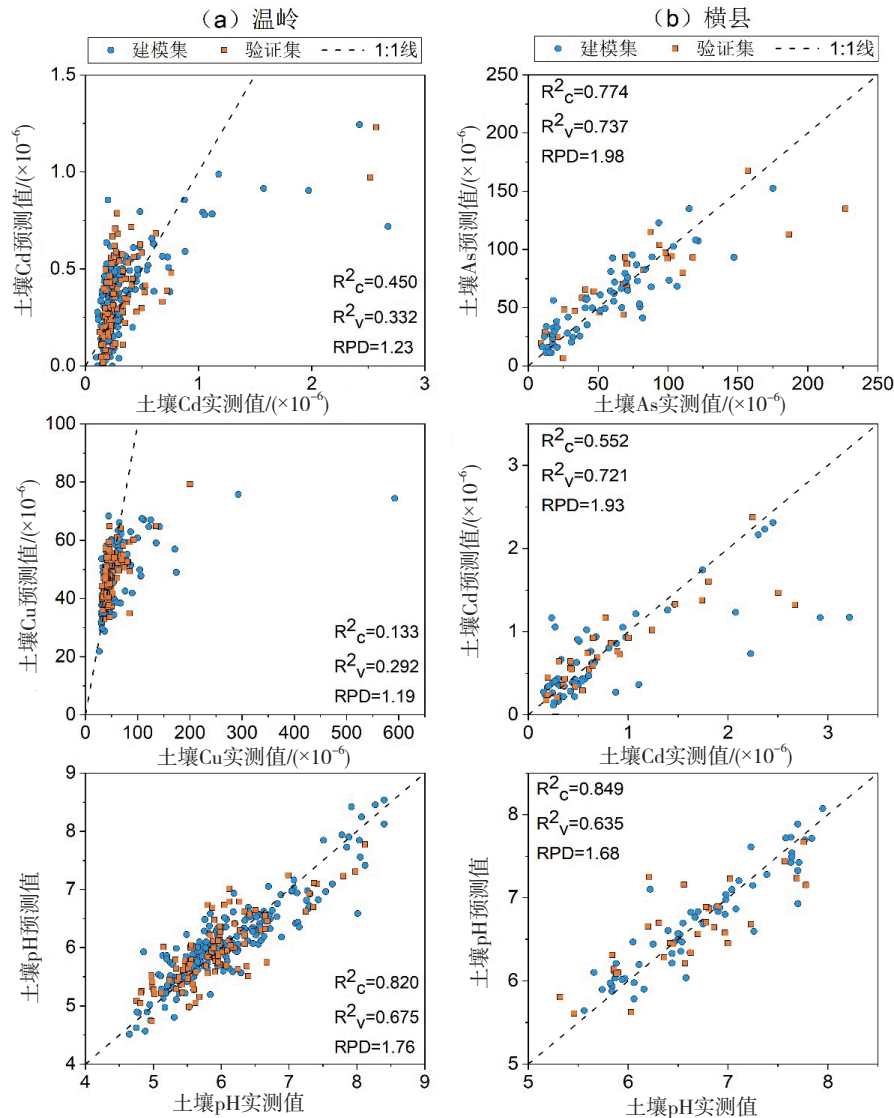


图4 温岭和横县土壤主要污染元素和pH值的光谱模型预测值与化学实测值对比图  
Fig. 4 The comparison diagram between the spectral predicted values and the chemical measured values of the major pollutants and pH values in Wenling and Hengxian soils

活性组分 (Stenberg et al., 2010)。一般而言, 土壤  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{C}_{\text{org}}$  含量大致代表了粘土矿物、铁氧化物和有机质这三种光谱活性组分的含量 (Song et al., 2012)。通过分析重金属与这些地球化学数据之间的关系, 可以探究光谱预测土壤重金属含量的机制。在本研究中, 土壤重金属与  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}_{\text{org}}$  含量相关性越强, 光谱模型回归拟合和预测的效果越好。温岭土壤 As、Cr 和 Ni 的光谱预测 RPD 值排序为  $\text{As} > \text{Ni} > \text{Cr}$ , 这和它们与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的相关系数大小顺序是一致的; 其他重金属的 RPD 值排序为  $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Hg}$ , 和它们与  $\text{C}_{\text{org}}$  的相关系数大小顺序也类似。横县土壤 As、Cd、Cr、Ni、Pb 和 Zn

主要与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  有关而且相关系数较高, RPD 都大于 1.6; Cu 和 Hg 主要与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有关但相关系数较低, RPD 小于 1.6。

Cr 和 Ni 是亲铁元素, 通常有很强的相互关系, 并与土壤中的铁元素存在相关性 (Wu et al., 2007; Soriano-Disla et al., 2013)。本研究中 Cr、Ni 和 As 都与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  呈显著正相关。与  $\text{C}_{\text{org}}$  的相关性不显著, 这表明其含量主要受到铁氧化物而不是有机质的影响。Tume 等 (2006) 发现自然表层土壤中 Cr、Ni 与 Fe、Al 含量呈强正相关, 而与  $\text{C}_{\text{org}}$  的关系较弱。Chen 等 (2016) 发现自然来源的 As、人为来源的 Cr 和 Ni 都与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  呈显著正相关。Cheng 等 (2019)

表4 横县研究区土壤光谱模型预测重金属含量和pH值结果  
Table 4 Spectral prediction results for soil heavy metals and pH at Hengxian study site

元素	建模算法	最佳光谱数据形式	建模集 (n=60)		验证集 (n=30)		
			$R^2_c$	RMSE <sub>c</sub>	$R^2_p$	RMSE <sub>p</sub>	RPD
As	PLS	FD	0.774	17.29	0.737	26.49	1.98
	SVM	SNV	0.714	19.46	0.645	30.79	1.71
Cd	PLS	SNV	0.579	0.47	0.703	0.37	1.87
	SVM	SNV	0.552	0.48	0.721	0.36	1.93
Cr	PLS	SNV	0.850	73.98	0.786	87.08	2.20
	SVM	RAW	0.828	79.17	0.804	83.20	2.30
Cu	PLS	FD	0.165	18.34	0.494	6.95	1.43
	SVM	SNV	0.128	18.74	0.573	6.39	1.56
Hg	PLS	SNV	0.442	0.07	0.319	0.05	1.23
	SVM	RAW	0.552	0.06	0.225	0.05	1.16
Ni	PLS	CR	0.800	14.31	0.852	10.42	2.64
	SVM	RAW	0.704	17.39	0.782	12.63	2.18
Pb	PLS	CR	0.127	58.81	0.616	17.43	1.64
	SVM	SNV	0.121	59.12	0.658	16.44	1.74
Zn	PLS	SNV	0.447	107.90	0.610	61.28	1.63
	SVM	RAW	0.319	119.70	0.556	65.40	1.53
pH	PLS	SNV	0.849	0.26	0.635	0.38	1.68
	SVM	RAW	0.664	0.38	0.486	0.45	1.42

将 Vis-NIR 光谱成功预测土壤 As 和 Cr 含量的机制归因于它们与铁的正相关性,而有机质并不起主要作用。因此,温岭人为污染土壤和横县地质高背景土壤中 As、Cr 和 Ni 的主要光谱预测机制是与铁氧化物的相关性。

Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 是亲硫元素,常表现出相似的地球化学行为。温岭土壤 Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 含量主要与  $C_{org}$  有关。一种解释是使用有机肥,使重金属易与有机质形成螯合物 (Tu et al., 2011)。许多研究报道了人为污染土壤中 Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 与有机质或  $C_{org}$  之间存在正相关 (Pandit et al., 2010; Song et al., 2012; Wang et al., 2014)。Vohland 等 (2009) 认为,Vis-NIR 光谱对工业排污积累的土壤 Cu、Pb 和 Zn 含量预测机制中  $C_{org}$  最为重要,而铁氧化物和粘土则在光谱模型中不起作用。因此,温岭人为污染土壤中 Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 的主要光谱预测机制是与有机质的相关性。而在横县土壤中,Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 含量主要与  $Fe_2O_3$  和  $Al_2O_3$  有关。Acosta 等 (2011) 发现,从成土母质中继承的土壤 Cd、Cu、Pb 和 Zn 由于粘土矿物的高表面积和负电荷而优先积累在土壤粘粒组分中。这也解释了尽管横县土壤的有机质含量高于温岭土壤,但并未表现出与重金属更高的相关性。因此,横县地质高背景土壤中 Cd、Cu、Hg、

Pb 和 Zn 与铁氧化物和粘土矿物的相关性是主要的光谱预测机制。

如前所述,温岭土壤中重金属元素的积累是主要由人为因素引起的,而横县土壤重金属的富集则主要受成土母质和风化作用影响。温岭土壤 Cd、Cu、Pb 和 Zn 之间呈正相关,横县土壤 As、Cd、Cr、Ni、Pb 和 Zn 之间呈正相关,证实了它们的来源可能相似 (Mico et al., 2006)。温岭土壤重金属和有机质之间的相关性不强,可能是由于外部污染输入时间短,重金属与有机质没有发生充分结合 (Malley, 1997)。在土壤成分方面,横县土壤中铁氧化物和粘土矿物的含量均高于温岭土壤,可能是重金属元素与次生矿物组分高度正相关的原因之一。总的来说,本研究中自然来源的重金属与人为来源相比,倾向于表现出与铁氧化物和粘土矿物等光谱活性组分更强的相关性,从而使得模型预测准确度更高。这一发现有助于增进 Vis-NIR 反射光谱在地质高背景土壤重金属含量预测中的应用。

#### 4.2 土壤pH值的光谱预测机制

土壤酸度主要取决于土壤中的矿物组分和有机质 (Janik et al., 1998)。红壤和黄壤中的铁铝氧化物能对土壤酸化起到抑制作用 (徐仁扣, 2015)。此外,土壤中碳酸盐矿物的存在也能提升土壤的酸碱缓冲性。温岭土壤 pH 值与 CaO 和 MgO 呈正相关,

钙和镁是方解石、白云石等碳酸盐矿物的主要组成元素，故可以认为温岭土壤 pH 值主要受碳酸盐矿物控制。横县土壤 pH 值与 CaO 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的正相关性显著，说明与碳酸盐矿物和铁氧化物有关。如图 3 所示，温岭和横县土壤光谱中都显示有碳酸盐矿物和铁氧化物的特征吸收峰，两地的 pH 值光谱模型也都表现出了较好的预测效果。因此，横县和温岭土壤 pH 值的光谱预测机制主要是与碳酸盐矿物或铁氧化物的正相关关系。

研究表明，土壤 pH 值的光谱预测机制在不同土壤类型之间是不一致的 (Soriano-Disla et al., 2014)。许多学者将光谱模型对土壤 pH 值的成功预测归因于与土壤粘粒含量之间的正相关关系，而铁氧化物、次生碳酸盐和粘土矿物是土壤粘粒的主要成分。Wetterlind 等 (2010) 认为光谱预测土壤 pH 值的结果受到粘粒组分和碳酸盐矿物的影响。Xie 等 (2012) 提出，水和粘土矿物的特征波段 (1400 nm、1900 nm、2210 nm 和 2350 nm) 对光谱预测土壤 pH 值有很大贡献。Kopačková 等，(2017) 发现土壤 pH 值与铁氧化物特征波段 (400~530 nm 和 820~1000 nm) 显示出强相关性。此外，Terra 等 (2015) 认为有机质是光谱预测土壤 pH 值的主要影响因素。也有学者发现，土壤 pH 值与光谱活性组分并无显著相关性，因此不能被成功预测 (Zornoza et al., 2008; Kuang and Mouazen, 2011)。由于土壤 pH 值与光谱活性组分的间接关系在不同土壤类型或不同区域土壤存在差异，使光谱经验预测模型具有区域依赖性 (夏学齐等, 2009)。因此我们建议，在今后使用 Vis-NIR 光谱预测土壤 pH 值时必须考虑土壤类型的差异，采用当地土壤作为建模样本是必要的。

#### 4.3 土壤重金属污染风险的光谱预测分类

土壤重金属的总含量高并不一定代表着污染风险严重，还需要结合土壤 pH 值来评估其生物有效性。通常情况下，酸性土壤为大多数重金属的活化提供了适宜的条件，可以提高其生物有效性 (Tu et al., 2011)。土壤中的 As 是一个例外，在碱性条件下可能更具活性和毒性 (Pallottino et al., 2018)。我们利用光谱模型对 GB15618-2018 规定的土壤重金属污染风险进行预测分类。土壤污染风险可分为三个类别，分别记为“优先保护类”、“安全利用类”

和“严格管控类”，风险等级逐渐提高。土壤样品分类取决于土壤 pH 值、重金属总含量、筛选值和管制值。首先根据化学测试数据，对土壤样品进行污染风险分类；然后使用最佳光谱模型预测的土壤 pH 值和重金属含量对它们进行再次分类；最后计算并比较了光谱模型在每个风险类别中的分类准确度和总体样本分类准确度。

温岭土壤主要污染元素 Cd 和 Cu 的光谱预测分类效果如图 5 所示。根据表 5，土壤 Cd 和 Cu 污染风险光谱预测分类的总体样本准确度分别为 75.0% 和 82.3%，其中优先保护类的准确度分别为 76.6% 和 85.1%，安全利用类的准确度分别为 74.5% 和 74.4%，Cd 严格管控类的 5 个样品未能准确识别。对于 Zn 分类的总体准确度为 96.7%，其中安全利用类的准确度不高 (23.1%)，这可能与该类样本数较少有关。对于 As、Cr、Hg、Ni 和 Pb，样本大多属于优先保护类，光谱预测分类的总体准确度等于或接近 100%。

横县土壤主要污染元素 As 和 Cd 的光谱预测分类效果如图 5 所示。根据表 5，土壤 As 和 Cd 污染风险光谱预测分类的总体样本准确度分别为 84.4% 和 80.0%，其中优先保护类的准确度分别为 72.0% 和 75.0%，安全利用类的准确度分别为 93.0% 和 85.7%，As 严格管控类的准确度为 62.5%，Cd 严格管控类无法识别。对于 Cr、Zn、Cu、Pb 和 Ni 分类的总体准确度分别为 88.9%、81.1%、93.3%、93.3% 和 96.7%，其中优先保护类的准确度都大于 80%，Cr 和 Zn 安全利用类样本数量相对较多 (超过 20 个)，分类准确度也较高 ( $\geq 70\%$ )。对于 Hg，样本都属于优先保护类，光谱预测分类的准确度为 100%。

基于对土壤重金属含量和 pH 值的预测，Vis-NIR 反射光谱模型对人为污染土壤和地质高背景土壤的重金属污染风险的分类结果总体上令人满意。当然，本研究只进行了室内实验，野外实地高光谱遥感应用于土壤重金属污染风险分类工作仍需进一步探索。

## 5 结论

浙江温岭地区人为污染土壤重金属含量的光谱预测 RPD 值大小顺序为：As (2.03)、Pb (1.48)、



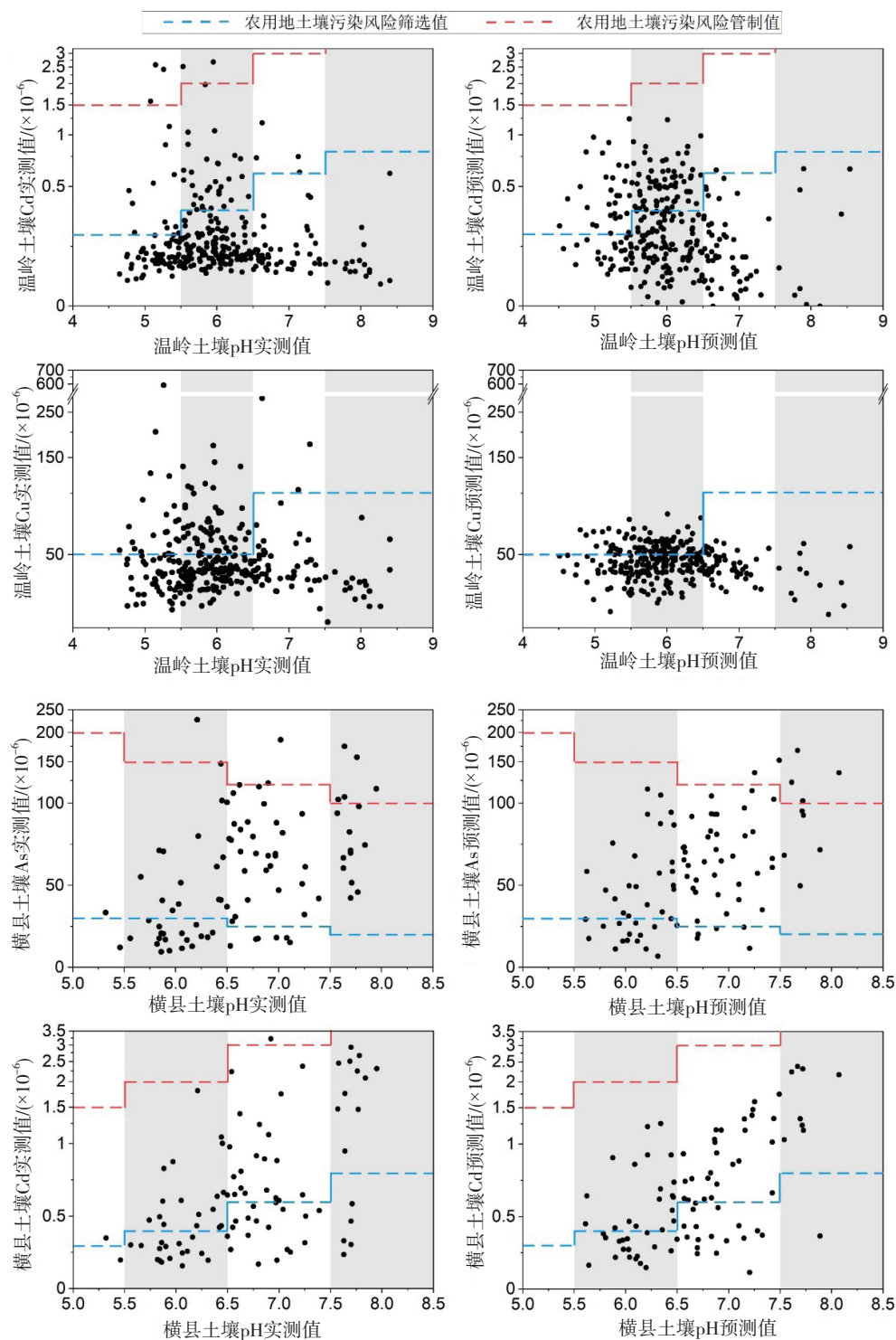


图5 温岭和横县土壤主要污染元素的光谱模型预测分类效果图

Fig. 5 Spectral classification results for soil heavy metal contamination risk of the major pollutants in Wenling and Hengxian soils

Zn (1.27)、Ni (1.24)、Cd (1.23)、Cu (1.19)、Cr (1.13) 和 Hg (1.13)。广西横县地区地质高背景土壤重金属含量的光谱预测 RPD 值大小顺序为: Ni (2.64)、Cr (2.30)、As (1.98)、Cd (1.93)、Pb

(1.74)、Zn (1.63)、Cu (1.56) 和 Hg (1.23)。两地土壤光谱预测 As、Cr 和 Ni 的机制都是与铁氧化物的相关性; 预测 Cd、Cu、Hg、Pb 和 Zn 的机制则不同, 分别取决于有机质 (温岭) 和铁铝氧化物 (横

表5 土壤重金属污染风险的光谱预测分类结果  
Table 5 Spectral classification results for soil heavy metal contamination risk

重金属	优先保护类			安全利用类			严格管控类			总体样本		
	No	Ne	Ac/%	No	Ne	Ac/%	No	Ne	Ac/%	No	Ne	Ac/%
温岭												
As	300	300	100	0	0	—	0	0	—	300	300	100
Cd	248	190	76.6	47	35	74.5	5	0	0	300	225	75.0
Cr	300	300	100	0	0	—	0	0	—	300	300	100
Cu	222	189	85.1	78	58	74.4	—	—	—	300	247	82.3
Hg	298	298	100	1	0	0	1	0	0	300	298	99.3
Ni	298	298	100	2	0	0	—	—	—	300	298	99.3
Pb	298	298	100	2	1	50.0	0	0	—	300	299	99.7
Zn	287	287	100	13	3	23.1	—	—	—	300	290	96.7
横县												
As	25	18	72.0	57	53	93.0	8	5	62.5	90	76	84.4
Cd	40	30	75.0	49	42	85.7	1	0	0	90	72	80.0
Cr	65	57	87.7	25	23	92.0	0	0	—	90	80	88.9
Cu	83	83	100	7	1	14.3	—	—	—	90	84	93.3
Hg	90	90	100	0	0	—	0	0	—	90	90	100
Ni	87	86	98.9	3	1	33.3	—	—	—	90	87	96.7
Pb	84	84	100	6	0	0	0	0	—	90	84	93.3
Zn	70	59	84.3	20	14	70.0	—	—	—	90	73	81.1

No：通过化学实测值分类到各个污染风险类别的样品数；Ne：通过光谱预测值分类，与原始化学实测值分类结果一致的样品数；Ac：光谱预测分类准确度，即为：Ne/No

县)。温岭和横县土壤pH值的光谱模型效果较好(RPD>1.6)，预测机制是与碳酸盐矿物或铁氧化物的相关性。

本文利用光谱模型对土壤重金属含量和 pH 值的预测，基本实现了对土壤重金属污染风险类别的划分。对于土壤中超标率高的元素，光谱预测分类的总体准确度在 75.0%~84.4% 之间；对于超标率中等的元素，光谱预测分类的总体准确度在 81.1%~96.7% 之间；对于基本不超标的元素，样本大多属于优先保护类，光谱预测分类的总体准确度等于或接近 100%。因此，Vis-NIR 反射光谱模型对地质高背景地区和人为污染地区的土壤重金属污染风险进行预测分类总体是可行的，这有助于实现“土十条”规定的大面积土壤污染调查和农用地分类管理。

参考文献 (References):

生态环境部，国家市场监督管理总局. 2018. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行) GB 15618-2018[S].  
国家环境保护局，中国环境监测总站. 1990. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京：中国环境科学出版社.  
环境保护部，国土资源部. 2014. 全国土壤污染状况调查公报[R].  
吴昫昭. 2005. 南京城郊农业土壤重金属污染的遥感地球化学基础研究[D]. 南京：南京大学.  
夏学齐，季峻峰，陈骏，等. 2009. 土壤理化参数的反射光谱分析

[J]. 地学前缘, 16: 354-362.  
徐仁扣. 2015. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. 土壤, 47: 238-244.  
赵科理，傅伟军，叶正钱，等. 2016. 电子垃圾拆解区土壤重金属空间异质性及分布特征[J]. 环境科学, 37: 3151-3159.  
Acosta J A, Mart ínez-Mart ínez S, Faz A, et al. 2011. Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials [J]. Geoderma, 161: 30-42.  
Antoniadis V, Levizou E, Ok Y S, et al. 2017. Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation-A review [J]. Earth-Science Reviews, 171: 621-645.  
Chang C W, Laird D A, Mausbach M J, et al. 2001. Near infrared reflectance spectroscopy-Principal components regression analyses of soil properties [J]. Soil Science Society of America Journal, 65: 480-490.  
Chen H, Teng Y, Lu S, et al. 2015. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China [J]. Science of the Total Environment, 512-513: 143-153.  
Chen T, Chang Q, Liu J, et al. 2016. Identification of soil heavy metal sources and improvement in spatial mapping based on soil spectral information: A case study in northwest China [J]. Science of the Total Environment, 565: 155-164.  
Cheng H, Shen R, Chen Y, et al. 2019. Estimating heavy metal concentrations in suburban soils with reflectance spectroscopy [J]. Geoderma, 336: 59-67.  
Choe E, van der Meer F, van Ruitenbeek F, et al. 2008. Mapping of heavy metal pollution in stream sediments using combined geochemistry, field spectroscopy, and hyperspectral remote sensing: A case study of the Rodalquilar mining area, SE Spain [J]. Remote Sensing of Environment, 112: 3222-3233.  
Frank R, Denk M, Müller I, et al. 2017. Prediction of soil parameters

- using the spectral range between 350 and 15,000 nm: A case study based on the Permanent Soil Monitoring Program in Saxony, Germany [J]. *Geoderma*, 315: 188–198.
- Hong Y, Shen R, Cheng H, et al. 2019. Estimating lead and zinc concentrations in peri-urban agricultural soils through reflectance spectroscopy: Effects of fractional-order derivative and random forest [J]. *Science of the Total Environment*, 651: 1969–1982.
- Janik L J, Merry R H and Skjemstad J O. 1998. Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? [J]. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 38: 681–696.
- Jia Z Y, Wang J X, Zhou X D, et al. 2020. Identification of the sources and influencing factors of potentially toxic elements accumulation in the soil from a typical karst region in Guangxi, Southwest China [J]. *Environmental Pollution*, 256: 113505.
- Kemper T and Sommer S. 2002. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 36: 2742–2747.
- Kooistra L, Wehrens R, Leuven R S E W, et al. 2001. Possibilities of visible-near-infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains [J]. *Analytica. Chimica. Acta*, 446: 97–105.
- Kopačková V, Ben-Dor E, Carmon N, et al. 2017. Modelling diverse soil attributes with Visible to Longwave Infrared Spectroscopy using PLSR employed by an automatic modelling engine [J]. *Remote Sensing*, 9: 134.
- Kuang B and Mouazen A M. 2011. Calibration of visible and near infrared spectroscopy for soil analysis at the field scale on three European farms [J]. *European Journal of Soil Science*, 62: 629–636.
- Ma Q, Zhao W F, Guan D X, et al. 2020. Comparing  $\text{CaCl}_2$ , EDTA and DGT methods to predict Cd and Ni accumulation in rice grains from contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 260: 114042.
- Malley D. 1997. Use of near-infrared reflectance spectroscopy in prediction of heavy metals in freshwater sediment by their association with organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 31: 3461–3467.
- Manley M. 2014. Near-infrared spectroscopy and hyperspectral imaging: non-destructive analysis of biological materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 43: 8200–8214.
- Micó C, Recatalá L, Peris M, et al. 2006. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis [J]. *Chemosphere*, 65: 863–872.
- Mulder V L, de Bruin S, Schaepman M E, et al. 2011. The use of remote sensing in soil and terrain mapping—A review [J]. *Geoderma*, 162: 1–19.
- Nawar S, Cipullo S, Douglas R, et al. 2019. The applicability of spectroscopy methods for estimating potentially toxic elements in soils: state-of-the-art and future trends [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 120–127.
- Pallottino F, Stazi S R, D'Annibale A, et al. 2018. Rapid assessment of As and other elements in naturally-contaminated calcareous soil through hyperspectral VIS–NIR analysis [J]. *Talanta*, 190: 167–173.
- Pandit C M, Filippelli G M and Li L. 2010. Estimation of heavy-metal contamination in soil using reflectance spectroscopy and partial least-squares regression [J]. *International Journal of Remote Sensing*, 31: 4111–4123.
- Shi T, Chen Y, Liu Y, et al. 2014. Visible and near-infrared reflectance spectroscopy—An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 265: 166–176.
- Song Y, Li F, Yang Z, et al. 2012. Diffuse reflectance spectroscopy for monitoring potentially toxic elements in the agricultural soils of Changjiang River Delta, China [J]. *Applied Clay Science*, 64: 75–83.
- Soriano-Disla J M, Janik L, McLaughlin M J, et al. 2013. The use of diffuse reflectance mid-infrared spectroscopy for the prediction of the concentration of chemical elements estimated by X-ray fluorescence in agricultural and grazing European soils [J]. *Applied Geochemistry*, 29: 135–143.
- Soriano-Disla J M, Janik L J, Viscarra Rossel R A, et al. 2014. The performance of visible, near-, and mid-infrared reflectance spectroscopy for prediction of soil physical, chemical, and biological properties [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 49: 139–186.
- St. Luce M, Ziadi N, Gagnon B, et al. 2017. Visible near infrared reflectance spectroscopy prediction of soil heavy metal concentrations in paper mill biosolid- and liming by-product-amended agricultural soils [J]. *Geoderma*, 288: 23–36.
- Stenberg B, Viscarra Rossel R A, Mouazen A, et al. 2010. Chapter five-visible and near infrared spectroscopy in soil science [J]. *Advances in Agronomy*, 107: 163–215.
- Terra F S, Demattê J A M, Viscarra Rossel R A. 2015. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis–NIR and mid-IR reflectance data [J]. *Geoderma*, 255–256: 81–93.
- Tu C, He T, Liu C, et al. 2011. Accumulation of trace elements in agricultural topsoil under different geological background [J]. *Plant and Soil*, 349: 241–251.
- Tume P, Bech J, Longan L, et al. 2006. Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia, Spain) [J]. *Ecological Engineering*, 27: 145–152.
- Viscarra Rossel R A, McGlynn R N and McBratney A B. 2006. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis–NIR diffuse reflectance spectroscopy [J]. *Geoderma*, 137: 70–82.
- Vohland M, Bossung C and Fründ H C. 2009. A spectroscopic approach to assess trace-heavy metal contents in contaminated floodplain soils via spectrally active soil components [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 172: 201–209.
- Wang F, Li C, Wang J, et al. 2017. Concentration estimation of heavy metal in soils from typical sewage irrigation area of Shandong Province, China using reflectance spectroscopy [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 24: 16883–16892.
- Wang F, Gao J and Zha Y. 2018. Hyperspectral sensing of heavy metals in soil and vegetation: Feasibility and challenges [J]. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 136: 73–84.
- Wang J, Cui L, Gao W, et al. 2014. Prediction of low heavy metal concentrations in agricultural soils using visible and near-infrared reflectance spectroscopy [J]. *Geoderma*, 216: 1–9.
- Wen Y, Li W, Yang Z, et al. 2020a. Evaluation of various approaches to predict cadmium bioavailability to rice grown in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China [J]. *Environmental Pollution*, 258: 113645.
- Wen Y, Li W, Yang Z, et al. 2020b. Enrichment and source identification of Cd and other heavy metals in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China [J].



- Chemosphere, 245: 125620.
- Wetterlind J, Stenberg B and Söderström M. 2010. Increased sample point density in farm soil mapping by local calibration of visible and near infrared prediction models [J]. *Geoderma*, 156: 152–160.
- Wu Y, Chen J, Wu X, et al. 2005a. Possibilities of reflectance spectroscopy for the assessment of contaminant elements in suburban soils [J]. *Applied Geochemistry*, 20: 1051–1059.
- Wu Y, Chen J, Ji J, et al. 2005b. Feasibility of reflectance spectroscopy for the assessment of soil mercury contamination [J]. *Environmental Science & Technology*, 39: 873–878.
- Wu Y, Chen J, Ji J, et al. 2007. A mechanism study of reflectance spectroscopy for investigating heavy metals in soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 71: 918–926.
- Xia X Q, Mao Y Q, Ji J F, et al. 2007. Reflectance spectroscopy study of Cd contamination in the sediments of the Changjiang River, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 41: 3449–3454.
- Xie X L, Pan X Z and Sun B. 2012. Visible and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for prediction of soil properties near a copper smelter [J]. *Pedosphere*, 22: 351–366.
- Zhang X, Sun W, Cen Y, et al. 2019. Predicting cadmium concentration in soils using laboratory and field reflectance spectroscopy [J]. *Science of the Total Environment*, 650: 321–334.
- Zornoza R, Guerrero C, Mataix-Solera J, et al. 2008. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 40: 1923–1930.