

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016121301

张永慧, 麻冰涓, 张东, 等. 南太行山山前平原工业园区土壤重金属污染特征及来源[J]. 环境化学, 2017, 36(8): 1821-1830.

ZHANG Yonghui, MA Bingjuan, ZHANG Dong, et al. Contamination and sources of heavy metals in the soils of industrial cluster in piedmont plain of South Taihang Mountain[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(8): 1821-1830.

南太行山山前平原工业园区土壤重金属污染特征及来源*

张永慧¹ 麻冰涓² 张东^{2,3,**} 赵志琦³

(1. 焦作市环境信息中心, 焦作, 450001; 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 为了探究工业园区土壤中重金属污染特征和来源, 分析了南太行山山前平原某工业园区 22 个表层土壤样品以及 2 个区域背景土壤样品. 测试土壤微量重金属元素含量以及土壤总碳(TC)、总氮(TN)和总硫(TS)含量, 借助主成分分析讨论元素相关关系, 利用聚类分析方法讨论受污染土壤的空间分布特征. 结果表明: (1) 区内 22 个土壤中 Cu、Zn、Pb、Ni、Cr、Co、V 和 Sr 等 8 种重金属含量平均值分别为 85.05、161.32、39.51、42.57、90.80、13.79、117.56、173.23 mg·kg⁻¹, 是河南省土壤背景值的 4.3 倍、2.6 倍、1.8 倍、1.5 倍、1.4 倍、1.2 倍、1 倍和 0.96 倍. (2) 区内 22 个土壤中 TC、TN 和 TS 的范围分别为 2.19%—6.32%、0.12%—0.21% 和 0.03%—0.22%, 均值分别为 3.17%、0.17% 和 0.10%. 区内 Co、Ni、V 和 Cr 等重金属元素含量较高的土壤主要分布在区内西南部, 来源包括粉煤灰堆放场扬尘、企业燃煤排放废气等. Cu、Pb 和 Zn 等重金属元素含量较高的土壤主要分布在区内中西部, 来源包括化工厂、冶炼厂排放废气和粉尘等. 土壤重金属 Sr 来自成土母岩中碳酸盐岩. 其余土壤重金属元素受成土母质和工业废气、化学肥料等共同影响.

关键词 土壤重金属, 主成分分析, 聚类分析, 污染来源, 焦作市.

Contamination and sources of heavy metals in the soils of industrial cluster in piedmont plain of South Taihang Mountain

ZHANG Yonghui¹ MA Bingjuan² ZHANG Dong^{2,3,**} ZHAO Zhiqi³

(1. Environmental Information Center of Jiaozuo City, Jiaozuo, 450001, China; 2. School of Environment and Resource, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454000, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang, 550002, China)

Abstract: To elucidate the contamination and sources of heavy metals in industrial cluster soil, 22 surface soil samples from industrial clusters in piedmont plain of South Taihang Mountain and 2 soil samples from background area were investigated. Heavy metals, total carbon (TC), total nitrogen (TN), and total sulfur (TS) were analyzed for soils, principal components analysis (PCA) was used to discuss the relations of the measured parameters, and cluster analysis (CA) was used to discuss the spatial variations of heavy metals in the contaminated soils. The results indicated that the average concentrations for Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Co, V, and Sr in the 22 soil samples were 85.05, 161.32, 39.51, 42.57, 90.80, 13.79, 117.56 and 173.23 mg·kg⁻¹, which were 4.3, 2.6, 1.8, 1.5, 1.4, 1.2, 1 and 0.96 times of the corresponding background values of soil in Henan Province, respectively. Concentrations of TC, TN and TS in the 22 samples ranged from 2.19% to 6.32%,

2016 年 12 月 13 日收稿(Received: December 13, 2016).

* 国家自然科学基金(41573095, 41103053) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41573095, 41103053).

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

Corresponding author, Tel: 13203946590; Email: zhangdong@hpu.edu.cn.

0.12% to 0.21% , and 0.03% to 0.22% , with average values of 3.17% , 0.17% and 0.10% , respectively. Soils with high concentrations of Co , Ni , V and Cr were mainly located in the south-west part of the study area , and the sources of Co , Ni , V and Cr included fly ash and coal burning. Soils with high contents of Cu , Pb and Zn were mainly distributed in the Midwest part and these three metals were derived from waste gas and dusts from chemical plants and metal melting plants. Sr was from carbonate in parent rock. The heavy metals in residual soils were affected not only by parent rock , but also by waste gas and chemical fertilizers.

Keywords: soil heavy metal , principle component analysis (PCA) , cluster analysis (CA) , contamination sources , Jiaozuo City.

土壤是一个动态的系统 ,母岩风化产生土壤 ,同时受到人为活动带来的污染物的影响^[1] .土壤污染给环境质量以及人体健康带来严重风险 ,已成为一个世界关注的话题.土壤中重金属有别于土壤有机污染物和放射性核素 ,它可以长时间保持一定含量 ,不分解^[2] ,其背景含量水平往往受到母岩类型的影响 ,如超基性岩石风化产生的土壤会含有较高含量的 Ni 和 Cr^[11] ,一些重金属 ,如 Co、Cr、Cu、Mn、Mo 和 Zn 对植物或动物健康生长是必须的 ,只有当重金属浓度高时才对生物产生毒性 ,而其他重金属如 As、Cd、Hg、Pb、Tl 和 U 等 ,低剂量就对人体健康、农业以及生态系统等产生有害影响.土壤是重金属长期的“汇” ,接受大气沉降、污水灌溉、化学肥料和人畜粪肥施用以及交通粉尘等^[3-5] ,我国广东省惠州地区^[4]、西安市^[6]、渭南市工业区^[7]、香港地区^[8]、沈阳市工业区^[9]、青藏高原地区^[10]、长春市^[11-12]、合肥市^[13]、上海宝山区^[14]、莱芜市^[15]、北京官厅水库地区^[16] 以及国内其他地区^[17] 均已开展土壤重金属污染源及生态风险评估分析.

作为地方经济增长热点和工业体系发展趋势的工业园区在过去 20 多年内迅猛发展 ,工业园区内企业类型近似 ,同类型污染物集中排放 ,园区内土壤(特别是农田土壤)更易受到重金属污染 ,但目前国内外对城区土壤、农业区土壤重金属研究较多 ,工业园区内土壤重金属污染研究较少.因此本次研究选择南太行山山前平原地带某工业园区土壤为研究对象 ,研究目的包括:(1) 确定工业园区内不同类型土壤中 Cu、Zn、Pb、Ni、Cr、Co、V 和 Sr 等 8 种重金属含量水平;(2) 分析土壤重金属含量与土壤总碳、总氮和总硫之间的关系;(3) 借助多元统计方法区分工业园区内土壤重金属来源 ,并分析重金属污染的空间分布特征.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 研究区概况

研究区位于南太行山区山前平原的焦作市内(图 1) ,市区面积约 405 km² ,人口 90 万左右.区内属于暖温带亚湿润季风气候 ,1951—2010 年多年平均气温 14.2 ℃ ,多年平均降水量 578.4 mm ,多年平均蒸发总量为 993.3 mm^[18] .北部山区广泛出露寒武、奥陶系石灰岩 ,第四系冲洪积物在平原地带分布广泛^[19] ,石炭—二叠系海陆交互碎屑岩隐伏于第四系之下.工业园区面积 21 km² ,累积入住企业 129 家 ,其中规模以上企业 50 家 ,上市(挂牌)企业 5 家 ,该工业园区具有显著的自然特点和产业结构特征.首先工业园区地貌特征主要为山前倾斜平原地带 ,部分属于大沙河冲洪积扇 ,区内构造以断裂为主 ,北部山前为凤凰山正断层 ,断层以北地下水不能有效补给断层以南地下水.工业园区范围内地下水主要接受地表水补给 ,特别是在大沙河冲洪积扇区域 ,含水层以粗粒的砂砾为主 ,地表土壤中重金属污染物容易经雨水冲刷后下渗补给地下水 ,造成地下水重金属污染.其次园区定位为豫西北重要的现代化工产业基地和汽车零部件生产基地 ,河南省太行山山前重工业走廊和焦作中心城区与博爱县城区对接发展的战略支撑点 ,化工企业居多 ,化工产品含盖无水氟化铝、氟化钠、无水氟化氢、钛白粉、硫酸亚铁、硫酸以及环氧树脂等 ,化工园区位于研究区西北部、中西部以及东南部(图 1) ,同时还包括饮料加工园区 ,金属冶炼以及建材等企业园区以及新能源企业园区等(图 1) .园区内排放重金属污染物的企业集中 ,同时北部太行山对污染物扩散起到阻挡作用 ,重金属污染物沉降后更加剧区内土壤重金属污染.因此有必要弄清楚园

区内土壤重金属污染状况, 识别污染来源, 保护区内土壤资源和地下水资源.

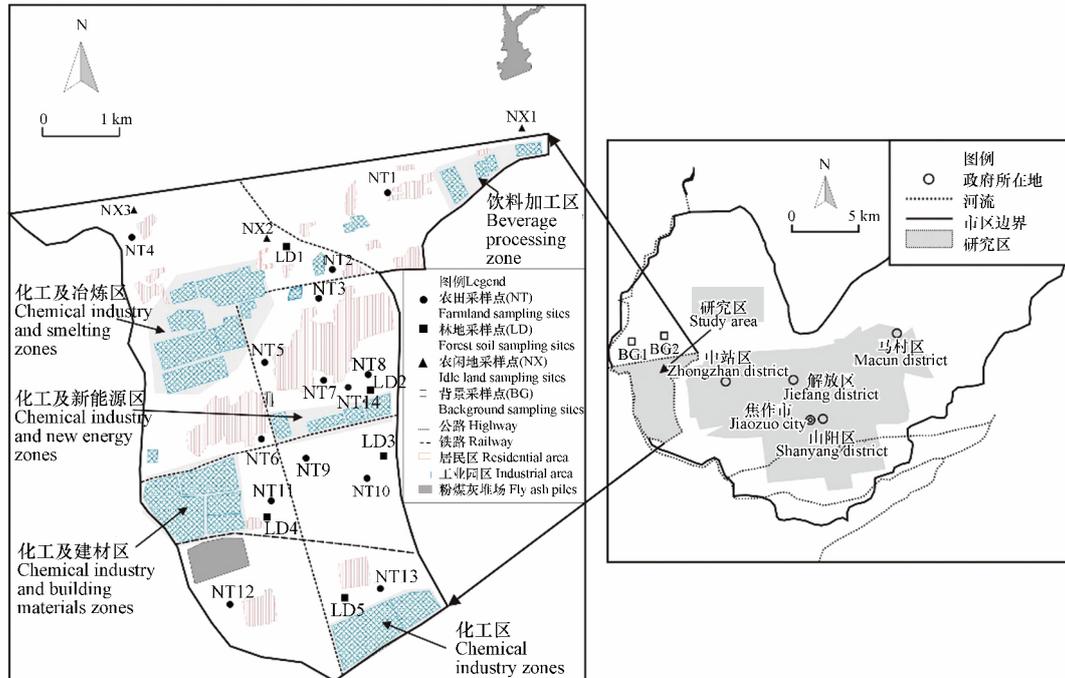


图 1 研究区位置及采样布点图

Fig.1 Location and sampling sites in the study area

1.2 采样与处理方法

工业园区内企业众多, 土壤样品布点时考虑土地利用类型、土地分布以及与企业距离等情况, 采样时远离企业排放口, 避开距离企业较近的地区. 2012年3月至4月间, 在园区内共采集22个土壤样品, 其中农田土壤(NT)14个, 林地土壤(LD)5个, 闲置地土壤(NX)3个, 同时设立2个背景采样点(BG1和BG2)(图1), 位于北部山区, 远离工业区、居民区和道路, 周围1 km范围内无明显人为活动影响. 到达采样现场后, 在一块样地内选择3个采样点, 挖20 cm剖面, 采集表层0—20 cm土壤约2 kg, 与其他2个土壤样品混合后, 用四分法将采集的土壤收集约1 kg, 带回实验室进行分析^[20].

土壤样品自然风干后, 经玛瑙研钵磨细, 分别过10目和200目塑料筛, 其中10目样品用于测定土壤pH值, 200目样品用于土壤重金属全量分析. 准确称量 50 ± 5 mg土壤, 置于干净的30 mL特氟龙烧杯中, 加入3 mL优级纯浓硝酸, 盖上盖子静置8 h, 再加入1 mL优级纯氢氟酸, 盖上盖子, 置于不锈钢钢套内, 拧紧后置于180 °C烘箱内加热24 h, 然后关机自然冷却. 为彻底消除消解中的有机质, 加入1 mL分析纯双氧水, 在100 °C电热板上加盖加热2 h, 再分两次加入1 mL优级纯浓硝酸, 赶出溶液中残留的氢氟酸, 敞盖加热, 至溶液近干. 最后将烧杯中的物质全部转移至50 mL容量瓶内, 用2%稀硝酸定容, 至4 °C冰箱内冷藏待测. 取10 g过10目筛土壤样品, 按照水土比(2.5:1)配置土壤溶液, 磁力搅拌30 min, 静置4 h测定上清液的pH值(SX716, 上海三信).

消解定容后的样品经稀释, 采用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS, Vario)测定其V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Sr和Pb含量. 取10 g过200目筛土壤样品, 采用元素分析仪(Vario EL III, 德国Elementar)测定土壤中TC、TN和TS含量. 土壤重金属含量和pH值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, 土壤元素含量测试在中国地质大学构造与油气资源教育部重点实验室完成.

1.3 数据统计及分析方法

结合土壤pH值、土壤重金属元素含量以及主量元素含量测试结果, 借助SPSS16.0软件做主成分分析(PCA)和聚类分析(CA), 采用旋转极大方差法进行主成分分析, 并统计不同指标之间的相关性、差异性和显著性水平等. 元素空间分布特征图采用Surfer 12.0软件制作, 插值方法采用克里格(Kriging)法.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 研究区土壤重金属含量的描述性统计分析

研究区土壤 pH 值、微量重金属元素含量以及主量元素含量统计如表 1 所示. 其中变异系数 (CV, %) 反映总体样本中各样点之间平均差异程度^[21], pH 值变异系数为 1.92%, 重金属含量变异系数大小顺序依次为 Cu、Pb、Ni、Sr、Cr、Co、Zn 和 V, 其中 Cu、Pb、Ni 和 Sr 变异系数大于 20%, 显示区内土壤中 Cu、Pb、Ni 和 Sr 含量差异较大, 污染程度不同. 土壤中 TC、TN 和 TS 的变异系数分别为 28.46%、15.52%和 47.51%.

表 1 研究区土壤性质及重金属含量统计表

Table 1 Descriptive statistics of soil properties and heavy metal contents in the study area

内容 Content	pH	V/ (mg·kg ⁻¹)	Cr/ (mg·kg ⁻¹)	Co/ (mg·kg ⁻¹)	Ni/ (mg·kg ⁻¹)	Cu/ (mg·kg ⁻¹)	Zn/ (mg·kg ⁻¹)	Sr/ (mg·kg ⁻¹)	Pb/ (mg·kg ⁻¹)	TC/%	TN/%	TS/%
最大值 Maxium	8.27	143.80	146.75	21.88	75.53	220.80	320.40	320.97	85.08	6.32	0.21	0.22
最小值 Minium	7.63	82.87	60.20	8.67	20.25	30.24	106.67	54.29	20.69	2.19	0.12	0.03
平均值 Mean	8.02	117.56	90.80	13.79	42.57	85.05	161.32	173.23	39.51	3.17	0.17	0.10
中间值 Median	8.04	118.00	83.01	13.35	39.65	52.19	152.55	175.92	31.99	3.02	0.17	0.09
变异系数 [*] Coefficient of Variation/%	1.92	12.14	25.88	18.53	31.04	70.97	17.74	27.21	33.64	28.46	15.52	47.51
K-S 检验 Kolmogorov- Smimov test	0.85	0.75	0.90	0.55	0.93	1.35	0.45	0.76	0.99	0.67	0.79	0.78
背景值 BG1	7.71	113.56	70.51	12.76	34.59	105.23	141.89	189.41	34.20	2.82	0.19	0.16
Background BG2	7.78	136.78	65.28	15.83	22.06	112.31	163.03	163.97	31.54	3.13	0.17	0.12
value 河南省**	7.99	118.70	63.20	11.50	27.40	20.00	62.50	180.99	22.3	1.24	0.03	0.01
GB15618—95(III类)	>6.5	—	300	—	200	400	500	—	500	—	—	—

注: * 变异系数(%) = 标准偏差/平均值×100% Coefficient of variation (CV) = Standard deviation (SD) /Mean value ×100%

** 河南土壤背景值中 pH、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn 和 Pb 值来自文献[21], Sr、TC、TN、TS 值来自文献[22]. Background values of pH, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn and Pb of soil in Henan Province are from Ref. [21], and values of Sr, TC, TN, TS are from Ref. [22].

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^[5]. 研究区土壤理化指标 K-S 检验结果的相伴概率值均大于 0.05, 显示这些指标均符合正态分布(表 1).

2.2 研究区土壤微量重金属以及主量元素含量水平

研究区 23 个土壤中 Cu、Zn、Pb、Ni、Cr、Co、V 和 Sr 等 8 种重金属含量平均值分别为 85.05、161.32、39.51、42.57、90.80、13.79、117.56、173.23 mg·kg⁻¹(表 1), 分别是河南省土壤背景值的 4.3 倍、2.6 倍、1.8 倍、1.5 倍、1.4 倍、1.2 倍、1 倍和 0.96 倍. 区内土壤 Cr、Ni、Cu、Zn 和 Pb 含量均低于土壤环境质量(GB15618—1995) III 类标准限值(表 1). 北部太行山区 2 个区域背景土壤重金属含量中 V、Cr、Co、Ni 和 Sr 含量与河南省土壤背景值接近, 但是 Cu、Zn 和 Pb 含量高于河南省土壤背景值(表 1), 同时区域背景土壤 pH 值(7.71 和 7.78) 也低于河南省土壤背景值(7.99), 可能受大气污染物远距离传输的影响. 研究区农田土壤(NT) 土地利用类型的 14 个土壤中 Cu、Zn、Pb、Ni、Cr、Co、V 和 Sr 等 8 种重金属含量平均值分别为 97.43、163.46、43.42、44.15、94.06、14.15、123.43、168.34 mg·kg⁻¹. 除 Sr 外, 其余重金属含量均值均高于林地土壤(LD) 和闲置地土壤(NX) 土地利用类型的土壤重金属含量均值(图 2), 显示农田土壤接受更多重金属输入. LD 和 NX 土地利用类型的土壤重金属含量均值比较发现, LD 土地利用类型的土壤中 Cr、Cu 和 Sr 重金属含量均值较高(图 2), 其余重金属含量均值均低于 NX 土地利用类型的土壤重金属含量均值.

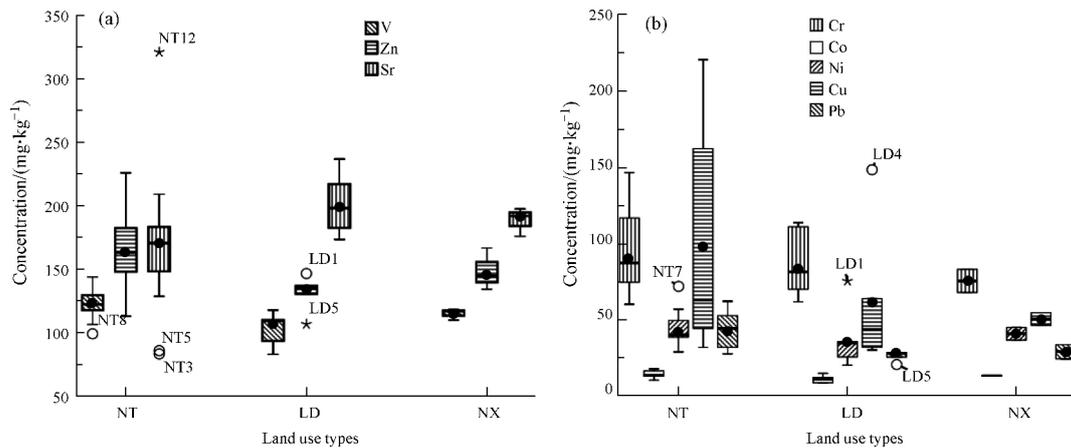


图 2 不同类型土壤重金属含量分布图(NT: 农田土壤; LD: 林地土壤; NX: 闲置土壤)

Fig.2 Distribution of heavy metal contents in different soil types (NT: agriculture soil; LD: forest soil; NX: idle soil)

研究区土壤类型为潮土, 河南省潮土有机碳含量均值为 0.98%^[23], 同时土壤有机碳在土壤总碳中的平均比例为 30.9%, 剩余部分为无机碳组分. 研究区内土壤 TC 含量范围为 2.19%—6.32%, 均值为 3.17%, TN 含量范围为 0.12%—0.21%, 均值为 0.17%, TS 含量范围为 0.03%—0.22%, 均值为 0.10% (表 1). 区内土壤中 TC、TN 和 TS 等主量元素含量平均值分别是河南省土壤背景值的 2.6 倍、5.7 倍和 10 倍. 2 个区域背景土壤主量元素含量均高于河南省土壤背景值, 除 TC 外, TN 和 TS 含量也高于区内 22 个土壤主量元素含量均值 (表 1). 研究区 NT 土地利用类型的土壤中 TC、TN 和 TS 等主量元素含量平均值分别为 3.22%、0.18%、0.11%, 除 TC 外, TN 和 TS 含量均值均高于 LD 和 NX 土地利用类型的土壤主量元素含量均值 (图 3). LD 土地利用类型土壤具有较高的 TC 含量, 和 NX 土地利用类型的土壤主量元素含量均值比较发现, NX 土地利用类型的土壤中 TN 和 TS 含量均值较高 (图 3).

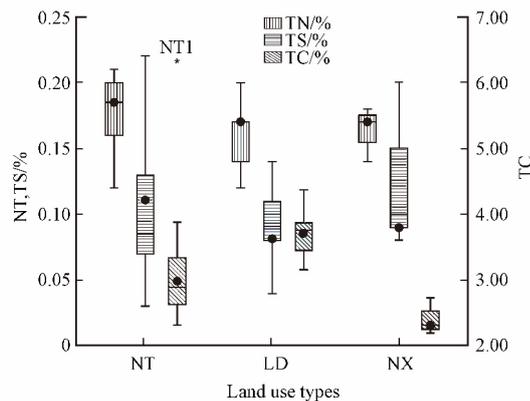


图 3 不同类型土壤主量元素含量分布图(NT: 农田土壤; LD: 林地土壤; NX: 农闲土壤)

Fig.3 Distribution of major element contents in different soil types (NT: agriculture soil; LD: forest soil; NX: idle soil)

2.3 区内土壤重金属元素含量与国内外其他工业园区比较

区内土壤重金属元素含量均值位于国内外工业园区土壤重金属含量均值范围内 (表 2), 陕西渭南工业区土壤重金属 Cu、Zn、Ni、Co 含量均值较低, 而 Cr 和 Pb 含量较高; 沈阳铁西区土壤重金属 Zn 和 Pb 含量较高, 莱芜钢城区土壤重金属含量中等, 印度工业区土壤 Cr、Zn 和 Pb 含量较高. 不同工业区排放重金属企业类型和排放量不同是造成工业区土壤重金属含量差异的主要原因, 如渭南地区化肥厂、化工厂、炼油厂、酿造厂等造成附近土壤中 Cu、Pb、Cr 和 Zn 含量较高^[7], 沈阳铁西区沈阳冶炼厂引起土壤中 Pb、Cu、Zn 含量升高^[9], 印度 Ghaziabad 工业区纺织厂、镀锌以及铅冶炼厂是区内土壤 Cu、Pb 和 Zn 含量升高的重要原因^[24], 印度西部 Gujarat 工业区煤燃烧以及飞灰中 Cr 和 Co 是引起周围土壤 Cr 和 Co 含量升高的重要原因^[25]. 附近洛阳城区土壤中 Zn 和 Pb 含量均值高于本研究区 (表 2), Cr 和 Cu 含量均值相

当,说明城区同样存在引起土壤 Zn 和 Pb 含量升高的人为活动,如汽车尾气等^[17]。

表 2 国内外工业园区土壤重金属含量统计表
Table 2 Statistics of heavy metal contents in industrial areas of different counties

工业区 Industrial Zone	重金属 Heavy metals								文献来源 References
	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb	
焦作工业区	117.56	90.8	13.79	42.57	85.05	161.32	173.23	39.51	本次研究
渭南工业区	77.08	96.99	11.34	25.43	20.88	71.56	—	46.71	文献[7]
沈阳铁西区	—	67.9	—	—	92.46	234.8	—	116.76	文献[9]
莱钢城区	—	77.7	14.5	35.3	30.6	94.1	—	42.8	文献[15]
Ghaziabad(印度)	—	288	—	147	122	187	—	147	文献[24]
Gujarat(印度)	284.8	196.8	45.7	48.0	111	109.4	188.5	—	文献[25]
洛阳城区	—	71.42	—	—	85.4	215.7	—	65.92	文献[17]

2.4 研究区土壤微量元素和主量元素含量相关性分析

研究区土壤不同元素之间 Pearson 相关系数如表 3 所示,可以看出 V 和 Co、Ni、Zn、Pb 之间呈正相关关系($P < 0.01$),Cr 与 Co、Ni 之间呈正相关关系($P < 0.01$),Co 和 Ni、Zn、Pb 之间呈正相关关系($P < 0.01$),Cu 和 Zn、Pb 之间呈正相关关系($P < 0.01$),Zn 和 Pb 之间呈正相关关系($P < 0.01$)。重金属元素之间具有很好的相关性,显示这些金属有共同的来源。结合国内外工业园区土壤重金属研究结果^[7,9,15,24,26],土壤中 Zn、Pb 和 Cu 元素来源一致,往往与企业生产过程中燃煤以及金属冶炼以及施用化学肥料等有关,结合区内企业类型,可能与区内化工厂和冶炼厂排放污染物有关。另外区内存在粉煤灰堆放场,粉煤灰中含有 Cr 和 Ni 重金属元素^[25],粉煤灰扬尘是引起研究区土壤 Cr、Co 和 Ni 等含量升高的重要原因。Sr 和 TC 呈现正相关关系($P < 0.01$),与区内碳酸盐岩分布有关,研究区北部太行山广泛分布石炭-二叠纪灰岩,富含方解石和白云石等碳酸盐矿物,碳酸盐岩富含 Sr、Ba 和 Ca 以及碳元素,方解石中 Sr 主要以替换 Ca 的形式存在于晶格中^[27],再加上碳酸盐岩抗风化能力弱^[28],碳酸盐地区土壤中具有较高的 Sr 含量,同时具有较高的 TC 含量。TN 和 TS 之间相关性较好($P < 0.01$),结合背景采样点 TN 和 TS 含量较高的实际情况,可能与区域大气酸沉降以及农田土壤施入含氮和硫的化学肥料有关。区内土壤 pH 值与重金属 V、Co 和 Pb 含量呈负相关关系($P < 0.05$),显示土壤接受重金属的过程中土壤有酸化的趋势。

表 3 研究区土壤元素含量相关性
Table 3 Correlation between chemical compositions of local soil

元素 Elements	pH	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb	TC	TN
V	-0.45*										
Cr	-0.18	0.50*									
Co	-0.50*	0.95**	0.59**								
Ni	-0.24	0.60**	0.80**	0.72**							
Cu	0.11	0.26	0.46*	0.32	0.34						
Zn	-0.16	0.74**	0.52**	0.74**	0.49*	0.58**					
Sr	0.04	-0.31	-0.52**	-0.22	-0.36	-0.16	-0.20				
Pb	-0.41*	0.67**	0.35	0.72**	0.30	0.58**	0.70**	0.02			
TC	-0.33	-0.19	-0.25	-0.05	-0.19	-0.09	-0.25	0.69**	0.17		
TN	-0.25	0.07	-0.19	0.05	-0.16	-0.20	-0.16	-0.30	-0.05	-0.09	
TS	-0.36	0.01	-0.09	0.09	-0.22	-0.18	-0.01	-0.12	0.14	0.03	0.62**

注: * 代表 0.05 置信水平; ** 代表 0.01 置信水平。

Note: * express when confidence (double) measurement of 0.05, a significant correlation; ** express when confidence (double) measurement of 0.01, a significant correlation.

2.5 研究区土壤元素含量主成分分析和聚类分析

2.5.1 研究区土壤元素含量主成分分析

SPSS 主成分分析表明, KMO(Kaiser-Meyer-Olkin) 值为 0.555, 接近 0.6, 说明研究区土壤分析数据适

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^[29]。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 82.643(表 4)。主成分 1 包括 Co、Ni、V 和 Cr 等 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^[25]以及工业区内污染分布特征,这些金属可能与粉煤灰堆放场扬尘、企业燃煤排放废气等有关。主成分 2 包括 Cu、Pb 和 Zn 等 3 个重金属元素,三者来源一致,结合前人研究^[7,9,15,24],显示区内化工厂、冶炼厂排放废气和粉尘对周围土壤重金属的影响。主成分 3 包括 Sr 和 TC,显示区域碳酸盐岩地质背景的控制作用。主成分 4 包括 TS 和 TN,显示区域大气酸沉降以及化学肥料等的共同影响。

表 4 方差极大法旋转后的主成分分析结果

Table 4 Results of Principal Component Analysis rotated by varimax

变量 Variables	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
Co	0.844	0.448	0.006	0.122	0.928
Ni	0.820	0.129	-0.273	-0.297	0.852
V	0.782	0.430	-0.095	0.134	0.824
Cr	0.683	0.253	-0.404	-0.242	0.752
pH	-0.665	0.076	-0.387	-0.454	0.804
Cu	0.052	0.834	-0.162	-0.237	0.781
Pb	0.422	0.797	0.259	0.160	0.905
Zn	0.456	0.772	-0.150	-0.037	0.828
TC	0.018	-0.072	0.908	-0.007	0.829
Sr	-0.298	0.005	0.851	-0.201	0.854
TS	-0.015	0.032	0.016	0.878	0.772
TN	-0.022	-0.128	-0.191	0.858	0.789
特征值 Eigenvalues	3.384	2.421	2.098	2.015	—
贡献率 Contribution rate /%	28.199	20.172	17.481	16.791	—
累积贡献率 Cumulative contribution rate /%	28.199	48.372	65.852	82.643	—
KMO=0.555; Bartlett 的 304 球形度检验 Sig=0.000					
Kaiser-Mayer-Olkin value=0.555; Bartlett's 304 sphericity test significance = 0.000.					

2.5.2 研究区土壤元素含量聚类分析

聚类方法采用离差平方和法,计算样本距离选择欧式距离平方方法^[30],对土壤分析数据进行 Q 型聚类,结果如图 4 所示。Q 型聚类结果将研究区土壤样品主要分为两类,其中第 I 类包含 5 个样品,第 II 类可以分为两个小类,其中 II₁类包含 13 个样品,II₂类包含 4 个样品。

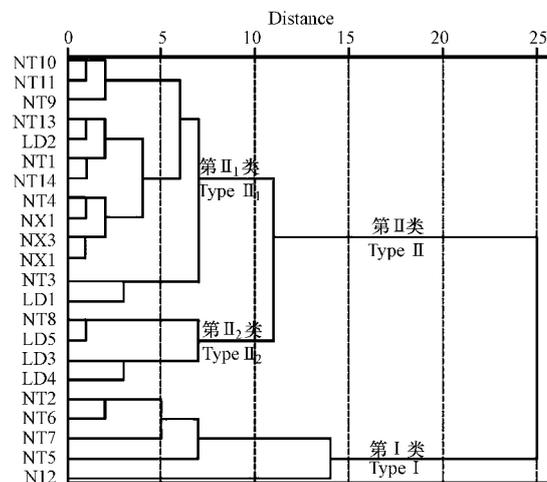


图 4 Q 型样本聚类结果

Fig.4 The result of Q-cluster analysis for samples

3 类样品元素含量均值分布情况如表 5 所示,其中第 I 类包含 5 个土壤样品,pH 均值为 7.88,同时具有较高的 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Pb、TN 和 TS 含量均值,这些样品可能受到区内工业企业排放的废气或粉尘等的影响较大.结合实地调查情况,NT12 紧邻粉煤灰堆放场(图 1),采样过程中表层土壤浮灰约 10 cm,该粉煤灰中含有大量的重金属,长时间淋溶作用下,重金属容易迁移到下覆土壤中.NT2、NT5、NT6 和 NT7 位于研究区中部(图 1),周围企业林立,显示受企业直接污染的影响.第 II₂类包括 4 个土壤样品,主要是 LD 样品,主要分布在研究区右下部,土壤 pH 均值为 8.10,除 Sr 外,其余重金属含量均值较低,显示其受重金属污染较轻.第 II₁类包括 13 个土壤样品,土壤 pH 均值和重金属元素含量位于第 I 类和第 II₂类之间,显示受重金属污染居中的特征,分布最广.

表 5 Q 型聚类样品均值一览表

Table 5 The average results of different types from Q-cluster

分类 Type	pH	C/(mg·kg ⁻¹)								C/%		
		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb	TC	TN	TS
I	7.88	134.77	112.53	16.72	52.05	129.94	185.96	172.42	54.86	3.65	0.17	0.13
II ₁	8.04	117.51	86.72	13.29	43.57	72.33	151.41	178.61	34.21	2.92	0.17	0.09
II ₂	8.10	96.19	75.86	9.74	27.44	60.72	122.96	186.51	26.19	3.65	0.16	0.10

2.6 研究区土壤重金属污染的空间分布特征

结合主成分分析结果,选择受人类活动影响较大的土壤重金属 Pb 和 Zn 做空间分析,其空间分布特征如图 5 所示,可以看出区内土壤 Pb 和 Zn 重金属含量高值区域与污染企业分布比较一致,主要集中在研究区中西和西南部,这里化工和冶炼企业较多(图 1),长期排放含有重金属的粉尘和废气等,是造成区内土壤重金属 Pb 和 Zn 升高的重要原因.另外粉煤灰堆放场也引起附近土壤(NT12)中 Pb 含量升高(图 5a),而工业区东南部和东北部土壤中 Pb 和 Zn 含量普遍较低,受污染较轻.

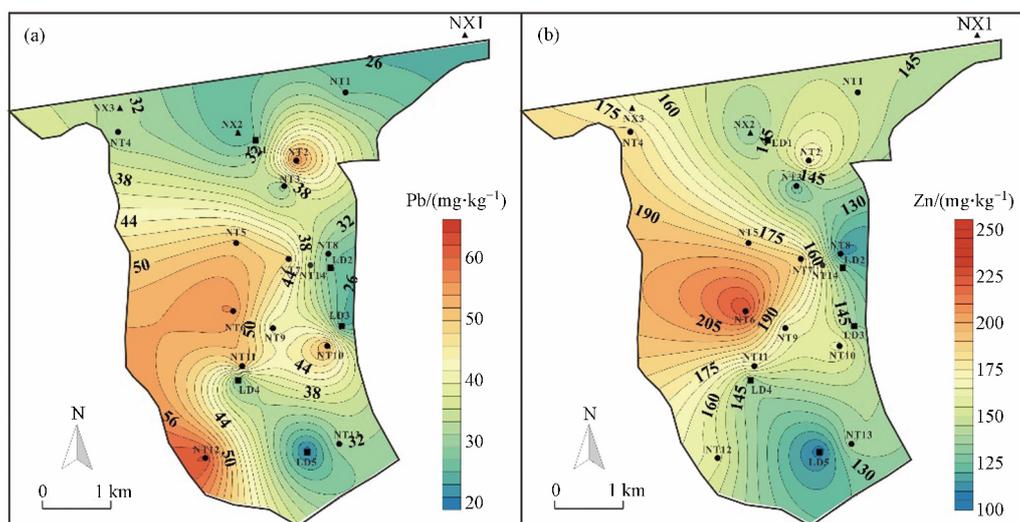


图 5 研究区土壤重金属 Pb(a) 和 Zn(b) 含量的空间分布图

Fig.5 Spatial distribution of heavy metals(a. Pb; b. Zn) in the study area

3 结论(Conclusion)

(1) 研究区土壤重金属含量均值超过河南省土壤背景值,农田土地利用类型的土壤除 Sr 外,其余重金属含量均值高于林地和农闲土地利用类型土壤重金属含量均值.研究区土壤中农田土地类型的土壤具有较高的 TN 和 TS 含量均值,林地土地利用类型土壤具有较高的 TC 含量.

(2) 研究区土壤中重金属来源分为 4 类,分别是粉煤灰堆放场扬尘以及燃煤企业排放的废气、化工以及冶炼企业排放的废气和粉尘、土壤扬尘和施用化学肥料等,其中受粉煤灰堆放场影响的土壤主要分

布在研究区的西南部,受化工、冶炼厂废气影响的土壤主要分布在研究区中西部。

本次研究发现北部太行山背景区土壤中重金属 Pb、Zn 和 Cu 含量较高,结合土壤 TN 和 TS 含量组成特征,说明人类活动排放的废气和粉尘已经对北部太行山表层土壤产生影响,需要引起重视并展开重金属溯源和污染过程研究,确保区域生态环境安全。

参考文献(References)

- [1] ANTIBACHI D, KELEPERTZIS E, KELEPERTSIS A. heavy metals in agricultural soils of the Mouriki-Thiva Area (Central Greece) and environmental impact implications[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2012, 21(4) : 434-450.
- [2] FACCHINELLI A, SACCHI E, MALLEEN L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 114(3) : 313-324.
- [3] 吕建树,张祖陆,刘洋,等.日照市土壤重金属来源解析及环境风险评价[J]. *地理学报*, 2012, 67(7) : 971-984.
LU J S, ZHANG Z L, LIU Y, et al. Sources identification and hazardous risk delineation of heavy metals contamination in Rizhao City [J]. *Acta Geographica Sinica*, 2012, 67(7) : 971-984(in Chinese) .
- [4] CAI L, XU Z, REN M, et al. Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of Huizhou, Guangdong Province, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 78: 2-8.
- [5] MICO C, RECATALA L, PERIS M, et al. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5) : 863-872.
- [6] CHEN X, LU X, YANG G. Sources identification of heavy metals in urban topsoil from inside the Xi'an Second Ringroad, NW China using multivariate statistical methods[J]. *Catena*, 2012, 98: 73-78.
- [7] LI X, FENG L. Multivariate and geostatistical analyzes of metals in urban soil of Weinan industrial areas, Northwest of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 47: 58-65.
- [8] LI X, LEE S, WONG S, et al. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 129: 113-124.
- [9] LI X, LIU L, WANG Y, et al. Heavy metal contamination of urban soil in an old industrial city (Shenyang) in Northeast China [J]. *Geoderma*, 2013, 192: 50-58.
- [10] SHENG J, WANG X, GONG P, et al. Heavy metals of the Tibetan top soils: Level, source, spatial distribution, temporal variation and risk assessment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(8) : 3362-3370.
- [11] SUN C, LIU J, WANG Y, et al. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, Northeast China [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(5) : 517-523.
- [12] 杨忠平,卢文喜,刘新荣,等.长春市城区表层土壤重金属污染源解析[J]. *城市环境与城市生态*, 2009, 22(5) : 29-33.
YANG Z P, LU W X, LIU X Y, et al. Sources identification of heavy metals in urban soil of Changchun based on principal component analysis [J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2009, 22(5) : 29-33(in Chinese) .
- [13] 李增福,朱继业,王腊春.合肥市城市土壤重金属元素含量及空间分布特征[J]. *城市环境与城市生态*, 2009, 22(3) : 24-27.
LI Z F, ZHU J Y, WANG L C. Heavy metal contents and their spatial distribution in urban soil of Hefei City [J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2009, 22(3) : 24-27(in Chinese) .
- [14] 谢小进,康建成,李卫江,等.上海宝山区农用土壤重金属分布与来源分析[J]. *环境科学*, 2010, 31(3) : 768-774.
XIE X J, KANG J C, LI W J, et al. Analysis on heavy metal concentrations in agricultural soils of Baoshan, Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2010, 31(3) : 768-774(in Chinese) .
- [15] 戴彬,吕建树,战金成,等.山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价[J]. *环境科学*, 2015, 36(2) : 507-515.
DAI B, LV J S, ZHAN J C, et al. Assessment of sources, spatial distribution and ecological risk of heavy metals in soils in a typical industry-based city of Shandong Province, Eastern China [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(2) : 507-515(in Chinese) .
- [16] XU L, WANG T, LUO W, et al. Factors influencing the contents of metals and As in soils around the watershed of Guanting Reservoir, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(3) : 561-568.
- [17] WEI B, YANG L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China [J]. *Microchemical Journal*, 2010, 94(2) : 99-107.
- [18] 杜琼,张勇.焦作市 1951-2010 年气候变化特征分析[J]. *人民黄河*, 2014, 36(1) : 61-64.
DU Q, ZHANG Y. Characteristics of climate change of Jiaozuo City in 1951-2000 [J]. *Yellow River*, 2014, 36(1) : 61-64(in Chinese) .
- [19] 林云,潘国营,靳黎明,等.氢氧稳定同位素在新乡市地下水研究中的应用[J]. *人民黄河*, 2007, 29(10) : 53-54.
LIN Y, PAN G Y, JI L M, et al. The application of hydrogen and oxygen isotopes in groundwater in Xinxiang City [J]. *Yellow River*, 2007, 29(10) : 53-54(in Chinese) .
- [20] 曹宏杰,王立民,罗春雨,等.三江平原地区农田土壤中几种重金属空间分布状况[J]. *生态与农村环境学报*, 2014, 30(2) : 155-161.

- CAO H J, WANG L M, LUO C Y, et al. Spatial distribution of heavy metals in agricultural soil in Sanjiang Plain [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2014, 30(2): 155-161(in Chinese).
- [21] 邵丰收, 周皓韵. 河南省主要元素的土壤环境背景值[J]. *河南农业*, 1998, 8(10): 29.
SHAO F S, ZHOU H Y. Background values of major elements of soil in Henan Province [J]. *Henan Agriculture*, 1998, 8(10): 29(in Chinese).
- [22] 盛奇, 王恒旭, 胡永华, 等. 黄河流域河南段土壤背景值与基准值研究[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(18): 8647-8650, 8668.
SHENG Q, WANG H X, HU Y H, et al. Study on soil background value and references value in Henan section of Yellow River [J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2009, 37(18): 8647-8650, 8668(in Chinese).
- [23] 于建军, 杨锋, 吴克宁, 等. 河南省土壤有机碳储量及空间分布[J]. *应用生态学报*, 2008, 19(5): 1058-1063.
YU J J, YANG F, WU K N, et al. Soil organic carbon storage and its spatial distribution in Henan Province [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(5): 1058-1063(in Chinese).
- [24] CHABUKDHARA M, NEMA A K. Heavy metals assessment in urban soil around industrial clusters in Ghaziabad, India: Probabilistic health risk approach [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2013, 87: 57-64.
- [25] KRISHNA A, GOVIL P. Soil contamination due to heavy metals from an industrial area of Surat, Gujarat, Western India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, 124(1-3): 263-275.
- [26] 刘勇, 岳玲玲, 李晋昌. 太原市土壤重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(6): 1285-1293.
LIU Y, YUE L L, LI J C. Evaluation of heavy metal contamination and its potential ecological risk to the soil in Taiyuan, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(6): 1285-1293(in Chinese).
- [27] 贺秀斌. 微量元素锶及其同位素的地球化学研究与应用前景[J]. *地球科学进展*, 1997, 12(1): 15-19.
HE X B. Recent advances in the trace element and isotopic geochemistry of strontium and the application perspectives [J]. *Advance in Earth Science*, 1997, 12(1): 15-19(in Chinese).
- [28] 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 elements os soils in China [J]. *Journal of Environmental Science*, 1991, 12(4): 12-19(in Chinese).
- [29] 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: 210-255.
SONG Z G, XIE L L, HE X H. SPSS 16.0 Guide to Data Analysis [M]. Beijing: Posts & Telecom Press, 2008: 210-255(in Chinese).
- [30] KOH D C, KIM E Y, RYU J S, et al. Factors controlling groundwater chemistry in an agricultural area with complex topographic and land use patterns in mid-western South Korea [J]. *Hydrological Processes*, 2009, 23(20): 2915-2928.