

## 雄安新区土壤重金属和砷元素空间分布特征及源解析

董燕, 孙璐, 李海涛, 张作辰, 张源, 李刚, 郭小彪

### Sources and spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils from Xiongan New Area, China

DONG Yan, SUN Lu, LI Haitao, ZHANG Zuo Chen, ZHANG Yuan, LI Gang, and GUO Xiaobiao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202006034>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 承德市土壤重金属空间结构与分布特征

Spatial structure and distribution characteristics of heavy metals in the soil in Chengde

安永龙, 万利勤, 李霞, 殷志强, 卫晓峰, 何泽新, 贾凤超 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 119–131

#### 雄安多要素城市地质标准体系研究

A study of the multi-factor urban geology standard system in Xiongan New Area

林良俊, 韩博, 马震, 张曦, 李红英, 夏雨波, 郭旭, 裴艳东, 李海涛, 李洪强, 王雨山 水文地质工程地质. 2021, 48(2): 152–156

#### 承德中部土壤-黄芩系统重金属生物有效性及迁移累积特征

Bioaccumulation and translocation characteristics of heavy metals in a soil and *Scutellaria baicalensis* system in Chengde Central Region

贾凤超, 卫晓峰, 孙厚云, 李多杰, 李健 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 142–153

#### 白音诺尔铅锌矿区河流沉积物重金属的形态分布特征

Morphological characteristics of heavy metals in the river sediments in the Baiyinnuoer lead-zinc mining area

余楚, 张翼龙, 李剑锋, 吕敦玉 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 162–162

#### 鄱阳湖平原地下水重金属含量特征与健康风险评估

Health risk assessment of groundwater heavy metal pollution in the Poyang Lake Plain

饶志, 储小东, 吴代赦, 颜春, 陈婷, 何景媛 水文地质工程地质. 2019, 46(5): 31–37

#### 承德市富硒土壤区镉的地球化学特征及生态风险评价

Geochemical characteristics and ecological risk assessment of cadmium in selenium-rich soil of Chengde City in Hebei Province

杨帆, 王京彬, 王晨, 何泽新, 贾凤超, 黄行凯, 张晓敏, 刘卫, 崔晓英 水文地质工程地质. 2020, 47(6): 163–172



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202006034

# 雄安新区土壤重金属和砷元素空间分布特征及源解析

董燕<sup>1,2</sup>, 孙璐<sup>1</sup>, 李海涛<sup>1</sup>, 张作辰<sup>3</sup>, 张源<sup>1</sup>, 李刚<sup>1</sup>, 郭小彪<sup>4</sup>

(1. 中国地质环境监测院, 北京 100081; 2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 3. 中国地质科学院地质力学研究所, 北京 100081; 4. 河北省地质实验测试中心, 河北保定 071052)

**摘要:** 研究雄安新区土壤重金属和砷元素空间分布特征及其来源, 对于支撑新区土地资源和环境管理具有重要意义。基于雄安新区土壤环境调查, 运用地统计学方法和 ArcGIS 技术分析模拟了土壤中 As、Hg、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni、Cr 等 8 种元素空间分布特征, 综合运用空间分析、多元统计学方法和正定因子矩阵模型解析这些元素的主要来源。结果表明: (1) 区内土壤质量总体良好, 4.35% 的土壤样品 Cd 和 Cu 含量超过农用地土壤污染风险筛选值, 但均低于农用地土壤污染风险管控值; 与河北省背景值相比, Cd、Cu、Pb、Zn 和 Hg 存在不同程度中度和显著富集。(2) As、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni、Cr 含量呈现出由北部向南部逐渐增高的趋势, 高值区主要分布在新区西南部; Hg 元素分布分散, 高值区主要分布在城镇及工业企业周边。(3) 不同土地利用类型土壤剖面重金属和砷元素垂向分布受 pH 值、有机碳和铁铝氧化物等理化性质影响显著。(4) 研究区土壤重金属和砷元素富集受人类活动影响明显, 人为来源贡献率达 67.12%, Hg 元素主要来源于人为排放的大气沉降富集, As 元素富集受到废渣堆放和利用的影响, Cd、Cu、Pb 和 Zn 元素富集受工业生产、污水灌溉以及尾气排放等活动影响。研究成果可为雄安新区合理制定土地资源开发利用和生态保护措施提供技术支撑。

**关键词:** 雄安新区; 土壤重金属; 富集程度; 空间分布; 源解析

中图分类号: X141; P632<sup>+.1</sup>

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2021)03-0172-10

## Sources and spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils from Xiongan New Area, China

DONG Yan<sup>1,2</sup>, SUN Lu<sup>1</sup>, LI Haitao<sup>1</sup>, ZHANG Zuochen<sup>3</sup>, ZHANG Yuan<sup>1</sup>, LI Gang<sup>1</sup>, GUO Xiaobiao<sup>4</sup>

(1. China Institute of Geo-Environment Monitoring, Beijing 100081, China; 2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. Institute of Geomechanics, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081, China; 4. Hebei Research Centre for Geoanalysis, Baoding, Hebei 071052, China)

**Abstract:** Conducting the soil environmental condition survey and accessing the distribution and potential sources of heavy metals and arsenic in soils in Xiongan New Area are of great significance for the land resources and environment management of the district. Based on the data of soil survey samples in the Xiongan New Area, spatial distributions of the elements (As, Hg, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni and Cr) are analyzed and computed by using geostatistics and ArcGIS techniques. A combination of spatial analysis, multivariate statistical analysis, and positive matrix factorization model is used to assess the sources of these elements. The result show that the soil

收稿日期: 2020-06-17; 修订日期: 2020-10-12

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20189142)

第一作者: 董燕(1993-), 女, 硕士, 主要从事水土环境调查研究。E-mail: 1149027233@qq.com

通讯作者: 孙璐(1983-), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事水土环境调查研究。E-mail: sunl@cigem.cn

quality is good and the pollution risk is low. Approximately 4.35% of the soil samples for Cd and Cu have total concentrations higher than the risk screening values for soil contamination of agricultural land, and lower than the risk control values for soil contamination of agricultural land. However, moderate and significant enrichment in Cd, Cu, Pb, Zn and Hg in the surface soils was observed compared with their background values of Hebei province. The contents of As, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni and Cr exhibit a gradually increasing trend from north to south. These elements principally concentrate in the southwest of the study area. The distribution of Hg is relatively dispersed, and the high-values are mainly located in the urban and industrial areas. The vertical distributions of heavy metals and arsenic in soils of different landuse types are dominantly controlled by physicochemical factors such as pH, organic carbon, and Fe/Al oxides. Anthropogenic sources contribute 67.12% of the heavy metal concentrations in soils, indicating the great influence on soil heavy metal accumulation. Hg is dominated by atmospheric deposition related to anthropogenic emissions such as coal combustion and smelting activities. As is principally affected by industrial activities. Cd, Cu, Pb and Zn are influenced by anthropogenic activities such as industrial production, sewage irrigation and vehicle emission.

**Keywords:** Xiongan New Area; soil heavy metal; enrichment degree; spatial distribution; source apportionment

土壤是人类赖以生存的重要资源。近30年来,随着经济社会的快速发展,我国土壤污染呈加剧态势。根据全国土壤环境状况调查报告(2005—2013年),我国土壤环境状况不容乐观,16.1%的土壤样本超过国家二级质量标准,重金属(镉、汞、铅等)和类金属(砷)是影响土壤环境状况的主要污染源<sup>[1-2]</sup>。因此,研究区域土壤重金属和砷元素的空间分布特征及其来源,是制定土地资源开发利用规划、土壤污染风险管控和修复措施的重要基础<sup>[3]</sup>。

在自然界中,土壤重金属和砷元素主要来源于基岩、母质的风化作用,而工矿企业“三废”排放、农药化肥过度施用和污水灌溉、交通运输、城市生活垃圾无序堆放等人类活动加剧了外源重金属和砷元素的输入<sup>[4-5]</sup>。传统的土壤源解析方法主要为多元统计学方法。由于其具有局限性,越来越多研究利用受体模型开展重金属源解析。正定矩阵因子模型(PMF)是基于因子分析改进的新型源解析方法,具有无需事先获取详细的源成分谱、可较好处理缺失及不精确的数据等特点,已被广泛应用至大气、水体和沉积物中污染物的源解析<sup>[6-7]</sup>。因此,将其应用于土壤重金属和砷元素来源研究,具有较好的应用前景。

雄安新区是继深圳经济特区和上海浦东新区之后又一具有全国意义的新区。调查和掌握该地区土壤环境状况,对雄安新区规划建设具有重要意义。前期张秀芝等<sup>[8]</sup>发现白洋淀洼地存在土壤重金属元素地球化学异常。一些学者对安新县—清苑县局部污

染风险高的地区开展了土壤环境质量评价和风险评估<sup>[9-10]</sup>。前人研究为掌握雄安新区土壤环境状况奠定了一定的基础。本文以雄安新区为研究区,分析土壤中As、Hg、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni、Cr等8种元素含量、空间分布和主要来源,以期为雄安新区规划建设、土地资源管理提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

雄安新区位于河北平原中部,行政范围包括河北省雄县、容城、安新三县及周边区域,面积约1770 km<sup>2</sup>。地势西北高、东南低,地面高程5~20 m,地势相对平坦。研究区主要地貌类型为新冲积平原区和冲湖积平原区。新冲积平原区主要位于容城—雄县以北地区,包括故河道高地或微高地小区、扇上平地或缓斜地小区、扇上或扇间洼地小区和河漫滩地小区。冲湖积平原区主要位于安新县大部分地区以及雄县南部区域,包括入湖河口三角洲小区、平地小区和洼地小区(图1)。研究区属暖温带季风型大陆性半湿润半干旱气候,年均气温12.7℃,多年平均降水量500 mm。主要土壤类型为潮土,土壤质地包括黏土、亚黏土以及亚砂土。土地利用类型为耕地、林地、草地、建设用地、地表水和其它等。

### 1.2 样品采集与测试

按照中国地质调查局《多目标地球化学调查规范(1:250000)》,综合考虑研究区地质结构、地貌类

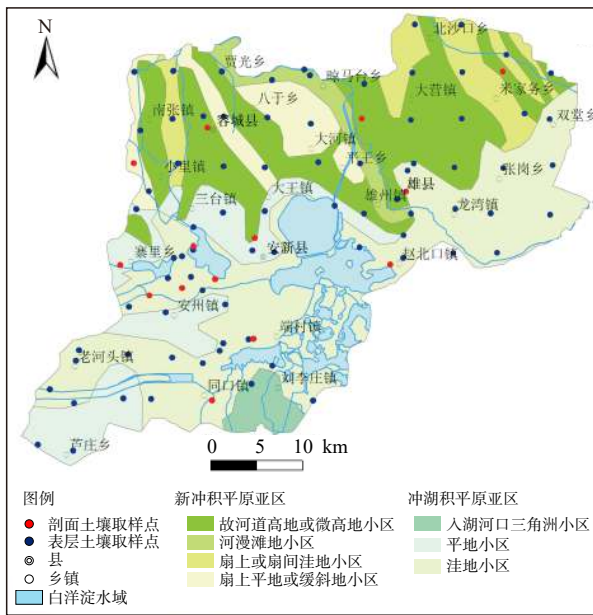


图 1 研究区取样点位置图

Fig. 1 Location of sampling points in the study area

型、土壤类型、植被覆盖、土地利用类型等因素,进行采样点布设,采集土壤表层(0~20 cm)和剖面(0~120 cm)样品。表层土壤采样点按照约 4 km×4 km 的规则网格进行布设,共采集 92 个样品。土壤剖面采样点共布设 14 个,其中城镇用地 3 个、旱田 5 个、水田 6 个(图 1)。剖面采样自下而上分层进行,深度每隔 20 cm 取 1 个样。采样时用 GPS 进行现场定位并记录,每个采样点用“五点法”采集土壤样品,混合均匀后装入布袋,混合后的重量约 1 kg。土壤样品经自然晾干后去除碎片、砾石和植物根等杂物,用研钵磨碎,分别过 10 目和 100 目的筛,干燥保存。测试指标包括土壤 pH 值、土壤有机碳(SOC)、 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ , 以及 As、Hg、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni、Cr 等元素含量。其中, pH 值和 SOC 分别采用 pH 计(ISE)和重铬酸钾容量法(VOL)测定; $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、Cu、Pb、Zn、Ni 和 Cr 采用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定;Cd 采用等离子体质谱法(ICP-MS)测定;As 和 Hg 采用原子荧光光谱法(AFS)测定。实验室质量控制采用国家一级物质分析标准进行精密度和准确度控制,按照试样总数随机抽取 5% 试样,进行重复性检验和异常值重复检查。

### 1.3 数据处理

采用 SPSS19.0 软件对土壤理化性质、重金属和砷元素含量进行统计分析。运用 Arcgis13.0 和 Origin8.0 软件绘制元素空间分布图。利用相关性分析、因子分析和正定矩阵因子模型(PMF)分析土壤重金属和砷

元素来源。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表层土壤理化性质和重金属、砷元素含量

研究区表层土壤理化性质和主要重金属、砷元素含量统计见表 1。土壤 pH 值 8.01~8.90,为碱性土壤。SOC 含量 2.40~19.70 g/kg,  $Al_2O_3$  和  $Fe_2O_3$  含量分别 117.10~160.70 g/kg 和 35.70~75.80 g/kg。对表层土壤理化性质指标、重金属以及砷元素进行统计分析, pH 值、SOC、 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、As、Ni 和 Cr 元素均服从正态分布, Hg、Cd、Cu、Pb、Zn 元素具有较高的正偏度和峰度。对这 5 种重金属元素进行对数转换,均服从对数正态分布或近似对数正态分布。

表层土壤 As、Hg、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni 和 Cr 含量平均值分别为 11.24, 0.044, 0.24, 33.63, 29.47, 88.56, 33.91, 71.12 mg/kg。其中, Zn 和 Cr 含量较高, 约占 8 种金属元素总含量 60% 以上。Hg、Cd、Cu、Pb 元素的变异系数大于 50%, 属于高度变异; As、Zn 变异系数为 20%~50%, 为中等变异; Ni、Cr 变异系数小于 20%。

以《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)(GB 15618—2018)》<sup>[11]</sup> 作为评价标准, 研究区土壤质量总体良好, 大部分土壤样品中重金属和砷元素含量均低于农用地土壤污染风险筛选值, 4.35% 的土壤样品 Cd 和 Cu 含量超过农用地土壤污染风险筛选值, 但均低于农用地土壤污染风险管控值(表 1)。与国内其他重点城市和地区<sup>[1,2,6,13-18]</sup> 进行比较, 研究区土壤 Hg 含量处于较低水平, Cd 含量处于相对较高水平。与河北省土壤背景值<sup>[12]</sup> 相比, Cd、Cu、Pb 和 Zn 平均值分别为背景值的 2.55 倍、1.54 倍、1.37 倍和 1.13 倍 ( $P < 0.05$ ), 超过背景值的比率约为 98.91%、86.96%、81.52% 和 58.70%。表 1 中富集系数(EF)表征土壤重金属和砷元素富集程度, 其中, Hg、Cd、Cu、Pb、Zn 存在中度富集和显著富集, 受到人为影响较为明显; As、Ni 和 Cr 元素整体为弱富集或者不富集。

### 2.2 表层土壤重金属和砷元素空间分布特征

利用 ArcGIS 地统计分析模块对表层土壤 8 种元素含量进行空间分析, 选择确定性空间插值和 Kriging 空间插值中多种插值方法进行交叉验证, 采用平均误差(ME)最接近于 0、均方根误差(RMSE)最小(优先考虑)的原则来确定最优空间插值模型(表 2)。其中, As 和 Hg 最优空间插值法为径向基函数插值法, Cd、Cu、Pb、Zn、Ni 和 Cr 为 Kriging 插值法。

表1 研究区表层土壤理化性质、重金属和砷元素统计

Table 1 Statistics of physical and chemical properties, heavy metals and arsenic in surface soils

元素	As	Hg	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pH值	SOC	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
最小值	6.06	0.016	0.09	17.80	14.80	57.10	21.70	48.30	117.10	8.01	2.40	35.70
最大值	22.10	0.207	1.22	139.70	141.00	218.00	48.50	97.10	160.70	8.90	19.70	75.80
平均值	11.24	0.044	0.24	33.63	29.47	88.56	33.91	71.12	135.01	8.47	9.98	50.85
标准差	3.36	0.030	0.17	16.82	17.73	28.80	6.61	9.71	11.54	0.19	3.36	9.71
变异系数/%	29.91	57.15	68.15	50.01	60.18	32.52	19.49	13.65	8.55	2.19	33.68	19.10
偏度	1.01	4.35	3.69	3.60	5.01	2.56	0.41	0.40	0.27	0.02	0.33	0.57
峰度	1.11	24.22	16.06	18.13	27.85	8.45	-0.84	-0.40	-0.97	-0.33	0.15	-0.56
农用地筛选值 <sup>[11]</sup>	25	3.4	0.6	100	170	300	190	250				
农用地管控值 <sup>[11]</sup>	100	6	4	-	1 000	-	-	1 300				
河北省土壤背景值 <sup>[12]</sup>	13.6	0.036	0.094	21.8	21.5	78.4	30.8	68.3	127.30			
富集系数(EF)	0.42 ~ 1.53	0.43 ~ 5.42	0.90 ~ 12.24	0.77 ~ 6.04	0.65 ~ 6.17	0.69 ~ 2.63	0.66 ~ 1.49	0.67 ~ 1.34				
深圳市 <sup>[13]</sup>	5.68	0.29	0.3	55	61.74	201.2	17.2	53.5				
北京市 <sup>[14]</sup>	8.14	0.398	0.204	32.2	40	107.5	23.7	57.5				
上海市 <sup>[15]</sup>	7.80	0.132	0.196	31.4	26.4	106.2	-	85.6				
广州市 <sup>[1]</sup>	13.62	0.12	0.21	18.02	45.36	104.55	14.53	48.81				
石家庄市 <sup>[6]</sup>	9.42	-	0.275	27.39	31	104.49	28.2	71.91				
唐山市 <sup>[2]</sup>	6.79	0.065	0.1	20.97	25.08	63.38	17.33	46.2				
天津市 <sup>[16]</sup>	11.426	0.043	0.138	31.584	27.667	85.338	34.279	74.849				
重庆市 <sup>[17]</sup>	6.3	0.08	0.34	27.08	28.06	88.53	35.57	75.89				
承德市 <sup>[18]</sup>	8.28	0.034	0.20	24.37	26.65	77.10	27.76	60.85				

注: pH值无量纲, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SOC单位为g/kg, 重金属和砷元素单位为mg/kg。EF为富集系数<sup>[4]</sup>, 以Al作为标准化元素, 区域背景值作为地球化学背景,  $EF=(C_i/C_{Al})_{\text{sample}}/(C_i/C_{Al})_{\text{background}}$ , 其中, C<sub>i</sub>为元素i的浓度, C<sub>Al</sub>为标准元素Al的浓度; 富集系数分级: EF<0为无富集, 1~2之间为弱富集, 2~5之间为中度富集, 5~20之间为显著富集, 20~40之间为高度富集, >40为极度富集。

表2 表层土壤重金属和砷元素插值方法误差分析

Table 2 The error comparison of interpolation methods for heavy metal and arsenic in surface soils

元素	插值方法		误差分析	
	模型参数	最优插值方法	平均误差(ME)	均方根误差(RMSE)
As	规则样条	径向基函数	-0.105 89	2.146 85
Hg	张力样条	径向基函数	-0.000 15	0.011 58
Cd	P=3	普通Kriging	-0.001 18	0.049 92
Cu	P=2	普通Kriging	-0.338 38	10.651 32
Pb	P=2	普通Kriging	0.117 14	4.777 32
Zn	P=3	普通Kriging	0.108 38	14.362 63
Ni	P=2	普通Kriging	0.012 20	5.072 50
Cr		简单Kriging	-0.108 69	7.582 89

利用最优空间插值法绘制各元素空间分布图(图2)。总体上, As、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni和Cr含量均呈现由北部冲积平原区向南部冲湖积平原区逐渐增高的趋势, 与Al、Fe和SOC等成土元素分布一致(图2), 表明地质单元和成土母质是这些元素分布的主控因素。Hg元素的分布较为分散, 高值区呈块状分布, 主要受人为活动影响。

重金属和砷元素在研究区西南部芦庄乡—老河头镇—寨里乡一带形成高值区。表层土壤元素含量

超过背景值比率大于85%, 最大值约为背景值的1.32~12.98倍, 最大富集系数为1.24~12.24。该区分布府河、唐河以及唐河新道等多条排污河流, 污水灌溉可能是造成该地区土壤重金属和砷元素富集的主要原因<sup>[19]</sup>。此外, 该地区集中了冶炼、电镀等工业企业, 生产过程中重金属和砷元素可能通过大气沉降、废渣渗滤进入土壤, 进而在土壤中富集<sup>[8-9]</sup>。

As、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni、Cr等7种元素在雄县赵北口镇、张岗乡和龙湾镇周围形成次高值区。表层土壤元素含量超过背景值比率大于80%, 最大值约为背景值1.17~1.59倍, 最大富集系数为1.16~1.50。该地区分布多个塑料、纺织等加工厂, 工业企业排放可能是该地区土壤重金属和砷元素富集的主要原因。同时, 该区交通线密集, 分布省道334、省道043、大广高速和大广高速白洋淀支线等多条主干道, 汽车尾气排放、油料泄漏、橡胶轮胎磨损等可能也是该区土壤Cd、Pb、Zn等富集的重要原因<sup>[1,5]</sup>。

表层土壤中Hg元素分布较为分散, 在老河头镇、三台镇、南张镇、雄州镇、米家务乡等城镇区以及工业企业周边形成相对高值区。这些地区表层土壤Hg富集系数为1.39~3.43, 呈弱富集和中度富集。一

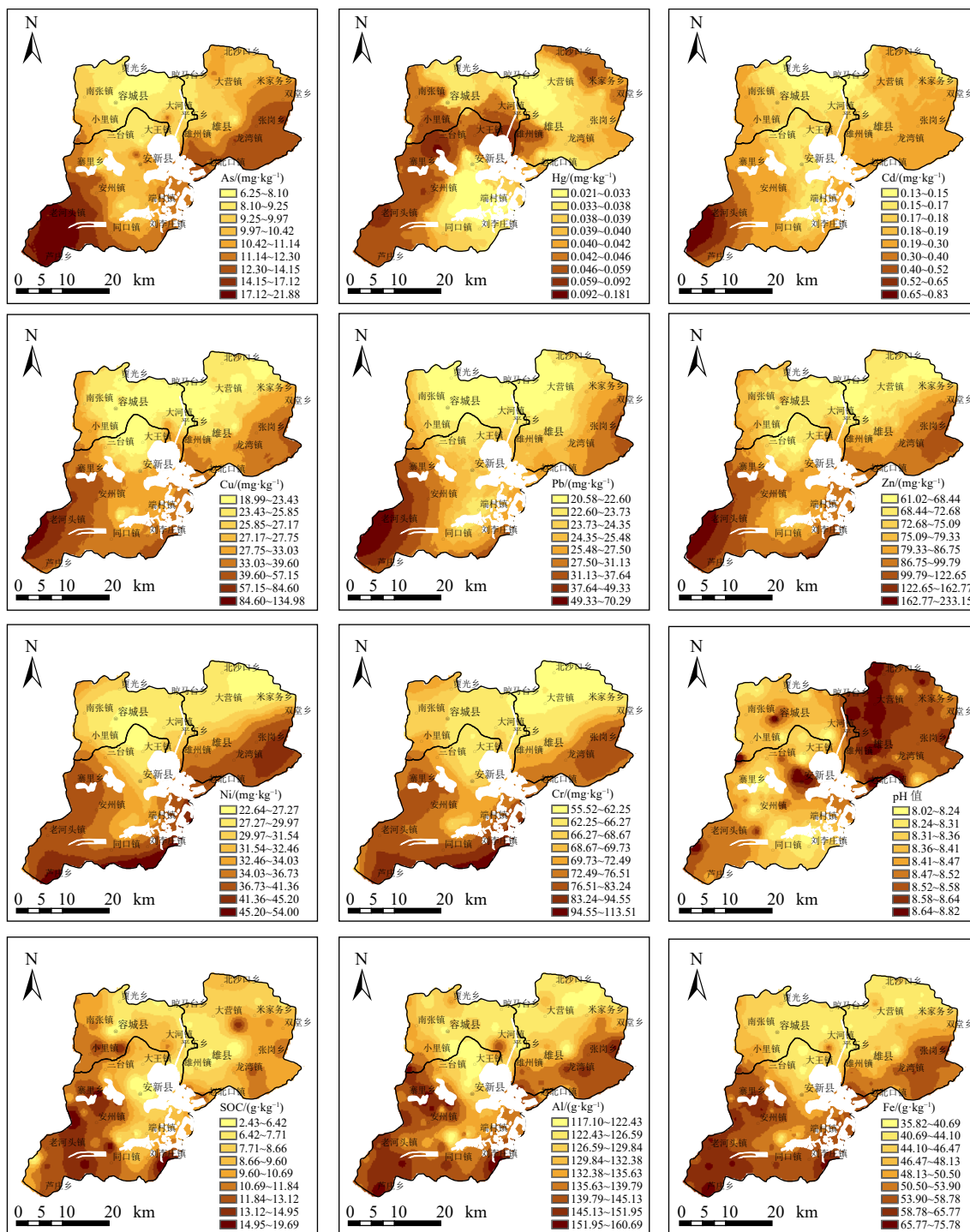


图 2 研究区内表层土壤理化性质、重金属和砷元素空间分布图

Fig. 2 Spatial distribution of physical and chemical properties, heavy metals and arsenic in surface soils

般认为,煤等化石燃料燃烧、金属冶炼、生活垃圾燃烧是 Hg 的主要来源。Hg 在大气中具有较强稳定性和可移动性,传播距离较远,主要通过大气沉降的方式进入土壤<sup>[4-5]</sup>。

### 2.3 土壤重金属和砷元素垂向分布特征

对 14 个土壤剖面重金属和砷元素含量(表 3)进

行统计分析。在垂向上,0~120 cm 各土层 8 种元素含量具有明显的水平变异性。同一土地利用类型,重金属和砷元素含量在土壤垂向上具有相似的分布规律,因此选择安新县城及其周边旱田、水田的三种用地类型土壤剖面,作为代表性剖面进行分析。

不同土地利用类型土壤理化性质垂向分布存在

表3 土壤剖面重金属和砷元素统计分析

Table 3 Statistic analysis of heavy metals and arsenic in soil profiles

元素	剖面/cm	0~20	20~40	40~60	60~80	80~100	100~120
As	均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	10.98	10.86	11.05	11.05	10.83	9.93
	标准差	2.33	2.53	3.02	3.84	3.06	2.62
	变异系数/%	21.24	23.32	27.31	34.78	28.24	26.38
Hg	均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
	标准差	0.015	0.009	0.014	0.011	0.009	0.010
	变异系数/%	38.20	28.72	41.93	43.83	37.30	48.49
Cd	均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.18	0.15	0.14	0.13	0.13	0.12
	标准差	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04
	变异系数/%	28.15	26.42	29.40	37.33	28.92	31.55
Cu	均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	30.80	30.19	30.17	29.40	27.99	26.73
	标准差	9.42	8.95	8.79	11.15	9.32	9.83
	变异系数/%	30.60	29.64	29.13	37.94	33.30	36.77
Pb	均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	25.17	23.90	23.57	23.99	22.34	22.45
	标准差	5.43	4.61	5.28	6.59	5.39	4.74
	变异系数/%	21.57	19.27	22.39	27.46	24.14	21.10
Zn	均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	80.93	77.27	76.09	73.80	73.44	69.40
	标准差	16.52	14.82	16.62	22.11	19.21	18.29
	变异系数/%	20.42	19.19	21.84	29.96	26.16	26.35
Ni	均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	34.11	35.18	35.72	35.41	34.75	34.41
	标准差	6.89	6.63	7.56	9.95	8.67	9.41
	变异系数/%	20.21	18.85	21.17	28.09	24.94	27.35
Cr	均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	71.09	73.05	72.64	75.03	72.98	71.59
	标准差	10.61	9.57	12.66	15.06	11.28	13.53
	变异系数/%	14.92	13.10	17.43	20.07	15.45	18.90

差异(图3)。水田和旱田土壤 pH 值随土层深度增加呈增加趋势, SOC 含量呈减小趋势,可能是由于施肥等农业活动降低了表层土壤 pH 值,而有机肥施用以及植物的腐值化导致表层土壤 SOC 富集。城镇用地表层土壤 SOC 贫化,可能是由于城镇用地植被覆盖度低,不利于 SOC 积累,并且表层土壤风化、雨水冲刷等因素可能导致表层土壤可溶性有机碳淋失。土壤 SOC 在 60 cm 以下土层变化较小,主要由于沉积物源相对稳定的沉积环境<sup>[20]</sup>。三种用地类型 Al 和 Fe 含量随土层深度增加呈现先增大后减小的趋势,可能是淋溶作用下 Al 和 Fe 从土壤表层向下迁移并在 60~80 cm 土层淀积。

重金属和砷元素在不同土地利用类上的型垂向分布规律差异明显。旱田中 As、Hg、Cd、Cu、Pb 和 Zn 含量随土层深度增加呈降低的趋势,其中 Hg 和 Cd 元素变幅较大,0~120 cm 土层变幅分别为 139.6% 和 86.8%; Pb、Zn、As 和 Cu 变幅为 15.3%~22.3%。与河北省土壤背景值相比, Hg、Cd、Pb 和 Zn 在 0~20 cm 土层富集, As 在 20~40 cm 土层富集, Cu 在 0~40 cm 土层均有富集。这些元素在 0~40 cm 土层富集,明显

受人为输入因素的影响,主要输入途径可能为大气沉降、农业灌溉和化肥农药施用<sup>[5]</sup>。As 的垂向分布主要受 pH 值影响( $P<0.01$ ),随土层深度增加 pH 值增加, As 吸附能力减弱,迁移能力增强,进而导致垂向 As 元素含量降低。Hg、Cd、Cu、Pb、Zn 元素与 SOC 分布规律一致( $P<0.05$ ),随土层深度增加含量递减。一般认为,有机质具有较大的比表面积和较高阳离子交换量,可通过络合、交换以及沉淀的方式增加对土壤重金属的吸附能力<sup>[21]</sup>。Ni 元素与 Al、Fe 氧化物分布规律一致,呈显著正相关( $P<0.01$ )。Ni 和 Cr 作为亲铁元素,主要受成土母质 Fe、Al 氧化物控制<sup>[5]</sup>。

水田中 Hg、Cd、Cu、Pb 和 Zn 元素在土壤垂向上也呈降低趋势。其中, Hg 和 Cd 元素属于积累性元素,主要在 0~20 cm 土层累积,随着土层深度增加含量明显下降,0~120 cm 土层含量变幅分别为 64.8% 和 48.7%。Cu、Pb 和 Zn 含量在 60~80 cm 土层以下有明显降低,0~120 cm 土层含量变幅为 16.2%~17.8%。与河北省土壤背景值相比, As、Cu、Pb、Zn、Ni 和 Cr 元素在不同土壤剖面深度均有富集(除 Pb 和 Zn 在 100~120 cm 土层),表明水淹条件下这些重金属元素

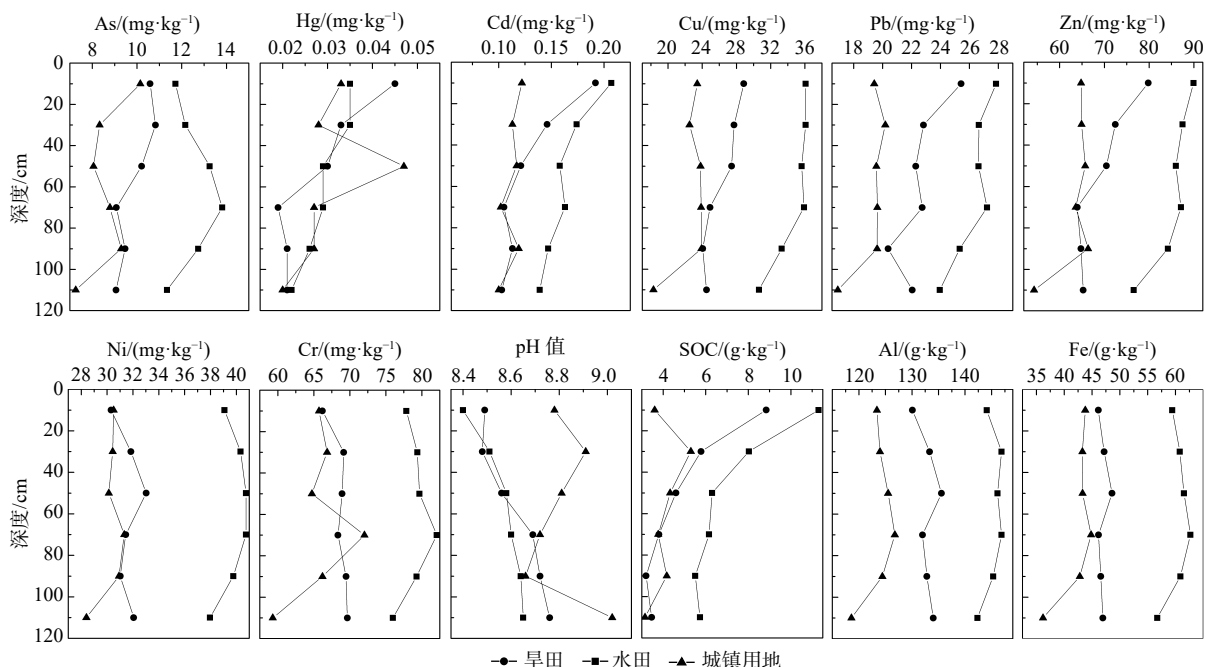


图 3 土壤理化性质、重金属和砷元素垂向分布图

Fig. 3 The vertical distribution of the physical and chemical properties, heavy metals and arsenic in soils

更容易向下迁移并富集。土壤 Hg、Cd、Cu 和 Zn 垂向分布与 SOC 具有显著相关性 ( $P < 0.05$ ), 说明土壤有机碳是制约这些元素垂向迁移的主要因素。除 Ni 和 Cr, As 垂向分布受 Fe 氧化物控制 ( $P < 0.01$ )。研究表明, 水稻耕作影响下 Fe 的赋存形态制约着 As 迁移转化<sup>[22]</sup>。本研究结果与其一致。

城镇用地中重金属和砷元素在垂向上波动较为明显, 其中 As、Hg 和 Cu 元素在垂向上变幅较大, 分别为 30.7% ~ 132.7%。Cd、Pb、Zn、Ni 和 Cr 的变幅较小, 范围为 10.3% ~ 22.2%。与河北省土壤背景值相比, Hg 元素在 40 ~ 60 cm 富集, Cr 元素在 60 ~ 80 cm 富集。一般认为, 城镇区土壤 Hg 元素极易受到人为因素的影响, 灌溉以及雨水冲刷的作用下 Hg 元素较易向下迁移, 在 40 ~ 60 cm 富集。Cr 元素在 60 ~ 80 cm 出现富集可能与该层具有较高的 Fe 和 Al 元素有关, 易发生吸附共沉淀作用。与旱田类似, As 元素的垂向分布规律与 pH 值相关。Ni 和 Cr 分布与 Fe 和 Al 氧化物相关。

## 2.4 表层土壤重金属和砷元素源解析

### 2.4.1 相关性分析

采用 Spearman 相关系数法分析表层土壤各重金属和砷元素之间的相关性 (表 4)。As、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni 和 Cr 元素相关性较高 ( $P < 0.01$ ), 表明可能具有同源性。Hg 元素与 Ni 和 Cr 元素相关性较低, 与

表 4 表层土壤重金属和砷元素相关系数

Table 4 Correlation coefficient of heavy metals and arsenic in surface soils

	As	Hg	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr
As	1							
Hg	0.201	1						
Cd	0.619**	0.441**	1					
Cu	0.735**	0.413**	0.781**	1				
Pb	0.691**	0.464**	0.811**	0.917**	1			
Zn	0.730**	0.404**	0.800**	0.944**	0.909**	1		
Ni	0.697**	0.221*	0.624**	0.875**	0.761**	0.854**	1	
Cr	0.569**	0.261*	0.592**	0.834**	0.748**	0.815**	0.937**	1

注: \*\*. 在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关; \* 在 0.05 水平 (双侧) 上显著相关。

As 元素没有显著相关性 ( $P > 0.05$ )。

### 2.4.2 因子分析

对表层土壤重金属和砷元素进行因子分析。KMO 和 Bartlett 球形检验结果分别为 0.866 和 947.36 ( $df=28$ ,  $P < 0.01$ ), 表明数据适合进行因子分析。经最大正交法旋转后, 提取 3 个主因子, 累积总方差贡献率为 92.83% (表 5)。

第一主因子 (PC1) 的方差贡献率为 46.68%, As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 具有较大的载荷, 分别为 0.779, 0.924, 0.763, 0.876, 0.811。这些元素空间变异性较大, 主要在污灌区、工业企业周边、交通密集区等表层土壤富集。因此, 该类元素受人类活动影响明显。



表5 表层土壤重金属和砷元素含量因子载荷系数表

Table 5 Rotated component matrix for heavy metals and arsenic in surface soils

元素	主成分		
	PC1	PC2	PC3
As	0.779	0.41	-0.118
Hg	0.197	0.057	0.963
Cd	0.924	0.179	0.228
Cu	0.763	0.542	0.221
Pb	0.876	0.285	0.275
Zn	0.811	0.487	0.214
Ni	0.376	0.911	0.021
Cr	0.292	0.936	0.089
特征值	3.74	2.52	1.17
方差贡献/%	46.68	31.51	14.64
累积贡献/%	46.68	78.19	92.83

第二主因子(PC2)的方差贡献率为31.51%, Ni和Cr具有较大载荷。这两种元素含量与背景值相当,且在研究区内变异程度较小。因此, Ni和Cr元素受人为活动影响较小,主要受成土母质的影响。

第三主因子(PC3)的方差贡献率为14.64%, Hg具有较大载荷。Hg元素与其他元素空间分布规律差异明显,变异性较大,高值区呈斑块状分布,在工厂企业及城镇附近显著富集。因此, Hg主要与人类活动相关。

### 2.4.3 PMF模型源解析

进一步采用正定矩阵因子模型(PMF)进行区域表层土壤重金属和砷元素源成分分析(表6)。确定4个因子,残差值为-3~3,拟合曲线 $R^2$ 一般大于0.9(Cu和Pb元素大于0.8)。

表6 PMF解析表层土壤重金属和砷元素来源及贡献率

Table 6 Source contribution as estimated by the PMF model for heavy metals and arsenic in surface soils

元素	源成分谱/(mg·kg <sup>-1</sup> )				贡献率/%			
	因子1	因子2	因子3	因子4	因子1	因子2	因子3	因子4
As	2.45	1.02	5.70	2.07	21.77	9.10	50.74	18.39
Hg	0.00	0.03	0.01	0.01	0.08	62.57	18.02	19.34
Cd	0.06	0.03	0.00	0.15	24.67	12.03	0.01	63.29
Cu	13.37	3.67	2.88	12.40	41.37	11.36	8.91	38.37
Pb	10.70	3.70	1.67	12.71	37.17	12.85	5.81	44.17
Zn	36.59	10.66	12.86	28.00	41.53	12.09	14.59	31.78
Ni	16.20	3.66	9.18	4.78	47.90	10.81	27.14	14.15
Cr	34.59	9.00	18.42	9.25	48.55	12.62	25.85	12.98
总贡献率	-	-	-	-	32.88	17.93	18.88	30.31

因子1对Ni和Cr的贡献率最高,分别为47.90%和48.55%。该结果与因子分析结果一致。研究认为, Ni和Cr是自然影响的指标,其主要来源于成土母质<sup>[4-5]</sup>。

研究区土壤Ni和Cr元素的富集程度较低,分布较为均匀,空间分布主要受地貌和成土母质影响。由此判定因子1为自然源。

因子2对于Hg元素具有较高的贡献率,为62.57%。一般认为, Hg来源于生产、生活过程中煤炭等化石燃料燃烧排放,主要通过大气沉降方式进入土壤<sup>[1,5]</sup>。根据空间分析结果,研究区内Hg元素分布较为分散,在工业企业周围和城镇附近人口密集区富集。因此,因子2为大气沉降来源。

因子3对As元素具有相对较高的贡献,贡献率为50.74%。与背景值相比,研究区表层土壤As元素含量整体不高,但在西南部唐河污水库附近土壤明显富集,超过背景值比率达到100%,表明As元素存在外源输入,受到人类活动影响。As元素主要来源于砷或含砷矿物冶炼,用砷或砷化合物作为原料的玻璃、颜料、纸张生产以及煤的燃烧,与工业废渣堆放和污水污泥等工业活动有关<sup>[7]</sup>。据调查,唐河沿岸堆放有大量含砷固体废物和矿渣,该地区工业企业存在矿渣回收和利用活动。由此,因子3主要与废渣堆放和回收利用等工业活动有关。

因子4对Cd元素具有最高的贡献率,对Cu、Pb、Zn也具有相对较高贡献。这四种元素在表层土壤变异程度较高,存在不同程度的中度富集和显著富集,明显受人为活动影响。有研究显示,污水灌溉、化肥和农药的施用是土壤Pb、Cd和Cu元素富集的重要原因<sup>[1,5]</sup>。Cd和Pb元素还来源于汽车尾气排放、油料泄漏、橡胶轮胎磨损等<sup>[1,6]</sup>。Zn是汽车轮胎硬度添加剂,也常作为禽畜饲料的微量添加剂,在交通运输活动及农业施肥也是土壤锌富集的原因之一。此外,钢铁冶炼和金属加工等工业排放也是Cd、Cu、Pb和Zn的重要来源<sup>[5]</sup>。结合空间分析结果,该类元素主要分布在河流污灌区、交通网密集区域、工业企业附近以及部分农用地区域。由此,因子4为工农业-交通复合源。

综上,研究区土壤重金属和砷元素主要来源包括自然源、大气沉降、工农业生产和交通排放。土壤重金属和砷来源总贡献率见表6。其中,自然源贡献率为32.88%,工农业和交通运输活动贡献率为49.19%,大气沉降贡献率为17.93%。研究土壤重金属和砷元素含量明显受到人为活动的影响,金属冶炼、废渣堆放与回收利用等工业生产活动、污水灌溉、大气沉降、交通排放等是土壤重金属富集的主要途径。

### 3 结论

(1) 研究区土壤质量总体良好, 大部分土壤样品中污染物的含量均低于农用地土壤污染风险筛选值, 4.35% 土壤样品中 Cd 和 Cu 含量超过风险筛选值, 但均低于农用地土壤污染风险管控值。与河北省背景值相比, Hg、Cd、Cu、Pb、Zn 存在中度富集和显著富集, As、Ni 和 Cr 元素整体为弱富集或不富集。

(2) As、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni 和 Cr 元素受地质单元和成土母质控制, 含量均呈现由北部冲积平原区向南部冲湖积平原区逐渐增高的趋势, 高值区主要分布在研究区西南部。Hg 元素分布较为分散, 全区呈块状分布, 在工业企业以及城镇区周边形成相对高值区。

(3) 土壤重金属和砷元素在不同土地利用类型垂向分布规律差异明显。旱田和水田重金属和砷元素含量总体随土层深度增加呈降低趋势, 其中, 旱田重金属和砷元素主要富集在 0~40 cm 土层, 水田重金属和砷元素在各土层均有富集(Cd 和 Hg 主要富集在 0~20 cm)。城镇用地土壤重金属和砷元素垂向分布波动较大。土壤理化性质影响着土壤重金属和砷元素垂向分布规律。SOC 对剖面 Hg、Cd、Cu、Pb、Zn 分布影响较大, As 与 pH 值相关(水田 As 与 Fe 相关), Ni 和 Cr 分布与 Fe 和 Al 氧化物相关。

(4) 研究区土壤重金属和砷元素主要来源包括自然源、大气沉降、工农业生产和交通排放。自然源贡献率为 32.88%, 工农业和交通运输活动贡献率为 49.19%, 大气沉降贡献率为 17.93%。金属冶炼、废渣堆放与回收利用等工业活动、污水灌溉、化肥农药施用、大气沉降、交通排放等可能是主要人为源。

#### 参考文献 (References) :

[ 1 ] 陈丹青, 谢志宜, 张雅静, 等. 基于 PCA/APCS 和地统计学的广州市土壤重金属来源解析[J]. 生态环境学报, 2016, 25(6): 1014 - 1022. [ CHEN Danqing, XIE Zhiyi, ZHANG Yajing, et al. Source apportionment of soil heavy metals in Guangzhou based on the PCA/APCS model and geostatistics[J]. Ecology and Environment Sciences, 2016, 25(6): 1014 - 1022. (in Chinese with English abstract) ]

[ 2 ] 崔邢涛, 栾文楼, 牛彦斌, 等. 唐山城市土壤重金属污染及潜在生态危害评价[J]. 中国地质, 2011, 38(5): 1379 - 1386. [ CUI Xingtao, LUAN Wenlou, NIU Yanbin, et al. An assessment of the heavy metal pollution and potential ecological hazards in urban soil of Tangshan City[J]. Geology in China, 2011, 38(5): 1379 - 1386.

(in Chinese with English abstract) ]

- [ 3 ] 王茜, 张光辉, 田言亮, 等. 农田表层土壤中重金属潜在生态风险效应研究[J]. 水文地质工程地质, 2017, 44(4): 165 - 172. [ WANG Qian, ZHANG Guanghui, TIAN Yanliang, et al. Research on the potential ecological risk of farmland top-soil of heavy metals[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2017, 44(4): 165 - 172. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 4 ] LIU H W, ZHANG Y, ZHOU X, et al. Source identification and spatial distribution of heavy metals in tobacco-growing soils in Shandong Province of China with multivariate and geostatistical analysis[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(6): 5964 - 5975.
- [ 5 ] 吕建树, 何华春. 江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布[J]. 环境科学, 2018, 39(6): 2853 - 2864. [ LÜ Jianshu, HE Huachun. Identifying the origins and spatial distributions of heavy metals in the soils of the Jiangsu Coast[J]. Environmental Science, 2018, 39(6): 2853 - 2864. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 6 ] 崔邢涛, 栾文楼, 宋泽峰, 等. 石家庄城市土壤重金属空间分布特征及源解析[J]. 中国地质, 2016, 43(2): 683 - 690. [ CUI Xingtao, LUAN Wenlou, SONG Zefeng, et al. A study of the spatial distribution and source of heavy metals in urban soil in Shijiazhuang City[J]. Geology in China, 2016, 43(2): 683 - 690. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 7 ] 黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 等. 基于 PMF 模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析[J]. 环境科学, 2020, 41(1): 430 - 437. [ HUANG Huabin, LIN Chengqi, HU Gongren, et al. Source appointment of heavy metals in agricultural soils of the Jiulong river basin based on positive matrix factorization[J]. Environmental Science, 2020, 41(1): 430 - 437. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 8 ] 张秀芝, 郭海全, 李宏亮, 等. 河北省白洋淀洼地环境地球化学物源判断[J]. 地学前缘, 2008, 15(5): 90 - 96. [ ZHANG Xiuzhi, GUO Haiquan, LI Hongliang, et al. Distinguishing origins of elements in environmental geochemistry of Baiyangdian billabong of Hebei Province, North China[J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(5): 90 - 96. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 9 ] 张丽红, 徐慧珍, 于青春, 等. 河北清苑县及周边农田土壤及农作物中重金属污染状况与分析评价[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(11): 2139 - 2146. [ ZHANG Lihong, XU Huizhen, YU Qingchun, et al. The investigation and evaluation of the heavy metal pollution

- in farmland soil and crop in the QingYuan of Hebei, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(11): 2139 – 2146. (in Chinese with English abstract) ]
- [10] 邢洪连, 郭华明, 王轶, 等. 河北保定市安新一清苑县土壤重金属形态分布及风险评估[J]. *水文地质工程地质*, 2016, 43(2): 140 – 146. [ XING Honglian, GUO Huaming, WANG Yi, et al. Fraction distribution and risk assessment of soil heavy metals in Anxin—Qingyuan County in Baoding of Hebei[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2016, 43(2): 140 – 146. ( in Chinese with English abstract) ]
- [11] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 中华人民共和国国家标准: 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018. [ Ministry of Ecological Environment, State Administration for Market Regulation. National Standard (Mandatory) of the People's Republic of China: Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land. GB 15618—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.(in Chinese) ]
- [12] 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. [ Environmental Monitoring of China. Background values of soil elements in China[M]. Beijing: China Environment Science Press, 1990.(in Chinese) ]
- [13] 张静. 深圳市土壤重金属特征分析及研究[J]. *长春工程学院学报(自然科学版)*, 2018, 19(3): 121 – 125. [ ZHANG Jing. The characteristics analysis and research on heavy metal pollution in Shenzhen City China[J]. *Journal of Changchun Institute of Technology (Natural Science Edition)*, 2018, 19(3): 121 – 125. ( in Chinese with English abstract) ]
- [14] 安永龙, 黄勇, 刘清俊, 等. 北京城区表层土壤多元素分布特征及重金属元素污染评价[J]. *地质通报*, 2016, 35(12): 2111 – 2120. [ AN Yonglong, HUANG Yong, LIU Qingjun, et al. The distribution of surface soil elements and the pollution as-sessment of heavy metal elements in Beijing[J]. *Geological Bulletin of China*, 2016, 35(12): 2111 – 2120. ( in Chinese with English abstract) ]
- [15] 孟飞, 刘敏, 史同广. 上海农田土壤重金属的环境质量评价[J]. *环境科学*, 2008, 29(2): 428 – 433. [ MENG Fei, LIU Min, SHI Tongguang. Evaluation on environmental quality of heavy metals in agricultural soils of Shanghai[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(2): 428 – 433. (in Chinese with English abstract) ]
- [16] 李炜, 周笑白, 王斌, 等. 天津市不同土地利用方式下土壤重金属污染特征及评价[J]. *水土保持通报*, 2018, 38(6): 200 – 205. [ LI Wei, ZHOU Xiaobai, WANG Bin, et al. Pollution characteristics and assessment of heavy metal in different land-use types in Tianjin City[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2018, 38(6): 200 – 205. (in Chinese with English abstract) ]
- [17] LI Siyue, JIA Zhongmin. Heavy metals in soils from a representative rapidly developing megacity (SW China): Levels, source identification and apportionment[J]. *Catena*, 2018, 163: 414 – 423.
- [18] 安永龙, 万利勤, 李霞, 等. 承德市土壤重金属空间结构与分布特征[J]. *水文地质工程地质*, 2020, 47(6): 119 – 131. [ AN Yonglong, WAN Liqin, LI Xia, et al. Spatial structure and distribution characteristics of heavy metals in the soil in Chengde[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2020, 47(6): 119 – 131. ( in Chinese with English abstract) ]
- [19] WANG S, TANG C, SONG X, et al. The impacts of a linear wastewater reservoir on groundwater recharge and geochemical evolution in a semi-arid area of the Lake Baiyangdian watershed, North China Plain[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 482/483: 325 – 335.
- [20] 周国华, 马生明, 喻劲松, 等. 土壤剖面元素分布及其地质、环境意义[J]. *地质与勘探*, 2002, 38(6): 70 – 75. [ ZHOU Guohua, MA Shengming, YU Jinsong, et al. Vertical distribution of elements in soil profiles and their significance for geological and environmental[J]. *Geology and Prospecting*, 2002, 38(6): 70 – 75. ( in Chinese with English abstract) ]
- [21] 陈子扬, 孙孝龙. 土壤中有机质与重金属关系的研究进展[J]. *环境与发展*, 2017, 29(8): 141 – 142. [ CHEN Ziyang, SUN Xiaolong. Research progress on the relationship between organic matter and heavy metals in soils[J]. *Environment and Development*, 2017, 29(8): 141 – 142. (in Chinese with English abstract) ]
- [22] 王兆苏, 王新军, 陈学萍, 等. 微生物铁氧化作用对砷迁移转化的影响[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(2): 328 – 333. [ WANG Zhaosu, WANG Xinjun, CHEN Xueping, et al. The effect of microbial iron oxidation on arsenic mobility and transformation[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(2): 328 – 333. (in Chinese with English abstract) ]