

草河口地区土壤中重金属等元素含量的相互关系及其影响因素

张淑香

依艳丽 刘孝义

(中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110015)

(沈阳农业大学, 沈阳 110161)

摘要 以草河口地区土壤为研究对象,采用相关与回归分析综合地研究了14种元素的含量在土壤中的相互关系及其影响因素,结果表明:地球化学性质相近的元素,它们在土壤中的相关系数大多达到了显著或极显著水平。通过主因子分析,选出四个主因子,它们代表了14个元素测定信息的92%,以第一个主因子、第二个主因子对应的特征向量为横、纵轴将14个元素分成五类;并建立了大多数元素与土壤性质之间的多元回归方程;另外元素的相关性及其与土壤性质的关系也受元素来源与环境外部特征的影响。

关键词 土壤, 重金属, 元素的相互关系, 元素的富集

中图分类号 S153

草河口区域地处辽宁省东部山区,位于本溪市的东南部,是本溪市南部的交通枢纽,有较多市、县级工厂分布,由于工厂“三废”的大量排放,致使其境内的环境受到了不同程度的重金属污染^[1]。土壤是一个复杂的多相体系,是动态开放系统,易受工业“三废”、农业措施的影响,其固相物质含有大量的粘土矿物、有机质、金属氧化物及其氢氧化合物等,能吸持侵入其内部的各种污染物。在一定的时期内不表现出对环境的危害性,但是当有毒物质的存储量超过土壤承受能力或限度时,或土壤环境条件发生变化时,有毒的化学物质就可能会突然活化,从而导致严重的生态危害,这就是“化学定时炸弹”的基本思想^[2]。可见土壤中重金属污染物也可能在将来某一时刻构成对作物及人体的危害,土壤重金属的相互关系及影响因素研究属于化学定时炸弹研究的重要内容之一。关于重金属在土壤中相互关系及影响因素的研究多见部分元素与单个环境因子的研究,而土壤性质与某个元素相互关系的综合研究较为少见^[3~5],本文以该地区重金属污染区域土壤中重金属等元素为研究对象,对其在土壤中元素的相互关系及影响因素进行了较深入的研究,不仅为给该区环境污染评价与根治提供科学依据,而且对进一步阐明重金属等元素在环境中的迁移转化规律具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

根据污染源的分布,在草河口化工厂周围及草河口化工厂进入河流排污口上游及下游河岸采集代表该地区重金属不同污染程度的 18 个耕层土样,置于塑料袋中运回实验室,自然风干,研磨过 100 目的尼龙筛备用。

1.2 土壤中元素与性质的测定

Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Fe、Mn、Co、Ni、Ca、Mg 采用硝酸~盐酸~高氯酸消解,原子吸收分光光度法测定;Hg 采用硝酸~硫酸~五氧化二钒消解,冷原子吸收法测定;As 用王水消解,原子吸收分光光度法测定;Ti 用高氯酸~硝酸~氢溴酸消解,分光光度法测定。土壤性质测定参考土壤化学常规分析方法^[6]和土壤胶体研究法^[7]。

1.3 数据处理

全部数据处理应用 SAS 统计软件包中相应程序在微机上进行。

2 结果与分析

2.1 土壤中重金属等元素的相互关系

为阐明该地区元素的相互关系,本文测定了 Hg 等 14 个元素的含量(见表 1),并进行了相关分析,由表 2 可知,元素地球化学性质对元素在土壤中的相关性有一定的影响。性质相似的 Fe 与 Cr、Cu、Co,Co 与 Cr、Cu,Cu 与 Cr 在该地区的土壤中的相关系数达到了显著或极显著的水平。尤其是第四周期的 VIII B 族元素 Fe、Co、Ni,由于它们离子半径和电负性十分接近,它们在土壤中的相关系数均达到了极显著的水平,说明它们在该土壤中的迁移过程具有相似的运动规律。

表1 土壤中重金属含量的统计值(μg/g)

Table 1 Statistic values of metal element contents in the soils

Statistics	Ni	Cr	Cd	Pb	Cu	Zn	Hg	Co	As	Ti	Ca	Mg	Fe	Mn
最小值	15.44	8.78	0.00	11.54	14.21	35.90	0.80	5.35	4.07	1.10	2664	6281	23013	326.35
最大值	24.69	18.27	0.13	25.28	26.26	44.11	2.55	12.10	11.85	1.48	9277	14094	45620	727.75
平均值	21.92	13.62	0.00	19.34	18.74	40.51	1.42	8.65	7.79	1.28	5152	9977	31297	449.44
标准差	3.10	3.95	0.05	4.75	3.94	3.05	0.57	2.41	2.45	0.15	2646	2965	7395	136.80

土壤中元素间的相关与沉积物中元素间的相关相比^[1],相关性趋势存在着一定的差异,如 Fe-Ca、Fe-Mg、Co-Ca、Co-Mg等在土壤中相关性很好,而在沉积物中它们则基本上没有相关,这是由于河流沉积物中累积了大量电石渣而造成的,即由于河流接纳工厂排放废水、废渣而削弱了土壤和沉积物中重金属的相关性。土壤与沉积物相比可以看出:土壤中 Hg-Zn 的相关系数大于它们在沉积物中的相关系数,这是河流受 Hg 污染所致,外源污染物汞的排放,削弱了 Hg 与 Zn 之间的相关程度。土壤和沉积物中元素 Mn 与其他元素的

表2 土壤元素含量相关系数

Table 2 Correlation coefficients of element contents in the soils

	Ni	Cr	Cd	Pb	Cu	Zn	Hg	Co	As	Ti	Ca	Mg	Fe	Mn
Ni	1													
Cr	0.15	1												
Cd	0.24	0.63**	1											
Pb	0.46	0.45	0.72**	1										
Cu	0.32	0.72**	0.06	-0.07	1									
Zn	0.20	-0.41	-0.56	0.03	-0.16	1								
Hg	0.13	-0.45	-0.52	0.21	-0.25	0.83**	1							
Co	0.64*	0.89**	0.29	0.38	0.83**	-0.05	-0.08	1						
As	-0.13	-0.24	-0.34	-0.38	0.09	0.05	0.51	-0.03	1					
Ti	0.50	-0.06	0.09	0.43	-0.31	0.01	0.29	0.12	0.27	1				
Ca	0.40	0.52	-0.14	0.18	0.75**	0.26	0.25	0.80**	0.32	0.15	1			
Mg	0.59*	0.80**	0.16	0.16	0.88**	-0.15	-0.18	0.92**	0.13	0.16	0.85**	1		
Fe	0.62*	0.77**	0.07	0.13	0.92**	0.05	-0.05	0.95**	0.03	-0.05	0.80	0.92	1	
Mn	-0.60*	-0.14	-0.43	-0.68*	0.40	-0.31	-0.23	-0.10	0.48	-0.46	0.18	0.14	0.06	1

*: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$

相关性发生了较明显的变化。土壤中 Mn 与 Ni 呈现出显著的负相关关系;而在河流沉积物中 Mn 与 Ni 具有显著正相关性,这种截然相反的结果,可能是由沉积物与土壤的外部环境因子(pH、Eh)差异而引起它们存在形态的差别,有待于进一步研究。可见元素在环境中的相互关系与其元素的来源与外部环境条件也有一定关系。

2.2 土壤中重金属元素的主因子分析

为了进一步揭示各元素之间的相互关系,本文进行了主因子分析求出了因子载荷矩阵。由表 3 按特征值和特征向量累计贡献率大于 85% 的原则^[8],选取了 4 个主因子,这 4 个主因子 F_1 、 F_2 、 F_3 、 F_4 对个变量的方差贡献率分别为 40.60%、21.40%、20.40%、9.31%,其所含信息占总体信息的 92%(见表 3)。

由表 4 可知第一主因子主要由元素 Ca、Fe、Mg、Co、Cu、Ni、Cr 组成,这些元素在第一

表3 土壤元素相关阵的特征值及其贡献率

Table 3 Eigenvalues and explained variance of correlation matrix of elements in the soils

特征值	贡献率	累积贡献率	主因子
Eigenvalue	Explained variance(%)	Cumulative variance(%)	Principal factor
5.686	0.406	0.406	1
3.005	0.214	0.621	2
2.859	0.204	0.825	3
1.303	0.093	0.918	4
0.755	0.053	0.972	
0.278	0.019	0.992	
0.114	0.008	1.000	

主因子上有较高的正载荷,可见第一主因子反映了这些元素的富集程度。第二主因子在与第一主因子大致相同的情况下,元素Mn对其有较高的正载荷,且元素Pb、Cd有绝对值较高的负载荷,这说明第二主因子反映了Mn的累积程度与Pb、Cd的释放程度;另一方面表明Mn与Pb、Cd之间具有相反的富集趋势。第三主因子在与第一、二主因子大致相同的情况下,反映了Hg与Zn的富集程度,同时元素Cd对第三主因子也具绝对值较大的负相关,这说明第三个主因子反映Cd的释放程度。第四主因子在第一、二、三主因子大致相同的情况下,反映了元素As、Ti的积累程度,同时也说明二者在土壤中具有相似的迁移转化规律。

表4 前四个主因子的特征向量及主要指标组合

Table 4 Eigenvector and the major index for first four principal factors

	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
Ni	0.67223	-0.41900	0.37178	-0.13330
Cr	0.91052	-0.19363	-0.33116	0.01694
Cd	0.35692	-0.69360	-0.51499	0.16671
Pb	0.38035	-0.74776	0.21135	0.22372
Cu	0.83903	0.48880	-0.16077	-0.10624
Zn	-0.13387	0.05859	0.82766	-0.51415
Hg	-0.17297	0.04217	0.94659	0.00022
Co	0.98464	0.02102	0.06693	-0.05546
As	-0.03024	0.46636	0.45586	0.70856
Ti	0.13854	-0.47895	0.47177	0.55204
Ca	0.77914	0.36374	0.39249	0.05819
Mg	0.95284	0.22555	0.02340	0.10022
Fe	0.93262	0.24774	0.10013	-0.18076
Mn	-0.08269	0.90290	-0.30815	0.27526
主要指标	正向 Fe Mg Co Cu Ni Cr Ca	Mn	Hg Zn	As Ti
	负向	Pb Cd		

利用表4中第一、第二主成分所对应的特征向量的14个分量,在以F₁作为横坐标,以F₂作为纵坐标的二平面上点图,得到14个元素的直观分类图(见图1),其中元素Cu、Ca、Fe、Mg、Co、Ni、Cr归为一类,反映了该研究中第一主因子元素迁移转化特征;Zn与Hg归为一类;元素Ti、Cd、Pb归为一类;As、Mn各自成为一类,可见这种分类结果大致反映了主因子的分析结果。

2.3 土壤中重金属含量与土壤性质的相关性

土壤中某一元素与土壤性质的相互关系是土壤固相物质与多种元素在一定环境条件下相互作用的结果。为了分析各元素与土壤性质的相互关系及确定各性质对某一元素富集的影响程度,本文进行了就Ni、Cd、Cr、Pb、Cu、Hg、Co、Ti、Ca、Mg、Zn、As 12个元素与土壤的有机质、阳离子交换量、比表面、粘粒、粉粒及Fe、Mn、Al氧化物之间的相关与多元回归分析(见表5)。

土壤中重金属元素与土壤性质的相关性除受元素本身性质影响外,与元素所处的环

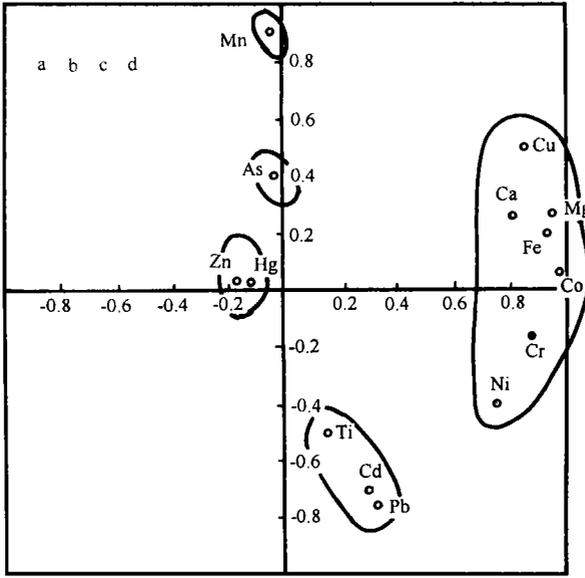


图1 土壤中测定元素的分类

Fig.1 Classification of measured elements in the soils

境及其元素的来源有很大的关系,由表 5 可以看出,Ni 只与阳离子交换量表现出了较好的相关性,说明 Ni 的土壤吸附量首先决定于阳离子交换量;Cr 与阳离子交换量、比表面、全量铁的相关关系均达到了显著或极显著的相关性,其相关系数分别为 0.92、0.80、0.77,同样地说明土壤对 Cr 的吸附容量首先决定于阳离子代换量,其次是比表面,再次为全铁的含量;Cd、Zn、Hg、Ti 与本研究中的所有性质相关性均未达到显著水平;Pb 与总锰、无定形锰表现了显著的负相关性;Cu 与全铁、有机质、游离氧化铁、游离氧化铝的正相关性均达到了显著或极显著水平,说明铁、铝氧化物、有机质对 Cu 具有较强的吸附能力;Co 与全铁、有机质、比表面、阳离子代换量、碳酸钙的含量均达到了显著或极显著的正相关关系,其相关性系数的大小顺序为 Fe>CEC>B>OM>CaCO₃;As 只与游离氧化锰的相关系数达到了显著水平,说明游离的氧化锰对 As 具有较强吸持能力;Ca 与碳酸钙与全铁的含量正相关性,与粘粒的负相关性均达到了显著或极显著的水平,Mg 与全铁、阳离子代换量、粉粒、游离氧化铁、碳酸钙含量的相关性均达到了显著或极显著水平。当然,上述结果仅是实验条件下的数理统计值,它与元素土壤过程机理的关系有待分析研究。

同样上述各相关系数的大小可在一定程度上反映出某一固相物质对重金属相对的吸附强弱,如从各元素与有机质相关性可以推断出,该土壤条件下有机质对元素吸附能力的顺序为:Co>Cu>Cr>Mg>Ca>Ni>Pb>Zn>Cd>Hg>As>Ti,并且有机质对 As、Ti 呈负相关关系;游离氧化铁对各元素的吸附能力顺序为:Cu>Mg>Co>Ca>Cr>As>Cd>Ni>Pb>Ti>Zn,另从各元素与比表面、阳离子代换量相关性的程度可以推断土壤对各元素吸持机理^[9],Ni、Cr、Pb、Cu、Co、Mg 与阳离子代换量的相关性很好,说明它们主要以离子交换的形式存在,即以物理化学吸附占优势;Cr、Co 与比表面之间存在着较好的相关性,说明二者与土壤的

表5 重金属与土壤性质的相关系数

Table 5 Correlation coefficient between element contents and soil properties

	Fe	Mn	OM	B	CEC	P ₁	P ₂
Ni	0.62	-0.61	0.55	0.56	0.68*	0.13	0.08
Cr	0.77*	-0.14	0.05	0.80*	0.92**	-0.42	-0.45
Cd	0.07	-0.43	0.25	0.57	0.59	0.04	0.05
Pb	0.13	-0.68*	0.37	0.62	0.49	0.08	0.19
Cu	0.91**	0.40	0.70*	0.59	0.65	-0.69*	-0.66
Zn	0.04	-0.32	0.32	0.02	-0.15	0.30	0.36
Hg	-0.05	-0.23	0.06	-0.06	-0.29	0.16	0.31
Co	0.95**	-0.10	0.78*	0.80*	0.87**	-0.50	-0.48
As	0.03	0.48	-0.27	-0.28	-0.40	-0.48	-0.32
Ti	-0.05	-0.48	-0.29	-0.11	-0.01	0.05	-0.02
Ca	0.80*	0.18	0.62	0.43	0.44	-0.74*	-0.69*
Mg	0.92**	0.14	0.63	0.56	0.70*	-0.69*	-0.71*
	Fe ₁	Fe ₂	Mn ₁	Mn ₂	Al ₁	Al ₂	CAC
Ni	—	0.11	-0.55	-0.55	0.09	0.48	0.36
Cr	0.64	0.30	-0.32	-0.03	0.43	0.40	0.49
Cd	0.15	-0.14	-0.17	-0.28	-0.11	0.56	-0.11
Pb	-0.05	0.13	0.07	-0.67*	0.37	0.47	0.28
Cu	0.89**	0.4	-0.06	0.47	0.89	0.29	0.68
Zn	-0.43	0.28	-0.02	-0.45	-0.09	0.08	0.36
Hg	-0.33	0.37	0.39	-0.40	-0.32	-0.14	0.36
Co	0.66	0.50	-0.24	-0.05	0.52	0.33	0.77*
As	0.33	0.10	0.80*	0.36	-0.02	-0.40	0.31
Ti	-0.27	-0.20	-0.01	-0.57	-0.64	-0.31	0.10
Ca	0.64	0.34	0.01	0.09	0.48	0.02	0.98**
Mg	0.76*	0.24	-0.18	0.17	0.61	0.19	0.76*

注 Note: 表中 B 比表面 Specific Surface; CEC 阳离子代换量 Exchange Capacity; P₁ 粘粒含量 Clay; P₂ 粉粒 Silt; OM 有机质 Organic Matter; Fe 总铁含量 Total Fe; Fe₁ 游离氧化铁 Free Iron Oxide; Fe₂ 无定形氧化铁 Amorphous Iron Oxide; Mn 总锰含量 Total Mn; Mn₁ 游离氧化锰 Free Manganese Oxide; Mn₂ 无定形氧化锰 Amorphous Manganese Oxide; Al₁ 游离氧化铝 Free Aluminium Oxide; Al₂ 无定形氧化铝 Amorphous Aluminium Oxide.

结合形式主要以物理吸附与物理化学吸附为主; 如 Hg 与比表面呈较差的负相关关系, 说明土壤对汞的富集与比表面关系很差, 另一方面说明 Hg 主要以形成难溶络合物、难溶化合物为主, 即可以判断 Hg 的化学吸附占优势。以上元素与土壤性质相关性与参考文献 3、4、9 有一定差异, 这与元素的含量、来源及土壤的环境条件有一定的关系。

2.4 元素与土壤性质的回归预测模型

Ni、Hg 与 Zn 三元素与自变量的回归方程未达到统计学上显著水平, 没能建模。其他各元素所建的数学模型及其选入的变量均达到了统计学上的显著水平, 所建方程的决定

系数 R^2 大多在 0.9 以上, 这充分反映了所建模型的可靠性。它不仅反映了各元素与土壤理化性质之间的数量关系, 而且揭示了各土壤组分对某一元素吸持作用的影响程度。从各

表6 各元素与土壤性质的回归模型

Table 6 Mathematical models for element contents in relation to soil properties

数学模型 Mathematical models	R^2	F	各变量的决定系数 Variable R^2
Cr=5.31-9.72×10 ⁻⁵ ×Fe(<0.05) -1.86OM(<0.05)+12.14B(<0.05) +7.12CEC(<0.01)-0.20P ₂ (<0.01)	0.99	761.98**	CEC: 0.84, P ₂ : 0.11 OM: 0.03, B:0.01 Fe: 0.001
Cd=0.0387-0.19×10 ⁻⁵ ×Fe(<0.01) +0.18CEC(<0.01)-0.89P ₁ ×10 ⁻³ (<0.05)	0.94	20.63**	CEC: 0.34, Fe: 0.44, P ₁ : 0.16
Pb=54.67-0.14×10 ⁻⁴ ×Fe(<0.05) -0.086Mn(<0.05)+1.59CEC(<0.05) -1.11P ₁ (<0.01)+0.06Mn ₁ (<0.01) +0.056Mn ₂ (<0.05)	0.99	43744.8**	Mn: 0.46, P ₁ : 0.27 Mn ₁ : 0.18, Mn ₂ : 0.08 Fe: 0.007, CEC: 0.001
Cu=10.19+0.29×10 ⁻³ ×Fe(<0.01) -0.01Mn(<0.05)+1.38OM(<0.01) -0.09P ₂ (<0.05)+0.028Mn ₂ (<0.01)	0.99	1303.79**	Fe: 0.84, Mn ₂ : 0.14 OM: 0.02, P ₂ : 0.0073 Mn ₂ : 0.005
Co=0.31×10 ⁻⁴ ×Fe(<0.01)-0.99	0.90	51.55**	
As=4.84+0.039Mn ₁ (<0.05)	0.64	10.8*	
Ti=0.92+0.17×10 ⁻⁵ ×Fe(<0.05) -0.44Al ₁ (<0.01)	0.78	8.97**	Fe: 0.36, Al ₁ : 0.42
Ca=165.04+2105.26Cac(<0.01)	0.95	119.86**	
Mg=5720.87+0.30Fe(<0.01) -124.09P ₂ (<0.05)	0.94	40.87**	Fe: 0.84, P ₂ : 0.10

模型可以看出(表6), 不同元素所选入的参数有较大差异, Cr 主要由阳离子代换量决定, 其贡献率为 0.84; Cd 主要由阳离子代换量与全铁决定, 其贡献率分别为 0.34、0.44, Pb 主要由全锰、粘粒决定, 其贡献率分别为 0.46、0.27; Cu 主要由全铁, 无定形氧化锰决定, 其贡献率分别为 0.84、0.14; Co 主要由全铁决定, 其贡献率为 0.90; As 主要由游离氧化锰, 其贡献率为 0.64; Ti 主要由全铁与游离氧化铝决定, 其贡献率分别为 0.36、0.42; Ca 主要由碳酸钙决定, 其贡献率为 0.95; Mg 主要由全铁与粉粒决定, 其贡献率分别为 0.84、0.10。从所选入的参数看以铁出现的频率最高, 其次是阳离子交换量、锰氧化物、有机质等, 由此可以推断铁、锰氧化物对各元素具有较强的吸附力。

参 考 文 献

1. 张淑香. 二道坊河河道沉积物中重金属等元素的富集特征. 应用生态学报, 1997, 8(5): 553~556
2. Konstern C J M et al. Summary of the workshop on delayed effects of chemical in soils and sediments (chemical time bombs) with emphasis the Scandinavian region. Applied Geochem., 1993, 12: 295~299
3. 白 英等. 北京地区几种主要土壤的性质和汞的临界值含量的关系. 环境科学, 1988, 8(5): 56~59

4. 白 英. 胶体吸附与土壤重金属容量. 农业环境保护, 1986, 8(2): 23~26
5. Fulekar M H. Release and behavior of Cr, Mn, Ni and Pb in a-fly-ash / soil / water environment. International Journal of Environmental Studies, 1991, 38(4): 281~296
6. 李酉开. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1983. 268~275
7. 熊 毅. 土壤胶体. 北京: 科学出版社, 1985. 257~269
8. 裴鑫德. 多元统计分析及其应用. 北京: 北京农业大学出版社, 1990. 257~275
9. 杨崇治. 几种金属元素进入土壤后的迁移转化规律与吸附机理的研究. 环境科学, 1990, 10(3): 2~9

STUDY ON CORRELATION BETWEEN SOME METAL ELEMENT CONTENTS IN SOILS OF CAOHEKOU AREA, LIAONING PROVINCE AND THEIR AFFECTING FACTORS

Zhang Shu-xiang

(*Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang 110015*)

Yi Yan-li Liu Xiao-yi

(*Department of Soil, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161*)

Summary

The correlation and their concomitant factors between some metal element contents in the soils of Chaohekou Area, Liaoning Province, have been comprehensively studied by correlation and regression analysis. Results show that correlation coefficient for elements more or less similar in geochemical properties attained a significant or a very significant level. Four principal factors were selected by principal factor analysis, they represented 92% of measurement information for 14 elements. Taking the eigenvector corresponding to the first and the second principal factor as Axis X, Axis Y respectively, the 14 elements were divided into 5 groups, and regression equations were established for most the elements. It is also shown that the accumulation characteristic of the elements are affected by the source of elements and by external environmental conditions as well.

Key words Soil, Heavy metals, Elements correlation, Accumulation characteristics