

浙北嘉善地区土壤重金属空间分布特征与污染评价

胡艳华¹, 蔡子华¹, 王加恩¹, 康占军¹, 李建峰², 贺跃³, 徐旺春³

(1 浙江省地质调查院, 杭州 311203; 2 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

3 中国地质大学(武汉), 武汉 430074)

摘要: 本文对浙江省嘉善县基本农田中重金属元素含量及部分元素的形态进行了分析测定, 结果表明, 嘉善表层土壤中, Cd, Cu, Hg, Ni, Zn 等元素含量与嘉兴市、浙北区相比较, As 较嘉兴市低、比浙北高, Cr 与嘉兴市相近但高于浙北区, Pb 与嘉兴市、浙北背景值相近; 不同类型土壤中重金属含量不同; Hg、Cr 主要以残渣态存在, 而 As、Cd 主要以有效态存在; 综合污染评价显示, 嘉善县表层土壤主要为轻度污染区, 占 80.0%, 无污染区零星出现, 占 9.15%, 中度污染区在西塘工业区和魏塘的设施农业区具较大面积出现, 占 9.31%, 重度污染区主要在西塘工业区, 占评价区的 1.5%; 嘉善基本农田区生态风险较大的元素为 As、Cd、Ni 等, 应引起足够重视, Hg 虽然全量较高, 由于其主要以残渣态存在, 生态风险并不大。

关键词: 重金属; 元素形态; 内梅罗指数; 浙江; 嘉善

中图分类号: X142; X82 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2011)02-0231-06

随着人类社会经济发展的需要, 人类对土壤的开发强度越来越大, 向土壤排放的污染物也成倍增加, 重金属是土壤中的主要污染物之一。由于重金属具有不可降解性、隐蔽性和潜伏性并且能够通过食物链在生物体中富集, 引起了国内外学者的广泛关注^[1-4]。许多研究表明, 重金属含量可以作为环境污染程度的重要标志, 但是不能真正反映其潜在的生态危害性, 因为重金属有不同的赋存形态, 而不同赋存形态的重金属的危害程度不同^[5]。因此研究重金属的赋存形态对于揭示重金属污染程度及其对环境的影响有重要意义。

浙江省嘉善县, 位于中国长江三角洲东南侧, 江、浙、沪两省一市交会处, 是浙江省接轨上海第一站, 也是上海重要的蔬菜生产基地, 该地区土壤的环境质量与居民健康有着密切联系。本文选取嘉善县基本农田土壤为主要研究对象, 研究 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Ni、As 和 Hg 在不同类型土壤中的含量与赋存形态, 评价土壤污染现状, 为土地资源的科学管理和合理利用提供理论参考。

1 材料和方法

1.1 研究区概况

嘉善县地处浙北杭嘉湖平原平原水网地区, 全县总面积 506.97 km², 其中陆地占 85.71%, 水域占 14.29%。境内地势低平, 河网湖泊密布, 整体地势为南高北低, 平均高程仅为 3.67 m(吴淞标高)。划分为北部低地湖荡区和南部碟缘高圩区两大地貌单元。

根据 2007 年嘉善县土地利用变更调查数据, 全县土地总面积 506.97 km², 已利用土地 506.40 km², 占土地总面积的 99.89%。全县共有 19 个基本农田保护区, 306 个保护片。基本农田保护面积 262.76 km², 基本农田保护率约 87%。根据第二次土壤普查资料, 嘉善县域内土壤类型较为单一, 全县共分为水稻土、潮土、红壤 3 个土类、4 个亚类、6 个土属、20 个土种。其中水稻土类, 土属以青紫泥田(脱潜水稻土亚类)和黄斑田(潴育水稻土亚类)为主。

1.2 样品的采集

收稿日期: 2010-09-14; 改回日期: 2011-01-15

基金项目: 浙江省国土资源厅基础地质研究项目[省资]2010001 和浙江省基本农田质量试点工作项目(浙土厅函 2007592)资助。

第一作者简介: 胡艳华(1981-), 男, 博士, 工程师, 主要从事环境地质与基础地质研究。E-mail: yanhuahu86@163.com.

表层土壤全量分析样的采样密度为 4 件/km², 每个采样点由 3~4 个采点组成(在同一田块中采集), 采样点一般布置在采样图斑的中央, 采集方法为: 避开明显点状污染地段、垃圾土或新近堆积土、田埂, 除去表层杂物、浮土(一般 1 cm), 利用无污染采样工具(不锈钢花铲)在地表—地下 20 cm 深度内均匀采集直径为 10 cm 的土柱。从采集回的样品中去除植物残留体、砾石、肥料团块之后, 将样品风干并研磨至 20 目, 过筛后分别装入事先准备好的样品袋和塑料瓶中, 及时填写塑料瓶标签及送样单等。送检样品重量为: 元素全量分析样 200 g, 元素形态分析样 200 g, 留存样品 500 g。共在全县范围内采集土壤重金属全量分析样品 1967 件, 重金属形态分析样品 36 件。

农产品的采集以大宗农作物的籽实样为采集原则, 对区内的特色农产品也适当布置采样点。大宗农作物基本按 1 件/5000 亩控制; 本次调查主要采集的是稻米样, 全县采集稻谷样 64 件(其中重复样 1 件), 果类、蔬菜类 15 件, 小麦 1 件, 油菜籽 1 件, 共采集 81 件

1.3 测试方法

土壤重金属全量测试分析由国土资源部杭州矿产资源监督检测中心检测, 形态分析在国土资源部合肥矿产资源监督检测中心完成。重金属全量测试方法参照文献^[6], 具体方法见表 1, 重金属形态分析参照六步提取法^[7]。全量测试时, 插入标准样及密码样进行测试质量的监控, 经检验, 样品的准确度与精确度均符合要求, 数据质量可靠。形态分析中重金属总含量与几种形态含量总和在误差范围内接近, 数据具有较高的置信度。

表 1 重金属元素分析方法

Table 1 The detecting methods for heavy metal elements

序号	分析方法	检测元素 (项目)	方法检出 限(mg/k g)	报出率 (%)
1	粉末压片 X 荧光	Pb、Ni、Zn	2	100
	光谱法(XRF)	Cr	5	100
	电感耦合等离子	Cu	1	100
2	体质谱法(ICP-MS)	Cd	0.02	99.95
	原子荧光分光光度法(AFS)	As	0.3	100
3		Hg	0.0005	100

2 结果与分析

2.1 土壤重金属含量

通过嘉善县土壤重金属全量分析(表 2)可见, 嘉善县表层土壤中, Cd、Cu、Hg、Ni、Zn 等元素含量较嘉兴、浙北区相比较, As 较嘉兴市低、比浙北高; Cr 与嘉兴市相近、比浙北高, Pb 与嘉兴市和浙北相近。并且不同土属中, 重金属的含量存在差别(见表 3), As 在黄斑塌田土属中最低, 在堆叠土中最高; Cd 在青紫泥田土属中最低, 最高在堆叠土土属中; Cu 在青紫泥田土属最低, 在堆叠土土属中最高; Cr 在青紫泥田土属最低, 在湖泥土土属最高; Pb 在堆叠土土属最低, 在黄斑塌田土属最高; Hg 在黄斑塌田土属最低, 在湖泥土土属最高; Ni 在湖泥土土属最低, 在黄斑塌田土属最高; Zn 在青紫泥田土属最低, 在堆叠土土属最高。

表 2 嘉善各重金属元素含量及其比较

Table 2 The concentrations of the heavy elements in the soils of Jiashan County

元素	嘉善		嘉兴		浙北	
	平均值 (mg/k g)	统计 样数	平均值 (mg/k g)	统计 样数	平均值 (mg/k g)	统计 样数
As	8.49	1645	9.90	799	7.00	2793
Cd	0.18	1584	0.15	794	0.15	2612
Cu	36.02	1517	32.70	790	29.00	2780
Cr	81.6	1632	80.70	819	71.00	3027
Pb	32.58	1583	30.00	842	31.00	2681
Hg	0.23	1422	0.16	725	0.14	2428
Ni	36.85	1721	33.90	868	30.00	2901
Zn	95.47	1657	93.90	815	90.00	2463

表 3 不同类型土壤中重金属的平均含量

Table 3 The concentrations of the heavy elements in every kind of soil mg/k g

元素	土壤类型					
	堆叠土	湖泥土	小粉田土	黄斑塌田土	青紫泥田土	半青紫泥田土
As	8.57	8.16	8.62	7.86	8.45	8.49
Cd	0.19	0.21	0.22	0.18	0.17	0.18
Cu	36.55	35.6	37.56	36.11	35.08	36.9
Cr	83.69	80.59	83.40	86.70	80.44	81.74
Pb	33.46	33.06	32.09	34.20	32.11	32.59
Hg	0.24	0.27	0.21	0.20	0.23	0.22
Ni	38.53	34.94	37.36	38.89	35.62	36.85
Zn	99.22	96.57	104.30	95.56	90.77	96.85

2.2 重金属形态分析

重金属进入植物体已成为其污染环境和危害人

体健康最重要的途径,但重金属的生物可利用性及环境行为不仅与其总量有关,更大程度上由重金属在环境中的化学形态决定的,重金属的有效态含量虽然能反映一定的生物有效性,但很难反映重金属的潜在危害及不同形态之间的迁移转化特性,而重金属形态的研究却能揭示土壤重金属的存在状态、迁移转化规律、生物有效性、毒性及可能产生的环境效应,从而预测重金属的长期变化和环境风险。Tessier 等将重金属形态分为水溶态、离子交换态、碳酸盐态、腐殖酸态、铁锰氧化态、有机结合态、残渣态等 7 种^[7]。一般认为,土壤重金属的几种形态中,水溶态、离子交换态、碳酸盐态、腐植酸态与土壤结合较弱,是土壤—水和土壤—植物体系中容易迁移的活性形态^[8],最容易被释放出来;Fe-Mn 氧化物结合态在还原条件下较易释放;有机结合态在有机质分解时会逐渐释放^[9]。这几种化学形态的总量可以作为活性态重金属的一种指标^[10],又称有效态;而残渣态称为非有效态。可交换态重金属的危害最大,残渣态重金属的危害最小,其他形态重金属的危害居中^[11]。

通过对嘉善县 36 件表层土壤样进行 Hg、Cd、Cr、Pb、As 元素形态分析,有利于了解各形态含量对嘉善县土壤环境质量的影响和污染土壤的修复治理。

表 4 各重金属形态所占比例

Table 4 The percentage ratios of the Jiashan soils of different specific chemical forms %

类别	水溶态	离子交换态	碳酸盐态	腐殖酸态	铁锰氧化态	有机结合态	残渣态
Hg	0.71	0.63	0.75	10.3	0.64	9.66	60.5
Cd	1.75	39.27	9.35	13.18	8.64	15.05	9.37
Pb	0.86	3.32	5.49	17.14	27.42	3.2	32.48
As	2.06	1.14	1.05	32.93	11.08	0.63	41.5
Cr	0.24	0.42	0.73	5.17	2.04	4.72	74.17

由表 4 可知,土壤汞的形态中,残渣态>腐殖酸态>有机结合态>碳酸盐态>水溶态>铁锰氧化态>离子交换态。其中以残渣态占全量的 60.5%。残渣态存在于矿物晶格,一般认为,残渣态重金属很难被生物利用,据马生明^[12]等研究,土壤的 Hg 通过与 S 反应,多以辰砂矿物的形式存在。易进入作物的离子交换态和水溶态的比例较小,在一定程度上能说明,虽然嘉善表层的汞含量较高,但不易在作物中累积的现象。

土壤镉的形态中,离子交换态>有机结合态>

腐殖酸态>残渣态>碳酸盐态>铁锰氧化态>水溶态。其中以离子交换态为主,占全量的 39.27%。说明土壤中镉具有较强的活化力,对土壤镉含量的增加应引起必要的重视。

土壤铅的形态中,残渣态>铁锰氧化态>腐殖酸态>碳酸盐态>离子交换态>有机结合态>水溶态。其中以残渣态和铁锰氧化态为主,占全量近 60%。水溶态的变异系数为 0.57,说明受外界干扰大,具有较强的空间变异性。资料显示南方地区儿童血铅超标与灰尘中腐殖酸态和碳酸盐态含量存在较好的相关性^[13],嘉善土壤腐殖酸态铅和碳酸盐态合计占 22.63%,具有一定的环境风险。

土壤砷的形态中,残渣态>腐殖酸态>铁锰氧化态>水溶态>离子交换态>碳酸盐态>有机结合态,其中以残渣态和腐殖酸态为主,占全量的 74.42%。

土壤铬的形态中,残渣态>腐殖酸态>有机结合态>铁锰氧化态>碳酸盐态>离子交换态>水溶态,其中以残渣态为主,占全量的 74.42%。其中有机结合态与全量相关性最好,其次为残渣态、腐殖酸态。

2.3 单因子环境质量评价

按照国家土壤环境质量标准 (GB 15618-1995),根据土壤样中的 pH、Cd、Hg、As、Pb、Cr、Zn、Ni、Cu 等值对嘉善表层土壤环境质量进行了单因子评价,评价结果见表 5。

表 5 嘉善县表层土壤重金属单因子评价结果

Table 5 Single factor evaluation result of heavy metals in surface soils, Jiashan

元素	I 类土壤		II 类土壤		III 类土壤	
	样品数	比例	样品数	比例	样品数	比例
	(件)	(%)	(件)	(%)	(件)	(%)
砷(As)	1901	99.84	2	0.11	1	0.05
镉(Cd)	1273	66.86	522	27.42	102	5.36
铬(Cr)	1743	91.54	161	8.46	0	0.00
铜(Cu)	725	38.08	1179	61.92	0	0.00
汞(Hg)	152	7.98	1299	68.22	452	23.74
镍(Ni)	1630	85.61	44	2.31	230	12.08
铅(Pb)	1501	78.83	403	21.17	0	0.00
锌(Zn)	1180	61.97	718	37.71	6	0.32

由表看出,从全量来看,嘉善表层土壤 As、Cr 污染较少,90% 以上样品达到 I 类土壤标准,III 类土壤主要由 Hg、Ni、Cd 等造成。

2.4 综合污染指数评价

目前对于土壤污染综合评价的方法较多,主要

有污染指数叠加法、内梅罗、权重法、最大值法等。本处采用内梅罗法进行综合评价,其计算公式为:

$$P_i = \sqrt{\frac{\frac{1}{n} \sum_{l=1}^n I_l^2}{2} + I_{\max}^2}$$

其中: P_i —— 土壤综合污染指数;

I —— 土壤中污染物 I 的污染指数;

n —— 参与评价的污染物的指标数;

I_{\max}^2 —— 土壤中污染指数最大值的平方。

当 $P_i \leq 1$ 时,说明为清洁土壤区,当 $P_i > 1$ 时,说明土壤已经受到了不同程度的污染, P_i 值越大,说明污染程度越高。 $1 < P_i \leq 2$ 时,土壤为轻污染区, $2 < P_i \leq 3$ 时,土壤为中度污染, $P_i > 3$ 时,土壤

为重度污染^[14, 15]。

在土壤重金属污染评价中,以国标 GB15618-1995 背景值为标准,通过污染指标的内梅罗综合污染指数计算。对嘉善县土壤进行污染程度评价,以国标 GB 15618-1995 背景值,综合污染程度见图 1。由图 1 可知,以国标背景值为标准,嘉善县表层土壤的综合污染程度,主要为轻度污染区,占 80.0%,无污染区零星出现,占 9.15%,中度污染区在西塘工业区和魏塘的设施农业区较大面积出现,占 9.31%,重度污染区主要在西塘工业区,占评价区的 1.5%。

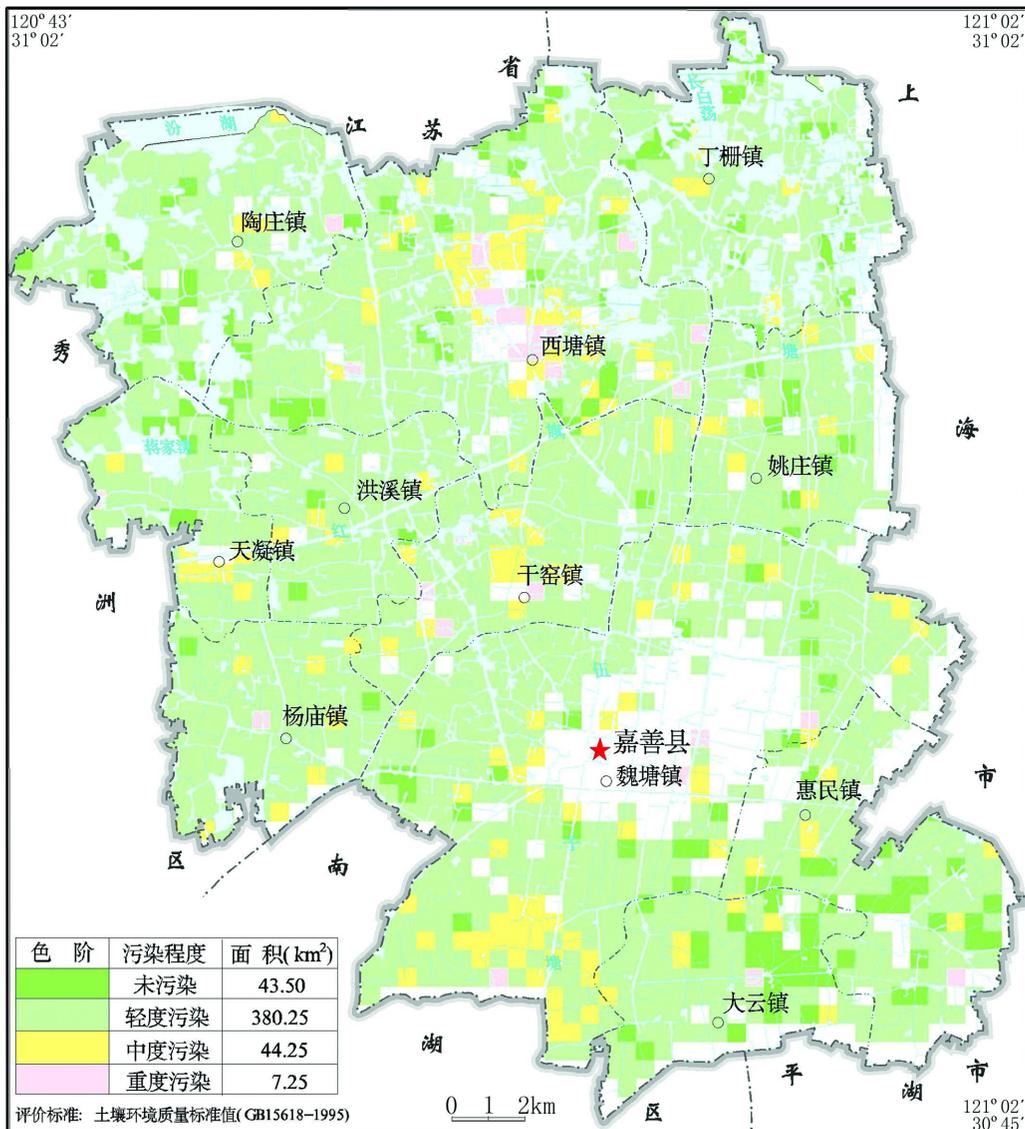


图 1 嘉善县表层土壤综合污染评价图(以 95 国标为标准)

Fig. 1 Comprehensive evaluation map of the pollution of soils based on the national standard 95

2.5 农产品质量安全评价

土壤环境质量直接影响到农产品质量, 而农产品质量安全与人体健康息息相关, 因此, 本研究对农产品质量安全进行了评价, 本次评价标准见表 6。评价时, 将调查实测数据与标准值相比较, 判断是否超过标准限量要求, 并统计各类农产品的超标样品数。梨、葡萄、桃、甜瓜依据水果标准, 蒲子、莲藕、番茄、茄子、玉米按蔬菜标准, 而稻谷、小麦及油菜籽按照粮食标准, 评价结果列于表 7。从评价结果看, 超标的农产品有稻谷、桃、小麦和油菜籽, 超标的元素均为 Ni, 镍污染应该引起足够重视。

表 6 国家食品限量卫生标准

元素	粮食	蔬菜	水果	GB 号
Pb	≤0.4	≤0.2	≤0.2	14935-94
Cd	≤0.05	≤0.05	≤0.03	15201-94
Hg	≤0.02	≤0.01	≤0.01	2762-94
Ni	≤0.4	≤0.3	≤0.2	
Cu	≤10	≤10	≤10	15199-94
Cr	≤1.0	≤0.5	≤0.5	14961-94
Zn	≤50	≤20	≤5	13106-91
As	≤0.7	≤0.5	≤0.5	4810-94

注: Ni 为 1994 年全国食品卫生标准委员会评审通过的内控标准

3 结 论

1) 嘉善县表层土壤背景值中, Cd、Cu、Hg、Ni、Zn 等元素含量较嘉兴和浙北区高, As 较嘉兴市低、比浙北高; Cr 与嘉兴市相近、比浙北高, Pb 与嘉兴市、浙北背景值相近。不同类型土壤中重金属含量不同。

表 7 农产品安全现状评价结果

Table 7 The evaluation results of safety about agricultural products

指标	总数 数量	超标 数量	As	Cd	Hg	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni
稻谷	64	2	/	/	/	/	/	/	/	2
蒲子	1		/	/	/	/	/	/	/	/
番茄	1		/	/	/	/	/	/	/	/
梨	2		/	/	/	/	/	/	/	/
莲藕	2		/	/	/	/	/	/	/	/
葡萄	3		/	/	/	/	/	/	/	/
茄子	2		/	/	/	/	/	/	/	/
桃	2	1	/	/	/	/	/	/	/	1
甜瓜	1		/	/	/	/	/	/	/	/
小麦	1	1	/	/	/	/	/	/	/	1
油菜籽	1	1	/	/	/	/	/	/	/	1
玉米	1		/	/	/	/	/	/	/	/
合计	81	5	0	0	0	0	0	0	0	5

2) 嘉善土壤中汞、铬大部分以残渣态形式存在, 相对污染风险较小; 砷和镉特别是镉多以有效态存在, 污染风险较大, 在农田规划时尽量避开那些含量较高的土地。

3) 单因子评价结果显示, 嘉善 III 类土壤主要由 Hg、Ni、Cd 等造成; 重金属综合污染评价表明, 嘉善县表层土壤的综合污染程度轻度污染区, 占 80.0%, 无污染区零星出现, 占 9.15%, 中度污染区在西塘工业区和魏塘的设施农业区较大面积出现, 占 9.31%, 重度污染区主要在西塘工业区, 占评价区的 1.5%。

4) 嘉善基本农田区生态风险较大的元素为 As、Cd、Ni 等, 应引起足够重视, Hg 虽然全量较高, 由于其主要以残渣态存在, 生态风险并不大。

参 考 文 献

[1] Lu Y, Gong Z T, Zhang G L, *et al.* Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China[J]. *Geoderma*, 2003, (115): 101- 111.

[2] Bi X Y, Feng X B, Yang Y G, *et al.* Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China[J]. *Environment International*, 2006, 32: 883- 890.

[3] Daniela S M, Massimo A, Adriana B, *et al.* Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo(Sicily) Italy[J]. *The Science of Total Environment*, 2000, 300: 229- 243.

[4] 武永锋, 刘丛强, 涂成龙, 等. 贵阳城市土壤重金属形态分析[J]. *矿物学报*, 2008, 28(6): 177- 180.

[5] 高伟生, 肖德桢, 宇振东, 等. *环境地学*[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992.

[6] 叶家瑜, 江宝林, 等. *区域地球化学勘查样品分析方法*[M]. 地质出版社, 2004 年版.

[7] Tessier A, Campbell P G C, Blsson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Ann*

alytical Chemistry, 1979, 51 (7) : 844- 851

- [8] 卢瑛, 龚子同, 张甘霖. 南京城市土壤中重金属的化学形态分布[J]. 环境化学, 2003, 22(2): 131- 136.
- [9] 李天杰, 宫世国, 潘根兴, 等. 土壤环境学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1996.
- [10] 曾清明, 周细红, 杨仁斌, 等. 不同来源重金属在土壤中的形态分布差异[J]. 农村生态环境(学报), 1994, 10(3): 48 - 51.
- [11] 国家环境保护总局. HJ/T166- 2004 土壤环境监测技术规范. 北京: 中国环境出版社, 1994
- [12] 马生明, 朱立新, 王之峰. 城镇区土壤中 Hg 环境地球化学异常查证及评价新思路[J]. 地质与勘探, 2004, 40(3): 82 - 85.
- [13] 边归国. 室内尘埃中铅的赋存形态与儿童血铅的相关性研究[J]. 中国环境监测, 2009, 25(6): 94- 98
- [14] 刘衍君, 汤庆新, 白振华, 等. 基于地质累积与内梅罗指数的耕地重金属污染研究[J]. 中国农学通报, 2009, 25(20) : 174- 178.
- [15] 邢润华, 陈永宁. 土壤污染评价中几种评价标准的比较—以合肥地区为例[J], 安徽地质, 2008, 18(1): 42- 46.

Chemical Speciation and Evaluation of Some Heavy Metal in Jiashan, Zhejiang Province

HU Yarhua¹, CAI Zihua¹, WAN Jiaren¹, KANG Zhaorjun¹,
LI Jiarfeng², HE Ye³, XU Wangchun³

(1. Zhejiang Institute of Geological Survey, Hangzhou 311203, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China; 3. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Samples were collected from agricultural soils in Jiashan, Zhejiang Province. By measuring the concentrations of heavy metals and revealing the chemical speciation distribution, it is concluded that the concentrations of Cd, Cu, Hg, Ni, and Zn in Jiashan are higher than those in Jiaxing and the north of Zhejiang Province. Meanwhile the concentrations of As are between Jiaxing and North Zhejiang Province; the concentrations of Cr in Jiashan are highest, and the concentrations of Pb in these areas are almost the same. Also the values differ in different types of soils. Hg and Cr occur in the form of residues, whereas As and Cd occur in the form of available state. Integrated pollution evaluation shows that the surface soil in Jiashan was dominantly slightly polluted, accounting for 80.0% of the total region. The remaining region is free from pollution or of moderate or serious pollution, which accounts for 9.15%, 9.31% and 1.5%, respectively. The region that was moderately polluted is located in the Xitang Industrial Garden and Weitang Farming Area, while the most seriously polluted region is located in the Xitang Industrial Garden. Attention should be paid to As and Cd, especially Ni, for they had some potential ecological risks. Though Hg is of high concentration, it has a poor ecological risk because of its residual state.

Key words: heavy metal; chemical speciation; Nemero index; Jiashan