

DOI: 10.11720/j.issn.1000-8918.2014.1.25

浙中某地土壤重金属来源解析及风险评价

殷汉琴, 简中华, 魏迎春

(浙江省地质调查院, 浙江 杭州 311203)

摘要: 分析了浙中某地 2 300 个表层土壤样品中 8 类重金属元素的含量, 并与 1987 年区域化探数据比较, 发现 Cd、Hg、Pb、Cr、Ni、Cu、Zn 等重金属出现了显著升高, 升高的区域与工业区分布吻合。研究区内大约 6.09% 的土壤受重金属中一重程度的污染, 40.26% 的土壤达到轻污染, 污染区的分布主要与交通干线和五金企业聚集区吻合, 而与地质背景无关, 表明研究区重金属污染主要来源于五金企业。

关键词: 重金属污染; 土壤; 五金企业

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2014)01-0135-07

浙中某县级市地处浙江省中部, 是全国闻名的“百工之乡”、“五金之都”, 五金工业产值占工业总产值的 90% 以上, 是全国最大的五金产品生产基地和集散中心。五金业的发展加大了对环境的压力。有研究表明, 五金、电镀、油漆着色等企业周边环境受到重金属的严重污染^[1-4]。该市的环境问题曾一度引起民众的恐慌, 已经引起地方政府重视。该市环保部门也曾经对该市的主要污染源进行普查, 对大气、水等环境介质进行定期监测, 但监测存在两大局限: 一是监测项目没有涉及到五金行业污染最严重的重金属; 二是监测的对象主要针对水和大气, 对人体摄入重金属的最大源头——土壤的监测、研究

从未涉及。工业的发展向土壤中输入了多少重金属, 土壤是否已经污染, 污染在哪里且程度有多深, 土壤的污染是否已经引起农产品的污染等一系列问题亟待解决。以往的研究大多用因子分析、聚类分析等数据分析方法研究重金属的来源^[5-7], 本次研究首次从重金属时间累积性、空间累积性等角度分析了重金属的分布、污染程度和来源, 为该市的环境监测、区域规划、产业结构调整提供科学依据。

1 研究区概况

1.1 地质背景

研究区主要地形地貌特点为中部以北偏东 45°

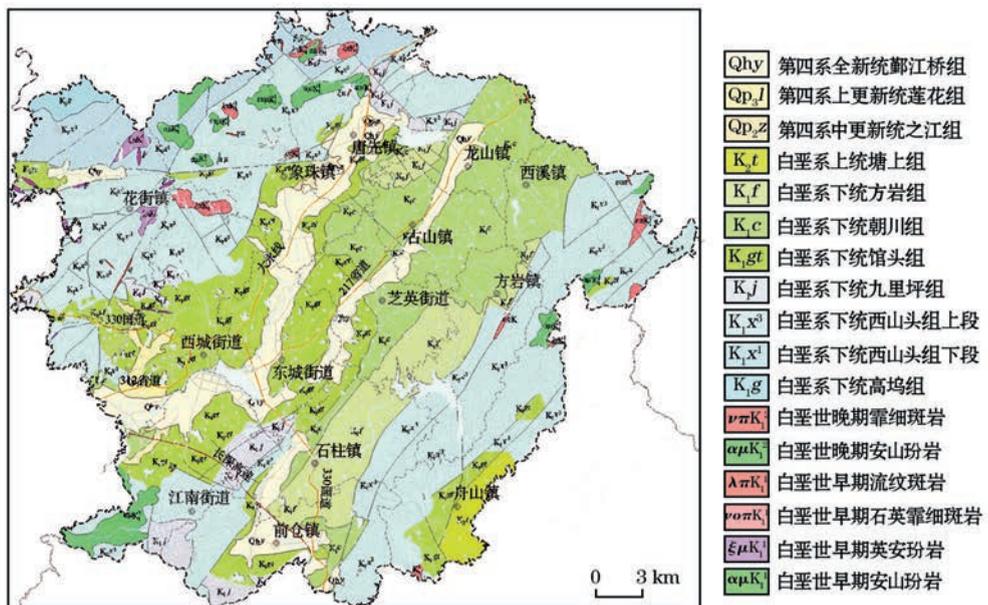


图 1 浙中某地研究区地质背景

的走向上分布一长 68 km, 宽 32 km 的盆地, 四周为低山丘陵。侏罗纪晚期, 海水退出境内, 并发生了大规模的火山爆发, 喷发形成大量的酸性岩浆岩, 构成研究区最老的磨石山群地层。磨石山群主要分布于盆地的北西部和东南部, 组成白垩纪盆地的基底, 出露面积约 45.3 km², 厚度大于 520°, 自下而上分为西山头组和九里坪组, 主要由一套中酸性火山碎屑岩和熔岩组成。白垩系地层是境内的主要地层单元, 广泛分布于研究区的中部盆地及东南角, 出露面积达 255 km², 总厚度大于 2 120 m, 主要地层有馆头组(砂、泥岩夹玄武岩组成)、朝川组(砂岩—泥岩组成)、方岩组(砾岩—砂砾岩组成)^[8](图 1)。

表 1 为研究区主要岩石地球化学特征, 可以看出, 作为研究区盆地主体地层的方岩组、朝川组、馆头组岩石中, Hg、As、Pb、Cr、Ni、Cu、Zn 等重金属的

含量略高于山区的西山头组、九里坪组, 但与全省丰度接近; CaO、MgO 等碱性元素含量高于西山头组和九里坪组, B、Mo、Fe₂O₃ 等营养元素略高于西山头组和九里坪组, 低于全省丰度。研究区分布最大的侵入岩安山玢岩中, 重金属元素 Ni、Cr、Cu、Pb、Zn 以及土壤营养元素 Fe、Mg、Ca、Na、Mn、P、Mo 等明显高于其他地层。

1.2 工业企业分布

研究区从 20 世纪 90 年代初五金行业开始兴盛, 20 年的发展使研究区从一个名不见经传的小县城成为全国最大的五金产品生产基地和集散中心。作为浙中城市群副中心城市, 该市是浙中经济比较发达的城市之一, 是全国闻名的“五金之都”, 已形成较为完整的工业体系, 有五金企业 1 万多家(图 2), 从业人员达 20 多万, 五金工业产值为该市工业

表 1 浙中某地岩石地球化学特征^[9]

地层	样品数	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Mn	Ni	Cr	Co
方岩组	13	69.63	12.89	2.96	0.8	3.44	4.05	2.04	470	8.2	12.5	3.2
朝川组	36	70.06	13.5	2.98	0.64	1.72	4.05	2.73	848	8.05	18.4	5.9
馆头组	72	71.05	13.19	2.95	1.09	2.78	3.36	1.72	591	10.3	20.1	7.1
西山头组	46	70.99	14.29	2.61	0.69	1.47	4.3	3.13	617	5.4	16.7	3.7
九里坪组	23	74.63	12.62	1.8	0.27	0.29	4.76	2.57	380	5	7.4	2.2
安山玢岩		66.02		5.48	0.96	0.94	3.06	1.17	2298.2	9.7	20	
全省丰度		66.51	12.91	3.46	1.31	3.96	3.58	2.21	542	18.7	37.5	8.5

地层	样品数	Sr	Ba	P	Mo	Cu	Pb	Zn	Hg	As	F	B
方岩组	18	267	1199	600	0.59	11	23	62.5	0.01	5.15	525	8
朝川组	36	258	899	606	0.94	8.8	26.4	81.1	0.02	3	695	10.5
馆头组	72	237	836	545	1.65	10.4	21	62.4	0.06	6.47	740	14
西山头组	46	218	970	450	0.41	7.2	22	59.9	0.03	2.48	801	10
九里坪组	23	190	682	168	0.58	5.2	21.8	57	0.05	2.91	386	6
安山玢岩			511.2	0.73	22.6	27.9	82.5	72.05	11.9	429	30.2	
全省丰度		197	684	468	1.05	16	22.7	66.4	0.03	4.73	586	20

注: 氧化物含量单位为%, 其他元素含量单位为 10⁻⁶。

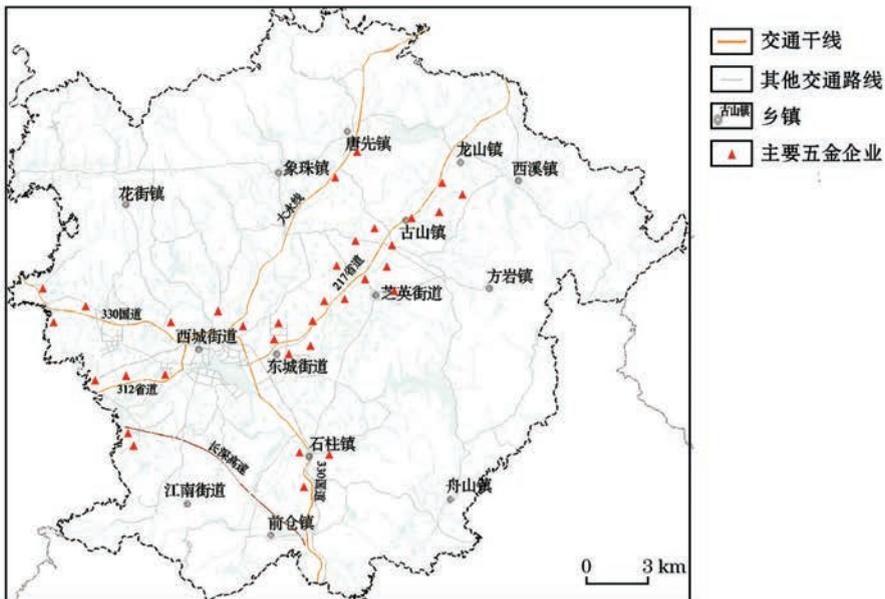


图 2 浙中某地交通及主要五金企业分布

总产值的 90% 以上,已形成电动工具、金属冶炼压延、金属安全门、不锈钢制品、小家电、电动自行车(休闲运动车)、汽车摩托车整车及配件、衡器等八大支柱产业,其中保温杯、休闲运动车、电子神和防盗门的产量占全国的 70% 左右,铜条、电动工具、锅轮毂和不粘锅的产量占全国的 30% 左右,以电镀、电解氧化、磷化和标牌烂版以及小冶炼等落后传统产业发展迅速,一直以来排污量大,治污手段落后,给环境带来巨大威胁。该市 2010 年环保公报显示:该市工业废水排放量达 199.82 万 t,主要河流断面监测数据显示河流水质以 IV—劣 V 类水为主;全市烟尘排放量 1 264.32 t,酸雨出现率达 81.2%,属重酸雨区;工业固体废物产生量为 1.67 万 t,2009 年为 5.56 万 t。重金属污染防治成为该市“十二五”环保规划的重点之一,并制定了相应的重金属污染企业规范化管理实施方案,对重金属污染企业实行重点监测。

2 样品测试与分析

于 2011 年 4 月,对该区开展了农业土壤调查。主要采集研究区的水稻田、果园以及菜地表层土样品,深度为 0~20 cm。在均匀布点的原则下,尽量避免明显的工业污染点。采样密度为 4 个点/km²,并在重点地区(主要为农田分布区)进行土壤剖面测量,剖面取样按照土壤自然发生层一层一样,研究土壤中重金属元素的迁移转化规律。样品测试指标为 As、Cd、Cu、Zn、Pb、Hg、Cr、Ni 等及 pH 值,分析测试工作由国土资源部杭州矿产资源监督检测中心完

成,分析方法及检出限见表 2,共获得 2 万多个土壤样品分析数据。

表 2 土壤元素分析方法及检出限

元素	分析方法	检出限
Cd	等离子体质谱法	0.003
Zn	等离子体光学发射光谱法	2
Cu	等离子体光学发射光谱法	1
Cr	等离子体光学发射光谱法	5
Hg	冷蒸气原子荧光光谱法	0.003
As	氢化物—原子荧光光谱法	1
Pb	等离子体质谱法	2
Ni	等离子体光学发射光谱法	2

经专家组对实验室分析控制资料的审查及分析质量参数的统计,认为各元素的报出率、分析方法准确度和精密度均达 100%,重复性合格率超过 97% 的要求,分析质量优秀,分析数据可靠。

3 结果与讨论

3.1 土壤重金属含量特征

表 3 是研究区土壤重金属元素含量统计。研究区内 Cd、Cu、Hg、Pb、Zn 五种重金属元素都在表层土壤中富集,其平均含量均高于金华市土壤背景值,其中 Cd、Hg、Pb、As、Cu、Cr、Ni、Zn 的变异系数均高于 40%,说明研究区的重金属元素含量分布不均,区域上变化大,分异显著^[10]。高含量加上高的变异系数暗示了这些重金属元素的人为来源^[11-12]。此外,Cd、Hg、Cu 变异系数分别高达 110.7%、120.9% 和 109%,这也暗示了人为输入是这些元素的主要来源。

表 3 浙中某地土壤重金属元素含量统计

参数	As	Hg	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd	pH 值
平均值	5.68	0.092	25.75	7.95	21.16	75.20	34.58	0.204	5.30
最大值	61.75	2.595	174.20	126.50	466.40	840.30	269.90	4.808	8.92
最小值	1.28	0.011	3.15	1.11	2.63	30.91	9.91	0.023	3.94
标准离差	2.82	0.111	13.68	5.05	23.09	41.54	14.12	0.226	0.58
变异系数/%	50.00	120.90	53.00	64.00	109.00	55.00	41.00	110.70	11.00
区域背景值 ^[8]	6.24	0.065	33.00	9.36	15.90	65.60	31.90	0.171	

3.2 土壤重金属含量变化趋势

图 3 为 1987 年浙江省区域化探调查资料^[13]、2002 年浙江省农业地质调查资料^[14]及本次调查资料中土壤重金属含量对比。从图中可以看出,1987~2011 年,研究区土壤 Cd、Hg、Cr、Ni、Cu、Zn 逐次递增,增长幅度分别为 23.4%、34.8%、72.8%、76.6%、38.3%、5.3%,而且 1987~2002 年增幅远大于 2002~2012 年。这是由于近几年,该市已经意识到环境问题的严重性,通过工业结构和布局的调整,在大力发

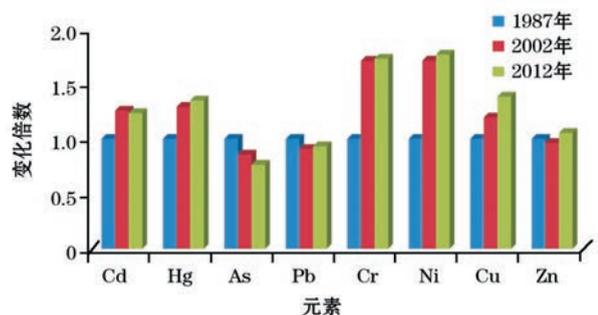


图 3 浙中某地土壤重金属含量变化

展五金产业的同时,将境内主要工业企业集聚起来,形成工业集群,使能源消耗和原材料利用上达到最佳配置,污染上实现集中治理,使环境恶化趋于缓解。但是由于重金属污染的长期性、隐秘性和不可逆性,土壤中的重金属并没有显著减少。

将 1987 年的区域化探数据和本次调查数据按

统一网格间距(1 km×1 km)进行 Kring 克里格网格化,将网格化数据的比值(2011 年数据网格化数据/1978 年网格化数据)做等值线图,以 0.8、1、1.2、1.5 作为色阶,比值<0.8 为明显降低,0.8~1 为稍降低,1~1.2 为基本持平,1.2~1.5 为稍升高,比值≥1.5 为显著升高,观察 Cd 在空间上的变化趋势(图 4)。

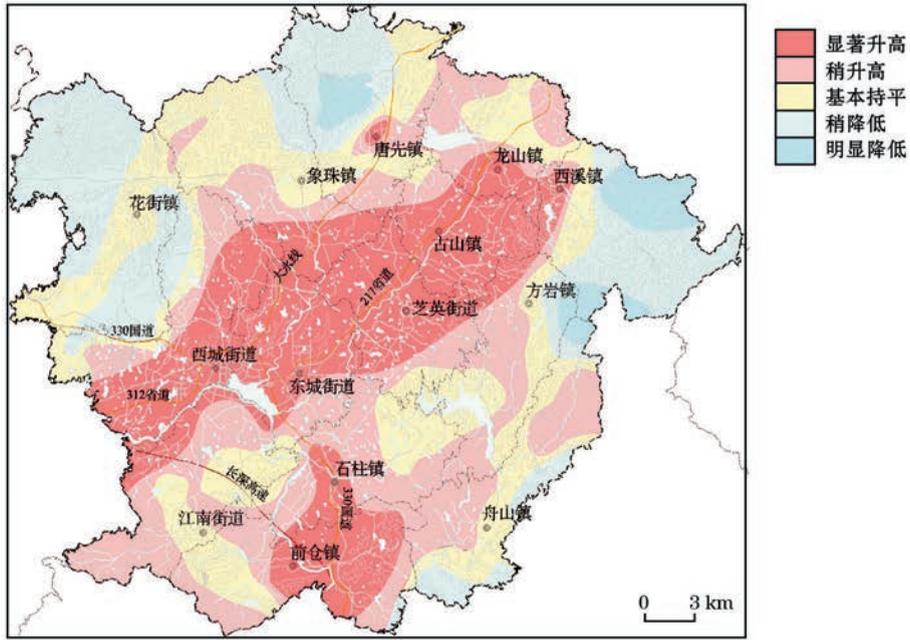


图 4 浙中某地土壤镉含量变化趋势

从图中可以发现,时隔 25 年后研究区土壤中的 Cd 发生了变化,约有 53.8% 的土壤 Cd 出现了不同程度的升高,其中西城—古山是显著的升高带,前仓—石柱为一显著的升高带,而且 Cd 显著升高的地方正是本市五金企业发展密集地。这一现象表明,在受人类活动最强烈的 25 年间,Cd 在研究区土壤中出现了广泛的累积,由此而出现的污染问题也显现出来。

3.3 风险评价

运用内梅罗综合指数法量化污染风险,可将评价划分成不同的等级。计算公式为

$$P = \sqrt{\frac{P_{i,max}^2 + P_{i,avr}^2}{2}}; P_i = C_i/S_i。$$

P 为内梅罗综合污染指数; $P_{i,max}$ 为土壤中各污染因子污染指数最大值; $P_{i,avr}$ 为土壤中各污染因子污染指数平均值; C_i 为土壤中 i 污染物的实测值; S_i 为污染物 i 的评价标准值。笔者采用国家土壤环境质量标准(GB15618-1995)中土壤重金属二级含量限值作为参比标准,以识别保障农业生产、维护人体健康的污染土壤和污染程度。根据绿色食品产地土壤环境质量标准(NY/T 391-2000)划分为 4 个污染级

别,在求得每个样点的内梅罗综合指数后,用克里金插值法对其进行空间插值,可获得土壤重金属评价图。基于采样布点较均匀,对每个样点的综合指数依据污染级别分成 4 个类,计算每个类在总类数中所占比例。评价标准及评价结果见表 4。

表 4 土壤重金属的评价标准和评价结果

等级划分	污染指数	样品数	所占比例/%	污染程度
1	$P \leq 1$	1234	53.65	清洁
2	$1.0 < P \leq 2.0$	926	40.26	轻污染
3	$2.0 < P \leq 3.0$	89	3.87	中污染
4	$P > 3.0$	51	2.22	重污染

从评价结果可以发现,大约 2.22% 的区域属于重度污染,3.87% 的区域属于中度污染,40.26% 的区域属于轻污染。土壤重金属评价见图 5。

从土壤重金属综合污染图可以看出,研究区土壤已出现不同程度的污染,污染区分布有 3 大特点:污染区沿交通干线分布,研究区内有 330 国道、217 省道、大永线等交通干线,综合污染区中—重污染沿 217 省道呈带状分布。污染区与工业区分布相吻合,217 省道沿线的芝英街道、古山镇是以铜铝制品、五金制品、电动工具、电器、模具、铸造等行业闻

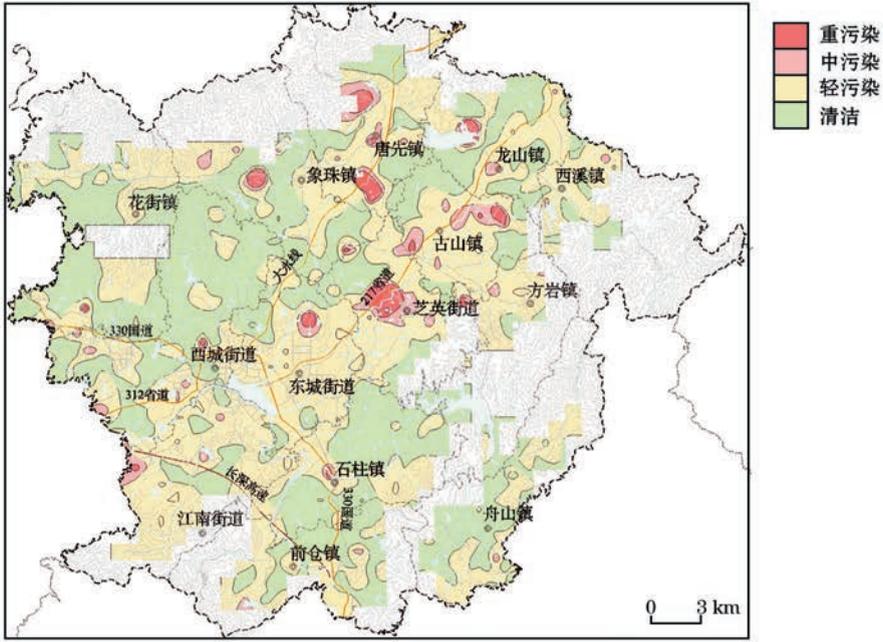


图 5 浙中某地土壤重金属综合污染程度

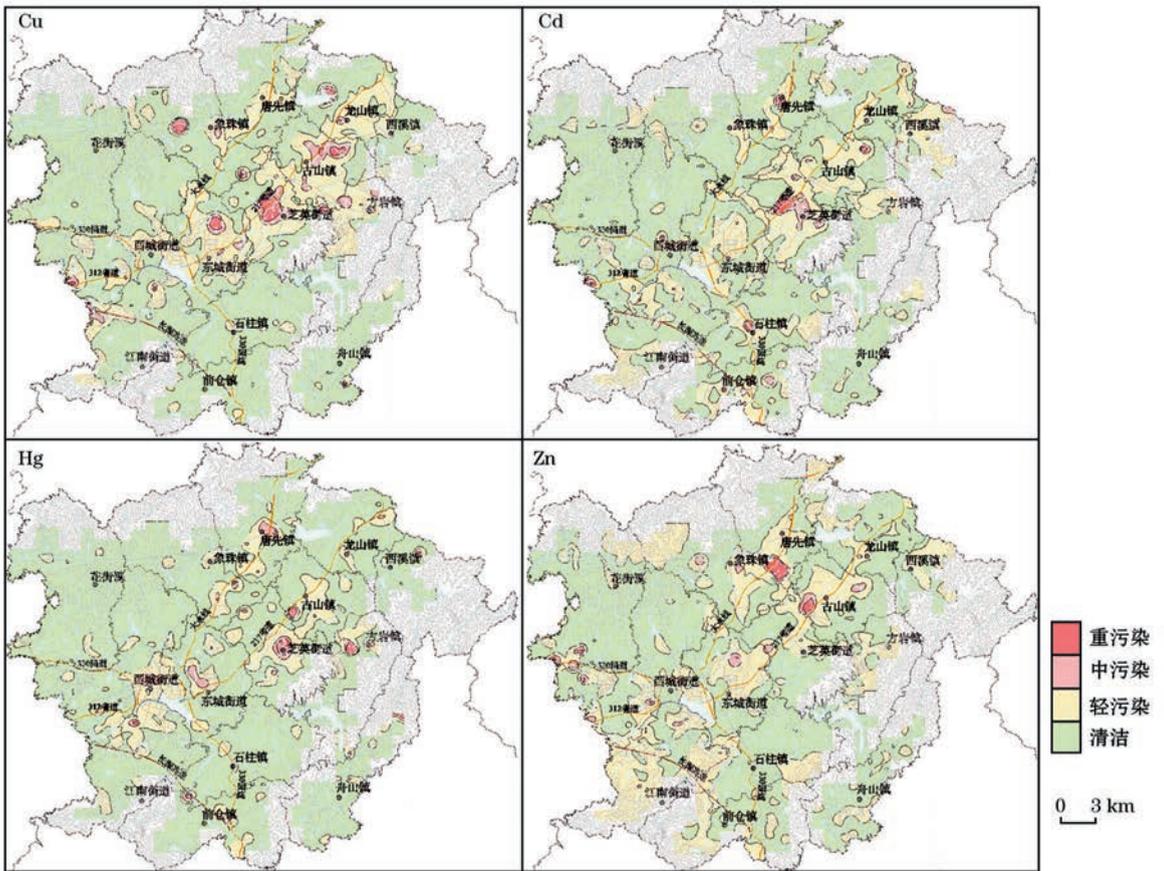


图 6 浙中某地 Cu、Cd、Hg 和 Zn 单元素污染程度

名的小五金企业聚集地,特别是芝英街道是本市小五金行业的发源地,素有“百工之乡”之称。污染区的分布与研究区岩石地球化学特征基本无吻合性,污染区主要分布第四系、白垩系朝川组、馆头组地层,第四系的物源以朝川组和馆头组为主,而朝川组

和馆头组的岩石地球化学特征(表 1)显示,其 Cu、Zn、Hg 等重金属元素含量不高于分布于北西部和东南部的西山头组和九里坪组。

图 6 为研究区 Cu、Hg、Zn、Hg 单元素污染程度,从图中可以看出:单元素污染区的分布特点与综合

污染区的特点相似,具有沿交通干线分布和与工业区分布吻合的特点。这几个元素的污染区既有重合性又有差异性,217 省道沿线的芝英街道、古山镇,大永线沿线的唐先镇、象珠镇,几个重金属均有污染;Cu、Cd、Hg 的污染中心都在芝英街道附近,Cu 的污染区更大、更广,污染最严重;Hg 的污染区除了沿 217 省道和大永线分布外,主城区周边也有分布;Zn 的污染区主要分 3 片,在古山镇西边沿 217 省道、象珠镇东边沿大永线和西城街道沿 330 国道均有分布。

3.4 土壤重金属的迁移规律

重金属元素 Cd、Pb、Cu、Zn、Hg 表层含量显著高于母质层(C 层),变化规律为从母质层到表层逐

渐升高(表 5),表层元素的富集一般有两个原因:一是生物作用,植物根系的吸收使元素从土壤迁移到植物,植物腐烂之后变成腐殖质回到土壤表层;二是人为干扰,如工业、农业、生活污染等^[14-16],研究区的重金属来源主要为工业污染。As、Cr、Ni 表层与母质层土壤含量相差不大。元素在剖面上的变化规律与单元素污染程度相符,在表层聚集的元素,污染程度较高。pH 值从母质层到表层逐渐酸化。土壤的酸化与亚热带气候下母岩→土壤的硅铝化过程有关^[17-18],同时也与五金企业工业酸洗废水的排放有关。而土壤的酸化使得重金属的存在形态发生变化,水溶态、离子交换态等植物易吸收的形态增加,从而加剧了重金属的生态风险性^[19]。

表 5 浙中某地重金属在土壤剖面上的变化

10⁻⁶

土壤类型	样号	剖面分层	As	Cd	Hg	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	pH
水稻土	PM16	A	6.2	0.160	0.061	37.2	36.9	8.0	20.4	42.6	4.98
		B	5.0	0.088	0.054	25.3	31.9	6.2	12.8	30.8	6.10
		C	11.2	0.067	0.062	21.4	54.8	9.7	10.1	30.2	6.43
	PM33	A	6.3	0.203	0.085	87.4	31.4	9.9	51.7	121.8	5.20
		B	8.9	0.139	0.084	53.2	23.4	7.9	14.8	58.3	6.20
		C	6.4	0.121	0.065	39.2	26.4	9.2	15.8	47.6	6.35
红壤	PM34	A	6.3	0.185	0.128	41.1	37.8	11.4	23.6	60.8	5.15
		B	9.0	0.125	0.078	24.6	34.8	9.9	13.9	36.0	6.13
		C	7.6	0.077	0.032	20.5	36.7	8.4	11.6	35.2	6.21
紫色土	PM11	A	4.4	0.139	0.066	33.4	22.5	5.9	12.0	54.7	0.77
		C	5.0	0.091	0.047	28.8	24.8	5.8	9.0	50.7	0.73

4 结论

(1)研究区重金属已经出现不同程度的累积,污染较重的元素为 Cd、Hg、Cu、Zn。与 2002 年、1987 年数据比较,研究区土壤中 Cd、Hg、Cr、Ni、Cu、Zn 明显增加,特别是 Cd,约有 53.8% 的土壤出现明显升高。

(2)研究区重金属主要为工业输入。重金属的污染分布与工业区、交通干线等重合,主要污染元素 Cd 明显升高的区域也与工业和交通干线分布吻合。

(3)研究区重金属在表层富集,这与研究区人为的重金属输入有一定关系,土壤的酸化将加剧重金属的生态危害。建议开展研究区农产品安全调查,并对重金属重污染区农产品安全进行定期监测。

参考文献:

[1] Mukherjee A B, Zevenhoven R. Mercury in coal ash and its fate in the Indian subcontinent; A synoptic review[J]. Science of the Total Environment, 2006, 368: 384-392.

[2] 贾振邦,赵智杰,杨小毛,等.深圳江碧工业区对周边水域的影响[J]. 北京大学学报:自然科学版,2001,37(6):746-754.

[3] 吴鹏举,陈华文,林贵茂.企业及其产业类型对周边土壤重金属

污染的影响研究——以东莞市大岭山镇为例[J]. 环境科学导刊,2008,27(6):88-90.

[4] 王志坤,宁福政,付巧玲,等.洛阳城区土壤重金属污染现状评价[J]. 物探与化探,2008,32(4):412-416.

[5] 李勇,周永章,窦磊,等.基于多元统计和傅立叶和谱分析的土壤重金属的来源解析及其风险评价[J]. 地学前缘,2010,17(4):253-261.

[6] 柯贤忠,程绪江,谢淑云,等.基于多重分形的表层土壤中重金属元素来源分析——以海南省琼海市为例[J]. 地质科技情报,2010,29(1):97-102.

[7] 胡以铿.地球化学中的多元统计分析[M]. 武汉:武汉地质学院出版社,1984:155.

[8] 俞国华.浙江省岩石地层[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1996,148-165.

[9] 浙江省区域地质调查大队.浙江省区域地层岩石地球物理地球化学参数研究报告[R]. 浙江省地球物理地球化学勘察院. 1992.

[10] 朱士鹏,吴新明.南京周边地区土壤地球化学特征及农业地质环境评价[R]. 江苏省地质调查研究院,2005.

[11] Bahcna J L, Rosales L, Carranza A. Spatial and temporal variation of heavy metals in a tropical estuary[J]. Environmental Geology, 2002,42:575-582.

[12] 赵志忠,毕华.海南岛砖红壤中重金属元素的分布特征及其环境效应[J]. 矿产与地质,2005,19(1):7-11.

[13] 浙江省区域化探成果说明书(1:200 000)[R]. 浙江省区域地

质调查大队,1991.

- [14] 浙江省农业地质环境调查报告[R].浙江省地质调查院,2005.
- [15] 关共凑,徐颂,黄金国.重金属在土壤—水稻体系中的分布、变化及迁移规律分析[J].生态环境,2006,15(2):315-318.
- [16] 王存龙,赵西强,蒋文惠,等.山东省乐陵—河口地区重金属污染现状与分布迁移规律[J].物探与化探,2012,36(3):435-440.
- [17] 严连香,黄标,邵学新,等.不同工业企业周围土壤—作物系统重金属 Pb、Cd 的空间变异及其迁移规律[J].土壤学报,2009,46(1):52-62.
- [18] 李天杰.土壤环境学:土壤环境污染防治与土壤生态保护[M].北京:高等教育出版社,1995:91-96.
- [19] 杨忠芳,陈岳龙,钱钟.土壤 pH 对镉存在形态影响的模拟实验研究[J].地学前缘,2005,12(1):252-260.

THE ANALYSIS OF SOIL HEAVY METAL SOURCES AND ASSESSMENT OF RELATED RISK IN A CERTAIN AREA OF CENTRAL ZHEJIANG PROVINCE

YIN Han-qin, JIAN Zhong-hua, WEI Ying-chun

(Zhejiang Institute of Geological Survey, Hangzhou 311203, China)

Abstract: Based on data of heavy metals concentrations of 2 300 topsoil samples collected in central Zhejiang Province and regional geochemical exploration conducted in 1987, the authors analyzed the characteristics of Cd, Hg, Pb, Cr, Ni, Cu and Zn concentrations. The concentrations of these 8 heavy metals increase significantly in the industrial districts. Approximately 6.09% and 40.26% of the soil is respectively subjected to moderate to heavy and slight pollution of heavy metals. The distribution of contaminated districts is consistent with the traffic trunk and hardware enterprise areas, and has nothing to do with the geological background, which indicates that the heavy metals are derived from local hardware enterprises.

Key words: heavy metal pollution; soil; hardware enterprises

作者简介:殷汉琴(1978-),硕士,主要从事环境地球化学和农业地质研究,E-Mail:yhqhs2004@163.com。