

经济快速发展区土壤重金属累积评价

钟晓兰¹, 周生路², 李江涛³, 赵其国⁴

(1. 华南农业大学信息学院, 广州 510642; 2. 南京大学地理与海洋科学学院, 南京 210093; 3. 广州大学地理科学学院, 广州 510006; 4. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要:以经济快速发展典型区昆山市为研究区, 结合重金属总量、有效态和形态3方面指标建立了昆山市土壤重金属累积评价的指标体系, 并对其进行了综合评价。结果表明, 昆山重金属总量累积指数空间变异较小, 为42.57%, 但重金属有效态和形态累积指数(特别是重金属活性形态)空间分异很大, 分别达82.75%和77.83%。若以土壤剖面母质层各指标的含量为参比值, 土壤重金属总量累积指数平均为1.01, 为轻度累积水平, 重金属有效态累积指数平均为2.46, 达中度累积水平, 重金属形态累积主要表现为重金属活性形态的累积, 形态累积指数平均达4.32, 达重度累积水平。重金属综合累积指数的平均值2.56, 达中度累积水平, 变异系数达70.03%, 有21.54%的面积土壤重金属达轻度累积, 54.70%的面积达中度累积, 23.76%的面积达重度累积。不同功能区土壤重金属的各项累积评价指数均以养殖区最低, 冶金电镀区最高, 但功能区差异未达显著水平; 不同土壤类型的各项累积指数均达显著水平, 且均以乌栅土的累积指数最高, 显著高于黄泥土和青泥土的累积指数。

关键词:土壤重金属总量; 有效态; 形态; 污染评价; 累积指数

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)06-1608-09

Evaluation of Soil Heavy Metals Accumulation in the Fast Economy Development Region

ZHONG Xiao-lan¹, ZHOU Sheng-lu², LI Jiang-tao³, ZHAO Qi-guo⁴

(1. College of Informatics, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3. School of Geographical Sciences, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 4. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Evaluation of soil heavy metals accumulation was studied in Kunshan City, a typical region of the fast economy development region in China. 126 soil samples were collected and analyzed, and evaluation indexes of soil heavy metal accumulation, which including total concentration of soil heavy metal index (THMI), soil available heavy metal index (AHMI) and fractionation of soil heavy metal index (FHMI), were established, and the heavy metal accumulation conditions of soil in this region were also discussed. Results showed as follows: the spatial variability of THMI was relative lower, with a mean value of 42.57%, whereas strong variability was found in AHMI and FHMI (especially active fraction of soil heavy metals), with the average value of 82.75% and 77.83%, respectively. Judging by each index reference standard of C Horizon, THMI was low-grade with a mean value of 1.01, while the AHMI and FHMI reached to medium accumulation and serious accumulation, with the average values of 2.46 and 4.32, respectively. The synthetic accumulation index of soil heavy metals (SHMI) was 2.56, reaching to medium grade level and with strong variability. 21.54% land area was in low-grade accumulation and 54.70% land area was in medium grade accumulation, while 23.76% land area was in serious accumulation under SHMI evaluation system. All the accumulation evaluation indexes in livestock breeding zone were the lowest, while the indexes in the smelting and plating zone were the highest, but the indexes difference between two zones were unobvious. There were markedly differences in soil types, which the accumulation indexes in Wushan soil were significantly higher than those in Huangni soil and Qingni soil.

Key words: soil heavy metals; available; fractionation; contamination evaluation; accumulation index

随着经济的快速发展和人类活动加剧, 各种人为源释放的重金属在土壤中不断累积, 土壤重金属污染所带来的环境风险备受关注^[1, 2]。由于重金属-土壤-生物之间存在复杂动态的相互作用, 只有部分土壤重金属能被生物吸收利用^[3]。然而, 目前土壤重金属污染风险评价方法中大多数假设土壤重金属总量都可被生物吸收利用, 因此, 这些方法难以准确评价土壤重金属污染风险^[4]。重金属有效态是指土壤中重金属能被生物吸收利用的部分, 或者能对生

物的活性产生影响的那部分重金属, 是污染土壤风险评价的重要手段之一^[5~7]。有研究发现, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 提取的有效态重金属可较好地反映植物对酸性土壤重金属的吸收, 该方法与植物重金属

收稿日期: 2009-08-16; 修订日期: 2009-10-27

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410810); 广东省自然科学基金项目(8152500002000005)

作者简介: 钟晓兰(1978~), 女, 博士, 主要研究方向为土壤资源和土壤环境质量, E-mail: zxlju@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhousl@nju.edu.cn

含量相关性较好,通常用来评价重金属的短期或中期存在的危害,广泛用于植物有效性的评价^[8,9]。但是,评价土壤重金属污染风险如果只考虑重金属有效态,只能表明重金属对生物实际的可吸收量和现实风险,不能反映重金属对生物的潜在风险。连续提取法通过依次采用弱酸性、中酸性和强酸性提取剂分离得到的不同形态土壤重金属,模拟了不同环境条件下土壤重金属的释放能力,能够反映土壤重金属形态转化和对环境的潜在风险^[10~12]。因此,将重金属有效态、形态与重金属总量结合起来评价土壤重金属污染程度对于揭示重金属污染的生态环境风险具有十分重要的意义。目前,已有学者对于土壤重金属有效态和形态含量的污染评价进行了相关研究^[13~16],但结合土壤重金属总量、有效态和形态来对土壤重金属进行综合评价的研究比较缺乏。

昆山市是我国经济最发达的区域之一,该区域城市化、工业化和农业集约化的快速发展引起土壤重金属污染,导致生态环境恶化。2007年苏州环境质量公报结果表明,苏州市降水 pH 年均值 4.77,酸雨发生频率为 79.6%,酸雨沉降使得土壤酸化程度不断加剧^[17],活化的重金属很容易通过食物链或地下水迁移进入植物或人体而影响人类健康。因此,评价该区的土壤重金属污染对人类和环境造成的风险具有重要的意义。本研究以江苏昆山市为研究区,结合重金属总量、有效态和形态来对该区土壤重金属污染进行综合评价,旨在为快速工业化、城市化和高度农业集约化下土壤重金属生态风险评价、优先修复点位的识别和土壤污染的管理决策提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

昆山市是长三角外资企业和乡镇企业最发达和城市化水平最高的地区之一,经济实力多年位居全国百强县(市)5强之内。据昆山统计年鉴表明,2005年工业总产值达 1.63×10^3 亿元,城市化率 65%。与此同时,昆山工业废水排放总量 5.1×10^7 t,工业废气排放总量 1.16×10^{10} m³,工业粉尘排放量 1.56×10^3 t,工业固体废弃物 3.34×10^5 t,化肥施用量 2.5×10^4 t,农药 1.45×10^3 t。因此,昆山是研究快速城市化、工业化和农业集约化土壤金属污染的理想地区之一。对昆山市重点污染企业及主要河流、水域进行了调查,发现 30 多个重点污染企业(企业类型主要为化工、印染、造纸、冶金电镀等)是昆山市环境污染的主要来源(图 1),据 2005 年昆山环境质量报

告,其废水排放量占昆山工业废水排放总量的 91.01%,废气排放量占昆山工业废气排放总量的 85.67%,SO₂ 排放量占昆山 SO₂ 排放总量的 80.27%,工业烟尘排放量占昆山烟尘排放总量的 78.54%,工业粉尘排放量占昆山粉尘排放总量的 99.69%。

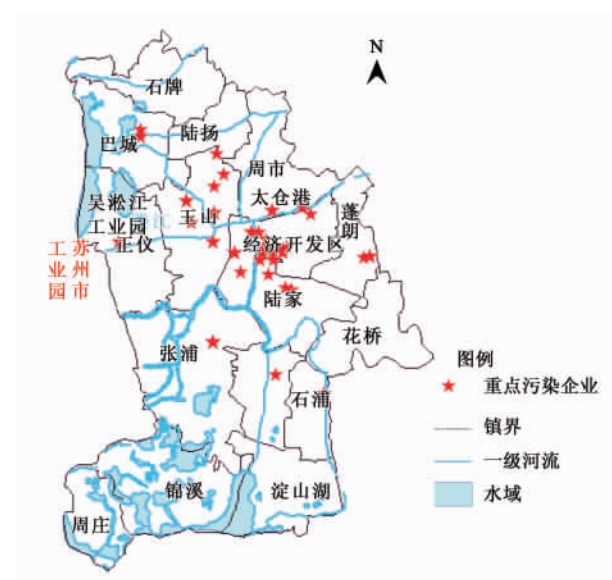


图 1 昆山市重点污染企业以及一级河流和水域空间分布

Fig. 1 Spatial distribution of high contaminated industries, arterial rivers and lakes in Kunshan City

1.2 土壤样品采集

采用 GPS 定位,根据昆山市土地利用现状及工、农业生产特点,在 5 个能反映城市化、工业化和农业集约化过程的功能区上选取能涵盖昆山市主要土壤类型的 126 个采样点(图 2),其中化工区 26 个,印染造纸区 18 个,冶金电镀区 15 个,养殖区 38 个,菜地区 29 个。除菜地区在原地采样外,其余功能区样品均采自离工厂 50 m 左右的大田。采用 5 点混合采样法采集 0~20 cm 表层土壤样品。昆山土壤的基本理化性质为:土壤质地主要为中壤, pH 6.42 ± 0.09 (平均值 $\pm$ 标准误),有机质 (2.83 ± 0.06) g $\cdot$ kg⁻¹, CEC (17.83 ± 0.29) cmol $\cdot$ kg⁻¹。

1.3 研究方法

1.3.1 样品测定方法

(1) 土壤理化性质 pH 值采用电位法,有机碳采用重铬酸钾-浓硫酸外加热法,土壤质地采用英国 Malvern 激光粒度仪法测定,CEC 采用 EDTA-铵盐快速滴定法测定。

(2) 重金属总量 铬、铜、镍、铅、锌采用三酸(HF-HNO₃-HClO₄)消化,美国热电公司生产的 IRIS



图2 昆山土壤重金属样点分布示意

Fig. 2 Distribution of sampling sites of soil heavy metals

Intrepid 等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 测定, 铜采用三酸消化, 石墨炉原子吸收法 (美国 Varian GTA-95) 测定。

(3) 重金属有效态含量 采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 浸提制备待测液^[18], 有效态镉、铬、镍、铅采用石墨炉原子吸收法测定, 有效态铜、锌采用 ICP-AES 法测定。

(4) 重金属形态分析 采用欧共体参比司 (European Community Bureau of Reference) 提出的 BCR 3 步提取法, 将重金属分为 HOAc 溶解态、可还原态 (铁锰结合态) 和有机结合态 3 种形态, 残渣态为重金属总量减去前 3 种形态之和, 适用于 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的分析^[19]。

1.3.2 数据处理方法

土壤重金属平均值、标准误、变异系数、偏度、峰度及 K-S 正态分布检验、主成分分析采用统计软件 SPSS13.0 计算。差异显著性分析采用 SPSS13.0 中单因素方差分析的 LSD 法。曲线制图采用 Origin 7.5 绘制。

1.3.3 空间插值分析方法

采用软件 ArcGIS 中 Geostatistical Analyst (地统计分析) 模块, 用普通克里格法对土壤重金属含量进行最优、无偏空间插值。

1.4 土壤重金属累积评价指标参比值的选取

重金属污染评价涉及到各元素的参比值, 参比值的选取直接影响重金属评价结果。目前, 重金属含

量参比值的选取主要有 3 种方法, 一是利用页岩中重金属元素的含量作为参比值^[20]; 二是利用我国 1996 年颁布的土壤重金属环境质量标准中的自然背景值作为参比值; 三是利用当地特定的“自然背景值”法, 即采用当地未受人为污染的土壤重金属平均含量作为参比值, 其中, 未受人为污染的土壤主要包括当地自然保护区、山区自然土壤和土壤剖面底层土壤。第 1 种方法由于不同土壤类型成因具有一定差异, 而土壤形成过程对土壤重金属元素的含量产生明显的影响, 因此, 由页岩形成的土壤其重金属含量在不同区域、不同土壤类型应该不同, 虽然考虑到成岩作用可能引起背景值的变动而对页岩中重金属的背景值乘以系数 1.5, 但各个区域的成岩作用不同其系数也应该不同。土壤重金属背景值在不同区域、不同土壤类型中应该不同, 第 2 种方法中在任何区域和土壤类型均采用同一个自然背景值, 这在一定程度上也会对评价结果造成一定的误差。第 3 种方法针对当地的自然土壤或剖面底层土壤, 因此能获得较为精确的资料。综合考虑以上参比值的优缺点, 作者认为第 3 种方法获得的当地重金属背景值更为可靠。但是, 在昆山市城市化、工业化和农业集约化快速发展的今天, 完全不受人为污染的土壤很难找到, 土壤剖面底层的重金属含量主要受土壤本身的自然因素影响, 受人为污染的影响很小, 因此, 将剖面底层土壤重金属含量作为背景值是一个较好的选择。本研究根据昆山市土地利用现状及工、农业生产特点, 选择了 5 个能反映城市化、工业化和农业集约化过程的功能区 (化工区、印染造纸区、冶金电镀区、养殖区和菜地区) 进行采样, 每个功能区随机选择一个剖面样点, 按土壤剖面的发生层采取剖面样 (如表土层 A 层, 心土层 B 层、母质层 C 层), 共采集了 5 个土壤剖面, 并以 5 个土壤剖面的母质层 C 层重金属含量的平均值作为参比值 (表 1)。

1.5 评价指标权重的确定方法

为了避免人为打分确定评价指标权重带来的主观性和弊端, 本研究采用主成分分析法确定评价指标的权重。首先通过主成分分析法得出各主成分的方差贡献率和因子得分 (表 2)。由于因子得分系数是样本中各个评价指标对主成分的贡献, 而方差贡献率是主成分对所有样本方差的代表, 因此, 可以采用因子得分系数与相应方差贡献率的乘积表达各评价指标在样本中的贡献, 用各指标的贡献除以所有指标的贡献之和, 即得各指标的权重^[21, 22], 其计算公式为:

表 1 昆山土壤剖面母质层各指标含量¹⁾/mg·kg⁻¹

重金属	总量	有效态	形态			
			弱酸溶解态	可还原态	有机结合态	残渣态
Cr	87.73 ± 8.88	0.229 ± 0.034	0.019 ± 0.004	0.546 ± 0.044	2.330 ± 0.359	84.83 ± 8.824
Cu	31.49 ± 6.89	2.370 ± 0.684	0.040 ± 0.017	0.389 ± 0.077	1.434 ± 0.185	29.63 ± 6.816
Ni	42.50 ± 0.80	0.909 ± 0.160	0.372 ± 0.055	1.272 ± 0.196	1.796 ± 0.299	39.06 ± 0.458
Pb	34.53 ± 1.65	1.588 ± 0.269	0.102 ± 0.026	0.864 ± 0.102	6.942 ± 0.847	26.62 ± 1.352
Zn	85.24 ± 3.19	4.243 ± 0.591	0.111 ± 0.055	2.352 ± 0.432	1.252 ± 0.348	81.53 ± 2.819
Cd	0.179 ± 0.022	0.031 ± 0.005	0.003 ± 0.000	0.024 ± 0.004	0.010 ± 0.002	0.142 ± 0.023

1) 表中数据为平均值 ± 标准误

表 2 土壤重金属污染评价指标解释方差和因子载荷矩阵/mm

Table 2 Total variance explanation and component matrix of contamination evaluation index of soil heavy metals/mm									
性质	指标 1	指标 2	...	指标 <i>i</i>	...	指标 <i>n</i>	特征值	方差贡献率 <i>P_j</i>	累积方差贡献率 <i>B_j</i>
主成分 1	<i>W₁₁</i>	<i>W₁₂</i>	...	<i>W_{1i}</i>	...	<i>W_{1n}</i>	<i>A₁</i>	<i>P₁</i>	<i>B₁</i>
主成分 2	<i>W₂₁</i>	<i>W₂₂</i>	...	<i>W_{2i}</i>	...	<i>W_{2n}</i>	<i>A₂</i>	<i>P₂</i>	<i>B₂</i>
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
主成分 <i>j</i>	<i>W_{j1}</i>	<i>W_{j2}</i>	...	<i>W_{ji}</i>	...	<i>W_{jn}</i>	<i>A_j</i>	<i>P_j</i>	<i>B_j</i>
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
主成分 <i>m</i>	<i>W_{m1}</i>	<i>W_{m2}</i>	...	<i>W_{mi}</i>	...	<i>W_{mn}</i>	<i>A_m</i>	<i>P_m</i>	<i>B_m</i>
权 重	<i>R₁</i>	<i>R₂</i>	...	<i>R_i</i>	...	<i>R_n</i>	—	—	—

$$R_i = \frac{\sum_{j=1}^m W_{ji} P_j}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m W_{ji} P_j} \quad (1)$$

$(i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m)$

式中, R_i 表示第 i 个指标的权重, W_{ji} 表示指标 i 在主成分 j 上的因子得分系数, P_j 表示主成分 j 的方差贡献率.

1.6 土壤重金属累积评价指数的计算、分级

土壤重金属累积指数采用单因子累积指数和综合累积指数法来确定. 单因子指数计算公式为: $P_i = C_i/S_i$, 式中, P_i 为土壤单因子累积指数, C_i 为污染物的实测值, S_i 为污染物 i 的参比标准. 本研究所有评价指标均采用土壤剖面底层各指标的含量作为参比值.

本研究的土壤重金属累积评价选择重金属总量累积指数、重金属有效态累积指数和重金属形态累积指数及最终的土壤重金属综合累积指数 4 个指数表征. 这些指数的确定均采用加权求和法进行计算, 其计算公式为: $M_i = \sum_j^n W_j \times P_j$, 式中, M_i 代表土壤样点的各项综合累积指数, n 为评价指标的总数, W_j 代表第 j 个评价指标的权重, P_j 代表第 j 个评价指标

的单项累积指数.

表 3 土壤重金属污染分级标准^[18]

Table 3 Criteria of multiple pollution grade of soil heavy metals			
等级	综合指数	污染等级	污染水平
1	$P \leq 0.7$	安全	清洁
2	$0.7 < P \leq 1.0$	警戒限	尚清洁
3	$1 < P \leq 2.0$	轻度累积	土壤污染物超过背景值, 视为轻度累积, 作物开始累积
4	$2.0 < P \leq 3.0$	中度累积	土壤、作物均受到中度累积
5	$P > 3.0$	重度累积	土壤、作物累积已相当严重

2 结果与分析

2.1 土壤重金属总量的总体特征与污染评价

由 K-S 检验结果可知, 除 Ni 服从正态分布外 (Sig. > 0.05), 其它元素均服从对数正态分布. 重金属变异系数大小和重金属总量最大值和最小值表明, 除 Cd 达中等变异外 (CV > 0.5, 极差 39 倍), 其它元素均变异较小, 说明昆山市 Cd 总量受耕作、管理措施、种植制度、污染等强烈人为活动的干扰比较显著. 以国家土壤环境质量二级标准值 (GB 15618-1995) 为评价标准, 则昆山市土壤重金属元素的平均值均未达到污染水平, 但 Cd、Cu、Ni 和 Zn 4 种重金属元素中部分样点超过国家二级标准值, 以 Ni 超标率最大, 达 19.05%.

表 4 土壤重金属总量的描述性统计分析

Table 4 Descriptive analysis of soil heavy metal concentrations in Kunshan City

元素	算术平均 /mg · kg ⁻¹	标准误	范围 /mg · kg ⁻¹	变异系数 CV/%	偏度	峰度	K-S 检验 ¹⁾		超过国家二级 标准比例/%
							正态分布 Sig. (双尾)	对数转换 Sig. (双尾)	
Cr	69.29	1.76	39.7 ~ 163.0	0.28	1.75	4.55	0.008	0.244	0
Cu	28.48	0.87	13.7 ~ 72.5	0.34	1.91	4.84	0.004	0.130	3.97
Ni	35.96	0.58	19.4 ~ 74.3	0.18	1.61	9.00	0.158	—	19.05
Pb	28.10	0.97	12.1 ~ 83.9	0.39	1.61	4.95	0.022	0.729	0
Zn	103.33	3.43	47.9 ~ 332.4	0.37	3.07	14.01	0.001	0.166	4.76
Cd	0.22	0.03	0.07 ~ 2.72	0.55	6.38	45.48	0.001	0.055	7.94

1) K-S 表示单样本柯尔莫洛夫-斯米诺夫检验

2.2 土壤重金属累积评价各指标的权重

数、重金属有效态累积指数和重金属形态累积指数

依据表 2 和式(1), 计算出重金属总量累积指

中各指标的权重(表 5).

表 5 昆山市土壤重金属累积评价各指标权重

Table 5 Weight of contamination evaluation indexes of soil heavy metals in Kunshan City

重金属	总量	有效态	形态			
			弱酸溶解态	可还原态	有机结合态	残渣态
Cr	0.214	0.185	0.044	0.051	0.055	0.018
Cu	0.099	0.162	0.054	0.056	0.063	0.042
Ni	0.210	0.181	0.052	0.048	0.040	0.043
Pb	0.106	0.159	0.021	0.032	0.040	0.044
Zn	0.252	0.144	0.047	0.050	0.042	0.037
Cd	0.118	0.169	0.036	0.039	0.037	0.010

将重金属总量、重金属有效态和重金属形态各评价因子的单因子累积指数与其权重分别加权求和得出重金属总量累积指数、有效态累积指数以及形态累积指数,然后利用主成分分析,分别得出上述 3 个评价指标对应于土壤重金属综合累积指数的权重为 0.347、0.329 和 0.323,将权重与各累积指数加权求和,即为土壤重金属综合累积指数.

2.3 土壤重金属累积各评价指数的总体特征

从表 6 可知,3 个指标的平均累积指数大小表现为重金属形态累积指数 > 重金属有效态累积指数 > 重金属总量累积指数,其中重金属总量累积指数平均值为 1.01,说明昆山重金属总量累积量较小,但重金属有效态累积指数达中度累积水平,而重金

属形态累积指数已严重累积.由变异系数、极差以及累积指数中各级百分比可知,126 个土壤样品的重金属总量累积指数的空间变异较小,而重金属有效态累积指数和重金属形态累积指数的空间变异较大,变异系数达 75% 以上,最大、最小累积指数间相差 17 ~ 20 倍.对重金属形态而言,均表现为土壤重金属残渣态含量很低,除残渣态 Zn 微有累积(累积指数为 1.04)外,其他元素的残渣态含量基本属清洁水平(累积指数均小于 0.8),但弱酸溶解态的累积量非常大,达 1.75 ~ 21.29 间(表 7),说明重金属形态累积主要体现在活性重金属形态的累积,这表明土壤重金属的活性、毒性和可移动性很大,因此,生态环境风险也很大.

表 6 土壤重金属综合累积指数的描述性统计分析与污染分级

Table 6 Descriptive and grade of synthesis contamination index of soil heavy metals

评价指数	平均值	标准误	变异系数 /%	最大值	最小值	$P \leq 0.7$ /%	$0.7 < P \leq 1$ /%	$1 < P \leq 2$ /%	$2 < P \leq 3$ /%	$P > 3$ /%
重金属总量累积指数	1.01	0.04	42.57	4.02	0.51	7.14	61.90	26.19	3.97	0.79
重金属有效态累积指数	2.46	0.18	82.75	16.37	0.83	0.00	3.17	48.41	30.95	17.46
重金属形态累积指数	4.32	0.30	77.83	23.76	1.40	0.00	0.00	8.80	28.00	63.20
重金属综合累积指数	2.56	0.16	70.03	13.11	1.00	0.00	0.80	50.40	29.60	19.20

以上结果说明重金属总量没有累积或累积较少时,重金属有效态和形态未必就不会累积,仅以重金

属总量的高低并不能准确评估土壤重金属的潜在环境风险和人类健康风险,应将有效态含量、形态分布

与总量结合起来综合分析,才能准确全面地评价土壤中重金属的生态环境效应.

土壤重金属综合累积指数是评价土壤受重金属总量、有效态、形态含量的综合累积量大小.从表 6 可知,土壤重金属综合累积指数平均值达 2.56,属

中度累积水平,且综合累积指数的变异性较大,达 70.03%,其累积指数极差达 13 倍.从重金属综合累积指数划分等级可知,昆山市有 50.40% 的土壤样品重金属轻度累积,29.60% 属中度累积,19.20% 属严重累积.

表 7 土壤重金属形态含量的描述性统计分析与污染分级

Table 7 Descriptive and grade of fractionation concentration index of soil heavy metals

重金属	形态	平均值	标准误	变异系数/%	最大值	最小值	$P \leq 0.7$ /%	$0.7 < P \leq 1$ /%	$1 < P \leq 2$ /%	$2 < P \leq 3$ /%	$P > 3$ /%
Cr	弱酸溶解态	4.09	0.28	74.55	19.17	0.10	7.20	0.80	13.60	20.8	57.60
	可还原态	0.95	0.05	64.55	4.31	0.23	34.40	41.60	18.40	4.00	1.60
	有机结合态	2.96	0.18	68.19	17.72	0.87	0.00	1.60	25.60	40.00	32.80
	残渣态	0.73	0.02	30.48	1.86	0.38	50.40	41.60	8.00	0.00	0.00
Cu	弱酸溶解态	13.05	1.01	86.43	85.93	1.55	0.00	0.00	2.40	1.60	96.00
	可还原态	2.02	0.13	73.23	10.58	0.06	7.20	8.80	49.60	22.40	12.00
	有机结合态	3.93	0.25	71.16	15.53	0.86	0.00	1.60	14.40	32.00	52.00
	残渣态	0.73	0.02	30.56	1.68	0.27	50.40	40.00	9.60	0.00	0.00
Ni	弱酸溶解态	2.43	0.12	55.97	14.31	0.88	0.00	1.60	37.60	40.80	20.00
	可还原态	1.25	0.05	47.38	6.00	0.55	2.40	31.20	61.60	3.20	1.60
	有机结合态	1.65	0.05	31.98	5.21	0.65	0.80	5.60	76.80	15.20	1.60
	残渣态	0.78	0.01	19.35	1.33	0.37	29.60	65.60	4.80	0.00	0.00
Pb	弱酸溶解态	1.75	0.20	125.5	19.69	0.00	36.00	7.20	27.20	15.20	14.40
	可还原态	3.04	0.20	73.58	20.96	0.61	0.80	2.40	27.20	34.40	35.20
	有机结合态	2.03	0.07	39.58	5.50	0.73	0.00	3.20	58.40	28.00	10.40
	残渣态	0.43	0.03	68.02	1.33	0.00	87.20	7.20	5.60	0.00	0.00
Zn	弱酸溶解态	21.29	2.43	127.8	209.9	0.04	2.40	0.80	0.00	1.60	95.20
	可还原态	3.19	0.26	90.59	24.96	0.69	0.80	2.40	38.40	25.60	32.80
	有机结合态	6.95	0.43	68.83	36.95	0.21	1.60	1.60	3.20	5.60	88.80
	残渣态	1.04	0.04	41.38	3.82	0.39	12.00	42.40	43.20	0.80	1.60
Cd	弱酸溶解态	17.13	3.48	262.3	444.6	0.38	4.80	0.00	2.40	3.20	89.60
	可还原态	4.29	0.54	140.1	52.00	0.92	0.00	0.80	9.60	36.80	52.80
	有机结合态	3.29	0.31	106.0	27.55	0.51	1.60	1.60	20.80	43.20	32.80
	残渣态	0.26	0.02	81.77	0.96	0.00	92.80	7.20	0.00	0.00	0.00

2.4 不同功能区的土壤重金属累积指数

在昆山同一种土壤类型(黄泥土)上进行不同功能区的土壤重金属累积量评价,发现重金属的累积量受不同功能区的影响较小,5 个功能区的各项累积指数均未达显著差异.从图 3 可知,不同功能区的各项累积指数均表现为重金属形态累积指数 > 重金属综合累积指数 > 重金属有效态累积指数 > 重金属总量累积指数.同一累积指数间,养殖区的各项累积指数均较其他功能区更低,而冶金电镀区的累积指数均较高,除重金属形态累积指数略低于菜地区外,其他 4 个污染评价指数均高于别的功能区.

2.5 不同土壤类型的土壤重金属累积指数

昆山土壤主要以黄泥土、乌栅土和青泥土为主,分别占昆山耕地总面积的 77.4%、13.3% 和 2.3%.为减少外源重金属对分析不同土壤类型重金属累积程度的干扰,本研究选择了昆山累积指数最小养殖区的 38 个土壤样本,分析了不同土壤类型对重金属

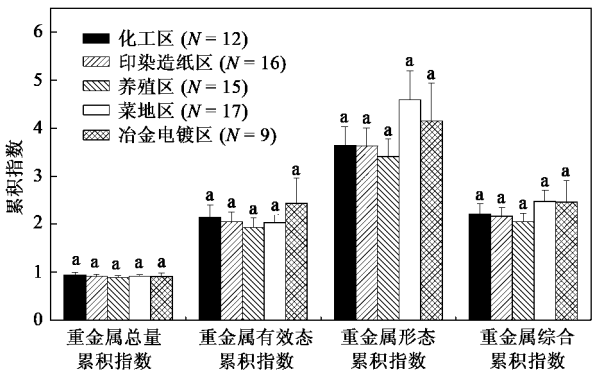


图 3 黄泥土上不同功能区的土壤重金属累积指数
Fig.3 Accumulation index of soil heavy metals of Huangni soil in different function zones

累积的差异.由图 4 可知,土壤重金属累积指数在 3 个土壤类型间的差异均达显著水平,且均以乌栅土的累积指数最高,显著高于黄泥土和青泥土,黄泥土

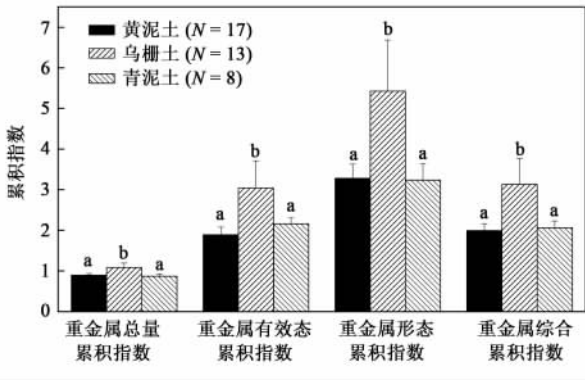


图 4 不同土壤类型的土壤重金属累积指数

Fig.4 Accumulation index of soil heavy metals in different soil types

和青泥土的各项累积指数差异不显著。

昆山乌栅土由湖积和长江冲积母质发育而成, 土壤质地黏重, 养分含量高, 较强的吸附力和螯合力使乌栅土重金属总量及有效态、形态含量较高; 而黄泥土发育于黄土状的湖积母质, 土壤黏粒含量相对较低, 养分含量、对重金属的吸附力和螯合力相对前者较低。同时, 昆山黄泥土属潜育型水稻土, 排灌条件好, 地下水位适中, 周期性干湿交替, 土壤重金属的氧化还原作用较为明显, 土壤重金属的淋溶作用

也较强, 而乌栅土属脱潜型水稻土, 地下水位高, 水湿条件差, 土壤重金属的氧化还原作用和淋溶作用较前者弱。

2.6 土壤重金属累积指数的空间分布格局

土壤重金属累积程度的空间分析可以识别优先关注的热点地区。从图 5 和表 8 可知, 昆山土壤重金属累积指数均表现为重金属形态累积指数 > 重金属有效态累积指数 > 重金属总量累积指数。其中, 重金属总量累积指数较其他累积指数小, 642.79 km² (69.29 % 面积) 的土壤重金属总量达到污染的警戒限, 284.89 km² (30.71 % 面积) 处于轻度累积; 昆山土壤有效态重金属累积量较大, 200.56 km² (21.62 % 面积) 达严重累积, 446.68 km² (48.15 % 面积) 达中度累积, 280.44 km² (30.23 % 面积) 达轻度累积。

重金属形态累积指数主要是指重金属活性形态累积指数(表 7), 因此, 重金属形态累积指数高表明活性的重金属形态造成的累积量更大。由图 5 可知, 昆山重金属形态累积指数均大于 2, 说明昆山市土壤重金属活性形态含量均达到了中度以上的累积。其中, 80.25 % 土壤面积达到重度累积, 而中度累积的土壤面积仅占 19.75 %。

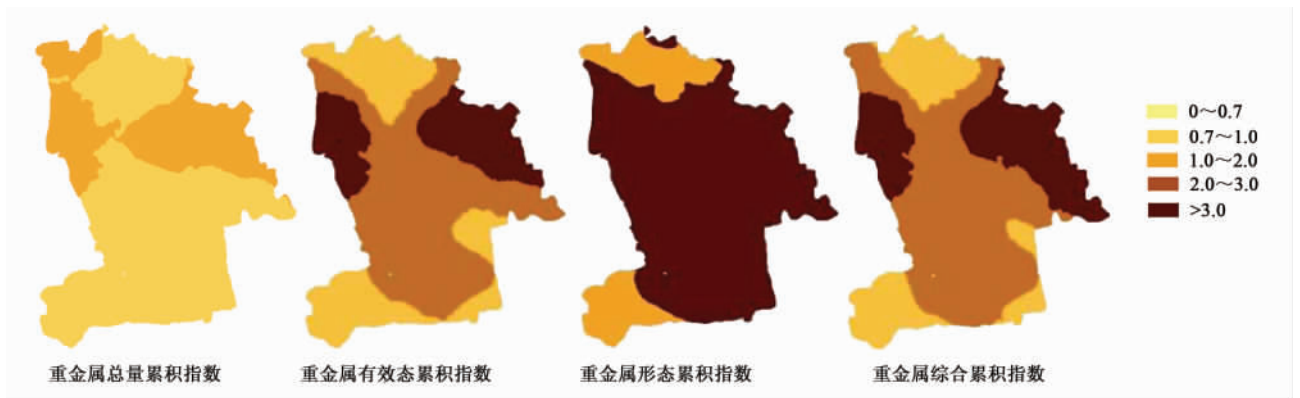


图 5 土壤重金属累积指数的空间分布格局

Fig.5 Spatial distribution of accumulation index of soil heavy metals

表 8 土壤重金属累积指数中不同污染级别的土壤面积及其百分比

Table 8 Different grade areas and percent of accumulation index of soil heavy metals

累积指数等级	重金属总量累积指数		重金属有效态累积指数		重金属形态累积指数		重金属综合污染指数	
	面积 /km ²	占土壤总面积 百分比/%	面积 /km ²	占土壤总面积 百分比/%	面积 /km ²	占土壤总面积 百分比/%	面积 /km ²	占土壤总面积 百分比/%
0 ~ 0.7	0	0	0	0	0	0	0	0
0.7 ~ 1.0	642.79	69.29	0	0	0	0	0	0
1.0 ~ 2.0	284.89	30.71	280.44	30.23	0	0	199.82	21.54
2.0 ~ 3.0	0	0	446.68	48.15	183.22	19.75	507.44	54.7
> 3.0	0	0	200.56	21.62	744.46	80.25	220.42	23.76

从重金属综合累积指数的大小可知,昆山市土壤重金属有较大的累积,所有土壤均受到了轻度至重度的重金属累积。由图 5 和表 8 可知,昆山市北部和南部地区重金属有轻度累积,面积达 197.3 km^2 , 占总面积的 21.27%;南部周庄镇土壤重金属累积指数较低与周庄镇为环境优美的旅游胜地,世界文化遗产重要保护基地有关,该区大力发展生态旅游,工业污染较少。

昆山东部和西部地区重金属有重度累积,面积达 220.42 km^2 , 占总面积的 23.76%。东部蓬朗镇最高,主要原因是蓬朗镇紧临石油化工、精密机械、电子、生物制药、纺织印染、冶金、电镀等企业密集的昆山市国家经济技术开发区,开发区内承纳了昆山市 30 多个重点污染企业中的大部分企业(图 1),污染企业排放的大量污水汇集于太仓港(IV 类水),而蓬朗镇又位于太仓港的下游位置,当地农民引用该河水灌溉农田,导致了该区土壤重金属含量最高。西部正仪镇土壤重金属综合累积指数偏高与吴淞江工业园区位于该区,同时该区紧临电子、精密器械、电镀等工业密集的苏州市工业园有关。昆山中部大部分地区的土壤重金属均达到了中度累积水平,面积达 507.44 km^2 , 占总面积的 54.70%。以上结果表明,昆山市土壤重金属累积较严重,污染风险很大。

3 讨论

虽然昆山市土壤重金属总量累积指数的空间变异很小,但重金属有效态、形态累积指数的空间变异却很大,最大、最小累积指数间相差 17~20 倍(表 6);与此同时,虽然重金属总量累积指数属轻度水平,但重金属有效态、形态累积指数却达中度和重度水平(表 6),说明重金属总量污染较轻时,重金属有效态和形态污染不一定也较轻,重金属总量的高低并不能准确评估土壤重金属的潜在环境风险和人类健康风险,应将有效态含量、形态分布与总量结合起来综合分析,才能准确全面地评价土壤中重金属的生态环境风险。

在同一种土壤类型上比较不同功能区的重金属累积指数,发现不同功能区的各重金属累积指数差异均不显著,而同一个功能区中不同土壤类型的重金属累积指数间差异达显著水平,说明昆山市的土壤类型对重金属累积指数的影响程度大于不同功能区,表明昆山重金属污染的程度主要由土壤本身的特性决定,这是因为重金属污染的程度与重金属的生物有效性和形态密切相关,而重金属的生物有效

性和形态受土壤理化性质的影响较大,因为土壤重金属与土壤中各种固相物质表面会产生复杂的化学反应,其任何迁移和传输均是以一定的形态进行,从土壤物理化学角度来看,土壤中不同形态的重金属处于不同的能量状态,它们在土壤中的迁移性不同,迁移性大小又决定了重金属的生物有效性和对生态环境的危害程度。

我国尚未制定重金属有效态和形态含量的污染评价标准,因此,目前的评价体系大多基于重金属总量,未能将重金属存在形态和生物有效性纳入评价体系,而土壤中重金属元素在介质中的存在形态是衡量其环境效应的关键参数,因为不同形态的重金属被释放的难易程度不同,生物可利用性也不同,产生的环境效应和生态效应也不同,因此,需加强重金属形态和生物有效性的研究,重视相关基础数据的累积,形成信息齐全的数据库,完善风险评价指标体系。与此同时,我国的评价指标体系仍以单因子评价为基础,多因子复合评价也仅为单因子的简单相加,而重金属的交互作用对其整体毒性影响较大,因此,需加强多因子的生态毒性效应的研究,为我国土壤重金属的风险评估提供一定的科学依据。

4 结论

(1)以土壤剖面母质层各指标的含量为参比值,昆山土壤重金属总量累积指数较小,平均值为 1.01,重金属有效态累积指数平均值达 2.46,达中度累积水平,重金属形态累积主要体现在重金属活性形态的累积,形态累积指数平均值为 4.32,达严重累积水平。土壤重金属综合累积指数为 2.56,所有土壤样品均有轻度至重度的重金属累积。

(2)不同功能区土壤重金属的各项累积评价指标均以养殖区最低,冶金电镀区最高,但功能区间差异未达显著水平;不同土壤类型的各项累积指数均达显著水平,且均以乌栅土的累积指数最高,显著高于黄泥土和青泥土的累积指数。

(3)土壤重金属累积指数的空间分布格局表明,昆山市土壤受到重金属总量的污染风险较小,69.29% 面积达污染警戒限,30.71% 面积达轻度累积,而受活性重金属的污染风险却很大,其中,土壤有效态重金属累积指数中,21.62% 面积为严重累积水平,48.15% 面积为中度累积水平,重金属形态累积指数中 80.25% 土壤面积达到重度累积水平,19.75% 的土壤面积达中度累积水平。土壤重金属综合累积指数的空间分布格局表明,昆山市土壤重金

属累积量很大,所有土壤均受到了轻度至重度的重金属累积,其中,52.35%土壤面积为中度累积,26.8%土壤面积为重度累积。

致谢:本研究在重金属样品的测定过程中得到了中国科学院南京土壤研究所刘兆礼高级工程师的帮助,谨致谢忱。

参考文献:

- [1] 邵学新,黄标,孙维侠,等. 长江三角洲典型地区工业企业的分布对土壤重金属污染的影响[J]. 土壤学报, 2006, 43(3): 397-404.
- [2] 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.
- [3] Impellitteri C A, Saxe J K, Cochran M, *et al.* Predicting the bioavailability of copper and zinc in soils: Modeling the partitioning of potential bioavailable copper and zinc from solid to soil solution [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(6): 1380-1386.
- [4] Allen H E. Standards for metals should not based on total concentrations[R]. SETAC Europe News, 1997, 8: 7-9.
- [5] Ure A M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications[J]. Science of the Total Environment, 1996, 178: 3-8.
- [6] Tokalioğlu S, Kartal S, Elci L. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure [J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 413: 33-40.
- [7] 朱维晃,杨元根,毕华,等. 海南土壤中 Zn、Pb、Cu、Cd 四种重金属含量及生物有效性的研究[J]. 矿物学报, 2004, 24(3): 239-244.
- [8] 李恋卿,郑金伟,潘根兴,等. 太湖地区不同土地利用影响下水稻土重金属有效性库变化[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 101-104.
- [9] 齐文后,孙宗光. 日本土壤环境质量标准的制定[J]. 上海环境科学, 1997, 16(3): 4-6.
- [10] Sahuquillo A, Lopez-Sanchez J F, Rubil R, *et al.* Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 382: 317-327.
- [11] Constantine D, Stalikas A, Pilidis G M. Use of a sequential extraction scheme with date normalisation to asses the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water [J]. Science of the Total Environment, 1999, 236(1-3): 7-18.
- [12] Sastre J, Hernandez E, Rodriguez R, *et al.* Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident [J]. Science of the Total Environment, 2004, 329: 261-281.
- [13] Guevara-Riba A, Sahuquillo A, Rubio R, *et al.* Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain[J]. Science of the Total Environment, 2004, 321: 241-255.
- [14] 范文宏,张博,张融,等. 锦州湾沉积物中重金属形态特征及其潜在生态风险[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(1): 54-58.
- [15] 常静,刘敏,李先华,等. 上海城市地表灰尘重金属污染粒级效应与生物有效性[J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3489-3495.
- [16] 许超,夏北成,吴海宁,等. 酸性矿山废水灌溉区水稻土重金属形态分布及生物有效性[J]. 环境科学, 2009, 30(3): 900-906.
- [17] 万红友,周生路,赵其国. 苏南典型区土壤基本性质时空变化——以昆山市为例[J]. 地理研究, 2006, 25(2): 303-310.
- [18] 国家环境保护总局. 中华人民共和国环境保护行业标准 土壤环境监测技术规范(HJ/T 166-2004) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004. 8-11.
- [19] Quevauviller P, Rauret G, Lopez-Sanchez J F. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure[J]. Science of the Total Environment, 1997, 205: 223-234.
- [20] Rubio B, Nombela M A, Vilas F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria De Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(11): 968-980.
- [21] 吴佐礼,陈聿华. 农业生态系统综合评价指标体系及其权重[J]. 生态农业研究, 1996, 4(2): 28-31.
- [22] 李文生,许士国. 基于因子分析定权的水质评价模型[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2008, 27(3): 444-446.