城市边缘带土壤重金属空间变异及其污染评价 *

郑海龙[1]　陈　杰[1†]　邓文靖[2]　檀满枝[1]　张学雷[1]
(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所) ,南京　210008)
(2 中山大学环境科学与工程学院 ,广州　510275)

摘　要　为揭示城市边缘带强烈人为活动对土壤环境质量的影响 ,本研究以上海梅山钢铁集团附近 14 km^2 区域为研究区 ,网格化精确布点 ,采集表层土壤样品计 93 个并对其重金属 Cu、Zn、Pb、Cr、Cd、Hg、As 含量进行了测定分析。结果表明 ,研究区表层土壤中除 Hg 和 Cd 外的其他 5 种重金属含量均未超过国家二级标准 ,其中有些土壤中重金属含量接近或略高于南京市土壤环境背景值 ,但与研究区表层土壤元素地球化学背景值平均水平及空间变异特征基本相符 ;研究区表层土壤中 Hg 污染严重 ,61. 3 %的样点土壤 Hg 含量超过国家二级标准。另外 ,本研究应用地统计学普通克里格插值方法 ,对研究区内表层土壤污染的空间变异特征进行了分析 ,并讨论了土壤污染重点空间区域潜在污染源及其污染途径。

关键词　钢铁工业 ;土壤重金属 ;空间分布 ;评价
中图分类号　X53　　**文献标识码**　A

城市边缘带作为城市 - 乡村经济活动交互作用界面 ,土地利用类型的多样性、地表结构的复杂性及高度可变性 ,为这一特殊的经济、地理区域土壤资源的保护、利用与管理带来严峻挑战。一方面 ,城市边缘带作为城市生活与生产资料的“源 ”,其城郊型农业是鲜活农产品的重要来源 ;随着加速发展的城市化、工业化进程 ,城市边缘带土壤资源快速萎缩、农业集约化程度不断提高、土壤利用强度日益加大 ,农化产品的过量施用导致有害物质在土壤中积累的现象相当普遍。另一方面 ,城市边缘带也是城市及工业“三废 ”物质排放的“汇 ”。因此 ,在来自工业、农业、交通以及城市生活多重环境压力下 ,城市边缘带土壤健康质量明显下降 ,土壤中持久性毒害物质明显积累 ,城郊农产品品质以及对人体健康的危害受到广泛关注[1~4]。国内外对土壤质量的研究 ,大多集中于城市边缘带的蔬菜基地 ,很少有针对某一具体工业园区的土壤环境进行系统综合的分析。

本研究以位于南京江宁区的上海梅山钢铁集团所在地为研究区域 ,兼顾工业、农业以及水陆交通的影响 ,对不同利用形式下的土壤类型进行了采样分析 ,重点阐述了该地区土壤重金属含量及其空间分布特征 ,同时对土壤重金属污染进行了评价并讨论了重金属污染源及污染物进入土壤环境的途径及机制。以期对城市边缘带的土壤质量评价以及土地利用规划提供基础性指导。

1　研究区概况

研究区位于南京市江宁区境内 ,西临长江 ,东临板桥镇 ,北近西善桥镇 ,南靠江宁镇 ;属亚热带湿润气候 ,温暖宜人 ,四季分明 ,雨量充沛 ,历史上无风灾、震灾记录。年平均温度 15. 5 ℃,年平均风速 3. 5 ms^{-1} ,年平均相对湿度 76 % ,年日照时间 4 117 h ,年平均降水量 1 025 mm ,无霜期 214 d。全区地貌为沿江平原圩区 ,河流、水面分布较多 ;土壤发育于不同时期的长江冲积、淤积母质 ,主要土壤为潴育型水稻土下属马肝土、河淤土等 ,各种旱耕熟化土壤及厚熟菜园土壤。土壤资源传统利用形式以蔬菜和水稻种植为主 ,随着快速发展的经济建设研究区土地利用形式变化快速多样 ,地表覆盖结构也变得复杂。

* 中国科学院知识创新工程重要方向(KZCX3-SW-427) 、国家自然科学重点基金(40235054) 以及欧盟合作项目“城乡交错区农业可持续发展研究 ”(RURBIFARM , Contract No : ICA4-CT-2002-10021) 资助
† 通讯作者 ,E-mail :jchen @issas. ac. cn
作者简介 :郑海龙(1977～) ,男 ,江苏建湖人 ,硕士研究生 ,主要从事城市化过程对城市边缘带土壤资源的影响及其生态环境效应研究。发表论文 5 篇。E-mail : hlzheng @issas. ac. cn
收稿日期 :2005 - 01 - 07 ;收到修改稿日期 :2005 - 05 - 20

2 样品采集与分析

2.1 样区设计与样品采集

根据有关文字资料以及南京市最新行政区划图、南京市沿江开发区规划图,首先确定本研究采样的大致目标范围,进行实地考察;在综合考虑研究区内地貌、土壤等自然因素以及工业区、居民区、集约农业、交通网络等各种人为因素的基础上,确定以梅山钢铁集团为中心,如图 1 所示,按不同方向分 A、B、C、D 4 个区域采样,总面积约 14 km^2。其中 A、B 两地均靠近钢板厂和焦化厂,且都以水稻种植为主;C 区除了东北角部分样点是蔬菜地,其他都是水稻土,C 区内水域分布较广;D 区以蔬菜种植为主。面上样点基本采用等距网格布置,同时结合 1∶50 000 地形图、1∶100 000 土壤图及 1∶5 000 航空照片,根据具体地形情况、土地利用与覆盖状况、土壤类型等进行微域调整,并最终在工作图上标定采样点位置。采样过程中对布置样点有略微调整,取样点以 GPS 精确定位。共采集土壤样品 93 个,平均样点间距 250 m 左右。样品为表层土壤(0～20 cm),每一个样点以 5 m 对角线采集 5 个点混匀,四分法取样。

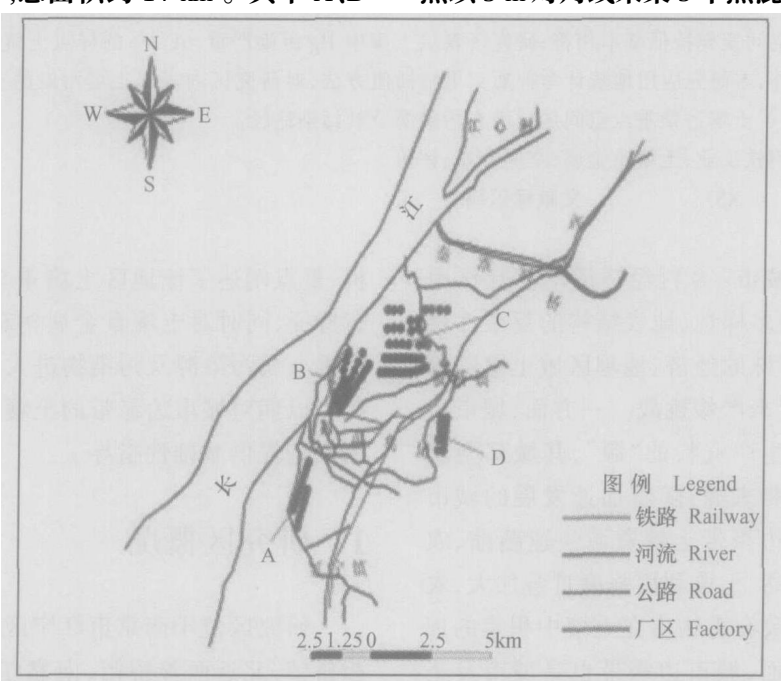

图 1 上海梅山集团样区样点分布图

Fig. 1 Distribution of soil sampling sites in the Shanghai Meishan Steel Industry area

2.2 样品处理与分析方法

土壤样品在野外剔除与金属采样器械接触部分,放入内衬聚乙烯塑料袋的棉布专用样品袋,避免样品之间接触污染。预处理采用阴凉通风处自然风干,剔除样品中植物根系、有机残渣以及可见侵入体,用木质工具碾碎并用玛瑙研钵研磨,分别过 10 目、60 目和 100 目尼龙筛。土壤样品常规理化性状分析参照《土壤农业化学分析方法》[5]。土壤中全量铬、锌、铜、铅采用 X 荧光法,全量汞、砷采用原子荧光法,全量镉采用原子吸收石墨炉法。数据分析采用 SPSS10.0 软件,地统计分析采用 ArcGIS8.1等软件。

3 土壤污染评价方法

土壤污染评价标准分别以《国家土壤环境质量标准》二级标准(1)以及中国科学院南京土壤研究所标定的南京土壤背景值[6]为参照标准,见表 1。

表 1 南京土壤重金属环境背景值

Table 1 Background values of heavy metals in the soil environment of the Nanjing region (mg kg^{-1})

项目 Item	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	Hg	As
背景值 Background value	32.2	24.8	76.68	59.00	0.19	0.12	10.6

(1) http://www.zhb.gov.cn/eic/650208312909889536/19951206/1023470.html

土壤污染评价方法采用目前国内外普遍采用的单因子指数法和内梅罗综合指数法,

a. 单因子指数法

$$P_i = C_i / S_i$$

式中,P_i 为土壤中污染物 i 的环境质量指数;C_i 为污染物 i 的实测浓度(mg kg^{-1});S_i 为污染物 i 的评价标准(mg kg^{-1})

b. 内梅罗综合指数法

$$P = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} P_i\right)^2 + (\max(P_i))^2}{2}}$$

式中,$\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} P_i$ 为土壤中各污染指数平均值;max(P_i)为土壤中各污染指数最大值。

根据 P_i 值变幅,结合作物受害程度和污染物积累状况划分如表 2 所示土壤质量分级。

表 2　基于污染指数的土壤质量分级

Table 2　Soil quality grading based on pollution indices

指数范围 Indices range	$P_i \leq 1$	$1 < P_i \leq 2$	$2 < P_i \leq 3$	$P_i > 3$
质量分级 Classification	非污染 Not polluted	轻污染 Slightly polluted	中度污染 Moderately polluted	严重污染 Heavily polluted

4　结果与讨论

4.1　梅山钢铁集团周边土壤重金属含量

研究区 93 个土壤表层样品重金属含量测定结果,如表 3 所示。

表 3　梅山钢铁集团周边土壤重金属的含量

Table 3　Descriptive statistics of heavy metals in the Shanghai Meishan Steel Industry area (mg kg^{-1})

项目 Item	样本数 Number	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Average	标准差 SD	变异系数 CV %
Cu	93	19.20	74.50	37.48	11.42	30.46
Pb	93	23.60	81.60	39.14	9.92	25.35
Zn	93	60.00	158.0	97.26	22.74	23.38
Cr	93	55.10	93.70	74.28	10.05	13.53
Cd	93	0.11	0.48	0.25	0.08	33.15
Hg	93	0.08	1.71	0.61	0.33	54.48
As	93	3.45	12.30	8.16	2.30	28.14

表 3 数据显示,研究区土壤样品几种主要重金属的平均含量分别为,铜 37.48 mg kg^{-1},铅 39.14 mg kg^{-1},锌 97.26 mg kg^{-1},铬 74.28 mg kg^{-1},镉 0.25 mg kg^{-1},汞 0.61 mg kg^{-1}和砷 8.16mg kg^{-1}。变异系数反映了总体样本中各采样点的平均变异程度,该区域汞的变异系数最大,达到 54.48 %;而铬的变异系数最小,为 13.53 %。7 种重金属的平均变异程度由大到小的顺序为:汞、镉、铜、砷、铅、锌、铬。

在来自全部 93 个样点的土壤表层样品中,土壤 Hg 含量有 61.3 %的样点超过国家土壤二级标准,属于轻污染;24.7 %土壤样点超过国家土壤二级标准的 2 倍,属于中度污染;9.7 %的土壤样点超过国家土壤二级标准的 3 倍,属于重污染。23.7 %的样品镉含量超过国家二级标准,达到轻度污染。除了 Hg 和 Cd 以外其他 5 种重金属在研究区土壤中的含量远小于国家土壤环境标准中的二级标准。中国科学院南京土壤所提出的南京市土壤环境背景值[6]、江苏省国土厅、江苏省地质调查研究院 2003 年绘制的《南京市表层土壤元素地球化学图》(2) 及相关文字资料显示,研究区表层土壤汞背景含量在 0.06～0.13 mg kg^{-1}之间,说明该区表层土壤 Hg 含量异常是外源污染物质进入所致。Hg 污染样点主要分布于研究区的东部和东北部,主要集中河流两侧的蔬菜土壤,少数低洼地区的水稻田也出现较高的 Hg。表明导致土壤 Hg 污染的主要因素可能为连年蔬菜种植过程中含汞农药、化肥的大量施用。

4.2　梅山钢铁集团周边土壤重金属污染指数值

以相关元素背景值为评价标准,计算了研究区 93 个样点表层土壤各种重金属的单因子污染指数值,数据列入表 4。研究区土壤重金属单因子平均

(2) 南京市沿江开发在宁院士咨询项目土地资源组汇报材料,2003

指数值:铜、铅、锌、铬、镉分别为 1.16、1.58、1.27、1.26、1.30,都大于 1 小于 2,属于轻微污染,但是最大值都有超过 2,甚至铅的最大值达到了 3.29,说明该研究区部分地区出现铜、铅、锌、铬、镉明显外源污染的现象。砷的平均单因子指数值为 0.77,未受污染。而汞的平均单因子指数值为 5.07,最大值 14.25,严重污染。汞为主要污染因子,重金属单因子指数平均值从大到小排列顺序为:Hg > Pb > Cd > Zn > Cr > Cu > As。从土壤样品中不同重金属含量的变异系数来看,除了 Hg 变异系数达到 54.45 %,其他都比较小,说明全区样点重金属指数值的平均变异程度均较小。

表 4 梅山集团地区重金属单因子指数统计分析

Table 4 Descriptive statistics of heavy metal single factor index of the Meishan Industry area

样本数 Number		最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Average	标准差 SD	变异系数 CV %	偏度 Skewness	峰度 Kurtosis
Cu	93	0.60	2.31	1.16	0.35	30.45	1.30	0.60
Pb	93	0.95	3.29	1.58	0.40	25.35	4.44	0.95
Zn	93	0.78	2.06	1.27	0.30	23.38	0.19	0.78
Cr	93	0.93	1.59	1.26	0.17	13.53	- 0.99	0.93
Cd	93	0.58	2.53	1.30	0.43	33.16	- 0.79	0.58
Hg	93	0.69	14.25	5.07	2.76	54.45	1.15	0.69
As	93	0.33	1.16	0.77	0.22	28.14	- 0.89	0.33

该地区主要以水稻和蔬菜种植为主,且靠近厂区大多为水稻田,蔬菜地则距离厂区稍远。从表 5 来看,蔬菜地铜的平均指数值为 1.15,而水稻田为 1.18;铅的平均指数值蔬菜地和水稻田分别为 1.57、1.60;锌的平均指数值蔬菜地和水稻田分别为 1.26、1.27;铬的平均指数值蔬菜地和水稻田分别为 1.25、1.26;镉的平均指数值蔬菜地和水稻田分别为 1.27、1.34;汞的平均指数值蔬菜地和水稻田分别为 5.24、5.05;砷的平均指数值蔬菜地和水稻田分别为 0.76、0.76。平均值没有显著差异,变异系数也是相当,说明该地区不同种植方式不是造成土壤重金属污染的主要因子。

表 5 不同种植类型土壤重金属单因子指数值比较

Table 5 Comparison between soils under different landuse in heavy metals single factor index

金属 Metal	蔬菜地 Vegetable soil				水稻土 Paddy soil			
	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean	变异系数 CV %	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean	变异系数 CV %
Cu	0.60	2.31	1.15	34.41	0.75	2.16	1.18	26.28
Pb	1.04	3.29	1.57	26.55	1.04	2.96	1.60	24.03
Zn	0.78	2.00	1.26	26.67	0.87	2.06	1.27	19.44
Cr	0.95	1.58	1.25	14.80	0.93	1.50	1.26	11.73
Cd	0.58	2.53	1.27	37.61	0.63	1.89	1.34	26.82
Hg	1.17	14.25	5.24	54.26	0.69	12.50	5.05	52.86
As	0.33	1.11	0.76	30.11	0.33	1.02	0.76	25.48

4.3 梅山钢铁集团周边土壤重金属指数空间变异性分析

半方差函数在原点处的数值称为块金常数(C_0),它由于测定误差和小于最小采样尺度的非连续性变异引起,属于随机变异;基台值($C_0 + C_1$)通常表示系统内的总变异,它是结构性变异和随机性变异之和。块金值 C_0 与基台值($C_0 + C_1$)之比是反映区域化变量空间异质性程度的重要指标,又称为块金效应。该比值用以反映空间变异影响因素中区域因素(自然因素)和非区域因素(人为因素)的作用[7]。当 $C_0/(C_0 + C_1) < 25\ \%$时,表明变量的空间变异以结构性变异为主,变量具有强烈的空间相关性;当上述比值 > 25 %而 < 75 %时,变量为中等程度空间相关; > 75 %时,以随机变量为主,变量的空间

相关性很弱[8]。变程反应的是空间自相关范围,它与观测以及取样尺度上影响土壤性状的各种过程的相互作用有关[9],在变程范围内,变量有空间自相关性,反之则不存在。

利用半方差分析软件 GS+ 拟合土壤不同重金属单因子污染指数值的半方差函数理论模型及其相关参数见表 6。Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As 六种金属的单因子指数的块金常数/基台值都小于 25 %,表现出较强的空间相关性,而 Hg 的单因子指数的块金常数/基台值为 42.7 %,大于 25 %小于 75 %,属于中等空间相关。Hg 的块金常数异常,大大高于其他重金属,表明受随机因子影响较大,外源污染物对表层土壤 Hg 含量贡献较大。研究区表层土壤重金属内梅罗污染指数 $C_0/(C_0+C_1)$ 值为 42.3 %,中等空间相关。

表 6　梅山钢铁集团周边土壤重金属指数值的半方差函数理论模型及其相关参数

Table 6　Theoretical semivariogram models of heavy metal single factor indices in the studied soils and their corresponding parameters

评价因子 Factor	理论模型 Theory model	块金常数 C_0	基台值 C_0+C_1	有效变程 Range (m)	块金常数/基台值 $C_0/(C_0+C_1)$	残差 RSS
Cu	球状模型	3.8×10^{-3}	0.128	1 240	3.0 %	7.50E-03
Pb	指数模型	2.06×10^{-2}	0.163	1 830	12.6 %	0.0155
Zn	球状模型	8×10^{-4}	0.096	1 470	0.8 %	2.86E-03
Cr	球状模型	1×10^{-4}	0.036	2 040	0.3 %	1.07E-03
Cd	指数模型	4.74×10^{-2}	0.322	3 480	14.7 %	2.51E-02
Hg	指数模型	4.71	11.04	5 360	42.7 %	21.7
As	球状模型	6×10^{-4}	0.055	2 140	1.1 %	2.08E-03
内梅罗指数 Nemerow	球状模型	2.221	5.254	4 950	42.3 %	11.80

4.4　梅山钢铁集团周边土壤重金属的空间分布特征

克里格插值法是对区域变量进行无偏最佳估值的一种可靠方法。根据所确定的研究区域土壤重金属单因子指数值的半方差函数,采用软件 ArcGIS8.1 中普通克里格方法(Ordinary Kriging),在约束条件下可根据采样点的重金属单因子指数值对研究区域的土壤重金属指数进行最优、无偏估值。插值结果如图 2 所示。

分析图 2 各个因子,研究区大部分的地区土壤铜的单因子指数值大于 1 小于 2,属于轻度污染。而右上角地区由于地势低洼且三面邻水,受到污灌的可能最大。铅的单因子指数,都大于 1,少部分地区达到 2 以上,全区铅的污染比较普遍,属于轻度污染。土壤锌单因子指数值的空间分布趋势与铜相似,大部分属于轻度污染。铬单因子指数大部分地区都略高于 1,属于轻度污染,其分布趋势是从西部沿江地区到东部逐渐递减。镉单因子指数空间分布趋势与铬相似从西到东递减,全区大部分地区镉指数值都在 1 左右,属于轻度污染。从 Hg 的插值图看出全区汞的污染非常严重,研究区大部分地区土壤汞的单因子指数都在 3 以上,有一半地区高于 5,属于严重污染,分布趋势从东到西递减。灌溉水的影响可能是该地区汞污染的主要因子。As 单因子指数空间插值图中预测指数值从西到东递减,全区砷的指数值均在 1 以下,没有污染。综合看来,Hg 的污染最为严重,是主要污染因子;砷含量都小于背景值,未受污染;其他各重金属都属于轻度污染。分析内梅罗指数空间分布图,全区大部分地区属于重金属中度污染和严重污染,在东北部的蔬菜基地内梅罗指数值最高达到 5,属于严重污染,对比汞的单因子指数值空间插值分布图,两者的分布趋势相似,也可以看出汞在该研究区对重金属污染的贡献率最大,因此可认为汞是该地区的首要污染因子。但是也不能掩盖铅、镉、锌、铜的贡献率,对比其背景值他们也都达到了轻度污染的水平。

5　结　论

研究表明,发展了几十年的老工业基地对周边环境存在一定的压力。研究区域内受重金属污染的机会较大,Hg 为研究区表层土壤主要的重金属污染因子。建议对该工业区不宜进一步扩大规模(尤其不能允许再建污染严重的冶炼工程项目),并且要加大污染源的管理和治理。

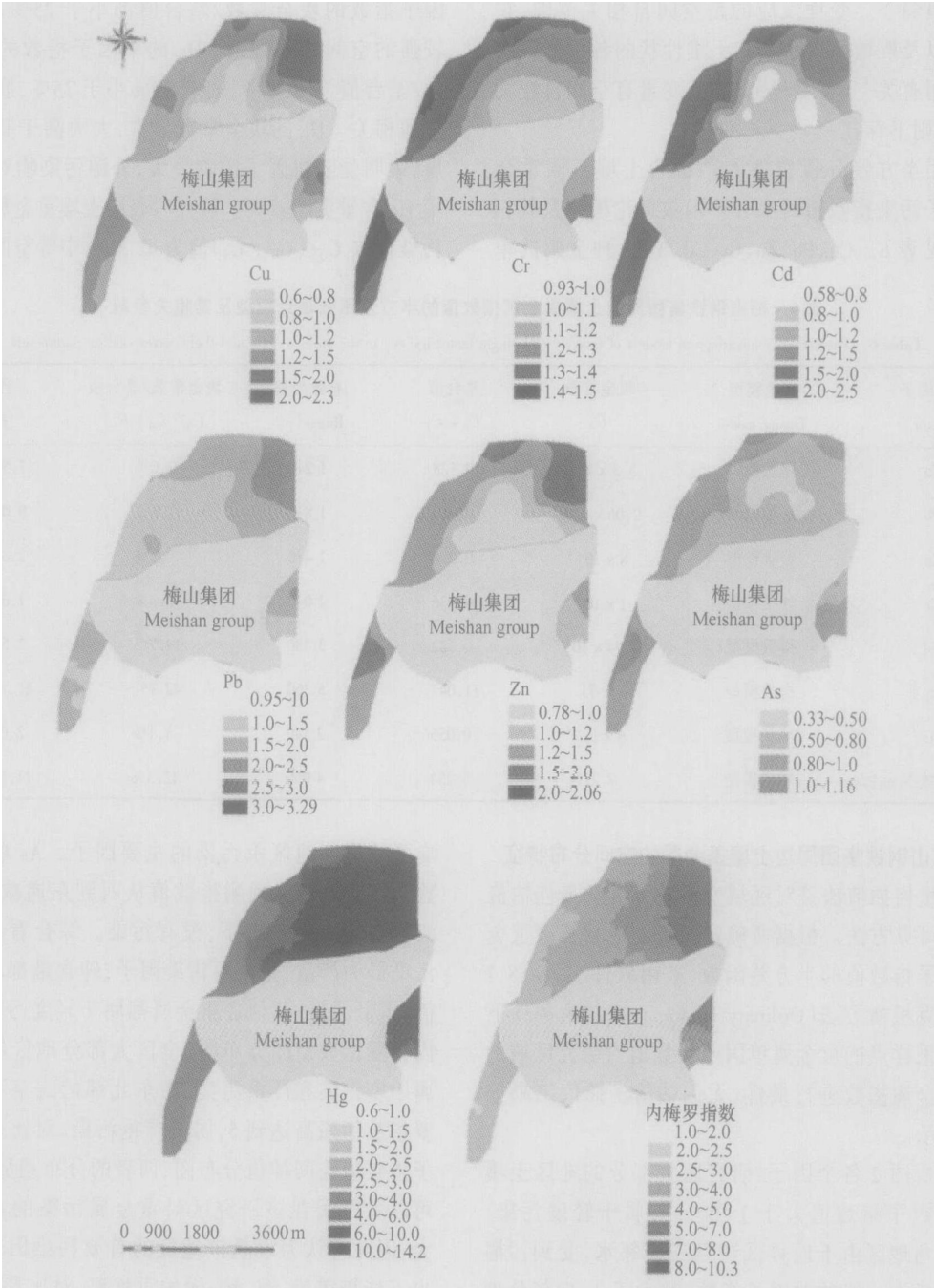

图 2 研究区土壤重金属指数分布图

Fig. 2 Kriging interpolation map showing spatial variation of soil pollution by heavy metals

参 考 文 献

[1] 张勇. 沈阳郊区土壤及农产品重金属污染的现状评价. 土壤通报, 2001, 32(4): 182～186. Zhang Y. Heavy metal pollution of soil and agricultural products in Shenyang suburbs current situation (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 2001, 32(4): 182～186

[2] 马海燕, 倪吾钟, 龙新宪, 等. 杭州市郊菜园土壤锌、铜、铅污染状况调查. 环境与健康杂志, 2000, 17(3): 165～166. Ma H Y, Ni W Z, Long X X, *et al*. Investigation on the vegetable farm soils polluted by zinc, copper and lead in suburb of Hangzhou (In Chinese). Journal of Environment and Health, 2000, 17(3): 165～166

[3] 李其林, 黄昀, 赵中金, 等. 重庆市蔬菜基地土壤重金属含量情况. 土壤, 2001, (3): 159～162. Li Q L, Huang Y, Zhao Z J, *et al*. Assessment on soil heavy metals content in vegetable bases of Chongqing (In Chinese). Soils, 2001, (3): 159～162

[4] 阎伍玖, 吕成文, 陈飞星. 芜湖城市郊区土壤重金属污染危害及其对策研究. 土壤学报, 2000, 31(1): 136～141. Yan W J,

Lv C W, Chen F X. A preliminary study on soil pollution of heavy metals and strategy against its harm in the suburbs of Wuhu City (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2000, 31(1):136～141

[5] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京:中国农业科技出版社, 2000.4. Ru R K. Analytical Method of Soil Agro-chemistry (In Chinese). Beijing: Chinese Agriculture Science and Technology Press, 2000. 4

[6] 李建,郑春江. 环境背景值数据手册. 北京:中国环境科学出版社, 1989. Li J, Zheng C J. Data Manual of Environmental Background Value (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 1989

[7] Cambardella C A, Moorman T B, Novak J M. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. Soil Science Society of America Journal, 1994, 58:1 501～1 511

[8] 姜勇, 梁文举, 闻大中. 沈阳郊区农业土壤中微量元素. 北京:中国农业科技出版社 2003, 105～113 Jiang Y, Liang W J, Wen D Z. Middle-and Micro-elements in Cultivated Soils of Shenyang Suburbs (In Chinese). Beijing: Chinese Agriculture Science and Technology Press, 2003, 105～113

[9] Trangmar B B, Yost R S, Uehara G. Application of geostatistics to spatial studies of soil properties. Advanced Agronomy, 1985, 38: 44～49

SPATIAL ANALYSIS AND POLLUTION ASSESSMENT OF SOIL HEAVY METALS IN THE STEEL INDUSTRY AREAS OF NANJING PERIURBAN ZONE

Zheng Hailong[1]　Chen Jie[1†]　Deng Wenjing[2]　Tan Manzhi[1]　Zhang Xuelei[1]

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 School of Environmental Sciences & Engineering Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract　To investigate influences of intensive human activities on soil environment dynamics in the peri-urban zone, the study was conducted in an area of 14km^2 in the vicinity of the Meishan Steel Industrial Corp. area. Totally 93 samples of topsoils were collected according to an aerophoto-based gridding design and concentrations of heavy metals Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Hg and As in the soil samples were determined. First of all, statistical analysis of the test results indicated that concentrations of the heavy metals in the studied soils did not exceed the safety values of the national soil quality criteria with the exception of Hg and Cd. Although the concentrations of a few metals in the some sampling sites slightly exceeded their average background values, the spatial variations of the concentrations of those metals, however, paralleled the pedo-geochemistry of the study area. Hg concentrations in 61.3 % of the soil samples were higher than the environmental safety criteria of the national soil quality standard, suggesting that Hg might be considered as a dominant element causing soil heavy metal pollution in the study area. Furthermore, the spatial variability of soil pollution in terms of heavy metals was investigated by combining pollution evaluation with geostatistical methods, and potential sources and possible entrance paths of heavy metal pollutants in those plots with measurable pollution were discussed.

Key words　Steel industry; Soil heavy metals; Spatial variation; Assessment