

近 1 000 年来浙江慈溪表层土壤重金属元素 Hg 污染评价

郝春明^{1,2}, 何绪文¹ (1. 中国矿业大学化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国地质环境监测院, 北京 100081)

摘要 采用富集因子法评价了浙江慈溪地区不同成土时间表层土壤元素 Hg 的污染程度。结果表明, 该地区成土过程中土壤重金属元素 Hg 污染程度一直增加, 其中: 成土前 200 年元素 Hg 污染程度缓慢增加, 随后急剧上升, 近 1 000 年时污染程度最高; 表层土壤元素 Hg 质量是自然积累和人为污染叠加的结果, 近 1 000 年表层土壤元素 Hg 人为污染量最多, 约占 Hg 其总质量的 83%。

关键词 慈溪; 表层土壤; Hg 污染; 富集因子法; 单因子指数法

中图分类号 X502 **文献标识码** A **文章编号** 0517 - 6611(2009)32 - 15933 - 05

Evaluation on Hg Pollution in Surface Soil in Cixi City of Zhejiang Province in Recent 1 000 Years

HAO Chun-ming et al (Chemistry and Environmental Engineering College, China University of Mining and Technology, Beijing 100083)

Abstract The pollution degree of Hg in different age surface soil in Cixi City of Zhejiang Province was evaluated by enrichment factor method. The results showed that soil Hg pollution degree in this area was always increased in soil forming process, Hg pollution degree increased slowly in previous 200 years of soil forming process, and steep increased subsequently, Hg pollution degree reached the highest in recent 1 000 years. Hg mass in surface soil was the superimposed result of natural accumulation and artificial pollution, and the artificial pollution amount of Hg in surface soil was the most in recent 1 000 years, being 83% of total mass of Hg in surface soil.

Key words Cixi; Surface soil; Hg pollution; Enrichment factor method; Single factor index method

Hg 是全球性的污染元素, 由于具有持久性、易迁移性和高度生物蓄积性而备受关注。0 ~ 20 cm 土壤是大宗农作物赖以生存的基础, 土壤环境质量一直受到人们的高度重视。目前, 我国开展的多目标调查分别按 1 个样品/km² 的采样密度, 1 个组合分析样品/4 km² 采集表层土壤样品。调查结果显示, 大多数城镇周边地区表层土壤重金属元素 Hg 含量异常^[1]。目前, 人们普遍认为这种现象是人为污染和自然累积的结果, 但如何区分人为污染和自然累积过程一直是相关领域研究的热点。

部分学者^[2-6]曾尝试用成壤时间序列示意土壤元素的演化过程, 并取得了较好的效果; 也有一些学者^[7-12]利用富集因子法成功追踪了土壤异常元素的来源, 但他们均未能定性或定量的区分人为污染和自然积累。笔者拟采集慈溪地区近 1 000 年来不同时间的表层土壤样品, 分析重金属元素 Hg 的演化过程, 试图利用富集因子法定量或定性区分其人为污染过程, 为开展土壤修复治理工作提供科学依据。

1 研究区概况 慈溪市位于杭州湾南岸, 东距宁波 60 km, 北距上海 148 km, 西距杭州 138 km, 地理位置为 121°02' ~ 121°43' E、30°20' ~ 30°34' N。主要由丘陵山地、滨海平原(三北平原)和塘外滩涂等构成, 总面积 1.718 × 10⁵ hm²。慈溪处于北亚热带南缘, 属季风气候区, 年平均气温 16.0 °C, 年平均降水量 1 272.8 mm, 年平均日照时数 2 038 h, 土壤类型为典型的组合型平原土壤, 且多属水稻土。

慈溪市虽然平原广阔, 但由于人口增长、城镇等建设用地快速增加, 人均耕地面积较少。近 10 几年来, 慈溪市的乡镇企业和民营工业发展迅速, 目前该市已成为远近闻名的“塑料王国”和“电镀王国”。

2 材料与方

按照慈溪地区历史遗留的 10 个塘逐一采集具有代表性

的土壤剖面样品, 为反映土壤元素 Hg 含量状况, 剖面点均选在人为干扰较少的地方。人工挖取土壤剖面, 挖取深度为 1 m 左右, 埋深每 10 cm 采集土壤样品并测定其容重等物理指标, 为防止杂物干扰, 去除表层 3 ~ 5 cm 土壤。表层土壤根据地块形状, 按 S 形多点取样, 5 ~ 7 个点采集的土壤组合成 1 个土样。共采集土壤样品 87 件, 每件样品原始重量超过 1 000 g, 重复取样大于 1 500 g。样品采集后及时放在干净处通风干燥, 干燥后采用四分法留取部分样品, 碾碎过 0.149 mm 筛后分析。采样点位置用 GPS 定位记录, 利用环刀法测定剖面土壤容重。采样点分布如图 1 所示。

用反王水 - 高氯酸法于远红外消煮炉中消化土壤样品后测定元素全量, 测定指标有元素 Hg 和 Zr 含量等。元素 Hg 含量用冷蒸气 - 原子荧光光谱法(CV-AFS)测定, Zr 含量采用压片法 X-射线荧光光谱(XRF)测定。重金属分析测试过程中, 均采用 GSS-3 标准参考土壤进行全程质量控制。

试验数据采用 SPSS12.0.1 和 Origin 6.1 等软件进行分析。

3 结果与分析

3.1 土壤元素 Hg 演化特征 据王清毅观测, 1986 年慈溪地区卫星摄影图显示慈溪南境为冰后期成陆的湖相平原, 中部为中期成陆的海相沉积平原, 北部为近期成陆的滨海海积平原^[11]。冯丽华等研究慈溪地区海岸变迁和滩涂围垦时精确确立了塘的形成时间和不同塘的成土时间^[12](表 1)。

不同成土时间土壤剖面元素 Hg 含量随埋深的变化如图 2 所示, 统计结果如表 2 所示。除成土 17 年外, 成土过程中所有土壤剖面表层土壤元素 Hg 含量均高于深层土壤, 且随着成土时间的延长, 土体剖面元素 Hg 含量变化幅度趋于稳定。元素 Hg 含量变异函数值和方差随成土时间的延长也呈增加趋势, 反映了 Hg 元素含量增长异常(表 2)。

近 1 000 年来表层土壤元素 Hg 浓度值、土壤容重和孔隙度演化过程如图 3 所示。由图 3 可知, 成土时间与土壤容重成反比, 与孔隙度、Hg 浓度值成正比。成土 275 年后元素 Hg 浓度值急剧上升, 成土近 1 000 年时达最高值, 约为初始浓度的 4.7 倍, 线性拟合结果为 $y(\text{Hg 浓度值}) = 0.22x(\text{成土时间}) + 30.02 (R = 0.98, P < 0.05)$ 。元素 Hg 浓度值与土壤容

基金项目 国家级地质环境监测与预报专项(1212140501001)。

作者简介 郝春明(1978 -), 男, 河北廊坊人, 博士研究生, 从事环境监测与评价方面的研究。

收稿日期 2009-07-08

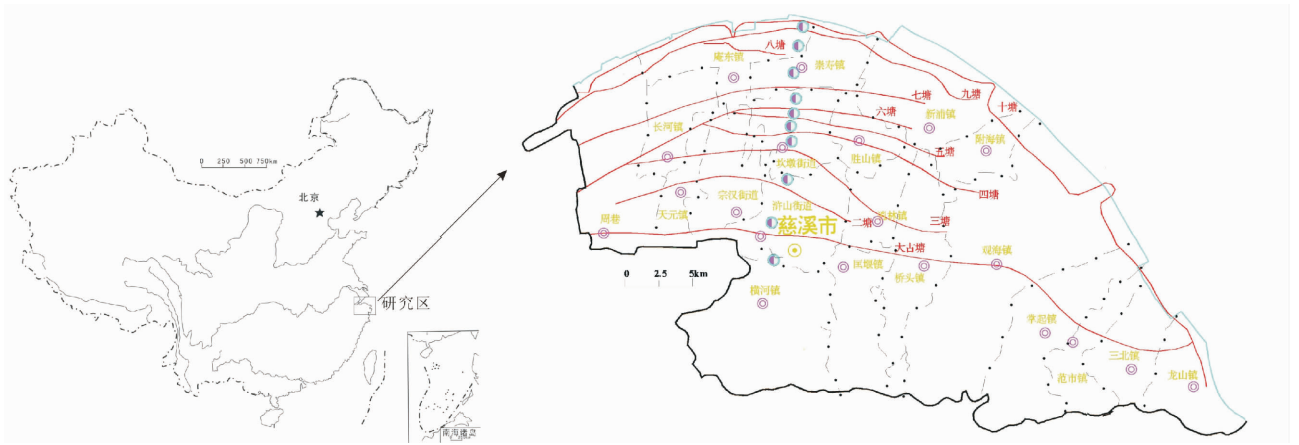


图1 慈溪土壤采样点

Fig. 1 Soil sampling points in Cixi city

表1 慈溪海塘修建年代

Table 1 Construction time of Cixi sea wall

海塘名称 Sea wall name	成土时间//年 Soil ages	海塘名称 Sea wall name	成土时间//年 Soil ages
谢令塘-大古塘	近 1 000	六塘(永清塘)	197
二塘(界塘)	520	七塘(澄清塘)	117
三塘(榆柳塘)	285	八塘	57
四塘(利济塘)	275	九塘	41
五塘(晏海塘)	213	十塘	17

重关系密切,说明 Hg 为亲腐殖质元素,易吸附于表层土体。

3.2 表层土壤 Hg 污染评价 活性元素与惰性元素的浓度比可反映元素的质量变化,也能区分人类活动对元素富集的影响。

$$EF = \frac{C_{Hg,w}/C_{Zr,w}}{C_{Hg,p}/C_{Zr,p}} = \frac{G_{Hg,w}}{G_{Hg,p}}$$

式中,EF 为富集因子,p、w 分别表示风化前后的土壤;C 为元素 Hg 浓度 (ng/g);G 为元素 Hg 质量 (ng)。

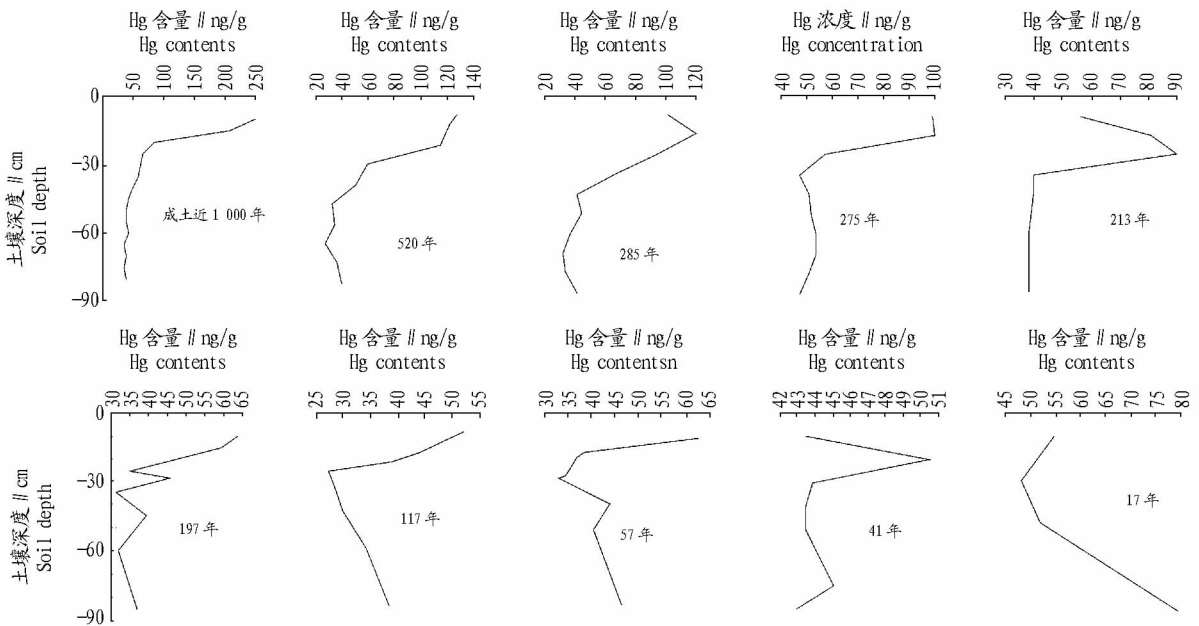


图2 不同成土时间土壤剖面 Hg 含量随埋深的变化

Fig. 2 Hg contents changed with buried depth of soil profile with different soil ages

目前,富集因子的判断标准尚不统一,如 Tania 等^[13]将 $EF > 2$ 作为元素富集的标准,Blaser 等^[14]将 $EF > 1$ 作为元素富集的标准。虽然土壤 Hg 具有热释性,但李世勇等研究发现,土壤 Hg 含量值越高,其热释性越明显^[15-17]。据此推测,早期土壤 Hg 释放量与晚期土壤差别不大,可忽略不计,认定 Blaser 标准(即 $EF = 1.0$)是判断元素污染的基准值, $EF > 1.0$ 表明元素 Hg 化学风化后质量增加,而增加量即为外界人为污染量。

惰性元素的选取一般有 2 种方法:第 1 种方法是选取大

量元素(如 Si、Al、Fe 等),因为大量元素含量高,参与的反应量可忽略不计;第 2 种方法是选取元素周期表后面的元素(如 Ti、Nb、Zr、Y 等),因为这些元素普遍存在稳定的焓值,不易发生化学反应。Brimhall 等^[18-20]观测锆石纹理时发现,Zr 不参与土壤氧化还原反应,利用 Zr 作为惰性元素可以很好地解释红土的化学风化过程。故该研究选取 Zr 作为惰性元素,成土近 1 000 年的土壤剖面中 Zr 含量和土壤容重分布、表层土壤 Zr 含量随成土时间的变化如图 4 所示。

由图 4 可知,土壤剖面元素 Zr 浓度分布在 235 ~ 275

表 2 不同成土时间土壤剖面元素 Hg 含量统计结果

Table 2 Statistical results of Hg soil profile in different soil ages

成土时间//年 Soil ages	最大值//ng/g Maximum value	最小值//ng/g Minimum value	方差 Variance	变异函数 Variation function	偏度 Skewness	峰度 Peakedness
近 1 000 Recently 1 000	250.00	39.50	64.97	4 221.22	2.27	4.27
520	127.29	28.29	40.41	1 632.99	0.88	-1.26
285	121.22	31.82	32.91	1 083.50	0.90	-0.85
275	100.01	46.97	20.52	421.46	1.69	1.22
213	89.91	37.88	22.08	487.59	1.00	-0.95
197	63.64	31.32	12.47	155.56	0.93	-0.64
117	52.03	27.28	8.45	71.36	0.74	-0.04
57	62.63	33.34	9.39	88.20	1.72	3.36
41	50.51	43.00	2.89	8.36	2.39	5.77
17	79.50	48.00	14.25	203.17	1.79	3.35

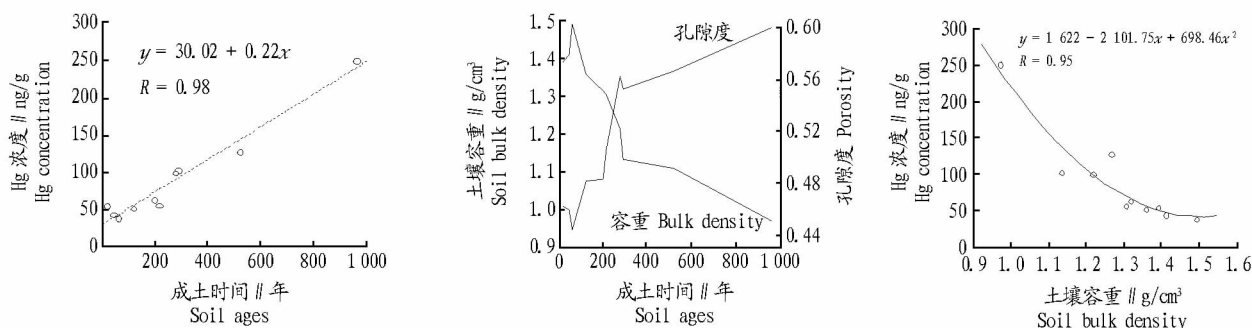


图 3 表层土壤元素 Hg 浓度值、容重和孔隙度演化

Fig. 3 Evolution patterns of Hg concentration, bulk density and porosity in surface soil

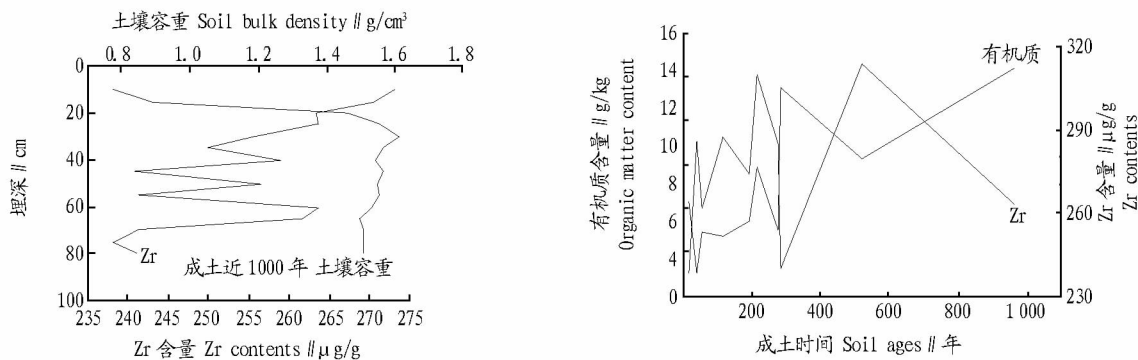


图 4 典型土壤剖面元素 Zr 含量随埋深变化、表层土壤 Zr 含量随成土时间的变化

Fig. 4 Zr contents in typical soil profile changed with buried depth, Zr contents in surface soil changed with soil ages

μg/g, 表层土壤 Zr 浓度高于深层土壤, 与土壤容重成反比。成土过程中, Zr 含量随土壤有机质含量的增加而减少, 说明 Zr 存在于原生矿物中, 是理想的惰性元素。

以 Zr 为惰性元素, 成土时间最短的土壤作为母质土壤, 不同成土时间元素 Hg 污染的评价结果如图 5 所示。由图 5 可知, 成土过程中元素 Hg 污染程度一直增加, 其中成土前 200 年 Hg 污染程度缓慢增加, 随后急剧上升, 近 1 000 年 Hg 污染程度最高, 其质量约为起始时的 4.5 倍。这与人类活动具有直接关系, 调查发现, 该区为慈溪市市区所在地, 该区人类活动剧烈, 工业和农业化程度高, 燃煤燃油的大量使用以及人类肆无忌惮的投加农药化肥等, 造成了表层土壤人为元素 Hg 污染程度最高。

表层土壤元素 Hg 质量是自然积累和人为污染双重作用的结果。利用 $\frac{G_{Hg,W} - 1.0G_{Hg,P}}{G_{Hg,W}} = 1 - \frac{1.0}{EF}$ 可估算元素 Hg 的人

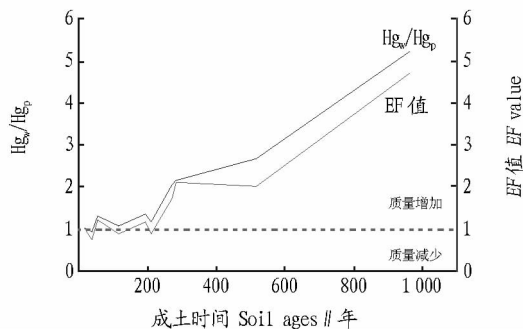


图 5 不同成土时间 EF 值

Fig. 5 EF with different soil ages

为污染。表 3 为不同成土时间表层土壤元素 Hg 人为污染量占 Hg 污染总量的百分率。由表 3 可知, 成土近 1 000 年元素 Hg 人为污染量最大, 约为其总质量的 83%, 而成土 41 年时

元素 Hg 人为污染量最少,占其总质量的 6%。

图 6 为近 1 000 年的成土过程。由图 6 可知,土壤容重、体积和元素 Hg 浓度与母质土壤的改变共同制约着其质量的变化,其中土壤容重和体积变化可认为是自然的和封闭的过程,而 Hg 含量变化则是人为污染的、开放的过程。

成土 200 年内,土壤体积和容重的变化是元素 Hg 质量增加的主要因素(约占 67%);随后 Hg 含量贡献率逐渐上升,成土约 300 年时 Hg 含量贡献率占 50%,近 1 000 年时 Hg 含量贡献率达 70% 以上,说明成土过程中土体元素 Hg 风化过程受土体自身变化和人为污染双重作用,成土初期自然过程占主导地位,该阶段元素 Hg 质量增加缓慢,污染程度较低,而后人为影响起决定作用,元素 Hg 质量迅速增加,污染程度升高。

图 7 为表层土壤土体容重和体积改变对元素 Hg 浓度变化的影响。由图 7 可知,土体容重、体积的变化与 Hg 含量变化存在良好的线性关系,其中,容重变化对 Hg 浓度改变起反作用,而土体体积变化起积极作用。

表 3 不同成土时间表层土壤元素 Hg 人为污染量占其总质量的百分率

Table 3 Percent of Hg pollution in surface soil with different soil ages

成土时间//年 Soil ages	人为污染量比率//% Pollution percentage	成土时间//年 Soil ages	人为污染量比率//% Pollution percentage
近 1 000	83	197	31
Recently 1 000			
520	60	117	11
285	62	57	33
275	54	41	6
213	11	17	20

由图 5 可知,富集因子法和单因子法评价结果趋势相同,但单因子评价结果明显高于富集因子法,其原因是该法测定结果受土体容重和体积变化的影响明显,可能是土体容重减小或土体自然膨胀导致该评价价值增大。说明单因子指数法存在明显的缺陷,是一种不完整的评价方法。

4 结论

(1) 该研究表明,不同成土时间土壤剖面表层土壤重金属

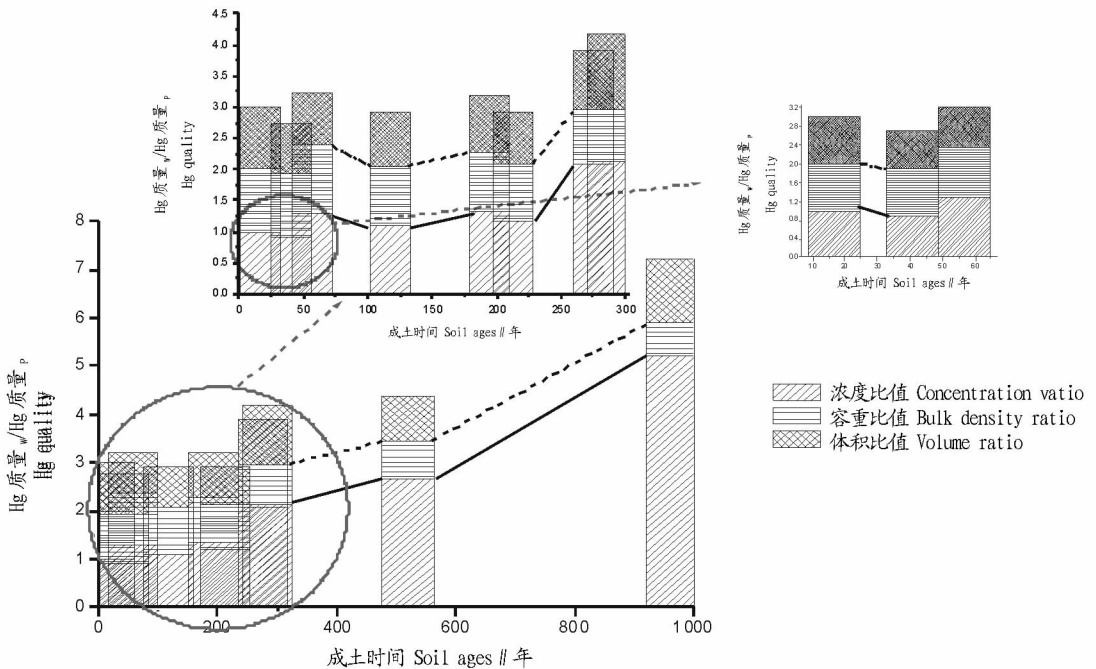


图 6 不同成土时间土体容重、体积和 Hg 含量与母体对应指标的比值其中体积比值 = $V_w/V_p = Zr_p \times \text{容重}_p / Zr_w \times \text{容重}_w$

Fig. 6 The ratio of soil density, volume and Hg concentration between weathering to mother soil in different soil age

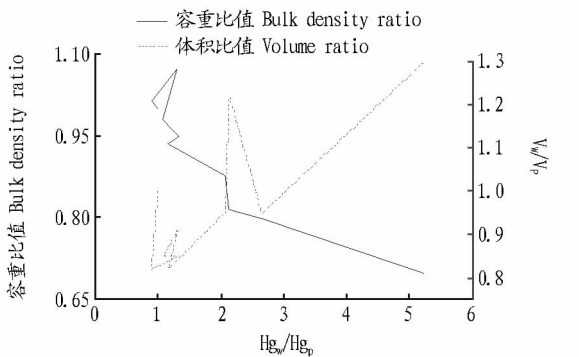


图 7 土体容重、体积改变与 Hg 浓度变化的关系

Fig. 7 The relationship between soil density, volume and Hg concentration

元素 Hg 含量均高于深层土壤,埋深 40 cm 以下元素 Hg 含量趋于稳定,其变异函数值和方差随成土时间的延长呈增加趋势。

(2) 成土时间与土壤容重成反比,与孔隙度、元素 Hg 浓度成正比。成土 275 年后 Hg 浓度值急剧上升,近 1 000 年时达到最高值,约为初始浓度的 4.7 倍,线性拟合结果为 $y(\text{Hg 浓度值}) = 0.22x(\text{成土时间}) + 30.02 (R = 0.98)$,模型可信。

(3) 评价结果表明,成土过程中 Hg 污染程度一直增加,成土前 200 年 Hg 污染程度缓慢增加,随后急剧上升,成土近 1000 年时污染程度最高,Hg 质量约为起始质量的 4.5 倍。

(4) 成土过程中土体 Hg 风化过程受土体自身变化和人为污染的双重作用,成土初期,自然过程占主导地位,随后人为影响起决定作用。土体容重、体积相对于母质的改变与 Hg 浓度值变化存有很好的线性关系,其中土体容重变化对

Hg 浓度值改变对 Hg 浓度值变化起反作用,而土体体积改变对 Hg 的含量值变化起积极作用^[18-20]。

(5) 单因子指数法评价结果较富集因子法高,原因是受土体容重和体积变化的影响。

参考文献

- [1] 董岩翔,郑文,周建华. 浙江省土壤地球化学背景值[M]. 北京:地质出版社,2007:53-72.
- [2] BARRETT L R, SCHAETZL R J. An examination of podzolization near Lake Michigan using chronofunctions[J]. *Soil Sci*, 1992, 72:527-541.
- [3] BARRETT L R. A strand plain soil development sequence in northern Michigan, USA[J]. *Catena*, 2001, 44:163-186.
- [4] JOHN LICHTER. Rates of weathering and chemical deletion in soils across a chronosequence of lake Michigan sand dunes[J]. *Geoderma*, 1998, 85: 255-282.
- [5] LIU J Q, CHU G Q, HAN J T, et al. Volcanic eruptions in the Longgang volcanic field, northeastern China, during the past 15,000 years[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2009, 34:645-654.
- [6] BRIMHALL G H, DIETRICH W E. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems; results on weathering and edogenesis[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51:567-587.
- [7] GEORGE H BRIMHALL, CHRISTOPHER J LEWIS, CHRIS FORD, et al. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization [J]. *Geoderma*, 1991, 51:51-91.
- [8] BRIMHALL G H, ALPERS C, CUNNINGHAM A B. Analysis of supergene ore-forming processes using mass balance principles [J]. *Econ Geol*, 1985, 80:1227-1254.
- [9] 滕彦国, 倪师军. 地球化学基线的理论与实践[M]. 北京:化学工业出版社

社,2006:60-63.

- [10] 滕彦国, 倪师军, 虞先国, 等. 应用标准化的方法评价攀枝花地区表层土壤重金属污染[J]. *土壤学报*, 2003, 40(3):374-379.
- [11] 王清毅. 慈溪海堤集[M]. 北京:方志出版社,2004:19-25.
- [12] 冯利华, 鲍毅新. 慈溪市海岸变迁与滩涂围垦[J]. *地理与地理信息科学*, 2006, 22(6):75-78.
- [13] TANIA L, MICAELA P, MALCOLM C. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, bells creek catchment, southeast Queensland, Australia[J]. *Environment International*, 2003, 29: 935-948.
- [14] BLASER P, ZIMMERMANN S, LUSTER J, et al. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Swiss forest soils[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 249:257-280.
- [15] 李世勇, 张成江, 倪师军, 等. 成都市市区土壤热释汞地球化学分布特征及污染评价[J]. *物探化探计算技术*, 2007, 29(2):153-157.
- [16] 林杰藩, 赖启宏, 方敬文, 等. 珠江三角洲土壤 Hg 污染区生态地球化学评价[J]. *生态环境*, 2007, 16(1):41-46.
- [17] 成杭新, 庄广民, 赵传冬, 等. 北京市土壤 Hg 污染的区域生态地球化学评价[J]. *地学前缘*, 2008, 15(5):126-145.
- [18] BRIMHALL G H, AND DIETRICH W E. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems; results on weathering and edogenesis[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51:567-587.
- [19] GEORGE H BRIMHALL, CHRISTOPHER J LEWIS, CHRIS FORD, et al. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization [J]. *Geoderma*, 1991, 51:51-91.
- [20] BRIMHALL G H, ALPERS C, CUNNINGHAM A B. Analysis of supergene ore-forming processes using mass balance principles [J]. *Econ Geol*, 1985, 80:1227-1254.

(上接第 15908 页)

地治理,真正建立沙地治理的长效机制。

3.4 修订《中华人民共和国防沙治沙法》 应将生态补偿的具体规定加入其中,从而使土地沙漠化治理的鼓励措施法律化、具体化。我国的《防沙治沙法》与其说是一部法律还不如说是一个治沙的政治纲领,它缺少一部法律应有的具体性和可操作性。我国《防沙治沙法》第 33 条规定:“国务院和省、自治区、直辖市人民政府应当制定优惠政策,鼓励和支持单位和个人防沙治沙。县级以上地方人民政府应当按照国家有关规定,根据防沙治沙的面积和难易程度,给予从事防沙治沙活动的单位和个人资金补助、财政贴息以及税费减免等政策优惠。单位和个人投资进行防沙治沙的,在投资阶段免征各种税收;取得一定收益后,可以免征或者减征有关税收。”但是,至今我国还没有关于沙地治理生态效益补偿的具体规定,补偿金的来源及其发放都成为制约沙地治理的重要

因素。所以,生态效益补偿制度作为我国沙地治理的一项重要制度,应该在我国《防沙治沙法》中有明确的规定,对补偿资金来源、补偿主体、补偿标准和补偿对象等应加以规定,从而使《防沙治沙法》在我国的沙地治理中发挥更大的作用。

参考文献

- [1] UNEP. Status of desertification and implementation of the UN plan to combat desertification[M]. United Nations, Nairobi, 1992.
- [2] 陈复, 赫吉明, 唐华俊, 等. 中国人口资源环境与可持续发展战略研究[M]. 北京:中国环境出版社,2000:889-890.
- [3] 彭红丽, 苏智先. 西部生态环境与资源可持续利用的若干问题[J]. *国土资源情报*, 2005(12):11-14.
- [4] 吕忠梅. 超越与保守——可持续发展视野下的环境法创新[M]. 北京:法律出版社,2003.
- [5] 蒋升湧, 陆发安. 建立西部生态补偿机制若干问题研究[J]. *市场论坛*, 2007(1):27-32.
- [6] 王健, 董小君. 构建西部地区生态补偿机制面临的问题和对策[J]. *经济研究参考*, 2007(44):2-10.