

浙江省海宁市制革企业镉污染对生态环境的影响

王世纪¹, 罗杰², 李向远¹, 钟冰¹, 廖福源¹, 石迪秋²

(1. 浙江省地质调查院, 浙江杭州 311203; 2. 广东省工程勘察院, 广东广州 510510)

摘要 通过对浙江省海宁市土壤及作物镉的生态特征和当地制革企业分布情况的对比, 发现海宁市土壤镉污染的程度和分布特征与对应的制革企业的地理位置十分吻合, 认为海宁市土壤镉异常与人类活动有着密切的关系, 并参照不同的国家标准对海宁市的生态环境进行了评价。结果表明, 虽然异常区内土壤和作物中的镉目前仍属安全, 但是相比非异常区说明异常区内土壤确实受到了较大的影响。

关键词 制革厂; 异常元素; 镉污染

中图分类号 X821 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)23-11101-03

Influence of Tannery on Ecological Environment of Cd in Haining of Zhejiang Province

WANG Shi-ji et al (Zhejiang Institute of Geology Survey, Hangzhou, Zhejiang 311203)

Abstract The relationship between features of soil and crop Cd pollution and tannery distribution were researched, the results showed that Cd pollution degree and distribution of soil inosculated with location of tannery. There was a close relationship between soil pollution and human activity. Evaluating the eco-environmental quality in Haining and believed that distribution of tannery may harmful to eco-environment in this area.

Key words Tannery; Anomaly elements; Cd pollution

浙江海宁地处中国长江三角洲南翼、浙江省北部, 东距上海 100 km, 西离杭州 60 km, 南濒钱塘江。海宁属亚热带季风气候, 四季分明, 光照充足, 内陆面积近 700 km², 地势平坦, 河流众多, 水源丰富, 是典型的江南水乡。

海宁工业基础良好, 被誉为“中国皮衣之都”, 是全国重要的皮革生产基地和集散中心。海宁装饰布的产量在全国名列第一, 形成了花样设计、纺纱织造、染色整理等专业分工、配套协作的一条龙生产体系。几乎每镇每村都有制革的乡镇企业。

该区未经海浸, 母质以陆相沉积物为主, 并呈岛状分布。岛丘岗背的地势微微卓起, 约 20~40 cm 深处就出现有大量铁锰氧化物沉积的水耕氧化还原层, 但在岛丘的边缘, 地势较为低洼, 其表层由较黏重呈青灰色的湖沼相沉积物所覆盖, 该水耕氧化还原层出现在 40 cm 以下, 其土体上段为青紫色土层, 下段为量黄斑状的水耕氧化还原层。硖石至斜桥一带, 在古老的黄斑层上层覆盖的一层黏壤质的河相沉积物, 形成了上黏下轻的剖面。

1 研究方法

1.1 样品采集

1.1.1 布点。野外工作主要以“横拉纵切”的方法布设剖面进行研究, 对异常元素三维空间分布情况进行控制。该次异常查证共设置 4 条土壤剖面 and 1 条河道底泥剖面, 均穿越异常高值点, 采集表层样、相态样、柱状样和植物样品, 主要用于研究异常元素空间分布特征、生态环境效应及追索异常源(图 1)。

1.1.2 采样。表层土壤样品沿剖面线以 300 m 间距采集, 土壤柱状样按土壤不同层位在地表以下 2 m 内布置样品, 同时采集对应的相态分析样品及水稻颗粒样品, 因为当地农作物收割后仅籽实分离田, 根、茎、叶等仍保留, 所以该研究仅取籽实为样。采样时选取可以代表当地平均水平的长势



图 1 采样点点位

Fig. 1 The position of sampling sites

中等的大田样品, 并且远离点源污染, 采样面积一般以 1 m² 为宜。分析成果用于对比研究。

1.1.3 调查。前期进行的踏勘和野外调查情况表明, 硖石镇(市区)一庆云镇孤高点异常区有多家制革企业存在, 曾发生过污染事件, 谈桥镇是著名的灯泡之乡, 故对这 2 个异常孤高点进行重点研究。

1.2 测试分析 所有土壤样品送中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所和安徽省地质实验室测试镉、汞、砷、铅、铬、镍、铜、锌和银 9 项指标全量, 测试镉的有效态、离子交换态、弱有机结合态、强有机结合态、碳酸盐结合态、铁锰结合态和残渣态; 作物测试包括八大重金属和氟、磷、氰化物、硝酸盐共 12 项指标。

分析该次样品的检测中心是通过国家质量认证、具有权威认证资质的专业地质实验测试单位。在分析过程中通过标准参考样、加标回收和室内外重复样、密码样的检验控制分析精密度和准确度。

2 结果与分析

2.1 土壤环境背景值和异常下限的确定 土壤环境背景值是指在不受或少受人类活动影响的情况下土壤元素的含量水平。由于人类活动与现代工业的发展已遍布全球, 现在很

基金项目 浙江省部合作项目资助。

作者简介 王世纪(1974-), 男, 吉林长春人, 在读硕士, 工程师, 从事农业地质环境研究。

收稿日期 2009-04-20

难找到绝对不受人类活动影响的土壤,因此,严格意义上的土壤自然背景值已很难确定,只能尽可能求取较少杂有各类污染(工业污染、农业污染、城市污染等)的土壤环境背景值。

异常下限由浙江省北部地区表层土壤背景值^[1] $X + 2S$ (标准离差)计算得出,该下限值与《国家土壤质量标准》(GB15618-1995)^[2]二类下限值非常接近,可以广泛适用于有害元素丰富(轻度污染)的农业地质评价和预警作用。

2.2 镉元素地球化学异常特征 土壤类型主要为脱潜潜育型水稻土,局部地势较高处可见渗育型水稻土,土体构型以A-Ap-W-Gw-G-C为主。该次调查共布置了8条柱状剖面,对比研究发现,利用平均值所反映的垂向变化特征可以代表整体变化特征。

海宁镉异常主要特点是以孤高点的形式存在,异常点主要分布在城镇附近,共8处(图2),其中谈桥镇异常强度最大,表层土壤中镉最高含量为1 100.46 ng/g;于城镇异常强度最小,表层土壤中镉含量最高为216.9 ng/g。

各剖面具有类似的变化特征,均呈“S”型(图3),即在表层镉含量最高,Gw(脱潜潜育层)镉含量明显高于W层(潜

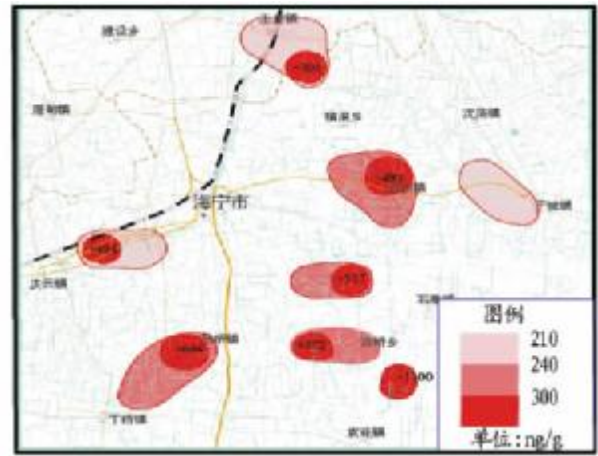


图2 镉的异常分布

Fig.2 The anomaly distribution of Cd

育层),再向下逐渐恢复到基准值,这是因为镉地球化学性质比较活跃,与锌、铜相似,易溶解迁移,特别在pH值降低和Eh值降低情况下更利于镉的活化迁移,而土壤结构中W层面为潜水面上下活动区域,致镉被淋溶迁移含量偏低。而在Gw界面则为潜水稳定面,使镉淀积导致含量升高,该高含量

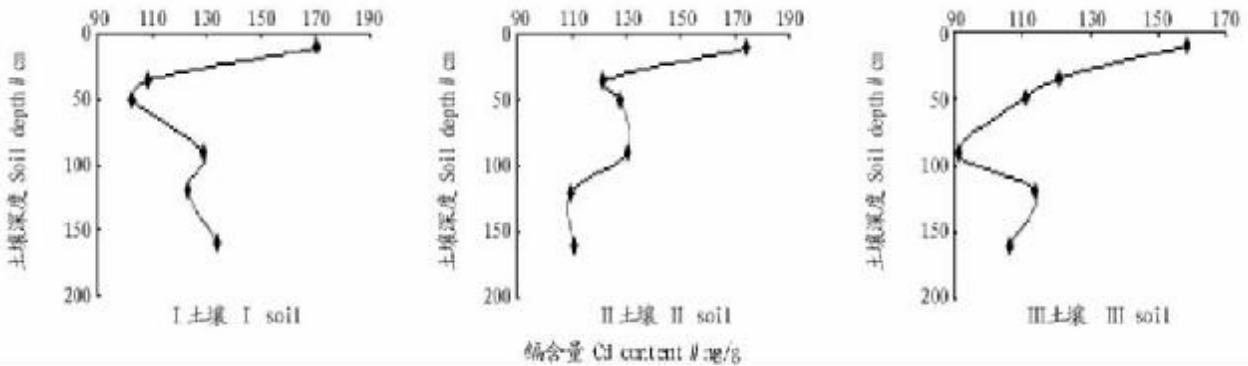


图3 镉垂向变化趋势

Fig.3 The vertical change trend of Cd

区在1 m左右。

2.3 镉异常成因分析

2.3.1 地质背景。袁花镇东南黄湾乡至通元镇一带有晚侏罗世火山岩类堆积物存在,走向北东向,面积约50 km²,从表层及深层样品在该范围内的全量分析数据来看,镉元素含量属于正常范围,并未显示高值异常,故可以排除地质背景对异常区镉高值异常的贡献。

另外,镉属于亲铜元素,在硫含量高时,可对镉产生吸附固定作用,而浙江省农业地质调查成果表明^[3],异常区表层和深层土壤硫含量均偏低,同样也不适于镉的富集,可见异常区地质背景与表层土壤镉含量孤高点的形成和深层土壤背景值的偏高无必然联系。

2.3.2 人为影响。该次调查资料与1990年调查资料对比表明,海宁市、海盐县全部范围内表层土壤除镉含量明显增高外,其他重金属含量情况变化不大。汞、铬元素甚至出现降低趋势^[3-4],为突出异常重点区域,正确追索异常源头,把硖石镇(市区)一庆云镇孤高点异常、丁桥镇一马桥镇孤高点异常、谈桥镇孤高点异常等8个镉孤高点异常1990~2002年12年间镉含量变化情况单独统计,2002年比1991年增加趋势明显(表1)。

表1 1990~2002年异常点表层土壤镉含量变化趋势

Table 1 The change trend of Cd content in top soil at anomaly sites from 1990 to 2002

异常点名称 Name of anomaly sites	异常样点数//个 Number of anomaly sample sites	平均含量//ng/g Average content		增加幅度 % Increasing range
		1990	2002	
硖石镇(市区) - 庆云镇	2	55	359	644
丁桥镇 - 马桥镇	2	105	449	328
谈桥镇	3	93	645	591
百步镇	3	123	340	176
海盐于城镇	2	80	216	170
海盐通元镇	2	135	284	110
海盐澉浦镇	2	115	307	167
海盐通元镇南	2	80	363	353
港埭 - 桥里				
平均值		98	370	278

对比不同乡镇企业向不同介质排污的数据发现,制革企业污水的排放对河道底泥中镉元素含量的增高作用巨大,并且由于河底淤泥具有有机质含量丰富等特点,更有利于重金属的吸附固定,但从沿河岸采集的土壤镉含量并不高,所以制革企业对周边土壤的污染是以固体废弃物的堆放和生产

物资(如染料)的流失而向周边土壤扩散为主^[5](表2)。

因此初步认定,海宁地区镉孤高点异常是由企业排污引起的,尤其是制革业对镉异常的产生贡献最大,另外,磷肥的使用也可导致土壤中镉等元素含量的升高^[6]。

表2 不同企业附近土壤和河道底泥中镉含量

Table 2 The content of Cd in soil and riverway sediment around different enterprises

企业名称	采样介质	样品名称	镉含量//ng/g
Name of enterprises	Sampling medium	Name of samples	Cd content
皮革制造厂	田间土壤	QY-1	367
		QY-2	452
太阳能集团	田间土壤	TQ-14	197
		TQ-16	155
灯泡厂	田间土壤	TQ-7	465
皮革制造厂	河道底泥	QY-38	492
		QY-39	558
		QY-40	623
		QY-41	406
		QY-43	471

2.4 污染现状

2.4.1 土壤污染现状。采用单因子污染指数法和综合污染指数法对海宁市土壤中的8项重金属元素污染状况进行评价,单因子污染指数计算公式为^[7]:

$$P_i = C_i/S_i$$

式中, P_i 为重金属*i*的单因子指数; C_i 为重金属*i*的实测浓度($\mu\text{g/g}$); S_i 为重金属*i*的土壤评价标准($\mu\text{g/g}$)。当 $P_i \leq 1$ 时,表示土壤未受污染;当 $1 < P_i \leq 2$ 时,表示土壤受轻度污染;当 $2 < P_i \leq 3$ 时,表示土壤受中污染;当 $P_i > 3$ 时表示土壤受重污染。

在单项污染指数评价的基础上,采用兼顾单元元素污染指数平均值和最大值的尼梅罗综合污染指数。

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{(C_i/S_i)_{\text{max}}^2 + (C_i/S_i)_{\text{ave}}^2}{2}}$$

式中, $P_{\text{综}}$ 为某地区的综合污染指数; $(C_i/S_i)_{\text{max}}$ 为土壤污染物中污染指数最大值; $(C_i/S_i)_{\text{ave}}$ 为土壤污染物中污染指数平均值。 $P_{\text{综}}$ 的污染分级与 P_i 一致。

采用国家土壤环境质量标准(GB15618-1995)中的二级标准作为评价标准(pH值 < 6.5),从单因子和综合污染指数来看,海宁市大部分土壤为轻污染,少量为中污染(图4),镉为定类元素,部分中污染区即为镉异常高值区。如不对制革业等污染企业及时控制,将进一步对土壤产生更加严重的污染。

2.4.2 农作物安全性。水稻是海宁异常区主要的农产品,在异常查证过程中,共采集了8件具有代表性的水稻颗粒样品,以《食品中污染物限量》(GB2762-2005)^[8]为依据对水稻的食用安全性进行了评价,结果显示,异常区采集的8件水稻颗粒样品中镉全部不超标。

镉在稻谷中的含量与土壤镉全量和离子交换态镉相关系数较好分别为0.34和0.38,这说明土壤镉对水稻镉含量有一定的影响,土壤环境质量对作物的品质安全有一定的影响。



图4 土壤综合污染评价

Fig. 4 The comprehensive pollution evaluation of soil

3 结论与建议

(1) 海宁市土壤中镉元素含量在垂向上具有显著的向土壤深部降低的趋势,异常基本只存在于1 m以上的表层土壤中,以耕作层为主,是人为污染形成异常明显的特征。

(2) 海宁市制革厂等企业布局与镉异常孤高点吻合良好,尤其是镉元素的浓集中心往往就处于厂房集中的乡镇,说明海宁市的各类企业对当地生态环境有一定的影响。

(3) 参照《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)对海宁市土壤环境进行了评价,发现镉异常区内大部分为轻污染,依然适合种植各类作物。但是异常区内表层土壤中镉的含量远高于以前,说明土壤环境质量虽然暂时没有严重恶化,不过确实受到了影响。

(4) 虽然异常区内作物中镉含量未超标,但是经研究表明,作物镉与土壤镉的全量和离子交换态镉有较好的正相关关系,说明作物品质受到土壤环境质量的影响,应进一步严格控制制革厂对环境的污染排放。

(5) 土壤酸化可大大提高重金属的活化迁移,增加土壤溶液中水溶性金属离子的浓度,增加作物的吸收^[9-10],因而在该区农田中适量施用石灰可增加土壤的pH值,控制金属离子的活化迁移。根据异常只限于表层土壤的特点,进行土地整理,可大大减少表层土壤中重金属元素的含量。

参考文献

- [1] 吴小勇,刘军保,王世纪. 浙江省区域多目标地球化学调查[R]. 浙江省地质调查院,2000.
- [2] 中华人民共和国标准局. 土壤环境质量标准(GB 15618-1995) [S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [3] 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.
- [4] 黄新,唐建初,肖顺勇,等. 被关闭污染源企业周边地区农业环境与农产品质量评价[J]. 安徽农业科学,2005(2):134-136.
- [5] 袁顺全,赵焯,李强,等. 弥河流域农用地土壤重金属含量特征及其影响因素[J]. 安徽农业科学,2008,36(10):4237-4238.
- [6] 王凯荣. 我国农田镉污染现状及其治理利用对策[J]. 农业环境保护,1997,16(6):35-39.
- [7] 李秋洪,姜达炳. 无公害农产品基地环境质量评价指标体系与评价方法[J]. 农业环境与发展,1998,15(3):13-16.
- [8] 中华人民共和国标准局. 食品中污染物限量(GB 2762-2005) [S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [9] 杨忠芳,陈岳龙,钱鏞,等. 土壤pH对镉存在形态影响的模拟实验研究[J]. 地学前缘,2005(1):254-262.
- [10] XIAN X,邵孝侯. pH对污染土壤中Cd、Zn和Pb的化学行为及植物有效性的关系[J]. 土壤学进展,1991,19(3):34-37.