

浙江省永康市城区土壤重金属空间分布及潜在生态风险评价

梁立成, 余树全, 张超, 钱力, 齐鹏

(浙江农林大学 林业与生物技术学院, 浙江 杭州 311300)

摘要: 以浙江省五金工业之都——永康市主城区为研究区域, 系统采集 181 个表层土壤样品, 对样品中钛、铬、锰、钴、镍、铜、锌、砷和铅共 9 种重金属元素质量分数进行测定及分析, 计算单因子污染指数及潜在生态风险指数, 评价永康市土壤重金属的污染状况和潜在生态风险, 并利用多元统计和地统计方法分析各重金属元素的空间分布特征。结果表明: ①研究区 9 种土壤重金属元素中, 钛、铬、锰、镍、铜、锌、钴和铅等 8 种元素的均值超过了金衢盆地土壤背景值, 砷元素均值略低于金衢盆地背景值, 各重金属元素均存在一定程度上的富集。②单因子污染指数显示, 表层土壤中重金属污染程度依次为铬>镍>钴>钛>锰>铜>锌>铅>砷, 铬元素存在轻度污染, 其余各元素均为潜在污染。③铬、镍、铜、钴、砷元素的积累主要受到工业生产影响, 锌和铅元素的积累主要受到交通运输活动的影响, 钛、锰来源于工业冶金及制造活动, 同时钛元素也在一定程度上来源于成土母质。④永康市综合潜在生态风险指数(I_R)均值为 49.05, 处于轻度潜在生态风险, 局部地区处于中度潜在生态风险, 其中铜、砷和钴元素分别存在局部地区高度、中度潜在生态风险。图 3 表 8 参 29

关键词: 城市土壤; 重金属; 生态风险评价; 普通克里格; 永康市

中图分类号: S7-05; X820.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2017)06-0972-11

Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in Yongkang City

LIANG Licheng, YU Shuquan, ZHANG Chao, QIAN Li, QI Peng

(School of Forestry and Biotechnology, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

Abstract: To assess pollution characteristics and the degree of heavy metal pollution and to discuss the spatial distribution characteristics, the study area was divided into 500 m × 500 m, according to land use types, a total of 181 samples were collected from surface soils in the main urban area of Yongkang City (the Hardware City of China), and the contents of nine heavy metals: Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, and Pb, were determined. Pollution was assessed by a single-factor pollution index and potential ecological risks were assessed by the Hakanson Risk Index (I_R). A multivariate analysis and geostatistics were applied to examine the spatial distributions of heavy metals in the soils, each point we take 5 samples, then mixed, after pretreatment we assay the samples with 3 replications. Results showed that the mean values of Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, and Pb were higher than the natural soil background values in the Jinhua Quzhou Basin of Zhejiang ($P < 0.05$), but the mean value of As was below ($P < 0.05$). The single-factor pollution index revealed the following order: Cr > Ni > Co > Ti > Mn > Cu > Zn > Pb > As. The correlation analysis showed highly significant, positive correlations for Ni—Cu ($r = 0.743, P < 0.01$), Cu—Zn ($r = 0.893, P < 0.01$), Ni—Zn ($r = 0.652, P < 0.01$). The mean value of Hakanson I_R was 49.05, which indicated that the contamination level of heavy metals in Yongkang was slight in total. However, there was moderate contamination in local areas where Cu, As, and Co were at high or moderate ecological risk levels. Overall, accumulation of Cr, Ni, Cu, Co, and As were influ-

收稿日期: 2016-12-05; 修回日期: 2017-02-11

项目基金: 浙江省重点科技创新团队项目(2011R50027)

作者简介: 梁立成, 从事污染生态学研究。E-mail: 492919413@qq.com。通信作者: 余树全, 教授, 博士, 博士生导师, 从事森林生态、恢复生态和生态规划研究。E-mail: yushq@zafu.edu.cn

enced by industrial production; Zn and Pb were influenced by traffic; and Ti and Mn originated from smelting and manufacturing with Ti also being controlled by parent materials. Industrial land has the highest potential ecological risk, which needs immediate attention. [Ch, 3 fig. 8 tab. 29 ref.]

Key words: urban soils; heavy metal; ecological risk assessment; ordinary Kriging; Yongkang City

城市土壤是人类赖以生存的重要基础资源之一，也是构成生态系统的重要环节。随着城市化进程的推进，重金属元素随人类活动被带入城市土壤中。重金属因其持久性和累积性，通过对土壤、水体和大气的的作用而影响到城市环境质量^[1-2]，进而影响植物与微生物的生长，并随食物链不断积累，威胁人类的健康^[3-4]，GALLACHER 等^[5]发现，住宅区附近土壤中的重金属可通过灰尘形式或通过土—手—嘴接触进入人体。目前，国内外众多学者对城市重金属的来源^[6-7]、分布^[8-9]和风险评价^[10-11]开展了许多工作，取得了一定成果。作为中国重要的五金产业基地，浙江省永康市具备完善的工业产业链，主要产业包括不锈钢日用制品、电镀、钢管焊接、橡胶轮胎、电动工具、铝合金门窗和汽车制造业等，可能存在钛、铬、锰、钴、镍、铜、锌、砷、铅等重金属污染源。近年来，为响应国家可持续发展战略，永康市推进产业结构调整、资源配置优化。新形势下，为了坚持绿色发展，统筹协调，研究永康市城市土壤重金属污染情况与分布特征，以及重金属污染与土地利用类型之间的关系具有重要意义。本研究以浙江省永康市城区为研究区，对城区内土壤进行系统采样，测定重金属质量分数，利用多元统计方法判别土壤重金属的来源，并利用地统计方法对土壤重金属污染情况进行空间分布模拟，最后对土壤中重金属潜在生态风险的空间分布规律进行评价，以期对土壤环境质量评价以及防治管理提供参考。

1 材料和方法

1.1 研究区概况

永康市位于浙江省中部，隶属于浙江省金华市。地理坐标为 28°46′~29°07′N，119°53′~120°21′E。气候类型为亚热带季风气候，四季分明，气候温和，空气湿润，年平均降水量为 1 387.0 mm，年平均气温为 17.5 ℃，年平均日照时数为 1 909.0 h，无霜期为 245.0 d。土壤类型分为红壤土、黄壤土、岩性土、潮土等 4 类。全市共辖 11 个乡镇，主城区由东城、西城、江南等 3 个街道与城西新区和五金科技园区 2 个区组成，是中国重要的五金制造产业基地^[12]。

1.2 样品采集与测试

以永康市主城区为主要采样区域，于 2014 年 7 月 10 日至 7 月 17 日对表层土壤样品进行采样调查。在大面积相同土地类型区域如山体、农田按照 1 km × 1 km 布置采样点，在土地利用类型较为破碎的区域按照 500 m × 500 m 布置采样点^[13]，结合研究区土地利用类型所占比例，共计布置采样点 181 个，其中交用地 22 个，工业用地 25 个，住宅用地 30 个，市政文教用地 11 个，公园绿地 14 个，林地 25 个，耕地 54 个。采取表层 0~10 cm 土壤样品，回避表层土壤中杂质以及其他人为污染物质，多点采样等量混合后带回实验室。

土壤样品重金属质量分数分析采用德国牛津仪器公司生产的便携式 X-MET 7000 手持式能量色散型 X 射线荧光(EDXRF)分析仪(精度 1 mg·kg⁻¹)，使用 X 射线荧光光谱法测定了钛、铬、锰、钴、镍、铜、锌、砷和铅等 9 种元素质量分数。X 射线荧光光谱法具有样品预处理简单、测定分析迅速、可分析元素种类广等优点，并且具有较好的准确度和精密度^[14-15]。样品测定中采用国家标准物质《土壤成分分析标准物质——暗棕壤》(GSS-1)和《水系沉积物标准物质》(GSD-12)进行质量控制，测定结果显示：GSS-1 和 GSD-12 标准样品中各重金属元素实测值与参考值的相对标准偏差(R_{SD})均小于 10%。随机选取 5 个样品制作重复样，取样 3 份·重复⁻¹，平行测定 3 次，其相对标准偏差均不超过 5%。测试过程于浙江农林大学生态学实验室完成。

1.3 土壤重金属污染状况评价

1.3.1 多元统计分析 对重金属污染的分析包括均值、极值、中位数、标准差、偏度、峰度和变异系数等描述性统计，以及皮尔森相关性分析和主成分分析，以上分析均在 SPSS 18.0 软件中进行。对污染物变异函数拟合和普通克里格插值计算利用 Arc GIS 10.1 地统计模块完成。

1.3.2 单因子污染指数法 单因子污染指数法是指某一单一污染物对环境的污染指数，能反映各污染物对环境的污染程度。其公式如下： $P_i=C_i/S_i$ 。其中： P_i 为第*i*种重金属的污染分指数； C_i 为第*i*种重金属元素的实测质量分数； S_i 为重金属评价标准的临界值。本研究以金衢盆地土壤元素背景值作为重金属评价标准的临界值。单因子污染物质量等级指标如下： $P_i \leq 1$ 表示未污染， $1 < P_i \leq 2$ 表示潜在污染， $2 < P_i \leq 3$ 表示轻度污染， $P_i > 3$ 表示重度污染。

1.3.3 潜在生态风险系数法 考虑到不同重金属污染物的毒性与危害程度各不相同，本研究采用瑞典科学家 HAKANSON^[16]提出的潜在生态风险系数法，进行潜在生态风险分析。公式如下：

$$C_r^i = C_{\text{表层}}^i / C_n^i;$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_r^i;$$

$$I_R = \sum_{i=1}^n E_r^i.$$

其中： C_r^i 为单一重金属污染系数； $C_{\text{表层}}^i$ 为实测值； C_n^i 为土壤重金属元素背景值； E_r^i 为单一重金属潜在生态风险系数； T_r^i 为各重金属的毒性响应系数； I_R 为土壤多种重金属潜在生态风险指数。重金属元素的背景值及毒性系数如表1所示。潜在生态风险指数与污染程度的关系如表2所示。

表1 重金属元素的背景参考值(C_n^i)及毒性系数(T_r^i)

Table 1 Background reference values (C_n^i) and toxicity coefficient (T_r^i) of heavy metals

重金属	背景值/(mg·kg ⁻¹)			毒性系数	重金属	背景值/(mg·kg ⁻¹)			毒性系数
	金衢盆地	浙江省	全国			金衢盆地	浙江省	全国	
钛	4 091.00	4 406.00	4 406.11	1	铜	18.03	22.63	17.60	5
铬	45.37	56.00	55.99	2	锌	72.13	83.10	70.60	1
锰	377.00	620.51	600.00	1	砷	6.49	6.90	9.20	10
钴	7.20	10.40	13.20	5	铅	35.12	35.70	23.00	5
镍	12.45	23.93	24.60	5					

1.3.4 半方差函数 半方差函数由 MATHERON^[17]提出，用来描述区域化变量的随机性和结构性，其定义为：在随机场中，区域化变量可定义为随机函数 $Z(x)$ 增量方差的一半。半方差函数的3个重要参数分别为：变程(Range)，块金值(Negget, C_0)和基台值(Sill, C_0+C)，基台值与块金值之差 C 为偏基台值，也称为结构方差。块金值和基台值的比值 $[C_0 / (C_0+C)]$ 代表参数的空间自相关性，反映了人为干扰和自然因素的不同作用。若 $[C_0 / (C_0+C)] < 0.25$ 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 $0.25 \leq [C_0 / (C_0+C)] < 0.75$ 时，变量为中等程度空间相关；而 $[C_0 / (C_0+C)] \geq 0.75$ 时，以随机变量为主，变量的空间相关性则很弱。克里格模型及其参数的合适程度需要按以下标准进行综合评价：

(1)平均误差(E_M)的绝对值最接近于0；(2)标准化平均误差(E_{MS})最接近于0；(3)平均标准误差(E_{AS})与均方根误差(E_{RMS})最接近；(4)标准化均方根误差(E_{RMSS})最接近于1^[18]。公式如下：

$$y(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} E[Z(x)_i - Z(x_i+h)]^2.$$

其中： h 被称为步长或位差； $N(h)$ 为距离等于 h 的点对数。实测半方差在图上表现为散点，应用最小二乘法对实测值进行不同模型拟合，以便用来估计不同模型的各项参数、残差平方和(S_{RS})和决定系数(R^2)等。常见模型有球状模型(Spherical)，指数模型(Exponential)，高斯模型(Gaussian)和四球模型(Tetmspherical)等，经对比选取拟合度最高的模型，并依据最佳模型对变量进行克里格插值^[19]。

表2 潜在生态风险评价指标

Table 2 Indices of potential ecological risk assessment

单项生态风险系数(E_r^i)		综合生态风险指数(I_R)	
等级	得分	等级	得分
轻微	<40	低生态风险	<150
中等	40~<80	中等生态风险	150~<300
强	80~<160	高生态风险	300~<600
很强	160~<320	极高生态风险	≥ 600
极强	≥ 320		

2 结果与分析

2.1 土壤重金属质量分数

如表 3 所示：钛、铬、锰、钴、镍、铜、锌、砷和铅的均值分别为 5 677, 121, 513, 10, 23, 24, 95, 6 和 40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，9 种重金属元素中除砷外，均超过金衢盆地土壤背景值^[20]，其中铬和镍的均值达到金衢盆地背景值的 3.0 倍和 1.8 倍，这 8 种元素在表层土壤中均存在明显的富集。所有样品中钛、铬、锰和镍的超标率较高，分别为 93.37%，100.00%，71.27% 和 98.90%。变异系数 (V_c) 可表征数据离散程度，WILDING^[21] 将其分为高度变异 ($V_c \geq 36.00\%$)，中等变异 ($16.00\% \leq V_c < 36.00\%$)，低度变异 ($V_c < 16.00\%$)。除钛和镍元素变异系数小于 36.00% 外，其余均高于 36.00%，说明这 7 种元素存在由于人为影响产生的特异值，其中铜的变异系数最大，达 177.23%，说明铜元素的空间差异性极大，受人为活动影响最为严重。

表 3 土壤重金属元素描述性统计特征

Table 3 Descriptive statistics of soil heavy metals

重金属	均值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	标准差/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	最小值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	最大值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	金衢盆地背景 值/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	超标率(金 衢)/%	变异系 数/%
钛	5 677	1 298	2 629	12 045	4 091	93.37	22.86
铬	121	60	56	741	45	100.00	50.15
锰	513	267	54	1 728	377	71.27	52.03
钴	10	10	0	66	7	56.35	93.00
镍	23	8	11	78	12	98.90	35.95
铜	24	43	0	441	18	35.91	177.23
锌	95	91	39	932	72	49.17	95.84
砷	6	6	0	29	6	39.23	94.99
铅	40	27	4	264	35	47.51	67.49

2.2 土壤重金属单因子污染评价

如表 4 所示：从各元素平均单因子污染指数来看，永康市重金属污染种类较广泛，但总体污染程度较轻。钛、锰、钴、镍、铜、锌、砷和铅等 8 种重金属元素均存在潜在污染，各元素的平均单因子污染指数的排列顺序为铬 > 镍 > 钴 > 钛 > 锰 > 铜 > 锌 > 铅 > 砷。其中铬的单因子污染指数均值最大，为 2.58，属于轻度污染，铬元素在研究区所有样点均存在一定的污染，其中有 30 个样点表现为重度污染，148 个样点为轻度污染。

表 4 土壤重金属单因子污染指数统计表

Table 4 Statistics of single-factor pollution index

重金属	污染指数			均值质量等级	峰度	偏度	分布类型
	最小值	最大值	平均值				
钛	0.64	2.94	1.39	潜在污染	5.51	0.96	正态
铬	1.24	7.51	2.58	轻度污染	5.47	0.45	对数正态
锰	0.14	4.58	1.36	潜在污染	4.92	-0.58	对数正态
钴	0.02	9.23	1.42	潜在污染	4.58	-1.03	对数正态
镍	0.85	6.27	1.82	潜在污染	4.95	0.83	对数正态
铜	0.01	24.43	1.36	潜在污染	30.80	-2.85	对数正态
锌	0.54	12.92	1.31	潜在污染	8.12	2.00	对数正态
砷	0.01	4.44	1.02	潜在污染	10.68	-2.21	对数正态
铅	0.11	7.52	1.14	潜在污染	5.73	-0.13	对数正态

2.3 土壤重金属元素间相关性分析

对土壤中各重金属元素进行相关分析可以进一步解析重金属来源。通常情况下，相关性极显著或显

著的重金属之间存在一定的同源关系。当对城市土壤造成污染时候,则为伴生性或综合性复合污染^[22]。由表5可以看出:重金属元素铬与镍、铜、锌、砷、铅之间的相关系数分别为0.801, 0.804, 0.723, 0.249, 0.360; 锰与锌的相关系数为0.307, 钴与砷的相关系数为0.290, 镍与铜、锌、砷、铅的相关系数分别为0.743, 0.652, 0.318, 0.419; 铜与锌、铅的相关系数分别为0.893和0.591; 锌与铅的相关系数为0.640, 都通过了0.01水平的显著性检验。一般来说,铬、镍、铜、锌、铅之间的高相关性指示了人类活动的影响^[23-24]。铬与锰、锰与铅之间的相关系数介于0.17~0.18, 在0.05检验水平下表现为弱正相关。

表5 研究区土壤重金属两两间相关系数

Table 5 Correlationship between soil heavy metal elements

重金属	钛	铬	锰	钴	镍	铜	锌	砷	铅
钛	1								
铬	-0.300**	1							
锰	0.049	0.174*	1						
钴	0.436**	0.126	0.121	1					
镍	-0.325**	0.801**	0.076	-0.007	1				
铜	-0.303**	0.804**	0.176*	-0.051	0.743**	1			
锌	-0.280**	0.723**	0.307**	-0.073	0.652**	0.893**	1		
砷	-0.017	0.249**	0.057	0.290**	0.318**	0.117	0.139	1	
铅	-0.095	0.360**	0.179*	-0.083	0.419**	0.591**	0.640**	-0.241**	1

说明: **表示相关系数在0.01水平上显著, *表示相关系数在0.05水平上显著。

2.4 土壤重金属元素的来源分析

城市土壤重金属元素的来源受人为活动与自然因素影响。主成分分析如表6所示:根据特征值大于1的原则提取了3个主成分,第一主成分、第二主成分和第三主成分的特征值分别为3.77, 1.64和1.30,前3个主成分累积方差贡献率达74.69%,基本可以代表数据所包含的主要信息。

第一主成分的方差贡献率为41.89%,元素铬、镍、铜、锌和铅的因子载荷分别为0.850, 0.809, 0.906, 0.890和0.677,各元素均值均明显超过金衢盆地土壤背景值,其中铬、铜和锌的最大值分别达到了背景值的18.9, 9.2和12.9倍,而铬、镍、铜、锌、铅等元素之间又存在极显著相关性,由此可知,这些元素的积累主要受到人为活动的影响。铬、镍为不锈钢制品的主要原材料,镍也常作为催化剂在工业中使用^[9]。铜、锌、铅主要源于城镇生活及工业废弃物排放,许多研究中常把锌与铅一同作为城市交通污染源的标志性元素^[23]。锌常作为防锈涂层或添加剂,应用于小五金与汽车制造业,或因轮胎磨损进入城市土壤。铅常与燃料燃烧以及汽车尾气相关,并可通过大气沉降进入土壤^[21]。因此,第一主成分代表了工业生产及交通运输活动的影响。

第二主成分的方差贡献率为18.32%,元素钴和砷的因子载荷较高,分别为0.827和0.702,钴元素均值高于金衢盆地背景值,砷元素均值低于金衢盆地背景值,但两者的最高值分别为背景值的9.2和4.4倍,属局部污染。钴常用于硬质合金、电子设备及电池生产^[25],高纯砷是制取化合物半导体砷化镓、砷化铟等的原料,这些材料被广泛应用于二极管、红外发射器、激光等生产,因此砷可能来源于机械、仪表等工业废物^[26-27]。因此,第二主成分同样代表了工业生产活动的影响。

表6 研究区土壤重金属元素因子载荷

Table 6 Factors matrix of soils heavy metals

重金属	第一主成分	第二主成分	第三主成分	重金属	第一主成分	第二主成分	第三主成分
钛	-0.413	0.457	0.591	锌	0.890	-0.082	0.197
铬	0.850	0.291	-0.157	砷	0.250	0.702	-0.477
锰	0.298	0.196	0.515	铅	0.677	-0.335	0.490
钴	-0.012	0.827	0.276	方差贡献率/%	41.89	18.32	14.48
镍	0.809	0.117	-0.277	累积方差贡献率/%	41.89	60.21	74.69
铜	0.906	-0.086	0.070				

第三主成分的方差贡献率为 14.48%，元素钛和锰的因子载荷较高，分别为 0.591 和 0.515，钛和锰均值均高于金衢盆地背景值，最大值分别为金衢盆地背景值的 2.9 和 4.5 倍。钛是地壳中含量排名第 9 位的元素，由于比强度和抗腐蚀能力很高，因此也常与其他金属制成合金。锰是地壳中含量排名第 12 位的元素，同时也是冶金工业的重要元素^[28]。由此可知，钛和锰均是即在自然界分布广泛，又在工业加工生产中发挥重要价值的元素，因此第三主成分代表了自然分布与工业生产的共同影响。

2.5 土壤重金属污染指数变异函数理论模型拟合

本研究将各元素单因子污染指数进行普通克里格插值，以分析土壤重金属污染的空间分布特性，插值及模型相关参数如表 7 所示。经过 K-S 检验表明：钛元素符合正态分布，铬、锰、镍、铜、钴、锌、砷、铅等元素经对数转换后符合正态分布，可以进行普通克里格插值，之后对各重金属单因子污染指数进行变异函数拟合和插值。元素钛、镍、钴和砷的块金系数为 0.25~0.75，具有中等的空间相关性，可能存在随机因素的影响。元素铬、锰、铜、锌和铅的块金系数均大于 0.75，空间相关性很弱，表现为较强的随机性。可见这 5 种重金属元素的积累可能受人类活动影响较为明显。

表 7 土壤重金属单因子污染指数的变异函数理论模型及相关参数

Table 7 Models and the relevant parameters for semivario rams fitting of soils heavy metals

重金属	模型	块金值	基台值	块金系数	变程	E_M	E_{MS}	E_{AS}	E_{RMS}	E_{RMSS}	变换
钛	指数模型	0.057	0.113	0.507	3 398.989	0.003	0.008	0.316	0.296	0.940	无
铬	球状模型	0.064	0.089	0.962	3 528.545	-0.007	-0.020	0.695	0.765	1.097	对数
锰	指数模型	0.258	0.280	0.919	7 227.290	0.023	0.002	0.815	0.713	0.924	对数
镍	指数模型	0.926	1.273	0.727	2 836.794	0.279	0.069	3.098	1.329	0.475	对数
铜	高斯模型	0.077	0.091	0.841	8 187.070	-0.004	-0.017	0.536	0.635	1.185	对数
钴	指数模型	0.690	1.178	0.586	8 187.070	0.006	-0.089	1.828	2.409	2.200	对数
锌	指数模型	0.263	0.268	0.980	6 419.927	-0.055	-0.083	0.733	1.252	1.729	对数
砷	指数模型	0.878	1.874	0.468	16 769.045	0.212	0.021	1.944	0.881	0.678	对数
铅	指数模型	0.302	0.313	0.967	1 028.610	0.009	-0.057	0.796	0.817	1.124	对数

2.6 土壤重金属污染空间分布特征与生产企业关联性分析

变异系数及变异函数模型拟合结果显示：铬、锰、铜、锌和铅元素受到较多的人为干扰，钛、镍、钴和砷元素也存在潜在的人为干扰源。为进一步确定污染物空间分布及来源，在半变异函数的拟合基础上，对研究区范围进行普通克里格插值。如图 1 所示，从单因子污染指数的分布情况来看，钛元素的污染分布主要集中在江南街道，属于轻度污染，最高值位于白云工业园区。该园区主要产品为模具、燃具、锁具。铬元素主要呈现东西方向带状分布，总体呈轻度污染，污染指数较高的点位主要分布在城东的长城工业区与城西工业新区，此地是永康市主要的不锈钢加工产业区，主营钢材、五金工具、车床模具和电动工具。锰元素污染主要集中在江南街道西部以及西城街道北部，东部西部地区污染程度较轻。镍、铜元素污染情况呈现以市中心为圆心的同心圆分布，市中心所在的永康江北岸地区属于永康市老城区，长年累积的重金属污染情况十分严重。镍元素高值区主要分布于城西新区、老城区以及长城工业区所在的五金科技园，这与铬元素的分布表现一致，因此镍、铬元素主要来源于不锈钢产业。铜元素高值区主要分布于城西新区与城东五金科技园 2 个点，这与该地的集中化工业活动表现出一致性。钴元素污染情况为同心圆状分布，高值位于西南方的桐琴五金工业区以及城东的杜山头工业区、炉头工业区，桐琴五金工业区主要生产五金机械、轮毂齿轮、防盗门；杜山头工业区与炉头工业区位于永康市东部，主要生产电器、电缆、电动工具。此外，园区内坐落 2 家大型铸造厂。锌与砷元素污染情况呈片状分布，总体污染情况较轻。锌元素的分布与市区内道路分布存在较强的一致性，主要的高值区位于市区路网密集区以及长深高速沿线，考虑其主要来源于交通活动。砷元素污染指数高值区位于白云工业区北部的永康市仪表厂附近，该厂区为砷元素的潜在污染源；另一高值区在永武公路与长深高速交界处的南龙集团，主要受到附近电解、电镀厂及污水处理厂影响。铅元素同样存在潜在污染，高值区位于江南街道东南部永高速与长深高速交界区，以及西城街道南部与城西新区东布，与市区内道路密度存在一致性。

研究区土地利用现状如图 2 所示，工业用地中铬、镍、铜、锌、铅的单因子污染指数均值最高，分

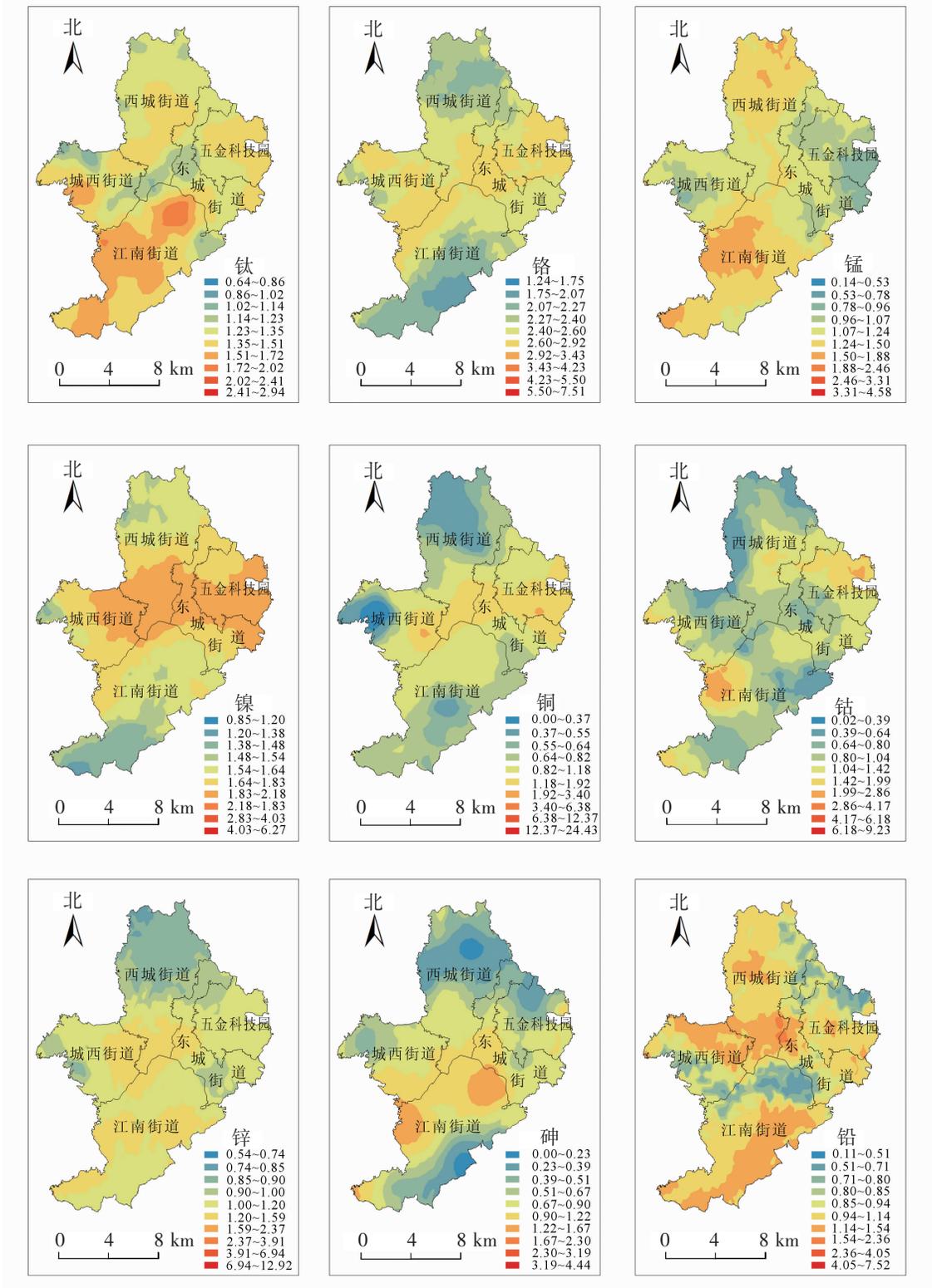


图1 研究区土壤单因子污染指数分布图

Figure 1 Spatial variation of single-factor pollution index

别为 4.07, 2.43, 3.14, 2.29, 1.56; 其次是住宅用地, 铬、镍、铜、锌等的指数相对较高, 分别为 3.30, 2.03, 2.02, 1.64; 钛、锰元素的污染指数在各地类中差异不大, 受到较少的人为干扰。

2.7 土壤重金属潜在生态风险评价

本研究采用瑞典科学家 HAKANSON^[16]提出的潜在生态风险分级评价法作为重金属潜在生态风险评价标准, 经计算得到 9 种土壤重金属钛、铬、锰、镍、铜、钴、锌、砷和铅等的生态风险系数值及其对应的生态风险等级。如表 8 所示, 9 种重金属元素的平均潜在生态风险系数 E_i^p 由强到弱为: 砷 > 镍 >

钴>铜>铬>铅>钛>锰>锌。从属于不同生态风险级别的样点数来看，铜元素有 1 个样点属于强生态风险等级，3 个样点属于中度生态风险等级；钴元素有 1 个样点属于中度生态风险等级；砷元素有 1 个样点属于中等生态风险等级；其余各样点各重金属元素均属于轻度的生态风险等级。从单一元素的生态风险来看，砷和镍的生态风险水平相对较高，铬、镍、铜、铅等 4 种元素的最高值均出现在工业用地与住宅用地中，砷、镍、钴等元素因其较大的毒性系数，在多数地类中均存在较高的生态风险，需要引起重视。钛、锰、锌元素毒性系数较低，所以在各地类的潜在生态风险均相对较低。从综合生态风险指数来看，永康市区总体属于低生态风险等级，仅 1 个位于城西新区处样点属于中等生态风险等级。各土地利用类型中工业用地具有最高的综合潜在生态风险，综合生态风险指数 (I_R) 值为 67.09，其次是公园绿地(57.30)和住宅用地(56.24)，其他各地类综合潜在生态风险相对较低。

为了进一步分析永康市土壤重金属潜在生态风险的空间分布特征，本研究对研究区土壤样点的 I_R 进行普通克里格插值，结果见图 3。可以看出研究区中部，即市中心区域土壤重金属综合潜在生态风险最高，其次是城西新区东部与五金科技园西部，研究区北部及西南靠近山区部分潜在生态风险最低。潜在生态风险总体呈现以市区为圆心的同心圆分布，并向四周递减。研究区 I_R 的平均值为 49.05，表明研究区土壤整体情况为低生态风险，局部存在中度潜在生态风险。

表 8 研究区重金属潜在生态风险指数

Table 8 Index of heavy metal potential ecological risk in soils of the studied area

重金属	不同土地利用类型潜在生态风险系数									最低值	最高值	平均值	不同生态风险程度的样本数比例/%				
	耕地	工业用地	公园绿地	林地	其他	市政文教	园地	住宅用地	轻度				中度	强	很强	极强	
钛	1.44	1.26	1.43	1.57	1.36	1.36	1.25	1.28	0.64	2.94	1.39	100	0	0	0	0	
铬	5.53	8.15	6.54	5.29	6.44	5.46	5.48	6.61	2.89	37.92	6.17	100	0	0	0	0	
锰	1.34	1.16	1.29	1.54	1.21	1.04	1.27	1.59	0.14	4.58	1.36	100	0	0	0	0	
钴	6.49	6.58	11.75	8.14	7.05	11.12	3.60	7.28	0.08	46.17	7.12	99.45	0.55	0	0	0	
镍	8.17	12.13	9.18	7.53	9.11	9.31	7.80	10.15	4.23	31.37	9.08	100	0	0	0	0	
铜	4.60	15.68	4.95	2.95	5.93	3.35	3.23	10.12	0.01	122.17	6.79	97.79	1.66	0.55	0	0	
锌	1.01	2.29	1.11	1.13	1.18	0.88	0.95	1.64	0.54	12.92	1.31	100	0	0	0	0	
砷	8.19	12.03	16.75	7.70	12.28	12.38	11.07	10.62	0.01	44.40	10.15	99.45	0.55	0	0	0	
铅	5.36	7.82	4.31	5.32	4.54	3.75	4.32	6.94	0.55	37.59	5.69	100	0	0	0	0	
I_R	42.14	67.09	57.30	41.16	49.10	48.63	38.96	56.24	22.68	242.76	49.05	99.45	0.55	0	0	0	

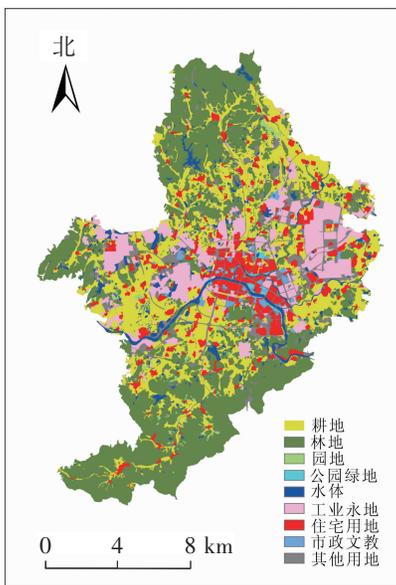


图 2 研究区土地利用分类图

Figure 2 Landuse of study site

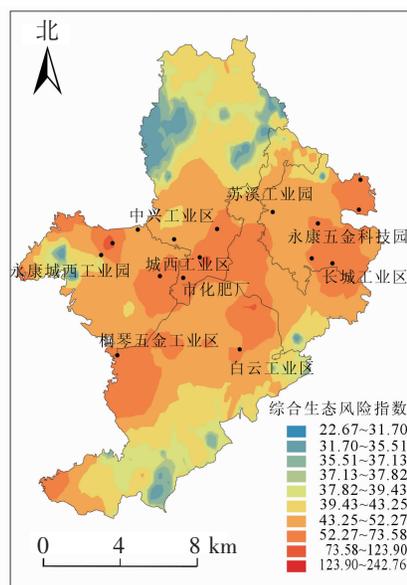


图 3 研究区土壤综合生态风险分布图

Figure 3 Spatial distribution of potential ecological risk index of soils heavy metals

3 结论与讨论

研究区9种土壤重金属元素中钛、铬、锰、镍、铜、锌、钴和铅等8种重金属的均值超过了金衢盆地土壤背景值, 砷元素均值略低于金衢盆地背景值, 各重金属元素均存在一定程度上的富集。

经重金属来源分析, 研究区重金属来源主要分为3类: 铬、镍、铜、钴、砷等元素的积累主要受到工业生产影响, 锌和铅元素的积累主要受到交通运输活动的影响, 钛、锰来源于工业冶金及制造活动, 同时也在一定程度上来源于成土母质的影响。

研究区重金属元素富集均受到人为影响, 钛、铬、锰、镍、铜、钴、砷等元素的污染空间分布情况表现出与工业园区分布的一致性。锌、铅元素的富集与市区路网密度存在一致性, 主要受交通运输等方面的人为活动影响。

永康市区土壤环境整体处于低潜在生态风险等级, 各重金属元素潜在生态风险均值也处于轻微风险水平, 但铜元素有1个样点处于强生态风险水平, 3个样点处于中度生态风险水平, 应被列为当地重点防控污染元素。砷和钴元素各有1个样点存在中度潜在生态风险, 且砷元素的潜在生态风险均值为各元素中最高, 也应引起警惕。

城市土壤重金属具有多源性, 但主要来自城市及周边人为活动影响。重金属元素通过城市生活和建筑垃圾堆放、汽车尾气与燃煤烟尘排放、轮胎磨损、工业粉尘、金属腐蚀等多种方式进入土壤。永康市土壤重金属污染及潜在生态风险高值区主要集中在中心城区以及城东、城西两大五金工业新区, 尽管这些年来进行了工艺优化与设备升级, 但长期的工业粉尘沉降对城市土壤重金属积累的效应依然存在, 这与铬、镍、铜、钴、铅等元素在这一地区单因子污染指数和潜在生态风险指数结果一致。此外, 永康市老城区历史悠久, 人口密集, 生活垃圾量大, 汽车数量不断增多, 且居民长期经营家庭五金作坊, 也是其土壤重金属含量较高的原因之一。综合潜在生态风险指数的另一高值区出现在城北西路与紫薇北路交叉口, 紧邻永康火车站与汽车西站, 此处客、货运站交通流量大, 货物种类繁多(金属原材料和机械设备), 从而出现土壤铬、铅、锰污染和生态风险峰值区。

永康市正着手对传统五金产业集中化管理, 随之而来的是污染物的集中与迁移问题, 对比段慧敏^[29]2010年调查数据, 2014年永康市表层土壤中钛、铬、镍和铅等元素的潜在生态风险系数均高于2010年调查数据, 其中铬的生态风险系数增长了1.5倍, 铜和锰元素的生态风险系数有所下降, 全区综合潜在生态风险指数有明显上升, 总体呈污染加重趋势。据统计, 2015年永康市工业总产值比2010年增长283.83亿元^[17], 市内除大型工业园区外, 各类小型企业、作坊更是随处可见。土壤重金属污染的防治不仅在于对现存问题的治理, 更需要对未来长远规划。如何高效、集约化管理五金工业产业, 如何规划园区布局与周边土地利用结构以控制土壤重金属扩散将成为未来研究的重要内容。

4 参考文献

- [1] 吕建树, 张祖陆, 刘洋, 等. 日照市土壤重金属来源解析及环境风险评价[J]. 地理学报, 2012, **67**(7): 971 - 984.
LÜ Jianshu, ZHANG Zulu, LIU Yang, *et al.* Sources identification and hazardous risk delineation of heavy metals contamination in Rizhao City [J]. *Acta Geogr Sin*, 2012, **67**(7): 971 - 984.
- [2] 刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 等. 河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2322 - 2328.
LIU Yana, ZHU Shufa, WEI Xuefeng, *et al.* Assessment and pollution characteristics of heavy metals in soil of different functional areas in Luoyang [J]. *Environ Sci*, 2016, **37**(6): 2322 - 2328.
- [3] ALMASOUD F I, USMAN A R, AL-FARRAJ A S. Heavy metals in the soils of the Arabian Gulf coast affected by industrial activities: analysis and assessment using enrichment factor and multivariate analysis [J]. *Arab J Geosci*, 2015, **8**(3): 1691 - 1703.
- [4] 王呈, 钱新, 李慧明, 等. 南京公园降尘中重金属污染水平及风险评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(5): 1662 - 1669.
WANG Cheng, QIAN Xin, LI Huiming, *et al.* Pollution evaluation and risk assessment of heavy metals from atmo-

- spheric deposition in the parks of Nanjing [J]. *Environ Sci*, 2016, **37**(5): 1662 – 1669.
- [5] GALLACHER J E, ELWOOD P C, PHILLIPS K M, *et al.* Relation between pica and blood lead in areas of differing lead exposure [J]. *Arch Dis Childhood*, 1984, **59**(1): 40 – 44.
- [6] 段慧敏, 朱丽东, 李凤全, 等. 浙江省永康城市土壤重金属元素富集特征[J]. 土壤通报, 2012, **43**(4): 956 – 961.
- DUAN Huimin, ZHU Lidong, LI Fengquan, *et al.* Heavy metals' enrichment and their sources of urban soils in Yongkang [J]. *Chin J Soil Sci*, 2012, **43**(4): 956 – 961.
- [7] 戴彬, 吕建树, 战金成, 等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 507 – 515.
- DAI Bin, LÜ Jianshu, ZHAN Jincheng, *et al.* Assessment of sources, spatial distribution and ecological risk of heavy metals in soils in a typical industry: based city of Shandong Province, Eastern China [J]. *Environ Sci*, 2015, **36**(2): 507 – 515.
- [8] 杨孟, 李凤英, 刁一伟, 等. 城市区域土壤铅含量空间变异的多尺度研究进展[J]. 环境科学, 2014, **35**(4): 1586 – 1596.
- YANG Meng, LI Fengying, DIAO Yiwei, *et al.* A review of multi-scale studies on spatial variation of the lead (Pb) concentration in urban soils [J]. *Environ Sci*, 2014, **35**(4): 1586 – 1596.
- [9] SHAO Xuexin, HUANG Biao, ZHAO Yongcun, *et al.* Impacts of human activities and sampling strategies on soil heavy metal distribution in a rapidly developing region of China [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2014, **104**(1): 1 – 8.
- [10] 李小平, 徐长林, 刘献宇, 等. 宝鸡城市土壤重金属生物活性与环境风险[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(4): 1241 – 1249.
- LI Xiaoping, XU Changlin, LIU Xianyu, *et al.* Bioactivity and environment risk of heavy metals in urban soil from Baoji City, P. R. China [J]. *Acta Sci Circumst*, 2015, **35**(4): 1241 – 1249.
- [11] 何林华, 高小红. 三江源土壤重金属的累积特征及潜在生态风险评价: 以青海省玉树县为例[J]. 农业环境科学学报, 2016, **35**(6): 1071 – 1080.
- HE Linhua, GAO Xiaohong. Assessment of potential ecological risk for soil heavy metals in Sanjiang Source Region: a case study of Yushu County, Qinghai Province [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2016, **35**(6): 1071 – 1080.
- [12] 永康市统计局. 2015 年永康市规上工业发展简析[EB/OL]. (2016-03-01)[2016-12-25] http://www.yktj.gov.cn/tjfx/2016/201603/t20160301_80774.shtml.
- [13] 张海珍, 唐宇力, 陆骏, 等. 西湖景区土壤典型重金属污染物的来源及空间分布特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(4): 1516 – 1522.
- ZHANG Haizhen, TANG Yuli, LU Jun, *et al.* Sources and spatial distribution of typical heavy metal pollutants in soils in Xihu Scenic Area [J]. *Environ Sci*, 2014, **35**(4): 1516 – 1522.
- [14] 冉景, 王德建, 王灿, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法与原子吸收/原子荧光法测定土壤重金属的对比研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, **34**(11): 3113 – 3118.
- RAN Jing, WANG Dejian, WANG Can, *et al.* Comparison of soil heavy metals determined by AAS/AFS and portable X-ray fluorescence analysis [J]. *Spectr Spectr Anal*, 2014, **34**(11): 3113 – 3118.
- [15] 齐鹏, 余树全, 张超, 等. 城市地表水表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评估: 以永康市为例[J]. 环境科学, 2015, **36**(12): 4486 – 4493.
- QI Peng, YU Shuquan, ZHANG Chao, *et al.* Pollution characteristics and potential ecological risk of heavy metals in urban surface water sediments from Yongkang [J]. *Environ Sci*, 2015, **36**(12): 4486 – 4493.
- [16] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach [J]. *Water Res*, 1980, **14**(8): 975 – 1001.
- [17] MATHERON G. Principles of geostatistics [J]. *Econ Geol*, 1963, **58**(8): 1246 – 1266.
- [18] 王天阳, 王国祥. 昆承湖水水质参数空间分布特征研究[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(8): 1384 – 1390.
- WANG Tianyang, WANG Guoxiang. Spatial distribution of water quality parameters in Lake Kuncheng [J]. *Acta Sci Circumst*, 2007, **27**(8): 1384 – 1390.
- [19] 申广荣, 卢德俊, 钱振华, 等. 上海崇明岛土壤重金属含量空间变异特征研究[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2010, **28**(4): 349 – 354.

- SHEN Guangrong, LU Dejun, QIAN Zhenhua, *et al.* Spatial variability of soil heavy metals in Chongming Island, Shanghai [J]. *J Shanghai Jiaotong Univ Agric Sci*, 2010, **28**(4): 349 – 354.
- [20] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [21] WILDING L P. Spatial variability: its documentation, accommodation and implication to soil surveys [G]//IN-NIELSEN D R, BOUMA J. *Soil Spatial Variability*. Wageningen: PUDOC Publishers, 1985: 166 – 194.
- [22] 马旺海, 曹斌, 杨进峰, 等. 城市重金属污染特征[J]. 中央民族大学学报(自然科学版), 2008, **17**(1): 66 – 73.
- MA Wanghai, CAO Bin, YANG Jinfeng, *et al.* Characteristics of urban heavy metal pollution [J]. *J Cent Univ Natl Nat Sci Ed*, 2008, **17**(1): 66 – 73
- [23] KARIM Z, QURESHI B A, MUMTAZ M, *et al.* Heavy metal content in urban soils as an indicator of anthropogenic and natural influences on landscape of Karachi: a multivariate spatiotemporal analysis [J]. *Ecol Indic*, 2014, **42**(7): 20 – 31.
- [24] QING Xiao, ZONG Yutong, LIU Shenggao. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban-soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China [J]. *Ecotox Environ Safety*, 2015, **120**(6): 377 – 385.
- [25] 席冬梅, 邓卫东, 毛华明, 等. 云南省主要地质背景区钴、铁和硒在岩石-土壤-饲料中的分布与转移规律研究[J]. 土壤学报, 2005, **42**(4): 660 – 665.
- XI Dongmei, DENG Weidong, MAO Huaming, *et al.* Distribution and transportation of cobalt, iron, and selenium from rock to soil to forage in main geological background zones in Yunnan Province [J]. *Acta Pedol Sin*, 2005, **42**(4): 660 – 665.
- [26] 于瑞莲, 胡恭任, 林燕萍, 等. 泉州城市表层土壤中金属元素来源分析[J]. 矿物学报, 2012, **32**(1): 156 – 165.
- YU Ruilian, HU Gongren, LIN Yanping, *et al.* Sources of metals in the urban topsoil of Quanzhou City [J]. *Acta Mineral Sin*, 2012, **32**(1): 156 – 165.
- [27] BORTEYSAM N, NAKAYAMA S M, AKOTO O, *et al.* Ecological risk of heavy metals and a metalloid in agricultural soils in Tarkwa, Ghana [J]. *Int J Environ Res*, 2015, **12**(9): 11448 – 11465.
- [28] 罗述东, 李祖德, 赵慕岳, 等. 锰在粉末冶金材料中的应用[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2007, **12**(6): 321 – 329.
- LUO Shudong, LI Zude, ZHAO Muyue, *et al.* Applications of manganese in powder metallurgy materials [J]. *Mater Sci Eng Powd Met*, 2007, **12**(6): 321 – 329.
- [29] 段慧敏. 永康市城市土壤重金属污染研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2012.
- DUAN Huimin. *The Study on Heavy Metal Pollution of Urban Soils in Yongkang* [D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2012.