

铅冶炼区土壤剖面重金属污染特征及风险评价

邱坤艳^{1,2}, 赵 阳³, 赵林林², 韩 科², 张治军¹

- (1. 河南大学纳米材料工程研究中心, 河南 开封 475004;
2. 河南省土壤重金属污染监测与修复重点实验室, 河南 济源 459000;
3. 河南省新乡生态环境监测中心, 河南 新乡 453000)

摘要: 为探讨铅冶炼区土壤剖面中重金属污染特征与环境风险问题, 选取河南济源某冶炼厂下风向3 000 m范围内的典型土壤为研究对象, 分层采集了0~100 cm深度的剖面样品, 分析检测了Pb、Cd、As、Hg、Cr、Ni、Cu和Zn的总量。结果表明, 铅冶炼区Cr、Ni、Cu、Zn和Hg未受污染, Pb、Cd污染较重, Pb、Cd、Hg空间影响较大; 重金属Pb、Cd主要富集在土壤表层0~20 cm, 剖面20~40 cm土壤中重金属含量急剧下降。采用单项污染指数法和内梅罗综合污染指数法进行评价, 表层土Pb、Cd、As单项污染指数分别为3.04、10.3、0.95, 受污染程度Cd>Pb>As, 内梅罗综合污染指数为7.64, 研究区表层土壤已达到重度污染, 潜在生态风险指数RI值为333, 危害风险程度为强。

关键词: 铅冶炼区; 土壤剖面; 重金属; 风险评价

中图分类号: X321; X825

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2020.06.026

Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Soil Profile of Lead Smelting Area

QIU Kunyan^{1,2}, ZHAO Yang³, ZHAO Linlin², HAN Ke², ZHANG Zhijun¹

- (1. Engineering Research Center for Nanomaterials, Henan University, Kaifeng 475004, China;
2. Henan Key Laboratory of Monitoring and Remediation in Heavy Metal Polluted Soil, Jiyuan 459000, China;
3. Xinxiang Ecological Environmental Monitoring Center of Henan Province, Xinxiang 453000, China)

Abstract: In order to investigate the pollution characteristics and the environmental risk of heavy metal in the soil of the lead smelting area, the soil in the range of 3 000 m near a lead smelter was selected as the research object. The samples from the profiles with 0~100 cm depth were collected in downwind direction, and the concentrations of Pb, Cd, As, Hg, Cr, Ni, Cu, Zn were measured. The results showed that the soil of the lead smelting area was not contaminated by Cr, Ni, Cu, Zn and Hg, but the soil was polluted seriously by Pb and Cd, and the spatial influence was great. Pb and Cd were mainly concentrated in 0~20 cm below the soil surface, and the heavy metal content in 20~40 cm of soil profile decreased sharply. The pollution assessment was performed by the single pollution index and the Nemero comprehensive pollution index. The single pollution index of Pb, Cd and As were 3.04, 10.3 and 0.95 in the surface soil with the order of the pollution as Cd>Pb>As. The Nemero comprehensive pollution index was 7.64, indicating that the surface soil of the study area was heavily polluted. The potential ecological risk index (RI) was 333, resulting in a high risk.

Keywords: Lead Smelting Area; Soil Profile; Heavy Metal; Risk Assessment

CLC number: X321; X825

土壤是可持续发展和生态文明建设的基础, 在粗放式发展的工业经济时代, 废气污水肆意排放, 加上矿山开采尾矿露天堆存, 农业耕作时肥料、农药过度施用, 使土壤重金属污染问题凸现, 土壤

环境质量恶化和生态破坏现象屡见不鲜^[1-3]。重金属污染土壤直接影响农作物产量和品质, 进而通过食物链威胁人类健康, 且重金属通过环境介质迁移危及大气和水环境质量, 因此土壤重金属污染已成

收稿日期: 2020-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21571051); 河南省重大科技专项(181100310600); 河南省科技攻关项目(192102210204); 济源市科技攻关项目(19023032)

作者简介: 邱坤艳(1982-), 女, 博士研究生。研究方向: 土壤重金属污染监测与修复。E-mail: KunyanQ@126.com

通信作者: 张治军(1958-), 男, 博士、教授。研究方向: 纳米复合材料。E-mail: zhangzj09@126.com

引用格式: 邱坤艳, 赵 阳, 赵林林, 等. 铅冶炼区土壤剖面重金属污染特征及风险评价[J]. 环境保护科学, 2020, 46(6): 155-159.

为政府、科研工作者等高度关注的问题^[4-8]。近年来,土壤中重金属分布特征、污染程度及污染土壤风险评价受到广泛关注^[9-13]。矿山区、煤矿复垦区、生活垃圾焚烧厂等周边的土壤重金属污染研究表明^[14-16],重金属通过污水灌溉、渗滤液和大气沉降等途径进入土壤,使周边耕地呈现不同程度的重金属污染,但均是研究表层土壤中重金属含量及横向距离上的分布特征,对重金属在土壤纵向剖面上垂直分布和污染特征研究较少,也有文献报道菜地土壤剖面、丘陵区土壤剖面及城市土壤剖面重金属迁移转化规律^[17-19]。冶炼企业一般历史悠久,在冶炼技术尚不发达、污染治理设施不先进、环境保护意识不强的 20 世纪 50 年代,高含量重金属冶炼废水和废气直接造成冶炼区周边土壤重金属污染,各级土壤详查工作首先关注的是表层土耕作层受重金属污染的程度,而忽视了重金属在土壤剖面上的行为特征。因此,研究铅冶炼区土壤剖面重金属污染特征及风险评价,对铅冶炼区土壤安全利用、居民健康生活具有重要意义。

河南省济源市铅冶炼企业从 20 世纪 50 年代发展至今,是典型的铅冶炼集中基地,同时济源市是国家环境保护部重金属污染修复专项资金项目区,本文以济源市某铅冶炼企业下风向 3 000 m 范围内土壤为研究对象,分层采集剖面样品,利用单项污染指数法和内梅罗综合污染指数法分析评价铅冶炼区土壤剖面中重金属污染状况和分布特征,利用潜在生态风险指数对周边土壤中重金属生态风险进行分析评价,为铅冶炼区土壤安全利用和污染修复及提供科学依据。

1 实验部分

1.1 铅冶炼区区域概况

研究区域的铅冶炼厂先后实现了烧结锅、烧结机和富氧底吹 3 次生产工艺变革,又研制采用先进的熔池熔炼粗铅生产工艺,重金属排放量逐年降低,但由于铅冶炼厂历史上生产工艺落后、管理水平较低等因素,使铅冶炼厂成为该区域土壤受重金属污染的主要污染源。铅冶炼厂所在区域属暖温带大陆性季风气候,四季分明,干湿明显,雨雪稀少。年平均气温 14.3 °C,年均降水量为 600.3 mm,常年主导风向为东风。

1.2 样品采集与制备

在铅冶炼厂豫光下风向距厂界 200、500、1 000、1 500、2 000 和 3 000 m 布设监测点位 P₁、P₂、P₃、P₄、P₅、P₆,按照《土壤环境监测技术规范: HJ/T166—2004》^[20]从下而上采集土壤剖面 60~100 cm, 40~60 cm, 20~40 cm, 0~20 cm 的样品,分别标记为 PM₁₀₀、PM₀₆₀、PM₀₄₀、PM₀₂₀,见图 1。

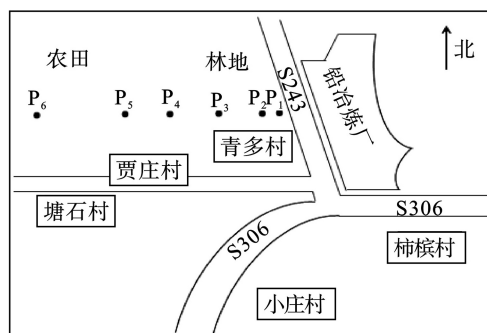


图 1 土壤样品点位

土壤样品在通风良好、整洁无尘的室内自然风干,除去碎石、砂砾、植物残体等杂物,用木锤、木滚粗粉碎及细粉碎,采用四分法分样、混匀,研磨后过 0.149 mm 的尼龙筛,用于土壤重金属总量分析。

1.3 样品分析与质量保证

称取 0.149 mm 土壤样品约 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 置于消解管中,在全自动消解仪 (美国 Deena 60) 上,采用硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸四酸法进行消解,消解完全的样品冷却至室温,定容于 50 mL 容量瓶,混匀备用。采用电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Agilent 7700X) 上分析总镉含量,电感耦合等离子体光谱法 (美国 Thermo 7000) 测试铅、铬、镍、铜、锌元素总量,土壤中砷根据标准方法《土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法: HJ 680—2013》^[21] 进行分析,土壤中汞采用热解-金汞齐捕集-原子吸收光谱法固体直接进样进行测试分析^[22]。样品室内分析时每批样品均设置全程序空白 3 个,采用平行试验和国家标准土壤样品 (GSS-17 和 GSS-5) 进行质量控制,平行试验相对误差在 1.32%~10.36% 之间,国家标准土样结果均在偏差范围内。

2 结果与讨论

2.1 剖面土壤重金属污染特征

该冶炼区土壤为碱性潮土, pH 值大于 7.5,剖面土壤样品 Pb、Cd、As、Hg、Cr、Ni、Cu、Zn 的总

量统计结果见表1,以《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行):GB15618—2018》^[23]风险筛选值为评价标准,该冶炼区土壤样品中重金属元素Pb、Cd部分样值远远高于标准,Pb、Cd最大值均是距铅冶炼厂500 m远的采样点表层土,分别为1 070和13.3 mg/kg,其他元素也在该点位出现最高值,说明重金属元素有冶炼厂废气排出后,经过一段传输距离后,回落到地面,造成土壤重金属污染。Cr、Ni、Cu、Zn、Hg最大值分别为104、42.6、82.3、201和1.16 mg/kg,均低于农用地土壤污染风

险筛选值,As少量点位超标,结果表明,土壤中Pb、Cd受铅冶炼企业污染较重,含量极值相差2~3个数量级,变异系数分别为167%、202%,Hg变异系数也达到170%,说明研究区土壤中Pb、Cd、Hg含量在横向距离和纵向深度上变化均较大,重金属元素在土壤中横向、纵向分布与距冶炼企业的距离、含重金属元素颗粒在环境空气中的迁移规律及重金属元素在土壤环境中的迁移转化等因素密切相关,也与该地区风速风向和企业所处地形等自然因素有较大关系。

表1 剖面点位重金属元素含量结果统计表

元素	最大值/ mg·kg ⁻¹	最小值/ mg·kg ⁻¹	平均值/ mg·kg ⁻¹	标准差/ mg·kg ⁻¹	变异系数 /%	标准限值/mg·kg ⁻¹ (风险筛选值pH>7.5)
Pb	1 070.00	20.400	161.00	269.00	167.0	170.0
Cd	13.30	0.061	1.76	3.55	202.0	0.6
As	37.90	7.960	15.20	7.16	47.0	25.0
Hg	1.16	0.002	0.20	0.34	170.0	3.4
Cr	104.00	36.900	77.00	17.00	22.1	250.0
Ni	42.60	23.200	33.00	5.30	16.0	190.0
Cu	82.30	12.200	30.10	18.00	60.0	100.0
Zn	201.00	40.500	77.10	45.30	58.8	300.0

铅冶炼区土壤受Pb、Cd污染较重,As轻微污染,不受Cr、Ni、Cu、Zn、Hg污染,但Hg变异系数较大,因而绘制了铅冶炼厂下风向由近到远剖面点位上Pb、Cd、As、Hg的含量分布情况见图2~5。

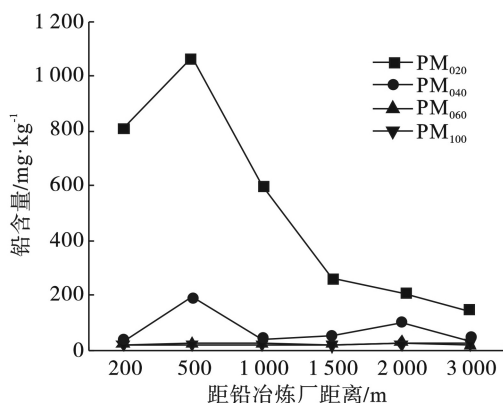


图2 剖面点上铅含量变化

图2~5可见,冶炼区表层土壤(0~20 cm)中Pb、Cd、As、Hg含量较高,在厂界500 m处均出现最高值,这是由于烟尘在较高排气筒上高温排放,在环境空气中迁移一段距离后降落到地表,致使距厂界远的土壤比距厂界近的土壤中重金属含量高,随后随着距离的增加重金属含量迅速减小,从

1 500~3 000 m,重金属元素含量平稳回落,由此可见,废气颗粒物在1 000 m范围内的沉降量最大,土壤受污染程度也较高;铅和镉在3 000 m点位表层土含量分别为143和1.51 mg/kg,铅在3 000 m范围内回到农用地土壤污染风险筛选值内,而镉仍高于土壤污染风险筛选值2.5倍,说明镉随废气颗粒物传播得更远,对土壤污染的范围更广。

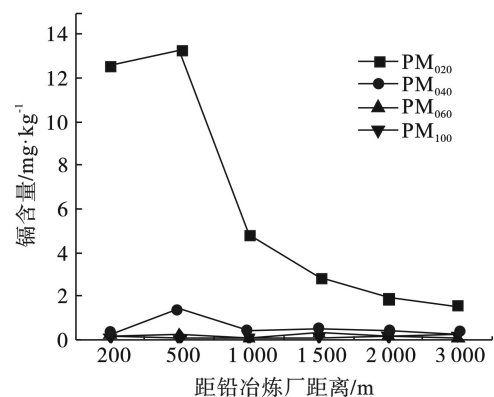


图3 剖面点位上镉含量变化

纵向观测土壤剖面上Pb、Cd、As、Hg元素含量发现,40~60 cm和60~100 cm的土壤重金属含量已达到中国土壤元素背景值^[24],含量相对稳定,

变化较小,由此看出铅冶炼区土壤 40 cm 以下未受到重金属污染,基本保持土壤原有含量。20~40 cm 深度的土壤与表层土相比,Pb、Cd、Hg 在两层土壤中随距离的增加变化趋势相同,含量也明显高于 40 cm 以下土壤,因而,在有 70 年之久的铅冶炼厂污染区,重金属仍富集在土壤表层 0~20 cm,污染土壤层中的重金属在自然降雨、农田灌溉等条件下,向地下 20~40 cm 有一定的迁移,土壤耕作时深耕也可能导致表层污染土壤下移,而深层淋溶迁移则非常有限。

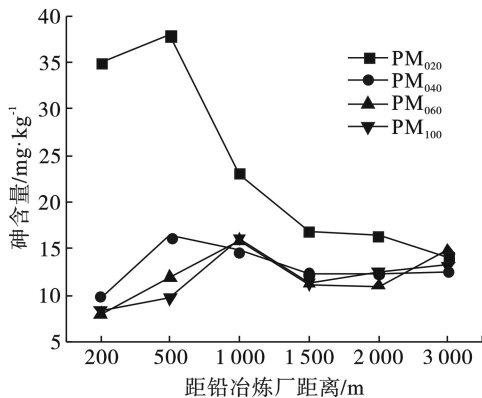


图 4 剖面点位上砷含量变化

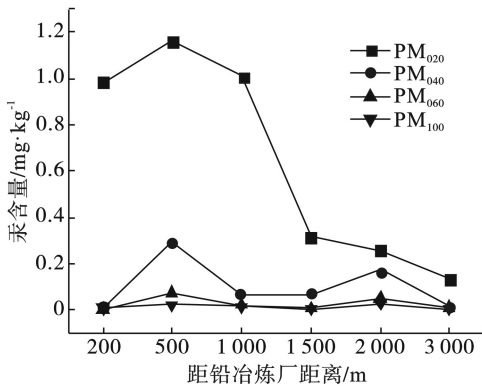


图 5 剖面点位上汞含量变化

2.2 剖面土壤重金属污染风险评价

2.2.1 内梅罗综合污染指数评价 应用单项污染指数法和内梅罗综合污染指数法^[20]对不同采样点土壤重金属污染现状进行评价。通过单项污染指数评价,可确定主要的重金属污染物及其危害程度。内梅罗综合污染指数法综合各因子平均污染状况的基础上,强调污染最严重的因子,突出了极值浓度对土壤环境质量的影响,是目前进行综合污染指数计算最常用的方法之一。

冶炼区土壤样品中 Cr、Ni、Cu、Zn、Hg 含量在农用地土壤污染风险筛选值内,不在进行风险评价。冶炼区 20 cm 以下的剖面土壤样 Pb、Cd、As

单项污染指数范围分别为 0.12~1.15, 0.08~2.37 和 0.32~0.66, As 在 20 cm 以下的剖面土壤未受污染,属于表层土壤污染; Pb、Cd 在 500 m 点位处 20~40 cm 土层也受污染。冶炼区表层土 Pb、Cd、As 单项污染指数分别为 3.04、10.3、0.95,受污染程度排序: Cd > Pb > As, 镉和铅分别处于高强度污染和强度污染。综合表层土壤中 Pb、Cd、As 3 种元素的单项污染指数计算铅冶炼区 3 000 m 范围内内梅罗综合污染指数为 7.64,内梅罗污染指数评价分级标准中当 $P_N > 3.0$ 时,土壤已重度污染,且会影响到作物安全健康,因而,在铅冶炼 3 000 m 范围内,工业活动已使土壤受重金属严重污染,需对此范围内的土壤进行必要的种植结构调整,或进行退耕还林还草等风险管控措施。

2.2.2 潜在生态风险评价 采用 HAKANSON^[25]潜在生态风险指数法对土壤污染状况及环境风险进行评价,HAKANSON 潜在生态风险指数法综合考虑了多元素协同作用、各元素毒性水平、污染浓度及生态对重金属的敏感性等因素,适合于区域土壤评价,计算见式(1~3)。

$$C_f^i = C_s^i / C_n^i \quad (1)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad (2)$$

$$RI = \sum_{i=1}^M E_r^i \quad (3)$$

式(1~3)中: C_f^i 为第 i 种重金属的污染系数; C_s^i 为第 i 种重金属浓度实测值, mg/kg; C_n^i 为第 i 种重金属的评价参比值, mg/kg; E_r^i 为第 i 种重金属的潜在生态风险指数; T_r^i 为第 i 种重金属的毒性响应系数,主要反映重金属毒性水平和环境对重金属污染的敏感程度; RI 为土样中多种重金属的综合潜在生态风险指数。重金属潜在生态风险等级划分见表 2。

表 2 重金属潜在生态风险等级划分标准

E_r^i	单项潜在生态风险程度	RI	综合潜在生态风险程度
$E_r^i \leq 40$	轻微	$RI \leq 150$	轻微
$40 < E_r^i \leq 80$	中等	$150 < RI \leq 300$	中等
$80 < E_r^i \leq 160$	较强	$300 < RI \leq 600$	强
$160 < E_r^i \leq 320$	很强	$600 < RI \leq 1200$	很强
$E_r^i > 320$	极强	$RI > 1200$	极强

土壤样品中 Pb、Cd、As 重金属毒性响应系数

参照 HAKANSON^[25] 和徐争启等^[26] 的研究结果设定, 以 GB15618—2018 为评价标准, 对剖面点位表层土进行潜在生态风险评价, Pb、Cd、As 单项潜在生态风险指数分别为 23.9、630、14.0, 潜在生态风险程度 $Cd > Pb > As$, 对照潜在生态风险划分标准, Pb、As 风险程度轻微, 而 Cd 则达到最高风险级别, 潜在危害极强, 与内梅罗污染指数评价相吻合, 铅冶炼区土壤修复过程中应重点关注 Cd 生态风险影响。考虑 4 种元素的综合潜在生态风险指数为 333, 风险程度为强, 潜在生态风险居中。

3 结论

1) 铅冶炼区土壤重金属受空间变异程度 $Cd > Hg > Pb > Cu > Zn > As > Cr > Ni$, 3 000 m 范围内 Cr、Ni、Cu、Zn、Hg 未受污染; 距厂界 500 m 处 0~20 cm 表层土中 Pb、Cd、As、Hg 均出现最高值; Pb、As、Hg 在土壤层 20 cm 以下达到农用地土壤污染风险筛选值内, 40 cm 以下达到土壤环境背景值, 而 Cd 污染深度达到 40 cm; 铅冶炼区呈现重金属表层富集污染特征。

2) 铅冶炼区表层土 Pb、Cd、As 单项污染指数分别为 3.04、10.3、0.95, 受污染程度 $Cd > Pb > As$, Cd 和 Pb 分别处于高强度污染和强度污染; 内梅罗综合污染指数为 7.64, 土壤已重度污染。Pb、Cd、As 单项潜在生态风险程度 $Cd > Pb > As$, Cd 达到最高风险级别, 潜在危害极强; Pb、Cd、As 多元素综合潜在生态风险指数为 333, 生态风险程度为强。

参考文献

- [1] 刘春早, 黄益宗, 雷鸣, 等. 湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 261-265.
- [2] 张浩, 王济, 曾希柏, 等. 城市土壤重金属污染及其生态环境效应[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(2): 11-18.
- [3] 吴爱琴, 邓焕广, 张菊, 等. 水岸带土壤生态环境与重金属污染研究进展[J]. 中国农学通报, 2015, 31(6): 180-186.
- [4] 张桃林. 科学认识和防治耕地土壤重金属污染[J]. 土壤, 2015, 47(3): 435-439.
- [5] 王玉军, 陈怀满. 我国土壤环境质量重金属影响研究中一些值得关注的问题[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(7): 1289-1293.
- [6] 赵其国, 腾应. 国际土壤科学研究的新进展[J]. 土壤, 2013, 45(1): 1-7.
- [7] 吴平. 详解《土十条》[J]. 中国经济报告, 2016(7): 68-70.
- [8] 王瑾丰, 宋小飞, 牛晓君, 等. 电子垃圾拆解区土壤上空心菜的毒理响应[J]. 生态环境学报, 2014, 23(10): 1664-1670.
- [9] 李亮亮, 张大庚, 李天来, 等. 土壤有效态重金属提取剂选择的研究[J]. 土壤, 2008, 40(5): 819-823.
- [10] 龚甲桂, 徐琪. 甘肃金川尾矿库土壤重金属污染的累积研究[J]. 环境保护科学, 2018, 44(4): 104-108.
- [11] 章海波, 骆永明, 赵其国, 等. 香港土壤研究 VII. BCR 提取法研究重金属的形态及其潜在环境风险[J]. 土壤学报, 2010, 47(5): 865-871.
- [12] 王玉军, 刘存, 周东美, 等. 一种农田土壤重金属影响评价的新方法: 土壤和农产品综合质量指数法[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1225-1232.
- [13] 黄永炳, 王丽丽, 李晓娟, 等. 砷形态转化及其环境效应研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(1): 16-19.
- [14] 张哈, 靳青文, 黄仁龙, 等. 大宝山矿区农田土壤重金属污染及其植物累积特征[J]. 土壤, 2017, 49(1): 141-149.
- [15] 杨添奇, 余彬, 纪智慧, 等. 湘潭市锰矿工业区某渠道重金属污染特征[J]. 环境保护科学, 2018, 44(2): 116-122.
- [16] 黄静, 高良敏, 冯娜娜, 等. 煤矿复垦区土壤重金属分布特征与质量评价[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(2): 68-71.
- [17] 黄蕾, 王鹏, 彭培好, 等. 川中丘陵区耕作土壤剖面重金属元素含量研究[J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2011, 35(3): 276-279.
- [18] 王硕, 王湛, 魏文侠, 等. 某钢铁厂土壤重金属砷空间分布特征分析[J]. 环境保护科学, 2019, 45(3): 110-114.
- [19] 姜玉玲, 阮心玲, 杨玲, 等. 开封市城市土壤剖面 Hg、As 和 Sb 分布特征分析[J]. 环境化学, 2017, 36(5): 1037-1046.
- [20] 中华人民共和国环境保护总局. 土壤环境监测技术规范: HJ/T166-2004 [S/OL]. (2001-05-18)[2020-02-17]. <http://www.mee.gov.cn/image20010518/5406.pdf>.
- [21] 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解 原子荧光法: HJ 680—2013[S/OL]. (2013-12-03)[2020-02-17]. <http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201312/W020131203365115888497.pdf>.
- [22] 赵小学, 卢一富, 武力平. 热解-金汞齐捕集-原子吸收光谱法测定土壤和沉积物中汞的影响因素及适用性讨论[J]. 冶金分析, 2015, 35(9): 52-57.
- [23] 中华人民共和国生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB15618—2018 [S/OL]. (2018-07-03)[2020-02-17]. http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/trhj/201807/t20180703_446029.shtml.
- [24] 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.
- [25] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control a sedimentological approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [26] 徐争启, 倪师军, 虞先国, 等. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 112-115.