

# 重金属污染评价方法(TCLP)评价资江流域 土壤重金属生态风险\*

刘春早<sup>1,2</sup> 黄益宗<sup>2\*\*</sup> 雷鸣<sup>3</sup> 郝晓伟<sup>2</sup> 李希<sup>3</sup> 铁柏清<sup>3</sup> 谢建治<sup>1</sup>

(1. 河北农业大学资源与环境科学学院, 保定, 071000; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085;  
3. 湖南农业大学资源环境学院, 长沙, 410128)

**摘要** 采用美国最新法定重金属污染评价方法 TCLP 法(Toxicity characteristic leaching procedure)对湖南省资江流域土壤重金属生态风险进行评价. 结果表明, 资江流域土壤 As、Cd、Cu、Zn、Ni 和 Pb 的有效态含量分别在 0.07—9.85、0.10—1.49、0.09—3.58、0.94—90.55、0.13—2.50 和 0.18—8.25  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  范围之间, TCLP 提取的土壤 As、Cu、Zn、Ni、Pb 有效态量分别与其总量之间存在显著的相关关系. 采用内梅罗综合污染指数进行评价, 发现资江流域 43 个土壤样品中属安全水平、轻污染水平和中污染水平的比率分别为 90.7%、7.0% 和 2.3%.

**关键词** TCLP, 资江流域, 土壤, 重金属, 风险评价.

资江流域是湖南省的主要工业和农业密集地区. 资江流经邵阳县、新邵县、冷水江市、新化县、安化县和桃江县等县, 至益阳市甘溪港注入洞庭湖. 干流长度 653 km, 流域面积 28.21 万平方公里, 其中在湖南 2.67 万平方公里, 多年平均径流量达 217 亿立方米, 是湖南省工业、居民生活和灌溉用水的主要水源之一. 资江流经的地区矿产资源储量丰富, 是湖南省矿产开采和冶炼的重要地区. 冷水江市已探明的矿产资源有 Sb、Pb、Zn、Bi、Mo、Fe、V 等 40 余种, 矿产地 185 处, 锑矿储量和锑品产量均占全世界的三分之一以上, 该市被称为“世界锑都”<sup>[1]</sup>.

随着矿产资源的不断开采, 其开采和冶炼过程排放的废气、废水和废渣导致周边土壤重金属污染日益严重. 矿产开采、冶炼和其它人为因素对资江流域农田土壤重金属污染的影响, 以及资江流域土壤重金属的生态风险评价状况较少有人报道. 目前土壤重金属生态风险评价应用较广泛的方法有生态风险评价指数法(包括潜在生态风险指数法<sup>[2-3]</sup>、地质累积指数法<sup>[4-5]</sup>、污染指数法<sup>[6]</sup>、回归过量分析法<sup>[7]</sup>等)和提取法(包括 BCR 提取法、弱酸试剂提取法、螯合剂提取法、缓冲试剂提取法等), 但是这些方法均存在不同的适用范围或局限性, 例如指数法大多应用于土壤沉积物污染评价, BCR 提取法存在流程长、耗时多、元素再分配等方面的不足<sup>[8]</sup>, Peters 在利用螯合剂浸提土壤重金属时指出 NTA(次氨基三乙酸)这种螯合剂属于致癌物质<sup>[9]</sup>.

目前, TCLP(Toxicity characteristic leaching procedure)法被认为是一种有效评价土壤重金属生态风险的简便、快速的方法<sup>[10]</sup>. TCLP 法是美国法庭通用的评价生态环境风险的方法<sup>[11-12]</sup>, 是美国最新的法定重金属污染评价方法<sup>[13-14]</sup>, 此法在美国评价重金属生态环境风险方面得到了广泛的应用. 在国内, 也有一些研究者使用该法来评价矿区土壤重金属的生态风险<sup>[10, 15]</sup>.

本文调查了资江流域农田土壤重金属的污染状况, 并采用 TCLP 法对资江流域农田土壤重金属(As、Cd、Cu、Zn、Ni、Pb)污染进行生态风险评价, 为该流域的土壤重金属污染防治提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 土壤采集与测定

土壤采自湖南省资江流域, 流域范围为东经 110°48'53"—112°25'19", 北纬 26°23'44"—28°38'51",

2010 年 11 月 17 日收稿.

\* 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07212-001-05)项目资助.

\*\* 通讯联系人, 010-62849158; E-mail: hyz@rcees.ac.cn

从洞庭湖口开始沿资江流域约每 5 km 的距离采集一个土壤样品,确保采集的样品距离资江两岸 1 km 以内,每个土壤样品由 5—8 个蛇形取样的 0—20 cm 表层土壤样品混合而来,共采集 43 个样品.采集土壤时记录每个土壤样品的编号、地点、经度、纬度、土壤质地、土地利用方式等.土壤经风干,磨细,过 100 目筛,以备待用.

土壤基本理化性质根据《土壤农业化学分析方法》中的方法进行测定<sup>[16]</sup>.其中 pH 值用水土比 2.5:1, pH 电极法测定;土壤有机质含量采用低温外热重铬酸钾氧化-比色法测定.土壤 CEC 依据 Hendershot 的方法<sup>[17]</sup>称取 1—5 g 土壤样品于 50 mL 离心管中加 20 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup>的 BaCl<sub>2</sub>振荡 2 h 离心后过滤膜收集溶液经电感耦合等离子体发射光谱仪(简称 ICP-OES)(Optima5300DV)测定.土壤重金属含量采用王水(HCl:HNO<sub>3</sub> = 3:1) + HClO<sub>4</sub>法消解<sup>[16]</sup>,用国家标准物质中心提供的污染土壤样品(GSS-1 和 GSS-5)对消解过程进行质量控制,土壤溶液中的土壤重金属含量用 ICP-OES 和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定.

### 1.2 TCLP 提取重金属方法

根据土壤酸碱度和缓冲量的不同选用 2 种不同的提取剂<sup>[18]</sup>:当 pH 值小于 5 时,选用提取剂 1(将 5.7 mL 冰醋酸溶于 500 mL 去离子水中,再加入 1 mol·L<sup>-1</sup>的 NaOH 64.3 mL 定容至 1 L,用 1 mol·L<sup>-1</sup>的 HNO<sub>3</sub>或 1 mol·L<sup>-1</sup>的 NaOH 调节溶液 pH 值,使之保持在 4.93 ± 0.05 范围)提取;当 pH 值大于 5 时,选用提取剂 2(将 5.7 mL 冰醋酸溶于去离子水中,定容至 1 L,保持溶液 pH 值在 2.88 ± 0.05 范围)提取.

提取步骤:提取剂与土壤样品的比例为 20:1,以(30 ± 2) r·min<sup>-1</sup>的速度常温下振荡(18 ± 2) h,离心过滤,用 ICP-OES 测定溶液中的重金属含量.

### 1.3 内梅罗综合指数法评价

由于土壤重金属污染常常是多种不同元素的复合污染,仅靠单一指标难以正确评价土壤重金属的污染程度,因此国内外普遍采用内梅罗(Nemerom)综合污染指数法来评价土壤的重金属污染情况<sup>[19]</sup>.其计算公式为: $P = \{ [(C_i/S_i)_{\max}^2 + (C_i/S_i)_{\text{ave}}^2] / 2 \}^{1/2}$ .式中,  $(C_i/S_i)_{\max}$  为污染土壤中污染指数的最大值,  $(C_i/S_i)_{\text{ave}}$  为污染土壤中污染指数的平均值,  $C_i$  为重金属 TCLP 提取态金属元素的实测值,  $S_i$  为 TCLP 提取态重金属元素的国际标准值.综合污染指数( $P$ )越大表示土壤污染越严重<sup>[20]</sup>.本研究参考中国绿色食品产地环境质量评价标准来对资江流域土壤重金属污染状况进行评价(表 1)<sup>[15]</sup>.

表 1 土壤综合污染指数分级标准

Table 1 Standard of soil pollution classification

| 污染等级 | 污染指数             | 污染等级 | 污染水平          |
|------|------------------|------|---------------|
| I    | $P \leq 0.7$     | 安全   | 清洁            |
| II   | $0.7 < P \leq 1$ | 警戒级  | 尚清洁           |
| III  | $1 < P \leq 2$   | 轻污染  | 土壤轻污染作物开始受到污染 |
| IV   | $2 < P \leq 3$   | 中污染  | 土壤作物均受中度污染    |
| V    | $P > 3$          | 重污染  | 土壤作物均受污染已相当严重 |

### 1.4 数据统计

采用 SPSS11.5 软件对数据进行分析和统计.

## 2 结果与讨论

### 2.1 资江流域重金属污染状况

资江流域土壤的基本理化性质和重金属含量情况见表 2.在采集的 43 个土壤样品中 pH 值的范围在 5.10—7.84 之间,属中性偏酸土壤. CEC 的范围从 2.47 到 13.73 cmol·kg<sup>-1</sup>,有机质含量从 1.17 到 12.82 g·mg<sup>-1</sup>. As、Cd、Cu、Zn、Ni 和 Pb 含量分别在 8.74—90.61、0.17—88.23、8.00—62.87、9.00—328.05、10.36—45.93 和 6.29—62.09 mg·kg<sup>-1</sup> 范围之间,算术平均值分别为 26.27、2.77、31.65、77.09、28.89 和 23.20 mg·kg<sup>-1</sup>.

表 2 土壤的基本理化性质和重金属含量

Table 2 The basic properties of the soil samples and heavy metal content

| 土样号 | pH   | CEC<br>/( $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 有机质<br>/( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) | 总 As<br>/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 总 Cd<br>/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 总 Cu<br>/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 总 Zn<br>/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 总 Ni<br>/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 总 Pb<br>/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) |
|-----|------|--|---|---|---|---|---|---|---|
| 1   | 6.49 | 3.72   | 6.23                                      | 14.91                                       | 0.40  | 28.01                                       | 61.93                                       | 26.06                                       | 17.31                                       |
| 2   | 5.82 | 5.46   | 2.77                                      | 21.42                                       | 0.49  | 31.75                                       | 71.18                                       | 29.17                                       | 20.41                                       |
| 3   | 7.33 | 10.47  | 4.31                                      | 57.63                                       | 4.70  | 62.87                                       | 191.63                                      | 37.59                                       | 36.75                                       |
| 4   | 5.95 | 3.87   | 2.62                                      | 16.06                                       | 0.38  | 28.72                                       | 68.97                                       | 25.43                                       | 18.95                                       |
| 5   | 7.33 | 5.40   | 5.72                                      | 19.80                                       | 0.61  | 29.70                                       | 64.48                                       | 26.98                                       | 20.82                                       |
| 6   | 6.23 | 5.49   | 4.06                                      | 77.47                                       | 1.43  | 35.41                                       | 57.94                                       | 25.13                                       | 56.54                                       |
| 7   | 5.57 | 6.15   | 5.06                                      | 21.73                                       | 0.36  | 22.00                                       | 52.97                                       | 23.94                                       | 19.35                                       |
| 8   | 6.24 | 4.07   | 2.78                                      | 17.63                                       | 0.38  | 21.80                                       | 46.06                                       | 22.87                                       | 17.31                                       |
| 9   | 5.71 | 3.55   | 5.88                                      | 18.65                                       | 0.37  | 27.78                                       | 45.23                                       | 27.68                                       | 18.66                                       |
| 10  | 6.44 | 5.21   | 7.23                                      | 25.42                                       | 0.47  | 32.26                                       | 19.43                                       | 35.38                                       | 12.58                                       |
| 11  | 6.11 | 2.47   | 3.75                                      | 14.47                                       | 0.32  | 26.66                                       | 38.79                                       | 23.79                                       | 14.14                                       |
| 12  | 6.61 | 5.87   | 6.06                                      | 18.09                                       | 0.64  | 34.24                                       | 60.67                                       | 31.23                                       | 21.12                                       |
| 13  | 5.43 | 2.95   | 2.62                                      | 15.28                                       | 0.39  | 28.00                                       | 59.34                                       | 22.37                                       | 29.20                                       |
| 14  | 6.65 | 6.22   | 6.01                                      | 19.89                                       | 0.63  | 40.53                                       | 61.62                                       | 34.41                                       | 14.50                                       |
| 15  | 5.10 | 3.58   | 1.17                                      | 22.80                                       | 0.17  | 33.64                                       | 9.19  | 27.26                                       | 17.17                                       |
| 16  | 5.45 | 2.93   | 4.97                                      | 90.61                                       | 0.59  | 28.50                                       | 51.63                                       | 26.34                                       | 13.62                                       |
| 17  | 7.84 | 13.73  | 9.68                                      | 13.33                                       | 1.32  | 33.36                                       | 45.58                                       | 45.93                                       | 6.29  |
| 18  | 6.06 | 6.66   | 6.71                                      | 15.00                                       | 0.49  | 28.07                                       | 60.18                                       | 38.39                                       | 19.19                                       |
| 19  | 5.61 | 4.26   | 2.77                                      | 26.00                                       | 0.40  | 24.71                                       | 50.16                                       | 26.25                                       | 15.19                                       |
| 20  | 7.14 | 13.16  | 3.48                                      | 21.87                                       | 1.25  | 32.54                                       | 57.56                                       | 42.84                                       | 13.61                                       |
| 21  | 7.28 | 8.15   | 3.84                                      | 46.21                                       | 0.94  | 53.61                                       | 91.69                                       | 25.95                                       | 38.08                                       |
| 22  | 5.77 | 9.99   | 10.39                                     | 8.96  | 0.63  | 22.27                                       | 22.40                                       | 32.21                                       | 20.93                                       |
| 23  | 7.27 | 12.44  | 3.85                                      | 35.38                                       | 1.62  | 41.32                                       | 193.80                                      | 22.17                                       | 62.09                                       |
| 24  | 7.26 | 11.17  | 3.07                                      | 36.58                                       | 1.10  | 58.77                                       | 166.93                                      | 32.24                                       | 34.12                                       |
| 25  | 7.10 | 7.04   | 8.44                                      | 43.81                                       | 1.35  | 36.91                                       | 243.71                                      | 32.45                                       | 51.88                                       |
| 26  | 5.81 | 6.45   | 2.81                                      | 23.13                                       | 0.56  | 31.60                                       | 62.51                                       | 29.00                                       | 25.36                                       |
| 27  | 6.44 | 5.94   | 6.57                                      | 19.65                                       | 0.46  | 31.66                                       | 72.74                                       | 29.76                                       | 17.11                                       |
| 28  | 5.91 | 3.52   | 7.20                                      | 24.55                                       | 0.69  | 31.60                                       | 113.01                                      | 26.79                                       | 49.28                                       |
| 29  | 7.75 | 9.19   | 3.66                                      | 19.63                                       | 0.31  | 20.12                                       | 37.94                                       | 29.56                                       | 13.30                                       |
| 30  | 7.78 | 11.33  | 6.95                                      | 28.87                                       | 0.57  | 20.06                                       | 32.19                                       | 25.82                                       | 22.35                                       |
| 31  | 7.65 | 12.31  | 7.05                                      | 24.96                                       | 0.65  | 27.74                                       | 58.09                                       | 29.92                                       | 16.82                                       |
| 32  | 5.52 | 5.47   | 4.24                                      | 23.47                                       | 88.23                                       | 26.09                                       | 328.05                                      | 22.04                                       | 18.91                                       |
| 33  | 6.47 | 11.03  | 5.53                                      | 16.33                                       | 3.32  | 47.60                                       | 86.26                                       | 42.48                                       | 16.99                                       |
| 34  | 6.83 | 4.41   | 3.90                                      | 18.73                                       | 0.57  | 21.09                                       | 52.19                                       | 22.51                                       | 24.10                                       |
| 35  | 6.33 | 5.79   | 4.29                                      | 23.39                                       | 0.43  | 27.71                                       | 59.08                                       | 34.68                                       | 18.31                                       |
| 36  | 6.09 | 6.06   | 4.07                                      | 25.28                                       | 0.54  | 32.44                                       | 67.60                                       | 26.93                                       | 19.43                                       |
| 37  | 5.81 | 5.77   | 5.01                                      | 11.83                                       | 0.65  | 26.29                                       | 69.27                                       | 43.40                                       | 18.34                                       |
| 38  | 7.41 | 13.49  | 12.82                                     | 21.60                                       | 0.70  | 28.06                                       | 77.70                                       | 23.40                                       | 27.16                                       |
| 39  | 5.65 | 6.79   | 3.28                                      | 30.43                                       | 0.61  | 26.62                                       | 62.33                                       | 27.51                                       | 19.22                                       |
| 40  | 6.65 | 5.66   | 2.70                                      | 53.81                                       | 0.73  | 39.59                                       | 76.29                                       | 33.27                                       | 19.97                                       |
| 41  | 6.76 | 5.65   | 4.50                                      | 19.21                                       | 0.29  | 28.66                                       | 59.17                                       | 26.81                                       | 16.50                                       |
| 42  | 7.20 | 9.94   | 3.27                                      | 17.00                                       | 0.62  | 28.25                                       | 98.67                                       | 14.33                                       | 29.48                                       |
| 43  | 6.94 | 7.49   | 3.27                                      | 8.74  | 0.21  | 8.00  | 9.00  | 10.36                                       | 15.37                                       |

根据国家土壤环境质量二级标准(表 3)对资江流域土壤进行质量评价<sup>[21]</sup>,发现土壤 Cd 污染最严重,在 43 个土壤样品中 Cd 轻微污染超标率达到 88.6%。其次是 As 污染,其超标率为 18.2%。Zn 和 Ni 的超标率分别为 2.3% 和 4.5%,均属于轻微污染。资江流域土壤 Cu 和 Pb 含量均没有超过国家土壤环境质量的二级标准。资江流经的地区矿产资源丰富。由于矿产的不合理开发,矿业冶炼过程的废水得不到有效处理就排放到土壤和水体中,导致资江流域土壤 Cd、As 等重金属污染比较严重。这与息朝庄等研究的 As 污染主要受大型工业企业、电厂和煤气气源厂燃煤和个别企业排出废水影响,Cd 的污染与工业发展密切相关,尤其是“工业三废”中排出的 Cd 对土壤造成很大污染的研究结果相符<sup>[22]</sup>。

表3 土壤环境质量标准值( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  
Table 3 Standard of soil environmental quality

| 评价项目 | 耕地、草地、未利用地 |                |          | 林地  |
|------|------------|----------------|----------|-----|
|      | pH < 6.5   | 6.5 < pH < 7.5 | pH > 7.5 |     |
| As   | 40         | 30             | 25       | 40  |
| Cd   | 0.3        | 0.3            | 0.6      | 1.0 |
| Cu   | 50         | 100            | 100      | 400 |
| Zn   | 200        | 250            | 300      | 500 |
| Ni   | 40         | 50             | 60       | 200 |
| Pb   | 80         | 80             | 80       | 100 |

## 2.2 TCLP 提取的重金属含量

TCLP 提取的重金属 As、Cd、Cu、Zn、Ni 和 Pb 含量分别在 0.07—9.85、0.10—1.49、0.09—3.58、0.94—90.55、0.13—2.50 和 0.18—8.25  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  范围之间,其平均值分别为 0.46、0.27、0.83、7.75、0.72 和 1.32  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (表4). TCLP 法提取的土壤 As、Cd、Cu、Zn、Ni 和 Pb 有效态含量分别占其土壤元素总量的比例为 0.2%—12.7%、0.2%—88.3%、0.3%—10.1%、1.6%—58.6%、0.5%—6.5% 和 1.0%—20.3%,平均值分别为 1.2%、38.5%、2.6%、9.7%、2.5% 和 6.1%. TCLP 法对 Cd 的提取比例远高于对 As、Cu、Ni、Pb、Zn 等元素的提取比例,这可能与土壤表面对不同重金属的吸附差异有关. Qian 等采用 TCLP 法浸提提取土壤 Cd、Pb、Cu 和 Zn 等重金属的生物有效态也得到相类似的结果<sup>[23]</sup>. Stark 等研究认为 X 射线荧光法和 TCLP 方法是分别测定土壤重金属全量和重金属有效态的常用方法,虽然 TCLP 法对实验环境条件要求较高,它的测定结果很易因试验条件的变化而受影响,但是 TCLP 法可评价土壤污染物的潜在风险并且为土壤重金属污染综合评价提供科学依据<sup>[18]</sup>.

表4 TCLP 提取重金属有效态含量( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )  
Table 4 Concentrations of heavy metals in extractant solutions by TCLP

| 土样号 | 有效 As | 有效 Cd | 有效 Cu | 有效 Zn | 有效 Ni | 有效 Pb |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1   | 0.18  | 0.16  | 1.16  | 3.27  | 0.50  | 1.64  |
| 2   | 0.16  | 0.17  | 0.72  | 2.65  | 0.56  | 0.80  |
| 3   | 1.79  | 1.49  | 1.80  | 24.39 | 2.50  | 2.66  |
| 4   | 0.25  | 0.14  | 1.22  | 6.41  | 0.49  | 0.51  |
| 5   | 0.18  | 0.12  | 0.73  | 2.77  | 0.44  | 0.29  |
| 6   | 9.85  | 1.21  | 3.58  | 8.20  | 0.58  | 8.25  |
| 7   | 0.24  | 0.14  | 0.58  | 2.53  | 0.43  | 0.20  |
| 8   | 0.12  | 0.11  | 0.58  | 3.47  | 0.41  | 1.02  |
| 9   | 0.15  | 0.22  | 0.90  | 7.37  | 0.77  | 0.43  |
| 10  | 0.24  | 0.19  | 1.45  | 3.23  | 0.71  | 2.56  |
| 11  | 0.09  | 0.22  | 1.01  | 4.34  | 1.29  | 0.70  |
| 12  | 0.09  | 0.16  | 0.60  | 3.11  | 0.60  | 0.20  |
| 13  | 0.15  | 0.15  | 1.16  | 3.64  | 0.49  | 0.34  |
| 14  | 0.11  | 0.23  | 0.82  | 3.18  | 0.94  | 0.54  |
| 15  | 0.08  | 0.15  | 0.75  | 5.35  | 0.24  | 0.18  |
| 16  | 0.19  | 0.29  | 1.65  | 4.82  | 0.68  | 2.27  |
| 17  | 0.27  | 0.11  | 0.21  | 1.46  | 0.37  | 0.77  |
| 18  | 0.10  | 0.16  | 0.23  | 1.59  | 0.26  | 0.60  |
| 19  | 0.09  | 0.21  | 0.85  | 4.01  | 0.44  | 2.59  |
| 20  | 0.18  | 0.10  | 0.28  | 1.80  | 0.38  | 0.81  |
| 21  | 0.25  | 0.39  | 1.17  | 7.74  | 0.56  | 2.28  |
| 22  | 0.16  | 0.12  | 0.46  | 7.63  | 1.41  | 1.98  |
| 23  | 0.34  | 0.71  | 1.30  | 38.89 | 1.37  | 2.33  |
| 24  | 0.49  | 0.50  | 1.33  | 19.52 | 1.92  | 1.44  |
| 25  | 0.34  | 0.50  | 0.69  | 14.76 | 0.78  | 2.20  |
| 26  | 0.28  | 0.11  | 0.70  | 2.51  | 0.44  | 0.86  |
| 27  | 0.15  | 0.38  | 0.55  | 2.84  | 0.50  | 0.73  |
| 28  | 0.19  | 0.11  | 0.98  | 6.76  | 0.75  | 0.54  |

续表 4

| 土样号 | 有效 As | 有效 Cd | 有效 Cu | 有效 Zn | 有效 Ni | 有效 Pb |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 29  | 0.07  | 0.16  | 0.19  | 1.40  | 0.39  | 1.33  |
| 30  | 0.20  | 0.28  | 0.44  | 4.36  | 1.10  | 1.72  |
| 31  | 0.12  | 0.17  | 0.21  | 0.94  | 0.14  | 0.85  |
| 32  | 0.32  | 0.22  | 0.84  | 90.55 | 1.20  | 0.95  |
| 33  | 0.10  | 0.14  | 0.57  | 3.83  | 1.25  | 1.98  |
| 34  | 0.11  | 0.22  | 0.24  | 5.54  | 0.41  | 0.45  |
| 35  | 0.10  | 0.11  | 0.28  | 1.65  | 0.65  | 2.50  |
| 36  | 0.66  | 0.36  | 1.71  | 5.45  | 0.75  | 1.90  |
| 37  | 0.13  | 0.16  | 0.52  | 4.17  | 1.79  | 0.18  |
| 38  | 0.14  | 0.15  | 0.09  | 1.43  | 0.30  | 0.72  |
| 39  | 0.16  | 0.21  | 0.65  | 3.23  | 0.65  | 1.31  |
| 40  | 0.64  | 0.31  | 1.29  | 5.32  | 1.16  | 1.30  |
| 41  | 0.21  | 0.16  | 0.82  | 1.21  | 0.31  | 0.73  |
| 42  | 0.29  | 0.30  | 0.45  | 4.67  | 0.20  | 0.48  |
| 43  | 0.11  | 0.24  | 0.20  | 1.50  | 0.13  | 0.65  |

图 1 为 TCLP 法提取土壤重金属的有效态与重金属全量之间的关系. 土壤 As、Cd、Cu、Zn、Ni 和 Pb 有效态量与全量之间的相关系数分别为 0.546、0.011、0.427、0.839、0.343 和 0.478. 除了 Cd 有效态量与土壤 Cd 总量相关性不显著外, 其它元素如 As、Cu、Zn、Ni 和 Pb 与这些元素土壤总量之间均表现出显著的相关关系. 这与孙叶芳等的研究发现 TCLP 法提取土壤重金属有效态量与全量之间呈显著相关的结果相一致<sup>[10]</sup>.

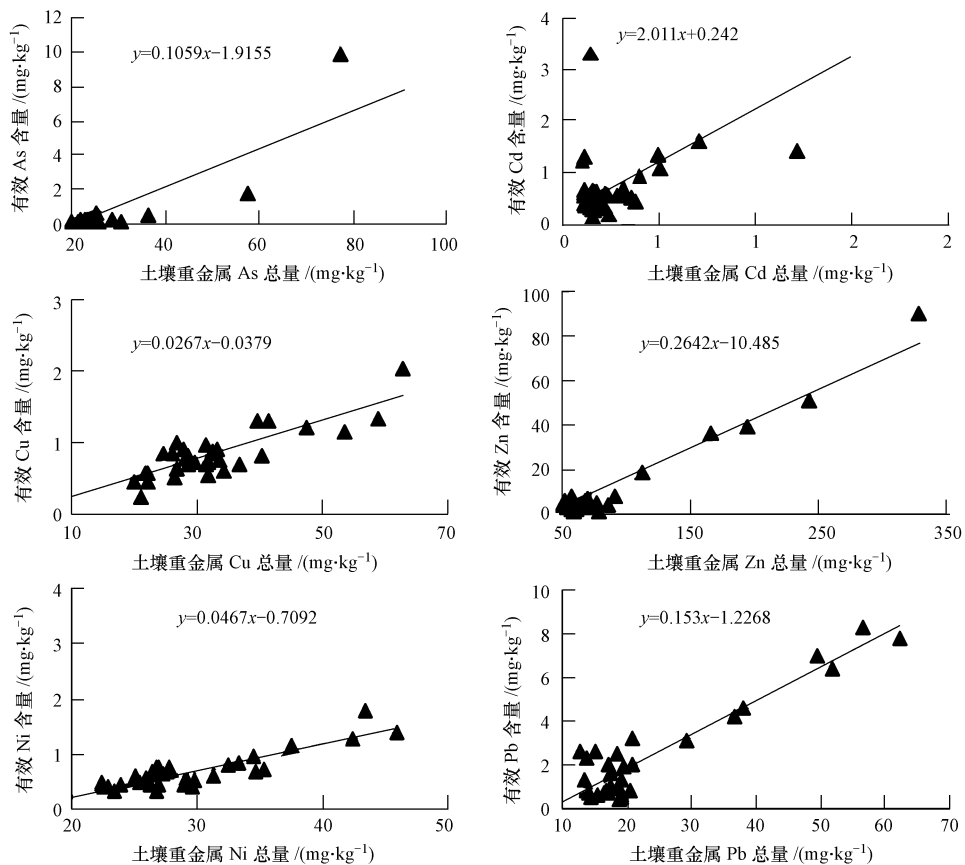


图 1 TCLP 提取量与总量之间的关系

Fig. 1 The correlation between the concentrations of heavy metals extracted by TCLP and the total concentrations

### 2.3 生态风险评价

表 5 为资江流域土壤重金属 TCLP 提取量与国际标准值的比较情况, 从表 5 中可以看出, 按照国际

标准值来评估,资江流域采集的 43 个样品中,土壤 As 和 Pb 分别只有 1 个样品超出国际标准值,Cd 有 2 个样品、Zn 有 3 个样品超出国际标准值,而 Cu 和 Ni 含量均没有超过国际标准值水平。

表 5 TCLP 提取量与国际标准对比

Table 5 The comparison between the concentrations extracted by TCLP and international standards

| 土样号   | As<br>/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Cd<br>/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Cu<br>/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Zn<br>/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Ni<br>/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Pb<br>/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 内梅罗综合<br>污染指数 | 污染<br>等级 |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------|----------|
| 1     | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.25          | I        |
| 2     | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.14          | I        |
| 3     | <5                            | >1                            | <15                           | >25                           | <20                           | <5                            | 1.13          | Ⅲ        |
| 4     | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.20          | I        |
| 5     | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.10          | I        |
| 6     | >5                            | >1                            | <15                           | <25                           | <20                           | >5                            | 1.53          | Ⅲ        |
| 7     | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.11          | I        |
| 8     | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.16          | I        |
| 9     | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.23          | I        |
| 10    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.38          | I        |
| 11    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.17          | I        |
| 12    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.12          | I        |
| 13    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.12          | I        |
| 14    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.18          | I        |
| 15    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.16          | I        |
| 16    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.35          | I        |
| 17    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.12          | I        |
| 18    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.12          | I        |
| 19    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.38          | I        |
| 20    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.08          | I        |
| 21    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.36          | I        |
| 22    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.30          | I        |
| 23    | <5                            | <1                            | <15                           | >25                           | <20                           | <5                            | 1.15          | Ⅲ        |
| 24    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.59          | I        |
| 25    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.46          | I        |
| 26    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.14          | I        |
| 27    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.28          | I        |
| 28    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.21          | I        |
| 29    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.20          | I        |
| 30    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.27          | I        |
| 31    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.13          | I        |
| 32    | <5                            | <1                            | <15                           | >25                           | <20                           | <5                            | 2.61          | Ⅳ        |
| 33    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.30          | I        |
| 34    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.17          | I        |
| 35    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.36          | I        |
| 36    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.31          | I        |
| 37    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.13          | I        |
| 38    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.12          | I        |
| 39    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.20          | I        |
| 40    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.25          | I        |
| 41    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.13          | I        |
| 42    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.23          | I        |
| 43    | <5                            | <1                            | <15                           | <25                           | <20                           | <5                            | 0.18          | I        |
| 国际标准值 | 5                             | 1                             | 15                            | 25                            | 20                            | 5                             |               |          |

计算土壤重金属的内梅罗综合污染指数,发现资江流域的土壤重金属内梅罗综合污染指数范围在 0.10—2.61 之间,平均值为 0.35,综合评价等级为 I 级。个别土壤重金属污染比较严重,比如 3 号、6 号和 23 号土壤样点内梅罗综合评价等级达到Ⅲ级,32 号土壤样点内梅罗综合评价等级甚至达到Ⅳ级。总体而言,资江流域 43 个土壤样品中,重金属有效态含量达安全水平、轻污染水平和中污染水平所占的比率分别为 90.7%、7.0% 和 2.3%,说明利用 TCLP 法评价得出资江流域大部分土壤重金属含量属于安全

状态,只有少部分土壤达到轻微污染和中等污染水平,这与前面介绍利用国家土壤环境质量标准来评价的结果(43个土壤样品中Cd超标率达到88.6%,As超标率18.2%,Ni超标率4.5%和Zn超标率2.3%)有较大的出入,这是因为土壤生态风险评价采用的土壤重金属标准值比较严格,而土壤环境质量评价采用的重金属标准值比较宽松所致。

### 3 结论

(1)沿资江流域采集了43个土壤样品,发现该流域土壤As、Cd、Cu、Zn、Ni和Pb含量分别在8.74—90.61、0.17—88.23、8.00—62.87、9.00—328.05、10.36—45.93和6.29—62.09 mg·kg<sup>-1</sup>范围之间,算术平均值分别为26.27、2.77、31.65、77.09、28.89和23.20 mg·kg<sup>-1</sup>。

(2)通过TCLP法提取,资江流域土壤As、Cd、Cu、Zn、Ni和Pb的有效态含量分别在0.07—9.85、0.10—1.49、0.09—3.58、0.94—90.55、0.13—2.50和0.18—8.25 mg·kg<sup>-1</sup>范围内,TCLP提取的重金属有效态量与重金属全量之间存在显著的相关关系(除Cd外)。采用内梅罗综合污染指数进行评价,结果表明资江流域土壤样品属安全、轻污染和中污染比率分别为90.7%、7.0%和2.3%,TCLP法评价得出资江流域大部分土壤重金属含量属于安全状态,少部分土壤达到轻微污染和中等污染水平。

#### 参 考 文 献

- [1] 冷水江市[EB/OL]. [2010-12-28]. <http://baike.baidu.com/view/136366>
- [2] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sediment ecological approach [J]. *Water Research*, 1980, 14: 975-1000
- [3] 尚英男,倪师军,张成江. 成都市河流表层沉积物重金属污染及潜在生态风险评价[J]. *生态环境*, 2005, 14(6): 827-829
- [4] Forstner U. *Lecture notes in earth sciences (contaminated sediments)* [M]. Berlin: Springer Verlag, 1989: 107-109
- [5] Forstner U, Muller G. Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments: geochemical background, man's influence and environmental impact [J]. *Geo Journal*, 1981(5): 417-425
- [6] 侯建兵,钱谊,张纪武,等. 城市工业用地土壤重金属污染调查[J]. *环境监测管理与技术*, 2006, 18(3): 16-17
- [7] Hilton J, Davison W, Ochsenbein U. A mathematical model for analysis of sediment trace metal data: implications for enrichment factor calculation and trace transport mechanisms [J]. *Chemical Geology*, 1985, 48: 281-291
- [8] 刘晶,滕彦国,崔艳芳,等. 土壤重金属污染生态风险评价方法综述[J]. *环境监测管理与技术*, 2007, 19(3): 6-11
- [9] Peters R W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 66: 151-210
- [10] 孙叶芳,谢正苗,徐建明,等. TCLP法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J]. *环境科学*, 2005, 26(3): 153-156
- [11] Chang E E, Chiang P C. Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods [J]. *Chemosphere*, 2001, 45: 91-99
- [12] Bilge A, Mehmet A Y. Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, 133: 253-263
- [13] Christina S, Anthimos X. Reduction of Pb, Zn and Cd availability from tailings and contaminated soils by the application of lignite fly ash [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2002, 137: 247-265
- [14] Mehmet A Y, Bilge A. Leaching of metals from soil contaminated by mining activities [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 87: 289-300
- [15] 许超,夏北成. TCLP法评价酸性矿山废水污染稻田土壤重金属的生态风险[J]. *生态环境*, 2008, 17(6): 2264-2266
- [16] 鲁如坤. *土壤农业化学分析方法* [M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000: 12-14, 106-109
- [17] Hendershot W H, Duquette M. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations [J]. *Soil Sci Soc Am*, 1986, 50: 605-608
- [18] Stark S C, Snape I, Graham N J, et al. Assessment of metal contamination using X-ray fluorescence spectrometry and toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) during remediation of a waste disposal site in Antarctica [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2008, 10: 60-70
- [19] 张思冲,胡海清,张敏,等. 大庆城郊湿地沉积物重金属污染评价[J]. *农业资源与环境科学*, 2007, 23(3): 386-391
- [20] 陈伯扬. 重金属污染评价及方法对比[J]. *地质与资源*, 2008, 17(3): 213-218
- [21] 国家环境保护局,国家技术监督局. GB15168—1995;土壤环境质量标准[S]. 1996
- [22] 息朝庄,戴塔根,黄丹艳. 湖南长沙市土壤重金属污染调查与评价[J]. *地球与环境*, 2008, 36(2): 136-141
- [23] Qian G R, Chen W, Lim T T, et al. *In-situ* stabilization of Pb, Zn, Cu, Cd and Ni in the multi-contaminated sediments with ferrihydrite and apatite composite additives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170: 1093-1100

## ASSESSMENT OF ECOLOGICAL RISKS OF HEAVY METAL CONTAMINATED SOILS IN THE ZIJIANG RIVER REGION BY TOXICITY CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE

LIU Chunzao<sup>1,2</sup> HUANG Yizong<sup>2</sup> LEI Ming<sup>3</sup> HAO Xiaowei<sup>2</sup> LI Xi<sup>3</sup>  
TIE Boqing<sup>3</sup> XIE Jianzhi<sup>1</sup>

(1. College of Resources and Environment, Hebei Agricultural University, Baoding, 071000, China;

2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;

3. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha, 410128, China)

### ABSTRACT

The ecological risk of heavy metals in soils from Zijiang River reaches, Hunan Province, China, was evaluated by toxicity characteristic leaching procedure (TCLP). The results showed that the levels of available As, Cd, Cu, Zn, Ni and Pb in soils were 0.07—9.85 mg·kg<sup>-1</sup>, 0.10—1.49 mg·kg<sup>-1</sup>, 0.09—3.58 mg·kg<sup>-1</sup>, 0.94—90.55 mg·kg<sup>-1</sup>, 0.13—2.50 mg·kg<sup>-1</sup> and 0.18—8.25 mg·kg<sup>-1</sup>, respectively. The contents of available As, Cu, Zn, Ni and Pb in soils were significantly correlated with their total contents in soils. Based on Nemerow pollution index, the soil samples in the categories of safety level, light pollution level and medium pollution level accounted for 90.7%, 7.0% and 2.3% of the total soil samples, respectively. TCLP is an effective method for ecological risk assessment for soil heavy metals.

**Keywords:** TCLP, Zijiang River reaches, soil, heavy metals, risk assessment.