

义马市某工业废渣堆积场土壤重金属污染状况研究

杨 阳, 茹广欣, 朱秀红*, 王鋈瑞, 魏 凯, 杨永红

(河南农业大学林学院, 郑州 450002)

摘 要: 通过野外观测和室内分析相结合的方法, 研究了义马市某工业废渣堆存场土壤重金属污染现状。结果表明, 该区域主要受 Cr、Pb、Cu、Zn 4 种重金属污染, 不同重金属污染程度差异明显, 依次为 Cr > Pb > Cu > Zn, 其中 Cr 为主要污染源。用内梅罗综合污染指数法分析表明, 4 个区域的污染程度从高到低为区域 3 (重污染) > 区域 1 (重污染) > 区域 2 (警戒) > 区域 4 (安全), Hakanson 潜在生态风险指数法分析表明, 4 个区域潜在生态风险均为轻微风险程度。该地工业废渣较多, 虽经处理和管控, 但显示周边已出现污染问题, 亟需对废渣源进行治理。

关键词: 工业废渣; 重金属污染; 土壤; 调查和评价

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2013)06-1049-05

Soil heavy metals pollution around an industrial residue deposit in Yima city

YANG Yang, RU Guang-xin, ZHU Xiu-hong, WANG Yun-rui, WEI Kai, YANG Yong-hong

(College of Forestry, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002)

Abstract: Through field observation and laboratory analysis, we studied the soil heavy metals pollution around an industrial residue deposit in Yima City. The result showed that the region was mainly polluted by Cr, Pb, Cu and Zn. The pollution levels of different heavy metals were significantly different, and the order for pollution degree was Cr > Pb > Cu > Zn, which meant that Cr was the major pollutant. By Nemerow multi-factor index method, the pollution level of four regions was that region 3 (heavy) > region 1 (heavy) > region 2 (alert) > region 4 (safe); By Hakanson potential ecological risk index method, the degree of ecological risk in four regions was all slight. The industrial waste residues are relatively more in the area. Although having been processed and controlled, the problem of soil pollution has already existed. We need to deal with the pollution source.

Key words: industrial residue; heavy metal pollution; soil; survey and assessment

随着我国社会经济发展、产业结构调整 and 环保意识的提高, 一些技术落后、污染严重的工业企业被迫关闭或搬迁, 留下大量的工业废渣和已受污染的工业废弃地^[1]。工业生产过程中产生的废渣一般含有大量的重金属^[2], 由于土壤重金属污染具有毒性大、滞留时间长、不易被生物降解等特点^[3], 从而造成一系列严重的重金属污染问题, 导致生态环境的破坏和植物重金属污染, 并通过食物链对人体造成直接或间接的危害^[4]。义马市近年工业得到快速发展, 工业废渣堆积较多, 虽然经过固定处理, 但长期堆存, 通过大气沉降、雨雪淋溶、浸透等方式^[5]向土壤中扩散, 致使周边地区遭受不同程度的

污染。本研究通过对某废渣堆存场周围表层土壤中主要污染元素及含量的分析, 客观评价该区域的现实污染状况及潜在污染风险, 为该区土壤利用及治理、生态恢复和植被重建等提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 采样地概况

采样地区为义马市西北某工业废渣堆存场及周围区域, 年平均温度 12.4℃, 年平均降水量 550~800 mm, 全年无霜期 215 d, 土壤为褐土, pH 值 7.11, 有机质含量低, CEC: 12~20 cmol·kg⁻¹, 地上植被以人工林、低灌木、杂草为主。

收稿日期: 2013-05-14

基金项目: 河南省科技攻关项目 (132102110127) 和郑州市科技领军人才项目 (10LJRC177) 共同资助。

作者简介: 杨 阳, 女, 硕士研究生。E-mail: woyangyang106@163.com

* 通信作者: 朱秀红, 女, 副教授。E-mail: zhuxiuhong001@126.com

1.2 样品采集及处理

根据污染源位置，在工业废渣堆积场周围选择4个具有代表性的区域进行取样：区域1（C1）为工业废渣堆积场附近10 m以内，区域2（C2）距离渣场100 m左右，区域3（C3）为相距渣场约1 000 m水流区域（上游流经工业区），区域4（C4）为相距工业区约1 000 m不沿河区域。按照取样标准，

采集0~20 cm表层土样50份，剔除砾石、草叶等异物，于阴凉通风处自然风干后，研碎，过100目筛，封存备用^[6-7]。

1.3 土壤样品分析

采用火焰原子吸收分光光度法^[8-9]测量样品中Cr、Pb、Cu、Zn的含量。

表1 土壤环境质量标准

Table 1 Environmental quality standard for soils

	一级 Grade 1	二级 Grade 2			三级 Grade 3	
		pH<6.5	pH 6.5-7.5	pH>7.5	pH>7.5	7.5>pH>6.5
铬（旱地） Cr (Dryland)	90	150	200	250	250	300
铅 Pb	35	250	300	350	350	500
锌 Zn	100	200	250	300	300	500
铜（果园） Cu (Fruit Ranch)	—	150	200	200	200	400

表2 土壤重金属污染等级划分标准

Table 2 The criterion of pollution grade of soil heavy metals

分级 Grade	单因子污染指数（ P_i ）分级标准		综合污染指数（ P ）分级标准	
	Grade scale using single factor pollution index (P_i)		Grade scale using comprehensive pollution index (P)	
	污染指数 Pollution index	污染等级 Contamination level	污染指数 Pollution index	污染等级 Contamination level
I	$P_i < 1$	清洁 Clean	$P \leq 0.7$	安全 Safe
II	$1 \leq P_i < 2$	轻污染 Slight pollution	$0.7 < P \leq 1$	警戒 Alert
III	$2 \leq P_i < 3$	中污染 Moderate pollution	$1 < P \leq 2$	轻污染 Slight pollution
IV	$P_i \geq 3$	重污染 Heavy pollution	$2 < P \leq 3$	中污染 Middle pollution
V			$P > 3$	重污染 Heavy pollution

表3 不同重金属的参比值与毒性系数

Table 3 Ratio parameters and toxicity coefficients of different heavy metals

元素 Element	Cr	Pb	Zn	Cu
背景值 C_{oi} Background value C_{oi}	62.9	18.9	57.3	19.0
T_r^i	2	5	1	5

表4 潜在生态风险评价指标

Table 4 Indices used to assess the potential ecological risk

生态风险 Ecological risk	轻微 Slight	中等 Moderate	强 Strong	很强 Very strong	极强 Pole strength
E_i	<40	40~80	80~160	160~320	>320
R_i	<90	90~180	180~360	360~720	>720

1.4 数据处理

实验数据采用Excel 2000和SPSS 17.0统计软件进行分析。

1.5 污染评价标准

本试验采用土壤环境质量标准(GB15618-1995)，评价方法是内梅罗综合污染指数法(Nemerow)^[10]、Hakanson潜在生态风险指数法^[10-11]。

(1) 国标GB15618-1995规定的土壤评价标准

值^[12]见表1。

(2) 综合污染指数法

单因子指数： $P_i = C_i / C_{oi}$

式中： C_i 为实测值； C_{oi} 为土壤的评价标准值(GB15618-1995)（此处以国家土壤质量二级标准限值，见表1）为评价标准，即：为保障农业生产，对环境、人体不造成危害的限制值^[13]。

综合污染指数： $P_{综合} = \sqrt{\frac{P_{ave}^2 + P_{max}^2}{2}}$

式中: $P_{综合}$ 为内梅罗综合污染指数, P_{ave} 为单因子污染指数的平均值, P_{max} 为单因子污染指数的最大值。内梅罗综合污染指数分级标准见表 2。

(3) Hakanson 潜在生态风险指数法

$$E_i = T_r^i (C_i / C_{oi})$$

式中: C_i 为第 i 种重金属的实测含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), C_{oi} 参比值 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), T_r 毒性响应系数。该区多种重金属的生态风险指数: $R_i = \sum E_i$

不同重金属的参比值与毒性响应系数见表 3。

渣场重金属生态风险程度划分标准^[14], 见表 4。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属种类及含量分析

由表 5 可知, 4 采样区域中重金属含量总体趋势为 $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$, Cr 、 Pb 、 Cu 含量平均值均超出河南省土壤背景值。

检测区土壤中平均 Cr 含量依次为 $\text{C3} > \text{C1} > \text{C2} > \text{C4}$ 。C3 平均 Cr 含量达 $1\ 837.86\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与 C1、C2、C4 间呈现显著差异 ($P < 0.05$), 是国家质量二级标准的 9.19 倍, 河南省土壤背景值的 29.22 倍, 超过国家质量二级标准的频率为 64.3%; C1 平均 Cr 含量为 $986.54\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与 C2、C4 间呈

现显著差异 ($P < 0.05$), 超过国家质量二级标准的频率为 56.3%; C2、C4 中平均 Cr 含量较低, 分别为 $216.15\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $120.00\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。不同区域的 Cr 含量有较大差异, 且均已经超过了国家环境质量标准值。流经渣场的水流下游区域 (C3) 重金属含量 (平均含量为 $1\ 837.86\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 最多, 远高于渣场附近 (C1) 土壤中 Cr 含量 (平均含量为 $825\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 原因可能是在中性—弱碱性土壤介质中, Cr (III) 转化为 Cr (VI) 较为有利^[15-16], 且 Cr (VI) 在土壤及水中的迁移性很强^[17], 容易被水流机械迁移到下游区域, 随水量的蒸发下渗而降落在土壤内。

4 区域之间 Pb 、 Cu 含量变化不大, Pb 的分布趋势是: $\text{C3} > \text{C2} > \text{C1} > \text{C4}$, 平均值变化范围是: $40.73 \sim 50.83\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Cu 的分布趋势是: $\text{C2} > \text{C4} > \text{C1} > \text{C3}$, 平均值变化范围是: $88.48 \sim 100.2\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 各区域 Zn 分布有一定波动, 其中 C1、C2 达到显著水平 ($P < 0.05$), 分布趋势为: $\text{C2} > \text{C3} > \text{C4} > \text{C1}$, 平均值变化范围是: $30.56 \sim 43.98\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。 Pb 、 Cu 的含量平均值高于河南省土壤背景值 1.65 和 2.42 倍, 均在国家土壤质量一级标准限制值左右, 虽未超过警戒值, 但说明工业废渣堆积场周围土壤中存在一定的 Pb 、 Zn 及 Cu 污染。

表 5 各采样区域土壤中重金属的含量分析

Table 5 Heavy metal contents in soil of sampling regions

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

	Cr		Pb		Zn		Cu	
	含量范围 Content range	平均值 Average	含量范围 Content range	平均值 Average	含量范围 Content range	平均值 Average	含量范围 Content range	平均值 Average
C1	140~7 955	986.54ab	35.85~63.15	44.56a	79.75~113.35	88.48a	10.20~56.55	35.48a
C2	95~505	216.15a	34~77	46.91a	87.35~119.1	100.2b	34.15~56.55	43.98a
C3	125~8 210	1 837.86b	44.75~62.9	50.83a	75.4~106.55	97.67ab	10.6~42.95	30.56a
C4	95~135	120.00a	30.25~47.2	40.73a	80.95~105.55	90.75ab	34.95~42.55	38.75a

注: 不同小写字母表示差异达 5% 显著水平。

Note: Different little letters indicate significant difference at the level of 5%.

表 6 土壤重金属单项和综合污染指数及污染等级分析

Table 6 Analysis of heavy metal pollution index and contamination level

	Cr		Pb		Zn		Cu		P 综 SPI	污染等级 SPD
	P_i	污染等级 SPD	P_i	污染等级 SPD	P_i	污染等级 SPD	P_i	污染等级 SPD		
C1	4.13	重污染 Heavy pollution	0.15	清洁 Clean	0.35	清洁 Clean	0.18	清洁 Clean	3.04	重污染 Heavy pollution
C2	1.08	轻污染 Slight pollution	0.16	清洁 Clean	0.40	清洁 Clean	0.22	清洁 Clean	0.83	警戒 Alert
C3	10.20	重污染 Heavy pollution	0.17	清洁 Clean	0.39	清洁 Clean	0.15	清洁 Clean	7.47	重污染 Heavy pollution
C4	0.60	清洁 Clean	0.14	清洁 Clean	0.36	清洁 Clean	0.19	清洁 Clean	0.48	安全 Safe

2.2 污染指数及污染程度评价

内梅罗综合指数法可以直观了解土壤污染程

度, 且兼顾单因子污染指数的最高值和平均值, 突出污染较重污染物的作用^[18]。从单因子污染指数 (P_i)

来看(见表6),该渣场周围重金属Cr污染严重:C1、C3属于重污染,C2属于轻污染,其中C3单因子污染指数达到10.20,是重金属单因子达到重污染阈值的3.4倍。在该评价标准下,检测区土壤中重金属Pb、Zn、Cu含量均属于清洁状态,且不同采样区域各单因子污染指数差别不大,其中Pi(Pb):0.14~0.17、Pi(Zn):0.35~0.40、Pi(Cu):0.15~0.22。

综合污染指数反映了4个采样区域中整体污染程度。如表6所示,检测区综合污染指数受采样区域的不同影响较大,综合污染程度为C3>C1>C2>

C4,其中C1和C3达到重污染等级,C3综合污染指数为重污染阈值的2.49倍。随着距污染源距离的增加,土壤受污染状况逐渐降低,至1000m处(C4),受污染等级已属安全,但对比经污染源水流区域1000m处(C3)土壤分析,结果表明其受污染程度远远高于同距离未经水域流过的区域,也比距渣场附近的C1区域污染程度还重,说明Cr在土壤中迁移扩散速度较慢,而随水流迁移速度较快,是Cr扩大污染面的主要原因之一^[19]。

表7 重金属潜在生态风险指数及风险程度评价

Table 7 Potential ecological risk indices and the risk assessment of heavy metals

	Cr		Pb		Zn		Cu		R_i	总生态风险程度 Integrated risk
	E_i	生态风险评价 Risk level	E_i	生态风险评价 Risk level	E_i	生态风险评价 Risk level	E_i	生态风险评价 Risk level		
C1	27.50	轻微 Slight	11.79	轻微 Slight	1.68	轻微 Slight	9.85	轻微 Slight	50.82	轻微 Slight
C2	7.21	轻微 Slight	12.41	轻微 Slight	1.87	轻微 Slight	11.57	轻微 Slight	33.06	轻微 Slight
C3	68.03	中等 Moderate	13.72	轻微 Slight	1.71	轻微 Slight	9.05	轻微 Slight	92.51	中等 Moderate
C4	4.00	轻微 Slight	11.30	轻微 Slight	1.76	轻微 Slight	10.2	轻微 Slight	27.26	轻微 Slight

2.3 潜在生态风险指数及风险程度评价

潜在风险指数法结合生态学、环境化学、生物毒理学等方面的内容,以定量方式重点表征重金属的毒性水平及生物、环境对重金属的敏感程度^[10]。

为反映特定区域的差异性,本试验潜在风险指数的计算以河南省土壤背景值为参比值。4个采样区域潜在生态风险指数及潜在生态风险等级见表7,由表中可以看出,4种重金属元素生态风险指数范围分别为: E_i (Cr):4.00~68.03、 E_i (Pb):11.30~13.72、 E_i (Zn):1.68~1.87、 E_i (Cu):9.05~11.57,其中C3中Cr的生态风险达到中等程度,Cr元素的影响铬的毒性系数较小,但已达到中等风险程度,说明Cr含量过大已引起生态危害,其余各区域各元素潜在生态风险程度均为轻微。4种元素的潜在生态风险指数为: E_i (Cr)> E_i (Pb)> E_i (Cu)> E_i (Zn),表明Cr较Pb、Cu、Zn是对检测区生物、环境危害最大的元素。

多种重金属综合研判,4区域潜在生态风险指数为:C3>C1>C2>C4,区域C3 R_i 值为92.51,属中等风险程度,其余区域均为轻微生态风险程度。

3 结论

工业废渣的长期堆积使得周边土壤受到重金属污染风险大增。经检测Cr、Zn、Pb、Cu等4种重金属在该区域被检出,且含量均高于当地土壤背景

值一倍以上,表明该区域已有重金属潜在污染风险,环境治理刻不容缓。

4种重金属中,Cr含量是国家质量二级标准的41.05倍,表明该区域Cr污染严重,单污染指数同样表明Cr是主要的污染元素。不同区域的受污染程度,区域C1、C3属于重污染,C2处于警戒状态,随离废渣场距离的增大,土壤受污染程度逐渐降低。

Cr随水流迁移性较强,并随水分蒸发沉积于土壤中,富集量高,对地上植被生存及生长均产生较大影响,Hakanson潜在生态风险指数法评价结果表明区域C3已对当地生物、生态环境造成较强毒害作用,需要即刻进行修复治理,采用化学或生物修复方法对该区域可能效果较好。

参考文献:

- [1] 王亚云,赵艳玲,李建华,等.工业场地重金属污染及其再利用适宜性评价的研究进展[J].贵州农业科学,2012,40(10):181-186.
- [2] 陈怀满.土壤中化学物质的行为与环境质量[M].北京:科学出版社,2002.
- [3] 黄德娟,朱业安,刘庆成,等.某铜矿山环境土壤重金属污染评价[J].金属矿山,2013(1):146-150.
- [4] 王威.铬污染地区环境对植物吸收重金属的影响[J].天津师范大学学报:自然科学版,2005,25(1):66-68.
- [5] 肖小云,郭学谋.铬渣堆场周围环境污染现状研究[J].湖南农业科学,2008(3):102-103,107.

- [6] 魏婷婷, 张龙冲, 朵海瑞, 等. 豫北地区土壤重金属污染现状与潜在生态风险分析[J]. 河南农业大学学报, 2010, 44(4): 471-475.
- [7] 郑泽群, 冯武焕, 边淑萍, 等. 铬在农业生态环境中归宿的研究[J]. 环境科学, 1987, 8(1): 14-19.
- [8] 刘耀华, 杨文武. 硝酸-高氯酸消解-原子荧光法测定茶叶中的硒[J]. 环境科学导刊, 2009, 28(2): 80-81.
- [9] 张文静, 刘洁, 韩萍, 等. 生态葛根奶中铜、锌、铁、钙、镁含量测定[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2011, 32(6): 72-75.
- [10] 吕文英, 汪玉娟, 刘国光. 北江底泥中重金属污染特征及生态风险评价[J]. 中国环境监测, 2009, 25(3): 69-72.
- [11] Hakanson L. An Ecological risk index for aquatic pollution control: A sediment logical approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [12] 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.
- [13] 周国华, 秦绪文, 董岩翔. 土壤环境质量的制定原则与方法[J]. 地质通报, 2005, 24(8): 721-727.
- [14] 任华丽, 崔保山, 白军红, 等. 哈尼梯田湿地核心区水稻土重金属分布与潜在的生态风险[J]. 生态学报, 2008, 28(4): 1625-1634.
- [15] 易秀. 黄土类土对铬、砷的净化机理及地下水防污安全埋深的研究[D]. 长安: 长安大学, 2003.
- [16] Kumpiene J, Montesinos I C, Lagerkvist A, et al. Evaluation of the critical factors controlling stability of chromium, copper, arsenic and zinc in iron-treated soil [J]. Chemosphere, 2007, 67: 410-417.
- [17] Eary L E, Davis A. Geochemistry of an acidic chromium sulfate plume [J]. Applied Geochemistry, 2007, 22: 357-369.
- [18] 李其林, 赵中金, 黄昀. 重庆市近郊蔬菜基地土壤和蔬菜中重金属的质量现状[J]. 重庆环境科学, 2000, 22(6): 33-36, 53.
- [19] 白利平, 王业耀. 铬在土壤及地下水中迁移转化研究综述[J]. 地质与资源, 2009, 18(2): 144-148.