

蓝田冶炼厂周边农田土壤重金属复合污染分析评价

张素娟, 肖玲, 关帅朋, 张耀华, 张军, 程冬鸽

(陕西师范大学旅游与环境学院, 陕西 西安 710062)

摘要: 为了解粗铅冶炼活动对周边土壤的污染情况, 防止重金属再污染和修复改良已污染土壤, 对蓝田冶炼厂周边农田土壤中重金属含量的空间分布规律进行初步分析, 并运用单项污染指数法和内梅罗综合污染指数法对该区重金属污染水平进行评价。结果表明: 水平方向上, 距冶炼厂 100 m 处的表层土壤中 Pb、Zn、Cu、Cd 四种重金属的含量最高, 分别达 1 341.693、188.877、251.015、21.810 mg/kg, 依次为国家土壤环境质量二级标准的 3.833、0.630、2.510、36.349 倍。随着距离的增大, 重金属含量大体都呈现出先上升、后下降最后趋于稳定的分布状况; 剖面土壤中, 重金属含量从表层到深层递减, 0~35 cm 范围各层含量变化幅度较大, 35 cm 以下基本上趋于稳定。从综合污染指数来看, 表层土壤和剖面土壤各样点的综合污染指数均远大于 3, 说明该区农田土壤已处于重度复合污染状态。

关键词: 冶炼厂; 农田; 重金属; 分布规律; 污染评价

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7601(2009)05-0265-06

随着城市化、工业化的推进, 越来越多的土壤受到重金属污染。据估计, 我国因重金属污染的耕地面积已达到 2 000 万 hm^2 , 约占耕地面积的 1/5, 每年因为土壤污染而减产粮食 1 000 多万 t, 另外还有 1 200 万 t 粮食重金属超标, 二者的直接经济损失达 200 多亿元^[1]。国内外大量研究^[2~8]表明, 土壤中的重金属污染物不但破坏土壤的理化性状、组成、功能, 影响农作物的产量和质量, 还会通过食物链在动物和人体内累积、富集, 从而直接或间接地危害人体健康。据 WHO 等^[9~13]的研究, 其在人体内的过量积累可诱发心血管、肾、神经和骨骼等器官的病变, 严重者甚至会致癌。

冶炼厂是土壤重金属的一个重要来源, 其生产过程中排放的大量有毒有害物质通过大气沉降、废渣渗滤和污水灌溉进入土壤, 致使周边农田受到不同程度的污染。有关冶炼活动造成重金属污染问题的大量研究^[14~17]表明, 冶炼厂周边土壤已受到不同程度的重金属污染, 尤其是农田土壤重金属超标严重威胁着中国的粮食安全和全民健康, 上升为亟待解决的突出的环境问题。本研究以陕西省蓝田冶炼厂周边农田土壤为对象, 对其重金属复合污染的空间分布状况进行了调查研究, 并运用单项污染指数和内梅罗综合污染指数对该区的污染水平作了评

价, 为防止重金属的再污染和修复改良已污染农田提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域

蓝田县位于陕西省秦岭北麓, 关中平原东南部, 北纬 $33^{\circ}50' \sim 34^{\circ}19'$, 东经 $109^{\circ}07' \sim 109^{\circ}49'$, 是西安市郊县之一, 距市区 35 km, 东连洛南、华县, 西接灞桥、长安, 南毗柞水、商县, 北邻临潼、渭南, 县境东西长 64 km, 南北宽 55 km, 海拔 418~2 449 m, 总面积 1 969 km^2 , 地势由东南向西北倾斜, 南部为秦岭北麓延伸地带, 东部为骊山南麓沟壑区, 中西部川塬相间, 灞河水系镶嵌其中, 蓝田地貌类型分河谷冲积阶地、黄土台塬、黄土丘陵、秦岭山地。

蓝田冶炼厂位于蓝田县三里镇陈沟岸村, 1991 年建厂后在改制过程中被西安市达尔曼化学有限公司兼并, 后更名为西安峻江化工有限公司一分厂, 10 余年一直从事粗铅生产, 年生产粗铅 2 000 t 左右。2007 年 2 月, 由于陈沟岸村儿童铅中毒事件被责令停产。据报道, 该村 25 名被检儿童中, 血铅含量严重超标, 最低的 246 $\mu\text{g/L}$, 最高的达到了 385 $\mu\text{g/L}$ 。

1.2 土样采集与制备

通过实地考察和勘测, 结合其周围地形及当地

收稿日期: 2008-04-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (3937055, 39670586)

作者简介: 张素娟 (1981-), 女, 山东郓城人, 硕士研究生, 研究方向为生态修复与治理。E-mail: zhangsujuan0506@stu.snnu.edu.cn。

气候特点,选取污染最严重的主导风向的下风向——西北方为轴线,分别在距冶炼厂烟囱 50、100、200、300、400、500、600、700、800、1 000、1 500 m 处的扇形区域采集 0~20 cm 的表层土样(每处用梅花形布点法等量采集 5~8 个子样点进行混合,四分法缩

分成一个约 1 000 g 样品),样点分布及周围地形如图 1 所示;另外,在 400 m 处挖一个 1 m×1.5 m×0.5 m 的土坑,向阳面作为观察面,然后间隔 5 cm 采集土壤样品(自下而上采,以避免上层对下层土壤的污染)。

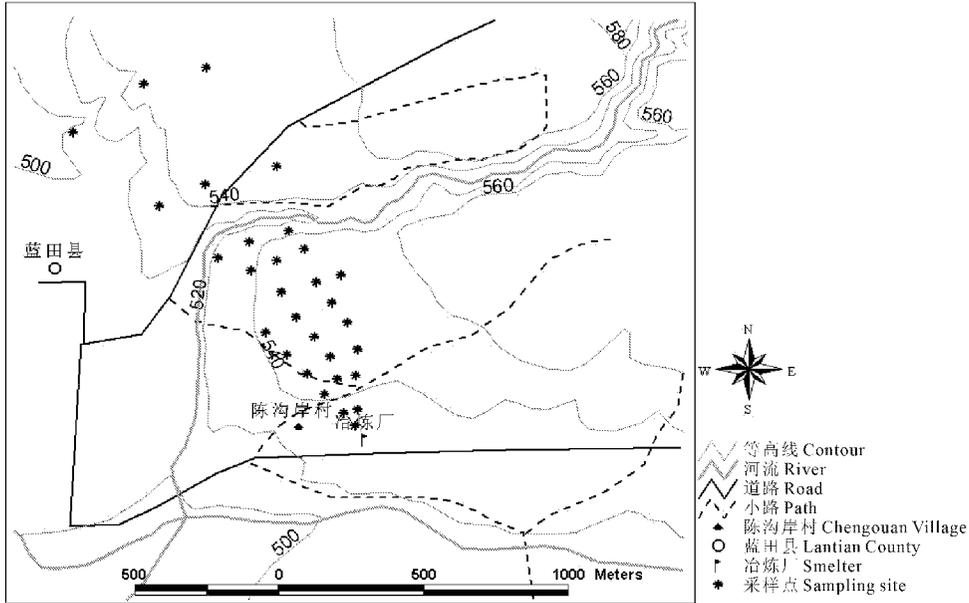


图 1 样点分布图

Fig.1 Distribution pattern of sampling site

采回的样品自然风干后用四分法分成 2 份,1 份用木棒研磨至全部通过 18 目筛,用于土壤物理性质和 pH 值等指标的测定;1 份用玛瑙研钵反复研磨过 100 目筛,供土壤重金属全量和土壤有机质的测定。

1.3 样品分析

土样 pH 值的测定采用雷兹 PXS-215 型离子酸度计,用玻璃电极法进行测定,水土比为 2.5:1;土壤粒度采用英国 Malvern 公司生产的 Maste-sizer 激光粒度仪测定;土壤有机质采用丘林法测定。土壤样品采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 混酸法消解,消化液过滤定容后,用原子吸收分光光度计测定 Pb、Zn、Cu、Cd 四种重金属的含量。分析过程中严格按照国家标准进行质量控制,以确保数据的准确性。

1.4 评价方法

实验数据运用 Excel 和 SPSS 软件分析处理,根据国家土壤环境质量标准(GB 15618-1995),采用土壤污染指数进行评价,先计算单项污染指数 P_i ,再运用内梅罗(N L Nemerow)污染指数模型计算出土壤综合污染指数 P_N ,然后对比土壤污染等级分级标准^[18]进行评价。

2 结果与分析

2.1 表层土壤重金属空间分布

2.1.1 表层土壤的基本性质 蓝田冶炼厂烟囱下风向农田土壤的基本性质见表 1。由表可见,各采样点土壤性质的所测指标中,除砂粒含量的变异系数(20%)相对较高外,其他指标的变异系数都很小,在 1.26%~6.44%之间,这表明各采样点土壤的基本性质差别不大。pH 值的范围为 7.92~8.30,随着离冶炼厂距离的增加,土壤 pH 呈现微波动增大的趋势。有机质含量较高且变化不大,在 1.05%~1.44%之间波动。从土壤粒度分析来看,粘粒和粉粒所占的比例较高,二者之和高达 90%以上,按照我国土壤质地分类标准^[19],属于重粘土。

2.1.2 表层土壤中重金属的含量分布特征 Pb、Zn、Cu、Cd 四种重金属在表层土壤中的含量如图 2 所示:供试土壤中铅含量的变化范围是 79.260~1 341.693 mg/kg,随采样点距烟囱的距离加大,呈先上升后急速下降再缓慢下降最后趋于稳定的趋势。在距烟囱 100 m 处含量最高,是国家土壤环境质量二级标准^[19]($\text{pH}>7.5, \text{Pb}\leq 350.00 \text{ mg/kg}$)的 3.833 倍,600 m 以外的区域土壤 Pb 含量基本稳定,铅污

染逐渐消失。

表 1 表层土壤基本性质 (n=30)

Table 1 Some chemical and physical properties of topsoil

项目 Item	pH 值 pH value	有机质 (%) Organic matter	粒度 Particle size		
			粘粒 Clay	粉粒 Silt	砂粒 Sand
最小值 Min	7.92	1.05	40.61	48.17	3.11
最大值 Max	8.30	1.44	48.36	53.80	6.87
平均值 Mean	8.09	1.24	43.55	51.44	5.02
标准差 S.D.	0.102	0.08	1.685	1.357	1.015
变异系数 C.V.(%)	1.261	6.44	3.870	2.638	20.231

Zn、Cu、Cd 含量的变化规律和 Pb 相似,都是在 100 m 处含量最高,分别是国家土壤环境质量二级标准 (pH > 7.5, Zn ≤ 300.00 mg/kg; Cu ≤ 100.00 mg/kg; Cd ≤ 0.60 mg/kg) 的 0.630、2.510、36.349 倍, 600 m 以外含量都趋于稳定,但至 1500 m 处 Cu 和 Cd 的含量分别为 123.528、3.189 mg/kg, 仍然远高于国家土壤环境质量二级标准,污染没有消失。

图 2 显示,各采样点土壤中四种重金属的含量差异较大,但并不和采样点距烟囱的距离呈典型的负相关,其含量随距离的增大,呈现出先急速上升后急速下降再缓慢下降最后趋于稳定的分布状况。这说明该区域的土壤重金属污染主要是该冶炼厂烟囱排放的烟尘在大气中沉降造成的,其污染程度和污染范围与烟尘排放量、烟尘颗粒大小、烟囱高度、风力、风速以及地形等因素有关。该冶炼厂所处位置的地势较低,其 100 m 外的北方和西北方是黄土台塬,加之烟囱高度较低,故 Pb、Zn、Cu、Cd 四种重金属污染最高地面浓度出现在烟囱下风向 100 m 处的黄土台塬上,污染最严重的区域均分布在 50~400 m 范围内,600~1500 m 内含量都逐渐趋于稳定,Pb、Zn 污染消失,但 Cu、Cd 污染仍然存在,这可能与重金属本身的密度、挥发性等性质差异有关。

2.2 重金属在土壤剖面中的空间分布

为了研究土壤重金属污染所涉及的深度,在距

离冶炼厂烟囱 400 m 处挖取一个剖面,用以调查重金属对不同层次土壤的不同程度的污染状况,并分析土壤中重金属的垂直分布特征及其迁移规律。

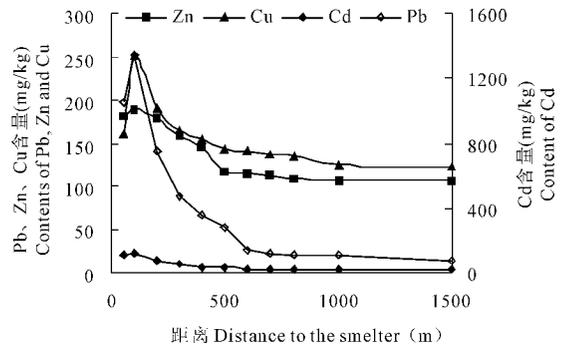


图 2 表层土壤重金属含量分布规律

Fig. 2 Distribution law of heavy metal contents in top soil

2.2.1 剖面土壤的基本性质 剖面土壤的基本理化性质见表 2。各指标变异系数均较低,这表明采样区 50 cm 深度范围内的耕作层和亚耕作层土壤性质差异不大。土壤 pH 值在 8.16~8.34 之间,偏碱性,有机质含量较高,在 0.94%~1.07%之间,土壤粘粒含量高达 40%以上,属重粘土,土壤养分丰富,容重较小,含水率较低,并随土层加深,容重值和含水率逐渐变大。土壤的这些性质特点与当地耕作、施肥、排灌、平整土地等人为活动有关。

表 2 剖面土壤基本理化性质 (n=10)

Table 2 Some chemical and physical properties of profile soils

项目 Item	pH 值 pH value	容重 (g/cm ³) Bulk density	有机质 (%) Organic matter	粒度 Particle size (%)		
				粘粒 Clay	粉粒 Silt	砂粒 Sand
最小值 Min	8.16	0.95	0.94	40.53	49.60	3.20
最大值 Max	8.34	1.12	1.07	46.99	54.09	5.80
平均值 Mean	8.22	1.06	1.02	43.33	52.43	4.23
标准差 S.D.	0.05	0.05	0.04	2.04	1.40	0.74
变异系数 C.V.(%)	0.56	5.05	4.11	4.70	2.67	17.42

2.2.2 剖面土壤中重金属的含量分布特征 研究 区域内距烟囱 400 m 处剖面上, Pb、Zn、Cu、Cd 四种

重金属在土壤垂直方向上的分布规律如图 3 所示。

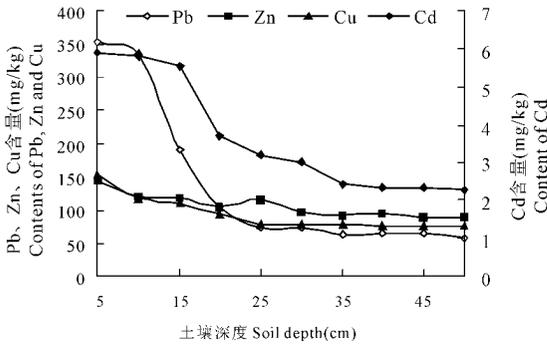


图 3 土壤重金属含量垂直分布规律

Fig. 3 Distribution law of heavy metal contents in profile soil

(1) 供试土壤中 Pb 含量在 57.270~354.255 mg/kg 之间, 铅污染主要存在于 0~10 cm 的表层土壤中, 含量远超过国家土壤环境质量二级标准 (≤ 350.00 mg/kg), 这说明铅污染主要存在于的表层耕作土壤中, 土壤中的铅可能主要来源于冶炼厂烟囱排放的烟尘。整体上, 土壤中 Pb 的含量随着深度的增加呈现出先缓慢下降(0~10 cm)再快速下降(10~25 cm)最后趋于稳定(25~50 cm)的分布趋势。

(2) Zn 含量随深度增加缓慢降低, 30~50 cm 范围内趋于稳定, 研究区供试土壤中 Zn 含量在 85.605~144.646 mg/kg 之间, 整体上没有超过国家土壤环境质量二级标准, 未构成锌污染。

(3) 土壤中 Cu 含量变化范围为 64.674~154.626 mg/kg, 随着土壤深度的增加, Cu 含量先缓慢递减(0~15 cm), 后快速下降(15~25 cm), 最后基本上趋于稳定(25~50 cm), 20 cm 以下的土层中 Cu 含量均低于国家土壤环境质量二级标准($pH > 7.5$, $Cu \leq 100.00$ mg/kg), 污染基本消失, 这表明该区 Cu 污染主要存在于表层耕作土壤中。

(4) 供试土壤中, Cd 含量变化范围为 2.309~5.894 mg/kg, 其在垂直方向上的变化规律和 Cu 基本相似, 先缓慢递减(0~15 cm), 后快速下降(15~20 cm), 然后再缓慢下降(20~35 cm), 最后基本上趋于稳定(35~50 cm), 但 50 cm 处其最低值 2.309 mg/kg 仍然高达国家土壤环境质量二级标准 0.60 mg/kg 的 5.316 倍, 整个剖面 0~50 cm 的土壤中均存在污染。

2.3 土壤重金属污染水平评价

为了进一步表明研究区农田土壤的重金属污染程度, 结合国家土壤环境质量二级标准(GB 15618-1995), 运用单因子污染指数和内梅罗综合污染指数法, 对该区域农田土壤从水平和垂直方向上进行重金属污染水平评价。

2.3.1 表层土壤重金属污染水平评价 结合样点实测数据, 根据污染指数模型求算的各样点单项污染指数和内梅罗综合污染指数见表 3。

表 3 表层土壤重金属污染指数

Table 3 Pollution index of heavy metal in topsoil

污染指数 Pollution index	距离 Distance (m)										
	50	100	200	300	400	500	600	700	800	1000	1500
P_{Pb}	3.01	3.83	2.14	1.34	1.01	0.81	0.41	0.32	0.31	0.29	0.23
P_{Zn}	0.61	0.63	0.60	0.53	0.48	0.39	0.38	0.38	0.36	0.36	0.36
P_{Cu}	1.62	2.51	1.91	1.65	1.55	1.42	1.40	1.37	1.35	1.25	1.24
P_{Cd}	32.03	36.35	24.14	17.74	9.85	8.84	7.88	7.99	7.97	5.67	5.32
P_N	23.58	26.82	17.81	13.09	7.33	6.57	5.85	5.92	5.91	4.23	3.96

从单项污染指数来看, 表层农田土壤中主要超标因子是 Cu 和 Cd, $1 < P_{Cu} < 2$, 按照土壤污染分级指数^[20], 属于轻污染; $P_{Cd} > 3$, 属于重污染; Pb 在 200 范围内属于重污染, 200~400 m 属于轻污染, 500 m 以外基本无铅污染; Zn 的污染指数在整个研究区域均小于 1, 尚未构成锌污染。从综合污染指数来看, 表层土壤各样点的综合污染指数范围为 3.96~23.58, 均远大于 3, 按照综合评价分级标准^[19], 该区表层土壤污染等级为重污染, 不宜种植粮食、蔬菜等农作物, 应采取相应措施予以修复治

理, 以避免重金属随食物链在动物、人体内富集, 以致中毒。

2.3.2 剖面土壤重金属污染水平评价 重金属元素通过各种途径进入表层土壤后, 在合适的条件下部分溶解于土壤溶液, 并在重力作用下, 向土壤深层渗滤、迁移, 造成土壤深度上不同层次、不同程度的污染。

从图 4 可看出, 就单项污染指数来看, 0~50 cm 的剖面上各层土壤都严重受到了 Cd 污染, 而 Pb 和 Cu 的污染范围分别为 0~10 cm 和 0~15 cm, 且单项

污染指数均未超过2,属于轻度污染,Zn的污染指数均低于0.50,为非污染因子;就综合污染指数来看,各层土壤的综合污染指数都大于3,均为重度污染。这表明4种重金属大量富集于表层土壤,而在亚耕

层土壤中显著降低,但是在长期的灌溉、雨水淋溶等条件下,重金属不仅仅存在于表层,而会逐渐下渗,不断向纵深富集,故应该采取相应措施抓紧加以治理修复。

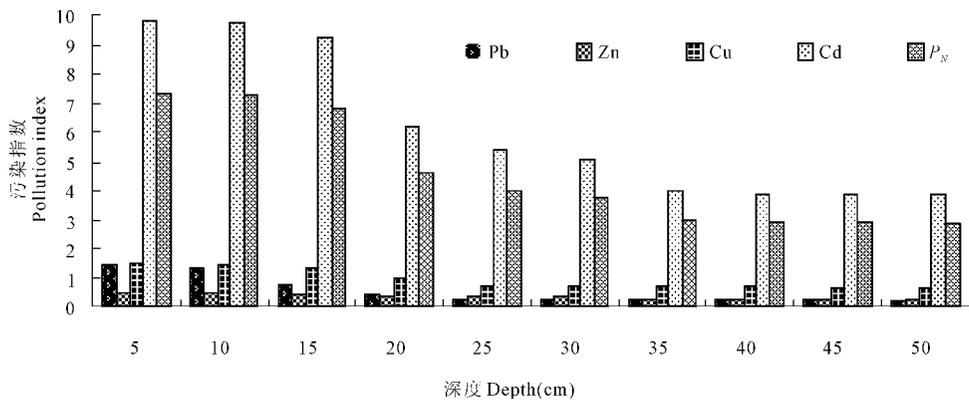


图4 剖面土壤重金属污染指数

Fig.4 Pollution index of heavy metal in profiles soils

3 结论

通过调查采样、分析测试和土壤环境质量现状评价,从水平和垂直方向上分析评价了研究区域土壤的基本理化性质、重金属含量分布情况以及重金属污染水平,主要得出以下结论:

1) 表层土壤中,Pb、Zn、Cu、Cd 四种重金属的含量基本上都是随着距冶炼厂距离的增加,呈现先增加,后减少,最后趋于稳定的趋势,最高浓度均出现在50~200 m 范围内。按照国家土壤环境质量二级标准,研究区域内 Zn 含量未超标,Pb 污染范围为0~400 m,Cu 和 Cd 在整个研究区均都超过了国家二级标准。

2) 剖面土壤中,从表层到深层 Pb、Cu、Cd 含量的变化规律相似,大体都是先缓慢递减,后快速下降,然后再缓慢下降,最后基本上趋于稳定,Zn 含量基本上稳定递减,且总体上都未超标。Pb 污染主要存在于0~10 cm 的表层土壤中,Cu 和 Cd 污染贯穿整个剖面。

3) 运用单项污染指数评价,该区表层土壤和剖面土壤的主要污染因子都是 Pb、Cu、Cd,从内梅罗综合污染指数来看,表层土壤和剖面土壤的综合污染指数都大于3,属于重度污染等级。

参考文献:

[1] 杜平. 铅锌冶炼厂周边土壤中重金属污染的空间分布及其形态研究[D]. 北京:中国环境科学研究院,2007.
 [2] 杨国义,张天彬,万洪富,等. 广东省典型区域农业土壤中重金属污染空间差异及原因分析[J]. 土壤,2007,39(3):387-392.

[3] 万洪富. 我国区域农业环境问题及其综合治理[M]. 北京:中国环境科学出版社,2005:56.
 [4] 夏运生,万洪富,杨国义,等. 东莞市不同区域菜地土壤重金属污染状况研究[J]. 生态环境,2004,13(2):170-172.
 [5] 路安祥,王纪华,潘瑜春,等. 小尺度农田土壤中重金属的统计分析与时空分布研究[J]. 环境科学,2007,28(7):1578-1583.
 [6] Younas M, Shahzad F, Afzal S. Assessment of Cd, Ni, Cu and Pb pollution in Lahore Pakistan[J]. Environ. Int., 1998, 24(7):761-766.
 [7] McLaughlin M J, Parker D R, Clarke J M. Metals and micronutrients—food safety issues[J]. Field Crop Res., 1999, 60:143-163.
 [8] Turkdogan M K, Kilicel F, Kara K. Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic Upper gastrointestinal cancer region of Turkey[J]. Environ. Toxicol. Pharmacology, 2002, 13:175-179.
 [9] WHO. Cadmium. Environmental Health Criteria[R]. Geneva, 1992: 134.
 [10] WHO. Lead. Environmental Health Criteria[R]. Geneva, 1995: 165.
 [11] Jarup L. Hazards of heavy metal contamination[J]. British Medical Bulletin, 2003, 68:167-182.
 [12] Steenland K, Boffetta P. Lead and cancer in humans; where are we now? [J]. American Journal of Industrial Medicine, 2000, 38: 295-299.
 [13] Oskarsson A, Widell A, Olsson I M, et al. Cadmium in food chain and health effects in sensitive population groups [J]. BioMetals, 2004, 17:531-534.
 [14] 许中坚,吴灿辉,刘芬,等. 典型铅锌冶炼厂周边土壤重金属复合污染特征研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2007, 22(1):111-114.
 [15] 杨洪英,朱长亮,王大文,等. 辽宁某冶炼厂污染土壤的铜污染研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2007, 28(1):80-82.
 [16] Li X D, Thornton I. Multi-element contamination in soil and plant in the old mining area[J]. U. K. Applied Geochemistry, 1993, S2: 51-56.

- [17] Li X D, Thornton I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1693-1706.
- [18] 龙安华, 刘建军, 倪才英, 等. 贵溪冶炼厂周边农田土壤重金属污染特性及评价[J]. *土壤通报*, 2007, 37(6): 1212-1217.
- [19] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 84.
- [20] 沈珍瑶. 环境影响评价实用教程[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 2007: 94.

Analysis and evaluation of the characteristics of heavy metals contaminating farmland soil around Lantian Smelter

ZHANG Su-juan, XIAO Ling, GUAN Shuai-peng, ZHANG Yao-hua, ZHANG Jun, CHENG Dong-ge
(College of Tourism and Environmental Sciences, Shaanxi Normal University, Xi'an, Shaanxi 710062, China)

Abstract: To understanding the soil pollution of smelting, the spatial distribution characteristics of the heavy metals content in farmland soils around the Lantian Smelter were studied, and the heavy metal pollution level was evaluated with pollution index method, providing a basis for preventing future contamination of heavy metals and remediating soil pollution. The results showed that at horizontal directions the highest content of Pb, Zn, Cu and Cd were up to 1 341.693 mg/kg, 188.877 mg/kg, 251.015 mg/kg and 21.810 mg/kg, and were 3.833, 0.630, 2.510 and 36.349 times that of the national soil environment quality standard (level 2) in the topsoil 100 meters from a smelter, respectively. The content of these four heavy metals in topsoil first rose, then declined, and finally tend to steady with the increasing distance between sampling spot and the smelter. Heavy metal content decreased with soil depth in profile soil, and it decreased significantly in the layers of 0~35 cm, while changed smoothly under 35cm soil layers. In regard to combined pollution index, all the sampling spots in topsoil and profile soil were far over 3, which indicated that this area has been severely polluted.

Keywords: smelter; farmland; heavy metal; distribution law; pollution evaluation

(上接第 264 页)

Analysis of ecoclimate factors affecting cherry yield during planting in Tianshui of Gansu Province

YAO Xiao-ying^{1,2}, YANG Xiao-li³, PU Jin-yong⁴, MA Peng-li⁵, WU Li²

(1. Key Laboratory of Arid Climatic Change and Reducing Disaster of Gansu Province, Key Open Laboratory of Arid Change and Disaster Reduction of CMA, Institute of Arid Meteorology, China Meteorological Administration, Lanzhou, Gansu 730020, China; 2. Tianshui Meteorological Bureau, Tianshui, Gansu 741000, China; 3. Pingliang Meteorological Bureau, Pingliang, Gansu 744000, China; 4. Agro-meteorological Experiment Station of Tianshui, Tianshui, Gansu 741020, China; 5. Lanzhou Regional Climate Center, Lanzhou, Gansu 730020, China)

Abstract: Based on analysis of bio-temperature characteristics and eco-climatic condition of big cherry in Tianshui, Gansu Province, the correlational relationship between meteorological factors and big cherry climate yield were calculated using the statistical method. The result indicates that the average lowest temperature during the first 10 days to the middle ten days in April, extremely lowest temperature in April and the annual precipitation are the most main meteorological factors which affect big cherry growth. According to influencing degree of low temperature freeze injury in spring and spring drought to big cherry climate yield, the effective coefficient is carried out, and the risk of big cherry plating in Tianshui is discussed and estimated. Suggestions for utilizing properly climatic resources and developing big cherry production are also set forward.

Keywords: Tianshui; big cherry; eco-climate; risk of planting