某冶炼厂周边农田土壤重金属复合污染研究

张素娟[1],肖 玲[1],孙 科[2],张耀华[1],关帅朋[1],程冬鸽[1]

(1.陕西师范大学旅游与环境学院 陕西 西安 710062;2.中国飞行试验研究院,陕西 阎良 710089)

摘 要:通过实地采样调查和室内样品分析,研究了蓝田冶炼厂周边农田土壤重金属含量空间分布特征,并运用地积累指数法对该区土壤重金属污染水平进行了评价。结果表明:该区农田土壤已受到了不同程度的重金属污染,水平方向上,距冶炼厂 100m 处的表层土壤污染最重,Pb、Zn、Cu、Cd 含量均严重超标,分别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,0-35cm 范围各层含量变化幅度较大,35cm 以下基本上趋于稳定。从地积累指数来看,表层土壤和剖面土壤各样点的主要污染因子为 Pb 和 Cd,Pb 为中-强度污染,Zn 和 Cu 为中等程度的污染,Cd 已达到强-极严重污染程度。

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**:B **文章编号**:1000-0275(2009)02-0243-05

Study on Characteristic of Heavy Metals Contaminated Farm land Soil around a Smelter

ZHANG Su-juan[1], XIAO Ling[1], SUN Ke[2], ZHANG Yao-hua[1], GUAN Shuai-peng[1], CHENG Dong-ge[1]

(1. College of Tourism and Environmental Sciences, Shaanxi Normal University, Xi'an, Shaanxi 710062, China;
2. Chinese Flight Test Establishment, YanLiang, Shaanxi 710089, China)

Abstract: Based on the analysis, investigation and sampling in the field, the spatial distribution characteristics of the heavy metals contents in farm land soils around the LanTian smelter were studied, and the heavy metal pollution level was evaluated with Geoaccumulation index (I_{geo})method. The results showed that the investigated areas were contaminated by heavy metals of Pb, Zn, Cu and Cd. At horizontal directions, the topsoil 100 meters from smelter was contaminated most seriously, and the highest content of this four heavy metals were 3.833, 0.630, 2.510 and 36.349 times that of the national soil environment quality standard (level 2) , respectively. The contents of this four heavy metals in topsoil first arisen, then declined, and finally tend to steady with the increasing distance between sampling spot and smelter. Heavy metal contents 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 the Index of Geoaccumulation (I_{geo}), the main pollution factors are Pb and Cd for all the sampling spot in topsoil and profile soil, the soil was contaminated moderately to strongly with Pb, moderately with Zn and Cu, and strongly to extremely with Cd.

Key words: smelter; farm land; heavy metals; distribution law; pollution evaluation

近年来,越来越多的土壤受到重金属污染。就世界范围来看, 全世界每年平均排放汞 115 万 t,锰 1500 万 t,铜 340 万 t,铅 500 万 t,镍 100 万 t,据估计, 我国因重金属污染的耕地面积已达到 2000 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 1000 多万 t,另外还有 1200 万 t 粮食重金属超标,二者的直接经济损失达 200 多亿元[1]。

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, 致使周边土壤受到不同程度的污染。关于冶炼活动造成的重金属污染问题在国内外曾多次被报道。湖南株洲某铅锌冶炼厂周围农田表层土壤中 Cd、Hg、As、Cu、Pb、Cr 和 Zn 含量分别为 13.576mg/kg、0.597mg/kg、20.400mg/kg、64.714 mg/kg、250.841 mg/kg、158.370 mg/kg 和 472.958 mg/kg[2]。杨洪英等[3]研究发现辽宁某冶炼厂铜生产区土壤中 Cu 总量分别约是土壤对照值、辽宁省土壤背景值、全国土壤背景值的 221 倍、575 倍、748 倍,铜污染相当严重。Li 和 Thomton[4,5]在波兰南部布拉瓦约一个铅锌厂周围的土壤中检测出很高的铅、锌和镉含量,分别为 42-3570mg/kg、234-12400mg/kg、2-73.2mg/kg;在对英国中部的德贝郡一铅锌冶炼厂的研究中, 发现这三种重金属的含量分别达到 1450 -106000mg/kg、38 -4080mg/kg、0.5 -52.7mg/kg。因此, 矿冶区及其周围土壤的重金属污染状况调研与修复是十分必要的。

本文对陕西省蓝田冶炼厂周边农田土壤重金属复合污染的空间分布状况进行了研究, 并运用单项

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。

收稿日期:2008-09-17;**修回日期**:2009-01-13

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，对指导冶炼厂周边地区重金属污染土壤的安全利用和生态修复具有重要意义。

1 研究区概况

蓝田县位于陕西省秦岭北麓、关中平原东南部，北纬 33°50′–34°19′，东经 109°07′–109°49′，是西安市郊县之一，距市区 35km，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 64km，南北宽 55km，海拔 418–2449m，总面积 1969km^2，辖 7 镇 22 乡，519 个行政村，2477 个村民小组，总人口 61 万。

蓝田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，十余年一直从事粗铅生产，年生产粗铅 2000t 左右。2007 年 2 月，由于陈沟岸村儿童铅中毒事件被责令停产。

2 材料与方法

2.1 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、1000、1500m 处的扇形区域进行采样（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 1000g 样品）标注为 1—30 号土样，土样均为 0—20cm 的表层新鲜土样；另外，在 400m 处挖一个 1m×1.5m×0.5m 的土坑，向阳一面作为观察面，然后分别于距土壤表面 5、10、15、20、25、30、35、40、45 和 50cm 处附近采集土壤样品（自下而上采，以避免上层对下层土壤的污染），标号为 P_1–P_{10}。

采回的样品风干后用四分法分成 2 份，1 份研磨至全部通过 18 目筛，用于土壤物理性质和 pH 值等指标的测定；1 份过 200 目筛，供土壤重金属全量和土壤烧失量的测定。

2.2 测试方法

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，标准缓冲溶液的浓度分别为 pH=4.003，pH=6.865，pH=9.080，水土比为 2.5∶1；土壤粒度采用英国 Malvem 公司生产的 Maste–sizer 激光粒度仪测定；土壤有机质含量采用丘林法测定。土壤样品采用 HNO_3–$HClO_4$–HF 混酸法消解，消化液过滤定容后，用火焰原子吸收分光光度法测定 Pb、Zn、Cu、Cd 四种重金属的含量。

2.3 质量控制

采样过程中，每个样点采 3 个样，且每个样品都由 5–8 个子样混合均匀、重复运用四分法取 1kg 左右；测定时，每批样品每个项目均做 20%的平行样，并设试剂空白、样品空白和过程空白，且平行双样测定结果的误差均控制在允许的误差范围内。

2.4 土壤中重金属污染水平评价方法

评价重金属污染，除了必须考虑人为污染因素、环境地球化学背景值外，还要考虑到由于自然成岩作用可能会引起背景值变动的因素。地积累指数法注意到了此因素，弥补了其他评价方法的不足[6]，故本研究采用此方法。地积累指数（I_{geo}）法[7]是德国海堡大学沉积物研究所科学家 Muller 于 1969 年提出的，该指数是研究水环境沉积物中重金属污染程度的定量指标，在欧洲被广泛采用，近年来被国内外的学者专家广泛用于人为活动产生的重金属对土壤污染的评价[8,9]，其计算公式如下：

$$I_{geo}=\log_2[C_n/(k\times B_n)]$$

式中，C_n 为样品中元素 n 的浓度；B_n 为沉积物中该元素的地球化学背景值，有时也采用当地无污染区该元素含量作为背景值；k 为考虑各地岩石差异可能会引起背景值变动而取的系数（一般取值为 1.5），污染指数分级见表 1。

表 1 Muller 污染指数分级

分级	I_{geo}						
	≤0	0–1	1–2	2–3	3–4	4–5	5–10
	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无污染	轻–中等污染	中等污染	中–强污染	强污染	强–极严重污染	极严重污染

3 结果与分析

3.1 表层土壤重金属空间分布

3.1.1 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 2。由表可见，各采样点土壤的基本性质差别不大。pH 值的范围为 7.97–8.28，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，达 90%以上，按照我国土壤质地分类标准[10]，属于重粘土。

3.1.2 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 1 所示：供试土壤中铅含量的变化范围是 79.260–1341.693mg/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 100m 处含量最高，是国家土壤环境质量二级标准[10](pH>7.5,Pb≤350.00mg/kg)的 3.833 倍,600m 以外的区域土壤 Pb 含量基本稳定,铅污染逐渐消失。

表 2　表层土壤基本性质(n=30)

土壤性质	pH 值	有机质(%)	粒度(%)		
			粘粒	粗粉粒	砂粒
范围	7.97–8.28	1.05–1.44	40.613–48.360	48.166–53.804	3.114–6.870
平均值	8.09	1.24	43.55	51.44	5.02

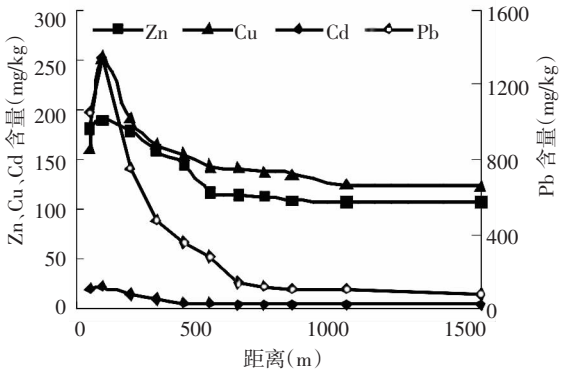


图 1　表层土壤重金属含量分布规律

Zn、Cu、Cd 含量的变化规律和 Pb 相似,都是在 100m 处含量最高,分别是国家土壤环境质量二级标准 (pH >7.5,Zn ≤300.00mg/kg;Cu ≤100.00mg/kg;Cd≤0.60mg/kg) 的 0.630、2.510、36.349 倍,600m 以外含量都趋于稳定,但至 1500m 处 Cu 和 Cd 的含量分别为 123.528mg/kg、3.189mg/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 1 显示，土壤中四种重金属的含量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 100m 处的黄土台塬上，污染最严重的区域均分布在 50–400m 范围内,600–1500m 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。

3.2 重金属在土壤剖面中的空间分布

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

3.2.1 剖面土壤的基本性质　剖面土壤的基本理化性质见表 3。土壤 pH 值在 8.16–8.34 之间,偏碱性,有机质含量较高,平均值为 1.02%,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,并随土层增深,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 3　剖面土壤基本理化性质(n=10)

土壤性质	pH 值	含水率%	容重 g/cm³	烧失量%	粒度%		
					粘粒	粗粉粒	砂粒
范围	8.16–8.34	10.54–14.55	0.95–1.12	0.94–1.07	40.53–46.99	49.60–54.09	3.20–5.80
平均值	8.22	12.32	1.06	1.02	43.33	52.43	4.23

3.2.2 剖面土壤中重金属的含量分布特征　研究区域内距烟囱 400m 处的剖面上,Pb、Zn、Cu、Cd 四种重金属在土壤垂直方向上的分布规律如图 2 所示。

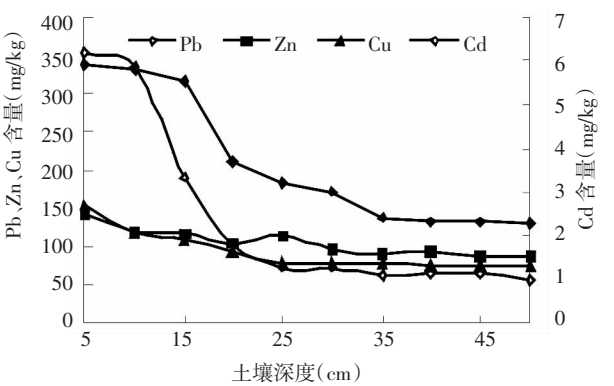


图 2　土壤重金属含量垂直分布规律

(1) 供试土壤中 Pb 含量在 57.270–354.255mg/kg 之间,铅污染主要存在于 0–10cm 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)。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(0–10cm)再快速下降(10–25cm)最后趋于稳定(25–50cm)的分布趋势。

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

(3) 土壤中 Cu 含量变化范围为 64.674–154.626mg/kg,随着土壤深度的增加,Cu 含量先缓慢递减(0–15cm),后快速下降(15–25cm),最后基本上趋于稳定 (25–50cm),20cm 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≤100.00mg/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 2.309–5.894mg/kg，其在垂直方向上的变化规律和 Cu 基本相似，先缓慢递减（0–15cm），后快速下降（15–20cm），然后再缓慢下降（20–35cm），最后基本上趋于稳定（35–50cm），但 50cm 处其最低值 2.309mg/kg 仍然高达国家土壤环境质量二级标准 0.60mg/kg 的 5.316 倍，整个剖面 0–50cm 的土壤中均存在污染。

3.3 土壤重金属污染水平评价

为了进一步研究该区农田土壤的重金属污染程度，以及人为活动尤其是该区粗铅冶炼对重金属污染的影响，以西安市土壤元素背景值[11]为参比标准，运用地积累指数法，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。

3.3.1 *表层土壤重金属污染水平评价* 结合样点实测数据和西安市土壤元素背景值，根据地积累指数计算公式求算各样点地积累污染指数（见表 4）。

表 4 表层土壤地积累指数

距离(m)	I_{geo}			
	Pb	Zn	Cu	Cd
50	4.18	1.96	2.05	5.48
100	4.53	2.01	2.69	5.66
200	3.69	1.94	2.29	5.07
300	3.01	1.77	2.08	4.63
400	2.60	1.63	1.99	3.78
500	2.28	1.32	1.87	3.62
600	1.30	1.29	1.85	3.46
700	0.96	1.27	1.81	3.48
800	0.88	1.22	1.79	3.47
1000	0.82	1.20	1.68	2.98
1500	0.45	1.19	1.66	2.89
平均值	2.25	1.53	1.98	4.05

按照表 1 中污染指数分级标准，就研究区域各元素的平均地积累指数来看，Pb 的平均值为 2.25，属于中–强程度的污染，Zn 和 Cu 的地积累指数平均值分别为 1.53、1.98，为中等程度的污染，而 Cd 污染指数的平均值达到了 4.05，构成了该区域强–极严重的 Cd 污染。然而，从距冶炼厂不同距离各样点的地积累指数来看，各样点各元素又有所不同，200m 范围内，Pb 的地积累指数值介于 4 和 5 之间，污染程度属于强–极严重污染，200–400m 范围属于强度污染，400–600m 为中–强程度的污染，600m 以外为轻–中等污染；在整个研究范围内，Zn 的地积累指数均介于 1 和 2 之间，都属于中等程度的污染；在 400m 以内，Cu 的积累指数 $2<I_{geo}<3$，为中–强程度污染，400m 以外为中等污染程度；而在 300m 范围内，Cd 的地积累指数都超过了 5，为极严重污染，其他样点污染指数范围为 2.89–4.63，都达到了中–强乃至强污染。

3.3.2 *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 3 可看出，从不同深度各元素的地积累指数来看，Pb 的中强度污染范围在 0–15cm 的表层土壤，15cm 以下为轻度铅污染至无污染；Zn 和 Cu 的污染规律类似，都是 30cm 以上属于中等污染程度，30cm 以下为轻–中等污染；而 Cd 在整个剖面上各层土壤中的污染程度都很重，20cm 以上的表层土壤中，Cd 的地积累指数都在 3–4 之间，为强污染，20cm 以下的土层也受到了中–强度 Cd 污染。就各层平均积累指数来看，不同深度污染程度不尽相同，

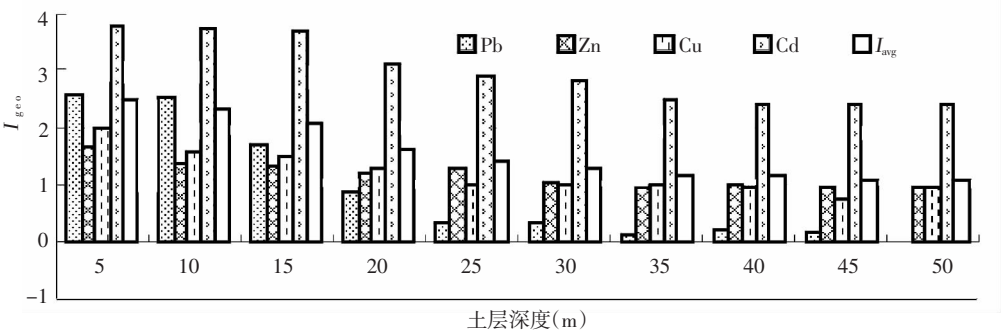


图 3 剖面土壤地积累指数

表层污染最重，随深度增加污染程度逐渐降低，15cm 以上的土层，各元素地积累指数的平均值 I_{avg} 介于 2 和 3 之间，属于中–强度污染，15cm 以下至 50cm 深度，地积累指数平均值 I_{avg} 的范围为 1.062–1.601，属于中等污染程度。可见，该区域土壤污染非常严重，且不只是在表层，已经向深层土壤迁移，这与当地儿童铅中毒事件、农作物长势不旺、严重减产等状况相符。

4 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:

4.1 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 50–200m 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 0–400m,Cu 和 Cd 在整个研究区均超过了国家二级标准。

4.2 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 0–10cm 的表层土壤中,Cu 和 Cd 污染贯穿整个剖面。

4.3 从研究区内各样点的地积累指数来看,该区表层土壤和剖面土壤的主要污染因子都是 Pb 和 Cd,Cu 和 Zn 为次要污染因子。水平方向上,距冶炼厂 400m 范围内污染最为严重,其中,Pb 和 Cd 达强度乃至极严重污染程度;垂直方向上,污染主要集中在 20cm 以上的表层土壤。

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].中国环境科学研究院,2007.

[2] 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.

[3] 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.

[4] Li X D, Thornton I. Multi–element contamination in soil and plant in the old mining area. U.K. Applied Geochemistry, 1993, S2:51–56.

[5] Li X D, Thornton I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. Applied Geochemistry, 2001, 16:1693–1706.

[6] 周秀艳, 王恩德. 辽东湾潮间带底质重金属污染地累积指数评价[J]. 安全与环境学报, 2004, 4(2):22–24.

[7] 彭 景, 李泽琴, 侯家渝. 地积累指数法及生态危害指数评价法在土壤重金属污染中的应用及探讨 [J]. 广东微量元素科学, 2007, 14(8): 13–17.

[8] Loska K. Metal Contamination of Farming Soils Affected by Industry [J]. Environment International, 2004, 30: 159–165.

[9] 胡恭任, 于瑞莲. 应用地积累指数法和富集因子法评价 324 国道塘头段两侧土壤的重金属污染 [J]. 中国矿业,2008,17(4): 47–51.

[10] 陈怀满 主编. 环境土壤学[M]. 北京:科学出版社, 2005: 84.

[11] 陈 敏, 梅凡民, 朱海波. 西安市郊区农业土壤中重金属污染状况研究[J].纺织高校基础科学学报, 2007, 20(1): 88–91.

(上接第 242 页)

各处理对土壤的污染程度都属于轻度污染。

参考文献:

[1] Muhamad A T. Agricultural ecological evaluation about the effects of municipal sludge on the biome in farm[D]. Moscow, 2001, 150–180.

[2] Deiana S, Gersa C, Manunza B, et al. Analytical and spectroscopic characterization of humic asids extracted from sewage sludge manure and worm compost [J]. Soil Science, 1990, 150(1): 14–18.

[3] Kasatikov V A, Orlov D C, Amosova Y M. Effects of municipal sludge on the humic acids' structure characterictics in meadow podzol soil[D]. Kashan, 1991, 209–212.

[4] Otabyng A, Ykimenko O C, Cadovnikova L K. Effects of municipal sludge on the elements absorptivity grown in hydrophic cultivation[J]. Agricultural Chemistry, 2001, 2:55–60.

[5] Doroshkeviq C G, Ubugunov L L, Mangatavi C D, et al. Effects of organic and inorganic fertilizer mainly composed with municipal sludge on the yeild and quality of tomato [J]. Agriculture Chemistry, 2002, 8: 41–48.

[6] Caharenko A V. Utilization of organic living and industrial waste in modern agriculture. International Conference on the ecological–technological question about the utilization of organic and inorganic fertilizermainly composed with municipal sludge and solid waste [R]. Vladimir 2004, 3–5.

[7] Bokrovski C V, Kasatikov V A. Application of municipal sludge in agriculture[M]. Moscow, Agriculture Press, 1987, 53–59.

[8] Kasatikov V A. Ecological characteristics and optimization of fertilizer application mainly composed with peat and municipal sludge [D]. Vladimir, 1988, 520–563.

[9] Kasatikov V A, Ixikov A Y, Qiernikov V A, et al. Effects of municipal sludge modifier on the heavy metal transfer in meadow podzol soil [J]. Journal of Moscow Agromic Institute, 2003, 1: 33–43.