

不同行业污染土壤重金属污染特征比较研究^①

雷国建^{1,2}, 刘千钧¹, 陈志良^{2*}, 彭晓春², 张越男², 丁琮², 赵述华²

(1 广东工业大学, 广州 510006; 2 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655)

摘要:以塑料、化工、火电、养殖行业污染土壤为研究对象,通过对土壤中重金属的总量和化学形态进行分析,比较了这4种行业土壤重金属的污染特征。结果表明,这些行业土壤中重金属含量均高于该地背景值,部分指标超出了国家标准规定的土壤环境质量二级标准值,各行业土壤重金属内梅罗综合污染指数从大到小依次是化工行业1.74、火电行业1.40、塑料行业1.39、养殖行业0.82。按照土壤综合污染分级标准,塑料行业、化工行业、火电行业污染等级已达到轻污染,养殖行业处于警戒级。对土壤中重金属的有效态研究发现,4种行业土壤中重金属有效态含量差异较大,土壤重金属有效态含量主要受重金属的全量、土壤pH及有机质影响,还与各行业排放污染物中重金属的排放特征、原始形式有关。

关键词:土壤重金属; 污染特征; 涉重行业

中图分类号:X53

随着经济的飞速发展和工业化进程的加速,土壤重金属污染日益严重,已经成为一个世界性的环境问题。土壤中重金属具有移动性差、滞留时间长、不能被微生物降解的特点,治理和恢复的难度大^[1]。土壤重金属污染特征具有一定的功能性,管东生等^[2]、吴新民等^[3]分别报道了广州、南京城市土壤重金属污染程度及特征因城区土地功能不同而存在差异。重金属污染特征与城区土地功能有关,微观上,相同城区功能的土地如工业用地所属行业不同,土壤中重金属污染来源和污染方式不同,造成土壤污染程度、重金属形态各不相同。朱岗辉等^[4]发现各类工业场地因生产原料、工艺流程、环保设施及环境条件等不同,其污染特征各异,分析了焦电、煤矿和冶炼3类工业场地土壤中重金属和PAHs复合污染特征及风险评价,并指出探明各类型工业企业场地土壤污染特征,可为场地环境管理提供科学依据。因此研究不同行业的土壤重金属污染特征对其今后污染场地的分类与管理具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 土壤的采集

供试土壤取自广州某区华南塑料厂、殷田化工厂、珠江电厂、养殖示范区。每个厂区根据地形状况

采取6~8个土样,将所有点位土壤混匀,四分法将多余的土壤弃去,最终得到一份土样。土壤样品在实验室自然风干,然后在60℃下干燥至恒重,去除样品中贝壳、杂草、沙粒等杂物,用玛瑙研钵研磨后,过100目尼龙筛,保存于干燥洁净的玻璃瓶中,备用。

1.2 试剂与仪器

试剂:HF、HClO₄、HNO₃、CaCl₂、HAc、NH₂OH·HCl、H₂O₂,均为优级纯。

仪器:AA800型原子吸收分光光度计(美国PE公司生产)、AFS-2201型原子荧光光度计(北京海光仪器公司)、ETHOS-A微波消解仪(意大利Mile-stone公司生产)、CR21GIII型低温高速离心机(日本日立公司生产)和INNOVA43R型恒温摇床(美国NBS公司生产)。

1.3 分析方法

1.3.1 土壤pH与有机质的测定 土壤pH采用电位法^[5]测定,土壤有机质含量采用重铬酸钾氧化法^[6]测定。

1.3.2 土壤中重金属总量测定 HNO₃-HF-HClO₄法^[7]:分别称取0.200g供试土壤样品和土壤标准样品于微波消解罐中,用少量水润湿后加入6mlHNO₃和2mlHF,按照一定升温程序(20min内升温至200℃,保持15min后降温)进行消解,冷却后将消解罐置于200℃电热板上,加热过程中驱赶白烟,至

基金项目:国家环保公益项目(201109024, 201309003)和国家高技术研究发展计划(863计划)项目(SQ2009AA06XK1482462)资助。

* 通讯作者(chenzhilian@scies.org)

作者简介:雷国建(1989—),男,湖南邵阳人,硕士研究生,主要从事重金属污染场地修复研究。E-mail:lguojian_gdut@163.com

内容物呈黏稠状时取下消解罐，稍冷却后经滤纸过滤，并全部转移至 50 ml 容量瓶中，完全冷却后定容至标线，摇匀，用 AA800 型原子吸收分光光度计测定重金属全量。

As、Hg 测定：准确称取经风干、粉碎过筛(100 目)的土壤样品 0.10 g 于处理好的微波消解罐中。滴加水湿润，加入王水 3.0 ml，加紧盖后冷消化 30 min，再于微波炉中先消解 1 min，冷却 1 min 后再消解 3 min，取出冷却，转移至 10 ml 具塞比色试管，加入硫脲溶液-抗坏血酸混合溶液 2.0 ml，去离子水定容、摇匀，静置取上清液待测。AFS-2201 型原子荧光光度计测定。

1.3.3 土壤中重金属形态分析 BCR 改进法^[8] 准确称取 1.000 g 表层土壤样品置于聚丙烯塑料具塞离心试管中，按以下步骤平行分级提取：水溶态：0.01 mol/L CaCl₂ 溶液；醋酸可提取态：0.11 mol/L HAc 溶液；可还原提取态：0.1 mol/L NH₂OH·HCl(用 HNO₃ 调 pH = 3.0)；可氧化提取态：30%(质量分数)H₂O₂ 溶液，水浴加热至(85±2)℃，冷却后加入 1 mol/L HAc 溶液(用 HNO₃，调 pH = 2.0)提取；残渣态：HF-HClO₄-HNO₃，湿法消解。

1.3.4 数据处理方法 采用 SPSS 统计分析软件对数据进行回归分析，并进行差异显著性检验。

2 结果与讨论

2.1 四种行业污染土壤中重金属的来源、污染方式比较

企业所属行业不同，其土壤中的重金属来源、污染方式不同。殷田化工厂主要生产旭化成干膜、酸性电镀铜光剂等 PCB 和 FPC 耗材，属化工行业；酸性电镀铜光剂的生产使用了大量的 CuSO₄^[9]，在原料运输及生产过程中造成物料的流失从而污染土壤，主要重金属污染物为 Cu，主要形式为 CuSO₄。华南塑料厂主要生产塑料板材、PVC 管等，属塑料行业；研究表明塑料中不同程度地含 Pb 等重金属，而回收的塑料原料在破碎、高温熔融及成品切割时会产生含重

金属的粉尘和废气，这些粉尘和废气中的重金属通过自然沉降或降雨最终进入土壤，主要重金属污染物为 Pb，主要存在于铅盐稳定剂中。珠江电厂为火力发电，属火电行业；火电厂的重金属污染主要来自燃煤，经锅炉高温燃烧，一部分易挥发的重金属，如 Hg、Pb、Zn、Ni、Cd、Cu 等易气化挥发进入烟气，然后随粉煤灰颗粒一起向烟囱迁移并逐渐降温，被粉煤灰颗粒吸附，再经冲灰渣水排至贮灰场^[10]，其土壤重金属的主要来源是未收集到或未除尽的粉煤灰及贮灰场的扬尘。Senior 等^[11]指出，燃煤电站中 Hg 的排放形式主要为 HgCl₂(g)和单质气态汞，二者只有 HgCl₂(g)的一部分被飞灰颗粒吸收形成颗粒态汞，且由于火电厂烟气排放点较高，气态比颗粒态更难沉降，对排放点正下方的污染有限。付亚宁^[12]发现，电厂周围土壤中 Cu 和 Zn 的含量分布受电厂影响较大；火电厂主要重金属污染物为 Cu 和 Zn，主要形式为重金属氧化物、硫化物和氯化物。养殖场主要饲养的家畜是猪，属养殖行业，Cu 元素在饲料中是必需添加的微量元素之一；目前，在猪饲粮中添加高剂量 Cu 已在畜牧业生产中得到广泛的认可和应用^[13]。但关受江等^[14]报道，在饲粮含 Cu 150、200、250 和 300 mg/kg 的水平下，猪通过粪便每日排出的 Cu 分别占食入量的 98.95%、97.86%、87.30% 和 96.06%。可见，其土壤重金属的主要来源是未完全收集的猪的排泄物，主要重金属污染物为 Cu，主要形式 CuCl₂、CuSO₄。

2.2 四种行业污染土壤中重金属全量与污染程度比较

4 种行业污染土壤中重金属全量如表 1 所示，数据表明：4 种行业土壤中重金属含量高于该地背景值，均受到了不同程度的重金属污染，化工厂土壤中的 Cu，塑料厂土壤中的 Zn、Pb、Cu，火电厂的 Ni、Cu、As，养殖场的 Cu 都超过国家标准规定的土壤环境质量二级标准值。土壤中 Zn、Pb、Ni、Cu、Cr、As、Hg 含量最高的行业分别为塑料行业、塑料行业、火电行业、化工行业、火电行业、火电行业、火电行业。

表 1 供试土壤重金属全量
Table 1 Total contents of heavy metals in tested soils

采样点	pH	有机质含量	重金属全量(mg/kg)						
			Zn	Pb	Ni	Cu	Cr	As	Hg
殷田化工厂	6.32	1.58	176.13	118.94	34.05	116.78	67.49	5.03	0.03
华南塑料厂	6.19	2.72	360.29	368.78	20.16	64.95	37.07	9.68	0.03
珠江电厂	4.81	2.92	119.97	46.94	45.40	89.05	94.84	46.72	0.16
养殖示范区	6.48	3.21	103.64	31.02	29.69	50.29	66.64	30.41	0.10

4 种行业污染土壤中同种重金属含量差异较大 , 如华南塑料厂土壤含 Pb 达 368.78 mg/kg , 而养殖示范区含 Pb 仅有 31.02 mg/kg , 但各行业污染较重的重金属种类与其主要污染物基本吻合 , 这说明行业间同种重金属含量差异主要是由于土壤上承载的行业不同 , 接收的污染物中重金属含量存在很大差异造成的。

以《土壤环境质量标准》(GB15618-1995) 的二级标准为参照标准 , 计算了 4 种行业表层污染土壤各重金属的单因子污染指数值及内梅罗综合指数 , 计算统计分析结果见表 2。4 种行业土壤中各重金属根据重金属单项污染指数从大到小依次是 Zn : 塑料行业 1.80>化工行业 0.88>火电行业 0.60>养殖行业 0.52 ;

Pb 塑料行业 1.48>化工行业 0.48>火电行业 0.19>养殖行业 0.12 ; Ni : 火电行业 1.14 > 化工行业 0.85>养殖行业 0.74>塑料行业 0.50 ; Cu : 化工行业 2.34>火电行业 1.78>塑料行业 1.30>养殖行业 1.01 ; Cr : 火电行业 0.63>化工行业 0.45>养殖行业 0.44>塑料行业 0.25 ; As : 火电行业 1.17>养殖行业 0.76>塑料行业 0.24>化工行业 0.13 ; Hg : 火电行业 0.53>养殖行业 0.33>化工行业 0.10>塑料行业 0.08。各行业土壤重金属内梅罗综合指数从大到小依次是化工行业 1.74>火电行业 1.40 > 塑料行业 1.39>养殖行业 0.82 , 按照土壤综合污染分级标准 , 塑料行业、化工行业、火电行业污染等级已达到轻污染 , 养殖行业处于警戒级。

表 2 供试土壤重金属污染评价
Table 2 Contamination assessment of heavy metals in tested soils

采样点	单因子污染指数							平均值	内梅罗综合指数
	Zn	Pb	Ni	Cu	Cr	As	Hg		
殷田化工厂	0.88	0.48	0.85	2.34	0.45	0.13	0.10	0.75	1.74
华南塑料厂	1.80	1.48	0.50	1.30	0.25	0.24	0.08	0.81	1.39
珠江电厂	0.60	0.19	1.14	1.78	0.63	1.17	0.53	0.86	1.40
养殖示范区	0.52	0.12	0.74	1.01	0.44	0.76	0.33	0.56	0.82

可以看出 , 4 种行业综合污染以养殖行业最轻 , 化工行业污染最重。塑料厂、电厂虽然单因子污染指数平均值高于化工厂 , 但内梅罗指数综合指数却低于化工厂 , 这是由于内梅罗指数综合指数法是兼顾极值或突出最大值的计权型多因子环境质量评价方法^[15] , 而化工厂 Cu 的单因子污染指数高达 2.34。

2.3 四种行业污染土壤中重金属有效态含量分析

4 种行业污染土壤中重金属有效态含量如表 3 所示 Zn 的有效态含量在 23.77 ~ 71.49 mg/kg 之间 ,

含量由高到低依次为 : 塑料行业>火电行业>养殖行业>化工行业 ; Pb 的有效态含量在 16.17 ~ 148.55 mg/kg 之间 , 含量由高到低依次为 : 塑料行业>化工行业>火电行业>养殖行业 ; Ni 的有效态含量在 0.93 ~ 14.55 mg/kg 之间 , 含量由高到低依次为 : 火电行业>养殖行业>化工行业>塑料行业 ; Cu 的有效态含量在 15.77 ~ 27.85 mg/kg 之间 , 含量由高到低依次为 : 化工行业>养殖行业>塑料行业>火电行业 ; Cr 的有效态含量在 5.23 ~ 27.05 mg/kg 之间 , 含量由高到低依次为 : 火电行业>养殖行业>化工行业>塑料行业。

表 3 供试土壤中重金属有效态含量
Table 3 Contents of available form of heavy metals in test soils

采样点	重金属有效态含量(mg/kg)				
	Zn	Pb	Ni	Cu	Cr
殷田化工厂	23.77	47.59	2.84	27.85	6.32
华南塑料厂	71.49	148.55	0.93	22.05	5.23
珠江电厂	38.19	19.79	14.55	15.77	27.05
养殖示范区	37.30	16.17	4.51	22.72	11.10

从土壤有效态含量可知 , 不同行业污染的土壤中重金属有效态含量存在较大差异 , 其高低排序无明显规律 , 各重金属有效态含量高低排序与总量的高低排序也存在差异 , 如养殖行业土壤中重金属总量普遍偏

低 , 而重金属有效态含量都较高 , 说明重金属有效态含量除了土壤重金属的总量外可能还受其他因素影响^[16]。丁炳红等^[17]指出重金属有效态含量还与有机质、pH、氧化还原点位等有关。

2.4 四种行业重金属有效态含量与总量、pH、有机质之间的关系

使用 SPSS 对 4 种行业土壤有机质含量与重金属有效态所占比例之间的线性回归关系进行分析得出两者之间的回归关系, 如表 4 所示。

表 4 土壤重金属总量、pH、有机质与重金属有效态含量之间的线性回归关系

Table 4 Linear regressions between total contents and available contents of heavy metals, pH and organic matter

重金属	显著相关性系数 P		
	总量	pH	有机质
Zn	0.170	0.953	0.585
Pb	0.005**	0.725	0.877
Ni	0.099	0.078	0.658
Cu	0.684	0.154	0.291
Cr	0.131	0.081	0.572

注 : ** 表示相关性达到 $P<0.01$ 显著水平。

重金属的生物有效性大小不仅与元素本身性质和含量有关, 还受到土壤性质、组成、环境以及人类活动等影响^[18]。由表 4 可以看出, 四种行业土壤中 Pb 与总量极显著相关; Ni 与 pH、总量, Cu 与 pH, Cr 与 pH、总量有一定的相关性, 但相关性不显著。总体上看: 影响土壤中重金属有效态含量最主要的因素是重金属的全量, 其次是 pH, 最后是有机质。

2.5 四种行业重金属有效态含量其他影响因素

养殖行业土壤中的重金属总量较低, 但有效态含量却很高, 如 Cu 仅为 50.29 mg/kg, 为 4 个行业中最高的, 但其 Cu 的有效态含量达 22.72 mg/kg, 仅次于化工厂, 这与养殖场重金属污染物是随着含丰富的有机物及微生物的畜禽粪便进入土壤有关。土壤中的某些生物等能提高土壤中重金属的生物有效性, 陈素华等^[19]、郭学军等^[20]报道了部分微生物尤其是与植物根系伴生真菌类能提高土壤中重金属的有效性。而蚯蚓粪中 DTPA-Pb、Zn 的含量更是可达全量的 50% 以上^[21]。火电厂有效态含量较高与重金属受过高温以及附着在细小的粉煤灰有关, 研究表明, Cd 和 Pb 碳酸盐态、铁锰结合态及有机结合态受粒径分布的影响显著; Ni 和 Cu 形态含量受粒径分布影响较大; Zn 和 Cr 形态含量在各粒径级别中分布较为均匀, 受粒径分布影响相对较小^[22]。此外, 不论重金属在进入土壤之前是何种形态, 进入土壤后都会与土壤中有机态和无机态等组分持续发生作用, 如溶解-沉淀、吸附-解吸、络合-离解、氧化-还原作用等, 从而产生空间位置的迁移及存在形态的转化^[23], 这种迁移和转化要经过很长时间才能达到相对平衡, 这说明重金

属排放的原始形式对重金属在污染源未切断的土壤中的形态存在一定影响, 这在排放较强活性重金属的养殖行业土壤中重金属的低总量和高有效态含量、排放较弱活性重金属的塑料行业土壤中重金属的 Ni、Cu、Cr 有效态含量较低中得到了印证。

3 结论

(1) 塑料、化工、火电、养殖行业因其产品、生产工艺、运营模式各不相同, 其土壤中重金属的来源、接收的主要重金属污染物种类和形式存在差异。

(2) 塑料、化工、火电、养殖行业对土壤都存在重金属污染且污染的程度各不相同, 各行业土壤重金属综合污染指数从大到小依次是化工行业 1.74、火电行业 1.40、塑料行业 1.39、养殖行业 0.82。按照土壤综合污染分级标准, 塑料行业、化工行业、火电行业污染等级已达到轻污染, 养殖行业处于警戒级。

(3) 塑料、化工、火电、养殖行业土壤中重金属总量主要受各行业污染物中重金属含量的影响, 土壤中重金属有效态含量主要受重金属总量、土壤 pH、有机质含量影响, 还与各行业排放污染物中重金属的排放特征、原始形式有关。

参考文献 :

- [1] 崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报, 2004, 35(3): 366–370
- [2] 管东生, 陈玉娟, 阮国标. 广州城市及近郊土壤重金属含量特征及人类活动的影响[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2001, 40(4): 93–96
- [3] 吴新民, 李恋卿, 潘根兴, 居玉芬, 姜海洋. 南京市不同功能城区土壤中重金属 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的污染特征[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 105–111
- [4] 朱岗辉, 孙璐, 廖晓勇, 阎秀兰, 周立祥. 郴州工业场地重金属和 PAHs 复合污染特征及风险评价[J]. 地理研究, 2012, 31(5): 831–839
- [5] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业行业标准 (NY/T1121.2-2006, 土壤 pH 的测定)[S]. 北京: 中国农业出版社, 2006
- [6] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业行业标准 (NY/T1121.2-2006, 土壤有机质的测定)[S]. 北京: 中国农业出版社, 2006
- [7] 甘文君, 何跃, 张孝飞, 单艳红, 郑丽萍, 林玉锁. 电镀厂污染土壤重金属形态及淋洗去除效果[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(1): 82–87
- [8] 冯素萍, 刘慎坦, 杜伟, 郭波, 赵祥峰, 刘海彬. 利用 BCR 改进法和 Tessier 修正法提取不同类型土壤中 Cu、Zn、Fe、Mn 的对比研究[J]. 分析测试学报, 2009, 28(3): 297–300
- [9] 陈少华, 曹林峰. 硫酸盐镀铜光亮剂的改进研究[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(12): 30–32
- [10] 尹连庆, 关新玉. 电厂燃煤过程中重金属污染及其控制技术研究[J]. 电力环境保护, 2005, 21(3): 31–34

- [11] Senior CL, Sarofim AF, Zeng TF, Helble JJ, Mamani-Paco R. Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants[J]. Flue processing technology, 2000, 630: 197–213
- [12] 付亚宁. 宁夏火电厂周围土壤重金属空间分布与污染评价研究(硕士学位论文) [D]. 北京: 北京林业大学, 2010: 1–54
- [13] 敖子强, 熊继海, 王顺发, 吴永明, 桂双林. 畜禽养殖废弃物重金属铜的污染治理及循环利用[J]. 广东农业科学, 2011(17): 127–129
- [14] 关受江, 田有庆, 胡明照. 高铜添加剂对猪生长和屠体的影响[J]. 动物营养学报, 1995, 7(3): 64
- [15] 张江华, 赵阿宁, 王仲复, 柯海玲, 陈华清. 内梅罗指数和地质累积指数在土壤重金属评价中的差异探讨——以小秦岭金矿带为例[J]. 黄金, 2010, 31(8): 43–46
- [16] 李福燕, 李许明, 吴鹏飞, 陈柳燕, 郭彬, 漆智平. 海南省农用地土壤重金属含量与土壤有机质及 pH 的相关性[J]. 土壤, 2009, 41(1): 49–53
- [17] 丁炳红, 俞巧钢, 叶静, 符建荣. 土壤重金属有效性影响因素及其防治对策[J]. 浙江农业科学, 2012(5): 729–732
- [18] Zeng FR, Shafaqat A, Zhang HT, Ouyang YN, Qiu BY, Wu FB, Zhang GP. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. Environmental Pollution, 2011, 159: 84–91
- [19] 陈素华, 孙铁珩, 周启星, 吴国平. 微生物与重金属间的相互作用及其应用研究[J]. 应用生态学报, 2002, 13(2): 239–242
- [20] 郭学军, 黄巧云, 赵振华, 陈雯莉. 微生物对土壤环境中重金属活性的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2002, 8(1): 105–110
- [21] 朱宇恩. 蚯蚓对土壤中有效态 Pb、Zn 含量的影响及其机理研究(硕士学位论文) [D]. 山东: 山东师范大学, 2005: 1–65
- [22] 常静, 刘敏, 李先华, 林啸, 王丽丽, 高磊. 上海城市地表灰尘重金属污染粒级效应与生物有效性[J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3 489–3 495
- [23] 魏树和, 周启星. 重金属污染土壤植物修复基本原理及强化措施探讨[J]. 生态学杂志, 2004, 23(1): 65–72

Comparative Study on Characters of Soil Heavy Metal Pollution in Different Industries

LEI Guo-jian^{1,2}, LIU Qian-jun¹, CHEN Zhi-liang^{2*}, PENG Xiao-chun²,
ZHANG Yue-nan², DING Cong², ZHAO Shu-hua²

(1 *Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*; 2 *South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou 510655, China*)

Abstract: This study was conducted to compare the total contents and chemical forms of heavy metals in soils from different industries such as plastics, chemical, heat-engine plant and breeding. The results showed that soil heavy metal contents of these industries were higher than that of local background content, and some indicators exceeded the national recommended Environmental Quality Secondary Standard for Soils. The comprehensive pollution index of heavy metal for each industry showed a decreasing order as 1.74 for chemical industry, 1.40 for the heat-engine plant, 1.39 for the plastic industry and 0.82 for breeding industry. According to the grading standards of soil pollution, the plastic industry, the chemical industry and the heat-engine plant reached the light level, but breeding industry reached the alert level. This study also found that the contents of heavy metal available form had great difference among kinds of industries. Moreover, the factors affected soil heavy metals available form were not only included the total contents, pH and soil organic matter, but also included the emission characteristics of heavy metals in the discharge of pollutants and the original form from different industries.

Key words: Heavy metals in soils, Pollution characteristics, Industries related to heavy metals