

某再生铅工业园周边土壤重金属的空间分布及来源分析^①

彭怀银¹, 胡彦¹, 司友斌^{1*}, 司雄元², 常夏源¹

(1 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2 安徽农业大学生物技术中心, 合肥 230036)

摘要: 基于表层土壤重金属的实测含量, 运用多元统计和地统计相结合的方法, 对某再生铅工业园周边土壤重金属的分布情况和来源进行分析。结果表明, 再生铅工业园周边土壤中 Pb、Cd、As、Cr、Cu、Ni、Zn 的几何平均含量分别为 124.05、0.394、21.18、82.72、24.23、35.47、62.04 mg/kg。其中 Pb、Cd、As 分别是背景值的 4.96、2.90、1.84 倍, 其余重金属元素含量与土壤背景值相当。重金属 Pb、Cd 在临近工业园区区域含量较大, 以工业园为中心呈岛状空间分布, 且在工业园东部呈扩散趋势; As 在周边农田中具有一定的累积量。来源分析表明, 土壤中 Pb、Cd 主要受工业园生产活动的影响, 而 As 则可能受到农业生产活动的影响。

关键词: 重金属污染; 再生铅工业园; 空间分布; 来源分析

中图分类号: X825

土壤中重金属元素来源主要有自然源和人为源两种。在自然因素中, 成土母质以及成土过程对土壤重金属含量的影响很大, 而在人为因素中则主要是工业、农业以及交通运输等来源引起的土壤重金属的累积^[1]。土壤中重金属的累积会对土壤的理化性质、土壤中的微生物等带来不同程度的影响, 甚至通过食物链富集对人类健康造成危害^[2]。过量的 Pb 会对人体多种器官造成损害, 尤其对幼儿的神经系统发育具有严重的影响; 长期食用 Cd 含量较高的食品会引起人体肾脏功能紊乱, 严重的会引起“痛痛病”; Cu、Zn 为人体必需微量元素, 但摄入量过多时会影响人体的免疫功能以及生殖系统。此外, 受重金属污染的土壤在风力和水力作用下分别进入大气和水体中导致大气和地表水污染^[3]。因此有关土壤重金属的研究受到了广泛的关注。

我国重金属资源相对短缺, 对重金属的循环利用可以缓解资源短缺现状, 减少原生矿产的开发, 实现资源的可持续发展。但是由于我国重金属循环再生产业发展起步晚, 工艺技术相对落后, 在资源再生过程中对废杂金属材料或废杂金属化工产品的拆解、预处理、熔炼等工艺中有可能对土壤、大气、水体等造成重金属污染^[4]。因此, 对再生金属工业园周边土壤重金属含量进行调查研究, 可以为环保部门加强对再生金属工业园周边环境的管理和治理提供理论基础, 为

农业安全生产和产业结构规划提供科学依据。本文基于表层土壤重金属的实测含量, 运用多元统计和地统计相结合的方法, 对皖北某再生铅工业园周边土壤重金属分布情况和来源进行分析。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

皖北某再生铅工业园位于 33°10′~33°12′N, 115°23′~115°26′E 之间, 地处淮北平原, 周边地形宽阔平坦, 农业生产较为发达, 且靠近淮河最大的支流颍河。该区域处于亚热带和暖温带的过渡区域, 属于暖温带半湿润季风气候, 年平均温度 15℃, 年降雨量 910 mm。区域内土壤主要为黄土和砂浆黑土, pH 在 8.2~8.6 之间。

再生铅工业园组建于 2005 年, 占地面积 5 km²。工业园以再生粗铅、精铅、氧化铅、合金铅, 再生塑料颗粒, 电瓶壳, 极板, 蓄电池, 电动车等 10 多种产品为主。工业园再生铅产量约占全国的 1/3, 极板和蓄电池的产量占全国的 1/5, 是全国最大的再生铅循环经济产业基地。

1.2 样品采集

在综合考虑了研究区域的地理地貌、土壤类型等自然因素以及工业园分布、交通网络等人为因素的基

基金项目: 财政部、环境保护部重金属污染防治专项资金项目(财建[2010]375 号)和公益性行业(农业)科研专项经费课题项目(201303101-06)资助。

* 通讯作者(youbinsi@ahau.edu.cn)

作者简介: 彭怀银(1988—), 男, 安徽阜阳人, 硕士研究生, 主要从事环境污染防治研究。E-mail: 847878030@qq.com

基础上,采集工业园周围农田中耕层土壤(0~20 cm),每个采样点以 GPS 精准定位(图 1),在 50 m×50 m 范围内采用蛇形布点法取 7~9 个点混匀,四分法取样 1 kg 左右装入聚乙烯塑料袋中。在阴凉通风处自然风干土壤,剔除样品中的有机残渣、植物根系等杂质,使用木质工具碾磨,过 100 目尼龙筛,装瓶待测。

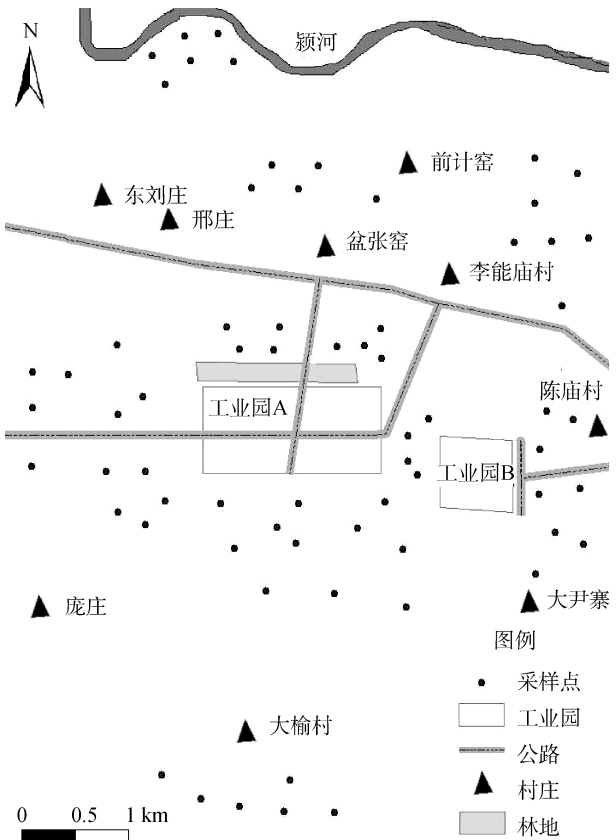


图 1 工业园分布采样点示意图
Fig. 1 Soil sampling sites of industry park studied

1.3 分析测定方法

1.3.1 实验仪器及试剂 实验仪器包括上海雷磁 PHS-3C 型 pH 计,上海 OHAUS CP114 型电子天平,美国 LabTech DigiBlock-EHD36 型石墨消解炉,美国

Thermo iCAP6000 电感耦合等离子体发射光谱仪,日本日立 Hitachi Z-8000 型原子吸收分光光度计。

实验试剂包括 HNO₃(优级纯,上海国药集团)、HCl(分析纯,上海振企)、HClO₄(分析纯,天津鑫源)、HF(分析纯,上海苏懿),超纯水。

1.3.2 检测方法 称取土壤样品 0.250 g 左右,加 HNO₃ + HCl + HClO₄ + HF(5:2:2:1)混酸 10 ml,于石墨消解炉中 90℃ 预消解 30 min,130℃ 消解 2 h,190℃ 赶酸剩余 1 ml 左右,冷却定容于 25 ml 容量瓶中,使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定重金属 Pb、As、Cr、Cu、Ni、Zn 全量,Cd 使用石墨炉原子吸收法测定^[5]。实验过程中采用国家标准物质 GSS-1 和 GSD-12 进行质量控制,测量值与参考值的相对标准偏差 RSD 均小于 10%。同时,对所有样品均设置 2 组平行样,其相对标准偏差均不超过 5%。实验器皿均使用稀硝酸浸泡过夜,自来水冲洗干净,再用超纯水冲洗 3 遍。

1.4 数据处理

数据处理使用 Excel,插值制图使用 ArcGIS 9.3 软件,相关性分析、主成分分析使用 SPSS 19.0 软件。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属含量统计

土壤重金属含量统计结果见表 1。由表 1 可知,土壤重金属 Pb、Cd、As、Cr、Cu、Ni 和 Zn 的含量范围分别为 28.67~540.67、0.219~0.984、15.74~26.60、68.16~104.80、15.56~29.94、23.09~52.78、49.72~77.12 mg/kg,相应的平均值为 124.05、0.394、21.18、82.72、24.23、35.47、62.04 mg/kg。

安徽省江淮流域土壤背景值的研究表明^[6-8],区域内土壤重金属 Pb、Cd、As、Cr、Cu、Ni 和 Zn 的背景值分别为 25.0、0.136、11.5、82.9、27.8、35.5、63.2 mg/kg。而本研究中 Pb、Cd、As、Cr、Cu、Ni

表 1 工业园周边土壤重金属含量统计分析
Table 1 Descriptive statistics of heavy metal contents in soils surrounding industry park

重金属	最小值 (mg/kg)	最大值 (mg/kg)	平均值 ± 标准差 (mg/kg)	变异系数 CV (%)	背景值 (mg/kg)	平均值/背景值
Pb	28.67	540.67	124.05 ± 98.01	79.01	25.0	4.96
Cd	0.219	0.984	0.394 ± 0.155	39.34	0.136	2.90
As	15.74	26.60	21.18 ± 2.48	11.76	11.5	1.84
Cr	68.16	104.80	82.72 ± 7.06	8.53	82.9	1.00
Cu	15.56	29.94	24.23 ± 3.03	12.52	27.8	0.87
Ni	23.09	52.78	35.47 ± 8.34	23.51	35.5	1.00
Zn	49.72	77.12	62.04 ± 6.90	11.12	63.2	0.98

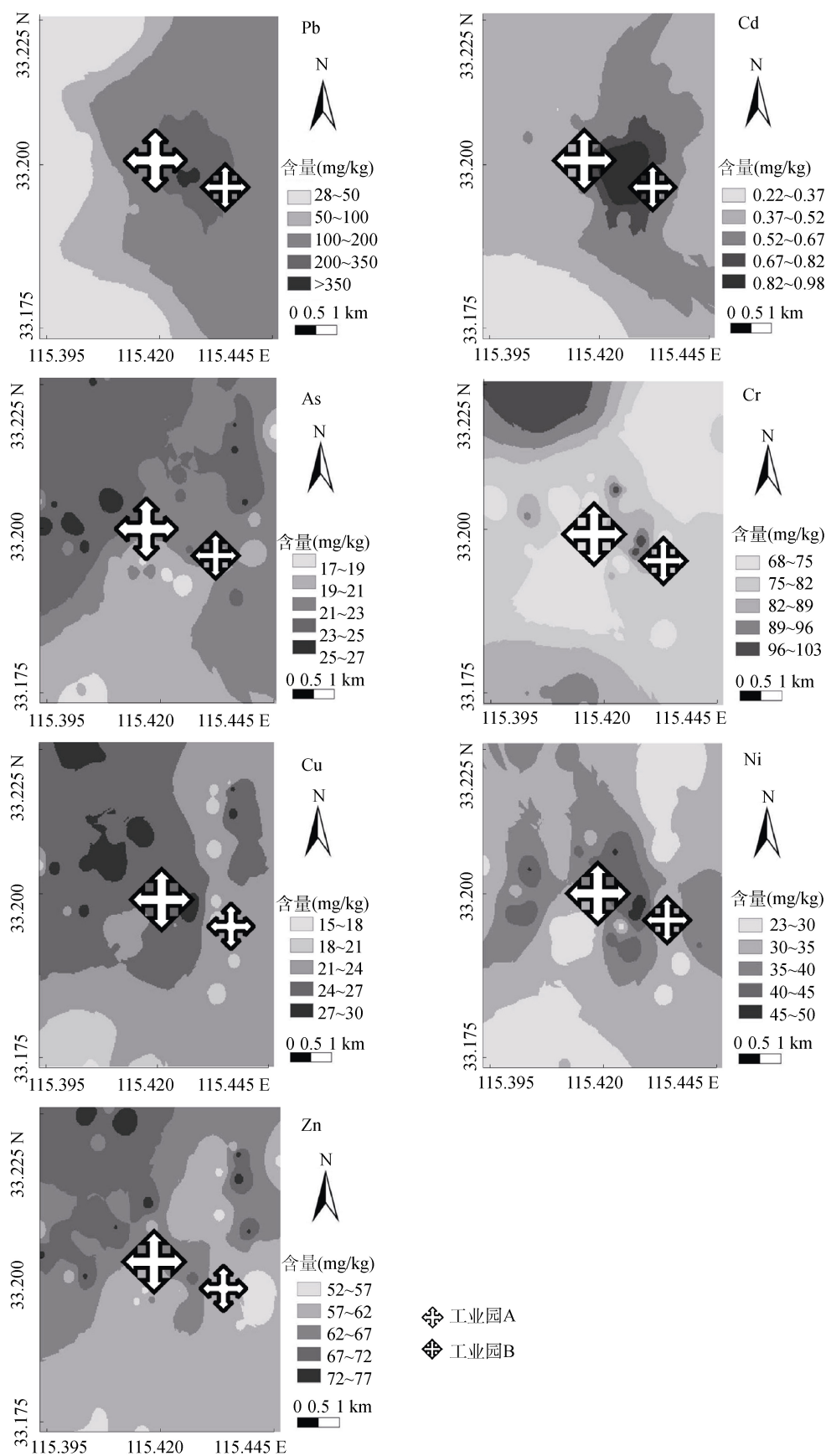


图2 土壤重金属含量空间分布
Fig. 2 Spatial distributions of soil heavy metal contents

和 Zn 的平均值分别是背景值的 4.96、2.90、1.84、1.00、0.87、1.00、0.98 倍。

甘国娟等^[9]对湘中某冶炼区农田土壤重金属的研究表明,Pb、Cd 的含量分别在 59.5~6 606 mg/kg 与 2.2~179 mg/kg 之间;Li 和 Thornton^[10]在波兰南部布拉瓦约铅锌厂周围土壤中检测 Pb、Cd 的含量范围分别在 42~3 570 mg/kg 与 2~73 mg/kg 之间,说明在冶炼厂周边区域 Pb、Cd 的含量均受到工业园生产活动的影响;而在本研究区域中,再生铅冶炼同样对周边土壤中 Pb、Cd 含量造成了一定程度的影响。

统计重金属的变异系数可分为 3 个层次,Pb 的变异系数超过 50%,达到 79%,说明在所有采样点中 Pb 的含量差异较大,离散性较为明显;而 Cd 的变异系数在 25%~50% 之间,为 39.34%,说明 Cd 在部分采样点的含量差异较大,大部分采样点 Cd 含量较为接近,但总体具有一定的离散性。As、Cr、Cu、Ni、Zn 的变异系数小于 25%,说明各采样点重金属的含量差异不大,其含量分布比较集中,离散性较小。胡克宽等^[11]研究表明农业生产因素对土壤重金属含量造成的变异系数均相对较小。

2.2 土壤重金属空间分析

ArcGIS 的空间插值方法有多种,常用于土壤重金属含量空间插值的方法包括反距离插值和克里金插值,反距离插值主要适用于非正态分布数据,而克

里金插值主要适用于正态分布数据^[12-14]。对本研究的 7 种重金属含量的正态分布检验表明,其均为非正态分布,因此本文选用反距离插值法对土壤重金属含量进行插值分析。同时为研究插值效果,随机选取 5 个采样点为验证样点不参与制图,使用其余样点通过 ArcGIS 的反距离插值制图(图 2),对比验证样点与该坐标下插值结果,其相对标准偏差均在 5%以内,说明插值结果较为准确。

由图 2 可见,Pb 和 Cd 在区域内含量分布都呈岛状分布格局,总体上以工业园中间区域含量最高,周边区域含量随距离的增大而降低,且在工业园东部呈扩散趋势;As 在工业园附近的含量相对较低,在远离工业园的农田中含量相对较高,说明区域内 As 未受到工业园生产活动的影响,反而在农田耕作密集区域具有一定的累积;Cr、Cu、Ni、Zn 在区域内含量变化范围较小,变异程度较低,且分布规律不明显。

2.3 土壤重金属来源分析

为进一步分析各污染物的来源,采用相关性分析和主成分分析对土壤重金属进行了溯源性研究。

相关性分析结果(表 2)表明土壤中 Pb 与 Cd 显著正相关($P<0.01$),且相关系数达到 0.810,说明 Pb、Cd 来源具有较高的相关性;Cu 与 As、Cr、Ni、Zn 在 $P<0.01$ 水平上显著正相关,Cu 与 Pb、Cd 在 $P<0.05$ 水平上显著正相关。

表 2 土壤重金属之间的相关性
Table 2 Content correlations between soil heavy metals

重金属	Pb	Cd	As	Cr	Cu	Ni	Zn
Pb	1						
Cd	0.810**	1					
As	0.001	0.073	1				
Cr	-0.078	0.096	0.020	1			
Cu	0.267*	0.391*	0.523**	0.560**	1		
Ni	0.104	0.222	0.122	0.468*	0.547**	1	
Zn	0.098	0.191	0.436*	0.187	0.773**	0.209	1

注:表中 * 表示在 $P<0.05$ 水平显著相关,** 表示在 $P<0.01$ 水平显著相关。

对土壤重金属含量进行主成分分析,得出其具体的特征值和贡献率(表 3),同时根据特征值选取准则(特征值 >1.0)及主成分累计贡献率大于 70% 原则^[15],选取 PC1 和 PC2 中重金属所占的成分负荷进一步进行分析(图 3)。

由图 3 可知,重金属在 PC1 上的分布特点表现为所有重金属都具有一定的正载荷,其中 Cu 的载荷最高,而与之相关性较高的 Zn、Cr、Ni 的载荷也相对较高,由此知 PC1 为自然因素。重金属在 PC2 上

的分布特点表现为 Pb、Cd 具有较高的正载荷,其余重金属都呈现出负载荷,结合 Pb、Cd 分布特征得知 PC2 为工业园活动影响因素。

郑娜等^[16]对葫芦岛锌冶炼厂周围土壤和蔬菜系统中重金属的研究表明,冶炼厂周围土壤和蔬菜中的 Pb、Cd、Zn 都有一定程度的累积,且累积程度与冶炼厂排放的烟气有关。许中坚等^[17]通过对湖南株洲铅锌冶炼厂生产区和周边土壤重金属影响的调查发现,冶炼产生的大气沉降导致土壤中 Pb、Zn、Cd 的

表 3 主成分的特征值及其贡献率
Table 3 Characteristic values and contribution rates of principal components

成分	特征值	贡献率(%)	累计贡献率(%)
PC1	2.86	45.89	45.89
PC2	1.94	30.46	76.35
PC3	0.89	8.07	84.42
PC4	0.40	6.34	90.76
PC5	0.35	5.01	95.77
PC6	0.17	2.42	98.19
PC7	0.13	1.81	100.00

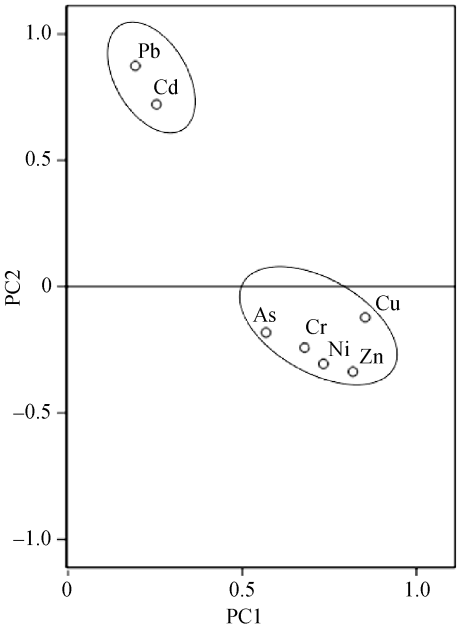


图 3 主成分中重金属负荷
Fig. 3 Heavy metal loads of the principal components

含量明显增加。这与本研究区域内 Pb、Cd 含量主要受到工业园生产活动的影响结果相同。对土壤 As 的研究^[18-19]发现区域内 As 也可能受到了农业生产活动的影响。

3 结论

- (1) 再生铅工业园周边土壤重金属 Pb、Cd、As 在区域内均超过土壤背景值，在部分区域有明显累积；而 Cr、Cu、Ni、Zn 含量与区域内土壤背景值接近，均处于安全水平。
- (2) 研究区土壤重金属 Pb、Cd 在工业园附近含量最大，随着距离工业园的增大而降低，整体呈岛状分布，其中 Pb 在工业园东部具有显著的扩散趋势。而其余重金属分布无规律。
- (3) 研究区域内土壤重金属 Cr、Cu、Ni、Zn 仅受到自然因素的影响，而 Pb、Cd 主要受到工业园生产活动的影响，As 则可能受到农业生产活动的影响。

参考文献：

[1] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils[J]. Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987), 2001, 114(3): 313-324

[2] Abraham GMS, Parker RJ. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 136 (1-3): 227-238

[3] 霍霄妮, 李红, 孙丹峰, 李保国, 周连第. 北京市农业土壤重金属状态评价[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(1): 66-71

[4] 乐华斌. 废金属再生过程中“三废”综合治理思路[J]. 资源再生, 2011(2): 60-61

[5] 张霖琳, 梁宵, 加那尔别克·西里甫汗, 滕恩江. 在土壤及底泥重金属测定中不同前处理和分析方法的比较[J]. 环境化学, 2013, 32(2): 302-306

[6] 陈兴仁, 陈富荣, 贾十军, 陈永宁. 安徽省江淮流域土壤地球化学基准值与背景值研究[J]. 中国地质, 2012, 39(2): 302-310

[7] 徐鸿志, 常江. 安徽省主要土壤重金属污染评价及其评价方法研究[J]. 土壤通报, 2008, 39(2): 411-415

[8] 徐笠, 常江, 杜艳, 梁家妮. 应用物元分析法评价安徽省土壤重金属污染现状[J]. 土壤, 2009, 41(6): 875-879

[9] 甘国娟, 刘伟, 邱亚群, 李科林, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒. 湘中某冶炼区农田土壤重金属污染及生态风险评价[J]. 环境化学, 2013, 32(1): 132-138

[10] Li XD, Thornton I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(15): 1 693-1 706

[11] 胡克宽, 王英俊, 张玉岱, 李会科, 梅立新, 梁俊. 渭北黄土高原苹果园土壤重金属空间分布及其累积性评价[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(5): 934-941

[12] 任春辉, 卢新卫, 陈灿灿, 杨林娜, 杨光. 宝鸡长青镇铅锌冶炼厂周围灰尘中重金属的空间分布及污染评价[J]. 环境科学学报, 2012, 32(3): 706-712

[13] 李晋昌, 张红, 石伟. 汾河水库周边土壤重金属含量与空间分布[J]. 环境科学, 2013, 34(1): 116-120

[14] 夏敏, 赵炳梓, 张佳宝. 基于 GIS 的黄淮海平原典型潮土区土壤重金属积累研究[J]. 土壤学报, 2013, 50(4): 684-692

[15] Nicholson FA, Smith SR, Alloway BJ, Carlton-Smith C, Chambers BJ. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales[J]. The Science of the Total Environment, 2003, 311 (1-3): 205-219

[16] 郑娜, 王起超, 郑冬梅. 锌冶炼厂周围重金属在土壤-蔬菜系统中的迁移特征[J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1 349-1 354

[17] 许中坚, 吴灿辉, 刘芬, 邱喜阳. 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

- [18] 曾希柏, 李莲芳, 白玲玉, 梅旭荣, 杨佳波, 胡留杰. 山东寿光农业利用方式对土壤砷累积的影响[J]. 应用生态学报, 2007, 18(2): 310–316
- [19] 郑袁明, 宋波, 陈同斌, 郑国砥, 黄泽春. 北京市不同土地利用方式下土壤锌的积累及其污染风险[J]. 自然资源学报, 2006, 21(1): 64–72

Spatial Distributions and Sources of Heavy Metal Pollution in Soils Around Recycled Lead Industrial Park

PENG Huai-yin¹, HU Yan¹, SI You-bin^{1*}, SI Xiong-yuan², CHANG Xia-yuan¹

(1 *School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China*; 2 *Biotechnology Center of Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China*)

Abstract: The pollutions and sources of heavy metals in soils around a recycled lead industry park were analyzed by a method combining multivariate statistics and geo-statistics. The results showed that the average contents of Pb, Cd, As, Cr, Cu, Ni and Zn were 124.05, 0.394, 21.18, 82.72, 24.23, 35.47 and 62.04 mg/kg, respectively. The contents of Pb, Cd and As were 3.96, 1.90 and 0.84 times higher than the corresponding background values. The contents of Pb and Cd in soils near the industry park area were higher, and appeared to be a center island spatial distribution and diffusion trends in the eastern; as content was accumulated in the farmland far away from the industry park. Source analysis showed that Pb and Cd pollutions were mainly come from the industrial park, while As pollution was affected by agricultural production activities.

Key words: Heavy metal pollution, Recycled lead industrial park, Spatial distribution, Source analysis