

贵州省某土法炼锌点土壤重金属污染现状^{*}

李仲根^{1**} 冯新斌¹ 闭向阳² 孙广义³ 崔丽峰^{1,4} 王建旭^{1,4} 刘涛泽¹

(¹中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002, ²生物地质与环境地质教育部重点实验室, 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074, ³黑龙江省地质调查研究总院, 哈尔滨 150036, ⁴中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 对贵州省赫章县新官寨土法炼锌点的土壤重金属含量及空间分布进行了研究, 以了解土法炼锌活动停止以后土壤重金属的污染状况。结果表明, 当地农业土壤重金属的平均含量分别为 Pb 337, Zn 648, Cd 9.0, Hg 0.44, Cu 121 和 As 17 mg·kg⁻¹, 分别是贵州省农业土壤背景值的 7.5, 7.9, 26.4, 2.2, 4.7 和 0.8 倍。单项污染指数显示, 土壤 Cd 的污染最重, 依次为 Zn, Pb, As, Hg 和 Cu。综合污染指数揭示, 该土法炼锌点 4 km 范围内的表层农业土壤严重污染。土壤中的污染物主要累积于表层 30 cm 内, 30 cm 以下浓度较低。土壤 Zn 和 Cd 具有较高的活性和迁移性, 峰值已向下迁移 15~20 cm。

关键词 土法炼锌; 重金属; 土壤污染; 污染评价

中图分类号 X503 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2011)5-0897-05

Present situation of soil heavy metals contamination in an artisanal zinc smelting zone of Guizhou, China. LI Zhonggen^{**}, FENG Xinbin¹, BI Xiangyang², SUN Guangyi³, CUI Lili Feng⁴, WANG Jianxu⁴, LIU Taoze¹ (¹State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; ²Key Laboratory of Biogeochemistry and Environmental Geology, Ministry of Education, Faculty of Earth Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; ³Heilongjiang Institute of Geological Survey, Harbin 150036, China; ⁴Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). Chinese Journal of Ecology 2011, 30(5): 897-901.

Abstract An investigation was made on the farmland soil heavy metals concentration and their spatial distribution in a former artisanal zinc smelting zone of Xinguanzhai, Hezhang County, Guizhou Province, aimed to assess the soil heavy metals contamination after the ceasing of artisanal zinc smelting activities. The average concentrations of Pb, Zn, Cd, Hg, Cu, and As in surface soil were 337, 648, 9.0, 0.44, 121, and 17 mg·kg⁻¹, being 7.5, 7.9, 26.4, 2.2, 4.7 and 0.8 times as higher as the background values of Guizhou farmland soils, respectively. The single factor pollution index revealed that Cd was the most serious contaminant, followed by Zn, Pb, As, Hg, and Cu. The integral pollution index indicated that within the range of 4 km in the zone, surface soil underwent serious heavy metals combined contamination. Most of the heavy metals accumulated in upper 30 cm soil layer and reduced with soil depth, while Zn and Cd moved downward 15-20 cm due to their higher activity and mobility.

Key words artisanal zinc smelting; heavy metal; soil contamination; contamination assessment

环境中重金属的来源包括金属开采和冶炼、化石燃料燃烧、垃圾焚烧、化学工业等, 而有色金属冶炼则是主要来源之一 (Nriagu & Pacyna, 1988; 廖自

基, 1989; 潘如圭, 1990)。重金属一旦进入环境后, 不易去除, 而是在环境中长期累积, 对生态环境及人体产生毒害。Hg, Cd, Pb, As 具有较大毒性, 而另外一些重金属, 如 Zn 和 Cu 虽是生命必需元素, 但是过量排放也会导致环境污染。

土法炼锌作为一种落后的冶炼方式, 曾在我国很多地方存在 (罗灿忠, 1993)。这一技术使用煤炭

^{*}国家自然科学基金项目 (40703023 和 40903041)、中国科学院西部之光项目和国家高技术研究发展计划项目 (2008 AA06Z335) 资助。

^{**} 通讯作者 E-mail: zhonggenli@home.ill.com

收稿日期: 2010-10-28; 接受日期: 2010-12-31

加热锌矿石,使金属锌熔出,并挥发、冷却后制成锌锭。由于技术落后,不但锌资源回收低(回收率仅40%~85%),而且导致其他有害污染物(如铅、镉、铜、汞等)随废渣、烟尘和烟气大量排放(罗灿忠,1993)。据报道,土法炼锌的重金属释放因子要比工业化冶炼或国际水平高数十倍(李广辉等,2005;Bi et al.,2006),冶炼烟气及环境空气中的重金属超过了相应的烟气排放标准和大气环境标准(沈新尹等,1991;毛键全等,2002)。土法炼锌不但使各种环境介质遭受重金属污染,而且也使当地人群健康受到影响(吴善绮,2001;李梅等,2007)。黔西北是我国土法炼锌活动最为典型的区域之一,冶炼活动已有上千年的历史。虽然土法炼锌活动在2006年时被彻底取缔,但长时期的冶炼活动已在该地区产生了2000万³的废渣,污染了1200 hm²的土壤,使得当地生态环境严重恶化(林文杰,2009)。累积于土壤中的重金属很难根除,并可通过向水体淋滤、向大气挥发和向农作物迁移而持续影响当地生态环境。为了评估土法炼锌活动停止后当地的土壤重金属污染现状,本文对贵州省西北部一个具有20年历史的土法炼锌点进行了研究,分析了土壤中的重金属(Pb、Zn、Cd、Hg、Cu和As)含量及空间分布,并对其污染现状进行了评价。

1 研究地区与研究方法

1.1 研究区概况

研究区为贵州省赫章县妈姑镇的新官寨(26°57'N,104°33'E)。该区是一个南北长4 km,中间宽0.5 km的狭长形河谷,乌江上游支流后河贯穿其中。地貌类型为典型的喀斯特高原丘陵,海拔2000~2300 m,沿河两岸分布的是相对海拔<200 m的丘陵,土壤为山地黄壤,粮食作物为玉米和土豆。新官寨的土法炼锌活动起始于20世纪80年代,规模曾达到200座炼锌炉。炼锌活动主要沿后河两岸河谷分布,并集中在河谷中央区域。新官寨位于川滇黔铅锌成矿带的东缘,临近区域分布有猫猫厂、榨子厂、天桥等铅锌矿床(点),加之区域内丰富的煤炭资源,成为土法炼锌活动冶炼原料的主要来源。

1.2 样品采集与分析

样品采集于2008年秋季,土法炼锌活动已停止2年。从盆地南端向北依次采集了12个表层农业土壤(0~20 cm),土壤采自玉米和土豆地,各采样点位置见图1。另外,在冶炼炉集中区的下风向

100 m处采集了1个土壤剖面,该剖面为草地,位于山坡底部,未受人为扰动。剖面深90 cm,按5 cm间隔为1层,共采集18个分层土样。

土壤样品带回实验室内风干,磨碎过100目筛。Pb、Zn、Cd、Cu的含量用火焰石墨炉原子吸收光谱仪(PE5100美国)测定,消解方法参照USEPA方法3050B采用HNO₃-HClH₂O₂混合酸体系进行消解(USEPA,1996)。Hg含量用加拿大生产的Tekran 2500测汞仪测定,As含量用北京吉天仪器有限公司的AFS920原子荧光光度计测定,样品采用王水水浴消解(李仲根等,2005)。土壤pH值用电极法(土:水比=1:2.5)测定,有机质含量(SOM)用H₂SO₄-K₂Cr₂O₇外加热法测定。土壤重金属的测定,采用试剂空白、重复样和标准参考样品(SRM 2710和GBW 07405)进行质量控制,标样中各研究元素的测定值与标准值之间的相对误差<10%。

1.3 污染评价方法

表层农业土壤的重金属污染评价,采用土壤环境监测技术规范(HJ/T 166-2004)中的污染指数法(中华人民共和国环境保护行业标准,2004),包括单项污染指数法和综合污染指数法2种。其中:

(1)单项污染指数法(单因子指数法):

$$P_i = c_i/S_i$$

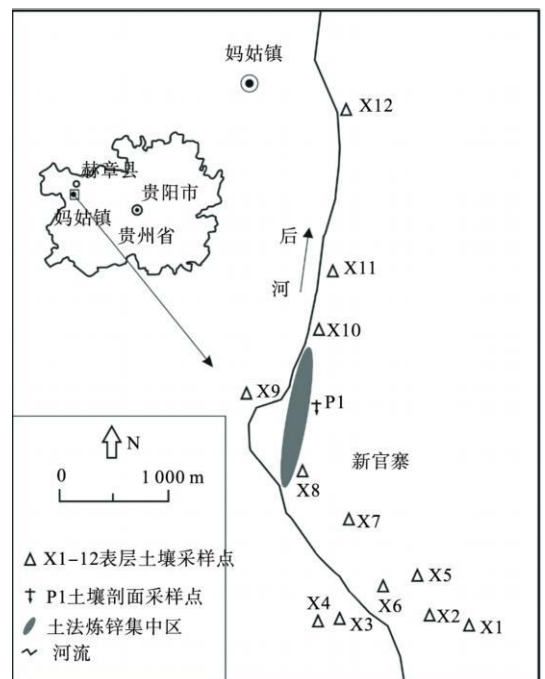


图 1 采样点位置示意图

Fig. 1 Location of sampling sites

表 1 土壤重金属的参考值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 1 Reference value of heavy metals in soil

	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg	As	资料来源
贵州省农业土壤背景值	45	82	26	0.34	0.20	21	宋春然等, 2005
国家土壤三级标准 GB 15618-1995	500	500	400	1.0	1.5	40	中华人民共和国国家标准, 1995

(2) 综合污染指数法 (内梅罗综合污染指数法):

$$P_{\text{综}} = \{[(C_i/S)_{\text{max}}^2 + (C_i/S)_{\text{ave}}^2] / 2\}^{1/2}$$

式中: P_i 为土壤中污染物的环境质量指数; C_i 为污染物的实测浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); S 为污染物的评价标准 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); $(C_i/S)_{\text{max}}$ 为土壤污染物中污染指数最大值; $(C_i/S)_{\text{ave}}$ 为土壤污染物中污染指数的平均值。本研究中评价标准选用国家土壤环境质量标准 (GB 15618-1995) 中的三级标准 (表 1)。

对于单项污染指数的评价结果, $P_i > 1$ 表示污染, $P_i \leq 1$ 表示未污染, 数值越大, 表示污染程度越高。对于综合污染指数 $P_{\text{综}}$, 则划分为 5 个等级, $P_{\text{综}} \leq 0.7$ 表示土壤清洁; $0.7 < P_{\text{综}} \leq 1$ 表示土壤尚清洁; $1 < P_{\text{综}} \leq 2$ 土壤轻度污染; $2 < P_{\text{综}} \leq 3$ 土壤中度污染; $P_{\text{综}} > 3$ 土壤重污染。

1.4 数据处理

利用 SPSS 软件对表层农业土壤重金属及理化参数间做 Pearson 相关分析。

2 结果与分析

2.1 表层土壤重金属含量及空间分布

由表 2 可见, Pb Zn Cd Hg Cu 和 As 的浓度范围分别为 164 ~ 1023, 346 ~ 1850, 5.3 ~ 17, 2.0 ~ 17, 45 ~ 263 和 6 ~ 57 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均值分别为 337, 648, 9.0, 0.44, 121 和 17 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别是贵州省农业土壤背景值 (表 1) 的 7.5, 7.9, 26.4, 2.2, 4.7 和 0.8 倍。与土法炼锌盛行时该地的土壤重金属含量相比 (杨元根等, 2003^a), 目前还有一定升高, 说明后期的土法炼锌活动进一步恶化了当地的生态环境。

从空间分布来看, 土法炼锌炉附近的土壤重金属 Pb Zn 和 Cd 的含量较高 (如采样点 X8 ~ 9, X11), 而 Hg 的含量最高出现在炼锌炉下风向约 1000 m 处的小山坡顶部 (X3 和 X4)。这可能是由于几种重金属元素在污染传输模式上的不同造成的。土法炼锌释放到大气中的 Pb Zn 和 Cd 主要结合在烟尘中, 更容易在冶炼炉附近沉降 (Dom et al., 1967) 并且冶炼后的炉渣中还含有较高的 Pb Zn 和 Cd 浓度 (杨元根等, 2003^b), 其乱堆乱倒也可

导致附近土壤的重金属污染; 而冶炼矿石中的汞绝大部分以气态形式释放出来, 存留在炉渣中的很少 (Feng et al., 2004), 烟气中的汞主要随酸性雨水等进行湿沉降; Cu 则因为较高的熔点, 在土法炼锌过程中大部分保留在炉渣中, 因而污染范围有限; 而 As 的较高值既出现在土法炼锌炉附近的采样点 (X10), 也出现在山坡顶部 (X3 和 X4), 可能其污染扩散既依赖于烟尘, 也依赖于烟气。各污染物的传输模式可以通过相关性分析加以印证 (表 3), 如土壤 Pb Zn 和 Cd 之间存在着极显著的相关性 ($P < 0.01$), 而它们与 Hg Cu 和 As 之间则不存在显著的相关性。土壤有机质 (SOM) 与 Pb Zn Cd 和 Cu 之间显著相关, 说明有机质对这几种污染物具有明显的截留作用; 而土壤 pH 与 Hg 含量之间存在明显负相关性, 说明较低的雨水 pH 将导致更多的 Hg 沉降到土壤中。总体来看, 重金属含量并没有随与冶炼炉集中区的距离增加而明显下降的趋势, 这可能与研究区内还存在一些零星分布的冶炼炉、以及随处堆放的冶炼陶罐、矿石和矿渣有关。

表 2 新官寨表层农业土壤重金属含量及相关参数的统计结果 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 2 Statistics of studied elements and related parameters in surface agricultural soil at Xinguanzhai

采样点	Pb	Zn	Cd	Hg	Cu	As	pH	SOM (%)
X1	201	549	8.3	0.16	175	6	6.21	5.95
X2	164	346	6.7	0.18	52	15	5.76	4.88
X3	229	376	9.0	1.17	55	17	5.13	5.19
X4	268	602	10.4	1.11	51	28	5.40	5.81
X5	303	573	10.1	0.55	263	10	6.04	7.08
X6	309	396	7.6	0.22	69	11	6.40	4.68
X7	223	498	9.4	0.59	45	14	6.41	4.38
X8	474	656	11.2	0.32	149	16	6.43	8.31
X9	387	855	7.9	0.20	112	12	6.31	7.56
X10	176	441	5.3	0.20	169	57	5.84	4.45
X11	1023	1850	17.2	0.40	206	14	6.16	9.24
X12	287	631	5.5	0.23	111	6	6.18	7.98
最小值	164	346	5.3	0.16	45	6	5.13	4.38
最大值	1023	1850	17.2	1.17	263	57	6.43	9.24
平均值	337	648	9.0	0.44	121	17	6.02	6.29
标准差	234	404	3.2	0.36	71	14	0.42	1.68

表 3 表层农业土壤重金属及理化参数间的相关性
Table 3 Correlation matrix of heavy metals and related parameters in topsoil

测定参数	Pb	Zn	Cd	Hg	Cu	As	pH	SOM
Pb	1							
Zn	0.96**	1						
Cd	0.86**	0.81**	1					
Hg	-0.07	-0.09	0.28	1				
Cu	0.42	0.45	0.34	-0.32	1			
As	-0.19	-0.15	-0.22	0.09	0.01	1		
pH	0.27	0.24	0.07	-0.73**	0.29	-0.37	1	
SOM	0.75**	0.75**	0.57*	-0.16	0.54*	-0.39	0.32	1

* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$

2.2 土壤重金属污染评价

由表 4 可以看出, 平均的单项污染指数中, Cd 的 P_i 值最高 (9.0), 依次为 Zn (1.3)、Pb (0.7)、As (0.4)、Hg (0.3) 和 Cu (0.3)。说明土壤 Cd 已经明显污染, 成为该地区最主要的土壤污染物, 土壤 Zn 具有一定污染, 土壤 Pb 则接近污染临界水平, As、Hg 和 Cu 还尚未达到污染临界水平。综合污染指数 $P_{综}$ 显示, 所有 12 个点的土壤均已达到严重的污染程度 ($P_{综} > 3$)。可以看出, 20 多年的“八里炼锌十里烟”的土法炼锌活动, 已导致新官寨流域 4 km 范围内的农业土壤遭受了严重的重金属复合污染, 而这种污染以 Cd、Zn 和 Pb 为代表。

2.3 土壤重金属及相关参数的剖面分布

由图 2 可见, Pb、Hg、Zn、Cd 和 As 主要集中在表层 30 cm 往下浓度较低并很稳定, 说明这些污染

表 4 表层农业土壤重金属污染综合评价结果
Table 4 Results of synthesized assessment of soil heavy metal pollution

采样点	单项污染指数						综合污染指数
	Pb	Zn	Cd	Hg	Cu	As	
S1	0.4	1.1	8.3	0.1	0.4	0.1	6.0
S2	0.3	0.7	6.7	0.1	0.1	0.4	4.8
S3	0.5	0.8	9.0	0.8	0.1	0.4	6.5
S4	0.5	1.2	10.4	0.7	0.1	0.7	7.5
S5	0.6	1.1	10.1	0.4	0.7	0.3	7.3
S6	0.6	0.8	7.6	0.1	0.2	0.3	5.5
S7	0.4	1.0	9.4	0.4	0.1	0.4	6.8
S8	0.9	1.3	11.2	0.2	0.4	0.4	8.1
S9	0.8	1.7	7.9	0.1	0.3	0.3	5.7
S10	0.4	0.9	5.3	0.1	0.4	1.4	3.9
S11	2.0	3.7	17.2	0.3	0.5	0.3	12.5
S12	0.6	1.3	5.5	0.2	0.3	0.1	4.0
平均值	0.7	1.3	9.0	0.3	0.3	0.4	6.5

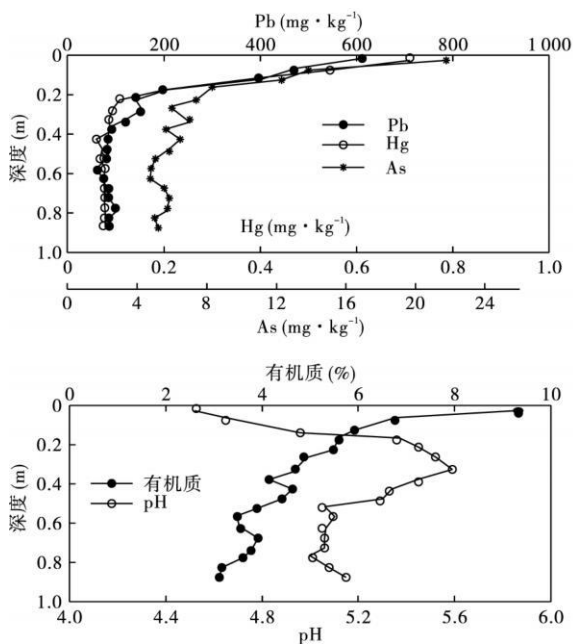


图 2 土壤重金属及相关参数的剖面分布
Fig 2 Profile of heavy metals and related parameters in soil

物主要来自大气沉降。但是,这几种污染物在表层 30 cm 内的分布规律还有一定差异, Pb、Hg 和 As 的浓度在 30 cm 内随深度加深而急剧下降,而 Zn 和 Cd 的浓度先是增加而后下降,最高值出现在 30 cm 的中间部位 (Zn 20 cm 深处; Cd 15 cm 深处) 说明 Zn 和 Cd 已有向土壤下层迁移的趋势,而 Pb、Hg、As 则无此现象。Cu 的土壤剖面无明显规律。土壤有机质在整个剖面中从表层到底部持续下降,从最高的 9.3% 下降到 3.1%。土壤 pH 在表层最低 (4.5), 向下有所回升,说明表层土壤已被土法炼锌活动释放的酸性气体严重酸化。

研究表明,土壤重金属复合污染后,重金属的迁移能力强于单元素的迁移能力, Cd 的存在会增加 Zn 的迁移性, Pb 和 Cd 共存则会增加 Cd 的活性 (周启星和高拯民, 1994; 王新和梁仁禄, 2000; 周东美等, 2004)。本研究区较低的土壤 pH 进一步增强了 Zn 和 Cd 的活性和移动性。这与已有研究相吻合, 如法国北部的一个铅锌冶炼厂, 附近土壤的 Cd 和 Zn 已迁移至土壤下 2 m 的深度 (Sterckeman et al., 2000)。本研究发现的 Zn、Cd 向下迁移的现象, 在以往的研究中还未被发现。喀斯特岩溶地区属于生态脆弱区, 土壤中的 Zn 和 Cd 活性提高并向下迁移, 将会对土壤、农作物以及地下水的安全造成威胁。而对于 Pb、Hg 和 As 来说, 由于表层土壤较高的有机质含量以及土壤粘粒的吸附作用, 使得它们主要固定在表层, 向下迁移很少。本研究发现, 土法炼锌区土壤重金属的迁移能力表现为 $Zn > Cd > Pb \approx Hg \approx As$ 。

3 结论

土法炼锌活动停止 2 年以后, 新官寨流域内的土壤重金属污染仍很严重。土壤 Pb、Zn、Cd、Hg 和 Cu 的平均浓度分别是贵州省农业土壤背景值的 7.5、7.9、26.4、2.2 和 4.7 倍。单项污染指数显示 Cd 的污染最为严重, 其次为 Zn。综合污染指数表明, 整个土法炼锌点的表层农业土壤重金属污染程度严重。由于土壤有机质的截留作用, 大部分重金属分布在土壤表层 30 cm 以内, 但由于较低的土壤 pH 以及较高的活性, 部分 Zn 和 Cd 已经向土壤下层迁移, 这有可能危及土壤、农作物以及地下水的品质。因此, 采取切实可行的污染治理措施, 降低土壤重金属含量以及活性, 防止重金属通过食物链进入人体, 将是土法炼锌区当前面临的重要任务。

参考文献

- 李广辉, 冯新斌, 仇广乐. 2005 贵州省赫章县土法炼锌过程中汞的释放量初步研究. 环境科学学报, 25(6): 836-839
- 李梅, 孙嘉龙, 瞿丽雅. 2007 赫章县镉污染调查及人体健康的影响. 贵阳医学院学报, 32(5): 464-466
- 李仲根, 冯新斌, 何天容, 等. 2005 王水水浴消解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞. 矿物岩石地球化学通报, 24(2): 140-143
- 廖自基. 1989 环境中微量元素元素的污染危害与迁移转化. 北京: 科学出版社.
- 林文杰. 2009 土法炼锌区生态退化与重金属污染. 生态环境学报, 18(1): 149-153
- 罗灿忠. 1993 土法炼锌与环境保护. 云南冶金, (2): 28-29
- 潘如圭. 1990 活炼厂粉尘中重金属在环境中迁移及其对策. 生态学杂志, 9(4): 29-34
- 毛键全, 张元福, 张启厚, 等. 2002 对隔焰蒸馏炼锌炉一种土法炼锌改进炉型的排污及环境影响分析. 贵州环保科技, 8(4): 16-21
- 沈新尹, 汪新福, 朱光华, 等. 1991 土法炼锌对大气环境造成的铅、镉污染. 中国环境监测, 7(6): 8-9
- 宋春然, 何锦林, 谭红, 等. 2005 贵州省农业土壤重金属污染的初步评价. 贵州农业科学, 33(2): 13-16
- 王新, 梁仁禄. 2000 土壤-水稻系统中重金属复合污染物交互作用及生态效应的研究. 生态学杂志, 19(4): 38-42
- 吴善绮. 2001 环境铅污染对儿童智商的影响. 微量元素与健康研究, 18(2): 58-60
- 杨元根, 刘丛强, 吴攀, 等. 2003a 贵州赫章土法炼锌导致的重金属积累. 矿物学报, 23(3): 255-262
- 杨元根, 刘丛强, 张国平, 等. 2003b 铅锌矿山开发导致的重金属在环境介质中的积累. 矿物岩石地球化学通报, 22(4): 305-309
- 周东美, 王玉军, 仓龙, 等. 2004 土壤及土壤-植物系统中复合污染的研究进展. 环境污染治理技术与设备, 5(10): 1-8
- 周启星, 高拯民. 1994 作物籽实中 Cd 与 Zn 的交互作用及其机理的研究. 农业环境保护, 13(4): 148-151
- Bi XY, Feng XB, Yang YG, et al. 2006 Quantitative assessment of cadmium emission from zinc smelting and its influences on the surface soils and mosses in Hezhang County Southwestern China. Atmospheric Environment, 40: 4228-4233
- Don CR, Pierce II J, Phillips PE, et al. 1967 Airborne Pb, Cd, Zn and Cu concentration by particle size near a Pb smelter. Atmospheric Environment, 6: 443-446
- Feng XB, Li GH, Qu GL. 2004 A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in Hezhang county, Guizhou, China Part I: Mercury emission from zinc smelting and its influences on the surface waters. Atmospheric Environment, 36: 6223-6230
- Nriagu JO, Pacyna M. 1988 Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metals. Nature, 333: 134-139
- Sterckeman T, Douay F, Proix N, et al. 2000 Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. Environmental Pollution, 107: 377-389
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1996 Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges and soils (revision 2) [EB/OL]. [2010-07-15]. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/Pdfs/3050b.pdf>

作者简介 李仲根, 男, 1977年12月生, 博士, 副研究员。主要从事环境地球化学方面的研究工作, 发表论文 10 余篇。E-mail: zhonggenl@homeail.com

责任编辑 魏中青