

监测与评价

典型污染企业土壤重金属含量及周边分布状况研究

梁峙¹, 芦之凡¹, 刘喜坤², 梁骁³, 马捷⁴, 孙晓虎², 张双圣²

(1.徐州工程学院环境工程学院, 江苏 徐州 221018; 2.徐州市水利局, 江苏 徐州 221018; 3.上海财经大学经济学院, 上海 200433; 4.中国矿业大学, 江苏 徐州 221008)

摘要:随着城市的快速发展,工业化越来越深入人心,很多交通、化工类的重金属污染产业也迅速发展起来,这些造成了土壤中重金属的种类和含量都在不断攀升。由于大气、水源的传播以及通过农作物进入人体,污染的范围不断扩大,造成的危害也越来越严重。本文利用布点采样分析的方法,调查了污染企业不同区域的土壤重金属污染状况,对数据进行统计分析,为政府部门正确判断与决策提供科学的依据。

关键词:土壤;重金属;污染

中图分类号:X833

文献标识码:B

文章编号:1006-8759(2016)05-0050-05

STUDY ON TYPICAL POLLUTING ENTERPRISES DISTRIBUTION STATUS OF SOIL HEAVY METAL CONTENTS IN AND AROUND

LIANG Zhi¹, LU Zhi-fan¹, LIU Xi-kun², LIANG Xiao³, MA Jie⁴, SUN Xiao-hu², ZHANG Shuang-sheng²

(1.College of Environment Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221018, China; 2.Water Affairs Bureau of Xuzhou, Xuzhou 221018 China; 3.School of Economics, Shanghai University of Finance and Economics, Shanghai 200433, China; 4.China University of Mining And Technology, Xuzhou 221008 China)

Abstract:with the rapid development of the city, the industrialization is more and more deeply rooted in the hearts of the people, a lot of traffic, of heavy metals pollution of chemical industry has developed rapidly, which caused the types and content of heavy metals in soil have been rising. Due to the spread of the atmosphere, water, and through the crops into the human body, expanding the scope of the pollution, the damage is becoming more and more serious. Stationing sampling analysis method, this paper investigated the soil heavy metal pollution condition in different areas of the polluting enterprises, by statistically analyzing the data, the correct judgment and decision-making for the government to provide scientific basis.

Key words: soil; Heavy metals; pollution

收稿日期:2016-02-28

基金项目:水利部科技推广计划项目(TG1517);江苏水利科技重点项目(2014052);住建部项目(2015-K6-018);江苏省住建厅项目(2015JH07);中国建筑材料联合会项目(2014-M3-3);徐州市计划项目(KC15SM032)。

第一作者简介:梁峙(1961-),男,教授,研究方向,环境工程。

土壤中重金属主要来自两个方面,分别是人为干扰输入和自然来源。人为干扰输入又分为三类,分别是工业、交通和农业三方面。在自然来源中,会产生主要影响的是成土母质本来所含的重金属和成土过程中产生的重金属。

1 土壤中重金属的人为干扰输入

1.1 土壤中重金属污染的工业来源

工业生产的诸多方面都会产生重金属的污染物。例如,工业废水如果未经处理就排放到河流中,随着地表径流便会污染更多的地表水,渗透到土壤中便会污染土壤和周围地下水。工业废渣如果随意堆放在风吹日晒的自然条件下便会使重金属污染物进入大气和土壤,甚至对地表水和地下水造成污染。如果在填埋工业废渣的时候有失误的话,便会污染土壤和地下水。工厂生产过程中会产生烟气,如果未处理就排放到大气中,就会使大气中重金属的浓度增高,随着大气流动污染范围越来越大。有报道显示,南京某合金厂排放过量未经处理的烟气,内含大量 Cr。使得其下风向的地区大气和土壤中 Cr 含量严重超标。另有研究表明,硫酸厂烟气中的重金属的污染范围比其它的都大,超过 2 km^[1]。

1.2 土壤中重金属的交通来源

城市与公路交通中汽车尾气排放、轮胎(磨损)添加剂中的重金属元素导致道路两侧土壤中重金属污染严重。重金属污染物主要是铅(Pb)、铬(Cr)、锌(Zn)、铜(Cu)等。污染范围是以道路为中心,条状分布的。车流量越大,污染物浓度也越大。有研究表明,污染物浓度在道路两旁迅速减弱,距离道路的垂直污染范围不到 55 m。

1.3 土壤中重金属的农业来源

土壤中重金属的农业来源主要包括化肥农药的使用和农田灌溉。农药中常含各类重金属元素。我国农药的使用量是世界平均水平的 2.5 倍。大数据统计,我国每年农药使用量中仅有 0.1 %左右可以直接作用于病虫,约占 99.9 %的农药未经处理进入土壤,造成土壤重金属严重污染。农田灌溉时如果利用没有经过处理的工业废水或是生活污水,均会不同程度地造成 Cd、Pb、Hg 等重金属对土壤和作物的污染。尤其在我国的北方地区,由于水资源的严重短缺,采用工矿业污水灌溉的情况十分普遍。

2 土壤重金属分析

2.1 试验原材料与器材

2.1.1 器材

ZYA-QY 汽油动力土壤采样器; AA6300 原

子吸收光谱仪, 岛津;(As,Hg,Cr,Cu,Pb,Zn,Cd)元素灯;手持式全球定位仪(GARMIN GPS72);便携式多参数水质检测仪(HI9143 Hanna Instruments);5141AW 型采泥器。

2.1.2 标准样

(As,Hg,Cr,Cu,Pb,Zn,Cd 标准样)(100 μg/mL)。

2.2 采样点分布形式

本研究确定的采样坐标仪器为手持式全球定位仪(GARMIN GPS72),在采样区定位采煤塌陷地浅水层,采样过程中,采样点尽量避免污水排出口和泄水道的干扰因素,此外还要排除包含沉积物混合不匀、浅层沉积物受水流影响、水生植物繁殖过剩的影响等干扰因素。

本实验对水体温度、溶解氧和酸碱度的测定,现场采用便携式多参数水质检测仪(HI9143 Hanna Instruments)。本次实验采集了 16 个表层沉积物样品,利用日本产 5141AW 型采泥器。

土壤剖面层:按照土壤层的深度不同,在 0~100 cm 范围内分别取五份相同分量的土样,混匀后袋装并密封,带回实验室作进一步分析。

2.3 取样周期

结合采煤塌陷地的地形地貌,四周环境以及当地的水文天气情况,确定 20 天为采样周期。

2.4 土壤的初级处理

取样品在装袋前进行简易筛选,挑出粒径较大的固体颗粒物,然后密封于聚乙烯塑料袋中,放置于阴凉处封存同时减少样品相互排除反应影响试验分析的准确性。将土样置于干燥通风处,自然风吹干后,去除样品中碎石、根系等杂物,用研磨机碾碎样品,再经过 2 mm 孔径的木制筛筛选后选取筛下物,袋装封存。试验前期,取出约 100 g 的处理后的样品,经由研磨器磨碎,通过 100 目尼龙筛筛选取出筛下物,袋装封存以供备用^[2]。称取经 100 目木制尼龙筛筛选的筛下物的土样 0.5 g,在 170 °C 恒温干燥 5 小时左右,然后把处理后的土样置于铂金坩埚中。采用湿法消解(硝酸-氢氟酸-高氯酸),精确称取经过粒径为 0.15 mm 的木筛筛选后的筛下物土壤样品 0.5 g 置于四氟坩埚中,滴取硝酸 7.5 ml,高氯酸 2.5 ml,氢氟酸加盖 10 ml,隔夜封存,再置于电热板上调至 355 °C 高温加热 120 min,揭去顶盖继续加热到样品几乎不

含水分,冷却至 25 ℃左右,进一步再滴入硝酸 3 ml+高氯酸 1 ml+氢氟酸 4 ml,仪器调至高温档加热样品直至液体中不含有任何酸,当高氯酸不再产生白烟,滴加硝酸镧 5 ml,将其全部转移到容量为 50 ml 的容量瓶中,最后用水确定至容器的标准刻度线^[5-6]。土壤重金属(As,Hg,Cr,Cu,Pb,Zn,Cd)含量,采用 AA6300 原子吸收光谱仪测定。

3 某污染企业土壤重金属含量分析

将某污染企业土壤重金属含量进行汇总,分析重金属的污染状况和分布状况,计算相应元素的变异系数,并思考可能污染的来源。结合我国土壤主要重金属含量背景值表 1,将各样品的重金属含量的统计值记入表中,如表 2 所示。该企业土壤重金属元素含量与国家背景值之比记入表 3。

表 1 我国土壤重金属含量背景值(mg/kg)

元素	As	Hg	Cr	Cu	Pb	Zn	Cd
背景值	11.10	0.071	61.10	22.50	26.20	74.30	0.089

表 2 某污染企业土壤重金属含量统计值(mg/kg)

项目	最大值	最小值	平均值	方差	标准差	变异系数(%)
As	66.56	5.99	12.14	17.41	4.17	34.35
Hg	1.38	0.04	0.11	0.01	0.11	100.00
Cr	267.45	37.62	67.56	205.3	14.33	21.21
Cu	430.72	12.81	31.28	617.2	24.84	79.41
Pb	372.23	18.34	37.92	661.2	25.72	67.83
Zn	1101.9	43.46	98.75	5754.9	75.86	76.82
Cd	12.45	0.04	0.11	0.34	0.49	445.45

表 3 某污染企业土壤重金属元素含量与国家背景值之比

元素	As	Hg	Cr	Cu	Pb	Zn	Cd
K1/K2	1.094	1.549	1.106	1.390	1.447	1.329	1.236

对比表 1 和表 2 可知,该污染企业的土壤重金属含量的最大值远超过了我国规定的土壤重金属含量背景值。从表 3 可以看出,该污染企业土壤重金属元素含量是国家规定背景值的 1~2 倍。一般土壤中重金属含量达到背景值 2~3 倍时,就可以判定土壤中的某种重金属元素含量异常,属于土壤的轻度污染,这就是土壤重金属污染的起始值。该污染企业的土壤重金属含量虽然未达到土壤的轻度污染的限度,但是所有的重金属元素都已超过国家规定的背景值。其中 Hg 的含量已经达到了国家背景值的 1.549 倍,和其他测量的六种元素含量相比属于较高水平。

从表 2 中看出,各种污染重金属元素的变异系数,不难发现它们的变异系数普遍偏高。变异系数越大说明土壤重金属污染的空间变异性越强。样品的离散程度决定了变异系数。经验公式得出:当变异系数<10%时为弱变异,当变异系数介于 10~100%之间为中等变异,当变异系数>100%时为强变异。根据这个理论分析表 2 中的变异系数,发现砷、汞、铬、铜、铅、锌的变异系数都介于 10%~100%中,属于中等变异。镉的变异系数达到了 445.45%,远超 100%,属于强变异类型。我们可以从空间变异的类型和强弱大致判断出重金属污染的来源。空间变异越弱,则基本只受自然因素的影响;反之,空间变异越强。则受人为干扰输入的影响越大。

4 某污染企业土壤重金属的区域分析

将所有的土壤样本按采样地点进行区域划分,将不同区域分析数据进行统计,得出不同区域的土壤重金属污染状况图,这对该区域未来的发展规划起着重要作用。图 1 显示某污染企业不同区域土壤镉分布统计图。

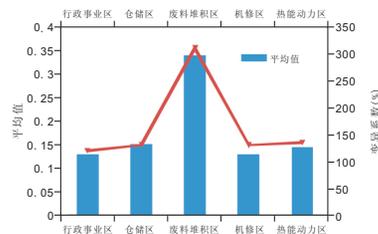


图 1 某污染企业土壤 Cd 分布统计

从图 1 可知,各个区域的土壤镉含量都已经超过了国家规定的背景值,其中,废料堆积区的土壤镉含量已经是国家背景值的三倍有余,属于中度污染,是污染最为严重的区域。人为影响相当严重。

我国规定的镉含量的背景值为 0.097 mg/kg,镉一旦进入人体,镉迅速与含硫蛋白结合形成镉硫蛋白,通过血液在肾、肝、脾、胰、甲状腺中蓄积,特别是肾脏其蓄量占总量的 30%,是镉积累的主要靶器官。在肾脏镉元素与含有氨基、巯基的氨基酸结合,抑制肾脏中多种酶的活性,损伤肾小管,使人出现尿糖、尿蛋白等症状,同时也影响着肝器官中酶系统的活性和功能的发挥,使体中钙大量流失。

土壤中的汞是以化合物存在,并且它的毒性

各异。有关专家指出,作为液体金属的汞易通过皮肤进入人体,并对肾脏、造血系统、肝脏构成威胁,同时对于怀孕妇女,会进入胚胎影响胚胎发育。重金属汞进入土壤后会直接影响和损坏土壤中微生物的生命活动,致使植物商品削减,也会对植物自身进行毒害,人运用这类作物会对身体构成严重危险。

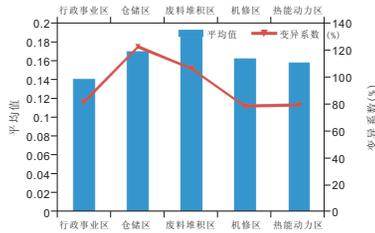


图2 某污染企业土壤中 Hg 分布统计

从图2可以看出各个区域的土壤汞含量都超过了国家规定的背景值,说明了人为干扰输入严重。有研究表明,医疗器械和节能灯管、日光灯管等是土壤中汞含量超标的主要来源^[4]。如今,节能减排已深入人心,绝大多数家庭都会选择用节能灯。虽然节约了能源与资源,但是也造成了土壤汞污染的越发严重。

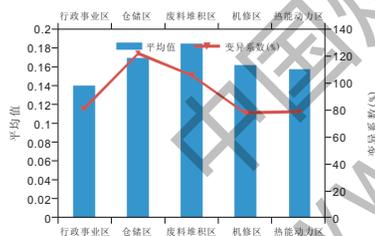


图3 某污染企业土壤全 Pb 分布统计

铅在环境中一般以化合物存在,性质较为稳定。铅会随着汽车的尾气排放,其中三分之一的Pb颗粒迅速沉降,并在公路两旁数公里范围内的地表层存在,其余三分之二Pb颗粒则以气溶胶的形态悬浮于地面百米内的大气中,然后随呼吸进入人体。从图3中可以看出五个区域的土壤铅含量虽然都超过了国家规定的背景值,但是仍未达到轻度污染。其中属仓储区的土壤含铅量最低。根据变异系数可以判断该地的铅污染大多受自然因素影响,小部分受人为影响。

国家规定的镉含量为61.0 mg/kg,从图4中可以看出只有行政事业区的土壤镉含量偏高,但是变异系数不大,属于弱变异型,主要是六价铬的化合物,并以铬酸根离子(CrO_4^{2-})的形式存在。可以

推断出原因是该地的土壤性质和尘土导致的。其它地区的都较低,接近国家规定的背景值。工业中煤和石油燃烧的废气中含有颗粒态铬。

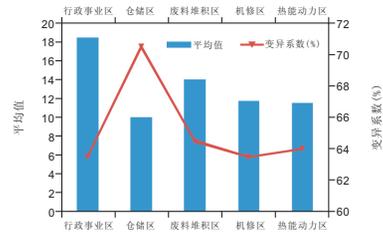


图4 某污染企业土壤全 Cr 分布统计

砷对农作物产生毒害作用最低浓度为3 mg/L,对水生生物的毒性亦很大。工业污染物所产生的砷和砷化物,通过饮用水和食物进入人体,砷化物尤其是三价砷化合物比其他砷化合物毒性更强,对人体的危害更大。从图5可知,除仓储区外的四个区域的砷含量都偏高,其中废料堆积区的砷含量最高,变异系数也偏高,说明人为干扰输入比较严重。砷污染的主要来源为:(1)砷化物的开采和冶炼;(2)在有色金属深加工企业,常有砷化物排出并污染周围土壤环境;(3)含砷农药的生产和使用;(4)煤的燃烧,可致不同程度的砷污染。

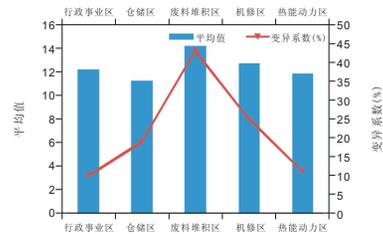


图5 某污染企业土壤全 As 分布统计

自然界锌主要以硫化锌、氧化锌状态存在矿藏中,主要污染源常为锌矿开采、锌矿冶炼加工、机械制造中的镀锌、仪器仪表、有机物合成工业的排放。当锌在土壤中富集的时候,微生物会降低活性,酶的活性也会降低。使用含锌污水灌溉农田,严重影响农作物特别是小麦的生长,造成小麦出苗不齐,植株矮小分蘖少,叶片发育不全和变黄。

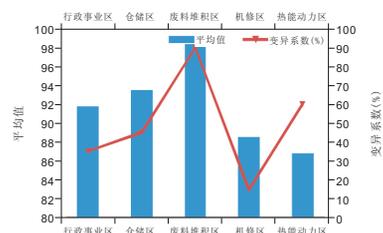


图6 某污染企业土壤全 Zn 分布统计

从图6可以看出各个区域土壤的锌浓度分布不均,浓度最高情况最严重的是废料堆积区,远超国家背景值,变异系数也偏高,可以判断出人为干扰输入比较大。热能动力区的土壤锌浓度较低,但是变异系数偏高,说明该地区已经出现了人为引起的锌污染。

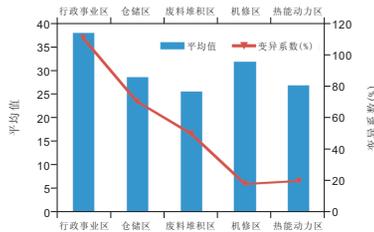


图7 某污染企业土壤全Cu分布统计

铜是人体必须的微量元素之一,但是体内过多的铜会发生中毒。从图7中可以看出行政事业区的土壤铜含量较高,接近轻度污染,根据较高的变异系数可以判断出人为干扰输入较严重。含铜矿的开采和冶炼厂三废的排放、含铜农业化学物质和有机肥的使用,是造成农业耕作土壤含铜量超标的根本原因,使得铜元素超出本底值十几倍,对农作物及其农田土壤微生物产生毒害作用。

5 总结

通过对土样的采集和分析,土壤中重金属含量均未超过国家土壤含量背景值的两倍,砷、铬的污染情况略轻,铜、镉、铅、锌的污染情况属于中等水平,土壤汞污染较为严重。

通过比较各个区域的土样数据,得出了不同区域的土壤重金属浓度都不同。但是,不同区域的土壤重金属污染均有人为干扰输入。

参考文献

[1] 张雁秋,曹文平,汪银梅.复合填料曝气生物滤池净化校园化粪池出水中的营养盐[J].徐州工程学院学报(自然科学版),2015,30(4):45-47.

[2] 刘喜坤,梁峙,肖扬,孙小虎,陈奎章.曝气生物滤柱处理生活污水工艺研究[J].徐州工程学院学报,2015,30(4):61-65.

[3] 韩伟,刘曦,黄伯骏.Box-Behnken 响应面法优化枇杷叶熊果酸的提取工艺[J].徐州工程学院学报(自然科学版),2015,30(1):62-68.

[4] 高淑云.响应面法优选银杏果中异黄酮提取工艺研究[J].徐州工程学院学报(自然科学版)[J].徐州工程学院学报(自然科学版),2014,29(4):23-28.

[5] 曾义聪,陈奇,谢秋敏,李峰.颗粒粒径对海洋采矿扬矿泵固液两相流影响的分析[J].徐州工程学院学报,2013,28(2):46-52.

[6] 颜家保,王巧凤,魏鑫,游海.Elizabethkingia sp. DBP-WUST 对邻苯二甲酸二丁酯的降解特性研究[J].徐州工程学院学报,2012,27(3):16-21.

[7] LIANG Zhi,HANBaoping,LIUHong.Optimum conditions to treat high-concentration microparticle slime water with biofloculants[J].Mining Science and Technology,2010,20(3)478-484.

[8] 高兆建,樊陈,鞠民友,杜永凯.枯草芽孢杆菌抗菌肽在食品防腐中的应用性研究[J].徐州工程学院学报,2013,28(2):67-72.

[9] LIANG Zhi, HAN Bao-ping.White-rot Fungus Growth Conditions and Its Metabolic Kinetic Models [J]. Agricultural Science and Technology,2008,9(6):1-9.

[10] 刘怀忠,梁峙,赵海明.益生菌共轭亚油酸奶工艺优化研究[J].徐州工程学院学报,2014,29(3):25-29.

(上接第58页)

有一定的减少,地下水流场在局部出现改变,在井筒周围形成地下水下降漏斗,对含水层产生较大影响。

云贵煤炭基地井筒施工表土段、基岩段含水层受影响情况均需作为评价重点。

4 结论

按照我国煤炭分布特点进行分区,结合各区域井筒施工特点及地下水环境影响进行详细分析,总结各区域井筒施工地下水环境影响评价重点,供井筒施工地下水环评工作参考借鉴。各区域

具体评价重点见表2。

参考文献

[1] HJ 610-2011.《环境影响评价技术导则 地下水环境》[S].

[2]唐燕波,翟立娟,傅耀军,马秀芬,李七明,李振兴,张蕊.我国煤炭基地规划矿区水文地质类型划分[J].中国煤炭地质,2012,09:28-32,49.

[3]扈世民.基于黄土工程特性的隧道围岩空间位移分析[J].土木工程学报,2013,09:117-122.

[4]《煤矿安全规程》[M].北京:煤炭工业出版社,2011.

[5]江军,吕红娟,靳亚丽.采用全冻冻结的立井井筒安全快速施工实践[J].能源技术与管理,2014,01:130-131,142.