

钼矿区交通运输干线周边菜地土壤重金属污染分析与评价

曲 蛟¹, 马振宇¹, 丛 俏¹, 袁 星², 王莉莉¹

(1. 渤海大学化学化工学院, 辽宁 锦州 121000; 2. 东北师范大学城市与环境科学学院, 吉林 长春 130024)

摘 要:选择采集钼矿区交通运输干线周边菜地土壤样本 180 个,采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 混酸对土壤样品进行处理,运用等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定土壤样品中 Mo、Pb、As、Hg、Cr、Cd、Zn、Cu、Ni 的含量,全面系统地评价土壤重金属污染现状,并进行元素形态分析,同时对矿区周边水域中重金属元素的含量也进行了分析测定。结果表明,钼矿区交通运输干线周边菜地土壤污染属于多金属复合污染,其中土壤重金属 Cd、Hg 污染较为严重;污染强度以菜地距运输干线 0~50 m 最高,内梅罗综合指数为 17.35,随距离增加污染减轻。重金属元素形态分析表明,0~50 m 菜地土壤范围 Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 总量中化学形态分布为:残余态>有机结合态>氧化结合态>酸可提取态;As、Hg、Mo、Pb 总量中化学形态分布为:有机结合态>残余态>氧化结合态>酸可提取态;50~100 m 范围内菜地土壤中重金属的化学形态分布大致为:残余态>有机结合态>氧化结合态>酸可提取态;100~150 m 范围内重金属总量中化学形态分布大部分为:残余态>有机结合态>氧化结合态>酸可提取态。土壤中 Hg、Cd 的有机结合态较高,可能主要来源于污灌及化学农药的施用以及塑料薄膜的使用。

关键词:矿区;菜地土壤;内梅罗指数;重金属形态

中图分类号:X825 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)01-0178-04

Analysis and Assessment on the Heavy Metals Pollution in Vegetable Soil Around the Transportation Skeleton Line in Molybdenum Ore Areas

QU Jiao¹, MA Zhen-yu¹, CONG Qiao¹, YUAN Xing², WANG Li-li¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121000, China; 2. College of Urban and Environmental Science, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

Abstract: The heavy metals pollution in vegetable soil around the transportation skeleton line in molybdenum ore areas was investigated. 180 soil samples were collected and treated with $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$, then the contents of Mo, Pb, As, Hg, Cr, Cd, Zn, Cu and Ni were determined by ICP-OES and assessed systematically, and the contents of heavy metals in underground water of vegetable field were also determined. Besides, forms of the heavy metals were analyzed. The results indicted that the soil belonged to polymetallic compound pollution in which Cd and Hg were the most serious pollutants. The pollution was the heaviest in vegetable soil that was 0~50 m apart from the transportation line, with Nemerow index 17.35. We found that the Nemerow index reduced with the increase of the distance. The forms of Cd, Cr, Cu, Ni and Zn in 0~50 m vegetable field showed: residual fraction>organic fraction>oxidizable fraction>acid extractable fraction, but for As, Hg, Mo and Pb, organic fraction>residual fraction>oxidizable fraction>acid extractable fraction. Forms of heavy metals in 50~100 m vegetable field were residual fraction>organic fraction>oxidizable fraction>acid extractable fraction, while, in 100~150 m vegetable field, the residual fraction>organic fraction>oxidizable fraction>acid extractable fraction. Oxidizable fraction of Hg and Cd was higher.

Keywords: mine; vegetable soil; Nemerow index; heavy metal forms

随着矿区的不断开发,交通运输也日渐增多。运

输车辆尾气的排放、机械部件及轮胎的磨损、矿石的遗漏等对干线周边菜地土壤以及农作物产生重金属污染。一般而言,交通污染主要限于道路两侧 150 m 以内的范围^[1,2]。近年来,交通污染危害性、污染物种类以及来源有较多的报道,但对于矿区交通运输对周边

收稿日期:2007-02-25

基金项目:教育部科学技术研究重点资助项目(03058);辽宁省教育厅科学技术研究项目(2006032)

作者简介:曲 蛟(1976—),男,辽宁本溪人,硕士,讲师,从事环境化学研究。E-mail:qujiao7@126.com

菜地土壤污染的研究报道较少^[3,4]。

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集

供试土样采自葫芦岛市铅矿区交通运输主要干线两侧菜地土壤,采样时间为 2006 年 4 月 28 日,供试的土壤样品共 180 个,采用网格布点,布点长度 1200 m,宽度 150 m。根据距离干线远近,把采样点归为 3 类:(1)0~50 m;(2)50~100 m;(3)100~150 m。每个采样点的土壤分析由多点采集混合而成,采集 A 层(耕层,深度 0~20 cm)土壤。

1.2 土壤样品前处理

(1)样本土壤风干后磨碎,分别过 10 目和 20 目塑料土筛保存备用,用四分法取部分土样进一步用玛瑙研钵研磨,过 100 目塑料筛用于重金属全量分析,采用电位法测定土壤 pH 值。

(2)样本土壤过 100 目塑料筛后作如下处理:称取 0.100 0 g 样品于聚四氟乙烯塑料坩埚中,加 5 mL HNO₃,10 mL HF、12 mL HClO₄ 在恒温振荡下加热至白烟冒尽,冷却后,加入 10 mL 1:1 HNO₃,低温加热溶解后,移入 50 mL 容量瓶中定容以待测定。

(3)第一步,称土样 1.000 0 g,用 40 mL 0.1 mol·L⁻¹ HOAc 在 20 ℃下振荡 16 h 提取酸可提取态元素;第二步,酸可提取态元素提取后的残物用 40 mL 0.5 mol·L⁻¹ 盐酸羟胺加 0.05 mol·L⁻¹ HNO₃ 在 20 ℃下振荡 16 h,提取氧化结合态元素;第三步,在第二步提取后的残物中,加 H₂O₂(pH 为 2~3)10 mL 在 20 ℃下放置 1 h 后,加热至 85 ℃(1 h),再加 10 mL H₂O₂,继续在 85 ℃下加热 1 h,之后用 50 mL pH 为 2 的 1 mol·L⁻¹ 醋酸铵振荡 16 h 提取有机结合态元素。残余态元素含量用全量与以上 3 种可提取态总和的差值计算^[5,6]。

(4)提取物中金属元素浓度均用 ICP-OES(Varian vista mp)测定。

1.3 地下水样品的采集

在干线两侧菜地周围共有 5 个地下水源,水样采集后混合后进行 ICP-OES 测定地下水中重金属含量。

1.4 评价方法

1.4.1 单污染指数评价法

以土壤单项污染物的实测值与评价标准相比,比值为分值数,用以表示土壤中该污染物的污染程度。

$$Pi = Ci/Si$$

式中:Pi 为第 i 种污染物的污染分指数;Ci 为其实测浓度;Si 为其评价标准。一般 Pi ≤ 1 为未污染,Pi > 1 为

已污染,1 < Pi ≤ 2 为轻度污染,2 < Pi ≤ 3 为中度污染,Pi > 3 为重度污染,Pi 越大受到的污染越严重。

1.4.2 多因子综合指数评价法

各类土壤一般为多种重金属所污染,因而土壤污染评价多应用综合指数法进行污染综合评价。综合指数的算法有多种,一般采用内梅罗(N.C.Nemerow)指数法计算综合指数^[7]。

$$PN = \sqrt{[(\max Pi)^2 + (\bar{Pi})^2]/2}$$

式中:PN 为土壤污染综合指数;max Pi 为土壤污染物中最大的污染分指数; $\bar{Pi}$ 为各污染分指数的算术平均数。

综合污染指数分级标准见表 1^[8]。

1.5 评价标准

采用土壤环境质量标准(GB15618-95)^[9]中的二级标准作为评价标准,见表 2,根据内梅罗污染指数法的分级标准进行评价。土壤质量标准中尚无铅的质量标准,而且植物的耐铅性很高,并且铅对植物生长有促进作用,故本文对铅只进行分析不进行污染评价^[10,11]。

2 分析与评价结果

将消解后土壤经 ICP-OES 进行测定后,采用 EXCEL 软件进行分析。矿区交通运输干线周边菜地土壤重金属元素含量测定及评价结果见表 3~表 5。

矿区交通运输干线周边 0~50 m 菜地土壤重金属污染严重,内梅罗综合指数 17.35,只有 As 与 Pb 污染状况属于安全等级,但与该地区的 Pb 土壤背景值(11.05 mg·kg⁻¹)相比较 Pb 的含量已远远高于背景值,主要来源于汽车尾气的排放。Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 总

表 1 土壤综合污染指数分级标准

Table 1 The classification standard for the soil studied

污染指数	分级	污染等级	污染水平
PN ≤ 0.7	1	安全	清洁
0.7 < PN ≤ 1	2	警戒级	尚清洁
1 < PN ≤ 2	3	轻污染土壤、作物	已受污染
2 < PN ≤ 3	4	中污染土壤、作物	已受中度污染
PN > 3	5	重污染土壤、作物	已受严重污染

表 2 土壤重金属污染的评价标准

Table 2 Heavy metal assessment standard for soil

土壤环境质量标准(GB15618-1995)/mg·kg ⁻¹								
重金属	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
pH < 6.5	40	0.3	150	50	0.3	40	250	200
6.5 < pH < 7.5	30	0.3	200	100	0.5	50	300	250
pH > 7.5	25	0.6	250	200	1.0	60	350	300

表 3 0~50 m 菜地土壤中重金属形态含量及评价(mg·kg⁻¹)
Table 3 Heavy metal contents and assessments in 0~50 m vegetable field (mg·kg⁻¹)

重金属	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
pH					7.09				
总量	4.295 2	5.226	1 676.78	484.41	11.284	213.437	934.092	55.223	1 203.57
酸可提取态	ND	ND	ND	0.040 6	1.329 6	10.833 9	0.182 4	0.3815	0.724
氧化结合态	0.003 5	ND	0.954 5	0.169 5	0.941 6	18.708 9	0.201 6	12.126 1	12.545 5
有机结合态	2.712 5	1.139 5	3.808 5	6.655	6.908 8	161.598 5	2.136	29.764 7	16.108
残余态	1.579 2	4.086 5	1 672.015	477.544 5	2.104 0	22.290 1	931.56 6	12.950 7	1 174.19
Pi	0.143 2	17.42	8.383 9	4.844 0	22.568 0	—	18.681 8	0.184 1	4.814 3
PN					17.35				
污染水平					严重污染				

注:ND 为未检出。

表 4 50~100 m 菜地土壤中重金属形态含量及评价(mg·kg⁻¹)
Table 4 Heavy metal contents and assessments in 50~100 m vegetable field (mg·kg⁻¹)

重金属	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
pH					7.26				
总量	3.556	2.940 7	230.559	265.496	6.096	140.828	85.295	43.976	151.97
酸可提取态	ND	0.002 8	50.218 0	8.150 1	1.02	0.090 2	17.406 9	0.094 8	1.955 1
氧化结合态	ND	0.004 2	46.369 4	11.279 1	1.016 5	0.719	20.153 0	6.456 4	44.627 1
有机结合态	1.018 5	1.543 5	22.852 2	24.462 2	1.054	7.905	7.325 5	10.817 2	51.498 3
残余态	2.537 5	1.390 2	111.118 7	221.599 7	3.005 5	132.113 8	40.406 1	26.607 6	53.883 2
Pi	0.118 5	9.802 3	1.153 0	2.655 0	12.192 0	—	1.705 9	0.146 6	0.607 9
PN					8.98				
污染水平					严重污染				

注:ND 为未检出。

表 5 100~150 m 菜地土壤元素各形态含量及评价(mg·kg⁻¹)
Table 5 Heavy metal contents and assessments in 100~150 m vegetable field (mg·kg⁻¹)

重金属	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
pH					7.37				
总量	1.089	0.897 6	105.628 4	39.642 4	1.553 4	114.188 5	45.573 4	32.639 2	96.359 4
酸可提取态	ND	ND	ND	ND	0.379	0.457 9	ND	0	0.558 6
氧化结合态	ND	ND	0.006 6	0.238 8	0.206 4	2.985	ND	4.48	6.093
有机结合态	0.325 2	0.177 6	0.681 8	1.078 8	0.380 8	80.574	0.091 2	2.626 8	3.326 8
残余态	0.763 8	0.72	104.94	38.324 8	0.587 2	30.171 5	45.482 2	25.532 4	86.381
Pi	0.036 3	0.992	0.528 1	0.396 4	3.106 8	—	0.911 5	0.108 8	0.385 4
PN					2.27				
污染水平					中度污染				

注:ND 为未检出。

量中化学形态分布为:残余态>有机结合态>氧化结合态>酸可提取态。As、Hg、Mo、Pb 总量中化学形态分布则表现为有机结合态>残余态>氧化结合态>酸可提取态,其中 Hg 酸可提取态>氧化结合态,在采样地 0~50 m 范围内的土壤的 pH 最低,外源重金属可能发生氧化作用并影响到土壤的酸碱度^[12]。分析其重金属污染原因:除矿区土壤各元素背景值较高外,镉来源于轮胎的磨损以及塑料薄膜的使用^[13];汞可能来源于有机汞农药的施用;锌、铜、铬来源于钼矿石伴生以及运输时的遗落和汽车的刹车磨损^[14];镍除以上原因还可能来源于汽车的尾气。

50~100 m 菜地土壤重金属污染严重,内梅罗综合指数 8.98。As、Pb 及 Zn 污染状况属于安全等级;土壤的 Cr、Ni 污染程度为轻度污染;Cu 为中度污染;Cd、Hg 为重污染。重金属化学形态分布大致为:残余态>有机结合态>氧化结合态>酸可提取态,Cd 为有机结合态>残余态。与 0~50 m 菜地土壤相比较各重金属含量已明显下降,尤其是 Cr、Zn、Ni 含量下降的最为明显,由以上介绍 3 种元素可能来源于轮胎的磨损、运输时的遗落以及汽车的尾气。

100~150 m 菜地土壤重金属污染为中度严重,内梅罗综合指数 2.27。土壤只受到 Hg 的严重污染。重

金属总量中化学形态分布大部分为:残余态>有机结合态>氧化结合态>酸可提取态,Hg 为酸可提取态>氧化结合态,Mo 为有机结合态>残余态,Pb、Zn 为氧化结合态>有机结合态。对矿区地下水进行分析表明(见表 6),污染的地下水浇灌菜地也可能造成土壤重金属污染。100~150 m 范围内土壤中各重金属浓度与 0~100 m 范围相比较下降较多,表明交通运输对土壤重金属污染的贡献随距离增加而减小。但 Hg、Cd 单污染指数仍较高,可能与化学农药的施用以及塑料薄膜的使用有关。

3 结论及讨论

由表 3~表 5 可以看出,用土壤环境质量标准中的二级标准对铅矿区运输干线周边菜地土壤耕层重金属污染程度进行评价,该片菜地都受到了重金属的复合污染,按内梅罗综合指数评价,在距离干线 0~50 m 范围内梅罗综合指数 17.35,在距离干线 50~100 m

土壤的 pH 最低,外源重金属可能发生氧化作用。50~100 m 范围内菜地土壤中重金属的氧化结合态小于有机结合态,与 0~50 m 菜地土壤相比较各重金属含量已明显下降,100~150 m 范围内土壤中各重金属浓度与 50~100 m 及 50~100 m 范围相比较下降较多,污染物可能主要来源于污灌及化学农药的施用以及塑料薄膜的使用。

菜地土壤中重金属的残余态含量较多,酸可提取态普遍较低,酸可提取态与土壤结合弱,具有最大的可移动性和生物有效性^[16,17],重金属已经被植物吸收利用,需要引起相应的重视,在距离干线较近的菜地,应避免种植食用农作物。

参考文献:

- [1] 康玲芬,等.交通污染对城市土壤和植物的影响[J].环境科学,2006,27(3):556-560.
- [2] Garcia R, Millan E. Assessment of Cd, Pb, and Zn contamination in roadside soils and grasses from Gipuzkoa(Spain)[J]. Chemosphere, 1998, 37(8): 1615-1625.
- [3] Imperato M, Adamo P, Naimo D, et al. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy) [J]. Environmental Pollution, 2003,124:247-256.
- [4] Li X D, Lee S L, Wong S C, et al. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS2 based approach[J]. Environmental Pollution, 2004, 129:113-124.
- [5] 滕 应,黄昌勇,龙 健.铅锌银尾矿污染区土壤酶活性研究[J].中国环境科学,2002,22(6):551-555.
- [6] 韦冠俊.矿山环境工程[M].北京:冶金工业出版社,2001.
- [7] 李天杰.土壤环境学[M].北京:高等教育出版社,1995. 304-309.
- [8] 李其林,黄 郡,骆东奇.重庆市农作物基地土壤中重金属含量及其污染特征[J].土壤与环境,2000,9(34):270-273.
- [9] 夏家洪.土壤环境质量标准详解[M].北京:中国环境科学出版社,1996.84-86.
- [10] Adriana. Trace elements in the terrestrial environment[C].New York: Springer-Verlag Inc. 1986.329.
- [11] Lovely D R. Microbial reduction of iron, manganese and other metals [J].Advances in Agronomy,1995,54:175-231.
- [12] 廖国礼,吴 超.矿山不同片区土壤中 Zn,Pb,Cd,Cu 和 As 的污染特征[J].环境科学,2005,26(3):157-161.
- [13] 林 健,张志超,邱卿如.积累指数法对公路旁土壤中重金属污染的评价[J].实用预防医学,2001,8(5):339-340.
- [14] 张永春,孙 丽,苏国峰.公路两侧农田土壤及作物中重金属的累积[J].江苏农业学报, 2005, 21(4):336-340.
- [15] 吴光程.城市绿地施用污泥堆肥中的重金属污染与控制[J].河北化工, 2006,29(6):58-60.
- [16] 孙 华,孙 波,张桃林.江西省贵溪冶炼厂周围蔬菜地重金属污染状况评价研究[J].农业环境科学学报,2003,22(1):70-72.
- [17] Bo Stromberg, et al. Kinetic modeling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden[J]. Applied Geochemistry,1994,9(2):583-595.

表 6 菜地周边地下水中重金属元素含量(mg·L⁻¹)

Table 6 Heavy metal contents in the underground water of vegetable field(mg·L⁻¹)

As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
0.002	0.000	0.000	0.073	0.034	13.216	0.001	0.030	0.529

表 7 葫芦岛市土壤(A 层)部分元素环境背景值(mg·kg⁻¹)^[15]

Table 7 Background values of Huludao soils (A-horizon)(mg·kg⁻¹)

元素	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Bn	0.16	61.36	20.48	17.84	11.05	20.48

范围内梅罗综合指数 8.98,在距离干线 100~150 m 范围内梅罗综合指数 2.27。Mo 含量下降较快,说明矿石运输过程中,矿石的遗落对公路近范围内重金属污染有较强的作用。菜地土壤中重金属含量随距运输干线距离增加而显著降低表明:菜地土壤重金属污染程度随距运输干线的距离增加而迅速递减。但在 100~150 m 范围内菜地土壤中 Cd、Hg 的污染仍较严重,可能与菜地所用塑料薄膜及农药类型有关。

通过对重金属的化学形态分析,菜地土壤中的重金属化学形态呈现比较一致的趋势,按各种形态的平均含量占总量多少,可将在 0-50m 菜地土壤范围内重金属各形态数量排序为: Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 总量中化学形态分布为:残余态>有机结合态>氧化结合态>酸可提取态。As、Hg、Mo、Pb 总量中化学形态分布则表现为有机结合态>残余态>氧化结合态>酸可提取态,其中 Hg 为酸可提取态>氧化结合态,此范围内的