

粉煤灰堆放场土壤环境微量元素分析与风险评价

刘培陶¹, 崔龙鹏¹, 沈卫星¹, 白建峰²

(1 安徽理工大学 资源与环境工程系, 安徽 淮南 232001; 2 中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008)

摘要: 本文以淮南平圩电厂粉煤灰处置场(高皇贮灰场)为例,系统采集老灰场覆盖层土壤、新灰场表层土壤和灰场外表层土壤样品,调查粉煤灰堆置对周围土壤中有害微量元素污染贡献。土壤样品选用适宜的消化方法进行预处理,采用现代分析技术 ICP-AES 和 HG-AFS 测定了样品中重要环境意义微量元素(As、Cd、Cr、Hg、Pb、Se、Mo、Ni、Cu、Zn),进而对微量元素进行了环境污染评价。评价结果表明,土壤元素含量均没有超过国家土壤一级质量标准,但粉煤灰长期堆置导致土壤中有害元素积累,粉煤灰中部分元素(如 Se、Pb、Mo 等)的环境生态风险尚需进一步调查研究。

关键词: 粉煤灰;微量元素;土壤;污染评价

中图分类号:X820.4 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2008)01-0207-05

Determination of Environmental Trace Elements in Soils Surrounding Coal Fly Ash Landfill Pond and Risk Assessment

LIU Pei-tao¹, CUI Long-Peng¹, SHEN Wei-xing¹, BAI Jian-feng²

(1. Anhui University of Science and Technology, Anhui HuaiNan 232001; 2. Chinese Academy of Sciences's soil graduate school, Jiangsu NanJing 210008)

Abstract: A case study of Pingwei coal fly ash landfill pond(e.g. Gao Huang landfill pond) was conducted to investigate the contamination of trace elements in soils surrounded the landfill pond, through systematic soils sampling from three sections including soils covering old landfill pond, soils covering new landfill pond, and soils outside pond dam according to environmental quality standard for soils. Trace elements(As, Cd, Cr, Hg, Pb, Se, Mo, Ni, Cu and Zn) in soils were determined by using ICP-AES and HG-AFS associated with appropriate digesting method(As, Se and Hg were digested by aqua fortis, the other elements were digested by HNO₃+HF+HClO₄). Both of the total content pollution and the special pollution of these elements in soils were evaluated. The results indicated that concentrations of elements were lower than one-level national quality standard of soils, trace elements' enrichment factor and integration pollution index were both lower than the critical value of pollution, so the soils surrounded the coal fly ash landfill pond were not endangered by the harmful trace elements for a while. But since significant accumulation of harmful trace elements in soils was a result of long-term mobility from coal fly ash, the ecological risk of some elements which have stronger mobility(including Se, Pb, Mo, etc.) in coal fly ash needs to be further assessed in the future.

Keywords: coal fly ash; trace elements; soil; pollution evaluation

矿业开发利用导致矿区环境污染与生态破坏。近年来,土壤金属元素污染受到人们广泛关注^[1-2]。一些研究者开展了涉及有害元素迁移性的方法学及应用研究工作^[3-6],也进行了有害元素环境效应调查^[3-4],并开展了有关生态效应和生态风险评价研究^[7]。伴随淮南“煤电一体化”能源基地建设,将产生大量的粉煤

灰,淮南目前每年粉煤灰排放量达 200 多万 t。到 2010 年新电厂建成后排灰量预计达到 1 000 万 t。当粉煤灰中微量元素进入土壤超过其临界值时,土壤会向环境输出污染物,使其他环境要素受到污染,土壤组成、结构及功能均会发生变化,最终可导致土壤资源的枯竭与破坏。因此粉煤灰的堆置对周围土壤环境的影响是淮南大型煤矿区建设的重要研究课题。

淮南现有两大粉煤灰集中处置场(上窑和高皇),高皇灰场约有 20 年的处置历史。本文以淮南高皇贮灰场为例,系统采集贮灰场周围土壤样品,分析

收稿日期:2007-03-20

基金项目:安徽省“十一五”科技攻关项目(0613065A)

作者简介:刘培陶(1983—),男,硕士研究生,主要从事环境化学方向的研究。E-mail:liupeitao405@163.com

通讯联系人:崔龙鹏—E-mail:lcui@aust.edu.cn—

研究样品中微量元素,本研究主要关注粉煤灰中微量元素对土壤的污染贡献。依据我国农业粉煤灰污染控制标准(GB8173-87)中将As、Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb、Se、Zn列为污染控制元素,并对其进行了环境污染评价,为热电粉煤灰环境管理提供科学依据。同时,为新一轮全国土壤污染调查提供科学数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与消化

高皇贮灰场是淮南平圩电厂原状粉煤灰湿排处置场,现有新老两个粉煤灰处置场,四周均有土基隔坝。为初步调查灰场周边土壤中环境意义微量元素的污染状况样品,依据土壤环境质量标准(GB15618-1995)中土壤采样的规范操作,分别在老灰场上覆盖土(有2年的覆盖历史),新灰场内土壤(新灰场启用2年,大部份区域尚未被冲灰覆盖),新老灰场路坝外侧土壤(约2500 m²)设计布置有代表性土壤采样剖面线(如图1所示)。每个采样剖面上布置5个采样点,各采样点间隔根据具体采样条件设计为30~50 m。

采样时用木铲先去除表层约5 cm厚的土壤,然后采集5~10 cm深度的土壤。在每个采样点设计采集5个样品(即在取样点中心点,及以其为圆心,半径为1 m的圆周上四点同时采集),混合均匀后,作为该采样点的代表性土壤样品,用于进一步样品处理与分析。

把所取得的样品放入恒温干燥箱内,在小于40℃下干燥72 h,干燥后的样品按四分法取后磨碎,过150目的筛子,储存备用。

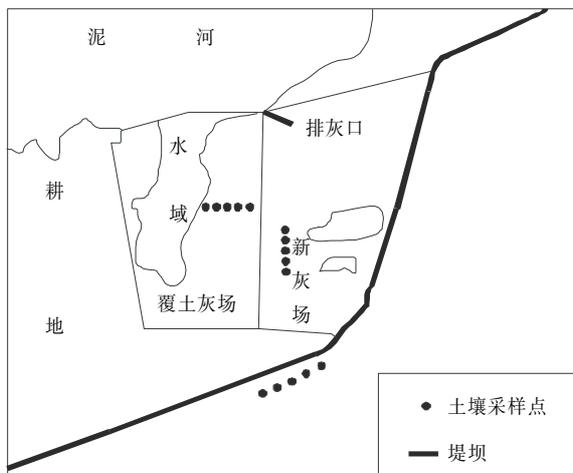


图1 高皇灰场土壤样品采样点示意图

Figure 1 The chart of soil sampling spots at Gaohuang fly ash landfill ponds

对土壤中的多元素,采用HNO₃+HF+HClO₄消化;Hg、As、Se的消化用HNO₃+HCl(1:3,V/V)。

1.2 样品测试

1.2.1 分析方法

土壤中的多元素分析所用仪器为电感耦合等离子原子发射光谱仪(ICP-AES,型号:POEMS(II))。仪器参数:功率:1150 W,冷却气:15 L·min⁻¹,辅助气:0.50 L·min⁻¹,雾化气:0.45 L·min⁻¹,泵速:100 r·min⁻¹。

Hg、As、Se的分析所用仪器为原子荧光光谱仪(AFS,型号AF-640)分析。仪器参数:PMT电压:290 V, HCL主阴极电流:A-0 mA, B-80 mA, HCL辅助阴极电流:A-0 mA, B-20 mA,载气流量:700 mL·min⁻¹,原子化器温度:200℃,读数时间:16.0 s,延时时间:1.0 s。

1.2.2 质量控制

消化过程中同步做空白试验以消除系统误差。试验过程中采用了国家标准物质研究中心的粉煤灰标样GBW08401以测定回收率,结果见表1。As、Hg、Cd和Zn的回收率相当好,达到了90%以上;Cu、Mn回收率在80%左右;Cr和Pb的回收率略偏低,表现出比较高的误差。主要因为土壤中含有较高的Al、Fe和Mn,导致对所测元素的谱线干扰。

1.3 分析方法

此试验除采用总量分析以外,也采用富集因子(Enrichment Factor,以下简称EF)和土壤污染指数(Pollution Index,以下简称P)来评价高皇贮灰场周围土壤中微量元素污染状况。

富集因子的计算公式可以表示为:

$$EF = \frac{(C_i/C_s)_{\text{sample}}}{(C_i/C_s)_{\text{baseline}}}$$

式中C_i为元素i的浓度;C_s为标准化浓度;sample和baseline分别表示样品和背景。本研究选择Al做为标准化元素,以样品中元素均值作为背景浓度,计算富集系数(见表3)。

富集因子只能反映单个元素的污染程度,不能反映一个区域内土壤的综合污染状况,因此本文在单项污染指数评价的基础上采用综合污染指数,并对其进行分析。

单因子污染指数:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

综合污染指数:

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{P_{\text{max}}^2 + (\bar{P}_i)^2}{2}} \quad (1)$$

表 1 粉煤灰标样 GBW08401 测值与标准值比较

Table 1 Comparisons of certified value and measured value in CRM coal fly ash (GBW08401)

元素	参数 parameters		回收率 (M/C, %)
	测值 (M)	标准值 (C)	
As	11.18±0.92	11.4±0.6	98
Cd	0.158±0.063	0.16±0.04	98
Cr	40.16±8.05	60±7	67
Cu	44.25±34.83	53±4	83
Hg	0.036 9±0.002 3	0.039	94
Mn	951±141	1 178±40	80
Pb	25.32±2.67	33.8±4.4	75
Se	1.3±0.039	1.13±0.16	115
Zn	55.1±2.8	61±7	90

表 2 高皇灰场土壤微量元素含量 (mg·kg⁻¹)Table 2 Contents of the trace elements in Gao Huang landfill (mg·kg⁻¹)

元素	调查土壤			淮南土壤背景值 ^a	中国土壤背景值 ^b	中国土壤质量标准 (一级) ^c
	新灰场土壤	老灰场覆盖土壤	堤坝外土壤			
As	11.76±0.83	8.611±2.479	10.33±1.20	16.86	11.2	15
Cr	62.90±15.97	35.14±9.00	60.86±12.47	64.9	61	90
Cd	0.028±0.078	0.001±0.046	0.021±0.007	—	0.097	0.2
Cu	25.32±6.90	6.16±1.40	14.62±4.15	24.2	22.6	35
Hg	0.020±0.002	bld	bld	0.041	0.065	0.15
Mn	573.9±133.9	604.7±386	579.7±51.9	416	583	—
Mo	3.49±0.87	2.522±0.196	2.92±0.49	—	2	—
Ni	26.34±1.04	12.73±0.2	22.66±1.65	25.7	26.9	40
Pb	31.2±4.89	20.81±5.29	26.37±5.10	30.5	26	35
Se	0.652±0.281	0.120±0.052	0.453±0.263	—	0.29	—
Zn	67.19±7.66	39.33±7.89	76.65±32.78	80.81	74.2	100

注: a 数据为安徽省环境监测中心站(1992)发布数据, b 为中国环境保护局(1990)发布, c 数据引自中国环境保护总局网站。“—”表示无此数据。bld-低于检测极限。

式中: P 综为土壤综合污染指数; P_{\max} 为污染物中最大污染指数; P_i 为土壤各污染指数平均值。首先根据土壤各元素的实测值分别求出各因子的分指数, 然后根据分指数计算土壤的各因子污染指数的平均值和最大污染指数。根据公式(1)计算出多因子污染指数(见表3)。

2 结果与讨论

2.1 土壤中有害的微量元素的含量

将所测土壤样品中微量元素的含量的均值与我国和淮南土壤元素的背景值(见表2)相比较可以看出, 高皇贮灰场周围土壤中 Cr、Ni、Zn、Cu、As、Cd 和 Hg 的含量均低于全国土壤元素的背景值含量, 其中 Cd 的浓度远远低于背景值的含量(测试误差有一定影响); 而 Mn、Pb 的含量则稍稍高于背景值含量; Se 的含量则远高于背景值的含量, 为背景值的 2.9 倍。

对比淮南土壤背景值, 老灰场上覆盖土因取自深层土而未受污染, 所测元素除 Mn 和 Mo 外均明显低于土壤背景值, 但其他土壤样品中微量元素含量无显著变化。总体而言, 高皇排灰场周围土壤中只有 Mn 的含量要高于淮南土壤背景值, 其余均低于淮南背景值含量, 说明该地区相对于整个淮南来说是未被污染的区域。研究表明, 淮南平圩电厂原状粉煤灰经冲灰混浆法排放后, 在灰场处置并未造成周围土壤显著微量元素污染。

土壤环境生态研究中, 高毒性元素(如 Hg、As、Cd、Pb、Ni 等)倍受关注。胡振琪^[5]对粉煤灰里的汞含量空间分布做了研究, 发现其没有呈现出明显的变化规律, 说明汞在土壤里的移动性很弱。Cd 是浸出能力极低的元素, 溶出的量很少, 粉煤灰中 Cd 的有效态含量极低, 主要是以强结合态存在, 所以粉煤灰中的 Cd 很难通过雨、水淋溶迁移到周围土壤^[2,8]。除 Pb

表 3 土壤中微量元素污染特征
Table 3 Contamination characteristics of enrichment factors of trace elements in soil

采样剖面	土壤元素富集系数									综合污染指数
	As	Cu	Cr	Ni	Mn	Mo	Pb	Se	Zn	
新灰场土壤	0.87±0.21	1.53±0.67	1.53±0.67	1.17±0.21	0.9±0.1	1.1±0.1	1.03±0.32	1.77±0.32	1±0.17	0.4
老灰场覆盖土壤	1.4±0.4	0.67±0.40	0.66±0.40	0.97±0.38	1.2±0.62	1.03±0.06	1.23±0.71	0.83±0.75	0.93±0.21	0.27
堤坝外土	0.9±0.26	0.77±0.12	0.77±0.11	0.93±0.06	0.87±0.06	0.87±0.06	0.8±0.26	0.37±0.12	1.06±0.46	0.37

之外,粉煤灰中这些元素迁移量小,在土壤中积累量不高。这与国内学者研究结论具有一致性。但淮南平圩电厂粉煤灰中部分元素(如 Se, Pb, Mo 等)的环境生态风险应予以关注。以粉煤灰中 Se 为例,Se 是呈现强烈富集特征的元素,且其在土壤中发生强烈地表富集,显然与人类活动所产生的后期叠加密切相关,土壤中 Se 含量随有机质和腐殖质含量而改变,一般有机质越多,含硒量越多,随着复垦年限的增加,有机质含量逐渐升高,所以表层土壤里的硒含量呈递增趋势^[8]。陈萍^[9]等研究了我国煤中的 Se 的含量,发现淮南地区煤中 Se 含量要高于我国其他地区,因此粉煤灰堆场附近土壤中 Se 含量超过背景值也可能是受燃烧淮南含 Se 量高煤的影响。今后在对高皇地区土壤进一步研究中应特别注意由于 Se 的迁移造成的生态风险。

通过将上述元素含量的均值与国家土壤环境质量标准相比较,评价其总体污染水平。结果表明,虽然受排灰场影响,土壤中某些元素的含量高于背景值的含量,但其所有的值均在国家规定的土壤一级标准范围以内(表 2)。

2.2 土壤微量元素空间分布差异性

为了研究高皇灰场周围土壤中微量元素空间分布的差异性并分析造成这种状况的原因,本文将采样点分成新灰场、覆土老灰场、堤坝 3 个区域。把不同采

样区域内微量元素含量的均值做一个对比,结果如图 2 和图 3 所示。

从以上的图中可以看到:就调查元素而言,老灰场覆盖土壤中微量元素的含量均低于新灰场旁土壤和堤坝外剖面土壤。老灰场覆盖土壤尽管有 2 年的覆盖历史,因这些土壤取自开挖的无污染土壤,土壤中微量元素含量很低,甚至会低于淮南土壤背景值(表 2)。覆土(厚度 30 cm)2 年过程中,粉煤灰中的微量元素能够向上覆盖土转移^[10,11],但高皇老灰场覆盖土壤调查结果显示,这种转移量很少。

本文所调查的区域远离工业和生活居民区,因此除面源污染外,粉煤灰污染是土壤中微量元素积累的主要来源。鉴于新灰场起用 1 年,排灰量不多,土壤微量元素污染主要来自老灰场(约 20 年排放历史)。由于内外堤坝设置,限制了粉煤灰中有害元素迁移,但内坝较低,时而有老灰场的降水与冲灰水外溢到新灰场,致使新灰场内土壤中调查元素含量一般高于堤坝外剖面土壤(Zn 元素除外)。同时,新灰场内土壤中元素含量还有另一来源,就是近年来新灰场内刚排放粉煤灰。因此,从污染源分析角度,证明了粉煤灰中有害元素有一部分迁移到处置场周边土壤,但影响较小,其中大部分环境意义元素将随其灰水正常排放渠道迁移到低洼水域或河塘。

2.3 有害元素的污染评价

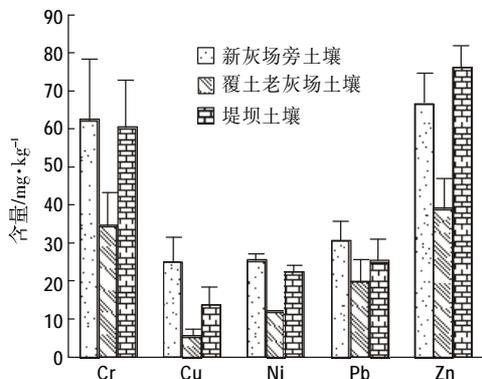


图 2 不同采样点 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量对比图

Figure 2 Comparison of concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil samples collected from three sampling spots

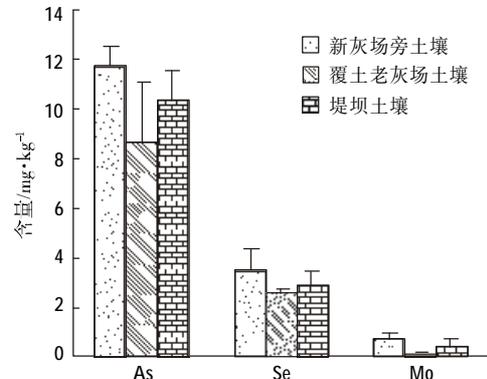


图 3 不同采样点 As、Mo 和 Se 含量对比图

Figure 3 Comparison of As, Mo and Se concentrations in soil samples collected from three sampling spots

从表3中可以看到,在该地区所调查的微量元素中,富集因子的值基本上小于2。据 Sutherland^[14]将元素的污染程度分为5个级别:一级污染,无污染($EF < 1$)或轻微污染($1 < EF < 2$),二级污染或中度污染($EF < 5$);三级污染或显著污染($EF < 20$);四级污染或强烈污染($20 < EF < 40$);五级污染或极强污染($EF > 40$),可以确定该地区处在无污染和轻微污染的程度。这些点数值均与距离污染源远近有一定关系。只有极个别样品中的个别元素EF值略微超过2,如新灰地一号样品中的Cr和Cu,还有覆土土壤三号样品中的Pb,它们的EF值超过2,处在中度污染的程度。相对而言,富集系数相对较高的是Ni、As。根据 Swaine^[15]对微量元素对环境意义的分类,Ni对环境的影响力较小;尽管As是粉煤灰浸出液中常见的微量元素,但其通常以 As^{5+} 形式存在,是该元素毒性较低的无机存在形态。总体上来说,高皇灰场周围土壤中微量元素尚未对该地区土壤环境造成显著危害。

此外,从表3中还可以看到,各个采样区域的土壤综合污染指数都小于1。根据《中国绿色食品发展中心,绿色食品产地环境质量评价纲要》^[16](试行)将土壤污染程度分成的5级,可以确定:在所选取的采样点上,综合污染指数小于1,即处于尚清洁的级别。因此,从污染指数法也可判定,高皇灰场周围的土壤尚未受粉煤灰堆置造成的显著污染。欧共体参比司把土壤微量元素划分为酸可提取态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态。其中酸可提取态与土壤结合较弱,在酸性条件下最易被释放,具最大的可移动性,对人体健康威胁最大。残渣态的活性、毒性最小。总的来说,土壤中微量元素的形态以稳定的残渣态为主,酸可提取态的比例较小,但随着重金属的积累,土壤的微量元素形态组成会发生相应的变化,其中酸可提取态的比例有上升趋势,而残渣态的比例呈下降趋势,因此对于在高皇灰场周围土壤中微量元素有可能造成的危害值得继续关注^[17-19]。

3 结论

(1) 高皇灰场周围土壤中大部分元素的含量都低于或略微高于土壤中背景值的含量,所有元素的均值都在国家规定的土壤一级标准范围以内。土壤中的微量元素的富集系数基本上小于2,各采样点的综合污染指数都小于1,说明粉煤灰长期堆置虽然表现元素含量增加,但没有造成周围土壤有害元素污染。

(2) 土壤样品分析结果表明,粉煤灰中元素迁移能够在周边土壤中累积。其中Se、Pb、Cu、Mo、Hg表现显著迁移性。因此,淮南粉煤灰中这些有害元素对地表、地下水的环境效应及生态风险尚须进一步调查研究。

参考文献:

- [1] Zhang M K, Ke Z X. Heavy metals, phosphorus and some other elements in urban soils of Hangzhou City[J]. *China Pedosphere*, 2004, 14(2):177-185.
- [2] Zhang M K, Wang M Q, Liu X M, et al. Characterization of soil quality under vegetable production along an urban-rural gradient[J]. *Pedosphere*, 2003, 13(2): 173-180.
- [3] 荣鸿敏.粉煤灰的理化特性及浸出特性试验[J].*电力环境保护*, 1994, 10(4):23-31.
- [4] 张清敏,胡国臣,等.粉煤灰中重金属Pb、Cd的有效态研究[J].*农业环境保护*, 2000, 19(6):350-351.
- [5] 崔龙鹏,白建峰,等.采矿活动对煤矿区土壤中重金属污染研究[J].*土壤学报*, 2004, 41(6):896-903.
- [6] 邢新丽,周爱国,等.南昌市土壤环境质量评价[J].*贵州地质*, 2005, 22(3):171-175.
- [7] 胡振琪,杨秀红,等.论矿区生态环境修复[J].*科技导报*, 2005, 23(1):38-41.
- [8] 曹良国,马彦涛.粉煤灰中元素浸出特性对水体的影响[J].*粉煤灰综合利用*, 2003, 1:24-25.
- [9] 陈萍,唐修义.中国煤中的硒[J].*中国煤田地质*, 2002, 14:29-32.
- [10] 廖启林,金洋,等.南京地区土壤元素的人为活动环境富集系数研究[J].*中国地质*, 2005, 32(1):141-147.
- [11] 胡振琪,戚家忠,司继涛.不同复垦时间的粉煤灰充填复垦土壤重金属污染与评价[J].*农业工程学报*, 2003, 19(2):214-218.
- [12] 安徽省土壤环境背景值调查研究报告[R].安徽省检测中心站, 1992.4.
- [13] 陈怀满.土壤-植物系统中的重金属污染[M].北京科学出版社, 1996.22-23.
- [14] Sutherland R A, Tolosa C A, Tack F M G, et al. Characterization of selected element concentrations and enrichment ratios in background and anthropogenically impacted roadside areas[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2000, 38(4):428-438.
- [15] Swaine D J. Why trace elements are important[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 21-23.
- [16] 中国绿色食品发展中心.绿色食品产地环境质量评价纲要.中国食品产业网, 2004.
- [17] Rasmussen P E, Subramanian K S, Jessiman B J. A multi-element profile of house dust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 267:125.
- [18] Kashem M A, Singh B R. Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni, and Zn[J]. *Nutr Cycl Agroecosys*, 2001, 61:247-255.
- [19] Li L Y, Li R S. The role of clay minerals and the effect of H^+ ion on removal of heavy metal (Pb^{2+}) from contaminated soils[J]. *Can Geotech J*, 2000, 37:296-307.