

· 调查与评价 ·

湖北典型矿冶城市土壤重金属污染评价及源解析

刘亚军^{1,2}, 杨勇^{1,2*}, 谭秀丽^{1,2}, 刘颖颖^{1,2}, 杨雪^{1,2}, 李恩光^{1,2}

(1. 华中农业大学资源与环境学院, 湖北 武汉 430070;

2. 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要:通过对湖北省典型矿冶城市表层土壤采样,测定其中 Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 等 8 种重金属的质量比,探究土壤重金属空间分布与污染程度,并定量分析各污染源的贡献率。结果表明: Cd、Cu、Pb 和 Zn 污染严重且具有类似的污染空间分布,均在工矿活动区域富集,Co 和 Cu 高值区均出现在铜矿附近。Cd、Cr 和 Cu 污染程度较高,对土壤生态环境有较大的不利影响。研究区内主要受综合采矿源、铜矿采矿-冶炼源影响,对土壤重金属的贡献率分别为 41% 和 31%。

关键词:重金属;空间分布;源解析;土壤;矿冶城市

中图分类号: X131.3; X825

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2019)05-0026-05

Pollution Evaluation and Source Analysis of Heavy Metals in A Typical Mining and Metallurgy City of Hubei

LIU Ya-jun^{1,2}, YANG Yong^{1,2*}, TAN Xiu-li^{1,2}, LIU Ying-ying^{1,2}, YANG Xue^{1,2}, LI En-guang^{1,2}

(1. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China;

2. Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of the Yangtze River),
Ministry of Agriculture, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract: In this paper, the surface soil samples were collected from a typical mining and metallurgy city in Hubei, the mass ratio of Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn were determined. The spatial distribution characteristics and pollution lever of the 8 heavy metals were discussed. The contribution rate of each source was quantitatively analyzed. The results showed that Cd, Cu, Pb and Zn pollution was severe and had similarly spatial distribution, all were concentrated in working area. High values of Co and Cu were appeared in copper mine. Cd, Cr and Cu pollution were serious, and had great adverse effects on the soil ecological environment. The comprehensive mineral source and copper mine source were the main influence factors in the research area, the contribution rates of heavy metals in soil were 41% and 31% respectively.

Key words: Heavy metals; Spatial distribution; Source apportionment; Soils; Mining city

区域土壤重金属污染的调查与评价已成为目前土壤环境领域的研究热点,主要包括空间建模及预测、评价和源解析^[1-3]。我国矿产资源丰富,在金属和非金属矿产的开采、冶炼和运输过程中会造成土壤中各种重金属污染^[4-5],并通过食物链威胁人类安全。据报道^[6],2013年全国废水排放总量 695.5 亿 t,工业烟(粉尘)排放量 10 994.6 万 t,工业固体废物产生量 32.8 亿 t,工业生产和排放造成的污染不容忽视。苏耀明等^[7]对广东多金属矿区的研究表明,区域土壤重金属污染严重,上层、中

层土壤的综合污染指数均达到污染级别;戴彬等^[8]研究表明,山东典型工业城市污染主要来源于工业“三废”、交通排放、农药化肥的施用、煤炭燃烧和钢铁冶炼,以及自然成因。矿产资源的开采

收稿日期:2018-06-20;修订日期:2019-08-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41671217);中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(2662017PY038)

作者简介:刘亚军(1993—),男,山西晋城人,硕士,研究方向为地统计及其应用。

* 通信作者:杨勇 E-mail: yangyong@mail.hzau.edu.cn

与冶炼已经对生态环境造成了严重的污染。因此,对矿区及周边土壤开展污染调查、评价和来源分析等研究工作对于指导当地进行污染防治和修复,改善生态环境和居民健康水平具有明显的实际意义。

湖北省内多个城市蕴藏着丰富的矿产资源,是我国重要的采矿、冶金的工业基地。矿冶生产为该省经济发展带来了巨大利益的同时,也对环境造成了极大污染。今以湖北某典型矿冶城市为研究区域,调查其表层土壤中重金属含量,在获取重金属空间分布的基础上,采用单因子指数法评价重金属污染状况,并利用主成分分析/多元线性回归(PCA/MLR)法探究其污染来源,为该地重金属污染防控管理提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 采样点布 设

研究区域位于湖北省东南部($E114^{\circ}31' \sim E115^{\circ}20'$, $N29^{\circ}40' \sim N30^{\circ}15'$),呈现“南山北丘东西湖,南高北低东西平”的地貌特点,面积为 184.67 km^2 。目前已发现矿产65种,金属矿产主要以铜铁金为主,非金属矿产点多面广。

将研究区域按照 $700 \text{ m} \times 700 \text{ m}$ 的网格划分,在每个网格内随机选点作为土壤采样点,共布点213个(见图1),覆盖了多种土地利用类型。每个采样点采用梅花五点采样法,取表层($0 \text{ cm} \sim 20 \text{ cm}$)土壤样品500 g左右混合,放入聚乙烯塑料袋中保存。

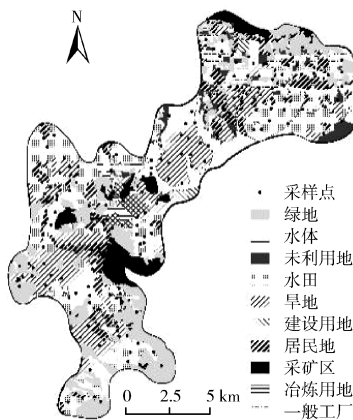


图1 研究区域与采样点分布

Fig. 1 Research area and sampling sites

1.2 样品采集与分析

剔除土壤样品中的植物根、茎、叶及其他杂质,

经自然风干后,分别过20目(0.850 mm)和100目(0.149 mm)尼龙网筛,得到待测样品。用万分之一天平称取过100目筛后的样品 0.5 g 放入 250 mL 的锥形瓶中,加入王水加热消解,经定容后得到 10 mL 待测液。消解过程中,每个土壤样品设置3个平行样,添加1个空白对照,并使用国家土壤标准物质(GSS-3系列)进行质量控制。样品中镉(Cd)含量用原子荧光光谱仪(AFS-9700型,中国海光公司)测定,铜(Cu)、铬(Cr)、锰(Mn)、镍(Ni)、锌(Zn)、铅(Pb)和钴(Co)等7种元素的含量用电感耦合等离子体光谱(Optima 8000DV型,美国PerkinElmer公司)测定。称取过20目筛后的样品 2 g 放入 10 mL 离心管中,以质量比为 $1:2.5$ 的土水比浸提,用电子pH计测定土壤pH值。实验所用试剂均为优级纯,水为超纯水。

1.3 单因子指数法

使用单因子指数法评价能反映出各个污染物的污染程度,单因子指数 P_i 的计算公式为:

$$P_i = C_i/S_i \quad (1)$$

其中, C_i 为重金属的测定值, mg/kg ; S_i 为参考值, mg/kg 。当 $P_i < 0.7$ 时,为清洁;当 $0.7 \leq P_i < 1$ 时,为尚清洁;当 $1 \leq P_i < 2$ 时,为轻度污染;当 $2 \leq P_i < 3$ 时,为中度污染;当 $P_i \geq 3$ 时,为重度污染。

1.4 主成分分析/多元线性回归模型

通过主成分分析,可以有效判别重金属的污染来源^[9-10]。多元线性回归可以在源识别的基础上确定不同污染源的贡献率,其基本方程为:

$$Q = \sum_{i=1}^n X_i C_i + b \quad (2)$$

其中, Q 为重金属元素的总量; n 为提取的主成分个数; X_i 为不同重金属元素; C_i 为因子得分变量; b 为没有被解释的成分。

将自变量和因变量标准化,对标准化后的等式进行回归分析,得到回归方程:

$$Z = \sum_{i=1}^n B_i X_i \quad (3)$$

其中, B_i 为回归系数。

第 i 个源的贡献率 $= B_i / (\sum B_i) \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属质量比

对调查获得的研究区土壤重金属有效数据作统计分析,结果见表1。其中,背景值参照《中国土

壤元素背景值》^[11]中的湖北省土壤背景值。由表 1 可知,Cd、Cu、Pb 和 Zn 的平均值分别是背景值的 4.36 倍、4.01 倍、2.52 倍和 2.79 倍,表明这 4 种元素在土壤中有明显的富集。Co、Cr、Mn 和 Ni 的平均值虽未超过背景值,但最大值超过了背景值。相对标准偏差能反映土壤重金属元素的区域差异性,

Cd、Cu 和 Pb 的相对标准偏差均 >100%,属于高度变异,表明这 3 种元素的离散程度很高,区域性变异明显,受人为活动影响大;Zn 和 Mn 的相对标准偏差分别为 59.2% 和 44.2%,属中等变异,表明受到人类活动影响有限;而 Cr、Co 和 Ni 的相对标准偏差较小,属于弱变异,区域差异性相对较小。

表 1 研究区土壤中重金属质量比及插值精度评价

Table 1 Mass ratio and interpolation accuracy evaluation of heavy metals in the soil of research area

元素	样品数 <i>n</i> /个	范围 <i>w</i> /(mg·kg ⁻¹)	平均值 <i>w</i> /(mg·kg ⁻¹)	标准差 <i>w</i> /(mg·kg ⁻¹)	相对标准偏差/%	背景值 <i>w</i> /(mg·kg ⁻¹)	MAE <i>w</i> /(mg·kg ⁻¹)	<i>r</i>
Cd	208	0.027 ~ 10.5	0.742	1.05	142	0.17	0.231	0.644
Co	211	5.13 ~ 32.2	14.2	3.93	27.7	15.4	2.92	0.942
Cr	211	8.62 ~ 101	34.9	13.1	37.5	86.0	9.26	0.892
Cu	206	9.37 ~ 1 060	123	161	131	30.7	31.8	0.814
Mn	207	116 ~ 1 542	634	280	44.2	712	141	0.771
Ni	209	3.82 ~ 60.1	27.4	9.25	33.8	37.3	5.48	0.920
Pb	179	0.099 ~ 755	67.2	115	171	26.7	20.6	0.855
Zn	209	48.9 ~ 942	233	138	59.2	83.6	46.3	0.827

2.2 土壤重金属空间分布

采用普通克里格法插值^[12]。随机选取 20% 样点不参与插值作为验证点进行精度评价,各重金属空间分布见图 2(a)~(h),精度评价结果见表 1。由表 1 可知,平均绝对误差(MAE)显著小于土壤重金属平均值,且相关系数(*r*)较高,说明插值结果精度可靠。由图 2 可见,Cd、Cu、Pb 和 Zn 在研究区内污染特别严重,大部分区域都超过了当地土壤背景值,结合图 1 可知,其污染严重区域都在采

矿、冶炼用地附近,由此推测,其可能主要受到采矿、冶炼等工业活动影响。虽然 Co 和 Mn 的污染相对较轻,但污染高值区也出现在工矿区域附近,可见工业活动对其也有一定影响。Cr 和 Ni 大部分区域低于背景值,高值区同样在工矿区域附近,说明一定程度上也受到人为扰动的影响。此外,Cd、Mn、Pb 和 Zn 有着类似的污染分布,在研究区中部的东南区域质量比较高。Co 和 Cu 的高值区在中部叠合,表明在中部地区受相同污染源的影响。

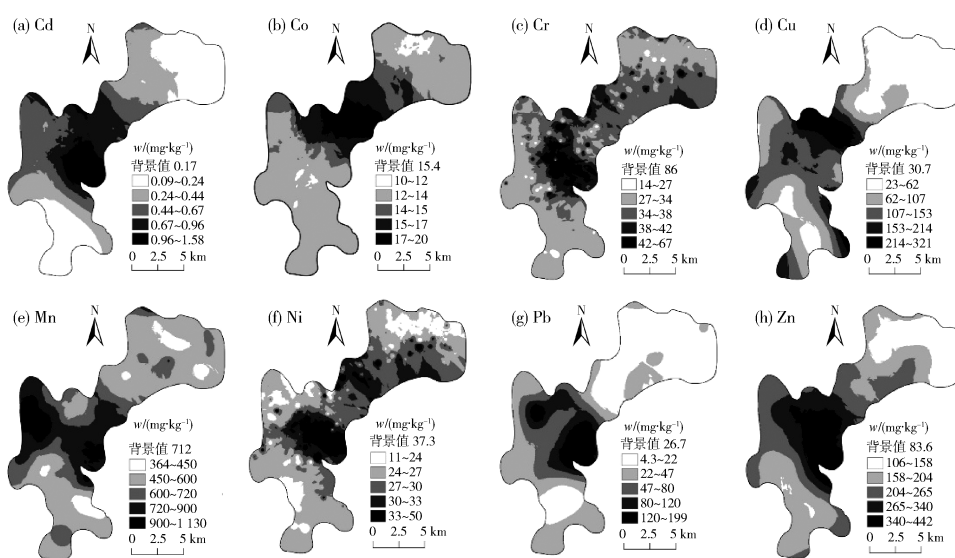


图 2 各重金属质量比空间分布

Fig. 2 The spatial distribution of heavy metal mass ratio

2.3 单因子指数法污染评价

参考值取自《土壤环境质量 建设用地土壤风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)和《土壤环境质量 农用地土壤风险管控标准(试行)》(GB 15818—2018),这 2 个标准中未涉及的重金属 Mn(农用地,建设用地)、Co(农用地)和 Zn(建设用地)采用湖北省土壤重金属背景值予以补充。依据标准中土地利用类型的分类方法对研究区重新分类,然后按照不同土地类型和 pH 值条件下的标准值(筛选值)对研究区进行土壤污染评价,评

价结果见图 3(a)—(h)。由图 3 可见,Ni 和 Pb 整体相对比较清洁。Co、Mn 和 Zn 虽然整体污染程度较轻,但均有大部分区域处于尚清洁的临界状态,受到污染的风险较高。Cd、Cr 和 Cu 污染程度较高,均出现了重度污染区域,不利于农作物生长和人类生活。结合图 1 可以看出,除 Ni 之外,其余重金属的高污染区或相对高值区均出现在工业用地附近的区域,再次说明长期的矿冶活动和工业生产已经对土壤生态环境造成了不利影响,是造成当地土壤污染的主要原因。

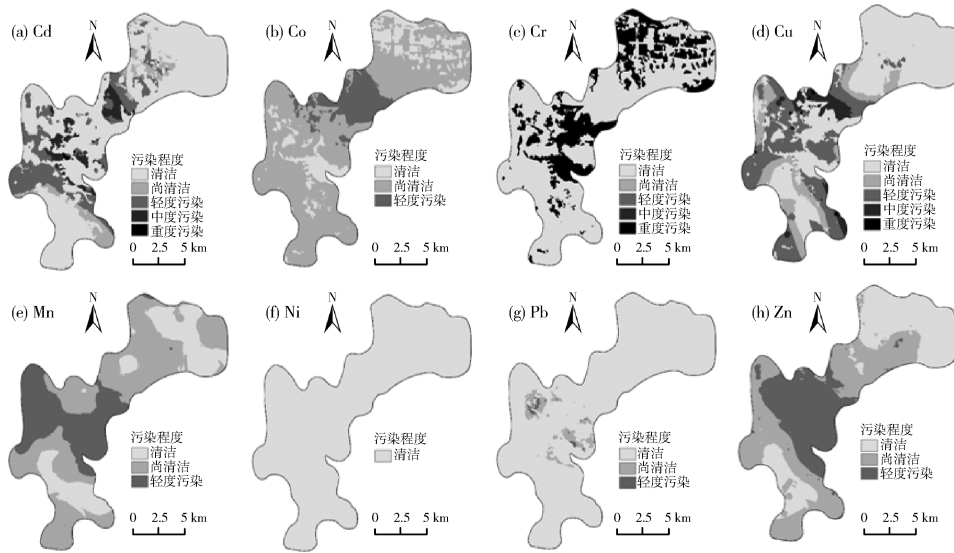


图 3 各重金属单因子指数法污染评价结果

Fig. 3 The results of pollution evaluation by single factor index method

2.4 主成分分析

旋转后的主成分分析结果见表 2。由表 2 可知,主成分因子 1(PC1)解释了总方差的 31.50%, Cd、Mn、Pb 和 Zn 在 PC1 中具有较高的载荷。Cd、Pb 和 Zn 的平均值均超过了背景值且相对标准偏差较大,明显受到人为活动的影响,而 Mn 的相对标准偏差虽较小,但其平均值接近背景值,表明 Mn 也受到人为活动的影响,只是累积效应还不是十分明显。有研究表明,Cd、Pb 和 Zn 通常被认为是人为源输入影响的结果^[9,13]。研究区内矿产资源丰富,矿场开采与冶炼活动的影响较为突出,结合图 1 和图 2 可知,Cd、Mn、Pb 和 Zn 污染严重区域相同,且覆盖多个采矿区。矿产资源的开发及金属冶炼有大量“三废”排放,从而造成土壤中 Cd、Pb 和 Zn 的严重污染^[14]。因此,判定 PC1 为综合采矿源。

主成分因子 2(PC2)解释了总方差的 23.18%,

表 2 因子载荷与特征值

Table 2 Factor load and eigenvalue

项目	PC1	PC2	PC3
Cd	0.72	0.27	0.33
Co	0.07	0.91	0.22
Cr	0.20	-0.02	0.80
Cu	0.33	0.79	-0.17
Mn	0.56	0.42	0.19
Ni	0.13	0.12	0.87
Pb	0.93	-0.03	0.02
Zn	0.81	0.39	0.29
特征值	2.52	1.85	1.70
方差百分比/%	31.50	23.18	21.24
累积贡献率/%	31.50	54.68	75.92

Co 和 Cu 载荷较高,高值区分布相同,均位于研究区中部的铜矿-尾矿库区,且该区域内有多个冶炼厂。Cu 的空间分布极不均匀,高值区分布在铜矿区附近且最大值是土壤背景值的 34.5 倍。该区铜

矿采矿历史悠久,在其开采与冶炼过程中会产生大量粉尘和残渣废弃,对土壤造成污染。而Co一方面是铜矿床主要伴生元素之一,富集于铜精矿、硫精矿及铜冶炼的水淬渣和吹渣中^[15-16],是制造高温合金、催化剂的重要原料之一;另一方面,冶炼工业需要大量煤的燃烧,煤炭燃烧也会造成Co污染^[17]。因此,PC2被判定为铜矿开采-冶炼源。

主成分因子3(PC3)解释了总方差的21.24%,Cr和Ni是该成分的识别元素,因子载荷分别达到0.80、0.87。Ni和Cr在表生地球化学过程中为亲铁元素,通常被认为来源于成土母质^[18],这2种元素在研究区内大部分无污染且没有明显的富集特征,表明受到人为侵扰的痕迹不明显,综上分析可得,PC3代表了自然源。

2.5 多元线性回归

将8种元素质量比分别标准化后作为因变量Z,以表2中3个主成分因子作为自变量F,建立多元线性回归模型,得到回归方程为:

$$Z = 3.749F_1 + 2.837F_2 + 2.545F_3 \quad (4)$$

其中, F_1 、 F_2 、 F_3 分别为主成分分析得到的3个因子。该方程的拟合度很好, R^2 为0.998。方差检验量F对应的sig.值为0, <0.05,说明自变量与因变量之间存在显著的线性关系,模型假设成立。

由式(3)计算得到最终的源贡献率,分别为综合矿产的开采与冶炼贡献总污染的41%,铜矿的开采与冶炼贡献了总污染的31%,自然因素的贡献率为28%。因此,研究区内72%的污染与采矿活动有关,说明长期的矿产开采与冶炼已经对区域土壤产生了很大的污染。

3 结论

(1) 研究区内Cd、Cu、Pb和Zn污染严重,呈现受人类活动影响大、区域差异性较大的特点,且具有类似污染空间分布,均在工矿活动区域富集。Co和Cu高值区均出现在铜矿附近,表明受到同一污染源的影响。Ni污染程度较轻,Cr基本无污染。

(2) 污染评价结果表明,Cd、Cr和Cu污染程度较高,对土壤生态环境和人类生存有不利的影响。Co、Mn和Zn整体污染程度虽然较轻,但有大部分区域处于被污染的临界状态。

(3) 研究区矿冶活动对土壤重金属的贡献率为72%,其中综合采矿源活动贡献率为41%,铜矿开采-冶炼贡献率为31%。

[参考文献]

- [1] ZHOU M, LIAO B, SHU W S. Pollution assessment and potential sources of heavy metals in agricultural soils around four Pb/Zn mines of Shaoguan City, China [J]. Soil and Sediment Contamination, 2014, 24(1): 76-89.
- [2] YANG Y, WU J P, CHRISTAKOS G. Prediction of soil heavy metal distribution using Spatiotemporal Kriging with trend model [J]. Ecological Indicators, 2015, 56: 125-133.
- [3] QU M K, LI W D, ZHANG C R, et al. Source apportionment of heavy metals in soils using multivariate statistics and geostatistics [J]. Pedosphere, 2013, 23(4): 437-444.
- [4] 李倩, 秦飞, 季宏兵, 等. 北京市密云水库上游金矿区土壤重金属含量、来源及污染评价 [J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(12): 2384-2394.
- [5] 孙锐, 舒帆, 郝伟, 等. 典型Pb/Zn矿区土壤重金属污染特征与Pb同位素源解析 [J]. 环境科学, 2011, 32(4): 1146-1153.
- [6] 师荣光, 郑向群, 龚琼, 等. 农产品产地土壤重金属外源污染来源解析及防控策略研究 [J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(4): 9-13.
- [7] 苏耀明, 陈志良, 雷国建, 等. 多金属矿区土壤重金属垂直污染特征及风险评估 [J]. 生态环境学报, 2016, 25(1): 130-134.
- [8] 戴彬, 吕建树, 战金成, 等. 山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价 [J]. 环境科学, 2015, 36(2): 507-515.
- [9] 边璐, 李田, 侯娟. PMF和PCA/MLR法解析上海市高架道路地表径流中多环芳烃的来源 [J]. 环境科学, 2013, 34(10): 3840-3846.
- [10] 付传城, 王文勇, 潘剑君, 等. 城乡结合带土壤重金属时空变异特征与源解析——以南京市柘塘镇为例 [J]. 土壤学报, 2014, 51(5): 1066-1077.
- [11] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [12] 张连科, 李海鹏, 黄学敏, 等. 包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析 [J]. 环境科学, 2016, 37(3): 1139-1146.
- [13] 杨忠平, 卢文喜, 刘新荣, 等. 长春市城区表层土壤重金属污染来源解析 [J]. 城市环境与城市生态, 2009, 22(5): 29-33.
- [14] 徐玉霞, 汪庆华, 彭囿凯, 等. 煤矿周边土壤重金属影响评价及来源分析 [J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(3): 32-36, 45.
- [15] 刘宝娣. 铜陵地区铜矿床中的伴生钴 [J]. 地质科技情报, 1982(S1): 32.
- [16] 林师整. 我国某地区铁铜矿床中伴生元素的分布与赋存特征 [J]. 地球化学, 1975(4): 235-249.
- [17] 陈秀端, 卢新卫. 基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析 [J]. 环境科学, 2017, 38(6): 2513-2521.
- [18] 薛建龙. 污染场地周边农田土壤重金属的污染特征及PMF源解析研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.