

典型工业区域中铬·铅·砷·镉的污染特征及影响评价研究

王万峰, 朱春友, 宋琳琳, 张国庆, 黄耀, 潘峰

(河南师范大学环境学院, 黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室, 河南新乡 453007)

摘要 [目的]以我国某典型工业区为研究对象,研究其污染特征和产生原因。[方法]通过电感耦合等离子质谱仪(ICP/MS)检测方法调查工业区内水体和土壤中铬(Cr)、铅(Pb)、砷(As)和镉(Cd)的浓度水平,并采用单项污染指数和综合污染指数法进一步对污染状况进行影响评价。[结果]水体中Cr质量浓度水平相对较高(最高质量浓度为303 μg/L);土壤样品中Pb、As和Cd污染极其严重(最高质量浓度分别为2 719.7 mg/kg、91.8 mg/kg和19.6 mg/kg)。根据我国地表水Ⅲ类标准和土壤二级标准值计算,水体中Cr最高浓度超过评价标准5.06倍;土壤中Pb、As和Cd最高浓度分别超过评价标准8.07倍、2.67倍和64.27倍。水体(土壤)中Cr、Pb、As和Cd单项污染指数平均值分别为:4.53(/0.08)、0.05(/0.83)、0.43(/1.14)和0.08(/7.08);从综合污染指数来看,90.9%(10/11个)的水样和70.4%(19/27个)的土壤样品的综合污染指数大于1,表明研究区域水体和土壤中4种物质复合污染相对严重。相关性分析显示,土壤中Pb和Cd具有显著相关性($R^2=0.81$),表明两者可能为复合污染,有相同或者相近的污染源。[结论]来源解析表明,工矿业生产中用到的原材料及排放的废弃物是污染主要来源。

关键词 金属;影响评价;单项污染指数;内梅罗综合指数

中图分类号 S181.3;XS92 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2014)19-06341-05

Characteristics and Environmental Impact Assessment of Cr, Pb, As and Cd in Typical Industrial Park

WANG Wan-feng et al (Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environmental and Pollution Control of Ministry of Education, School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007)

Abstract [Objective] With a typical industrial park in China as the research object, the pollution characteristics and causes were studied. [Method] Cr, Pb, As and Cd were detected by ICP/MS, and environmental impact assessment was carried out by single pollution index and comprehensive pollution index. [Result] The results showed that Cr concentration was higher than other metals in water samples (maximum concentration was 303 μg/L), however, it was severe contamination by Pb, As and Cd in soil samples (maximum concentrations were 2 719.7, 91.8 and 19.6 mg/kg, respectively). Compared to class III standard value and grade II standard value in China's surface water and soil environment quality standards, the maximum concentration of Cr in water sample was more than 5.06 fold, and the maximum concentration of Pb, As and Cd in soil samples were more than 8.07, 2.67 and 64.27 fold. The single average contamination values of Cr, Pb, As and Cd in water samples (/soil samples) were 4.53 (/0.08), 0.05 (/0.83), 0.43 (/1.14) and 0.08 (/7.08), respectively. Comprehensive pollution indexes of 90.9% (10/11) water samples and 70.4% (19/27) soil samples were over 1. It was indicated that the water and soil in this region have been severely polluted by metals and metalloid. Further, it was found to correlate linearly between Pb and Cd detected in soil samples ($R^2=0.81$), indicated that Pb and Cd probably had similar polluted sources. [Conclusion] The analysis showed that the materials and wastes discharged during the industrial processes were the main sources of heavy metal (metalloid) contamination.

Key words Metal; Impact assessment; Single average contamination values; Nemerow comprehensive pollution index

由于具有较高的毒性,且在各种环境介质中普遍存在,因而重金属(类金属)污染越来越受到广泛关注。矿产资源的长期开采,在一定程度上不但破坏了生态环境,而且产生的重金属(类金属)通过呼吸、摄食、表皮接触、水源、植物等传播途径进入生物体^[1-4]。铅(Pb)、砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)等重金属(类金属)含量超标易诱发生物体中枢神经系统紊乱、贫血、骨痛病、骨质疏松、高血压、冠心病、癌症等疾病以及导致生物体富集现象^[5-8]。目前在我国工业生产过程中,部分设备、技术研发的落后是造成重金属(类金属)污染严重的主要原因,而管理不善和环保意识淡薄,更加剧了污染的程度,严重威胁着人体健康。已有研究表明,重金属(类金属)矿企集积区的环境和生物样品中重金属(类金属)含量显著高于其他地区^[9-14]。因此针对典型的排放区域进行详细的浓度水平调查、原因解析及影响评价是下一步提出有效控制措施的坚实基础。

该研究选取我国中部某城市已形成能源、化工、冶金等工业生产体系的工业区域为研究对象,利用电感耦合等离子质谱仪(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP/MS)进行检测,调查此区域水体及土壤中Cr、Pb、As和Cd的浓度水平;根据工矿企业的生产工艺类型揭示其产生原因,分析4种金属(类金属)之间的相关性,并对污染状况进行影响评价,为控制措施的制定提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 试验试剂与仪器

1.1.1 试剂。Pb、As、Cd和Cr标准溶液均为10 mg/L(购自NSI Solutions, North Carolina, USA);盐酸、硝酸、氢氟酸均为优级纯(购自国药集团化学试剂有限公司);高氯酸为优级纯(购自Aladdin Chemistry Co. Ltd);超纯水为Milipore超纯水仪(购自Merck Milipore, Molsheim, France)制备。

1.1.2 仪器。360石墨消解仪(胜谱DS-360,中国广州分析测试中心);电感耦合等离子质谱仪(ICP/MS, Perkin Elmer, USA)。

1.2 样品采集与保存 研究选取河南省西部某城市北区主要工矿企业为研究对象,位于25°50'~26°26' N, 117°48'~118°39' E。总面积为15 km²,包括两个镇约15个村庄。工业区内企业主要为金、银、铝、铜金属冶炼厂,铅蓄电池生产

基金项目 国家自然科学基金项目(51208184);河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A610585);河南省科技厅基础与前沿技术研究(122300410289);河南省科技厅科技攻关项目(142102210456)。

作者简介 王万峰(1979-),男,河南南阳人,副教授,博士,从事环境污染控制技术研究。

收稿日期 2014-05-30

厂,煤矿及煤焦化型企业。其中煤矿主要位于工业区中部,其他企业位于西部及东部。工业区地处暖温带大陆性季风气候,全年温暖多雨,年均气温 15℃左右,多年平均降雨量为 860 mm。地带性土壤类型为棕壤土,呈微酸性至中性,pH 范围 6.0~7.0。工业区内除工矿企业和村庄占地外,大部分为耕作区,农作物以小麦、玉米和花生为主。

为调查整个工业区 Cr、Pb、As 和 Cd 分布情况,在以上区

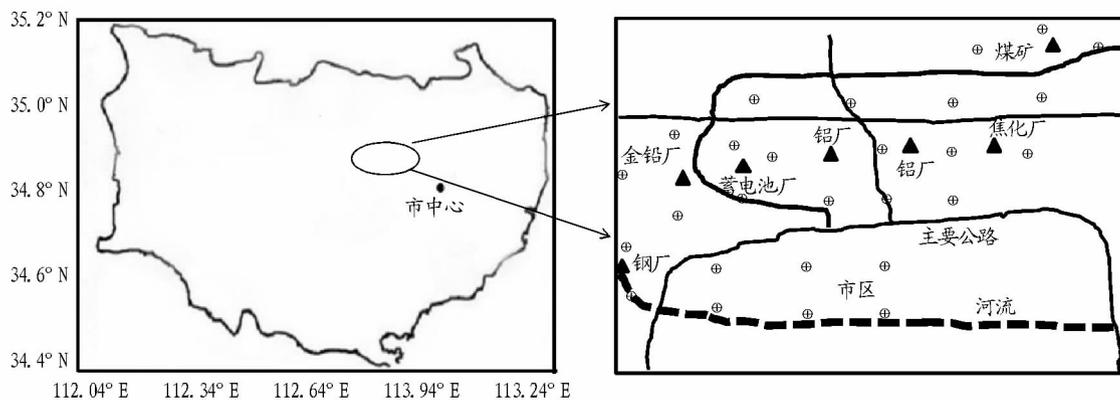


图1 采样点位示意

1.3 样品处理及分析

1.3.1 样品前处理。水样经 0.2 μm 水相针式滤器过滤后直接用 ICP/MS 测定。

土壤样品消解处理按照国家标准方法^[15]:将样品混合均匀,准确称取 0.5 g 土壤加入到聚四氟乙烯消解管中,加入少量水(约 1 ml)润湿样品。加入 10 ml 盐酸,然后放置样管于 DS-360 消解孔中,盖上表面皿,并在 150℃下回流 60 min;稍微冷却后缓慢加入 15 ml 硝酸(1:5),盖上表面皿,回流 60 min,然后将样品蒸发到 5 ml。取出消解管稍微冷却后缓慢加入 5 ml 氢氟酸,加热分解氧化硅及胶状硅酸盐;将消解管取出,冷却至室温,加入 5 ml 高氯酸,升温至 190℃消解,冷却后加入 1 ml 硝酸,然后用超纯水定容至 25 ml,用 ICP/MS 进行测定。

1.3.2 QA/QC 控制。在样品测定过程中,采用 Pb、As、Cd 和 Cr 标准物质、加标回收率、平行样、空白试验等控制分析质量。土壤样品 Pb、As、Cd 和 Cr 加标回收率分别为 85%~91%(Pb)、93.5%~99%(As)、94%~98.7%(Cd)和 95%~108%(Cr)。在仪器 QA/QC 控制方面,对工作曲线进行校正,测定值与已知值之差必须小于 20%。

1.4 污染评价方法 采用单项污染指数和综合指数法对水体和土壤进行污染评价。

1.4.1 单项污染指数法。计算公式如下:

$$P_i = C_i/S_i$$

式中 P_i 为水体(土壤)中所测元素 i 的污染指数; C_i 为水体(土壤)中所测元素 i 的实测含量; S_i 为水体(土壤)中所测元素 i 的评价标准。若 $P_i < 1.0$, 则表明采样点未受人为污染;若 $P_i \geq 1.0$, 则表明采样点受到人为污染,指数越大,表明采样点内所测元素的累积污染程度越高。以我国地表水 III 类标准值和土壤 II 级标准值的算术平均数作为污染与否的评

域采用网格状布点方式,覆盖整个研究区域,采集 11 个水样,27 个土壤样品(采样点详见图 1)。水样采集后低温保存,迅速运回实验室处理;土壤样品采集为避免外部影响,远离交通区域进行,采集 0~15 cm 表层土壤组成混合样品。土壤样品首先于背光通风处风干,剔除砾石、木屑、杂草等杂物;研钵研磨后过 100 目尼龙筛。

价标准(表 1、表 2)^[16-17]。

1.4.2 综合指数法。水体综合污染指数均值计算公式:

$$P_{\text{综}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i$$

式中 P_i 为单项污染指数值, n 为监测重金属数目。 $P_{\text{综}}$ 小于 0.2 属清洁;0.2~0.4 属微污染;0.4~0.7 属轻污染;0.7~1.0 属中污染; $P_{\text{综}}$ 大于 1.0 属重污染。

土壤综合污染指数法采用内梅罗综合指数法。计算公式如下:

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{P_{i' \max}^2 + P_{i' \text{ave}}^2}{2}}$$

式中 $P_{\text{综}}$ 为内梅罗综合指数, $P_{i' \max}$ 为样品单项污染指数的最大值, $P_{i' \text{ave}}$ 为样点样品单项污染指数的平均值。 $P_{\text{综}}$ 小于或等于 0.7 属安全,清洁;0.7~1 属警戒级,尚清洁;1~2 属轻污染;2~3 属中污染; $P_{\text{综}}$ 大于 3 属重污染。内梅罗综合指数可以用来评价每一个测试点的样品重金属综合污染水平。

表1 我国地表水环境质量标准 mg/L

分类	铬	铅	砷	镉
I类	≤0.01	≤0.01	≤0.05	≤0.001
II类	≤0.05	≤0.01	≤0.05	≤0.005
III类	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.005
IV类	≤0.05	≤0.05	≤0.1	≤0.005
V类	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.01

表2 我国土壤环境质量标准

土壤级别	pH	镉	砷(水田)	砷(旱地)	铅	铬(水田)
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
一级	自然背景	<0.20	<15	<15	<35	<90
二级	<6.5	<0.30	<30	<40	<250	<250
二级	6.5~7.5	<0.30	<25	<30	<300	<300
二级	>7.5	<0.6	<20	<25	<350	<350
三级	>6.5	<1.0	<30	<40	<500	<400

2 结果与分析

2.1 水体和土壤中 4 种金属(类金属)的污染特征 图 2 和图 3 显示 11 个水样和 27 个土壤样品中 Cr、Pb、As 和 Cd 的质量浓度水平。4 种金属(类金属)样品在水体中的质量浓度范围分别为 132 ~ 303 $\mu\text{g/L}$ (Cr)、0.2 ~ 24.4 $\mu\text{g/L}$ (Pb)、6.7 ~ 54.9 $\mu\text{g/L}$ (As) 和 0.11 ~ 3.2 $\mu\text{g/L}$ (Cd)。相对于水体,4 种金属在土壤中质量浓度水平显著增加,分别为 0 ~ 54.7 mg/kg、7.48 ~ 2 719.7 mg/kg、11.0 ~ 91.8 mg/kg 和 0.1 ~ 19.6 mg/kg。根据我国《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002),Cr 质量浓度 < 0.01 mg/L 为一类水体,0.01 ~ 0.05 mg/L 为二 ~ 四类,0.05 ~ 0.1 mg/L 为五类水体。我国《土壤环境质量标准》(GB 15618 - 1995)规定,Cr、Pb、As、Cd 的自然背景(一级)分别为 90 mg/kg、35 mg/kg、15 mg/kg 和 0.2

mg/kg。日本土壤环境标准(平成 3 年 8 月 23 日环境省厅告示第 46 号)^[18]中,对 Cr 和 Pb 的浓度限制比我国更为严格(平均为 15 mg/kg)。

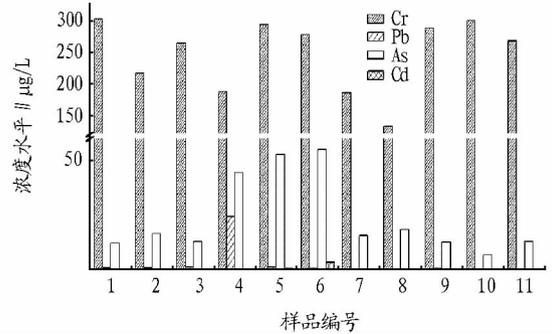


图 2 水体中 4 种金属(类金属)质量浓度水平

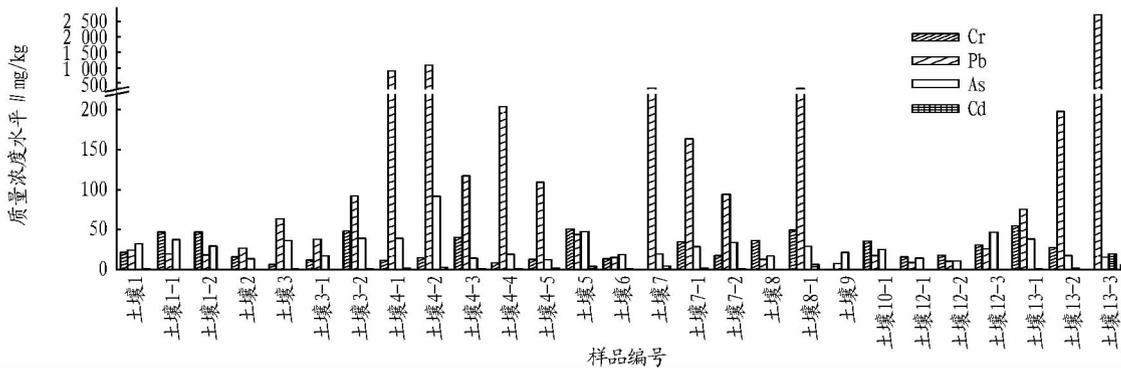


图 3 土壤中 4 种金属(类金属)质量浓度水平

11 个水样中,Cr 污染最为严重,全部超出我国最低限值标准(五类水体标准),分别超出 0.32 ~ 2.03 倍。Pb、As 和 Cd 在水体中污染相对较轻,分别有 1 个、0 个和 1 个样品超出我国最低限值标准(五类水体标准)1.44 倍、0 倍和 2.22 倍。11 个含 Pb 水样中,89.1% (10/11 个)均符合我国地表水一类水体标准;11 个含 As 水样中,81.8% (9/11 个)符合我国一类水体标准,18.2% (2/11 个)符合我国四类水体标准;11 个含 Cd 水样中,90.9% (10/11 个)均符合一类水体标准。Pb 和 Cd 虽然在水体中污染较轻,但研究表明二者具有一定生物累积性^[19-20]。

27 个土壤样品中,从单一金属污染分析,Cr 未造成污染,全部符合我国一级土壤标准。Pb 符合一级和二级土壤标准比率分别为 40.7% (11/27 个)和 48.2% (13/27 个),其中 11.1% (3/27 个)超出我国最低限值标准(三级土壤标准),分别为 0.79 ~ 4.44 倍。As 污染较严重,符合一级、二级

和三级土壤标准比率分别为 18.5% (5/27 个)、25.9% (7/27 个)和 18.6% (5/27 个),其中 37% (10/27 个)超出我国最低限值标准(三级土壤标准),分别超出 0.076 ~ 2.06 倍。Cd 污染最为严重,符合一级、二级和三级土壤标准比率分别为 11.1% (3/27)、33.3% (9/27 个)和 3.7% (1/27 个);超出我国最低限值标准比例为 51.9% (14/27 个),超出范围 0.1 ~ 18.6 倍。

2.2 4 种金属(类金属)的污染评价 以我国《地表水环境质量标准》(GB3838 - 2002)中的Ⅲ类标准值和《土壤环境质量标准》(GB15618 - 1995)中的二级标准值分别作为水体和土壤污染与否的评价标准。

采用单项污染指数法对 11 个水样和 27 个土壤样品的评价结果显示(表 3),水体中 Cr 单项污染指数平均值为 4.5,11 个水样全部大于 1,部分采样点单项污染指数在 5 ~ 6 之间(1#、5#、9#和 10# 单项污染指数分别为 6.06、5.88、5.76 和

表 3 样品中 4 种金属(类金属)的单项污染指数

金属(类金属)	最大值		最小值		平均值		方差		标准差	
	水样	土壤	水样	土壤	水样	土壤	水样	土壤	水样	土壤
Cr	6.06	0.18	2.64	0.03	4.53	0.08	1.20	0.003	1.10	0.06
Pb	0.49	9.07	0.003	0.03	0.05	0.83	0.02	3.32	0.14	1.82
As	1.10	3.67	0.13	0.44	0.43	1.14	0.12	0.43	0.34	0.66
Cd	0.64	65.27	0.02	0.33	0.08	7.08	0.03	155.91	0.18	12.49

6.0),表明 Cr 污染极其严重,其标准差(1.1)较高,表明分布广

泛且相对较均匀。相对于 Cr,水体中 Pb、As 和 Cd 的浓度水平

较低,单项污染指数大于1的比率分别是0.18.2%(2/11)和0,其最大值分别是0.49(4#, <1)、1.10(6#, >1)和0.64(6#, <1);单项污染指数平均值分别为0.05、0.43和0.08,均小于1,表明未受人为活动影响;方差均小于0.2,表明水体中Pb、As和Cd污染相对较轻,分布虽普遍但相对集中。

由表3可知,土壤中Cr、Pb、As和Cd的单项污染指数平均值分别为0.08、0.83、1.14和7.08。土壤中Cr和Pb的单项污染指数最大值均小于1,表明未受到人为污染,而As平均值略大于1,受到轻微人为污染,Cd平均值为7.08,属于重度污染。4种物质单项污染指数最大值分别为0.18(13-1#, <1)、9.07(13-3#)、3.67(4-2#)和65.27(13-3#)。27个土壤样品中,Cr、Pb、As和Cd单项污染指数大于1的比率分别是0.18.52%(5/27个)、51.85%(14/27个)和74.07%(20/27个),表明该区域土壤主要受到3种金属不同程度污染,其中Cr未造成污染,Pb污染较轻,As和Cd的污染相对严重。Cr和As单项污染指数最大值分别为0.18(13-1#, <1)和3.67(4-2#),而As最小值为0.44(12-2#),极差较大且个别样品单项污染指数较高(4-2#、5#和12-3#分别为3.67、1.91和1.87),两者方差均接近于0,表明Cr和As在土壤中分布非常集中。Pb和Cd的极差和方差都很大,但Pb的单项污染指数平均值小于1,而Cd为7.08,可见土壤中Pb和Cd分布较离散,个别采样点指数较高(4-1#、4-2#和13-3#中Pb指数分别为2.98、3.63和9.07;7#、8-1#和13-3#中Cd指数分别为14.68、21.77和65.27)。

表4 样品中4种金属(类金属)的综合污染指数

水样	$P_{综}$	土样	$P_{综}$	土样	$P_{综}$
1#	1.58	1#	1.26	6#	1.26
2#	1.18	1-1#	1.19	7#	10.79
3#	1.39	1-2#	0.93	7-1#	5.13
4#	1.29	2#	0.70	7-2#	3.55
5#	1.76	3#	1.79	8#	0.59
6#	1.84	3-1#	0.91	8-1#	15.97
7#	1.01	3-2#	3.82	9#	0.65
8#	0.76	4-1#	5.82	10-1#	0.81
9#	1.51	4-2#	7.44	12-1#	0.45
10#	1.54	4-3#	2.63	12-2#	0.35
11#	1.41	4-4#	3.36	12-3#	1.46
		4-5#	5.37	13-1#	3.90
		5#	9.99	13-2#	5.26
				13-3#	48.01

从综合污染指数来看(表4),91%的水样(10/11个)均值都大于1(属重度污染),仅有1个样品综合污染指数在0.7~1.0之间(属中度污染),表明该区域地表水受重金属(类金属)污染已相当严重。其中综合污染指数均值最高为1.84(6#样品),分析表明,此采样点接近一钢厂,钢厂的冶炼和生产过程可能对该区域地表水的金属污染十分严重。27个土壤样品中,70.4%样品的综合指数大于1.0(19/27个),表明大多数采样点已经遭受4种物质不同程度的污染,其中综合指数在1~2(属轻污染)、2~3(属中污染)和大于3(属重污染)的样品数分别占18.5%(5/27个)、3.7%(1/27个)和

48.1%(13/27个)。个别土壤样品如8-1#和13-3#综合指数极高(分别为15.97和48.01)。分析表明,8-1#附近为一金属冶炼厂,该厂主要产品为铅、金、银,排放物为氧化锌、冰铜和硫酸等;13-3#采样点位于金铅冶炼厂附近,主要产品为铅、锌、黄金、白银、蓄电池,电动车电池、精镉、粗铜和铋等,排放物为硫酸锌、次氧化锌等,以上2个采样点Pb、As和Cd单项污染指数均较高,尤其是Cd(单项污染指数分别为21.77和65.27),远高出此两点单项污染指数平均值(分别为6.04和18.74),可见Cd污染程度极其严重且对该两处采样点土壤综合指数值贡献巨大。

2.3 4种金属(类金属)来源解析 水体中Cr浓度普遍偏高,其中1#水样中Cr质量浓度最高(303 $\mu\text{g/L}$),最低值出现在8#(132 $\mu\text{g/L}$)。分析发现,8#样品为距离工业区较远的天然湖泊,水质相对较好,因此Cr浓度水平最低;1#水样为工业区内一污水塘,水质较差,而且距离煤矿较近。2#样品点距离1#最近,其Cr质量浓度水平和1#样品基本一致(217 $\mu\text{g/L}$)。3#、5#、6#、9#、10#和11#浓度水平基本相同,其中3#、5#和11#为市区样品,相对于工业区样品浓度水平相对较高,此部分样品采集于河流,而河流水源来自靠近工业区和矿区的山区,这可能是导致Cr浓度水平较高的主要原因。6#和10#中Cr浓度较高原因可能和采样点分别位于钢厂和煤焦化企业附近有关。水体中Pb、As和Cd污染较小,除个别采样点浓度偏高外,其余均达到国家一级水体标准。其中,Pb仅有4#样品超标(蓄电池厂排水),且浓度远远高于其他样品,表明水体中Pb污染主要来源于该区域内的蓄电池厂排放。As仅有5#和6#样品超标,此外,4#样品浓度仅次于5#和6#,接近标准限值,而其余样品As浓度基本一致,且远低于上述3个样品。来源分析显示,5#和6#样品采集于同一条河流,且5#样品位于6#上游,因此6#点浓度较高,且6#采样点接近某钢厂,是否受其影响需进一步深入研究。Cd仅有钢厂附近的6#样品超标,其余样品浓度基本一致且均符合国家一级地表水质量标准。由此可见,在该研究区域内,水体中Cr污染最为严重,分布广泛且来源丰富;Pb、As和Cd污染较轻,其中Pb和Cd分布较集中,As分布广泛,水体中4种金属污染均与该区域内的蓄电池厂、煤矿和钢厂等企业污染关系密切,其中蓄电池厂等企业是水体中Pb的主要污染源,钢铁厂排放是水体中Cd的主要污染源。

土壤样品7#、9#和13-3#中Cr质量浓度水平较低(5.3~12.1 mg/kg),13-1#土壤样品中Cr质量浓度虽然最高(54.7 mg/kg),但仍然符合我国一级土壤标准,而13-1#样品采集于一生产黄金、白银、粗铜和精镉企业北墙外田地,其高浓度的Cr、Cd和相对较高浓度的Pb和As原因极可能是长期受此企业污染所致。3-2#和5#采集于村庄附近田地和桥下河泥,Cr、Pb、As和Cd浓度水平均偏高,原因可能与人类活动密切相关。Pb超标样品主要是4-1#、4-2#和13-3#,以上三处均位于蓄电池和金铅冶炼厂附近,并且Pb浓度由中心向四周逐渐降低。样品点4-1#、4-2#、7-1#、7-2#、8-1#和12-3#均采集于蓄电池或工矿企业附近,As浓度相对

较高,其中4-2#为蓄电池厂废水沟底泥,As 浓度水平最高,可见蓄电池厂是 As 污染的主要来源。居民区1#、1-1#、1-2#、3#、9#、13-1#采集于水塘、水库和田地,距离工业区很近,其 As 浓度偏高可能与此有关。Cd 的浓度峰值出现在金铅厂南墙(13-3#),可能是长期受此厂排放污染所致。由此可见,在该研究区域内,水塘、水库和田地均遭到 Cr、Pb、As、Cd 的严重污染,且浓度明显高于附近其他采样点,已经对人体和当地生态环境构成威胁。该区域内的蓄电池厂、煤矿、金铅厂等工矿企业是污染的主要来源,其中 Cr 在土壤中分布广泛且来源丰富,蓄电池厂和金铅冶炼等企业是土壤中 Pb 的主要污染源,其中金属冶炼类企业是土壤中 Cd 污染的主要来源,蓄电池厂是土壤中 As 污染的主要来源。

2.4 4 种金属(类金属)相关性分析 对 Cr、Pb、As 和 Cd 的相关性分析显示,水环境中 4 种金属(类金属)不存在相关性,而土壤样品中 Pb 和 Cd 具有显著相关性($R^2 = 0.81$) (图 4)。调查结果显示,此两种金属污染程度较严重,且分布均一,因此推断 Pb 和 Cd 存在相同或相近污染源,且复合污染可能性较大。As、Cr 与其他元素相关性均较低,表明两者可能有不同于其他元素的污染途径或污染源^[21]。

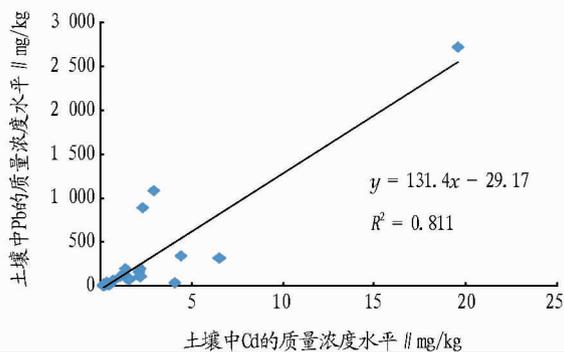


图4 土壤样品中 Pb 和 Cd 的相关性

3 结论

(1)工业区水体和土壤中 Cr、Pb、As 和 Cd 4 种金属浓度水平差异较大,但都受到不同程度的污染。11 个水样中 Cr 单项污染指数全部大于 1,超标率为 100%;27 个土壤样品中,除 Cr 外,Pb、As 和 Cd 单项污染指数大于 1 的比率分别是 18.52%、51.85% 和 74.07%。从综合污染指数来看,90.9% 的水样均大于 1.0(属重污染);70.4% 的土壤样品综合指数大于 1,其中 48.1% 大于 3(属重污染),表明该区域地表水和土壤遭受金属(类金属)污染已相当严重。

(2)土壤中 Pb 和 Cd 具有显著相关性($R^2 = 0.81$),表明两种金属存在相同或相近污染源,且复合污染可能性较大。

(3)水体中 Cr 污染相对严重,其原因为地表水水源主要来自靠近工矿区的山区,除天然土壤岩石释放排入外,煤矿、钢厂和煤焦化企业排放污染是主要原因。土壤中 Pb、As 和 Cd 污染严重,蓄电池厂和金铅冶炼企业是 Pb、As 主要污染源,钢厂和金铅冶炼企业是 Cd 主要污染源。

参考文献

- [1] LIU W X, SHEN L F, LIU J W, et al. Uptake of toxic heavy metals by rice (*Oryza sativa* L.) cultivated in the agricultural soils near Zhengzhou City, People's Republic of China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, 79(2): 209-213.
- [2] AELION C M, DAVIS H T, MCDERMOTT S, et al. Metal concentrations in rural topsoil in South Carolina: potential for human health impact [J]. Science of the Total Environment, 2008, 402: 149-156.
- [3] AHMED F, ISHIGA H. Trace metal concentrations in street dusts of Dhaka City, Bangladesh [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40: 3835-3844.
- [4] POGGIO L, VIGCAJ B, HEPPERLE E E, et al. Introducing a method of human health risk evaluation for planning and soil quality management of heavy metal-polluted soils: an example from Grugliasco (Italy) [J]. Landscape and Urban Planning, 2008, 88: 64-72.
- [5] 奚旦立, 孙裕生. 环境监测第四版[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [6] 陈保卫, 那仁满都拉, 吕美玲, 等. 砷的代谢机制、毒性和生物监测[J]. 化学进展, 2009, 21(2/3): 474-482.
- [7] 王敏, 田丹, 周志忠, 等. 铅中毒对国内儿童智力发育影响的 Meta 分析[J]. 中南医学科学杂志, 2012, 40(1): 36-41.
- [8] 王厚杰, 彭培好, 贝容塔, 等. 三岔河沿岸植物铅、镉富集特性的研究[J]. 环境科学导刊, 2012, 31(2): 11-15.
- [9] 李静, 俞天明, 周洁, 等. 铅锌矿区及周边土壤铅、锌、镉、铜的污染健康风险评估[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2327-2330.
- [10] 丁振华, 王文华, 翟丽雅, 等. 贵州万山汞矿区汞的环境污染及对生态系统的影响[J]. 环境科学, 2008, 23(2): 111-114.
- [11] 程金平, 胡卫壹, 马黎, 等. 贵州万山汞矿汞污染生物健康效应[J]. 上海交通大学学报, 2005, 39(11): 616-619.
- [12] 李玉锋, 陈春英, 邢丽, 等. 贵州万山汞矿地区人发中汞的含量及其赋存状态的 XAFS 原位研究[J]. 核技术, 2004, 27(12): 899-903.
- [13] 陈奔, 邱海源, 郭彦妮, 等. 尤溪铅锌矿集区重金属污染健康风险评估研究[J]. 厦门大学学报, 2012, 51(2): 245-251.
- [14] 孙金辉, 刘群, 冯精兰, 等. 黄河中下游表层沉积物中汞和砷的污染研究[J]. 人民黄河, 2009, 31(2): 56-62.
- [15] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 土壤质量铅、镉的测定. GB/T 17141-1997[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [16] 中国科学院. 地表水环境质量标准. GB 3838-2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012: 1-3.
- [17] 国家环境保护局南京环境科学研究所. 土壤环境质量标准 GB15618-1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995: 2-3.
- [18] 陈平, 陈研, 白璐. 日本土壤环境质量标准与污染现状[J]. 中国环境监测, 2004, 20(3): 63-66.
- [19] 李博文, 杨志新, 谢建治. 土壤中 CdZnPb 复合污染对植物吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(5): 908-911.
- [20] 郭观林, 周启星. 土壤-植物系统复合污染研究进展[J]. 应用生态学报, 2003, 14(5): 823-828.
- [21] 鲍争争, 何义亮, 张文, 等. 深圳市内某河表层沉积物重金属含量及污染评价[J]. 环境化学, 2010, 29(2): 250-290.

(上接第 6320 页)

- [2] 吴爱敏, 路亚奇, 李祥科, 等. 利用 ECMWF 产品对庆阳极端气温释用效果分析[J]. 干旱气象, 2009, 27(3): 288.
- [3] 佟华, 姚明明, 王雨, 等. T213L31 全球中期数值天气预报系统 2m 温度

预报误差源分析[J]. 气象, 2006, 32(2): 52-57.

- [4] 王凤娇, 李昌义, 王立静. 单站气温短时预报的气候统计方法[J]. 山东气象, 2003(2): 15-17.