

中南某废弃铅冶炼场地土壤剖面重金属 污染成因及风险评估

赵鹏^{1,2}, 肖佩文^{1,2}, Muhammad ADNAN^{1,2}, 肖保华^{1*}, 薛生国³

1. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083

摘要:城镇化和产业升级在中南地区形成了大量废弃冶炼场地, 这些场地的环境污染风险已严重制约了当地社会可持续发展。为厘清废弃冶炼场地重金属的污染特征及成因, 以中南某废弃铅冶炼场地为例, 采集不同冶炼功能区和周边农田的土壤剖面样品, 分析其重金属含量、分布和迁移特征, 采用主成分分析和风险评估编码法等方法进行污染源解析和风险评估。结果显示, 该场地土壤重金属污染严重, 主要来源有冶炼源、交通源和自然源; 场地重金属污染的空间异质性强且受来源控制显著; 场地土壤 Pb、Zn、Cu、Cd 和 As 含量超过筛选值, Pb、Cd 和 As 是最主要的生态风险因子, 土壤 Cd 的迁移能力沿剖面从表层向下逐渐增强, 存在危害地下水和场地周边农作物的风险。

关键词:废弃铅冶炼场地; 重金属; 土壤剖面; 源解析; 风险评估编码法

中图分类号: X53 文章编号: 1007-2802(2023)02-0360-09 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.012

Formation and risk assessment of heavy metal contamination in soil profiles of an abandoned lead smelting site in south-central China

ZHAO Peng^{1,2}, XIAO Pei-wen^{1,2}, Muhammad ADNAN^{1,2}, XIAO Bao-hua^{1*}, XUE Sheng-guo³

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract: Many abandoned smelting sites with unclear pollution characteristics and environmental risks formed in the process of urbanization and industrial upgrading have become a serious constraint to the sustainable development in south-central China. To clarify the pollution characteristics and formation of heavy metals (HMs) at abandoned smelting sites, soil profile samples were collected from different smelting functional areas and surrounding farmlands at an abandoned lead smelting site in south-central China as an example. The content, distribution, and migration characteristics of HMs were analyzed, and principal component analysis and risk assessment code were used for source apportionment and risk assessment. The results show that the main sources of HMs in soils of the site are smelting, traffic, and natural sources. The spatial heterogeneity of HMs is strong and significantly controlled by the sources. The contents of Pb, Zn, Cu, Cd, and As in soils exceed their screening values, and Pb, Cd, and As are the most important ecological risk factors. The migration ability of Cd gradually increases along the profile, posing a risk of contamination to groundwater and crops around the site.

Key words: abandoned lead smelting site; heavy metal; soil profile; source apportionment; risk assessment code

收稿编号: 2022-215, 2022-11-2 收到, 2022-12-13 改回

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1803601); 贵州省科技厅研发后补助项目(2022)

第一作者简介: 赵鹏(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 环境科学. E-mail: zhaopeng@mail.gyig.ac.cn.

* 通信作者简介: 肖保华(1970—), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 环境科学. E-mail: xiaobaohua@mail.gyig.ac.cn.

0 引言

我国是世界上最大的金属生产和消费国,金属冶炼的污染排放已严重影响区域土壤的质量安全(骆永明,2011)。以河南、湖南为代表的中南地区是我国铅锌冶炼产业集中分布的区域(曾嘉庆等,2022),冶炼活动向冶炼场地及周边土壤排放了大量重(类)金属(简称重金属)污染物(Zeng et al., 2022;张雨菲等,2022),河南西北部、湖南东部等地土地污染问题尤为严重(Zang et al., 2020;李强等, 2021)。冶炼场地重金属的扩散迁移可能污染周边农田的农作物,威胁当地居民健康(Li et al., 2020),甚至影响土地资源的有效利用,制约区域社会的可持续发展(骆永明,2011)。然而,我国冶炼场地土壤重金属污染的管理和修复研究相对欠缺,尚处起步阶段(Liu et al., 2021;Xu et al., 2021),冶炼场地土壤重金属污染的分布、形成及生态环境风险亟待进行系统深入的研究。

位于河南西北部的济源市是我国最大的铅冶炼基地之一,是中南铅冶炼的代表性区域。2021年济源全年铅产量为118.6万t(济源产城融合示范区发展改革和统计局,2022),约占全国铅总产量的四分之一。密集的铅冶炼活动导致该区出现严重的重金属污染问题,据调查估计,济源的重金属污染土地面积大于115 km²(Xing et al., 2019)。煤灰和冶炼底灰等铅冶炼产物形成的含Pb粉尘通过大气沉降等方式造成济源市域内土地Pb污染的严重累积(Luo et al., 2022),引起区域内农产品重金属富集(Xing et al., 2016),甚至儿童血铅超标(王勇和李姗姗,2009)。近年来,企业转型和技术升级改造关停和淘汰了许多产能落后的冶炼企业,在一定程度上遏制了冶炼重金属的排放,但也形成了大量污染风险不清的废弃冶炼场地(Xing et al., 2020),造成土地资源的浪费。截至目前,针对该区废弃冶炼场地重金属污染特征与成因的研究较少,有必要进一步研究以支撑该区废弃场地的修复治理工作。

本研究以济源某废弃铅冶炼场地内不同冶炼功能区及周边农田的土壤剖面为研究对象,通过连续提取分析不同形态重金属的含量与分布,结合主成分分析(PCA)、相关性分析及风险评估编码法(RAC)等多种土壤重金属污染的研究与评价方法,研究该场地不同冶炼功能区及周边农田土壤重金属的空间分布特征与差异,厘清需重点管控和修复的重金属元素,辨识场地土壤重金属的可能来源,

初步评估场地土壤重金属对周边环境和居民健康的潜在危害,为后续场地的分区精准治理提供理论支撑和科学依据。

1 研究区概况

所研究的废弃铅冶炼场地紧邻交通道路,周边存在大量住宅区和农田(图1)。这是一个曾主要从事电解铅的生产场地,面积约为12 000 m²,年产电解铅1万t,2003年投产,2012年正式停产。该场地主要由四个冶炼功能区构成:固废堆存区(A),场地中心区(B),生产区(C),办公区(D)。目前,该场地主要构筑物有生产车间、办公室、除尘室等,生产设备已全部拆除。除生产区和办公区外,其他区域的硬化地面已完全铲除。场地区域母岩主要为碳酸盐岩,风化程度中等,成土以碱性褐土为主。

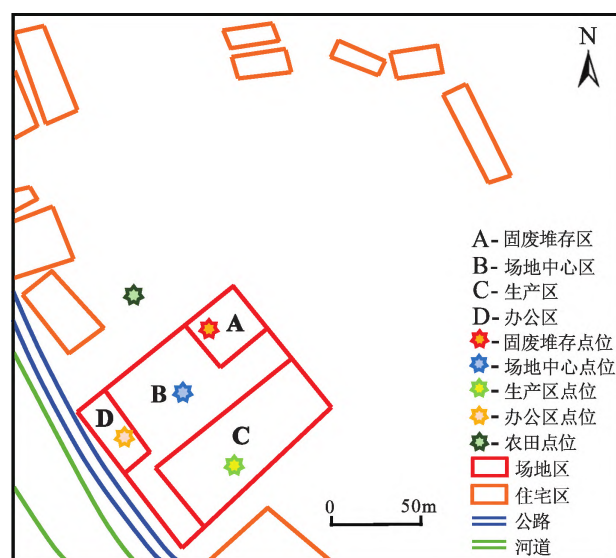


图1 研究区及采样点位

Fig. 1 Location of study area and sampling sites

2 材料与方法

2.1 样品采集与处理

2021年10月,分别采集了场地生产区、办公区的两个100 cm土壤剖面(每50 cm划分一层)以及固废堆存区、场地中心区和周边农田的3个80 cm土壤剖面(每20 cm划分一层),共16个土样(图1)。同时,在场地东北方向约1 km的山坡上,选择自然植被完好的点位,采集土壤剖面40~50 cm土层的土壤样品作为土壤背景参考样。样品采集后,装入聚乙烯样品袋运回实验室,在遮光环境下自然风干,轻微碾压破碎后,人工剔除土壤中肉眼可见的杂物,充分混合,存储在聚丙烯塑料样品桶中。

本研究土壤样品,采用玛瑙碾磨碾碎,通过 200 目尼龙筛,充分混匀,保证实验土壤样品的均质性。

2.2 土壤重金属总量分析

称取 0.1000 g 土样于 50 mL 聚四氟乙烯消解管,加入 4 mL HNO₃、1 mL HF 和 0.5 mL HClO₄,置于电热消解仪(ED36,美国 LabTech 公司)中消解(最高温度 160 °C,8 h),140 °C 下赶酸待尽后,使用 2% HNO₃ 溶液稀释定容,在电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION 300X,美国 PE 公司)上检测消解液中 As、Be、Cd、Co、Cu、Pb、V 和 Zn 的浓度。Rh 内标液回收率为 80%~120%,外标每 10 个样品检测一次,确保仪器误差小于 10%。标准样品采用多金属矿区沉积物标样 GBW07312(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所),样品回收率为 87%~110%。本研究实验化学试剂均采用优级纯,重金属浓度数据均为扣除空白后 3 个平行样的平均值。

2.3 重金属形态分析

土壤重金属总量不能完全准确评价土壤重金属的生物有效性。土壤重金属的生物有效性主要受土壤重金属的化学形态和介质性质影响(Chapman,2008),仅有活性较高的部分重金属可能被生物有效吸收利用。本研究基于 Tessier 连续提取法(Tessier et al.,1979),将土壤重金属的形态分为水溶态(F1)、可交换态(F2)、碳酸盐结合态(F3)、铁锰氧化物结合态(F4)、有机及硫化物结合态(F5)和残渣态(R),在此基础上开展土壤重金属迁移能力和生物有效性的研究与评估,具体实验步骤见表 1。称取 1.00 g 土样完成连续提取实验,再利用 ICP-MS 对目标重金属各形态进行定量分析。连续提取平均回收率为 99.3%±4.8%。

2.4 重金属污染的生态环境风险评估

综合多种评价方法可更客观准确的评判场地的污染情况。内梅罗综合指数(NI)可反映污染元

素对土壤的综合作用(Cheng et al.,2007)。富集因子(EF)可直接有效判断人为导致的土壤重金属累积(Zoller et al.,1974)。因为所有样品的 Ti 含量波动较小(4649.83 mg/kg ± 7.48%),且与目标元素无明显相关性,本文选取 Ti 为参考元素。地积累指数(I_{geo})被用于评估各元素相较地质背景的富集程度(Muller,1979)。潜在生态风险指数(RI)可指示土壤重金属对周围环境的生态危害,并凸显贡献权重大的元素(Hakanson,1980)。风险评估编码法(RAC)可通过迁移性强、可被生物直接利用的形态组分(水溶态+可交换态+碳酸盐结合态)占比来反映重金属的流动性和生物有效性(Pejman et al.,2017)。以上评价方法的具体计算公式如下:

$$NI = \{ [(C_i/C_b)_{\max}^2 + (C_i/C_b)_{\text{平均}}^2] / 2 \}^{1/2} \quad (1)$$

$$EF = (C_i/Ti)_{\text{样品}} / (C_i/Ti)_{\text{背景}} \quad (2)$$

$$I_{\text{geo}} = \log_2 [C_i / (1.5 \times B_n)] \quad (3)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_i / C_b \quad (4)$$

$$RAC/\% = C_{F1-3} / Tot \times 100\% = (C_{F1} + C_{F2} + C_{F3}) / Tot \times 100\% \quad (5)$$

式中,C_i为样品各元素实测值;C_b为筛选值,取自土壤环境质量建设用地(GB 36600-2018)(生态环境部和国家市场监督管理总局,2018b)或农用地(GB 15618-2018)(生态环境部和国家市场监督管理总局,2018a)土壤污染风险管控标准和湖南省重金属污染场地土壤修复标准(DB43/T 1165-2016)(湖南省环境保护厅和湖南省质量技术监督局,2016);Ti为各样品及土壤背景参考样中元素Ti的实测值;B_n为背景参考样各元素含量;T_rⁱ为毒性系数,其中T_r^{Zn} = 1 < T_r^{Pb} = T_r^{Cu} = 5 < T_r^{As} = 10 < T_r^{Cd} = 30(Hakanson,1980),T_r^V = 2 < T_r^{Co} = 5(徐争启等,2008),T_r^{Be} = 30(Gu,2021);E_iⁱ为单一元素的生态风险系数;Tot为样品各元素总含量。各评价方法风险等级划分标准见表2,其中E_iⁱ和RI的风险等级划分依据马建华

表 1 场地土壤重金属连续提取步骤

Table 1 Sequential extraction steps for heavy metals from contaminated site

形态	提取试剂	提取条件
F1	10 mL 超纯水	180 rpm 振荡 5 h, 静置 8 h, 6000 rpm 离心 15 min
F2	8 mL 1 mol/L MgCl ₂ (pH=7.0)	180 rpm 振荡 1 h, 6000 rpm 离心 15 min
F3	8 mL 1 mol/L NaOAc (HOAc 调节 pH=5.0)	180 rpm 振荡 5 h, 6000 rpm 离心 15 min
F4	20 mL 0.04 mol/L NH ₂ OH · HCl 和 25% HOAc 混合液	96 °C 水浴 6 h, 每小时振荡 1 次, 后 6000 rpm 离心 15 min
F5	① 3 mL 0.02 mol/L HNO ₃ 和 5 mL 30% H ₂ O ₂ (pH=2) 混合液	① 85 °C 水浴 3 h, 每小时振荡 1 次
	② 3 mL 30% H ₂ O ₂ (pH=2)	② 85 °C 水浴 3 h, 每小时振荡 1 次
	③ 5 mL 3.2 mol/L NH ₄ OAc 和 20% HNO ₃	③ 冷却后, 180 rpm 振荡 30 min, 6000 rpm 离心 15 min
R	HNO ₃ -HF-HClO ₄ 消解, 实验步骤与 2.2 相同	

表 2 评价方法风险等级划分标准

Table 2 Assessment method of NI , EF , I_{geo} , RI and RAC

等级	NI	EF	I_{geo}	E_r^i	RI	RAC
I	≤ 0.7 :安全	< 2 :无污染-轻微污染	< 0 :无污染	< 30 :轻微生态风险	< 100 :轻微生态风险	$< 1\%$:无风险
II	$0.7 \sim \leq 1.0$:警戒限	$2 \sim < 5$:中污染	$0 \sim < 1$:无污染-中污染	$30 \sim < 60$:中等生态风险	$100 \sim < 200$:中等生态风险	$1\% \sim < 10\%$:低风险
III	$1.0 \sim \leq 2.0$:轻度污染	$5 \sim < 20$:重污染	$1 \sim < 2$:中污染	$60 \sim < 120$:较强生态风险	$200 \sim < 400$:较强生态风险	$11\% \sim < 30\%$:中等风险
IV	$2.0 \sim \leq 3.0$:中度污染	$20 \sim < 40$:严重污染	$2 \sim < 3$:中污染-重污染	$120 \sim < 240$:强烈生态风险	≥ 400 :极强生态风险	$31\% \sim < 50\%$:高风险
V	> 3.0 :重度污染	≥ 40 :极重污染	$3 \sim < 4$:重污染	≥ 240 :极强生态风险		$\geq 50\%$:极高风险
VI			$4 \sim < 5$:重污染-极重污染			
VII			≥ 5 :极重污染			

等(2020)推荐方法进行调整。

2.5 重金属污染的源解析

不同元素间的相关系数可用于判断土壤元素的同源性。相关系数若为正值,说明元素间具同源的可能,相关性越显著,则同源的可能性越大(钱力等,2016)。土壤重金属的来源解析可通过PCA进一步验证。PCA是采用降维的方法,在损失很少信息的前提下将多个指标分解为可反映原始信息的少数几个主成分,再结合成分中重金属的污染状况和不同行业重金属排放的特点,解析重金属的主要来源(Thurston and Spengler,1985)。本文主成分提取采用 Kaiser 正态化的最大方差旋转法,主成分数由旋转后特征值大于 1,累积贡献率大于 85% 决定(Qin et al.,2014)。该部分分析均在 IBM SPSS Statistics 26 中完成。

3 结果与讨论

3.1 土壤剖面重金属含量

该废弃铅冶炼场地不同冶炼功能区及周边农田土壤剖面的重金属含量数据统计见表 3。土壤重金属的平均含量由高到低排序为: $Pb > Zn > Cu > As > V$

$> Cd > Co > Be$ 。其中场地土壤 Pb、Zn、Cd 和 As 含量均有超过筛选值和背景值,最大含量分别是建设用地筛选值的 7.8 倍、3.1 倍、2.2 倍和 25.5 倍,农田土壤 Cu 最大含量是农用地筛选值的 1.5 倍,As 的超标率最大(58.3%),Pb、Zn 和 Cd 的超背景值率达 100%,可见该场地重金属污染较严重。根据变异系数可将这些元素分为两组(Han et al.,2006):一组为变异系数超过 100% 的 Pb、Zn、Cu、Cd 和 As,说明其在场址中的空间异质性极强,受人为活动影响显著;一组为变异系数低于 40% 的 Be、V 和 Co,这些元素含量多接近背景值,基本无污染(图 2),且残渣态占比高(表 4),说明受人为活动干扰小,主要源于地质背景。

3.2 土壤重金属污染状态、分布特征和风险评估

图 2 为该场地土壤样品重金属内梅罗综合指数、富集因子法和地积累指数的污染评估结果。根据内梅罗指数,各剖面点位的表层土(0~20 cm)均为重污染,表层土的内梅罗指数远大于下层土壤,除固废堆存点位 20~40 cm 层和生产区外,次表层下土壤未见明显的重金属污染,说明该场地土壤重金属极度富集于 0~20 cm 土层,垂向空间异质性极

表 3 土壤剖面重金属含量和 pH 的综合统计分析

Table 3 Statistical analysis of heavy metals content and pH in three soil profiles

	Pb	Zn	Cu	Cd	As	Be	V	Co	pH ^⑤
平均值/(mg/kg)	1148.65	425.17	210.10	29.47	193.24	2.79	108.72	17.14	7.75
最大值/(mg/kg)	6243.82	2235.64	1012.68	146.05	1529.92	6.09	181.48	19.31	8.41
最小值/(mg/kg)	22.51	79.85	32.84	0.17	15.81	1.91	92.75	14.02	7.24
变异系数/%	198.0%	145.0%	169.0%	177.4%	223.3%	39.6%	21.6%	9.2%	—
筛选值/(mg/kg)	800 ^①	700 ^③	100 ^②	65 ^①	60 ^①	29 ^①	752 ^①	70 ^①	—
超标率/%	25.0%	8.3%	8.3%	25.0%	58.3%	0.0%	0.0%	0.0%	—
背景值/(mg/kg)	22.38 ^④	62.62 ^④	52.36 ^④	0.17 ^④	20.97 ^④	3.06 ^④	125.34 ^④	23.22 ^④	7.21
超背景值率/%	100.0%	100.0%	41.7%	100.0%	58.3%	16.7%	8.4%	0.0%	—

注:①据建设用地土壤污染风险管控标准(GB 36600-2018)(生态环境部和国家市场监督管理总局,2018b);②据农用地土壤污染风险管控标准(GB 15618-2018)(生态环境部和国家市场监督管理总局,2018a);③据湖南省重金属污染场地土壤修复标准(DB43/T 1165-2016)(湖南省环境保护厅和湖南省质量技术监督局,2016);④据土壤背景参考样;⑤采用电位法(HJ 962-2018)(生态环境部,2018)测定;“—”表示无数据。

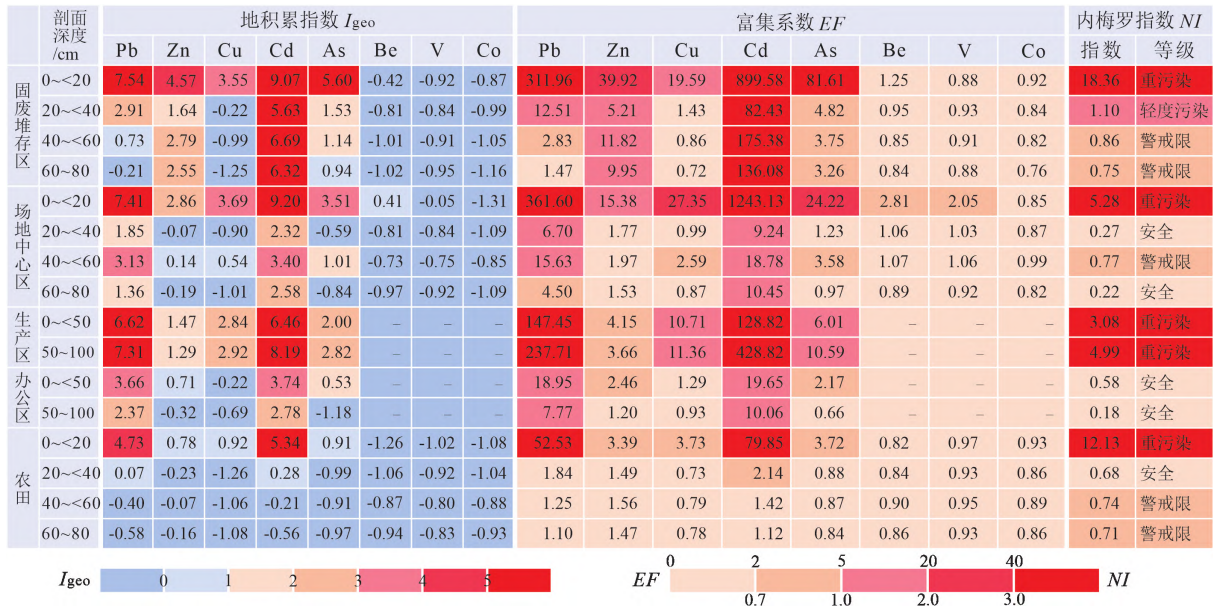


图 2 土壤重金属污染评价分析

Fig. 2 Assessment and analysis of heavy metal pollution in soils

表 4 风险评估编码法的评价比较及风险评估等级

Table 4 Statistical comparison and risk assessment level of RAC

剖面/cm	指标	Pb	Zn	Cu	Cd	As	Be	V	Co	
固废堆存区	0~<20	$C_{F1-3}/(mg/kg)$	1911.73	695.09	203.67	83.93	85.40	0.07	0.11	1.71
		RAC/%	32.01	33.27	22.52	65.27	5.14	2.01	0.10	9.18
		风险等级	高风险	高风险	中等风险	极高风险	低风险	低风险	无风险	低风险
		残渣态 R/(mg/kg)	1291.06	190.37	184.05	8.20	908.38	3.03	92.94	10.23
		残渣态占比/%	21.61	9.11	20.36	6.38	54.63	82.88	90.27	54.80
	20~<40	$C_{F1-3}/(mg/kg)$	45.17	44.58	3.65	9.07	7.75	0.04	0.02	0.00
		RAC/%	17.33	15.31	5.45	74.10	8.95	1.64	0.02	0.01
		风险等级	中等风险	中等风险	低风险	极高风险	低风险	低风险	无风险	无风险
		残渣态 R/(mg/kg)	30.56	81.66	38.86	0.19	67.18	2.11	87.05	8.63
		残渣态占比/%	11.72	28.05	58.04	1.55	77.56	78.04	88.32	55.23
40~<60	$C_{F1-3}/(mg/kg)$	4.85	139.40	1.62	20.35	3.70	0.03	0.01	0.07	
	RAC/%	8.68	21.17	3.98	78.09	5.20	1.30	0.02	0.45	
	风险等级	低风险	中等风险	低风险	极高风险	低风险	低风险	无风险	无风险	
	残渣态 R/(mg/kg)	14.69	87.81	29.45	0.19	60.46	1.88	83.94	8.61	
	残渣态占比/%	26.27	13.33	72.29	0.71	85.03	78.05	87.56	54.00	
60~80	$C_{F1-3}/(mg/kg)$	0.36	114.79	0.17	15.75	2.88	0.03	0.01	0.00	
	RAC/%	1.25	21.36	0.50	77.03	4.85	1.30	0.01	0.00	
	风险等级	低风险	中等风险	无风险	极高风险	低风险	低风险	无风险	无风险	
	残渣态 R/(mg/kg)	12.49	83.83	27.34	0.17	50.97	1.65	77.90	8.17	
	残渣态占比/%	43.49	15.60	80.34	0.84	85.87	76.35	87.15	56.11	
场地中心区	0~20	$C_{F1-3}/(mg/kg)$	1708.47	93.65	57.71	71.17	15.43	0.07	0.73	1.12
		RAC/%	30.76	14.46	5.74	51.84	4.36	0.96	0.42	8.70
		风险等级	高风险	中等风险	低风险	极高风险	低风险	无风险	无风险	低风险
		残渣态 R/(mg/kg)	1224.20	218.41	329.05	11.23	270.29	6.84	129.76	9.35
		残渣态占比/%	22.04	33.72	32.75	8.18	76.33	89.50	74.11	72.69
农田	0~20	$C_{F1-3}/(mg/kg)$	198.34	11.34	11.80	6.11	5.95	0.02	0.06	0.14
		RAC/%	25.19	6.89	7.84	63.15	10.80	0.73	0.06	0.91
		风险等级	中等风险	低风险	低风险	极高风险	中等风险	无风险	无风险	无风险
		残渣态 R/(mg/kg)	74.16	75.76	63.10	0.29	36.70	1.97	83.41	10.52
		残渣态占比/%	9.42	46.03	41.89	3.03	66.57	83.62	88.25	69.00

强。此外,各剖面点位中生产区整个土壤剖面均为重污染,可能是铅电解生产过程中原料或废渣等泄漏,经硬化地面的缝隙向下渗透导致。固废堆存区表层土污染最严重,因为该区长期堆存有大量冶炼固废。这些废弃物潜在危害性大,可能经再悬浮或流水搬运等作用迁移扩散而威胁周边植被和居民的健康。

该场地重金属在表层土的极度富集,可能与场地土壤的矿物组成及性质有关。此前研究显示石英、蒙脱石、针铁矿等土壤矿物限制了该场地土壤重金属在垂向上的迁移(Ke et al., 2022)。此外,该场地土壤的碱性环境(pH=7.75,表3)也促使重金属易被固定而富集于表层土,因为高pH环境会导致重金属的吸附和沉淀。然而,该场地土壤重金属与pH线性相关性不显著(表5),与Ke等(2022)结论相同,或因为该场地土壤pH值较恒定(pH=7.75±0.28),重金属极度富集于表层土,二者空间分布不一致导致。这反映该场地重金属的迁移扩散或主要由冶炼活动(如冶炼飞灰、冶炼废弃物等)控制,而与土壤pH控制的溶质迁移等无关。

地积累指数和富集因子法的评价结果相似(图2)。两种方法均显示,场地及周边农田土壤Pb、Zn、Cu、Cd和As存在不同程度的污染,其中Pb、Cd和As的污染最严重,存在极重污染,表明场地及周边农田的土壤质量受到铅冶炼活动的影响显著,这与前人研究结果相似(Ke et al., 2022)。此外,Pb、Zn、Cd和As在垂向上存在一定的下渗,其中生产区和固废堆存区土壤剖面的Cd向下迁移趋势最显著。

由图3可知,该场地土壤重金属的潜在生态风险严重。除生产区外,该场地表层土的潜在生态风险指数均显著高于下层土,说明需重点关注表层土的生态危害。单一元素的潜在生态风险系数显示,表层土Pb、Cd和As是该场地最主要的潜在生态风

险因子,处于中等生态风险至极强生态风险。场地其他元素的潜在生态风险系数均低于30,属于轻微生态风险。生产区50~100 cm层呈中等生态风险,指示在冶炼过程中泄漏的原料等向下渗透显著。由于Cd含量(10.07 mg/kg)远高于农用地筛选值(0.6 mg/kg)、生物毒性强,农田点位表层土Cd贡献了潜在生态风险指数88%的权重(图3),是农田土最主要的生态风险贡献因子。此外,农田表层土Pb、Cd等元素具有较高的浸出风险和极强的迁移性和生物有效性($RAC_{Pb} = 25.19\%$, 198.34 mg/kg; $RAC_{Cd} = 63.15\%$, 6.11 mg/kg)。表层土作为农作物主要的根植层位,这些元素易被农作物吸收富集,并可能通过土壤-农作物-人体的生物地球化学联系(Yang et al., 2022),危害周边农作物和人体健康。

3.3 土壤重金属的迁移能力

采用风险评估编码法(RAC)评估该场地污染最严重的固废堆存剖面土壤重金属的垂向迁移能力和生物有效性。根据结果(图4,表4),该土壤剖面重金属的迁移能力排序为: Cd(73.62%) > Zn(22.78%) > Pb(14.82%) > Cu(8.11%) > As(6.03%) > Co(2.41%) > Be(1.56%) > V(0.04%),即Cd的迁移能力远强于其他元素。数据显示,Cd表现出随土壤深度增大,RAC值增大,迁移能力增强的特点,说明下层土壤Cd多是源于表层土壤易迁移组分Cd的下渗累积,其垂向迁移趋势显著。此外,冶炼过程中Cd常因沸点较低而易赋存于飞灰等细颗粒物(Bi et al., 2006),沉降后易被流水搬运。土壤Cd则多以离子态吸附于土壤表面,极易释放迁移(刘意章等, 2021)。然而,除Cd外,其他元素的RAC值或易迁移组分含量随剖面深度的增加而逐渐减小,指示其垂向迁移能力有限。综合判断Cd是最有可能威胁场地地下

表5 土壤重金属含量和pH的相关性分析

Table 5 Correlation analysis of heavy metal content and pH in soils

	Pb	Zn	Cu	Cd	As	Be	V	Co	pH
Pb	1								
Zn	0.799**	1							
Cu	0.994**	0.741**	1						
Cd	0.978**	0.793**	0.982**	1					
As	0.839**	0.960**	0.778**	0.780**	1				
Be	0.796**	0.366	0.855**	0.840**	0.385	1			
V	0.578*	0.066	0.663*	0.641*	0.077	0.947**	1		
Co	-0.143	0.138	-0.197	-0.257	0.254	-0.412	-0.492	1	
pH	0.478	0.125	0.544	0.540	0.138	0.819**	0.817**	-0.387	1

注: ** $p < 0.01$; * $p < 0.05$ 。

	剖面深度/cm	单一元素的潜在生态风险系数 E_r^i								潜在生态风险指数 RI	
		Pb	Zn	Cu	Cd	As	Be	V	Co	指数	等级
固废堆存区	0~<20	39.02	3.19	0.25	61.67	254.99	3.55	0.26	1.36	364.31	较强生态风险
	20~<40	1.57	0.42	0.02	5.69	15.15	2.71	0.28	1.25	27.09	轻微生态风险
	40~<60	0.35	0.93	0.01	11.83	11.53	2.36	0.27	1.20	28.48	轻微生态风险
	60~80	0.18	0.79	0.01	9.21	10.07	2.35	0.26	1.11	23.97	轻微生态风险
场地中心区	0~<20	35.78	0.97	0.28	67.41	59.86	6.30	0.48	1.00	172.08	中等生态风险
	20~<40	0.76	0.13	0.01	0.57	3.48	2.71	0.28	1.17	9.11	轻微生态风险
	40~<60	1.84	0.15	0.03	1.21	10.52	2.86	0.30	1.38	18.29	轻微生态风险
	60~80	0.54	0.12	0.01	0.69	2.92	2.43	0.26	1.17	8.14	轻微生态风险
生产区	0~<50	20.63	0.37	0.16	10.11	21.00	-	-	-	52.26	轻微生态风险
	50~100	33.25	0.33	0.17	33.65	37.00	-	-	-	104.39	中等生态风险
办公区	0~<50	2.65	0.22	0.02	1.54	7.58	-	-	-	12.01	轻微生态风险
	50~100	1.09	0.11	0.01	0.79	2.32	-	-	-	4.31	轻微生态风险
农田	0~<20	26.27	0.54	7.42	503.69	23.69	3.83	1.12	4.12	570.68	极强生态风险
	20~<40	1.03	0.27	1.64	15.14	6.32	4.40	1.20	4.24	34.24	轻微生态风险
	40~<60	0.75	0.30	1.89	10.74	6.68	5.02	1.31	4.74	31.44	轻微生态风险
	60~80	0.66	0.28	1.86	8.44	6.43	4.80	1.28	4.56	28.32	轻微生态风险

图3 土壤重金属的潜在生态风险

Fig. 3 Potential ecological risk assessment of heavy metals in soils

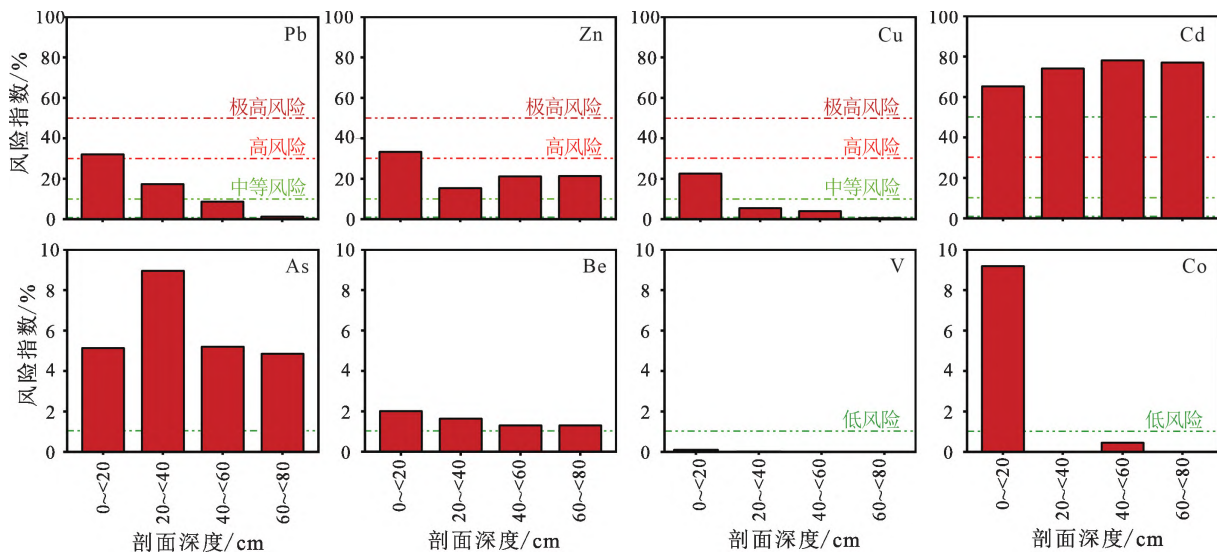


图4 土壤垂向上重金属的风险评估编码法评价

Fig. 4 RAC assessment of heavy metals in vertical soils

水安全的元素。

不同区域土壤重金属潜在迁移能力比较可通过不同点位表层土壤重金属 RAC 值反映。如表 4, 所有元素的 RAC 值或其易迁移组分含量显示: 固废堆存区>场地中心区>农田, 即不同点位重金属易迁移组分呈梯度降低, 固废堆存区浸出风险最大, 原因可能是场地各冶炼功能区受人干扰的特点不同。固废堆存区长期堆存有大量赋存重

金属的冶炼固体废弃物, 场地中心区受到冶炼活动和物料运输等多种人为活动影响强烈, 农田土壤重金属则可能多来自冶炼生产相关的飞灰和废水的外源输入。

3.4 土壤重金属的源解析

KMO 检验和 Bartlett 球形度检验 ($KMO = 0.59, p = 0.00$) 说明本研究基本符合主成分分析的要求 ($KMO > 0.50, p < 0.05$) (Uddin et al., 2019)。表 6 为

表 6 土壤重金属含量主成分分析旋转后成分矩阵
Table 6 Rotated component matrix of heavy metal content in soils by PCA

元素	PC1	PC2	PC3
Pb	0.819	0.557	-0.063
Zn	0.983	0.032	0.059
Cu	0.755	0.640	-0.089
Cd	0.790	0.584	-0.175
As	0.970	0.096	0.206
Be	0.346	0.913	-0.199
V	0.039	0.968	-0.239
Co	0.089	-0.277	0.956
特征值	3.902	2.916	1.100
贡献率/%	48.77	36.46	13.74
累积贡献率/%	48.77	85.23	98.97

该场地土壤重金属主成分分析结果。经过提取旋转后特征值大于 1 的三个主成分,可以解释总方差的 98.97%,说明结果能很好地解释该场地土壤重金属的来源。其中,PC1 中 Pb、Zn、Cu、Cd 和 As 具有较高载荷(均大于 0.75),可解释土壤重金属 48.77% 的来源。济源是一座长期受铅冶炼影响的城市,Pb、Zn、Cu、Cd 和 As 是该区域与铅冶炼活动密切相关的重金属污染元素(Ke et al., 2022; 张雨菲等, 2022),也是该场地的目标污染物,故 PC1 可解释为铅冶炼源。

PC2 可解释 36.46% 的重金属来源,主要载荷有 Pb、Cu、Cd、Be 和 V,其中 Be 和 V 的载荷相对较高(大于 0.9)。研究显示石油燃烧是 Be (Edmunds, 2011)和 V(Bai et al., 2021)的重要人为源。此外,大气沉降是土壤 Cd 的重要来源(瞿明凯等, 2013),Pb、Cu 等元素常因汽车运输的磨损而被释放进入土壤(袁宏等, 2019)。结合该场地紧邻交通道路(图 1),车辆运输可能是该场地重金属的重要来源,而场地土壤 Be 和 V 受人为活动影响相对较小,判断 PC2 为与大气沉降相关的交通源与自然源的混合源。

PC3 中仅 Co 的载荷显著,贡献率为 13.74%,考虑到场地中 Co 不存在受到人为污染的可能,超背景值率为 0%,判断 PC3 为自然源。PC2 和 PC3 均有自然源,权重较大,或与场地下层土壤受人为活动影响较小相关。

依据相关系数的极显著性(表 5),将土壤重金属分为 4 组:①Pb、Cu、Cd;②Zn、As;③Be、V;④Co。除④外,各组内重金属含量的相关系数均大于 0.9,表明各组内元素可能具有相同来源。此外,Pb、Cu、Cd 分别与 Zn、As 和 Be、V 存在显著相关关系,而 Zn、As 与 Be、V 相关性不显著,这指示 Pb、Cu 和 Cd 可能具有两个不同来源。

由此可知,主成分分析与相关性分析的土壤重金属源解析结果具一致性。结果表明,该废弃铅冶炼场地土壤重金属最主要的污染源是铅冶炼活动,并包括有与大气沉降相关的交通源和地质演化而成的自然源。

4 结论

(1)该废弃铅冶炼场地土壤重金属污染严重,空间异质性强。固废堆存区表层土污染最严重,与该区长期堆放固体废弃物相关。目标污染物 Pb、Zn、Cu、Cd 和 As 含量超过筛选值,Pb、Cd 和 As 是最主要的潜在生态风险因子。垂向上,表层土壤易迁移组分 Cd 向下渗透累积显著。这指示该场地土壤重金属可能危害场地周边农作物,Cd 可能威胁场地地下水安全。

(2)该场地土壤重金属主要源于铅冶炼活动,其分布和迁移受冶炼活动和土壤性质等因素控制,主要富集于场地表层土,但可以再悬浮或流水搬运等作用方式扩散而危及居民健康,故建议以场地表层土 Pb、Cd 和 As 为重点修复对象尽快进行修复。

参考文献 (References):

- Bai X X, Luo L N, Tian H Z, Liu S H, Hao Y, Zhao S, Lin S M, Zhu C Y, Guo Z H, Lv Y Q. 2021. Atmospheric vanadium emission inventory from both anthropogenic and natural sources in China. *Environmental Science & Technology*, 55(17): 11568-11578
- Bi X Y, Feng X B, Yang Y G, Qiu G L, Li G H, Li F L, Liu T Z, Fu Z Y, Jin Z S. 2006. Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China. *Environment International*, 32(7): 883-890
- Chapman P M. 2008. Environmental risks of inorganic metals and metalloids: A continuing, evolving scientific odyssey. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 14(1): 5-40
- Cheng J L, Shi Z, Zhu Y W. 2007. Assessment and mapping of environmental quality in agricultural soils of Zhejiang Province, China. *Journal of Environmental Sciences*, 19(1): 50-54
- Edmunds W M. 2011. Beryllium: Environmental geochemistry and health effects. In: Nriagu J O, (ed.). *Encyclopedia of Environmental Health*. Amsterdam: Elsevier Science, 293-301
- Gu Y G. 2021. Calculation of beryllium toxic factor for potential ecological risk evaluation: A case study. *Environmental Technology & Innovation*, 21: 101361
- Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach. *Water Research*, 14(8): 975-1001
- Han Y M, Du P X, Cao J J, Posmentier E S. 2006. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science of the Total Environment*, 355(1-3): 176-186
- Ke W S, Zeng J Q, Zhu F, Luo X H, Feng J P, He J, Xue S G. 2022. Geochemical partitioning and spatial distribution of heavy metals in

- soils contaminated by lead smelting. *Environmental Pollution*, 307: 119486
- Li L P, Zhang Y Q, Ippolito J A, Xing W Q, Qiu K Y, Yang H. 2020. Lead smelting effects heavy metal concentrations in soils, wheat, and potentially humans. *Environmental Pollution*, 257: 113641
- Liu S J, Wang X D, Guo G L, Yan Z G. 2021. Status and environmental management of soil mercury pollution in China: A review. *Journal of Environmental Management*, 277: 111442
- Luo J, Xing W Q, Ippolito J A, Zhao L L, Han K, Wang Y L, Qiu K Y, Li L P. 2022. Bioaccessibility, source and human health risk of Pb, Cd, Cu and Zn in windowsill dusts from an area affected by long-term Pb smelting. *Science of the Total Environment*, 842: 156707
- Muller G. 1979. Heavy metals in the sediments of the Rhine—Changes since 1971. *Umschau in Wissenschaft Und Technik*, 79(24): 778–783
- Pejman A, Nabi Bidhendi G, Ardestani M, Saeedi M, Baghvand A. 2017. Fractionation of heavy metals in sediments and assessment of their availability risk: A case study in the northwestern of Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 114(2): 881–887
- Qin F, Ji H B, Li Q, Guo X Y, Tang L, Feng J G. 2014. Evaluation of trace elements and identification of pollution sources in particle size fractions of soil from iron ore areas along the Chao River. *Journal of Geochemical Exploration*, 138: 33–49
- Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844–851
- Thurston G D, Spengler J D. 1985. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmospheric Environment*, 19(1): 9–25
- Uddin N, Islam A K M S, Bala S K, Islam G M T, Adhikary S, Saha D, Haque S, Fahad G R, Akter R. 2019. Mapping of climate vulnerability of the coastal region of Bangladesh using principal component analysis. *Applied Geography*, 102: 47–57
- Xing W Q, Zhang H Y, Scheckel K G, Li L P. 2016. Heavy metal and metalloid concentrations in components of 25 wheat (*Triticum aestivum*) varieties in the vicinity of lead smelters in Henan province, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(1): 23
- Xing W Q, Zheng Y L, Scheckel K G, Luo Y M, Li L P. 2019. Spatial distribution of smelter emission heavy metals on farmland soil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(2): 115
- Xing W Q, Yang H, Ippolito J A, Zhao Q, Zhang Y Q, Scheckel K G, Li L P. 2020. Atmospheric deposition of arsenic, cadmium, copper, lead, and zinc near an operating and an abandoned lead smelter. *Journal of Environmental Quality*, 49(6): 1667–1678
- Xu D M, Fu R B, Liu H Q, Guo X P. 2021. Current knowledge from heavy metal pollution in Chinese smelter contaminated soils, health risk implications and associated remediation progress in recent decades: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 286: 124989
- Yang J T, Wang J F, Liao X Y, Tao H, Li Y. 2022. Chain modeling for the biogeochemical nexus of cadmium in soil-rice-human health system. *Environment International*, 167: 107424
- Zang Z F, Li Y H, Li H R, Guo Z H, Zhang R. 2020. Spatiotemporal variation and pollution assessment of Pb/Zn from smelting activities in China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(6): 1968
- Zeng J Q, Luo X H, Cheng Y Z, Ke W S, Hartley W, Li C X, Jiang J, Zhu F, Xue S G. 2022. Spatial distribution of toxic metal(loid)s at an abandoned zinc smelting site, Southern China. *Journal of Hazardous Materials*, 425: 127970
- Zoller W H, Gladney E S, Duce R A. 1974. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. *Science*, 183(4121): 198–200
- 湖南省环境保护厅, 湖南省质量技术监督局. 2016. DB43/T 1165–2016 重金属污染场地土壤修复标准. 北京: 中国标准出版社
- 济源产城融合示范区发展改革和统计局. (2022–03–29)[2022–12–21]. 2021年济源国民经济和社会发展统计公报. <http://fgw.jiyuan.gov.cn/14186/17304/20647/t829953.html>
- 李强, 何连生, 王耀锋, 曹莹, 高存富, 刘晓雪. 2021. 中国冶炼行业场地土壤污染特征及分布情况. *生态环境学报*, 30(3): 586–595
- 刘意章, 陈梓杰, 叶太平, 朱正杰, 宁增平, 肖唐付. 2021. 重庆巫山地区上二叠统黑色岩系中镉等有害元素赋存状态及环境意义. *矿物岩石地球化学通报*, 40(4): 938–945
- 骆永明. 2011. 中国污染场地修复的研究进展、问题与展望. *环境监测管理与技术*, 23(3): 1–6
- 马建华, 韩昌序, 姜玉玲. 2020. 潜在生态风险指数法应用中的一些问题. *地理研究*, 39(6): 1233–1241
- 钱力, 张超, 齐鹏, 余树全. 2016. 永康城市土壤重金属污染评价及来源分析. *浙江农林大学学报*, 33(3): 427–433
- 瞿明凯, 李卫东, 张传荣, 黄标, 胡文友. 2013. 基于受体模型和地统计学相结合的土壤镉污染源解析. *中国环境科学*, 33(5): 854–860
- 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 2018a. GB 15618–2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行). 北京: 中国环境出版集团
- 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 2018b. GB 36600–2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行). 北京: 中国环境出版集团
- 生态环境部. 2018. HJ 962–2018 土壤 pH 值的测定 电位法. 北京: 中国环境出版集团
- 王勇, 李姗姗. 2009. 济源“血铅超标”: 远未逝去的尘埃. *中国经济周刊*, (46): 39–41
- 徐争启, 倪师军, 虞先国, 张成江. 2008. 潜在生态危害指数法评价中重金属毒性系数计算. *环境科学与技术*, 31(2): 112–115
- 袁宏, 钟红梅, 赵利, 马婵华. 2019. 基于 PCA/APCS 受体模型的崇州市典型农田土壤重金属污染源解析. *四川环境*, 38(6): 35–43
- 曾嘉庆, 高文艳, 李雪, 李楚璇, 唐璐, 可文舜, 罗兴华, 薛生国. (2022–12–09)[2022–12–21]. 有色冶炼场地重金属污染特征与修复研究进展. *中国有色金属学报*. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022–43599
- 张雨菲, 谭静强, 邓敏, 胡国清, 郭朝晖, 李楚璇, 薛生国. 2022. 华中某铅冶炼场地土壤重金属空间分布及其生态风险评价. *中国科学院大学学报*, 39(4): 481–489

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:肖保华)