

葫芦岛锌厂周围土壤砷污染空间格局和风险评价

张秀武^{1,2}, 王起超¹, 郑冬梅^{1,2}, 张少庆³, 郑娜^{1,2}, 张仲胜^{1,2}

(1.中国科学院东北地理与农业生态研究所, 吉林 长春 130012; 2.中国科学院研究生院, 北京 100049; 3.吉林农业大学, 吉林 长春 130118)

摘要:采用现场采样及室内分析方法,研究了葫芦岛市锌厂周围 67 个地点 88 个土壤样品的砷含量,用 Kriging 插值模拟了其空间分布特征和污染指数分布,比较了海拔高度不同距锌厂距离相同的不同方向地点的砷含量差异,分析了不同深度砷的分布特点,用单项污染指数法对其进行了环境评价。结果表明,葫芦岛锌厂周围土壤砷的含量范围 7.25~492.61 mg·kg⁻¹,其空间分布沿西偏北、西南、南方向向外围延伸,最大污染半径达 6.4 km,距锌厂相同距离海拔度高的地点砷含量高,土壤砷主要富集于表层 0~10 cm 范围内,砷的垂直迁移性差,环境评价结果表明锌厂周围存在砷污染风险。

关键词:砷;土壤;空间格局;风险评价;葫芦岛锌厂

中图分类号:X825 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)05-1769-05

Spatial Pattern and Risk Assessment of Soil Arsenic Around Huludao Zinc Plant

ZHANG Xiu-wu^{1,2}, WANG Qi-chao¹, ZHENG Dong-mei^{1,2}, ZHANG Shao-qing³, ZHENG Na^{1,2}, ZHANG Zhong-sheng^{1,2}

(1.Northeast Institute of Geography and Agriculture Ecology, CAS, Changchun 130012, China; 2.Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: Heavy metal smelting is regarded as one of the most important anthropogenic metal emission sources. Heavy metal accumulated to a toxic concentration level in environment will lead to ecological damages. Huludao zinc plant, founded in 1937, is the largest zinc producer in Asia. Previous investigations indicated that the soil around Huludao zinc plant had been polluted seriously by heavy metals, such as Hg, Cd, Cu, Zn. However, few reports on arsenic contamination in soil had been found. 88 soil samples from 67 different sites were collected. The spatial distribution pattern of arsenic in soils around Huludao zinc plant was investigated in this paper. The results showed that the highest arsenic concentration was at the 0~10 cm surface soil, and it was difficult for arsenic to transfer from surface soil to deep soil. Arsenic concentrations in surface soil ranged from 7.25 to 492.61 mg·kg⁻¹, with the average 64.77 mg·kg⁻¹. The spatial pattern of soil arsenic extended to the western, southern and southwestern directions of Huludao zinc plant, with the maximum radius of 6.4 km. Arsenic concentration decreased with the distance to the zinc plant due to the prevalent wind and topography. Moreover, arsenic concentration increased with altitude at the same distance to the zinc plant. Potential ecological risk was estimated based on the single contamination index method.

Keywords: arsenic; soil; spatial distribution; risk assessment; Huludao zinc plant

砷广泛存在于自然界,在地壳中含量并不高,主要以硫化物存在或伴生于 Cu、Pb、Zn 等硫化物矿中。工业革命以来,采矿和冶炼行业迅速崛起,带来巨大的物质财富的同时也破坏了其周围的环境,加拿大^[1]、

波兰^[2]、马其顿^[3]和中国^[4]等国家某些冶炼厂周边土壤均出现过重金属的严重污染。自然土壤一旦遭受砷等重金属的污染很难恢复,过量情况下有较大的生物毒性,通过食物链对人体健康带来直接或间接的危害。砷是迄今为止最早被确认为具有致癌性的重金属^[5],能引起皮肤色素脱失、角质化及皮肤癌等疾病,引起国际社会的高度重视。

有色冶金行业被公认是其周围环境中各种重金属重要的污染源,冶炼过程中砷及其他重金属通过废

收稿日期:2007-09-28

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-437);国家自然科学基金(40371100)

作者简介:张秀武(1979—),男,山东省德州人,硕士研究生,主要研究方向为污染物环境行为与控制。E-mail:zxw1216@126.com

通讯作者:王起超 E-mail:wangqichao@mail.neigae.ac.cn

水、废气、废渣等途径被释放到周围环境中,致使周围环境中重金属超过环境背景值形成潜在的生态危害。刘翠华等^[6]报道了葫芦岛锌厂周围镉污染状况;李亮亮等^[7]研究了葫芦岛市锌厂所在的龙港区镉、铜、锌的空间分布及污染评价;郑冬梅等研究了葫芦岛锌厂污染区土壤汞的分布^[4]以及木本植物的汞污染^[8];郑娜等^[9]研究了葫芦岛锌厂周围蔬菜中重金属含量及其人群健康风险,但有关该锌冶炼厂周围土壤环境中砷的污染还未见报道。地统计学是探讨自然环境要素空间分析特征及其变异规律的最为有效的方法之一,适合研究在空间分布上既有随机性又有结构性或空间相关性和依赖性的自然现象,近年来广泛应用于土壤环境重金属污染评价研究中^[4,10-13]。本文研究了葫芦岛锌厂周围土壤中的砷含量,利用地统计学技术软件 Surfer7.0 对其周边土壤砷含量的空间分布进行了分析,探讨了砷含量空间变化的主要原因,并在此基础上评价了其环境质量状况,研究结果对于防治该地区土壤砷污染有一定的科学指导意义。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

葫芦岛市锌厂是中国最大的锌冶炼厂,始建于1937年,集有色金属冶炼和化工产品生产于一体,并综合回收其他有价值金属的国家特大型企业,2005年有色金属产量达到3 000 121 t^[4]。葫芦岛市中心坐标为东经120°38′、北纬40°56′,属温带大陆性季风气候,四季分明,多年平均年降水量为563~643 mm,年平均气温9.0℃,受大气环流的影响,秋冬季盛行北风、东北风和西北风,以东北风为主;夏季盛行东南风和南风,土壤类型主要为褐土、草甸土。

1.2 样品采集和分析

以锌厂为中心向四周呈放射状进行采样布点,共设置了67个采样点,采样点用GPS定位,采集了88个土壤样品(图1)。主要采集表层样品,在典型地点按5 cm 分层采集土壤样品,样品采集后密封带回实

验室处理,自然风干后研磨,过80目筛备用。准确量取0.500~1.000 g 土壤样品,用H₂SO₄-HNO₃-HClO₄消解,用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定,使用仪器为UV-2550PC 紫外分光光度计。实验使用玻璃仪器用3 mol·L⁻¹ 硝酸溶液浸泡24 h,样品分析过程中每批样品带两个空白实验,以消除实验过程中系统误差,实验全过程用土壤标准参考样GBW-07405进行质量控制:给定参考样中砷的质量比为(412±16) mg·kg⁻¹,实验测得砷质量比为(405.6±8.7) mg·kg⁻¹。

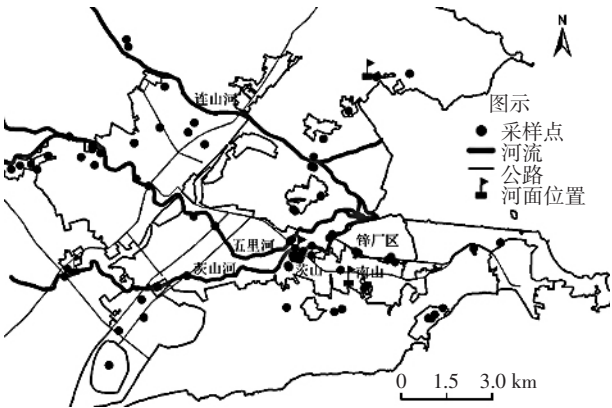


图1 葫芦岛锌厂周围采样点示意图
Figure 1 Sketch map of sampling sites around Huludao zinc plant

1.3 数据处理

用Excel、SPSS11.5对原始数据进行统计分析,用地统计分析软件Surfer 7.0进行空间分析。

2 结果与讨论

2.1 原始数据的描述性统计分析

葫芦岛锌厂周围土壤砷的含量范围7.25~492.61 mg·kg⁻¹,算术平均值为64.77 mg·kg⁻¹(表1),变异系数高达162.41,用SPSS11.5对样本进行非参数单样本Kolmogorov-Smirnov检验结果显示呈非正态分布,频数分析结果显示:67.2%土壤砷含量小于国家土壤标准含量二级标准^①,70.7%的土壤砷含量均低于国家土壤标准旱田三级标准,有20.7%的土壤样品砷含量

表1 葫芦岛锌厂周围土壤砷的特征值
Table 1 Characteristic value of soils around Huludao zinc plant

元素	最大值/mg·kg ⁻¹	最小值/mg·kg ⁻¹	算术平均值/mg·kg ⁻¹	标准偏差	变异系数 C.V./%	分布类型	国家标准*/mg·kg ⁻¹
As	492.61	7.25	64.77	105.19	162.41	非正态分布	40

注:* 为国家土壤环境质量标准(GB 15618—1995)旱田三级执行标准。
* Grade III dryland standard, national standard value of soil environment quality (GB 15618—1995)

①此处二级标准采用pH为6.5~7.5的旱田标准,标准值为30 mg·kg⁻¹,无另外说明本文出现的“国家土壤标准含量二级标准”均采用此值。

超过 $80\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。说明锌厂周围土壤砷受外源影响产生较大的结构性变异,具有明显的砷高度富集现象。

2.2 土壤砷的空间分布格局

2.2.1 水平分布格局

克里格插值是一种最佳空间局部估计方法,作为地统计的主要分析方法,综合考虑变量的随机性和结构性,根据采样点的监测数据、采样点的相互位置关系估测出整个研究区域砷的空间分布模式。用 Surfer 7.0 Kriging 插值法对葫芦岛市锌厂周围表层土壤砷的含量进行空间分析(图 2),结果表明锌厂周围的土壤砷形成了以锌厂区、南山和茨山为中心向外围呈辐射状,且延伸方向主要为东北、西北和偏南的空间布局格局。以锌厂为中心污染半径最高可达到 6.4 km ,其中超过国家土壤标准含量二级标准的污染半径最高可达 3.0 km 。锌厂西南、南部和南偏东海拔逐渐升高,与距锌厂同样距离的其他方向采样点土壤中砷含量相比明显偏高,其中在海拔为 203 m 的南山电视台附近砷含量高达 $492.61\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,形成了整个污染区的砷的高值点之一。研究区砷的空间分布与锌厂周围镉的分布^[6]相似,而与汞的分布明显不同^[4],这说明,葫芦岛锌厂是该地区周围土壤中砷的污染源,也说明砷主要是以颗粒物的形式通过烟气排放污染周围的土壤。砷的水平分布格局与葫芦岛市的风频分布并不完全一致,分析其原因主要受到该厂周围地形的影响。葫芦岛锌厂北面地势平坦,东部临海,南部和西部为山地,盛行风的风向和风速在此发生一定变化,因而导致了这种结果。

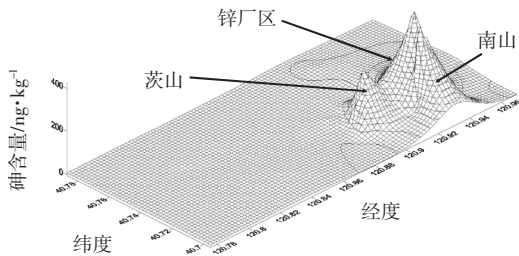


图 2 葫芦岛锌厂周围土壤砷的空间分布
Figure 2 Spatial distribution of soil arsenic around Huludao zinc plant

2.2.2 垂直分布特征

选取茨山和南山研究垂直变化规律,从山脚到山顶不同海拔高度分别选取 4 个采样点。从各点土壤砷的含量(图 3),可以明确得到随海拔的增加土壤砷的含量总体是呈现升高的趋势,并在山顶附近达到极值。比较而言,南山土壤砷高于茨山。这是由于南山距

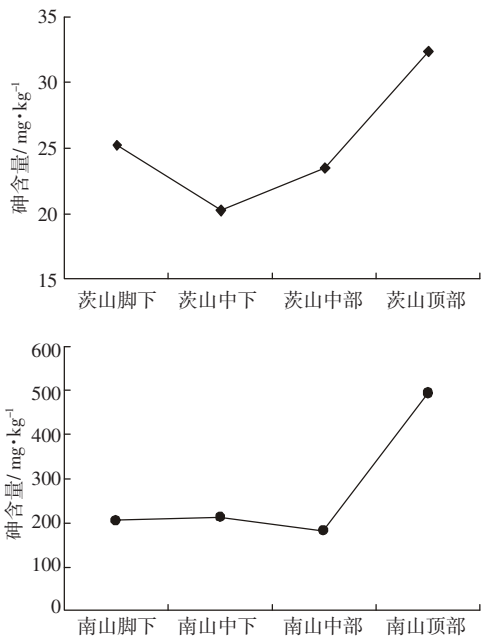


图 3 茨山和南山土壤砷含量随海拔高度变化
Figure 3 Variation of soil arsenic concentration with the increase of altitude on Ci and Nan hills

离锌厂比茨山近,而且位于盛行风北风的下风向。这进一步证明了锌厂周围土壤砷的污染主要是锌厂排放废气在有效的沉降区内干湿沉降造成的。土壤砷垂直分布的特征还表现在:同一下风向海拔高的地点砷含量高,南部山地地区土壤砷含量普遍高于北、东北地势较为平坦地区。这同样可以用风场特征加以解释。而茨山和南山中下、中部土壤砷含量均低于山脚和山顶,主要是地势较陡、土壤发育不完全、径流冲刷较强等原因造成的。

2.2.3 典型土壤剖面砷的分布特点

于污染区内选取典型地点测定了土壤不同深度的砷的含量(表 2),土壤砷含量整体上表现为表层高于下层,10 cm 以下土壤砷含量接近或者低于辽宁省表层土壤砷的背景值^[15]。

表层砷含量非常高的地点下层土壤砷含量也相对较高,但垂直含量梯度差异大,明显区别于该区汞^[4]、镉^[6]的垂直分布,说明了土壤中砷随降水等因素进行垂直迁移的能力弱,反映了该区砷在土壤中的赋存方式可能以难溶态为主,其原因需要进一步研究。

2.3 土壤砷的环境风险评价

土壤中砷的含量并不能直观地体现土壤受污染的程度,采用国家土壤环境质量标准(GB15618—1995)旱田二级标准作为评价标准,对葫芦岛锌厂周围土壤进行单项污染指数法评价,评价结果用 Kriging

表 2 不同采样点土壤剖面砷含量(mg·kg⁻¹)

Table 2 Arsenic concentration of soil among different sampling sites at vertical files (mg·kg⁻¹)

地点	茨山中下	茨山大队	茨山顶部	南沟东	锌厂医院	医院北	姚家屯	老和台 0~5 cm
0~5 cm	20.20	31.41	32.41	73.56	203.96	214.39	18.67	10.19
5~10 cm	11.24	13.62	9.60	54.95	93.79	212.44	12.64	7.80
10~15 cm	7.78	7.11	8.23	—	—	—	—	—
15~20 cm	6.01	5.56	8.26	—	—	—	—	—
20~25 cm	8.31	5.41	—	—	—	—	—	—
25~30 cm	7.19	—	—	—	—	—	—	—

注:“—”为缺失值。

插值模拟污染等势面图(图 4),此图能直观、定量地描述该区砷的污染状况。

本区 pH 背景值为 6.6^[15],土壤评价标准值根据土壤环境质量标准(GB 15618—1995)二级标准值为 30 mg·kg⁻¹,二级标准值主要依据污染物在土壤-植物体系、土壤-微生物体系和土壤-水体系中的最低值制定,是警示值,高于该值说明存在污染^[16]。单项污染指数法按式(1)计算:

$$P_i=C_i/S\cdots\cdots(1)$$

式中: P_i 表示 i 采样点土壤中砷的单项污染指数; C_i 表示 i 采样点土壤测定砷含量; S 为土壤评价标准值,30 mg·kg⁻¹;污染指数分级说明见表 3。

表 3 污染指数分级关系

Table 3 Relationship among different pollution indices

污染指数 P_i	$P_i<1$	$1\leq P_i<3$	$P_i\geq 3$
对应污染程度	未受污染	中度污染	重度污染

根据表 3 和图 4 可知, 锌厂周围土壤砷污染严重, 污染程度随距锌厂距离的增加逐渐降低, 可见靠近锌厂的周围土壤不再适宜人类从事农业生产活动, 锌厂多年来的烟气等排放导致了锌厂周围土壤中累积了大量的重金属砷, 具有潜在的环境危害和生态风险。

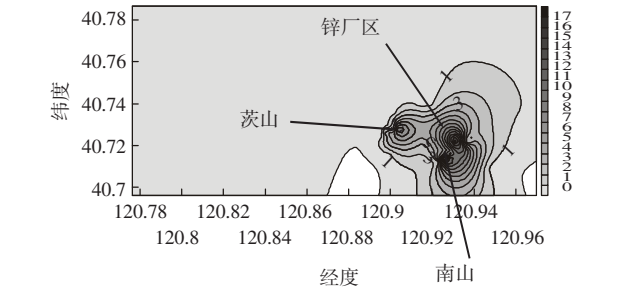


图 4 锌厂周围土壤砷污染分级图

Figure 4 The grade sketch of soil arsenic pollution around zinc plant

3 结论

葫芦岛锌厂是锌厂周围土壤砷的主要污染源,破坏了本地区砷的自然分布, 使锌厂周围半径在 3 km 范围砷高度富集。受盛行风向、地形地势、锌厂位置等因素影响, 形成了以锌厂区、南山和茨山为中心向外围呈辐射状, 且延伸方向主要为东北、西偏北、西南和的空间格局。其中土壤砷含量受地形影响因素较大, 其南部地势较高的南山、茨山较西北、东北距锌厂相同距离的地势平坦的稻池一带砷含量高出很多。研究区表层土壤砷含量普遍高于下层土壤, 除严重污染区外 10 cm 以下土壤几乎不受影响, 砷的垂直迁移能力较差。对葫芦岛锌厂周围土壤进行单项污染指数法评价, 用 Kriging 插值模拟污染等势面, 评价结果表明靠近锌厂周围土壤砷污染严重, 已不再适合农业用地。

参考文献:

[1] Zoltai S C. Distribution of base metals in peat near a smelter at Flin Flon, Manitoba[J]. *Water Air Soil Pollut*, 1988, 37:217-228.

[2] Kabala C, Singh B R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter [J]. *Environmental Quality*, 2001, 30:485-492.

[3] Tadej Dolenc, Todor Serafimovski, Goran Tasev, et al. Major and trace elements in paddy soil contaminated by Pb-Zn mining: a case study of Kočani Field, Macedonia[J]. *Environment Geochemistry and Health*, 2007, 29(1):21-32.

[4] 郑冬梅,王起超,郑娜,等.锌冶炼-氯碱生产复合污染区土壤汞的空间分布[J].土壤通报,2007,38(2):361-364.

ZHENG Dong-mei, WANG Qi-chao, ZHENG Na. The Spatial distribution of soil mercury in the area sufering combined pollution by zinc smelting and cholor-alkai production[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(2):361-364.

[5] Hutchinson J. Diseases of the skin: On some examples of arsenic-keratosis of the skin and of arsenic-cancer[J]. *Transactions of the Pathological Society of London*, 1888, 39: 352-363.

[6] 刘翠华,依艳丽,张大庚,等. 葫芦岛锌厂周围镉污染现状研究[J].土

壤通报, 2003, 34(4): 326–329.

LIU Cui-hua, YI Yan-li, ZHANG Da-geng, et al. Cadmium pollution of soil in the surrounding area of huludao zinc plant[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2003, 34(4): 326–329.

- [7] 李亮亮, 依艳丽, 王延松, 等. 葫芦岛市连山区、龙港区土壤重金属空间分布及污染评价[J]. 土壤通报, 2006, 37(3): 496–500.

LI Liang-liang, YI Yan-li, WANG Yan-dong, et al. Spatial distribution of soil heavy metals and population evaluation in Lianshan Country and Longgang Country, Huludao City[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(3): 496–500.

- [8] 郑冬梅, 王起超, 郑 娜. 锌冶炼-氯碱生产复合污染区木本植物中汞[J]. 环境科学, 2007, 28(1): 189–193.

ZHENG Dong-mei, WANG Qi-chao, ZHENG Na. Mercury in woody plants in the area suffering combined pollution by zinc smelting and chlor-alkali production[J]. *Environment Science*, 2007, 28(1): 189–193.

- [9] 郑 娜, 王起超, 郑冬梅. 基于 THQ 的锌冶炼厂周围人群食用蔬菜的健康风险评价分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(4): 672–678.

ZHENG Na, WANG Qi-chao, ZHENG Dong-mei. Health risk assessment of heavy metals to residents by consuming vegetable irrigated around zinc smelting plant based THQ [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(4): 672–678

- [10] 汪景宽, 赵永存, 张旭东, 等. 海伦县土壤重金属含量的空间变异性研究[J]. 土壤通报, 2003, 34(5): 398–342.

WANG Jing-kuan, ZHAO Yong-cun, ZHANG Xu-dong, et al. Studies on the spatial variability of heavy metal contents in black soils in central areas of Hailun[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2003, 34(5): 398–342.

- [11] Christian Walter, Alex B McBratney, Raphael A Viscarra Rossel, et al.

Spatial point-process statistics: concepts and application to the analysis of lead contamination in urban soil [J]. *Environmetrics*, 2005, 16: 339–355.

- [12] 史 舟, 李 艳, 程街亮. 水稻土重金属空间分布的随机模拟和不确定评价[J]. 环境科学, 2007, 28(1): 209–214.

SHI Zhou, LI Yan, CHENG Jie-liang. Stochastic simulation of spatial distribution and uncertainty assessment of heavy metal in paddy soil[J]. *Environment Science*, 2007, 28(1): 209–214.

- [13] 王铁宇, 罗 维, 吕永龙, 等. 官厅水库周边土壤重金属空间变异特征及风险分析[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 225–231.

WANG Tie-yu, LUO Wei, LV Yong-long, et al. Spatial variation and eco-environmental risk of heavy metals in soil surrounding guanting reservoir[J]. *Environment Science*, 2007, 28(1): 225–231.

- [14] 赵世全. 葫芦岛有色金属集团公司有色金属产量突破 30 万吨[J]. 中国铅锌锡锑, 2006, 1: 39–41.

ZHAO Shi-quan. The non-ferrous metal production of huludao Non-ferrous metals corporation breakthrough 3 000 000 tones [J]. *Lead Zinc Tin Antimony of China*, 2006, 1: 39–41.

- [15] 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.

China Environmental Monitoring Central Station. Soil elements background value of China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.

- [16] 杜 平, 张跃进, 杜晓明, 等. 某锌厂周围表层土壤及典型剖面镉污染特征[J]. 环境科学研究, 2006, 19(5): 113–117.

DU Ping, ZHANG Yue-jin, DU Xiao-min, et al. Studies on cadmium contamination of topsoil and soil profiles around a zinc plant [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2006, 19(5): 113–117.