

成都燃煤电厂周围土壤中砷、锑、铅、锌分布特征及污染评价

郎春燕 王登菊* 黄 军

(成都理工大学材料与化学化工学院应用化学系, 成都, 610059)

摘 要 系统研究了成都市燃煤电厂周围土壤中 As、Sb、Pb 和 Zn 的水平及垂直分布特征,同时利用单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法对土壤污染程度进行了评价.结果表明,上述元素在电厂周围土壤中的含量均具有方向性,As、Sb、Zn 呈现出南>西>东>北的特点,而 Pb 则是南>西>北>东;Zn 和 Pb 的含量随深度增加呈总体下降趋势,而 As 和 Sb 的变化却不明显;4 种元素的垂向迁移能力为 Zn>Pb>As>Sb;电厂周围的 4 个方向都受到了不同程度的污染,其污染程度为南>西>东>北,各元素的污染程度则是 Sb>As>Pb>Zn;研究的区域均属于重度污染等级.

关键词 砷、锑、铅、锌,土壤,分布,污染评价,燃煤电厂.

燃煤过程中,多数重金属以气态或飞灰形式排放到大气中.燃煤电厂排放的颗粒灰渣和飞灰,尤其是亚微米颗粒中富集了大量重金属,且绝大部分以稳定形态存在,它们随降雨、自由沉降等过程进入土壤^[1],进而对土壤造成污染.随着时间的推移,重金属污染物持续累积,在耕作活动和淋溶作用下不断下移,从而对下层土壤造成污染,这种重金属污染在土壤中的垂向分布呈现出一定的规律^[2].目前,有关燃煤电厂周围土壤中重金属的污染研究已有报导,方凤满等人^[3]测定了芜湖电厂周边土壤中砷、汞的含量,并且探讨了其在水平及垂直方向上的分布特征;王凌青等^[4]分别测定了距燃煤电厂 1 km、3 km 处 A 层(0—25 cm)和 B 层(25—50 cm)土壤中砷的含量,分析了其水平及垂直方向上的空间分布特征,并采用概率克立格方法,以土壤环境质量标准中的二级标准为阈值,对其进行了风险评价,结果表明电厂周围的土壤已受到污染.但同时从水平和垂直方向来测定几种元素,并研究其在水平及垂直方向上的分布特征还很少有人涉及.

本文选取成都市主城区内唯一的火力发电厂作为研究对象.该电厂建于 20 世纪 90 年代,至今已运行 20 年,年消耗燃煤 108 万吨,每年向空气中排放的烟尘高达 15724 吨,势必对周围环境造成了不利影响.本文采集了该电厂周围的土壤样品,测定了不同方位、不同深度土壤中 As、Sb、Pb、Zn 4 种元素的含量,根据其水平和垂直方向上的分布特征,用单因子及综合污染指数法,对所研究土壤的环境质量及造成污染的原因进行了综合评价,旨在为类似污染点源对土壤造成的污染修复和评价提供参考依据.

1 样品的采集与分析

现场采样于 2010 年 4 月完成,以烟囱为中心,采用 GPS 进行定位,在东、南、西、北 4 个方向距烟囱 900 m 处的空地共采集 80 个土壤样品(0—30 cm),让其自然风干,去除石块和杂物,研磨、过 100 目筛,装袋备测.

砷锑测定:准确称取 0.5000 g 土壤样品,置于 50 mL 比色管中,加入(1+1)的王水 10 mL,静置过夜,将其于沸水浴中加热分解 3 h,每 0.5 h 振荡一次.取出冷却后,用蒸馏水定容至 50 mL,摇匀,次日取 2.5 mL 上清液于 25 mL 比色管中,加入 5 mL 硫脲-抗坏血酸预还原剂,采用 5% 王水作为介质^[5],定容至 25 mL,摇匀,采用 AF-7500 型原子荧光光度计测定,随批带空白实验.

铅锌测定:准确称取 0.5000 g 试样于 50 mL 聚四氟乙烯坩锅中,用水润湿后加入 10 mL 盐酸(1.49 g·mL⁻¹),于电热板上低温加热,待蒸发至约剩 3 mL 左右时,取下稍冷,然后加入 5 mL 硝酸(1.42 g·mL⁻¹)、5 mL 氢氟酸(1.49 g·mL⁻¹)、3 mL 高氯酸(1.68 g·mL⁻¹),加盖后于电热板上中温加

2010 年 9 月 25 日收稿.

* 通讯联系人, 电话:13692508093; E-mail:dengjiaoss@126.com

热,直至冒浓厚白烟.待坩锅壁上的黑色有机物消失后,开盖驱赶高氯酸白烟并蒸至内容物呈粘稠状.将溶液转移至 50 mL 容量瓶中,加入 5% 硝酸镧溶液 5 mL,冷却后定容至标线摇匀^[6].取 2.5 mL 上清液,以 5% 王水作为介质,定容至 25 mL,摇匀,用 AA-7001 型全自动火焰/石墨炉原子吸收分光光度计测定,随批带空白实验.

标准储备液:砷 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (GSB07-1275-2000),锑 $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (GBW(E)080545),铅 $1000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (GBW08619),锌 $1000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (GBW08620).标准工作溶液由标准储备液稀释得到:砷、锑($100 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,用 2% 盐酸将砷、锑标准溶液逐级稀释);铅($7.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,用 2% 硝酸将 7.5 mL 铅标准储备液稀释到 1000 mL);锌($10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,用 2% 盐酸将 10 mL 锌标准储备液稀释到 1000 mL).

质量控制过程:分析过程中,各元素采用国家标准土壤样品(GBW07046)进行全过程质量控制.砷、锑、铅、锌标准溶液的校准曲线相关系数均大于 0.999.实验后分别测定了其检出限、精密度及准确度,误差均控制在实验允许范围之内.检出限:测定空白 15 次,得出砷、锑检测限分别为:0.2000 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 0.3949 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$;铅、锌检测限分别为:0.0462 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 0.0011 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;精密度:分别测定砷($12.00 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)、锑($12.00 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)、铅($0.9 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)、锌($1.2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)标准溶液 3 次来确定仪器的相对标准偏差,得到砷、锑、铅、锌的 RSD 分别为:1.13%、2.74%、2.84%、0.50%;准确度:对砷、锑、铅、锌元素各方向的第 10 号样进行加标回收实验,平行测定 3 次,得到砷的回收率为 97.88%—101.0%、锑的回收率为 98.26%—104.1%、铅的回收率为 101.3%—108.2%、锌的回收率为 96.40%—104.8%.

数据处理采用 SPSS 及 Excel 软件.

2 结果与讨论

2.1 各方向土壤中 As、Sb、Pb、Zn 的含量

As、Sb、Pb、Zn 在东、南、西、北各方向土壤中的含量统计如表 1 所示.

表 1 各方向土壤中 As、Sb、Pb、Zn 的含量

Table 1 Descriptive statistics of As, Sb, Pb and Zn contents in the soils in each direction

元素	方向	最大值 $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	最小值 $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	平均值 $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	标准差 $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	变异系数 /%
As	E	18.40	10.81	12.95	1.989	15.35
	S	39.37	19.77	24.60	5.108	20.76
	W	30.39	14.97	19.69	4.941	25.09
	N	13.38	4.963	7.097	2.311	32.56
Sb	E	12.47	8.252	9.428	1.224	12.98
	S	21.93	14.25	16.43	2.163	13.16
	W	17.67	12.23	13.43	1.487	11.07
Pb	N	7.669	5.603	6.097	0.5106	8.375
	E	21.34	1.150	7.608	5.804	76.29
	S	101.3	52.46	68.65	14.95	21.77
	W	83.37	46.74	58.60	11.53	19.67
Zn	N	19.16	2.280	7.812	5.802	74.27
	E	102.1	75.13	82.59	5.892	7.134
	S	184.1	106.4	132.4	21.53	16.26
	W	144.0	97.87	111.9	13.23	11.82
	N	79.88	62.48	67.58	4.932	7.298

注: E、S、W、N 分别代表东、南、西、北 4 个方向.

由表 1 可见, As、Sb、Pb 和 Zn 的含量范围分别为 4.963—39.37 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、5.603—21.93 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、1.150—101.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 62.48—184.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中 Pb 的含量变化范围最大. As、Sb、Pb、Zn 在成都地区的土壤背景值分别为 8.947 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、0.861 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、32.58 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 85.49 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[7]. 与之相

对照,所有被测土样中,Sb 全部超过背景值,As、Pb 和 Zn 则分别有 64、40 和 44 个土样含量超过了背景值,表明该研究区域受到了不同程度的污染。

由表 1 还可以看出,As、Sb、Zn 在各方向的平均值均呈现出南 > 西 > 东 > 北的规律而 Pb 则是南 > 西 > 北 > 东. 电厂周围重金属含量分布受到很多因素的影响,是自然和人为共同作用的结果. 成都市属亚热带湿润季风气候区,常年最多风向为静风,次多风向为东北偏北风,6、7、8 月的次多风向为北风. 发电过程中由烟尘带来的污染受风向影响非常大,其释放的飞灰明显受到东北风和北风的影响,在西面和南面沉降量大于东面和北面. 虽然重金属含量会受其它因素如背景值、人类活动、废水渗透等影响,但飞灰沉降不均衡是引起电厂周围土壤中 As、Sb、Pb、Zn 含量方向效应的主要原因. 在这 4 种元素中,Pb 在东面的变异系数最高可达 76.29%,远远高于其它方向及其它元素;同样,As 的变异系数在所有方向也比 Zn(南面除外)和 Sb 高,这说明 Pb 和 As 的污染程度差异较 Zn 和 Sb 大.

2.2 土壤中 As、Sb、Pb、Zn 的垂向分布

4 个元素在垂向上的分布如图 1 所示,由图 1 可以看出,各元素在 4 个方向上的垂向分布特征基本一致,即其含量随深度增加呈总体下降趋势,且越往下变化越微弱. 其中 Zn 的波动最大,且在 4 个方向上都呈现出表面浓度大而下面小的规律,南面和西面的 Pb 也有类似的规律,As、Sb 及东面和北面 Pb 的波动范围最小. 根据 As、Sb、Pb、Zn 在各方向的垂直分布特点来看,4 种元素均在深度为 0—20 cm 范围内的变化相对较快,而在 20—30 cm 范围内却无明显变化. 这可能是因为 0—20 cm 范围内受到污染物沉降或者人为因素的影响比较大,而 20—30 cm 没有受到太大影响. 由图 1 还可发现各元素波动范围大小为:Zn > Pb > As > Sb.

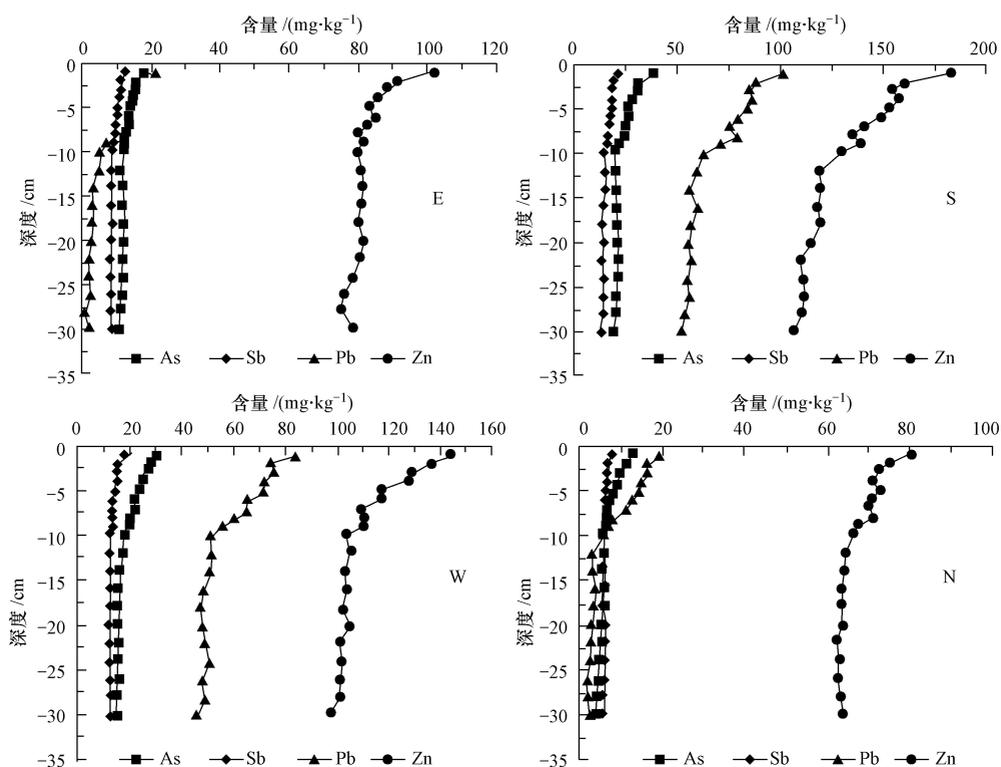


图 1 各方向土壤剖面中 As、Sb、Pb 和 Zn 含量垂向变化

Fig. 1 Contents of As, Sb, Pb and Zn in the soil profiles in each direction

重金属在土壤中的迁移能力与土壤 pH 及土壤对它们的吸附能力有关. 大部分的研究表明,Zn 在土壤中的迁移能力高于 Pb^[8-9],这是因为土壤胶体对 Zn²⁺ 的吸附能力小于 Pb²⁺,且 Pb 的胶体化合物更加稳定^[10];相比之下,As 在土壤剖面中的迁移能力则较弱,因为进入土壤中的 As 大部分被胶体所吸附,主要累积于表层而难以向下移动;Sb 在土壤中的化学形态比较复杂,存在无机及有机形态,无机形态主要以三价锑和五价锑存在. 影响 Sb 吸附的因素包括基质表面电荷、Sb 的化学形态及与土壤表面的相互作用. 在中等还原性的土壤中,Sb 主要与相对不稳定的铁、铝水合氧化物相结合;在有机质含量高的土

壤中, Sb 也容易与土壤有机胶体相结合^[11]. 由此可知, Sb 在土壤剖面中容易被结合而不易向下迁移.

图 1 所显示的结果支持了上面的说法, 即 As、Sb、Pb、Zn 元素在土壤剖面中的垂向迁移能力为 Zn > Pb > As > Sb. 该结论与刘永轩等^[12]对广西刁江沿岸土壤 As、Pb 和 Zn 污染的分布规律的研究结果相似. 由于本研究针对的是燃煤电厂周围的土壤, 而电厂的粉尘主要是以沉降的方式对其造成污染, 所以地表的污染比较严重; 而且在长期未耕作的土壤中, 污染物只能通过雨水溶解渗透的方式向下扩散, 因此垂直方向上的流动性比较差, 所以电厂周围的土壤中, 污染物基本聚集在表层, 向下迁移的能力较弱.

2.3 土壤中 As、Sb、Pb、Zn 的污染评价

2.3.1 评价方法和标准

土壤评价方法采用单因子评价法和内梅罗污染指数评价法. 单因子评价法能较直观地反映环境中各项污染指标的情况; 内梅罗污染指数法在考虑单项污染平均水平的同时, 还用到了最大污染指数, 能更综合、更科学地反映所评价区域的总体环境质量状况. 其计算公式为:

$$P_i = C_i/S_i$$

$$P_N = \sqrt{\frac{(\text{Max}C_i/S_i)^2 + \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{S_i}\right)^2}{2}}$$

式中, P_i 为土壤中 i 元素的污染指数; P_N 为土壤中重金属元素的综合污染指数; i 为重金属的种类; C_i 为重金属元素的实测浓度; S_i 为城市土壤重金属 i 的环境背景值; n 为参与评价的重金属种类总数. 土壤单因子污染指数及内梅罗综合污染指数评价标准如表 2、表 3 所示.

表 2 土壤单因子污染指数评价标准

Table 2 The evaluation criterion for single factor pollution index of the soil

等级划分	1	2	3	4
单因子污染指数(P_i)	≤ 1	1.0—2.0	2.0—3.0	>3.0
污染等级	非污染	轻污染	中污染	重污染

注: 本表来源于中国绿色食品发展中心《绿色食品产地环境质量现状评价导则》(2000 年)^[13], 下同.

表 3 土壤内梅罗综合污染指数评价标准

Table 3 The evaluation criterion for Nemerow comprehensive pollution index of the soil

等级划分	1	2	3	4	5
综合污染指数(P_N)	≤ 0.7	0.7—1.0	1.0—2.0	2.0—3.0	>3.0
污染等级	安全	警戒级	轻污染	中污染	重污染

2.3.2 评价结果

土壤单项、综合污染指数计算值及分级结果列于表 4. 从表 4 可以看出, 4 个方向中各元素污染程度存在较大差异, 其中 Sb 的污染最为严重, 在 4 个方向都属于重度污染, 而且在南面单因子指数高达 19.08. 造成这种污染的主要原因是, 土壤中 Sb 的本底值含量非常低, 锑的主要来源是含 Sb 岩石的风化和大气中的 Sb 沉降, 而在煤燃烧过程中, Sb 属于易挥发性元素, 它在飞灰中的富集程度远高于底灰中的富集程度, 因此燃煤飞灰中的 Sb 几乎都沉降到土壤中, 使得土壤中 Sb 含量较高, 造成严重污染; 其次是 As, As 在南面和西面的单因子指数达分别到 2.749 和 2.201, 属于中度污染, 而在东面处于轻度污染, 北面含量较小, 属未污染; Pb 和 Zn 的污染指数相对 As 和 Sb 来说较小, Pb 在东面和北面的单因子指数分别为 0.2335、0.2398 属未污染, 在南面是中度污染, 西面是轻度污染. Zn 的污染程度在 4 种元素中是最小的, 它在南面和西面是轻度污染, 在东面和北面显示未污染. 这主要是由于土壤中 Pb 和 Zn 的本底值相对较大, 虽然煤燃烧过程中 Pb、Zn 属于易挥发性元素^[14], 但是它的沉降量远比土壤中的本底值要小, 因此, 所计算出来的单因子污染指数也较小. 总体上看, 土壤的污染程度是南 > 西 > 东 > 北, 且 As 和 Sb 的污染指数较 Pb 和 Zn 高. 而内梅罗综合污染指数的结果则表明, 东、南、西、北 4 个方向均属于重度污染等级.

表 4 土壤单项、内梅罗综合污染指数计算及分级结果

Table 4 Results of single factor and Nemerow comprehensive pollution indices and pollution classification

方向	元素	\bar{X} /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	背景值 /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	单因子指数 P_i	污染水平	内梅罗污染指数 P_N
E	As	12.95	8.947	1.447	轻度污染	8.107
	Sb	9.428	0.861	10.95	重度污染	
	Pb	7.608	32.58	0.2335	未污染	
	Zn	82.59	85.49	0.9661	未污染	
S	As	24.60	8.947	2.749	中度污染	14.22
	Sb	16.43	0.861	19.08	重度污染	
	Pb	68.65	32.58	2.107	中度污染	
	Zn	132.4	85.49	1.549	轻度污染	
W	As	19.69	8.947	2.201	中度污染	11.63
	Sb	13.43	0.861	15.59	重度污染	
	Pb	58.60	32.58	1.799	轻度污染	
	Zn	111.9	85.49	1.309	轻度污染	
N	As	7.097	8.947	0.7932	未污染	5.249
	Sb	6.097	0.861	7.081	重度污染	
	Pb	7.812	32.58	0.2398	未污染	
	Zn	67.58	85.49	0.7905	未污染	

3 结论

(1)燃煤电厂周围土壤中 As、Sb、Pb、Zn 4 种元素的含量在方向上存在差异,As、Sb、Zn 是南 > 西 > 东 > 北,Pb 是南 > 西 > 北 > 东. 风向是造成这种差异的主要原因.

(2)土壤中 4 种元素在垂向上的含量变化趋势基本一致,总体上均呈现随深度增而加而下降的趋势,其在垂向迁移能力为 Zn > Pb > As > Sb. 由于电厂的粉尘是以沉降的方式对周围土壤造成影响,因此,靠近地表的含量要比下面的高.

(3)电厂周围土壤各方向的污染程度是南 > 西 > 东 > 北,而各元素的污染程度则是 Sb > As > Pb > Zn. 由综合污染指数可以看出整个电厂周围的土壤均属于重度污染.

参 考 文 献

- [1] 陆晓华,魏路线,张保军,等. 燃煤电厂排放颗粒物中重金属形态的研究[J]. 环境化学,1996,15(4): 337-342
- [2] 李亮亮,张大庚,依艳丽,等. 葫芦岛市连山区·龙港区土壤重金属垂直分布与迁移特征[J]. 安徽农业科学,2007,35(13): 3916-3918,3978
- [3] 方凤满,杨丁,汪琳琳,等. 芜湖燃煤电厂周边土壤中砷汞的分布特征研究[J]. 水土保持学报,2010,24(1): 109-113
- [4] 王凌青,卢新卫,戴丽君,等. 燃煤电厂周围土壤中 Hg 的空间分析和风险评价[J]. 农业环境科学学报,2007,26(2): 629-633
- [5] Cava-Montesinos P, Luisa Cervera M, Pastor A, et al. Determination of As, Sb, Se, Te and Bi in milk by slurry sampling hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Talanta, 2004,62(1): 173-182
- [6] 中华人民共和国国家标准. 土壤质量铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法[S]. GB/T 17138—1997
- [7] 朱礼学,刘志祥,陈斌. 四川成都土壤地球化学背景及元素分布[J]. 四川地质学报,2009,24(3): 159-164
- [8] Kraus U, Wiegand J. Long-term effects of the Aznal collar mine spill-heavy metal content and mobility in soils and sediments of the Guadamar river valley (SW Spain) [J]. Sci Total Environ, 2006,367(2/3): 855-71
- [9] 张晶,崔龙鹏. 淮南平圩电厂粉煤灰微量元素迁移性评价[J]. 环境化学,2008,27(3): 387-388
- [10] Stüben D, Berner Z, Kappes B, et al. Environmental monitoring of heavy metals and arsenic from Ag-Pb-Zn mining: a case study over two millennia[J]. Environ Monit Assess, 2001,70(1/2): 181-200
- [11] Lintschinger J, Koch I, Serves S, et al. Determination of antimony species with high-performance liquid chromatography using element specific detection[J]. Chemistry and Materials Science, 1997,359(6): 484-491
- [12] 刘永轩,黄泽春,蹇丽. 广西刁江沿岸土壤 As、Pb 和 Zn 污染的分布规律差异[J]. 环境科学研究,2010,23(4): 485-490
- [13] 中国绿色食品发展中心. 绿色食品产地环境质量现状评价技术导则[Z]. 2001
- [14] 张晶,崔龙鹏,唐修义. 淮南平圩电厂粉煤灰微量元素迁移性评价[J]. 环境化学,2008,27(3): 387-388

DISTRIBUTION CHARACTERISTICS AND POLLUTION EVALUATION OF As, Sb, Pb AND Zn IN SOIL AROUND THE COAL-FIRED POWER PLANT IN CHENGDU

LANG Chunyan WANG Dengju HUANG Jun

(Department of Applied Chemistry, College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering,
Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059, China)

ABSTRACT

The horizontal and vertical distributions of As, Sb, Pb and Zn in soils around the coal-fired power plant in Chengdu were systematically investigated. The pollution degree was evaluated by single factor and Nemerow comprehensive pollution index. It was found that the contents of the four elements in the selected soils were all direction-dependent and As, Sb, Zn followed the order of south > west > east > north, while Pb followed the order of south > west > north > east. The contents of Zn and Pb in the soils tended to decrease with increasing depth, while As and Sb did not show such an obvious change. The mobility of these elements in vertical profile increases in the order of: Zn > Pb > As > Sb. The soils in all directions were polluted to various degrees, which ranked as follows: south > west > east > north. The pollution of individual element was in the sequence of Sb > As > Pb > Zn. All the studied areas were of heavy pollution grade.

Keywords: As, Sb, Pb, Zn, soil, vertical distribution, pollution evaluation, coal-fired power plant.